

中碳轴承钢 C56E2 氢析出行为研究

陈 德¹, 刘吉刚², 张 欣²

(1 江阴兴澄特种钢铁有限公司炼钢事业部, 江阴 214400; 2 江阴兴澄特种钢铁有限公司研究院, 江阴 214400)

摘 要:氢是降低钢的力学性能重要因素之一, 热轧态中碳轴承钢 C56E2 钢中氢含量低于 0.02×10^{-6} , 相较于液态钢中氢含量析出率达到 95% ~ 98%。热轧态钢中存在碳化物 Fe_3C 和析出物/夹杂物两类主要氢陷阱, 残余氢主要为析出物/夹杂物陷阱氢。在 25 °C、2 mA/cm² 恒电流法、0.1 mol/L NaOH 溶液中进行 0~216 h 化学充氢后两种陷阱所吸附氢含量均有增加, 析氢量随着充氢时间的延长先升高后下降; 碳化物 Fe_3C 陷阱析氢量 $(0 \sim 0.0107) \times 10^{-6}$ 占 TDS 总析氢量比率随着充氢时间延长而升高, 而析出物/夹杂物陷阱析氢 $(0.0035 \sim 0.0190) \times 10^{-6}$ 量占比相应下降。氢在氢陷阱的吸附和空穴初始占有率为影响 TDS 析氢自由能差异的主要因素, 陷阱氢的析氢活化能随着充氢时间的延长而增加。碳化物 Fe_3C 陷阱氢析出活化能随着该类型氢含量增加而降低, 析出物/夹杂物陷阱氢析出活化能随析氢峰值点累积析氢量增加而升高。

关键词:中碳轴承钢; 氢析出; 充氢; TDS 试验; 活化能。

Hydrogen Desorption Behaviors in Middle Carbon Bearing Steel C56E2

Chen De¹, Liu Jigang², Zhang Xin²

(1 Special Steel Making Unit, Jiangyin Xingcheng Special Steel Works Co., Ltd., Jiangyin 214400;
2 R&D Institute, Jiangyin Xingcheng Special Steel Works Co., Ltd., Jiangyin 214400)

Abstract: Hydrogen (H) is one of the important factors to reduce the mechanical properties of steel, the H content of hot rolled middle carbon bearing steel C56E2 is lower than 0.02×10^{-6} , and desorption rate of hydrogen content reaches to 95%~98% compared with which content in liquid steel. There are two main H traps, which are carbide Fe_3C and precipitate/inclusion in hot rolled steel, and the residual H is mainly the precipitate/inclusion hydrogen trap. The two kinds of trapped H were increased in the samples with H charged in condition of 25 °C, 2 mA/cm² constant electric current, 0.1 mol/L NaOH solution and duration 0-216 h, and the H content were increased at first then decreased with extension of hydrogen charging time. The carbide trapped H ratio (carbide trapped H $(0 \sim 0.0107) \times 10^{-6}$ / total H) was increased and the precipitate/inclusion trapped H ratio (precipitate/inclusion trapped H $(0.0035 \sim 0.0190) \times 10^{-6}$ / total H) decreased with H charging time increasing. The free energy difference of TDS hydrogen precipitation are mainly affected by the H trap absorb and H hole initial occupied ratio, and it is increased with the H charging time increasing. The active energy of carbide trapped H is decreased with the content increasing of carbide trapped H, and active energy of precipitate/inclusion H is increased with the content accumulation increasing of precipitate/inclusion H at the moment of its desorption peak time.

Key Words: Middle Carbon Bearing Steel; H Desorption; H Charging; TDS Test; Active Energy.

