

Measurement of Hydrogen Content in SWRH77A and ZGMn13 Steels

Qiang Li¹, Ke Zhu¹, Xide Li², Xuehai Qian², Siyong Zhao³, Jianmin Zeng^{1*}

¹Key Laboratory of the Ministry of Nonferrous Metals and New Processing Technology, Guangxi University, Nanning Guangxi

²Guangxi Liugang Technology Center, Liuzhou Guangxi

³Guangxi Great Wall Machinery Co., Ltd., Hezhou Guangxi

Email: 1751969378@qq.com, *zjmg@gxu.edu.cn

Received: Apr. 22nd, 2020; accepted: May 5th, 2020; published: May 12th, 2020

Abstract

In this work, the hydrogen content under different solidification conditions was measured by carrier gas thermal extraction method for two kinds of steel grades with important applications, SWRH77A wire cord steel and ZGMn13. It is found that with the increasing of cooling rate, the degree of dissolution of hydrogen increases, resulting in an increase in hydrogen content. Under the same solidification conditions, the content of hydrogen in cast wear-resistant steel ZGMn13 is higher than that in SWRH77A. By using cast iron molds with faster cooling speed, the measured hydrogen content can also roughly reflect the hydrogen content in the liquid alloy.

Keywords

Cord Steel, Casting Wear-Resistant Manganese Steel, Hydrogen Content, Carrier Gas Thermal Extraction

SWRH77A和ZGMn13钢中氢含量测量

李强¹, 朱可¹, 李西德², 钱学海², 赵四勇³, 曾建民^{1*}

¹广西大学有色金属及加工新技术教育部重点实验室, 广西 南宁

²广西柳钢技术中心, 广西 柳州

³广西长城机械有限公司, 广西 贺州

Email: 1751969378@qq.com, *zjmg@gxu.edu.cn

收稿日期: 2020年4月22日; 录用日期: 2020年5月5日; 发布日期: 2020年5月12日

*通讯作者。

文章引用: 李强, 朱可, 李西德, 钱学海, 赵四勇, 曾建民. SWRH77A 和 ZGMn13 钢中氢含量测量[J]. 冶金工程, 2020, 7(2): 65-70. DOI: 10.12677/meng.2020.72010

摘要

本工作针对两种具有重要用途的钢种SWRH77A盘条帘线钢和ZGMn13,用载气热萃取法测定了不同凝固条件下的氢含量。发现随着冷却速率的增加,氢在材料中的溶解程度增加,从而导致氢含量增加。在相同凝固条件下,氢在铸造耐磨钢ZGMn13中的含量比SWRH77A中要大。通过使用冷却速度更快的铸铁模具,测得的氢含量也可以作为液态合金中的氢含量的参考。

关键词

帘线钢, 铸造耐磨锰钢, 氢含量, 载气热萃取

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

钢帘线可用于橡胶制品骨架、高强度电线、钢筋混凝土结构用钢筋、铁路开关和桥梁组件等,由于帘线用盘条要被拉拔成 $\Phi 0.15\sim 0.38$ mm的细丝,所以要求强度高、韧性好[1] [2] [3] [4]。高纯净耐磨钢常用于核电、矿山等重大工程结构中,要求材料具有非常好的耐磨性和冲击性能[5]。这些钢种中都要求钢中具有极高的洁净度。氢是钢中的有害元素,在钢水凝固的过程中,溶入钢液的氢如果没能及时析出,凝固后就会向钢中缺陷附近扩散,到室温时原子氢在缺陷处结合成分子氢并不断聚集,从而产生巨大的内压力;二有可能使金属发生裂纹[6] [7] [8]。因此,钢中氢含量的测定对于控制钢水的冶金质量,具有很重要的意义。由于钢水的温度很高,在线测量的难度很大。本工作采用了固态测量技术,利用氢扩散的方法,获取钢中的氢含量。

2. 扩散氢的测定方法

自20世纪初以来,为了准确测量氢含量和易于分析试验结果,研究出许多测定熔敷金属中扩散氢含量的方法。目前,使用广泛的扩散氢的测定方法主要有甘油置换法、水银置换法、气相色谱法和载气热抽取法[9]。

