



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Gépészmérnöki Kar
Pattantyús-Ábrahám Géza Gépészeti Tudományok Doktori Iskola
Anyagtudomány Alprogram

**KIS KARBONTARTALMÚ, ÖTVÖZETLEN, ALUMÍNIUMMAL
CSILLAPÍTOTT ACÉLOK SZÖVETSZERKEZETÉNEK ÉS
DEFORMÁCIÓJÁNAK HATÁSA AZ ACÉL ÉS HIDROGÉN
KÖLCSÖNHATÁSÁRA**

PHD ÉRTEKEZÉS TÉZISFÜZETE

FÁBIÁN ENIKŐ RÉKA
okleveles kohómérnök

Témavezető:
DR. DÉVÉNYI LÁSZLÓ
egyetemi docens



BME Anyagtudomány és Technológia Tanszék

2012

*Az értekezés bírálatai és a védésről készült jegyzőkönyv a későbbiekben a
Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Gépészmérnöki Karának
Dékáni Hivatalában megtekinthetők*

1. Bevezetés,

Az ma már közismert, hogy a zománcozott lemezek *pikkelyesedését* a lemez/zománc határfelületen megjelenő, és rekombinálódott hidrogén váltja ki. A zománcpikkely a zománcozott termékek egyik legkellemetlenebb hibája, mert sokszor csak raktározás vagy éppen kiszállítás után alakul ki, és utólag nem javítható. A pikkelyes termék nem csak esztétikai szempontból kifogásolható, de a védőzománc korrózióvédelmi szempontból sem tölti be a szerepét. D' Harcour (*D' Harcour, 1972*) kísérletileg bizonyította, hogy azon a lemezen keletkezik pikkely, amelynek hidrogénbefogadó képessége kicsi.

MSz EN 10209:2000 szabvány kis karbontartalmú, ötvözetlen, zománcozási célra gyártott acélok pikkelyesedési hajlamának minősítésére elsősorban a hidrogénáthatolási mérőszámát (a T_H értéket) veszi alapul. A szabvány a hidrogénáthatolási mérőszám korlátértékeként a következő egyenlőtlenséget adja meg:

$$T_H = \frac{t_0}{d^2} \geq 6,7 \quad (1)$$

amely határérték fölött az ötvözetlen, kis karbontartalmú acéllemezek pikkelyállónak tekinthetők, ahol: t_0 - a hidrogén áthatolási ideje a lemezen percben kifejezve [min], d - a lemez vastagsága [mm].

Az acél hidrogénátbocsátó képessége függ a hidrogénnek az acélban való oldhatóságától és diffúziós tényezőjétől. A hidrogén az acélban interstíciósan oldódik. A hidrogénatomok a vas ideális rácsában az oktaéderes és tetraéderes helyeken helyezkedhetnek el, reális szerkezetekben 500K alatt viszont úgynevezett csapdahelyekhez is kötődnek, amelyek a hidrogén oldhatóságát és a diffúzióját módosítják. Ilyen csapdák a vakanciák, diszlokációk, szemcse- és fázishatárok, a mikroüregek stb. (*daSilva, 1976, Pressouyre, 1979, Oriani, 1978, Hirth, 1980, Gibala 1984, Kiuchi és McLellan 1986*).

A csapdákat szokás csoportosítani

- hidrogénre gyakorolt kötési (csapdázási) energiája (E_B) szerint: gyenge csapdák $E_B < E_S$ ($E_S \sim 29 \text{ kJ/mol}$ a hidrogén oldási hője a vasban), $E_B \sim E_S$ közepes csapdák és $E_B > E_S$ erős csapdák,
- hőkezeléssel megszüntethető (reverzibilis) vagy meg nem szüntethető (irreverzibilis) csapdák,
- jellegük szerint: fizikai csapdák (pl. nagyszögű szemcsehatárok, inkoherens fázis-határok, mikroüregek), vonzó csapdák (feszültség mezők, koherens és szemikoherens fázis és szemcsehatárok stb.) és vegyes jellegű csapdák (Pressouyre szerint ilyenek például az éldiszlokációk).

Számos kutató foglalkozott a hidrogénnek a színvasban illetve acélokban való diffúziójával, oldódásával, de az acélokban levő, egymástól nem független csapdák változatossága miatt teljesen egyértelmű kép nem alakult ki. Az MSz EN 10209: 2000 szabvány, amely a zománcozásra gyártott hidegen hengerelt, kis karbontartalmú, ötvözetlen lapos acéltermékek műszaki szállítási feltételeit összegzi, nem ír elő semmit az acélok szövetszerkezetével kapcsolatban. A próbavételnél ez áll: „A lemezek és darabolt szalagszakaszok esetén az ellenőrzéssel megbízott személy saját döntése szerint választja ki a vizsgálandó terméket és a termékben a próbák helyzetét. Szélesszalag esetében a próbákat célszerű a külső menetből kivenni.” „Figyelembe kell venni, hogy a tekercs szélei a halpikkelyképződésre a legérzékenyebbek.” Joggal feltételezhető, hogy a pikkelyesedésre legérzékenyebb tekercsbeli pozíciók a szövetszerkezettel hozhatók kapcsolatba. Mindezek ellenére korábban olyan irányú vizsgálatok, melyek átfogóan tanulmányozták volna a DC01EK illetve DC04EK minőségű acéllemezek szövetszerkezetét és hidrogénáthatolási idejét, nem történtek.

A szemcsehatárok hidrogénre gyakorolt csapdahatása a színvasban is ellentmondásos. Lee és Lee (*Lee és Lee, 1986*), Ono és Meshii (*Ono és Meshii, 1991*) adatai szerint a szemcsehatárok erős, Hagi és társai (*Hagi és társai, 1979*), Choo és társa (*Choo és Young, 1982*) kísérletei szerint

a szemcsehatárok gyenge hidrogéncsapdák. Kiuchi és McLellan (*Kiuchi és McLellan, 1986*) szerint a szemcsehatárok csapdahatása elhanyagolható. Gesari és munkatársai adatai alapján (*Gesari, 2002*) a szemcsehatárok közepes hidrogéncsapdaként működnek. M. Martinez és társai (*Martinez, 2000*) kísérleteik alapján úgy találták, hogy a ~70 μ m- nél nagyobb átmérőjű ferritszemcsés mintáknál az oldott hidrogén tartalom arányos a szemcsehatárok mennyiségével, az ennél kisebb szemcseméretek esetén független. Matsumoto és társainak (*Matsumoto és társai, 2011*) számításai azt mutatják, hogy a színvasban a szemcsehatárok csapdahatása jelentős, miközben a szemcsehatárokon jelenlévő C és N csökkenti ezt a hatást. Kérdés, hogy hagyományos gyártástechnológiával előállított alumíniummal csillapított, kis karbontartalmú, ötvözetlen, zománcozási célra gyártott acéllemezekben a szemcsehatárok befolyásolják-e az acél hidrogénáthatolási idejét.

Minden olyan technológiai művelet, amely az acélokban a csapdahelyek számát és minőségét módosítja, a hidrogén oldhatóságát és diffúzióját nagymértékben befolyásolja. A zománcozandó alkatrészeket a lágyított, dresszírozott hidegen hengerelt lemezből sajtolják, mélyhúzzák, vagy más alakítási eljárással gyártják. Az alakváltozás jellege eltérő hideghengerlés, sajtolás, illetve mélyhúzás során. Közös azonban bennük, hogy mindegyikük hidegalakító művelet, amelynek során az acéllemez anyaga felkeményedik és diszlokációsűrűsége megnő.

Kiuchi és McLellan (*Kiuchi, 1986*) szerint a színvasban az oldott hidrogéntartalom nő a diszlokációsűrűséggel, és az alakítatlan vashoz viszonyított diffúziós együtthatója csökken.

