

DOKTORI ÉRTEKEZÉS

Dr. VERŐ BALÁZS

1994

D/16.704

TARTALOM

A PIKKELYESEDÉSRE NEM HAJLAMOS ACÉLLEMEZÉK GYÁRTÁSTECHNOLÓGIÁJÁNAK FÉMTANI HÁTTERE

DOKTORI ÉRTEKEZÉS

Írta:

Dr. Verő Balázs okl. kohómérnök
a műszaki tudomány kandidátusa

TARTALOM

1. BEVEZETÉS.....	1
1.1. A témaválasztás előzményei.....	1
1.2. Értekezésem célja.....	6
2. A SZÍNVAS KÖLCSÖNHATÁSA HIDROGÉNNEL.....	9
2.1. A hidrogén oldódása színvasban.....	9
2.1.1. A hidrogén vasban való oldhatóságának elméleti leírása.....	10
2.1.2. A hidrogénnek vasban való oldhatóságával kapcsolatos eredmények értékelése.....	13
2.2. A hidrogén diffúziója színvasban.....	14
2.2.1. A lágyított állapotú színvasban lejátszódó diffúzióval kapcsolatos eredmények értékelése.....	21
2.3. A hidrogén oldhatósága és diffúziója hibahelyeket is tartal- mazó színvasban.....	22
2.3.1. A hidrogén oldhatósága hibahelyeket tartalmazó szín- vasban.....	23
2.3.2. A hidrogén diffúziója hibahelyeket tartalmazó szín- vasban.....	24
2.4. A csapdahelyeket tartalmazó színvasra vonatkozó modell.....	25
2.4.1. A csapdahelyek jellemzése a csapda kötési energiája alapján.....	27
2.5. Az irodalmi adatok értékelése, a célkitűzés pontosítása.....	28
3. KÍSÉRLETI MÓDSZEREK.....	29
3.1. Az acéllemezek hidrogénnel való telítésének módszerei.....	29
3.2. A hidrogénnel telített minták termikus analízise.....	31
3.3. A hidrogénátbocsátó képesség meghatározása.....	37
3.4. A zománcozható lemezek mechanikai és alakíthatósági jellemzőinek vizsgálati módszerei.....	41
3.4.1. A képlékenységi anizotrópia, az r -érték értelmezése.....	41
3.4.2. A keményedési kitevő, az n -érték értelmezése.....	42
3.4.3. Az r - és az n -érték meghatározásának elve.....	43
3.5. A kvantitatív metallográfiai mérésekhez alkalmazott módszerek és berendezések.....	47
3.6. Vizsgálataim során alkalmazott egyéb módszerek.....	50
4. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEIM ÉS AZOK ÉRTELMEZÉSE.....	52
4.1. A nagy hőmérsékleten csévélt melegen hengerelt lágyacél szövetének jellegzetességei.....	52
4.1.1. Az austenitben, annak átalakulása során kialakuló karbon- eloszlás vizsgálata.....	57
4.1.2. Néhány, a masszív karbid képződésével kapcsolatos labo- ratóriumi kísérlet eredménye.....	71

4.1.3. Az ötvöző- és szennyező elemek lehetséges hatása a masszív karbid képződésére, para- vagy ortoegyensúly	73
4.2. Az egyes fázisok lehetséges képződési mechanizmusa	75
4.2.1. A masszív cementitfilm képződésének mechanizmusa	76
4.2.2. A ferrit szemcsehatárai mentén megjelenő egyedi karbid- részecskék képződése	81
4.2.3. A proeutektoidos ferrit–perlit határfelületen megjelenő karbidokkal kapcsolatos megfigyelések	82
4.2.4. A proeutektoidos acél perlites átalakulásának jellegzetes- ségei	83
4.3. A hipoeutektoidos acél austenitjének eutektoidos átalakulására vonatkozó általánosított modell	85
4.4. A hidegalakítás hatása a zománcozási célra gyártott meleg- szalag szövetére	88
4.4.1. A perlitsomók alakváltozása	88
4.4.2. A ferrit szemcsehatárai mentén jelenlevő masszív karbid viselkedése hidegalakítás közben	93
4.4.3. A masszív cementitfilmmel körülvett perlitsomók visel- kedése hidegalakítás közben	96
4.4.4. A ferrit–masszív karbidos szövet viselkedése nagy alak- változás esetén	97
4.5. A hidegalakítást követő egyszerű és interkritikus lágyítás során lejátszódó folyamatok vizsgálata	106
5. ÖSSZEFOGLALÁS, ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK	113

IRODALOM

1. BEVEZETÉS

1.1. A témaválasztás előzményei

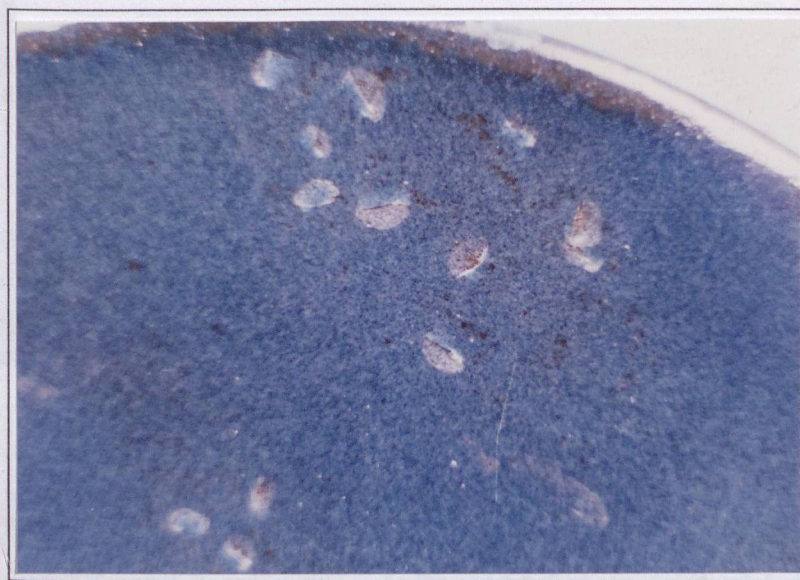
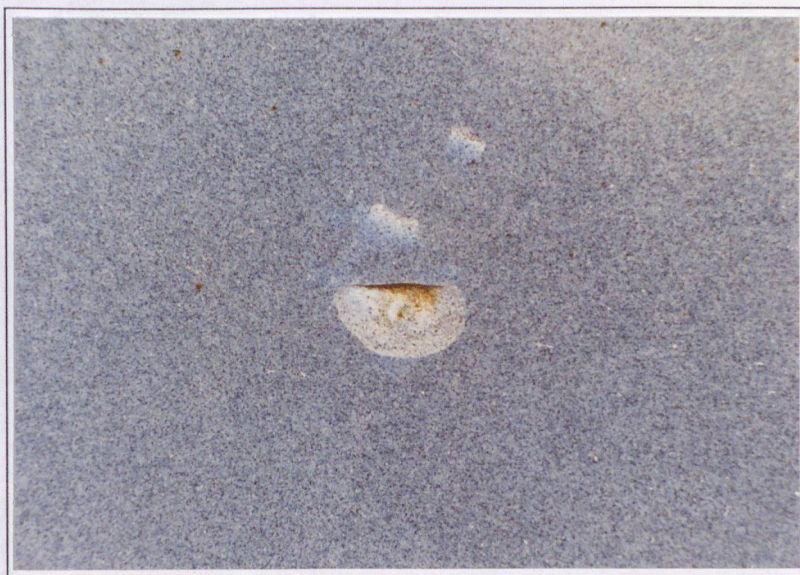
Végezzük el a következő kísérletet. Zománcozzunk be egy kb. 100 mm átmérőjű, 2,4 mm vastagságú lágyacéllemezt mindkét oldalán, pl. a forróvíztárolók belső felületének védelmére használt egyrétegű, jó melegvízállóságú zománccal. A zománcréteget a minta egyik oldalán közepén távolítsuk el egy kb. 15 mm-es foltban. Ezután a mintalemezt helyezzük 10%-os kénsavoldatba, amelyhez néhány mg/liter koncentrációnak megfelelő mennyiségű As_2O_3 -ot adagoltunk. Egy potenciosztát segítségével platina ellenelektrodát alkalmazva érjük el, hogy a katódként kapcsolt mintalemez zománctól megtisztított felületén 50 mA/cm² áramsűrűség alakuljon ki.

A megtisztított, fémes felületen atomos hidrogén keletkezik, amely a lágyacéllemez anyagában oldódik. A kénsavoldathoz adagolt As_2O_3 a hidrogén felületi rekombinációját akadályozza meg. Bizonyos idő, általában néhány óra eltelte után azt tapasztaljuk, hogy a mintalemez zománccal teljesen fedett felületén a zománc lepattog, mégpedig pontosan a zománctól megtisztított felülettel szemben. A kísérlet végeredményét az 1.1.a ábra makrofotójával szemléltetem, míg az 1.1.b ábra egy ipari körülmények között zománcozott, majd károsodott lemez felületét mutatja be. A kísérlethez használt mintalemez és a gyártásból származó lemez zománcozott felületén kialakult hibák megjelenési formája szemmel láthatóan megegyező.

Ezeket a zománchibákat *zománcpikkelynek*, a károsodás folyamatát pedig *pikkelyesedésnek* nevezzük.

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 töltheti be funkcióját, mert a pikkely helyén az alapanyagot a környezeti (pl. korróziós) hatásoktól nem védi semmi, és esztétikailag is erősen kifogásolható a pikkelyesedett felület. A pikkelyesedett alkatrészt ki kell cserélni; ez általában a késztermék szétbontásával jár, ami a pikkelyesedés következtében fellépő veszteségeket még csak fokozza.

Egy zománcpikkelyt metszetben az 1.2. ábra fénymikroszkópos felvétele mutat be, amely az 1.3. ábrán látható pásztázó elektronmikroszkópos felvétellel együtt azt bizonyítja, hogy a pikkely alján az acéllemez anyaga válik szabaddá; ez különösen akkor veszélyes, ha a zománcozott alkatrész elektrokémiai korróziós hatásnak van kitéve, mert a pikkelyek alján nagy áramsűrűség, és így nagy oldódási sebesség alakulhat ki.

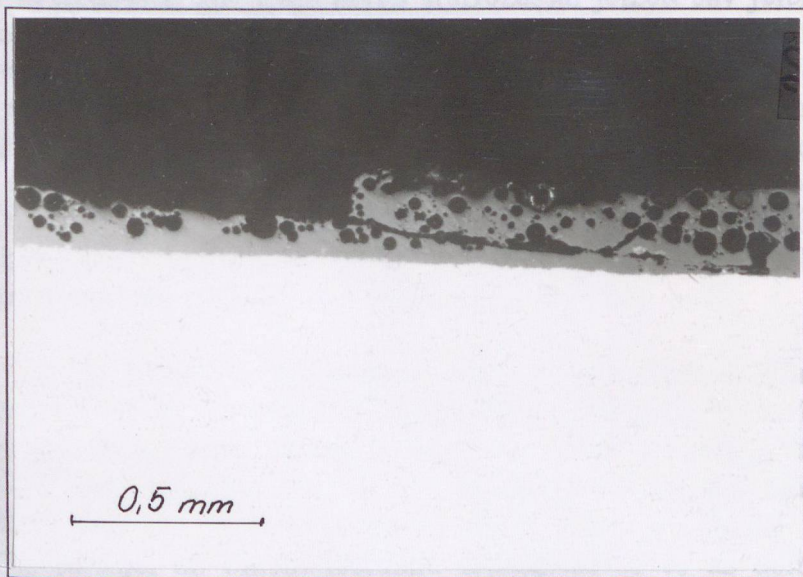


1.1. ábra a. A mintalemez pikkelyes felületéről készített fénykép

b. Egy gyártásból származó alkatrész pikkelyesedett felületéről készített fénykép

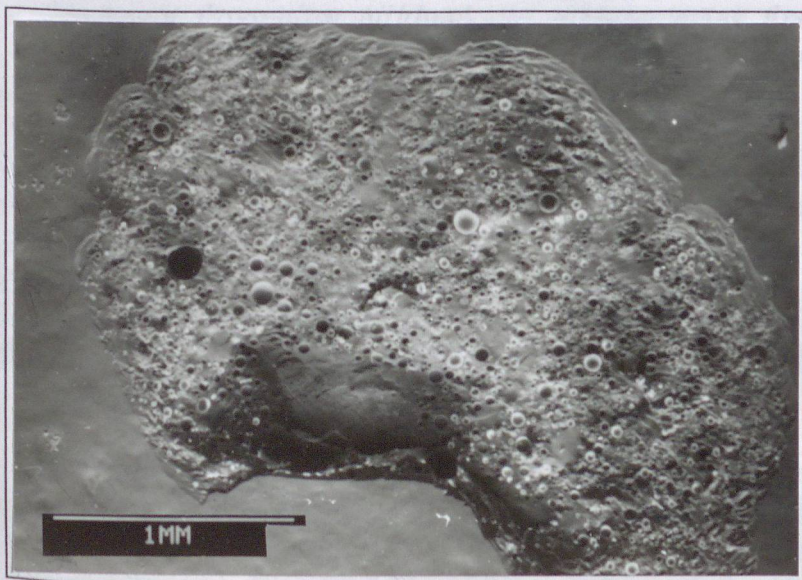
A pikkelyesedés általában váratlanul és tömegszerűen jelentkezik. Ilyen helyzet alakult ki hazánkban 1985 első negyedében. A Dunai Vasmű, mint a melegen és hidegen hengerelt zománcozható lemezek illetve szalagok egyetlen hazai szállítója, különös gondot fordított a kérdés tisztázására. Ebbe a munkába kapcsolódott be a Vasipari Kutató és Fejlesztő Vállalat fémtani osztálya azoknak a tapasztalatoknak a birtokában, amelyekre a Hajdúsági Iparművek megbízásából végzett munka kapcsán tettünk, illetve tettem szert. Ez utóbbi munka a forróvíztároló (bojler) gyártástechnológiájának fejlesztésére irányult, és 1988-ban sikerrel zárult, amikor is 200 db forróvíztárolót gyártottunk kizárólag hazai alapanyagokból. Az előírásaink szerinti lemezanyagot a Dunai Vasmű, a zománcszap elkészítéséhez szükséges frittet pedig az

Üvegipari Művek Kutatóintézete gyártotta le. A bojlereket, illetve a zománcbevonatot a TÜV Bayern minősítette, és igazolta, hogy a termék a vonatkozó előírásokat kielégíti.



1.2. ábra. Egy zománcpikkely metszetéről készített fénymikroszkópos felvétel

Ebben az időszakban, tehát 1985 és 1987 között dolgoztuk ki azt a technológiai variációt, amellyel az ún. félig csillapított acélból folyamatos öntéssel előállított bugákból kiindulva zománcozási célra alkalmas finomlemez gyártható.



1.3. ábra. Egy pikkelyesedett lemez felületéről készített pásztázó elektronmikroszkópos felvétel

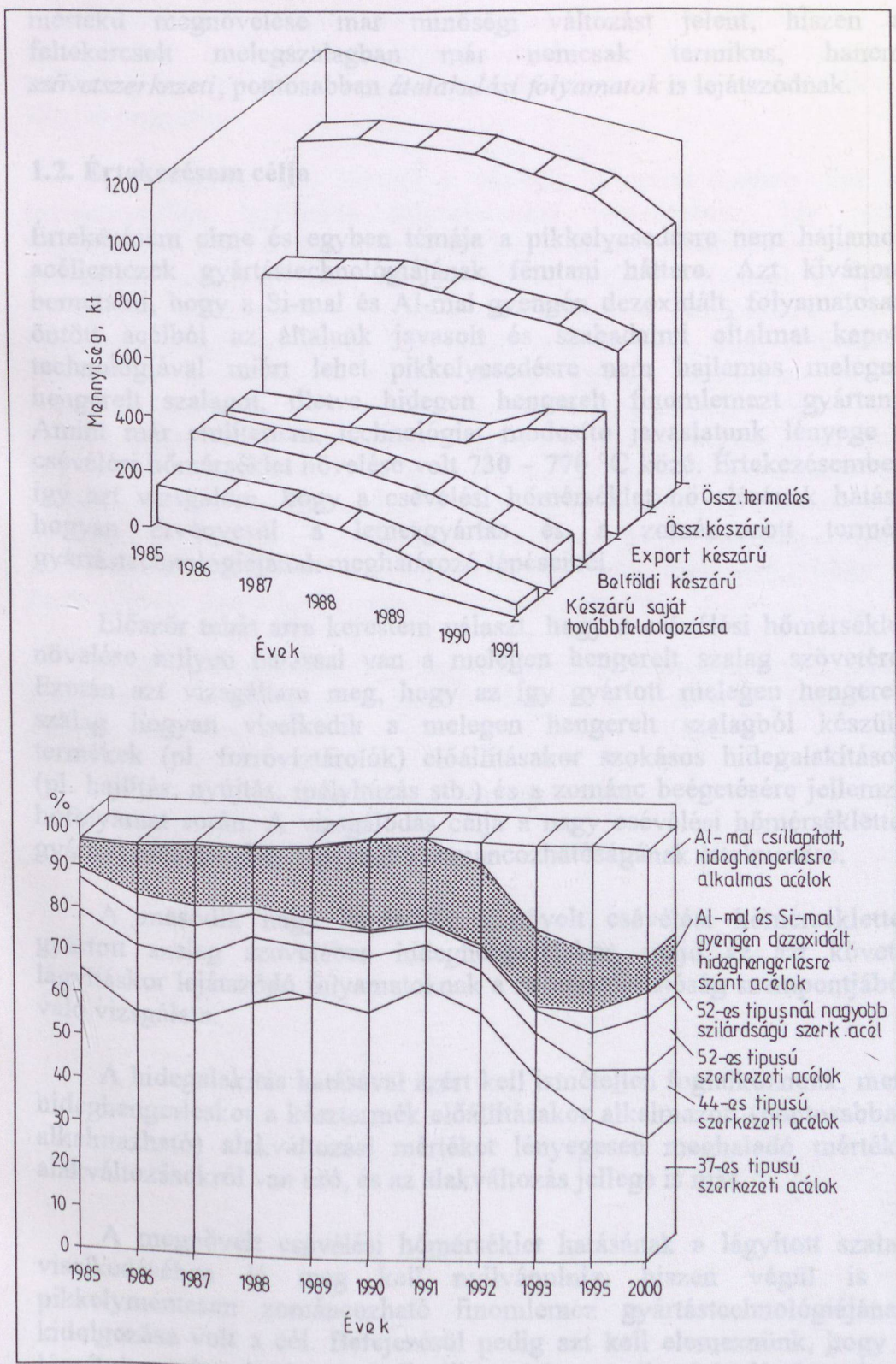
Az általunk javasolt technológia bevezetése óta, tehát 1985-től kezdve mutatja be az 1.4. ábra a Dunai Vasműben előállított melegen hengerelt termékek reláció szerinti eloszlását és a meleghengerműi készáru összetételét. Az 1.4.b. ábrán sraffozással jelzett sáv jelenti a Si-mal és Al-mal gyengén dezoxidált (ún. félig csillapított), hideghengerlésre alkalmas acélok kategóriáját, amelyen belül a zománcozható finomlemezek alapanyagául szolgáló melegen hengerelt szalagok hányada jelentős. A hazai zománcipar ellátására a Dunai Vasmű évente 10–25 Et zománcozható finomlemezt szállít, példaként megemlítem, hogy ilyen minőségből a Dunai Vasmű 1985 júniusától 1987. december 17-ig 29208 tonnát gyártott, ami az akkori folyó áron számolva közel 500 millió forint termelési értéket képviselt.

A Dunai Vasmű a folyamatos öntés bevezetésében előremutató eredményeket ért el, ma már szinte kizárólag folyamatosan öntött acélra épül fel a lemezgyártás. Mind a melegen, mind a hidegen hengerelt szalagoknál alapvető követelmény a jó felületi minőség. A felületi hibák kiküszöbölésére is számos intézkedést tett a Dunai Vasmű szakembergárdája, az öntési technika fejlesztésével és az üstben való argonozás bevezetésével. *A tömeges pikkelyesedés akkor lépett fel, amikor a metallurgiai eredetű hibák (felületi hibák) mennyisége erősen lecsökkent.* A metallurgiai eredetű felületi hibák számának csökkenése az acél tisztaságának növekedésével volt kapcsolatban.

A feladat végeredményben úgy fogalmazódott meg ekkor, hogy a bevezetett metallurgiai kezelések eredményeképpen tisztábbá vált acélból milyen technológiai útvonalon állítható elő pikkelymentes finomlemez anélkül, hogy a mechanikai jellemzők vagy a lemez felületi minősége romlana.

Ebben az időben a zománcipari szakbemberek még idegenkedtek a folyamatosan öntött acélból gyártott finomlemez felhasználásától. A vezető nyugati cégek (pl. a Thyssen AG) is csak ekkor kezdtek foglalkozni a folyamatosan öntött acél zománcozhatóságával, a fejlett vaskohászattal rendelkező Csehszlovákia (pontosabban a kassai kombinát) pedig csak 1990-ben vezette be azt az eljárást, amit itthon 1985-87 között megvalósítottunk ([1.1.], [1.2.]).

A technológiai megoldás lényegét a "Pikkelymentes, veszteség nélkül direkt zománcozható acéllemez és eljárás az előállítására" című találmányi bejelentésben rögzítettük, amelyre 1987. november 23-án szabadalmat kaptunk P. 20.450/1987/5. szám alatt [1.3.]. A szabadalmaztatott technológia lényege a melegen hengerelt szalag csévélési hőmérsékletének jelentős megnövelése volt, a korábbi előírás szerinti 600 – 650 °C-ról 730 – 770 °C-ra. A csévélési hőmérséklet ilyen



1.4. ábra. A Dunai Vasmű melegen hengerelt termékeinek mennyisége és minőség szerinti megoszlása 1985-től napjainkig, a 2000-ig prognosztizált tendenciák feltüntetésével.

mértékű megnövelése már minőségi változást jelent, hiszen a feltekercselt melegszalagban már nemcsak termikus, hanem szövetszerkezeti, pontosabban átalakulási folyamatok is lejátszódnak.

1.2. Értekezésem célja

Értekezésem címe és egyben témája a pikkelyesedésre nem hajlamos acéllemezek gyártástechnológiájának fémtani háttere. Azt kívánom bemutatni, hogy a Si-mal és Al-mal gyengén dezoxidált, folyamatosan öntött acélból az általunk javasolt és szabadalmi oltalmat kapott technológiával miért lehet pikkelyesedésre nem hajlamos melegen hengerelt szalagot, illetve hidegen hengerelt finomlemezt gyártani. Amint már említettem, technológiai módosító javaslatunk lényege a csévélési hőmérséklet növelése volt $730 - 770\text{ }^{\circ}\text{C}$ közé. Értekezésemben így azt vizsgálom, hogy a csévélési hőmérséklet növelésének hatása hogyan érvényesül a lemezgyártás és a zománcozott termék gyártástechnológiájának meghatározó lépéseinél.

Először tehát arra kerestem választ, hogy a csévélési hőmérséklet növelése milyen hatással van a melegen hengerelt szalag szövetére. Ezután azt vizsgáltam meg, hogy az így gyártott melegen hengerelt szalag hogyan viselkedik a melegen hengerelt szalagból készülő termékek (pl. forróvíztárolók) előállításakor szokásos hidegalakítások (pl. hajlítás, nyújtás, mélyhúzás stb.) és a zománc beégetésére jellemző hőfolyamat során. A vizsgálódás célja a nagy csévélési hőmérséklettel gyártott melegszalag kedvezőbb zománcozhatóságának értelmezése.

A második nagy kérdéskör a növelt csévélési hőmérséklettel gyártott szalag szövetében hideghengerléskor, majd az azt követő lágyításkor lejátszódó folyamatoknak a zománcozhatóság szempontjából való vizsgálata.

A hidegalakítás hatásával azért kell ismételtten foglalkoznunk, mert hideghengerléskor a késztermék előállításakor alkalmazott (pontosabban alkalmazható) alakváltozási mértéket lényegesen meghaladó mértékű alakváltozásokról van szó, és az alakváltozás jellege is más.

A megnövelt csévélési hőmérséklet hatásának a lágyított szalag viselkedésében is meg kell nyilvánulnia, hiszen végül is a pikkelymentesen zománcozható finomlemez gyártástechnológiájának kidolgozása volt a cél. Befejezésül pedig azt kell elemeznünk, hogy a lágyított szalag hogyan viselkedik a késztermék alakadásakor és a zománcozás hőfolyamata közben.

Értekezésem vázlatát az 1.5. ábra szemlélteti, ahol azt is érzékeltettem, hogy az eredményeket lehetőség szerint a hagyományos technológiával előállított lemezek tulajdonságaival való szembeállítás alapján tárgyalom.

