

HIDROGÉN OKOZTA HÓLYAGOSODÁS KIS KARBONTARTALMÚ, ALUMÍNIUMMAL CSILLAPÍTOTT ÖTVÖZETLEN LÁGYACÉLOKBAN

Fábián Enikő Réka

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Anyagtudomány és Technológia Tanszék,

H-1111, Budapest, Bertalan Lajos utca7, MT épület

Összefoglaló

Azon kis karbontartalmú, ötvözetlen, alumíniummal csillapított, zománcozási célra gyártott acéloknál, melyek szövetszerkezetében a karbidok a ferrit szemcsehatárokon helyezkednek el, a hidrogénáthatolási idő nő az alakíthatóság mértékével. Az acéllemez azon a felülete, ahol a hidrogén abszorpció létre jön, hólyagosodik. A hólyagok mérete az acél alakíthatóságának mértékével nő. Erőteljesen alakított acéllemezeknél a hólyagocskák átmérője akár a 2-3 mm is lehet.

Abstract

The hydrogen permeation time increases with the plastic deformation degree in case of DC04EK steel, where the carbides are situated at ferrite grain boundaries. Blisters appear on the steel sheets surfaces, where the hydrogen atoms are adsorbed and absorbed. The diameters of some blisters can become 2-3 mm, if the deformation degree is very high.

Key words:

low carbon enameling-grade steel, cold deformation, hydrogen, blisters

Kulcsszavak:

Hólyagosság, hidrogén, hidegalakítás, zománcozási célra gyártott kis karbontartalmú ötvözetlen lágyacél,

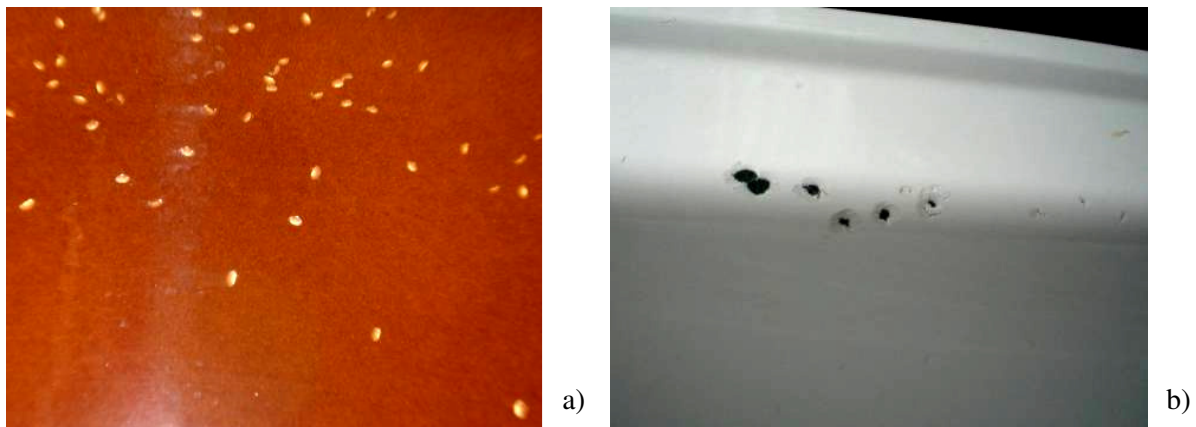
1. BEVEZETÉS

Ha az acéltermék hidrogén atomokat tartalmazó közeggel van kapcsolatban, a hidrogén bediffundál az acélba, ahol különböző csapdahelyen reverzibilisen vagy irreverzibilisen megkötődhet. A hidrogénnek acélban való kinetikai viselkedésével kapcsolatban több száz publikáció jelent meg, főleg a hidrogén okozta károsodások kapcsán, és ez a témakör még ma is az érdeklődés középpontjában van.

