

不同钛含量汽车用热成型钢的 抗氢脆敏感性研究

刘汉华^{1,2}

(1. 柳州职业技术学院机电工程学院, 广西 柳州 545616; 2. 柳州钢铁集团有限公司技术中心, 广西 柳州 545616)

摘 要: 利用充氢拉伸及氢解吸试验手段对比研究了两种钛含量汽车用含 Nb-Mo 热成型钢的抗氢脆敏感性。试验结果表明: 随着 Nb-Mo 热成型钢中的钛含量由 0.015% 增加至 0.03%, 其原奥氏体晶粒尺寸由 5.40 μm 降低至 4.35 μm , 晶界数量增多; 新析出粗大的 TiC 颗粒, 且 (Nb, Ti)C、(Nb, Mo, Ti)C 颗粒尺寸明显增大。虽然钛含量的增加会导致 Nb-Mo 热成型钢中析出粗大的 Ti(C, N), 可促进氢脆断裂行为的发生, 但是粗大碳化物颗粒导致材料的氢解吸高温峰对应的氢脱附激活能由 83.4 kJ/mol 增加至 105.9 kJ/mol, 对氢原子的不可逆捕获能增加, 有效减少了钢中的可扩散氢原子, 且奥氏体晶界数量的增加使氢原子分布更为均匀, 最终可提升 Nb-Mo 热成型钢的抗氢脆敏感性。

关键词: 热成型钢; 氢脆; 钛含量; 氢解吸

中图分类号: TG142.1

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2022)04-0178-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2022.04.027

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听
语
音
聊
科
研
与
作
者
互
动

Study on hydrogen embrittlement resistance of Ti-microalloying hot forming steel for automobile

Liu Hanhua^{1,2}

(1. School of Mechanical and Electrical Engineering, Liuzhou Vocational and Technical College, Liuzhou 545616, Guangxi, China; 2. Technical Center of Liuzhou Iron and Steel Group Co., Ltd., Liuzhou 545616, Guangxi, China)

Abstract: The hydrogen embrittlement resistance of two kinds of Nb-Mo hot forming steels with different Ti contents for automobile was studied by slow strain rate tensile test along with hydrogen charging and hydrogen desorption test in this paper. The results show that with increasing titanium content from 0.015% to 0.03%, the original austenite grain size of Nb-Mo hot forming steel decreases from 5.40 μm to 4.35 μm . Besides, the number of grain boundaries increased, and newly precipitated TiC particles are coarse, the size of (Nb, Ti) C, (Nb, Mo, Ti) C particles increases remarkably. The increase of Ti content leads to the precipitation of coarse Ti(C, N) in Nb-Mo hot forming steel, which promotes the occurrence of hydrogen embrittlement fracture. However, the activation energy of hydrogen desorption corresponding to the high temperature peak of hydrogen desorption is increased from 83.4 kJ/mol to 105.9 kJ/mol due to the coarse carbide particles. The energy of capturing irreversible hydrogen atom is increased, which can effectively reduce the amount of diffusible hydrogen atom in the steel. The increasing number of austenite grain boundaries can enable the hydrogen atom distribution more uniform, and finally improves the hydrogen embrittlement resistance of Nb-Mo hot forming steel.

Key words: hot formed steel, hydrogen embrittlement, titanium content, hydrogen desorption

收稿日期: 2021-08-27

基金项目: 柳州钢铁公司科技计划项目(2018BPB-016-03)。

作者简介: 刘汉华 (1982—), 男, 汉族, 广西兴业人, 大学本科, 长期从事机械材料设计及制造方面的研究, E-mail: 260145631@qq.com。

0 引言

汽车用热成型钢是将钢在奥氏体化温度下进行冲压成型处理,并在随后的淬火过程中完成马氏体相变,可以同时保障材料的强度和成型性,是实现汽车车身重量和节能减排的一种重要材料^[1]。然而,随着强度级别的提升,材料的氢脆行为会越敏感,氢脆问题对于强度大于 1 000 MPa 的热成型钢几乎无法避免^[2]。

