

专题——氢渗透与氢的检测

钢中氢分布检测技术进展

刘神光, 周耀, 王正, 王伟, 李金许

(北京科技大学 腐蚀与防护中心, 北京 100083)

摘 要: 主要介绍了几种目前应用比较广泛的氢分布检测技术的原理及其在氢渗透和氢脆研究中的应用, 包括三维原子探针 (Atom Probe Tomography, APT)、扫描开尔文探针力显微镜 (Scanning Kelvin Probe Force Microscopy, SKPFM)、二次离子质谱法 (Secondary Ion Mass Spectroscopy, SIMS) 和氢微印技术 (Hydrogen microprinting technique, HMT), 以及可用来检测氢浓度的热脱附质谱技术 (Thermal desorption spectrometry, TDS) 等。总结了几种检测技术的原理和特点, 并简要介绍了它们在与 H 有关领域里的典型应用。其中, APT 和 SIMS 是利用质谱法直接检测 H, 以获得 H 在材料中的分布; SKPFM 是通过 H 引起的电位变化, 来获得 H 的分布; HMT 是通过置换反应, 即 H 原子将 Ag^+ 置换为 Ag 原子, Ag 原子沉积在试样表面的分布来表征 H 的分布; 热脱附法则是通过恒定的升温速率下 H 脱附速率对不同陷阱的敏感性差异, 来获得不同陷阱中的 H 浓度以及 H 与陷阱的相互作用。这几种检测技术的空间分辨率可达亚纳米、纳米、微米至数微米直至毫米级。另外, SKPFM 还具有时间分辨的功能。这些技术在 H 检测方面的应用, 使得研究者对 H 在材料中的微观分布与聚集状态有了直观地认识, 进而对由氢引起的失效破坏 (即氢致延迟断裂的微观机理) 有了更深刻的理解。最后还介绍了目前比较常用的检测 H 浓度的方法。

关键词: 氢分布; 原子探针技术; 扫描开尔文力显微镜; 二次离子质谱; 氢微印技术; 热脱附光谱

中图分类号: TG111.91 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)08-0001-14

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.08.001

Progress of Detection Techniques for Hydrogen Mapping in Steel

LIU Shen-guang, ZHOU Yao, WANG Zheng, WANG Wei, LI Jin-xu

(Corrosion and Protection Center, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

ABSTRACT: The principles of several detection techniques for hydrogen mapping widely used at present and its applications in the study of hydrogen permeation and hydrogen embrittlement were introduced, including atom probe tomography (APT), scanning Kelvin probe force microscopy (SKPFM), secondary ion mass spectroscopy (SIMS) and hydrogen microprinting technique (HMT), as well as thermal desorption mass spectrometry (TDS) technique used for the detection of hydrogen concentration. Then, the principles and characteristics of several detection techniques were summarized and their typical applications in the fields related to hydrogen were introduced briefly. APT and SIMS were used to obtain the hydrogen mapping

收稿日期: 2020-07-06; 修订日期: 2020-08-04

Received: 2020-07-06; Revised: 2020-08-04

基金项目: 国家重点研发计划专项 (2017YFB0304401); 国家自然科学基金钢铁联合项目 (U1760203)

Fund: National Key R&D Program of China (2017YFB0304401), National Natural Science Foundation of China Iron and Steel Joint Project (U1760203)

作者简介: 刘神光 (1994—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为金属材料的氢脆。

Biography: LIU Shen-guang (1994—), Male, Doctoral candidate, Research focus: hydrogen embrittlement of metal.

通讯作者: 李金许 (1965—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为氢脆与应力腐蚀。邮箱: jxli65@ustb.edu.cn

Corresponding author: LI Jin-xu (1965—), Female, Doctor, Professor, Research focus: hydrogen embrittlement and stress corrosion. E-mail: jxli65@ustb.edu.cn

引文格式: 刘神光, 周耀, 王正, 等. 钢中氢分布检测技术进展[J]. 表面技术, 2020, 49(8): 1-14.

LIU Shen-guang, ZHOU Yao, WANG Zheng, et al. Progress of detection techniques for hydrogen mapping in steel[J]. Surface technology, 2020, 49(8): 1-14.

in materials by directly detecting hydrogen with mass spectrometry. SKPFM got the hydrogen mapping by the surface potential changes induced by hydrogen. The principle of HMT was to characterize the hydrogen mapping through the distribution of Ag atoms on the specimen surface through a substitution reaction (H atom substituted Ag⁺ with Ag atom). As for thermal desorption technique, the hydrogen concentration at various traps and the bond strength between hydrogen atoms and traps at different sites were characterized by the sensitivity of desorption rates at constant heating rate to various traps. The spatial resolution of these techniques was from sub-nanometer to nanometer, micrometer and several micrometers and even millimeters. In addition, SKPFM had time resolution function. The application of these hydrogen detection techniques gives researchers an intuitive understanding on the microscopic distribution and aggregation state of hydrogen atoms in the material, thus providing a deeper understanding of the microscopic mechanism of hydrogen-induced delayed fracture. Finally, several common methods of detecting H concentration are mentioned.

KEY WORDS: hydrogen mapping; APT; SIMS; SKPFM; HMT; TDS

氢(H)在微观结构中的扩散和分布是材料发生氢脆的关键因素,因此了解H在原子尺度上如何与微观结构相互作用,如H在材料中的位置分布与微观结构的关系,及H浓度的测量(特别是局部H浓度的测量),是理解氢脆本质的关键。氢在金属中存在的位置可以是基体点阵中的间隙位置,也可以是空位、位错、晶界以及夹杂物或析出相的界面,如图1

所示。H原子半径小、质量轻且易移动,在常温下也易于扩散,同时机械应力梯度、组织成分不均匀和温度梯度都会导致H在材料中的不均匀分布,在较低的氢浓度下,就会导致材料的脆性断裂。也因此,传统的元素分析方法(如X射线能谱(EDX)和俄歇电子能谱(AES)等)很难准确测量H并将其在材料中精确定位出来。

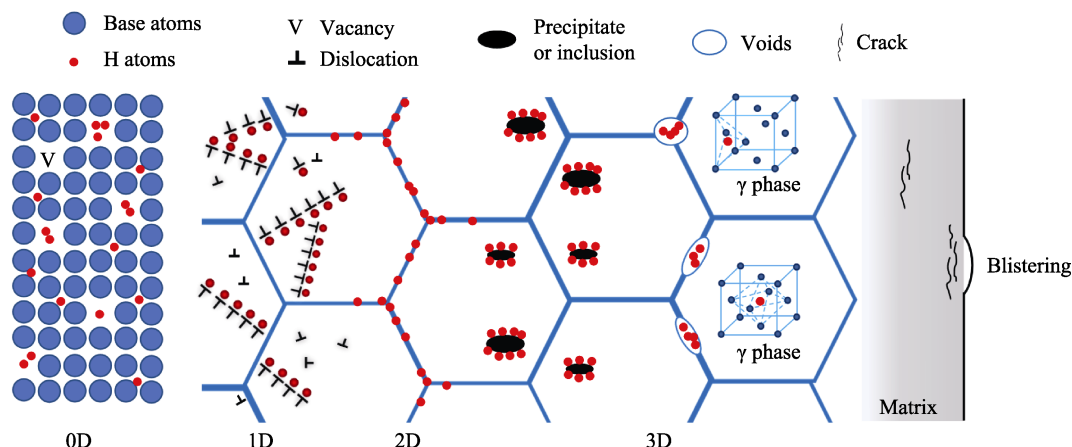


图1 捕获在不同类型缺陷处的氢
Fig.1 Hydrogen trapped at various defects

目前,测量H分布的常用方法主要有三维原子探针(APT)、扫描开尔文探针力显微镜(SKPFM)、二次离子质谱(SIMS)以及氢微印技术(HMT)等。测量H浓度常用的方法是氢热脱附法和熔融/热萃取法,当然还有传统的排油集气法,但目前已较少使用。下面分别一一进行详细介绍。

1 氢检测技术

1.1 原子探针技术(APT)

1.1.1 APT检测H分布的原理

原子探针(APT)是一门先进的技术,可以提供元素在接近原子尺度的三维可视化的定量分布,尤其是质量很轻的H原子也可以被检测,这为探究H在材料中的准确分布提供了可能^[1]。APT是在场离子显

微镜(FIM)的基础上发展起来的一种分析技术,主要原理是在尖锐金属样品尖端叠加脉冲,使原子电离并投射到高灵敏的位置探测器上,同时记录撞击时间和离子飞行时间,通过飞行时间质谱仪测定离子的质荷比,来确定该原子的种类。根据投射原理,每一个探测到的离子都可以推测到其原本发射位置,控制样品表面原子逐层挥发,便可得到样品原子尺度的三维定量分布^[2]。

1.1.2 APT在氢脆研究中的应用

Jiang^[2]对AISI 4140钢进行电化学充氢发现,H主要被捕获在晶界和基体界面的碳化物处,而在晶粒内部的碳化物表面没有发现H分布,如图2所示。这是因为,首先晶粒内部的结构比晶界更规则,其次晶粒内部的碳化物与基体的界面共格性比晶界好,这两方面都不利于H的富集。Fan^[3]认为,S41500 MSS

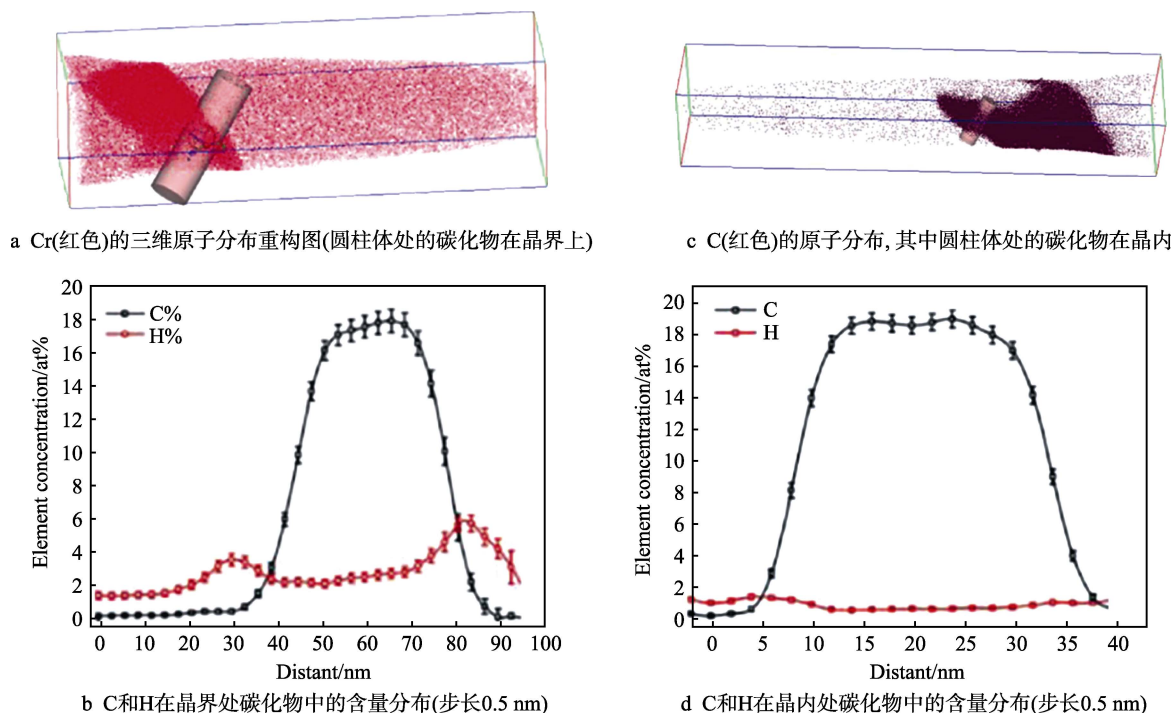
图 2 C 和 H 在晶界和晶内处碳化物中的分布^[2]

