

试验研究

# Ti-IF 冷轧搪瓷钢的贮氢机理和氢渗透试验研究

李小权

(山钢股份济南分公司 生产部, 山东 济南 250101)

**摘要:**分析了Ti-IF冷轧搪瓷钢的贮氢机理,通过3种不同成分钢板的氢渗透试验,研究化学成分、冷轧压下率、第二相粒子等对钢板贮氢性能的影响。结果表明,Ti、S含量较高的钢中第二相的体积分数也高,贮氢性能越好;冷轧压下率越高,钢板贮氢性能越好,相应的抗鳞爆性能越好。

**关键词:**Ti-IF冷轧搪瓷钢;氢渗透;贮氢性能;抗鳞爆

**中图分类号:** TG142.15; TG335.5

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1004-4620(2013)02-0035-03

## 1 前言

随着国民经济的发展,我国以钢板为胚胎原料的搪瓷工业有了质的飞跃,对搪瓷钢板的数量和质量都提出了新的要求。高品质搪瓷钢板不仅需要具有超深冲性能,同时要保证钢板搪瓷过程及搪瓷后不产生“鳞爆”缺陷等。一般地,钢质越纯净,钢板的成形性能越好,但抗鳞爆性能就越差,提高成形性和提高抗鳞爆性成为此消彼长的一对矛盾。

为适应人们对搪瓷制品形状和质量要求日益提高的需要,济钢结合自己的设备特点及市场需求,开发出Ti-IF冷轧搪瓷钢。该钢是在普通超低碳IF钢中加入一定量的S,使钢中C、N、S原子和Ti结合,形成TiN、TiS、Ti<sub>4</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub>、TiFeP、TiC等化合物,使钢中无间隙原子存在,使其具有高延伸率、高 $n$ 值和 $r$ 值、无时效性,从而提高其冲压成形性能;同时,C、N、S和Ti的化合物以合适的尺寸、形态析出分布在基体中,能增强钢板贮氢能力,获得优良抗鳞爆性能<sup>[1]</sup>。

## 2 贮氢机理

### 2.1 鳞爆产生的机理

钢板涂搪高温烧釉时,瓷浆内的水与钢板表面的铁、碳反应生成原子氢;高温状态下,原子氢向钢中扩散,以原子或分子的形式溶解于钢板基体,或吸附在钢中的孔隙、组织缺陷中。

当涂搪制品由高温冷却时,氢在体心立方晶体中的扩散系数逐渐变大,扩散激活能变低;氢在铁素体中的溶解度急剧下降。如果钢中没有足够的吸氢场所,氢原子或氢气会大量逸出,在钢板表面积聚,至一定程度便以很大压力冲破瓷釉表面,产生鳞爆剥落<sup>[2]</sup>。

### 2.2 氢陷阱贮氢机理

搪瓷钢的贮氢特性直接影响到钢板的抗鳞爆性能。为了避免搪瓷制品产生鳞爆,人们总希望钢板中存在足够的贮氢陷阱。陷阱和氢之间存在陷阱结合能,根据陷阱结合能的大小,可以将陷阱分为可逆陷阱和不可逆陷阱。可逆陷阱主要包括位错和晶界等,可逆陷阱与氢原子的结合能较小,即使在室温下,氢也可从晶界和位错中跑出而进入间隙位置,参与氢的扩散以及一切氢致鳞爆过程,因此位错和晶界等作为可逆陷阱对贮氢的作用不是很显著。不可逆陷阱是指与氢的结合能很大的陷阱,室温下氢难以从该陷阱中跑出。由于搪瓷制品的鳞爆过程往往在室温下产生,故不可逆陷阱将对搪瓷钢板抗鳞爆性能起很大的作用。研究表明,搪瓷钢板中存在大量细小的TiC、TiN、Ti<sub>4</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub>等第二相粒子<sup>[2]</sup>,这些析出相与氢之间具有强烈的相互作用,可作为有效的不可逆陷阱贮存钢板内部的氢,从而极大改善钢板的抗鳞爆性能。

