

Razogljichenje hladno valjanih trakov

Moderna tehnologija teži k opuščanju starega dvoslojnega in k osvajanju cenejšega enoslojnega emajliranja. V ta namen se v vse večji meri uporablja jeklo z vsebnostjo ogljika izpod 0,005 %.

V Železarni Jesenice smo izdelali preiskave razogljichenja nizkoogljicnih hladno valjanih trakov za globoki vlek, z namenom, da bi ugotovili optimalno sestavo plinske mešanice in temp. toplotne obdelave glede na stopnjo razogljichenja, strukture in debeline preizkušancev.

SPLOŠNO

K preiskavam razogljichenja hladno valjanih trakov smo pristopili z namenom, da bi ugotovili vplive temperature, časa, plinske mešanice, rosišča itd. na potek razogljichenja domačih nizkoogljicnih hladno valjanih trakov za globoki vlek. S tem smo želeli ugotoviti, če so naši trakovi prikladni za enoslojno emajliranje.

Taki trakovi so se v svetu močno uveljavili, čeprav je njihova cena za ca. 20 % višja od cene klasičnih jekel za globoki vlek. Ta jekla, ki se v pretežni večini izdelujejo v obliki hladno valjanih trakov, katerih vsebnost ogljika je nižja od 0,005 odstotka, dušika pa nižja od 0,0005 %, imajo pred jekli za globoki vlek te prednosti, da ne starajo in da so predvsem sposobna za enoslojno emajliranje, to je emajliranje brez predhodnega pokritja z grund-emajlom.

KLASIČNO DVOSLOJNO EMAJLIRANJE

Pri emajliranju raznih predmetov je obstajala že dolgo let tendenca, kako nanašati na površino jeklenih predmetov samo en sloj emajla, namesto še danes zelo razširjenega klasičnega dvoslojnega emajla.

Pri tem klasičnem emajliranju je nanašanje grund emajla nujno potrebno zaradi boljše oprijemljivosti emajla na kovinsko osnovo. To lastnost dajejo emajlu kobaltovi in nikljevi oksidi, ki jih ta emajl vsebuje. Z druge strani pa povzročajo ti oksidi takozvane plinske mehurčke. Zaradi reakcije teh oksidov z ogljikom, ki se v jeklu nahaja predvsem v obliki cementita, nastane ogljikov monoksid, ki povzroča omenjeno mehurčavost. Ta reakcija poteka intenzivno pri tem ca. 820°C, to je pri tem. zapečenja emajla.

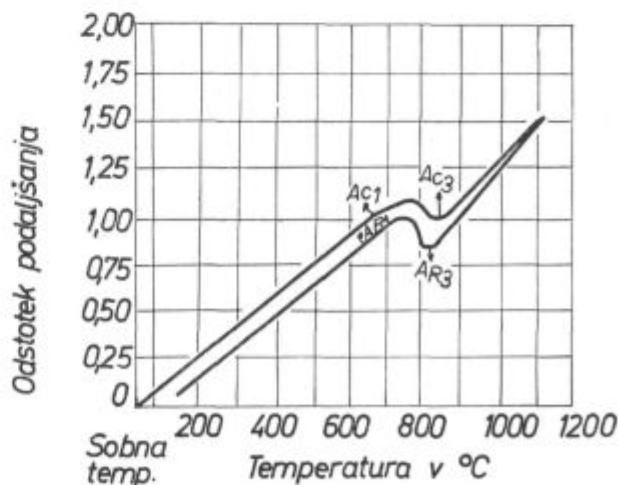
Na emajlu zasledimo tudi takozvana »ribja očesa«. Vzroke za nastanek teh napak moremo iskati v tvorbi vodika, ki nastane kot produkt med železovo osnovo in nekaterimi hidratiziranimi substancami, ki se nahajajo v grund emajlu.

Vodik lahko povzroča še drugo napako, takozvane luske. Vedeti moramo, da je raztopnost vodika v nizkoogljicnem jeklu pri temp. emajliranja približno 2,5 ppm., pri sobni temperaturi pa 0,5 ppm. Zaradi velikega pritiska, ki ga povzroča izločeni vodik, lahko nastanejo na površini emajla odluščena mesta in to takrat, ko je emajlirani proizvod že ohlajen na sobno temp. Te luske se lahko pojavijo šele čez dneve ali celo čez nekaj mesecev. Razumljivo, da take napake na površini emajla niso zaželjene, ker motijo videz in kvaliteto površine. Taka mesta imajo slabše mehanske in korozijske lastnosti.

Pripomniti je treba, da je mehanska in korozijska obstojnost tudi močno odvisna od karakteristik emajla, tehnologije emajliranja ter kvalitete jekla.

V zvezi z zgoraj navedenim je potrebno poudariti, da nastopajo te napake le pri grund emajlu. V drugem sloju emajla teh napak več ni. Iz tega sledi, da drugi sloj emajla nanašamo le zato, da prekrijemo napake in damo artiklu zaželeno kvaliteto, barvo in ornament.

Kot jekla za navadno klasično dvoslojno emajliranje se uporabljajo predvsem nepomirjena nizkoogljicna jekla z naslednjo vsebnostjo elementov:



Slika 1
Potek raztezkov v odvisnosti od temp.

C — max. 0.07 %
 Si — sledi
 Mn — 0.30—0.45 %
 P — max. 0.05 %
 S — max. 0.025 %
 Cr — max. 0.1 %
 Cu — max. 0.3 %
 Sn — max. 0.03 %

Zaradi previsoke vsebnosti ogljika in mangana se pri ogrevanju na temp. zapečenja emajla (800 do 850°C) doseže pri teh jeklih premenska točka na krivulji GP diagrama, stanja Fe-Fe₃C. Spremembo volumna, ki pri tej premeni nastanejo, vodijo k močnemu krivljenju emajliranih delov. Na sliki 1 je razviden potek raztezka v odvisnosti od temperatur v fazi ogrevanja in ohlajevanja.

ENOSLOJNO EMAJLIRANJE

Pojem »enoslojno emajliranje« razumemo le kot nanos ene same prevleke emajla. Ker je dvo-slojno emajliranje sorazmerno drago, so strokovnjaki iskali pločevino, oziroma hladno valjane trakove, ki bi bili sposobni za enoslojno emajliranje in ki ne bi bili podvrženi nastanku mehurčkov, ribjih očes itd.

Pot k iskanju te rešitve je bila dvojna. Potrebno je bilo vezati ogljik na elemente, ki so pri temp. emajliranja stabilni, ali odstraniti ogljik s trakov s pomočjo razogljíčenja. Tako sta bili izdelani dve vrsti jekel, katerih osnovne karakteristike bodo posebej opisane.

V novejšem času se je z razvojem tehnike metalurških procesov vliivanja nakazala še druga možnost, ki še bolj ekonomično rešuje ta problem, to je vliivanje jekla v vakuumu. Po tej metodi je mogoče izdelati jeklo s ca. 0.005 C %. Tako jeklo ni več podvrženo prej omejenim napakam nepomirjenih jekel. S tem postopkom se je mogoče tako izogniti dragocenemu in dolgotrajnemu postopku razogljíčenja. Ta postopek izdelave nizko ogljičnega jekla v vakuumu ni do sedaj zavzel še večjega obsega.

JEKLO LEGIRANO S TI

Po drugi svetovni vojni so se pojavili na tržišču hladno valjani trakovi, legirani s Ti, pod imenom »Tinamel pločevina«. Trakovi so bili primerni za enoslojno emajliranje, imeli pa so naslednjo sestavo:

C 0.04 — 0.08 %
 Si 0.01 — 0.08 %
 Mn 0.30 — 0.40 %
 P max. 0.01 %
 S max. 0.03 %
 Cu max. 0.07 %
 Cr max. 0.03 %
 Ti 5 × C
 Al 0.02 % — 0.09 %

Jeklo, stabilizirano s titanom, je v osnovi pomirjeno jeklo. Ob zadostni količini titana se ves ogljik in dušik vežeta v titanov karbonitrid. Trakovi imajo dobre sposobnosti hladnega oblikovanja, se dajo odlično emajlirati in imajo zelo visoko odpornost proti deformaciji pri temperaturi emajliranja (glej sliko2). Tudi mehanske lastnosti pri sobni temperaturi so zelo dobre.

