

高强抗氢脆钢的设计与工程化实践

Design and Engineering Practices of High-Strength Hydrogen Embrittlement-Resistant Steel

供稿|石荣建, 杜智煜, 庞晓露 / SHI Rongjian, DU Zhiyu, PANG Xiaolu

内
容
导
读

在碳达峰和碳中和的时代背景下, 新型钢铁材料的高强韧化及氢的安全利用迫切需要开发抗氢脆性能优异的高强钢。金属材料的强度、抗氢脆性能难以协同提升是一个交叉的科学和工程难题, 开发高强度、高抗氢脆性能的高强韧钢, 对氢能安全利用以及实现钢铁工业碳中和目标具有重要的理论指导和应用价值。

在不可再生资源日益短缺、能源危机以及碳达峰碳中和的新时代背景下^[1-3], 为确保机械、航天、电子等行业钢铁材料的安全性和可靠性, 健全风险防范化解机制, 坚持从源头上防范化解重大安全风险, 真正把问题解决在萌芽之时、成灾之前, 钢材的强度与抗氢脆性能需要达到更高标准。然而, 无论是在冶炼、轧制、热处理、焊接、电镀等生产制备过程中, 还是在储运、服役等工程应用环节中, 高强钢的氢脆问题始终是制约其发展应用的重要瓶颈^[4]。一般而言, 随着高强钢强度的提高, 氢脆敏感性也越大^[5-7], 并且高强钢的氢脆通常是沿晶、准解理等脆性断裂(图1), 这主要归因于氢脆的本质是氢富集降低原子键合力。同时, 脆性断裂也是工程构件中最危险的一种失效方式, 它是因氢进入金属后, 局部氢浓度达到饱和引起金属塑性下降, 导致

结构提前失效^[8], 突发的脆性断裂, 可能会引发灾难性的事故, 造成巨大人员伤亡和经济损失。

开发高强韧抗氢脆钢并提升其服役寿命是行业发展、产业升级的迫切需要, 是践行钢铁工业碳中和战略的重要途径^[9]。秉承“重基础、强应用、服务于国家重大需求”的科研理念, 在创新发展过程中需要从基础研究、关键技术、产品开发三个维度解决高强韧钢抗氢脆的重大难题。

抗氢脆钢的设计理念

氢脆是一种由材料、环境和应力相互作用而引发的脆化现象, 分为内部氢脆和外部氢脆^[10]。目前工程上采用的除氢手段仍然局限于原材料把控、钢液真空脱气及堆垛缓冷等工艺^[11], 这些方法仅能在一定程度上解决内部氢脆问题。然而, 高强钢在服

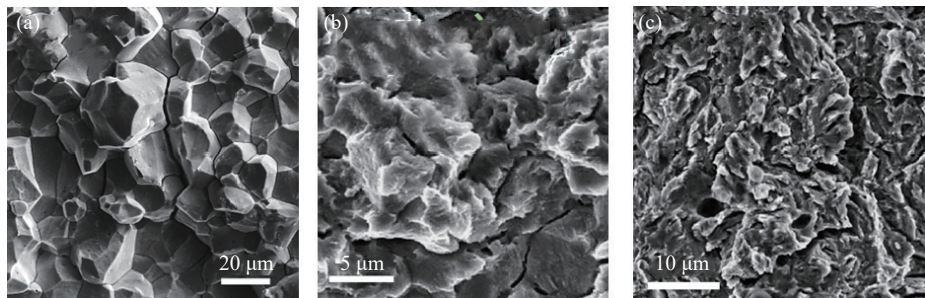


图1 氢脆敏感性指数 (I_{HE}) 和断裂模式随抗拉强度 (σ_s) 变化关系^[5-7]: (a) 沿晶断裂, $I_{HE}=100\%$, $\sigma_s \approx 2000$ MPa; (b) 沿晶-准解理断裂, $I_{HE}=79\%$, $\sigma_s \approx 1200$ MPa; (c) 准解理断裂, $I_{HE}=34\%$, $\sigma_s \approx 900$ MPa