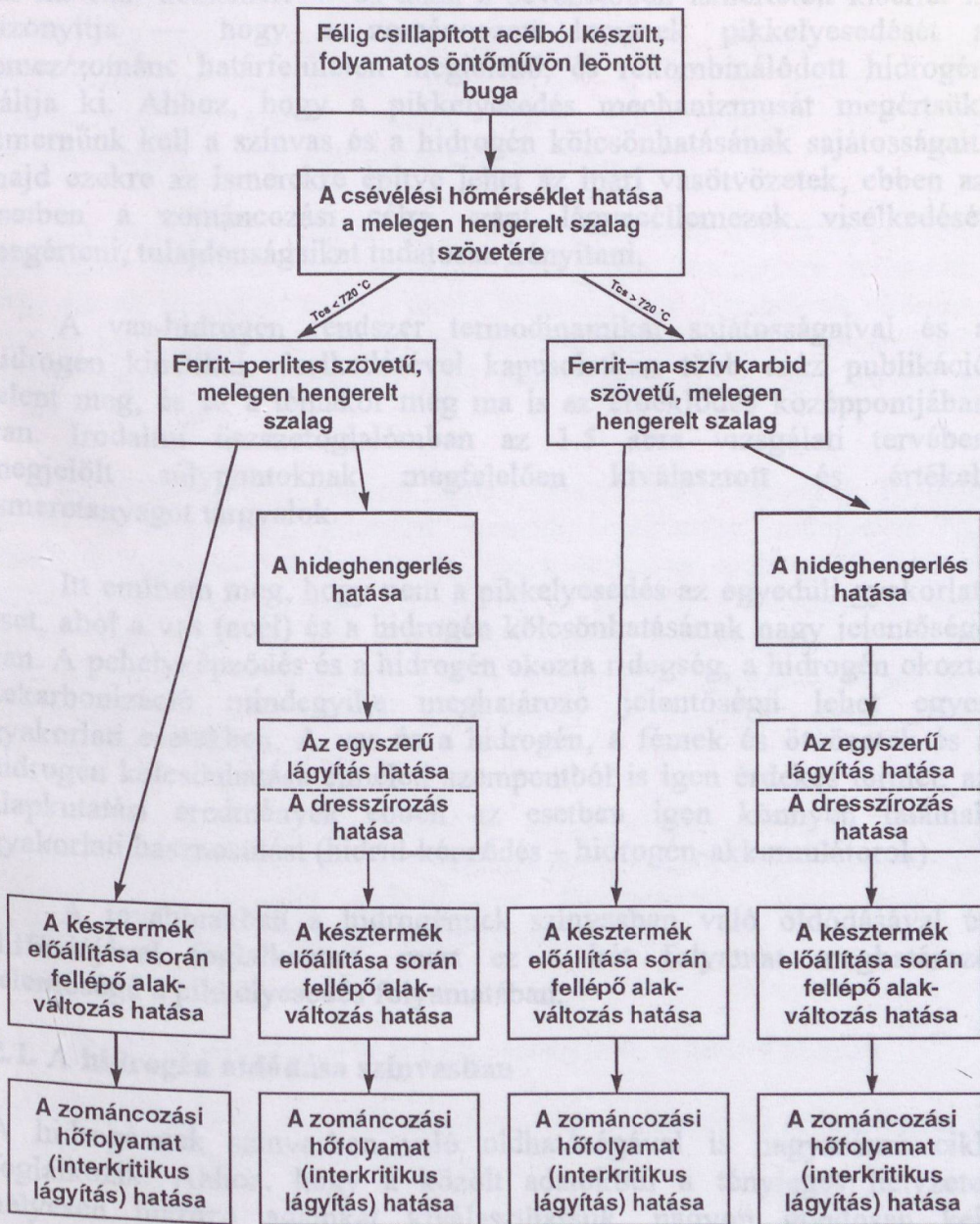
Amint az az 1.5. ábrából is kitűnik, disszertációmban csak a lemezanyagban lejátszódó folyamatokkal foglalkozom. Így nem tárgyalom pl. a pácolhatóság és az oxidációs hajlam módosulását. Ennek elsősorban terjedelmi okai vannak, hiszen ezek a jellemzők is igen lényegesek a zománcozott termék, elsősorban a fém/zománc kötés tulajdonságai szempontjából. Úgy ítélem meg azonban, hogy e szűkítés ellenére a disszertációm témája átfogó jellegű, különösen akkor tekinthető ilyennek, ha figyelembe vesszük, hogy a pikkelyesedés nélkül zománcozható lemez gyártástechnológiájának kidolgozásához ismernünk kell a vas (lágycél) és a hidrogén kölcsönhatását is. Ezekre az ismeretekre támaszkodva lehetett kijelölni a módosított technológiai útvonalat. Disszertációm irodalmi áttekintésében ezért a vas (lágycél) és a hidrogén kölcsönhatásával foglalkozom, olyan mélységig, hogy a technológiai változtatás lényege értelmezhető legyen.

Mivel a disszertációmban egy hasznosult, szabadalommal védett technológiai eljárás fémtani háttérét tárgyalom, a műszaki tudomány doktora fokozatot

alkotás

alapján kívánom elnyerni.

2. A SZINVAS KÖLCSÖNHATÁSA A HIDROGÉNNEL (folyamatos öntőművön leöntött buga)



1.5. ábra. A pikkelyesedésre nem hajlamos melegen illetve hidegen hengerelt szalagok vizsgálatának súlypontjai

2. A SZÍNVAS KÖLCSÖNHATÁSA A HIDROGÉNNEL

(Irodalmi összefoglaló)

Az ma már közismert — és talán a bevezetőben ismertetett kísérlet is bizonyítja — hogy a zománcozott lemezek pikkelyesedését a lemez/zománc határfelületen megjelenő, és rekombinálódott hidrogén váltja ki. Ahhoz, hogy a pikkelyesedés mechanizmusát megértsük, ismernünk kell a színvass és a hidrogén kölcsönhatásának sajátosságait, majd ezekre az ismeretekre építve lehet az ipari vasötvözetek, ebben az esetben a zománcozási célra szánt lágyacéllemezek viselkedését megérteni, tulajdonságaikat tudatosan irányítani.

A vas-hidrogén rendszer termodinamikai sajátosságaival és a hidrogén kinetikai viselkedésével kapcsolatban több száz publikáció jelent meg, és ez a témakör még ma is az érdeklődés középpontjában van. Irodalmi összefoglalómban az 1.5 ábra vizsgálati tervében megjelölt súlypontoknak megfelelően kiválasztott és értékelt ismeretanyagot tárgyalok.

Itt említem meg, hogy nem a pikkelyesedés az egyedüli gyakorlati eset, ahol a vas (acél) és a hidrogén kölcsönhatásának nagy jelentősége van. A pehelyképződés és a hidrogén okozta ridegség, a hidrogén okozta dekarbonizáció mindegyike meghatározó jelentőségű lehet egyes gyakorlati esetekben. A vas és a hidrogén, a fémek és ötvözetek és a hidrogén kölcsönhatása elméleti szempontból is igen érdekes terület, az alapkutatási eredmények ebben az esetben igen könnyen találhatnak gyakorlati hasznosulást (hidrid-képződés – hidrogén-akkumulátorok).

A továbbiakban a hidrogénnek színvassban való oldódásával és diffúziójával foglalkozom, mert ez a két folyamat meghatározó jelentőségű a pikkelyesedés folyamatában.

2.1. A hidrogén oldódása színvassban

A hidrogénnek színvassban való oldhatóságával is nagyszámú cikk foglalkozik. Ahhoz, hogy a közölt adatokból a tényleges helyzetet helyesen tükröző adatokat kiválaszthassuk, nagyon gondosan kell eljárunk.

Amint az ismert, ha a kísérleti eredményeket csak véletlenszerű hibák terhelik, az egyedi mérési eredmények Gauss-eloszlással jellemezhetők. Abban az esetben azonban, ha az oldhatóságra vonatkozó mérési adatokat a hidrogénnek a szokásos interszticiós beépülési helyeknél nagyobb kötési energiájú hibahelyekkel való kölcsönhatásából származó "hibák" is terhelik, a mérési eredmények eloszlása módosul. A mérési eredmények eloszlása különösen kis hőmérsékleten mutat a

véletlenszerűtől eltérő eloszlást, mert a hidrogén és a hibahely közötti kölcsönhatás exoterm jellegű.

Az összegyűjtött oldhatósági adatokat a 2.1. ábrán tüntettem fel, $\ln\theta - 1/T$ -koordinátarendszerben. Ha a klasszikus *Arrhenius*-viselkedés érvényesülne a vas-hidrogén rendszerben, a mérési adatoknak — pontosabban a mérési adatok adott hőmérsékletre vonatkozó középértékének — egy egyenesre kellene esnie [2.1].

Az Arrhenius-viselkedéstől való eltérés okának felderítésekor több lehetséges változatot megvizsgálva arra a következtetésre juthatunk, hogy ezt az anomáliát vagy a minta felületén lévő hibahelyek okozzák, vagy a hidrogénatomok és a vas hibátlan rácsa közötti kölcsönhatás olyan, hogy a H-nek vasban való oldhatósága eleve nem követi az Arrhenius-jelleget.

Az első lehetőség szerinti zavaró hatást kiküszöbölhetjük, ha csak azokat az oldhatósági adatokat vesszük figyelembe, amelyeket H_2 -gáztérrel egyensúlyba hozott és elektrolitikusan polírozott felületű mintákon határoztak meg, mert ebben az esetben a hidrogénnel való telítés során nem jönnek létre mikroüregek, mikrorepedések, és az elektrolitikus polírozás nem hoz létre felületi deformálódott réteget (ún. *Beilby*-réteg), sőt, a korábbi mechanikus előkészítési lépések során keletkezett el is távolítja.

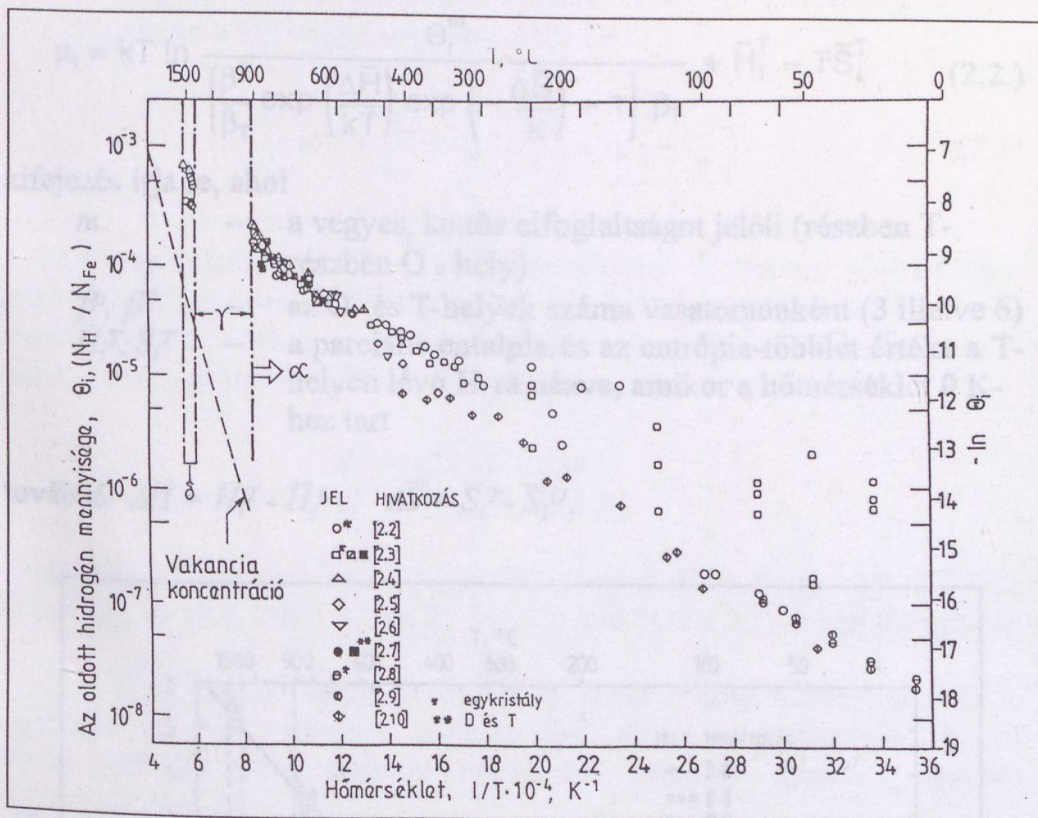
A 2.1. ábra alapján azonban az is belátható, hogy a nagy hőmérsékletű adatokat kis hőmérsékletre extrapolálva a kis hőmérsékletű tartományban nagyobb oldhatóságot tapasztalunk, mint ami az Arrhenius-viselkedés alapján várható lenne.

2.1.1. A hidrogén vasban való oldhatóságának elméleti leírása

Valamely kétatomos gáz oldhatóságát — így a hidrogén oldhatóságát is — az alábbi formában lehet felírni [2.2.]

$$\Theta = \frac{\beta p^{1/2} \Psi}{T^{7/4}} \exp \left[-\frac{\bar{H}_i - 1/2 E_0^D}{kT} \right] \exp \left(\frac{\bar{S}_i^{xs}}{k} \right) \quad (2.1)$$

ahol E_0^D — a H_2 molekula disszociációs energiája atomonként, 0 K-en
 Ψ — ismert értékű konstans
 β — az interszticiós helyek száma atomonként
 $\bar{H}_i$ — az oldott interszticiós atomok parciális entalpiája
 $\bar{S}_i^{xs}$ — a oldott interszticiós atomok entrópia-többlete
 p — a gáz nyomása



2.1. ábra. A hidrogén oldhatósága vasban a hőmérséklet függvényében irodalmi adatok nyomán

Ez az összefüggés jelen esetünkre is igaz, és azt mutatja, hogy ha sem $\bar{H}_i$, sem $\bar{S}_i^{xs}$ nem függvénye a hőmérsékletnek, az $\ln \theta - 1/T$ diagram sem lesz egyenes, mégpedig a $(7/4)\ln T$ -tag miatt.

Tovább elemezve azonban a legmegbízhatóbb mérési adatokat — amelyeket a 2.2. ábrán külön is feltüntettünk — kitűnik, hogy a mérési adatokra még az $\ln(\theta_i T^{7/4}) - 1/T$ koordináta-rendszerben sem fektethető egyetlen egyenes.

Ennek okát DaSilva és McLellan [2.12] adta meg, feltételezve, hogy a H-atomok helyhez kötött oszcillátorként vannak jelen a vizsgált rendszerben a vizsgálat tárgyát képező teljes hőmérséklet-tartományban.

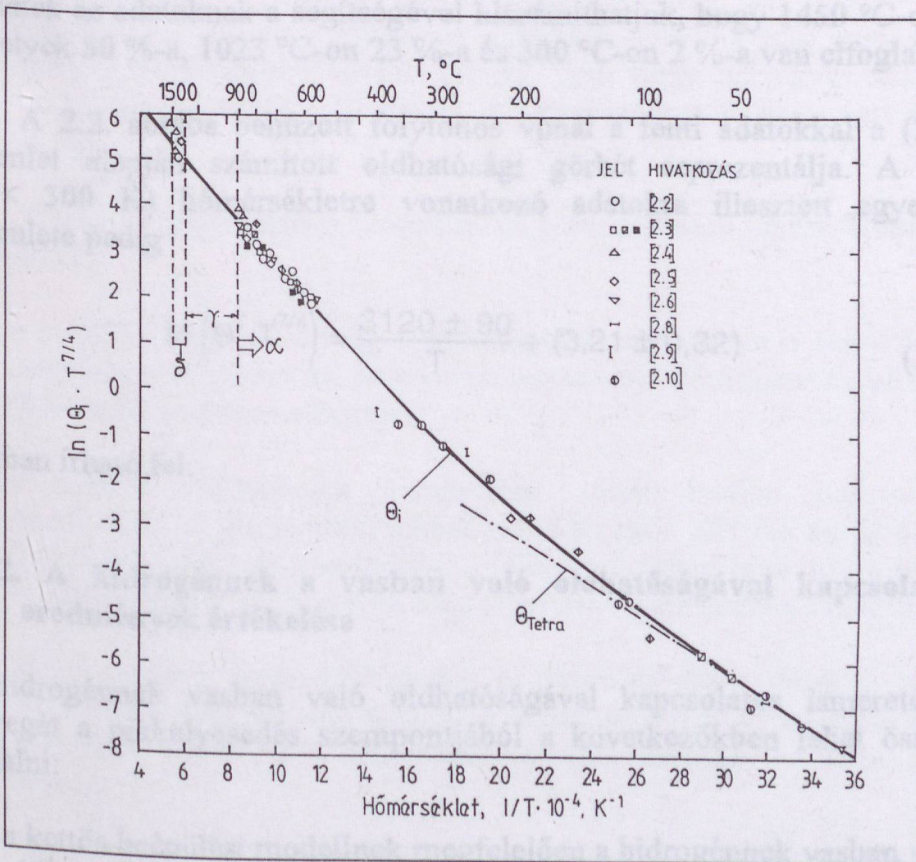
Kis hőmérsékleten a vas tetraéderes intersticiós helyei stabilisabbak a hidrogén beépülése szempontjából, de a hőmérséklet növekedésével az entrópia tényező szerepe megnövekszik, és az oktaéderes intersticiós helyek közül is egyre többet foglalnak el a hidrogén atomok. Kimutatták, hogy a fémbe oldott hidrogén kémiai potenciálját a vázolt modell alapján a

$$\mu_i = kT \ln \frac{\Theta_i^m}{\left\{ \frac{\beta^0}{\beta_T} \exp \left(\frac{\Delta \bar{H}}{kT} \right) \exp \left(- \frac{\Delta \bar{S}}{k} \right) + 1 \right\} \beta_T} + \bar{H}_i^T - T \bar{S}_i^T \quad (2.2.)$$

kifejezés írja le, ahol

- m – a vegyes, kettős elfoglaltságot jelöli (részben T-, részben O - hely)
- β^0, β^T – az O- és T-helyek száma vasatomonként (3 illetve 6)
- $\bar{H}_i^T, \bar{S}_i^T$ – a parciális entalpia és az entrópia-többlet értéke a T-helyen lévő H-ra nézve, amikor a hőmérséklet 0 K-hez tart

továbbá $\Delta \bar{H} = \bar{H}_i^T - \bar{H}_i^O$ $\Delta \bar{S} = \bar{S}_i^T - \bar{S}_i^O$.



2.2. ábra. A hidrogénnek szénvasban való oldhatóságára jellemző $\ln(\Theta_i \cdot T^{7/4}) - 1/T$ diagram. A mérési pontokat a szövegben elemzett kritériumok alapján választották ki, és így azok a legmegbízhatóbb adatokat képviselik.

A vegyes, kettős elfoglalás esetére érvényes oldhatóság ezután [2.12] nyomán a következőképpen írható fel:

$$\frac{\Theta_i^m}{\Theta_i^T} = 1 + \frac{\beta_0}{\beta_T} \exp\left(\frac{\Delta\bar{H}}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta\bar{S}}{k}\right) \quad (2.3)$$

A (2.3) egyenletben a Θ_i^T a kis hőmérsékletre vonatkozó oldhatóságot jelenti, amikor csak T-helyeken vannak hidrogén atomok. Ha a 2.2. ábrán szereplő adatok alapján a legkisebb négyzetek elvét alkalmazva meghatározzuk $\Delta\bar{H}$ és $\Delta\bar{S}$ értékét, a következő adatokat kapjuk:

$$\begin{aligned} \Delta\bar{H} &= -22,56 \text{ kJ/mol} \\ \Delta\bar{S} &= -6,0 \text{ kJ/(mól}\cdot\text{K)} \end{aligned}$$

Ezeknek az adatoknak a segítségével kiszámíthatjuk, hogy 1450 °C-on a O-helyek 50 %-a, 1023 °C-on 23 %-a és 300 °C-on 2 %-a van elfoglalva.

A 2.2. ábrába behúzott folytonos vonal a fenti adatokkal a (2.3) egyenlet alapján számított oldhatósági görbét reprezentálja. A kis ($T < 300 \text{ K}$) hőmérsékletre vonatkozó adatokra illesztett egyenes egyenlete pedig

$$\ln\left(\Theta_i^T T^{7/4}\right) = \frac{3120 \pm 90}{T} + (3,21 \pm 0,32) \quad (2.4)$$

alakban írható fel.

2.1.2. A hidrogénnek a vasban való oldhatóságával kapcsolatos eredmények értékelése

A hidrogénnek vasban való oldhatóságával kapcsolatos ismereteink lényegét a pikkelyesedés szempontjából a következőkben lehet összefoglalni:

- a kettős beépülési modellnek megfelelően a hidrogénnek vasban való oldhatósága nem követi a klasszikus Arrhenius-viselkedést, az $\ln(\Theta T^{7/4}) - \ln 1/T$ diagram nem egyenes, de a kettős beépülési modell alapján felírt oldhatósági egyenlet a megbízható mérési adatokra jól illeszthető.
- a nagy hőmérsékletre vonatkozó oldhatósági adatok kis szórása azt bizonyítja, hogy a színvas által felvett hidrogén mennyiségét alapvetően a hidrogén parciális nyomása szabja meg.

- c.) a hidrogén oldhatóságának kis hőmérsékleten tapasztalt szórása a hidrogénnel való telítés vagy az előkészítés során keletkezett hibáknak, csapdáknak tulajdonítható. A hibák jelenléte az oldhatóság több nagyságrendnyi növekedését okozza.

2.2. A hidrogén diffúziója színvasban

A hidrogén színvasban lejátszódó diffúziójával kapcsolatos mérési adatok elemzésekor ugyanolyan nehézségekkel találjuk szemben magunkat, mint az oldhatósági adatok elemzésekor. Bizonyos mértékig a feladat még összetettebb, mert a diffúziós jellemzők meghatározásakor alkalmazott technikák változatosabbak, mint az oldhatóság meghatározására szolgálók.

Ha előzetes válogatás nélkül rajzoljuk meg az $\ln D - 1/T$ diagramot, a 2.3. ábra diagramjához juthatunk. Szembetűnő, hogy a kis hőmérsékletre vonatkozó adatok szórása igen nagy, az egyes szerzők által publikált adatok között ebben a tartományban 5 nagyságrendnyi eltérés van.

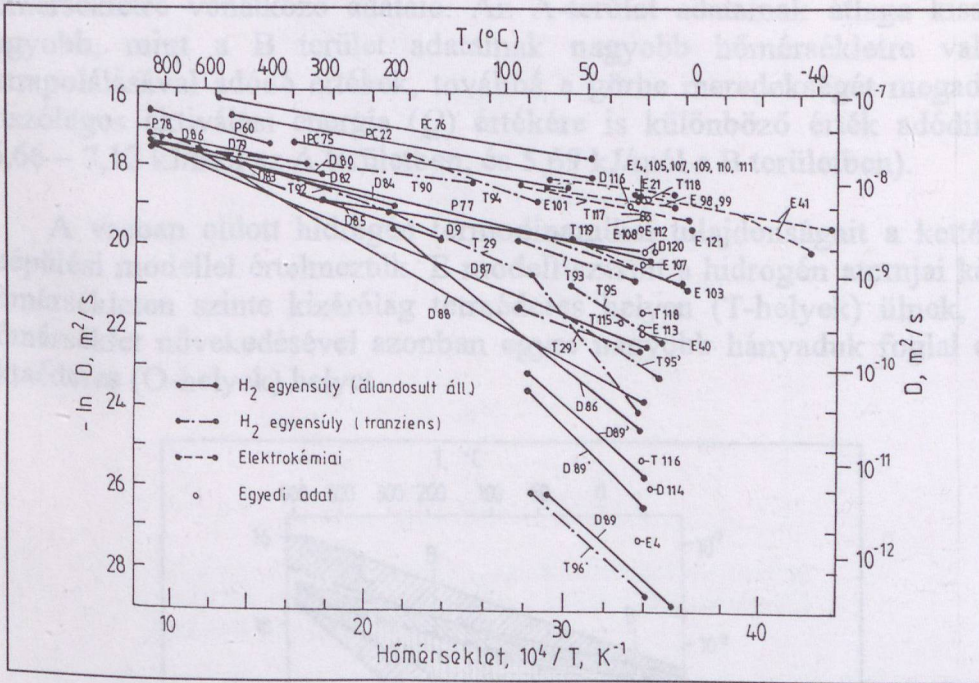
Ennek a nagymértékű szórásnak az értelmezésére három lehetőség kínálkozik:

- a.) a modellek egy része még a jól kilágyított színvasban is feltételezi a csapdahelyek jelenlétét, amelyeken egyensúlyi körülmények között a H-atomok csoportosulhatnak.
- b.) a mérési eredmények bizonytalan voltát felületi hatások is okozhatják. A minta előkészítése során a minta felülete oxidálódhat. További problémát jelenthetnek a felületi rétegben levő mikroüregek és mikrorepedések, amelyek még lágyítással sem szüntethetők meg.
- c.) külső hatások eredményeképpen is keletkezhetnek hibák a minta belsejében. A szennyező atomok, a szemcsehatárok és a diszlokációk szerepére utalok. Kis hőmérsékleten ezek mindegyike csapdaként hathat.

Ezek előzetes felvetése után végül is meg kell vizsgálni a diffúziós tényezőre vonatkozó adatok szórási sávjának szélességét, és a diffúziós tényező csökkenésének tényleges mértékét szobahőmérséklet közelében.

A diffúziós adatok elemzése bonyolult feladat, de az oldhatósági adatok elemzésekor követett módszer ebben az esetben is eredményre vezethet. A helyes adatok kiválasztásakor figyelembe kell venni azt, hogy a diffúziós tényezőt állandósult és tranziens állapotban végzett vizsgálattal is meg lehet határozni. Nem szabad szem elől tévesztenünk,

hogy a hidrogén adszorpcióját és deszorpcióját magukba foglaló felületi reakciók jellege erősen függ attól, hogy H_2 -gázzal való egyensúlybahozaat vagy elektrokémiai módszert alkalmazunk a hidrogén bevitelére. Az elektrokémiai módszernél különösen óvatosan kell eljárni, mert a felület közelében mikropredések, mikroüregeket hozhat létre az oldódó hidrogén.



