

A kis karbontartalmú, alumíniummal csillapított, ötvözetlen acéllemezek szövetszerkezetének hatása a lemezek hidrogénátbocsátó képességére

Fábián Enikő Réka

Ph.D. hallgató

Bay Zoltán Anyagtudományi és Technológiai Intézet, Fémtani és Szimulációs Osztály

Témavezető: Dr. Dévényi László

egyetemi docens, a műszaki tudomány kandidátusa, Ph.D.

Budapest Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Anyagtudomány és Technológia Tanszék

Bevezetés

A napjainkban a zománcozott acéllemezeket széles körben alkalmazzák. A zománcbevonat igen jó melegvíz- és vegyszerálló, tapadása, kopásállósága, esztétikai tulajdonságai jók, karbantartási költségei alacsonyak.

Az ma már közzismert, hogy a zománcozott lemezek pikkelyesedését a lemez –zománc határ felületen megjelenő és rekombinálódott hidrogén váltja ki. A zománcozott lemezek pikkelyesedését az acéllemezek hidrogénátbocsátó képessége határozza meg. Az acél hidrogénátbocsátó képessége a hidrogénnek az acélban való oldhatóságától és diffúziós tényezőjétől függ. Az acélok hidrogénátbocsátó képességének mértékét (a T_H értéket) a zománcozható acéllemezek pikkelyesedési hajlamának minősítésére széles körben alkalmazzák. Az MSZ EN 10209 szerint a pikkelyállóság érdekében



1. ábra Pikkelyes zománc lemez.

illetve

$$T_H = \frac{t_0}{d^2} \geq 6,7$$

$$T_H = \frac{15t_0}{d^2} \geq 100 ;$$

ahol:

t_0 - a hidrogén áthatolási ideje a lemezen [perc]

d - a lemez vastagsága [mm].

A hidrogén fémekben és ötvözetekben tipikusan atomosan, intersticiósan oldódik, és intersticiális mechanizmussal diffundál. A hidrogénatomok a vas ideális rácsában az oktaédes és tetraédes helyeken helyezkedhetnek el, reális szerkezetekben viszont úgynevezett csapda helyekhez is kötődnek. Ilyen csapdák a vakanciák, diszlokációk, szemcse- és fázishatárok, a mikroüregek stb. A csapdák számával a hidrogén oldhatósága és a diffúziója módosul. A hidrogén vasban való oldódását a különböző ötvöző elemek különböző módon befolyásolják. Míg például a C, Si, B, Al csökkenti az oldott hidrogén mennyiségét a vasolvadékban a Nb, Cr, Mn, Ni növeli azt. Nagy hidrogén koncentrációknál, különösen alacsonyabb hőmérsékleteken, az előbbieken említett intersticiális mechanizmust zavarják a különböző csapdamechanizmusok. E csapdák a hidrogént több-kevesebb ideig megkötik. A csapdák kölcsönhatási energiái a hidrogénnel nagyobbak, mint az intersticiális helyeké. Ezek a növekvő kölcsönhatási energiák sorrendjében: intersticiális helyek (<0,1 eV), szemcsehatárok a vasban ($\approx 0,3$ eV), fázishatárok, határfelületek ($\approx 0,3$ -0,55 eV).

Vannak olyan csapdahelyek, amelyeknek adott technológiai művelet során alig változnak (pl. ilyenek az oldott atomok jelentette csapdahelyek, vagy pl. lágyítás során a nemfémes zárványok és az alapanyag közötti határfelület), míg mások mennyisége erőteljesen megváltozhat (pl. szemcsehatárok vagy a kiválások).

A csapdák természetük szerint lehetnek reverzibilisek és irreverzibilisek. Például a diszlokációk telíthetőek és reverzibilisek hidrogénre nézve, míg a mikroüregek, mikro-repedések nem telíthető reverzibilis csapdák

Kísérleti anyagok.

Egy tekercs melegen hengerelt ötvöztelen szerkezeti acélminőséget és három tekercs, különböző vastagságú, hidegen hengerelt, kis karbontartalmú, ötvöztelen, alumíniummal csillapított, hagyományos zománcozásra alkalmas finomlemez szövetszerkezetét és hidrogénátbocsátó képességét vizsgáltuk a tekercsek különböző részein dresszírozott illetve dresszírozatlan állapotban. A tekercsek alapanyagát a DUNAFERR Rt. Acélművében LD konverterben állították elő, majd függőleges elhelyezkedésű folyamatos acélöntőműben brammákká öntötték. A vizsgált acéltekercsek vegyi összetétele az 1. táblázatban látható:

Minőség	Azonosító jel	Kémiai összetétel [%]								
		C	Mn	Si	S	P	Cu	Cr	Ni	Al
S235JRG2	J	0,065	0,379	0,01	0,009	0,008	0,03	0,036	0,027	0,048
DC01 EK	A	0,043	0,217	0,007	0,009	0,011	0,02	0,037	0,024	0,031
DC01 EK	B	0,037	0,201	0,009	0,0011	0,012	0,02	0,045	0,033	0,039
DC04 EK	C	0,037	0,172	0,0010	0,0011	0,010	0,02	0,033	0,029	0,047

1. táblázat. A vizsgált acélok vegyi összetétele

A Dunaferr Rt. meleghengerművében univerzális előnyújtóból, coil-boxból, revétlenítőből, 6 állványos készsorból, hűtőszakaszból és csévéző berendezésből álló rendszerben a folyamatosan öntött brammából melegen hengerelt tekercseket állítottak elő. Az S235JRG2 minőségű anyagot a DWA DUNAFERR-Voest Alpine Hideghengermű Kft.-ben (a továbbiakban: DWA) pácolták, dresszírozták, és a végterméket kikészítették. A hagyományos zománcozásra alkalmas finomlemezeket a DWA-ban pácolták, hidegen hengerelték, gáztüzelésű harangkemencében lágyították, majd dresszírozták. A vizsgált tekercsek műszaki adatai a 2. táblázatban láthatóak.