役过程中受到氢的侵入引起的外部氢脆问题, 最终仍会带来严重危害。

目前高强抗氢脆钢的设计理念主要有: 降低环境中的氢、降低材料内部氢浓度、降低材料内部的应力(特别是应力集中区)、阻氢涂层的设计(如面心立方金属、氧化物防护涂层等)、抗氢脆晶界设计、弥散氢陷阱的设计。但由于氢会不可避免地进入到材料内部, 而进入材料中的氢通常会在晶界、夹杂物等缺陷处富集并最终导致氢脆。随机晶界是较深的氢陷阱, 氢在随机晶界的富集会降低晶界强度。因此, 为了阻止氢在晶界处富集, 除了间接的降低晶界氢浓度(如可通过晶内氢陷阱的设计)外, 还可以通过抗氢脆晶界的设计来减缓甚至避免氢脆导致的沿晶开裂。钟振前等^[12]研究了在恒应力和氢的作用下马氏体不锈钢的氢脆, 表明初期萌生氢致沿晶裂纹, 晶界开裂有选择性和倾向性, 高能量且重合度低的大角晶界易发生开裂, 而低能量且重合度高的低 Σ 重位点阵晶界能够抑制氢脆裂纹, Σ 为重位点阵密度。通过适当调整合金元素的偏聚可以实现晶界强度的增加, 抑制氢在晶界处的富集, 例如, Mo、Cr等元素是优异的晶界钝化元素, 其表面膜也能阻碍氢的进入; 而Si、Mn、S、P、As、Sn、Pb、Sb、Bi等元素是有害的。此外, 通过细化晶粒能够提升抗氢脆性能, 因为随着晶粒细化, 能够降低单位面积晶界上的氢浓度, 减少应变局部化。通过引入晶界工程的设计理念^[13], 结合诸如高通量第一性原理计算等方法, 在晶界工程的基础上加入抗氢脆的相关指导, 如增加高重合点阵晶界、细化晶粒、寻找能够增强晶界强度的合金元素等, 可以有效地抑制氢在晶界处的富集, 实现抗氢脆晶界的设计。

通过氢陷阱的表征^[14]、钢中组织观察与解析^[15], 系统地揭示高强钢中浅氢陷阱、深氢陷阱参数, 经过持续不断的研究, 发现“在**高强钢生产中尽量去除大颗粒第二相、降低氢含量**”的传统观念并不能更好提升材料抗氢脆性能, 使氢均匀弥散地分布在晶粒内才是最佳途径。基于此判断, 以“可控”思想代替“尽除”观念, 全面、系统、深入地研究纳米相半共格界面氢陷阱的物理本质, 并通过设计纳米析出相等深氢陷阱可有效地抑制**高强钢的氢脆**。

多措并举助抗氢钢开发

突破多元微量元素耦合合金设计、精准工艺控制、纳米相形成与构筑纳米相和铁基体半共格界面^[16-18]等关键技术, 通过微量元素设计、协同控制纳米颗粒数量与组织、性能等, 在**高强韧钢熔体、凝固和热处理过程中实现分温区形成大量弥散分布的纳米析出相^[19], 从基础研究、关键技术、产品开发三个维度解决**高强韧钢抗氢脆的重大难题**, 并成功开发出重大装备用**高强韧抗氢脆钢**(图2)。**

基础研究

在基础研究方面, 针对**高强韧钢中纳米相与氢的原子层次的交互作用机制**进行了深入的研究, 以揭示纳米相作为深氢陷阱的物理本质, 即半共格界面的失配位错, 这一研究不仅有助于从机理上解决**高强韧钢氢致开裂的科学难题**, 还为提升**高强韧钢的抗氢脆性能**提供理论依据和工程实践方法。

Shi等^[20]通过使用高分辨透射电子显微镜观察、密度泛函理论计算以及热脱附谱实验, 深入地对NbC纳米析出相在**高强钢中抗氢脆性的重要性**进行了研究, 实验结果表明, NbC与基体半共格界面处的失配位错核心是深氢陷阱的根源, 为进一步调

