

贝氏体型冷作强化非调质钢的 氢致延迟断裂行为

Hydrogen Induced Delayed Fracture Behavior
of Cold Hardening Microalloyed Bainitic Steel

赵秀明¹, 杨金峰², 张永健², 惠卫军², 于同仁³, 王章忠¹

(1 南京工程学院 材料工程学院, 南京 211167; 2 钢铁研究总院

先进钢铁材料技术国家工程研究中心, 北京 100081;

3 马鞍山钢铁股份有限公司 技术中心, 安徽 马鞍山 243002)

ZHAO Xiu-ming¹, YANG Jin-feng², ZHANG Yong-jian²,

HUI Wei-jun², YU Tong-ren³, WANG Zhang-zhong¹

(1 School of Material Engineering, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167,

China; 2 National Engineering Research Center of Advanced Steel Technology,

Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China; 3 Technical

Center, Maanshan Iron & Steel Co., Ltd., Maanshan 243002, Anhui, China)

摘要: 采用电化学充氢和慢拉伸应变速率实验(SSRT)研究了形变和时效处理对一种低碳-Mn-B-Ti系贝氏体型冷作强化非调质钢氢致延迟断裂行为的影响规律。结果表明,无论热轧态还是拉拔态试样,充氢后试样的耐延迟断裂性能显著降低。在拉拔变形初期,减面率 $\gamma < 20\%$ 时,耐延迟断裂性能降低的幅度较大;而随着拉拔量的继续增加,耐延迟断裂性能降低的趋势变缓。实验料拉拔后进行时效处理有助于其耐延迟断裂性能的改善,当时效温度提高到 200°C 以上时这种改善作用比较明显。

关键词: 延迟断裂; 贝氏体型冷作强化非调质钢; 冷变形; 时效处理; 氢陷阱

中图分类号: TG142 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2012)03-0047-05

Abstract: The hydrogen induced delayed fracture behavior of a newly developed low carbon Mn-B-Ti type cold hardening microalloyed bainitic steel was studied using electrochemical charging and slow strain rate test (SSRT). It is found that charging of hydrogen significantly impairs the delayed fracture property of specimen both at as-hot rolled and as-cold drawn conditions. The decrease of anti-delayed fracture property is more noticeable when cold drawing reduction γ is lower than 20% . However, aging treatment has a beneficial effect on improving the anti-delayed fracture property of cold drawn specimen, and this improvement is more noticeable when aging temperature is higher than 200°C .

Key words: delayed fracture; cold-hardening microalloyed bainitic steel; cold deformation; aging treatment; hydrogen trapping

延迟断裂现象是材料-环境-应力相互作用而发生的一种环境脆化,是氢致材质恶化的一种形态^[1,2]。大量研究结果表明,随着钢材强度的提高,特别是当抗拉强度超过约 1200MPa 时,延迟断裂就变得十分突出,这是低合金回火马氏体钢高强度化时遇到的一个最主要的问题^[2,3]。高强度螺栓属于多缺口零件,具有很高的缺口敏感性,在外力的作用下,容易在缺口集中部位如杆与头部的过渡处或螺纹根部产生氢的富集从而引起延迟断裂。因此,高强度螺栓的延迟断裂是

一个十分典型的事例,由此造成的事故屡屡发生^[4-6]。

贝氏体型冷作强化非调质钢主要用来制作10.9级高强度螺栓等紧固件^[6-9],而10.9级高强度螺栓的强度上限在 1200MPa 左右,在实际使用过程中有可能发生延迟断裂。特别应注意的是,采用该类钢制作的螺栓具有冷拔、冷镦、滚丝等工艺引起的形变组织。这种形变组织中存在着高密度的可移动位错和其他缺陷,且随着冷变形的增强,氢脆效应将会增大^[10],尽管随后采用时效处理使这些位错稳定化^[11],但其

对延迟断裂性能的影响仍不可忽视^[6]。目前,国内外对此缺乏深入的研究^[6,9]。对此,本工作针对一种 10.9 级高强度螺栓用低碳 Mn-B-Ti 系冷作强化非调质钢,采用慢应变速率试验(SSRT)和热脱氢(TDS)试验仪探讨了其延迟断裂行为,为该类钢的工业应用提供参考。