## 3 氢渗透试验

衡量氢在钢板中扩散的快慢,可以用氢穿透时间或氢扩散系数。氢在钢板中穿透时间越长,则氢扩散系数越小,贮氢能力越强,钢板的抗鳞爆性能越好。

### 3.1 氢渗透试验

氢渗透试验是利用电化学充氢试验方法得到渗氢曲线并计算氢扩散系数<sup>[1]</sup>。试验在室温(25℃)除氧条件下,在PS-12恒电流/恒电位仪上进行,充氢装置见图1。阴极侧溶液为0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液+0.25 g/L As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,阳极侧溶液为0.1 mol/L NaOH溶液,参比电极为氧化汞参比电极。将圆片试样夹在充氢槽中间,并用螺旋夹紧,阳极侧倒入0.1 mol/L NaOH溶液,给定200 mV(Hg/HgO)电位,等到背景电流密度降到很低( $\leq 0.2 \mu A/cm^2$ )后,阴极侧开始

收稿日期:2012-12-24

作者简介:李小权,男,1983年生,2004年毕业于北京科技大学材料物理专业。现为山钢股份济南分公司生产部工程师,从事冷、热轧生产管理工作。

倒入 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液 + 0.25 g/L As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 并通电流 (电流密度为 1 ~ 1.5 mA/cm<sup>2</sup>)。

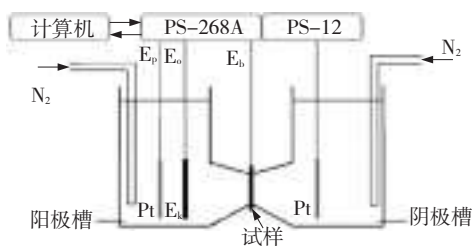


图1 电化学充氢装置

在试验过程中定时测量阳极电流  $I$ , 直到获得饱和值 ( $I_{\infty}$ ) 为止, 画出  $I/I_{\infty}$  随时间的变化曲线 (见图 2); 并按公式  $D = \tau L^2 / t$  (其中  $\tau$  为参数, 本试验中值为 0.138,  $t$  和  $L$  分别为氢渗透时间和试样厚度) 计算出

表1 钢板熔炼成分 %

炉号	钢种	C	Si	Mn	P	S	Als	Ti
600987	DD13-R2	0.004 226	0.022 404	0.156 893	0.010 300	0.004 707	0.028 858	0.064 514
601937	JTHF-R2	0.002 736	0.028 222	0.171 910	0.013 130	0.019 687	0.040 620	0.079 853
1700820	JTHF-R2	0.003 021	0.016 282	0.172 994	0.009 994	0.024 863	0.025 570	0.086 984

为方便对比成分对贮氢性能的影响, 采用 3 种成分生产的 1.2 mm 同规格、同冷轧压下率 (74.7%)、均来自钢卷中部的试样对应的氢扩散系数进行对比, 具体见表 2。

表2 不同成分冷轧钢板氢扩散系数

钢板炉号	试样卷号	试样编号	氢扩散系数 $\times 10^{-10} / (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
600987	9006280	1 <sup>#</sup>	7.15
601937	1007693	2 <sup>#</sup>	2.64
1700820	1028256	3 <sup>#</sup>	1.35

对比表 1、表 2 可以看出: 1<sup>#</sup> 试样氢扩散系数最大, 说明普通深冲 IF 钢抗鳞爆性能较差; 2<sup>#</sup> 试样采用济钢第 1 阶段试制的搪瓷钢, 氢扩散系数较普通 IF 钢下降明显, 说明该钢贮氢能力较普通 IF 钢有显著提升, 可进一步进行现场涂搪试验用于搪瓷制品; 3<sup>#</sup> 试样是采用第 2 阶段试制的搪瓷钢, 此次试制熔炼成分控制较好, C 含量较低、S 含量较高、Ti 控制较好, 氢扩散系数最低, 抗鳞爆性能最好。

通过对比不同成分试样, 发现合金元素尤其是 S 对氢扩散系数影响最为明显, 随着 S 含量增加, 氢扩散系数显著降低; 3<sup>#</sup> 试样的 S 含量最高, 氢扩散系数最低, 保证了抗鳞爆性能。

### 3.3 冷轧压下率对钢板氢渗透性能的影响

表 1 中炉号为 1700820 熔炼成分所生产的热轧搪瓷钢卷, 经 68.9%、74.7%、77.8% 3 种不同压下率冷轧后, 分别取中部和尾部试样进行氢渗透试验, 其氢扩散系数见表 3。冷轧压下率和氢在钢板中的穿透时间和氢扩散系数有密切关系, 压下率越高, 氢扩散系数越低, 氢在钢板中的穿透时间越长, 搪瓷钢的贮氢及抗鳞爆性能越好。因此生产搪瓷钢时