Azonosító jel	Késztermék minősége	Csévézési hőmérséklet [°C]	Meleg- tekercs méret [mm]	Hideg- tekercs méret [mm]	Lágyítás		Dresszírozási fogyás [%]
					Hőmérséklet [°C]	Hőntartási idő [h]	
J	S235JRG2	690	2,2x 1100	-	-	-	0,15-0,47
A	DC01EK	738	3,00x 1035	0,70x 1000	670	16	0,8-1,0
B	DC01EK	746	3,20x 1325	0,80x 1300	670	16	0,65
C	DC04EK	740	3,50x 1055	1,0x521	670	16	0,4-0,6

2. táblázat A vizsgált kis karbontartalmú, alumíniummal csillapított, ötvöztelen, zománcozható acéllemezek műszaki adatai

A vizsgálatok céljából, a DWA-ban, 2,2 m hosszúságú lemezeket vágta ki a tekercsek elejéből (minták jele: E), közepéből (a minták jele: K) és végéből (a minták jele: V) úgy a tekercsek dresszírozás előtti állapotában (minták jele melegen hengerelt állapotban: M, lágyított állapotban: L), mint dresszírozás után (minták jele: D). A tekercsek közepén 5-5 m hosszúságban a dresszírozási folyamatot megszakították a tekercsek közepének lágyított állapotban történő vizsgálata céljából.

Azok a minták, amelyeken a lemezek szövetszerkezetét és hidrogénátbocsátó képességét akartuk vizsgálni a lemezek középső, keresztirányú lemezcsikjából kerültek kimunkálásra. A a

keresztcsíkok széléről származó mintákat Sz-el, a keresztcsíkok közepéről származó mintákat K-val jelöljük.

Kísérleti technika:

A hidrogén áthatolási idejét a Bay Zoltán Anyagtudományi és Technológiai Intézetben kifejlesztett DIPERMET –H hidrogén áthatolási időt mérőberendezéssel mértük.

A vizsgálati minták szemcseméretét Leica MEF 4 típusú fénymikroszkóp segítségével, az MSZ 2657: 1985 szabvány szerint határoztuk meg.

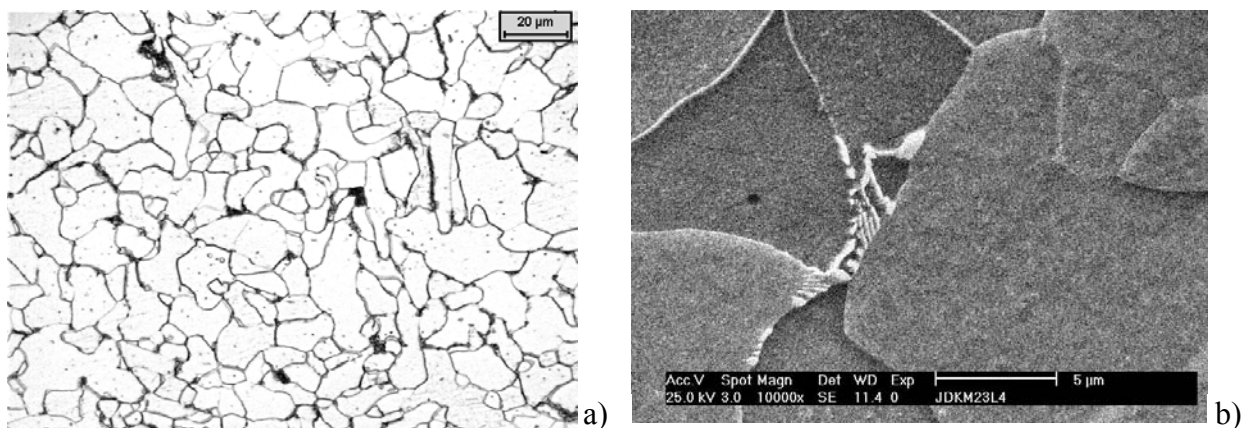
A pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatokat Philips XL30 típusú berendezéssel (SEM) vizsgáltuk a Budapest Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Anyagtudomány és Technológia tanszékén

A karbidok meghatározása a Dunafer Rt. Innovációs Menedzsmentnél a minták Klemm'I féle marószeres maratása után, képelemző módszerrel történt.

