

回火时间对马氏体钢氢脆敏感性的影响

叶高奇

(商丘职业技术学院机电工程系, 河南 商丘 476000)

摘 要:采用慢应变速率拉伸及氢渗透试验研究了回火热处理时间对一种马氏体钢氢脆敏感性的影响。试验结果表明:随着回火时间的延长,试样的氢脆敏感性先降低后增加,当回火时间为 4 h 时,材料的氢脆敏感性指数达到最低值。其主要原因是当回火时间小于 4 h 时,大量碳化物的析出有效捕获了氢原子,使有效氢扩散系数及氢脆敏感性均降低;但当回火时间大于 4 h 时,碳化物粗化长大,其对氢原子的捕获作用减弱,导致有效氢扩散系数增加,氢脆敏感性增强。

关键词:马氏体钢;回火处理;氢脆敏感性

中图分类号: TG142.1

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2022)03-0185-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2022.03.028

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听
语
音
与
作
者
互
动
聊
科
研

Effect of tempering time on hydrogen embrittlement sensitivity of martensitic steel

Ye Gaoqi

(Department of Mechanical and Electrical Engineering, Shangqiu Vocational and Technical College, Shangqiu 476000, Henan, China)

Abstract: The effect of annealing time on the hydrogen embrittlement sensitivity of martensitic steel was studied by slow strain rate tensile and hydrogen permeation tests. The results show that the hydrogen embrittlement sensitivity decreases first and then increases with the extension of tempering time. When the tempering time is 4 h, the hydrogen embrittlement sensitivity index reaches the lowest value. The reason is that when the tempering time is less than 4 h, a large number of carbide precipitates can effectively capture hydrogen atoms, which reduces the effective hydrogen diffusion coefficient and hydrogen embrittlement sensitivity. However, when the tempering time is longer than 4 h, the carbide coarsens and grows up, which weakens the trapping effect on hydrogen atoms, increases the effective hydrogen diffusion coefficient and enhances the sensitivity to hydrogen embrittlement.

Key words: martensite steel, tempering, hydrogen embrittlement sensitivity

0 引言

氢燃料是一种清洁的能源,被广泛应用于汽车工业中,从而导致钢结构暴露于氢环境中^[1-3]。氢原

子进入钢基体后,会使材料的力学性能发生显著恶化,产生氢脆问题^[2],并且材料的氢脆敏感性随材料的强度增加而增大^[3-6],因此开发出具有抗氢脆性能的高强钢已成为汽车行业的迫切需求。马氏体钢的

收稿日期: 2021-11-21

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(300102318209)。

作者简介: 叶高奇(1981—),男,汉族,讲师,主要研究方向:材料研发及机电设计制造,电话 0370-3182005, E-mail: gaoqiy@126.com。

显微组织以马氏体为主,经过简单的热处理就可表现出高强度,因而被广泛应用于高强度结构件中^[4]。然而马氏体属于脆性相,通常需要通过回火处理达到所需的力学性能,马氏体回火过程中会析出片状渗碳体,使材料的氢脆问题尤为明显^[6],因此回火马氏体钢的抗氢脆性能成为学者研究的重点领域。

研究表明,当回火热处理工艺不变时,添加碳化物形成元素(V、Mo、Ti 和 Nb 等)也可有效提高抗氢脆性能^[7]。该方法不仅可以通过合金碳化物的捕氢来提高合金的抗氢脆性能,而且由于析出相的硬化效应,可以获得优异的强度^[8]。碳化钛和碳化铌不仅能捕捉氢,还能细化先前的奥氏体晶粒尺寸,提高抗氢脆性能^[9]。在低碳 Cr-Mo-V 钢中,随着回火时间的增长,钢中碳化物粗化长大,捕获氢原子的陷阱密度减少,氢扩散系数增加,抗氢脆性能增强^[10]。然而,在 Fe-C-V 高强钢中,当回火时间小于 1 h 时,回火处理有利于材料抗氢脆性能的改善,但当回火时间增加到 2 h 时,V 的碳化物变粗,失去强捕氢位

