

退火温度对 DC05EK 搪瓷用钢贮氢性能的影响

袁晓云, 杜林秀, 董福涛

(东北大学 轧制技术及连轧自动化国家重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 研究了 DC05EK 冷轧搪瓷用钢板贮氢能力随退火温度的变化规律, 分析了析出物对氢渗透时间的影响. 结果表明: 随着退火温度的升高, 小尺寸析出物数量减少, 降低了实验钢的贮氢能力, 氢渗透时间缩短. 退火温度在 730 ~ 850 °C 之间, 随着退火温度的提升, 1 mm 厚实验钢板的氢渗透时间从 16.5 min 下降到 11.9 min; 退火温度升高至 870 °C, 由于细小弥散析出物的反向溶解, 导致氢渗透时间急剧缩短为 3.6 min, 贮氢能力不足; DC05EK 冷轧搪瓷用钢合适的连续退火温度范围是 730 ~ 850 °C.

关 键 词: 搪瓷钢; 连续退火; 退火温度; 析出物; 氢渗透

中图分类号: TG 156.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-3026(2013)12-1716-05

Effects of Annealing Temperature on Hydrogen Storage Ability of DC05EK Enamel Steel

YUAN Xiao-yun, DU Lin-xiu, DONG Fu-tao

(The State Key Laboratory of Rolling and Automation, Northeastern University, Shenyang 110819, China.
Corresponding author: YUAN Xiao-yun, E-mail: xiaoyun_yuan@126.com)

Abstract: The variations of the hydrogen storage ability of the enamel steel DC05EK with the annealing temperatures were studied. The effects of the precipitate behaviour on the hydrogen permeation time were studied at different annealing temperatures. The results showed that with the increase of the annealing temperature, the ability of hydrogen storage of the test steel was reduced and the hydrogen permeation time shortened due to the decrease of the amount of small-sized precipitates. When the annealing temperature increased from 730 °C to 850 °C, the hydrogen permeation time reduced from 16.5 min to 11.9 min. When the annealing temperature was 870 °C, the hydrogen permeation time rapidly reduced to 3.6 min and the hydrogen storage ability was lack, which caused by the dissolve of small-sized precipitates. The optimal continuous annealing temperature for the enamel steel DC05EK is 730 ~ 850 °C.

Key words: enamel steel; continuous annealing; annealing temperature; precipitates; hydrogen permeation

搪瓷制品因其同时具有金属材料的机械强度和瓷釉的物化特性等优点, 在医疗器械、建筑、装饰和日常用品等领域得到广泛应用. 搪瓷钢板易产生鳞爆缺陷^[1-3], 鳞爆缺陷的产生受钢贮氢能力和其他因素(如炉气 H₂ 露点、搪瓷的气泡结构以及瓷釉与基材之间的黏附力)的共同影响; 但是, 如果钢板具有足够的贮氢能力, 即使存在其他因素, 鳞爆缺陷也不会产生^[3]. 因而, 优质的冷轧搪瓷用钢板需具有良好的贮氢能力.

目前, 罩式退火工艺对搪瓷用钢贮氢能力影响方面的研究报道较多. 众所周知, 采用连续退火工艺生产板材, 具有生产周期短、效率高、产品质量优良等优势^[4-5], 但连续退火工艺制度下搪瓷用钢板贮氢能力方面的研究较少. 本文选用超低碳钢为实验材料, 其中含有微量 Mn 和 Ti 等合金元素, 在保证良好力学性能的基础上, 以 Ti 的碳氮化物作为贮氢陷阱以提高搪瓷用钢的贮氢能力^[6-8], 重点考察连续退火工艺温度对 DC05EK

冷轧搪瓷用钢贮氢能力的影响.

1 实验过程

实验材料为在某钢厂熔炼后的锻坯,主要化学成分(质量分数/%)为 C 0.002, Mn 0.06, Ti 0.04, S 0.03, 余量为 Fe. 实验室加工过程依次为: 热轧→酸洗→冷轧→退火, 最后进行贮氢能力测定. 采用高温终轧和高温卷取的热轧工艺路线, 开轧温度为 1 200 ~ 1 050 °C, 终轧温度为 930 ~ 860 °C, 卷取温度为 730 ~ 650 °C. 酸洗采用 8% ~ 10% (体积分数) 的稀盐酸溶液, 在保证冷轧板质量的前提下尽量缩短酸洗时间, 以避免钢板与稀盐酸溶液发生化学反应生成氢, 从而保证后续氢渗透时间测定的准确性. 冷轧采用大的压下率 (80%), 最终获得厚度为 1 mm 的冷轧板.