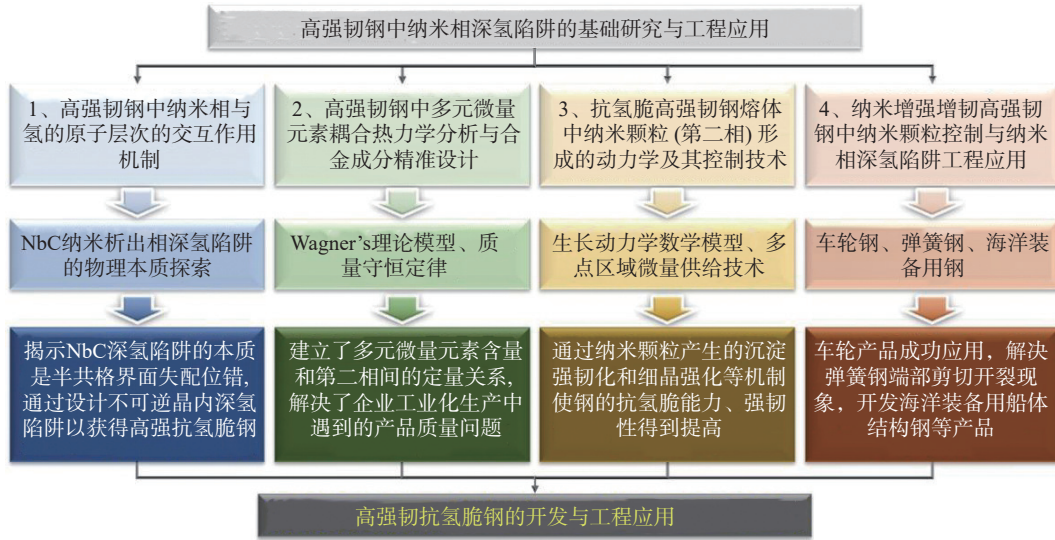


图2 主要方案路线图

控 NbC 以获得高强抗氢脆钢提供了理论基础 (图3)。这项研究突出了均匀分布的 NbC 纳米析出相在钢中抗氢脆性的重要性, 通过更深入的

了解析出相与氢的交互机制, 将能够更好地理解高强度钢在氢环境下的性能, 并为工程领域的高强抗氢脆钢应用提供有力支持。

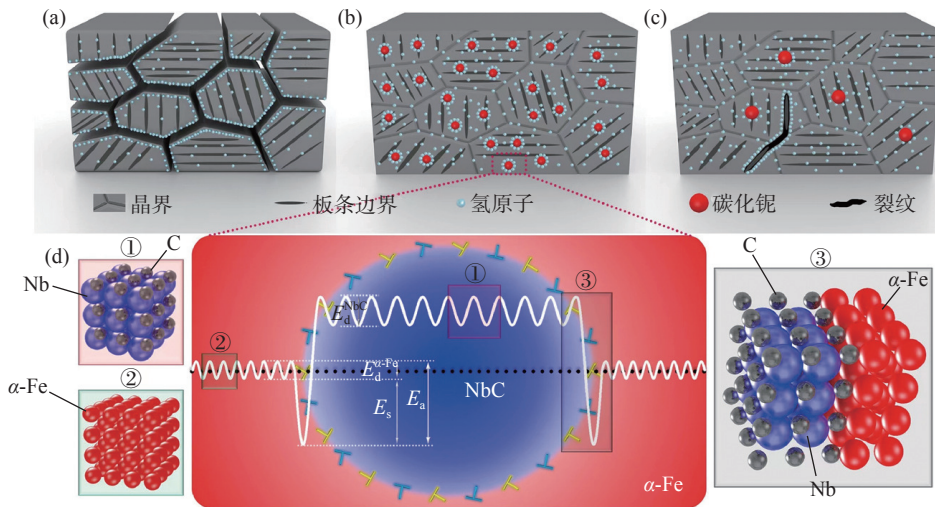


图3 高强度钢中氢脆性与深氢陷阱之间的相关性: (a) 未经回火处理的钢材, 不含 NbC 纳米析出物; (b) 经回火处理的钢材, 具有均匀分布的致密 NbC 纳米析出物; (c) 经回火处理的钢材, 含有一些变粗的 NbC 纳米析出物; (d) NbC/ α -Fe 半共格界面中深氢陷阱的示意图^[20]