氢脆问题的产生主要是由钢中可扩散原子在碳化物/界面等组织缺陷处聚集产生的^[3],为了提高材料的抗氢脆敏感性,相关学者进行了深入的研究。Zhang 等^[4]在钢中通过加入 Nb 元素来降低氢脆敏感性,Nb 元素的加入可以使钢中产生 NbC 析出相,一方面有效细化了材料的原奥氏体晶粒,可稳定捕获氢原子;另一方面降低了氢在钢中的扩散系数,使氢原子的扩散和聚集行为更加困难,最终提高了材料的抗氢脆敏感性。Mohrbacher 等^[5]进一步研究发现,在 Nb 合金体系中加入 Mo 细化原奥晶粒可以显著改善材料的性能,增强 NbC 的密度,从而增多了数量稳定的诱捕点,且 Mo 元素的加入增强了晶界内聚力,提高了抗氢致开裂能力。微量合金元素 Ti 也与 Nb 存在类似的作用,Takahashi 等^[6]研究发现 TiC 颗粒可提供有效的氢捕获位点,且均匀分

散 TiC 可有效抑制材料原奥氏体晶粒的长大。Wei 等^[7]研究时还发现 Ti 的添加可抑制氮化硼的形成,并形成更具热力学稳定性的 Ti(C, N);然而当 Ti(C, N)粒径超过 10 μm 后会显著影响材料弯曲和冲击韧性,粗且脆的 Ti(C, N)常作为微裂纹萌生的部位,这些微裂纹作为氢聚集源对其工艺制造产生非常不利的影响。因此,Ti 对含 Nb-Mo 马氏体热成型钢氢脆敏感性的影响还需进一步深入研究。

笔者利用慢应变速率法验证了热成型钢充氢后的氢脆敏感性,利用氢解吸分析(TDA)手段对钢中氢扩散行为进行了研究,并结合显微组织观察探究了 Ti 含量对 Nb-Mo 马氏体热成型钢氢脆敏感性的影响,以期为高强抗氢脆汽车用钢的开发奠定基础。

1 试验材料及方法

在实验室条件下,冶炼 Ti 含量分别为 0.03% 与 0.015% 的两种试验钢,具体成分如表 1 所示,根据试样的钛含量不同命名为高钛(high titanium,简称 HT)和低钛(low titanium,简称 LT)试样,试样强度级别达 1 500 MPa。试样厚度为 1.5 mm,首先在 900 $^{\circ}\text{C}$ 下奥氏体化 6 min,然后水淬至室温以获得马氏体组织,利用 JSM-6330F 场发射扫描电镜对试样的原奥氏体晶粒及显微组织进行观察,利用 JEOL-2100 透射电镜观察试样的碳化物析出。

表 1 试验钢的主要化学成分
Table 1 Main chemical compositions of tested steels

%

编号	C	Si	Mn	P	S	Al	Ti	Nb	Mo
HT	0.32	0.48	1.2	<0.10	<0.08	0.045	0.030	0.05	0.1
LT	0.32	0.46	1.2	<0.10	<0.08	0.046	0.015	0.05	0.1

将试样加工成标距为 25 mm(长)×5 mm(宽)×1.5 mm(厚)的微拉伸试样,利用 INSTRON 8 801 型拉伸机对试样充氢后力学性能进行测试,拉伸试验在常温下进行,拉伸应变速率为 10^{-4} s^{-1} 。充氢拉伸试验采用预充氢方式,充氢溶液为 0.1 mol/L 的 NaOH 水溶液,充氢电流选择为 0.5 mA/cm² 和 3 mA/cm²,充氢时间为 24 h。利用日本 HTDS-003 氢解析质谱仪对钢中氢扩散行为进行研究,试样尺寸为 20 mm(长)×5 mm(宽)×1.5 mm(厚),试样预充氢后(3 mA/cm², 24 h)立即放入质谱仪中由室温加