2.3. ábra. A lágyított állapotú színvas diffúziójára vonatkozó mérési adatok közelítő szórási sávja 36 független mérési sorozat alapján [2.1] nyomán

A 2.3. ábrán bemutatott diagramot alkotó egyedi mérési sorozatokat a fentiek szem előtt tartásával a vizsgálati technika szerint kell csoportosítani, és egy-egy csoporton belüli adatok elemzésével juthatunk el a vas-hidrogén rendszer kinetikai viselkedését helyesen tükröző adatokhoz, amelyek alapján a hidrogén vasban való diffúziós mechanizmusa tisztázható.

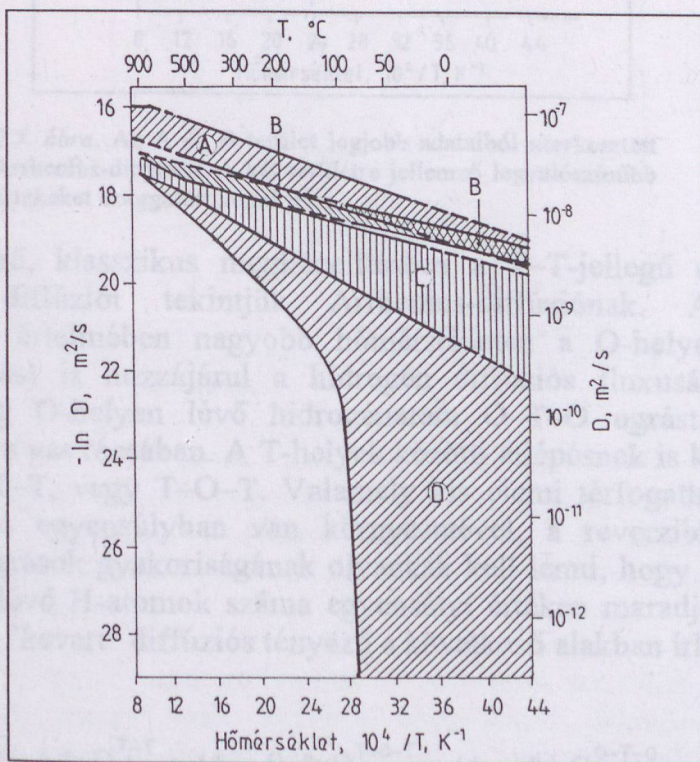
A rendelkezésre álló mérési adatokat a vizsgálati technika jellege szerint csoportosítva kapjuk a 2.4. ábrát, ahol az egyes technikákat A , B , C és D betűvel jelöltük. Jelentésük a következő:

- A – H_2 -gázzal való egyensúlybáhozáson alapuló módszer, ultranagy vákuumban való mérés, a minta kilépő oldala palládiumozva
B – elektrokémiai úton történő hidrogénnel való feltöltés
C – ugyanaz, mint az A-módszer, de Pd-bevonás nélkül
D – azok a módszerek, ahol feltételezhető volt a felületi csapdahelyek jelenléte, az előkészítés vagy a mérés technikájának nem megfelelő volta miatt.

A 2.4. ábra A és B területe olyan diffúziós adatoknak felel meg, amelyeket nem terhelnek felületi zavaró hatások. Ezt a két tartományt részletesebb elemzésnek vetjük alá, ezért a 2.5. ábrán ezt a két adatsort külön is feltüntettük.

Az A területet alkotó, nagyobb hőmérsékleten meghatározott adatok szórása lényegesen nagyobb, mint a B-terület kisebb hőmérsékletre vonatkozó adataié. Az A-terület adatainak átlaga kissé nagyobb, mint a B terület adatainak nagyobb hőmérsékletre való extrapolálásával adódó értékek, továbbá a görbe meredekségét megadó látszólagos aktiválási energia (Q) értékére is különböző érték adódik. (6,66 – 7,12 kJ/mól az A területben, és 5,69 kJ/mól a B területben).

A vasban oldott hidrogén termodinamikai tulajdonságait a kettős beépülési modellel értelmeztük. E modell szerint a hidrogén atomjai kis hőmérsékleten szinte kizárólag tetraéderes helyen (T-helyek) ülnek, a hőmérséklet növekedésével azonban egyre nagyobb hányaduk foglal el oktaéderes (O-helyek) helyet.

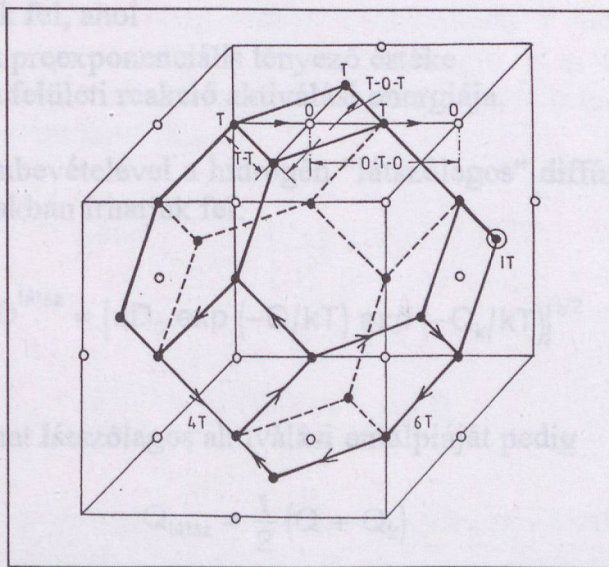


2.4. ábra. A diffúziós adatok statisztikai elemzésének eredményeit összefoglaló diagram. Az A, B, C és D jelentését a szövegben adtam meg.

A hidrogén atomjainak T-helyről O-helyre való átmenete $\Delta H = -22,56$ kJ/mól parciális entalpiaváltozással és $\Delta S = -6.0$ kJ/(mól·K)

Adott pillanatban T–T típusú ugrásban résztvevő H-atomok számát jelöli az f mennyiség, és így értelemszerűen a T–O–T ugrásokban résztvevők hányada $(1-f)$. Ha figyelembe vesszük, hogy az Arrhenius-diagram a B területben önmagában lineáris, és a 2.6. ábra szerint a T–O–T diffúziós út hossza 41%-kal nagyobb, mint a T–T hossz, joggal feltételezhetjük, hogy az $f \sim 1$ nem rossz közelítés, és így

$$D^M = \Phi D^{T-T} + (1 - \Phi) D^{O-T-O} \quad (2.6)$$



2.6. ábra. A t.k.sz.-rácsú fémekben lévő tetraéderes és oktaéderes helyeket bemutató vázlat a T–T, az O–T–O és a T–O–T útvonalakkal

A 2.5. ábrán a folytonos vonalat a T–T, illetve az O–T–O típusú esetre vonatkozó adatokból rajzolták meg. Az ábra alapján világos, hogy a kinetikai (diffúziós) adatok lényegében kompatibilisek a termodinamikai adatok interpretációjával, amely alapvetően a kettős beépülési modellre épül.

A 2.4. ábra C területe azokat a diffúziós adatokat képviseli, amelyeket H_2 -gázzal való egyensúlybáhozással, állandósult vagy tranziens állapotban, de bevonat nélküli mintákon határoztak meg. A D diffúziós tényező változása még Arrhenius jellegű, de abszolút értéke kisebb, mint ami az A és B területre jellemző volt. A Q látszólagos aktiválási energia pedig nagyobb, mint az előbb említett két területben. Ezek az eltérések egyértelműen a minta felületi állapotával vannak összefüggésben. A felületi hatásokat két csoportba lehet sorolni: a hatások egyik csoportja a belépési oldalon a hidrogén deszorpciójának és rekombinációjának folyamatában jut szerephez. Mivel azonban a hidrogén kémiai potenciálja a belépési oldalon többszöröse a kilépési

oldalon uralkodó potenciálnak, a zavaró tényezők hatása elsősorban a kilépési oldalon érvényesül. E meggondolások alapján a kísérletek során a kilépő oldalt vonják be palládiummal.

A szokásos gyakorlatnak megfelelően valamely felületi reakció sebességi állandóját a

$$\kappa = \exp(Q_k/kT) \quad (2.7)$$

alakban írhatjuk fel, ahol

κ – a preexponenciális tényező értéke

Q_k – a felületi reakció aktiválási energiája.

Ennek figyelembevételével a hidrogén "látszólagos" diffúziós tényezőjét a következő alakban írhatjuk fel:

$$D^{\text{látsz}} = [\kappa D_0 \exp(-Q/kT) \exp(-Q_k/kT)]^{1/2} \quad (2.8)$$

A teljes folyamat látszólagos aktiválási entalpiáját pedig

$$Q_{\text{látsz}} = \frac{1}{2}(Q + Q_k) \quad (2.9)$$

kifejezés adja meg. A $Q_{\text{látsz}} = +8,37$ kJ/mól-os értékét és a térfogati diffúzió tényleges aktiválási entalpiájának $Q = 5,44 - 7,12$ kJ/mól-os értékét alapul véve, Q_k -ra, tehát a felületi reakció aktiválási energiájára $9,6 - 11,3$ kJ/mól érték adódik.

Számos lehetséges felületi reakció aktiválási energiáját vizsgálva megállapították, hogy a hidrogénnek oxigénnel erősen szennyezett felületről való deszorpciós folyamatának aktiválási energiája esik egybe a Q_k -ra meghatározott tartománnyal. Így feltételezhető, hogy valóban ez a folyamat a sebességhatározó folyamat, amely egyébként elsőrendű reakciónak tekinthető.

Mivel az egyszer már kontaminálódott felületről az oxigénatomokat még ultranagy vákuumban sem lehet eltávolítani, a Pd-mal bevonás látszik az egyetlen járható útnak.

A 2.4. ábra D területét képviselő adatok nagy szórása nem vezethető vissza szokásos kísérleti hibákra. Az erre a tartományra jellemző igen kicsi diffúziós képesség arra utal, hogy a hidrogén mozgékonyágának látszólagos csökkenését már nem lehet csak felületi

hatásokkal (kontaminálódott réteg) magyarázni, hanem a minta előkészítése során létrejövő csapdahelyek hatását is figyelembe kell venni.

Mivel a tökéletesen kilagyított színvasban elképzelhetetlen az a hibakoncentráció (10^{-5} hiba/Fe-atom), amely a D-területben tapasztalt mozgékonyaságcsökkenést kiválthatja, a külső hibák (elsősorban diszlokációk) szerepén túlmenően más jelenségeket is figyelembe kell venni. Az egyik ilyen jelenség a Beilby-réteg kialakulása lehet.

Ha a vizsgálatokhoz használt minta vékony (membránjellegű), a hibákkal terhes felületi réteg erősen csökkentheti a membránon való áthaladás sebességét. Jelölje Θ^t és Θ^h a hidrogén oldhatóságát átlagos helyen és a hibás felületi rétegben, akkor a $D^{\text{látsz}}$ diffúziós tényezőt a (2.10) képlet szerint lehet felírni:

$$D^{\text{látsz}} = \frac{1}{\Theta^{\text{látsz}}} \left[\frac{\gamma_s}{D^h \Theta^h} + \frac{1 - \gamma_s}{D^t \Theta^t} \right]^{-1} \quad (2.10)$$

ahol $\Theta^{\text{látsz}} = \gamma_s \Theta^h + (1 - \gamma_s) \Theta^t \quad (2.11)$

és D^t és D^h – a térfogati és a hibás tartományra vonatkozó diffúziós tényező

γ_s – a hibás réteg (Beilby-réteg) vastagsága a hibátlan tartomány vastagságához viszonyítva

A látszólagos diffúziós tényező értékét csökkentheti a nagy γ_s -hányadossal együttjáró kis D^h -érték. A nagy szórás, illetve a kis diffúziós képesség oka lehet az is, hogy esetenként a vizsgált minta diszlokációs-sűrűsége nem felelt meg a jól kilagyított vasra jellemző diszlokációs-sűrűségnek, és a diszlokáció-hidrogén kölcsönhatás jelentős szerepet játszhat. Elöljáróban csak arra utalok, hogy a hidrogén diffúziója aktiválási entalpiájának kis értéke miatt ($Q = 4 - 8$ kJ/mól) nem a csapda abszolút "mélysége", hanem a környezetéhez viszonyított relatív mélysége a meghatározó, és a vas esetében a csapdahelyek szerepe már viszonylag nagy hőmérsékleten érvényesül ellentétben például a nikkellel.

2.2.1. A lágyított állapotú színvasban lejátszódó diffúzióval kapcsolatos eredmények értékelése

A tárgyaltak alapján a hidrogénnek jól kilagyított vasban való diffúziójával kapcsolatban a következők állapíthatók meg:

- a.) A egyes mérési adatsorok közötti eltérések, az Arrhenius-viselkedéstől való eltérés elsősorban felületi hatások eredménye. További problémát okozhat a mintaelőkészítés nem megfelelő volta. A felületi és felületi zavaró rétegekben lejátszódó jelenségek elfedhetik a Fe-H-rendszer lényegi tulajdonságait.
- b.) A kis hőmérsékletre vonatkozó, és elektrokémiai módszerrel meghatározott adatok jól illeszkednek egy Arrhenius-egyenesre, a folyamatra vonatkozó látszólagos aktiválási energia viszonylag kis értékű, nevezetesen $5,4 \text{ kJ/mol}$. Ez az energia-érték két szomszédos T-hely közötti ugrás energiaküszöbe.
- c.) Nagyobb hőmérsékleten, a felületi zavaró hatások kiküszöbölésével elvégzett diffúziós mérések adatai is jól illeszkednek egy Arrhenius-görbéhez, de az egyenes meredekségéből számított aktiválási energia kissé nagyobb — $6,7 \text{ kJ/mol}$ — $7,1 \text{ kJ/mol}$ — mint a kis hőmérséklet-tartományra vonatkozó adatokból számított.
- d.) A kisebb és a nagyobb hőmérséklet-tartományra meghatározott aktiválási energiák közötti különbség jól értelmezhető azzal a jelenséggel, hogy a hidrogén atomok a vas rácsában növekvő hőmérsékleten egyre nagyobb számban foglalnak el oktaéderes helyeket.
- e.) A H_2 gázzal való egyensúlybahozaás módszerével $8,5 \text{ kJ/mol}$ látszólagos aktiválási energia adódik. Az előbbi aktiválási energia-értékekhez képest nagyobb érték oka feltehetően az, hogy e módszer alkalmazásakor a folyamat egészének sebességét a H-nek a kilépési oldal oxigénnel szennyezett felületén lejátszódó deszorpciós-rekombinációs folyamatának sebessége határozza meg.
- f.) Azok a látszólagos aktiválási energia értékek, amelyeket nem megfelelően előkészített minták vizsgálata alapján határoztak meg, megbízhatatlanok, nagyságukat a tranziens vagy állandósult állapotban végzett mérések feltételei szabják meg, és még áttételesen sem alkalmasak a hidrogén diffúziós folyamatának megítélésére.

2.3. A hidrogén oldhatósága és diffúziója hibahelyeket is tartalmazó szénvasban

A továbbiakban a hibahelyek specifikálása nélkül tárgyalom a két jelenséget, és a hibahelyeket csak mélységükkel, az E_B kötési energiájukkal jellemzem.

2.3.1. A hidrogén oldhatósága hibahelyeket tartalmazó színvasban

Vizsgáljunk egy olyan mintát, amelyben N számú vasatom és $N \cdot \Phi$ számú csapdahely van. Az N_i számú hidrogén atomból N_B számú van csapdahelyen, míg N_L számú van — a kis hőmérsékletet figyelembe véve — T-típusú interstíciós helyen. N_L és N_B hőmérséklet-függő eloszlási függvényét *Fermi–Dirac*-eloszlással lehet megadni, azaz

$$\frac{(N\Phi - N_B)}{N(1 - \Phi) - N_L} \cdot \frac{N_L}{N_B} = X \quad (2.12)$$

ahol $X = \exp(E_B/kT)$ és

E_B a csapdahelynek a T-hez viszonyított mélysége

Ha azt az esetet vesszük figyelembe, amelynél a rendelkezésre álló csapdahelyek száma lényegesen nagyobb, mint a csapdahelyen lévő hidrogénatomok száma, továbbá a csapdahelyek száma a vasatomok számához képest csekély, vagyis

$$N \cdot \Phi \gg N_B$$

és

$$1 \gg \Phi$$

a (2.12) összefüggés az alábbi alakot ölti

$$N_B = N_L \cdot \Phi X^{-1} \quad (2.13)$$

$\Delta G^x = \Delta H^x - T\Delta S^x$ figyelembevételével a csapdahelyeket tartalmazó minta teljes hidrogéntartalma

$$\Theta_i^{ha} = (N_B + N_L)/N \quad (2.14)$$

alapján (2.15.) szerint írható fel:

$$\Theta_i^{ha} = \Theta_L \left[1 + \alpha \Phi \exp \left(\frac{\Delta H^*}{kT} \right) \right] \quad (2.15)$$

Ebben az összefüggésben

$$\alpha = \exp(-\Delta S^*/k) \text{ -t és } \Theta_L = N_L/N \text{ -t}$$

jelenti, és ΔS^* -ot a hőmérséklettől függetlennek tekintjük.

2.3.2. A hidrogén diffúziója hibahelyeket tartalmazó színvasban

Csapdahelyeket tartalmazó színvasban lejátszódó hidrogén-diffúzió alapegyenletét *McNabb* és *Foster* [2.14] írta le.

A hidrogénatomok a vas kristályrácsán keresztül *Fick* I. törvényének megfelelően mozognak. Ekkor valamely t normálvektorú S felületen áthaladó hidrogén-mennyiséget a

$$\iint_S D (\text{grad } C) \cdot t \cdot dS \quad (2.16)$$

összefüggés adja meg, ahol

D – a *Fick*-törvény szerinti diffúziós állandó

C – a hidrogén koncentrációja az adott helyen

t – az S felületelem normálvektora

Tételezzük fel továbbá, hogy a vasban egyenletesen elosztva csapdák vannak. A csapdákat az jellemzi, hogy a mozgásban lévő hidrogénatomok közül hányat és mennyi ideig képesek magukhoz kötni és megtartani.

A rendszerben, amelyet vizsgálunk, legyen N -számú csapdahely. Ezek közül n számú csapdát foglalnak el hidrogén atomok. A csapdákat két paraméterrel kívánjuk jellemezni, p -vel és k -val.

p annak a valószínűsége, hogy valamely, hidrogén atom által elfoglalt csapda a befogott hidrogén atomot elengedi-e azelőtt, hogy egy újabb hidrogén atom érkezik. Ez a valószínűség a hőmérséklettől és a csapda jellegétől (a potenciálgödör mélységétől) függ, de függetlennek tekinthető a csapdahelyen lévő és a diffundáló hidrogén koncentrációjától. Az időegység alatt dV térfogatban szabaddá váló hidrogénatomok száma az eddigiek alapján (2.17) szerint írható fel:

$$p \cdot n \cdot N \cdot dV \quad (2.17)$$

Annak valószínűsége pedig, hogy valamely csapda befog egy hidrogén atomot, a hidrogén C koncentrációjával és $N(1-n)$ -nel lesz arányos, ahol ez utóbbi kifejezés a még üres csapdák hányadát jelenti. A k paraméterrel az időegység alatt a dV térfogatban levő csapdahelyekre befogott hidrogén atomok száma

$$k \cdot C \cdot N \cdot (1 - n) dV \quad (2.18)$$

alakban írható fel.

Így a V térfogatban jelenlevő hidrogénatomok tényleges számát a

$$Q(t) = \iiint_V (C + n \cdot N) dV \quad (2.19)$$

összefüggéssel adhatjuk meg, a $\partial Q / \partial t$ mennyiséget pedig

$$\iint_S D (\text{grad } C) \cdot t \cdot dS \quad (2.20)$$

alakban, mivel Fick I. törvénye szerint a $\partial Q / \partial t$ mennyiség megegyezik a hidrogén atomok fluxusával.

$Q(t)$ -t kiküszöbölve, és alkalmazva a divergenciatételt, kapjuk, hogy

$$\iiint_V \left(\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial n}{\partial t} \right) N dV = \iiint_V \text{div} (D \text{ grad } C) dV \quad (2.21)$$

Mivel a (2.21) összefüggés bármely térfogatelemre igaz, így

$$\frac{\partial C}{\partial t} + N \frac{\partial n}{\partial t} = \text{div} (D \text{ grad } C) \quad (2.22)$$

Ez McNabb és Foster diffúziós egyenlete olyan esetre, amikor a mátrixban hibahelyek vannak.

A (2.22) egyenletben a $\partial n / \partial t$ tag azt fejezi ki, hogy az időben hogyan változik az elfoglalt csapdahelyek száma. Ez jó közelítéssel felírható az alábbi formában:

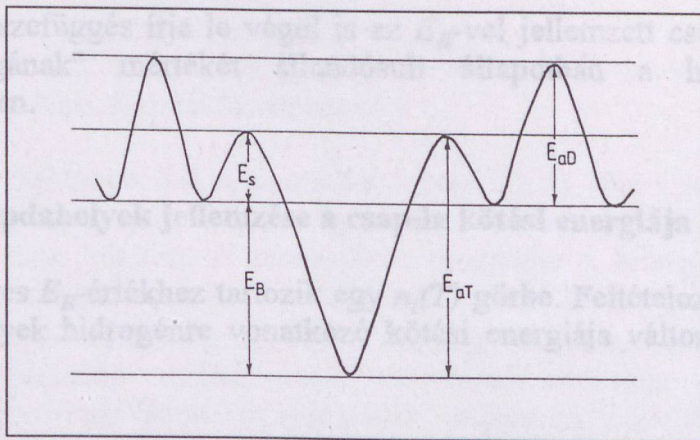
$$\frac{\partial n}{\partial t} = k \cdot C \cdot (1 - n) - p \cdot n \quad (2.23)$$

Az elfoglalt csapdahelyek száma a hidrogén befogás és kiszabadulás valószínűségének különbségként értelmezhető.

2.4. A csapdahelyeket tartalmazó színvasra vonatkozó modell

Ahhoz, hogy a (2.23) összefüggést kísérleti eredményeink értelmezésekor használni tudjuk, a k és p paramétert mérhető jellemzők segítségével kell megadni. Tekintsük ezért a 2.7. ábrát, amelyen a csapdahelyek környezetének energiaszintjeit tüntettem fel Gye-Won Hong és Jai-Young Lee [2.15] nyomán.

A 2.7. ábrán látható csapdahelyre és az ideális rácstra vonatkozó energiaszintek közül E_{aD} a hidrogén diffúziójának a hibátlan rácspan érvényes aktiválási energiája, E_B a csapda kötési energiája, E_S az ún. nyeregponti energia, és E_{aT} a csapda aktiválási energiája, amely az ábra alapján $E_S + E_B$ -vel egyenlő.



2.7. ábra. A csapdahelyek környezetének energiaszintje [2.15] nyomán

A 2.7. ábra jelöléseit alkalmazva a k és p paramétert az alábbi két összefüggés fejezi ki:

$$k = \nu_0 \exp(-E_S/RT) \quad (2.24a)$$

$$p = \nu_1 N_L \exp(E_{aT}/RT) \quad (2.24b)$$

ahol ν_0 – a hidrogén rezgési frekvenciája szokásos interszticiós helyen
 ν_1 – a hidrogén rezgési frekvenciája csapdahelyen
 N_L – a T- vagy O-helyek száma

ν_0 és ν_1 értékét általában megegyezőnek vehetjük.

Állandósult állapotban, vagyis amikor

$$\frac{\partial n}{\partial t} = 0,$$

akkor a (2.23) összefüggés az alábbiak szerint írható fel:

$$n = \frac{k \cdot C_L}{p + k \cdot C_L} = \frac{\frac{k \cdot C_L}{p}}{1 + \frac{k \cdot C_L}{p}} \quad (2.25)$$

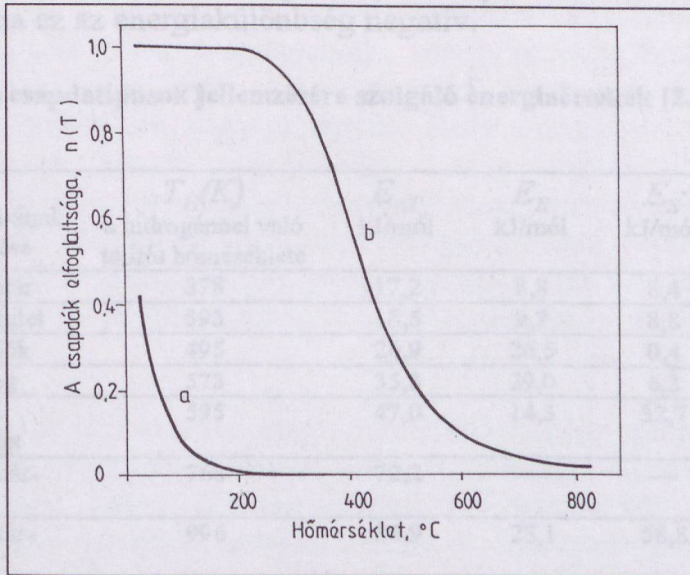
k és p helyére behelyettesítve a (2.24a)-t és (2.24b)-t, írhatjuk, hogy:

$$n = \left[\frac{C_L}{N_L} \exp \left(\frac{E_B}{RT} \right) \right] / \left[1 + \frac{C_L}{N_L} \exp \left(\frac{E_B}{RT} \right) \right] \quad (2.26)$$

A (2.26) összefüggés írja le végül is az E_B -vel jellemzett csapdahelyek "elfoglaltságának" mértékét állandósult állapotban a hőmérséklet függvényében.

2.4.1. A csapdahelyek jellemzése a csapda kötési energiája alapján

Minden egyes E_B -értékhez tartozik egy $n_i(T)$ görbe. Feltételezhető, hogy a csapdahelyek hidrogénre vonatkozó kötési energiája változatos képet mutat.



