

DOI: 10.11973/jxgccl201508001

先进高强度钢氢脆的研究进展

罗洁, 郭正洪, 戎咏华

(上海交通大学材料科学与工程学院, 上海 200240)

摘要: 综述了先进高强度钢氢脆的研究进展, 重点介绍了双相钢、相变诱发塑性钢、孪生诱发塑性钢、淬火-配分钢等材料中的氢脆特征、断裂模式、断口形貌特点以及相关的断裂机制, 为揭示先进高强度钢的氢脆机理及提出相应的预防措施提供参考。

关键词: 氢脆; 双相钢; 相变诱发塑性钢; 孪生诱发塑性钢; 淬火-配分钢

中图分类号: TG142 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3738(2015)08-0001-09

Research Progress on Hydrogen Embrittlement in Advanced High Strength Steels

LUO Jie, GUO Zheng-hong, RONG Yong-hua

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: The research progress on hydrogen embrittlement in advanced high strength steel (AHSS), especially in dual-phase (DP) steel, transformation-induced plasticity (TRIP) steel, twinning-induced plasticity (TWIP) steel and quenching & partitioning (Q&P) steel, were briefly summarized. The hydrogen embrittlement features, fracture model, fractography and related fracture mechanism of these steels under the hydrogen environment were described in detail so as to provide reference for further research on mechanism of hydrogen embrittlement and relative prevention methods.

Key words: hydrogen embrittlement; dual-phase (DP) steel; transformation-induced plasticity (TRIP) steel; twinning-induced plasticity (TWIP) steel; quenching & partitioning (Q&P) steel

0 引言

钢铁材料力学性能的提高对降低资源、能源消耗大有裨益, 一直都是研究的重点。目前国内大量生产和应用的结构钢强度一般在 400~800 MPa, 如能在保持塑性的同时将钢的强度级别提高一倍, 则实际生产中钢材用量可大为减少, 从而达到轻量化的目的^[1-2]。特别是对汽车而言, 高强度钢材的运用可有效降低整车质量从而降低油耗和排放。研究表明, 汽车质量每下降 10%, 油耗下降 6%~8%, 排放下降 4%~6%^[3], 因此汽车轻量化也一直是新型钢铁材料不断问世的推动之一。得益于相变理论的发展, 自 20 世纪 70 年代以来, 以固态相变作为强化

和增塑机制的各类新型高强度钢不断问世, 并逐渐取代部分传统高强度低合金 (HSLA) 钢在汽车工业中的应用。该类新型高强度钢的显微组织通常为两相或两相以上组织, 如马氏体、贝氏体、铁素体、奥氏体等, 形成复合组织, 分别用来增强和提塑, 由此使材料兼具高强度与高塑性的特性。双相 (DP) 钢、相变诱发塑性 (TRIP) 钢、孪生诱发塑性 (TWIP) 钢、淬火-配分 (Q&P) 钢、淬火-配分-回火 (Q-P-T) 钢以及贝氏体钢等新型高强度钢, 主要添加硅和锰等价格低廉的合金元素, 侧重于利用这些合金元素改变相变规律, 以优化显微组织获得优异的力学性能^[4]。如中碳 Q-P-T 钢在抗拉强度达到 1 500 MPa 时, 其伸长率仍可维持在 20% 左右^[5], 显示出良好的强塑性配合。

然而, 钢铁材料在冶炼、酸洗、电镀、焊接过程中以及随后的服役时均存在氢渗入的几率, 从而导致先进高强度钢存在发生氢脆的风险; 再加上服役时应力梯度作用下氢易向高应力区 (如相界等) 富集,

收稿日期: 2014-03-10; 修订日期: 2015-04-01

基金项目: 国家自然科学基金重点 (51031001) 和面上 (51071101) 资助项目

作者简介: 罗洁 (1989-), 男, 湖南岳阳人, 硕士研究生。

导师: 郭正洪副教授

显著增加了承载零部件(如螺栓、悬架弹簧等)或承载钢结构(如压力容器、建筑结构等)发生氢脆的可能性。关于钢铁中的氢脆,早在1875年,Johnson^[6]就第一次证实氢会导致材料力学性能的显著恶化,并产生无预警的脆断。自此以后,氢对钢铁材料寿命的影响开始受到重视,并总结出氢脆存在如下几个显著特征:(1)恶化力学性能,特别是会显著降低伸长率和断面收缩率;(2)改变断裂机制,形成不同的断口形貌,主要表现为随材料中氢浓度的提高,断裂模式由延性韧窝断裂向脆性解理或沿晶断裂转变;(3)断裂发生突然,无明显征兆,因而往往引起严重后果。

鉴于以上原因,防止高强度钢铁材料的氢致脆性断裂一直是材料科学领域研究的重点。对传统钢铁材料的研究发现,氢脆主要取决于氢在金属中的状态。氢在金属中的运动包括氢的吸附、扩散、富集等,并与显微组织形成交互作用,以形成氢压、弱化金属原子键合力、降低表面能或促进局部塑性变形等方式促使材料提前失效,发生脆性断裂^[7],主要表现为力学性能的显著下降。这些导致力学性能变化的氢常富集在陷阱中。金属中氢陷阱种类的多样性及与氢交互作用的多变性导致了金属氢脆机理的复杂性。目前已知,氢脆敏感性随钢铁材料强度的提高急剧增加,特别是当抗拉强度超过1 000 MPa^[8]后,氢脆几乎是不可避免的破坏性因素;此外,氢脆又具有组织敏感性的特征,尤其是作为强化相的马氏体等非平衡组织引发氢脆的概率远远高于铁素体等平衡组织。由于这些非平衡相往往是构成先进高强度钢(AHSS)的基体组织,且AHSS的强度也很高,因此其氢脆问题同样不容忽视。但是,由于AHSS出现的时间较晚,特别是某些类别的AHSS(如Q&P和Q-P-T等钢种)问世才10 a左右的时间,其氢脆机理虽受到一定关注,但还未得到深入研究,因此以下作者谨就AHSS的氢脆研究现状作初步的综述,供相关人员参考。