连续退火试验在实验室自行研发的 CAS - 300II 连续退火模拟试验机上进行, 采用 730, 800, 850, 870 °C 等不同温度下保温 60 s 的连续退火工艺, 研究退火温度对实验钢贮氢能力的影响.

在退火后的钢板上切取金相样, 于试样的纵截面进行机械研磨及抛光, 用 4% 硝酸酒精溶液腐蚀, 用 FEIQuantan600 扫描电镜观察显微组织. 将线切割得到的退火钢板的透射试样机械减薄到 50 μm 后双喷减薄, 在 FEITecni G2 F20 透射电

镜下进行 TEM 分析.

在退火后的实验钢板上切取 65 mm × 65 mm 的正方形用于氢渗透实验, 于 Fe - HP - 12 型金属氢渗透性能测试仪上进行氢渗透时间测定. 将试样用 80# 砂纸打磨, 去除表面氧化铁皮, 然后依次用 240# ~ 1200# 砂纸打磨至表面光亮、平整, 经电解抛光、阴极化处理以及单面镀镍处理后进行氢渗透时间测定. 利用双电解池装置测量氢渗透时间^[9], 可以用氢渗透时间衡量氢在金属中的扩散快慢, 进而说明实验钢的贮氢能力, 氢渗透时间越长, 表明实验钢板的贮氢能力越强^[10].

2 实验结果与分析

2.1 氢渗透实验钢板连续退火温度范围的确定

实验钢不同退火温度下的 SEM 显微组织如图 1 所示. 由图 1 可见, 当退火温度低于 650 °C 时, 其晶粒仍然保持冷轧后的伸长状态; 当退火温度升至 680 °C 时, 开始有再结晶晶粒出现, 而此时基体仍以变形组织为主; 当退火温度继续升高到 740 °C 时, 变形组织几乎完全消失, 取而代之的是等轴再结晶晶粒; 当退火温度继续升高, 再结晶晶粒开始长大, 且晶粒尺寸更为均匀.

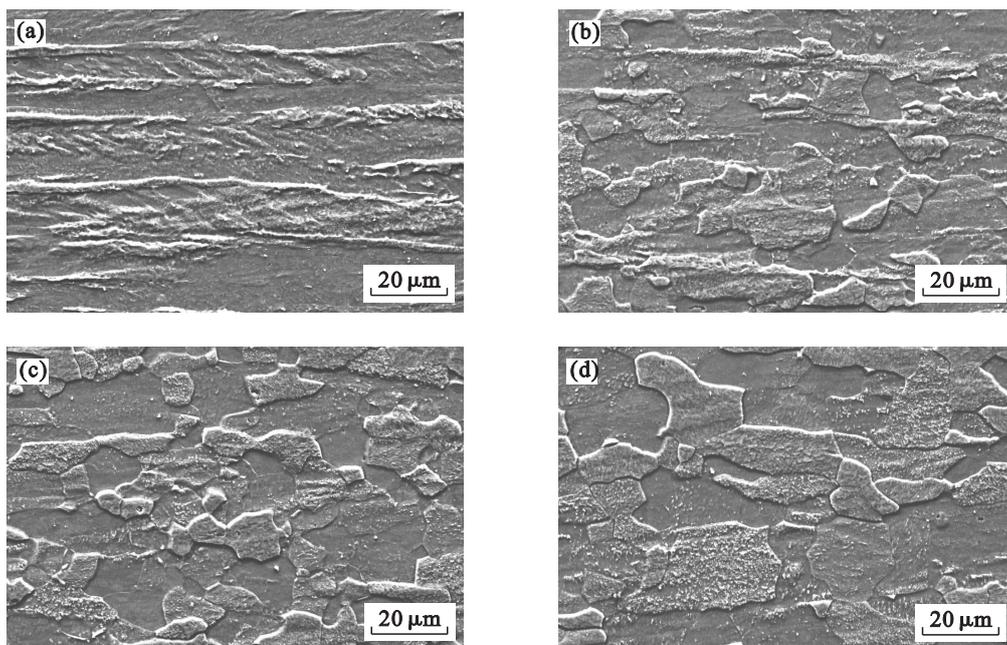


图 1 实验钢不同退火温度下的显微组织

Fig. 1 SEM micrograph of the experimental steel at various annealing temperatures

(a) —650 °C; (b) —680 °C; (c) —740 °C; (d) —770 °C.