2.8. ábra. Az n elfoglaltsági tényező változása $E_B = 27$ kJ/mól és $E_B = 65$ kJ/mól kötési energiájú csapdahelyek és $17,7$ mól m^{-3} hidrogénkoncentráció esetén [2.16] nyomán

Mivel gyakorlati szempontból a lágyacéllemez szobahőmérsékletű viselkedése meghatározó, a csapdahelyeket a szobahőmérsékleten érvényesülő kötési energia alapján szokás csoportosítani, mégpedig aszerint, hogy ezen a hőmérsékleten az E_B által meghatározott n elfoglaltsági tényező egységnyi-e, vagy annál kisebb. A 2.8. ábra $E_{B1} = 27$ kJ/mól illetve $E_{B2} = 65$ kJ/mól kötési energiájú csapdahely elfoglaltsági tényezőjének változását mutatja a hőmérséklet függvényében. Az ábra alapján látható, hogy az E_{B2} kötési energiával jelzett csapdák szobahőmérsékleten hidrogénre nézve elfoglaltaknak

tekinthetők, míg a durván 60 %-kal kisebb kötési energiájú csapdáknak csak 40 %-a van hidrogénatomokkal elfoglalva.

Annak alapján tehát, hogy n szobahőmérsékleten egységnyi-e vagy annál kisebb, a csapdákat két csoportba lehet sorolni, nevezetesen az

irreverzibilis és a

reverzibilis csapdák

csoportjába. A 2.8. ábrán az (a) görbe a fentiek szerint reverzibilis, a (b) görbe irreverzibilis csapdákra vonatkozik.

Az elfoglaltsági tényező szempontjából a csapdák E_B kötési energiájának kitüntetett szerepe van. A lehetséges csapdahelyek kötési energiáit a 2.1. táblázatban közlöm. A táblázatban megadom a hidrogénnel való telítés hőmérsékletét is. A 2.1. táblázat utolsó oszlopában szereplő $E_S - E_{aL}$ energia különbség azt fejezi ki, hogy a hidrogénnek az α -vas rácsában lejátszódó diffúziójának aktiválási energiája képes-e a hidrogénatomot az adott csapdahelyre bejuttatni. Ez csak akkor lehetséges, ha ez az energiakülönbség negatív.

Az egyes csapdatípusok jellemzésére szolgáló energiaértékek [2.17.]

2.1. táblázat

A csapda típusának megnevezése	$T_H(K)$ a hidrogénnel való telítés hőmérséklete	E_{aT} kJ/mól	E_B kJ/mól	E_S kJ/mól	$E_S - E_{aL}$ kJ/mól
Szemcseshatár	378	17,2	8,8	8,4	-8,4
Fe-Fe ₃ C felület	393	18,5	9,7	8,8	-8,0
Diszlokációk	495	26,9	26,5	0,4	-16,4
Mikroüreg	573	35,3	29,0	6,3	-10,5
Fe-oxid határfelület	595	47,0	14,3	32,7	15,9
Fe-MnS határ- felület	768	72,2	—	—	—
TiC-Fe határ- felület	996	86,9	28,1	58,8	42,0

2.5. Az irodalmi adatok értékelése, a célkitűzés pontosítása

Az irodalmi összefoglalóban a hidrogénnek jól kilágyított illetve hibahelyeket tartalmazó szénvasban való oldhatóságával és diffúziójával foglalkoztam olyan mélységig, hogy a bemutatott ismeretek alapján a pikkelyesedés jelensége értelmezhető legyen. Számos korlátozással éltem, pl. a hibahelyeket csak az E_B és E_{aT} energiákkal jellemeztem, holott a hibahelyek egyéb sajátosságai is szerepet játszanak. A diszlokációk "csapda szerepe" például kevésbé érvényesül, mint az a kötési energiájuk alapján várható lenne: ennek oka az, hogy a hidrogén a diszlokáció vonala mentén kialakuló "csőben" könnyebben vándorolhat, és ez a hatás lerontja az E_B által elvárható hatást. Ismeretesek továbbá

csapda együttes jelenléte esetén tárgyalják a hidrogén oldhatóságát. Ezek a tárgyalásmódok nyilván korrektebbek, mint az általam is figyelembe vett egyszerűsített modell, de elvileg újat nem jelentenek a pikkelyesedés folyamatának megértésében.

A hidrogén diffúziójával kapcsolatban hangsúlyozni kell, hogy a H-diffúzió aktiválási energiája vasra nézve relative kicsi, kb. tizede a hidrogénnek a felületen középpontos fémekben lejátszódó diffúziója aktiválási energiájának. Ezért kis hőmérsékleten, ahol az oldhatóság alacsony ($10^{-6} - 10^{-8}$ atomhányad szobahőmérsékleten, illetve ez alatt), a hidrogén-atomok csapdahelyekre vándorolnak, és így már a viszonylag kis mélységű csapdák is erősen csökkentik a hidrogén mozgékonyágát a vasban.

A 2.5.1. pontban már említettem, hogy a csapdákat reverzibilis illetve irreverzibilis csapdák csoportjába lehet sorolni. Célszerűnek tartom ezen túlmenően annak figyelembevételét, hogy az adott típusú csapdák száma a technológiai műveletek során változhat-e vagy sem. Vannak ugyanis olyan csapdahelyek, amelyeknek hatékonysága adott technológiai művelet során alig változik (pl. ilyenek az oldott atomok jelentette csapdahelyek, vagy pl. lágyítás során a nemfémes zárványok és az alapanyag közötti határfelület), míg mások hatékonysága mennyiségük erőteljes megváltozása miatt meghatározó jelentőségű (pl. a diszlokációk sűrűségének változása hidegalakításkor vagy lágyításkor). Bár ez a megkülönböztetés nem jelent teljesen merev elválasztást, mégis célszerű ez a megkülönböztetés, ha már csak egyes részfolyamatokat vizsgálunk.

Mindezek előrevetése után disszertációm célja pontosabban így fogalmazható meg: azt kívánom bemutatni, hogy mennyiben tér el a nagy csévélési hőmérséklettel gyártott melegszalagban és az ilyen melegszalagból készített hidegen hengerelt szalagban a csapdahelyek típusa és azok száma (fajlagos számuk értelemszerűen) a hagyományosan gyártott termékekben levő hibákhoz képest.

3. KÍSÉRLETI MÓDSZEREK

Az irodalmi áttekintésben tárgyalt ismeretanyag szerves folytatásának tekintem ezt a fejezetet, különösen azt a részt, amelyben a hidrogén és a szénvas, illetve a lágyacél kölcsönhatásának vizsgálati lehetőségeit tárgyalom. Ezeknek a módszereknek, az általuk szolgáltatott eredményeknek az ismertetése közelebb visz a pikkelyesedés lényegének megértéséhez. A hidrogén és a lágyacél kölcsönhatásának vizsgálati módszerein túlmenően ismertetem a zománcozási célra szánt lágyacéllemezek mechanikai és alakíthatósági tulajdonságainak meghatározására kifejlesztett berendezésünket, valamint a lágyacéllemezek kvantitatív metallográfiai vizsgálatához használt berendezéseket és eljárásokat. A tárgyalt módszerek döntő részének kifejlesztésében kezdeményező szerepet játszottam. Az egyéb vizsgálati technikákat a fejezet végén felsorolásszerűen közlöm.

3.1. Az acéllemezek hidrogénnel való telítésének módszerei

A vizsgálat tárgyát képező mintákat kétféleképpen lehet hidrogénnel telíteni:

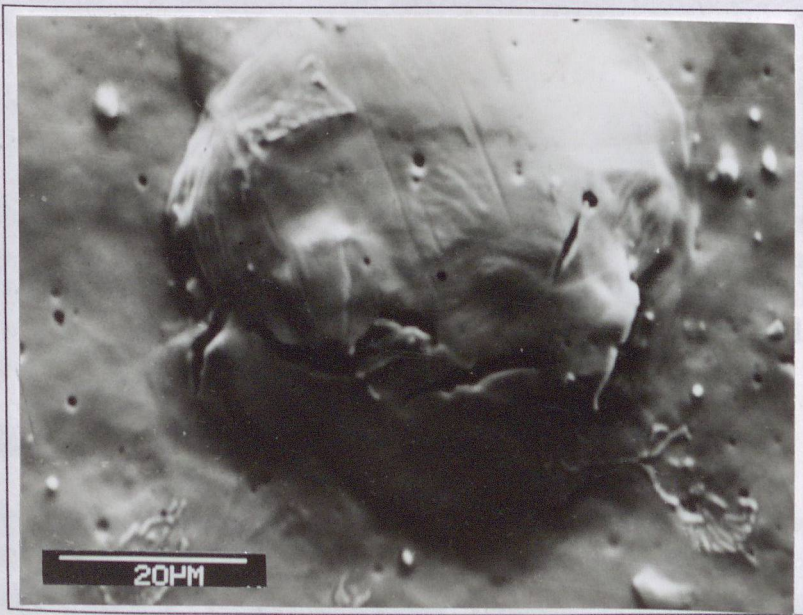
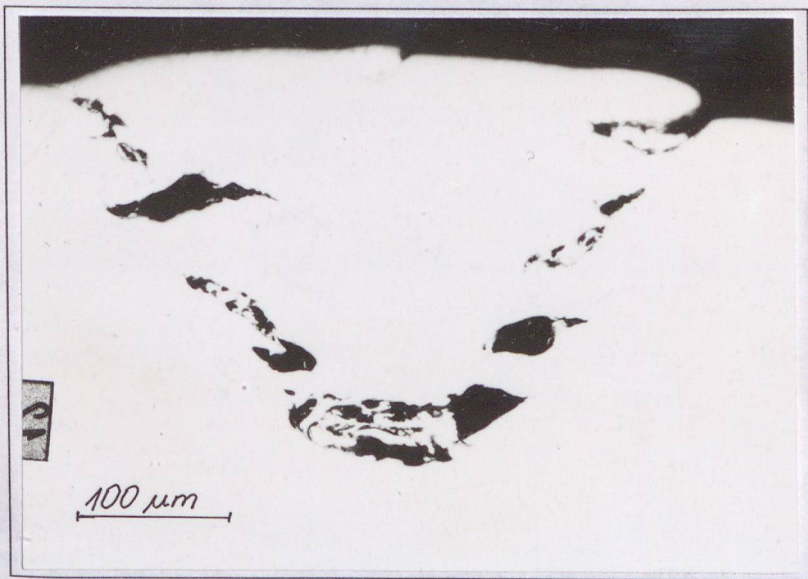
- termikus úton
- elektrokémiai úton

A *termikus úton történő telítés*kor a mintát hidrogén atmoszférában hevítik a kívánt hőmérsékleten adott ideig. A nyomás és a hőntartási idő módosításával lehet a minta hidrogéntartalmát a kívánt értékre beállítani. A hőntartás után a mintát gyors hűtéssel befagyasztják. Hátránya egyébként a termikus módszernek az, hogy a minta reális szerkezete a telítés folyamata során módosul, hiszen általában nagy hőmérsékleten végzett telítésről van szó. Előnye viszont ennek a módszernek az, hogy a telítési hőmérséklet tudatos megválasztásával csak adott kötési energiájú csapdatípushoz tartozó csapdák telítődnek. Az ilyen minták termikus analízise – amiről majd szólni fogok – igen lényeges információkat szolgáltathat.

Az *elektrokémiai úton történő telítés*kor a minta felületén hidrogént fejlesztünk. Elektrolitként 10%-os H_2SO_4 oldatot szokás használni, amelybe a hidrogén rekombinációját megakadályozó szert, pl. As_2O_3 -mat, vagy H_2S -t juttatunk. A katódosan kapcsolt minta felületén az áramsűrűség 1–100 mA/cm² közötti érték. Az elektrokémiai úton történő telítés időtartama néhány perctől néhány óráig terjedhet.

Az elektrokémiai úton történő telítés során a mintákban károsodás léphet fel. Felületi hólyagok, belső üregek keletkezhetnek. Erre mutat példát a 3.1. ábra fény- és elektromikroszkópos felvétele, saját vizsgálati anyagomból.

A károsodás mértéke a hidrogénkínálat függvénye. Számos körülmény indokolja annak az áramsűrűségnek a meghatározását, amely még nem okoz belső vagy felületközei károsodást.



3.1. ábra. a.) Egy felületi hólyag metszetéről készített fénymikroszkópos felvétel.
b.) Egy felhasadt felületi hólyag felületéről készített pásztázó elektronmikroszkópos felvétel

Az áramsűrűség hatásának tárgyalásakor értelemszerűen az oldott hidrogén mennyiségnek az áramsűrűség függvényében való változásából kell kiindulni. McBreen és társai [3.1] vezettek le erre nézve összefüggést, miszerint

A hidrogénnel telített minták termikus analízisét Choo, W.Y. és Lee, I.Y. [3.2] alkalmazta először 1982-ben vas esetében.

Módszerük *elméleti háttere* a következőkben foglalható össze. A csapdából eltávozó hidrogénatom a vas rácsának intersticiós T- vagy O-helyére épül be, így a reakció általános formában a

$$[H]_{\text{csapda}} = []_{\text{csapda}} + H_{\text{rács}} \quad (3.4)$$

alakban írható fel, ahol a szimbólum jelöli a csapdahelyet. A (3.4) reakció alapján a csapdából történő hidrogénleadás sebességét a következőképpen lehet felírni:

$$\frac{dx}{dt} = A (1 - x) e^{\frac{-E_{aT}}{RT}} \quad (3.5)$$

ahol $x = \frac{N_0 - N_1}{N_1}$

itt N_0 – a csapdahelyeken levő hidrogénatomok száma $t = 0$ időpontban

N_1 – a csapdahelyeken levő hidrogénatomok száma t_1 időpontban

A – állandó

A termikus analízis során a hőmérséklet az idő függvényében egyenletesen nő, vagyis

$$T = T_0 + \Phi \cdot t \quad (3.6)$$

ahol T_0 – a kezdeti hőmérséklet

Φ – a hevítés sebessége

A Φ sebességgel hevített mintán akkor adódik a legnagyobb hidrogénleadási ütem, ha

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dt} \right) = \frac{d}{dt} \left(\frac{\Phi E_{aT}}{RT^2} - A e^{\frac{-E_{aT}}{RT}} \right) = 0 \quad (3.7)$$

Ebből pedig

$$\frac{E_{aT}}{RT_c^2} = Ae^{\frac{-E_{aT}}{RT_c}} \quad (3.8)$$

ahol T_c – az a hőmérséklet, amelyen a hidrogénleadás sebessége maximális.

A (3.8) egyenlet természetes alapú logaritmusát véve, és $1/T_c$ szerint differenciálva azt kapjuk, hogy

$$\frac{\partial \ln (\Phi/T_c^2)}{\partial (1/T_c)} = -E_{aT}/R \quad (3.9)$$

Mivel a termikus analízis során Φ ismert, és T_c a mért görbéből leolvasható, E_{aT} a $(\Phi T_c^2) - 1/T_c$ diagram meredekségéből számítható. E_{aT} meghatározásához tehát legalább két hevítési sebesség esetén meg kell határozni a valamely csapdahelyhez rendelhető T_c hőmérsékletet. A hevítési sebesség K/perc nagyságrendű szokott lenni.

A vas (lágycél) és a hidrogén kölcsönhatásának értelmezéséhez azonban nem elegendő E_{aT} ismerete, ismernünk kell — pontosabban meg kell mérnünk — E_B vagy E_S nagyságát is.

A 2.1. táblázat utolsó oszlopában feltüntettem az $E_S - E_{aL}$ energia-különbséget is, ahol E_{aL} a hidrogén rácsdiffúziójának aktiválási energiája. Ha ez az érték negatív, akkor a hidrogénatomok könnyebben jutnak el egy csapdahelyre, mint egyik intersticiós helyről a másikra. Ellenkező esetben, tehát akkor, ha az érték pozitív, akkor sem kizárt, hogy a hidrogén atomok csapdahelyre jussanak, de a nyeregponti energia nagy értéke minden esetben azt jelzi, hogy ez a folyamat gátoltabb. Ez utóbbi esetet képviseli pl. az oldott Ti-atomok környezete.

Az E_{aT} két összetevőre való felbontása mérési eredmények alapján Lee, M.G. és Lee, I.Y. [3.3] szerint a következőképpen oldható meg.

Vegyük ismét figyelembe McNabb és Foster (2.23) szerinti differenciálegyenletét. A hidrogénnel való telítés során bizonyos idő eltelte után dinamikus egyensúlyi állapot alakul ki, amikor

$$\frac{dn}{dt} = 0$$

Mivel joggal feltételezhető, hogy a csapdáknak csak kis hányadát foglalják el H-atomok, n nagyon kicsi szám, és így $(1-n) \sim 1$. Ennek figyelembevételével

$$n = \frac{k}{p} \cdot C_L \quad (3.10)$$

ahol $C_L = C_o \exp\left(\frac{-E_o}{RT}\right)$ a rácsban oldott hidrogén koncentrációja

E_o – a hidrogén oldáshője vasra nézve

Ha ismét elfogadjuk, hogy a v_i -k, a preexponenciális tagok megegyeznek a k -t és a p -t leíró összefüggésben, a (3.10) (2.24a) és (2.24 b) figyelembevételével az alábbi alakot ölti:

$$n = C_o \exp \frac{E_B - E_o}{RT} \quad (3.11)$$

Figyelembe véve az

$$n = \frac{C_T}{N_T} \quad (3.12)$$

összefüggést, írhatjuk, hogy

$$C_T = N_T C_o \exp \frac{E_B - E_o}{RT_H} \quad (3.13)$$

ahol C_T – a csapdahelyen megkötött hidrogén koncentrációja
 N_T – a csapdák száma térfogategységenként
 T_H – a hidrogénnel való telítés hőmérséklete

Mindkét oldal logaritmusát véve, kapjuk, hogy

$$\ln C_T = \ln (N_T C_o) + \frac{E_B - E_o}{RT_H} \quad (3.14)$$

Adott típusú csapdahelyen levő hidrogén mennyiségét az adott csapdatípushoz tartozó csúcs alatti terület jellemzi, E_o és C_o táblázatokból vehető állandók. Az adott csapdatípushoz tartozó csúcs

(a (3.9) összefüggésben szereplő T_c -hez tartozó csúcs) alatti terület méréséről a későbbiekben fogok szólni.

Így, a csapda kötési energiáját a $C_T - 1/T_H$ diagram alapján határozhatjuk meg. A csapdák térfogategységenkénti száma a tengelymetszékből olvasható ki.

Lee, M.G. és Lee, I.Y. módszerének ismertetése kapcsán meg kell jegyezni, hogy a p paramétert a szerzők nem a (2.24b) képlet szerint értelmezik, hanem a

$$p = v_1 \exp(-E_{aT}/RT) \quad (3.15)$$

szerint, vagyis a jobb oldalról hiányzik egy N_L -es szorzó, amely a T- vagy O-helyek térfogategységenkénti számát adja meg. Ha (2.24b)-t vesszük alapul, akkor a (3.13) összefüggés

$$C_T = \frac{N_T}{N_L} \cdot C_o \exp\left(\frac{E_B - E_o}{RT_H}\right) \quad (3.16)$$

alakot ölti, míg a (3.14) egyenlet

$$\ln C_T = \ln\left(\frac{N_T}{N_L} \cdot C_o\right) + \left(\frac{E_B - E_o}{RT_H}\right) \quad (3.17)$$

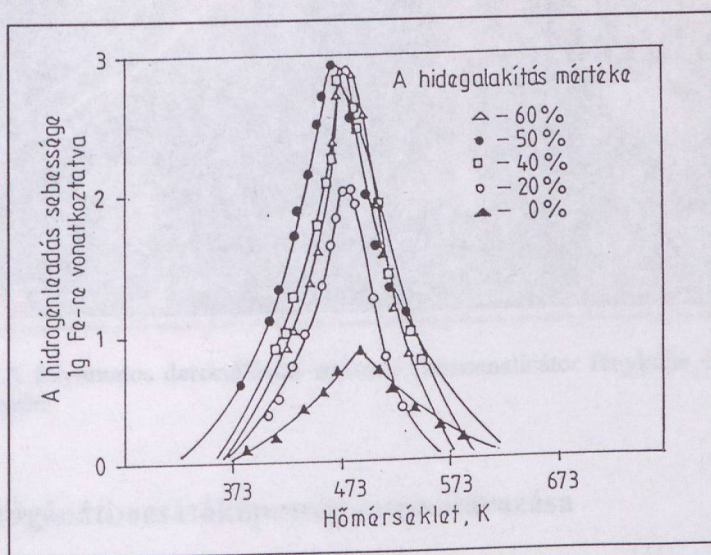
szerint módosul. Így a tengelymetszék a csapdahelyek számának az interszticiós helyek számához viszonyított fajlagos értékével van kapcsolatban. Lényeges azonban a további gondolatmenet szempontjából, hogy az E_B -re vonatkozó Lee, M.G. és Lee, I.Y. által meghatározott értékeket nem kell módosítani.

A hidrogénnel telített minták termikus analízisének megvalósításához szükséges berendezés viszonylag egyszerű felépítésű, megvalósítása mégis különös gondot igényel, mert a rendszernek hidrogénre nézve lehetőség szerint tömörnek kell lennie.

A hevítés közben a mintából eltávozó hidrogén mennyiségét a rendszerben fellépő nyomáscsökkenésből is meg lehet határozni, de célszerűbb hidrogénre nézve specifikus mérőmodszert használni. A hidrogént gázkromatográfiásan, hagyományos vagy félvezető hidrogéndetektorral, vagy tömegspektrométerrel lehet detektálni. Az irodalomból ismert

berendezések szakaszos vagy folyamatos működésűek, az első esetben — amint azt a 3.2. ábra diagramja is mutatja — közvetlenül adódik a hidrogénleadás sebessége – hőmérséklet görbe, míg a második esetben a mért görbe idő szerinti deriválásával juthatunk az értékelés alapjául szolgáló görbéhez.

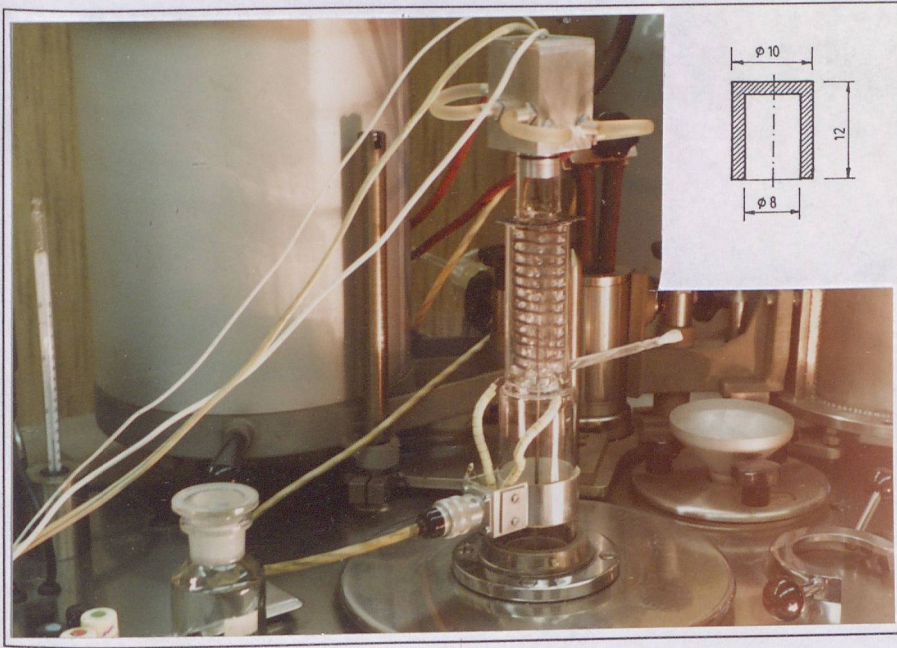
Munkánk során folyamatos detektálással működő berendezést valósítottunk meg, amelynek fényképét a 3.3. ábra mutatja.



3.2. ábra. Szakaszos detektálással működő termikus analízátorral felvett hidrogénleadás sebesség-hőmérséklet diagram Choo, W. Y. és Lee, I.Y. [3.2] nyomán

Berendezésünket egy METTLER-típusú termoanalízátorra telepítettük, felhasználva annak hőmérsékletszabályozó rendszerét (0,1 – 20 K/perc közötti lineáris felfűtési sebességek érhetők el a rendszerrel). A minta hőmérsékletét egy kvarccsőbe nyúló Ni-NiCr-termoelem méri. A kvarccsőre ül rá a hengeres próba, melynek egyik vége zárt. A próbatest rajza a 3.3. ábra részletrajzán látható metszetben. A mintát úgy alakítottuk ki, hogy annak falvastagsága mindenütt egyforma legyen.

A megvalósított berendezéssel szobahőmérséklet és kb. 400 °C közötti tartományban lehet méréseket végezni. A fejben elhelyezkedő termoelemmel a detektor környezetének hőmérséklete mérhető; megállapítottuk, hogy 20 °C-os hűtővíz esetén a fej térhőmérséklete a 400 °C-ig való felhevítés közben csak 1,6 °C-szal emelkedik, ami a detektor jelének csak jelentéktelen, elhanyagolható változását vonja maga után.



3.3. ábra. A folyamatos detektálással működő termoanalizátor fényképe, a próbatest rajzával együtt

3.3. A hidrogénátbocsátóképesség meghatározása

A hidrogénátbocsátóképességet a gyakorlatban az ún. t_o -értékkel jellemzik. A t_o -érték mérésekor a minősítendő lemez egyik oldalán elektrokémiai úton megfelelő körülmények között hidrogént fejlesztünk, és meghatározzuk azt az időt, amelynek elteltével a lemez másik oldalán a hidrogén jelenléte érzékelhető.