1 实验材料和过程

实验用料为工业试制的一种 10.9 级高强度螺栓

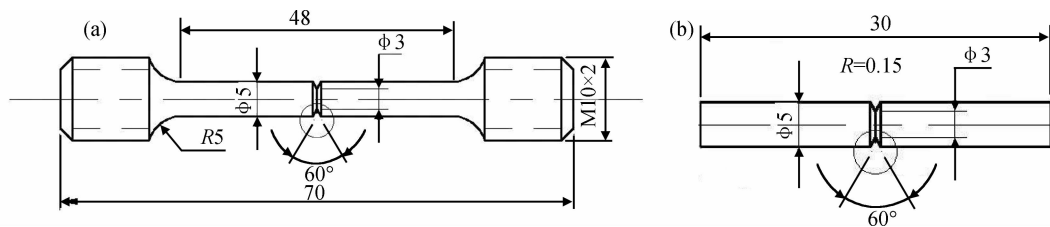


图 1 SSRT 实验用缺口拉伸试样(a)和 TDS 分析用缺口试样(b)

Fig. 1 Dimension of specimen for slow strain rate test (SSRT) (a) and thermal desorption spectrometry (TDS) (b)

缺口拉伸和缺口试样首先同时以不同电流密度在 0.1mol/L 的 NaOH 水溶液中电化学充氢 72h。充氢完毕后的缺口拉伸试样经清洗后立即在国产 WDML-300KN 型慢应变速率拉伸试验机上进行 SSRT 实验,测定充氢试样的缺口抗拉强度 σ_{BN} ;未充氢缺口拉伸试样同样进行 SSRT 实验可获得未充氢试样的缺口抗拉强度 σ_{BN0} ,拉伸速率均为 0.005mm/min(对应缺口试样应变速率 $2.1 \times 10^{-6} s^{-1}$)。采用延迟断裂强度比 $R = \sigma_{BN} / \sigma_{BN0}$ 来表征实验料的耐氢致延迟断裂性能,即该值越高,耐氢致延迟断裂性能越好。此外,充氢完毕后的缺口试样经清洗后在热脱氢(TDS)试验仪上进行氢含量测定。将试样在真空中以 100℃/h 的速度加热到 800℃,利用四重极质谱仪测量氢的逸出速率,通过逸出曲线累积计算试样中的氢含量。

从实验料上切取薄片,采用机械减薄及双喷电解减薄方法制备薄膜试样,随后在 H-800 型透射电子显微镜(TEM)下观察微观组织形貌并采集图像。

2 实验结果与分析

2.1 微观组织和力学性能

实验料在热轧态的微观组织为贝氏体铁素体+M-A 岛组成的粒状贝氏体,组织比较细小均匀(图 2(a))。30%拉拔变形后贝氏铁素体沿变形方向伸长,且位错密度明显增加,不断增加的位错相互纠缠结而形成胞壁状(图 2(b))。拉拔试样经时效处理后,

用低碳 Mn-B-Ti 系冷作强化非调质钢盘条,其化学成分(质量分数/%)为:0.13C,0.30Si,2.09Mn,0.015P,0.002S,0.27Cr,0.0027B,0.020Ti,0.012Al。 $\phi 13mm$ 的盘条首先经酸洗、表面预处理后进行不同减面率 γ 的冷拔,随后进行不同温度的时效处理(保温时间 120min)。将上述实验料加工成标准光滑拉伸试样($L_0 = 5d_0$, $d_0 = 5mm$)和如图 1 所示的慢应变速率实验(SSRT)用缺口拉伸试样(缺口根部半径 $\rho = 0.15$,应力集中系数 $K_t = 3.3$)及热脱氢实验(TDS)用缺口试样($\rho = 0.15$, $K_t = 3.3$)。

位错发生回复,密度有所降低,位错胞壁更清晰(图 2(c)),并且有细小碳化物和微合金化元素的碳氮化物析出(图 2(d))。

随着拉拔减面率 γ 的增加,实验料的强度增加而塑性降低;在拉拔初期(γ 大约在 10%以下),由于位错密度迅速增加,这使得屈服强度提高幅度较大,随后变化趋于缓慢(图 3(a))。实验料在 $\gamma = 30\%$ 拉拔及不同时效温度处理后的拉伸性能变化见图 3(b)。随着时效温度的升高,实验料的强度提高,大体在 200~300℃时,强度达到峰值,随后强度又随时效温度的升高而下降;与强度不同,塑性则随时效温度的升高持续提高。