Fig.2 Distribution of C and H across carbides on the GB and in grain^[2]: a) reconstructed 3-dimensional atom map of Cr (red) (selected cylinder across a carbide on GB); b) composition profiles of C and H across the carbide on GB (step size 0.5 nm); c) atom map of C (red) (carbides in the cylinder are in the crystal); d) composition profiles of C and H across the carbide in grain (step size 0.5 nm)

钢中的逆变奥氏体是 H 的捕获位点, 而不是相界。Zhu^[4]采用 APT 研究了 QP980 钢充氢后的元素分布, 发现 H 主要分布在 C 含量较高的区域, 而高 C 区对应着钢中的残余奥氏体。因此认为, H 主要分布在奥氏体中, 且奥氏体中的 H 质量分数 (约 $3.4 \times 10^{-3}\%$) 约是马氏体的 3 倍。其后续研究又表明, H 原子富集在 ϵ 碳化物中^[5]。

2010 年, Takahashi 等^[6]通过改进 APT 技术, 成功实现了对 H 的原子级直接观察, 即通过高温气相充氘 (D), 来排除外界 H 的影响。在 TiC 沉淀硬化钢中发现, D 原子在较大尺寸的 TiC 沉淀物表面被捕获, 而小于 3 nm 的析出相中没有发现 D 原子, 推断界面的深陷阱位点可能是沉淀物表面的 C 空位或界面的失配位错核心。2012 年, Takahashi 进一步研究并确认, D 原子在 V_4C_3 析出相的宽表面被捕获, 而在 VC 表面则没有发现 D 原子。由此认为, V_4C_3 与基体的半共格界面的位错核心是氢陷阱位置^[7]。但是, 2018 年, Takahashi^[8]又发现, 无论是 V_4C_3 , 还是 VC, 2 种析出相与基体界面都几乎没有失配位错, 推断 V_4C_3 析出相 (001) 面的 C 空位是氢陷阱位置, 而不是失配位错核心。由 Takahashi 等^[6-8]对 D 原子在碳化钒析出相捕获位置结论的不一致可以看出, 确认 H 的捕获位置十分困难。

2017 年, Chen 等^[9]采用 APT 技术统计了含有 VC 沉淀相的钢中大于 100 个原子的碳化物, 发现 D

在 VC 内部浓度较高, 认为 D 被俘获在 VC 析出相内部, 而不是析出相与基体的界面。但是, 2020 年, 该作者对 NbC 析出相的氢陷阱作用进行了研究, 发现 H 处于 NbC 析出相与基体的非共格界面, 而不是析出相内部, 同时也发现晶界和位错处有氢的富集^[10]。

由上可知, 关于 H 在钢中的分布, 特别是与析出相的位置关系, 其研究观点不一致, 即便是同一作者, 前后也会有不同的结论。H 分布的实时检测之困难由此可见一斑。由于 APT 试样小, 通常为针状, 直径通常小于 100 nm, 制备难度大, 且 H 易于扩散, 很容易从试样中逸出, 因此试样应当在低温下保存, 并且样品室也应保持低温。此外, 在真空条件下, 样品室中也会残留有少量的氢, 这会对检测结果有一定的影响, 而采用 H 的同位素 D 代替, 可以排除其影响, 是一种有效的方法。综上, 未来利用 APT 技术, 是有可能将 H 在钢中的存在位置, 特别是 H 与晶界、位错、析出相等的真实位置关系搞清楚, 这也一直是业内工作者的追求。

1.2 扫描开尔文探针力显微镜 (SKPFM)

1.2.1 基本原理

Kelvin 探针 (SKP) 是一种基于振动电容的非接触无损气相环境金属表面电位的测量技术, 用于测量材料的功函数或表面势, 可以检测气相环境中因温度、湿度、表面化学等因素引起的材料表面电势的微

小变化(如测定气相环境中腐蚀电极的表面电位),是一种高灵敏的表面电化学分析技术^[11]。SKPFM是在原子力显微镜(AFM)的基础上,与宏观的Kelvin方法相结合开发而成。SKPFM大多在非接触模式下工作,把探针和样品系统等效为电容器,探针与样品之间存在静电力,当探针和样品接近到一定距离时,在探针和样品间会形成电势差。使用已知功函数的探针,通过SKPFM测量接触电势差,可以得到样品的功函数。

1.2.2 SKPFM在氢脆研究中的应用

Wang^[12]采用SKPFM表征了充氢后钢表面的电势变化,发现H在马氏体时效钢的奥氏体相中富集,且引起了电位变化。对含裂纹试样充氢,发现H富

集在裂纹尖端,即使在充氢刚停止的一段时间内,H原子也不断地向裂尖处富集,导致裂尖电位由504 mV升高至522 mV,之后随着时间延长,H原子扩散离开裂纹尖端,电位又逐步恢复,如图3所示。Ma等^[13]采用单面充氢,用SKPFM研究了H在Ni中的扩散,发现H能够沿 $\Sigma 3$ 孪晶界快速扩散,而随机晶界上H的扩散则不明显。Hua等^[14-16]发现奥氏体不锈钢中的孪晶界为H提供了快速扩散的通道,并且发现在马氏体形成之后,H在与马氏体相邻的奥氏体中富集,与马氏体相邻的奥氏体中的H浓度先增大,然后随着H扩散到奥氏体晶粒内部而减小。此外,研究还发现H的扩散率取决于晶体取向,(001)和(101)晶粒中H的扩散比(111)快。

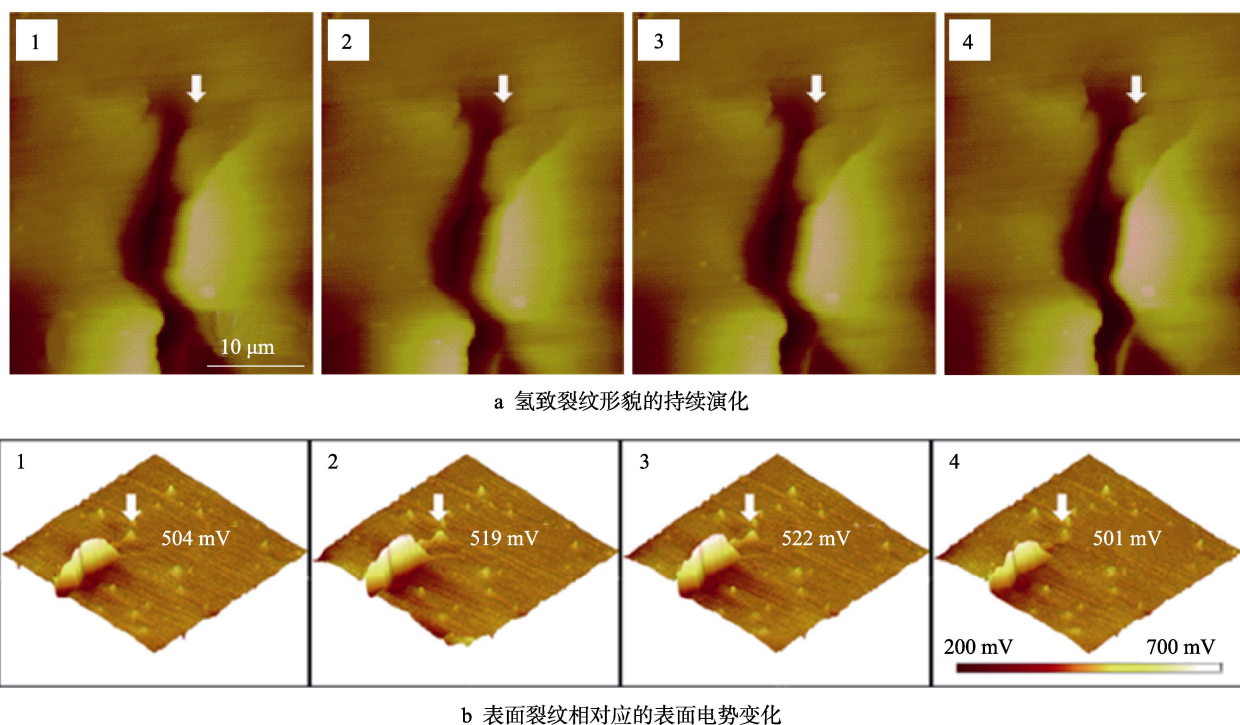


图3 氢致裂纹的演化^[12]

Fig.3 Evolution of hydrogen-induced cracks^[12]: a) continuous evolution of topography of the hydrogen-induced crack; b) corresponding surface potential image of surface crack

Tohme等^[17]利用SKPFM研究了在预充氢的双相钢样品上覆盖一层Pd,发现H可通过Pd层扩散出来,引起电位变化。实验表明,只有覆盖在铁素体相上的Pd层才有大量的H逸出,而嵌入在奥氏体中的小晶粒铁素体上几乎没有H逸出,这是由于周围的奥氏体阻碍了H扩散。

本课题组Li^[18]和Guo^[19]分别通过SKPFM研究了H对双相不锈钢点蚀的影响,发现未充氢样品在铁素体/奥氏体边界或铁素体相内部出现了一些低电势区域,这些区域被认为是点蚀优先成核点。但是在充氢后,低电势区会优先在奥氏体相内部或铁素体/奥氏体边界处成核。因此,利用SKPFM可以通过判断低

电位区,来准确推断H的富集以及由此引起的点蚀形核。

综上,利用SKPFM扫描可以获得样品表面的电势,这一技术提供了表面电势随时间变化的直观物理图像。通过电势图像的变化,可以判断H在金属中的局部分布和变化情况。但是由于试样表面粗糙度以及微观结构的不同,都会对表面电势产生影响,而H分布是通过表面电势分布来表示的,直接通过电势高低来比较不同微观结构的H分布不可靠。为解决这一问题,通常会在试样表面镀Pd。另外,SKPFM测试时没有参比电极,不能将电势直接转换为H浓度,因此通过了解表面电势的分布与变化,仅能知晓H

的分布以及随时间变化的趋势。

1.3 二次离子质谱 (SIMS)