热至 550 $^{\circ}\text{C}$,加热速率为 200 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$,对氢解吸量及氢脱附激活能进行测量。

2 试验结果与讨论

2.1 显微组织

图 1 为不同 Ti 含量热成型钢的显微组织,可知两试样的显微组织均是全板条马氏体,通过统计,其原奥氏体晶粒尺寸分别为 4.35 μm (HT)和 5.40 μm (LT),表明添加 Ti 会产生晶粒细化的效果,导致材料的晶界数量显著增加。

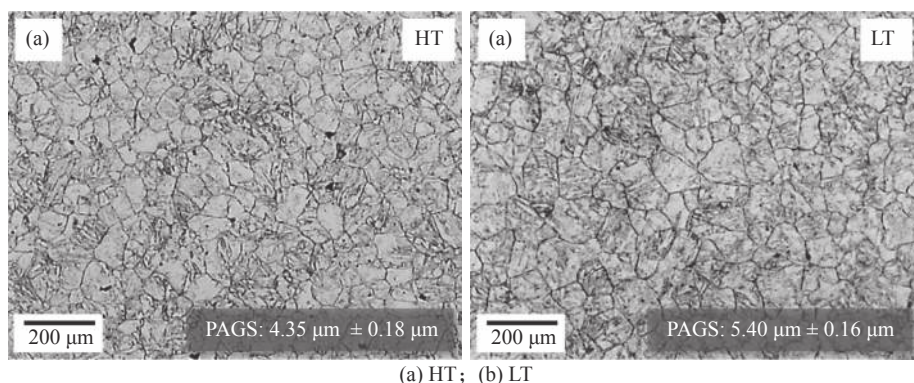


图 1 不同 Ti 含量试样钢的显微组织

Fig. 1 Microstructures of steel samples with different Ti contents

图 2 为不同 Ti 含量热成型钢的透射电镜复型形貌。经 TEM-EDS 测定, HT 钢中的粗长方体颗粒成分为 Ti(C,N), 平均尺寸为 0.15 μm (图 2(a)), 图 2(b) 为在基体中均匀分布的细纳米级球形析出相, 尺寸约 20 nm, 如黑色箭头标记的 (Nb, Ti)C 和白色箭头

标记的 (Nb, Mo, Ti)C。另外, 在 LT 钢中也发现了类似的 (Nb, Ti)C 和 (Nb, Mo, Ti)C, 如图 2(c) 所示, 其中 Ti(C, N) 颗粒数量较少, 且平均尺寸小于 HT 钢, (Nb, Ti)C 和 (Nb, Mo, Ti)C 颗粒的平均尺寸分别约为 8.35 nm 和 6.42 nm。