2.2 SSRT 实验结果

图 4 为实验料在不同减面率 γ 下缺口拉伸试样的 SSRT 实验结果。随着 γ 的增加,实验料的强度逐渐提高,因而未充氢试样($J = 0mA/cm^2$)的缺口抗拉强度 σ_{BN0} 亦逐渐增加,然而充氢试样($J = 2.4mA/cm^2$)的 σ_{BN} 则显著降低;当 γ 从 20%增加到 30%时 σ_{BN} 降低的幅度减小(图 4(a))。考虑到强度对 σ_{BN} 有明显影响,因而宜采用延迟断裂强度比 $R = \sigma_{BN} / \sigma_{BN0}$ 来比较实验料的延迟断裂性能,见图 4(b)。

图 5 为实验料经 30%拉拔后在不同时效温度下缺口拉伸试样的 SSRT 实验结果。可见,对于未充氢试样,缺口抗拉强度 σ_{BN0} 随时效温度先增加后降低,在 200℃附近存在一个峰值,即缺口拉伸试样的强度随时效温度的变化规律与光滑试样基本一致(图 5(a))。

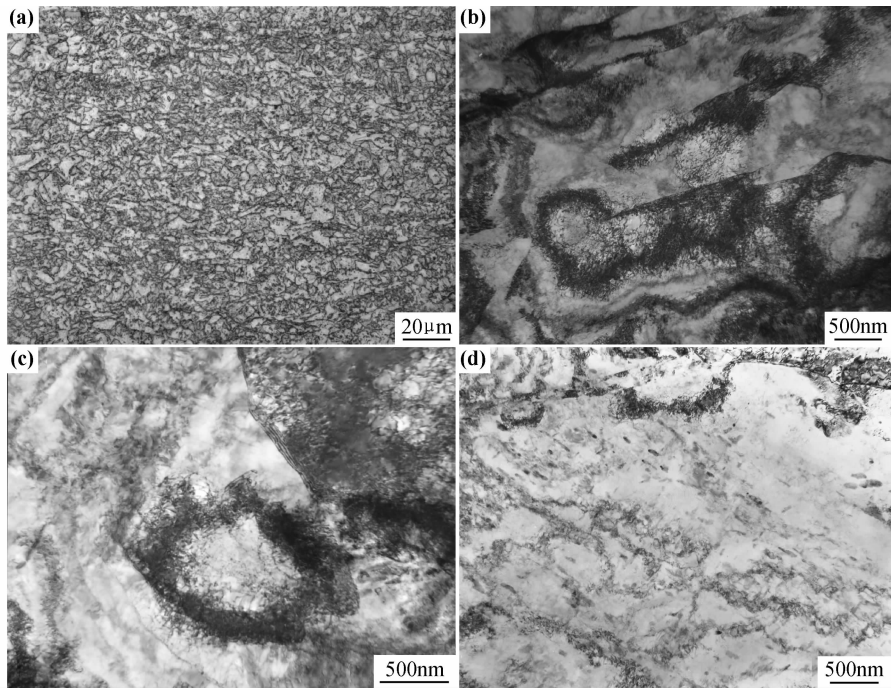


图 2 实验料的粒状贝氏体微观组织形貌(a)、位错密度的变化(b,c)和碳化物的析出(d)
(a)热轧态;(b)拉拔态($\gamma=30\%$);(c,d)拉拔-时效态($\gamma=30\%$, $T=400^{\circ}\text{C}$)

Fig. 2 Micrographs of test steel showing granular bainite (a), changing of dislocation density(b,c) and precipitation of carbides(d)
(a)as-hot rolled;(b)as-cold drawn ($\gamma=30\%$);(c,d)as-aged after cold drawn($\gamma=30\%$, $T=400^{\circ}\text{C}$)