SIMS 源于 20 世纪 60 年代, 优点之一是灵敏度高, 最低可测量浓度达到 10^{-9} 数量级。由于 H 在钢中的溶解度属于 10^{-6} 级别, 所以可以被 SIMS 检测到。SIMS 另一优点是纵向分辨率高, 可以达到几个原子层级别。随着技术的进步, 分析区域越来越小, SIMS 已经成为现阶段最常用的直观观察 H 分布的手段之一。

1.3.1 特点及原理

SIMS 仪器包括 2 种类型: 一种是飞行时间二次离子质谱仪; 另一种是磁偏转二次离子质谱仪。两者的区别在于, 由样品表面轰击出的二次离子是由飞行时间还是磁偏转进行质谱分离的。目前常用的是飞行时间二次离子质谱仪 (TOF-SIMS)。常规的 TOF-SIMS 仪器由真空系统、离子枪、二次离子飞行通道、质量检测系统组成^[20], 并配备有用于系统控制、数据分析的计算机系统。基本原理为: 离子枪产生聚焦一次离子束 (Cs 或 Ga), 轰击样品表面, 溅射出二次离子 (带正、负电荷的原子、原子团、分子和分子碎片等), 这些二次离子经加速进入飞行通道, 最终到达飞行时间质谱仪。飞行时间质量分析器在 10^{-9} s 尺度记录二次离子从样品表面到达检测仪的时间, 按质荷比实现质谱分离, 转换成各离子质量, 最终实现质谱分析。收集经过质谱分离的二次离子, 可以得知样品表面的元素组成和分布。在分析过程中, 质量分析器不但可以提供每一时刻的表面多元素分析数据, 而且还可以提供表面某一元素分布的二次离子图像^[21]。

1.3.2 SIMS 在 H 分布检测方面的应用

在 H 的检测方面, SIMS 经历了从静态检测到动态检测的发展历程。最初, SIMS 用来研究 H 在试样深度方向或者距离裂尖不同距离的分布, 但只能得到

强度峰谱, 因此只能根据峰强进行浓度转换。本课题组^[22-23]前期用 SIMS 方法检测了裂尖处的 H 分布, 发现 H 在裂尖附近存在 2 个聚集峰, 一个对应应变最大处, 一个对应静水应力最大处。这一结果在实验上验证了高应变和高静水应力均可以引起 H 富集。Fukushima 和 Birnbaum^[24]用 SIMS 方法证明了 H 在 Ni 晶界处的富集, Oudriss 等^[25]进一步发现了 H 富集在 Ni 基合金的 $\Sigma 3''$ 界面。Cao^[26]通过 SIMS 研究了服役 6 年的 321 不锈钢焊接接头的 H 分布, 发现 H 主要分布在奥氏体和铁素体的相界面。Desarosa 和 Magnin^[27]研究了 H 在双相不锈钢裂尖两相的富集, 发现处在裂尖前的奥氏体相内的 H 含量高, 其余部位的奥氏体相 H 含量较低, 而铁素体相由于容 H 量低, H 浓度区别不大。Oded 等^[28-29]为排除样品室中 H 的影响, 对 2205 双向不锈钢进行电解充氢, 并通过 SIMS 观察试样表面的 D 分布, 充 D 后, 奥氏体和铁素体相都发生了氢致相变, 并且产生了裂纹, 而相变和裂纹区域的 D 含量较高。随后, 该作者又利用 SIMS 对电解充 D 的 2101 双相不锈钢进行了研究, 发现奥氏体相发生相变, 主要变为缺陷较多的 BCC 相, 且相变区域的 D 含量较高。Röhsler 等^[30]对 304L 材料进行电解充 D, 并在 SIMS 下进行观察发现, D 主要分布在面心立方结构 (FCC) 的奥氏体相中, 而发生相变产生的体心立方结构 (BCC) 的马氏体中的 D 含量较低, 这是由于在马氏体中 D 的扩散快, 在检测之前就从试样中逸出。本课题组^[31]用 SIMS 证明了 2205 双相不锈钢电解充氢后, 在铁素体相内的氢浓度明显比周围高, 同时结合其他分析手段, 确定了该充氢产物为氢化物, 如图 4 所示。如果将离子溅射装置与 SIMS 连接, 通过逐层检测、逐层剥离, 得到距离试样表面不同深度处 H 的二维分布图, 再结合先进的计算机处理方法, 经过软件合成, 就可以得到 H

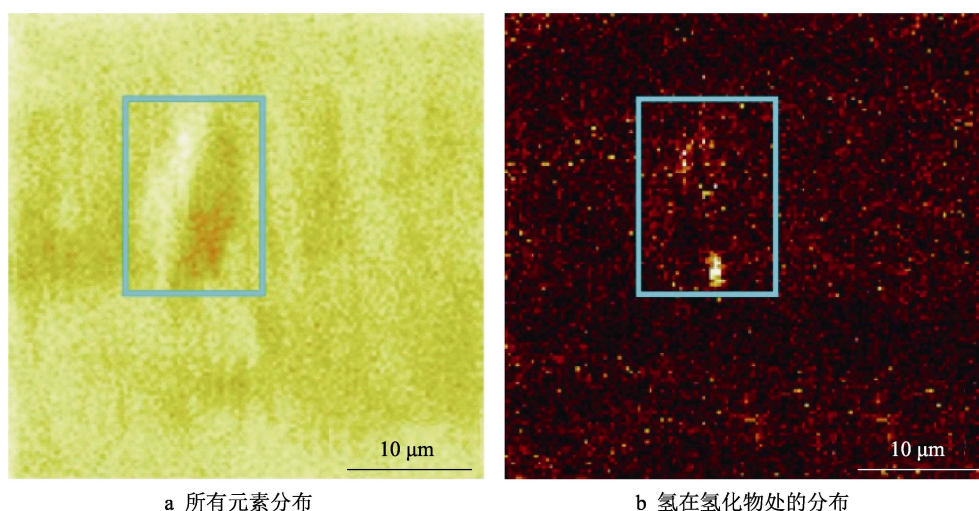


图 4 双相钢中氢化物处的 H 分布 (浅蓝色方框区域为氢化物)^[31]

Fig.4 Hydrogen distribution at hydride in duplex steel (where the light blue boxes are the hydride regions)^[31]: a) total element distribution; b) hydrogen distribution at hydride

的三维分布图。Yamabe 等^[32]通过此方法发现 H 在铝合金中的碳化物处富集。综上, SIMS 技术是随着数据提取和转化技术的发展而快速发展的, 到目前为止, SIMS 检测方法是直观检测 H 分布的最重要手段。

但是, SIMS 方法在 H 分布检测方面还存在着一些局限性, 如对不同的微观结构以及不同原子的解离难易程度都不一样, 只能直观地观察 H 的分布情况, 对 H 含量难以定量表征。由于仪器的工作条件是高真空环境, 需要长时间进行抽真空处理, 而 H 在某些金属材料(如马氏体钢和铁素体钢等)中的扩散速率很快, 所以在 SIMS 检测前, 部分可扩散 H 可能已经逸出, 检测的 H 分布并不能完全代表充氢后的即时分布。三维 H 分布测试时, 需要进行离子溅射, 而离子溅射过程会造成 H 的逸出, 所以对于 H 的三维检测并不准确, 检测出的只是某些深陷阱处的 H。因此, 对于扩散速率较高的样品, 需要在低温下进行实验, 以降低 H 的扩散。此外, 除了样品室中的残余 H, 样品表面可能残余的水和有机物也都会在离子束轰击下电离出 H, 对检测结果会造成较大的影响。为解决这一问题, 可以与 APT 一样, 采用同位素 D 代替 H 的方法, 从而排除这些试样外部 H 的影响。

1.4 氢微印技术(HMT)

HMT 是一种检测材料中 H 分布的便捷方法。HMT 操作过程简单, 虽不能定量, 但它提供了充氢后直接从合金中释放的 H 的基本特性和空间分布信息^[33], 使 H 的扩散富集可视化。许多学者^[34-45]利用 HMT 研究了在充氢条件或者外加应力条件下, H 在晶界、相界、孪晶边界、滑移线、夹杂物、裂纹等处的富集, 用于帮助解释氢脆机理。

1.4.1 HMT 的原理

HMT 这一方法最早由 Pérez 和 García^[34]在 1982 年提出, 随后得到了较广泛的应用。此方法借助冲洗照片胶片的原理, 在暗室中将感光乳剂 AgBr 或者核乳胶均匀涂在试样的表面, 使试样中的 H 与 AgBr 发生氧化还原反应:



这一过程相当于冲洗胶片的显影过程。通过扫描电子显微镜(SEM)可以观察到试样表面的 Ag 单质粒子, 即 H 所在位置, 实现检测 H 的可视化^[35]。反应持续一段时间后, 再进行定影, 目的是去除未反应的 AgBr。最后用清水冲洗试样, 从而去除试样表面所有残存的离子。

为了在试样表面均匀涂抹感光乳剂, Yalcı 和 Edmonds^[36]建议使用细金属线制作成大小合适的线圈, 蘸取 AgBr 溶液, 由于溶液的表面张力作用, 液体形成一层薄膜后, 将其附着在试样表面。这一方法相继被其他研究者采用^[37]。