A t_o -mérés rövid leírásából is látható, a t_o -érték fizikai jelentését akkor kaphatjuk meg, ha a McNabb és Foster által felállított differenciálegyenletet megoldjuk a vizsgálati feltételek esetére. A megoldás végül a (3.18) szerinti alakot ölti:

$$t_i = \frac{a^2}{D} \left\{ \frac{1}{6} + \frac{\alpha}{2\beta} + \frac{\alpha}{\beta^2} - \frac{\alpha}{\beta} (1 + \beta) \ln (1 + \beta) \right\} \quad (3.18)$$

ahol t_i – az az idő, amelynél az a vastagságú lemez másik oldalán megjelenik a hidrogén

$$\alpha = N_T \cdot \frac{k}{p}$$

$$\beta = C_o \cdot \frac{k}{p} = n$$

C_o – a hidrogén koncentrációja a belépő oldalon

D – a H diffúziós tényezője csapdák nélküli vasban

A t_i -t megmérve, és ismerve a lemez a vastagságát, a (3.18) szerinti megoldásból végeredményben a $D_{\text{tényleg}}$ diffúziós tényezőt számíthatjuk ki. Ismét célszerű a két szélső esetre felírni a közelítő összefüggést, nevezetesen, ha csak kevés csapda van lefoglalva, akkor a (3.18) a következőképpen alakul:

$$\frac{a^2}{6 \cdot t_i} = D_{\text{tényleg}} = \frac{D}{1 + \alpha} = \frac{D}{1 + N_T \frac{k}{p}} \quad (3.18a)$$

A csapdák erősen telített állapotát pedig a

$$\frac{a^2}{6 \cdot t_i} = D_{\text{tényleg}} = \frac{D}{1 + \frac{3N_T}{C_0}} \quad (3.18b)$$

összefüggés jellemzi.

A McNabb – Foster - differenciálegyenlet (3.18) szerinti megoldása alapján a különböző vastagságú lemezeken mért t_o -értékeket a lemezek vastagsága négyzetének arányában lehet átszámítani, valamilyen összehasonlítási alapul vett a lemezvastagságra (pl. 1 mm-es lemezvastagságra).

A t_o -érték meghatározásának elméleti háttere világosan mutatja, hogy ennél a mérésnél a hidrogén vasban való diffúziójának diffúziós tényezőjét mérjük meg. Így mindazokat a követelményeket teljesíteni kell a t_o -érték meghatározásakor, amelyeket a 2.3.1. pontban foglalmaztam meg.

A hazai üzemekben több helyen megvalósított mérés során a követelményeknek csak egy részét teljesítik. A legnagyobb problémát az elektrokémiai úton való hidrogénezés során alkalmazott túlságosan nagy áramsűrűség és a minta nem megfelelő előkészítése — pontosabban előkészítetlen volta — jelenti.

Kalmár E. [3.4] a DUNAFERR Qualitest Kft.-nél megvalósított mérőrendszert mutatja be, amellyel 1985 óta végeznek rendszeresen méréseket. Berendezésük négy fő részből áll:

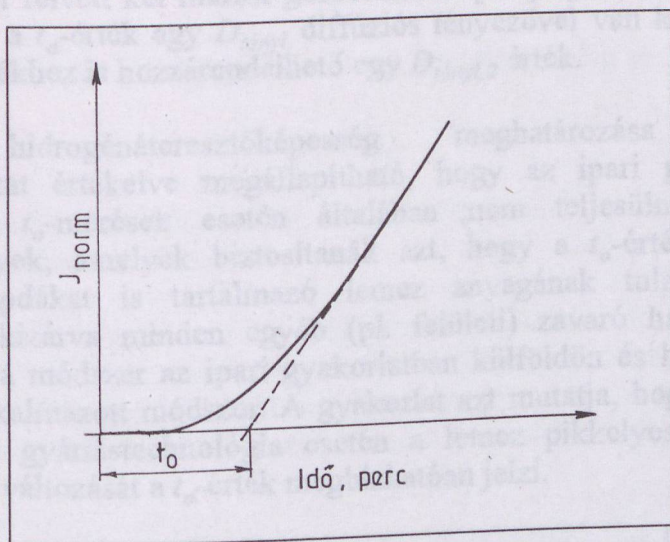
- mérőműszer
- regisztráló
- elektrolizáló cellák
- termosztát

Az elektrolizáló cellában a szokásos kénsavas elektrolitot használják, amelybe As_2O_3 -at és depolarizátorként $HgCl_2$ -t adnak. Az elektrolízishez szükséges feszültséget a mérőműszer maga szolgáltatja.

Az elektrolizáló cellák alsó és felső része között helyezkedik el a vizsgálandó lemez minta. Az elektrolizáló cellákhoz a tetőrészen levő furatokon keresztül termosztát csatlakoztatható az elektrolit hőmérsékletének stabilizálása céljából. A lemez másik oldalán a hidrogén megjelenését hidrogén-detektorral érzékelik. A t_o -értéket a műszerbe beépített időmérő szerkezet méri, és a következő mérésig tárolja is. A vizsgálat folyamán egy vonalregisztráló folyamatosan rögzíti a mérési értékeket, a mérés befejezésére pedig hangjelzés figyelmeztet.

A DUNAFERR Qualitest Kft.-nél a kiszállítási állapotban levő tekercsekből, illetve táblalemezekből kivett mintákat minősítik.

Saját mérőrendszerünk a DUNAFERR Qualitest Kft.-nél megvalósított berendezéssel elvét tekintve teljesen megegyezik, de az elektrolízishez szükséges áramsűrűséget egy RADELKIS gyártmányú potenciosztáttal állítjuk be, Pt ellenelektrodát alkalmazva. Ahogy azt a 3.4. ábra is mutatja, mi előnyben részesítjük az analóg regisztrálást.



3.4. ábra. A t_o -érték meghatározásakor felvett hidrogénkoncentráció – idő diagram

Ahogy a diffúziós tényezőre vonatkozó mérési adatok kritikai elemzésekor kimutattuk, csak azok az eredmények tekinthetők fizikailag helyesnek, amelyeket elektrolitikusan polirozott, és a kilépő oldalon Pd-mal bevont mintákon olyan hidrogéntelítési módszerrel határoztak meg, amely a vizsgálandó lemezben nem okoz károsodást. Az elektrokémiai módszer esetén ez utóbbi feltételt az 1 mAcm^{-2} -nél kisebb áramsűrűséggel való telítés teljesíti.

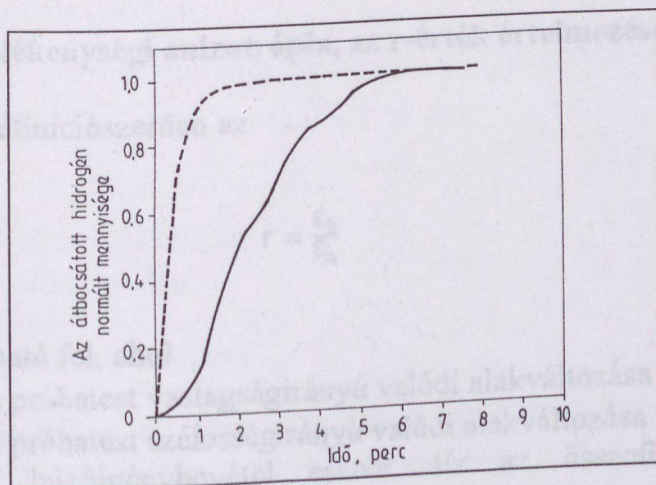
Mindezek alapján úgy ítélem meg, hogy a t_o -értékre vonatkozó adatokat, illetve az ilyen t_o -értékre alapuló minősítő eljárásokat csak erős kritikai elemzés után szabad figyelembe venni.

A t_o -értéket olyan lemezen kell meghatározni, amelyet korábban még nem telítettek hidrogénnel. Ha ugyanis a t_o -érték meghatározása után ismételten elvégezzük a mérést — de úgy, hogy közben a rácsban oldott hidrogén távozhasson — az első mérésakor meghatározott t_o -értéktől eltérő nagyságú t_{o2} értéket kapunk, amelyre igaz, hogy

$$t_{o2} < t_o \quad (3.19)$$

Ez könnyen belátható, hiszen a második mérésakor a csapdahelyek elfoglalásához nem használódik fel hidrogén. Így, [3.5] szerint az első és második t_o -mérés során felvett hidrogén-koncentráció — idő görbe által bezárt terület a hidrogéncsapdák által megkötött hidrogén koncentrációjával arányos. Ugyanazon mintán egymás után, közbülső hevertetéssel felvett két mérési görbét mutat [3.5] nyomán a 3.5. ábra. Mint ahogy a t_o -érték egy $D_{tényl}$ diffúziós tényezővel van kapcsolatban, úgy a t_{o2} értékhez is hozzárendelhető egy $D_{tényl,2}$ érték.

A hidrogénáteresztőképesség meghatározása kapcsán elmondottakat értékelve megállapítható, hogy az ipari gyakorlatban alkalmazott t_o -mérések esetén általában nem teljesülnek azok a követelmények, amelyek biztosítanák azt, hogy a t_o -értékek csak a hidrogéncsapdák is tartalmazó lemez anyagának tulajdonságaitól függjenek, kizárva minden egyéb (pl. felületi) zavaró hatást. Ennek ellenére ez a módszer az ipari gyakorlatban külföldön és hazánkban is elterjedt, alkalmazott módszer. A gyakorlat azt mutatja, hogy egy adott minőség és gyártástechnológia esetén a lemez pikkelyesedésre való hajlamának változását a t_o -érték megbízhatóan jelzi.



3.5. ábra. Az első és második t_o -mérés során felvett görbék [3.5] nyomán

A minősítő eljárás tökéletesítésére irányuló törekvések azonban jól jelzik e módszer korlátait. Természetesen, a korszerű szemléletnek az felel meg, ha sikerül olyan gyártástechnológiát kidolgozni, amely nagy biztonsággal szolgáltatja a nagy t_o -értékű, és így pikkelyesedésre nem hajlamos lemezt. Ezekről a törekvésekről disszertációm következő nagy fejezetében számolok be.

3.4. A zománcozható lemezek mechanikai és alakíthatósági jellemzőinek vizsgálati módszerei

A zománcozható hidegen hengerelt lemezek felhasználási céljuknak csak akkor felelnek meg, ha mechanikai és alakíthatósági jellemzőik kielégítik a vonatkozó szabványok előírásait. A hidegen hengerelt lapostermékek előírásait az EN10130 szabvány foglalja össze, amely a mechanikai jellemzők tekintetében az

$$R_e, \text{ az } R_m \text{ és az } A_{80}$$

értékének, az alakíthatósági jellemzők tekintetében pedig az

$$r_{90} \text{ és } n_{90}$$

értékének meghatározását írja elő, de az FePO6 minőségnél az előírás az $\bar{r}$ és $\bar{n}$ jellemzőkre vonatkozik.

A következőkben az r képlékenységi anizotrópia és az n keményedési kitevő meghatározására kidolgozott berendezésünket ismertetem, amely az EN10130 számú szabvány A és B függelékében rögzített követelményeknek megfelelő mérést tesz lehetővé [3.6, 3.7].

3.4.1. A képlékenységi anizotrópia, az r -érték értelmezése

Az r -érték definíciószerűen az

$$r = \frac{\varepsilon_b}{\varepsilon_a} \quad (3.20)$$

formában írható fel, ahol

ε_a – a próbatest vastagságirányú valódi alakváltozása

ε_b – a próbatest szélességirányú valódi alakváltozása

egy tengelyű húzóigénybevétel esetén. Ez az összefüggés akkor értelmezhető, ha az alakváltozás homogén.

Mivel a próbatest hosszirányú alakváltozása pontosabban mérhető, mint a vastagságirányú, a térfogatállandóság feltételezésével a (3.20) egyenlet az alábbiak szerint írható fel:

$$r = \frac{\ln \frac{b_0}{b}}{\ln \frac{L \cdot b}{L_0 \cdot b_0}} \quad (3.21)$$

Az r -értéket két indexszel kell kiegészíteni. Az első a próbatest tengelyének a hengerlés irányával bezárt szögét adja meg, míg a második index azt a nyúlást jelöli százalékban, ameddig a szakítópróbatestet az r -érték meghatározásakor megnyújtották.

Az r -érték középértékét a (3.22) képlettel kell számítani:

$$\bar{r} = \frac{r_0 + r_{90} + 2r_{45}}{4} \quad (3.22)$$

3.4.2. A keményedési kitevő, az n -érték értelmezése

Az n -értéket definíciószerűen annak a kifejezésnek a kitevőjeként értelmezzük, amely a folyási feszültség és a valódi nyúlás közötti kapcsolatot jellemzi egytengelyű húzóigénybevétel esetén; nevezetesen

$$\sigma = K \cdot \varepsilon^n \quad (3.23)$$

vagy logaritmikus alakban

$$\lg \sigma = \lg K + n \lg \varepsilon \quad (3.24)$$

ahol σ – a folyási feszültség
 ε – a valódi nyúlás
 K – állandó
 n – keményedési kitevő

Az n -értéket ugyanolyan indexeléssel kell ellátni, mint az r -értéket, és az $\bar{n}$ átlagot ugyanolyan szerkezetű összefüggéssel kell meghatározni, mint az $\bar{r}$ -ot.

3.4.3. Az r - és az n -érték meghatározásának elve

Az r - és az n -értéket szakítóvizsgálattal lehet meghatározni. Egyidejűleg három jellemzőt kell ismerni, mérni, a próbatestet terhelő erőt (F), és a próbatest hossz- és keresztirányú méretváltozását (ΔL és Δb).

Az r -érték meghatározásakor két lehetőség adódik:

1. – az egyenletes nyúlás határán belül, adott hosszirányú alakváltozáshoz tartozó Δb_i meghatározásával, és az összetartozó $\Delta L_i - \Delta b_i$ értékpárból a (3.23) képlet alapján számítható r -értéke
2. – a $\Delta L_i - \Delta b_i$ összetartozó értékpárok folyamatos mérése, a $\Delta L_i - \Delta b_i$ görbe értékeléséből számítható r -értéke

Mi ez utóbbi módszert valósítottuk meg, a mérés alapjául szolgáló összefüggés

$$\Delta b = b_0 \left[1 - \left(1 + \frac{\Delta L}{L_0} \right)^{-\frac{r}{r+1}} \right] \quad (3.25)$$

alakban írható fel. A folyamatos mérés nagy előnye, hogy a szakítás közbeni alakváltozás egész folyamatáról képet kapunk.

Az n -érték meghatározásakor a leggyakrabban alkalmazott eljárás a (3.24) összefüggésre épül. Az összetartozó $\sigma_i - \varepsilon_i$ értékpárokból kettős logaritmikus léptékben diagramot rajzolva egyenes adódik, amelynek iránytangense az n -érték. A mérési pontokra a legkisebb négyzetek elve alapján szokás egyenest fektetni.

A (3.23) összefüggés érvényességét feltételezve dolgoztuk ki az n -érték meghatározásának új módszerét, amely vonatkozó szabadalmaink egyik lényeges eleme.

Az n -érték meghatározására kidolgozott módszerünk egy célszerűen transzformált szakítódiagramra épül. Az erő-tengely a

$$\left(\frac{F_i}{F_{\text{fix}}} - 1 \right) \quad (3.26)$$

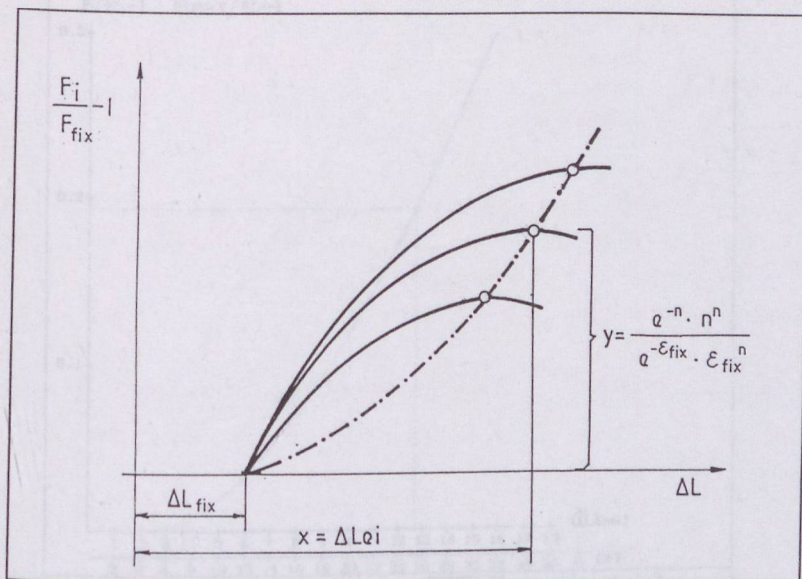
koordináta-transzformáció szerint módosul, míg a vízszintes tengelyen továbbra is a hosszirányú megnyúlás szerepel. A (3.26)-ben F_i jelenti a mindenkor terhelőerőt, F_{fix} pedig adott ΔL -hez, pontosabban egy

célszerűen megválasztott ΔL_{fix} -hez tartozó terhelőerő. 50 mm-es jeltáv esetén ΔL_{fix} értéke célszerűen 2,5 vagy 5 mm.

A 3.6. ábra szerinti transzformált szakítódiagramnak az a sajátossága, hogy mind a maximum nagysága (y), mind a maximum helye (x) a keresett n -érték függvénye. Más és más n -értékű lemezre vonatkozó transzformált szakítódiagramot is berajzoltam a 3.6. ábra diagramjába. Az egyes n -értékű lemezek transzformált szakítódiagramjainak maximumai határozzák meg az eredményvonallal meghúzott görbét, amelyet a (3.23) egyenlet alapján lehet felírni, nevezetesen

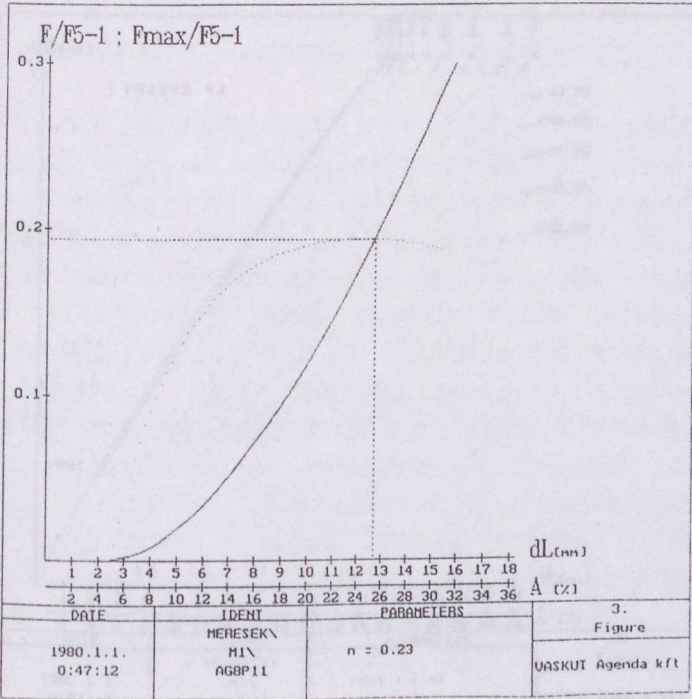
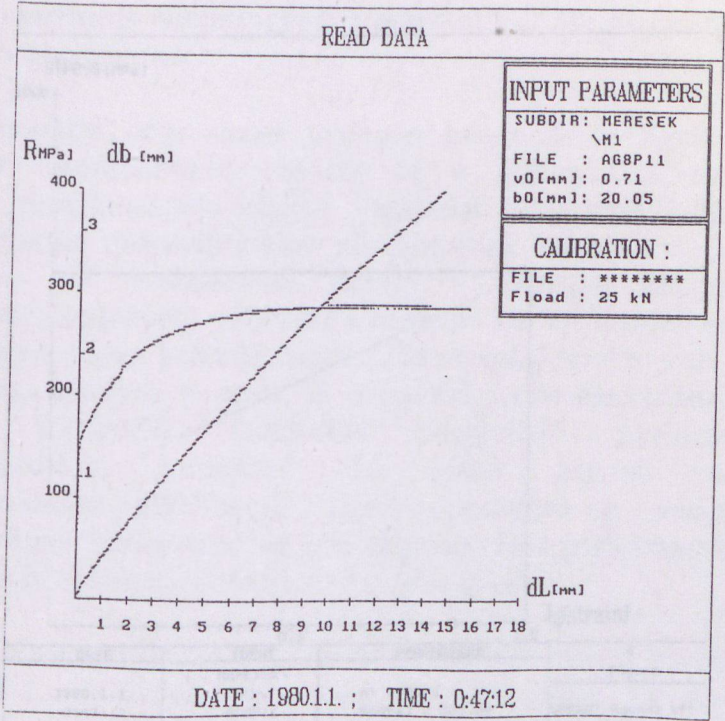
$$\frac{F_{max}}{F_{fix}} - 1 = \frac{e^{-n} \cdot n^n}{e^{-\epsilon_{fix}} \cdot \epsilon_{fix}^n} \quad (3.27)$$

Méréskor a vizsgálandó próbatestről származó mindenkori $(F_i/F_{fix}) - 1$ értékét hasonlítjuk össze a (3.27) összefüggés alapján adódó értékekkel a hosszirányú megnyúlás, ΔL növekedése közben. Ahol a mért és a (3.27)-ből adódó érték megegyezik, ott van az a pont, amelynél mind az abszcissa, mind az ordináta értéke egyértelmű kapcsolatban van a keresett n -értékkel.

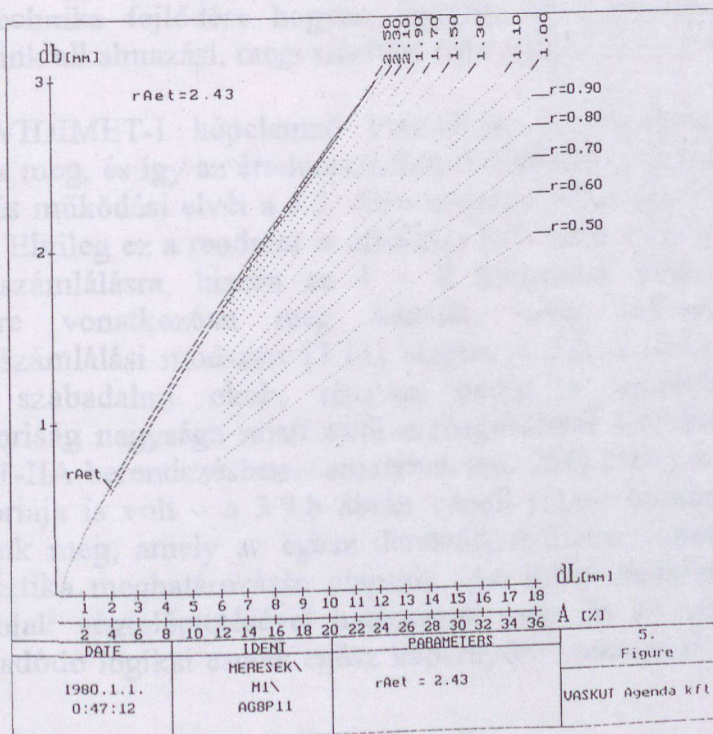
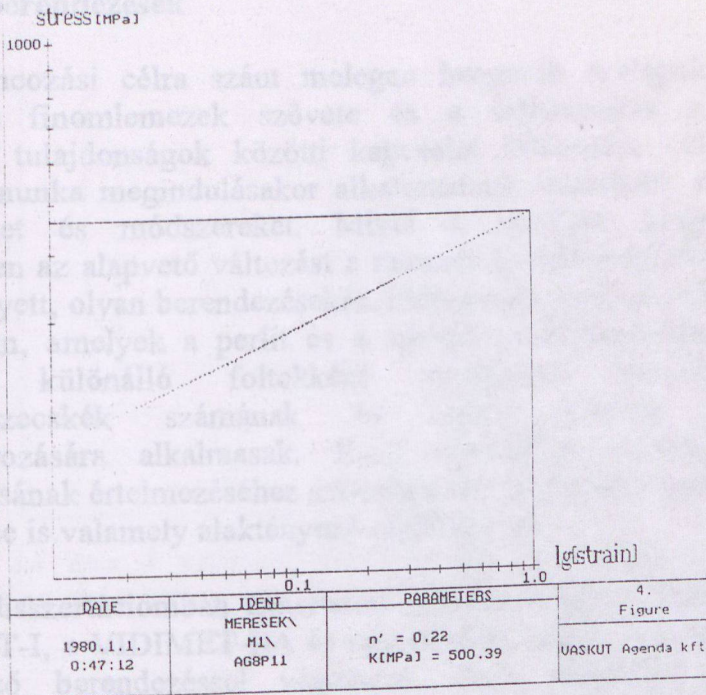


3.6. ábra. Transzformált szakítódiagram az n -érték meghatározásához

Az r - és az n -érték meghatározására kifejlesztett berendezésünket μ SDT-nek neveztük el. Anélkül, hogy a hardvert részletesen ismertetném, a 3.7. ábra mérési lapjaival szemléltetem berendezésünk szolgáltatásait.



