



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **130688** (13) **C2**
(51) МПК (2026.01)

G16C 60/00
C21D 1/26 (2006.01)
C21D 1/74 (2006.01)
C21D 3/06 (2006.01)
G16C 20/30 (2019.01)
C21D 1/18 (2006.01)
C21D 1/19 (2006.01)
C22C 38/02 (2006.01)
C22C 38/06 (2006.01)
C22C 38/22 (2006.01)
C22C 38/38 (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: а 2024 03662 (22) Дата подання заявки: 06.12.2022 (24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 16.04.2026 (31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: PCT/IB2021/061904 (32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 17.12.2021 (33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: IB (41) Публікація відомостей про заявку: 27.11.2024, Бюл.№ 48 (46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 15.04.2026, Бюл.№ 15 (86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: PCT/IB2022/061809, 06.12.2022 (72) Винахідник(и): Дьєдон Томас (FR) (73) Володілець (володільці): АРСЕЛОРМІТАЛ, 24-26, Boulevard d'Avranches, L-1160 Luxembourg, Luxembourg (LU)	(74) Представник: Слободянюк Оксана Олександрівна, реєстр. №216 (56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: ZHOU C. et al. Effects of internal hydrogen and surface-absorbed hydrogen on the hydrogen embrittlement of X80 pipeline steel. International Journal of Hydrogen Energy. Elsevier. Amsterdam. NL. 24 May 2019. Vol. 44. no. 40. P. 22547-22558 MAROEF I. et al. Hydrogen trapping in ferritic steel weld metal. International Materials Reviews. ASM International. Materials Park. US. 1 January 2002. Vol. 47. no. 4. P. 191-223 BARRERA O. et al. Understanding and mitigating hydrogen embrittlement of steels: a review of experimental, modelling and design progress from atomistic to continuum. Journal of Material Science. Kluwer Academic Publishers. Dordrecht. 6 February 2018. Vol. 53. no. 9. P. 6251-6290 STOPHER M. A. et al. Modelling hydrogen migration and trapping in steels. Materials & Design. Elsevier. Amsterdam. NL. 28 May 2016. Vol. 106. P. 205-215 WEI F. G. et al. Quantitative analysis on hydrogen trapping of TiC particles in steel. Metallurgical and Materials Transactions A. Springer-Verlag. New York. 1 February 2006. Vol. 37 no. 2. P. 331-353 MARTIN M. L. et al. Hydrogen embrittlement in ferritic steels. Applied Physics Reviews. American Institute of Physics. 2 Huntington Quadrangle. Melville. NY 11747. 6 October 2020. Vol. 7. no. 4 NEUHARTH J. J. et al. Investigation of high-temperature hydrogen embrittlement of sensitized austenitic stainless steels. Engineering Failure Analysis. Pergamon. 1-6 GB. 30 December 2014. Vol. 49. P. 49-56 UA 71227 A, 15.11.2004
--	--

(54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ВОДНЮ В СТАЛЕВОМУ ЛИСТІ

(57) Реферат:

UA 130688 C2

Цей винахід стосується способу визначення вмісту водню в сталевому листі, який піддається процесу відпалювання, що включає наступні стадії: оцінку мікроструктури сталевого листа за температурною кривою, обчислення розчинності C_H водню, обчислення об'ємної концентрації захопленого водню в дислокаціях C_L і об'ємної концентрації, обчислення вмісту водню $C_{\text{загальн.}} = C_L + C_T$ кожної часової стадії процесу відпалювання і виведення вмісту водню $C_{\text{загальн.}}$ користувачеві на кожній часовій стадії.

Цей винахід відноситься до способу визначення вмісту водню в сталевому листі, який піддається процесу відпалювання.

Сталевий лист складається з зерен, в яких атоми розташовані в кристалічній решітці, утворюючи таким чином мікроструктуру сталі. Простір між цими атомами називаються міжвузлями. Розташування атомів не є повністю упорядкованим, тому можуть виникнути деякі дефекти упаковки, як це має місце у разі дислокацій, які є лінійними дефектами.

Під час термічної обробки сталевому листу атоми водню, які присутні в атмосфері печі, можуть легко проникати в сталь і поглинатися. Дійсно, водень може дифундувати в кристалічну решітку завдяки розміру його атомів того самого порядку, що і розмір міжвузлів кристалічної решітки. Атоми водню можуть поступово дифундувати і фіксуватися всередині дефектів, таких як дислокації.

Впровадження і дифузія водню в сталевий лист є одним з механізмів, відповідальних за крихкість сталевому листу, що може призвести, наприклад, до утворення тріщин вздовж границь зерен і/або площин ковзання дислокацій.

Через водень сталевий лист може втратити пластичність, що також називається водневим окрихчуванням.

Таким чином, метою цього винаходу є створення способу визначення вмісту водню в сталевому листі, який піддається процесу відпалювання, і видача користувачеві даних про вміст водню у будь-який момент часу.

Мета цього винаходу досягається шляхом пропозиції способу за п. 1. Спосіб також може включати ознаки пп. 2-6.

Тут і далі C_L позначає концентрацію водню в міжвузлях кристалічної решітки сталевому листу, а C_T концентрацію захопленого водню в сталевому листі. Дислокації є єдиними розглянутими у винаході місцями захоплення, які однорідно розподілені в мікроструктурі.

Далі винахід буде докладно описаний і проілюстрований прикладами без введення обмежень з посиланням на додані фігури:

Фіг. 1 представляє температурну криву процесів P0 і P1;

Фіг. 2 представляє температурну криву процесу P2;

Фіг. 3 ілюструє комірки, що використовуються в одному варіанті здійснення способу винаходу, для представлення мікроструктури в точці F_1 процесу P1;

Фіг. 4 представляє зміну в часі C_L , C_T і $C_{\text{загальн.}} = C_L + C_T$ процесу P0;

Фіг. 5 представляє зміну в часі C_L , C_T і $C_{\text{загальн.}}$ процесу P1;

Фіг. 6 представляє зміну в часі C_L , C_T і $C_{\text{загальн.}} = C_L + C_T$ процесу P2;

Фіг. 7 представляє температурну криву процесу P3;

Фіг. 8 представляє температурну криву процесу P4;

Фіг. 9 представляє зміну в часі C_L , C_T і $C_{\text{загальн.}} = C_L + C_T$ процесу P3;

Фіг. 10 представляє зміну в часі C_L , C_T і $C_{\text{загальн.}} = C_L + C_T$ процесу P4;

Фіг. 11 ілюструє комірки, які використовуються в одному варіанті здійснення способу винаходу, для представлення мікроструктури в E_3 процесу P3;

Спосіб, згідно винаходу, відноситься до оцінки вмісту дифузійного водню в сталевому листі, який піддається щонайменше одному процесу відпалювання.

Під час цього відпалювання лист піддається щонайменше одній стадії нагрівання і стадії охолодження відповідно до температурного режиму. Зазвичай термічну обробку можна проводити в окислювальній атмосфері, тобто, в атмосфері, яка містить окисний газ, наприклад, O_2 , CH_4 , CO_2 або CO . Її можна проводити в нейтральній атмосфері, тобто, в атмосфері, яка містить нейтральний газ, наприклад: N_2 , Ar або He . Нарешті, їх можна здійснювати у відновлювальній атмосфері, тобто, в атмосфері, що містить відновний газ, наприклад, H_2 або HN_x .