2.1. 甘油置换法

甘油置换法是将冷却后的样品迅速置于已充满甘油的收集器中,收集样品中的扩散氢。但甘油粘度大,部分微小的氢气泡悬浮在甘油中或粘附于工件表面和集气管壁,而不能浮升到集气管顶部影响测量结果。而且甘油能溶解部分氢,故甘油置换法测量精度较低,一般用于分析含量大于2 mL/100 g的样品。

2.2. 水银置换法

水银置换法是将冷却后的样品迅速置于已充满水银的收集器中,收集样品中的扩散氢。国际焊接协会(IIW)将水银置换法列为测定熔敷金属中扩散氢的标准方法。水银的优点是对氢的溶解度较小,测试精度高,可用于校验其它测氢方法的可靠性。但水银有害于人体健康,价格昂贵,而且会造成环境污染,很少应用。

2.3. 气相色谱法

气相色谱法是将冷却后的样品迅速置于收集器中,用氩气置换出收集器中空气。将装有试样的收集

器置于恒温箱内收集扩散氢。将收集器接入预先校正过的气相色谱仪，测定氢含量[10]。该方法比甘油置換法测氢精度高，在测定高氢和超低氢都具有良好的准确度。但仪器价格高，操作复杂。

2.4. 载气热抽取法

载气热抽取法是通过载气(N_2)携带扩散氢至热导检测器(TCD)进行检测，热导检测器(TCD)通过测量不同组分的热导率将浓度变成电信号来测定氢气体积。样品在可进行程序升温的加热炉内进行热抽取。载气热抽取法的优点是精度高、范围广，可排除混入空气的干扰，对操作人员和环境不产生危害，大大提高了效率。

3. 实验方法

实验装置采用扩散氢测定仪，如其原理如图 1 所示。其测定方法为载气热抽取法，该分析仪的主要部件为装载石英管的加热炉、热导检测器、气体校准单元、隔膜泵等等。采用载气热抽取法对扩散氢进行测定，纯度 99.999 % 的氮气作为载气，将试样放入加热区内进行加热。随着加热过程的进行，试样中的氢受热释放随着载气流进入热导检测器内。由于氮气与氢气的热导率相差很大，使得在热量传导上产生明显差异，影响了热敏元件的阻值，又因为热敏元件与惠斯通电桥相连接，两种气体的热导率差异将直接影响了电压信号的输出大小。电压信号的大小与氢含量呈正比关系，电压总值可通过对电压信号 - 时间的曲线进行积分得到，经计算得到试样的氢含量。

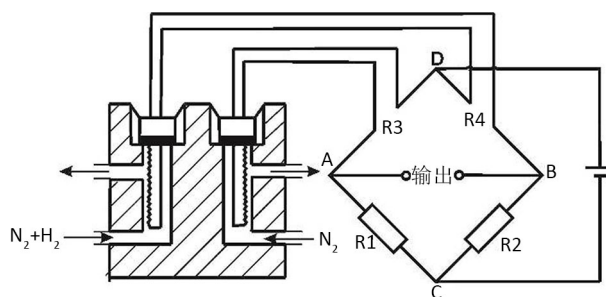


Figure 1. Schematic diagram of hydrogen analyzer
图 1. 热导检测系统原理图

试样制备

实验材料分别为柳州钢铁集团提供的高碳盘条钢 SWRH77A 和广西长城机械有限公司提供的 ZGMn13，其化学成分分别如表 1 和表 2 所示。

Table 1. SWRH77A chemical composition

表 1. SWRH77A 的化学成分

牌号	化学成分(%)								
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	V
SWRH77A	0.75~0.80	0.10~0.30	0.30~0.60	≤0.025	≤0.025	≤0.10	≤0.10	≤0.20	-

Table 2. ZGMn13 chemical composition

表 2. ZGMn13 的化学成分

牌号	化学成分(%)						
	Fe	Mn	Cr	Si	Ni	V	Mo
ZGMn13	83.99	13.52	1.91	0.44	0.10	0.033	-

在中频感应炉中重新熔炼后,分别浇注入绝热泡沫砖型、砂型和铸铁模具内。铸造试样为厚度 5 mm,长度为 10 mm。冷却后,测试之前,用锉刀小心去除试样表面的氧化皮,然后用酒精进行清洗、干燥。为了防止大气中的水汽吸附在试样表面,制备好后的试样必须及时进行扩散氢测定。