氢扩散系数  $D$ 。

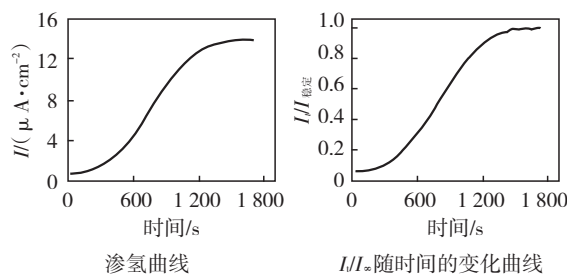


图2 氢渗透试验曲线

### 3.2 不同成分钢板氢渗透性能对比

本试验采用了 3 炉不同成分的钢板, 其中炉号为 0600987 的为普通 Ti-IF 钢, 其他两炉为 Ti-IF 搪瓷钢, 熔炼成分如表 1 所示。

表3 不同冷轧压下率钢板氢扩散系数

冷轧压下率/%	氢扩散系数 $\times 10^{-10} / (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$		
	中部	尾部	平均值
68.9	1.58	1.64	1.61
74.7	1.35	1.43	1.39
77.8	1.23	1.27	1.25

应尽量保证冷轧压下率。

### 3.4 钢卷通卷贮氢性能均匀性对比

对比第 1 阶段试制的卷号为 1007693、1008380 以及第 2 阶段试制的卷号为 1028232、1028256、1028279 共计 5 个钢卷的中部、尾部氢渗透试验结果, 分析通卷抗鳞爆性能的差异, 结果见表 4。

表4 钢卷不同位置氢扩散系数

试制	卷号	氢扩散系数 $\times 10^{-10} / (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$		
		中部	尾部	差值
第 1 阶段	1007693	2.64	3.09	0.45
	1008380	3.32	3.45	0.13
第 2 阶段	1028232	1.58	1.64	0.06
	1028256	1.35	1.43	0.08
	1028279	1.23	1.27	0.04

由表 4 可以看出, 第 1 阶段试制的两个钢卷, 中部、尾部氢扩散系数差别较大, 差值分别达到 0.45 和 0.13。造成该现象主要是因为这两个钢卷中部卷取温度为 720 °C, 而头部、尾部卷取温度为 670 °C, 中部较头、尾卷取温度高, 造成中部性能优于头尾。第 2 阶段试制的 3 个钢卷, 提升了热轧温度控制水平, 通卷终轧温度基本保证在 920 °C 以上, 卷取温度在 720 °C 左右, 通卷头中尾工艺控制差别不大。因此, 中部、尾部试样氢扩散系数也差别不大, 验证了热轧温度控制稳定性对抗鳞爆性能的影响。

## 4 搪瓷钢第二相粒子分析

萃取复型的试样在 Tecnai G2 F30 S-TWIN 场发射透射电镜下观察,对不同类型的第二相粒子进行电子衍射及能谱分析,以鉴别其类型。

对以 Ti-N-S 复合为基础的搪瓷钢而言,由于材料中的 TiC 和 TiN 二相粒子小而多,而 TiS 和  $Ti_4C_2S_2$  的粒子大而少,因此在定量分析时将 TiC 和 TiN 归为一类,而将 TiS 和  $Ti_4C_2S_2$  归为另一类<sup>[3]</sup>。定量分析

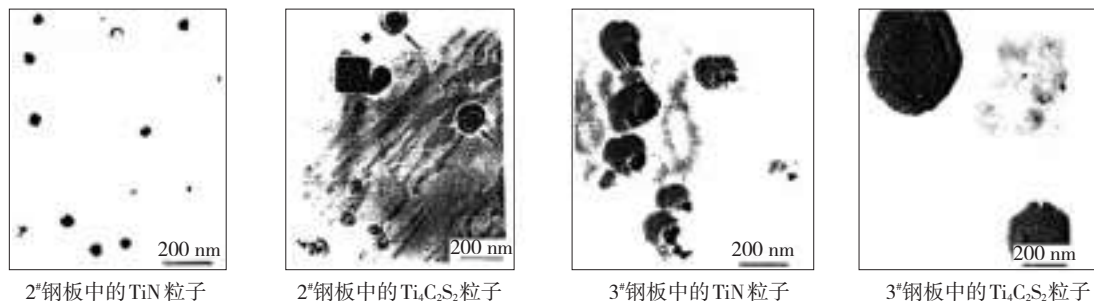


图3 钢板典型的析出相形貌

表5 析出相的定量分析结果

试样编号	第二相类型	粒子平均直径/nm	单位体积粒子数 $\times 10^{19}/m^{-3}$	第二相体积分数/%
2 <sup>#</sup>	TiC+TiN	21	39.0	0.19
	$Ti_4C_2S_2$ +TiS	63	2.9	0.38
3 <sup>#</sup>	TiC+TiN	35	24.0	0.54
	$Ti_4C_2S_2$ +TiS	78	3.6	0.89

