

钒钼微合金化 32MnB5 热成形钢 的抗氢脆性能研究

李媛媛, 张松奇, 王德俊

(河南理工大学鹤壁工程技术学院, 河南 鹤壁 458030)

摘要:在实验室条件下通过传统 32MnB5 热成形钢基础上添加不同含量的 V 和 Mo, 利用慢应变速率拉伸试验来评价材料的氢脆敏感性, 并结合氢渗透试验对微合金化热成形钢的抗氢脆性能变化机理进行了探讨。试验结果表明: 添加 V 和 Mo 合金元素均有利于提高材料的抗氢脆性能, 材料充氢后的塑性损失均出现降低。其中 V 与 Mo 复合添加相对于单一添加 V 样品, 其原奥氏体晶粒尺寸及纳米级析出相尺寸更为细小, 可以有效捕获氢原子, 阻碍了氢原子的扩散, 因此表现出最佳的抗氢脆性能, 氢扩散系数降至 $7.3 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, 可扩散氢浓度减少至 $4 \text{ } 100 \text{ mol}/\text{m}^3$ 。

关键词:热成形钢; 32MnB5; 微合金化; 钒; 钼; 氢脆性能

中图分类号: TF76, TG142.14

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2023)01-0181-07

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2023.01.028

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Study on hydrogen embrittlement resistance of vanadium molybdenum microalloyed 32MnB5 hot formed steel

Li Yuanyuan, Zhang Songqi, Wang Dejun

(Hebi College of Engineering and Technology, Henan University of Technology, Hebi 458030, Henan, China)

Abstract: Different contents of vanadium and molybdenum were added into the traditional 32MnB5 hot formed steel under laboratory conditions, the hydrogen embrittlement sensitivity of the microalloyed material was evaluated by slow strain rate tensile test, and the change mechanism of hydrogen embrittlement resistance of microalloyed hot formed steel was discussed combined with results from hydrogen penetration test. It is found out that addition of V and Mo alloy elements is conducive to improve the hydrogen embrittlement resistance of the material, and the plastic loss of the material after hydrogen charging is reduced. Compared with the V-added only sample, the original austenite grain size and nano precipitate size of V-Mo combined addition are smaller, which can effectively capture hydrogen atoms and hinder the diffusion of hydrogen atoms. Therefore, the V-Mo steel shows the best resistance to hydrogen embrittlement, and the hydrogen diffusion coefficient is reduced to $7.3 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, the diffusible hydrogen concentration is reduced to $4 \text{ } 100 \text{ mol}/\text{m}^3$.

Key words: hot formed steel, 32MnB5, microalloying, vanadium, molybdenum, hydrogen embrittlement

收稿日期: 2022-03-12

基金项目: 河南省科技攻关项目(212102310488)。

作者简介: 李媛媛, 1988 年出生, 女, 汉族, 河南安阳人, 硕士, 讲师, 主要研究方向: 高强度车辆工程材料研发, E-mail: tjpu_lizi2010@163.com。

0 引言

轻量化是汽车节能减排的重要途径,在实现汽车轻量化的同时,为了提高汽车的被动安全性,越来越多的安全件被使用,例如车门内防撞梁杆、前后保险杠、车顶横梁、纵梁和侧边梁柱等^[1]。在相同的结构强度下,使用热成形钢可大幅度减轻零件的重量,同时碰撞过程中材料变形小,可以更好地保障安全。另外,与冷成形相比,热成形的成形载荷小、成形精度高,可以有效避免高强冷成形钢存在的回弹问题。截止2021年,全球已有热冲压成形生产线600余条,热成形零件的年消耗量近700万t^[2-3]。

随着钢材强度提高,钢的滞后开裂问题也随之出现,成为制约超高强钢应用与发展的瓶颈问题。延迟开裂是指材料在静止应力的作用下,经过一定服役时间后突然发生脆性破坏的一种现象,它是材料-环境-应力之间相互作用的结果^[4]。大量研究已经证实,钢的延迟开裂是由材料和材料服役环境中的氢造成的,是氢致材质劣化的一种形态,尤其对强度大于1000 MPa的超高强钢,其氢致延迟开裂敏感性更为显著^[3]。延迟开裂常常在材料所承受的外加应力水平显著低于其屈服强度时突然发生,具有不可预知性,会导致较严重的破坏和后果,超高强钢的延迟开裂已经成为汽车轻量化必须解决的问题^[5]。