3.7. ábra. A μ SDT szolgáltatásait bemutató diagramok (a,b)



3.7. ábra. A μ SDT szolgáltatásait bemutató diagramok (c,d)

3.5. A kvantitatív metallográfiai mérésekhez alkalmazott módszerek és berendezések

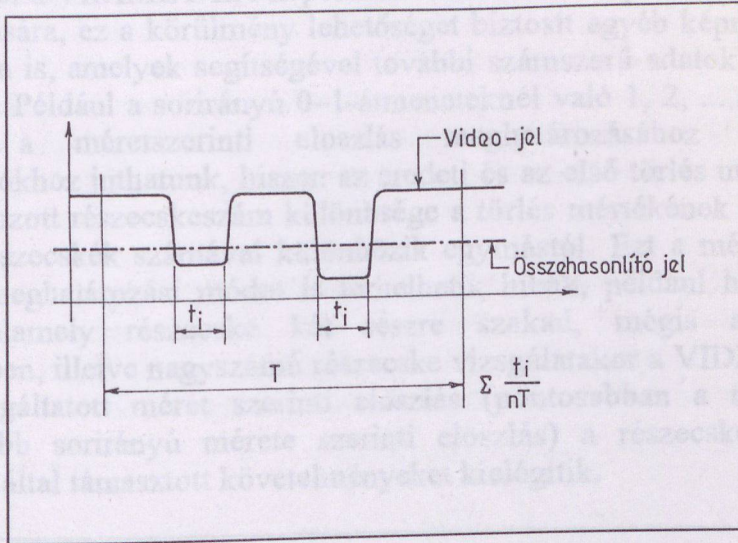
A zománcozási célra szánt melegen hengerelt szalagok és hidegen hengerelt finomlemezek szövete és a felhasználás szempontjából lényeges tulajdonságok közötti kapcsolat felderítése céljából már a fejlesztőmunka megindulásakor alkalmaztunk kvantitatív metallográfiai eszközöket és módszereket. Mivel a melegen hengerelt szalag szövetében az alapvető változást a masszív karbid megjelenése jelenti a perlit helyett, olyan berendezésekre, illetve módszerekre volt szükségünk elsősorban, amelyek a perlit és a karbid területhányadának, a többé-kevésbé különálló foltokként megjelenő perlitcsomók és karbidrészek számának és méret szerinti eloszlásának meghatározására alkalmasak. Ezen túlmenően a masszív karbid kialakulásának értelmezéséhez szükségessé vált a perlitcsomók alakjának jellemzése is valamely alaktényező segítségével.

A disszertációmban ismertetett méréseket három berendezéssel, a VIDIMET-I, a VIDIMET-IIA és egy IBM-PC alapú, TV elven működő képelemző berendezéssel végeztem. Ezek részletes ismertetésétől eltekintek, és csak arra vállalkozom az adott berendezés ismertetése kapcsán, hogy bemutassam: az elektronika, majd később a számítástechnika fejlődése hogyan tágította ki a mennyiségi mérési módszereink alkalmazási, megvalósítási lehetőségeit [3.8, 3.9, 3.10].

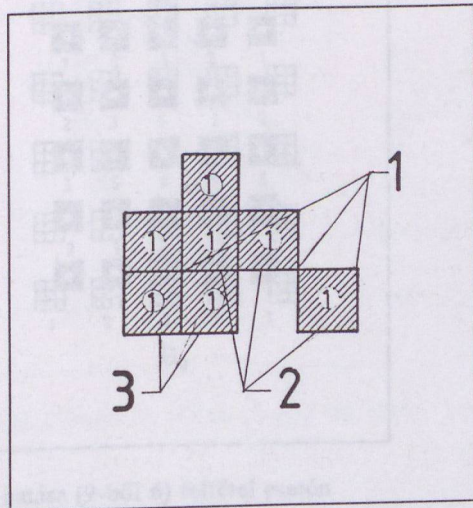
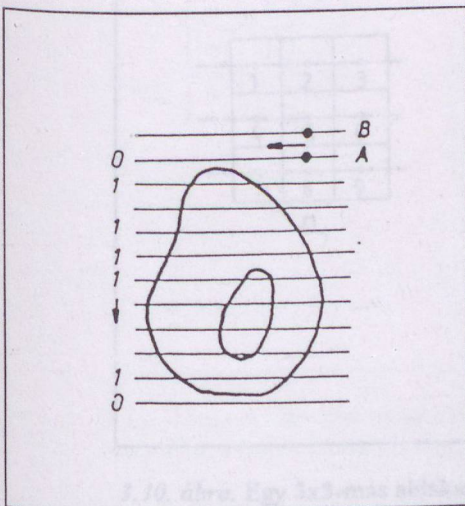
A VIDIMET-I képelemző berendezés a vonalmenti analízist valósította meg, és így az értelemszerűen területmérő berendezés volt. A berendezés működési elvét a 3.8. ábra mutatja. A rendszer a képet nem tárolta el. Elvileg ez a rendszer is alkalmas lett volna a Fischmeister-féle részecskeszámlálásra, hiszen az 1 – 0 átmenetek számát az egész képernyőre vonatkozóan meg lehetett volna számolni. Ezt a részecskeszámlálási módszert [3.11] alapján a 3.9. a ábra szemlélteti. Részben szabadalmi okok, részben pedig a számlálást terhelő hibagyakoriság nagysága miatt ettől a megoldástól eltekintettünk, és a VIDIMET-IIA berendezésben – amelynek már 256x256x1 bit kapacitású képmemóriája is volt – a 3.9.b ábrán vázolt részecskeszámlálási elvet valósítottuk meg, amely az egész detektált területre vonatkozó Euler-karakterisztika meghatározásán alapszik. Az Euler-karakterisztikát egy 2x2-es ablak végigléptetésével határozzuk meg, és az adott léptetési ütemben adódó logikai esetek egész képernyőre vonatkozó szummázása után

$$G = \underset{(3)}{L} + \underset{(1)}{Cs} - \underset{(2)}{E} \quad (3.28)$$

adódik az egyszerűen összefüggő részecskék számával megegyező karakterisztika.



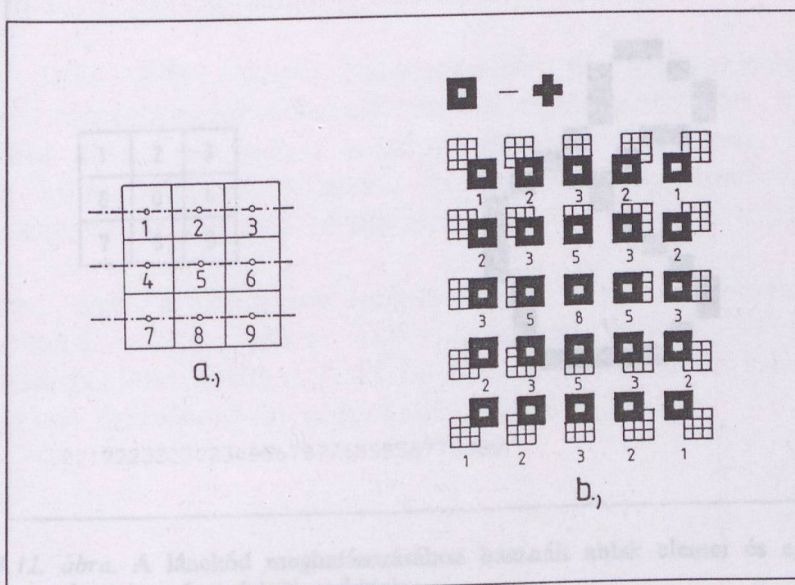
3.8. ábra. A VIDIMET-I képelemző berendezés működési elvét bemutató vázlat



3.9. ábra. A részecskeszám meghatározására szolgáló megoldások
a.) soronkénti letapogatás esetén, az 1-0 átmenetek száma alapján
b.) két-két sor topológiai elemzése alapján (VIDIMET-IIA-ban alkalmazott módszer)

A kisméretű lyukak "betöltése"-t szolgáló megoldással egészítettük ki a rendszert. A 3x3-as ablakszűrő végigléptetése során azt vizsgáltuk, hogy az ablakon belül az egyes léptetési ütemekben hányszor fordul elő logikai 1, és attól függően, hogy a logikai 1-ek száma egy határértéket (pl. 9-ből 6-ot, vagy pl. 5-ből 3-mat) meghalad-e vagy sem, az ablak középső elemébe logikai 1 íródott, függetlenül attól, hogy ott mi szerepelt a bináris képen. Ez az ablakszűrés végül is képmódosítás, amelynek hatását egy adott esetben a 3.10. ábra mutatja. A szűrés hatására az egy pixelnyi lyuk betöltődött, de a 8 pixelnyi területű részecske 5 pixelnyivé "alakult", míg a részecske vízszintes és függőleges vetületének hossza változatlan maradt.

Mivel a VIDIMET-IIA képelemző berendezés képes a teljes bináris kép tárolására, ez a körülmény lehetőséget biztosít egyéb képmódosítási funkciókra is, amelyek segítségével további számszerű adatok birtokába juthatunk. Például a sorirányú 0–1-átmeneteknél való 1, 2, ... n pixelnyi törléssel a méreetszerinti eloszlás meghatározásához szükséges információkhoz juthatunk, hiszen az eredeti és az első törlés utáni képen meghatározott részecskeszám különbsége a törlés mértékének megfelelő méretű részecskék számával különbözik egymástól. Ezt a méreetszerinti eloszlás-meghatározási módot is terhelhetik hibák, például ha a törlés során valamely részecske két részre szakad, mégis az esetek többségében, illetve nagyszámú részecske vizsgálatakor a VIDIMET-IIA által szolgáltatott méret szerinti eloszlás (pontosabban a részecskék leghosszabb sorirányú mérete szerinti eloszlás) a részecskeanalitikai gyakorlat által támasztott követelményeket kielégítik.



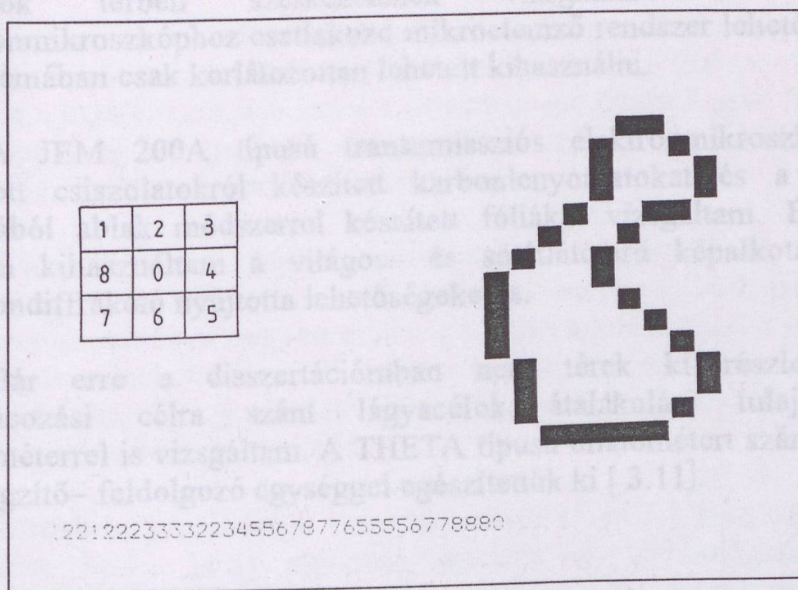
3.10. ábra. Egy 3x3-mas ablakszűrés hatása (9-ből 6) feltétel esetén

Az IBM-PC-re (386-os vagy 486-os variációra) épülő rendszer lényegében egy kereskedelemben megvásárolható modulokból összeállított képelemző rendszer, amely egy, a KFKI ATKI által kifejlesztett képfeldolgozó kártyát is tartalmaz. A rendszer TV-kamerájából származó analóg képjelek a képdigitalizáló kártyára jutnak. Megfelelő konfiguráció esetén a rendszer 512x512 pixel méretű, 256 szűrkeségi fokozatú képek előállítására és kezelésére alkalmas. A képelemző szoftver ismertetése — amint arra már utaltam — terjedelmi okok miatt lehetetlen, így csak azt mutatom meg, hogy a teljes bináris kép tárolása milyen részecskeszám meghatározási algoritmus megvalósítását tette lehetővé.

A képen látható objektumok számát — hasonlóan néhány más tényezőhöz — ún. *lánckód* alapján határozza meg a berendezés. Ennek

végrehajtásához természetesen elő kell állítani a bináris képet, amely történhet a tónusos kép kézi vagy automatikus küszöbölésével (*Otsu*-eljárás), illetve más összetett eljárás segítségével, pl. a kontur körberajzolásával megfelelő képmódosítás (pl. élkimelés) segítségével, a kontúros kép binarizálásával, az esetleg meglevő lyukak kitöltésével, bár ez utóbbi műveletre pl. a részecskeszám meghatározásakor nincs közvetlen szükség.

A bináris kép adott objektumához tartozó lánc kód meghatározása a 3.11. ábra szerint történik. Ha sorirányban a képen valahol 0-1 átmenethez érkezünk, az első logikai 1-nek megfelelő pixelre egy 3x3-mas ablakot fektetünk, úgy, hogy az adott pixel az ablak közepére essen.



3.11. ábra. A lánc kód meghatározásához használt ablak elemei és egy részecske, a hozzá rendelt lánc kóddal

Ebben a helyzetben megvizsgáljuk — például az óramutató járásával megegyező irányban — hogy az adott objektum kontúrjának következő pixelje a 3x3-mas ablak melyik elemébe esik. Az ablak elemeit 1-8 számokkal jelölve, és az ablakot rendre végigléptetve a kontúron olyan számsort kapunk, amely 1-től 8-ig terjedő számokból áll, és egyértelműen leírja az adott részecskét. Azt, hogy az ablak az adott kontúr első vizsgált pixeljére jutott vissza, azzal jellemezzük, hogy oda 0-t írunk. A részecskeszám így egyenlő lesz a 0-ák számával.

3.6. Vizsgálataim során alkalmazott egyéb módszerek

A zománcozási célra szánt lágyacélok szövetét fény- és elektronmikroszkópon tanulmányoztam. A fénymikroszkópos vizsgálatokat NEPHOT-21 típusú berendezésen végeztem el. A szövetet az esetek többségében 3 %-os Nitallal való maratással tettem láthatóvá,

esetenként azonban olyan maratást is használtam, amelynek során a ferrites alapanyagon fekete csapadék alakul ki, míg a karbidok felületén ilyen csapadék nem válik le és így azok világosak maradnak. Ez a maratási technika különösen a képelemzéshez használt minták előkészítésekor vált be. A marószerszám ebben az esetben káliummetabiszulfit vizes oldata volt.

A pásztázó elektronmikroszkóp — nagyobb felbontóképessége folytán — eleve jobb lehetőségeket teremt a szövet tanulmányozására, mint a fénymikroszkóp. A Cambridge Stereoscan 150B típusú pásztázó elektronmikroszkóppal maratlan, Nitallal maratott és brómmetanolban mélymaratott csiszolatokat vizsgáltam. Ez utóbbi maratás tette lehetővé a karbidok térbeli szerkezetének vizsgálatát. A pásztázó elektronmikroszkóphoz csatlakozó mikroelemző rendszer lehetőségeit az adott témában csak korlátozottan lehetett kihasználni.

A JEM 200A típusú transzmissziós elektronmikroszkóppal a maratott csiszolatokról készített karbonlenyomatokat és a lemezek anyagából ablak módszerrel készített fóliákat vizsgáltam. Ez utóbbi esetben kihasználtam a világos- és sötétlátóterű képalkotás és az elektrondiffrakció nyújtotta lehetőségeket is.

Bár erre a disszertációmban nem térek ki részletesen, a zománcozási célra szánt lágyacélok átalakulási tulajdonságait dilatométerrel is vizsgáltam. A THETA típusú dilatométert számítógépes adatrögzítő-feldolgozó egységgel egészítettük ki [3.11].

4.1. A nagy hőmérsékleten csévelt melegén hengerelt lágyacél szövetének jellegzetességei

A zománcozási célra szánt acél hőkezelése alapvetően hipocentrikus acélnak tekinthető. Egyensúlyi vagy a közelében lévő körülmények között a leggyakrabban 0,1 tömeg% C és csökkenő

4. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEIM ÉS AZOK ÉRTELMEZÉSE

A DUNAFERR Dunai Vasmű Rt. acélművében ma már szinte kizárólag folyamatos öntőművön öntött acélt dolgoznak fel. Folyamatos öntőgépen üstben részlegesen vagy teljesen csillapított acélt szokás önteni, amely metallurgiai szempontból tiszta, és vegyi összetételében homogén [4.1]. Metallurgiai tisztaságuk, kis zárványosságuk következtében az ilyen acélok szokásos gyártástechnológia esetén zománcozási célra általában nem alkalmasak, hiszen bennük nincsenek, illetve nem alakulhatnak ki kellő számban hidrogéncsapdák, amelyek biztosíthatnák a pikkelymentes zománcozást.

A zománcozási célra szánt csillapítatlan lágyacélok oxigéntartalma 300 ppm körül mozog. Kalmár E. [3.4] dolgozatában 200 ppm-nél jelöli meg azt a határértéket, amelynél a folyamatosan öntött bugák felületének minősége még elfogadható, és megfelelő meleg- és hideghengerlési technológia esetén elérhető a kívánt t_0 -érték.

Disszertációm kísérleti eredményekkel foglalkozó részében elsősorban azt kívánom bemutatni, hogy ennek a 100 ppm-nyi O-tartalomnak a hiánya hogyan ellensúlyozható a zománcozási célra szánt lemez szövetének tudatos módosításával, fémtani szempontból hogyan értelmezhetjük a gyakorlat által bizonyítottan kedvező hatású technológiai változtatás szerepét.

A több helyen is folyó kutatómunka [4.2], [4.3.], hazai és külföldi gyakorlat [4.4], [4.5] egyaránt igazolta a technológiai javaslat helyességét, fémtani szempontból azonban a jelenségeket nem értelmezték a szükséges mélységig. Erre tesztek kísérletet ebben a fejezetben, hangsúlyozva, hogy elsősorban a szövetben lejátszódó folyamatokkal foglalkozom, és a hidrogén- és a vas kölcsönhatására vonatkozó eredmények döntő részét az irodalmi adatokból merítettem. Amint arra már utaltam, a technológiai módosítás lényege a nagy csévélési hőmérséklet bevezetése volt, így értelemszerűen a változtatás eredményének elsősorban a melegen hengerelt szalag szövetében kell érződnie. A további technológiai lépések esetén pedig azokat a különbségeket kell vizsgálni, amelyek a melegen hengerelt szalag szövetének eltérő voltából erednek.

4.1. A nagy hőmérsékleten csévélt melegen hengerelt lágyacél szövetének jellegzetességei

A zománcozási célra szánt acél összetétele alapján ötvözetlen, hipoeutektoidos acélnak tekinthető. Egyensúlyi, vagy azt közelítő körülmények között a legfeljebb 0,1 tömeg% C- és csekély

ötvözőtartalmú austenitből ferrit, perlit és tercier cementit keletkezhet, ha a folyamatot a kétalkotós Fe-Fe₃C-diagram alapján tárgyaljuk. Az austenit átalakulásának folyamata, amelynek sebességét a karbonnak az austenitben való diffúziós sebessége határozza meg, a ferrit csíráinak az austenit szemcsehatárai mentén való képződésével indul meg, majd a csírák növekedésével folytatódik. Az austenit krisztallit belsejében való ferrit-csíráképződés sem kizárt. Az austenit karbon tartalma a ferrit kis karbonoldóképessége folytán növekszik — egészen az eutektoidos összetételnek megfelelő koncentrációig — amikor az austenit eutektoidosan átalakul perlitté. A szobahőmérsékletig való lehűlés közben a karbonra nézve telítetté váló ferritből a ferrit szemcsehatárai mentén tercier cementit jelenik meg.

Ezeknek a fázisoknak, szövetelemeknek jellemző a megjelenési formájuk, térfogathányaduk. Alaktani szempontból a Dube-féle [4.6] osztályozást szokás alkalmazni.

A jellemző ötvözők (Mn, Si, Al) és a szennyezők (P, S, Cu stb.) hatására a perlites átalakulás még egyensúlyi körülmények között sem állandó hőmérsékleten, hanem hőmérsékleti intervallumban játszódik le, módosulnak továbbá az átalakulási hőmérsékletek és a jellemző pontoknak megfelelő koncentrációk is.

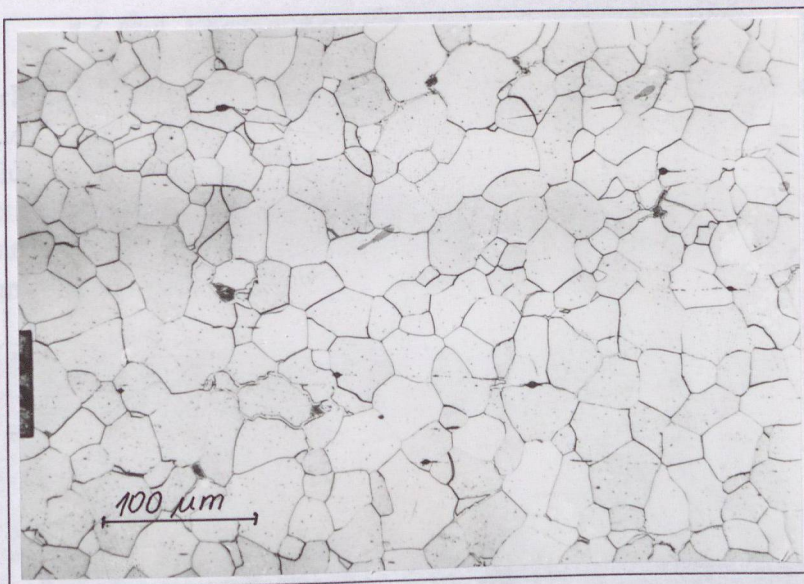
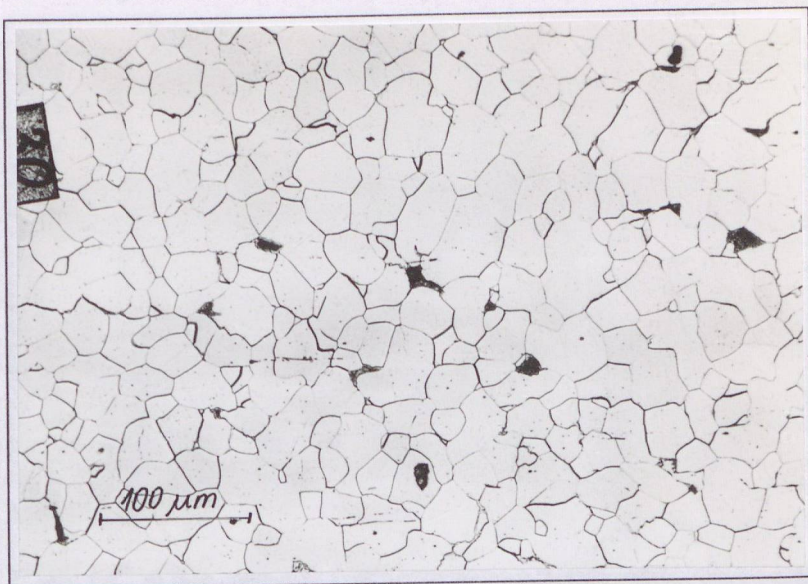
Mivel a vizsgálat tárgyát képező acélokban az ötvözők és a szennyezők együttes mennyisége a 0,5 %-ot sem haladja meg, a melegen hengerelt szalagban lejátszódó átalakulási folyamatokat a kétalkotós Fe-Fe₃C ötvözetek egyensúlyi diagramjából kiindulva szokás tárgyalni, feltételezve azt is, hogy a viszonylag nagy hengerlési véghőmérséklet miatt az átalakulás *újrakristályosodott és alapvetően homogénnek tekinthető austenites* szövetben játszódik le.

A módosított technológiával gyártott, tehát nagy hőmérsékleten csévélt szalag szövetének részletesebb vizsgálata azonban olyan sajátosságokat tárt fel, amelyek a felsorolt szövetelemek képződésének klasszikus mechanizmusa alapján nem voltak értelmezhetők. Ezekkel a szövetszerkezeti sajátosságokkal a kis hőmérsékleten csévélt szalagokban is találkozhatunk elvétve, de legtöbbjük csak nagy csévélési hőmérséklet ($T_{cs} > 720\text{ °C}$) esetén válik jellegzetessé, dominánssá.

Ezek a sajátosságok, különbségek megfigyeléseim szerint a következők:

- a legszembetűnőbb eltérés az, hogy a nagy hőmérsékleten csévélt szalag szövetében a perlit mennyisége lényegesen kisebb, mint a kis hőmérsékleten csévéltben, sőt a perlit esetenként teljesen hiányozhat is a szövetből. Közel megegyező összetételű félig csillapított lágyacélok

szövetéről bemutatott felvételpár — amely a 4.1. ábrán látható — szemlélteti az elmondottakat.



4.1. ábra. Félig csillapított, kis karbontartalmú lágyacél szövege
a.) kis, 650 °C körüli csévézési hőmérséklet esetén
b.) nagy, 720 °C-nál nagyobb csévézési hőmérséklet esetén

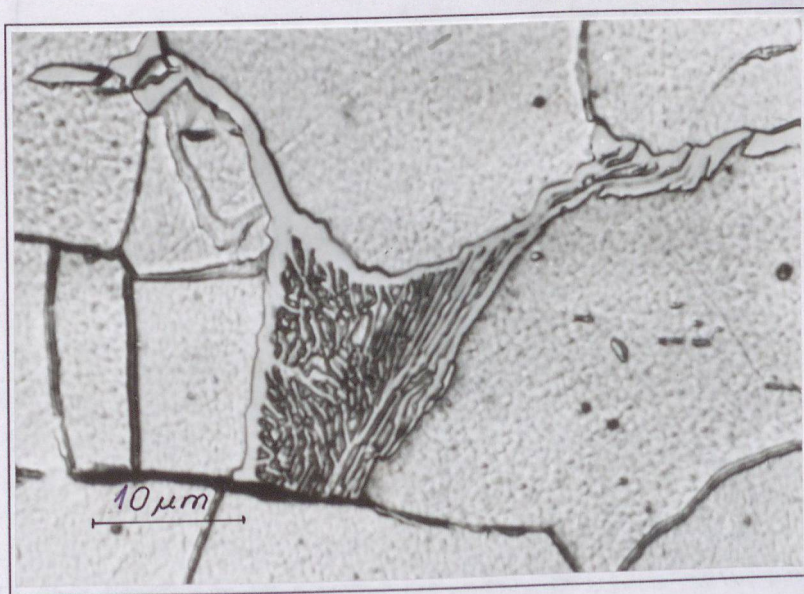
- amennyiben a perlit térfogathányada lényegesen kisebb, mint amennyi közel egyensúlyi állapotban várható lenne, vagy teljesen hiányzik a szövetből, a ferrit szemcsehatárai mentén vaskos — a tercier cementit szokásos vastagságához viszonyítva vaskos — cementit-"film" figyelhető meg. A cementitfilm lehet önmagában záródó vagy nyitott; Nitallal maratott állapotban folytonosnak tűnik, de néha egyedi cementit-részecskék is megfigyelhetők. A cementitrészecskékből esetenként oldaltűk nyúlnak ki. Erre mutat példát a 4.2. ábra

fénymikroszkópos felvétele. Látható, hogy a cementitfilm vastagsága a csiszolat síkjában mérve az $5\text{ }\mu\text{m}$ -t is elérheti.