Omeniti je potrebno še drugo zelo pomembno lastnost jekla, stabiliziranega s titanom, in sicer to, da ni podvrženo tvorbi mehurčkov niti ribjih očes. Po nekaterih avtorjih se ob dovoljni količini raztopljenega titana v feritni osnovi tvorijo stabilni titanovi hidridi, zaradi katerih se ne more tvoriti škodljivi vodik.

Pri trakovih legiranih s Ti se nanaša le en sloj, vendar tako emajliranje zahteva posebno predpravo površine pred prekritjem z emajlom.

Dokazano je bilo, da ima uporaba ene same prevleke določene prednosti. Taka prevleka je bolj odporna proti hitrim temperaturnim spremembam in s tem proti nastanku razpok.

Na koncu je potrebno omeniti še to, da se ti trakovi kljub številnim prednostim niso uveljavili zaradi njihove sorazmerno visoke cene.

RAZOGLJICENO JEKLO

Za enoslojno emajliranje so zelo prikladni hladno valjani trakovi z vsebnostjo ogljika pod 0.005 %. Tako nizka vsebnost ogljika se doseže z vakuumskim vliivanjem ali z razogljíčenjem trakov iz nepomirjenih jekel za globoki vlek. Razogljíčenje pa predstavlja svojevrsten problem. Razogljíčenje tesno navitih kolobarjev je bilo in je še vedno v industrijskem merilu praktično neizvedljivo. Zaradi navedenega se tudi proizvodnja razogljíčenih trakov v obliki tesno navitih kolobarjev ni mogla uveljaviti. Pravi razmak se je pričel z uvedbo takozvanih odmotanih kolobarjev (Open Coils).

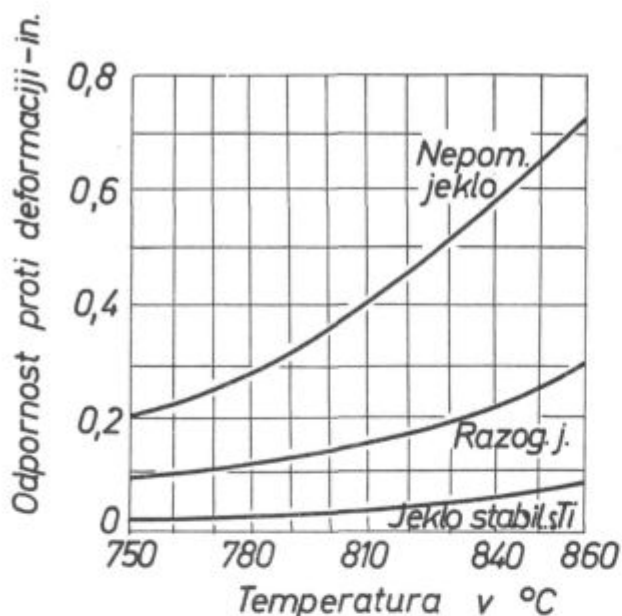
Razogljíčenje poteka pri 700°C; kot sredstvo za razogljíčenje služi mešanica N₂ in H₂ ter vodne pare.

Zaradi tako nizke vsebnosti ogljika ni pri temperaturi emajliranja nevarnosti nastanka plinskih mehurčkov in ribjih očes. Pred enoslojnim emajliranjem je potrebna posebna predpriprava površine trakov, ker enoslojni pokrovni emajl nima veznih oksidov CO in Ni, ki predstavljata pri grund emajlu vezno plast med pločevino in emajlom.

Ta predpriprava sestoji v glavnem iz odmaščevanja, luženja v H₂SO₄, ponikljanja ter sušenja z vmesnim večkratnim izpiranjem. Sam postopek emajliranja pa je enak kot pri navadnem emajliranju. Enoslojno emajliranje ima pred navadnim dvoslojnim številne prednosti. Te so:

- občuten prihranek emajla,
- površina je lepa in brez napak, kot so mehurčki itd.
- zaradi zelo nizke vsebnosti C se pri ogrevanju na temp. emajliranja ne doseže premenska

točka na krivulji GP, kar vpliva na visoko odpornost pri deformaciji pri temp. zapečenje emajla slika 2.



Slika 2
Odpornost proti deformaciji 1 mm pločevine — v odvisnosti od temperature zapečenja.

Slabe lastnosti takih hladno valjanih trakov pa so:

a) zaradi nizke vsebnosti C in drugih elementov imajo emajlirani predmeti zelo nizko trdnost pri sobni temperaturi,

b) ker se trakovi pri prešanju hladno deformirajo med 5—20 %, imajo feritna zrna pri temperaturi emajliranja močno tendenco naraščanja, kar vpliva na nadaljnje znižanje že tako nizke trdnosti že obdelanih in emajliranih predmetov — slika 3.

Vpliv manjše trdnosti osnovnega materiala je mogoče omiliti na ta način, da se emajlirajo le tisti deli, oziroma artikli, ki niso podvrženi večjim obremenitvam, ali pa tisti deli, ki se deformirajo nad 20 %. Ta vpliv je mogoče zmanjšati tudi s tem, da namensko povečamo debelino emajliranih predmetov.

Za primerjavo nekaterih lastnosti med razogljčenim in drugimi jekli, ki se uporabljajo za emajliranje, služi naslednja tabela I:

Tabela I

Kvaliteta jekla	Plastičnost	Sposobnost emajliranja	Odpornost proti deformaciji	Enoslojno emajl.
nepomirjeno	odlična	slaba	slaba	ni primerno
stabiliz. s Ti	odlična	odlična	odlična	primerno
razogljč.	odlična	odlična	dobro	primerno

Tabela II podaja nekatere vrednosti mehanskih lastnosti razogljčenega jekla v rekristalizacijsko žarjenem stanju in po staranju. Lastnosti so po obeh obdelavah praktično enake, ker je bilo jeklo med razogljčenjem tudi denitirano.

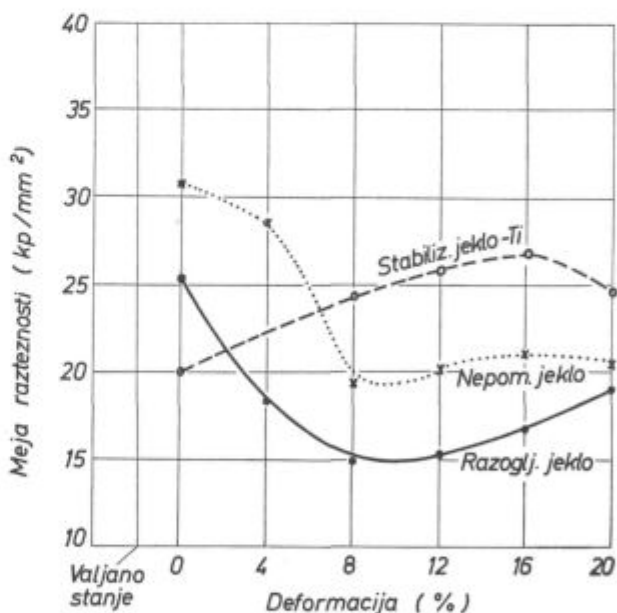
Tabela II

Toplotna obdelava	Meja razteznosti kp/mm ²	Trdnost kp/mm ²	Raztezek 85 %	Erichsen za 1 mm mm
Rekristal. žarj.	22.4	32.8	50.1	12.0
Rekristal. žarj. ter staranje	22.2	32.2	49.5	11.9

Tabela III pa prikazuje vsebnosti elementov jekla pred in po razogljčenju oziroma denitiranju.

Tabela III

Toplotna obdelava	Kemične analize [%]				
	C	Mn	P	S	N
pred razogljčenjem	0.066	0.24	0.019	0.014	0.0025
po razogljčenju	0.002	0.24	0.019	0.014	0.0005



Slika 3
Vpliv stopnje hladne deformacije in ogrevanja pri 820°C na mejo razteznosti — čas ogrevanja pet minut

PECI ZA RAZOGLJICENJE

Pogostokrat se toplo valjani trakovi pred hladnim valjanjem normalizirajo, zato da se doseže čim bolj homogena struktura. Razogljčenje pa se izvede v posebnih pečeh, to je v Open Coils pečeh.