Az elektrokémiai reakcióknak kitett acéloknál, vagy a kis szilárdságú acélokban, olajvezetékekben, petróleum-, olaj tartályok falában vagy olyan edényeknél, amelyekben kénsavat tárolnak, gyakran előfordul, hogy az acél hólyagosná válik [1]; hasonlóképpen nagy hőmérsékletű vízzel való huzamos kapcsolat is okozhat hólyagosodást [2]. Mindkét esetben a disszociációból származó atomos hidrogén abszorbeálódik az acél belsejébe, ahol az irreverzibilis csapdahelyeken megkötődve az atomos hidrogén molekulárisá alakulhat,

miáltal nő a nyomás és ez az acél hólyagosodását okozhatja. X Ren és társai [3] úgy találták, hogy a kereskedelmi forgalomban található vasban a hólyagok legtöbbször valamilyen Ti, Al, Si tartalmú kiváláshoz vagy MnS-hoz köthetőek.

Ismert tény, hogy a zománczott termékek pikkelyesedését az acéllemez/zománc határfelületen megjelenő és rekombináladó hidrogén váltja ki. Az ötvözetlen, kis karbon tartalmú acéllemezek pikkelyesedési hajlamának minősítésére elsősorban a hidrogénáthatolás mérőszámát (a T_H értéket) veszik alapul. Úgy a gyakorlatban, mint a szakirodalomban némi ellentmondásossággal találkozunk a pikkelyesedés és alakíthatóság kapcsán. Albert P. P [4] szerint pikkely az edények kevésbé megmunkált részein keletkezik. Erre jó példa az 1a) ábrán bemutatott kandalló előlapján látható pikkelyes terület. Ugyanakkor gyakran előfordul, hogy az erőteljesebben alakított részekben, külső hajlatokban jelenik meg a pikkely, amint azt példaként a 1.b). ábrán is láthatjuk.



1. ábra Pikkelyesedett késztermék felületek
a) kandalló eleje, pikkelyek az alakítatlan felületen b) zuhanytálca pereme

Alexandru P [5] kísérletei során úgy találta, hogy miközben 0-10 % alakváltozás utáni zománcozáskor nem keletkezett pikkely, 20-40 %-os alakítás után pikkelyesedett a mintalemez. A zománcipari szakemberek tapasztalták, hogyha egy elvileg pikkelyálló lemezt erőteljesen alakítanak (pl. 12 t-ás sajtóval történt sajtolás), a nagyon erőteljesen alakított részen pikkelyek jelennek meg, miközben M. Nagumo és társai [6] úgy találták, hogy különböző mértékben alakított ferrites és eutektoidos acélok esetében az alakítás mértékének növekedésével az acélokban egyre több hidrogén csapdázódik.

2. KÍSÉRLETI ANYAG, KÍSÉRLETI TECHNIKA

A kísérletekhez hagyományos kétoldalú zománcozásra alkalmas, kis karbon tartalmú, alumíniummal csillapított acéllemezt használtam, melynek vegyi összetételét az 1. táblázatban láthatjuk.

Acélminőség	Vegyi összetétel [%]										
	C	Mn	Si	P	S	Cu	Ni	Cr	Al	N	Fe
DC04 EK	0,029	0,27	0,01	0,007	0,017	0,03	0,03	0,05	0,039	0,0054	többi

1. táblázat A vizsgált acéllemez vegyi összetétele

Az acélt, Linz-Donawitz (LD) konverterben állították elő. A brammát folyamatos öntéssel gyártották. A brammát 6 állványos meleg-hengersoron melegen hengerelték és nagy

hőmérsékleten csévélték, majd a lemezt pácolták, dresszírozták, hidegen hengerelték, melyet követően gáztüzelésű harangkemencében laza tekercsben lágyították és dresszírozták. Továbbalakítás céljából az 1 mm vastagságú lemezből 40x 210 mm-es próbalemezeket kimunkálva, azokat különböző mértékben alakítottam Ernst Thalmann típusú quatro hengerállványon. Az alakváltozások mértékének összehasonlíthatóságának céljából az alakíthatóság mértékének kiszámolásához az összehasonlító alakváltozást (λ_t) vettem alapul:

$$\lambda_t = \frac{\sqrt{2}}{3} \sqrt{(\lambda_x - \lambda_y)^2 + (\lambda_y - \lambda_z)^2 + (\lambda_z - \lambda_x)^2} \quad (2)$$

ahol: λ_x a hengerlés irányában való alakváltozás, λ_y keresztirányú, λ_z pedig a vastagság irányú alakváltozás.