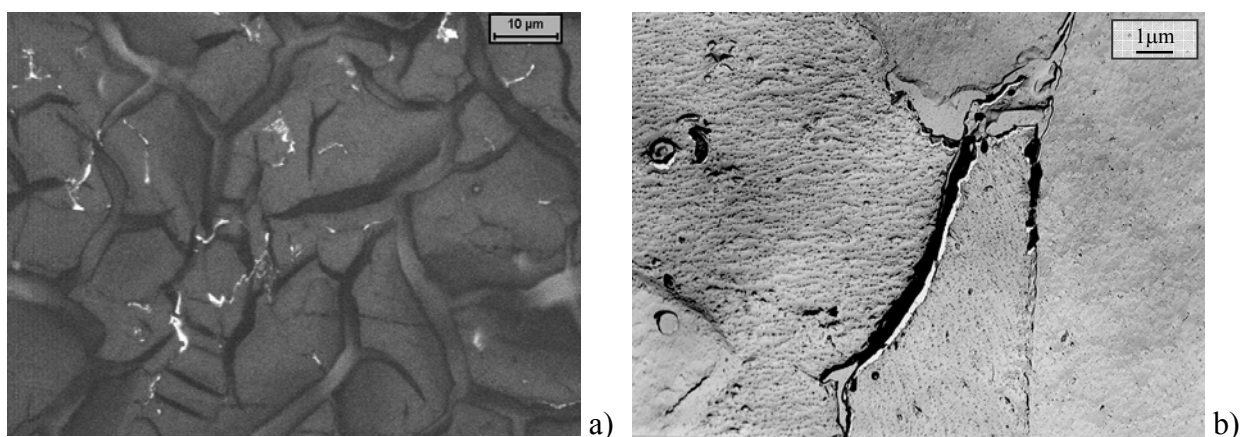
A diszlokáció sűrűséget JEOL 200 A típusú transzmissziós elektronmikroszkóppal (TEM) vizsgáltuk.

Vizsgálati eredmények

Az S235JRG2 minőségű lemez szövetszerkezetét jellemzően ferrit, perlit (1-3 %), nemfémes zárványok és kevés kisméretű cementit alkotta (2. ábra- 3. ábra).



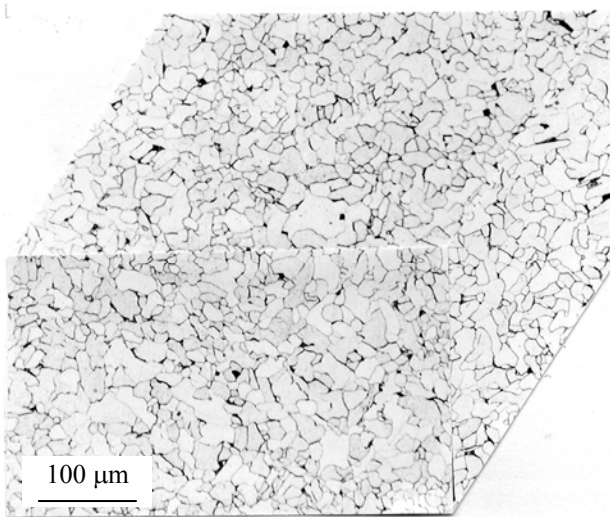
2. ábra Az S235JRG2 minőségű acéllemez jellemző szövetszerkezete (marószerszer: nitál 3%)
a) fénymikroszkópos felvétel b) SEM felvétel



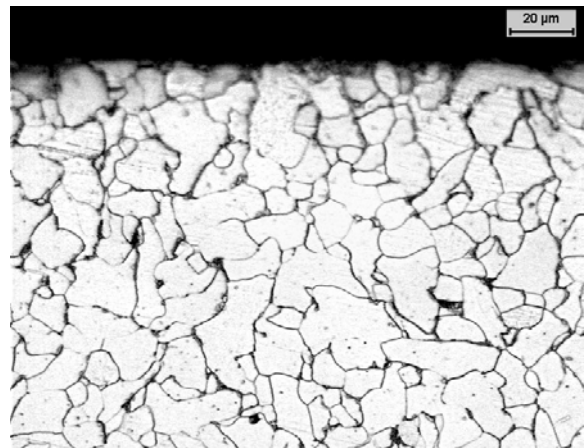
3. ábra Karbidok az S235JRG2 minőségű acéllemezben
a) fénymikroszkópos felvétel (marószerszer: Klemm'I) b) C-lenyomat (TEM felvétel)

A zárványok mennyisége a csapdahelyek szempontjából nem volt számottevő. Az MSZ 2668-86 szerint 0 illetve 1-es fokozatszámmal jellemezhető oxidok, szulfidok, szilikátok esetenként komplex zárványok jellemezték a szövetszerkezetet. A karbidok mérete $0,6 \mu\text{m}^2$ -nél minden esetben kisebb volt.

A ferrit szemcsékre nyújtottság nem jellemző (4. ábra). A tekercs szövetszerkezete jellemzően homogén (szemcsedurvulást sem a lemez felületének közelében, sem a tekercs hossza mentén nem tapasztaltunk) (5. ábra).