通常加工硬化效果减半(即平台差的 1/2) 所对应的温度被作为再结晶温度, 通过实验钢冷轧

板再结晶退火的硬度曲线(图 2) 可知, 冷轧实验钢板的再结晶温度为 680 °C.

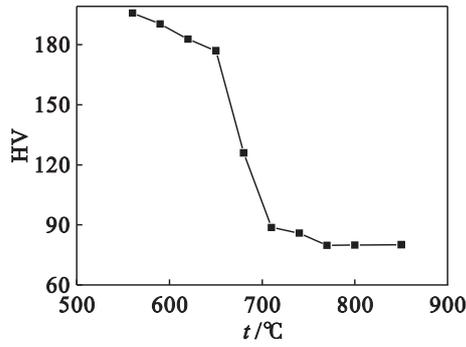


图2 实验钢硬度-温度曲线
Fig.2 Curve of Vickers microhardness vs. temperature of the experimental steel

利用 JMatPro - v6.0 软件对实验钢的相变点进行模拟分析,模拟结果如图3所示.从图中可以看出,当温度升高到 900 °C 时,实验钢将产生奥氏体相变.

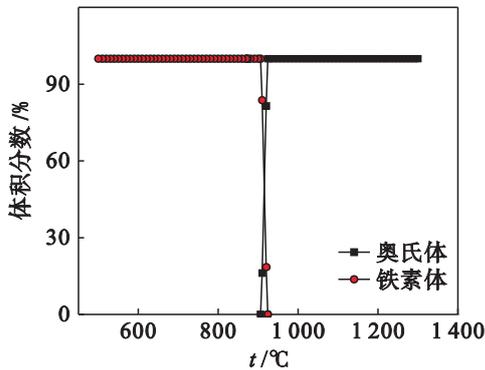


图3 实验钢的相平衡规律
Fig.3 The phase equilibrium of the experimental steel

搪瓷用钢板要求基体为均匀的铁素体晶粒,根据实验钢组织形貌和硬度的变化规律以及实验钢的相变规律,确定氢渗透实验钢板连续退火温度范围在 700 ~ 900 °C 之间.

2.2 连续退火温度对贮氢能力的影响

钢板贮氢能力用氢渗透时间来衡量,为了便于比较不同工艺氢渗透时间,一般以氢渗透 1 mm 厚钢板所需的时间为标准^[7].严格地说,在氢渗

透曲线中归一化通量 J/J_∞ 为 0.096 所对应的时间为实验钢的氢穿透时间^[8].根据公式 $D = 0.050 5L^2/t_b$,可以计算得到氢在钢板中的扩散系数,式中 L 为试样厚度 (cm) t_b (min) 为实验钢的氢穿透时间^[10-11].

图4为实验钢板当连续退火温度在 730, 800 850 和 870 °C 保温 60 s 时氢渗透时间及氢扩散系数 D 的变化规律.从图4中可以看到,随着退火温度的升高,氢渗透时间 t_b 缩短,氢扩散系数 D 增大.且在退火温度提高到 850 °C 之前,这种变化趋势缓慢;退火温度从 730 °C 提升到 850 °C,氢渗透时间仅从 16.5 min 缩短到 11.9 min;而当退火温度从 850 °C 升高到 870 °C 时,这种趋势尤为明显,氢渗透时间急剧缩短到 3.6 min.