A kutatók egyetértenek abban, hogy a vasban az éldiszlokációk csapda hatása jelentős. Kumnick és Johnson mérései alapján az éldiszlokációk csapdázási energiája 58,6 kJ/mol, Hirth szerint (*Hirth, 1980*) a csavardiszlokáció kötési energiája csak 20-30kJ/mol. Wen és társai (*Wen, 2001*) EAM (Embedded Atom Model) módszerrel számolt adatai szerint a csavar és az éldiszlokációknak közel azonos a csapdázási energiája. Byeong-Joo Lee és Je-Wook Jang (*Lee és Jang, 2007*) módosított beágyazódott atomi modell (MEAM) számítási adatai hasonlóak a mérési eredményekhez. A. Juan (*Juan, 2001*) számításai szerint a csavardiszlokációk csapdahatása elhanyagolható a tkk vasban, sőt az inkább a hidrogént a rácsban levő intersztíciós helyekre taszítja. Matsumoto nemrégiben megjelent munkájában (*Matsumoto, 2009*) több elméletet összegezve bemutatta, hogy a tkk szerkezetű vasban az éldiszlokációk vonala alatt, valamint a csúszási síkban a hidrogénre gyakorolt csapdahatás erőteljes, ugyanakkor a csavardiszlokációk környezetében a hidrogénre gyakorolt csapdahatás nem elhanyagolható. Simonetti és társai (*Simonetti, 2003*) úgy találták, hogy az $a/2[1\bar{1}1]$ típusú diszlokációk energetikailag kedvező helyek a karbon számára. A karbon jelenléte a diszlokációk vonalterében nem kedvez a hidrogén csapdázódása szempontjából.

Keh (*Keh, 1962*) kimutatta, hogy a diszlokációsűrűség 30-40 %-os alakváltozásig nő, további alakítások során jelentősen nem változik.

H. Huang (*Huang, 1995*) 1020 típusú melegenhengerelt acél (C=0.18-0.23, Mn=0.3-0.6) hidegalakítása során úgy találta, hogy alakítás hatására a hidrogén diffúziója csökkent 30-40%-os fogyásig, további alakítások után nem változott jelentősen. Martinez-Madrid és társai (*Martinez-Madrid, 1985*) kísérleteik során azt tapasztalták, hogy a melegen alakított színvas hidegalakításakor a hidrogéntartalom nő az alakváltozás mértékével, de 5-10%-os alakváltozás után megfigyelhető egy lokális minimum pont. Okát nem vizsgálták, csak feltételezték, hogy talán az orientációval lehet kapcsolatban.

Albert P. P. (*Albert, 1975*) szerint pikkely az edények kevésbé megmunkált részein keletkezik; ugyanakkor a gyakorlatban előfordul, hogy az erőteljesebben alakított részeken, külső hajlatokban jelenik meg. Alexandru Petrica (*Alexandru, 2005*) A3k minőségű, (STAS9485-80; Werkstoff szám: 10338) zománcozási célra gyártott (kis karbontartalmú, ötvözetlen, nem teljesen csillapított, nagy hőmérsékleten csévélt) acéllemezekon végzett kísérletei során úgy találta, hogy miközben 0-10 % alakváltozás után a lemezmintákon zománcozás után nem keletkezett pikkely, 20-40 %-os alakítás után pikkelyesedtek a mintalemezek, 30 %-os alakváltozás utáni állapotban maximumot mutatva.

Az értekezés célkitűzései

1. Az irodalmi adatok alapján és a szabvány mintavételi előírása alapján felmerült a kérdés, hogy a hazai gyártásban, a teljesen megszokott gyártási folyamatokban előállított, az EN 10209: 2000 szabvány szerinti DC01EK illetve DC04EK minőségű ötvözetlen, kis karbontartalmú, alumíniummal csillapított, hidegen hengerelt, lágyított és dresszírozott finomlemezek T_H értékében tapasztalunk-e eltérést a tekercsek különböző pontjain. Miért a tekercsek külső menetei, és a tekercs szélei a legérzékenyebbek a pikkelyállóság szempontjából? Milyen kapcsolat van az acéllemezek szövetszerkezete (szemcseméret, másodlagos szövetelemek) és a hidrogénáthatolási idő között? Mi lehet az esetleges eltérések hátterében?
2. A DC01EK illetve DC04EK minőségű acélokat, EK2 illetve EK4 minőségű, nagy hőmérsékleten csévélte melegen hengerelt szalag hideghengerlésével lehet előállítani, de a gyártás során kialakuló szövetszerkezeti változások hidrogénáthatolási időre gyakorolt hatásáról a szakirodalomban csak kevés adatot ismerünk (*Verő, 1995; Tóth, 2002*). Hogyan változik ezen minőségű acélszalagok hidrogénáthatolási ideje hideghengerlés hatására kisléptékű fogyások után? Milyen összefüggés van a kialakuló szövetszerkezet és a T_H érték között?
3. Mivel a pikkelyesedést a zománcozás körülményei között felvett hidrogén okozza, célszerűnek látszott megvizsgálni, hogy milyen szövetszerkezeti változás megy végbe a zománcbeégetés körülményei között az acélban, és ez hogyan mutatkozik meg a hidrogénáthatolási időben?
4. A szállítási állapotú lemezt a készterméket gyártó üzemben általában tovább alakítják, majd ezt követően zománcozzák. Mind a gyakorlatban, mind a szakirodalomban némi ellentmondással találkozunk az acéllemezek alakíthatósági mértékének hatásával a termék pikkelyesedési hajlamára. Célul tűztem annak vizsgálatát, hogy különböző jellegű és mértékű alakváltozás után hogyan változik a szállítási állapotú ferrit-karbidos szövetszerkezetű kis karbontartalmú alumíniummal csillapított lemezek hidrogénáthatolási ideje, valamint milyen szövetszerkezeti változások állnak a hátterben.

2. Kísérleti anyag. Vizsgálati módszerek

Téziseimet az EN10209:1996 jelölése szerinti DC01EK és DC04EK minőségű, különböző vastagságú hidegen hengerelt, lágyított illetve lágyított és dresszírozott (szállítási állapotú) lemezekben, valamint ezek alapanyagául szolgáló melegen hengerelt, nagy hőmérsékleten csévélte (EK2 és EK4-es minőségű) lemezekben végzett vizsgálatok eredményei és azok értékelése alapján fogalmaztam meg. Vizsgálataimat a melegen és hidegen hengerelt tekercsek egyértelműen azonosítható helyeiről származó mintákon végeztem el, amelyek a lemezek szövetszerkezeti jellemzőinek és hidrogénáteresztő képességének meghatározására terjedtek ki. A szövetszerkezeti jellemzők és a hidrogénáteresztő képesség közötti kapcsolatot az egymás melletti lemezmintákon végzett mérések alapján határoztam meg, biztosítva, hogy a vizsgálatok lehetőség szerint megegyező állapotú mintákra vonatkozzanak.

Tanulmányoztam a tűzzománcozáskor lejátszódó hőkezelések hatására kialakuló szövetszerkezeti változásokat és a hidrogénáthatolási idő változását.

Az egyes gyártástechnológiai lépések során kialakuló szövetszerkezet hidrogénáthatolási időre való hatásának vizsgálata céljából tanulmányoztam kis és nagy hőmérsékleten csévélte, az előbb említett acélminőségeknek megfelelő vegyi összetételű melegen hengerelt S235JRG, illetve EK2 minőségű szalagokat. Vizsgáltam az EK2 és EK4-es minőségű lemezekben a hideghengerlés hatására kialakuló szövetszerkezeti változásokat és azok hidrogénáthatolási időre gyakorolt hatását.