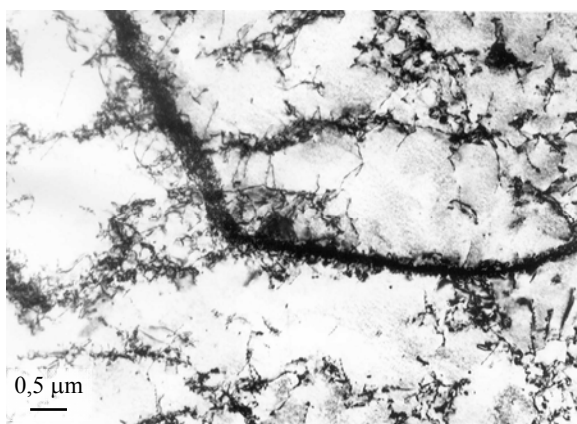


4. ábra Térhatású fénymikroszkópos felvétel-kombináció (marószerszám 3%-os nital)

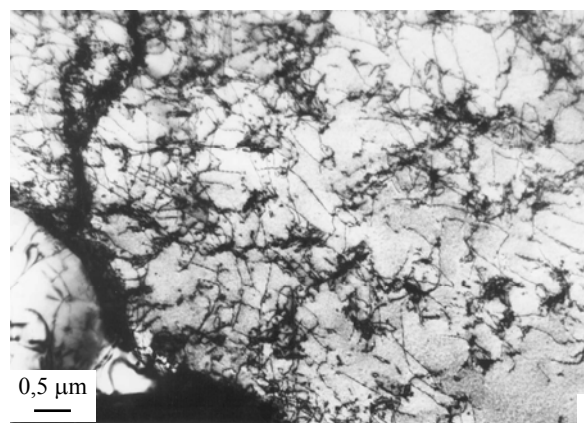


5. ábra Jellemző szövetszerkezet a felület közelében

A dresszírozott és a dresszírozatlan minták közt különbség csak a diszlokáció sűrűségben mutatkozott. A melegen hengerelt állapotú lemezben a diszlokációk rövidek, rendszertelenül összesűrűsödve apró cellás szerkezetet rajzolnak ki. A diszlokációsűrűség 6 felvétel alapján: $15,3 \times 10^8 / \text{m}^2$. A dresszírozott állapotú lemezben a diszlokációk hosszabbak, egyenletesebben oszlanak el a szemcsében. Csekély irányítottság és kisebb mértékű cellásodás is megfigyelhető. A diszlokációsűrűség 8 felvétel alapján: $31,5 \times 10^8 / \text{m}^2$.



a)



b)

6. ábra Vékonyfóliás TEM felvételek S235JRG2 minőségű acéllemezeiről
a) dresszírozás előtt b) dresszírozás után

A tekercs hidrogénátbocsátó képességét 40x70 mm-es mintákon mértük. A hidrogénátbocsátási idő mérőszámai nagyon kis értékeket adtak a tekercs hossza és szélessége mentén. A T_H értékek nem mutattak jelentős eltérést a dresszírozott és a dresszírozatlan állapotú lemezek esetén sem. (3. táblázat).

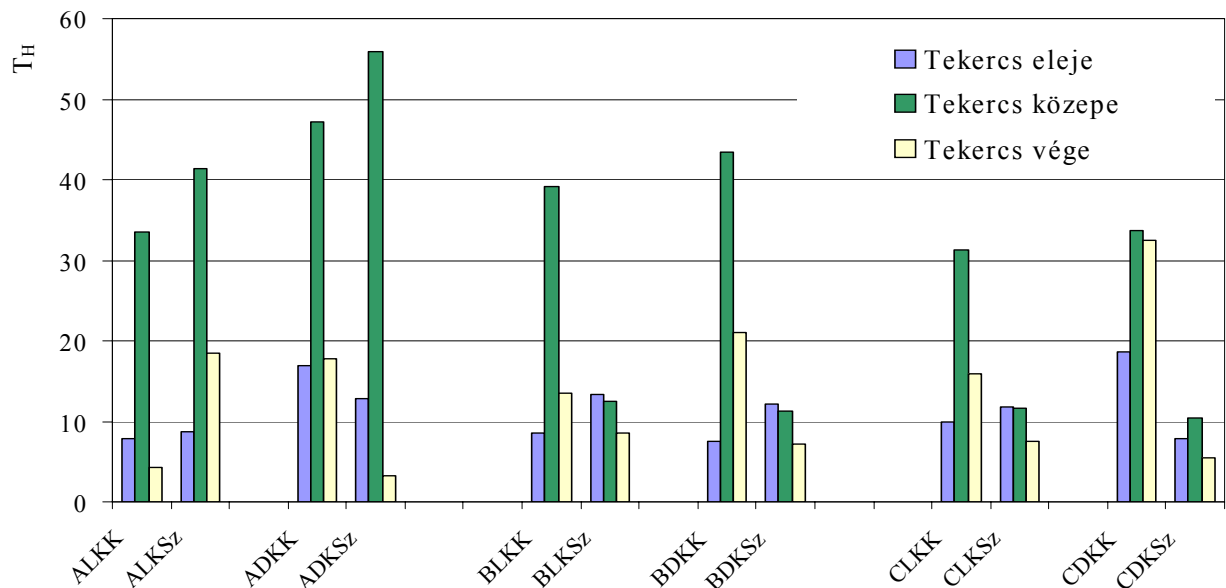
Mintavétel helye		Lemez közepe		Lemez széle	
		Minta jele	T_H	Minta jele	T_H
Tekercs eleje	Dresszírozás előtt	JMEK	0,55	JMESz	0,5
Tekercs közepe		JMKK	0,5	JMKSz	0,7
Tekercs vége		JMVK	0,55	JMVSz	0,5
Tekercs eleje	Dresszírozás után	JDEK	0,55	JDESz	0,6
Tekercs közepe		JDKK	0,6	JDKSz	0,6
Tekercs vége		JDVK	0,6	JDVSz	0,5

3. táblázat Az S235JRG2 minőségű acéltokercs hidrogénáthatolási idejének a mérőszámai a tokercs különböző pontjain

Az irodalmi adatok azt mutatták, hogy a ferrites és az eutektoidos acélok esetén a hidegalakítás mértéke jelentősen befolyásolja a hidrogén permeációját [1].