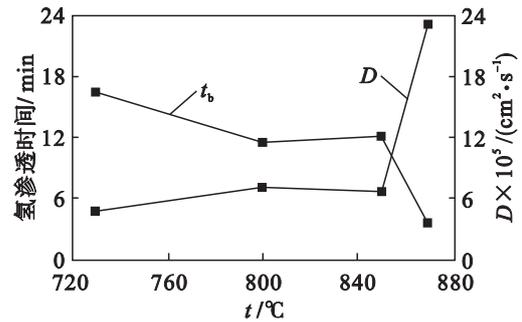
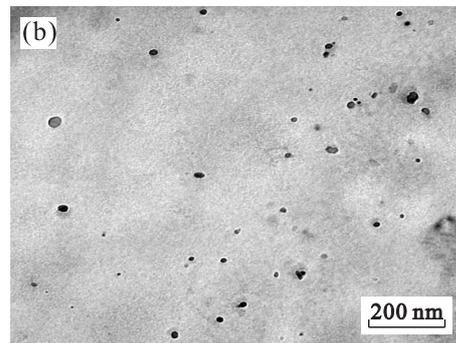
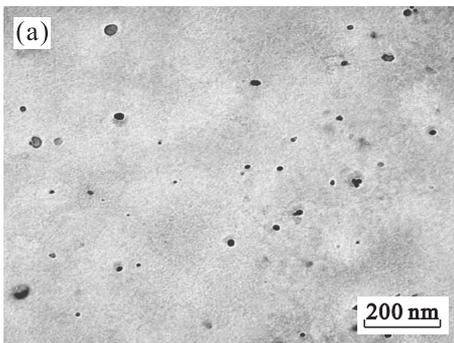


图4 氢渗透时间及氢扩散系数随退火温度的变化规律
Fig.4 Effects of annealing temperature on the hydrogen permeation time and the hydrogen diffusion coefficient

图5示出了不同退火温度下实验钢析出物的分布情况,从图中可以看到,在退火温度提升到 850 °C 之前,析出物的数量较多,且以尺寸细小 (~15 nm) 的析出物为主,分布比较弥散,随着退火温度的升高,析出物的数量略有减少,但是这种趋势并不十分显著.当退火温度升高至 870 °C 时,析出物的数量显著较少,且尺寸较大 (~40 nm),分布不均匀.因而,实验钢氢渗透时间的缩短可以归因于小尺寸析出物数量的减小.



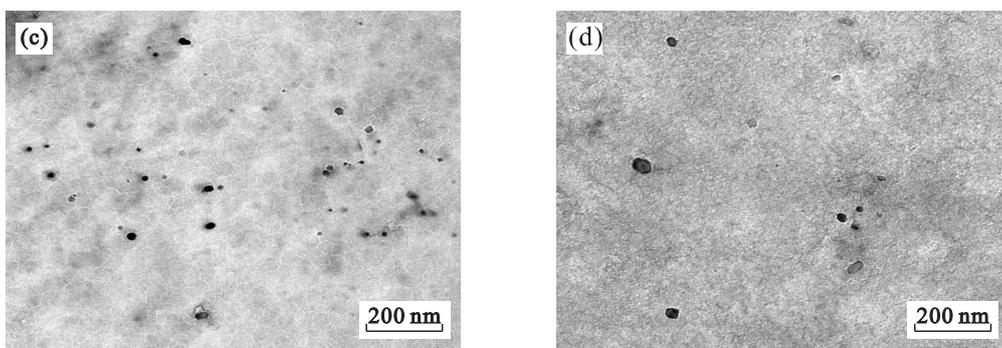


图 5 不同退火温度下实验钢中的析出物分布
 Fig. 5 The distribution of precipitates of the experimental steel at different annealing temperatures
 (a) —730 °C; (b) —800 °C; (c) —850 °C; (d) —870 °C.

利用 JMatPro - v6.0 软件对实验钢的析出物及析出物在不同温度的含量 w 进行计算,结果如图 6 所示.从图中可看出,当温度低于 870 °C 时,实验钢中的 Ti(C,N) 含量较高,并且其含量随温度的升高而下降.而当温度高于 870 °C 时,Ti(C,N) 反向溶解.对比图 5 和图 6 可知,图 5 中在 870 °C 消失的尺寸细小的析出物应为 Ti(C,N).进一步地,对 730 °C 退火后实验钢板中小尺寸析出物(17 nm)进行了 EDX 分析,结果见图 7,从图中可以看到,弥散分布的小尺寸析出物确实为 Ti(C,N).