中碳(0.4% ~ 0.6% C 含量)碳素钢或以此为基础的低碳合金钢, 由于优异的力学性能和良好的热处理工艺可操作性, 作为结构钢或特殊用途材料被广泛应用。C56E2 (ISO 683-17) 或接近牌号的中碳低合金钢, 通常作为汽车轮毂轴承, 具备良好的韧性、强度和抗疲劳性能, 确保了在非稳定的冲击载荷下长时间经受滚动摩擦而不失效。氢是降低高强度钢力学性能的重要因素之一^[1], 钢在冶炼环节带入钢中的氢和材料在加工、使用环节与环境交换所导致的氢含量变化, 均会对其力学性能造成一定的影

响。

氢在钢中的破坏机理研究结果表明^[2], 氢在钢的基体组织内部缺陷处聚集并形成初始破坏点, 降低钢的塑性, 引起钢在使用过程中的脆性断裂, 表现出沿晶断面, 尤其是对于钢的冲击性能影响。为了研究 C56E2 钢在特定环境下的吸氢及氢的析出去除能力, 为 C56E2 钢的应用和优化处理提供数据支持, 本文应用电化学充氢方法和升温脱氢分析装置 (Thermal Desorption Spectroscopy, TDS) 分析充氢后 C56E2 钢的氢析出行为^[3,4]。

1 试验过程

1.1 试验材料

本研究以中碳轮毂轴承钢 C56E2 为研究材料,采用 100 t 公称容量电弧炉短流程生产,主要工序为:电弧炉(EAF)-精炼炉(LF)-真空炉(VD)-连铸(CCM),连铸大方坯(300 mm × 340 mm)进一步经过加热后轧制,试样来自浇次非头尾炉轧制规格 Φ50 mm 圆棒,轧制面缩比 > 50。试验钢主要成分如表 1 所示。

表 1 试验 C56E2 钢主要成分/%

Table 1 Main composition of tested steel C56E2/%						
C	Si	Mn	S	Cr	Ni	T. O
0.53 ~ 0.58	0.2 ~ 0.3	0.6 ~ 0.9	≤ 0.003	≤ 0.3	≤ 0.2	4.5 × 10 ⁻⁶

在 Φ50 mm 圆棒上取直径 1/4 处制样,试样尺寸 10 mm × 10 mm × 30 mm,在试样测试和检测前对表面进行精磨,以降低试样表面粗糙度对于电学充氢和 TDS 氢分析的影响。

1.2 试验方法

1.2.1 试样充氢

试样在操作箱内(25 °C)应用 2 mA/cm² 恒电流法进行化学充氢(图 1),试样及电极置于反应器内,充氢在 0.1 mol/L NaOH 溶液中进行,电流根据试样在溶液中暴露面积设定,本试验主要考察充氢时间对于钢中氢的影响,试验充氢时间 0 ~ 216 h (9 天),在此时间段内,充氢时间为 24 小时整数倍,包含未充氢对比试样,合计试样数量为 10。试样充氢时间达到后,迅速由溶液中取出并表面干燥处理,进入升温脱氢测氢(TDS)装置内进行氢含量测试^[3]。考虑到中碳轮毂轴承的基体组织为珠光体 + 铁素体,TDS 试验最高温度 800 °C,升温速率 100 °C/h (图 2)。TDS 氢测量设定 0.1s 读取数据一次,每 5 s 记录数据一次,记录内容包含试样温度、析氢速率

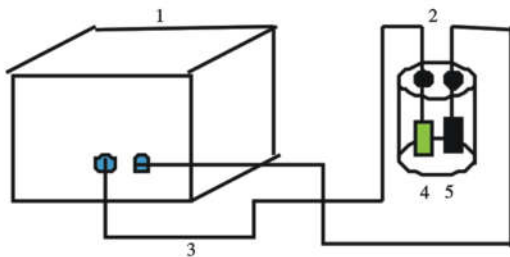


图 1 充氢试验示意图:1-电源,2-反应器,3-导线,4-充氢钢样,5-电极

Fig.1 Schematic of sample hydrogen charging test :1-power supply, 2-reactor, 3-wire, 4-hydrogen charging steel sample, 5-electrode

(图 3)、累计氢析出量。

1.2.2 试样氢析出试验

对 TDS 测氢试验的氢析出速率和氢累计析出量与试样温度进行对比分析,能够得到氢的析出特征峰(图 3),分别表征钢中第一峰(peak 1, 低温析出)氢与第二峰(peak 2, 高温析出)氢的特征值,并可计算得到氢在钢中的吸附/脱附性能和不同条件下的吸附能量^[5]。