У переважному варіанті здійснення, температурний режим може також включати одну стадію ізотермічного витримання, якій зазвичай може передувати стадія нагрівання, а за нею слідує стадія охолодження. Стадія охолодження може включати ізотермічне витримання, зване підетапом перестарювання, за яким слідує стадія охолодження. Стадія нанесення покриття гарячим зануренням у ванні розплаву металу також може використовуватися під час такого температурного режиму і є іншим типом ізотермічного витримання, оскільки металевий лист, занурений у ванну розплаву металу, буде перебувати при температурі ванни протягом часу його перебування в такій ванні.

Зазначене відпалювання може являти собою, наприклад, рекристалізаційне відпалювання, відновлення або відпускання, і за ним можуть слідувати такі термообробки:

- загартування і відпускання,
- загартування і розподілення.

Температурний режим, згідно винаходу, відповідає послідовним температурам T , швидкостям нагрівання і охолодження і часу, що витрачається на кожній стадії процесу відпалювання і необов'язкових наступних термообробках.

Температуру температурного режиму можна вимірювати датчиками під час відпалювання і необов'язкової подальшої термообробки або шляхом розрахунків, які виконуються з використанням програмного забезпечення.

Першою стадією способу винаходу є визначення мікроструктури сталевго листа в залежності від температурного режиму процесу відпалювання, наприклад, шляхом розрахунків, виконаних з використанням такого програмного забезпечення як COMSOL®. Мікроструктуру також можна визначити завдяки датчикам печі, здатним вимірювати вміст аустеніту в сталі, наприклад, X-CAP®.

В рамках цього винаходу перетворення мікроструктури відбувається миттєво лише у певних точках, які відповідають фазовому переходу при заданих температурах. Потім розраховують розчинність водню C_H на поверхні сталевго листа. Розчинність водню є здатністю водню розчинятися в сталевому листі. Ця розчинність залежить від температури, парціального тиску водню і фаз, які присутні в мікроструктурі сталевго листа. Її можна розрахувати з допомогою наступних рівнянь [1] і [2], які будуть описані.

Для температури T нижче або рівної A_{c3} , переважно 280-1184K:

$$\log(C_H) = 0.5 \log(p_{H_2}) - 3 - \frac{1500}{T} \dots [1]$$

В першій частині температурної кривої, де відбувається нагрівання, ферит є основною структурою сталевго листа. Розчинність водню C_H у фериті адекватно розраховується за наведеною вище формулою [1].

На останній ділянці температурної кривої, де відбувається охолодження, частина аустеніту, який утворився вище A_{c3} , може перетворитися на бейніт і/або мартенсит залежно від складу сталі і швидкості охолодження. В цій частині кривої розчинність водню C_H у бейніті і мартенситі передбачається такою самою, як і у фериті, і її можна адекватно одержати, використовуючи також наведену вище формулу [1].

Для температури T вище за A_{c3} переважно становить 1184-1667K:

$$\log(C_H) = 0.5 \log(p_{H_2}) - 2.9 - \frac{1490}{T} \dots [2]$$

В середній частині температурної кривої, де може бути здійснене витримування при високій температурі, передбачається, що аустеніт є основною фазою в сталевому листі, а розчинність водню C_H в аустеніті адекватно розраховується за формулою [2], наведеною вище.

В обох рівняннях [1] і [2] C_H виражається в % ат., а p_{H_2} представляє парціальний тиск водню в печі, виражений у Па. Обидва ці рівняння взяті з публікації Fromm & Jehn Hydrogen in Elements (Bull. Alloys Phase Diagrams, 5 (3), 323-326 (1984)).

Визначення розчинності водню C_H на поверхні сталевго листа потрібне як вхідні дані для наступної стадії способу винаходу, де об'ємна концентрація водню в міжвузлях кристалічної решітки C_L і об'ємна концентрація C_T захопленого водню в сталевому листі, виражені в молях водню на m^3 заліза (мольн/ m^3Fe), розраховуються з допомогою чисельного моделювання шляхом розв'язання наступних рівнянь:

$$\frac{dC_L}{dt} + \frac{dC_T}{dt} = D_L \frac{d^2C_L}{dx^2} \dots [3]$$

$$\frac{dC_T}{dt} = \frac{k}{N_L} C_L (N_T - N_A \times C_T) - pC_T \dots [4]$$

Далі будуть пояснені різні параметри і константи обох рівнянь [3] і [4].

D_L представляє коефіцієнт дифузії в кристалічній решітці, виражений в m^2/s , який залежить від температури і фаз, присутніх в сталевому листі при цій температурі. Цей коефіцієнт дифузії виражає здатність водню дифундувати всередину матеріалу. Що вищий коефіцієнт, тим легше дифундує водень.

У фериті, мартенситі і бейніті цей коефіцієнт дифузії водню D_L вважається однаковим і розраховується за наступним рівнянням:

$$D_L = 5.12 \cdot 10^{-4} e^{-\frac{4150}{RT}} \dots [5]$$

В аустеніті коефіцієнт дифузії водню D_L розраховується за таким рівнянням:

$$D_L = 5.8 \cdot 10^{-3} e^{-\frac{53800}{RT}} \dots [6]$$

$R=8,314$ Дж/моль – універсальна газова стала, а T – температура, виражена в К.

Ці рівняння показують, що при еквівалентній температурі водень легше дифундує у фериті, мартенситі і бейніті, ніж в аустеніті.

$N_L=5,2 \times 10^{29}$ вузлів/м³ – об'ємна щільність міжвузлів в сталевому листі. В способі, згідно винаходу, передбачається, що N_L однакова у всіх фазах мікроструктури.

N_T являє собою об'ємну щільність дислокацій, виражену у вузлах/м³. Дислокації мають пов'язану з ними енергію захоплення $E_B=27000$ Дж/моль. В способі винаходу одна дислокація може захоплювати один або більше атомів водню. Об'ємна щільність дислокацій N_T розраховується з використанням поверхневої щільності дислокацій ρ_{dis} , вираженої в вузлах/м², за такою формулою:

$$N_T = \alpha \frac{\rho_{dis}}{a_{bcc} \frac{\sqrt{3}}{2}} \dots [7]$$

де коефіцієнт α є кількістю дислокацій згідно з вектором Бюргерса і який представляє здатність дислокацій захоплювати атоми водню. Що вище цей коефіцієнт, то більше дислокації захоплюють атоми водню. a_{bcc} представляє параметр решітки в ОЦК-структурі, виражений в ангстремах. В рамках винаходу цей параметр решітки однаковий у фериті, мартенситі і бейніті, які всі являють собою ОЦК-структури. У переважному варіанті здійснення ці параметри можуть приймати такі значення:

$$\alpha = 7$$

$$a_{bcc}=2,87\text{\AA}$$

В рамках винаходу атоми водню не можуть бути захоплені дислокаціями в аустеніті через їх низький коефіцієнт дифузії.

k і ρ представляють відповідно швидкості захоплення і вивільнення водню, виражені в с⁻¹, відповідні кількості атомів водню, відповідно захоплених і звільнених залежно від часу, які визначається наступними рівняннями

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_T}{RT}\right) \dots [8]$$

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right) \dots [9]$$

$E_T=4150$ Дж/моль-представляє енергію захоплення, тобто енергію, яку атом водню повинен мати, щоб бути захопленим, і $E_D=E_T+E_B=31150$ Дж/моль – представляє енергію, яку водень повинен мати для вивільнення.