Ismert, hogy a követelményeknek megfelelő T_H értékű hidegen hengerelt lemezt úgy tudunk előállítani, ha az alapanyagul szolgáló melegen hengerelt szalag szövetszerkezetet ferrit és masszív karbid szövetelemek alkotják. Ezt az állapotot úgy érhetjük el, hogy a csévézési hőmérsékletet nem sokkal az A_1 hőmérséklet felettire, vagyis 730-760°C közötti hőmérsékletre választjuk. [2]

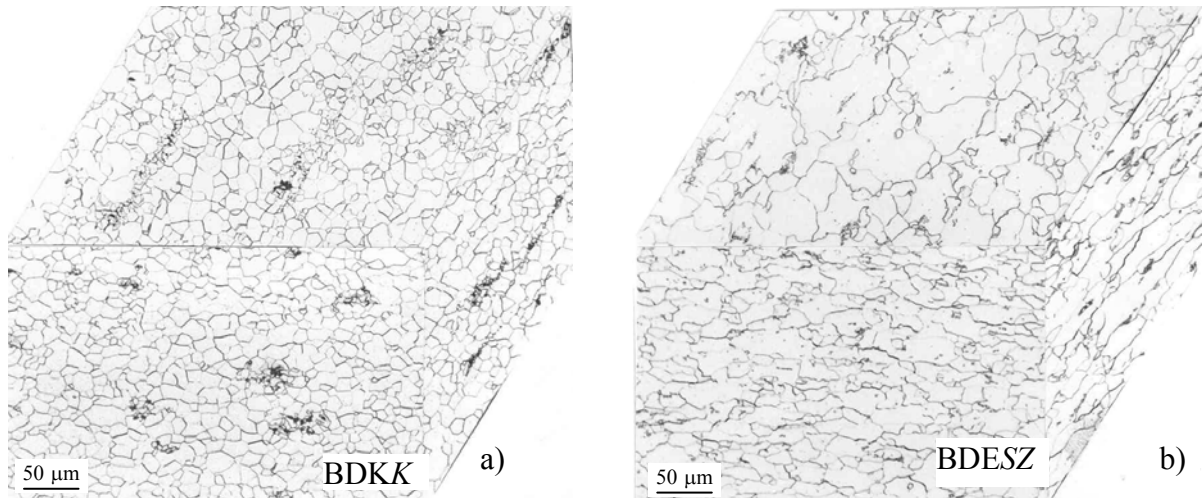
Vizsgálva a nagy hőmérsékleten csévélt, hidegen hengerelt és lágyított, illetve lágyított és dresszírozott DC01EK illetve DC04EK minőségű finomlemezeket, azt tapasztaltuk, hogy a hidrogénáthatolási idő mérőszámai mindhárom esetben a tokercs különböző pontjain nagy eltérést mutatnak (7. ábra).



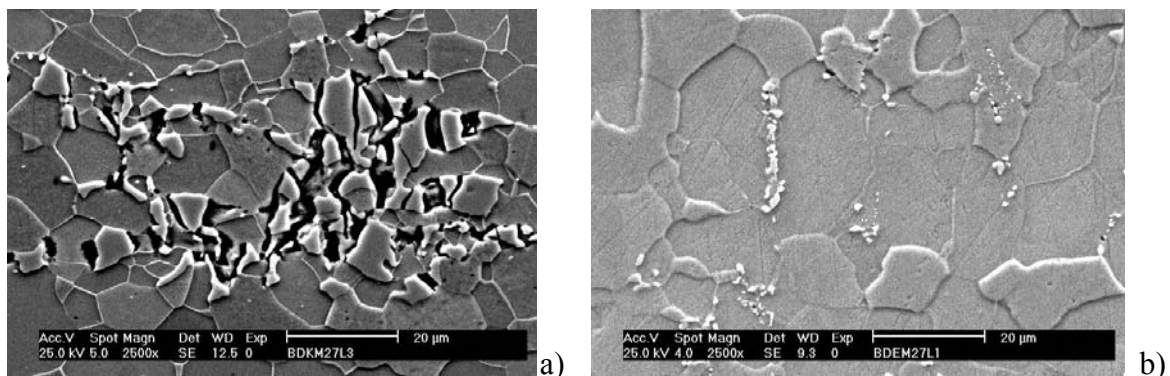
7. ábra A három hidegenhengerelt acéltokercs hidrogénáthatolási idejének a mérőszámai a tokercs különböző pontjain

Mindhárom lemezvastagság esetén a lemezek szövetszerkezetét jellemzően ferrit, masszív karbidok, mikroüregek és nemfémes zárványok jellemezték a tokercsek egész területén. A minták szövetszerkezetében jelentős inhomogenitást tapasztaltunk a tokercs hossza, illetve szélessége mentén úgy a ferritszemcsék méretének tekintetében, mint a karbidok méretében illetve eloszlásában (8. ábra).