A szövetszerkezet vizsgálatokat Leica MEF 4 típusú fénymikroszkóppal végeztem.

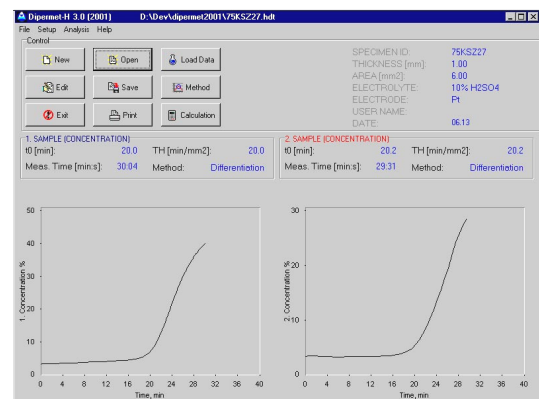
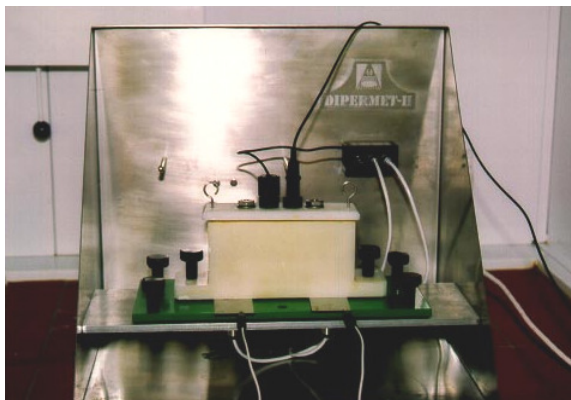
A minták felületén hidrogént kénsavas elektrolitból fejlesztettem a Bay Zoltán Anyagtudományi és Technológiai Intézetben gyártott DIPERMET –H, hidrogénáthatolási idő mérésére kifejlesztett, berendezésen (2. ábra). A 40x70 mm-es mintákon hidrogénáthatolási időket is rögzítettem. A vizes kénsav oldatot tartalmazó elektrolithoz (60ml/l cc H₂SO₄) 0,5 g/l As₂O₃-ot és 0,3 g/l HgCl₂-ot adagoltam a hidrogén fejlődési hatékonyságának növelése valamint az acéllemezen az abszorpció gyorsítása érdekében. Az áramerősséget a mérések során az irodalmi adatok szerint legjobbnak mondott és a [8] szabványban meghatározott 125 mA/cm²-re állítottam be.

Mérőszámként az ötvözetlen, kis karbon tartalmú acéllemezek pikkelyesedési hajlamának minősítésére használt a hidrogénáthatolási mérőszámát (a T_H értéket) vettem alapul. A pikkelyállóság érdekében a zománcozási célra gyártott, kis karbon tartalmú ötvözetlen acéllemezeknél

$$T_H = \frac{t_0}{d^2} \geq 6,7 \quad (1)$$

kell legyen [7,8], ahol t₀- a hidrogén áthatolási ideje a lemezen [min], d pedig a lemez vastagsága [mm].

A t₀ érték meghatározása, digitálisan, a felvett görbék alapján, a szabványban [8] meghatározottak szerint történt.