To so zvonaste peči, v katere se zakladajo kolobarji z odmotanimi navoji. Take peči imajo več prednosti pred navadnimi žarilnimi zvonastimi pečmi. Te prednosti so:

a) visoka proizvodnost. Zaradi povečane kontaktne površine pride do enakomernejšega in hitrejšega ogrevanja, kar zmanjšuje potreben čas za toplotno obdelavo,

b) možnost žarjenja katere koli kvalitete,

c) kvalitetnejša površina. Zaradi odprtih navojev ni nevarnosti, da bi prišlo do zlepljenja površine trakov,

d) boljše odstranjevanje emulzije in masti s površine,

e) najvažnejša prednost te peči pa je sposobnost globokega razogljichenja in denitriranja.

Kakor smo že omenili, je potrebno pred razogljichenjem odmotanje kolobarjev. Pri previjanju se vlagajo med navoje trakov vložki iz najlona, ki vzdržujejo razdaljo med navojema. Debelina teh vložkov je odvisna od debeline traku. Trakovi, debelin od 0.5 do 1.5 mm, se brez težav previjajo, za previjanje večjih debelin so potrebne dodatne naprave, ki preprečujejo klecanje trakov pri previjanju. Vložki iz najlona imajo to slabost, da jih je potrebno pred žarjenjem odstraniti, zaradi česar razdalja med zankami ni več konstantna. Sedaj ponekod že uporabljajo kovinske žice, ki jih pustijo v kolobarju med žarjenjem.

Po končanem razogljichenju je razumljivo potrebno odmotane kolobarje previti v tesno navite kolobarje.

POTEK RAZOGLJICHENJA IN DENITRIRANJA

Razogljichenje je potrebno zato, da se izognemo že omenjenim napakam pri emajliranju, denitriranje pa zato, da opravimo nagnjenost jekla k staranju. Opisali bomo ločeno postopek samega razogljichenja in ločeno postopek razogljichenja in denitriranja.

a) Razogljichenje:

Razogljichenje lahko poteka v atmosferi vlažnega vodika. Ker je taka mešanica sorazmerno draga, se izvaja razogljichenje najpogosteje v atmosferi vlažnega vodika in dušika in to pri temperaturi 700°C. Nižje temperature niso zaželjene zaradi prepočasnih procesov razogljichenja, višje pa ne zaradi nevarnosti naraščanja feritnih zrn.

Vodik kakor tudi dušik se morata pred tvorbo mešanice očistiti, zato ju je potrebno voditi najprej skozi čistilna sredstva. Mešanica se vodi skozi katalizator za odstranjevanje kisika in skozi silikagel ter fosforjev pentoksid za odstranjevanje vlage. Ker bi ta vlaga lahko motila pri ocenjevanju razmerja $H_2O : H_2$ bi zaradi tega lahko prišlo do oksidacije namesto do razogljichenja. Mešanico je potrebno navlažiti in jo zato vodimo skozi nasičevalc — filter z vodo, katere temperatura je odvisna od zaželenega razmerja $H_2O : H_2$.

Tako pripravljeno mešanico vodimo v žarilno peč. Pred uvajanjem te mešanice se mora komora prezračiti z inertnim plinom, t. j. z dušikom ali argonom, kar velja posebno, če delamo s samim H_2 . Po končanem žarjenju, oziroma razogljichenju je potrebno komoro in kanale ponovno preprihati z inertnim plinom.

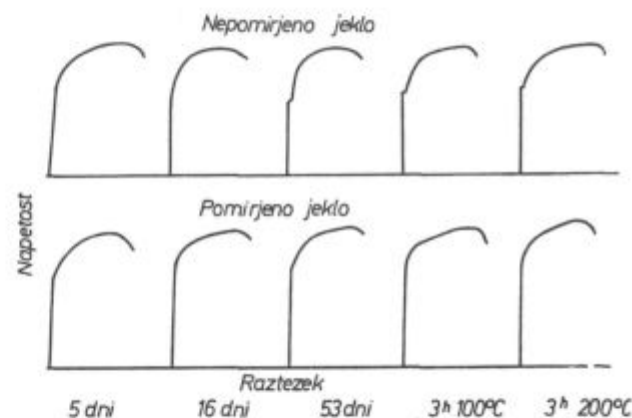
Po zgoraj opisanem načinu toplotne obdelave se trakovi le razogljichujejo in niso zato odporni proti staranju.

b) Razogljichenje in denitriranje:

Če nepomirjeno jeklo ne sme biti podvrženo staranju, potem je potrebno poleg ogljika močno znižati v jeklu tudi vsebnost dušika.

Poznano je, da ogljik in dušik močno vplivata na višino meje razteznosti in na izoblikovanje karakterističnega kolena na Sigma-Epsilon krivulji, to je na preoblikovalno sposobnost v hladnem stanju. Prvi dve krivulji na diagramu slike 4, ki pripadata nepomirjenemu jeklu, sta brez karakterističnega kolena, ker so bili trakovi ojačani. Ostale tri krivulje pa imajo močno izraženo koleno zaradi pojava staranja.

Za primerjavo so v istem diagramu podane tudi krivulje jekla, ki staranju ni podvrženo.

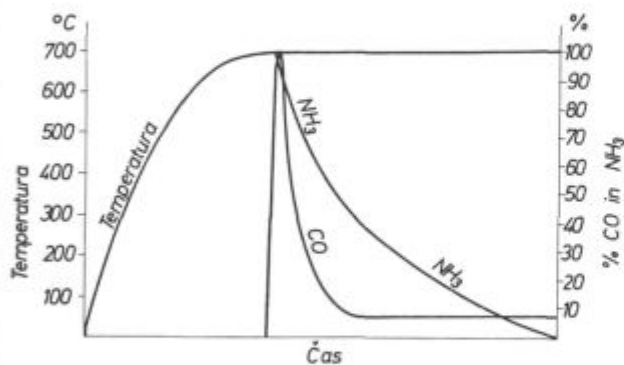


Slika 4
Krivulje na Sigma-Epsilon diagramu

Iz zgoraj navedenega je razvidno, da je najbolje, če se trakovi razogljichijo in denitrirajo. Samo na ta način toplotno obdelani trakovi imajo visoko sposobnost preoblikovanja v hladnem, visoko odpornost proti staranju. Razogljichenje in denitriranje se izvede istočasno, in to pri isti toplotni obdelavi. Spodaj opisani postopek je v uporabi v številnih žarilnicah renomiranih železarn.

Ko je peč pripravljena za žarjenje, se po izpiranju začenja uvajati v komoro mešanico H_2 in N_2 , ki ima 5—10 % vodika z rosiščem pri minus 30°C. Hitrost ogrevanja kolobarjev je funkcija odstranjevanja emulzije s površine kolobarjev, zaradi česar je včasih potrebno daljše zadrževanje pri 400°C. S tako mešanico se doseže popolnoma čista površina, brez saj, kar je zelo pomembno za poznejšo predpripravo površine za enoslojno emajliranje.

Ko doseže kolobar temp. 700° C, se začne postopek razogljíčenja z dovajanjem določenega razmerja mešanice H₂O : H₂ v komoro. Ves potek razogljíčenja se konstantno kontrolira s kemično analizo izhajajočih plinov, in to ogljikovega monoksida za kontrolo razogljíčenja in amonijaka za kontrolo denitriranja.



Slika 5
Potek razogljíčenja in denitriranja ter kontrolo izhajajočih plinov

Ko doseže vsebnost ogljikovega monoksida v izhajajočih plinih vrednost blizu 0, se nadaljuje žarjenje pri 700° C, in to v atmosferi čistega vodika. Trakovi se pri tej temperaturi žarijo še toliko časa, da pade vsebnost NH₃ v izhajajočih plinih na vrednosti, ki so blizu 0 %. V tem trenutku je razogljíčenje in denitriranje končano. Trakovi se nato ohlajujejo v mešanici suhega H₂ in N₂. Potek žarjenja in krivulje vsebnosti CO in NH₃ prikazuje diagram na sliki 5. Vrednost CO in NH₃ je izražena kot funkcija maksimalne dosežene vrednosti pri izhajajočih plinih.

Na celoten čas žarjenja vplivajo faktorji, kot so teža vložka, razmerje H₂O : H₂, čistota H₂ pred uvajanjem v peč, količina izhajajočega ogljikovega monoksida in amonijaka, debelina trakov, vsebnost ogljika in dušika v jeklu itd.