由表1中两个试样对应的化学成分可以看出,3<sup>#</sup>试样的 Ti、S 含量较 2<sup>#</sup> 试样高;由表5中 2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup> 试样的析出相比较可见,2<sup>#</sup> 钢中析出相的体积分数为 0.57%,而 3<sup>#</sup> 钢中为 1.43%;3<sup>#</sup> 钢的析出相所占的体积比 2<sup>#</sup> 钢大大增加;说明化学成分与第二相的数量及在钢中所占的比例有直接关系。

3<sup>#</sup> 试样的氢扩散系数明显比 2<sup>#</sup> 试样低,这是因为 2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup> 试样钢板的第二相粒子在钢中所占的体积比例不同,形成了钢板贮氢能力的明显差别,即第二相粒子体积增加,氢扩散系数降低,贮氢性能提升。

## 5 结论

5.1 对 Ti-IF 搪瓷钢而言,在不超上限的前提下,S 对贮氢性能影响显著;随着 S 含量增加,氢扩散系数

时,在大量的电镜照片上测出粒子的平均直径  $d$  和单位面积上的质点数  $N_s$ ;根据 Fullman 公式<sup>[2]</sup>,便可以得到第二相粒子的体积分数  $V_v(V_v = \pi/6 \times N_s \times d^3)$ ,以及单位体积内第二相粒子的颗粒数  $N_v(N_v = N_s/d)$ 。

取两个不同成分的冷轧搪瓷钢试样作为二相粒子分析对象,试样分别取自氢渗透试验 2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup> 样品,对应炉号为 0601937、1700820,各钢板中典型的析出相形貌见图3。析出相的定量分析结果见表5。

降低,贮氢性能明显改善。

5.2 冷轧压下率和贮氢性能有直接关系,冷变形产生的位错为搪瓷钢板提供了贮氢用的可逆陷阱;压下率越高,氢在钢板中的穿透时间越长,搪瓷钢的贮氢性能越好,相应的氢扩散系数越低,抗鳞爆性能越好。

5.3 热轧阶段的温度控制稳定性会影响冷轧搪瓷钢板的贮氢性能;需保证热轧通卷温度控制稳定性,从而提升冷轧搪瓷钢通卷贮氢性能的均匀性。

5.4 TEM 和定量分析表明,Ti-IF 搪瓷钢的第二相粒子主要为 Ti(C,N)、 $Ti_4C_2S_2$ 、TiS;钢中的第二相作为贮氢的不可逆陷阱对氢穿透时间的影响显著,含 Ti、S 量较高的钢中第二相的体积分数也高,相应的氢扩散系数越低,抗鳞爆性能越好。

### 参考文献:

- [1] 孙全社,金蕾.含 Ti 超低碳钢的氢渗透试验研究.上海金属,2004,26(2):9-11.
- [2] 孙全社.超低碳搪瓷钢研究[D].北京:北京科技大学,2007.
- [3] Meyer L, Bleck W, Muschenborn W. Product-oriented IF Steel Design[J].ISU Int., Special Issue on Physical Metallurgy of Ultra-low Carbon Interstitial-free Steels, 1994:203-222.

## Study on the Hydrogen Storage Mechanism and Hydrogen Permeation of Ti-IF Cold Rolled Steel for Enameling

LI Xiaoquan

(The Production Department of Jinan Branch Company of Shandong Iron and Steel Co., Ltd., Jinan 250101, China)

**Abstract:** This article first analyzed the hydrogen storage mechanism of the Ti-IF cold-rolled enamel steel, and then through hydrogen permeability tests of three sheets with different composition, studied the influences of chemical composition, cold rolling reduction and second phase particles on the hydrogen storage properties. The results showed that the volume fraction of the second phase particles in the steel with high Ti and S contents is higher, the hydrogen storage property is better; the higher the cold rolling reduction ratio, the better the hydrogen storage property and the scaling resistance property.

**Key words:** Ti-IF cold-rolled enamel steel; hydrogen permeation; hydrogen storage property; scaling resistance