

不同错配度的 TiN/ α -Fe 界面对氢扩散的影响

王 恒 (第一作者) 索进平 (通讯作者)

华中科技大学 武汉 430000

摘要: 在钢中加入弥散的 Na-Cl 结构的析出相, 可以有效地阻止氢原子的扩散, 抑制氢脆。然而, 目前关于析出物对氢扩散影响的研究大多集中在碳化物相界面, 对氮化物相界面的研究较少。因此, 我们研究了 TiN 和 α -Fe 之间的共格、半共格和非共格界面对氢扩散的影响。我们通过高分辨率透射电子显微镜观察, 揭示了 TiN/ α -Fe 三个界面的位向关系、原子排列和错配度, 并发现 TiN/ α -Fe 的共格、半共格和非共格界面的位向关系分别是 $(200)_{\text{TiN}} // (200)_{\alpha\text{-Fe}}$ 和 $[001]_{\text{TiN}} // [011]_{\alpha\text{-Fe}}$; $(200)_{\text{TiN}} // (110)_{\alpha\text{-Fe}}$ 和 $[001]_{\text{TiN}} // [011]_{\alpha\text{-Fe}}$; 以及 $(200)_{\text{TiN}} // (112)_{\alpha\text{-Fe}}$ 和 $[011]_{\text{TiN}} // [111]_{\alpha\text{-Fe}}$ 。当样品包含最多的 TiN/ α -Fe 共格界面时, 氢扩散系数最低。因此, 我们的分析表明, TiN/ α -Fe 界面处的弹性畸变能可以阻碍促进氢原子在材料中的扩散。

关键词: 氢扩散; TiN; HRTEM; 界面

Effect of TiN/ α -Fe interface with different mismatches on hydrogen diffusion

Heng Wang^{first author} Jinping Suo^{corresponding author}

Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430000

Abstract: The addition of dispersed Na-Cl structured precipitates in steel can effectively prevent hydrogen diffusion and suppress hydrogen embrittlement. However, current studies on the effects of precipitates on hydrogen diffusion are mostly focused on carbide phase interfaces, with less research on nitride phase interfaces. Therefore, we investigated the influence of coherent, semi-coherent, and incoherent interfaces between TiN and α -Fe on hydrogen diffusion. Through high-resolution transmission electron microscopy observations, we revealed the orientation relationship, atomic arrangement, and mismatch at the three interfaces. It was found that the co-, semi- and non-common interfaces are $(200)_{\text{TiN}} // (200)_{\alpha\text{-Fe}}$ and $[001]_{\text{TiN}} // [011]_{\alpha\text{-Fe}}$; $(200)_{\text{TiN}} // (110)_{\alpha\text{-Fe}}$ and $[001]_{\text{TiN}} // [111]_{\alpha\text{-Fe}}$; and $(200)_{\text{TiN}} // (112)_{\alpha\text{-Fe}}$ and $[011]_{\text{TiN}} // [111]_{\alpha\text{-Fe}}$. The hydrogen diffusion coefficient was found to be the lowest when the sample contained the most coherent TiN/ α -Fe interfaces. Thus, our analysis indicates that the elastic strain energy at the TiN/ α -Fe interface can impede the diffusion of hydrogen atoms in the material.

Keywords: hydrogen diffusion; TiN; HRTEM; interface

引言

高强度钢具有优异的机械性能, 广泛应用于汽车、军事、建筑等行业。然而, 金属和合金中存在的氢原子可能会导致材料在低于其抗拉强度的情况下断裂, 这种现象称为氢脆。氢原子可能在制备过程中或服役环境中引入, 在某些腐蚀性环境中, 高强度钢可能因 HE 而失效, 带来灾难性后果^[1]。此外, 随着抗拉强度的增加, 对 HE 的敏感性也会增加^[2]。尽管氢脆已经被发现了一个多世纪, 但仍然没有有效的策略来解决这个问题。许多研究人员发现氢脆是由钢中氢原子富集引起的, 并提出了许多氢脆机理模型。目前, 被广泛接受的模型包括氢促解理机制 (HEDE)^[3] 和氢增强局部塑性机制 (HELP)^[4], 在这些氢脆机制中, 都认为氢原子在金属中扩散后导致的局部富集会致氢脆。因此, 为了抑制氢脆的产生,