1 双相(DP)钢的氢脆

DP钢是20世纪70年代应汽车行业轻量化的急迫需求而开发出来的第一种先进高强度钢,其显微组织是在等轴(或条状)铁素体基体中分布有岛状马氏体的双相组织,具有低屈服强度、低屈强比、高均匀伸长率、高初始加工硬化速率和优良的疲劳极限等优点,因此DP钢兼具高强度和良好的成型性

及焊接性,广泛应用于汽车加强板、联轴器加强体、轮盘、保险杠和悬挂系统等零部件。非冲压成型DP钢在建筑钢筋、钢丝绳等方面也取得了明显的经济效益。

DP钢内马氏体相的体积分数一般在5%~30%^[9],对抗拉强度起着决定性的影响。变形初期,铁素体先发生屈服,因此双相钢有低的屈服强度,但是马氏体相的存在增加了材料的变形抗力,使其具有高的加工硬化指数。文献^[10]指出,当马氏体的体积分数相同时,细小、弥散分布的马氏体岛可使DP钢具有更好的综合力学性能。

一般认为,钢中发生氢致延迟断裂的强度门槛值为1 000 MPa(抗拉强度)。按强度等级,目前国内使用的DP钢主要有DP390、DP440、DP590、DP780、DP980和DP1180^[11],其氢脆风险看似并不严重。但是,由于DP钢内含有一定体积分数的高强度马氏体相,其抗拉强度可高达2 000 MPa,该组织本身对氢脆极其敏感,导致低强度的DP钢也可能存在严重的氢脆现象。

Davies^[12]最先注意到DP钢的氢脆。他对力学性能相近、成分不同的两种DP钢进行了电解充氢,并通过拉伸试验发现这两种DP钢充氢后的屈服强度几乎不变,抗拉强度有所降低,而断后伸长率(δ_t)则急剧下降,均匀伸长率(δ_u)也仅为未充氢试样的1/3左右,具体见表1所示。形变过程中,未充氢试样断裂前发生明显的颈缩,为塑性断裂,整个断口主要由大量细小的韧窝构成,且韧窝中偶有夹杂粒子出现;而充氢试样断裂前无任何颈缩迹象,断口平直,经观察属脆性的解理断裂,解理平面的尺寸比马氏体岛的直径(约1 μm)大得多。这可能是由于解理裂纹在高强度马氏体或铁素体-马氏体界面上萌生,然后通过强度较低的铁素体扩展的结果。以上力学性能和断口组织的测定结果表明铁素体-马氏体DP钢具有氢脆敏感性。

一种观点认为氢致裂纹易沿铁素体-马氏体相

表1 充氢和未充氢处理的双相钢力学性能

Tab. 1 Mechanical properties of dual-phase steels before and after hydrogen charging

钢编号	试验条件	$\sigma_{0.2}/\text{MPa}$	σ_b/MPa	$\delta_u/\%$	$\delta_t/\%$
A	充氢前	365	740	19.1	23.0
	充氢后	373	655	6.0	6.0
B	充氢前	478	690	16.1	21.0
	充氢后	471	647	4.75	4.75

界面萌生,具体原因由相界面自身特点、变形以及应力诱发残余奥氏体相变时显微组织与氢的交互作用共同决定。首先,尽管铁素体和马氏体具有相同的晶体结构,两相易形成 Cube-Cube 的取向关系和对应的 $\{001\}_\alpha // \{001\}_M$ 惯习面,但点阵常数的差异必然在相界附近产生一定的畸变能甚至错配位错,其应变场为氢在界面处的富集提供了可能性;其次,塑性形变导致 DP 钢内靠近两相界面附近的铁素体中含有较高密度的可动位错,有利于氢随位错滑移发生迁移,当这些位错以交滑移或攀移的方式绕过马氏体岛并在其周围留下位错环时,伴随迁移的氢可滞留在界面周围,使得马氏体岛周围的氢浓度升高^[13],再加上变形时铁素体和马氏体塑性应变的不相容导致了两相界面的应力集中,更加剧了氢在界面处的富集,从而促进裂纹的萌生;另外,DP 钢中通常会残留少量的奥氏体(一般体积分数小于 5%),外力作用时容易发生形变诱导相变(残余奥氏体转变为马氏体),引起额外的体积膨胀和马氏体岛的形状变化,加重两相界面处的应力集中趋势^[10],这同样对氢在界面处的富集起到一定的促进作用。综上,DP 钢中马氏体导致的氢脆敏感性与铁素体-马氏体两相界面密切相关,即渗入到铁素体基体的氢经应力诱导和随位错迁移至两相界面,并被界面捕获滞留,氢的存在或导致晶格内聚能降低,或导致晶格滑移特征改变,或由于上述两种因素的综合最终导致了 DP 钢解理断裂的发生。然而,文献^[14]报道了充氢与未充氢试样断面收缩率的差距随原奥氏体晶粒尺寸的细化而逐渐缩小,详见表 2,表明界面面积的增加导致了材料氢脆敏感性降低。晶粒细化使得晶界塞积的位错数量减少,在同样的变形量下,变形分散在更多的晶粒内进行,所以应力集中程度降低,使得晶界氢致裂纹形核的门槛应力显著提高^[15],因此材料氢脆敏感性降低;此外,单位体积中晶界面积增多,提供了更多的氢陷阱,稀释了渗入材料内部的氢浓度,晶界因捕集的氢含量达不到裂纹形核所需的临界值,提高了钢的延迟断裂抗力。上述结果同样表明材料中氢含量的高低并非氢脆敏感性的唯一判据,晶体内陷阱的种类及数量也是与氢脆密切相关的因素。

当然,DP 钢中马氏体相本身就是极具氢脆敏感性的组织。Davies^[12]发现,在 200~500 °C 回火温度范围内,DP 钢氢脆敏感性随回火温度升高逐渐减小,高于 500 °C 回火后,材料对氢脆几乎不敏