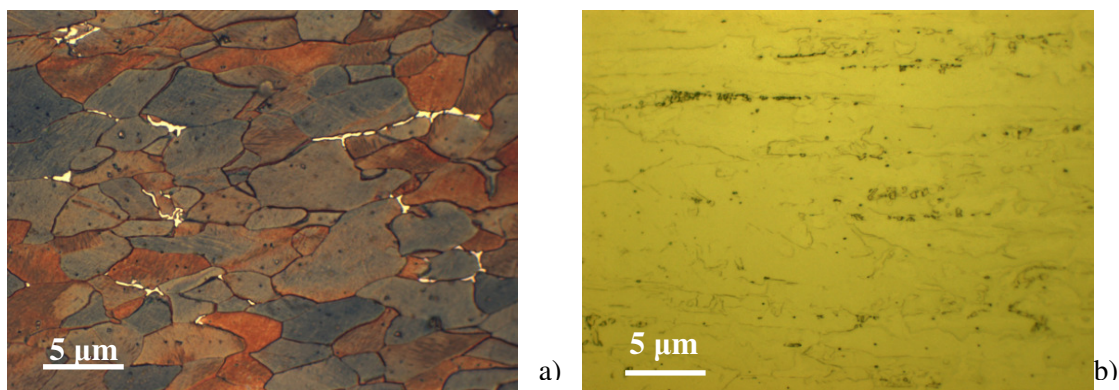


2. ábra Dipermet-H mérőberendezés

a) a mérőeszköz mérés közben b) a mérés közben felvett jellegzetes görbék

3. VIZSGÁLATI EREDMÉNYEK ÉS AZOK ÉRTÉKELÉSE

A vizsgált acélszalagok szövetszerkezetét ferrit és masszív karbidok jellemezték, zárványtartalma minimális volt. A lágyított állapotú minták szövetszerkezetében a karbidok a ferrit szemcsék határán helyezkedtek el, az alakítás során a ferrit szemcsék megnyúltak a karbidok tovább aprózódtak és egymástól távolodtak a ferritszemcsék határán (3. ábra).

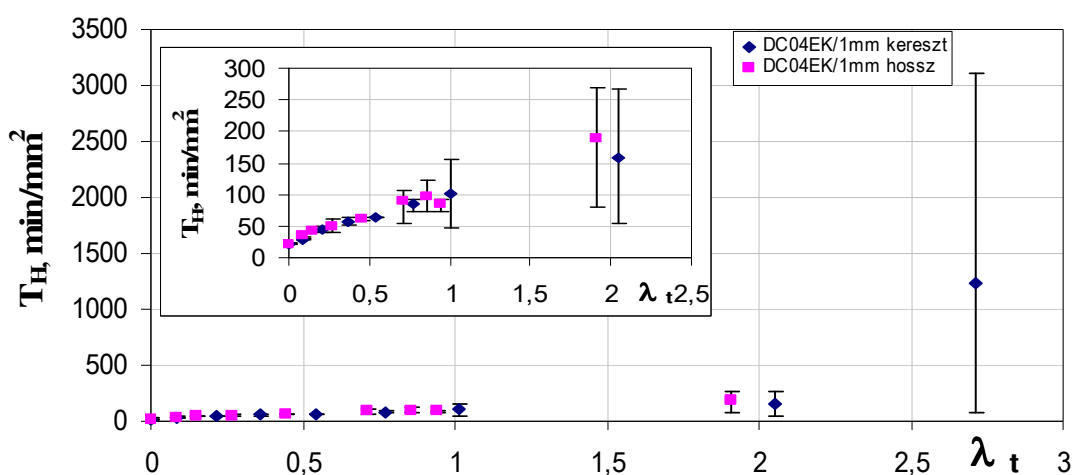


3. ábra Jellegzetes fénymikroszkópos felvételek a különböző mértékben alakított mintákon különböző maratósi technikák után

a) Karbidok a ferritszemcse határokon a hidegen hengerelt lágyított mintán, $\lambda=0$, Klem'I marószer

b) Hidegalakítással tovább aprózódott minták az elnyúlt ferritszemcse határokon $\lambda=1,9$.