必须限制氢在金属中的扩散。

Chen 等人^[5]通过三维原子探针层析成像 (APT) 观察了钢中氢原子的准确位置, 发现氢原子被束缚在晶界、位错和 NbC/ α -Fe 界面处。晶界和位错属于可逆氢陷阱, 对氢原子的捕获能力较弱, 氢原子可以脱附。同时, 而析出相对氢原子具有很强的捕获能力, 为不可逆的氢陷阱, 氢原子难以脱附。

虽然许多研究发现具有 Na-Cl 结构的面心立方 (FCC) 碳化物和氮化物对氢原子具有很强的捕获能力, 但不同的碳化物或氮化物会具有不同的捕获能力。Wei 等人^[6]报道了 NbC、TiC 和 VC 在等摩尔分数下的氢捕获能力遵循 NbC>TiC>VC 的顺序。Ma 等人^[7]通过 DFT 计算研究了一系列纳米析出相 (TiN、NbN、VN、VC、NbC 和 NiAl) 在 α -Fe 中的氢溶解能, 发现 TiN 具有最低的氢

原子溶解能, 这意味着在这些沉淀相中, TiN 具有最强的捕获氢原子的能力。而在金属中添加纳米级氮化物也能够提高力学性能, 因此需要研究 TiN 对氢扩散的影响可以为设计抗氢脆的材料提供指导。然而, 目前大多数关于 TiN 界面处氢扩散的研究仅通过模拟计算分析了共格界面, 因此需要更多的数据来全面分析 TiN 界面处的氢扩散。

一、实验部分

1. 材料制备

本实验所用材料的化学成分为 0.21Ti-0.08N-Fe (%wt)。样品通过真空熔炼法制备, 并通过冷轧和退火处理。将样品加热至 950°C 并保温 30 分钟, 以获得完全奥氏体并使 TiN 固溶到基体中, 然后进行油淬以防止 TiN 析出。为了改变 TiN 与基体之间的错配度, 预处理样品在不同温度 (450°C、500°C、550°C 和 600°C) 下回火, 这些回火样品表示为 Q&T-450、Q&T-500、Q&T-550 和 Q&T-600。具体热处理工艺示意图如图 1(a) 所示。

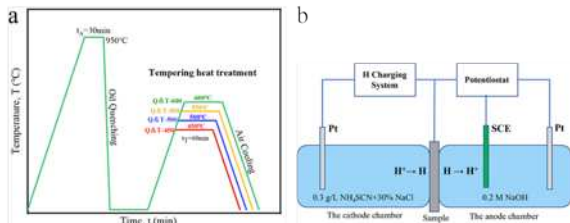


图 1 (a) 热处理工艺示意图; (b) 研究中使用的 Devanathan-Stachurski 电解池示意图。

2. 微观结构表征

用于电子背散射衍射 (EBSD) 分析的样品通过线切割加工成 $10 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$ 的薄片, 依次用 400、600、800 和 1200 目的 SiC 砂纸研磨, 然后用 3 和 $1 \mu\text{m}$ 的金刚石颗粒抛光, 最后用 5% 高氯酸 (vol.%) 和 10% 二丁酸乙醇溶液 (vol.%) 对样品进行电抛光。

通过在 200kV 下操作的透射电子显微镜 (TEM, FEI Tecnai G2 F30) 观察样品的微观结构, 元素分布和析出相。本实验中使用的 TEM 样品是通过聚焦离子束 (FIB) 制备的, 具体加工参数见参考文献 [8]。

3. 电化学渗透测试

为了评估样品的氢扩散行为, 使用 Devanathan-Stachurski 电解池进行了电化学氢渗透测试 [9]。该设备的示意图如图 1(b) 所示。

将样品加工成 $30 \times 20 \times 1.2 \text{ mm}^3$ 的薄片, 磨抛后的薄片厚度约为 1mm。样品暴露于溶液的部分为直径 15mm 的圆形, 阴极池和阳极池使用的电解液分别为 3% NaCl+0.3g/L NH_4SCN (vol.%) 和 0.2mol/L 的 NaOH。向阳极池和阴极池施加 3 mA/cm^2 的恒定电流和 -500 mV 的恒定电压。