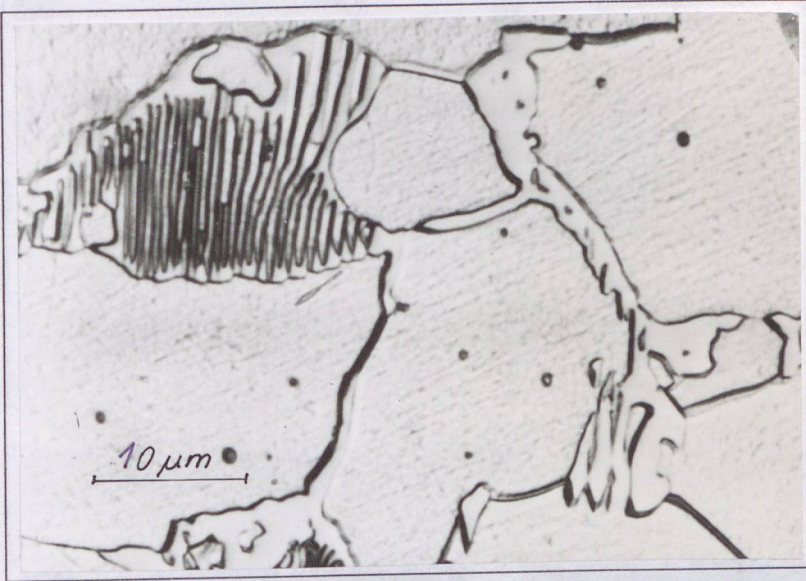
4.2. ábra. Vaskos cementitfilm ferrit szemesehatárok mentén

- a perlitsomók határvonala mentén, pontosabban a proeutektoidos ferrit és a perlit határvonalán is gyakran megfigyelhető a cementitfilm jelenléte. A perlit cementitlemezkéi a határon elhelyezkedő cementitfilmmel néha összefüggőnek, néha attól függetlennek látszanak. A perlit cementitlemezkéivel összefüggőnek látszó cementitfilmre mutat példát a 4.3. ábra felvétele.

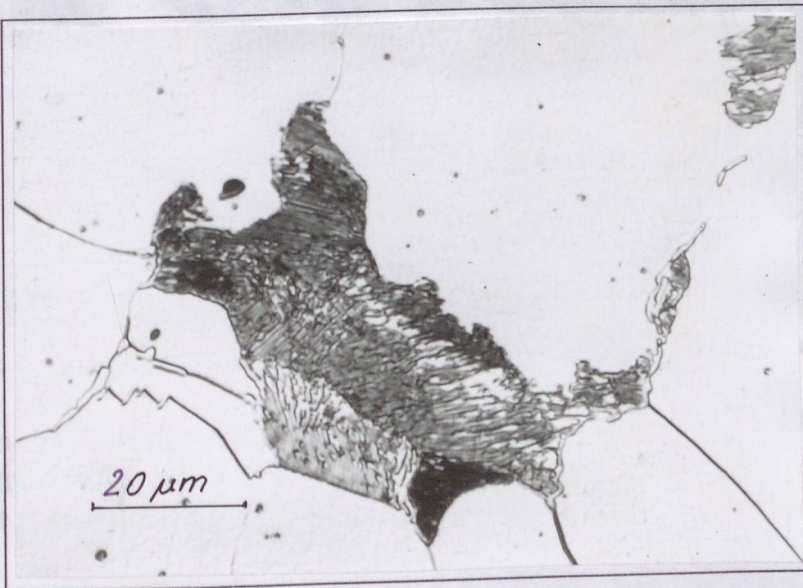


4.3. ábra. Példa a proeutektoidos ferrit/perlit határfelületen megjelenő cementitfilmre

- a proeutektoidos ferrit/perlit határfelület mentén a perlit cementitlemezkéi néha bunkósbotszerűen (*club-like*) megvastagodnak. Erre mutat be egy jellemző esetet a 4.4. ábra.
- a cementit a ferrit szemcsehatárai mentén egyedi kiválások sorozataként is megjelenhet. Ilyenkor a kérdéses ferrit-szemcsehatár lépcsőssé válik, ahogy az a 4.5. ábra felvételén is látszik.



4.4. ábra. A perlit cementitlemezkéinek bunkósbotszerű megvastagodását szemléltető felvétel



4.5. ábra. Egyedi cementitrészecskék ferrit kristallitok szemcsehatára mentén

- esetenként a perlitesomó és a mellette levő proeutektoidos ferrit-kristallit között nincs kristályhatár. A perlit elfajulása jelentkezik abban, hogy a perlit ferritje a proeutektoidos ferritre kristálysodik rá.

Ilyen esetet mutat a 4.6. ábra fény- és transzmissziós elektronmikroszkópos felvétele.



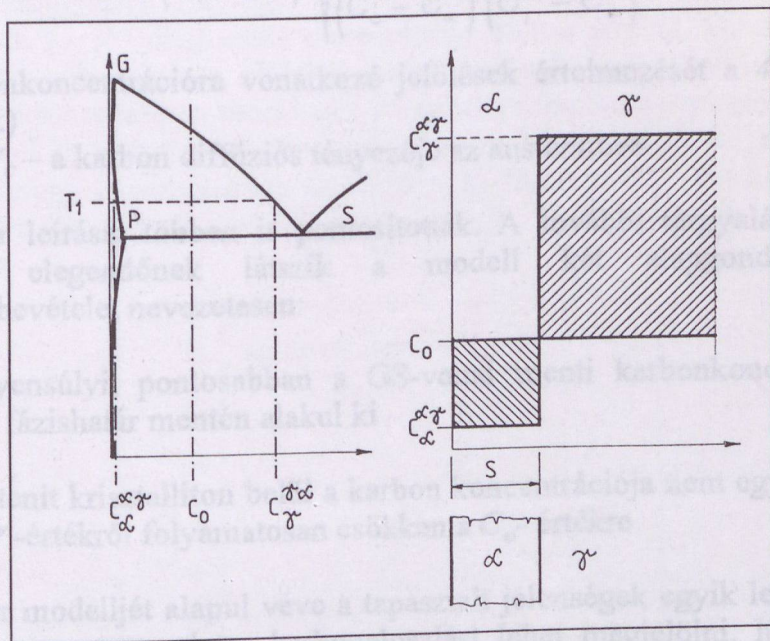
4.6. ábra. A perlitesomó és mellette levő ferrit kristallit között nincs fázishatár

A továbbiakban azoknak az elméleti megfontolásoknak és vizsgálati eredményeknek a lényegét ismertetem, amelyek közelebb visznek a felsorolt szövetszerkezeti jellegzetességek értelmezéséhez.

4.1.1. Az austenitben, annak átalakulása során kialakuló karbon-eloszlás vizsgálata

Az $\text{Fe-Fe}_3\text{C}$ kétalkotós egyensúlyi diagram alapján — amelynek számunkra érdekes részlete a 4.7a ábrán látható — az austenit és a

belőle keletkező ferrit karbonkoncentrációja a GS- illetve a GP-vonal szerint változik. Az egyensúlyi karbonkoncentrációnak — elvileg — az egymással egyensúlyt tartó fázisok teljes térfogatában ki kellene alakulnia, ahogy azt a 4.7.b ábra vázlata mutatja.



4.7. ábra. a.) Az Fe-Fe₃C egyensúlyi diagram részlete
b.) Az austenit és a ferrit karboneloszlása egyensúlyi esetben

A 4.7.b. ábra szerinti helyzet csak végtelen lassú esetben alakulhat ki. Adott, véges lehűlési sebesség mellett, vagy az A_3 és A_1 hőmérsékletek között lejátszódó izotermikus átalakulás során elegendő, ha az egyensúlyi karbon-koncentráció csak a γ/α -határfelületen alakul ki, de az austenit krisztalliton belül már nem igaz, hogy

$$C^{\alpha/\gamma} \neq C^{\gamma} \quad (4.1)$$

A fenti feltételezésnek megfelelően a γ/α -határfelületen koncentrációgradiens alakul ki. Zener [4.7] a 4.8. ábrán feltüntetett helyzetet alapul véve vezette le az α/γ -határfelület mozgássebességének időfüggését. Alapgondolata a koncentrációprofil linearizálása volt, a határfelületen kialakuló gradiensnek megfelelő meredekségű egyenessel. E feltételezéssel a jól ismert

$$s = \alpha \cdot t^{1/2} \quad (4.2)$$

összefüggést kapjuk, ahol

s – a ferrit szemcsehatár helyzetének helykoordinátája, vagy a keletkezett ferritkrisztallit felszélessége

t – az idő

α – a növekedési állandó, kifejtve

$$\alpha = (C_{\gamma}^{\alpha\gamma} - C_o) \sqrt{\frac{D_c^{\gamma}}{(C_o - C_{\alpha}^{\alpha\gamma})(C_{\gamma}^{\alpha\gamma} - C_{\alpha}^{\alpha\gamma})}} \quad (4.2.a)$$

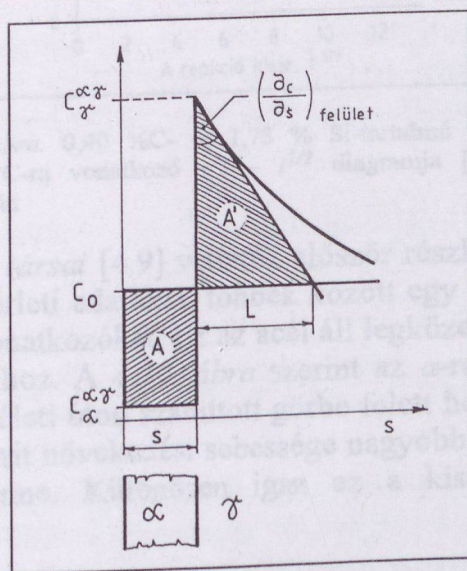
(A karbonkoncentrációra vonatkozó jelölések értelmezését a 4.8. ábra adja meg.)

D_c^{γ} – a karbon diffúziós tényezője az austenitben

Zener leírását többen is pontosították. A további tárgyalásunkhoz azonban elegendőnek látszik a modell két alap gondolatának figyelembevétele; nevezetesen:

- az egyensúlyi, pontosabban a GS-vonal menti karbonkoncentráció csak a fázishatár mentén alakul ki
- az austenit krisztalliton belül a karbon koncentrációja nem egyenletes, a $C_{\gamma}^{\alpha\gamma}$ -értékről folyamatosan csökken a C_o - értékre

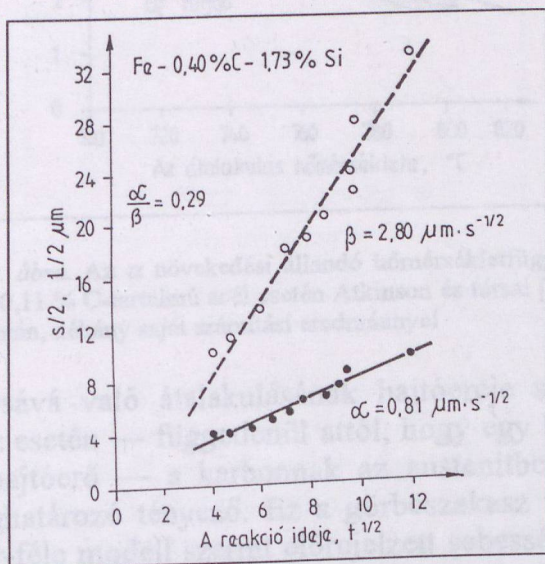
Zener modelljét alapul véve a tapasztalt jelenségek egyik lehetséges okaként a nem egyenletes karboneloszlást lehet megjelölni, hiszen az eutektoidos átalakulásra vonatkozó modellek homogén karboneloszlású austenitet tételeznek fel kiinduló fázisként.



4.8. ábra. Zener [4.7] modellje a γ/α átalakulás során megkívánt karboneloszlásra

Bár a karboneloszlás közvetlen vizsgálata sem kizárt, az austenit karboneloszlására az α növekedési állandó vizsgálatából is következtethetünk. Kísérleti úton az α növekedési állandót adott körülmények között austenitesített, különböző izotermákon különböző

ideig tartott, majd gyors hűtéssel befagyasztott minták metallográfiai vizsgálatával lehet meghatározni. A csiszolaton az austenit szemcsehatárai mentén megjelenő ferritkristallitok közül a legnagyobb szemcsék szemcsehatárra merőleges méretének fele egyenlő s -sel (lásd a (4.2) összefüggést). Egy-egy izotermára vonatkozó mérési adatokból szerkesztett $s - t^{1/2}$ diagramok meredeksége adja α értékét. Mivel a ferrit növekedési sebessége a kísérleti megfigyelések szerint eltérő a volt austenit szemcsehatárra merőleges és azzal párhuzamos irányban, az α mellett szokás a szemcsehatármenti növekedési állandót, β -t is mérni, amely mintegy háromszorosa az előbbinek. Ilyen mérési eredményeket tükröz Bradley, J. R. és Aaronson, H. I. [4.8] 4.9. ábra szerinti diagramja.

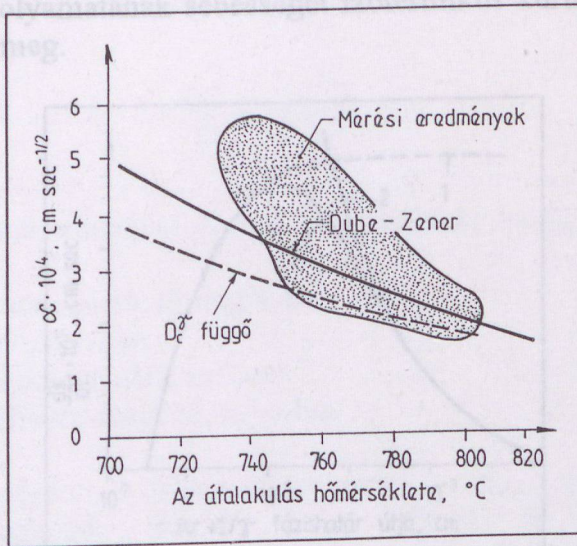


4.9. ábra. 0,40 %C- és 1,73 % Si-tartalmú acél 740 °C-ra vonatkozó $s/2 - t^{1/2}$ diagramja [4.8] nyomán

Atkinson, C. és társai [4.9] vetették először részletes elemzés alá az α -ra vonatkozó kísérleti adatokat, többek között egy 0,11 % C-tartalmú, ötvöztelen acélra vonatkozókat. Ez az acél áll legközelebb a vizsgálataim tárgyát képező acélhoz. A 4.10. ábra szerint az α -ra vonatkozó mérési eredmények az elméleti úton számított görbe felett helyezkednek el, ami arra utal, hogy a ferrit növekedési sebessége nagyobb, mint az az elmélet alapján várható lenne. Különösen igaz ez a kisebb hőmérsékletek tartományban.

Az eltérés okának magyarázatára több kísérlet is történt, illetve néhány korábbi eredményt is célszerű figyelembe venni. Ljubov, B. és társai [4.10] például még 1962-ben kidolgozták modelljüket, amelynek lényege, hogy nem alkalmazzák a Zener-féle linearizációt, és a folyamat hajtóerejét termodinamikai alapon tárgyalják. A modell részletesebb elemzése nélkül csak a végeredményként megjelenő $ds/dt - s$ diagramot mutatom be a 4.11. ábrán. A görbe maximumos, amelynek lefutását az

határozza meg, hogy a ferrit krisztallit növekedésének adott szakaszában melyik a domináns folyamat. Az 1 jelű görbeszakasz esetén a folyamat sebességét az austenit felületen középpontos rácsának a ferrit térben



4.10. ábra. Az α növekedési állandó hőmérsékletfüggése egy 0,11 % C-tartalmú acél esetén Atkinson és társai [4.9] nyomán, néhány saját számítási eredménnyel

középpontos rácsává való átalakulásának hajtóereje szabja meg, míg a 2 görbeszakasz esetén — függetlenül attól, hogy egy bizonyos értéken túl mekkora a hajtóerő — a karbonnak az austenitben való diffúziós sebessége a meghatározó tényező. Ez a görbeszakasz végeredményben megfelel a Zener-féle modell szerint előrejelzett sebességnek. A 3 görbe értelemszerűen az eredő görbét jelzi. A Ljubov-féle modell szerint:

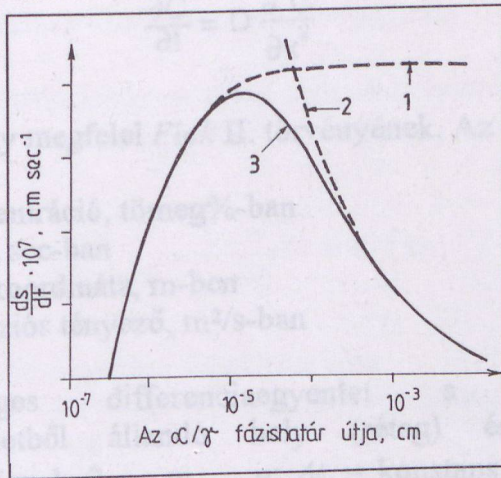
nagy s -ek esetén
$$\frac{ds}{dt} \approx \frac{D_c^\gamma}{s} \frac{C_\gamma^{\alpha\gamma} - C_o}{C_\gamma^{\alpha\gamma} - C_\alpha^{\alpha\gamma}} \quad (4.3.a)$$

kis s -ek esetén
$$\frac{ds}{dt} \approx \chi_o \left(C_\gamma^{\text{egyensúlyi}} - C_o \right) \quad (4.3.b)$$

A (4.3.b) összefüggés alapján látható, hogy kis s -ek esetében a sebesség független a karbon diffúziós sebességétől, vagyis a folyamat sebességét nem a karbon austenitbeli diffúziós sebessége, hanem a κ_o -ban szereplő tényezők, ezek közül is csak az α/γ határfelület felületi szabad entalpiája határozza meg.

Ljubov eredményét másképpen megfogalmazva azt mondhatjuk, hogy a fázishatár mozgási sebességét mindaddig nem a karbon austenitbeli diffúziós tényezője határozza meg, míg a fázishatáron az austenit karbonkoncentrációja el nem éri a GS-vonal szerinti

koncentrációt. A folyamat egésze szempontjából az a lényeges, hogy a nem diffúzió irányította szakasz gyakorlatilag csak a ferritcsíra megjelenéséig ($s \sim 0,1 \mu\text{m}$) terjed, és a növekedés későbbi szakaszában a γ/α átalakulás folyamatának sebességét izotermikus körülmények között a $D_c\gamma$ határozza meg.



4.11. ábra. A határmozgás sebessége a fázishatár által megtett út függvényében Ljubov és társai [4.10] nyomán

Mind a Zener-, mind a Ljubov-féle leírás figyelmen kívül hagyja a karbon diffúziós sebességének koncentráció függését. Atkinson, C. és társai [4.9] numerikus módszert használva végeztek számításokat e hatás figyelembe vétele céljából. Ezek a számítások azonban arra a meglepő eredményre vezettek, hogy az α_{elm} és az $\alpha_{mért}$ közötti különbség még nagyobb lett (lásd 4.10. ábra szaggatott vonala), és így az ellentmondást feloldani nem lehetett.

A kérdés más oldalról való megvilágítása céljából számítógépes programot ([4.11], Réger M., Verő B.) készítettünk a karboneloszlás számítására, mozgó határfelület esetén. Adott, síkszerű austenit-ferrit határfelület mozgása során a határfelület előtt kialakuló koncentráció eloszlást az alábbi feltételrendszer esetén tudjuk számítani:

- a határfelület mozgása merőleges a határfelületre
- a határfelület mozgását leíró függvény tetszőleges lehet
- a koncentráció-eloszlást egydimenziós esetre lehet meghatározni
- a diffúziós tényező hőmérsékletfüggését figyelembe veszi a program, de nem számol annak karbon-koncentráció függésével (lásd előbb)
- a határfelületen nincs feltétlenül helyi (lásd Zener-modell) egyensúly sem, a karbonkoncentráció maximumát nem korlátozzuk a GS-vonal szerinti koncentrációval.

A lehetőségek közül kiemelem a másodikat, hiszen ez ad módot az egyedi határmozgásokra vonatkozó adatok értelmezésére.

A vázolt feladat megoldására a véges differenciák módszerét alkalmaztuk. Egydimenziós, nem állandósult állapotra vonatkozóan a karbon-eloszlást leíró differenciálegyenlet általános alakja a jól ismert

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4.4)$$

összefüggés, amely megfelel *Fick* II. törvényének. Az egyenletben

C – a koncentráció, tömeg%-ban
 t – az idő, sec-ban
 x – a helykoordináta, m-ben
 D – a diffúziós tényező, m^2/s -ban

A szükséges differenciaegyenlet a (4.4) szerinti differenciálegyenletből állandó hely (réteg) és időosztásközök ($\Delta x_i = \text{konstans}, i = 1, 2, \dots, m, \dots, n; \Delta t_j = \text{konstans}, j = 1, 2, \dots, k, \dots, l$) feltételezéséből származtatható. Ha bevezetjük a

$$p = D \frac{\Delta t}{\Delta x^2} \quad (4.5)$$

jelölést, a számításokhoz alkalmazott differenciaséma

$$C_m^{(k+1)} = (1 - 2p) C_m^{(k)} + p (C_{m+1}^{(k)} + C_{m-1}^{(k)}) \quad (4.6)$$

alakban írható fel. $0 \leq p \leq 0.5$ esetén az eljárás stabilis.

A tranziens jelenség leírásához a határfeltételeket is az idő függvényeként kell megfogalmazni. Időben változó határfeltételeket az adott esetben kétféleképpen fogalmazhatunk meg:

- a felületi koncentráció vagy egy, a felülettől adott távolságra levő segédponthoz rendelhető koncentráció időfüggésének definiálásával
- a határfelületi fluxus definiálásával.

Jelen esetben a második módszer látszott célszerűbbnek (lásd még [4.12]). A 4.12. ábra szerint a határfelület h elmozdulása esetén a határ jobb oldalán kialakuló karbon-torlódás úgy is felfogható, mintha az elmozdulás után az új határfelületre a vonalkázott mennyiséggel (Q_1) egyenértékű karbonfluxus hatna. Általánosságban ez a határfeltétel *Fick* I. törvénye alapján írható fel, nevezetesen

$$M_c = \rho_{c_0} \cdot h \cdot A (C_1 - C_0) \quad (4.10)$$

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (4.7)$$

ahol J – a karbonfluxus nagysága a határfelületen.

A $\frac{\partial C}{\partial x}$ derivált differenciahányadossal történő helyettesítésére a felülettől $\Delta x/2$ távolságra egy segédréteget felvéve (0 index) adódik, hogy

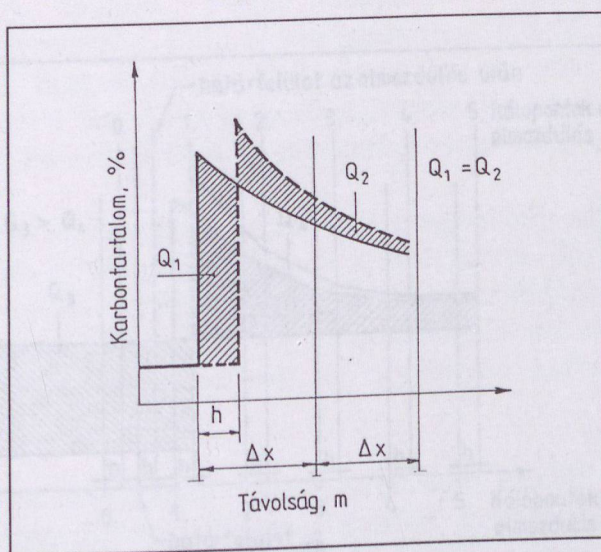
$$\left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{\text{határ}} = \frac{C_0 - C_1}{\Delta x} + O(\Delta x) \quad (4.8)$$

ahol $O(\Delta x)$ — a hely szerinti felosztási hiba

Így a (4.7) és a (4.8) egyenletből a segédréteg k -adik időpontra vonatkozó koncentrációja

$$C_0^{(k)} = C_1^{(k)} - \frac{dx}{D} \cdot J \quad (4.9)$$

alakban számítható.