1.4.2 HMT 的应用

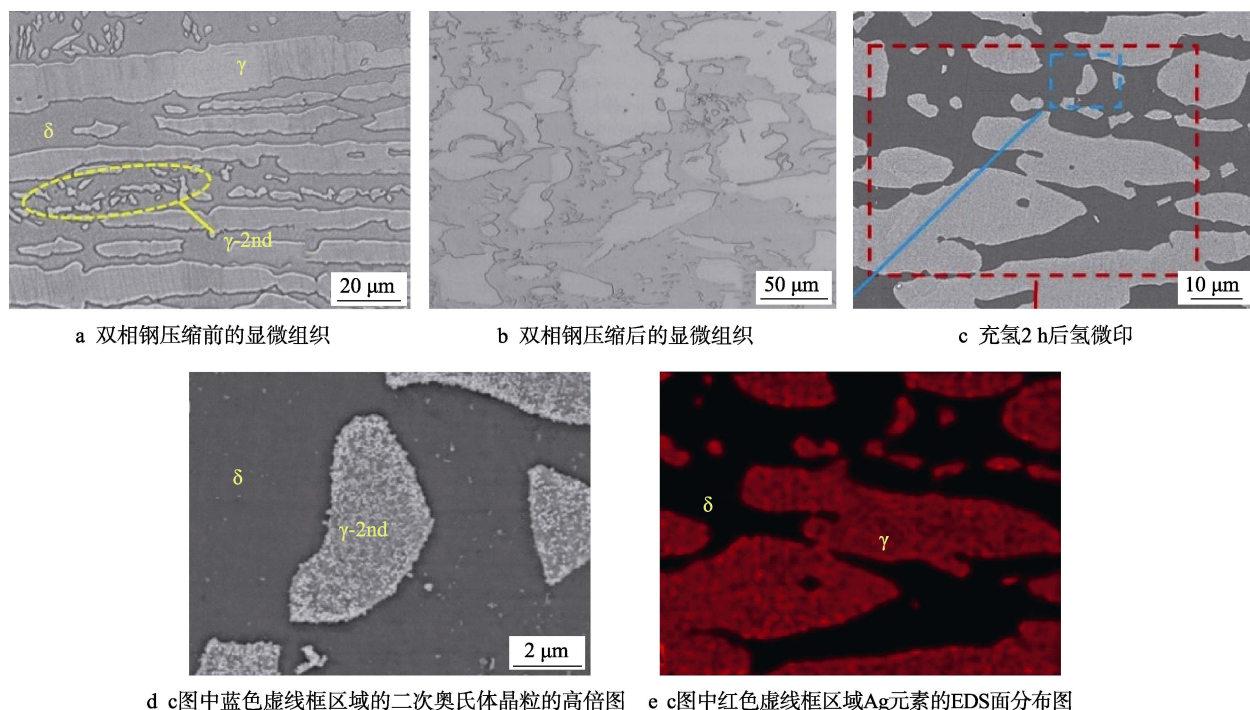
首先, 利用 HMT 可以检测 H 在晶界、相界等处

的聚集。最早是 Ovejero-García^[35]利用 HMT 观察了 3 种钢的 H 分布情况, 发现: 对于 316L 双相不锈钢, Ag 粒子集中在奥氏体与 δ 铁素体交界处; 而对冷拉退火后的低碳钢, Ag 均匀分布在钢中; 对于 304 不锈钢, 在 1000 °C 下退火 1 h, Ag 沿着滑移线分布, 但在 700 °C 敏化处理 6 h 后, 充氢显示, Ag 集中在晶界处的 Cr_{23}C_6 化合物周围。这些结果表明, HMT 是研究金属和合金中 H 分布的有效工具。Momotani^[38-39]用 HMT 研究了低碳马氏体钢在拉伸过程中, 其应变速率对氢脆的影响, 观察到在 $8.3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 的低应变速率下, Ag 颗粒沿着板条马氏体结构中的各种边界沉淀, 或者主要出现在原奥氏体晶界上, 呈现简单网络状。这些结果表明, 充氢后, H 主要在位错或原奥氏体晶界上聚集, 导致沿晶开裂。而在 $8.3 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ 高应变速率下, 由于 H 没有足够的时间扩散至原奥氏体晶界, 呈现均匀分布, 导致穿晶开裂。Ryu 等^[46]用 HMT 方法表征了 Al 对 TWIP 钢(Fe-0.6C-18Mn)氢致开裂行为的影响, 发现无 Al 与含 Al 试样变形后, 均呈现沿变形孪晶析出的 Ag 颗粒, 但无 Al 试样的 Ag 颗粒密度比含 Al 试样大, 意味着添加合金元素 Al 后, 减少了钢的形变孪晶密度。当将充氢试样加热到 200 °C, 再用 HMT 检测, 发现没有出现 Ag 颗粒沿孪晶析出现象, 表明加热到 200 °C 时, 形变孪晶中的 H 已经全部逸出, 从而判断形变孪晶不是强氢陷阱。

其次, 利用 HMT 可以检测 H 在不同相中的扩散速率。Chen 等^[40]借助 HMT 研究了 2205 双相不锈钢中的 H 迁移, 发现 H 主要是通过铁素体相的点阵扩散实现迁移, 计算出了退火态、冷变形 20% 和 40% 等 3 种条件下的 H 扩散系数和 H 渗透速率, 得出冷加工试样的有效扩散系数较低, 渗透速率较高。Pu^[41]也通过 HMT 对 2205 双相钢进行了研究, 发现 H 均匀分布在奥氏体相中, 在晶界处没有产生偏聚, 如图 5 所示。因此晶界不是 H 的快速扩散路径。

更多的研究工作是采用 HMT 技术表征 H 沿位错等应力场的扩散与富集^[42-44]。Nagao 等^[42]利用 HMT 研究了高强钢中应力场和氢陷阱的作用, 通过 $0.8\sigma_s$ (σ_s 为屈服应力) 弯曲应力和无应力试样对比发现, 有弯曲应力的试样上 Ag 颗粒多, 无应力试样上 Ag 颗粒少, 证明了外加应力场会促进 H 扩散。此外, 还通过能量色散 X 射线光谱仪(Energy Dispersive X-ray Spectrometer, EDXS)测量了 Ag 颗粒与整个观察区域的面积比, 试图通过量化 Ag 颗粒的面积, 来量化 H 的扩散速率。可以想到, 由于 H 的扩散以及 HMT 过程均依赖于时间, 再加上 Ag 颗粒成像的分辨率问题, 使定量计算结果的精确性难以保证。

Yoshioka 等^[43]采用 HMT 研究了 γ -TiAl 中的疲劳裂纹, 观察到 H 富集在裂纹尖端, 如图 6a 所示。Yoshioka 的研究不仅证明了 H 会加速疲劳裂纹扩展,



a 双相钢压缩前的显微组织

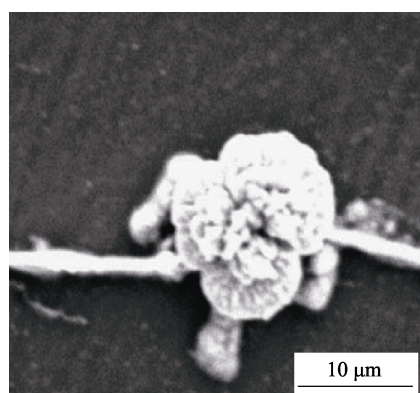
b 双相钢压缩后的显微组织

c 充氢2 h后氢微印

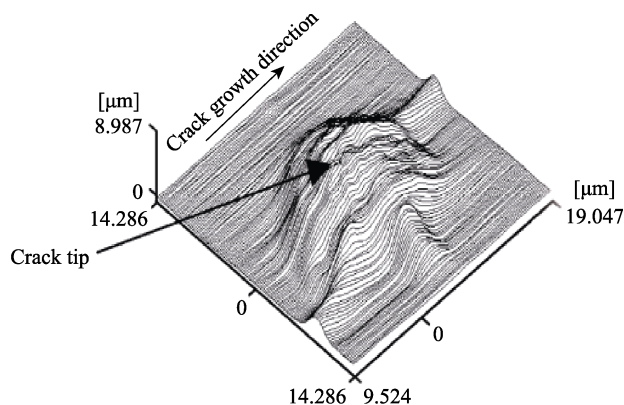
d c图中蓝色虚线框区域的二次奥氏体晶粒的高倍图 e c图中红色虚线框区域Ag元素的EDS面分布图

图 5 变形前后 2205 双相钢的微观组织以及变形样品表面的 Ag 分布^[41]

Fig.5 Microstructure of 2205 duplex steel before and after deformation and the distribution of Ag on the surface of deformed specimens^[41]: a) microstructure of duplex steel before compression; b) microstructure of duplex steel after compression; c) microprint after hydrogen charging for 2 h; d) magnified image of a secondary austenite grain from the blue dotted box in fig.c; e) EDS mapping of Ag from the red dotted box in fig.c



a 在裂纹扩展路径的裂纹止裂处的Ag颗粒



b Ag颗粒的三维形貌

图 6 裂尖附近 Ag 沉淀的三维形貌^[43]

Fig.6 Three-dimensional morphology of silver precipitation near the crack tip^[43]: a) Ag particles at a crack stop position on the crack propagation path; b) three-dimensional morphology of Ag particles

同时还采用电子束三维形状测量设备(类似 AFM)给出了 Ag 颗粒的三维形貌,图 6b^[43]所示,以此计算了 Ag 颗粒的体积,折算出 H 的浓度。这种定量计算比前面采用面积比的方法似乎更准确些。Matsunaga 和 Noda^[44]也利用 HMT 观察到 304 不锈钢疲劳裂纹附近有 Ag 颗粒的富集,证明了疲劳滑移带是 H 的优先扩散通道。Itoh 等^[45]比较了无变形和经过塑性变形后, Ni₃Al 和 Ni 两种材料单面气相充氢后的 Ag 颗粒聚集,发现 H 被位错吸附,并随位错滑移而移动。

另外,与 HMT 原理类似的还有银装饰法^[47]。该方法是利用 K[Ag(CN)₂]的反应,在非暗室环境下进

行。但 Yao 和 Cahoon^[48]认为,逃逸的 H 原子和沉积的 Ag 原子之间没有一一对应关系,因此认为银装饰法的分辨率不如 HMT。

总之, HMT 是一种可以观察 H 扩散逸出位置的直观方法,对大多数材料都适用,且对试样表面的要求不高(通常机械抛光即可,部分材料需悬浮抛光),是目前广泛用于氢分布观察的方法之一。HMT 结合微结构表征,如电子背散射衍射分析(EBSD),可以获知 H 在材料中的扩散路径;EBSD 技术可以识别晶体取向和结构,结合 Ag 颗粒的分布,可以判断 H 在不同相和晶界的扩散表现。但是由于 Ag 颗粒达到一

定尺寸（即 Ag^+ 和 H 原子的反应需要持续一段时间）才会被观察到，因此需要材料中具有较高的 H 浓度，且可以扩散出来，如奥氏体中氢含量较高，且扩散系数小，现象明显^[45]。HMT 只显示扩散后的最终结果，不显示动力学过程，也不能精确获得 H 的浓度分布。

1.5 热脱附法

热脱附法是一种可以定量测量材料中 H 含量和定性分析 H 捕获位点的方法。根据获得的 H 脱附速率随温度（时间）的变化曲线，由 H 脱附速率对时间的积分，可获得材料中的 H 浓度，其测量精度可以达到 10^{-8} 。同时，由 H 脱附峰的峰值温度，可以推测 H 的捕获位置。此外，根据峰值温度随升温速率的变化，也可以得到 H 脱附激活能。目前，热脱附法是研究高强度钢中氢陷阱的重要手段。

1.5.1 热脱附法测量 H 分布原理

常规的热脱附法主要是热脱附光谱（Thermal desorption spectrometry, TDS）。TDS 主要由计算机控制系统和实验系统组成，其中测试系统由 4 个部分组成：四极质谱分析仪、石英管样品室、加热炉以及由涡轮分子泵和旋转泵组成的真空系统。基本原理为：样品室和四极质谱分析仪处于真空状态，样品以一恒定升温速率加热至指定温度，在加热过程中，样品释放出的 H_2 分子被四极质谱仪电离、过滤和收集，并转化为分压信号。电脑记录每一温度（时间）下的分压信号，并转化得到 H 脱附速率与温度（时间）的关系^[49]。除质谱仪检测 H 外，采用气相色谱法检测 H（Thermal desorption analysis, TDA）也是一种常用的方法，这是利用载气将脱附出来的氢运送到检测室，固定间隔时间（如 5 min）测量热导率，来获得氢脱附速率随时间的变化关系^[50]。但与质谱仪检测相比，其检测精度较低。早期也有部分学者利用样品室中的真空度变化，来表征氢脱附速率^[51-52]，以获得氢脱附速率随温度的变化关系，但由于测量误差较大，目前应用较少。