氢进入到钢中后诱发氢致裂纹的本质在于氢原子在钢中的不均匀分布,因此,如何改善和减轻氢原子的局部聚集是提升材料抗氢致延迟开裂敏感性的主要途径和思路^[3]。有学者指出材料中均匀分布的不可逆氢陷阱对于提高材料的抗氢脆性能是有益的,可增大钢中不可逆氢陷阱内氢含量占比^[6],避免氢在材料内部的聚集而产生裂纹,为改善材料抗氢致延迟开裂性能提供了一种可行的思路。有人对比了钢中三种不同类型的析出物对氢的捕获效率,其大小次序为NbC>TiC>>VC,同时指出钢中共格或半共格的TiC析出相能强烈吸附基体界面的氢原子^[7]。微合金化也是改善材料抗氢致延迟开裂的方法之一,但是V、Mo的协同效应以及由于(V、Mo)合金化而导致的相关组织演变规律尚未被阐明。

笔者在实验室条件下,通过在32MnB5钢中添加V、Mo合金元素,利用扫描电子显微镜等手段,结合慢应变速率拉伸及氢渗透试验,对微合金化热成形钢的微观组织演变、断裂机理和氢的扩散率与溶解度进行了探讨,以期为高强抗氢脆热成形钢的开发提供理论基础。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

采用真空感应法在实验室制备了三种热成形钢,其主要化学成分见表1,分别为原始32MnB5钢、仅添加了0.05%V以及添加了0.1%Mo+0.05%V,分别标记为1[#]、2[#]和3[#]试样。首先将铸坯热轧成3 mm薄板,热轧温度为1000℃,轧后在加热炉中500℃保温1 h后风冷至室温,然后通过冷轧得到1.5 mm薄板,薄板经900℃保温6 min后直接冷却至室温。

表1 热成形钢的主要化学成分
Table 1 Chemical compositions of the three hot-stamping steels used in this study %

	C	Si	Al	Mn	Cr	Ti	Mo	V
1 [#]	0.32	0.25	0.04	1.2	0.12	0.03		
2 [#]	0.32	0.25	0.04	1.2	0.12	0.03		0.05
3 [#]	0.32	0.25	0.04	1.2	0.12	0.03	0.1	0.05

1.2 组织表征

利用光学显微镜(Leica DM share)对试样的横截面组织进行观察,腐蚀剂配比为2 mL氢氟酸+2 mL硝酸+96 mL蒸馏水,并结合IPP图像分析软件对试样原奥氏体晶粒尺寸进行统计。试样经打磨抛光后用4%硝酸酒精进行腐蚀,利用扫描电子显微镜(SEM, JSM-7100F)对试样微观组织及断口形貌进行观察。利用透射电子显微镜(TEM, JEOL-2100)对钢中析出相进行分析,TEM样品用碳萃取法制备,结合EDS能谱分析对析出相的成分进行表征。

1.3 氢脆敏感性表征

利用电化学充氢方法对拉伸试样的标距部分进行充氢,充氢过程中铂片作为阳极,试样作为阴极,充氢溶液为0.1 mol/L NaOH溶液,充氢电流密度分别为0.5、3 mA/cm²,充氢时间均为10 h,且充氢过程中持续向溶液中通N₂。充氢后试样迅速在拉伸机上进行拉伸试验,并在空气介质中拉伸样作为未充氢的对比试样,应变速率均为0.1 mm/s。每组试样选取3个,结果取平均值。

在充氢拉伸时,氢原子进入材料后会导致其塑性下降,材料的氢脆敏感性指数 I_{HE} 可利用充氢前后塑性指标的下降幅度计算得到^[8]:

$$I_{HE} = (\delta_0 - \delta_H) / \delta_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中, δ_0 为未充氢条件下试样的断后延伸率,%; δ_H

为充氢条件下试样的断后延伸率, %。

1.4 氢渗透试验

利用双电解池装置对试样进行氢渗透试验, 测试面积为 1 cm^2 。阳极室中加入 0.1 mol/L NaOH 溶液, 通过施加恒定电位 0.25 V 对氢原子进行检测。在阴极充氢室中加入 0.1 mol/L NaOH 溶液进行电化学渗氢试验, 充氢电流密度为 0.5 mA/cm^2 。待氢渗透曲线达到稳定平台后断开电源并结束试验, 所用溶液均提前除氧, 且在试验过程中持续通 N_2 。