点的特性,且大尺寸的 V 碳化物作为裂纹萌生点,将降低其抗氢脆性能^[8]。此外,V 型碳化物^[3]中的 C/V 不同,俘获氢能力和俘获能也不同。因此,在不同类型的钢中,即使是相同类型的碳化物析出,其抗氢脆性能也会因碳化物的数量或尺寸而不同。

笔者通过改变回火时间,研究了碳化物析出对回火马氏体钢抗氢脆性能的影响,并采用电化学充氢后的慢应变速率测试评价了氢脆敏感性,用热解吸分析研究了氢捕获行为,并用氢渗透试验分析了氢扩散行为。

1 试验材料及方法

试验材料选用浦项钢铁公司通过真空电弧熔炼生产的含有 0.3% V 的马氏体钢,主要化学成分如表 1 所示。钢锭在 1 200 °C 下热处理 2 h,然后热轧成厚 15 mm 的板,热轧板在 980 °C 下奥氏体化 0.5 h,然后在 55 °C 油中淬火,经 570 °C 热处理一定时间(1、2、4、8、16 h),得到回火马氏体组织。

表 1 试验钢的主要化学成分
Table 1 Main chemical composition of test steel

C	Si	Mn	P	S	Cr	V
0.48	0.51	0.73	0.002	0.001	1.04	0.31

采用维氏硬度计(HM-220B, Mitutoyo)进行显微硬度测试。拉伸试样尺寸为 25 mm×6 mm×1.5 mm 的板拉试样,试样的制备与轧制方向(RD)平行,采用万能试验机(Instron3382, INSTRON)以 $5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 的应变速率进行拉伸试验,并安装 25 mm 量规的引伸计进行精确测量。通过机械抛光制备 SEM 观察样品,然后用 3% 硝酸酒精溶液腐蚀 10 s,并用扫描电子显微镜(SEM)观察其微观结构。

为了评估氢脆敏感性,使用慢应变速率测试(SSRT)来测量充氢后试样的断裂强度。使用 400[#]~1 200[#]SiC 磨料纸进行机械抛光后,在 0.1 M NaOH 溶液中以电流密度 10 A/m² 边充氢边拉伸,拉伸速率为 $1.7 \times 10^{-4} \text{ mm/s}$ 。拉伸断裂后利用扫描电镜观察断口形貌。采用双电解池氢渗透试验^[8]测定了氢扩散系数 D_{eff} ,试验采用薄板试件,其厚度为 1 mm,测试面为 1 cm²,充氢室溶液为 3%NaCl + 0.3%NH₄SCN 溶液,充氢电流密度为 50 A/m²,测氢室用 0.1 M NaOH 溶液,在 0.25 V 恒压下测量电流变化。

2 结果与讨论

2.1 显微组织观察

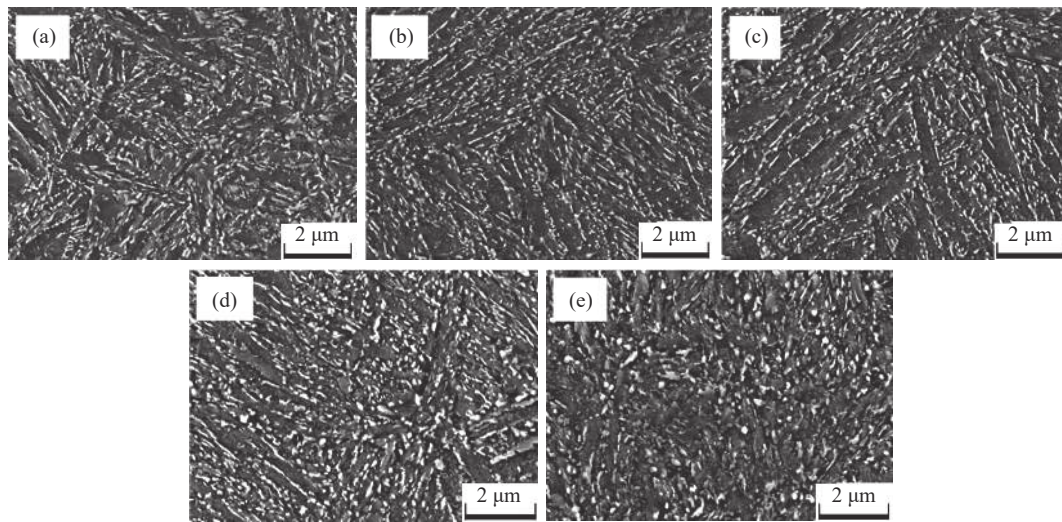
不同回火时间对应的马氏体显微组织如图 1 所示,当回火时间小于 4 h 时,马氏体板条界清晰且碳化物呈长条状;随着回火时间的延长,碳化物尺寸逐渐长大,马氏体板条也出现粗化趋势。当回火时间超过 4 h 时,马氏体板条界开始变得模糊且碳化物逐渐呈球形颗粒状。