Chen 等^[21] 采用冷冻转化三维原子探针显微术 (3DAP) 首次直接观察到 NbC 捕获氢, 对含 NbC 的实验钢 (Fe-0.23C-0.92Mn-0.24Si-0.049N, 质量比) 充气 (D) 后, 在椭球状 NbC 纳米颗粒的界面上观察到氢的富集 (图4)。

关键技术

在关键技术方面, 通过多元微量元素耦合设计

方法, 结合多点微量供给技术和稳定精准热处理技术, 找到了钢中纳米颗粒界面浓度、生长速度和生长时间对颗粒尺寸的影响规律, 并成功在工程上实现了大量弥散分布的深氢陷阱的制备, 使其成为可控的工程技术。这一策略通过巧妙的设计多元微量元素成分及含量, 构筑纳米相和铁基体半共格界面作为深氢陷阱, 进一步提升了高强韧钢的抗氢脆性

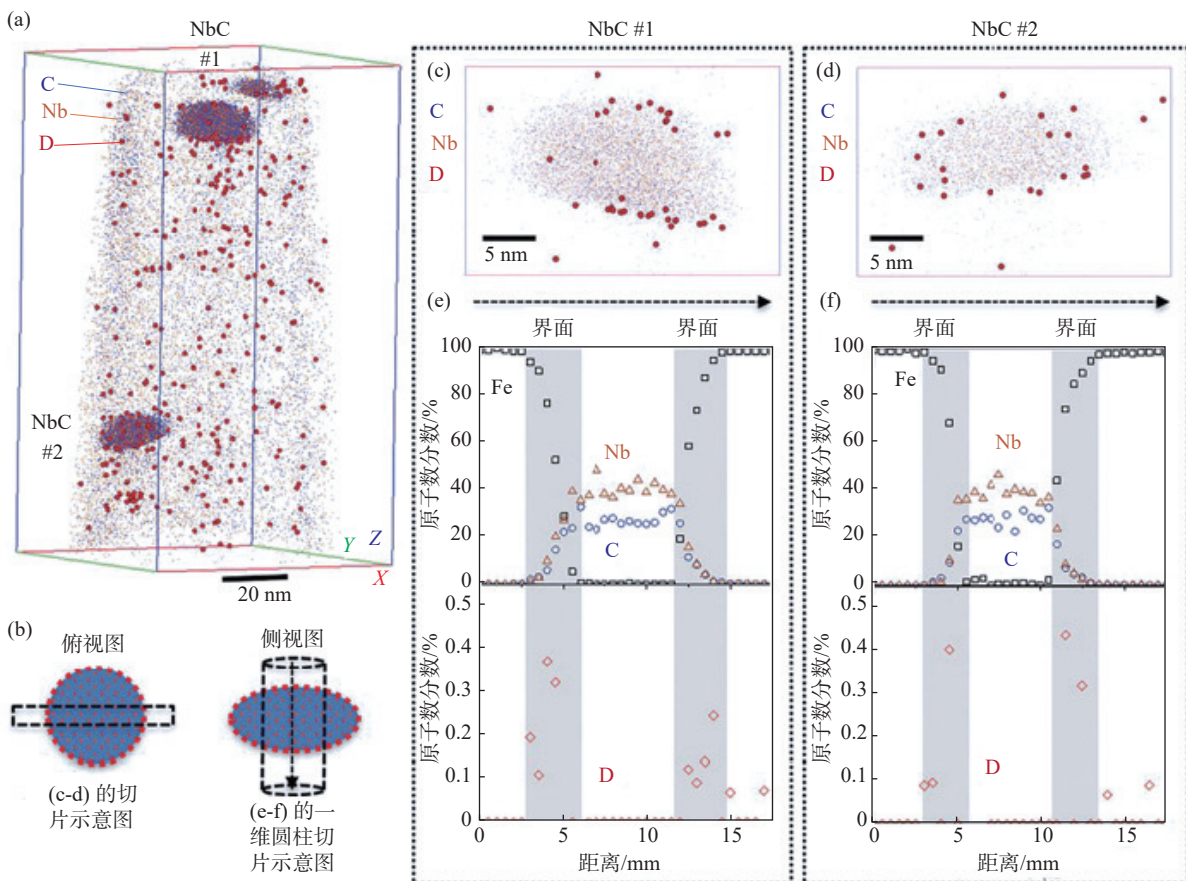


图4 对含有 NbC 的充气 (D) 铁素体样品的 3DAP 分析: (a) 完整的重建原子图, 显示了质荷比与 D、C 和 Nb 相匹配的原子; (b) 描述图 (c-f) 数据的示意图, (c-d) 通过顶部 (NbC#1) 和底部 (NbC#2) 沉淀物中心的沿 Y 轴 5 nm 厚切片, 显示碳、铌和氘原子; (e-f) 通过 NbC#1 和 NbC#2 中心的一维 Z 轴成分分布, 从一个直径为 7 nm 的区域提取, 每个条带宽度为 0.5 nm, 且无重叠^[21]

能, 使高强度钢在恶劣环境下表现出卓越的性能。同时深入研究了抗氢脆高强度钢熔体中纳米颗粒的形成动力学, 借助生长动力学数学模型和多点区域微量供给技术, 实现了钢材的强韧化和细晶强化, 从而显著提高其整体性能。