TEORIJA RAZOGLJÍČENJA

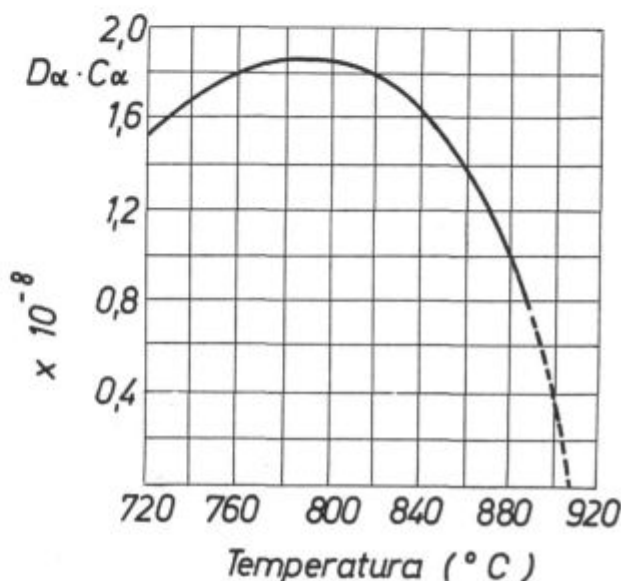
Preden bi pristopili k opisu preiskav in rezultatov, ki smo jih dosegli pri razogljíčenju, naj navedemo le kratek pregled teorije, ki jo prinaša literatura.

Bungardt je dokazal, da je oksidacija ogljika odvisna le od vodne pare. Z naraščajočo vsebnostjo vodne pare v vodiku naj bi dosegli neko vrednost razmerja H₂O : H₂, nad katero površinsko razogljíčenje ne bi bilo več odvisno od hitrosti oksidacije ogljika, temveč od difuzije tega elementa v mreži.

Lücke je pri raziskavah razogljíčenja prišel do zaključka, da je hitrost difuzije ogljika v alfa fazi tista, ki regulira pojav razogljíčenja pri temp. izpod A_{c1}, vendar le tedaj, ko je hitrost reakcije med

ogljikom in sredstvom, ki razogljíčuje, proti difuzijskim procesom tako veliko, da je vsebnost ogljika na površini praktično enaka ničli.

Pri temperaturi nad A_{c3}, vendar nižje od 906° C, to je takrat, ko se jeklo nahaja že v avstenitnem območju, se med potekom razogljíčenja tvori površinski sloj ferita. Hitrost napredovanja te feritne fronte s površine proti notranosti pa je proporcionalna produktu difuzijske konstante (D_α) in raztopnosti ogljika (C_α) v alfa fazi. Iz diagrama na sliki 6, ki ima na ordinati vnešeno vrednost produktov D_αC_α, na abscisi pa temperaturo razogljíčenja, je razvidno, da hitrost razogljíčenja narašča do 780—800° C, nakar začenja padati.



Slika 6
Potek produkta difuzije in raztopnosti ogljika v alfa železu pri različnih temperaturah.

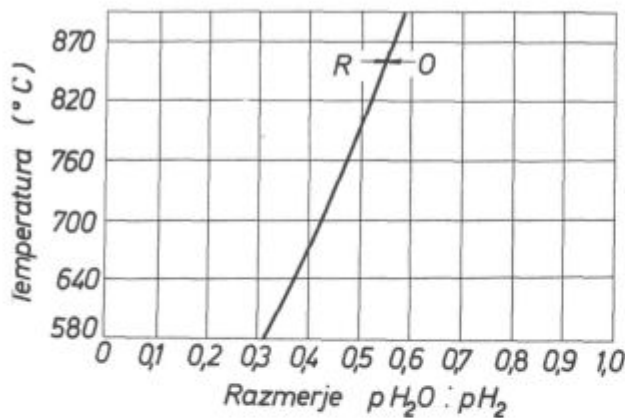
Poznejši avtorji so ugotovili, da je najugodnejša količina vodne pare odvisna od sestave plina in od temperature. Da se doseže čim večja izmenjava med vodno paro in ogljikom na površini materiala, mora biti razmerje med H₂O : H₂ naravnano pod oksidacijsko mejo, vendar ne preveč oddaljeno od nje.

Razmejitvena krivulja med oksidacijskim in redukcijskim poljem je v odvisnosti od razmerja H₂O : H₂ in temperature podana na sliki 7

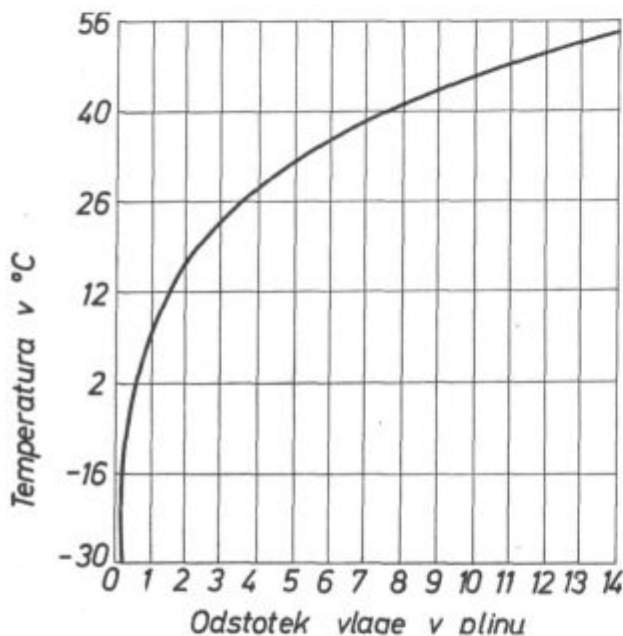
Vsako povečanje razmerja H₂O : H₂ preko razmejitvene krivulje bi pomenilo močno oksidacijo površine in s tem naglo padanje razogljíčenja. Oksidativni film prepreči direkten kontakt med paro in ogljikom.

Tudi sprememba temperatur pri določenem razmerju H₂O : H₂ vpliva na potek razogljíčenja. Oksidacijska sposobnost vodne pare narašča s padajočo temperaturo.

Količina H₂O v vodiku, ki je potrebna za določeno razmerje H₂O : H₂, se določa z uravnavanjem temperature rosišča (slika 8). V zvezi s tem je potrebno vedeti, da vodik sam po sebi nima di-



Slika 7
Krivulja ravnotežnostnega stanja H₂O : H₂

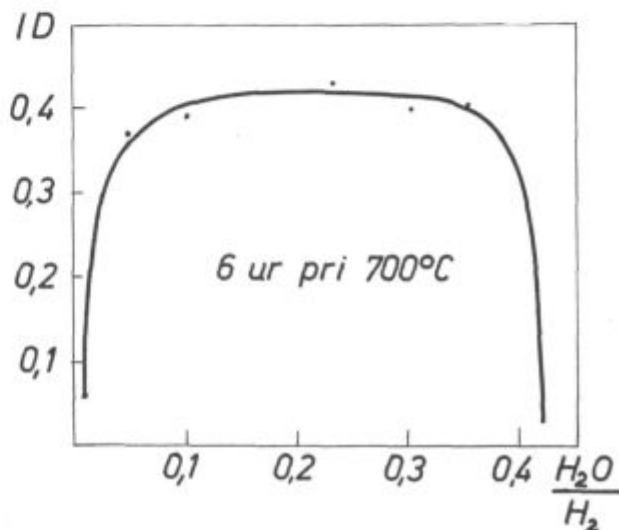


Slika 8
Krivulja rosišča

rektnega vpliva na razogljčenje, določa pa količino oksidacijskega sredstva, to je vodne pare.

Kako vpliva razmerje H₂O : H₂ pri temp. 700° C na hitrost razogljčenja (podana kot indeks razogljčenja) pri jeklu s ca. 0,3 % ogljika, prikazuje diagram na sliki 9. Iz diagrama je razvidno, da z naraščajočim razmerjem H₂O : H₂ najprej močno narašča hitrost razogljčenja, nato je v intervalu 0,1 — 0,35 hitrost razogljčenja konstantna, nad ca. 0,40 pa začne močno padati, vse dokler ne doseže pri ca. 0,45 vrednosti nič.

Nizka hitrost razogljčenja v začetku krivulje do vrednosti 0,1 razmerja H₂O : H₂ je posledica počasne oksidacije ogljika na površini, ker je ta odvisna od vsebnosti vodne pare. Pri vrednosti razmerja H₂O : H₂ nad ca. 0,4 hitrost razogljčenja pada, ker se približujemo razmejivni krivulji.