热脱附法测量 H 分布，是在不同升温速率下，根据 H 脱附峰的移动，获得材料的脱附激活能。根据 Kissinger^[53]的一级反应动力学公式（式(2)），可推导得到最大脱附速率时温度（ T_p ）和升温速率（ ϕ ）的关系（式(3)）。

$$\frac{dX}{dt} = A(1-X)\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

$$\frac{\partial(\ln\phi/T_p^2)}{\partial(1/T_p)} = -\frac{E_a}{R} \quad (3)$$

式中， X 为氢脱附量， t 为时间， A 为常数， E_a 为脱附激活能， T 为热力学温度， R 为理想气体常数。由 $\ln\phi/T_p^2$ 和 $1/T_p$ 关系拟合可得到 E_a 。测量 H 浓度一般采用 $100\text{ }^\circ\text{C/h}$ 的升温速率，求解陷阱脱附激活能

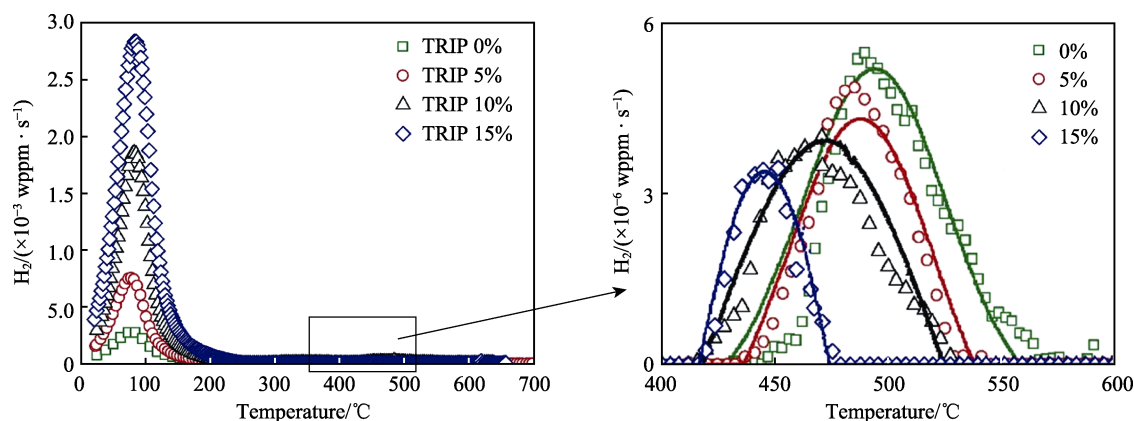
则需要 2~3 种升温速率。常见的纯 Fe 和钢中各种氢陷阱脱附激活能如表 1 所示。

表 1 钢中常见的氢陷阱及脱附激活能^[18,52,54-71]
Tab.1 Common hydrogen traps and desorption activation energy in steel^[18,52,54-71]

Type of trap	Features	$E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	Ref.
Grain boundary and martensitic lath boundary		17.2~33	[52,54-56]
Ferrite/cementite		66.3	[57]
γ/α		52	[58]
$\gamma/\epsilon\text{-M}$		22	[59]
Dislocation	Shallow site	26.8	[52]
		34.5	[60]
		20.7~22.5	[61]
		27	[62]
		59.9	[63]
Microvoid		35.15	[52]
		48.3	[51]
Single iron-vacancy	Pure iron	48.6	[60]
	Steel	53~54	[54]
MnS/matrix interface	—	72.3	[50]
TiC	Coherent	46~59	[65]
	Incoherent	68~116	
NbC	Coherent	39~48, 24~44	[56,66]
	Incoherent	63~68, 62~71	
NbN	Coherent	23~24	[56]
	Incoherent	100~143	
VC		24.8~59.6	[18,67]
		52~67	[55]
Mo_2C		41~42	[68]
W_2C		47~49	[69]
CrC		50~55	[70]
Retained austenite		55	[71]

1.5.2 热脱附法的应用

有大量文献采用热脱附法测量钢中 H 浓度或研究氢陷阱。例如 Pérez 等^[72]采用 TDS 方法研究了 H 在 TRIP 钢、铁素体-贝氏体钢、双相钢、S550MC 低合金钢以及纯 Fe 中的捕获情况。结果表明，5 种材料在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 左右都有一个逸出峰，而在高温区域，只有 TRIP 钢在 $490\text{ }^\circ\text{C}$ 处出现了非常小的 H 逸出峰。由于 TRIP 钢中含有残余奥氏体，而其他 4 种材料中没有，据此认为该逸出峰为残余奥氏体中的 H 逸出形成的。进一步对不同冷变形程度的 TRIP 钢进行 TDS 实验发现，随变形量增加，低温峰显著增强，而高温峰略微降低且左移^[73]，如图 7 所示。据此认为 TRIP 钢中的低温峰与形变产生的马氏体以及材料中的晶体缺陷有关，而高温峰则与残余奥氏体有关。

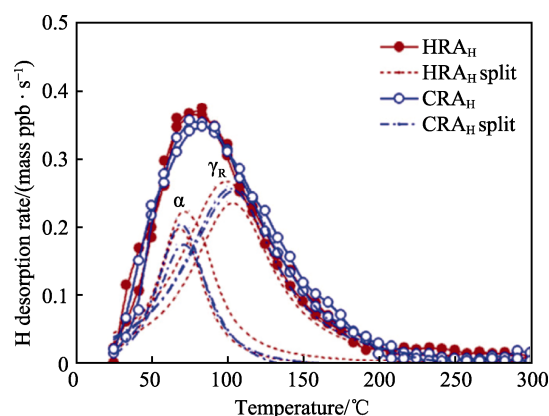
图 7 冷变形 (400 °C/h) 对 Fe-1.6Mn-0.4Si-0.17C-(0.5~2)Al TRIP 钢热脱附光谱 (TDS) 的影响^[73]Fig.7 Effect of cold deformation on thermal desorption spectrum (TDS) of TRIP steel (400 °C/h)^[73]

Ryu 等^[74]在实验基础上还通过数学模型来定量预测 TRIP 效应导致的 H 脱附,发现逸出峰随预变形量增加而略微左移,这与 Pérez 等^[72]的结果一致,但是逸出峰的高度略有下降。而 Zhu 等^[5]对 QP 钢和 QPT 钢进行 TDS 测试发现,2 种钢的 H 逸出曲线都在约 90 °C 和 400 °C 出现 2 个峰,认为在 90 °C 的 H 逸出峰是由晶界、残余奥氏体和位错处的可逆氢陷阱 (扩散 H) 导致,而 400 °C 的逸出峰是不可逆陷阱位置 (如碳化物) 的结果。

Chun 等^[59]利用 TDS 测定了 3 种不同 ε 马氏体含量的 TWIP 钢预充氢试样在慢应变速率拉伸后的 H 脱附曲线,发现当 TWIP 钢中不存在 ε 马氏体时,只有 92 °C 处出现峰值,对应的激活能为 37 kJ/mol;而当钢中存在 ε 马氏体时,氢脱附曲线在约 75 °C 处还有一个逸出峰,对应的激活能为 22 kJ/mol,分析认为 75 °C 逸出峰是由从 ε/γ 相界面脱附出来的 H 形成的。Lee^[75]通过 TDS 测定了不同 Si 含量的 TWIP 钢预充氢试样拉伸断裂后的 H 脱附曲线,发现 3 种试样均存在 102 °C 和 277 °C 的 2 个逸出峰,认为 277 °C 的逸出峰为从形变孪晶中脱附出来的氢^[73],102 °C 处的 H 逸出峰经 Gauss 拟合可分解为 2 个小的逸出峰,分别对应着 67 °C 和 127 °C,其中 67 °C 下的逸出峰与 Chun 等^[59]的结果一致。

Han 等^[77]测试了中锰钢的 TDS 曲线,发现冷轧和热轧 2 种试样均只存在 80 °C 附近的逸出峰,该峰可以分解为约 72 °C 和 100 °C 的 2 个峰,并认为这 2 个峰分别对应着从 α 和 γ 相中脱附出的 H,如图 8 所示。这一结果与 Ryu 等^[74]的结果一致,而 Pérez 等^[72]却认为奥氏体中 H 的逸出峰在高温端 490 °C 附近。Zhang 等^[78-79]也利用 TDS 测试了中锰钢中的 H 脱附曲线,发现随退火时间的延长,钢中逆变奥氏体含量增加,充氢后的 H 浓度也因而增加,并且经过大的压下变形后,钢中 H 浓度也增多。可见,对于钢中奥氏体作为氢陷阱时,TDS 曲线上对应的 H 逸出峰位置,不同学者之间的认识不同:有的认为在低温段约 100 °C 附近,有的认为在高温段 (>400 °C),相

差很大。而钢中晶界、位错等缺陷作为氢陷阱时 TDS 曲线上对应的 H 逸出峰位置,认识基本一致,即在曲线的低温段,具体温度除了与升温速率有关外,主要受材料的成分、微观组织和热处理温度等因素的影响。

图 8 Fe-7Mn-0.1C-0.5Si 热轧和冷轧充氢试样的 H 脱附速率峰的分解^[77]Fig.8 Peak separation of H desorption rate curves of both HRA_H and CRA_H specimens^[77]

利用 TDS 曲线进行的另一典型分析是析出相的氢陷阱作用。Wei 等^[49]针对具有 Ti、C 原子严格化学计量比的钢,采用 TDS 定量研究了不同回火温度下 TiC 析出相的氢陷阱作用。当钢的回火温度低于 500 °C 时,只在 120 °C 附近出现小的 H 逸出峰,与前面诸多文献一样,认为是由晶界、位错以及共格 TiC 析出相释放的 H 所引起。而在 500~800 °C 范围内回火,TDS 曲线低温段逸出峰从约 150 °C 逐渐右移到约 230 °C,且当回火温度大于 600 °C 后,在大于 400 °C 的高温段会出现一个较小的 H 逸出峰,认为该峰与非共格的 TiC 析出相有关。进一步分析认为,具有钢钼形状的 TiC 颗粒,与基体间存在 2 种界面:大平面和圆侧面。这 2 种界面对 H 的捕获能力不同,大圆面为半共格界面,而圆侧面的共格性比大圆面的共格性更低,与 H 的结合能随共格性的降低而降低。当

钢的回火温度低于 500 °C 时, TiC 颗粒直径小, 与基体共格的 TiC 析出相捕获 H 的能力很小。随回火温度升高至 600 °C 时, TiC 直径变大, 变为钢钼状, 导致低温峰值变大, 即大平面界面捕获 H 的能力上升, 捕获 H 原子数达 1.3 nm^{-2} 。如图 9 所示, 当回火温度大于 600 °C 时, 还出现了大于 400 °C 的高温峰, 且随回火温度升高, 析出相界面的共格性降低, 高温峰向右移。当回火温度大于 800 °C 时, 析出相与基体非共格, 高温峰位置保持稳定。因此, 圆侧面只在 600~700 °C 回火试样中表现出很小的 (0.3 nm^{-2}) 捕获 H 的能力。