Константи k_0 і ρ_0 є коефіцієнтами захоплення і вивільнення водню, виражені в с⁻¹. Вони використовуються в якості параметрів для розрахунку C_T і C_L разом з N_T у різних фазах мікроструктури. Такі підгонкові параметри можуть бути визначені шляхом порівняння експериментів, виконаних із заданим складом сталі, і розрахунків згідно винаходу, повторюваних ітераційно доки експериментальні і розрахункові значення не зійдуться.

Нарешті $N_A=6,02 \times 10^{23}$ моль⁻¹ це стала Авогадро.

Як описано вище, деякі розрахунки, що виконуються в рамках способу винаходу, залежать від фаз, присутніх в сталі в заданій точці температурної кривої. Крім того, рівняння [3] залежить від глибини x сталевий частини, для якої виконані розрахунки. Щоб дати точну оцінку кількості водню, захопленого по всій товщині сталевий листа, переважно вважати, що лист складається з повторюваних N комірок розміром 5 мкм × 5 мкм, щоб імітувати щонайменше частину товщини сталевий листа. У переважному варіанті здійснення використовується половина товщини листа, причому N розраховується за формулою:

$$N = \text{товщина сталевий листа} / (2 \times 5 \text{ мкм})$$

Інша половина товщини сталевий листа поводить так само, як перша, і дифузія водню є однорідною по всій довжині листа.

Потім значення C_N можна розрахувати з використанням рівнянь [1] і [2] по всій температурній кривій. Такі значення C_N потім використовуються як значення C_L для першого ряду комірок.

Формули [3] і [4] можна послідовно застосовувати до кожної комірки, щоб остаточно одержати значення C_T і C_L для всієї товщини листа.

На останній стадії способу винаходу загальний вміст водню $C_{\text{загальн}}$ визначається шляхом розрахунку додавання C_L і C_T в будь-який момент часу, перед виведенням значення користувачеві на дисплей комп'ютера.

Далі винахід буде проілюстрований такими прикладами, які аж ніяк не є обмежувальними.

Приклад 1

Холоднокатані сталеві листи складу, що складається з 0,07 % мас. С, 2,62 % мас. Мп, 0,25 % мас. Si, 0,3 % мас. Cr, 0,16 % мас. Al, 0,091 % мас. Мо, решту складу становлять залізо і неминучі домішки, які утворюються в результаті плавки, і товщиною 1 мм.

Такі листи можуть потім піддаватися одному процесу відпалювання серед процесів P0, P1 і P2, як описано на Фіг. 1 і 2. У всіх процесах листи нагрівають до температури T_H , яка дорівнює 790 °C, і витримують при цій температурі протягом часу витримування t_H , в печі з атмосферою, що складається з 5 % водню, решта N_2 , з точкою роси -50 °C.

В процесі P0 сталевий лист потім охолоджують до кімнатної температури (КТ).

В процесі P1 сталевий лист охолоджують від температури T_H до температури T_1 , яка дорівнює 465 °C, і витримують при зазначеній температурі протягом часу t_1 , який становить 86 с, а потім охолоджують до кімнатної температури зі швидкістю охолодження 10 °C/с.

В процесі P2 сталевий лист спочатку повільно охолоджують від T_H до температури T_1 600 °C зі швидкістю охолодження 2,6 °C/с і в другу чергу охолоджують від T_1 до температури T_2 465 °C зі швидкістю охолодження 40 °C/с. Сталевий лист витримують при зазначеній температурі T_2 протягом часу витримування t_2 , який дорівнює 86 с, а потім охолоджують до кімнатної температури (КТ) зі швидкістю охолодження 10 °C/с.

Температури M_s у кожному процесі одержують шляхом дилатометричних вимірювань.

З такими параметрами процесів проведені експериментальні випробування з метою одержання експериментальних значень вмісту водню. Були застосовані такі особливі умови:

Таблиця 1

Параметри процесів

Процес	Нагрівання		Перша стадія охолодження			Друга стадія охолодження			Третя стадія охолодження		M_s (°C)
	T_H (°C)	t_H (с)	T_1 (°C)	Швидкість охолодження (°C/с)	t_1 (с)	T_2 (°C)	Швидкість охолодження (°C/с)	t_2 (с)	Температура (°C)	Швидкість охолодження (°C/с)	
P0	790	192	КТ	40	-	-	-	-	-	-	$M_{s0} = 340$
P1	790	192	465	40	86	КТ	10	-	-	-	$M_{s1} = 240$
P2	790	119	600	2.6	-	465	40	86	КТ	10	$M_{s2} = 280$

Таблиця 2. Експериментальний вміст водню

Експериментальний вміст водню вимірюють з використанням експериментів TDA наприкінці процесу. Сталеві листи нагрівали зі швидкістю нагрівання 1200 °C/год. для досягнення термічної десорбції водню.

Відповідний вміст дифузійного водню представлено в таблиці 2:

Таблиця 2

Експериментальний вміст водню

Процес	Дифузійний водень (част./млн мас.)
P0	0,34
P1	0,10
P2	0,10

Вміст водню, визначений згідно з винаходом

Спочатку визначають мікроструктуру сталевих листів в кожній точці ($A_0, B_0, C_0, D_0, E_0; A_1, B_1, C_1, D_1, E_1, F_1, G_1; A_2, B_2, C_2, D_2, E_2, F_2, G_2, H_2$) температурних кривих, представлених на Фіг. 1 і 2.

Фазові перетворення мікроструктури відбуваються миттєво лише в зазначених точках. Визначені мікроструктури представлені в таблиці 3:

Таблиця 3

Визначені мікроструктури

Процес	Точки	Ферит (%)	Аустеніт (%)	Мартенсит (%)	Бейніт (%)
P0	A ₀	100	-	-	-
	B ₀	30	70	-	-
	C ₀	30	70	-	-
	D ₀	30	-	70	-
	E ₀	30	-	70	-
P1	A ₁	100	-	-	-
	B ₁	30	70	-	-
	C ₁	30	45	-	25
	D ₁	30	25	-	45
	E ₁	30	25	-	45
	F ₁	30	-	25	45
	G ₁	30	-	25	45
P2	A ₂	100	-	-	-
	B ₂	30	70	-	-
	C ₂	30	70	-	-
	D ₂	30	45	-	25
	E ₂	30	25	-	45
	F ₂	30	25	-	45
	G ₂	30	-	25	45
	H ₂	30	-	25	45

На стадії нагрівання до T_H ферит є основною фазою доки температура не досягне AC₁, після чого ферит починає перетворюватися на аустеніт. На стадії витримування при T_H, починаючи відповідно з точок B₀, B₁ і B₂, мікроструктура далі складається з фериту і аустеніту.

В процесі P0 при охолодженні до кімнатної температури весь аустеніт перетворюється на мартенсит при температурі Ms₀ (точка D₀).

При першому охолодженні процесу P1, починаючи з точки C₁, частина аустеніту перетворюється на бейніт. Аустеніт продовжує перетворюватися на бейніт на наступній стадії витримування, починаючи з D₁. Мікроструктура під час охолодження, починаючи з E₁, така сама, як і на стадії між D₁ і E₁. Аустеніт остаточно перетворюється на мартенсит у точці F₁, яка відповідає температурі Ms₁.