Slika 9
Potek razogljčenja v odvisnosti od indeksa ID in razmerje H₂O : H₂

Odvisnot difuzijske konstante ogljika (D) v alfa železu v odvisnosti od temperature tolmači tudi Schumann. Te vrednosti so:

temp. (°C)	20°	100°	300°	500°	700°	900°
D (cm ² /s)	2,0 · 10 ⁻¹⁷	3,3 · 10 ⁻¹⁴	4,3 · 10 ⁻¹⁰	4,1 · 10 ⁻⁸	6,1 · 10 ⁻⁷	3,6 · 10 ⁻⁶

Globina difuzije je odvisna od difuzije konstante in od časa razogljčenja. To globino difuzije teoretično izračunamo po naslednji formuli:

$$X = \sqrt{2d \cdot t}$$

pri čemer pomeni:

D = difuzijska konstanta (cm²/sek.)

t = čas (sek.)

X = globina difuzije

Pri razogljčenju trakov je potrebno upoštevati dejstvo, da poteka razogljčenje z dveh strani istočasno in da je zato difuzijska pot za ogljik

praktično enaka polovici debeline. Potreben teoretični čas za razogljčenje trakov debeline 0,5, 1,0 in 2,0 mm pri 700° C, ki ga izračunamo s pomočjo že podane formule naj bi bil naslednji: (glej tabelo IV)

Tabela IV

Temperatura °C	debelina mm	čas min.
700	0,5	8,5
	1,0	34
	2,0	136

Končno naj navedemo še reakcijo, s pomočjo katere poteka razogljčenje.



PRAKTICNO DELO

Pri preiskavah razogljčenja smo si zadali za nalogo raziskovati:

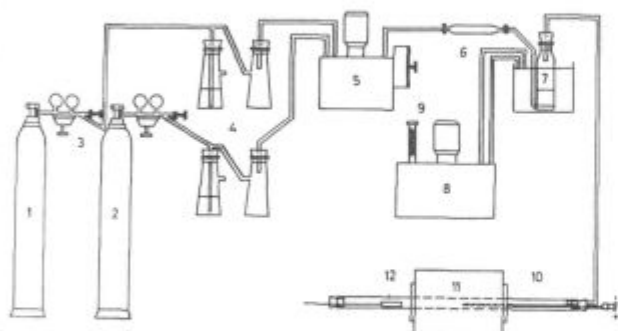
1. vpliv temperature in časa na hitrost in na stopnjo razogljčenja
2. vpliv atmosfere na hitrost in stopnjo razogljčenja
3. vpliv strukture na hitrost in stopnjo razogljčenja
4. vpliv temperature in časa razogljčenja na naraščanje feritnega zrna
5. možnost razogljčenja v kontinuirnih pečeh.

Za preiskave razogljčenja smo si izbrali hladno valjan trak iz redne proizvodnje, kvalitete Č 0147. Trak je imel naslednjo sestavo:

C	0.045 %
Si	0.01 %
Mn	0.30 %
P	0.016 %
S	0.029 %
Cr	0.05 %
Cu	0.19 %
Ni	0.03 %
Sn	0.012 %

Razogljčenje smo opravili na napravi, ki je bila sestavljena iz naslednjih delov — slika 10

1. Jeklenka za vodik (1) in dušik (2)
2. Varnostna zapora (4)
3. Mešalec plinov (5)
4. Čistilec plinov (6)
5. Vlažilec (7) s termostatom (8)
6. Pečica (11) s termoelementom (10)
7. Preizkušanelec (12)



- | | | | |
|----------------------|--------------------|--------------|-------------------|
| 1 vodik | 4 varnostne zapore | 7 vlažilec | 10 termoelement |
| 2 dušik | 5 plinska črpalka | 8 termostat | 11 Marsova pečica |
| 3 reduciirni ventili | 6 čistilec plina | 9 termometer | 12 vzorec |

Slika 10

Shema naprave za pripravo H_2 in N_2 , s pečico

Ad 1. Kot izvor plina smo uporabljali dušik in vodik iz jeklenk, ki so bile opremljene z reducirnimi ventili.

Ad 2. Varnostne zapore (steklenice s tekočino) so nam služile za varnostno kontrolo dušika in vodika.

Ad 3. Za pripravo plinske mešanice določenega razmerja smo uporabili Wöthoff-ovo plinsko črpalko, tipa Na 18/3a. Črpalka je bila prikladna za pripravo dvokomponentnih plinskih mešanic, v točno določenem razmerju. Imela je kapaciteto 20—76 l/h plina. Pritisk pred črpalko in za njo ni bil večji od 100 mmVS.

Ad 4. Ker je plinska mešanica, ki smo jo uporabljali za razogljčenje, vsebovala določeno količino prostega kisika, smo za odstranjevanje tega vgradili za mešalcem čistilec Deoxo model D tip 5/50, s katerim smo odstranili kisik do sledov.

Ad 5. Vlažilec plina s termostatom. Vlažilec je sestavljala zunanja posoda in izpiralka s steklenim filtrom. Ta filter je razprševal dotekajoči plin v male mehurčke, ki so se na poti skozi vodo navlažili. Meritve so pokazale, da je dosegel plin 95 % relativne vlage, kar praktično predstavlja popolno nasičenje.

Ad 6. Za preiskavo razogljčenja, oziroma za ogrevanje trakov na temp. razogljčenja smo uporabljali malo uporabno pečico. Regulacijo temp. smo vršili preko vrtljivega transformatorja. V kremenčevi cevki \varnothing 20 mm in dolžine 100 mm je bil vgrajen Pt — PtRh termoelement. Cev je imela na eni strani priključek za plin, ki je bil vezan z vlažilcem, na drugi strani pa odprtino za odvod plina in za dajanje vzorcev v peč in iz peči.

Preizkave razogljčenja smo najprej vršili na hladno valjanih trakovih pri naslednjih pogojih:

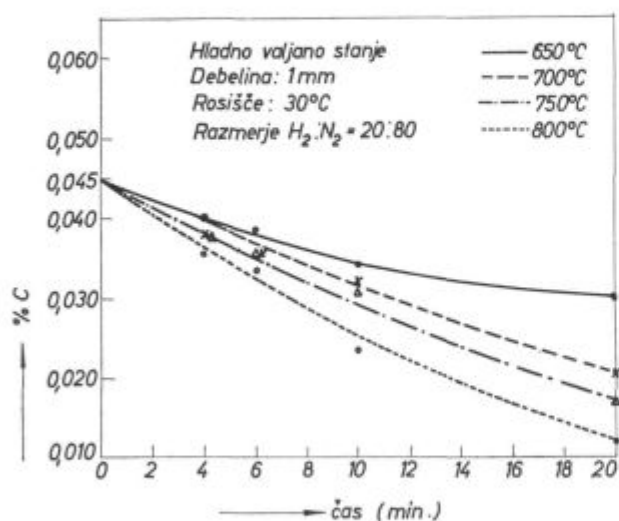
Temp. razogljčenja	650° — 700° — 750° — 800° C
Čas razogljčenja	2 — 4 — 6 — 10 — 20 min.
Plinska mešanica	80 % N_2 20 % H_2
Temp. rosišča	30° C in 40° C

Da ne bi vnašali preveč spremenljivk, smo začetne preiskave izvedli le na nežarjenih hladno valjanih trakovih, deb. 1 mm.

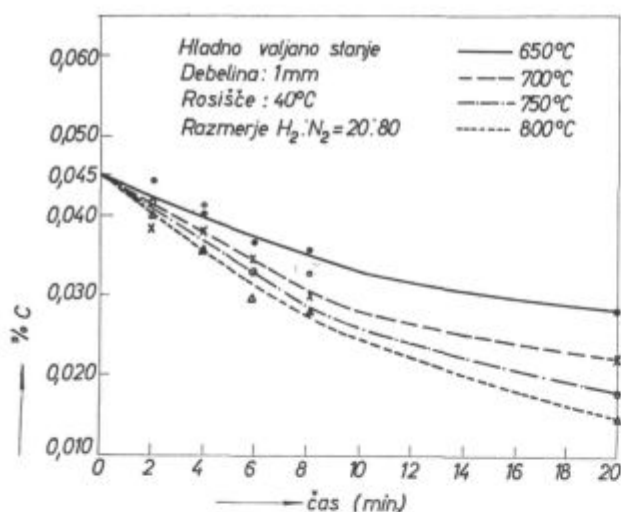
Preizkušance dimenzije 60 × 15 mm smo pred razogljčenjem temeljito razmastili v trikloretilenu.