A zománcozandó termékeken zománcozás előtt általában valamilyen hidegalakítási műveletet végeznek. Mivel a T_H érték mérése csak sík lemezen lehetséges, a méréseket hidegen hengerelt

illetve húzott mintákon végeztem, de megállapításaim áttételesen érvényesek lehetnek más hidegalakító műveletek esetében is. Összehasonlítási alapul a jól ismert teljes valós alakváltozás szolgál

$$\varphi_t = \frac{\sqrt{2}}{3} \sqrt{(\varphi_x - \varphi_y)^2 + (\varphi_y - \varphi_z)^2 - (\varphi_z - \varphi_x)^2}$$

A hidegalakítási műveleteket duó illetve kvartó hengerállványokon, illetve Zwick Z050 típusú szakítógépen végeztem.

A vizsgálati minták szövetszerkezetét, textúráját Leica MEF 4 típusú fénymikroszkóppal, Jeol JEM 200A transzmissziós elektronmikroszkóppal illetve Philips XL30 pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltam. Az alakított minták diszlokációsűrűségét, illetve azok jellegét röntgendiffrakciós módszerekkel határoztuk meg.

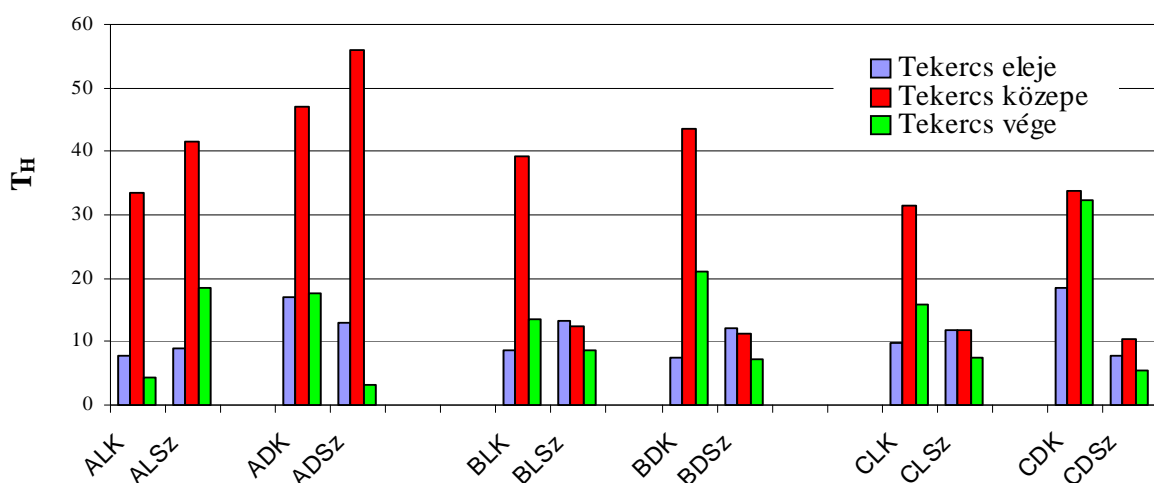
A minták hidrogén áthatolási idejét a Bay Zoltán Anyagtudományi és Technológiai Intézetben kifejlesztett DIPERMET-H berendezéssel mértem 40x70 mm-es mintákon. Elektrolitként vizes kénsav oldatot (60ml/l cc H₂SO₄) használtunk, amelyhez 0,5 g/l As₂O₃-ot és 0,3 g/l HgCl₂-ot adagoltam. Az As₂O₃ megakadályozza a hidrogénatomok rekombinációját, míg a lemez felületén képződő Hg réteg növeli a hidrogén aktivitását.

A hidrogénátbocsátó képesség összehasonlíthatósága céljából mérőszámként a zománcozási célra gyártott lemezek pikkelymentes zománczathatóságának minősítésére is szolgáló 1 mm vastagságra normált hidrogénáthatolási időt (T_H értéket) használtam (T_H=t₀/d², ahol t₀ a hidrogén áthatolási ideje [perc], d- mintalemezek vastagsága [mm]).

Az értekezés rövid összefoglalása

Kis karbontartalmú, ötvözetlen, alumíniummal csillapított DC01EK illetve DC04EK minőségű, hagyományos kétoldali tűzizománczásra alkalmas finomlemezek szövetszerkezetének és a hidrogén áthatolási idejének kapcsolata

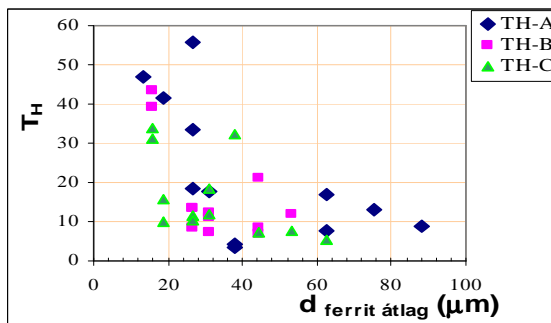
Három különböző vastagságú, hazai körülmények között hagyományos technológiával gyártott (LD konverterben előállított, folyamatosan öntött, melegen- majd hidegen hengerelt lágyított és dresszírozott) DC01EK illetve DC04EK minőségű acéltekerceset vizsgáltam dresszírozás előtti és dresszírozás utáni állapotban. A vizsgált acéltekercesek hosszának és szélességének közepén a hidrogénáthatolási idő hosszú volt, viszont a lemezek szélén, főleg a tekerces végén néha a közepén mért idő egynegyedét sem érte el.



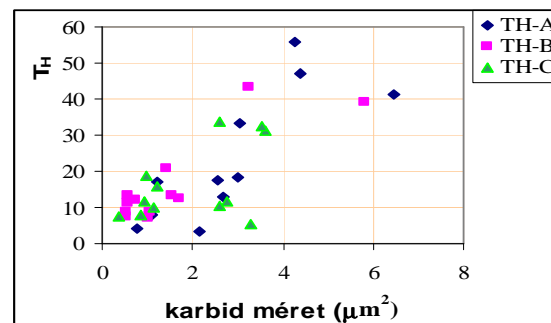
1. ábra. Zománcozási célra gyártott kis karbontartalmú, ötvözetlen, hidegen hengerelt acéltekercesek hidrogénáthatolási idejének mérőszámai a tekercesek különböző pontjain
Az első karakter a tekerces jelére, vastagságára utal (A-0,714 mm; B-0,8 mm, C-1,0 mm)
L a lágyított, de dresszírozatlan, D lágyított és dresszírozott mintákat jelöli.

A táblalemezek széléről származó minták jele: Sz;
A táblalemezek közepéről származó minták jele: K.

A DC01EK és a DC04EK acéllemezek szövetszerkezetét ferrit, masszív karbidok, mikroüregek és kevés nemfémes zárvány (DIN 50602:1985 szerint főleg 0-2 fokozatszámú oxidok) alkotja. A ferritszemcsék mérete, valamint a karbidok eloszlása, illetve mérete eltérő volt a tekercsek különböző pontjain. Míg általában a tekercsek közepéről, a lemezszélesség közepéről származó minták szövetszerkezetét alapvetően egyenlő tengelyű, finomszemcsés ferritszemcsék és csoportokba rendeződött, összetöredezett masszív karbidok képezik (a karbidok közt jól megkülönböztethető mikroüregekkel), a tekercsek végeinél, főleg a lemezek szélén (szélső 60-100 mm) a ferrit szemcsék mérete néha 2-3 fokozattal is kisebb, mint középen, alakja gyakran nyújtott. Ahol a ferrit szemcsék nagyok, a karbidok jellemzően aprók (a metszeti síkban $\sim 2 \mu\text{m}^2$) és kevésbé szögletesek, mint a tekercsek közepén. Ezek az apró gömbölyded karbidok gyakran a ferritszemcsék belsejében találhatóak. A vizsgálatok alapján megállapítottam, hogy a karbidok átlagos mérete és alakja, valamint a mikroüregek jelenléte meghatározó a hidrogénáthatolási időre. Hosszú hidrogénáthatolási ideje azoknak a lemezeknek van, amelyeknek szövetszerkezetét $4 \mu\text{m}^2$ -nél nagyobb karbidok jellemzik a csiszolatok síkjában. Szokványos technológiával gyártott DC01EK illetve DC04EK acélminőségek hosszú hidrogénáthatolási idejének szükséges, de nem elégséges feltétele a finomszemcsés szövetszerkezet, a G7 fokozatszámnál finomabb szövetszerkezetű acélok T_H értéke független a ferritszemcse mérettől.