Lee 等^[22] 研究了 VC 纳米析出相的抗氢脆性能, 以 V 代替 Mo, 在 Fe-0.60C-2.00Si-0.20Mn-1.00Cr (质量比) 分别加入质量分数为 0、0.20%、0.50%、1.01% 的 V, 研究表明, VC 析出相在提高材料强度的同时可以有效抑制氢脆, 不同 V 含量的实验钢在强度基本相同、组织基本类似的情况下, 采用透射电子显微镜观察不同尺寸、数目的 VC 纳米析出相, 并且比较其不同的热脱附光谱 (TDS) 曲线, 计算得到不同的氢陷阱激活能。随着 V 含量的增加, VC 的尺寸不断增大, 数目也不断增多, 但当 V 质量分数达到 1.01% 时出现大尺寸的未溶 VC, 易导致氢脆。随着 V 含量上升, 捕获的氢含量

更高, 但 0.20% V 钢具有最优异的抗氢脆性能。在高强度弹簧钢 (成分见表 1) 中, Shi 等^[15] 通过使用 1.04% Cr 和 0.14% V 进行多微合金化, 在预充氢条件下, 表现出优异的抗氢脆性能和加工硬化能力 (图 5), 确定析出物为三重微观结构, 多重析出物可以作为有效的氢陷阱, 实现更强大的不可逆氢陷阱容量, 有助于设计高强度和抗氢脆的汽车用钢材。Zhao 等^[23] 最新研究表明 7 系铝合金内部多元纳米相可以有效地缓解氢脆, 但不同纳米相对氢的捕获能力不同 (图 6)。

表 1 高强度弹簧钢成分 (质量分数) %

编号	C	Si	Mn	Cr	V	Ti
1T	0.42	0.30	0.77	0.63	0.09	0.02
2T	0.38	0.30	0.77	1.04	0.14	0.02