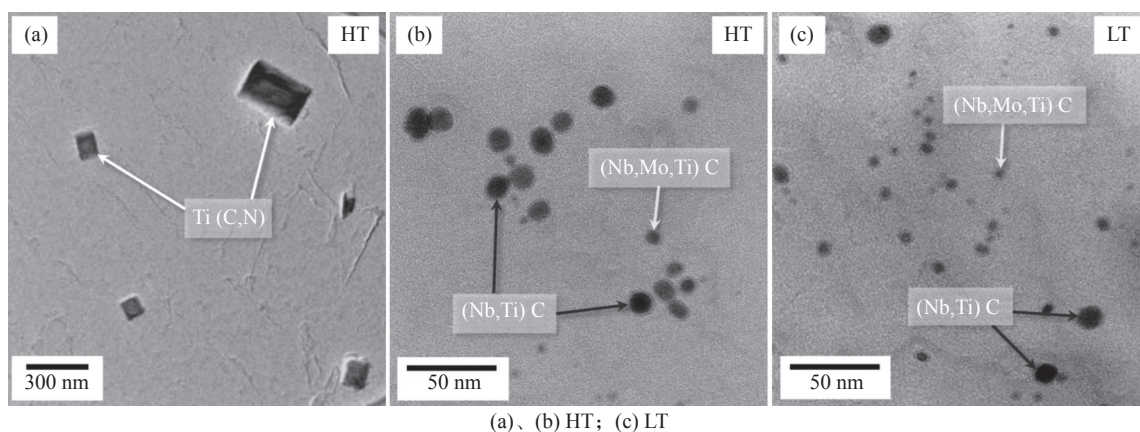


图 2 不同 Ti 含量试样钢的 TEM 明场像

Fig. 2 TEM bright field images of steel samples with different Ti contents

2.2 氢脆敏感性

利用材料充氢后相对于未充氢条件下的断后延伸率下降幅度来表征的氢脆敏感性 $I_{HE}^{[8]}$, 如公式 1 所示:

$$I_{HE} = (\delta_{AR} - \delta_H) / \delta_{AR} \quad (1)$$

其中, δ_{AR} 是无氢材料的延伸率, %; δ_H 为材料充氢时的延伸率, %。

图 3(a) 和 3(b) 为不同 Ti 含量热成型钢在不同充氢条件下的应力-应变曲线, 可见充氢后试样的断裂强度与断后延伸率均发生了一定程度的下降, 且随着充氢电流密度的下降, 延伸率下降更为明显 (图 3(c)), HT 试样的氢脆敏感性相对于 LT 试验发生了明显

的下降。

图 4 为一定充氢电流条件下 (3 mA/cm^2) 不同 Ti 含量热成型钢充氢拉伸后的断口形貌, 对比可发现, 试样的断口形貌及断裂方式具有显著的不同。HT 试样拉伸断口均呈现韧窝特征, 其心部的韧窝深度较浅, 且存在部分准解理断裂区域, 且在大的韧窝孔洞中发现了 Ti(C, N) 颗粒。而在 LT 钢中, 拉伸断口边部韧窝相对于 HT 钢明显变浅, 且在韧窝孔洞中并未发现 Ti(C, N) 颗粒, 而断口心部全部呈现明显的准解理脆性断裂特征。从断口微观形貌可侧面论证 HT 的抗氢脆敏感性明显优于 LT 钢。

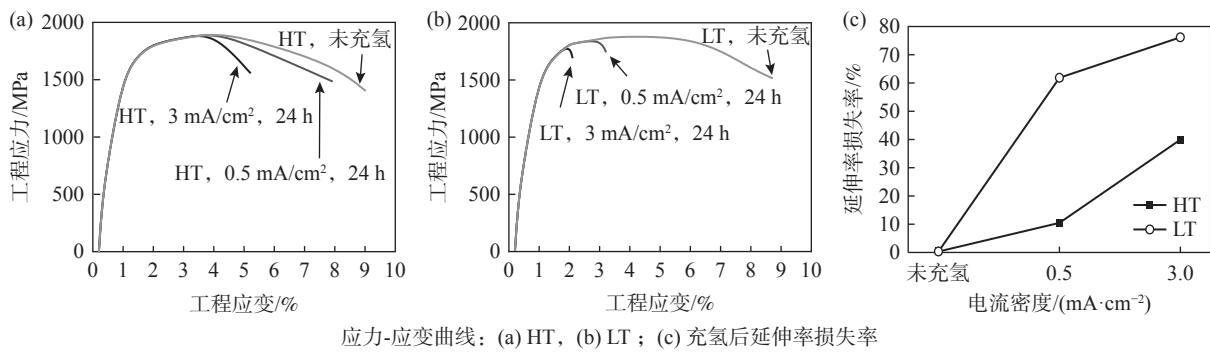


图3 不同 Ti 含量试样钢力学性能
Fig. 3 Mechanical properties of steel samples with different Ti contents