2. ábra. A ferrit szemcseméret hatása a T_H értékre



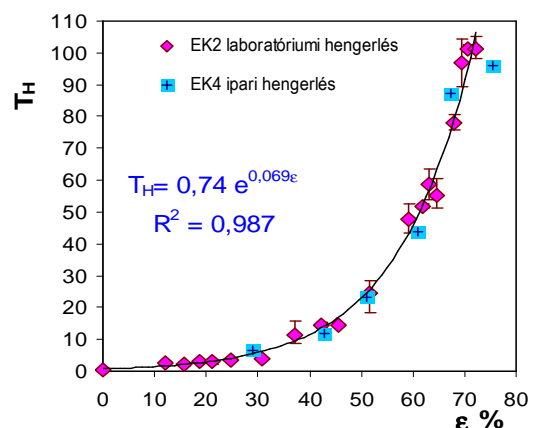
3. ábra. A karbidméret hatása a T_H értékre

A hideghengerlés hatása az EK2 minőségű lemezek hidrogénáteresztő képességre

A ferrit+karbidos szövetszerkezetű melegenhengerelt EK2 minőségű lemezek hideghengerlése közben az egymással párhuzamosan lejátszódó szövetszerkezeti változások, mint amilyen a mikroüregek megjelenése a masszív karbidok töredezésével; a diszlokációsűrűség változása; a hengerelt felülettel párhuzamos {111} orientációjú térbeli rendezetlen mérési helyhez viszonyított relatív pólusűrűség ($\langle 111 \rangle \parallel \text{NI}$ textúra) mennyiségi változása; valamint a nyírési sávok kialakulása a hidrogénáthatolási időt az alakváltozás mértékével exponenciálisan növelik:

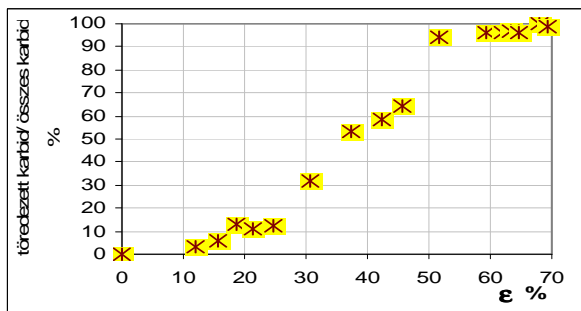
$$T_H = 0,74 e^{0,069 \cdot \varepsilon}$$

ahol ε a mérnöki alakváltozás [%].

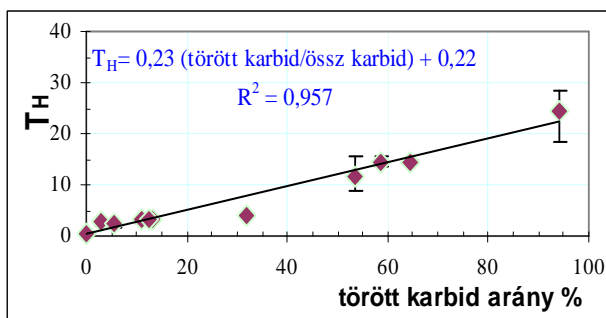


4 ábra. A melegenhengerelt EK2 acél T_H értékének változása a maradóalakváltozás mértékének változásával,

Az EK2 minőségű acéllemez hideghengerlésekor a masszív karbidokban repedések már relatív kismértékű alakváltozások után is találhatóak. Megfigyeltem, hogy $\varepsilon \sim 51\%$ -nél gyakorlatilag az összes ferritszemcse határon levő masszív karbid töredezetté vált. Eddig a határértékig a T_H érték a töredezett karbidok mennyiségével lineárisan nő.

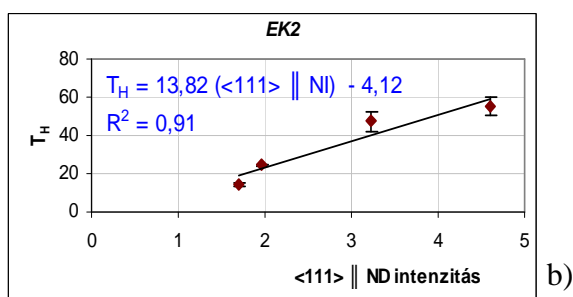
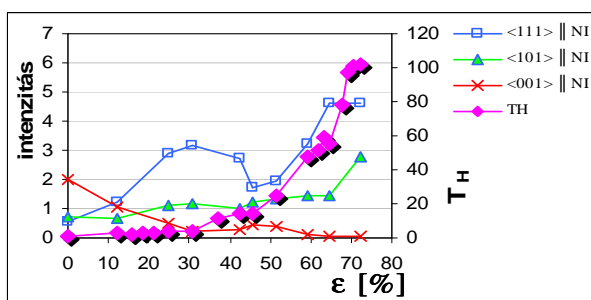


5. ábra. A töredezett karbidok számaránya az alapanyagban fellelhető karbidokhoz viszonyítva, az alakváltozás mértékének függvényében.



6. ábra. A T_H értékek változása a töredezett karbidok mennyiségének növekedésével

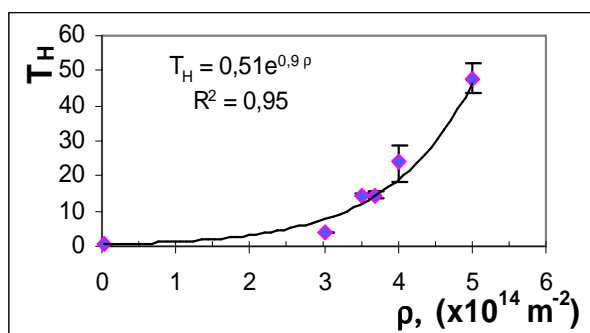
A kezdeti alakváltozások hatására a hengerelt felülettel párhuzamos mintalemezek normálisa szerinti $\langle 111 \rangle$ orientációjú relatív pólusűrűség ($\langle 111 \rangle \parallel \text{NI}$) mennyisége nőtt (0-30%), ahogy azt korábbi irodalmi adatok alapján elvártuk, ám a további alakítások után az egyre nagyobb mennyiségű karbid töredezésével az előbbi tendencia megváltozott. Miután gyakorlatilag az összes karbid már töredezetté válik ($\epsilon_z \sim 51\%$), az $\langle 111 \rangle \parallel \text{NI}$ jellegű texturáltság ismét egyre határozottabb.