产品研发

在产品开发方面, 工业化生产过程中, 通过控

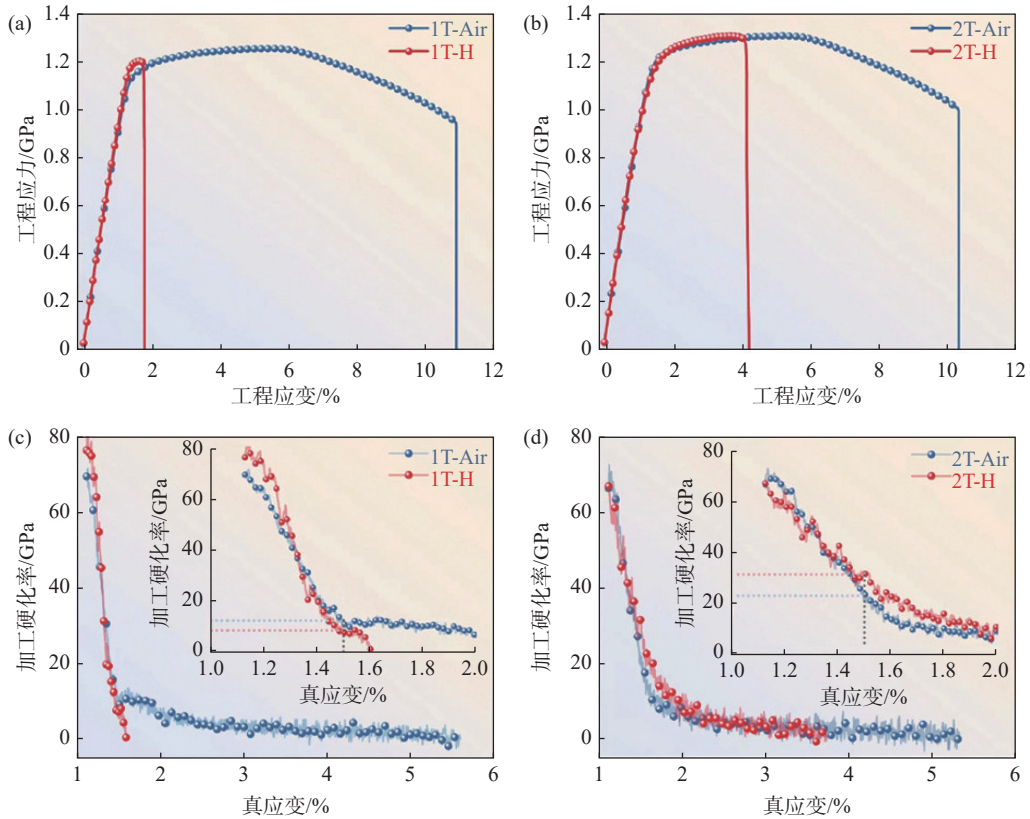


图5 1T(a)和2T(b)充氢和未充氢样品的工程应力-应变曲线,1T(c)和2T(d)充氢和未充氢样品加工硬化率-真应变曲线^[15]

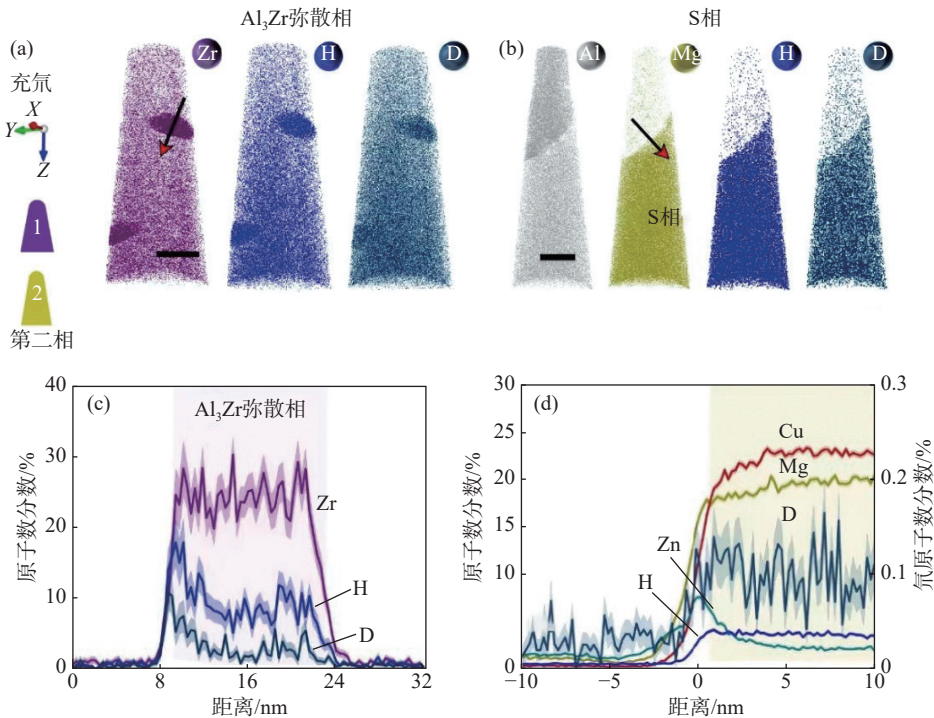


图6 充氢的Al-Zn-Mg-Cu样品在峰值时效条件下的第二相3DAP分析图^[23]。(a、c)为Al₃Zr弥散相;(b、d)为S相(原子图和成分剖面分别沿箭头呈现)