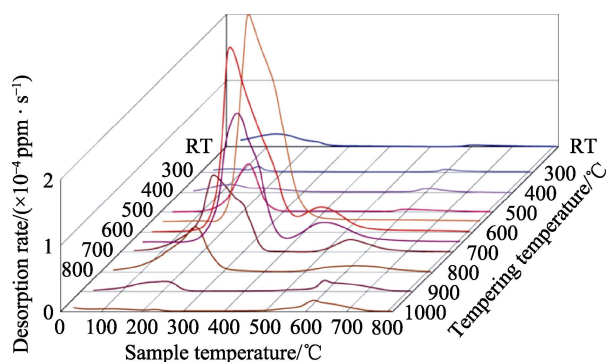


图9 在 1350 °C/1 h 下奥氏体化并分别在 300~1000 °C 温度区间的氩气氛中回火 3 h 的样品的 TDS 曲线 (试样在室温下阴极充氢 1 h, 加热升温速率为 100 °C/h) [49]

Fig.9 TDS for the specimens austenitized at 1350 °C and tempered for 3 hours at temperature between 300 °C and 1000 °C in an argon atmosphere (cathodic hydrogen charging was performed for 1 hour at room temperature, heating rate: 100 °C/h) [49]

Wei 等 [80] 还研究了 Fe-0.2C 回火马氏体中的氢陷阱, 发现回火温度在 400~700 °C 之间的试样, 热脱附曲线上均没有高温逸出峰。H 浓度随回火温度的升高而降低, 归因于位错密度的降低, 即位错密度是 Fe-0.2C 二元合金中的主要氢陷阱。此外还研究了相同热处理状态下, 含 3 种不同析出相 (NbC、TiC 和 VC) 的回火马氏体钢中的氢陷阱, 结果表明析出相的 H 捕获能力排序为: NbC>TiC>VC。分析认为这种能力的差别依赖于比表面积, 并且认为这是由于盘状 NbC 析出相的宽平面界面失配位错密度最大造成的。

Depover 等 [68,70-71] 分别研究了 Fe-C-Ti、Fe-C-Cr 和 Fe-C-Mo 钢中碳化物捕获氢的能力, 发现随碳化物含量的增加, 材料中的 H 浓度增加, 更多的 H 被捕获在碳化物与基体界面。同时还发现, 只有尺寸较小的碳化物才能捕获 H。Wallaert 等 [53] 研究了 2 种钢 (C80(Nb+C) 和 C81(Nb+N)) 的氢陷阱特征, 结果表明, NbC 析出相的激活能为 63~68 kJ/mol, NbN 的激活能则高达 100~143 kJ/mol。

氢致空位也是材料过早失效的重要原因。Hirth [82] 将无预充氢样品进行预应变至与预充氢样品发生断裂的延伸率相同的程度, 并对两个样品预充 H

进行了 TDS 实验 (H 作为示踪元素, 对比两种样品的 H 脱附峰差异), 发现与无预充氢应变样品相比, 预充氢断裂样品的 TDS 曲线多出了一个氢脱附峰, 认为这个峰与氢致空位有关。Saiko [83] 也用同样的方法研究了 H 含量以及应变对氢致空位形成的影响, 发现 H 含量和应变量的增加都可以促进更多的空位形成, 且应变的大小对其影响更大。Ikeda [84] 对相同预充氢和预应变处理后的样品进行不同温度下的退火, 通过预充示踪氢原子进行 TDS 实验, 发现在 50~100 °C 退火温度下, 与氢致空位有关的氢脱附峰基本消失。Krieger [85] 对冷轧的 Fe-5%Ni 钢在不同温度下退火, 并进行 TDS 实验, 发现空位产生在基体与夹杂物界面, 且与该空位有关的氢脱附峰在 100~150 °C 退火时基本消失。

综上, 利用 TDS 曲线, 首先可以获得 H 浓度的定量数据; 其次, 可以通过 H 逸出峰的位置和高低, 分析钢中氢陷阱的种类以及捕获 H 的能力, 结合透射电子显微镜 (TEM) 和高分辨透射电子显微镜 (HRTEM), 可以判断钢中氢陷阱种类或微结构的变化。同时, 由于在进行 TDS 测试前, 样品室中有一个抽真空的过程, 捕获在结合能较低陷阱处的 H 在常温下很容易从试样中脱附出来。部分学者采用 L-TDS (TDS from low temperature) 来减少抽真空过程中 H 脱附的影响 [83,86]。除此之外, 进行 TDS 实验时, 试样的形状以及试样中的 H 分布状态对结果都有一定的影响。H 从陷阱到试样表面的扩散过程和试样表面的脱附过程, 都对其热脱附曲线有影响 [87], 因此在实验前进行合理的设计, 如采用合理的试样尺寸 (通常采用直径为 1~5 mm 的小圆柱) 和适当的升温速率 (通常为 1~5 °C/min), 以保证忽略其扩散过程和表面的脱附过程, 是十分有必要的。

1.6 其他氢浓度测量方法

TDS 可以定量测量材料中 H 的含量, 定性分析 H 捕获位点, 测量精度可以达到 10^{-8} , 但采用真空测量的方法, 仪器结构复杂, 操作较为繁琐, 同时耗时较长。以常用的测量参数为例, 在升温速率 100 °C/h 下加热到 800 °C, 需要 8 h。当需要快速检测样品中的氢浓度时 (特别是工业生产中), TDS 并不十分适合。因此除 TDS 外, 还有一些其他检测氢含量的方法被科研人员用来检测样品中的氢含量, 如排油集气法、熔融/热萃取法等。

1.6.1 排油集气法

排油集气法是通过收集并测量从样品中释放出来的 H 原子, 复合成 H 分子产生 H_2 的体积, 进而换算成 H 浓度。这种方法一般是在室温下收集 H_2 , 因而测出的是可扩散 H 浓度。具体方法是将充氢后的样品放入充满硅油并带有刻度的玻璃管中 (玻璃管一端广口、一端封口), H 原子从试样中扩散出来后变为 H_2 , H_2 上升至玻璃管顶端占据一定体积, 原来管

中的硅油将被排出进入盛油容器。当室温排放 H_2 停止后, 测出 H_2 占据的体积 V (cm^3), 则试样中的可扩散 H 浓度为:

$$C_0 = 2 \times 10^6 V / (82.06 m T) \quad (4)$$

式中, m 为试样质量 (g), T 为热力学温度 (K) [88]。该方法操作简单, 仪器结构也并不复杂, 检测速率相对较快, 但由于 H_2 体积测量误差比较大, 该方法现在已很少使用。

1.6.2 熔融/热萃取法

熔融/热萃取法的原理是以恒定的温度对试样进行加热, 使 H 从试样中脱附出来, 复合成 H_2 , N_2 作为载气将 H_2 输送到热导率检测室。 N_2 和 H_2 的热导率存在显著差别, 检测室中 N_2 和 H_2 混合气体热导率的变化由 H_2 的浓度决定, 通过软件计算就可以获得氢浓度 [84]。通常在 $300^\circ C$ 下加热测得的 H 浓度定义为可扩散氢浓度, 而在 $1600^\circ C$ 下加热测得的 H 浓度定义为试样总 H 浓度 [89-91]。二者之差即为试样中的陷阱氢浓度。该方法检测速度较快, 通常 10~20 min 即可得到结果, 测量精度也可达 10^{-8} , 同时操作简单, 是目前比较常用的测 H 浓度的方法。

1.7 小结

APT、SIMS 和 TDS 三种检测 H 方法的原理都是质谱法, 实验结果的精确度较高, 但由于实验都需要在真空环境中进行, 在测试前的抽真空过程中, 控制氢的逸出是非常有必要的, 其中在液氮中低温转移是一种有效的方式。APT 和 SIMS 对氢的检测都是通过外加信号使表面原子电离来实现, 样品室中的背底 H 会对检测结果有一定的影响, 采用同位素 D 代替 H 可以有效地避免这一因素。同时在电离过程中, 不同原子和不同微观结构的电离难易程度不一样, 可能会造成最后的结果存在偏差。除 TDS 外, 熔融/热萃取法也是常用的测氢浓度方法, 通过在不同的加热温度下进行测试, 可以区分材料的可扩散氢浓度和陷阱氢浓度。这几种检测方法在时间和空间上的分辨率如图 10 所示, 其中 APT 的空间检测精度最高, SIMS、HMT

以及 SKPFM 次之, TDS 确定的是整个试样中氢在不同缺陷处的分布, 获得的氢含量是整个试样的平均值, 因而空间分辨率最低。这几种方法中, 只有 SKPFM 具有时间分辨率, 可以对相同位置进行反复扫描, 观察试样表面的 H 扩散过程。

2 总结和展望

本文主要介绍了 APT、SKPFM、SIMS、HMT 和 TDS 等几种 H 分布检测技术的原理以及在氢脆研究方面的最新进展和结果, 各个方法的特点总结如下:

1) APT 技术是采用质谱法检测 H, 精确度较高, 且有较高的空间分辨率, 能够在纳米尺度上直接观察到 H 原子, 但样品室中的残余 H 可能会影响结果, 可以采用充 D 的方式排除环境 H 的影响。目前 APT 主要应用于对捕获在析出相、位错、晶界等缺陷处的 H 的观察。

2) SIMS 技术是通过质谱法检测 H, 可以获得 H 的平面分布, 但分辨率比 APT 低, 且由于抽真空时间较长, 很难检测扩散速率较快和 H 浓度低的样品。

3) SKPFM 技术是通过电势的变化来检测 H, 分辨率较 SIMS 高, 且可以重复扫描观察样品表面的 H 分布随时间的变化, 但目前还不能利用电势的变化来定量表征 H 浓度的大小。

4) HMT 技术是通过 Ag^+ 的置换反应来检测 H, 可以直观地表示 H 逸出的位置, 但其分布表达的是扩散的最终结果, 而不是动力学过程。

5) TDS 技术是通过质谱法检测 H, 根据 H 脱附速率与温度的关系, 得到 H 在不同类别陷阱的浓度以及 H 与陷阱的结合强度。但 H 在常温下扩散较快, 结合能较低的陷阱处的 H 浓度较难检测。此外, 进行 TDS 的样品形状和尺寸也对结果有一定的影响。