У процесі P2 при повільному охолодженні, починаючи з C₂ фазового перетворення не відбувається. Частина аустеніту перетворюється на бейніт при подальшому охолодженні, починаючи з D₂. Аустеніт продовжує перетворюватися на бейніт при подальшому перестарюванні, починаючи з E₂. Мікроструктура F₂ така сама, як у E₂, а аустеніт перетворюється на мартенсит в точці G₂ при температурі Ms₂.

Половина товщини сталевго листа моделюється шляхом повторення N=100 комірок розміром 5 мкм × 5 мкм. Процентні частки фаз в таблиці 3 розраховуються за допомоги відсоткової частки поверхні комірок, як показано на Фіг. 3, відповідних мікроструктурі у точці F₁: 25 % поверхні комірок представляють 25 % мартенситу в сталі, 45 % поверхні комірок становлять 45 % бейніту і 30 % поверхні комірок являють собою 30 % фериту в сталевому листі.

Значення C_H потім розраховують з використанням рівнянь [1] і [2] з парціальним тиском водню p_{H2} 5066,5 Па для всіх точок, де відбувається фазове перетворення. Такі значення C_H потім використовують як значення C_L для першого ряду комірок.

N_T і коефіцієнти захоплення і виділення підбирають з використанням наступного протоколу. Сталеві листи, що мають склад згідно з прикладом 1, нагрівають при температурі 850 °C печі, в атмосфері якої міститься 5 % H₂, решта N₂, і витримують при зазначеній температурі протягом часу витримування 260 с перед загартуванням. Експериментальний вміст водню в кожному листі потім вимірювали за допомогою TDA експериментів шляхом нагрівання сталевго листа зі швидкістю нагрівання 1200 °C/год.

Після кількох ітерацій вибрані найбільш підходящі параметри:

$$k_0=10^5\text{c}^{-1}$$

$$p_0=10^2\text{c}^{-1}$$

N_T у фериті = 1024 вузлів/м³
 N_T у бейніті = 5 1024 вузлів/м³
 N_T у мартенситі = 1025 вузлів/м³

Потім об'ємну концентрацію водню в міжвузлях кристалічної решітки C_L і об'ємну концентрацію захопленого водню C_T в сталевому листі розраховують шляхом розв'язування рівнянь [3] і [4] з урахуванням описаних вище мікроструктур: і для кожної точки, де відбувається фазове перетворення, на всьому протязі температурних кривих.

Потім у кожній із цих точок розраховують $C_{загальн.}$ ($C_{загальн.} = C_L + C_T$) і передають оператору. Відповідні криві, що об'єднують усі точки, показані на Фіг. 4-6, що відповідають процесам P0, P1 і P2.

Для процесу P0 кінцевий вміст водню, визначений способом згідно з винаходом, становить 0,36 част./млн порівняно з 0,34 част./млн, вимірюваним експериментально наприкінці процесу відпалювання.

Для процесів P1 і P2 кінцевий вміст водню, визначений способом згідно винаходу, становить 0,09 част./млн порівняно з 0,10 част./млн, вимірюваний експериментально.

Як показано цими прикладами, спосіб згідно винаходу добре прогнозує зміну вмісту водню.

Це показує, що спосіб, згідно винаходу, може будь-якої миті точно оцінити вміст водню, щоб передати його користувачеві під час виробництва сталевих листів.

Приклад 2

Холоднокатані сталеві листи, що мають склад 0,19 % мас. C, 3,86 % мас. Mn, 1,27 % мас. Si, 0,39 % мас. Al, 0,2 % мас. Mo, 0,0235 % мас. Nb, 0,0293 % мас. Ti, решта складу представляє залізо і неминучі домішки, які утворюються в результаті плавки, і поставляється 1,2 мм завтовшки. Такі листи можуть потім піддаватися процесу відпалювання між процесами P3 і P4, як описано на Фіг. 7 і 8.

У всіх процесах листи нагрівають до температури T_H 850 °C витримують при зазначеній температурі протягом часу витримування t_H 159 с. Потім сталеві листи охолоджують від T_H до температури T 1600 °C зі швидкістю охолодження 2 °C/с перед загартуванням до температури T_Q 170 °C.

В процесі P3 сталевий лист охолоджують від T_Q до кімнатної температури (КТ).

В процесі P4 сталевий лист потім повторно нагрівають від T_Q до температури T_0 450 °C, витримують при зазначеній температурі протягом часу витримування t_0 102 с перед охолодженням до кімнатної температури.

Температури M_s сталі цього класу в кожному процесі одержують шляхом дилатометричного вимірювання. З такими параметрами процесів проведені експериментальні випробування з метою одержання експериментальних значень вмісту водню. Застосовують такі особливі умови:

Таблиця 4

Параметри процесів

Процес	Нагрівання		Перша стадія охолодження		Загартування	Перестарювання		Стадія охолодження	M_s (°C)
	T_H (°C)	t_H (с)	T_1 (°C)	Швидкість охолодження (°C/с)	T_Q (°C)	T_0 (°C)	t_0 (с)	Температура (°C)	
P3	850	159	600	2	170	-	-	КТ	330
P4	850	159	600	2	170	450	102	КТ	330

Проведені випробування з цими параметрами процесу з метою одержання експериментальних значень вмісту водню.

Таблиця 5. Експериментальний вміст водню

Експериментальне визначення вмісту водню виконують з допомогою TDA експериментів наприкінці процесу шляхом нагрівання сталевих листів зі швидкістю нагрівання 1200 °C/год.

Відповідний вміст водню представлений в таблиці 5:

Таблиця 5

Експериментальний вміст водню

Процес	Дифузійний водень (част./млн мас.)
P3	0,38
P4	0,07

- Вміст водню, визначений згідно з винаходом
- Спочатку визначають мікроструктуру сталевих листів в кожній точці (A₃, B₃, C₃, D₃, E₃, F₃, G₃; A₄, B₄, C₄, D₄, E₄, F₄, G₄, H₄) температурних кривих, як показано на Фіг. 7 і Фіг. 8.
- Фазове перетворення мікроструктури відбувається миттєво в зазначених точках.
- Визначені мікроструктури представлені в таблиці 6:

Таблиця 6

Визначені мікроструктури

		Ферит (%)	Аустеніт (%)	Мартенсит (%)
3P3	A ₃	100	-	-
	B ₃	-	100	-
	C ₃	-	100	-
	D ₃	-	100	-
	E ₃	-	0	100
	F ₃	-	0	100
	G ₃	-	0	100
PP4	A ₄	100	-	-
	B ₄	-	100	-
	C ₄	-	100	-
	D ₄	-	100	-
	E ₄	-	15	85
	F ₄	-	15	85
	G ₄	-	15	85
	H ₄	-	15	85

- 10 На стадії нагрівання до T_n ферит є основною фазою до досягнення температури AC3, де ферит перетворюється на аустеніт. На стадії витримання при T_n, починаючи відповідно до точок B₃ і B₄, мікроструктура складається на 100 % з аустеніту.