2.2 常规力学性能

图 2 为不同回火时间下试样的力学性能。当时间小于 4 h 时,硬度(HV)变化并不明显,变化范围为 425~430;但随着回火时间的延长,材料的硬度值迅速降低,经过 16 h 回火后,材料的显微硬度(HV)仅为 392(图 2(a))。通过拉伸试验可得到材料的应力-应变曲线(图 2(b)),当回火时间小于 4 h 时,材料的应力-应变曲线基本重合,而当回火时间大于 4 h 时,曲线最大应力值随着回火时间的增

加而降低。对应力-应变曲线所表征的力学性能参数值进行分析,发现其屈服强度和抗拉强度也表现出类似的变化(图2(c)),这主要与回火过程中碳化物形态发生的变化有关。当回火时间小于4 h时,马氏体在回复过程中,强度降低的同时碳化物析出起到了强化的作用,两种作用下导致材料强度变化

并不明显(回火1 h后材料的抗拉强度约1 480 MPa,屈服强度约1 350 MPa);但随回火时间的继续增加(>4 h),其组织中的碳化物发生粗化,碳化物的析出强化效果会大幅度减弱,导致材料的硬度与强度均降低。此外,由于组织的粗化,材料的延伸率随着回火时间的延长出现了一定的提升。



(a) 1 h; (b) 2 h; (c) 4 h; (d) 8 h; (e) 16 h

图1 不同回火时间下试样的显微组织

Fig. 1 Microstructures of the specimens under different tempering time

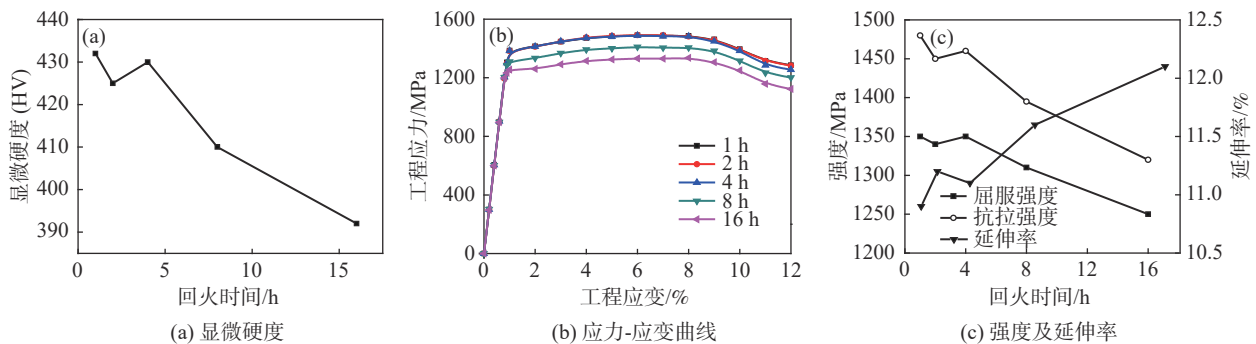


图2 不同回火时间下试样的力学性能

Fig. 2 Mechanical properties of specimens under different tempering time

2.3 氢脆敏感性

图3(a)为不同回火时间下试样充氢后的应力-位移曲线,对比可发现充氢后材料的断裂强度明显降低,且强度降幅随着回火时间的延长而增加,利用材料充氢后相对于未充氢条件下的抗拉强度的下降幅度来表征氢脆敏感性 I_{HE} ^[3],如公式(1)所示:

$$I_{HE} = (\sigma_{AR} - \sigma_H) / \sigma_{AR} \quad (1)$$

式中, σ_{AR} 是无氢材料的断裂强度,MPa; σ_H 为材料充氢时的断裂强度,MPa。

氢脆敏感性因回火时间不同而发生变化,在回火时间1~4 h范围内,材料发生断裂的氢浓度随回火时间延长而整体呈现增加趋势,回火1、2 h和4 h对应的氢浓度分别为 $2.95 \times 10^{-4}\%$ 、 $3.46 \times 10^{-4}\%$ 、 $3.40 \times 10^{-4}\%$;氢脆敏感性则呈现降低趋势,对应的氢脆敏感指数分别为71%、55%、40%。虽然回火1 h试样与回火4 h试样的强度基本相同,但在相同的充氢浓度下回火1 h试样的氢脆敏感性却明显高于回火4 h试样。当回火时间大于4 h时,材料发生断

裂的氢浓度小幅上升后又急剧下降,回火 8 h 和 16 h 试样分别为 $3.52 \times 10^{-4}\%$ 、 $2.91 \times 10^{-4}\%$, 而氢脆敏感性增加, 对应的氢脆敏感指数分别为 49% 和 52%。

图 4 为不同回火时间试样的拉伸断口形貌, 充

氢前试样呈现韧窝特征, 而充氢后试样的断裂方式向解理脆性断裂特性转变。这主要是由于氢原子促进了局部塑性变形和降低了金属原子键结合力而引起的^[7-8]。

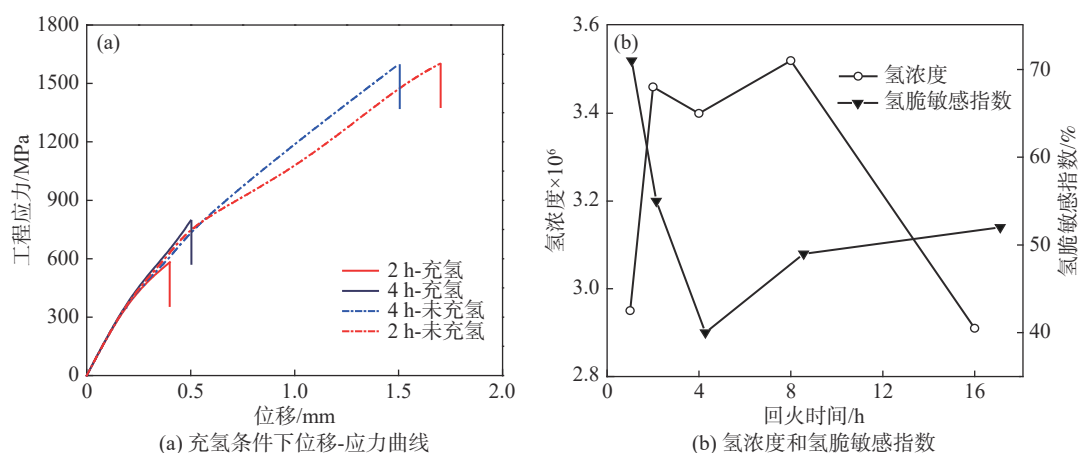
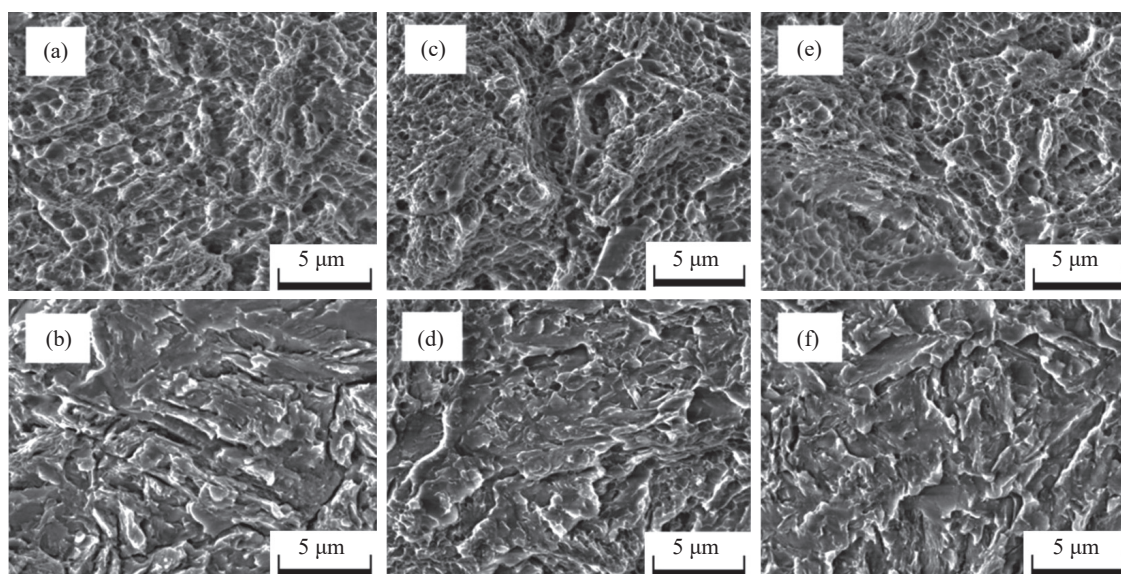


