XIII. FIATAL MŰSZAKIAK TUDOMÁNYOS ÜLÉSSZAKA

Kolozsvár, 2008. március 14-15.

HIDROGÉN CSAPDÁK A KIS C TARTALMÚ ACÉLOKBAN

Fábián Enikő Réka

Abstract

The tendency for fish-scale formation of the enamelled products is characterized by the hydrogen permeability. The permeation rate is established by the diffusivity and the solubility of hydrogen in the steel. The dissolved hydrogen is contained as atomic hydrogen in the interstices of the metal lattice. But in steel exist various traps for hydrogen atoms. Trapping enhances the solubility of hydrogen but decrease the diffusivity. The hydrogen diffusion was examined by electrochemical hydrogen permeation method. The studied hot rolled coil of S235JR grade steel had homogenous microstructure, constituted from ferrite, pearlite and inclusions non-metallic. The hydrogen permeation times were short at each sample ($T_H = 0.45 - 0.7$). At Al-killed low carbon steel with high coiling temperatures the microstructure of the hot rolled sheets are composed from ferrite and massive carbide ($T_{H\text{ gen}} = 0.6$). The hydrogen permeation times were short. During of the cold rolling the massive carbides tend to be broken in fragments, between the carbides were observed micro-cavities. Increasing the dislocation density, with cold rolling the T_H values increased. The shear bands are other representative traps at low carbon rimmed steels. After annealing where the massive carbides average areas were $4-7 \mu\text{m}^2$, the hydrogen permeation times were long (at the same samples T_H values were higher than 40). The small rounded carbides, smaller then $1 \mu\text{m}^2$, have no effect on hydrogen permeability. The ferrite grains sizes have no characteristic effect on hydrogen permeability.

Összefoglalás

A zománcozott lemezek hidrogén áthatolási idővel jellemezzük. Az acél hidrogénátbocsátó képessége függ a hidrogénnek az acélban való oldhatóságától és diffúziós tényezőjétől. A hidrogén az acélban interszticiósan oldódik, ám reális szerkezetekben a hidrogénatomok úgynevezett csapda helyekhez is kötődnek. A hidrogén áthatolási idejét elektrokémiai módszerrel mértük. A S235JR minőségű, melegen hengerelt acél szövetszerkezetét ferrit és ~3% perlit alkotta, zárványossága, nem volt jelentős, a mért hidrogén áthatolási idő rövid volt ($T_H = 0,45 - 0,7$). A nagy hőmérsékleten csévélt, Al-al csillapított, kis C tartalmú melegen hengerelt lemez szövetszerkezetét ferritszemcsék és masszív karbidok alkották. A hidrogén diffúziója a lemezek vastagságán keresztül rövid ideig tartott ($T_H = 0.6$). Hideg hengerlés hatására a masszív karbidok összetöredeznek, a karbidok közt mikroüregek képződnek. A hideghengerlés hatására diszlokáció sűrűség nőtt, és ezzel egyidejűleg a hidrogén áthatolási idő is nőtt. Az erőteljes alakítás hatására létrejövő nyíróvási vonalak szintén erőteljes csapdáknak bizonyultak. Lágýtás után a folyamatosan öntött, kis C tartalmú, Al-al csillapított, ferrit+ karbidos szövetszerkezetű acéloknál, ahol a karbidok mérete meghaladta a $4 \mu\text{m}^2$ -ert a T_H érték nagy volt (néhány helyen $T_H > 40$), míg az $1 \mu\text{m}^2$ alatti karbidok nem befolyásolják a hidrogén áthatolási időt. Tekercsben való lágýtás hatására a mikroüregek nem mindenütt tűntek el, és ezek is jelentős csapdáknak minősültek. A ferrit szemcsék mérete nem befolyásolja a T_H értéket.

Bevezetés

Mivel a zománcozott késztermék gyártástechnológiája adott lépésekből áll, a hidrogén bejut az acélba. A zománcozott lemezek pikkelyesedését a lemez –zománc határfelületen megjelenő és rekombinálódott hidrogén váltja ki. A zománcozott termék pikkelyesedésének elkerüléséért arra kell törekedni, hogy az anyagban levő hidrogén ne tudjon gyorsan eltávozni. Az MSZ EN 10209 szerint a pikkelyállóság érdekében a hagyományos, alumíniummal csillapított, hidegen hengerelt, zománcozható, lágy acéloknál

hidrogénáthatolási idő mérőszáma: $T_H = \frac{t_0}{d^2} \geq 6,7$, ahol t_0 hidrogén átlépési idő [perc], d