感,这可能与马氏体的充分回火有关。在低温回火态,马氏体内析出的碳化物主要以薄膜状分布于原奥氏体晶界,与富集在这些位置的氢共同作用以脆化晶界;而在高温回火态,晶界碳化物逐渐断裂、球化,并在晶内析出大量弥散的细小碳化物^[15],这些碳化物作为氢的强陷阱捕集大量的氢,有效降低界面处氢的浓度,改善了抗氢脆性能,具体表现为材料塑性的显著回复。以此推断,如果 DP 钢组织中的马氏体为中低碳马氏体(马氏体中的碳质量分数小于 0.3%),则氢脆倾向也较小^[10]。此外,孙曙明^[16]等通过 TEM 也观察到随着充氢时间的延长,变形时马氏体相出现裂纹的几率增大,特别是在马氏体含量低的双相组织中;由于碳含量高,马氏体相更易于起裂。这些氢致裂纹主要沿马氏体板条界或板条群界萌生和扩展,有时横穿马氏体板条。以上结果证明除两相界面以外,淬火形成的马氏体岛本身也可以成为氢致裂纹萌生的主要位置。

表 2 不同原奥氏体晶粒尺寸试样在充氢和未充氢状态下的抗拉强度(σ_b)和断面收缩率(ψ)

Tab. 2 Ultimate strength and reduction of area of samples with different prior austenite grain sizes before and after hydrogen precharging

原奥氏体平均晶粒尺寸/ μm	充氢情况	σ_b/MPa	$\psi/\%$
24	充氢前	1 750	38
	充氢后	1 540	25
7.8	充氢前	1 700	36
	充氢后	1 580	32
4.2	充氢前	1 740	40
	充氢后	1 690	38

Hadzipasic^[17]等发现,室温下氢在 DP 钢中的扩散系数($10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)比在纯铁素体钢中的($10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)低约三个数量级,表明 DP 钢中存有较多的氢陷阱迟滞了氢原子的扩散。根据交互作用能(即陷阱结合能 E_b)的高低^[7],可将氢陷阱分为不可逆陷阱和可逆陷阱,因可逆和不可逆还受其他因素如温度等的影响,故其大致分类如表 3 所示。氢陷阱对氢的溶解度、氢的扩散都有很大的影响。对可逆陷阱而言,氢原子在稍高的温度下就能脱离出来,重新参与到氢的扩散和氢致开裂过程中,故材料内部氢的可逆陷阱对其力学性能的恶化作用更大。对比 DP 钢充氢后(试样内部未出现裂纹等不可逆氢损伤)立即进行拉伸试验和烘烤去氢一周再进行拉伸试验,发现后者较前者伸长率得到明显回

表3 部分可逆陷阱和不可逆陷阱的结合能

Tab. 3 Binding energy of some reversible and irreversible traps

陷阱类型	可逆				不可逆		
	一般溶质原子 (如铬、钒、镍、硅)	位错	小角度晶界	空洞	TiC	Fe ₃ C	大角度晶界
E_b/eV	≤ 0.2	0.25	0.27	0.22	0.95	0.85	0.61

复,表明塑性损失主要由试样内部的可扩散氢引起^[18]。这些氢借助可动位错的迁移易富集在结合能更高的马氏体相、两相界面等可逆陷阱而促进断裂。因此,降低可逆氢陷阱密度或改善氢陷阱的分布状态能有效降低 DP 钢的氢脆敏感性。

Wilde 等^[19-20]对夹杂及其分布导致的氢脆研究发现,对管线钢而言氢鼓泡和氢致裂纹通常起源于扁长的 MnS 和硅酸盐夹杂附近,并且在 DP600 钢的氢致裂纹附近也发现有明显的锰偏析区^[21],因此可以认为该类夹杂粒子的存在促进了氢致断裂的发生。夹杂及第二相粒子成为强烈吸氢位置的主要原因在于其与基体间的界面情况以及不同的热胀系数,再加上外加应力下界面处易产生微空隙,而微空隙的形成极利于氢的吸附,最终促进了裂纹在这些界面处的形核。对于 DP 钢中硬质的马氏体岛而言也具有类似的效应,铁素体-马氏体界面充当了裂纹源和氢的强陷阱双重角色,在应力梯度下成为氢优先富集的场所,也就自然成为氢致裂纹起裂的择优路径^[13]。

总之,DP 钢显著的氢脆特征主要由铁素体基体中分布的高碳、高强度马氏体相引起;且变形过程中,软相铁素体和硬质相马氏体的塑性应变不相容,导致两相界面及其附近产生较大应力集中和大量晶体缺陷,为裂纹的萌生提供了能量条件,当界面处的氢富集达到临界浓度时,就促使了氢致裂纹的提早起裂。而通过适当的热处理使马氏体岛细化且使其在基体中呈弥散分布则能有效降低双相钢的氢脆敏感性。

2 相变诱发塑性(TRIP)钢的氢脆

TRIP 钢由一定比例铁素体、贝氏体和残余奥氏体组成,具有高的屈服强度和抗拉强度,延展性和冲压成型能力好。同时,因其在碰撞时能吸收较高的能量,可显著提升汽车安全等级,故被应用于汽车车门撞击横梁、保险杠加强体、桥臂等重要部件的制造,并在石油开采、油气运输、船舶和工程机械等行业中的应用不断扩大。对 TRIP 钢而言,残余奥氏体在塑性变形中的作用特别显著,主要为以渐进方式转变

为马氏体,这一方面强化了基体,提高了强度等级;另一方面获得额外的应变量,提高了均匀伸长率(相变诱发塑性),达到强度和塑性同步增长的目的。

与 DP 钢不同的是,TRIP 钢原始组织中的马氏体含量几乎可以忽略,因此其氢脆效应也需另作考虑。McCoy^[22]指出,由于奥氏体本身塑性好对氢脆不敏感,并且对氢原子有较高的溶解度和较低的扩散速率,在室温附近可滞留渗入钢铁材料内部的大量氢原子,使得 TRIP 钢在未受力状态下对氢脆几乎不敏感。而随着变形过程中应变诱发相变的开始,脆性马氏体相增多,TRIP 钢的抗氢脆性能显著降低,最终导致断裂的提早发生。