钢中的氢扩散系数 D_{eff} 及可扩散氢浓度 C_{0R} 可表示为^[9]:

$$D_{\text{eff}} = L^2 / 6t_{0.63} \quad (2)$$

$$C_{0R} = (I_{\infty}L) / (F \cdot A \cdot D_{\text{eff}}) \quad (3)$$

式中, I_{∞} 为氢渗透稳态电流, μA ; L 为试样厚度, cm ; F 为法拉第常数, 96500 C/mol ; A 为充氢面积, cm^2 ; $t_{0.63}$ 为渗透电流 $0.63I_{\infty}$ 时对应的时间, s 。

2 试验结果与讨论

2.1 显微组织

图 1 为三种试样在扫描电镜下的组织形貌, 可

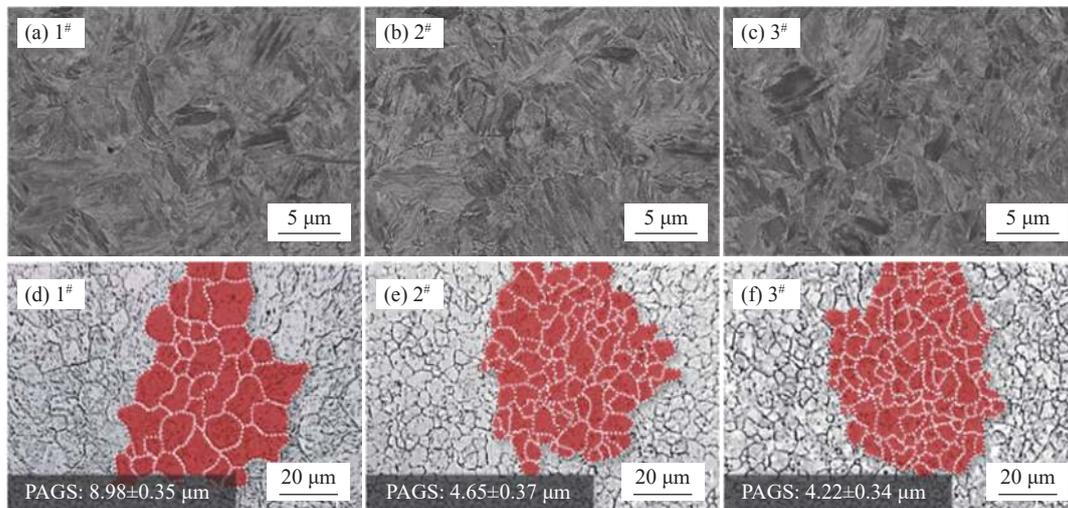


图 1 各试样的显微组织观察及定量统计

Fig. 1 Observation and quantitative statistics of microstructure in each sample

2.2 氢脆敏感性

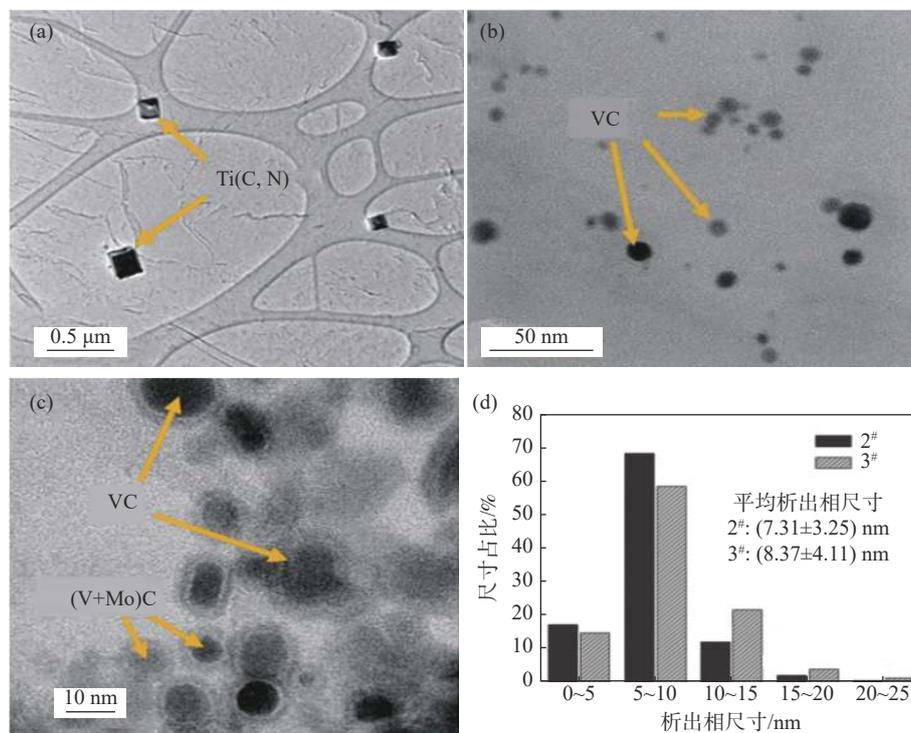
图 3 为三种试样在不同充氢条件下的应力-应变曲线, 可以发现三种试样在未充氢条件下表现出相似的拉伸力学性能: 抗拉强度 $1920 \sim 1950 \text{ MPa}$, 延伸率 $8\% \sim 9\%$; 充氢后试样的塑性明显恶化, 并且随着充氢电流的增加, 塑性损失程度增加。当充氢电流密度为 0.5 mA/cm^2 时, 试样发生断裂时对应的应变值分别为 4% ($1^{\#}$)、 5.7% ($2^{\#}$)、 7.9% ($3^{\#}$)。随着