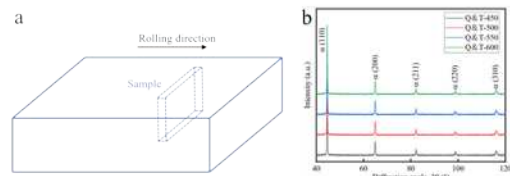


图 2(a) 试样在轧制面上的切割示意图; (b) 不同回火温度样品的 XRD 图谱。

二、结果与讨论

2.1 微观结构表征结果

图 2(b) 中的 XRD 图表明样品完全由 BCC 相组。Q&T-450 和 Q & T-600 的微观结构细节如图 3 所示, 从图 3(a,a') 可以看出 Q&T-450 和 Q & T-600 均有等轴晶组成。纳米析出相的 STEM 图像如图 3 (b, b') 所示, 其中纳米析出相在样品内部均匀分布, 如红色箭头所示。图 3 (b, b') 中析出相的 EDS 结果如图 3 (c, c') 所示, 表明析出相由 TiN 组成。样品中析出相的尺寸分布如图 4 所示, 随着回火温度的升高, 析出相的平均尺寸逐渐增大。

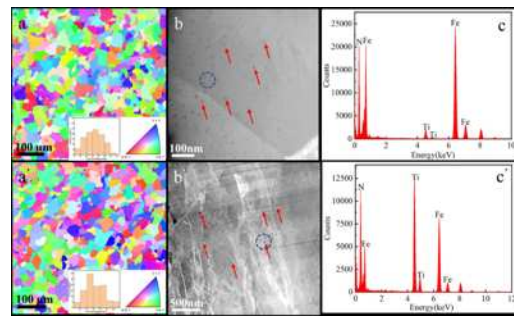


图 3 Q&T-450 和 Q&T-600 的微观结构表征, (a) Q&T-450 的晶粒分布和 (a')Q&T-600 的晶粒分布; (b) 和 (b') 中的 STEM 图像分别显示了 Q&T-450 和 Q&T-600 的纳米析出相的分布; (c,c') 表示 (b,b') 中蓝色圆圈处的元素组成。

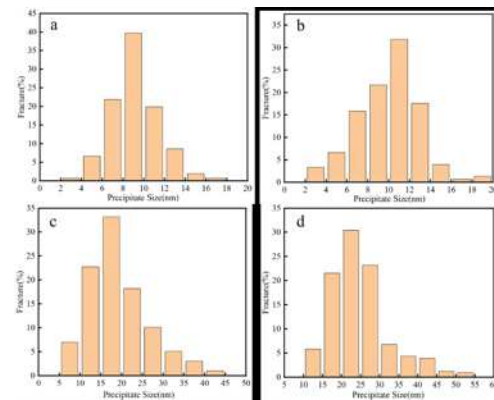


图 4 纳米沉淀物的尺寸分布: (a)Q&T-450, (b)Q&T-500, (c) Q&T-550, 和 (d)Q&T-600。

2.2 TiN/ α -Fe 界面的 HRTEM 表征

Q&T-450 的 TiN/ α -Fe 界面的 HRTEM 结果如图 5, Q&T-450 的 TiN/ α -Fe 界面的 HRTEM 结果如图 5, 衍

射轴晶向是 $[111]_{\text{TiN}} // [100]_{\alpha\text{-Fe}}$ 方向。从图 5(a) 的 HRTEM 图像和衍射斑点可以看出, 样品中存在直径约 10 nm 的析出物。从衍射斑点可以看出析出相为 TiN, 基体为具有 BCC 结构的 $\alpha\text{-Fe}$ 。由图 5(b1,b2) 可知, TiN 与基体的取向关系符合共格 B-N 取向关系, 即 $(010)_{\text{TiN}} // (010)_{\alpha\text{-Fe}}$ 和 $[111]_{\text{TiN}} // [100]_{\alpha\text{-Fe}}$ 。在这种 B-N 取向关系下, $[111]_{\text{TiN}}$ 和 $[100]_{\alpha\text{-Fe}}$ 之间的界面错配度 f 为 5.1%, 为共格界面, 界面之间具有较大的弹性畸变能。

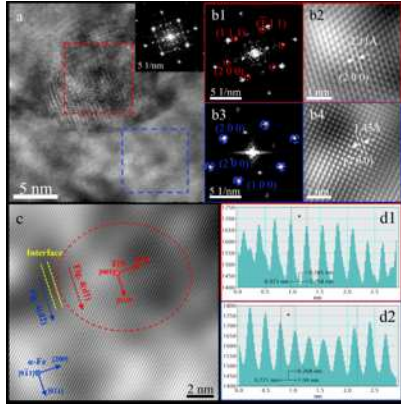


图 5 Q&T-450 的原子尺度的微观结构 (a) 析出相和基体的 HRTEM 图像和衍射斑点; (b1) (a) 中红框做 FFT 后的衍射斑点; (b2) (a) 中红框做 IFFT 后的原子排布; (b3) (a) 中蓝框做 FFT 后的衍射斑点; (b4) (a) 中蓝框做 IFFT 后的原子排布; (c) (a) 做 IFFT 后的原子排布; (d1) (c) 中界面处的 TiN 晶面间距; (d2) (c) 中界面处的 $\alpha\text{-Fe}$ 晶面间距。