Ronevich^[23]等同样发现充氢 TRIP980 钢显示出较高的氢脆敏感性,在应力-应变曲线中表现为伸长率随充氢量的增加急剧下降。变形过程中发生的应变诱发马氏体相变,一方面会导致氢脆抑制相残余奥氏体大量减少,另一方面也会使对氢脆敏感性极高的马氏体相显著增多,此消彼长;再加上氢在马氏体中的溶解度只有奥氏体中的十分之一左右,但扩散系数却高出 3~4 个数量级,由此导致超出溶解极限的氢能够以极快的速度向马氏体中的晶体缺陷处迁移富集,进而引发局部区域裂纹的提前萌生、扩展并最终引起脆断的发生。因此,可以认为应变过程中的 TRIP 效应是引发 TRIP 钢高氢脆敏感性的主要原因。

Ronevich 等^[24]对比 TRIP 钢纵向截面形貌发现,所有试样中裂纹均穿过马氏体岛并沿垂直于拉伸轴的方向向铁素体扩展。分析认为:一方面这与 TRIP 钢中的碳含量有关,高的含碳量将导致残余奥氏体在应变过程中转变为氢脆敏感性更高的高碳、高强度马氏体相;另一方面 TRIP 效应导致溶解于原奥氏体中的氢被释放出来,在马氏体相中达到过饱和状态,同时氢在马氏体相中扩散系数比在铁素体相中低 2~3 个数量级,再加上马氏体相本身含有大量晶体缺陷,使得大量的氢不易从马氏体中逃脱^[25],应力作用下最终促进裂纹于这些富氢马氏体相中萌生并向铁素体内扩展。

鉴于奥氏体的稳定性是判别 TRIP 钢氢脆敏感

性的重要指标,因此有必要对氢与奥氏体稳定性的关系进行讨论。对奥氏体不锈钢的研究发现,充氢可降低 fcc 结构的层错能,利于 fcc(γ) \rightarrow hcp(ϵ)转变^[26]。但 Ryu^[27]以低铝(L-Al,铝质量分数为1.1%)和高铝(H-Al,铝质量分数为3.1%)两种 TRIP 钢(铝增加层错能,提高残余奥氏体稳定性)研究充氢对残余奥氏体稳定性的影响,发现无论是 L-Al 还是 H-Al 试样,其残余奥氏体含量均未受到充氢的影响,故认为铝含量不同的 TRIP 钢,充氢对奥氏体稳定性的影响不大。尽管充氢也能够诱发 ϵ 马氏体的形成,但所需充氢电流密度一般高至 $200 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$,试样内氢含量不低于 $300 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[28];而实际充氢试验中,不到 $10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的氢含量就足以引起 TRIP980 钢伸长率的剧烈下降;所以充氢导致 TRIP 钢力学性能显著恶化的因素中,氢致马氏体转变的影响几乎可以忽略,主要还是以在应力作用下,残余奥氏体发生 TRIP 效应引发的氢脆为主。

如前所述,材料中的氢脆主要由可逆陷阱中的可扩散氢所致,TRIP 钢中的氢陷阱不仅有奥氏体还包含各类晶体缺陷,如空位、位错、晶界、碳/氮化合物(夹杂)和相界等等,分别扮演不同的陷阱类型,且变形时由于各相组织的改变以及晶体缺陷密度的增加,导致氢的吸附、扩散和富集过程也更加复杂。

目前,热解吸谱(thermal desorption spectroscopy, TDS)是广泛用于检测材料中氢与不同类型陷阱相互作用的有效方法。Escobar^[25,29]利用 TDS 发现不含残余奥氏体或含残余奥氏体较少的高强钢,如铁素体贝氏体钢(FB)、高强度低合金钢 S550MC 及 DP 钢等充氢后在加热过程中,于低温阶段(低于 $100 \text{ }^\circ\text{C}$)即发生解吸现象,并在 TDS 曲线上形成低温解吸峰;而 TRIP 钢试样除在低温发生解吸现象外,当温度升到约 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 时出现另外一个解吸峰(高温解吸)。经计算,该高温解吸峰对应的激活能约为 $(90\pm 25) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,是低温解吸的三倍左右。上述试验表明 TRIP 钢中除了存在可逆的氢陷阱外(由低温解吸峰表征),残余奥氏体还充当着不可逆的氢陷阱(由高温解吸峰表征)。作为不可逆陷阱的残余奥氏体可以吸收并固定大量的氢原子,一旦在外力作用下发生马氏体相变,这些陷阱瞬间转化为可逆状态,使得氢对力学性能的负面作用突显。但同样注意到高温解吸峰峰值偏低(即残余奥氏体的析氢量少),针对该现象作者认为可能的原因是该 TRIP 钢中残余奥氏体体积分数较低,又或者与试验钢中

氢含量和残余奥氏体体积分数测定时存在误差有关。

为深入研究氢、残余奥氏体和应变之间的关系,Ryu^[27]分别对上述低铝和高铝试样先充氢后应变、先应变后充氢以及充氢后不应变的三种状态进行解吸测量。由其解吸曲线发现,无论是低铝还是高铝 TRIP 钢均有类似的解吸特征。先充氢后应变和先应变后充氢试样的低温解吸峰温均较无应变试样对应的峰温低,即被陷阱吸附的氢在更低的温度就从前两者中逃逸出来,也就是应变诱发残余奥氏体转变为马氏体改变了材料中的氢陷阱状态,导致 E_b 更低的陷阱密度增加,故使得 TDS 曲线上的解吸峰向低温区转移。同时观察到在 L-Al 试样中先充氢后应变较先应变后充氢试样的低温解吸峰要高且均高于无应变试样,说明残余奥氏体状态下的吸氢量比应变导致的吸氢量更大,并且在变形过程中原来存在于残余奥氏体中的氢向 E_b 更低的陷阱发生了转移;而 H-Al 试样中需要更大的应变,才能使两种状态下的低温解析峰峰高相当(残余奥氏体更加稳定,变形过程中氢的转移受抑制),同样说明了这一点。这间接证明 TRIP 效应使得 TRIP 钢中可扩散氢的比重加大,从而导致了材料力学性能的恶化。

至于钢中贝氏体对氢脆的影响,目前认为贝氏体组织中的碳化物粒子可充当氢陷阱,并能主导氢原子的扩散能力及吸附量,碳化物粒子越细小,吸氢量就越大^[30]。但 TRIP 钢中的贝氏体不同于一般钢中形成的上贝氏体和下贝氏体,主要为无碳化物贝氏体,其内部无碳化物析出^[31],故不存在上述碳化物的有害作用。