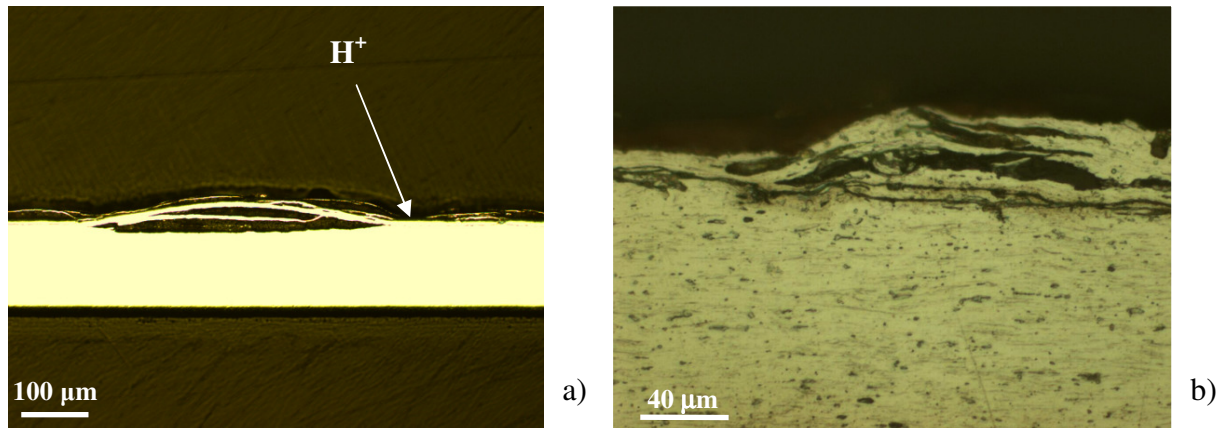
A pikkelyesedés minősítésére szolgálómérések alapján úgy találtuk, hogy lágyított állapotban a normált hidrogénáthatolási idő 20 perc/mm² fölöttinek adódott. Alakítás hatására a hidrogénáteresztő képesség mérőszáma jelentősen nőtt (4. ábra). A kezdeti alakváltozások után a hidrogénáthatolási időben a szórás minimális, nagy szórás csak az erőteljes alakváltozásoknál volt tapasztalható. Vannak olyan irodalmi adatok [9], hogy színvasban már 40%-os alakváltozás után az oldott hidrogéntartalom jelentősen szór. A $\lambda=2,71$ -nál a normált hidrogénáthatolási idő 80 min/mm² és 3100 min/mm² változott. Minden mért T_H érték teljesítette a pikkelyállósági követelményt. Megjegyzendő, hogy erőteljes alakváltozások után ($\lambda>0,5$) a legrövidebb normált hidrogénáthatolási idő is hosszabb volt 50 percnél (3. ábra).



4. ábra. A hideghengerlés hatása a hidegen hengerelt és lágyított acéllemez hidrogénáthatolási idejére