图 3 不同回火处理条件下试样的氢脆敏感性

Fig. 3 Hydrogen embrittlement sensitivity of specimens under different tempering conditions



(a) 2 h, 未充氢; (b) 2 h, 充氢; (c) 4 h, 未充氢; (d) 4 h, 充氢; (e) 8 h, 未充氢; (f) 8 h, 充氢

图 4 不同回火处理条件下试样充氢后断口形貌

Fig. 4 Fracture morphology of specimens after hydrogen charging under different tempering conditions

2.4 氢扩散行为

图 5(a) 为试样的氢渗透曲线, 对试样刚开始充氢时, 氢原子未穿透试样, 此时氢渗透电流值为零, 随着充氢时间的继续延长, 氢原子穿透试样达到测氢室, 氢渗透电流逐渐增加达到稳态。

根据氢渗透曲线可以计算得到氢原子在钢中的有效氢扩散系数 D_{eff} , 即^[10]:

$$D_{\text{eff}} = L^2 / 15.3 t_b \quad (2)$$

其中, L 为试样厚度, m ; t_b 为氢原子穿透试样厚度的时间, s 。

试样的氢扩散系数随着回火时间的延长呈现出先降低后增加的趋势, 不同回火时间试样对应的氢扩散系数分别为 9.75×10^{-12} 、 8.26×10^{-12} 、 5.99×10^{-12} 、 $6.42 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 和 $8.32 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, 如图 5(b) 所示。

当回火时间小于4 h时,随着回火时间的延长,钢中碳化物析出数量增加,碳化物/基体界面可作为氢陷阱阻碍氢原子的扩散^[5],使钢中有效氢扩散系数降低;而当回火时间大于4 h时,碳化物会发生粗化长