H 检测技术的发展使人们在微观层次上对 H 在材料中的分布有了进一步的认识。每种检测技术都有各自的优势, 将各种技术有效地结合, 有助于获得更多的 H 分布信息, 如 APT 和 TDS 的结合, 既可以得到 H 的分布位置, 也可以得到氢浓度分布大小以及与陷阱结合的程度。将 H 检测技术与材料结构表征技术, 如扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM)、电子背散射衍射 (EBSD) 以及正电子湮没谱 (PAS) 等有效结合, 可以更深入地了解氢致开裂过程与氢脆的关系。如 HMT 和 EBSD 以及 SEM 的结合表征, 可以观察到微应变和晶界类型对氢分布的影响, APT 和 TEM 的结合可以直接对比得到 H 在微观结构的分布, TDS 和 PAS 的有效结合可以得到各种缺陷的 H 捕获特征。检测技术的进一步发展及其各自优势更加有效的结合, 可为氢脆的机理研究和抗氢脆材料的设计提供更多的帮助。

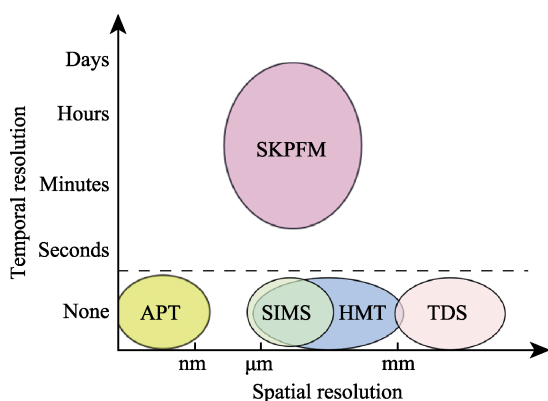


图 10 不同 H 分布检测技术的时间和空间分辨率概览图
Fig.10 Overview of the temporal and spatial resolution of different hydrogen mapping techniques

参考文献:

- [1] GAULT B, MOODY M P, CAIRNEY J M, et al. Atom probe microscopy[M]. New York: Springer Science & Business Media, 2012: 33.
- [2] JIANG Y F, ZHANG B, ZHOU Y, et al. Atom probe tomographic observation of hydrogen trapping at carbides/ferrite interfaces for a high strength steel[J]. Journal of materials science & technology, 2018, 34(8): 1344-1348.
- [3] FAN Y H, ZHANG B, YI H L, et al. The role of reversed austenite in hydrogen embrittlement fracture of S41500 martensitic stainless steel[J]. Acta materialia, 2017, 139: 188-195.
- [4] ZHU X, LI W, ZHAO H, et al. Hydrogen trapping sites and hydrogen-induced cracking in high strength quenching & partitioning (Q & P) treated steel[J]. International journal of hydrogen energy, 2014, 39(24): 13031-13140.
- [5] ZHU X, LI W, HSU T Y, et al. Improved resistance to hydrogen embrittlement in a high-strength steel by quenching-partitioning-tempering treatment[J]. Scripta materialia, 2015, 97: 21-24.
- [6] TAKAHASHI J, KAWAKAMI K, KOBAYASHI Y, et al. The first direct observation of hydrogen trapping sites in TiC precipitation-hardening steel through atom probe tomography[J]. Scripta materialia, 2010, 63(3): 261-264.
- [7] TAKAHASHI J, KAWAKAMI K, TARUI T. Direct observation of hydrogen-trapping sites in vanadium carbide precipitation steel by atom probe tomography[J]. Scripta materialia, 2012, 67(2): 213-216.
- [8] TAKAHASHI J, KAWAKAMI K, KOBAYASHI Y. Origin of hydrogen trapping site in vanadium carbide precipitation strengthening steel[J]. Acta materialia, 2018, 153: 193-204.
- [9] CHEN Y S, HALEY D, GERSTL S S A, et al. Direct observation of individual hydrogen atoms at trapping sites in a ferritic steel[J]. Science, 2017, 355(6330SI): 1196-1199.
- [10] CHEN Y S, CAIRNEY J M. Observation of hydrogen trapping at dislocations, grain boundaries and precipitates[J]. Science, 2020, 367: 171-175.
- [11] 周强, 谢中, 王祝盈, 等. 铜铅合金的扫描开尔文探针显微镜研究[J]. 电子显微学报, 2006, 25(4): 348-352.
- [12] ZHOU Q, XIE Z, WANG Z Y, et al. Investigation on Cu-Pb alloys with scanning Kelvin probe microscopy[J]. Journal of Chinese electron microscopy society, 2006, 25(4): 348-352.
- [13] WANG G, YAN Y, YANG X, et al. Investigation of hydrogen evolution and enrichment by scanning Kelvin probe force microscopy[J]. Electrochemistry communications, 2013, 35: 100-103.
- [14] MA Z X, XIONG X L, ZHANG L N, et al. Experimental study on the diffusion of hydrogen along individual grain boundaries in nickel[J]. Electrochemistry communications, 2018, 92: 24-28.
- [15] HUA Z, WANG D, LIU Z, et al. Hydrogen distribution at twin boundary in austenitic stainless steel studied by scanning Kelvin probe force microscopy[J]. Materials letters, 2019, 234: 175-178.
- [16] HUA Z, ZHU S, SHANG J, et al. Scanning Kelvin probe force microscopy study on hydrogen distribution in austenitic stainless steel after martensitic transformation[J]. Materials letters, 2019, 245: 41-44.
- [17] HUA Z, AN B, IJIMA T, et al. The finding of crystallographic orientation dependence of hydrogen diffusion in austenitic stainless steel by scanning Kelvin probe force microscopy[J]. Scripta materialia, 2017, 131: 47-50.
- [18] TOHME E, BARNIER V, CHRISTIEN F, et al. SKPFM study of hydrogen in a two phase material. Experiments and modelling[J]. International journal of hydrogen energy, 2019, 44(33): 18597-18605.
- [19] LI M, GUO L Q, QIAO L J, et al. The mechanism of hydrogen-induced pitting corrosion in duplex stainless steel studied by SKPFM[J]. Corrosion science, 2012, 60: 76-81.
- [20] GUO L Q, BAI Y, XU B Z, et al. Effect of hydrogen on pitting susceptibility of 2507 duplex stainless steel[J]. Corrosion science, 2013, 70: 140-144.
- [21] WALKER A V. Materials analysis using secondary ion mass spectrometry: Challenges and opportunities[J]. Microscopy & microanalysis, 2017, 23(S1): 1042-1043.
- [22] BELU A M, GRAHAM D J, CASTNER D G. Time-of-flight secondary ion mass spectrometry: Techniques and applications for the characterization of biomaterial surfaces[J]. Biomaterials, 2003, 24(21): 3635-3653.
- [23] YU G, CHENG Y, CHEN L, et al. Hydrogen accumulation and hydrogen-induced cracking of API C90 tubular steel[J]. Corrosion, 1997, 53(10): 762-769.
- [24] MAO S X, LI M. Mechanics and thermodynamics on the stress and hydrogen interaction in crack tip stress corrosion: Experiment and theory[J]. Journal of the mechanics & physics of solids, 1998, 46(6): 1125-1137.
- [25] FUKUSHIMA H, BIRNBAUM H K. Surface and grain boundary segregation of deuterium in nickel[J]. Acta metallurgica, 1984, 32(6): 851-859.
- [26] OUDRISS A, LEGUERNIC S, WANG Z, et al. Meso-scale anisotropic hydrogen segregation near grain-boundaries in polycrystalline nickel characterized by EBSD/SIMS[J]. Materials letters, 2016, 165: 217-222.
- [27] CAO R H, XU L N, JIANG B, et al. Coupling effect of microstructure and hydrogen absorbed during service on pitting corrosion of 321 austenitic stainless steel weld joints[J]. Corrosion science, 2020, 164: 108339.
- [28] DELAFOSSE D, MAGNIN T. Hydrogen induced plasticity in stress corrosion cracking of engineering systems[J]. Engineering fracture mechanics, 2001, 68(6): 693-729.
- [29] SOBOL O, HOLZLECHNER G, NOLZE G, et al. Time-of-flight secondary ion mass spectrometry (ToF-SIMS) imaging of deuterium assisted cracking in a 2205 duplex stainless steel micro-structure[J]. Materials science & engineering: A, 2016, 676: 271-277.
- [30] SOBOL O, NOLZE G, SALIWAN-NEUMANN R. Novel approach to image hydrogen distribution and related phase transformation in duplex stainless steels at the sub-micron scale[J]. International journal of hydrogen energy, 2017, 42(39): 25114-25120.
- [31] RÖHSLER A, SOBOL O, UNGERET W E S, et al. Comprehensive study of deuterium-induced effects in austenitic stainless steel AISI 304L[J]. International journal of