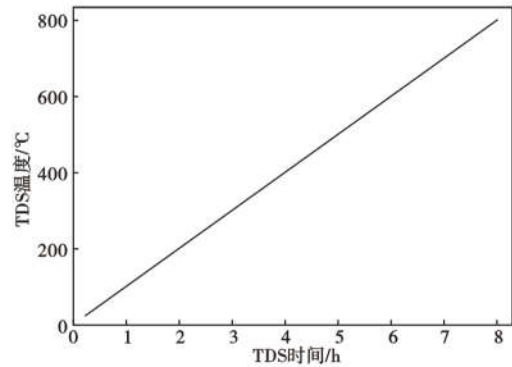


图 2 TDS 测氢升温示意图
Fig.2 TDS temperature rising curve

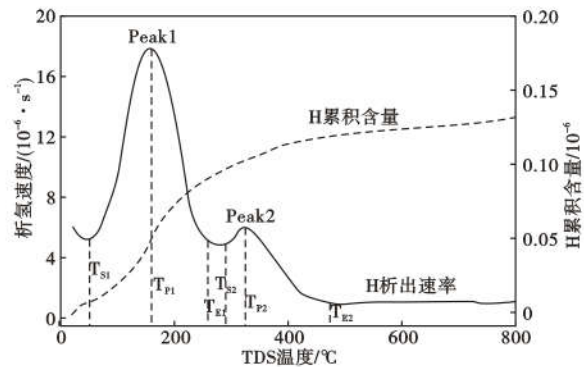


图 3 TDS 测氢析出速率及累积氢含量随温度变化曲线
Fig.3 TDS H desorption rate & accumulative content vs. temperature

T_{S1} -第一峰起始点温度/°C, 15°切线交点; T_{P1} -第一峰值点温度/°C; T_{E1} -第一峰结束点温度/°C, -15°切线交点; T_{S2} -第二峰起始点温度/°C, 15°切线交点; T_{P2} -第二峰值点温度/°C; T_{E2} -第二峰结束点温度/°C, -15°切线交点。

2 试验结果

2.1 TDS 氢析出

对 10 组中碳轴承钢试样进行不同时间充氢试验,应用 TDS 对试样进行氢含量检测,得到每组充氢后试样中氢的脱附数据,中碳轴承钢 C56E2 材料的升温析氢特征值,第一峰和第二峰的析氢峰温度、

析氢峰高度、析氢峰起止温度跨度、析氢量,如图4~8所示。

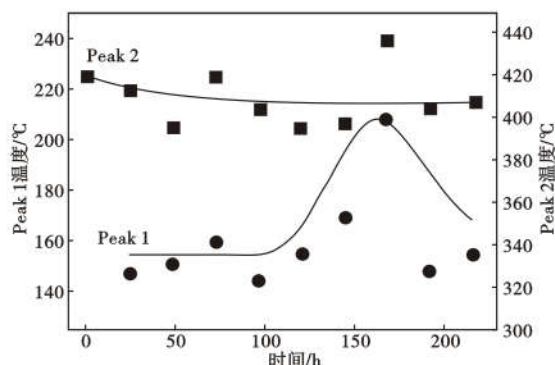


图 4 TDS 氢扩散峰温度与充氢时间关系
Fig. 4 TDS H desorption peak temperature vs. H charging time