大,这在一定程度上降低了碳化物/基体界面尺寸^[6],其对氢原子捕获作用减弱,使钢中有效氢扩散系数增加。

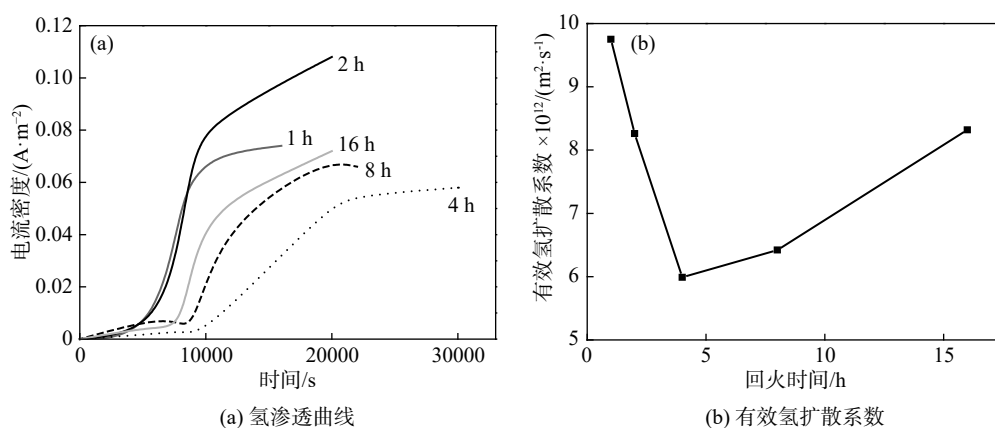


图5 不同回火处理条件下试样中氢扩散行为

Fig. 5 Hydrogen diffusion behavior in samples under different tempering conditions

3 结论

利用慢应变速率拉伸及氢渗透试验对不同回火时间下马氏体钢中的氢扩散及氢脆敏感性进行了研究,结论如下:

1) 随着回火时间的延长,试样的强度及硬度均在回火时间为4 h时达到峰值,这主要与显微组织有关。当回火时间小于4 h时,马氏体板条界清晰且碳化物呈长条状,并随着回火时间的延长,碳化物析出量增加,但回火时间大于4 h时,马氏体板条界变得模糊且碳化物逐渐长大呈球状。

2) 氢在回火马氏体钢中扩散行为主要会受碳

化物特性的影响。回火过程中析出的碳化物可有效捕获氢原子,使钢中有效氢扩散系数降低;但当回火时间大于4 h时,发生粗化的碳化物对氢原子的捕获作用减弱,使钢中有效氢扩散系数反而增加。

3) 试样的氢脆敏感性随着回火时间的增加呈现先降低后增加的趋势。当回火时间小于4 h时,碳化物的析出量增加,有效阻碍了氢原子的扩散,使钢的氢脆敏感性降低;但当回火时间大于4 h时,碳化物发生粗化,其对氢原子扩散的阻碍作用减弱,使钢的氢脆敏感性增加。在实际生产中可通过控制热处理工艺使试样中获得细小弥散分布的碳化物,以提高马氏体钢的抗氢脆敏感性。

参考文献

- [1] Wu Guangzong, Wang Maoqiu, Wang Chunfang, *et al.* Hydrogen diffusion behavior and hydrogen embrittlement sensitivity in tempered martensitic steel[J]. *Journal of Material Heat Treatment*, 2012, 33(1): 136-140.
(武光宗, 王毛球, 王春芳, 等. 回火马氏体钢中氢的扩散行为及其氢脆敏感性[J]. *材料热处理学报*, 2012, 33(1): 136-140.)
- [2] Chang Kaidi, Gu Jialin, Fang Hongsheng. Effect of heat treatment process on hydrogen embrittlement sensitivity of new bainite / martensite dual phase high strength steel[J]. *World Iron and Steel*, 2002, 2(4): 23-27.
(常开地, 顾家琳, 方鸿生. 热处理工艺对新型贝氏体/马氏体双相高强钢氢脆敏感性的影响[J]. *世界钢铁*, 2002, 2(4): 23-27.)
- [3] Zhong Zhenqian, Tian Zhiling, Yang Chun. Application of EBSD technology in the study of hydrogen embrittlement mechanism of high strength martensitic stainless steel[J]. *Journal of Material Heat Treatment*, 2015, 36(2): 77-83.
(钟振前, 田志凌, 杨春. EBSD技术在研究高强马氏体不锈钢氢脆机理中的应用[J]. *材料热处理学报*, 2015, 36(2): 77-83.)