Pečico smo ogrevali na zaželjeno temperaturo. Preizkušanelec smo vložili v tisti del cevke, ki je gledala iz peči. Po vlaganju preizkušancev smo peč najprej izpihovali z isto plinsko mešanico, ki smo jo uporabljali za razogljčenje. Po izpihovanju smo preizkušance potisnili v peč in jih držali zaželen čas na temperaturi. Po preteku tega časa smo preizkušance vzeli iz peči. Ohlajevali pa smo jih tako, da smo jih premaknili v hladni del kvarčne cevke, to je v tisti del, ki je gledal iz peči. Tu so se preizkušanci držali le toliko časa, da so se ohladili do sobne temperature, in to v atmosferi 80 % N_2 in 20 % H_2 .

Po končanem razogljčenju smo na slehernem preizkušancu izdelali kemično analizo na C. Rezultati, ki smo jih dosegli pri različnih temperaturah in časih in pri konstantnem razmerju $H_2O : H_2$, so razvidni iz diagramov št. 11. in 12. Hladno valjani trakovi so imeli pred razogljčenjem 0.045 % C.



Slika 11
Potek razogljčenja v temp. območju 650–800 °C



Slika 12
Potek razogljčenja v temp. območju 650–800 °C

Na vseh preizkušancih, ki so bili podvrženi razogljčenju, smo izdelali še metalografsko preiskavo za določevanje globine razogljčenja in velikosti kristalnih zrn. V spodaj navedeni tabeli V. navajamo le nekaj primerov naraščanja zrn in globine razogljčenja v odvisnosti od temperature in časa za trakove, debeline 1 mm, ki so bili podvrženi 67 % hladni deformaciji. Podatki za globine razogljčenja, ki jih navajamo, so bolj informativnega značaja ter je njih metalografsko določevanje težavno. Vsebnost C v razogljčenih conah nismo določevali.

Tabela V

Temp. °C	Čas min.	Velikost zrn po ASTM		Globina razoglj. v mm ca.
		razoglj. presek	nerazoglj. presek	
650	10	7	7	max. 0.05
	20	7	7	
700	10	7	7	0.10
	20	7	7	0.20
750	4	7	7	0.05
	6	6	7	0.10
	10	4	6	0.20
	20	< 1	6	0.35
800	4	7	7	0.10
	6	4	6	0.15
	10	1	5	0.30
	20	< 1	4	0.40

Iz dosedaj ugotovljenega je razvidno:

1. da so za doseganje popolnega razogljčenja trakov časi prekratki.
2. da so pri temperaturah nad vključno 750° C zrna podvržena močnemu naraščanju.
3. da je hitrost razogljčenja pri 650° C izredno počasna.
4. da je hitrost razogljčenja pri temp. rosišča 30 in 40° C praktično enaka.

Kakor je razvidno iz slike 13 in 14, so imeli preizkušanci, ki so bili razogljčeni pri temp. 750 in 800° C, v sredini trakov zrna velikosti 6 po ASTM skali. Na robu trakov pa so zrna tako narasla, da jih po omenjeni skali nismo mogli več oceniti. Meja med grobimi in finimi zrnji je predstavljala obenem mejo med razogljčeno in nerazogljčeno cono.



Slika 13 — 100 ×
Naraščanje zrna v razogljčeni coni pri 800° C

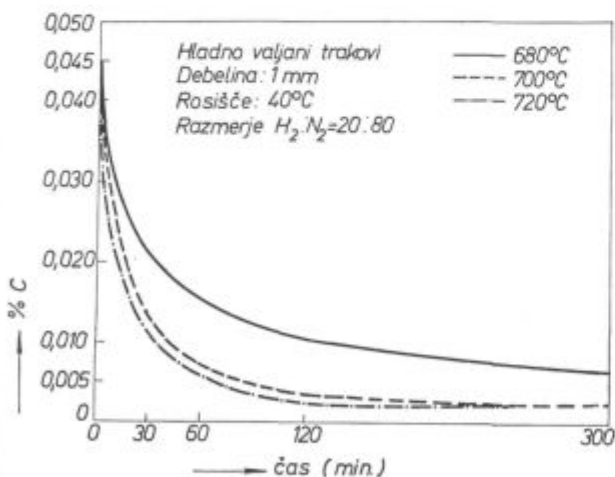


Slika 14 — 100 ×
Naraščanje zrna v razogljiveni coni pri 750° C

Na podlagi ugotovljenega smo nadaljnje preiskave pri temp. 650, 750 in 800° C, kakor tudi pri krajših časih od 20 min. opustili. Novi pogoji so bili torej naslednji:

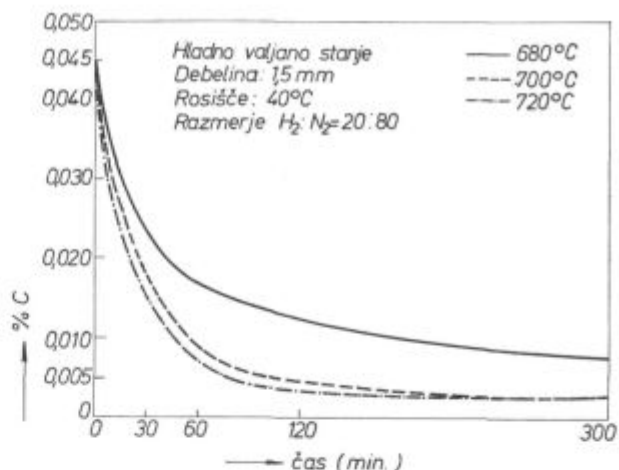
Temp. razogljivenja	680 — 700 — 720° C
Čas razogljivenja	30 — 60 — 120 — 300 min.
Razmerje N ₂ : H ₂	80 : 20
Temp. rosišča	40° C

Za preiskave razogljivenja smo vzeli nežarjene hladno valjane trakove, debeline 1,0 — 1,5 — 2,0 milimetra, na katerih je bila izvršena po navedenem vrstnem redu debelin 67, 50, in 33 % hladna deformacija. Rezultate, ki smo jih pri tem dosegli, nam podajajo diagrami na slikah 15, 16 in 17.

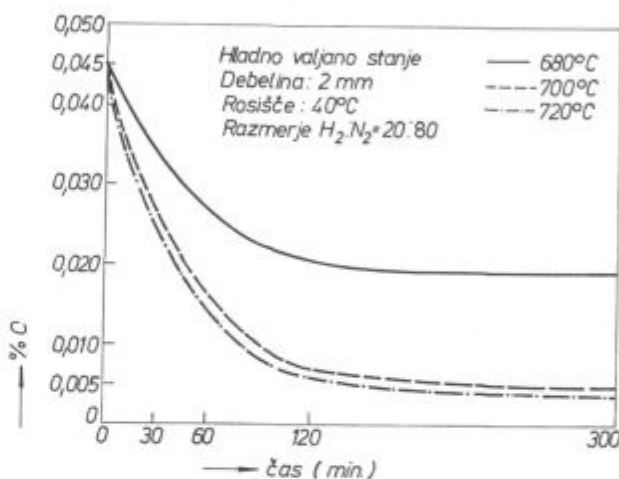


Slika 15
Potek razogljivenja za debelino 1 mm

Iz vseh treh diagramov je razvidno, da poteka razogljivenje najpočasneje pri 680° C, medtem ko je hitrost razogljivenja pri temperaturi 700 in 720° C skoraj enaka. Pri temp. 700 in 720° C smo