材料中的氢含量正比于电压信号,即:

$$c = ku \quad (1)$$

式中 c : 试样中的氢含量, u : 热导检测器的电压。

氢的析出曲线认为符合以下方程:

$$u = u_0 + A \exp(-\exp(-z) - z + 1) \quad (2)$$

$$Z = \frac{t - t_c}{w} \quad (3)$$

其中 u_0 、 t_c 、 A 和 w 均为常数,其值根据曲线的不同而有所变化。

对方程和电压信号—时间曲线进行拟合可以得到相应的参数值。对曲线进行积分,根据下式即可求得样品中的含氢量。

$$C = \int_0^t c dt = k \int_0^t u dt \quad (4)$$

即:

$$C = k \int_0^t [u_0 + A \exp(-\exp(-z) - z + 1)] dt \quad (5)$$

4. 实验结果和分析

氢扩散实验发现两种现象。第一,在加热初期都会出现一个孕育期,即从开始加热到试样中的氢析出前的时间段,如图 2 所示。由扩散氢的析出时间可知,孕育期的长短与试样的冷却方式无关,与材料的性质有关,同时试样表面的氧化膜也会阻碍氢的扩散,从而延长孕育期。

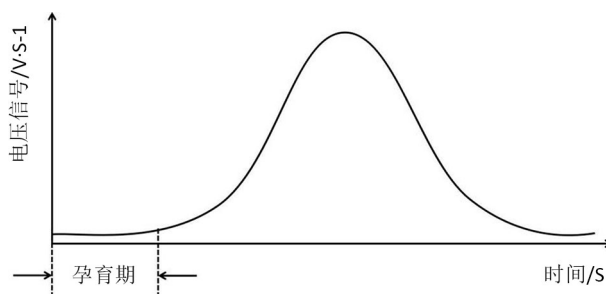


Figure 2. Voltage signal diagram

图 2. 电压信号图

对孕育期产生的原因进行分析,认为试样的氢原子或分子以各种方式“固定”在金属中,因而氢原子从试样中扩散出来必须克服“固定”的束缚力。这里的束缚力是指氢原子从试样中扩散出来所需克服的能垒。从动力学角度分析,氢原子在晶格间的迁移会引起周围点阵畸变,因此原子必须获取激活能才能保证跃迁的顺利进行,对试样进行加热的过程是氢原子获取能量的过程,当加热温度足够大或足够久时,给氢原子提供了挣脱束缚的能量,使氢原子获取足够的能量克服能垒做功,进而在晶格间进行迁移,最终逃离到金属表面。第二,含氢量和铸型的冷却速度有关。冷却速度越大,氢含量越高。表 3 和表 4 分别为高碳盘条钢 SWRH77A 和 ZGMn13 在三种不同铸型材料中的氢含量数值。可以看出在不同冷却速

度条件下的氢含量，铸铁型中凝固的试样氢含量显著高于泡沫砖型凝固试样的氢含量。图 3 表示不同凝固方式对高碳盘条钢 SWRH77A 和 ZGMn13 含氢量的影响。

Table 3. Hydrogen content of SWRH 77A in three different mold materials

表 3. SWRH77A 在三种不同铸型材料中的氢含量

铸型材料	氢含量(ml/100 g)		
泡沫型	0.04	0.03	0.04
	0.09	0.09	0.04
干砂型	0.22	0.36	0.46
	0.13	0.36	0.40
铸铁型	0.55	0.62	0.43
	0.47	0.49	0.35

Table 4. Hydrogen content of ZGMn13 in three different mold materials

表 4. ZGMn13 在三种不同铸型材料中的氢含量

铸型材料	氢含量(ml/100 g)		
泡沫型	0.05	0.04	0.05
	0.15	0.09	0.09
干砂型	0.52	0.56	0.39
	0.71	0.67	0.54
铸铁型	0.52	0.79	0.96
	0.68	0.89	1.22