- [4] Chen Kang, Xia Bin, Xu Le, *et al.* Hydrogen embrittlement sensitivity of 2000 MPa martensitic steel[J]. *Journal of Material Heat Treatment*, 2017, 38(8): 76–79.
(谌康, 夏彬, 徐乐, 等. 2000 MPa 级马氏体钢的氢脆敏感性[J]. *材料热处理学报*, 2017, 38(8): 76–79.)
- [5] Li Yu, Li Wei, Jin Xuejun. Research progress of quenched carbon distribution tempered (QPT) steel[J]. *Progress of Materials in China*, 2019, 37(7): 631–640.
(黎雨, 李伟, 金学军. 淬火-碳分配-回火(QPT)钢的研究进展[J]. *中国材料进展*, 2019, 37(7): 631–640.)
- [6] Liu Dan, Song Wenying, Shi Pengliang, *et al.* Hydrogen embrittlement sensitivity of low carbon and low alloy steel treated by quenching composition tempering process[J]. *Mechanical Engineering Materials*, 2015, 39(10): 66–68.
(刘丹, 宋文英, 石鹏亮, 等. 淬火-配分-回火工艺处理低碳低合金钢的氢脆敏感性[J]. *机械工程材料*, 2015, 39(10): 66–68.)
- [7] Wang J, Shao B, Shan D, *et al.* Effect of strain on solution energy of hydrogen in alpha-zirconium from first-principle calculations[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(35): 18001–18009.
- [8] Jin X, Xu L, Yu W, *et al.* The effect of undissolved and temper-induced (Ti, Mo)C precipitates on hydrogen embrittlement of quenched and tempered Cr-Mo steel[J]. *Corrosion Science*, 2020, 166: 108421.
- [9] Zhao Xiaoli, Zhang Yongjian, Hui Weijun, *et al.* Hydrogen embrittlement sensitivity of 0.1C-5Mn medium manganese steel under different treatment conditions[J]. *Journal of Iron and Steel Research*, 2019, 31(9): 70–80.
(赵晓丽, 张永健, 惠卫军, 等. 不同处理状态下 0.1C-5Mn 中锰钢的氢脆敏感性[J]. *钢铁研究学报*, 2019, 31(9): 70–80.)
- [10] Zhang Haixia, Cheng Xiaoying, Li Heng, *et al.* Effect of tempering temperature on microstructure and hydrogen embrittlement sensitivity of new mooring chain steel[J]. *Metal Heat Treatment*, 2015, 40(11): 114–119.
(张海霞, 程晓英, 李恒, 等. 回火温度对新型系泊链钢的组织与氢脆敏感性的影响[J]. *金属热处理*, 2015, 40(11): 114–119.)

编辑 杨冬梅

攀钢废盐资源化利用核心技术达到国际领先水平

(2022 年 6 月 9 日消息) 近日, 由攀钢研究院负责的“钛渣熔盐氯化副产废盐资源化工艺技术开发与应用示范”项目参加了四川省金属学会组织的科技成果评价会, 与会专家一致认为, 项目核心技术达到了国际领先水平。

攀钢对熔盐氯化法高效利用攀西钛资源的研究一直走在世界前列。攀钢研究院环保技术研究所于 2012 年开始对熔盐氯化废盐的资源化利用展开技术攻关, 经过多年的潜心研究, 形成了熔盐氯化废盐资源化利用成套工艺技术, 并建成国内外首条熔盐氯化废盐资源综合利用示范线, 并攻克了系列工程化技术难题, 实现稳定运行, 氯化钠资源高效回收, 废水零排放及副产品全量化利用, 取得了良好的经济和社会效益。

项目实施期间申报发明专利 17 项, 获中国、俄罗斯、哈萨克斯坦、乌克兰等世界主要海绵钛生产国发明专利授权 4 项, 国内实用新型专利授权 2 项, 发表 SCI 和中文核心期刊论文 2 篇, 获认定攀钢专有技术 5 项。该项目研究成果可推广应用于国内外以熔盐氯化体系生产的企业, 有利于实现我国钛产业绿色、高端化发展, 提高攀钢乃至中国钛产业的竞争力。

摘自 http://www.pzhsteel.com.cn/index.php?s=/Home/Article/pg_jianjie/art_bm_id/101/fl/two/msg_id/4880