随着回火时间的延长, 样品中 TiN 的尺寸增大, TiN/ $\alpha\text{-Fe}$ 界面的错配度发生变化。图 6 为 Q&T-600 中析出相界面结构, 图 6(a) 中 TiN 的尺寸超过 20nm, TiN 和 $\alpha\text{-Fe}$ 基体沿 $[111]_{\text{TiN}} // [100]_{\alpha\text{-Fe}}$ 方向投影。根据这些衍射图像, 可得出结论, TiN 和 $\alpha\text{-Fe}$ 之间的界面满足 $(010)_{\text{TiN}} // (010)_{\alpha\text{-Fe}}$ 和 $[111]_{\text{TiN}} // [100]_{\alpha\text{-Fe}}$ 位向关系, 与文献 [11] 中研究的半共格界面的位向关系相同。根据图 6(c,d1,d2) 中的原子结构, 我们得出结论 $[111]_{\text{TiN}}$ 和 $[100]_{\alpha\text{-Fe}}$ 之间的错配 f 为 11.4%, 属于半共格界面。半共格界面由于位错的存在导致比共格界面有着更小的弹性畸变能。

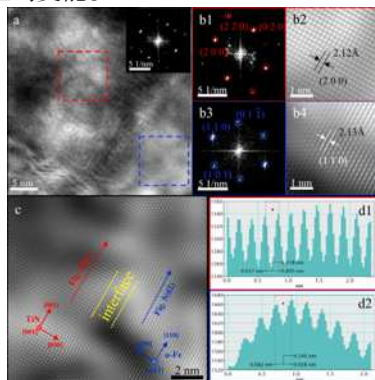


图 6 Q&T-600 的原子尺度的微观结构 (a) 析出相和基体的 HRTEM 图像和衍射斑点; (b1) (a) 中红框做 FFT 后的衍射斑点; (b2) (a) 中红框做 IFFT 后的原

子排布; (b3) (a) 中蓝框做 FFT 后的衍射斑点; (b4) (a) 中蓝框做 IFFT 后的原子排布; (c) (a) 做 IFFT 后的原子排布; (d1) (c) 中界面处的 TiN 晶面间距; (d2) (c) 中界面处的 $\alpha\text{-Fe}$ 晶面间距。

根据图 4 和上述 Q&T-450 和 Q&T-600 的 HRTEM 图像分析, 我们得出结论, 小于 20 nm 的析出物与基体的界面是共格的。然而, TiN 和 $\alpha\text{-Fe}$ 之间的界面尺寸约为 20 nm, 是半共格的, 为了降低 TiN/ $\alpha\text{-Fe}$ 面处的界面能, TiN 呈现出正方形结构。

2.3 氢扩散行为

图 7(a) 显示了 1mm 厚的薄片在 0.3g/L 的 $\text{NH}_4\text{SCN} + 3\%$ 的 $\text{NaCl}(\text{vol}\%)$ 中采用四种不同热处理工艺的氢渗透曲线。对于这些样品, 随着回火温度的变化, t_b 和 i 发生变化。(1) 给出氢扩散系数 (D) 的计算公式 [38], 结果如图 8(b) 所示:

$$D = \frac{L^2}{6t_b} \quad (1)$$

其中 L 是膜的厚度; t_b 是从氢气开始流动到阳极电流密度为 $i(t) = 0.63i_{ss}$ 的时间, 其中 i_{ss} 是氢渗透达到稳态时的电流密度。

根据图 4 (a-d) 中析出相的尺寸分布, 我们发现氢扩散系数与析出相平均直径之间存在相关性, 其中氢扩散系数随着析出物平均直径的增加而增加, 如图 9 所示。回火析出的第二相尺寸对界面错配程度影响较大, 且界面错配程度随析出物尺寸的增大而增大。因此, 我们推断 TiN/ $\alpha\text{-Fe}$ 界面的错配度会影响氢原子在样品中的扩散。图 5 中 TiN 的直径约为 10nm, TiN/ $\alpha\text{-Fe}$ 界面是共格的, 因此可以断定直径小于 10nm 的 TiN 与 $\alpha\text{-Fe}$ 之间的界面是共格的。随着回火温度的升高, 样品中 TiN/ $\alpha\text{-Fe}$ 界面的取向关系逐渐发生变化。共格界面数量减少, 半共格和非共格界面比例增加。直至回火温度升高 600°C, 样品中几乎没有共格界面。从这些结果可以看出, 随着 TiN/ $\alpha\text{-Fe}$ 界面错配度的升高, 其氢扩散系数逐渐增大, 即氢原子在样品中的扩散更快。