- В процесі P3 в точках C₃ і D₃ мікроструктура така сама, як і B₃. Весь аустеніт перетворюється на мартенсит при температурі Ms, яка відповідає E₃, і мікроструктура залишається незмінною до кінця процесу.

- 15 В процесі P4 в точках C₄ і D₄ мікроструктура така сама, як і B₄. Частина аустеніту перетворюється на мартенсит при температурі Ms, відповідної E₄, і мікроструктура залишається незмінною до кінця процесу.

- Половина товщини сталевих листів моделюється шляхом повторення N=120 комірок розміром 5 мкм × 5 мкм. Відсоткова частка фази таблиці 5 враховується через відсоткову частку поверхні числових комірок, як показано на Фіг. 11, яка відповідає мікроструктурі в точці E₄: 15 % поверхні комірок становлять 15 % аустеніту в сталі, 85 % поверхні комірок представляють 85 % розподіленого мартенситу.

- 20 Значення C_n потім розраховують з використанням рівнянь [1] і [2] з парціальним тиском водню p_{H2} 5066,5 Па для всіх точок, де відбувається фазове перетворення. Такі значення C_n потім використовують як значення C_L для першого ряду комірок.

- 25 N_T і коефіцієнти захоплення і виділення підібрані з використанням наступного протоколу. Сталеві листи, що мають склад згідно з прикладом 2, нагрівають при температурі 850 °C в печі, в атмосфері якої міститься 5 % H₂, решта N₂, і витримують при зазначеній температурі протягом часу витримання 260 с перед загартуванням. Експериментальний вміст водню в кожному листі потім вимірювали з допомогою TDA експериментів шляхом нагрівання сталевих листів зі швидкістю нагрівання 1200 °C/год.

Після кількох ітерацій були обрані найбільш відповідні параметри:

$$k_0=10^5 \text{с}^{-1}$$

$$\rho_0=10^2 \text{с}^{-1}$$

$$N_T \text{ у фериті} = 1024 \text{ вузлів/м}^3$$

$$N_T \text{ у бейніті} = 5 \cdot 1024 \text{ вузлів/м}^3$$

$$N_T \text{ у мартенситі} = 1025 \text{ вузлів/м}^3$$

Потім об'ємну концентрацію водню в міжвузлях кристалічної решітки C_L і об'ємну концентрацію захопленого водню C_T в сталевому листі розраховують шляхом розв'язування рівнянь [3] і [4] з урахуванням описаних вище мікроструктур: і для кожної точки, де відбувається фазове перетворення, на всьому протязі температурних кривих.

Потім у кожній із цих точок розраховують $C_{\text{загальн.}}$ ($C_{\text{загальн.}} = C_L + C_T$) і передають оператору. Відповідні криві, що включають всі точки, показані на Фіг. 9 і 10, відповідні процесам Р3 і Р4.

Як показують ці приклади, спосіб згідно винаходу добре прогнозує зміну вмісту водню.

Вміст водню, розрахований наприкінці процесу Р3 в точці G₃ (t=430 с), становить 0,37 част./млн порівняно з 0,38 част./млн, виміряним експериментально. В точці H₄ (t=590 с) процесу Р4 розрахунковий вміст водню становить 0,07 част./млн, як і вимірюваний експериментально.

Дані вмісту водню можуть бути виведені для користувача в будь-який момент процесу відпалювання, і повна крива може бути видана також наприкінці процесу відпалювання.

20 ФОРМУЛА ВІНАХОДУ

1. Спосіб визначення вмісту водню в сталевому листі, який піддається щонайменше одному процесу відпалювання відповідно до температурного режиму, причому температуру вимірюють датчиками в печі, яка має атмосферу, що містить водень, зазначений сталевий лист містить зерна, в яких атоми розташовані в кристалічній решітці, утворюючи таким чином мікроструктуру сталі, яка включає дислокації і міжвузля, при цьому зазначений спосіб включає послідовні стадії, на яких:

визначають мікроструктуру сталевих листів залежно від температурного режиму, розраховують розчинність C_H водню на поверхні сталевих листів залежно від мікроструктури, температури T і парціального тиску водню p_{H_2} , обчислюють об'ємну концентрацію C_T захопленого водню в дислокаціях і об'ємну концентрацію C_L водню в міжвузлях залежно від температури T , швидкості захоплення водню k , швидкості виділення p водню, розчинності C_H і мікроструктури, обчислюють вміст водню $C_{\text{загальн.}} = C_L + C_T$ у будь-який момент процесу відпалювання, виводять на дисплей комп'ютера для користувача вміст водню $C_{\text{загальн.}}$ в будь-який момент часу.

2. Спосіб визначення вмісту водню в сталевому листі за п. 1, за яким C_T і C_L обчислюють шляхом розв'язування щонайменше на частині товщини зазначеного сталевих листів наступних рівнянь:

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} + \frac{\partial C_T}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C_L}{\partial x^2}, [3]$$

$$\frac{\partial C_T}{\partial t} = \frac{k}{N_L} C_L (N_T - N_A \times C_T) - p C_T, [4]$$

де D_L - коефіцієнт решіткової дифузії водню в кристалічній решітці,

x - глибина всередині зазначеного сталевих листів,

N_L - об'ємна щільність міжвузлів,

N_T - об'ємна щільність дислокацій,

45 N_A - стала Авогадро.

3. Спосіб визначення вмісту водню в сталевому листі за п. 1 або 2, за яким розчинність C_H водню обчислюють за допомогою наступних рівнянь:

для температури T нижче або рівної A_{c3} :

$$\log(C_H) = 0.5 \log(p_{H_2}) - 3 - \frac{1500}{T}, [1]$$

50 для температури T вище A_{c3} :

$$\log(C_H) = 0.5 \log(p_{H_2}) - 2.9 - \frac{1490}{T}, [2]$$

де p_{H_2} - парціальний тиск водню в печі, і C_H виражається в ат. %.

4. Спосіб визначення вмісту водню в сталевому листі за будь-яким з пп. 1-3, за яким

мікроструктура сталевго листа включає щонайменше одну фазу з фериту, аустеніту, мартенситу і бейніту, і коефіцієнт дифузії решітки D_L водню обчислюють за такими рівняннями:

$$D_L = 5.12 \cdot 10^{-4} e^{\frac{4150}{RT}} \text{ - у фериті, мартенситі й бейніті,}$$

$$D_L = 5.8 \times 10^{-3} e^{\frac{53900}{RT}} \text{ - в аустеніті.}$$

5. 5. Спосіб визначення вмісту водню у сталевому листі за будь-яким з пп. 1-4, за яким швидкість захоплення k водню і швидкість виділення p водню обчислюють за допомогою наступних рівнянь:

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_T}{RT}\right),$$

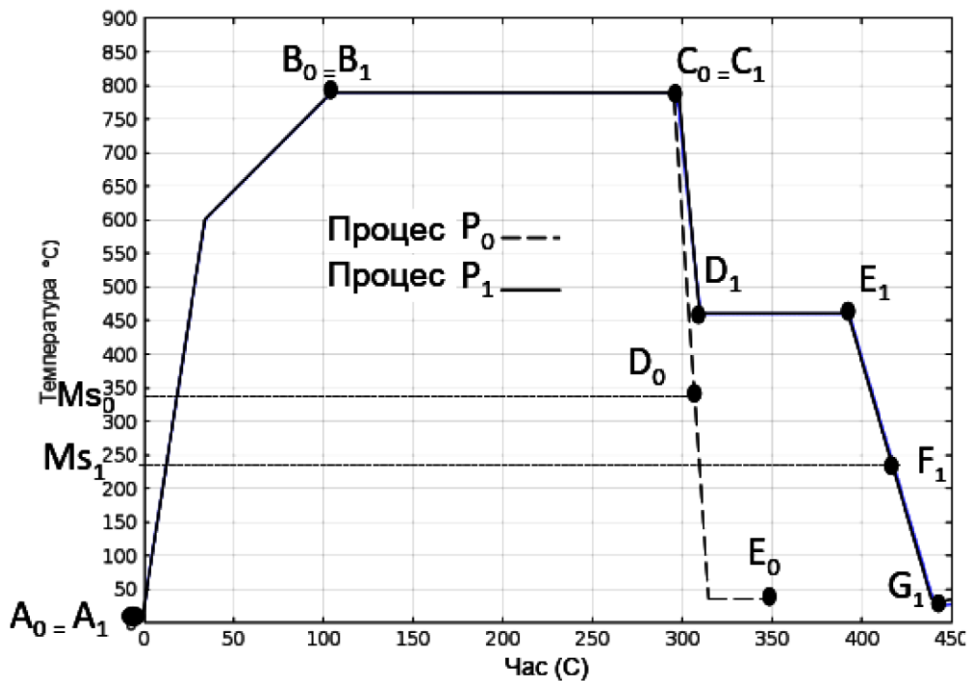
10 $p = p_0 \exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right),$

де k_0 і p_0 - коефіцієнти захоплення і виділення, E_T - енергія захоплення, E_D - енергія виділення, і R - універсальна газова стала.

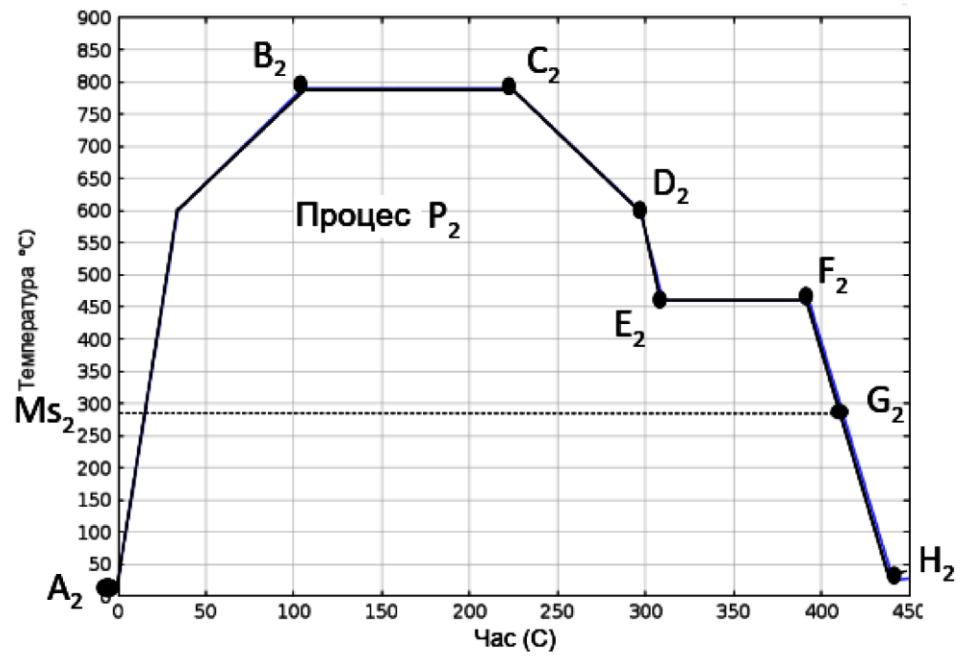
6. Спосіб визначення вмісту водню в сталевому листі за будь-яким з пп. 1-5, за яким об'ємну щільність дислокацій N_T обчислюють за наступним рівнянням:

15
$$N_T = \alpha \frac{\rho_{dis}}{a_{bcc} \frac{\sqrt{3}}{2}},$$

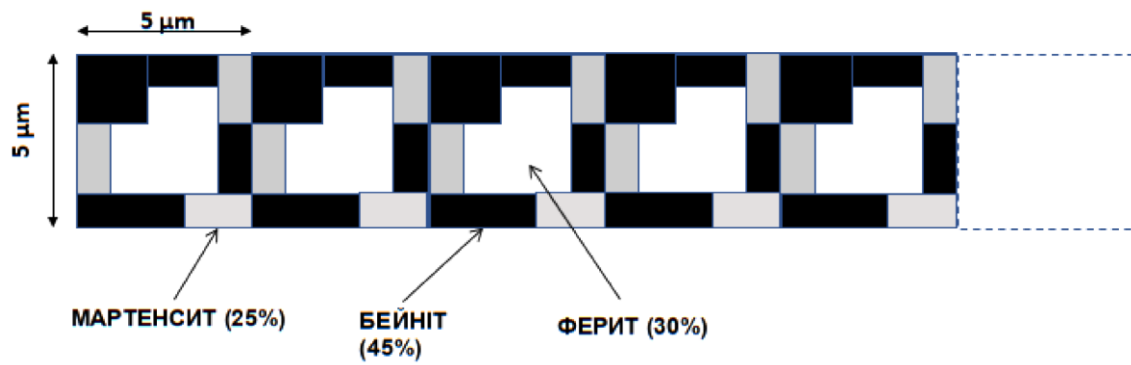
де ρ_{dis} - поверхнева щільність дислокацій, α - число дислокацій згідно з вектором Бюргерса, a_{bcc} - параметр решітки.