A tekercsek közepén, a lemezszélesség közepén, ahol a T_H értékek jellemzően nagyok voltak, a szövetszerkezetet egyenlőtengelyű, kis méretű (az MSZ 2657-1985 szerint átlagosan $244 \mu\text{m}^2$ -es) ferrit szemcsék valamint masszív-, töredezett karbidcsoportok alkotják. Ezeken a helyeken a szomszédos karbidok között mikroüreget láthatunk (8. ábra, a) felvétel; 9. ábra, a) felvétel).

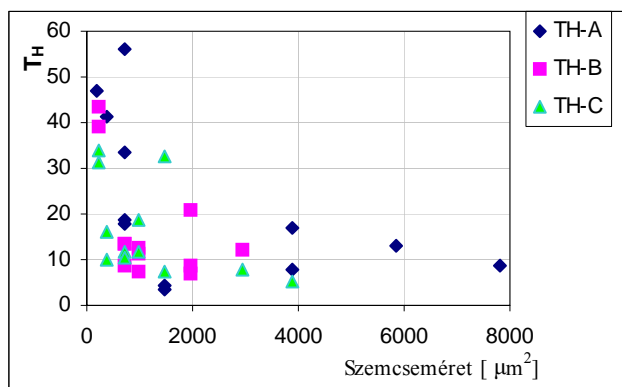


8. ábra Térhatású fénymikroszkópos fénykép kombinációk a 0,8mm vastagságú tekercs különböző pontjain, dresszírozott állapotban (maratás 3%-os nitállal)
a) tekercs közepe, lemez közepe $T_H=43,5$ b) tekercs eleje, lemez széle $T_H= 12,1$



9. ábra Karbidok és mikroüregek a ferrites szövetben
SEM felvételek a 8. ábrán látható, a felülettel párhuzamosan készített, csiszolatokról
a) BDKK ielű minta b) BDEK ielű minta

Ahol a karbidok aprók, gömbölyűek-, a ferrit szemcsék nagyok voltak és a szövetben kevés mikroüreget találtunk ott a T_H érték alacsony volt.

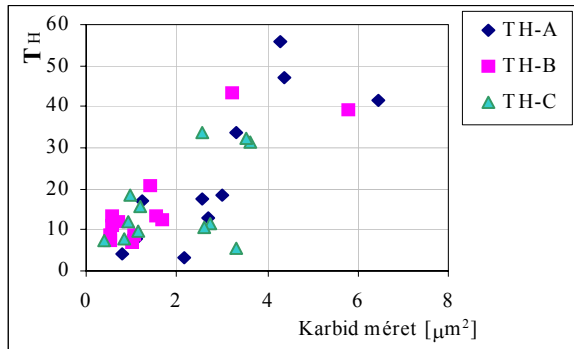


10. ábra A szemcseméret hatása a T_H értékre

Vizsgálva a szemcseméret hatását a T_H értékre nem tudtunk egyértelmű összefüggést megállapítani a hidrogénáthatolási idő mértéke és a ferrit szemcsék mérete között (10. ábra). Több esetben is előfordult, hogy a ferrit szemcsék mérete szempontjából hasonló szövetszerkezetű mintáknál jelentős eltérés adódott a hidrogénáthatolási idő mértékében, illetve hasonló T_H értékeket mértünk jelentős szemcseméretbeni eltérés esetén. A vizsgálatok alapján megállapítottuk, hogy ahol az acéllemez minták T_H értékei a legnagyobbak voltak, a

szövetszerkezet jellemzően finom szemcsézetű volt, de bennük minden esetben nagyobb méretű karbidokat, és köztük mikroüregeket láttunk. A 4000 -8000 μm^2 -es szemcseméretű minták T_H értéke nem volt nagy; ám e minták szövetszerkezetében nem találtunk nagy méretű, szögletes karbidokat, mikroüregeket [3].

A karbidok vizsgálata alapján megállapítható, hogy van korreláció karbidok mérete és a hidegen hengerelt, kis karbontartalmú, ötvözetlen, alumíniummal csillapított lemezek hidrogénáteresztőképessége között (11. ábra). Az átlagosan 4 μm^2 -nél nagyobb méretű karbidokhoz jellemzően nagy T_H érték társul, az átlagosan 1 μm^2 alatti karbidokhoz, még ha nagyszámban vannak is jelen, alapvetően kis T_H tartozik [3].