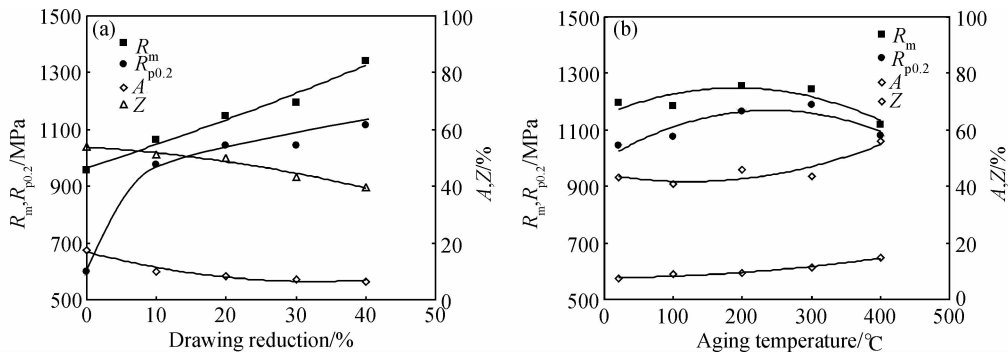


图 3 实验料的拉伸性能随拉拔减面率 γ (a)和拉拔后($\gamma=30\%$)随时效温度 T (b)的变化
Fig. 3 Variations of tensile properties with cold drawing reduction γ (a) and
aging temperature after cold drawn ($\gamma=30\%$)(b) of test steel

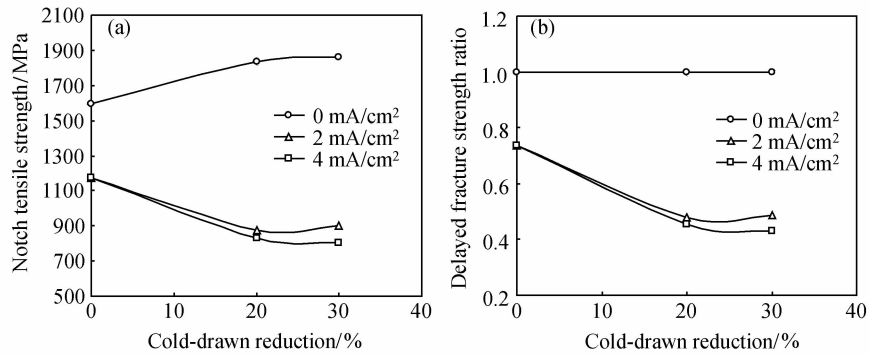


图 4 实验料拉拔态的缺口抗拉强度(a)和延迟断裂性能(b)随拉拔减面率 γ 的变化
Fig. 4 Variations of notch tensile strength (a) and delayed fracture strength
ratio (b) with cold-drawn reduction of test steel after cold drawn

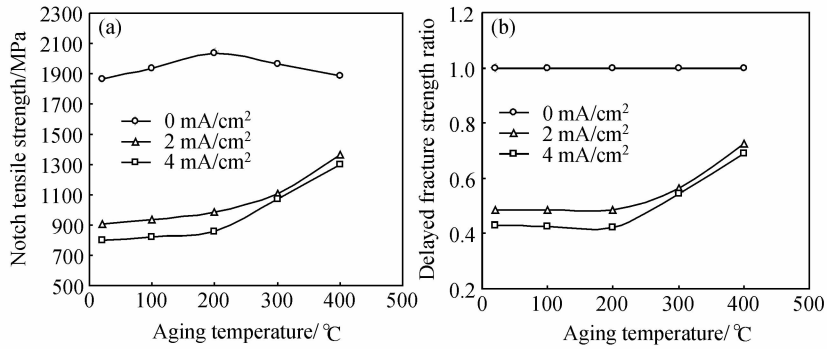


图5 实验料30%拉拔后的缺口抗拉强度(a)和延迟断裂性能(b)随时效温度 T 的变化

Fig. 5 Variations of notch tensile strength (a) and delayed fracture strength ratio (b) with aging temperature of test steel after 30% cold drawn

对于充氢试样,实验料拉拔后的延迟断裂抗力则显著降低;随着时效温度的升高,缺口抗拉强度 σ_{BN} 和延迟断裂强度比 R 缓慢增加,当时效温度大于 200°C 时, σ_{BN} 和 R 则明显增加(图 5(b))。这表明,实验料拉拔后进行较高温度的时效处理有助于其延迟断裂性能的改善。