以看出, 试样的显微组织均以板条状马氏体为主, 无显著差异。对各试样的原奥氏体晶粒尺寸进行统计, $1^{\#}$ 未添加微合金元素的原奥氏体平均晶粒尺寸为 $9 \mu\text{m}$, 添加了微合金元素 V 后的 $2^{\#}$ 试样原奥氏体晶粒尺寸明显细化, 晶粒尺寸约为 $4.65 \mu\text{m}$, 晶粒尺寸缩小一半; 而 V 和 Mo 复合添加后, $3^{\#}$ 试样的晶粒尺寸得到进一步细化, 仅约 $4.22 \mu\text{m}$ 。

图 2 为三种试样的 TEM 亮场像, 在未添加微合金元素的 $1^{\#}$ 试样中, 仅发现立方形 Ti(C, N) 析出, 其尺寸较大, 约为 $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 。添加 V 元素后, $2^{\#}$ 钢基体中除了 Ti(C, N) 析出相以外, 还发现了许多细小的球形颗粒, 经 EDS 确定成分为钒的碳化物 (VC), 其平均尺寸为 $5 \sim 25 \text{ nm}$ 。而复合添加的 V+Mo 合金元素的 $3^{\#}$ 试样中 VC 析出相尺寸进一步细小, 其平均尺寸为 $3 \sim 15 \text{ nm}$, 除此之外, 还存在一些复合 (V+Mo) 碳化物, 根据 V 与 Mo 元素成分衬度的不同, 可以看出 Mo 元素以 VC 为核心, 在其外围形成一圈 Mo 的碳化物。对添加了微合金元素的两种试验钢中的纳米级细小析出的平均尺寸进行统计, 分别为 7.31 nm ($2^{\#}$ 样) 和 8.37 nm ($3^{\#}$ 样)。

充氢电流密度的增加 (3 mA/cm^2), 试样发生断裂时对应的应变值降低, 分别为 1.7% ($1^{\#}$)、 3.7% ($2^{\#}$)、 5.2% ($3^{\#}$)。对不同充氢条件下的试样, 可用断后延伸率的塑性损失量来表征试样的氢脆敏感性, 如图 3(d) 所示, 在相同的充氢条件下, 微合金元素添加后试样的氢脆敏感性降低, 抗氢脆能力增加。当充氢电流密度为 0.5 mA/cm^2 时, 其氢脆敏感性指数 (塑性损失量) 分别为 51% ($1^{\#}$)、 28% ($2^{\#}$)、 11% ($3^{\#}$);