同时,从上面的分析知道其显著的氢脆特征主要源于应变过程中残余奥氏体发生的马氏体转变,因此可认为 TRIP 钢中的贝氏体对氢脆不敏感。

由上可知,对于 TRIP 钢,残余奥氏体在室温下的稳定性是影响材料氢脆特性的主要因素。一方面,希望材料在变形时发生 TRIP 效应以增强塑性;但另一方面,TRIP 效应对含氢材料的力学性能又构成潜在威胁,两者处于矛盾的状态。因此通过希望奥氏体稳定化以降低 TRIP 钢的氢脆敏感性是不现实的。Duprez^[18]观察发现 TRIP 钢充氢后立即进行拉伸试验,其伸长率显著降低,但经脱氢处理后再进行拉伸试验,大部分的塑性又得以恢复,表明 TRIP 钢的氢致塑性损失主要是由可扩散氢引起的。这些可扩散氢在低温烘烤过程中即可去除,这

或许是最现实的方法。此外,也可尝试通过合适的显微组织设计使得氢陷阱均匀分布以达到防止材料局部氢浓度偏高、降低早期断裂风险的目的。

3 孪生诱发塑性(TWIP)钢的氢脆

TWIP 钢是研究奥氏体与氢相互作用的最理想载体。所谓 TWIP 钢即孪生诱发塑性钢,在室温一般为完全的稳定奥氏体组织,具有中等的抗拉强度和非常优良的塑性(伸长率大于 80%),并在冲击时有令人瞩目的能量吸收能力(20 °C 时约为 $0.5 \text{ J} \cdot \text{mm}^{-3}$)^[32],为传统深冲钢的两倍以上,在受撞击等高应变过程中,可以保证汽车有非常高的安全性,是一种潜在的车身和底盘结构件用钢的新钢种,减重率大于 20%,极具市场前景,成为新一代延性高强钢的一个发展方向。

从 TWIP 钢的显微组织和变形机制可推知该类材料的氢脆敏感性较低,这也得到部分试验结果的支持,如 Mittal、Ronevich^[33-34] 等观察到预充氢 1~6 h 对试样的变形曲线和伸长率的影响非常有限。但是, Koyama 等^[35] 对 Fe-18Mn-0.6C 钢同时进行电解充氢与拉伸试验时发现,在 $3 \sim 10 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 范围内,随着电流密度的增加,充氢试样的伸长率和抗拉强度明显下降。他们认为造成这一差异的主要原因是氢在 TWIP 钢中的扩散速率非常低(室温下约 $1.29 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$),充氢仅导致氢富集在试样表面很浅(若干微米)的区域,不足以显著恶化试样整体的力学性能;而充氢与应变同时进行,则能借助可动位错对氢的迁移作用有效扩大材料中的氢影响区,并促进吸氢效率的提高,导致了充氢前后伸长率的显著变化。通常材料的应力-应变曲线形状反映不同的加工硬化能力,与材料的显微组织密切相关,马氏体转变、形变孪晶的产生以及动态应变时效均能导致加工硬化率的显著变化^[36]。而充氢对加工硬化率的影响非常有限,表明充氢并未造成 hcp(ϵ) 马氏体和形变孪晶的大量形成,且对位错滑移特征的影响也不大。因此, TWIP 钢内氢对伸长率的损伤必然存在其他因素。

氢在 TWIP 钢中的扩散特点决定了其拉伸断口的形貌特征。Koyama 等^[37] 发现充氢 TWIP 钢试样表层区域的断口主要呈脆性沿晶断裂,而在试样心部则为延性的韧窝断裂。他们在进一步的研究中发现氢致裂纹在应力作用下优先于晶界及孪晶界起裂^[38]。分析认为 TWIP 钢中晶界本身就是氢的可逆陷阱,利于氢的富集;其次,应变过程中形变孪

晶的形成及孪晶间的相互作用导致晶界及孪晶界处较大的应力集中,在应力梯度作用下导致氢向高应力区富集,应力与氢的共同作用最终促进了裂纹的萌生;另外,大量锰元素的存在易造成成分偏析及硫、磷元素在晶界偏聚,进一步弱化了界面强度。因此,应变过程中当一次孪晶的生长受到晶界的阻碍后,在孪晶尖端应力梯度的作用下裂纹沿晶界起裂和扩展(即沿晶断裂,这些晶界因富氢其强度有所降低);而次生孪晶的生长受到一次孪晶晶界的阻碍时则导致了裂纹沿孪晶界起裂和扩展(即穿晶断裂)^[37]。综合分析前面所说充氢并未导致加工硬化率改变以及 TWIP 钢中明显的沿晶断裂认为, Fe-Mn-C TWIP 钢的氢脆主要为氢富集引起晶界及孪晶界强度的降低和形变孪晶生长受阻引起的应力集中共同作用所致。

由于共格的 $\Sigma 3$ 孪晶界不存在错配位错及其它晶体缺陷,界面相当稳定,应该不利于氢的富集,更不会引起充氢导致的晶界强度降低。但文献^[39]却证实 Fe-Mn-C TWIP 钢形变孪晶界处确实存在高浓度的氢,并引起裂纹沿孪晶界起裂。针对这一情况, Koyama^[38] 等提出 TWIP 钢中氢促进裂纹沿孪晶界形核的四种机制。

第一种机制, TWIP 钢变形过程中随应变的增加,新生成孪晶的生长受到已有孪晶界的阻碍,由于孪晶间的相互作用导致在该生长孪晶尖端存有非常高的应力梯度^[40],为该局部区域氢原子的吸附提供了有利的能量条件。第二种机制,运动位错与孪晶界相遇时也能形成类似的局部应变场,例如 Mahajan^[41] 等证实当位错运动受到孪晶界阻碍时可借助位错的分解机制横切过孪晶界。位错穿过孪晶界的过程中,在外加应力作用下,层错逐渐扩展,其领先的肖克莱位错 γA 先到达孪晶界,由于孪晶界的阻碍,落后的另一个肖克莱位错 $D\gamma$ 追上 γA 并在孪晶界上再次合并为全位错 $DA(D\gamma + \gamma A \rightarrow DA)$;随后,为有效释放应变能,合并的全位错重新分解 $DA \rightarrow BD' + \delta C \rightarrow B\gamma' + \gamma'D' + \delta C$,其中 δC 为孪晶界上形成的去孪生不全位错^[42];形成去孪生位错 δC 的同时也在孪晶界上留下阶梯状特征,破坏了孪晶界的共格性,而阶梯处的局部应变场利于氢的吸附。第三种机制则与间隙碳原子位置有关;奥氏体钢中,碳原子一般处于八面体间隙中,而 Adler^[43] 等指出 fcc 孪生切变可能引起邻层密排原子面产生相对位移,导致原来存有碳原子的八面体间隙位置变为较