3 讨论

采用冷作强化非调质钢制造高强度螺栓主要是通过冷拔变形产生冷作强化而获得所需的强度水平。然

而,冷拔变形及随后的冷镦、滚丝等工序引起的形变组织中存在着高密度的可动位错等缺陷。这些位错缺陷在提高钢强度水平的同时,还作为氢的陷阱,使得实验料充氢时的氢含量显著提高(图 6(a)),从而恶化钢的耐延迟断裂性能。在拉拔变形初期,位错密度迅速增加,延迟断裂抗力降低的幅度较大;而随着拉拔量的继续增加,因位错胞等的形成使得位错密度的增加趋缓,因而延迟断裂抗力降低的趋势变缓(图 4)。值得注意的是,尽管热轧态试样($\gamma=0\%$)充氢后的氢含量略有增加(图 6(a)),但其延迟断裂抗力明显降低(图 4),对此有待进一步探讨。

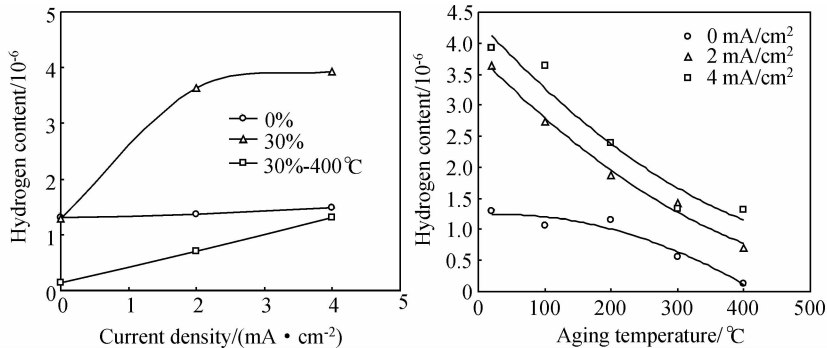


图6 实验料的氢含量随充氢电流密度(a)及时效处理温度(b)的变化

Fig. 6 Variations of hydrogen content with charging current density (a) and aging temperature ($\gamma=30\%$) (b) of test steel

实验料拉拔后再进行时效处理时,存在两个方面的变化:首先是处于位错陷阱中的氢在外来热量的作用下,可克服陷阱势垒而部分释放出来;其次,时效过程中微观组织发生变化,主要表现在冷变形过程中形成的可动位错等发生回复、形成亚晶界和位错密度降低及析出细小弥散的碳化物等(图 2)。这些均使得试样中的氢含量逐渐降低(见图 6(b)),从而使实验料的耐延迟断裂性能逐渐得到恢复。当时效温度提高到 200°C 以上时,试样中的氢含量降低到冷变形试样未充

氢及未时效处理时的水平,因而使得实验料的耐延迟断裂性能得到显著恢复,特别是当时效温度提高到 400°C 时,实验料的氢含量低于热轧态(图 6(a)),这使得其延迟断裂抗力基本恢复到热轧态的水平(延迟断裂强度比 $R \approx 0.7$, 比较图 4(b) 和图 5(b)),尽管前者的强度水平(1100MPa 级)明显高于后者(900MPa 级),见图 3。显然,提高充氢电流密度,试样中的氢含量增加,这使得实验料的延迟断裂抗力降低。

总之,对于冷作强化非调质钢制高强度螺栓等紧

固件,冷变形后选择合适的时效处理温度十分重要。合适的时效处理温度除首先要满足螺栓的强度水平及保证载荷试验中对螺栓永久伸长量的要求外,应特别注意时效处理对耐延迟断裂性能的影响,以保证螺栓等紧固件在实际服役过程中的安全性。

4 结论

(1)随着拉拔减面率 γ 的增加,实验料未充氢试样的缺口抗拉强度逐渐增加,然而充氢试样的缺口抗拉强度 σ_{BN} 和延迟断裂强度比 R 则显著降低。在拉拔变形初期,耐延迟断裂性能降低的幅度较大;而随着拉拔量的继续增加,耐延迟断裂性能降低的趋势变缓。

(2)随着时效温度的升高,实验料拉拔并充氢试样中的氢含量降低, σ_{BN} 和 R 缓慢增加;当时效温度大于 200°C 时,试样中的氢含量降低到冷变形试样未充氢及未时效处理时的水平, σ_{BN} 和 R 则明显增加,特别是当时效温度提高到 400°C 时,实验料的 σ_{BN} 和 R 基本恢复到热轧态的水平。这表明,实验料拉拔后进行较高温度的时效处理有助于其耐延迟断裂性能的改善。

参考文献

- [1] 褚武扬. 氢损伤和滞后断裂[M]. 北京:冶金工业出版社,1988.
- [2] 松山晋作. 遅れ破壊[M]. 東京:日刊工業新聞社,1989.
- [3] 松本 齊. 遅れ破壊はどの強度レベルまで危険か[J]. 特殊鋼,

1995, 44(12):24—26.