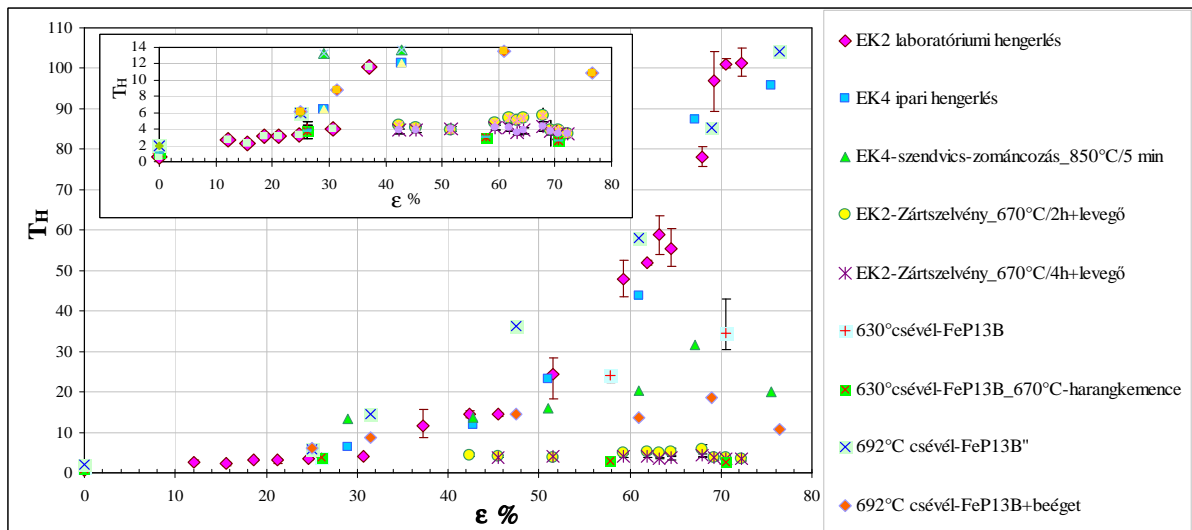
7. ábra. Az EK2 acéllemezek hideghengerlésekor kialakuló texturáltság és T_H érték kapcsolata
a) fogyás hatása a T_H értékre és a lemezek texturájára
b) $\langle 111 \rangle \parallel \text{NI}$ relatív pólusűrűség hatása a T_H értékre $\epsilon = 42,4\text{-}65\%$ között

Megállapítottam, hogy a melegen hengerelt EK2 acélok hideghengerlésekor $\epsilon < 60\%$ -ig a T_H érték a diszlokációsűrűséggel exponenciálisan nő.

Mivel az alakítás során az egyes szövetszerkezeti változások egymással párhuzamosan játszódnak le, nehéz megállapítani, hogy hol melyik szövetszerkezeti elemnek van meghatározó hidrogénscapda szerepe. A hőkezelési kísérletek bizonyították, hogy az EK2 minőségű acéllemezeknél a diszlokációsűrűség hidrogénre gyakorolt érzékelhető csapda hatását csak $\epsilon > 30\%$ tartományban fejt ki (9. ábra).



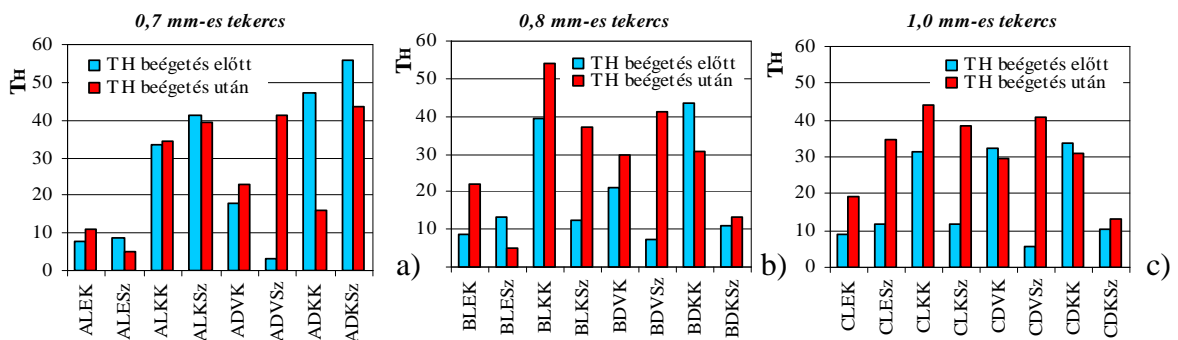
8. ábra. Az EK2 minőségű acéllemez T_H értékének változása a diszlokációsűrűség függvényében



9. ábra. A hideghengerlés és a beégetés hatása a melegen hengerelt, zománcozási célra gyártott acélok T_H értékére

A zománcbeégetés hatása a DC01EK illetve DC04EK minőségű finomlemezek szövetszerkezetére és a hidrogén áthatolási idejére

A zománcozási célra gyártott, hidegen hengerelt, kis karbontartalmú lapos acéltermékek egy kisebb részét alakítás nélkül, nagy részét alakítás után zománcozzák. Keresve a választ arra a kérdésre, hogy a zománcozási célra gyártott ötvöztelen, kis karbontartalmú, DC01EK illetve DC04EK finomlemezek hidrogénfelvevő képességét a zománcozás hogyan befolyásolja, az előzetesen szállítási állapotban vizsgált lemezekből szendvics mintákat készítettem, majd zománcoztam. A zománcozási hőcikluson átesett minták középső lemeze alkalmas volt hidrogénáthatolási idő mérésére is és szövetszerkezeti vizsgálatokra is. A beégetés hatására a minták jelentős részénél nőtt a hidrogénáthatolási idő. A szállítási állapotú (dresszírozott) lemezek T_H értéke beégetés után minden esetben teljesíti az MSz EN 10209: 2000 szabványban előírt pikkelymentes zománcozás 6,7 perces feltételét (10. ábra).



10. ábra. A zománcozás körülményei közt végzett hőkezelések hatása a hidrogénáthatolási időre a különböző vastagságú DC01EK illetve DC04EK finomlemezeknél

a) 0,7 mm vastagságú tekercs b) 0,8mm vastagságú tekercs c) 1 mm vastagságú tekercs
Az első karakter a tekercs jelére, vastagságára utal (A-0,714 mm; B-0,8 mm, C-1,02 mm)

L a-lágyított, de dresszírozatlan, D a lágyított és dresszírozott mintákat jelöli.

A táblalemezek széléről származó minták jele: Sz; közepéről származó minták jele: K

A finomszerkezet vizsgálatok alapján megállapítottam, hogy zománcozás körülményei között végzett hőkezelés (850°C-on 6 percen át tartó zománcbeégetés és az azt követő lehűtés) hatására a szövetszerkezet a részleges ausztenitesedés következtében átalakult. A ferrit mellett (96±1 %) finomlemez perlit (4±1%) jellemzi a szövetszerkezetet. Ugyanakkor főleg a perlitcsomók

környezetében mikroüregek is kimutathatók voltak. Transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatokkal a ferrites mátrixban 100 nm-nél kisebb átmérőjű diszperz karbidokat lehetett kimutatni a beégetésen átesett minták szövetszerkezetében.

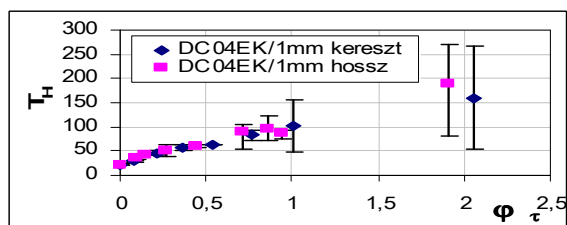
A hidegalakítás hatása a DC04EK minőségű acélok hidrogénáthatolási idejére

DC04EK minőségű acéloknál a hidegalakító műveleteknek a hidrogénáthatolási időre (T_H értékre) gyakorolt hatásának tisztázása céljából különböző vastagságú és eltérő T_H értékű DC04EK minőségű lemezeket vizsgáltam. A 20 perces T_H értékkel jellemzett lemez hidegalakításakor a T_H érték növekedése monoton volt. $\varphi_t < 0,5$ alakváltozás után a T_H értékekben alig tapasztaltam szórást, e fölött a szórás egyre jelentősebb volt, de minden esetben messze meghaladta a pikkelymentes zománcozás 6,7 perces kritériumát ($\varphi_t > 0,5$ valamennyi T_H érték 50 percnél hosszabb volt) (11. ábra).