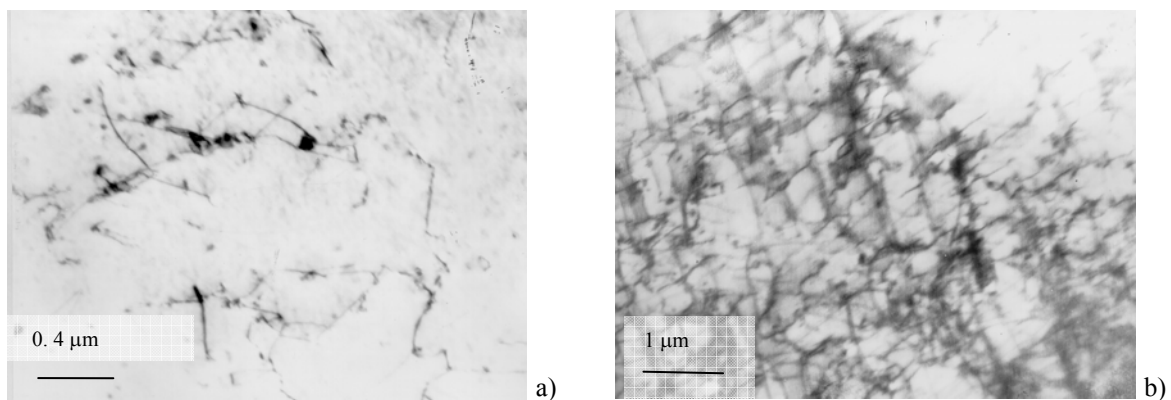


11. ábra A karbidméret hatása a T_H értékre

Az átlag 3 μm^2 -es karbidok esetében a T_H érték attól függően változott, hogy milyen mennyiségben fordultak elő a karbidok, illetve, hogy milyen a karbidok morfológiája, van-e előttük mögöttük mikroüreg és a ferrit szemcsék kicsik vagy nagy méretűek. A fénymikroszkópos vizsgálatok tanúsága szerint, ahol a karbidok mérete átlagosan 3 μm^2 és a T_H érték nagyobb értéket mutat, a karbidok között mikroüregek vannak és a szemcseméret is kisebb. A tekercsek szélén, elején, végén jellemzően a mikroüregek megszűntek.

A hidegen hengerelt szalagot szoros tekercsben, védőgáz atmoszférájú harangkemencében lágyítják. A vizsgált acéltekercsek lágyításakor 8 órás felfűtési időt, 16 órás 670°C-os hőntartást és megközelítőleg 48 órás hűtést alkalmaztak. A tekercseket 80°C-on vették ki a harangkemencéből. A hőmérsékletet a védőbúrán belül, annak alsó részén mérik. A hőkezelés végére a tekercs minden pontja eléri ezt a hőmérsékletet. Ebből a technológiából adódik, hogy a tekercs eleje és vége hamarabb éri el ezt a hőfokot, tehát tovább lesz hőntartva ezen a hőmérsékleten, mint a tekercs közepe [4.]. A lágyítás célja a hidegalakítás következményeinek a megszüntetése. A lágyítás során lejátszódó folyamatok közül meghatározó jelentőségű az újrakristályosodás, emellett azonban nagy a jelentősége az egyes karbidrészekké alakjának a legkisebb felületi energiájú állapotba való módosulásának, vagyis gömbösödésének, valamint a kisebb méretű karbidok oldódásával és ezek anyagának a nagyobb karbidokra való ránövésével kapcsolatos változásoknak.

Ismert, hogy a diszlokációk hidrogén csapdaként működnek. Ezért joggal várnánk, hogy az alakítás és ennek megfelelően a diszlokációsűrűség növekedésével a T_H érték egyenesen nő. Transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatok során láthattuk, hogy az elvárásnak megfelelően dresszírozás hatására a lemezek diszlokációsűrűsége nőtt.

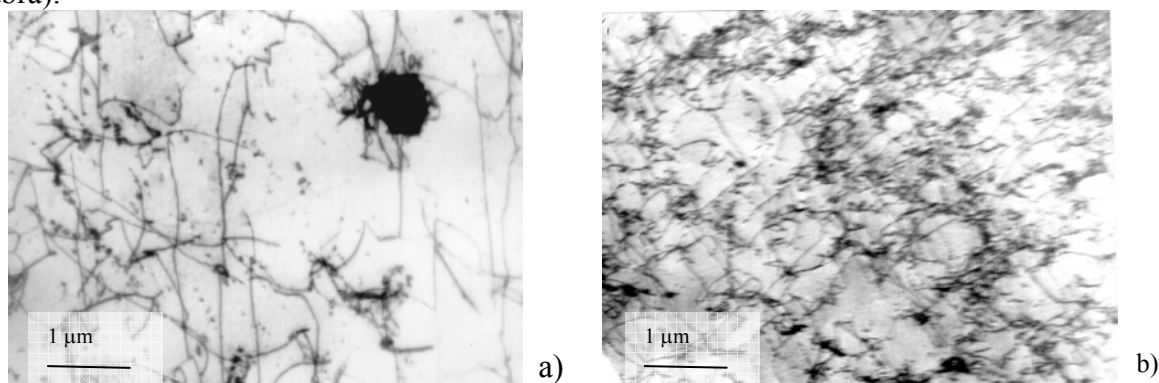


12. ábra Transzmissziós electronmikroszkópos felvételek

a) tekercs közepe, lemez közepe lágyítás után -CLKK jelű minta ($T_H=31,3$)

b) tekercs közepe, lemez közepe dresszírozás után -CDKK jelű minta ($T_H=33,7$)

Párhuzamot vonva a mintadarabok T_H értéke és diszlokációsűrűsége között talákoztunk olyan esettel, amikor a nagyobb diszlokációsűrűséghez nagyobb T_H érték tartozott (pl. 12. ábra), ám előfordultak olyan esetek is, amikor a nagyobb diszlokációsűrűséghez kisebb T_H érték tartozott (13. ábra).