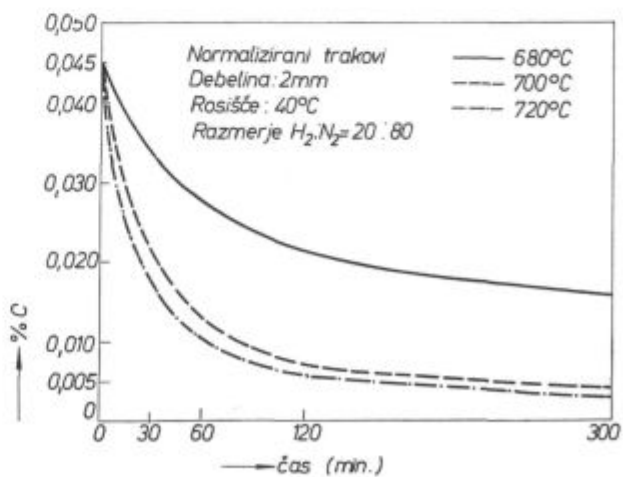


Slika 16
Potek razogljivenja za debelino 1,5 mm



Slika 17
Potek razogljivenja za debelino 2 mm

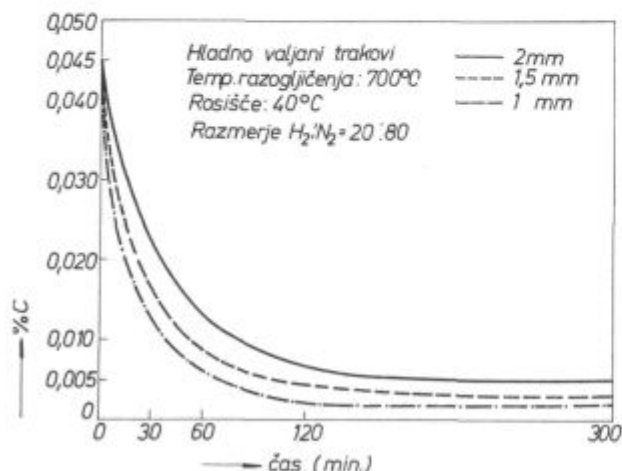
po 120 min. razogljivenja dosegli pri vseh hladno valjanih trakovih, ne glede na debelino vrednosti, ki so bile enake ali celo nižje od 0.005 %, to je vrednosti, ki jih morajo imeti trakovi, ki so namenjeni za enkratno emajliranje.



Slika 18
Potek razogljivenja preiskkušancev v normaliziranem stanju

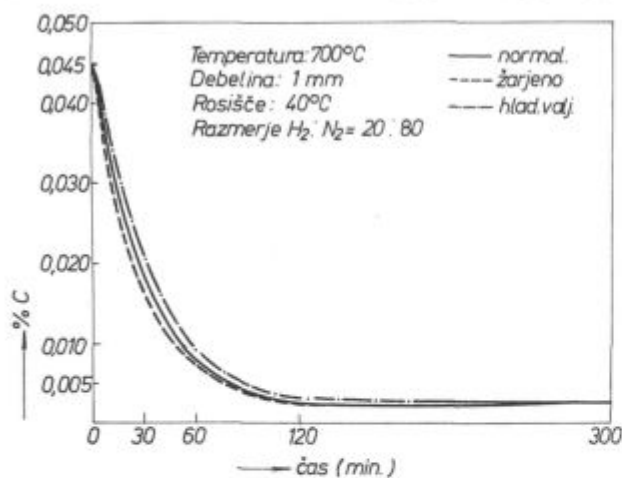
Z namenom, da bi ugotovili vpliv strukture na hitrost razogljčenja, smo vršili preiskave tudi na normaliziranih preizkušancih. Diagram na sliki 18 prikazuje stopnjo razogljčenja v odvisnosti od časa in temperature za trak debeline 2 mm. Trak je bil ogrevan v suhi atmosferi $H_2 : N_2$ z 20 : 80 in normaliziran s temper. $920^\circ C$.

Naslednji diagram na sliki 19 pa prikazuje stopnjo razogljčenja v odvisnosti od debeline. Stopnja razogljčenja je glede na enoto časa večja pri tanjših dimenzijah.



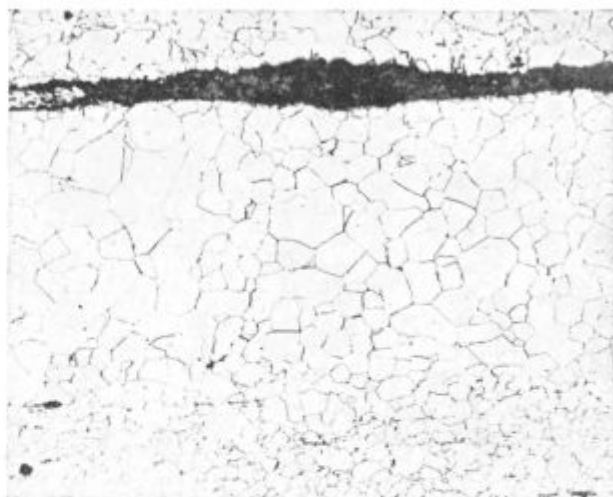
Slika 19
Stopnja razogljčenja preizkušancev različnih debelin

Naslednji diagram na sliki 20 prikazuje stopnjo razogljčenja v odvisnosti od stanja obdelave trakov. Kakor je iz krivulj razvidno, ni med normaliziranim, žarjenim in hladno valjanim stanjem praktično nobene razlike v stopnji razogljčenja.



Slika 20
Stopnja razogljčenja preizkušancev različnih struktur

Metalografske preiskave, ki smo jih izvedli na razogljčenih vzorcih pri $680 - 700 - 720^\circ C$, so pokazale, da je pri temperaturi $720^\circ C$ feritno zrno v razogljčeni coni podvrženo rahlemu naraščanju, in to predvsem po daljšem času žarjenja. (Slika 21)



Slika 21 — $100 \times$
Naraščanje zrna v razogljčeni coni pri $720^\circ C$

Za primerjavo navajamo še strukturo rekristalizacijsko žarjenega traku, kjer so lepo vidna feritna zrna z izločenim zrnatim cementitom. (Slika 22)

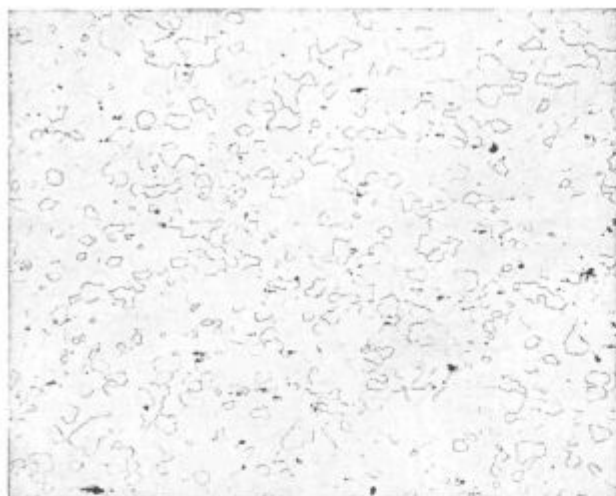


Slika 22 — $200 \times$
Rekristalizacijsko žarjena struktura

Glede na navedeno smo vse nadaljnje preiskave pri $720^\circ C$ opustili. Ravno tako smo opustili preiskave pri temp. $680^\circ C$, ker je bila pri tej temperaturi difuzijska hitrost ogljika prenizka.

Slika 23 prikazuje feritno strukturo, ki smo jo dobili po 120-minutnem razogljčenju pri $700^\circ C$. Zrno je homogeno, velikosti 7 po ASTM skali. Pri tej temperaturi je zrno naraslo največ za 1 enoto.

Naš primarni namen pri teh preiskavah je bil, ugotoviti stopnjo razogljčenja, vendar smo vzporedno s tem izdelali še kontrolo stopnje denitriranja trakov v odvisnosti od temperature in časa, čeprav atmosfera, ki smo jo uporabljali, ni bila primerna za denitriranje. Hladno valjani trakovi so



Slika 23 — 100 ×
Razogljíčena struktura

vsebovali pred razogljíčenjem ca. 0.005 % N. Rezultati, ki smo jih dosegli, kažejo, da ni prišlo tekom razogljíčenja do bistvenega denitriranja. V nobenem slučajju ni vsebnost N padla pod 0.003 %.

Iz literaturnih podatkov je poznano, da je z obdelavo v čistem vodikú ali v mešanici 75 % H₂ in 25 % N₂ mogoče znižati dušik na vrednosti pod 0.0005 %. Taki trakovi razumljivo niso podvrženi staranju.

EMAJLIRANJE RAZOGLJÍCENIH TRAKOV

Rezultati razogljíčenja pri 700° C so bili v vsakem pogledu pozitivni. Glede na to smo želeli praktično ugotoviti, če je stopnja razogljíčenja dovolj globoka, da bi bili preizkušanci sposobni za enoslojno emajliranje. Preizkus emajliranja smo izvedli v laboratoriju podjetja »Gorenje« iz Velenja.