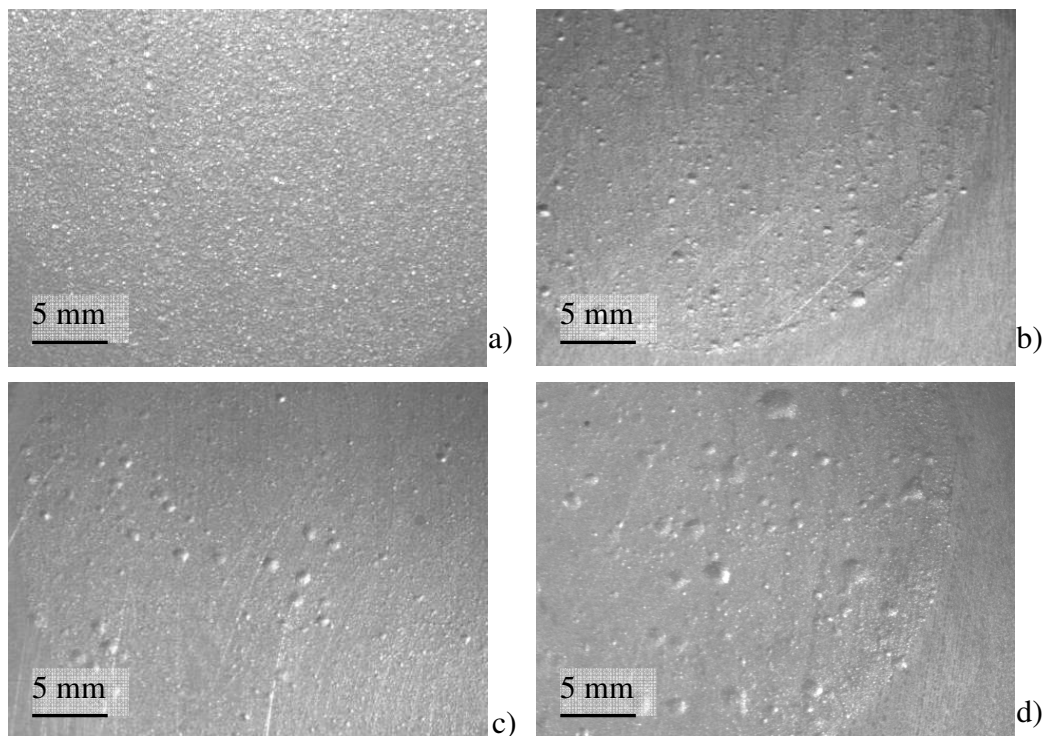
A vizsgálatok során azt tapasztaltuk, hogy acéllemez azon felületén, ahol a hidrogént

fejlesztünk (a hidrogén „belépő oldalán”), az a felület, amely közvetlenül érintkezett az atomos hidrogént szolgáltató közeggel hólyagosodott. A lemez „kilépő” oldala közelében sem szövetszerkezeti változást, sem a „kilépő” felületen hólyagosodást nem lehetett megállapítani azoknál a mintáknál sem, ahol több órás hidrogén fejlesztés történt (5./a) ábra). Az 5./b) ábra tanúsága szerint a hidrogén atomok a szemcsehatárokon csapdázódtak



5. ábra. Fénymikroszkópos felvétel a hólyagossá vált acéllemezzel rész keresztmetszetében ($\lambda=2,712$) a) maratlan állapot, b) 3%-os nitállal való maratás után

Amint azt a 6. ábrán is láthatjuk, a kis mértékben alakított acéllemez felületén apró hólyagocskák képződtek, miközben az egyre erőteljesebben alakított lemezek felületén egyre nagyobb hólyagok keletkeztek. $\lambda=2,71$ -nál, a hólyagok átmérője elérte a 2-3 mm-t is. $\lambda=2,71$ -nál, a hidrogénáthatolási idő nagy szórásának ellenére a hólyagosodás jellege és mértéke hasonló volt. Az 6. ábrán bemutatott lemezminták felületén hasonló ideig fejlesztettük a hidrogént.



6. ábra Különböző mértékben alakított lemezek felülete hidrogénátersztő képesség mérés után (elektrolittal való kontakt idő~ 80 perc, $I=810mA$)
a) $\lambda=0$ b) $\lambda=0,771$ c) $\lambda=2,05$ d) $\lambda=2,712$