- [4] NAKASATO F, TAKAHASHI M. Delayed-failure analysis of high-strength structural bolts[J]. Metals Technology, 1980, (11):449—455.
- [5] McCARTY E D, WETZEL D, KLOBERDANZ S. Hydrogen embrittlement in automotive fastener applications[S]. SAE No. 960312,1996.
- [6] 惠卫军,翁宇庆,董瀚. 高强度紧固件用钢[M]. 北京:冶金工业出版社,2009.177.
- [7] BORATTO F, RICARDO M, SANTOS M, et al. Microalloyed bainitic steels for 10.9 strength class fasteners[J]. Wire J Inter, 1992, (9):129—134.
- [8] 阎振紫,张万显,任海鹏. 10.9 级螺栓用非调质钢强韧化机理研究[J]. 钢铁钒钛, 1992, 13(3):1—8,74.
- [9] 芹川修道. 非調質高强度ボルトの製造法と特性[J]. 熱処理, 1984, 24(1):25—32.
- [10] 李云涛,杜则裕,何晓东. 冷变形对国产 X70 管线钢硫化氢应力腐蚀开裂的影响[J]. 材料工程,2004,(1):16—19.
- [11] 蔡璐,王章忠,赵秀明. 冷作硬化非调质钢螺栓的形变强化效应[J]. 材料工程,2010,(4):69—71.

基金项目:国家科技支撑计划资助项目(2007BAE30B04);南京工程学院基金项目(KXJ08135);江苏省高校科研成果产业化推进项目(JHB2011-25)

收稿日期:2011-07-26;**修订日期:**2011-11-20

作者简介:赵秀明(1962—),男,教授级高工,主要从事汽车高性能结构钢及其应用技术研究工作,联系地址:江苏南京江宁科学园弘景大道1号南京工程学院材料工程学院(211167), E-mail: wyh85282021@163.com

(上接第 46 页)

- [6] VALADARES L F, LEITE C A P, GALEMBECK F. Preparation of natural rubber-montmorillonite nanocomposite in aqueous medium: evidence for polymer-platelet adhesion [J]. Polymer, 2006, 47(2): 672—678.
- [7] MAITI M, BHOWMICK A K. New insights into rubber-clay nanocomposites by AFM imaging [J]. Polymer, 2006, 47(17): 6156—6166.
- [8] BURNSIDE S D, GIANNELIS E P. Synthesis and properties of new poly-(dimethylsiloxane) nanocomposites [J]. Chemistry of Materials, 1995, 7(9): 1597—1600.
- [9] 欧阳星,罗远方,贾德民. 混炼插层法制备天然橡胶/蒙脱土纳米复合材料[J]. 华南理工大学学报:自然科学版, 2006, 34(9): 80—85.
- [10] GE M L, JIA D M. Preparation and properties of polypropylene/clay nanocomposites using an organoclay modified through

solid state method [J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites,2009, 28(1): 5—16.

- [11] GE M L, JIA D M. Influence of organoclay prepared by solid state method on the morphology and properties of poly(vinyl chloride)/organoclay naocomposites [J]. Journal of Elastomers and Plastics,2008, 40(7): 223—235.
- [12] 戈明亮,贾德民. 固相法插层改性粘土及在聚丙烯中的应用[J]. 合成树脂与塑料, 2007, 24(7): 20—22.

基金项目:中国博士后科学基金(20100470911)

收稿日期:2011-04-15;**修订日期:**2011-11-30

作者简介:戈明亮(1970—),男,博士后,副教授,从事聚合物纳米复合材料的研究,联系地址:华南理工大学机械与汽车工程学院(510640), E-mail:gemingliang001@126.com