小的四面体间隙位置而引起点阵畸变程度加大,进而在孪晶界上形成局部弹性应变场,促进氢的俘获(该解释仅适用于低层错能的一些合金钢中,如TWIP钢)。第四种机制,存在于孪晶及其周围的大量晶体缺陷提高了氢的捕获效率,孪晶束内包含有大量的纳米孪晶和位错,由于位错本来就是氢的可逆陷阱,而纳米孪晶界也能通过上面提到的三种机制捕获氢,因此可扩散氢原子大量集聚在该区域是可能的。

正是由于以上因素的综合作用导致了TWIP钢中孪晶界或晶界处可以富集大量的氢,当其浓度达到临界值时,在低的应力作用下就引起了TWIP钢的沿晶断裂。

通常合金化是改善TWIP钢氢脆敏感性的有效手段之一,其中以铝的作用尤为突出。对比电解充氢的Fe-18Mn-0.6C-1.5Al^[39]和Fe-(15~22)Mn-0.6C^[44-45]钢发现,前者的力学性能几乎没有变化,而后者则有所下降,特别是在杯凸冲压试验中,后者表现出明显的延迟断裂特征。对TWIP钢试样内氢浓度的测量发现相同充氢电流密度下,含铝试样的氢浓度明显低得多,表明铝元素的添加有效抑制了氢的渗入。对相同充氢条件的试样断口进行形貌观察,发现两者心部均为韧窝状特征,不含铝试样表层呈沿晶断裂,而含铝试样则为完全不同的准解理断裂^[46];并且不含铝试样的脆性断裂区随着充氢电流密度的增大向内部显著延伸,含铝试样则明显要小得多。以上证明铝确实能够抑制氢的渗透,降低TWIP钢的氢脆敏感性。

从上面的分析可知,铝显著改善了TWIP钢抵抗氢致脆性断裂的能力。一方面,这是因为铝可以提高TWIP钢的层错能^[47-48],抑制形变孪晶的生成,有效减缓形变孪晶和晶界间的局部应力集中程度并降低氢陷阱密度,一定程度上抑制了因应力集中和氢富集共同作用导致的晶界弱化;另一方面,则由于试样表面形成的致密氧化铝保护层在充氢过程中能有效抑制氢的渗透^[49],从而降低材料中的可扩散氢含量,最终减缓了沿晶断裂倾向,提高了其抗氢脆性能。

总之,TWIP钢的氢脆敏感性主要源于变形过程中形变孪晶的形成;孪晶生成过程中彼此的交互作用在界面处形成局部应力集中和晶体缺陷,有利于氢的富集并弱化界面,从而增加了材料沿晶断裂的倾向。添加合金元素铝则可有效改善抗氢脆能力。

4 淬火-配分(Q&P)钢的氢脆

Q&P钢是一种经淬火-配分(Quenching-Partitioning)热处理工艺形成的、具有TRIP效应的马氏体钢,其显微组织由板条马氏体和条间分布的残余奥氏体组成,在性能上兼具有高强度和高塑性的优点^[50]。其抗拉强度可达1 000~1 400 MPa,伸长率仍可维持在15%左右,在汽车轻量化方面具有广阔的应用前景。

对这类新开发的钢种,氢脆方面的研究还未引起足够的重视,因而可检索到的文献数量寥寥无几。Lovicu^[51]可能是最先关注到Q&P钢氢脆现象的学者,他研究了碳含量为0.23%(质量分数)Q&P钢(残余奥氏体体积分数约15%)的氢脆特征,发现随着试样内氢浓度的升高,伸长率剧烈下降,当氢含量仅为0.2 mg·kg⁻¹时其伸长率下降达60%之多,对比DP1000^[52](0.91 mg·kg⁻¹, δ_u 下降40%)、TRIP980^[23](1.2 mg·kg⁻¹, δ_u 下降40%)以及Fe-18Mn-0.6C TWIP钢^[35](1.8 mg·kg⁻¹, δ_u 下降40%),显示出非常高的氢脆敏感性。

对该成分钢进行淬火-回火处理后形成Q-T(淬火-回火)试样(残余奥氏体含量低于1%),其与Q&P试样相比抗拉强度和伸长率几乎相同但均匀伸长率比Q&P试样低;但在相同的电解充氢条件下Q&P试样表现出非常显著的氢脆敏感性:在小于0.5 mg·kg⁻¹的范围内,随着氢含量的升高 δ_t 几乎呈直线下降。该文作者认为可能是由于残余奥氏体导致的TRIP效应所致,但这一推测并无试验结果的支持。

上述初步研究结果证实Q&P钢较Q-T钢的氢脆敏感性高,但具体的断裂机制尚未得到揭示,从而也难以提出有效防止该钢出现氢脆的方法。

5 结束语

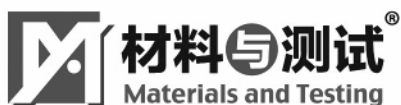
通过上述对DP钢、TRIP钢、TWIP钢、Q&P钢等几种先进高强度钢氢脆研究成果的总结,发现DP钢的氢脆敏感性主要由组织中高强度的马氏体相引起;TRIP钢的氢脆敏感性则与残余奥氏体在室温下的稳定性相关;TWIP钢的氢脆敏感性则源于变形过程中形变孪晶的形成;而Q&P钢的高氢脆敏感性同样可能与残余奥氏体的TRIP效应有关。氢能显著恶化高强度钢的力学性能并改变其断裂方式,随材料中氢浓度的提高,其伸长率和断面收