- hydrogen energy, 2019, 44(23): 12228-12238.
- [31] KAN B, YANG Z, LI J. Characterization of a surface hydrogen charging product affecting the mechanical properties in 2205 duplex stainless steel[J]. *Materials*, 2019, 12(10): 1682-1693.
- [32] YAMABE J, AWANE T, MURAKAMI Y. Hydrogen trapped at intermetallic particles in aluminum alloy 6061-T6 exposed to high-pressure hydrogen gas and the reason for high resistance against hydrogen embrittlement[J]. *International journal of hydrogen energy*, 2017, 42(38): 24560-24568.
- [33] TARZIMOGHADAM Z, ROHWERDER M, MERZLIKIN S V, et al. Multi-scale and spatially resolved hydrogen mapping in a Ni-Nb model alloy reveals the role of the δ phase in hydrogen embrittlement of alloy 718[J]. *Acta materialia*, 2016, 109: 69-81.
- [34] PEREZ T E, GARCIA J O. Direct observation of hydrogen evolution in the electron microscope scale[J]. *Scripta metallurgica*, 1982, 16(2): 161-164.
- [35] OVEJERO-GARCÍA J. Hydrogen microprint technique in the study of hydrogen in steels[J]. *Journal of materials science*, 1985, 20(7): 2623-2629.
- [36] YALÇI H K, EDMONDS D V. Application of the hydrogen microprint and the microautoradiography techniques to a duplex stainless steel[J]. *Materials characterization*, 1995, 34(2): 97-104.
- [37] RONEVICH J A, SPEER J G, KRAUSS G, et al. Improvement of the hydrogen microprint technique on AHSS steels[J]. *Metallography microstructure & analysis*, 2012, 1(2): 79-84.
- [38] MOMOTANI Y, SHIBATA A, TERADA D, et al. Effect of strain rate on hydrogen embrittlement in low-carbon martensitic steel[J]. *International journal of hydrogen energy*, 2017, 42(5): 3371-3379.
- [39] MOMOTANI Y, SHIBATA A, TERADA D, et al. Hydrogen embrittlement behavior at different strain rates in low-carbon martensitic steel[J]. *Materials today proceedings*, 2015, 2: S735-S738.
- [40] CHEN S S, WU T I, WU J K. Effects of deformation on hydrogen degradation in a duplex stainless steel[J]. *Journal of materials science*, 2004, 39(1): 67-71.
- [41] PU S D, TURK A, LENKA S, et al. Study of hydrogen release resulting from the transformation of austenite into martensite[J]. *Materials science & engineering: A*, 2019, 754: 628-635.
- [42] NAGAO A, KURAMOTO S, ICHITANI K, et al. Visualization of hydrogen transport in high strength steels affected by stress fields and hydrogen trapping[J]. *Scripta materialia*, 2001, 45(10): 1227-1232.
- [43] YOSHIOKA M, UENO A, KISHIMOTO H. Analysis of hydrogen behavior in crack growth tests of γ -TiAl by means of the hydrogen microprint technique[J]. *Intermetallics*, 2004, 12(1): 23-31.
- [44] MATSUNAGA H, NODA H. Visualization of hydrogen diffusion in a hydrogen-enhanced fatigue crack growth in type 304 stainless steel[J]. *Metallurgical & materials transactions A*, 2011, 42(9): 2696-2705.
- [45] ITOH G, HARAMURA N, IHARA T. Behavior of hydrogen in an Ni_3Al compound investigated by means of hydrogen microprint technique[J]. *Journal of the Japan institute of metals*, 1999, 63(5): 593-596.
- [46] RYU J H, KIM S K, LEE C S, et al. Effect of aluminium on hydrogen-induced fracture behavior in austenitic Fe-Mn-C steel[J]. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, physical and engineering sciences*, 2012, 469: 20120458.
- [47] SCHOBERT T, DIEKER C. Observation of local hydrogen on nickel surfaces[J]. *Metallurgical & materials transactions A*, 1983, 14(11): 2440-2442.
- [48] YAO J, CAHOON J R. The use of silver decoration technique in the study of hydrogen transport in metallic materials[J]. *Metallurgical & materials transactions A*, 1990, 21(2): 603-608.
- [49] WEI F G, TSUZAKI K. Quantitative analysis on hydrogen trapping of TiC particles in steel[J]. *Metallurgical & materials transactions A*, 2006, 37(2): 331-353.
- [50] NAGUMO M, NAKAMURA M, TAKAI K. Hydrogen thermal desorption relevant to delayed-fracture susceptibility of high-strength steels[J]. *Metallurgical & materials transactions A*, 2001, 32(2): 339-347.
- [51] LEE J L, LEE J Y. Hydrogen trapping in AISI 4340 steel[J]. *Metal science*, 1983, 17(9): 426-432.
- [52] CHOO W Y, LEE J Y. Thermal analysis of trapped hydrogen in pure iron[J]. *Metallurgical & materials transactions A*, 1982, 13(1): 135-140.
- [53] KISSINGER H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. *Analytical chemistry*, 1957, 29(11): 1702-1706.
- [54] DEPOVER T, VERBEKEN K. The detrimental effect of hydrogen at dislocations on the hydrogen embrittlement susceptibility of Fe-C-X alloys: An experimental proof of the HELP mechanism[J]. *International journal of hydrogen energy*, 2018, 43(5): 3050-3061.
- [55] DEPOVER T, VERBEKEN K. Evaluation of the effect of V_4C_3 precipitates on the hydrogen induced mechanical degradation in Fe-C-V alloys[J]. *Materials science & engineering: A*, 2016, 675: 299-313.
- [56] WALLAERT E, DEPOVER T, ARAFIN M, et al. Thermal desorption spectroscopy evaluation of the hydrogen-trapping capacity of NbC and NbN precipitates[J]. *Metallurgical & materials transactions A*, 2014, 45(5): 2412-2020.
- [57] KIM J S, LEE Y H, LEE D L, et al. Microstructural influences on hydrogen delayed fracture of high strength steels[J]. *Materials science & engineering: A*, 2009, 505(1-2): 105-110.
- [58] TURNBULL A, HUTCHINGS R B. Analysis of hydrogen atom transport in a two-phase alloy[J]. *Materials science & engineering: A*, 1994, 177(1-2): 161-171.
- [59] CHUN Y S, KIM J S, PARK K, et al. Role of ϵ martensite in tensile properties and hydrogen degradation of high-Mn steels[J]. *Materials science & engineering: A*, 2012, 533: 87-95.
- [60] KIM K B, PYUN S I. Effect of vacancies on hydrogen diffusivity and solubility in pure iron at room temperature[J]. *Archiv für das denhüttenwesen*, 1982, 53(10): 397-401.
- [61] TAKAI K, HOMMA Y, IZUTSU K, et al. Identification of trapping sites in high-strength steels by secondary ion mass spectrometry for thermally desorbed hydrogen[J]. *Journal of the Japan institute of metals and materials*, 1996, 60(12): 1155-1162.

- [62] HAGI H, HAYASHI Y. Effect of dislocation trapping on hydrogen and deuterium diffusion in iron[J]. Transaction of the Japan institute of metals, 1987, 28(5): 368-374.
- [63] KUMNICK A J, JOHNSON H H. Deep trapping states for hydrogen in deformed iron[J]. Acta metallurgica, 1980, 28(1): 33-39.
- [64] KIM K, PYUN S, RIECKE E M. Vacancies as hydrogen trap sites in iron[J]. Journal of materials science letters, 1985, 4(5): 624-626.
- [65] WEI F G, HARA T, TSUZAKI K. Precise determination of the activation energy for desorption of hydrogen in two Ti-added steels by a single thermal-desorption spectrum[J]. Metallurgical & materials transactions B, 2004, 35(3): 587-597.
- [66] WALLAERT E, DEPOVER T, PIETERS B, et al. TDS evaluation of the hydrogen trapping capacity of NbC precipitates[C]//2012 International Hydrogen Conference. Wyoming: ASM Press, 2012.
- [67] ASAHU H, HIRAKAMI D, YAMASAKI S. Hydrogen trapping behavior in vanadium-added steel[J]. ISIJ international, 2003, 43(4): 527-533.
- [68] DEPOVER T, VERBEKEN K. Evaluation of the role of Mo_2C in hydrogen induced ductility loss in Q&T Fe-C-Mo alloys[J]. International journal of hydrogen energy, 2016, 41(32): 14310-14329.
- [69] DEPOVER T, VERBEKEN K. Thermal desorption spectroscopy study of the hydrogen trapping ability of W based precipitates in a Q & T matrix[J]. International journal of hydrogen energy, 2018, 43(11): 5760-5769.
- [70] DEPOVER T, VERBEKEN K. Hydrogen trapping and hydrogen induced mechanical degradation in lab cast Fe-C-Cr alloys[J]. Materials science & engineering: A, 2016, 669: 134-149.
- [71] WEI F G, TSUZAKI K. Hydrogen trapping phenomena in martensitic steels[M]. Cambridge: Wood Publishing Limited, 2012: 493-525.
- [72] PÉREZ E D, VERBEKEN K, DUPREZ L, et al. Evaluation of hydrogen trapping in high strength steels by thermal desorption spectroscopy[J]. Materials science & engineering: A, 2012, 551(31): 50-58.
- [73] PÉREZ E D, DEPOVER T, DUPREZ L, et al. Combined thermal desorption spectroscopy, differential scanning calorimetry, scanning electron microscopy and X-ray diffraction study of hydrogen trapping in cold deformed TRIP steel[J]. Acta materialia, 2012, 60(6-7): 2593-2605.
- [74] RYU J H, CHUN Y S, LEE C S, et al. Effect of deformation on hydrogen trapping and effusion in TRIP-assisted steel[J]. Acta materialia, 2012, 60(10): 4085-4092.
- [75] LEE S, PARK I, JUNG J, et al. The effect of Si on hydrogen embrittlement of Fe-18Mn-0.6C-xSi twinning-induced plasticity steels[J]. Acta materialia, 2016, 103: 264-272.
- [76] JI H, PARK I, LEE S M, et al. The effect of pre-strain on hydrogen embrittlement in 310S stainless steel[J]. Journal of alloys and compounds, 2014, 598: 205-212.
- [77] HAN J, NAM J, LEE Y. The mechanism of hydrogen embrittlement in intercritically annealed medium Mn TRIP steel[J]. Acta materialia, 2016, 113: 1-10.
- [78] ZHANG Y, HUI W, WANG J, et al. Enhancing the resistance to hydrogen embrittlement of Al-containing medium-Mn steel through heavy warm rolling[J]. Scripta materialia, 2019, 165: 15-19.
- [79] JEONG I, RYU K M, LEE D G, et al. Austenite morphology and resistance to hydrogen embrittlement in medium Mn transformation-induced plasticity steel[J]. Scripta materialia, 2019, 169: 52-56.
- [80] WEI F G, TSUZAKI K. Response of hydrogen trapping capability to microstructural change in tempered Fe-0.2C martensite[J]. Scripta materialia, 2005, 52(6): 467-472.
- [81] DEPOVER T, VERBEKEN K. The effect of TiC on the hydrogen induced ductility loss and trapping behavior of Fe-C-Ti alloys[J]. Corrosion science, 2016, 112: 308-326.
- [82] OWADA T, SUZUKI H, TIKAI K. Evaluation of lattice defects near hydrogen related fracture surfaces of tempered martensitic steel[J]. CAMP ISIJ, 2017, 30: 851.
- [83] SAITO K, HIRADE T, TAKAI K. Hydrogen desorption spectra from excess vacancy-type defects enhanced by hydrogen in tempered martensitic steel showing quasi-cleavage fracture[J]. Metallurgical & materials transactions A, 2019, 50: 5091-5102.
- [84] IKEDA A, SUZUKI H, TAKAI K. Hydrogen desorption spectra of hydrogen enhanced strain-induced vacancies in pure iron[J]. CAMP ISIJ, 2017, 30: 857.
- [85] KRIEGER W, MERZLIKIN S V, BASHIR A, et al. Spatially resolved localization and characterization of trapped hydrogen in zero to three dimensional defects inside ferritic steel[J]. Acta materialia, 2018, 144: 235-244.
- [86] ONO K, MESHII M. Hydrogen detrapping from grain boundaries and dislocations in high purity iron[J]. Acta metallurgica et materialia, 1992, 40(6): 1357-1364.
- [87] WEI F G, HARA T, TSUZAKI K. Precise determination of the activation energy for desorption of hydrogen in two Ti-added steels by a single thermal-desorption spectrum[J]. Metallurgical & materials transactions B, 2004, 35: 587-597.
- [88] REN X C, CHU W Y, SU Y J, et al. Effects of atomic hydrogen and flaking on mechanical properties of wheel steel[J]. Metallurgical & materials transactions A, 2007, 38(5): 1004-1011.
- [89] DEPOVER T, WALLAERT E, VERBEKEN K. On the synergy of diffusible hydrogen content and hydrogen diffusivity in the mechanical degradation of laboratory cast Fe-C alloys[J]. Materials science & engineering: A, 2016, 664: 195-205.
- [90] AKIYAMA E, MATSUKADO K, WANG M, et al. Evaluation of hydrogen entry into high strength steel under atmospheric corrosion[J]. Corrosion science, 2010, 52(9): 2758-2765.
- [91] WANG M, AKIYAMA E, TSUZAKI K. Effect of hydrogen on the fracture behavior of high strength steel during slow strain rate test[J]. Corrosion science, 2007, 49(11): 4081-4097.