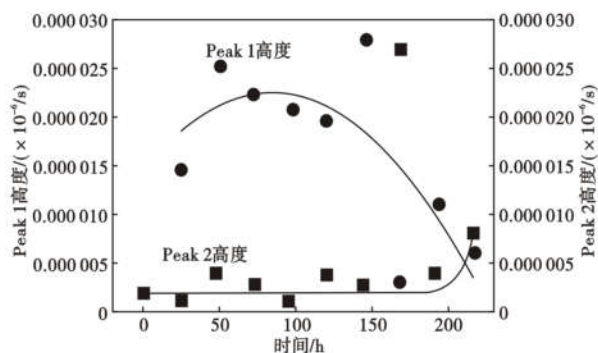


图 5 TDS 氢扩散峰高度与充氢时间关系
Fig. 5 TDS H desorption peak height vs. H charging time

图 4 可知,在充氢时间 0~216 h 内,第一峰点温度为 145~207 °C,随着充氢时间的增加,可扩散氢析出峰温度在 96 h 以下小幅波动,在 96 h 后析出峰温度先逐渐升高,于充氢 168 h 达到最高值,后恢复至 96 h 以下温度附近;第二峰点温度为 395~420 °C,随着充氢时间的延长,析氢峰点温度总体呈波动下降的趋势。

图 5 可知,在充氢时间 0~216 h 内,总体而言,第一峰点高度(0~0.000 027 9) × 10⁻⁶/s 明显高于第二峰点高度(0.000 001 1~0.000 027 0) × 10⁻⁶/s;第一峰点高度总体呈先升高后下降的趋势,而第二峰点在充氢 144 h 前小幅波动,在 144 h 后有所升高。

在充氢时间范围内无论是低温析出氢,还是高温析出氢,其 TDS 析氢峰跨度(图 6),即起始温度到结束温度区间,无明显变化规律;低温析出氢(0~0.010 7) × 10⁻⁶与高温析出氢(0.003 5~0.019 0) × 10⁻⁶含量随着充氢时间的增加呈现先上

升(图 7),96 h 时达到最大值,并随着充氢时间继续延长而氢含量下降的趋势,充氢时间 120 h 前,高温析出氢含量高于低温析出氢,在 120 h 后两者逐渐接近;随着充氢时间的增加,低温析出氢比率逐渐增加,高温析出氢含量比率逐渐下降(图 8)。

从不同阶段的氢析出峰温度与氢含量之间的关系(图 9)可见,充氢后试样中氢析出峰温度波动极

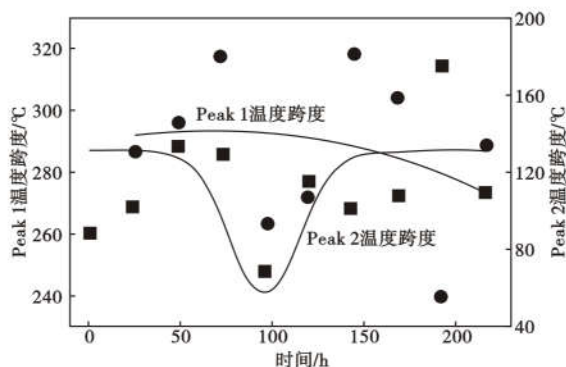


图 6 TDS 氢扩散峰宽度与充氢时间关系
Fig. 6 TDS H desorption peak width vs. hydrogen charging time

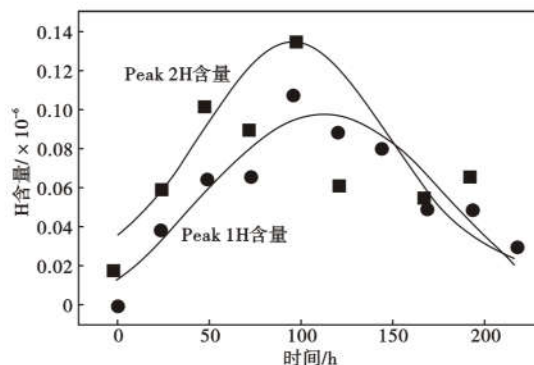


图 7 TDS 氢两个阶段析出氢含量与充氢时间关系
Fig. 7 TDS H content in 2 desorption periods vs. hydrogen charging time

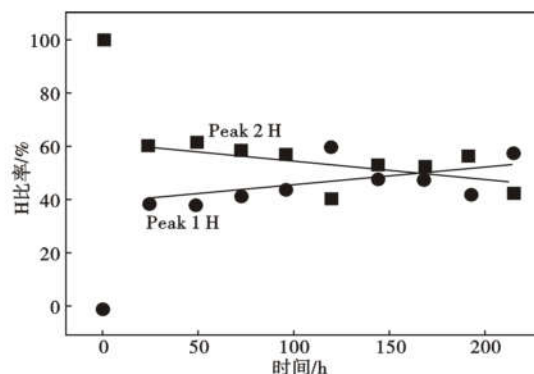


图 8 TDS 氢析出两个阶段氢含量比率与充氢时间关系
Fig. 8 TDS H ratio in 2 desorption periods vs. hydrogen charging time