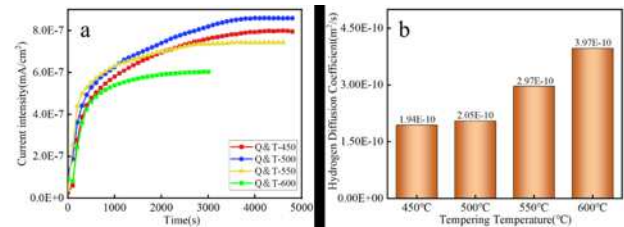


图 7(a) 不同回火温度样品的渗透曲线 (阳极池中为 0.5 M 的 NaOH , 阴极池中为 3% $\text{NaCl} + 0.3\text{g/L}$ $\text{NH}_4\text{SCN}(\text{vol}\%)$ 298 K); (b) 四种不同回火温度样品的氢扩散系数。

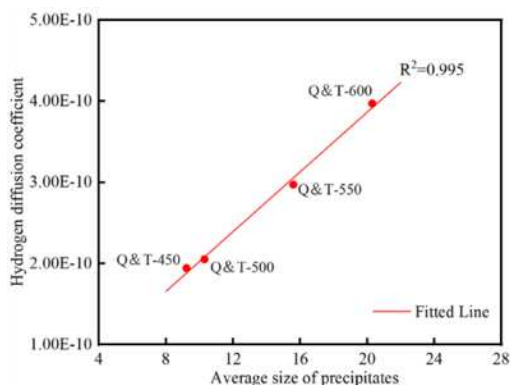


图 8 析出相尺寸与氢扩散系数的关系

三、结论

总之，共格的 α -Fe/TiN 界面可以对氢扩散有着更好的阻碍效果。通过改变回火温度和 α -Fe/TiN，我们发现氢扩散系数随着共格界面比例的降低而增加，而错配度不同会引起界面弹性畸变能的变化，共格界面的弹性畸变能最大，吸引了更多的氢原子聚集在界面处，更能够限制氢原子在材料中的扩散。我们的研究成果可为研究界面对氢扩散的影响提供新思路，并可为抗氢脆金属的成分和热处理提供指导。

参考文献：

[1] Wang, M., E. Akiyama, and K. Tsuzaki, Determination of the critical hydrogen concentration for delayed fracture of high strength steel by constant load test and numerical calculation. *Corrosion Science*, 2006. 48(8): p. 2189-2202.

[2] Depover, T., et al., Effect of hydrogen charging on the mechanical properties of advanced high strength steels. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014. 39(9): p.

4647-4656.

[3] Troiano A, R., The Role of Hydrogen and Other Interstitials in the Mechanical Behavior of Metals. *Trans. ASM*, 1960. 52: p. 54-80.

[4] Martin, M.L., et al., Enumeration of the hydrogen-enhanced localized plasticity mechanism for hydrogen embrittlement in structural materials. *Acta Materialia*, 2019. 165: p. 734-750.

[5] Chen, Y.-S., et al., Observation of hydrogen trapping at dislocations, grain boundaries, and precipitates. 2020. 367(6474): p. 171-175.

[6] Wei, F.-G., T. Hara, and K. Tsuzaki, Nano-Precipitates Design with Hydrogen Trapping Character in High Strength Steel, in *Advanced Steels*. 2011. p. 87-92.

[7] Ma, Y., et al., A first-principles study on the hydrogen trap characteristics of coherent nano-precipitates in α -Fe. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020. 45(51): p. 27941-27949.

[8] Munroe, P.R., The application of focused ion beam microscopy in the material sciences. *Materials Characterization*, 2009. 60(1): p. 2-13.

[9] Devanathan, M.A.V. and Z. Stachurski, The Mechanism of Hydrogen Evolution on Iron in Acid Solutions by Determination of Permeation Rates. *Journal of The Electrochemical Society*, 1964. 111(5): p. 619.

[10] Dahmen, U., Orientation relationships in precipitation systems. *Acta Metallurgica*, 1982. 30(1): p. 63-73.

[11] Di Stefano, D., et al., First-principles investigation of hydrogen interaction with TiC precipitates in α -Fe. *Physical Review B*, 2016. 93(18).