制多元微量合金的加入方式和钢液的对流强度, 实现装备用钢中大量弥散分布的深氢陷阱制造。通过构筑深氢陷阱, 实现了高强钢中氢的“可控”, 从而显著提升了其抗氢脆性能^[24]。依托上述理论技术, 开发出了重载火车车轮钢等系列高强韧抗氢钢, 氢脆敏感性降低 50% 以上, 且已在马钢等单位批量生产应用^[25]。研发的多种产品打破国外封锁, 使中国创造在国内外赢得了市场。重载车轮钢解决了高强度车轮钢白点问题, 实现了大批量出口(转出口)至北美、澳洲等重载货运高度发达地区, 实现规模化生产和应用。崔月瑶^[26]通过在单相奥氏体合金中添加 Sc、Zr 元素以及优化热处理工艺, 来探讨适用于纯氢长输氢管线钢材料, 为长距离输运提供了技术支撑, 有望推动氢能源的更广泛应用。路洪洲等^[27]提出了一系列方案, 旨在实现低碳排放汽车钢材和铝合金零件的生产与应用, 包括抗氢脆热成形钢和冷成形钢的实现路径, 为未来可持续发展提供了有益的支持。

结束语

随着科技的迅速发展和对“碳中和”绿色目标的紧迫需求, 诸多领域, 如航空航天、海洋工程、远海资源开发和汽车轻量化, 对金属材料(尤其是钢铁材料)的高强度和韧性需求日益增加。高强高韧已成为未来金属材料发展的主要趋势, 科学界和工程界正积极努力实现这一目标。然而, 金属材料的开发和应用必须满足各种不同需求, 如在实际使用环境中需要克服的氢脆问题, 就是金属材料设计中必须考虑的重要一环。抗氢脆材料设计是一个综合性的工程, 需要从多个角度进行理解和设计。必须充分考虑不同性能要求之间的矛盾, 并遵循抗氢脆的科学原则, 以最终实现综合性能的提升和优化, 为未来的材料科学和工程领域开辟新的可能性。