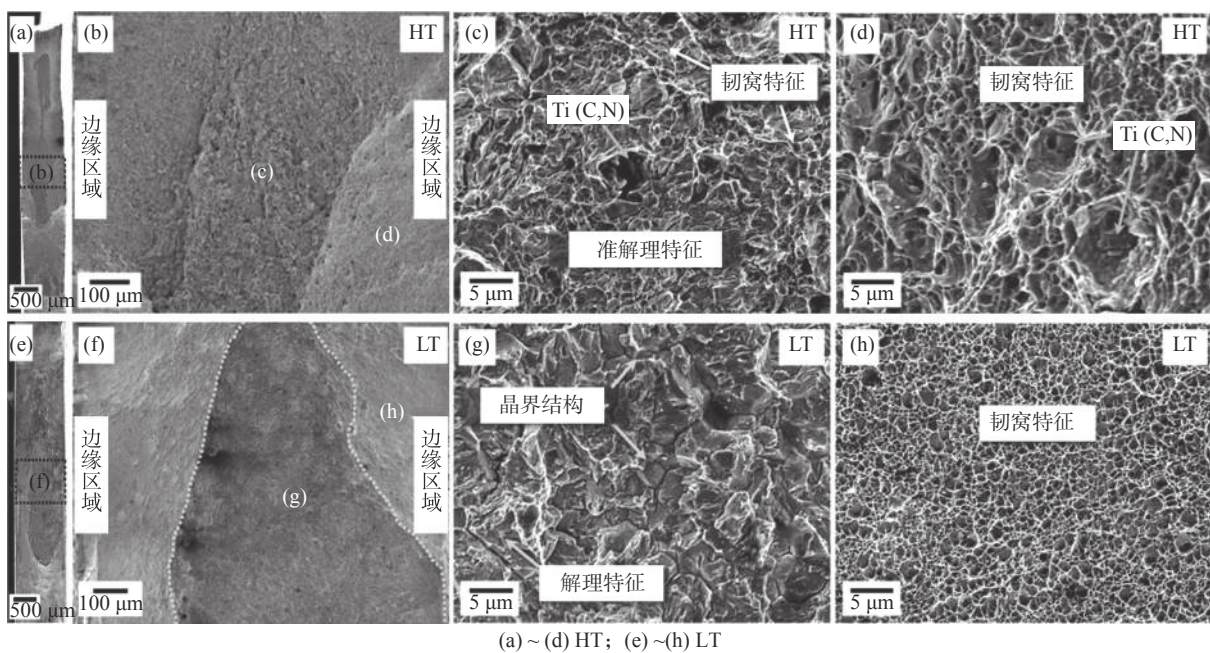


图4 不同 Ti 含量试样钢断口形貌
Fig. 4 Fracture morphologies of steel samples with different Ti content after tensile test

2.3 氢解吸行为

图5为两种不同 Ti 含量热成型钢的氢解吸曲线, 可见两试样中均存在两个明显的峰。第一个峰对应的温度比较接近, 分别为 133 °C (HT) 和 134 °C (LT), 第二个峰对应的温度略有不同, 分别为 408 °C (HT) 和 394 °C (LT)。由于两种试样的解吸曲线比较接近, 因而测得的氢含量也比较类似, 其质量分数分别为 0.41×10^{-6} (HT) 和 0.42×10^{-6} (LT)。

根据氢解吸曲线, 按照公式(2)可计算得到各解吸峰对应的氢脱附激活能 E_a ^[9]:

$$-E_a/R = \partial \ln(\phi/T_p^2) / \partial (1/T_p) \quad (2)$$

可知, 在两种 Ti 含量的试样钢中, 第一个低温峰对应的氢脱附激活能分别为 16.4 kJ/mol (HT) 和 16.8 kJ/mol (LT), 第二个高温峰对应的氢脱附激活