随着充氢电流密度的增加(3 mA/cm²), 试样的氢脆敏感性指数增加, 分别为 80%(1[#])、53%(2[#])、39%(3[#])。



(a)1[#]; (b)2[#]; (c)3[#]; (d)占比

图2 各试样的析出相微观形貌及尺寸占比

Fig. 2 Microstructure and size proportion of precipitates in each sample

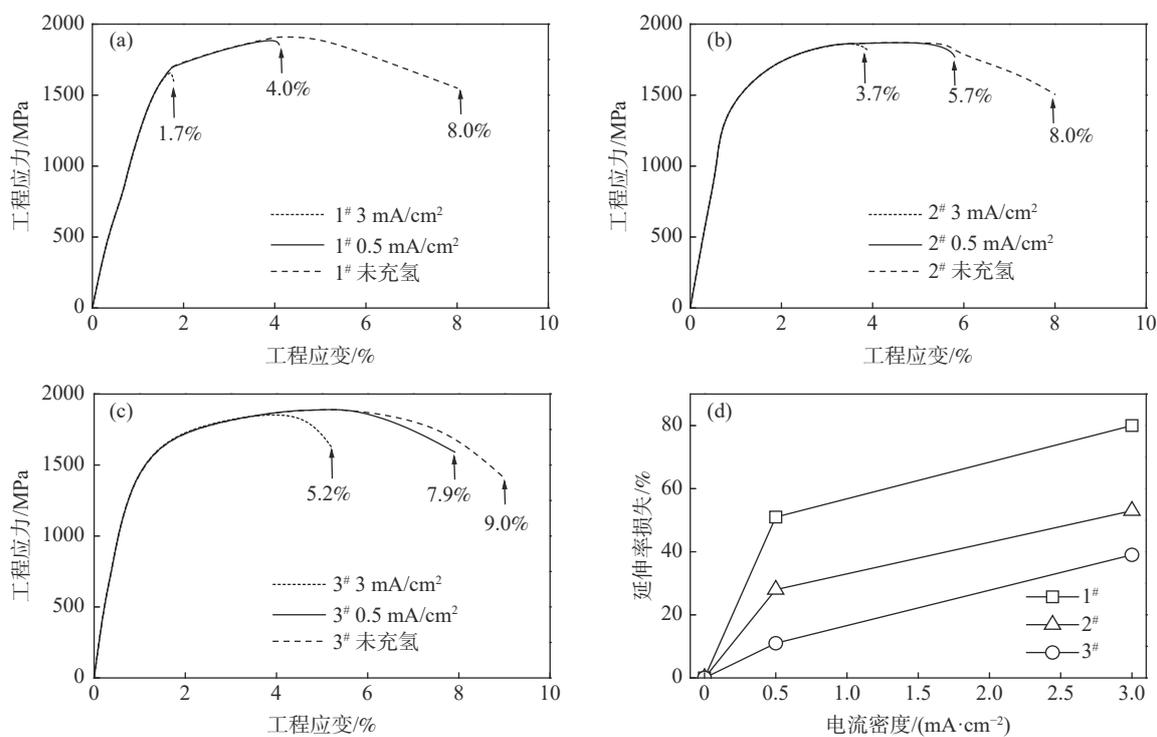


图3 各试样在不同充氢条件下的应力-应变曲线(a)、(b)、(c)及延伸率损失量(d)

Fig. 3 Stress-strain curves and elongation loss of each sample under different hydrogen charging conditions

2.3 断口形貌观察

图 4 为 1[#]试样在充氢条件下(充氢电流密度为 3 mA/cm^2)的拉伸断口形貌,发现整体断裂表面可根据颜色差别分为心部和边部区域,其中心部呈深灰色,而边部呈浅灰色(见图 4(a))。将两区域进行放大可发现其微观特征显著不同:心部深灰色区域主要由沿晶断裂面组成,见图 4(b);而边部浅灰色区域主要由韧窝和一些准解理面,见图 4(c)。

图 5 为添加了 V 元素 2[#]试样的断口形貌,其宏观断口仍呈现中心深灰和边部浅灰两个区域,但中心深灰色区域所占比例相对于 1[#]试样明显减少。对

两个不同区域进行局部放大,深灰色心部区域表现出解理与沿晶的混合断裂形貌,见图 5(b),而浅灰色边部区域则表现出明显的韧窝型断裂形貌,见图 5(c)。相对于 1[#]样品的浅灰色区域的解理+韧窝型的混合断裂形貌来说,2[#]样充氢后塑性损失降低。

而对于添加了 V 与 Mo 的 3[#]试样来说,中心深灰色区域面积进一步减少,见图 6(a),且其断裂模式也由 2[#]试样解理+沿晶的混合断裂向明显的韧窝型断裂转变。心部和边部区域均呈现出完全的韧窝型断裂,且韧窝尺寸相当,更为细小,见图 6(b)和图 6(c)。

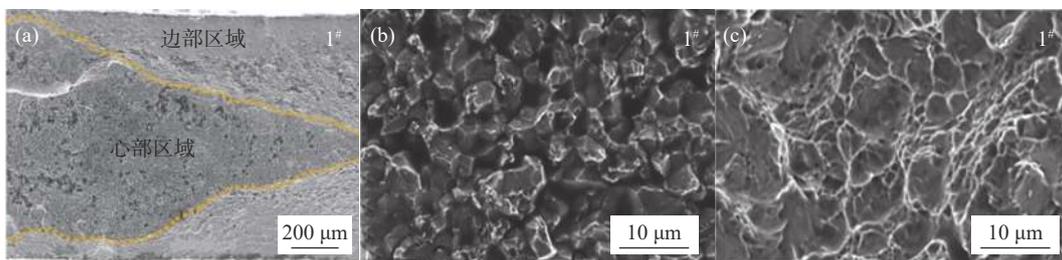


图 4 1[#]试样在 3 mA/cm^2 电流密度下的拉伸断口形貌

Fig. 4 Tensile fracture morphology of 1[#] sample under 3 mA/cm^2 current density hydrogen charging condition