参考文献

- [1] 毛新平. 话说钢铁. 金属世界, 2023(3): 2
- [2] 上官方钦, 刘正东, 殷瑞钰. 钢铁行业“碳达峰”“碳中和”实施路径研究. 中国冶金, 2021, 31(9): 15
- [3] 褚武扬, 乔利杰, 李金许, 等. 氢脆和应力腐蚀: 基础部分. 北京: 科学出版社, 2013
- [4] 褚武扬. 氢损伤和滞后断裂. 北京: 冶金工业出版社, 1988
- [5] Guedes D, Malheiros C L, Oudriss A, et al. The role of plasticity and hydrogen flux in the fracture of a tempered martensitic steel: A new design of mechanical test until fracture to separate the influence of mobile from deeply trapped hydrogen. *Acta Mater*, 2020, 186: 133
- [6] Venezuela J, Blanch J, Zulkiply A, et al. Further study of the hydrogen embrittlement of martensitic advanced high-strength steel in simulated auto service conditions. *Corros Sci*, 2018, 135: 120
- [7] Wang G, Yan Y, Li J X, et al. Microstructure effect on hydrogen-induced cracking in TM210 maraging steel. *Mat Sci Eng A*, 2013, 586: 142
- [8] 陈伟健. 超高强度热成形钢组织性能调控及氢致延迟开裂行为[学位论文]. 北京科技大学, 2023
- [9] Zhang S Q, Wan J F, Zhao Q Y, et al. Dual role of nanosized NbC precipitates in hydrogen embrittlement susceptibility of lath martensitic steel. *Corros Sci*, 2020, 164: Art No. 108345
- [10] Hwang H K, Kim S J. Investigation on indentation, scratch, friction characteristics with hydrogen embrittlement of plasma ion nitrided Al alloy for hydrogen valve of fuel cell electric vehicle. *Jpn J Appl Phys*, 2023, 62: Art No. SN1008
- [11] 贾征. 几种镁合金与铝合金熔体的除氢工艺研究[学位论文]. 东北大学, 2013
- [12] 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. *材料热处理学报*, 2015, 36(2): 77
- [13] 付豪. TWIP钢的界面特征对氢致开裂行为的影响[学位论文]. 北京科技大学, 2021
- [14] Tu Y Q, Liu S Y, Shi R J, et al. Effects of the cementite morphology on the hydrogen trapping behavior in the pipeline steel. *Anti-Corros Method M*, 2023, 70(4): 141
- [15] Shi R J, Wang Y L, Lu S P, et al. Enhancing the hydrogen embrittlement resistance with cementite/VC multiple precipitates in high-strength steel. *Mat Sci Eng A*, 2023, 874: Art No. 145084
- [16] Lin C, Ma Z X, Shi R J, et al. Comprehensive effect of hydrostatic compressive stress in retained austenite on mechanical properties and hydrogen embrittlement of martensitic steels. *Int J Hydrogen Energ*, 2020, 45(41): 22102
- [17] Ali S. Hydrogen embrittlement and hydrogen trapping behaviour in advanced high strength steels. *Mater Sci Forum*, 2021, 1016: 1344
- [18] Tan L H, Li D D, Yan L C, et al. A novel heat treatment for improving the hydrogen embrittlement resistance of a precipitation-hardened martensitic stainless steel. *Corros Sci*, 2022, 206: Art No. 110530
- [19] Yan Q, Yan L C, Pang X L, et al. Hydrogen trapping and hydrogen embrittlement in 15-5PH stainless steel. *Corros Sci*, 2022, 205: Art No. 110416
- [20] Shi R J, Ma Y, Wang Z D, et al. Atomic-scale investigation of deep hydrogen trapping in NbC/ α -Fe semi-coherent interfaces. *Acta Mater*, 2020, 200: 686
- [21] Chen Y S, Lu H Z, Liang J T, et al. Observation of hydrogen trapping

- at dislocations, grain boundaries, and precipitates. *Science*, 2020, 367(6474): 171
- [22] Lee J, Lee T, Kwon J Y, et al. Effects of vanadium carbides on hydrogen embrittlement of tempered martensitic steel. *Met Mater Int*, 2016, 22(3): 364
- [23] Zhao H, Poulami C, Dirk P, et al. Hydrogen trapping and embrittlement in high-strength Al alloys. *Nature*, 2022, 602(7897): 437
- [24] Zdenek K, Michaela R, Ondrej E, et al. High susceptibility of 3D-printed Ti-6Al-4V alloy to hydrogen trapping and embrittlement. *Mater Lett*, 2021, 301: Art No. 130334
- [25] 庞晓露, 王艳林, 赵海, 等. 高强韧钢中纳米相深氢陷阱的基础研究与工程应用. *中国冶金*, 2023, 33(6): 144
- [26] 崔月瑶. 纯氢长输氢管线钢材料与抗氢脆技术的研究. *冶金与材料*, 2023, 43(1): 50
- [27] 路洪洲, 马鸣图, 郭爱民. 汽车EVI技术进展. *汽车工艺与材料*, 2022(8): 1

作者简介: 石荣建 (1993—), 男, 山东省济南市人, 北京科技大学材料科学与工程学院副教授, 主要研究方向: 氢脆与腐蚀防护。通信地址: 北京市海淀区学院路30号北京科技大学材料科学与工程学院; E-mail: rongjianshi@ustb.edu.cn。

杜智煜 (1999—), 女, 北京科技大学材料科学与工程学院研究生, 主要研究方向: 氢脆与腐蚀防护。通信地址: 北京市海淀区学院路30号北京科技大学材料科学与工程学院; E-mail: m202210286@xs.ustb.edu.cn。

庞晓露 (1981—), 男, 安徽省阜阳市人, 北京科技大学材料科学与工程学院教授, 主要研究方向: 氢脆与腐蚀防护、表面与界面。通信地址: 北京市海淀区学院路30号北京科技大学材料科学与工程学院; E-mail: pangxl@mater.ustb.edu.cn。