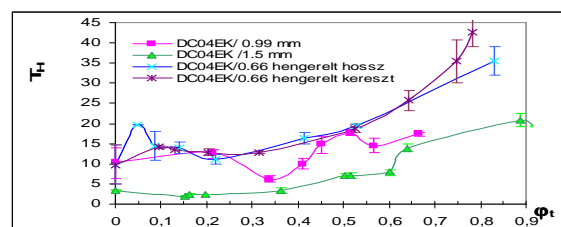
A lágyított állapotban a pikkelymentes zománczothatóság kritériumát nem teljesítő, 3,4 perces T_H értékű DC04EK minőségű acéllemez hengerlésekor $\varphi_t = 0,15$ -nél a T_H érték 2 perc alattira csökkent (lokális minimum), és csak $\varphi_t = 0,5$ -nél haladta meg a kritikus 6,7 perces T_H értéket (12. ábra).

A ~10 perces T_H értékkel jellemzett DC04EK minőségű finomlemez hideghengerlésekor $\varphi_t = 0,21$ mértékű hidegalakítása után mért 12,7 perc átlagos T_H érték $\varphi_t = 0,34$ után kevesebb, mint a felére, a pikkelyesedés szempontjából a kritikus 6,7 perc alattira (6,2 percre) csökkent. A jelenség az $\langle 111 \rangle \parallel \text{NI}$ textúrával, a diszlokációsűrűség változásával és a csavardiszlokációk arányának egyidejű megnövekedésével függ össze. A T_H értékekben mért lokális minimumhoz csavardiszlokációk tartoztak, melyet CWMP módszerrel kimutatott $q = 2,7$ érték bizonyít.

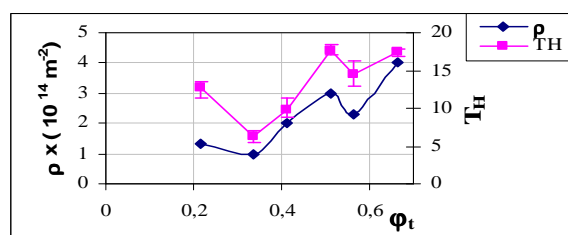
műveleteknek a hidrogénáthatolási időre



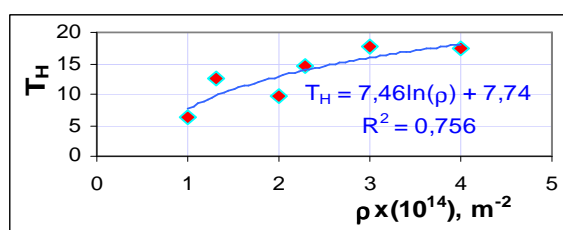
11. ábra. A DC04EK/1 mm mintalemez hideghengerlésének hatása a T_H értékre



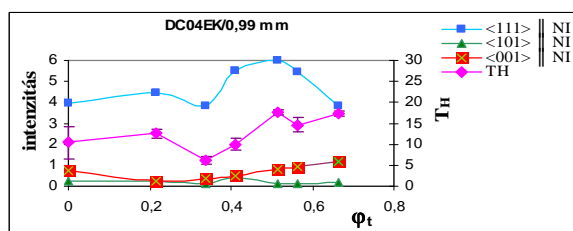
12. ábra. A hideghengerlés hatása a kezdeti kis és közepes T_H értékű DC04EK minőségű acéllemez T_H értékére



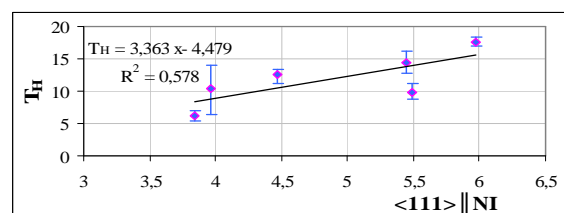
13. ábra. A DC04EK/0,99 mm jelű minta hidegalakításának hatása diszlokációsűrűsége és a T_H értékre



14. ábra. CMWP módszerrel meghatározott diszlokációsűrűség hatása a T_H értékre a DC04EK/0,99 mm mintasorozatnál



15. ábra. A DC04EK/0,99mm minta hidegalakításának hatása a T_H értékére és a textúrák intenzitására



16. ábra. A DC04EK/0,99mm mintasorozat $\langle 111 \rangle \parallel \text{NI}$ orientációjú relatív pólusűrűségének hatása T_H értékére

Új tudományos eredmények

1. tézis

A DC04EK illetve DC01EK minőségű acéllemezek normált hidrogénáthatolási ideje (T_H) és a szövetszerkezeti jellemzők között megállapítottam, hogy

- Ha a karbidok átlagos területe $4\mu\text{m}^2$ -nél nagyobb a csiszolat síkjában, a T_H érték hosszabb, mint 35 perc, ami egyértelműen eleget tesz a pikkelymentes zománcozhatóság feltételének, amely az MSz EN 10209: 2000 szerint $T_H \geq 6,7$ perc.
- Ha a csiszolat síkjában a töredezett karbidok átlagos területe $2-4\mu\text{m}^2$ közötti, a normált hidrogénáthatolási idő 3,3-43,5 perc között változott. Akkor nagyobb a T_H érték, ha a karbidok között mikroüregek is kimutathatóak.
- Ha a csiszolat síkjában a karbidok átlagos területe $2\mu\text{m}^2$ -nél kisebb, a T_H érték rövidebb, mint 25 perc. Ebben az esetben a T_H érték független az egységnyi felületre eső karbid/ferrit határfelület nagyságától.
- Azoknak a mintáknak, amelyek ferritszemcséit jellemző szemcsenagyság-fokozatszámra G6-nál kisebb ($d_m > 44,2 \mu\text{m}$) és a kisméretű gömbölyded karbidok a ferritszemcsék belsejében vannak, a T_H értéke rövidebb, mint 25 perc.

(Fábián, 2004a; Fábián, 2005; Fábián, 2006a; Fábián, 2008a; Fábián, 2008b)

2. tézis

Megállapítottam, hogy az EK2 minőségű melegen hengerelt állapotú lemezek hideghengerlése közben az egymással párhuzamosan lejátszódó szövetszerkezeti változások hatására a T_H érték exponenciálisan nő a következő függvény szerint

$$T_H = 0,74 \cdot e^{0,069 \cdot \varepsilon} \quad (R=0,99),$$

ahol ε a lemezvastagság fogyása [%].

A összehasonlító teljes mértékű valós alakváltozást (φ_t) használva a T_H érték a

$$T_H = 1,29 \cdot e^{3,21 \cdot \varphi} \quad (R=0,98)$$

összefüggés szerint számítható.

A hidegalakítás közben lejátszódó egyes mikroszerkezeti változások T_H értékre gyakorolt hatásának értelmezésekor megállapítottam, hogy:

- az EK2 acélok hideghengerlésekor kezdetben a karbidok töredezésével létrejövő mikroüregek játszanak meghatározó szerepet a hidrogén csapdázódása szempontjából, a hidegalakítással létrehozott, hőkezeléssel megszüntethető hidrogéncsapdáknak (diszlokációknak) csak $\varepsilon > 30\%$ fogyás felett ($\varphi_t > 0,41$) van érzékelhető hatásuk;
- az EK2 acélok hideghengerlésekor ~51% fogyásig ($\varphi_t = 0,84$) a T_H értéke a (törött karbid)/(összes karbid) arányával lineárisan nő:

$$T_H = 0,23 \cdot \frac{\text{törött karbid}}{\text{összes karbid}} + 0,22 \quad (R=0,978)$$

E felett az alakítási határérték felett gyakorlatilag már az összes karbid töredezett.