能分别为 105.9 kJ/mol (HT) 和 83.4 kJ/mol (LT)。

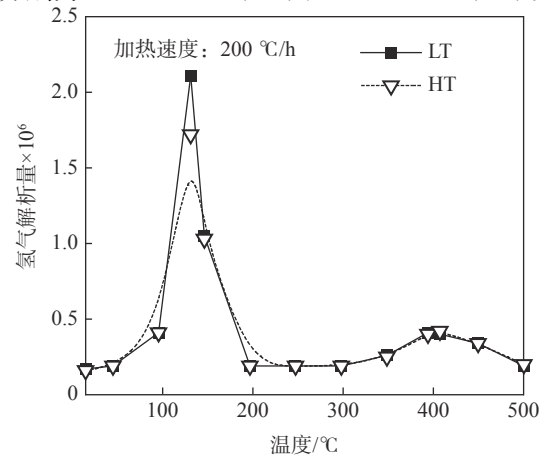


图5 不同 Ti 含量试样钢氢解析谱
Fig. 5 Hydrogen desorption analysis curve of samples with different Ti contents

材料中捕获的氢原子可分为可逆氢原子和不可逆氢原子^[10],其中可扩散氢原子的解吸激活能通常小于 30 kJ/mol,氢解吸温度小于 300 ℃;而不可扩散氢原子的解吸激活能通常大于 60 kJ/mol,氢解吸温度大于 300 ℃。在两种不同 Ti 含量的热成型钢中,第一个低温峰对应的氢解吸激活能为 16~17 kJ/mol(如图 6(a)(c)所示),此时原奥氏体晶界起主要作用。相对于 Ti 含量 0.015% 的热成型钢来说,Ti 含量的增加(0.03%)使原奥氏体晶粒尺寸由 5.40 μm 降低至 4.35 μm。原奥氏体晶粒尺寸的降低使奥氏体晶界数量增加,给氢原子提供了更多的氢捕获位点,因而当钢中总的氢含量相同时,氢原

子分布会更加分散,有效降低了氢原子聚集带来的局部氢压,这在一定程度上提高了 HT 钢的抗氢脆敏感性。第二个高温峰对应的氢脱附激活能分别为 105.9 kJ/mol(HT)和 83.4 kJ/mol(LT)如图 6(b)(d)所示,主要对应 NbC、MoC 和 TiC 等强的氢陷阱,其中 HT 钢的 Ti(C,N)、(Nb,Ti)C、(Nb,Mo,Ti)C 碳化物尺寸要明显大于 LT 钢,对氢原子具有更强的捕获作用,会显著减少热成型钢中的可扩散氢原子。虽然粗 Ti(C,N)会作为氢脆源促进氢脆的发生,但其不利作用远小于 Ti 含量增加带来的有利作用,因而加入 Ti 有利于增强材料抗氢脆敏感性。