A kísérleti eredmények összeegyeztethetők az irodalommal. Zakroczymski 1999-ben [10] vizsgálta a hidrogén csapdázódását ARMCO vasban (melegen hengerelt és hőkezelt állapotban) és úgy találta, hogy a hidrogén 97,7 % csapdákhöz kötődött, és ennek 88,1 %-a a „belépő oldal” közelében. Hadam és társa [11] egy nemrégiben közölt cikkében bemutatta, hogy az adszorbeálódott hidrogén eloszlása az alakított acélokban nem egyenletes. A felület alatti részben sokkal nagyobb a hidrogén koncentrációja, mint az anyag közepén. A több hidrogén csapdát rejtő réteg vastagsága anyag- és alakítottság függő. Vizsgálataik szerint a húzással alakított 2,5 mm átmérőjű színvasban a legtöbb csapdahely 0,44mm mélységig terjed ($\varepsilon = 0,24$ -nél), a C=1,01% tartalmú szénacélban 0,017 mm. Jiang és társa [12] periodikus spin-polarizációs sűrűség függvény elméletet alkalmazva (periodic spin-polarized density functional theory-DTF-) úgy találták, hogy a hidrogén a vas felületi helyeit jobban „preferálja”, mint a belsejét; diffúziója a felülettől a vas belsejébe sokkal nehezebben megy végbe, mint a fordított folyamat.

4. KÖVETKEZTETÉS

Kis karbon tartalmú, ötvöztelen lágycéllemezek azon a felületén, ahol az acéltermék hidrogént tartalmazó közeggel van kapcsolatban, az adszorbeálód és adszorbeálódnak hidrogén atomok hólyagosodást okoznak. A hólyagok mérete az acél alakítottságának mértékével nő, erőteljes alakításon átesett lemeznél 2-3 mm-t is elérhet. A kísérletek magyarázatul szolgálhatnak azon jelenségre, hogy erőteljes alakváltozásoknak kitett acéltermék miért pikkelyesedhetett [5]. Zománc beégetéskor a felvitt frittből hidrogén adszorbeálódik az acél belsejébe. Ha a zománcozni kívánt termék a fritt felvitele előtt közvetlen, jelentős alakváltozást szenvedett, beégetés során a hidrogén a frittből bediffundál az acélba, ahol jelentős mértékű hólyagosodást okozhat, és a közben megszilárdult a zománc a termék felületén károsodhat, pikkelyesedhet.

IRODALOM

- [1] P. F. Timmins: Solution to Hydrogen Attak in Steels; ASM International Materials Park, OH, USA, 1997, ISBN0-87170-597-4; SAN: 204-7586; 108-109. o.
- [2] P. F. Timmins: Solution to Hydrogen Attak in Steels; ASM International Materials Park, OH, USA, 1997, ISBN0-87170-597-4; SAN: 204-7586; 46-47. o.
- [3] X. C. Ren, W.Y Chu, J.X. Li, Y.J. Su, L. J. Qiao: The effects of inclusions and second phase particles on hydrogen-induced blistering in iron; Materials Chemistry and Physics 107 (2008), 232
- [4] Albert Péter Pál: Túzzománczozás; Műszaki könyvkiadó ,Budapest,1975; 30oldal
- [5] Alexandru P :Deformarea plastică a tablelor din otel pentru emailare si tendinta de formare a defectelor de tip „solzi de peste” in stratul de email, Metalurgia 2005/3, 16. oldal
- [6] M. Nagumo, K. Takai, N. Okuda: “Nature of Hydrogen Trapping Sites in Steels Induced by Plastic Deformation” - Journal of Alloys and Compounds 293-295 (1999) 310-316
- [7] Industrial standard EN10209:1996
- [8] MSz EN 10209:2000 nemzeti szabvány
- [9] M. Martinez-Madrid, S.L. I Chan, J.A. Charles: Mat. Sci. and Tech., VI., 1985/p.459
- [10] Tadeusz Zakroczymski: Electrochemical determination of hydrogen in metals, Journal of Electroanalytical Chemistry 475 (1999) 86
- [11]U Hadam és T Zakoroczyski: Absorption of hydrogen in tensile strained iron and high-carbon steel studied by electrochemical permeation and desorption techniques International Jurnal of Hydrogen Energy 34 (2009) 2458
- [12] DE. Jiang, Emily A. Carter: Diffusion of interstitial hydrogen into and though bccFe from first principles; Physical Review B 70, 064102 (2004) ;064102-5