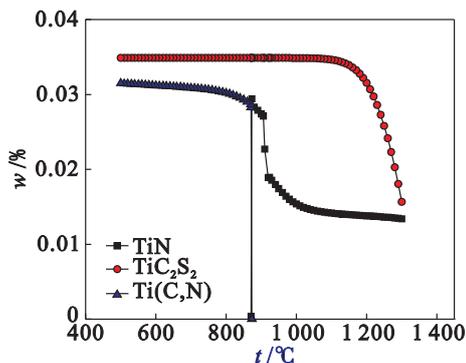


图 6 析出物含量随温度的变化规律
 Fig. 6 Variation of precipitation amounts with the temperatures

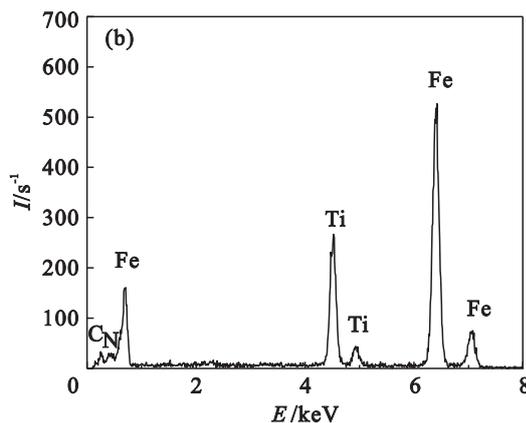
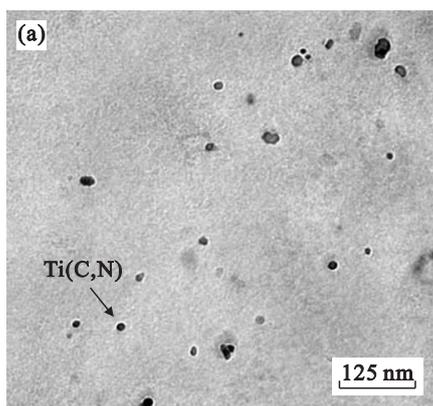


图 7 析出物粒子的透射电镜照片及其能谱分析
 Fig. 7 TEM micrograph and EDX spectrum of the precipitated particles
 (a) 一析出物分布; (b) 一能谱分析.

综上所述,弥散分布、尺寸细小的 Ti(C,N) 析出物的溶解,是退火温度升高到 870 °C 时实验钢氢渗透时间显著缩短的主要原因.

3 结 论

1) DC05EK 冷轧搪瓷用钢在 730 ~ 870 °C 保温 60 s 的连续退火工艺过程中,贮氢能力随退火

温度的升高而降低. 温度从 730 °C 升高到 850 °C 之间时,随退火温度的升高氢渗透时间仅缩短了 4 min,而退火温度继续从 850 °C 升高到 870 °C 时,氢渗透时间缩短了 8 min.

2) 退火温度低于 850 °C 时,存在于钢板中的大量细小弥散的 Ti(C,N) 析出物对获得优良的贮氢能力起到积极作用. 退火温度升高到 870 °C

时,Ti(C,N)析出物反向溶解导致实验钢板氢渗透时间明显缩短,且远小于保证良好抗鳞爆性能所要求的临界氢渗透时间,贮氢能力严重不足。DC05EK搪瓷用钢板的连续退火温度范围在730~850℃之间为宜。

参考文献:

- [1] Yuan X M. Precipitates and hydrogen permeation behavior in ultra-low carbon steel [J]. *Materials Science and Engineering A* 2007, 452/453: 116 - 120.
- [2] Ohjoon K. Production and application of ULC steels in Korea [C]//IF Steels 2000 Proceedings. Pittsburgh: Iron and Steel Society, 2000: 110 - 123.
- [3] Tolleneer I. Properties of IF steel grades for enameling [C]//IF Steels 2000 Proceedings. Pittsburgh: Iron and Steel Society, 2000: 301 - 311.
- [4] Satoh S, Obara T, Takasaki J, et al. A new process for manufacturing deep-drawing cold-rolled steel sheets from extra-low-carbon steels [J]. *Kawasaki Steel Technical Report*, 1985, 8(12): 36 - 44.
- [5] 何建峰. 冷轧板连续退火技术及其应用 [J]. *上海金属*, 2004, 26(4): 50 - 53.
(He Jian-feng. Continuous annealing for cold rolling strip and