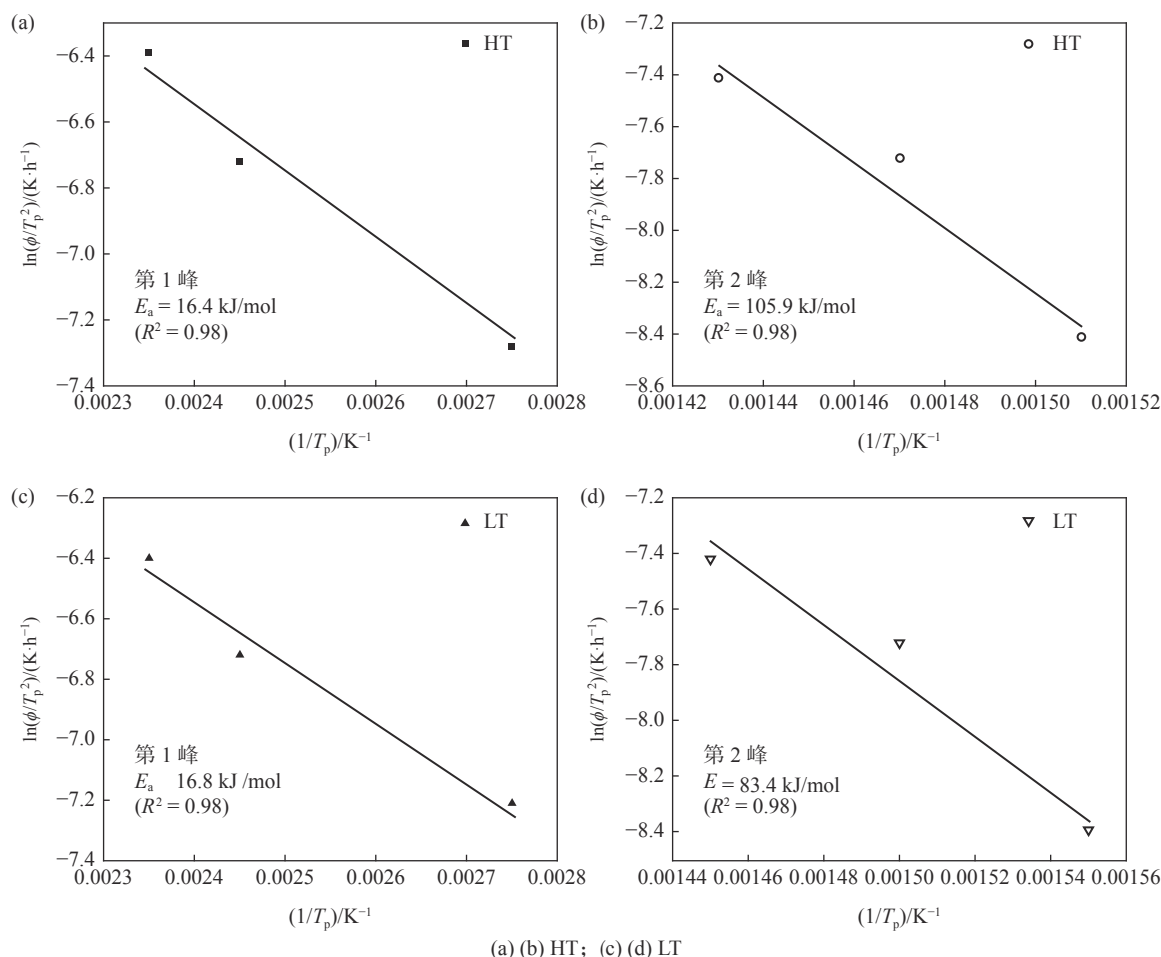


图 6 不同 Ti 含量试样钢各解析峰 $\ln(\phi/T_p^2)$ 和 $1/T_p$ 线性关系

Fig. 6 Linear relationship between hydrogen desorption peaks $\ln(\phi/T_p^2)$ and $1/T_p$ of samples with different Ti contents

3 结论

通过对 Ti 含量分别为 0.03% 与 0.015% 两种热成型钢中氢脆敏感性及氢脱附行为的研究,并结

合微观组织演变规律探索了 Ti 元素对材料氢脆的影响机理,主要结论如下:

1) Ti 含量的增加会降低原奥氏体晶粒尺寸,由 5.40 μm(Ti 0.03%)降低至 4.35 μm(Ti 0.015%)。

在 Ti0.03% 钢中新生成了粗大的 TiC 颗粒, 且(Nb, Ti)C、(Nb, Mo, Ti)C 碳化物尺寸明显大于 Ti0.015% 钢。

2) 通过氢解吸曲线得到低温峰对应的氢脱附激活能分别为 16.4 kJ/mol(Ti 0.03%)、16.08 kJ/mol(Ti 0.015%), 高温峰对应的氢脱附激活能分别为 105.9 kJ/mol(Ti 0.03%)、83.4 kJ/mol(Ti 0.015%)。Ti 含量增加提升了材料的不可逆陷阱激活能, 可有