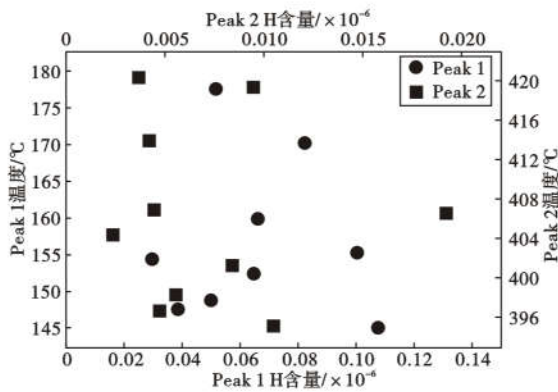


图9 氢扩散峰温度与氢含量关系

Fig. 9 TDS H desorption peak temperature vs. H content in 2 desorption periods

差分别为 35 °C (低温析出氢) 和 25 °C (高温析出氢), 两个阶段氢析出峰点温度与氢含量无明显的趋势规律。

2.2 TDS 析氢活化能

C56E2 热轧态钢 TDS 试验氢析出速率曲线(图 3)的双峰现象, 第一峰点温度约 150 °C, 第二峰点温度约 400 °C, 表明氢在钢中的捕获和析出存在两类氢陷阱^[5-8], 低温析出氢主要为钢中碳化物 Fe₃C 为主要陷阱的捕获氢, 其扩散难度相对较小, 高温析出氢为析出物/夹杂物等氢陷阱的捕获氢, 其扩散难度较高。对于钢中氢在 TDS 试验中的转化和析出现象, 根据析出曲线特征值应用 Arrhenius 方程(式 (1) 及式(2))求解析氢活化能, 表征氢在材料中的析出热力学参数。

$$\frac{dx}{dt} = A(1-x) e^{-E_i/RT} \quad (1)$$

式中: A -指前常数; x -反应完成率; t -反应时间, s; E_i -反应结合能, J/mol; R -气体常数; T -绝对温度, K。

当 TDS 析氢温度处于峰值点时, 即反应速率增长速率为 0, 即:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dt} \right) = \frac{dx}{dt} \cdot \left(\frac{\Phi \cdot Ei}{RT^2} - Ae^{-E_i/RT} \right) = 0 \quad (2)$$

式中: Φ -TDS 试验升温速率, °C/s。

由式(1)-式(2)根据试样析氢峰特征值计算不同的析氢活化能, 并根据计算活化能值与析氢峰特征值进行关联性分析(图 10-12), 图中低温析氢峰活化能标记为 E_b , 高温析氢峰活化能标记为 E_a 。

两个析氢峰所对应的析氢活化能(图 10), 随着充氢时间的延长而增加, 且从增加趋势方面, 低温析氢峰活化能增加速率较高温析氢峰快。

低温析氢峰氢析出活化能(图 11), 总体随着第一峰值点累积氢含量(图 11a)、第一峰总析氢量(图 11b)和 TDS 总析氢量(图 11c)升高而下降, 相较而言与第一峰总析氢量相关性更高。