lemezvastagság.[mm].Tehát, ahhoz hogy ne pikkelyesedjen a zománcozott acéltermék szükséges, hogy a zománcozandó anyag kellő koncentrációban tartalmazzon csapdahelyeket [1, 2, 3]. A hidrogén az acélban intersticiósan oldódik és intersticiális mechanizmussal diffundál. Reális szerkezetekben a hidrogénatomok úgynevezett csapda helyekhez is kötődnek. Ilyen csapdák a vakanciák, diszlokációk, szemcse- és fázishatárok és a mikroüregek. A csapdák számával a hidrogén oldhatósága és a diffúziója módosul. A csapdák természetük szerint lehetnek reverzibilisek és irreverzibilisek. Például a diszlokációk telíthetőek és reverzibilisek hidrogénre nézve, míg a mikroüregek, mikro-repedések nem telíthető reverzibilis csapdák. A csapdákat csoportosíthatjuk kölcsönhatási energiája szerint, de csoportosíthatjuk a szerint is, hogy azok megszüntethetőek-e hőkezeléssel (pl. a diszlokációk), vagy nem (pl. mikroüregek). Néhány csapda kölcsönhatási energiái: intersticiális helyek a vasban (<0,1 eV), diszlokáció a vasban (0,28 eV), szemcsehatárok a vasban (0,28 eV), tiszta belső határfelület a vasban (0,87 eV) [4]. Az ultra kis C tartalmú acélokat Ti-Al mikroötvözik, amelyek Ti(C,N); Ti₄C₂S₂ jellegű csapdákat, kiválásokat hoznak létre az acélban [5]

Kísérleti anyag

Az 1. táblázatban látható vegyi összetételű minőségű acélokat a Dunafer Rt-nél LD konverterben állították elő, majd folyamatos öntéssel brammákat öntöttek, amelyeket 6 állványos meleghengerson hengerelték.

Minőség	Azonosító jel	Kémiai összetétel [%]								
		C	Mn	Si	S	P	Cu	Cr	Ni	Al
S235JRG 2	J	0,06 5	0,37 9	0,01	0,009	0,00 8	0,0 3	0,03 6	0,02 7	0,04 8
EK4	MH	0.05	0.21	0.008	0.012	0.01 6	0.0 5	0.03 7	0.02 6	0.03 8
DC01 EK	A	0,04 3	0,21 7	0,007	0,009	0,01 1	0,0 2	0,03 7	0,02 4	0,03 1
DC01 EK	B	0,03 7	0,20 1	0,009	0,001 1	0,01 2	0,0 2	0,04 5	0,03 3	0,03 9
DC04 EK	C	0,03 7	0,17 2	0,001 0	0,001 1	0,01 0	0,0 2	0,03 3	0,02 9	0,04 7

1. táblázat. A vizsgált acélok vegyi összetétele

A lemezek csévélési hőmérséklete technológiai adatai a 2 táblázatban láthatóak.

Az S235JRG2 minőségű acéllemez a Dunafer- Voest Alpine Hideghengermű Kft-nél (továbbá DWA) a lemezt pácolták, dresszírozták, majd kikészítették. A hagyományos zománcozásra alkalmas finomlemezeket (DC01EK illetve DC04EK) a DWA-ban pácolták, hidegen hengerelték, gáztüzelésű harangkemencében lágyították, majd dresszírozták. Az EK 4 anyagot vizsgáltuk szállítási állapotban illetve belőle mintákat vettünk ki és azokat laboratóriumi körülmények közt hidegen hengereltük.

Azonosító jel	Késztermék minősége	Csévélési hőmérséklet [°C]	Meleg- tekercs méret [mm]	Hideg- tekercs méret [mm]	Lágyítás		Dresszírozás fogyás [%]
					Hőmérséklet [°C]	Hőntartási idő [h]	
J	S235JRG2	690	2,2x 1100	-	-	-	0,15-0,47
MH	EK4	730	2,2x1100	-	-	-	-
A	DC01EK	738	3,00x 1035	0,70x 1000	670	16	0,8-1,0
B	DC01EK	746	3,20x 1325	0,80x 1300	670	16	0,65
C	DC04EK	740	3,50x 1055	1,0x521	670	16	0,4-0,6

2.táblázat. A vizsgált acéllemezek technológiai adatai

Metallográfiai vizsgálatra a mintadarabok a próbalemezek közepén levő keresztcsíkból származnak (vizsgáltuk a lemezeket szélről középig). Hidrogénátbocsátó képesség vizsgálatára a lemezek széléből és közepéből voltak a minták kivágva, a metallográfiai vizsgálatra kerülő mintadarabok mellől.

Kísérleti technika

A minták hidrogén áthatolási idejét DIPERMET –H berendezéssel mértük.

A vizsgálati minták szövetszerkezetét Leica MEF 4 típusú fénymikroszkóppal, vizsgáltuk.

A tekercs közepéről, lemez közepéről, a lemezvastagság közepéből előkészített vékony fóliás mintákat, illetve a C- lenyomatokat JEOL 200A típusú transzmissziós elektronmikroszkóppal vizsgáltuk.