13. ábra Transzmissziós electronmikroszkópos felvételek

- a) tekerics közepe, lemez széle lágyítás után -CLK.Sz jelű minta ($T_H=11.7$)
 b) tekerics közepe, lemez széle dresszírozás után -CDK.Sz jelű minta ($T_H=10.5$)

K. Kiuchi, és R. B. Mc Lellan [5] 1990-ben bemutatták, hogy 10^{12} m^{-2} diszlokációsűrűségig ennek a mérőszámnak nincs hatása a T_H értékre. Az átlagosan 60-80%-os hidegalakítás hatására a kezdeti $10^{10}/\text{m}^2$ diszlokáció sűrűség 10^{14} - $10^{15}/\text{m}^2$ -re nő. Dresszírozás során a lágyított állapotú szalagot 2 %-os fogyásnál kisebb mértékben hengerlik. A dresszírozás célja annak megakadályozása, hogy a lemez későbbi, hidegalakítással történő feldolgozása során az ún. folyási vonalak kialakuljanak. Lágyított állapotban ugyanis a lágyacél lemezeknek kifejezett alsó és felső folyáshatárak, illetve folyási nyúlásuk van, míg a dresszírozott állapotú lemezek rugalmas alakváltozása folytonosan megy át a maradó alakváltozás szakaszába. Ebből következik, hogy a lágyított, illetve dresszírozott szalag diszlokáció sűrűségének átlagosan egy nagyságrendnyi változása nem befolyásolhatja a T_H értéket.

Ez a magyarázata annak, hogy vizsgálataink esetén előfordult olyan eset is, hogy bár láthatóan nőtt a diszlokáció sűrűség, ez nem volt meghatározó hatással a hidrogénátbocsátási idő mérőszámára

Következtetések

A hidegenhengerelt és harangkemencében lágyított (dresszírozatlan illetve dresszírozott állapotú) kis karbontartalmú, alumíniummal csillapított ötvöztelen acéllemezek szövetszerkezetében tapasztalt különbségek,- mint például a töredezett karbidok mérete, mennyisége, mikroüregek jelenléte - az acél hidrogénátbocsátó képességét jelentősen befolyásolják. Ezen acél típusoknál a polírozott csiszolaton átlagosan $4 \mu\text{m}^2$ -nél nagyobb méretű töredezett karbidok meghatározó jelentőségűek a hidrogénátbocsátó képességre. Az $1 \mu\text{m}^2$ -nél kisebb karbidok alapvetően nem befolyásolják a T_H értéket.

A hidrogén át bocsátó képességre a ferrit szemcsék méretének jellemző hatása nincsen.

- A vizsgálatok alapján megállapítottuk, hogy a kis karbontartalmú, alumíniummal csillapított ötvöztelen acéllemezek esetén nagyméretű ferrit szemcsékhez nem tartoztak kiemelkedően nagy T_H értékek, ám a legkisebb T_H értékek nem a legkisebb ferritszemcsékhez tartoztak. Ahol a hidrogén áthatolási idő mérőszámok a legnagyobbak voltak, a szövetszerkezet jellemzően finom szemcsézetű volt, de bennük minden esetben nagyobb méretű karbidokat, és köztük mikroüregeket láttunk.

- Az S235JRG2 minőségű tekercs szövetszerkezetét finom ferritszemcsék, kevés perlit és nemfémes zárványok alkották. A mért hidrogénáthatolási idő mindenütt rövid volt.

A dresszírozás hatására létrejövő diszlokációsűrűség változás nem befolyásolja jelentősen a hidrogén diffúziós tényezőjét, és így a T_H értéket sem.

Megjegyzés

A kísérleteket OM támogatással készülő: ALK 0038/2001 hivatkozási számú „Zománcozható acéllemezek, technológiák és vizsgálati módszerek” című K+F munka keretében végeztük a Dunaferr Innovációs Menedzsment koordinációjával.

Irodalom jegyzék

1. M. Nagumo - K. Takai - N. Okuda: "Nature of Hydrogen Trapping Sites in Steels Induced by plastic Deformation" - Journal of Alloys and Compounds 293-295 (1999) 310-316
2. Verő Balázs: A pikkelyesedésre nem hajlamos acéllemezek gyártástechnológiájának fémtani háttere – Doktori értekezés, Budapest (1994)
3. Enikő Réka, Fábíán; Balázs, Verő; László, Dévényi: Effect of the Microstructure of Al-Killed Low Carbon Enamel-Grade Steel Sheets on Hydrogen Permeability, Trans Tech Publication Ltd-2004- in press
4. Szentes Tibor: Hőmérséklet-egyenletesség ellenőrzése gáztüzelésű harangkemencéknél www.uni-miskolc/home/web/.../tartalom/2002/dec/szentes.htm
5. K. Kiuchi and R.B. Mc Lellan: The Solubility and Diffusivity of Hydrogen in Well-Annealed and Deformed Iron; Perspectives in Hydrogen in Metals; Pergamon Press. 1990, 49