高温析氢峰氢析出活化能(图 12)总体趋势, 随着第二峰值点累积氢含量图12(a)、第二峰总析氢

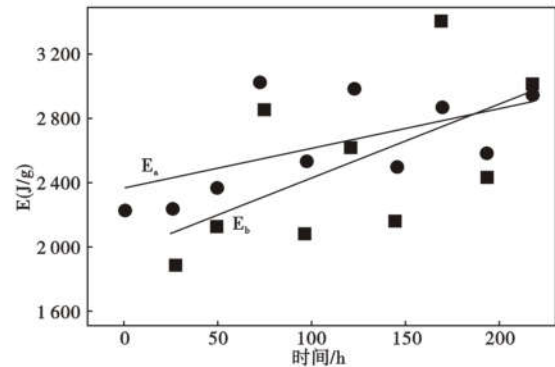


图 10 析氢活化能与充氢时间关系

Fig. 10 H desorption active energy vs. hydrogen charging time

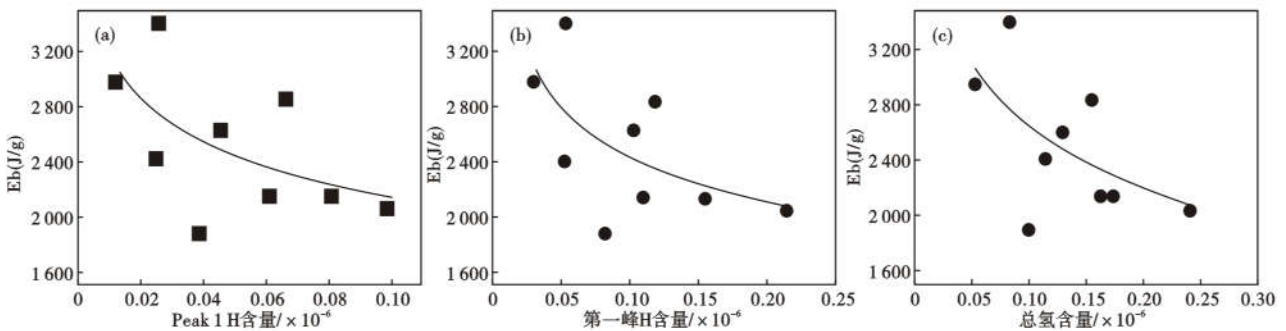


图 11 活化能 E_b 与氢含量关系: (a) 活化能 E_b 与第一峰值点析氢含量; (b) 活化能 E_b 与第一峰总析氢量; (c) 活化能 E_b 与总氢含量

Fig. 11 E_b vs. H desorbed content. (a) E_b vs. H desorbed at the moment of the 1st peak, (b) E_b vs. H desorbed in the 1st desorption period, (c) E_b vs. TDS total H desorbed

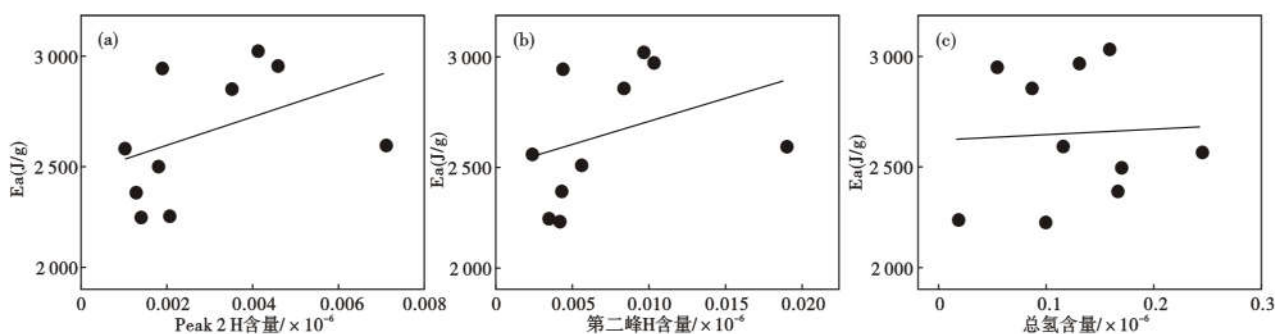


图 12 活化能 E_a 与第几峰值氢含量关系: (a) 活化能 E_a 与第二峰值点析氢含量; (b) 活化能 E_a 与第二峰总析氢量; (c) 活化能 E_a 与总氢含量

Fig. 12 E_a vs. H desorbed content: (a) E_a vs. H desorbed at the moment of the 2nd peak, (b) E_a vs. H desorbed in the 2nd desorption period, (c) E_a vs. TDS total H desorbed