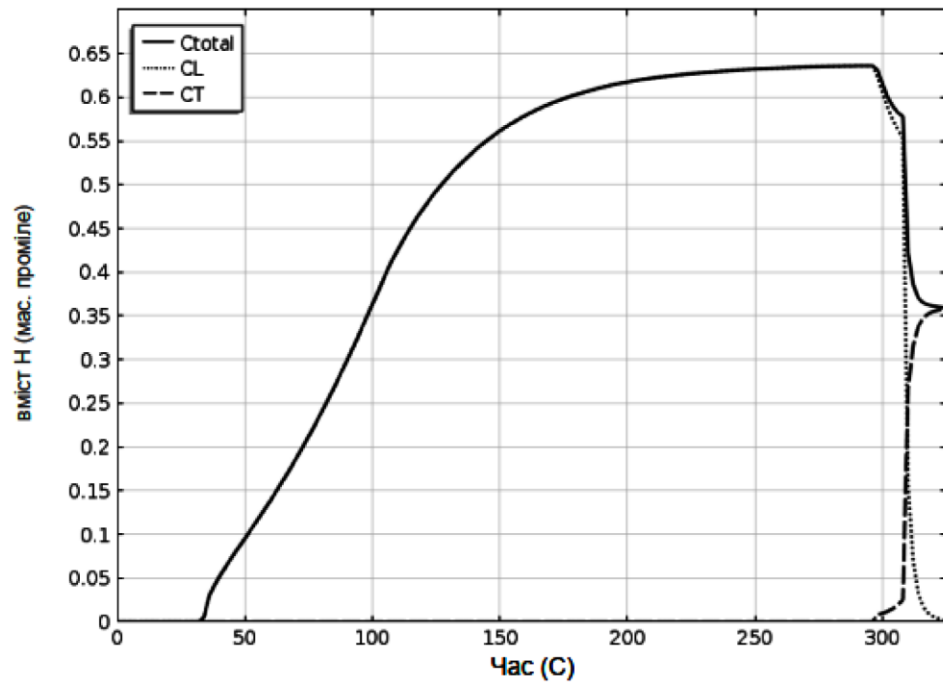
Фіг. 1



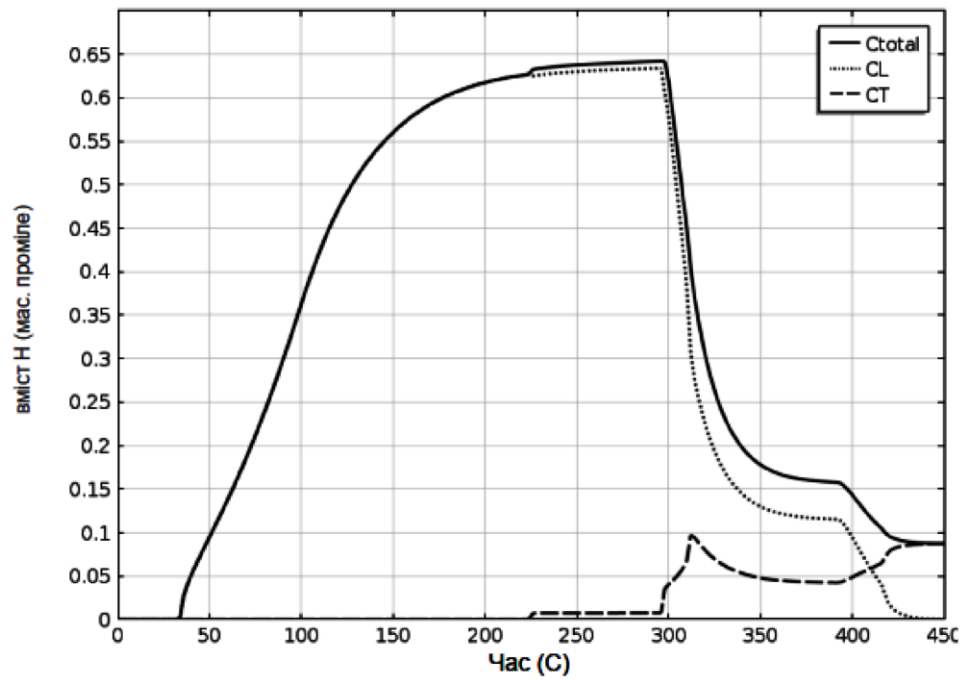
Фіг. 2



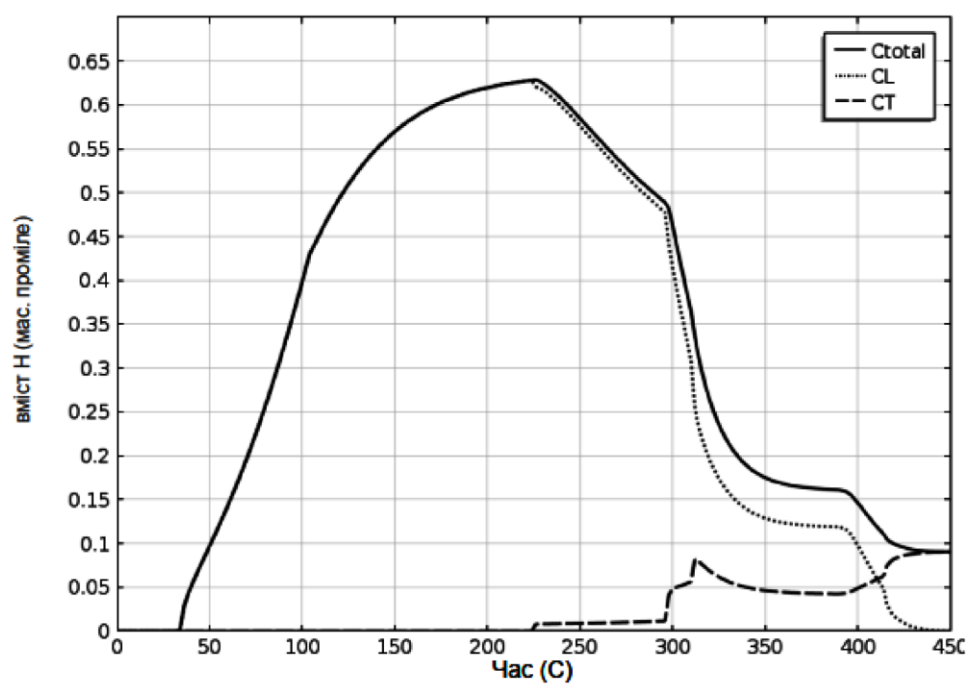
Фіг. 3



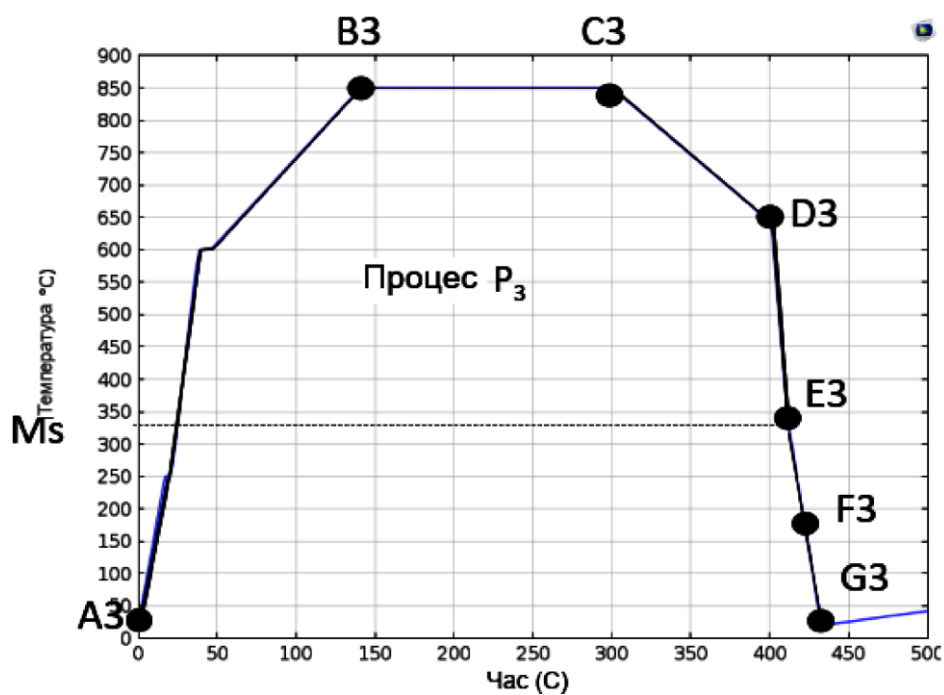
Фіг. 4