Vizsgálati eredmények

1. ábra Az S235JRG lemez szövetszerkezete

2. ábra Az EK4 lemez szövetszerkezete

3. ábra DC01 EK lemez $T_H=33.5$ min/mm²; a_{karbid} átlag=3.03 μm²; Karbid /mm²=6384

4. ábra A jelű lemez eleje közepén $T_H=4.3$ min/mm²; a_{karbid} =0.79 μm²; Karbid /mm²=3584

A S235JRG melegen hengerelt lemez szövetszerkezete viszonylag homogén, ferrit perlites (1. ábra). A szemcseméret fokozatszám Az acél szövetszerkezetében mikroüregek jelenlétét nem tapasztaltuk. 40x70 mm-es lemezeken mértük az első hidrogénátlépési időt. A S235JRG minőségű, melegen hengerelt lemez hidrogénáthatolási idő mérőszámai nagyon kis értékeket adtak ($T_H=0,5-0,7$ perc/mm²). A nagy hőmérsékleten csévélt, Al-al csilapított, kis C tartalmú melegen hengerelt lemez szövetszerkezetét

ferrit-szemcsék és masszív karbidok alkották. A ferritszemcsék átlagos mérete $d_{\text{átlag}}=26,6\mu\text{m}$.(2. ábra) A

az 1mm vastagságra át-számított hidrogénáthatolási idő rövid volt ($T_H = 0.6$). Ezt a lemezt hidegen hengerelve nőtt a diszlokáció sűrűség. Erőteljes alakítás hatására a karbidok összetöredeznek, és köztük mikroüregek képződnek. Az alakítás mértékével a hidrogén áthatolási idő mértéke nő. A [6] publikációban nyomon követhető, hogy bizonyos alakíthatóság fölött a diszlokációk jelentős csapdashatást gyakorolnak. A mikroüregek megjelenése jelentősen növelte T_H értékeket, tehát fontos csapdashatást fejtenek ki a hidrogénre nézve.

A hagyományos zománcozásra alkalmas finomlemez (DC01EK illetve DC04EK) nem voltak homogének, és a hidrogén áthatolási időben is jelentős különbségek adódtak. A tekercsek közepén, a lemezszélesség közepén, ahol a T_H értékek jellemzően nagyok voltak, a szövetszerkezetet egyenlőtengelyű, kis méretű (az MSZ 2657-1985 szerint átlagosan $24\frac{4}{4}\mu\text{m}^2$ -es) ferrit szemcsék valamint masszív-, töredezett karbidcsoportok alkotják. Ezeken a helyeken a szomszédos karbidok

5. ábra A ferritszemcsék méretének hatása a lemezek hidrogénátbocsátó képességére

6. ábra A karbidok méretének hatása a lemezek hidrogénátbocsátó képességére

között mikroüregeket láthatunk (3. ábra). Voltak olyan helyek főleg a lemezek elején, végén illetve a szélén, ahol a karbidok aprók, gömbölyűek-, a ferrit szemcsék nagyok voltak és a szövetben kevés mikroüreget találtunk ott a T_H érték alacsony volt. (4. ábra). A szemcseméret

hatása a hidrogén áthatolási időre az 5. ábrán látható. A karbidok méretének hatása a T_H értékre a 6. ábrán látható. $4\mu\text{m}^2$ nél nagyobb karbidos szövetszerkezetű minkák esetében hidrogén diffúziója hosszú. A [7] cikkben látható, a nagyméretű karbidok jelentős csapda hatást gyakorolnak a hidrogénre, ám a $1\mu\text{m}^2$ -nél kisebb karbidok, még ha nagy számban vannak is jelen, azaz a karbid-ferrit határvonal nagy, nem befolyásolják a hidrogén áthatolási időt.

Irodalom

- [1] Newly, J.R.: "Steel Sheet for Poreclain Enameling" *ASM Metals Handbook Vol 1*, p. 177-80.
- [2] Major, J.K.: "Enamel Defects Caused by Hydrogen," U.S. Steel Corporation, pp. 129-33. G.P.K
- [3] Chu, G. P. K.; Keeler, I. H.; and Davis, H. M. "A Study of Gases in Porcelain Enameling;" *J. Am. Ceram. Soc.*, 36/2 48-59 (1953).
- [4] Tren, J. K. -Thomson, A. W.-Berstein, I. M. -Richards, R.: *Met. Trans.* 7A. 821; 1976
- [5] Xiaomin Yuan: Precipitates and Hydrogen Permeation Behavior in Ultra-low Carbon Steel; *Materials Science and Engineering A* 452-453 (2007) p. 119
- [6] Fábíán E. R; Dévényi L Hydrogen in plastic deformed steel *Materials Science, Forum* 2005 ISSN02555476, P33-40
- [7] Fábíán E. R; Dévényi L The Carbides Effects on the Hydrogen Permeation Time of the Steels, *Gépészet* 2006

Fábíán Enikő Réka / PhD hallgató

Bay Zoltán Anyagtudományi és Technológiai Intézet

Magyarország, 1116 Budapest, Fehérvári út 130,

Telefon: 00-36-1-463 0557 /Fax :00-36-1-463 0529 / e-mail: reka@bzaka.hu