量(图 12b)增加而升高, 相较而言与第二峰值点累积氢含量相关性更高。 E_a 与 TDS 总析氢量(图 12c)关联性不强。

3 讨论

钢液冶炼后在凝固前氢浓度^[9-10]通常为 $0.5 \sim 1.0 \times 10^{-6}$, 经过冷却凝固-加热轧制冷却后, TDS 检测 C56E2 常温固态钢中氢含量低于 0.02×10^{-6} , 主要是由于氢在该钢固态时溶解度明显减小, 且在体心立方钢中的扩散速率非氢扩散逸出的限制性环节, 其过程氢析出率可以达到 95% ~ 98%。

氢析出的限制环节主要为氢从氢陷阱中脱附形成自由氢原子, 成林等^[5]对钢中氢 TDS 析出谱线影响因素的研究表明, 氢的析出峰特征主要与氢和钢基体的结合能、初始试验温度、样品尺寸和形状、氢在钢的氢陷阱中的初始占有率、TDS 加热速率以及氢陷阱类型、总量及其与氢的结合能有关。本试验选取了同钢种、同形状尺寸、同样的试样试验条件, 氢的析出自由能差异, 主要为中碳轴承钢 C56E2 材料的两种氢陷阱对于充氢条件下氢的吸附量(即氢在钢中的初始占有率)。

热轧态 C56E2 钢中的氢陷阱主要有碳化物 Fe_3C 和析出物/夹杂物, 常温自然状态中氢主要被吸附于析出物/夹杂物, 碳化物 Fe_3C 陷阱所吸附氢含量几乎可以忽略。

氢在陷阱处的吸附和脱附为可逆行为, 且碳化物 Fe_3C 和析出物/夹杂物陷阱吸附氢含量随着平衡移动也可以相互转化。充氢后碳化物 Fe_3C 陷阱和析出物/夹杂物陷阱所吸附氢含量均有增加, 两种类型陷阱析氢量随着充氢时间的延长有先升高后下降的趋势(图 7), 在充氢未达到稳定状态前, 试样由表面至中心存在氢浓度差, 氢由表面向内扩散并在扩

散路径上逐步吸附于氢陷阱周围, 氢陷阱对于氢的捕捉亦需要空穴等条件, 在此动力学过程需要一定的时间, 当陷阱对于氢的捕捉趋近饱和, 随着时间的持续增加, 氢原子会逐渐转化为其它形式氢或逸出试样重新进入溶液, 这就导致两种类型陷阱捕捉氢含量在达到极值后逐渐下降。随着充氢时间的延长, 相对较少的析出物/夹杂物陷阱的氢吸附能力逐渐趋于饱和, 氢在陷阱的吸附率接近平衡, 未固定的氢逐渐转化为游离氢或外逸; 碳化物 Fe_3C 陷阱的氢捕捉存在类似的趋势, 但其陷阱数量相对更多, 下降趋势更为缓慢, 因此表现为碳化物 Fe_3C 陷阱析氢量占 TDS 总析氢量比率随着充氢时间延长而升高, 析出物/夹杂物陷阱析氢量比率相应地在下降, 并在充氢 164 h 时二者量接近相等。

由 Arrhenius 式(1)可以看出, 氢在陷阱处的 TDS 脱附活化能除了与析氢温度(析氢峰温度)、析氢峰值点析氢速率(析氢峰高度), 还与析氢峰处氢脱附率有关, 即与峰宽也有间接关系, 因此, 氢的 TDS 脱附活化能与充氢效果有较强的关联性。

随着充氢时间的延长, 氢吸附陷阱表面逐渐趋于饱和, 且随着空穴的逐渐填充, 表面吸附氢向空穴固定氢转化的势差下降, 陷阱固定氢含量逐渐升高、所吸附的易于转化为游离氢比率有所下降, 导致陷阱氢脱附活化能随着充氢时间的延长而逐渐升高(图 10)。碳化物 Fe_3C 氢陷阱数量多且对于氢吸附和固定转化相对容易, 该类型氢的脱附迁移、扩散和析出随着该类型氢含量的增加, 阻力逐渐变小, 析出活化能逐渐降低图(11b)。析出物/夹杂物陷阱所吸附的氢量相对较低, 其 TDS 脱附所需要的条件更高, 随着该类氢含量的增加, 其活化能也逐渐升高图(12b)。