- az EK2 acélok hideghengerlésekor $\varepsilon < 60\%$ -ig ($\varphi_t < 1$) a T_H érték és a diszlokációsűrűség (ρ) között a következő összefüggés áll fenn:

$$T_H = 0,51 \cdot e^{0,902 \cdot \rho \cdot 10^{-14}} \quad (R=0,974)$$

Ahol ρ CMWP módszerrel meghatározott diszlokációsűrűség [m^{-2}].

Megállapítottam, hogy az EK2 acélok hideghengerlésekor a karbidokban, illetve a ferrit/karbid fázishatáron megjelenő repedések csak a karbiddal közvetlenül érintkező ferritszemcsékbe hatolnak be.

(Fábián, 2006b; Fábián, 2007; Fábián, 2008a; Fábián, 2010a; Fábián, 2010b; Fábián, Szabó, 2010; Fábián és társai, 2011)

3. tézis

Megállapítottam, hogy a szállítási állapotú DC04EK illetve DC01EK minőségű acélok ferrit - karbidos szövetszerkezete a 850°C-on 6 percen át tartó zománcbeégetés és az azt követő lehűlés közben a karbidok környezetében részlegesen ausztenitesedik, majd jellemzően sok apró (~100 nm-nél kisebb) kiválást tartalmazó ferritté (96±1 %) és finomlemezes (~20-60 nm lemeztávolság) perlitté (4±1%) alakul át. A beégetésen átesett mintákban kevés át nem alakult karbid is előfordul, ugyanakkor mikroüregek a beégetés után is kimutathatóak, főleg a perlitcsomók környezetében.

A dresszírozott lemezek T_H értéke beégetés után minden esetben teljesíti az MSzEN10209:2000 szabványban előírt pikkelymentes zománcozás 6,7 perces feltételét, amit a ferrites mátrixban jelenlévő 100 nm-nél kisebb átmérőjű diszperz karbidok és a mátrix közötti inkohereus fázishatár-felület, illetve a 20–60 nm-es lemeztávolságú perlitet alkotó ferrit és cementit lemezek közötti szemikohereus határfelületek fajlagos nagyságának növekedése biztosít.

(Fábián, 2004b)

4. tézis

Megállapítottam, hogy a szállítási állapotban ~10 perces átlagos normált hidrogénáthatolási idővel jellemzett DC04EK minőségű finomlemez – amelynek 2-4 μm^2 -es területű gömbölyded karbidjai nem feltétlenül a szemcsehatárokhoz kötődnek, és a szövetben jelenlévő mikroüregek mennyisége nem számottevő – $\varphi_i=0,21$ mértékű hidegalakítása után ($\varepsilon_z=15\%$) mért 12,7 perc átlag T_H érték $\varphi_i=0,34$ ($\varepsilon_z=25\%$) alakváltozás után kevesebb, mint felére (6,2 percre) való csökkenése az $\langle 111 \rangle \parallel \text{NI}$ orientációjú pólussűrűség mennyiségének csökkenésével, a diszlokációsűrűség változásával és a csavardiszlokációk arányának megnövekedésével függ össze.

– $\varphi_i=0-0,56$ ($\varepsilon_z=0-40\%$) között a T_H érték a hengerlési felülettel párhuzamos (111) orientációjú pólussűrűség mennyiségével lineárisan nő a

$$T_H = 3,36x - 4,48 \quad (R=0,76)$$

egyenlet szerint, ahol x az $\langle 111 \rangle \parallel \text{NI}$ orientációjú térbelileg rendezetlen mérési helyzethez viszonyított relatív pólussűrűség.

– $\varphi_i=0,21-0,66$ ($\varepsilon_z=15-46\%$) mértékű alakváltozás között az $\langle 111 \rangle \parallel \text{NI}$ orientációnak megfelelő pólussűrűség mennyiségi változása mellett a röntgendiffrakciós mérések alapján meghatározott ρ diszlokációsűrűség [m^{-2}] a T_H értéket a következő egyenlet szerint befolyásolja:

$$T_H = 7,46 \ln(\rho 10^{-14}) + 7,74$$

A korrelációs együttható értéke: $R = 0,87$

– $\varphi_i=0,21-0,66$ között a T_H értékben tapasztalt minimum összefüggésben van a csavardiszlokációk arányának növekedésével, amit az ehhez a ponthoz tartozó CMWP módszerrel kimutatott $q=2,7$ érték bizonyít.

(Fábián, 2010a; Fábián, Szabó, 2010; Fábián és társai, 2010; Fábián, 2011; Fábián és társai, 2011;)

A tézispontokhoz kapcsolódó saját publikációk

- (Fábián, 2004 a) Fábián Enikő Réka, Dévényi László: „A kis karbontartalmú, alumíniummal csillapított, ötvözetlen acéllemezek szövetszerkezetének hatása a lemezek hidrogénátbocsátó képességére”, *Anyagok Világa* 2004
http://www.kfki.hu/~anyag/tartalom/2004/dec/02_FR_DL.pdf
- (Fábián, 2004 b) Enikő Réka Fábián, Balázs Verő, László Dévényi, Hans Schneider: „Effect of a Firing Thermal Cycle on the Microstructure and on the Hydrogen Permeability of 1.0392 Enamel-Grade Steel Sheets”, *Proceedings of the IVth Conference on Mechanical Engineering; Gépészet 2004, Negyedik Országos Gépészeti Konferencia, Budapest, 2004. május 27-28*
- (Fábián, 2005) Enikő Réka Fábián, Balázs Verő, László Dévényi: „Effect of the Microstructure of Al-Killed Low Carbon Enamel-Grade Steel Sheets on Hydrogen Permeability”, *Materials Science, Testing and Informatics, Trans Tech Publications Ltd, Switzerland, 4th Hungarian Conference on Material Science, Testing and Informatics, Materials Science Forum 473-474 (2005) 201-206, (IF=0.399)* <http://www.scientific.net/MSF.473-474.201>
- (Fábián, 2006 a) Fábián Enikő- Réka, László Dévényi: „The Carbides Effects on the Hydrogen Permeation Time of the Steels”, *Proceedings of the IVth Conference on Mechanical Engineering; Gépészet 2006, ISBN 963 593 465 3,*
http://86.122.142.806/pdf/fabian_the_carbides_effects.pdf
- (Fábián, 2006 b) Fábián Enikő Réka: „Sarokpontok a kis karbontartalmú, ötvözetlen lágyacélok hidegalakítása során a T_H érték szempontjából”, *Erdélyi Múzeum Egyesület kiadványa; Műszaki tudományos füzetek; Fiatal Műszakiak Tudományos Ülésszaka XI., 2006; 89-92. oldal* <http://hdl.handle.net/10598/15020>
- (Fábián, 2007) Enikő-Réka Fábián, László Dévényi: „Hydrogen in The Plastic Deformed Steel”, *Materials Science, Testing and Informatics III; Trans Tech Publications Ltd, Switzerland; Vols. 537-538 (2007) pp. 33-40*
<http://www.scientific.net/MSF.537-538.33>
- (Fábián, 2008a) Enikő Réka, Fábián; Balázs, Verő: „Effect of the Microstructure of Al-Killed Low Carbon Enamel-Grade Steel Sheets on Fish-Scale Formation”, *XXI International Enamellers Congress Technical Papers, Shanghai-China; p. 293-304.* www.iei-world.org/downloads/congress_pdf/EnikoReka.pdf
- (Fábián, 2008b) Fábián Enikő- Réka „Hidrogén csapdák a kis C tartalmú acélookban”, *Erdélyi Múzeum Egyesület kiadványa; Műszaki tudományos füzetek; Fiatal Műszakiak Tudományos Ülésszaka XIII. Nemzetközi Tudományos konferencia;. 2008 p. 81-84, ISBN 978-973-8231-75-7; <http://hdl.handle.net/10598/14799>*
- (Fábián, 2010a) Enikő-Réka Fábián: „Cold Deformation Effect on Microstructure and on the Hydrogen Permeability of Low-carbon Steels”, *Materials Science Forum, 659: pp. 7-12. Paper MSF.659.7. (2010), www.scientific.net/MSF.659.7*
- (Fábián, 2010b) Fábián Enikő Réka: „A hidrogén hatása a hidegenhengerelt, kis karbontartalmú, ötvözetlen acélokra”, *Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság, XVII. Nemzetközi Gépészeti Találkozó, Nagybánya, 2010 április 22-25; OGÉT 2010 ISSN 2068-1267 p. 125-128*