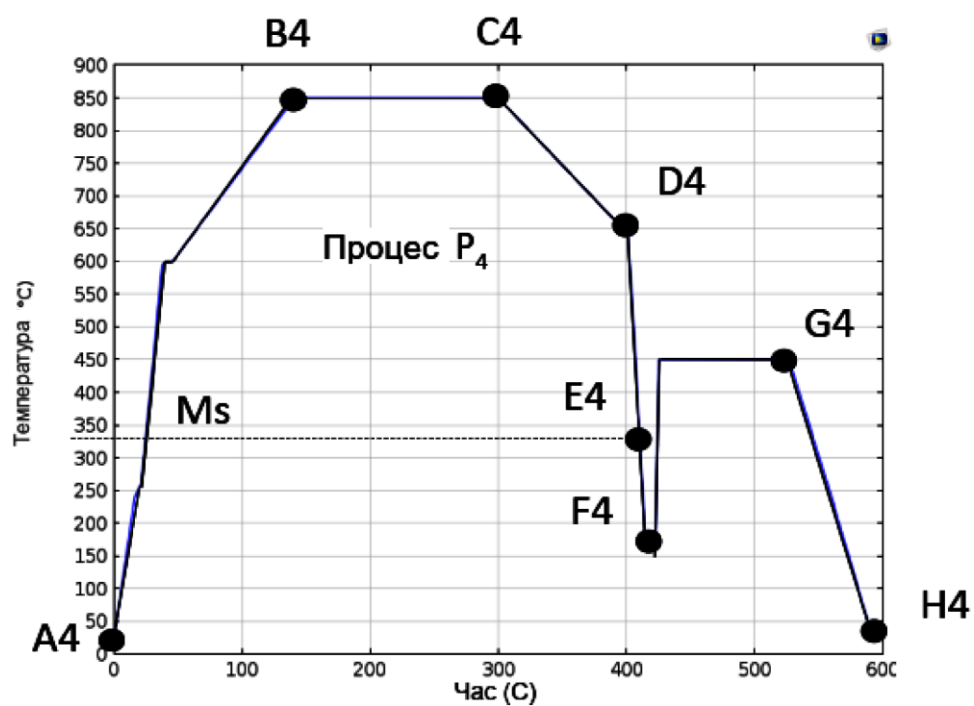
Фіг. 5



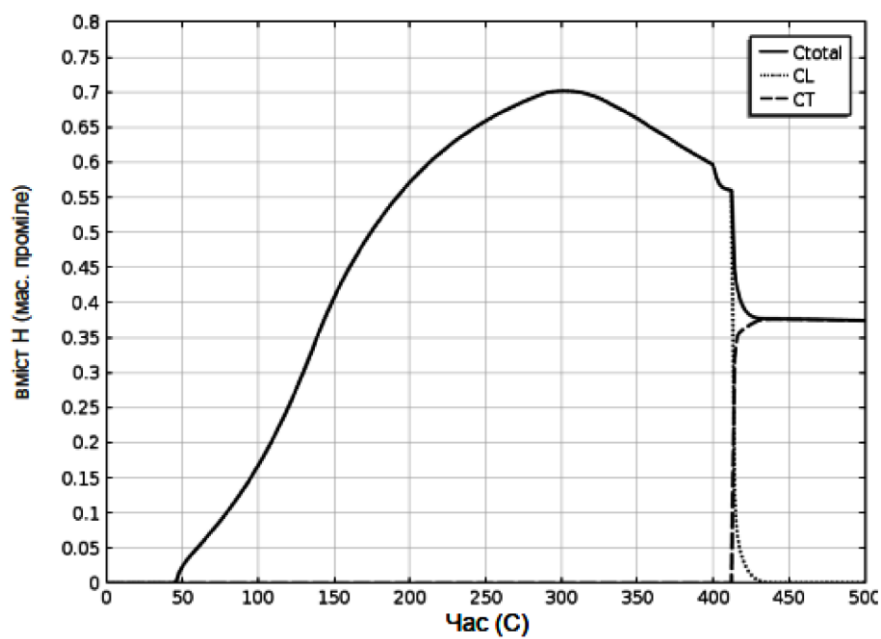
Фіг. 6



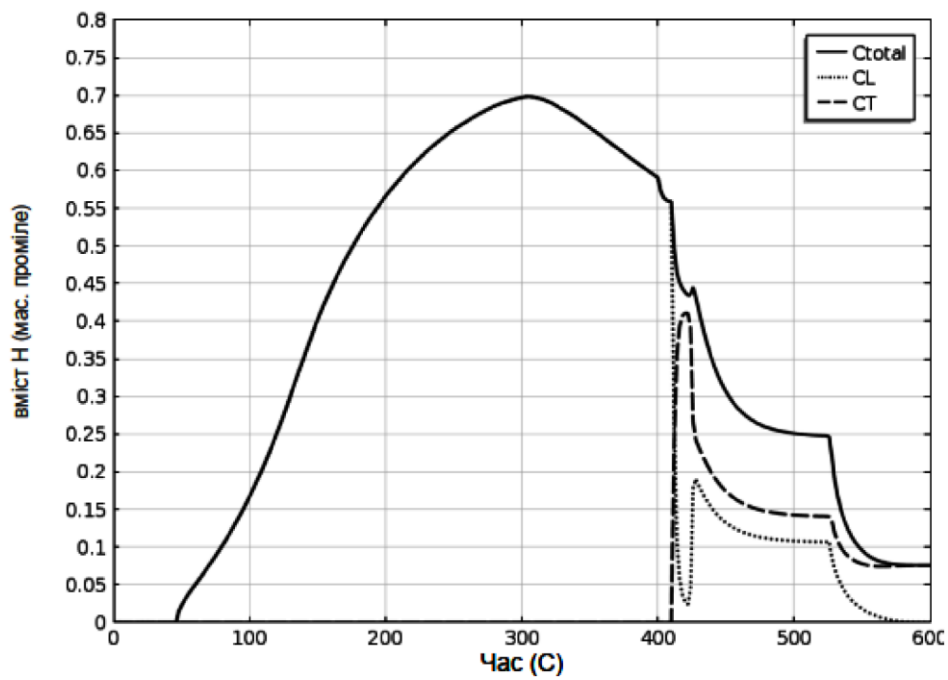
Фіг. 7



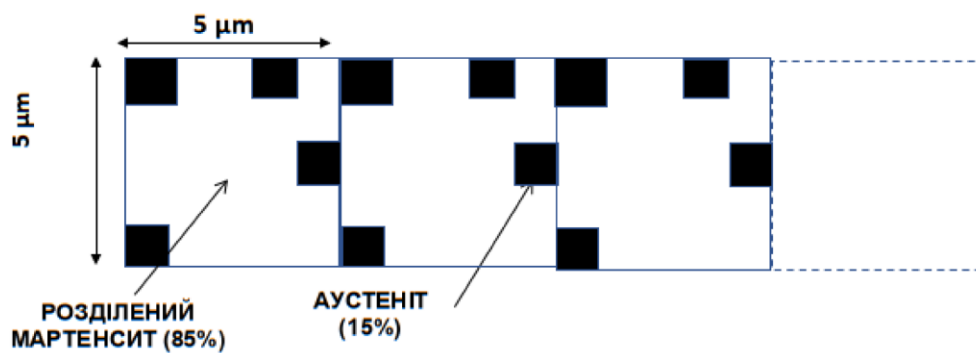
Фіг. 8



Фіг. 9



Фиг. 10



Фиг. 11