4 结论

(1)中碳轴承钢 C56E2 经过液态浇注凝固、加热、轧制、冷却后,钢中存在碳化物 Fe_3C 和析出物/夹杂物两类主要氢陷阱,由于氢在钢材料中的溶解度变化,氢含量由液态 $(0.5 \sim 1.0) \times 10^{-6}$ 可降低至热轧态 0.02×10^{-6} 以下,氢析出率达到 95% ~ 98%,且钢中残余含量主要为析出物/夹杂物陷阱氢,碳化物 Fe_3C 陷阱所吸附氢含量几乎可以忽略。

(2)氢在陷阱处的吸附和脱附可逆,碳化物 Fe_3C 和析出物/夹杂物陷阱吸附氢含量随着平衡移动也可以相互转化。对 10 组试样进行充氢和 TDS 析氢分析结果表明,充氢后碳化物 Fe_3C 陷阱和析出物/夹杂物陷阱所吸附氢含量均有增加,两种类型陷

阱析氢量随着充氢时间的延长先升高后下降;由于两种陷阱的量差异及陷阱氢吸附/析出机理特点,碳化物 Fe_3C 陷阱析氢量占 TDS 总析氢量比率随着充氢时间延长而升高,析出物/夹杂物陷阱析氢量比率相应下降,并在充氢 164 h 时二者接近相等。

(3)影响充氢和 TDS 析氢过程两种陷阱析氢自由能差异的主要因素,为充氢条件下氢在钢中氢陷阱的吸附和空穴初始占有率。两种陷阱氢的析氢活化能,随着充氢时间的延长而增加,碳化物 Fe_3C 陷阱析出活化能增加速率较析出物/夹杂物陷阱析出活化能快。碳化物 Fe_3C 陷阱析出活化能随着该类型氢含量增加而降低,析出物/夹杂物陷阱析出活化能随析氢峰值点累积析氢量增加而升高。

参考文献

- [1] 谌 康,王毛球,徐 乐,等. 新型扭杆弹簧用高强度马氏体钢疲劳性能研究[J]. 钢铁研究学报, 2021, 33(5): 426-436.
- [2] 任学冲,褚武扬,李金许,等. 车轮钢中的白点及其断口形貌研究[J]. 金属学报, 2006, 2(3): 273-279.
- [3] 郭响静,王春芳,李建锡,等. 利用 TDS 研究二次硬化钢中氢的扩散行为[J]. 航空材料学报, 2012, 32(3): 5-10.
- [4] 谌 康,徐 乐,王毛球. 利用升温脱氢分析方法表征钢中的可扩散氢[J]. 物理测试, 2017, 35(6): 20-24.
- [5] 成 林,魏永帅,吴开明,等. 钢种氢热脱附谱线影响因素的数值模拟[J]. 钢铁研究学报, 2016, 28(12): 67-74.
- [6] Toshiyuki Manabe. improvement of hydrogen embrittlement resistance by fine carbo precipitation[J]. ふえらむ. 2020, 25(7): 443-447.
- [7] 罗志强,杨卯生,李建新,等. 析出相对高钴铬钼镍轴承齿轮钢抗氢脆性能的影响[J]. 钢铁研究学报, 2018, 30(8): 666-673.
- [8] 张淑娟,白晓虹,刘东升. 平整对 2.12 mm 热轧搪瓷钢组织和贮氢性能影响的模拟试验[J]. 特殊钢, 2017, 38(3): 14-17.
- [9] 赵晶晶,程树森. 精炼时利用小气泡搅拌去除钢液中的氢和夹杂物[J]. 特殊钢, 2010, 31(2): 29-32.
- [10] 黄治成,史志凌. 湘钢冶炼临氢用 12Cr2Mo1R 钢的生产实践[J]. 特殊钢, 2020, 41(6): 46-52.