Za preizkuse smo si izbrali hladno valjane trakove, debeline 1 mm. Trakovi so imeli naslednjo sestavo:

C	0.04 %
Si	0.04 %
Mn	0.28 %
P	0.021 %
S	0.022 %
Cu	0.07 %
Cr	0.06 %
Ni	0.03 %
Sn	0.006 %
Al	0.006 %

Trakove smo razogljíčevali po že opisanem postopku pri 700° C. Čas razogljíčenja je bil od 30 — 60 — 120 min.

Tako obdelane preizkušance smo poslali na preiskave enoslojnega emajliranja. Za primerjavo smo izvedli preiskave emajliranja tudi na preizkušancu, ki je bil le rekristalizacijsko žarjen.

Glede na toplotno obdelavo, oziroma na stopnjo razogljíčenja so imeli poslani preizkušanci naslednjo vsebnost ogljika: — tabela: VI

Tabela VI

Obdelano stanje	čas razogljíčenja min.	C %
rekristalizacijsko žarjeno	—	0.04
razogljíčeno	30	0.022
razogljíčeno	60	0.009
razogljíčeno	120	0.005

Preiskave enoslojnega emajliranja so se vršile po redukcijski metodi firme Ferro iz Nizozemske, in sicer po naslednjem postopku:

1. razmaščevanje v alkalnem industrijskem detergentu pri temp. vrenja in 4 % koncentraciji
2. luženje v 10 % H₂SO₄ pri temp. 70° C. Čas luženja 5, 10, 15 in 20 min.
3. nikljanje po reakcijski metodi.
Koncentracija: 32 g/l NiSO₄ × 7 H₂O
12 g/l NaCH₃COO
7 g/l Na hipofosfita
temperatura 30°
čas 4 min.
4. Sušenje
5. Emajliranje
6. Preizkus veznosti emajla

Po vsaki operaciji je sledilo izpiranje v topli ali mrzli vodi.

Rezultati, ki smo jih pri tej obdelavi trakov dosegli, so bili zelo divergentni, kar je bilo razumljivo glede na različno vsebnost C v jeklu. Dobro vezanost emajla smo dosegli pri tistih trakovih, katerih vsebnost ogljika je bila pod 0.009 %, nezadostna veznost emajla, oziroma najslabše lastnosti pa so bile ugotovljene pri preizkušancih, katerih vsebnost ogljika je bila večja od 0.02 %.

Izgube na teži pri luženju v H₂SO₄ so bile pač različne glede na različne čase luženja. Pri 20 min. luženja so bile izgube cca 70 g/m², kar je v predpisanih mejah. Nanos niklja pa je bil cca 0.75 g/m², kar pa je rahlo pod predpisano mejo, ki znaša 0.8—1.5 g/m². Površina enoslojno emajliranih preizkušancev je bila gladka in brez napak.

ZAKLJUČEK

Rezultati, ki smo jih dosegli, so naslednji:

1. Najoptimalnejša temperatura razogljíčenja je bila 700° C. Pri tej temperaturi ni nevarnosti občutnega naraščanja feritnega zrna, kar se dogaja pri višjih temperaturah. Pri temperaturi pod 680° C pa je hitrost razogljíčenja občutno nižja.
2. Najoptimalnejši čas razogljíčenja je bil pri 700° C in 120 min. in to predvsem pri debelini 1 mm. Ta čas je bil dovolj dolg, da smo dosegli sorazmerno globoko razogljíčenje.
3. Med temperaturo rosišča 30 in 40° C ni bilo bistvenih razlik o hitrosti razogljíčenja.

4. Z debelino trakov pada stopnja razogljčenja v odvisnosti od časa. Debelejši trakovi so se počasneje razogljčevali. Pri daljšem času razogljčenja pa se je tudi pri debelejših trakovih dosegla zaželena vsebnost ogljika.

5. Na hitrost razogljčenja ni imela praktično nobenega vpliva oblika strukture, oziroma oblika cementita.

6. Mešanica $H_2 : N_2 = 20 : 80$ se je pokazala primerna za razogljčenje.

7. Glede na sorazmerno dolgi čas razogljčenja odpade vsaka možnost uporabe kontinuirnih peči za razogljčenje.

8. Pri temperaturi $700^\circ C$ in po 20 minutah smo dosegli pri 1 mm preizkušancih vrednosti, ki so bile nižje od $0.005\% C$.

9. Pri razogljčenju praktično ni prišlo do denitriranja.

10. Trakovi z manj kot $0.009\% C$ so se enoslojno zadovoljivo emajlirali, nad 0.02% pa slabo.

Literatura

1. Blast Furnace and Steel Plant april 1968, str. 303
2. La metallurgia italiana 1968, št. 7, str. 627
3. Esperance 1965, št. 1, str. 14
4. Schumann: Metallographie — VEB, Leipzig 1967
5. Steel and Its Heat Treatment Vol. II. — John Wiley and Sons — New York — 1948
6. La metallurgia Italiana 1963, št. 12, str. 625
7. Blech 1966, št. 1, str. 3
8. Journal of the Iron and Steel Institute oktober 1969, str. 1377

ZUSAMMENFASSUNG

Für das einschichtige Emajlieren werden Stahlbänder mit unter 0.005% Kohlenstoffgehalt verwendet. Eines der Verfahren für die Erniedrigung des Kohlenstoffes im Stahl ist die Entkohlung. Im Hüttenwerk Jesenice sind Versuche für die Entkohlung unserer kaltgewalzten Bänder der niedrigenkohlen Tiefziequalität durchgeführt worden.

Die Entkohlungsversuche haben wir in der Atmosphäre bestehend aus Stickstoff und Wasserstoff verschiedener Feuchtigkeit in Temperaturbereich von 650 bis $800^\circ C$ durchgeführt.

Um den Einfluss des Gefüges auf die Entkohlungsgeschwindigkeit festzustellen haben wir Bänder verschiedener

Dicke vor der Entkohlung verschieden wärmebehandelt. Die Grundforschungen der Entkohlung sind an ungeglühten kaltgewalzten Bändern durchgeföhrt worden.

Die günstigsten Ergebnisse haben wir bei $700^\circ C$ Entkohlungstemperatur und einem Verhältniss $H_2 : N_2 = 20 : 80$ und einem Taupunkt von $40^\circ C$ erzielt. Der Kohlenstoffgehalt fiel nach 120 Minuten bei 1 mm Blechdicke unter 0.005% . Es ist ein erheblicher Einfluss der Blechdicke auf die Entkohlungsgeschwindigkeit festgestellt worden, der Einfluss verschiedener Gefügebildungen kann vernachlässigt werden.

SUMMARY

Steel strips with less than $0.005\% C$ have been used for one-layer enameling. One among the possible means for the reduction of the carbon content of steel is decarburising. In Jesenice Ironworks tests on decarburising of home-made cold-rolled strips of low-carbon steel for deep drawing were carried out.

Decarburising tests were carried out in different atmospheres containing N_2 and H_2 , and different amounts of vapor within the temperature range $650-800^\circ C$.

A low number of specimens of different thickness was previously subjected to different thermal treatment in

order to determine the influence of the structure on decarburising rate.

The optimum results were obtained when decarburising at $700^\circ C$ in an atmosphere with 20/80 ration H_2/N_2 and a dew point at $40^\circ C$. The carbon content of specimens of 1 mm thickness decreased below 0.005% after 120 mins already. It was determined that the strip thickness exerts a significant influence on decarburising rate whereas the influence of metallographic structure can be neglected.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для эмалирования в одном слое ленточной стали с содержанием углерода менее чем 0.005% один из способов снижения C в стали это обезуглероживание. С этой целью в металлургическом заводе Есенице (Zelezarna Jesenice) велись опыты обезуглероживания холодно прокатанных лент в интервале температур $650-800^\circ C$ с различным содержанием влаги. Изменяли также режим термической обработки чтобы получить различную структуру и определить влияние структуры на обезуглероживание

холодно-прокатных лент низкоуглеродной стали для глубокой вытяжки. Основное испытание обезуглероживания выполнено на холодно-прокатных лент без отжига. Самые лучшие результаты обезуглероживания получены при темп-ры $700^\circ C$ в атмосфере газов H_2 и N_2 в отношении 20/80. Содержание C ленты толщиной 1 мм уже после 120 мин процесса оказалась ниже 0.005% . Главную роль на быстроту обезуглероживания имеет толщина ленты; влияние структуры так незначительно что ей можно пренебречь.