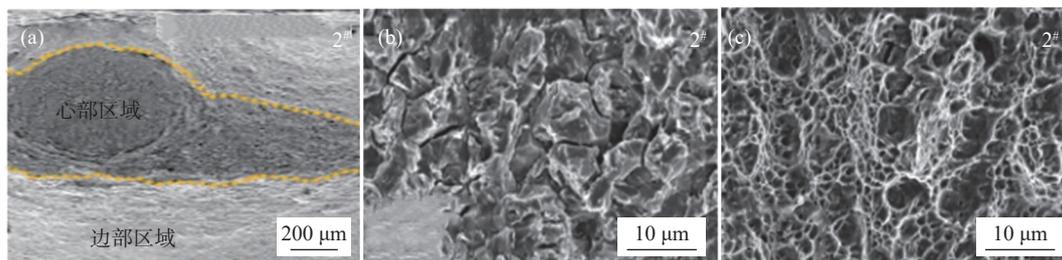


图 5 2[#]试样在 3 mA/cm^2 电流密度下的拉伸断口形貌

Fig. 5 Tensile fracture morphology of 2[#] sample under 3 mA/cm^2 current density hydrogen charging condition

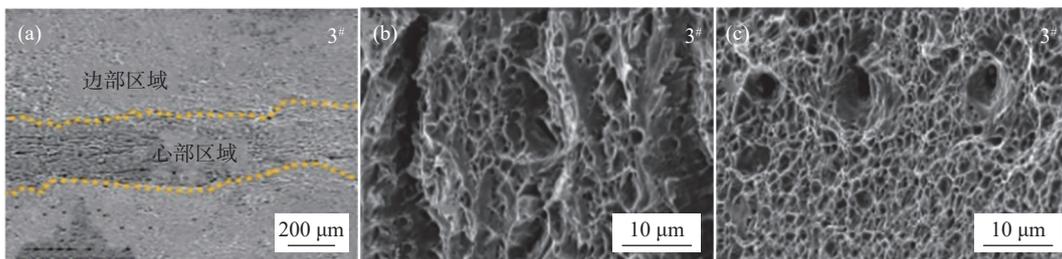


图 6 3[#]试样在 3 mA/cm^2 电流密度下的拉伸断口形貌

Fig. 6 Tensile fracture morphology of 3[#] sample under 3 mA/cm^2 current density hydrogen charging condition

综合对比图 4~6 的断口形貌可以明显看出:在相同的充氢条件下,添加了微合金元素后试样的塑性损失量明显降低,且复合添加了 V 和 Mo 元素的 3[#]试样塑性损失程度较 V 微合金化的 2[#]试样更低。

2.4 氢渗透行为

图 7(a)为三种试样的氢渗透曲线,随着充氢时间的延长,试样阴极侧的电流值逐渐增加至峰值,且达到稳定状态,其中仅 1[#]试样的氢渗透电流达到稳

态后发生大幅度下降,可能与阴极侧试样表面氧化有关。对氢渗透初期曲线进行局部放大,见图 7(b),氢原子穿透试样厚度所需时间 t_b 分别为 987 s(1#)、1 276 s(2#)和 1 632 s(3#),表明微合金元素添加后氢原子穿透试样厚度的时间增加,难度系数增强。利用公式(2)和(3)对试样中氢扩散系数 D_{eff} 及可扩

散氢浓度 C_{OR} 值进行计算,发现微合金元素添加后,钢中氢扩散系数降低,分别为 $14.2 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ (1#)、 $9.1 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ (2#)、 $7.3 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ (3#),可扩散氢浓度降低,分别为 $12\ 400 \text{ mol}/\text{m}^3$ (1#)、 $7\ 900 \text{ mol}/\text{m}^3$ (2#)、 $4\ 100 \text{ mol}/\text{m}^3$ (3#),见图 7(c)。