缩率大大降低,且断裂模式由延性韧窝断裂向脆性解理或沿晶断裂转变。因此,氢脆是 AHSS 推广应用过程中必须重点考虑的问题。深入研究化学成分、加工工艺、显微组织等方面与氢脆的关联,并通过相应措施缓解甚至消除氢在材料服役阶段的负面作用,避免出现无预警的脆断现象,将成为先进高强度钢应用开发的主要关注方向。

参考文献:

- [1] 徐祖耀. 自主创新发展超高强度钢[J]. 上海金属, 2009, 31(2): 1-6.
- [2] 徐祖耀. 我国应尽早发展高强度钢[C]//中国工程院化工、冶金与材料工程学部第六届学术会议论文集. 北京: 化学工业出版社, 2007: 403-406.
- [3] 马鸣图, 易红亮, 路洪洲, 等. 论汽车轻量化[J]. 中国工程科学, 2009, 11(9): 20-27.
- [4] 马鸣图, 易红亮. 高强度钢在汽车制造中的应用[J]. 热处理, 2011, 26(6): 9-20.
- [5] 张柯, 许为宗, 郭正洪, 等. 新型 QPT 和传统 QT 工艺对不同 C 含量马氏体钢组织和力学性能的影响[J]. 金属学报, 2011, 47(4): 489-496.
- [6] JOHNSON W H. On some remarkable changes produced in iron and steel by the action of hydrogen and acids [J]. Proceedings of the Royal Society of London, 1874, 23 (156/163): 168-179.
- [7] 褚武扬. 氢损伤和滞后断裂[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1988.
- [8] LOIDL M, KOLK O, VEITH S, *et al.* Characterization of hydrogen embrittlement in automotive advanced high strength steels[J]. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, 2011, 42(12): 1105-1110.
- [9] BLECK W, PHIU-ON K. Microalloying of cold-formable multi phase steel grades[J]. Materials Science Forum, 2005, 500/501: 97-114.
- [10] 马鸣图, 吴宝榕. 双相钢-物理和力学冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1988.
- [11] 田志强, 唐荻, 江海涛, 等. 汽车用双相钢的研究与生产现状[J]. 机械工程材料, 2009, 33(4): 1-5.
- [12] DAVIES R G. Hydrogen embrittlement of dual-phase steels [J]. Metallurgical Transactions: A, 1981, 12(9): 1667-1672.
- [13] 寿大云, 王天宰, 陈南平. 双相钢的氢脆特性和断裂特征[J]. 兵器材料科学与工程, 1987(5): 1-7.
- [14] FUCHIGAMI H, MINAMI H, NAGUMO M. Effect of grain size on the susceptibility of martensitic steel to hydrogen-related failure[J]. Philosophical Magazine Letters, 2006, 86(1): 21-29.
- [15] 惠卫军, 董瀚, 翁宇庆, 等. 超细晶粒高强度钢的延迟断裂行为[J]. 金属学报, 2004, 40(6): 561-568.
- [16] 孙曙明, 顾家琳, 陈南平. TEM 研究氢对双相组织的影响[J]. 金属科学与工艺, 1990, 9(2): 33-38.
- [17] HADZIPASIC A B, MALINA J, NIZNIK S. The influence of microstructure on hydrogen diffusion in dual phase steel [J]. Acta Metallurgica Slovaca, 2011, 17(2): 129-137.
- [18] DUPREZ L, VERBEKEN K, VERHAEGE M. Effect of hydrogen on the mechanical properties of multiphase high strength steels[C]//Proceedings international conference on effects of hydrogen on materials. [S. l.]: ASM International, 2009: 62-69.
- [19] WILDE B E, KIM C D, PHELPS E H. Some observations on the role of inclusions in the hydrogen included blister cracking of linepipe steels in sulfide environments [J]. Corrosion, 1980, 36(11): 625-632.
- [20] DOMIZZI G, ANTERI G, OVEJERO-GARCIA J. Influence of sulphur content and inclusion distribution on the hydrogen induced blister cracking in pressure vessel and pipeline steels [J]. Corrosion Science, 2001, 43(2): 325-339.
- [21] PÉREZ ESCOBAR D, MINAMBRES C, DUPREZ L, *et al.* Internal and surface damage of multiphase steels and pure iron after Electrochemical hydrogen charging[J]. Corrosion Science, 2011, 53(10): 3166-3176.
- [22] MCCOY R A, GERBERICH W W. Hydrogen embrittlement studies of a TRIP steel [J]. Metallurgical Transactions, 1973, 4(2): 539-547.
- [23] RONEVICH J A, SPEER J G, MATLOCK D K. Hydrogen embrittlement of commercially produced advanced high strength sheet steels [J]. SAE International Journal of Materials & Manufacturing, 2010, 3(1): 255-267.
- [24] RONEVICH J A, DE COOMAN B C, SPEER J G, *et al.* Hydrogen effects in prestrained transformation induced plasticity steel[J]. Metallurgical and Materials Transactions: A, 2012, 43(7): 2293-2301.
- [25] PEREZ ESCOBAR D, DEPOVER T, DUPREZ L. Combined thermal desorption spectroscopy, differential scanning calorimetry, scanning electron microscopy and X-ray diffraction study of hydrogen trapping in cold deformed TRIP steel[J]. Acta Materialia, 2012, 60(6): 2593-2605.
- [26] 李依依, 范存淦, 戎利建, 等. 抗氢脆奥氏体钢及抗氢铝[J]. 金属学报, 2010, 46(11): 1335-1346.
- [27] RYU J H, CHUN Y S, LEE C S, *et al.* Effect of deformation on hydrogen trapping and effusion in TRIP-assisted steel[J]. Acta Materialia, 2012, 60(10): 4085-4092.
- [28] RYU J H. Hydrogen embrittlement in TRIP and TWIP steels [D]. Korea: Pohang University of Science and Technology, 2012.
- [29] PEREZ ESCOBAR D, VERBEKEN K, DUPREZ L. Evaluation of hydrogen trapping in high strength steels by thermal desorption spectroscopy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2012, 551: 50-58.
- [30] TAU L, CHAN S L I, SHIN C S. Hydrogen enhanced fatigue crack propagation of bainitic and tempered martensitic steels[J]. Corrosion Science, 1996, 38(11): 2049-2060.
- [31] 王晓东, 王利, 戎咏华. TRIP 钢研究的现状与发展[J]. 热处