效捕获氢原子。

3) Ti 元素含量增加, 虽然会产生粗大的 Ti(C, N)促进氢脆的发生, 但原奥氏体晶界数量增加及碳化物等不可逆氢陷阱结合能的增加, 可降低钢中可扩散氢原子且使氢原子分布均匀, 能够提升热成型钢的抗氢脆敏感性。

参考文献

- [1] Gao Yunkai, Gao Dawei, Yu Haiyan, *et al.* Hot forming technology of high strength steel for automobile[J]. *Automobile Technology*, 2010, (8): 56–60.
(高云凯, 高大威, 余海燕, 等. 汽车用高强度钢热成型技术[J]. *汽车技术*, 2010, (8): 56–60.)
- [2] Cheng Yajie, Sun Bintang, Liao Qingliang, *et al.* Effect of starting rolling temperature on hydrogen induced delayed cracking of Nb microalloyed hot forming steel[J]. *Journal of Beijing University of Science and Technology*, 2016, 38(10): 1423–1428.
(程亚杰, 孙斌堂, 廖庆亮, 等. 开轧温度对铌微合金化热成型钢氢致延迟开裂性能的影响[J]. *北京科技大学学报*, 2016, 38(10): 1423–1428.)
- [3] Chang Kaidi, Gu Jialin, Fang Hongsheng, *et al.* Hydrogen embrittlement sensitivity of new 1500 MPa high strength steel[J]. *Metal Heat Treatment*, 2002, 27(3): 8–11.
(常开地, 顾家琳, 方鸿生, 等. 新型1500 MPa级高强钢的氢脆敏感性研究[J]. *金属热处理*, 2002, 27(3): 8–11.)
- [4] Zhang S, Huang Y, Sun B, *et al.* Effect of Nb on hydrogen-induced delayed fracture in high strength hot stamping steels[J]. *Mater. Sci. Eng.*, 2015, 626: 136–143.
- [5] Mohrbacher H. Property optimization in as-quenched martensitic steel by molybdenum and niobium alloying[J]. *Metals*, 2018, (8): 234–255.
- [6] Takahashi J, Kawakami K, Tarui T. Direct observation of hydrogen trapping sites in vanadium carbide precipitation steel by atom probe tomography[J]. *Scripta Mater.*, 2012, 67: 213–216.
- [7] Wei F G, Hara T, Tsuzaki K. Precise determination of the activation energy for desorption of hydrogen in two Ti-added steels by a single thermal-desorption spectrum[J]. *Metall. Mater. Trans. B*, 2004, 35: 587–597.
- [8] Chen Kang, Xia Bin, Xu Le, *et al.* Hydrogen embrittlement sensitivity of 2000 MPa martensitic steel[J]. *Journal of Material Heat Treatment*, 2017, (8): 76–82.
(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, (8): 76–82.)
- [9] Wu Guangzong, Wang Maoqiu, Gan Guoyou, *et al.* Study on hydrogen diffusion in two kinds of martensitic steels by TDS method[J]. *Journal of Iron and Steel Research*, 2011, (9): 42–45.
(武光宗, 王毛球, 甘国友, 等. 利用TDS方法研究氢在两种马氏体钢中的扩散[J]. *钢铁研究学报*, 2011, (9): 42–45.)
- [10] Pan Chuan, Li Zhengbang, Tian Zhiling, *et al.* Quantitative study on hydrogen embrittlement of stainless steel induced by hydrogen and hydrogen induced martensite[J]. *Chinese Science E: Technical Science*, 2002, 3(3): 57–63.
(潘川, 李正邦, 田志凌, 等. 氢和氢致马氏体导致不锈钢氢脆的定量研究[J]. *中国科学E辑: 技术科学*, 2002, 3(3): 57–63.)

编辑 杨冬梅