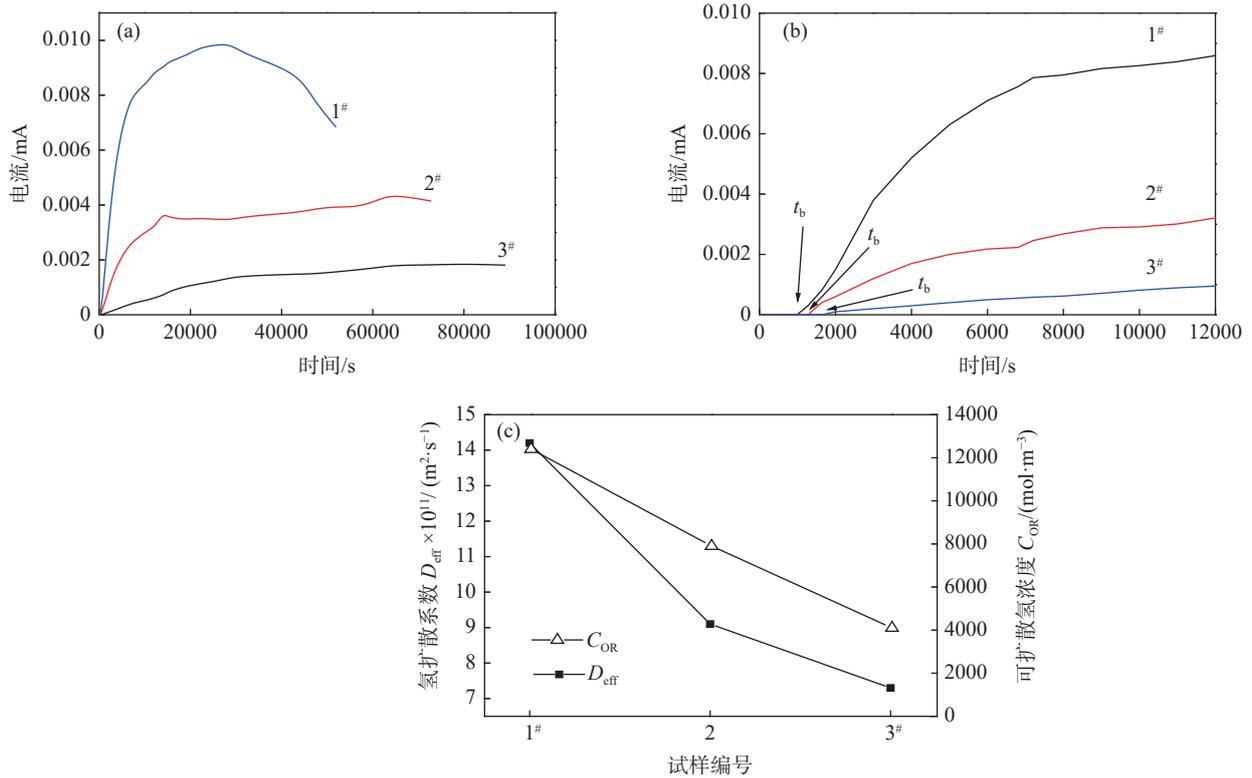


图 7 各试样的氢渗透曲线(a)、(b)及氢扩散系数及可扩散氢浓度(c)
Fig. 7 Hydrogen permeability curve (a), (b) D_{eff} and C_{OR} (c) of each sample

通过显微组织观察可确认,添加 V 或 V+Mo 微合金元素后 32MnB5 热成形钢的原奥氏体晶粒明显细化,并且基体中析出了纳米级细小的钒钼碳化物。晶界可作为氢陷阱捕获氢原子,阻碍氢原子的扩散,因而,试样的晶粒尺寸越细小,钢中存在更多的晶界等氢陷阱,从而可以更好的捕获并阻碍氢原子。微合金元素添加了以后,原奥氏体晶粒尺寸明显减少,从而使晶界总长度增加,另外,析出的细小碳化物可作为强的氢陷阱进一步捕获氢原子,阻碍氢原子的扩散,从而导致钢中氢扩散系数降低,可扩散氢浓度减少。其中,复合添加了 V 和 Mo 元素的 3#试样,其原奥氏体晶粒尺寸及析出相尺寸更为细小,因而其氢脆敏感性更低,抗氢脆敏感性更强。综上所述,在 32MnB5 热成形钢基体中添加微合金元素 V 或 V+Mo 有利于降低材料的氢脆敏感性,使其

抗氢脆性能提升。

3 结论

通过对钒和钒钼微合金化热成形钢 32MnB5 的抗氢脆性能的研究,揭示了钒和钼元素对其微观组织演变、断裂机理和氢扩散的影响规律及机理,主要结论如下:

- 1)微合金元素 V 或 V+Mo 的复合添加均有利于原奥氏体晶粒尺寸的降低,以及细小纳米级钒钼碳化物的析出,其中 V+Mo 复合添加对降低原奥氏体晶粒尺寸更为明显,且钒钼碳化物的析出更为细小,其中 Mo 元素主要以 VC 为形核核心在 VC 外围形成。
- 2)在相同的充氢条件下,微合金元素 V 或 V+Mo 的复合添加试样的塑性损失率降低,氢脆敏

感性降低,抗氢脆能力增强,其中V+Mo的复合添加后试样的抗氢脆能力增加更为明显。

3)通过断口形貌观察发现充氢后试样的脆性断裂主要发生在拉伸样心部,且添加了微合金元素V或V+Mo试样心部脆性断裂特征减弱,其中V+Mo的复合添加后,试样心部表现出明显的韧窝型断裂

特征。

4)微合金元素V或V+Mo的复合添加会在钢中形成更多的氢陷阱,有效阻碍氢原子的扩散,并降低钢中可扩散氢浓度,其中V+Mo的复合添加作用效果更为明显,氢扩散系数降至 $7.3 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$,可扩散氢浓度减少至 4 100 mol/m^3 。

参考文献

- [1] Jin Xuejun, Gong Yu, Han Xianhong, *et al.* Research status and prospect of manufacturing and application of advanced hot formed automotive steel[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2020, 56(4): 411-428.
(金学军, 龚煜, 韩先洪, 等. 先进热成形汽车钢制造与使用的研究现状与展望[J]. *金属学报*, 2020, 56(4): 411-428.)
- [2] Li Jinxu, Wang Wei, Zhou Yao, *et al.* Research progress on hydrogen embrittlement of advanced high strength steel for automobile[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2020, 56(4): 444-458.
(李金许, 王伟, 周耀, 等. 汽车用先进高强钢的氢脆研究进展[J]. *金属学报*, 2020, 56(4): 444-458.)
- [3] Chen Xiuli, Lv Lidong, Jia Huihui, *et al.* Study on microstructure and mechanical properties of high strength steel B1500HS after hot forming[J]. *Casting Technology*, 2017, 38(7): 3.
(陈秀丽, 吕利栋, 贾慧慧, 等. 高强钢B1500HS热成形后的显微组织和力学性能研究[J]. *铸造技术*, 2017, 38(7): 3.)
- [4] Lu Hongzhou, Zhao Yan, Feng Yi, *et al.* Development and application progress and prospect of microalloyed hot formed steel[J]. *Mechanical Engineering Materials*, 2020, 44(12): 10.
(路洪洲, 赵岩, 冯毅, 等. 微合金化热成形钢开发应用进展及展望[J]. *机械工程材料*, 2020, 44(12): 10.)
- [5] Fang Xiaofen, Wang Jingxia. Tensile properties and hydrogen embrittlement fracture analysis of cold rolled Fe-17Mn-0.05C high manganese steel for automobile lightweight[J]. *Forging Technology*, 2019, 44(1): 5.
(方晓汾, 王静霞. 汽车轻量化用冷轧Fe-17Mn-0.05C高锰钢拉伸性能和氢脆断裂分析[J]. *锻压技术*, 2019, 44(1): 5.)
- [6] Zhao Xiaoli, Zhang Yongjian, Hui Weijun, *et al.* Hydrogen embrittlement sensitivity of 0.1C-5Mn medium manganese steel with different rolling and annealing treatments[J]. *Iron & Steel*, 2019, 54(11): 11.
(赵晓丽, 张永健, 惠卫军, 等. 不同轧制及退火处理0.1C-5Mn中锰钢的氢脆敏感性[J]. *钢铁*, 2019, 54(11): 11.)
- [7] Gu Hairong, Lu Xiqian, Liu Yonggang, *et al.* Effect of microalloyed elements Nb and V on microstructure and hydrogen embrittlement sensitivity of hot formed steel[J]. *Journal of Anhui University of Technology: Natural Science Edition*, 2018, 35(4): 6.
(谷海容, 卢茜倩, 刘永刚, 等. 微合金元素Nb, V对热成形钢组织及氢脆敏感性影响[J]. *安徽工业大学学报:自然科学版*, 2018, 35(4): 6.)
- [8] Koyama M, Tasan C C, Akiyama E, *et al.* Hydrogen-assisted decohesion and localized plasticity in dual-phase steel[J]. *Acta Mater.*, 2014, 70: 174-187.
- [9] Yamasaki S, Bhadeshia H. Modelling and characterisation of Mo₂C precipitation and cementite dissolution during tempering of Fe-C-Mo martensitic steel[J]. *Mater. Sci. Technol.*, 2003, 19: 723-731.