- the application [J]. *Shanghai Metals* 2004, 26(4): 50 - 53.)
- [6] Okuyamas T, Nishimoto A, Kurokawa T. New type cold rolled steel sheet for enamelling produced by the continuous casting method [J]. *The Viterous Enameller*, 1990, 41(3): 49 - 60.
- [7] Papp G, Geyer D, Giedenbacher G. Continuously cast steel sheet for enamelling and technical properties of hot and cold rolled sheet [J]. *The Viterous Enameller*, 1990, 41(4): 71 - 81.
- [8] Hua M, Garcia C I, Elroot K, et al. Identification of Ti-S-C containing multi-phase precipitates in ultra-low carbon steels by analytical electron microscopy [J]. *ISIJ International*, 1997, 37(11): 1129 - 1132.
- [9] Devanath M A V. Characteristics of Pd/Nafion electrodes prepared by an impregnation reduction method in sensing hydrogen [J]. *Proceedings of the Royal Society*, 1962, A270: 90 - 92.
- [10] 褚武扬. 氢损伤和滞后断裂 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1988.
(Chu Wu-yang. Hydrogen damage and delayed fracture [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1988.)
- [11] 周德惠, 谭云. 金属的环境氢脆及其试验技术 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1998.
(Zhou De-hui, Tan Yun. Environment hydrogen embrittlement and experimental techniques of metal [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1998.)



(上接第1702页)

参考文献:

- [1] Tunca T I, Wu Q. Multiple sourcing and procurement process selection with bidding events [J]. *Management Science* 2009, 55(5): 763 - 780.
- [2] 刘旭旺, 汪定伟. 基于定性模拟的分组多属性逆向拍卖评标行为分析 [J]. *东北大学学报: 自然科学版* 2012, 33(3): 314 - 317.
(Liu Xu-wang, Wang Ding-wei. Bidding evaluation behavior analysis of grouped multi-attribute reverse auction based on qualitative simulation [J]. *Journal of Northeastern University: Natural Science* 2012, 33(3): 314 - 317.)
- [3] 武刚, 冯玉强, 傅丽芳. 面向政府采购的多属性电子拍卖机制设计 [J]. *系统管理学报* 2007, 16(3): 291 - 297.
(Wu Gang, Feng Yu-qiang, Fu Li-fang. Government procurement oriented multi-attribute e-auction mechanism design [J]. *Journal of Systems & Management* 2007, 16(3): 291 - 297.)
- [4] Teich J E, Wallenius H, Wallenius J et al. A multi-attribute e-auction mechanism for procurement: theoretical foundations [J]. *European Journal of Operational Research*, 2006, 175

- (1): 90 - 100.
- [5] Che Y K. Design competition through multi-dimensional auctions [J]. *Rand Journal of Economics*, 1993, 24(4): 668 - 680.
- [6] Beil D R, Wein L M. An inverse-optimization-based auction mechanism to support a multi-attribute RFQ process [J]. *Management Science* 2003, 49(10): 1529 - 1545.
- [7] Cheng C B. Reverse auction with buyer-supplier negotiation using bi-level distributed programming [J]. *European Journal of Operational Research* 2011, 211(3): 601 - 611.
- [8] Karakaya G, Köksalan M. An interactive approach for multi-attribute auctions [J]. *Decision Support Systems* 2011, 51(2): 299 - 306.
- [9] Hazra J, Mahadevan B. Impact of supply base heterogeneity in electronic markets [J]. *European Journal of Operational Research* 2006, 174(3): 1580 - 1594.
- [10] 姚升保. 卖方边际成本可变的物品多属性逆向拍卖研究 [J]. *中国管理科学* 2010, 18(1): 113 - 119.
(Yao Sheng-bao. Multi-unit multi-attribute reverse auctions with variable marginal costs for suppliers [J]. *Chinese Journal of Management Science* 2010, 18(1): 113 - 119.)