- 理,2009,23(6):8-19.
- [32] GRASSEL O, KRUGER L, FROMMEYER G, *et al.* High strength Fe-Mn-(Al, Si) TRIP/TWIP steels development-properties-application [J]. International Journal of Plasticity, 2000, 16(10):1391-1409.
- [33] MITTAL S C, PRASAD R C. Effect of hydrogen on fracture of austenitic Fe-Mn-C steel[J]. ISIJ International, 1994, 34(2):211-216.
- [34] RONEVICH J A, KIM S K, SPEER J G, *et al.* Hydrogen effects on cathodically charged twinning-induced plasticity steel[J]. Scripta Materialia, 2012, 66(12):956-959.
- [35] KOYAMA M, AKIYAMA E, TSUZAKI K. Effect of hydrogen content on the embrittlement in a Fe-Mn-C twinning-induced plasticity steel[J]. Corrosion Science, 2012, 59:277-281.
- [36] KOYAMA M, SAWAGUCHI T, LEE T, *et al.* Work hardening associated with ϵ -martensitic transformation, deformation twinning and dynamic strain aging in Fe-17Mn-0.6C and Fe-17Mn-0.8C TWIP steels[J]. Materials Science and Engineering: A, 2011, 528(24):7310-7316.
- [37] KOYAMA M, AKIYAMA E, TSUZAKI K, *et al.* Hydrogen-induced cracking at grain and twin boundaries in a Fe-Mn-C austenitic steel[J]. Scripta Materialia, 2012, 66(7):459-462.
- [38] KOYAMA M, AKIYAMA E, TSUZAKI K, *et al.* Hydrogen-assisted failure in a twinning-induced plasticity steel studied under in situ hydrogen charging by electron channeling contrast imaging[J]. Acta Materialia, 2013, 61(12):4607-4618.
- [39] SO K H, KIM J S, CHUN Y S, *et al.* Hydrogen delayed fracture properties and internal hydrogen behavior of a Fe-18Mn-1.5Al-0.6C TWIP Steel[J]. ISIJ International, 2009, 49(12):1952-1959.
- [40] MULLNER P, SOLENTHALER C, UGGOWITZER P J, *et al.* Brittle fracture in austenitic steel[J]. Acta Metallurgica et Materialia, 1994, 42(7):2211-2217.
- [41] MAHAJAN S, CHIN G Y. Twin-slip, twin-twin and slip-twin interactions in Co-8 wt. % Fe alloy single crystals[J]. Acta Metallurgica et Materialia, 1973, 21(2):173-179.
- [42] WANG Y B, SUI M L. Atomic-scale in situ observation of lattice dislocations passing through twin boundaries [J]. Applied Physics Letters, 2009, 94:021909(1-3).
- [43] ADLER P H, OLSON G B, OWEN W S. Strain hardening of hadfield manganese steel[J]. Metallurgical and Materials Transactions: A, 1986, 17(10):1725-1737.
- [44] DE COOMAN B C, CHIN K G, KIM J. High Mn TWIP steels for automotive applications[M]// CHIABERGE M. New Trends and Developments in Automotive System Engineering. [S.l.]:In Tech, 2011:101-128.
- [45] CHIN K G, KANG C Y, SHIN S Y, *et al.* Effect of Al addition on deformation and fracture mechanisms in two high manganese TWIP steels [J]. Materials Science and Engineering: A, 2011, 528(6):2922-2928.
- [46] KOYAMA M, AKIYAMA E. Hydrogen embrittlement in Al-added twinning-induced plasticity steels evaluated by tensile tests during hydrogen charging[J]. ISIJ International, 2012, 52(12):2283-2287.
- [47] DUMAY A, CHATEAU J P, ALLAIN S, *et al.* Influence of addition elements on the stacking-fault energy and mechanical properties of an austenitic Fe-Mn-C steel [J]. Materials Science and Engineering: A, 2008, 483:184-187.
- [48] KIM J, LEE S J, DE COOMAN B C. Effect of Al on the stacking fault energy of Fe-18Mn-0.6C twinning-induced plasticity[J]. Scripta Materialia, 2011, 65(4):363-366.
- [49] PARK I J, JEONG K H, JUNG J G. The mechanism of enhanced resistance to the hydrogen delayed fracture in Al-added Fe-18Mn-0.6C twinning-induced Plasticity steels[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(12):9925-9932.
- [50] SPEER J G, EDMONDS D V, RIZZO F C. Partitioning of carbon from supersaturated plates of ferrite, with application to steel Processing and fundamentals of the bainite transformation [J]. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2004, 8(3):219-237.
- [51] LOVICU G, BAGLIANI E P, DE SANCTIS M, *et al.* Hydrogen embrittlement of a medium carbon Q&P steel[J]. Metallurgical Italiana, 2013(6):3-10.
- [52] LOIDL M, KOLK O, VEITH S, *et al.* Characterization of hydrogen embrittlement in automotive advanced high strength steels[J]. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, 2011, 42(12):1105-1110.



<http://www.mat-test.com>

新版“材料与测试网”与您相见!

“材料与测试网”自从2006年上线运行以来就是上海材料研究所期刊杂志社的重要组成部分,长久以来一直作为论文投审稿、信息发布、企业品牌宣传等功能的窗口,是不可或缺的重要载体之一。

2015年经过全新升级改版的“材料与测试网”以信息化和期刊数字化发展为出发点,以资讯交流平台的形式,全面报道和展示包括新材料、无损检测、理化检测、防腐蚀等领域内的科技文献、新闻资讯、产品等内容。网站涵盖有行业资讯交流、期刊集群管理、论文数据库管理、网络期刊、在线展览、企业产品展示等功能。

运营理念

- 全新内容—精心策划的技术交流平台
- 全新资讯—实时了解行业动态
- 全新期刊—行业先进的期刊集群系统
- 全新合作—跨平台的合作模式