- (Fábián, Szabó, 2010) Fábián E.R., Szabó P.J.: „*Effect of Texture on Hydrogen Permeability in Low Carbon Al-Killed Steels*”, Materials Science Forum, Vol. 659: pp. 301-306. (2010), www.scientific.net/MSF.659.301
- (Fábián és társai, 2010) Enikő Réka Fábián, Gábor Csiszár, Tamás Ungár, László Dévényi: „*The Dislocation Density and the Dislocation Character Effect on the Hydrogen Permeability of Low Carbon Enamel-Grade Steel*”, Proceedings of the Seventh Conference on Mechanical Engineering; 2010 Budapest, Hungary; CD-ROM; ISBN 978-963-313-007-0, 106_fabian.pdf; p. 754-762
- (Fábián és társai, 2011) Enikő-Réka Fábián, Gábor Csiszár, Tamás Ungár: „*The Dislocation Density and the Dislocation Character Effect on the Hydrogen Permeability of Low Carbon Enamel-Grade Steel*”, Anyagok Világa 9:(2) pp. 1-9. (2011), http://www.kfki.hu/anyagokvilaga/tartalom/2011/2/fabian_1.pdf
- (Fábián, 2011) Fábián Enikő Réka: „*A maradó alakváltozás hatása a DC04EK minőségű acélok pikkelyesedési hajlamára*”, Erdélyi Múzeum-Egyesület, (Műszaki Tudományos Füzetek) 2011, Vol. XVI pp. 91-95. Paper 88, Fiatal Műszakiak Tudományos Ülésszaka, Nemzetközi Tudományos Konferencia, Kolozsvár, Románia, 2011.03.24-2011.03.25;. <http://hdl.handle.net/10598/13991>

Hivatkozások listája

- (Albert, 1975) Albert Péter Pál: *Tűzzománcozás* Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1975; 30-32. o.
- (Alexandru, 2005) Petrică Alexandru: *The plastic deformation of steel sheets for enameling and defects of enameled layer*, The annals of „Dunarea de Jos” University of Galati. Fascicle IX Metallurgy and Materials Science, ISSN 1453 – 083X NR 1 – 2004 http://www.fmet.ugal.ro/Anale/Anale_1-2004/9Alexandru_49-53.pdf
- (Choo és Jai Young Lee ,1982a) W. Y. Choo, Jai Young Lee: *Thermal Analysis of Trapped Hydrogen in Pure Iron* Metallurgical Transactions A, Vol.. 13A 1982
- (D’Harcour, 1972) J. C D’Harcour: *Email. Metall und Fischschuppen*. Émail Métal, 11. p.52-55
- (Gesari és társai, 2002) Gesari ME Prosanto, A Juan : *The Electronic Structure and Bonding of H pairs at Σ -BCC Fe grain Boundary* Appl. Surf. Sci, 2002, p 207-217
- (Gibala és Kumnick, 1984) R. Gibala and A. J. Kumnick: *Hydrogen Trapping in Iron and Steels in Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking-* a Troiano Festschrift. ed. by R. Gibala and R. F. Hehemann ASM (1984) ISBN 0-87170-185-5 p. 64-69
- (Hagi és társai, 1979) H.Hagi, Y Hayasi and N. Ohtani: *Diffusion Coefficient of Hydrogen in Pure Iron between 230 and 300K*, Trans. JIM, vol.20 (p.349 - 357), 1979
- (Hirth,1980) J.P. Hirth, Metall. Trans. A, 11A, 861 (1980).
- (Huang, 1995) H. Huang and W.J.D. Shaw, Corrosion Science, Vol. 51, 1995, No. 1, p32
- (Juan, 2001) A. Juan, B. Irigoyen, S. Gesari, Applied Surface Science 172 (2001) p. 14
- (Keh, 1962) A.S. Keh: *Dislocation Arrangement in Alpha Iron During Deformation and Recovery*, in Direct Observation of Imperfection in Crystal, New York, Interscience Publishers, 1962), p. 213.
- (Kiuchi és McLellan 1986) K. Kiuchi, R.B. McLellan: *The solubility and diffusivity of hydrogen in well-annealed and deformed iron*, Perspectives in Hydrogen in metals, ed. M.F. Ashby, J.P. Hirth, Pergamon Press,1986 p. 29-52.
- (Lee és Lee, 1986) Lee, M.-G. – Lee, I.Y.: *Hydrogen Trapping by TiC Particles in Iron*, Perspectives in Hydrogen in Metals,1986 Pergamon Press 421-435
- (Martinez-Madrid ,2000) M. Martinez-Madrid, S.L. I Chan, J.A. Charles J. A. LópezL, V Castano: *Effect of Grain Size and Second Phase Particles on the Hydrogen Occlusivity of Iron and Steels*, Mat Res Innovat (2000) 3: p.265
- (Matsumoto, 2009) Ryosuke Matsumoto, Shinya Taketomi, Noriyuki Miyazaki Yoshinori Inoue: *Estimation of Hydrogen Distribution Around Dislocations Based on First Principles Calculations*; <http://repository.kulib.kyoto-u.ac.jp/dspace/bitstream/2433/88961/1/j.scriptamat.2008.12.009.pdf>
- (Matsumoto, 2011) Ryosuke Matsumoto, Shinya Taketomi, Noriyuki Miyazak: *Hydrogen–Grain Boundary Interaction in Fe, Fe–C, and Fe–N Systems*, Progress in Nuclear Science and Technology, Vol. 2, pp.9-15 (2011)
- (Ono and Meshii,1992) Ono K, Meshii M. *Hydrogen Detrapping from Grain Boundaries and Dislocations in High Purity Iron*, Acta Metallurgica et Materialia 1992; 40: 1357-1364.
- (Oriani, 1978) R. A. Oriani, Annu. Rev. Mater. Sci. 8, 327, 1978
- (Pressouyre, 1979) Pressouyre, Metallurgical Transactions 10A , 1979, p1571
- (Simonetti, 2003) S Simonetti, M. E. Pronsato, G. Brizuela and A. Juan: *The electronic effect of carbon and hydrogen in an $(1\bar{1}1)$ edge dislocation core system in bcc iron*; Applied Surface Science, 217 (2003) p 62
- (Tóth Lajos, 2002) Tóth Lajos: *Hideghengerléssel előállított zománcozási célra alkalmas acél szélesszalagok gyártástechnológiájának továbbfejlesztése*, Diplomadolgozat Miskolc 2002
- (Verő Balázs, 1994) Verő Balázs: *A pikkelyesedésre nem hajlamos acéllemezek gyártástechnológiájának fémtani háttere*, MTA doktori értekezés, Budapest, 1994