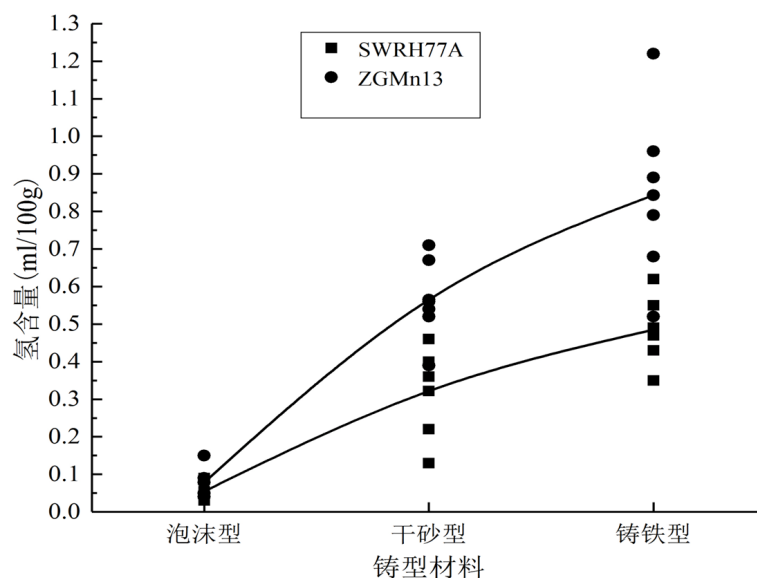


Figure 3. Effect of sample solidification mode on hydrogen content

图 3. 试样凝固方式对含氢量的影响

可以看出，氢含量依次按照绝热泡沫型、砂型和铸铁模的冷却的方式增加。分析原因可知，由于 3

种不同铸型具有不同的蓄热系数,因而具有不同的冷却速率,导致金属的凝固时间出现差异。当凝固时间很短时,试样中的氢来不及扩散,从而被保留在熔体中。

5. 结论

用氢扩散仪测定了 SWRH77A 盘条钢和 ZGMn13 的氢含量。用载气热萃取法测定扩散氢。将样品放入加热区加热。随着加热过程的进行,样品中的氢被释放出来,并与载气流一起进入热导检测器。由于氮和氢之间的热导率差异很大,所以热导率存在明显差异,这影响热敏元件的电阻值。此外,因为热敏元件连接到惠斯通电桥,所以两种气体之间的热导率差异将直接影响电压信号的输出。电压信号与氢含量成正比,可以计算出样品的氢含量。发现随着冷却速率的增加,氢在材料中的溶解度增加,从而导致氢含量增加。通过使用冷却速度更快的铸铁模具,测得的氢含量也可以大致反映液态合金中的氢含量。

基金项目

广西重大科技专项(桂科 AA18242013-2, AA18242001)。

参考文献

- [1] 李强,朱可,钱学海,李西德,吴妮,蒙卓伟,曾建民. 帘线钢生产工艺的研究进展[J]. 冶金工程, 2019, 6(4): 251-259.
- [2] 李西德,邓深,杨跃标,廖桓萱,陈永金. SWRH82B 硬线钢 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系夹杂物塑性化控制的生产实践[J]. 中国冶金, 2018, 28(02): 61-66.
- [3] Parusov, V.V., Derevyanchenko, I.V., Sychkov, A.B., *et al.* (2005) Ensuring High Quality Indices for the Wire Rod Used to Make Metal Cord. *Metallurgist*, **49**, 439-448. <https://doi.org/10.1007/s11015-006-0020-y>
- [4] Lee, S.K., Ko, D.C. and Kim, B.M. (2009) Pass Schedule of Wire Drawing Process to Prevent Delamination for High Strength Steel Cord Wire. *Materials and Design*, **30**, 2919-2927. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2009.01.007>
- [5] Tęcza, G. and Garbacz-Klempka, A. (2016) Microstructure of Cast High-Manganese Steel Containing Titanium. *Archives of Foundry Engineering*, **16**, 163-168. <https://doi.org/10.1515/afe-2016-0103>
- [6] Bhadeshia, H.K.D.H. (2016) Prevention of Hydrogen Embrittlement in Steels. *ISIJ International*, **56**, 24-36. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2015-430>
- [7] Dwivedi, S.K. (2018) Hydrogen Embrittlement in Different Materials: A Review. *International Journal of Hydrogen Energy*, **43**, 21603-21616. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.201>
- [8] Eliezera, D. and Silverstein, R. (2018) Recent Studies of Hydrogen Embrittlement in Structural Materials. *Procedia Structural Integrity*, **13**, 2233-2238. <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2018.12.135>
- [9] 宋北,马青军,杨子佳,齐万利,李苏珊,邸赫. 熔敷金属中扩散氢测试方法的研究进展[J]. 机械制造文摘(焊接分册), 2016(1): 41-43.
- [10] 刘翠荣,吴志生,赵钰. CO₂ 气保焊焊缝金属扩散氢含量的测定[J]. 山西机械, 1998(3): 6-7.