4.12. ábra. Vázlat egy mozgó fázishatár előtt kialakuló koncentráció-eloszlás meghatározásához

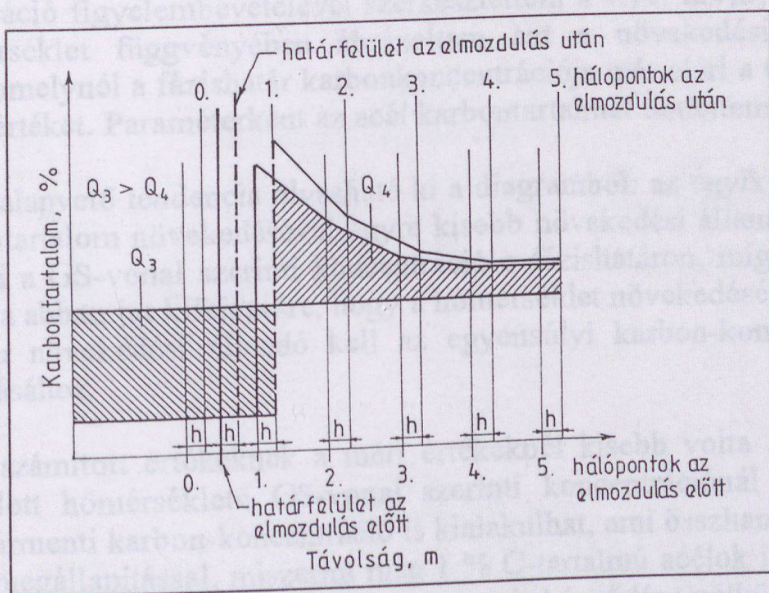
A karbonfluxus nagysága a 4.13. ábra szerinti $h \cdot A$ térfogatban, a határ elmozdulása előtt és után levő karbonatomok számának különbségéből vezethető le. A $h \cdot A$ térfogatban levő karbon mólszáma

$$M_C = \rho_{Fe} \cdot h \cdot A (C_\gamma - C_\alpha) \cdot 12 \quad (4.10)$$

alakban, a C_o , C_1 koncentrációk pedig móltörtben adhatók meg, míg a C_γ és C_α tömegszázalékban értendők. A karbonfluxus koncentrációt befolyásoló hatását leíró egyenlet a fentiek szerint:

$$C_o^{(k)} = C_1^{(k)} - \frac{dx}{D} (C_\gamma - C_\alpha) \frac{h}{dt} \quad (4.11)$$

Amint azt a 4.13. ábra vázlata is mutatja, a határréteg elmozdulásának eredményeképpen a határfelület nem a segédréteg és az első réteg közötti szakasz felére fog esni, hanem attól jobbra. A probléma áthidalható, ha minden egyes Δt időintervallumban úgy helyezzük át a hálót, hogy ez a feltétel teljesüljön. Annak érdekében, hogy a hálópontok elmozdítása ne változtassa meg a koncentráció-eloszlást, az új hálópontokhoz tartozó koncentrációértékeket interpolációval kell meghatározni, a 4.13. ábrán feltüntetett helyzetnek megfelelően. Az elmozdított háló első és az eredeti háló első hálópontjai közé eső karbonmennyiség definiálja azt a fluxust, amelynek az adott időintervallumban működnie kell. A számítás pontosabbá tétele céljából a fluxust nem ebből a feltételből, hanem az ábrán jelölt Q_3 és Q_4 karbonmennyiségek különbségéből számítottuk, így a határ bal oldaláról hiányzó, és jobb oldalán felhalmozódó karbonmennyiség mindig egyenlő lesz.



4.13. ábra. Vázlat a határfelületi fluxus értelmezéséhez

A fentiek alapján a számítás lépései az alábbi sémában foglalhatók össze:

- Δx és Δt felvétele p alapján
- a kezdeti koncentráció-eloszlás felvétele
- új háló felvétele a határmozgás sebességfüggvénye alapján a következő időintervallumra vonatkozóan
- a határfelületi fluxus számítása a határmozgás sebességéből és a kezdeti koncentrációeloszlásból
- a segédréteg C_0 koncentrációjának meghatározása
- ebben a helyzetben a segédréteg C_0 koncentrációja alapján egy véges differencia-számítás sor elvégzése a határfelülettől kiindulva
- visszalépés a harmadik pontra

A kidolgozott programmal különböző típusú eseteket lehet vizsgálni, de szűkebb témám szempontjából két alapvető kérdésre kerestem választ. Az első az volt, hogy adott hőmérsékleten, adott C-tartalmú acél γ/α átalakulásakor milyen α növekedési állandót kell figyelembe venni ahhoz, hogy az α/γ fázishatáron kialakuljon a GS-vonal menti "egyensúlyi" koncentráció. A másik kérdés pedig úgy vetődött fel, hogy valamely α/γ fázishatár egyedi mozgásához milyen karboneloszlás rendelődik hozzá.

Az első kérdésre választ keresve, 720 °, 750 ° és 800 °C-ra vonatkozóan, 0,1 és 0,7 % közötti karbonkoncentráció-tartományban kiszámítottuk a határfelületi karbonkoncentrációt az α növekedési állandó függvényében. A számított eredményeket a 4.1. táblázat tartalmazza. A táblázat adatai alapján a GS-vonalhoz tartozó koncentráció figyelembevételével szerkesztettem a 4.14. ábrát, amelyen a hőmérséklet függvényében ábrázoltam azt a növekedési állandó értéket, amelynél a fázishatár karbonkoncentrációja már eléri a GS-vonal szerinti értéket. Paraméterként az acél karbontartalmát tüntettem fel.

Két alapvető tendencia olvasható ki a diagramból: az egyik az, hogy a karbontartalom növekedésével egyre kisebb növekedési állandó esetén alakul ki a GS-vonal szerinti koncentráció a fázishatáron, míg a másik tendencia abban jut kifejezésre, hogy a hőmérséklet növekedésével egyre kisebb α növekedési állandó kell az egyensúlyi karbon-koncentráció kialakulásához.

A számított értékeknek a mért értékeknél kisebb volta arra utal, hogy adott hőmérsékletű GS-vonal szerinti koncentrációnál nagyobb fázishatármenti karbon-koncentráció is kialakulhat, ami összhangban van azzal a megállapítással, miszerint még 1 % C-tartalmú acélok is teljesen perliteseen alakulhatnak át, szekunder cementit képződése nélkül (Káldor M.; Verő J. [4.13]).

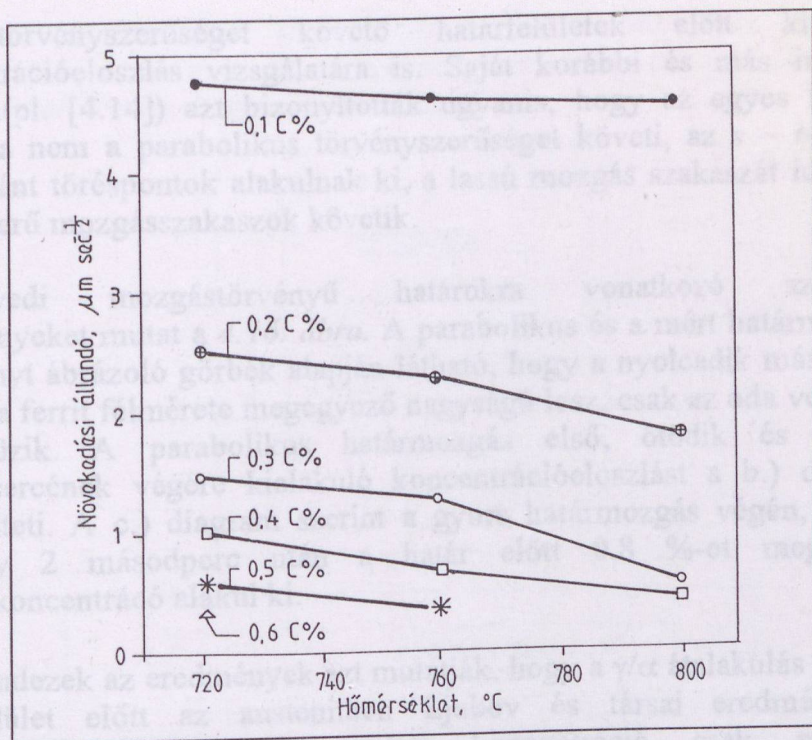
Hasonlóképpen érdekes a zománcozható acéllemezek átalakulási folyamatai szempontjából annak vizsgálata, hogy milyen az austenitben a karboneloszlás akkor, amikor a fázishatár eléri a GS-vonal szerinti

koncentrációt. Ennek a karboneloszlásnak a számítására is alkalmas a program, és egy 720 °C-ra vonatkozó, $\alpha = 5$ esetében meghatározott eloszlás egy 0,1 % C-tartalmú acélra nézve a 4.15. ábrán látható. A diagramból leolvasható, hogy a fázishatárnak mintegy 20 μm -t kellett megtennie ahhoz, hogy a fázishatáron kialakuljon a $\sim 0,8$ %-nyi C-koncentráció, vagyis egy szokásos austenit szemcseméretű acélra nézve könnyen elfogadható adatot kapunk. Az is lényeges — és ennek még további gondolatmenetünk szempontjából is kitüntetett jelentősége lesz —, hogy a karbon koncentrációja mintegy 10 μm -en belül az eredeti értékre, C_0 -ra esik, vagyis a határtól ilyen távolságra már nem érződik az átalakulás hatása.

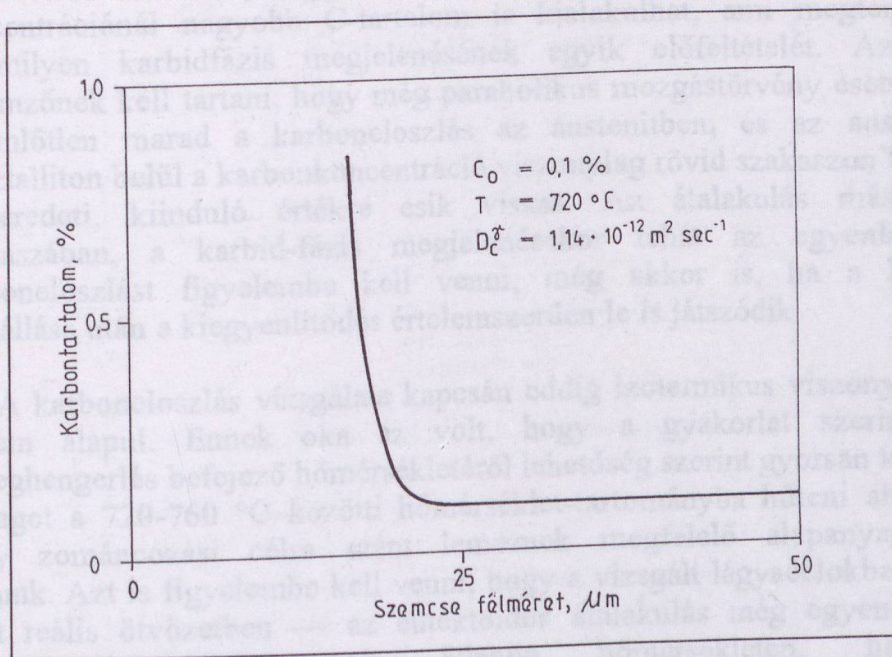
**Különböző hőmérsékleteken, különböző növekedési együtthatóknál és különböző kezdeti
karbontartalmaknál a mozgó fázishatár előtt kialakuló karbonkoncentráció
maximumok tömeg%-ban**

4.1. táblázat

[illegible][illegible][illegible]



4.14. ábra. A GS-vonal menti karbonkoncentráció eléréséhez szükséges növekedési állandó értékek a hőmérséklet függvényében. Számított értékek



4.15. ábra. A γ/α határ előtti karboneloszlást szemléltető diagram (720 °C, $\alpha = 5 \text{ } \mu\text{ms}^{-0.5}$, $C_0 = 0,1 \%$ C)

A véges differencia módszert — amint az az eddigi tárgyalásból is következik — elsősorban annak vizsgálatára használtam, hogy a mért α -hoz hozzá tudjam rendelni a γ/α - határfelület mentén kialakuló karbonkoncentrációt. Ezen túlmenően a program lehetőséget ad egyedi

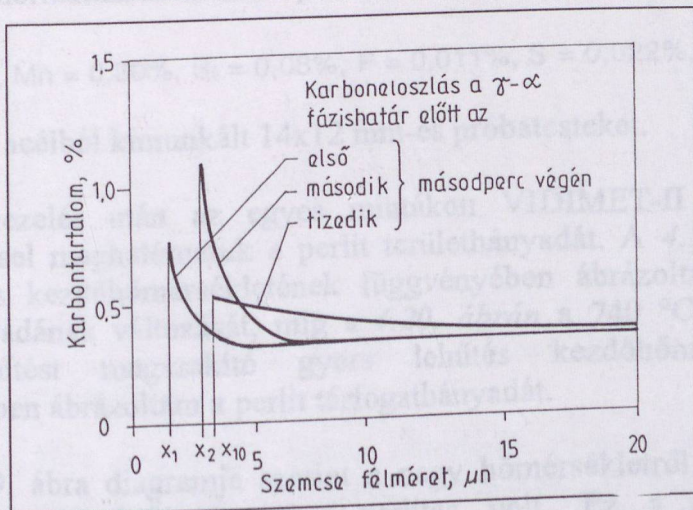
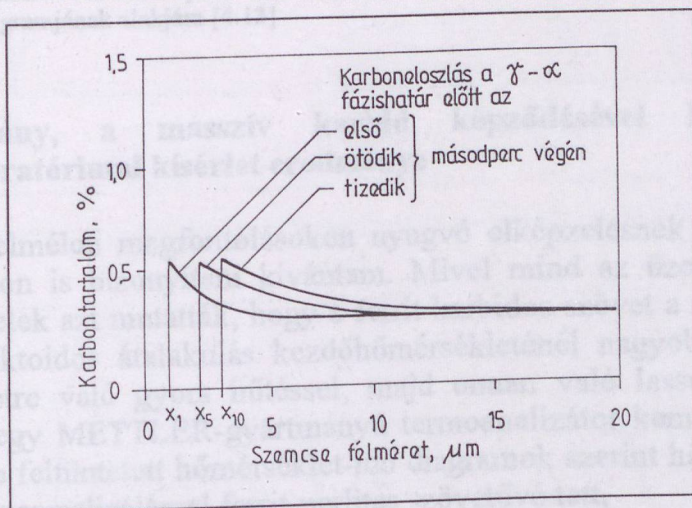
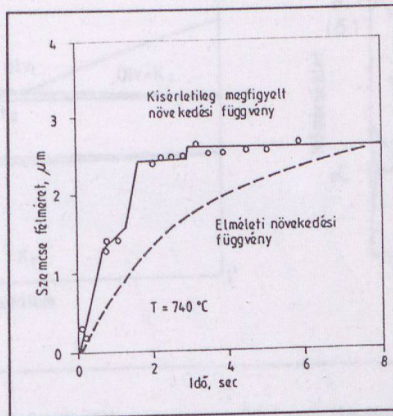
mozgástörvényszerűséget követő határfelületek előtt kialakuló koncentrációeloszlás vizsgálatára is. Saját korábbi és más irodalmi adatok (pl. [4.14]) azt bizonyították ugyanis, hogy az egyes határok mozgása nem a parabolikus törvényszerűséget követi, az $s - t$ -görbén esetenként töréspontok alakulnak ki, a lassú mozgás szakaszát időnként ugrásszerű mozgásszakaszok követik.

Egyedi mozgástörvényű határokra vonatkozó számítási eredményeket mutat a 4.16. ábra. A parabolikus és a mért határmozgási függvényt ábrázoló görbék alapján látható, hogy a nyolcadik másodperc végére a ferrit félmérete megegyező nagyságú lesz, csak az oda vezető út különbözik. A parabolikus határmozgás első, ötödik és tizedik másodpercének végére kialakuló koncentrációeloszlást a b.) diagram szemlélteti. A c.) diagram szerint a gyors határmozgás végén, vagyis mintegy 2 másodperc után a határ előtt 0.8 %-ot meghaladó karbonkoncentráció alakul ki.

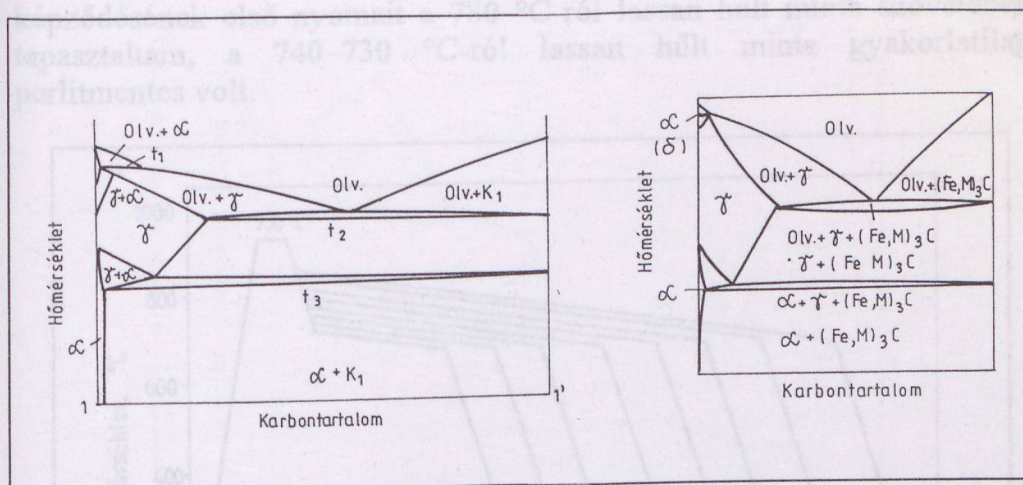
Mindezek az eredmények azt mutatják, hogy a γ/α átalakulás során a határfelület előtt az austenitben Ljubov és társai eredményeivel ellentétben a GS-vonal szerinti koncentráció csak nagyobb fázishatárelmozdulás esetén alakul ki, sőt a számított és mért adatok összevetése arra utal, hogy ezen a helyen a GS-vonalnak megfelelő koncentrációnál nagyobb C-tartalom is kialakulhat, ami megteremti valamilyen karbidfázis megjelenésének egyik előfeltételét. Azt is jellemzőnek kell tartani, hogy még parabolikus mozgástörvény esetén is egyenlőtlen marad a karboneloszlás az austenitben, és az austenit krisztalliton belül a karbonkoncentráció viszonylag rövid szakaszon belül az eredeti, kiinduló értékre esik vissza. Az átalakulás második szakaszában, a karbid-fázis megjelenésekor tehát az egyenlőtlen karboneloszlást figyelembe kell venni, még akkor is, ha a határ megállása után a kiegyenlítődés értelemszerűen le is játszódik.

A karboneloszlás vizsgálata kapcsán eddig izotermikus viszonyokat vettem alapul. Ennek oka az volt, hogy a gyakorlat szerint a meleghengerlés befejező hőmérsékletéről lehetőség szerint gyorsan kell a szalagot a 720-760 °C közötti hőmérséklet-tartományba hűteni ahhoz, hogy zománcozási célra szánt lemeznek megfelelő alapanyaghoz jussunk. Azt is figyelembe kell venni, hogy a vizsgált lágyacélokból — mint reális ötvözetben — az eutektoidos átalakulás még egyensúlyi körülmények között sem állandó hőmérsékleten, hanem hőmérsékletközben játszódik le, így az A_{1k} és A_{1v} hőmérsékletek között — amint azt a 4.17. ábra két egyensúlyi diagramja is mutatja — három fázis, az austenit, a ferrit és a vaskarbid jelentik az egyensúlyt tartó fázisokat. Az elméleti megfontolásokból arra lehet következtetni, hogy a perlitet felváltó ferrit-karbidos szövet cementitje a ferrit – austenit határfelületen jelenik meg, és így önálló szövetelemnek tekinthető, megjelenését tekintve a szekundér vagy terciér cementittel rokon — de

nem szemcsehatáron (ferrit/ferrit), (austenit/austenit), hanem fázishatáron jelenik meg. Ezt a szövetelemet szokás masszív karbidnak nevezni, utalva arra, hogy nem lemezszerű.



4.16. ábra. Egyedi mozgástörvényű fázishatár előtt kialakuló koncentrációeloszlást bemutató diagramok, a parabolikus mozgástörvényt követő, és megegyező utat megtett határ előtt kialakuló eloszlással összevetve, [4.8] mérési adatai figyelembevételével



4.17. ábra. Ferrit- és karbidképző, illetve austenitképző ötvöző hatása az Fe-C ötvözetek egyensúlyi diagramjának alakjára [4.13]

4.1.2 Néhány, a masszív karbid képződésével kapcsolatos laboratóriumi kísérlet eredménye

Ennek az elméleti megfontolásokon nyugvó elképzelésnek helyességét kísérleti úton is bizonyítani kívántam. Mivel mind az üzemi, mind a laborkísérletek azt mutatták, hogy a ferrit-karbidos szövet a mindenkor, de az eutektoidos átalakulás kezdőhőmérsékleténél nagyobb csévélési hőmérsékletre való gyors hűtéssel, majd onnan való lassú lehűtéssel érhető el, egy METTLER-gyártmányú termoanalizátor kemencéjében a 4.18. ábrán feltüntetett hőmérséklet-idő diagramok szerint hőkezeltük az előzetesen normalizálással ferrit-perlites szövetűvé tett,

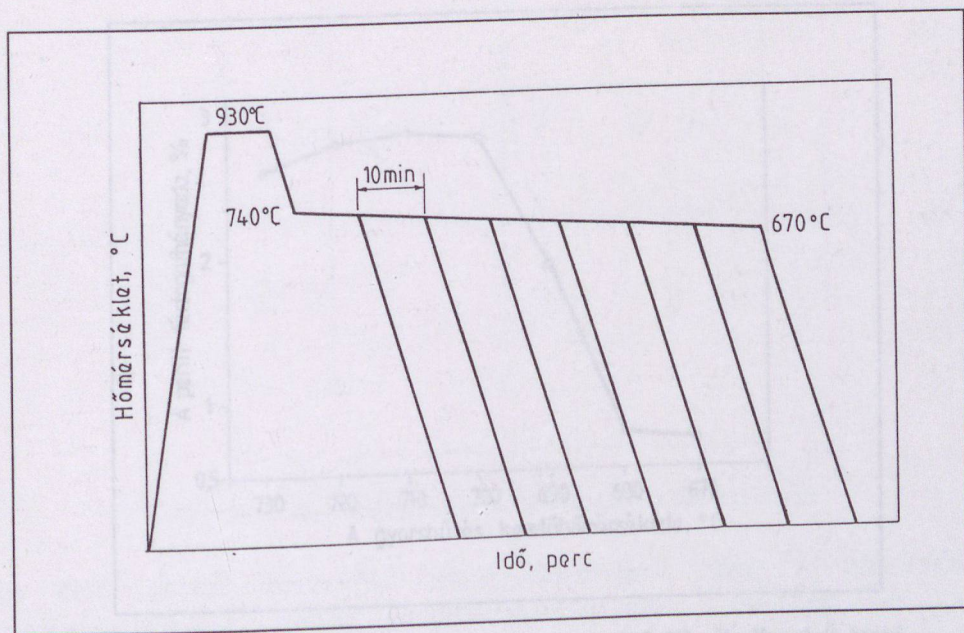
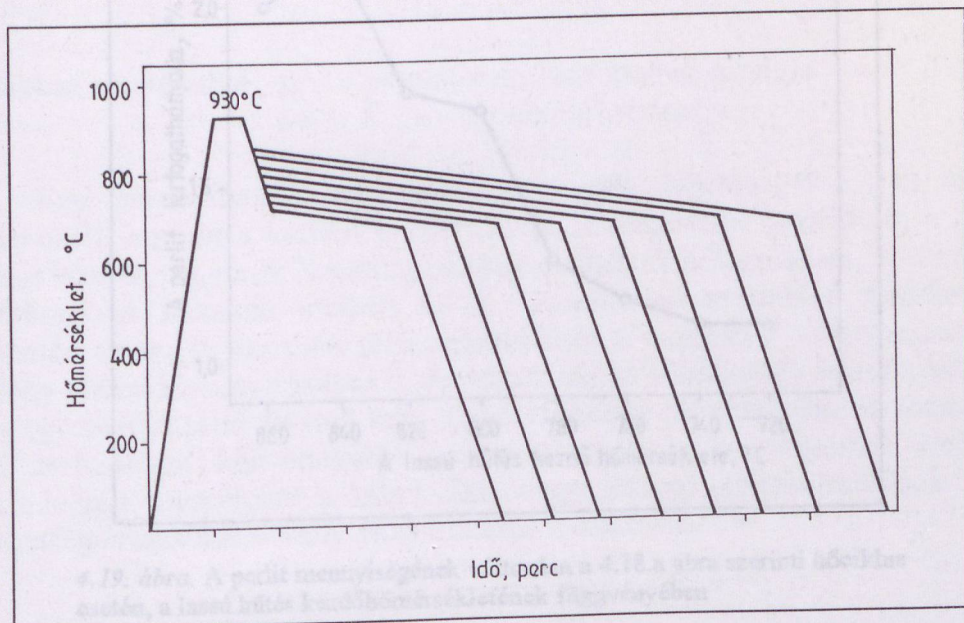
C = 0,07%, Mn = 0,30%, Si = 0,08%, P = 0,011%, S = 0,022%, Al = 0,03%

összetételű acélból kimunkált 14x12 mm-es próbatesteket.

A hőkezelés után az egyes mintákon VIDIMET-II képelemző berendezéssel meghatároztuk a perlit területhányadát. A 4.19. ábrán a lassú hűtés kezdőhőmérsékletének függvényében ábrázoltam a perlit területhányadának változását, míg a 4.20. ábrán a 740 °C-ról kezdett lassú lehűtést megszakító gyors lehűtés kezdőhőmérsékletének függvényében ábrázoltam a perlit térfogathányadát.

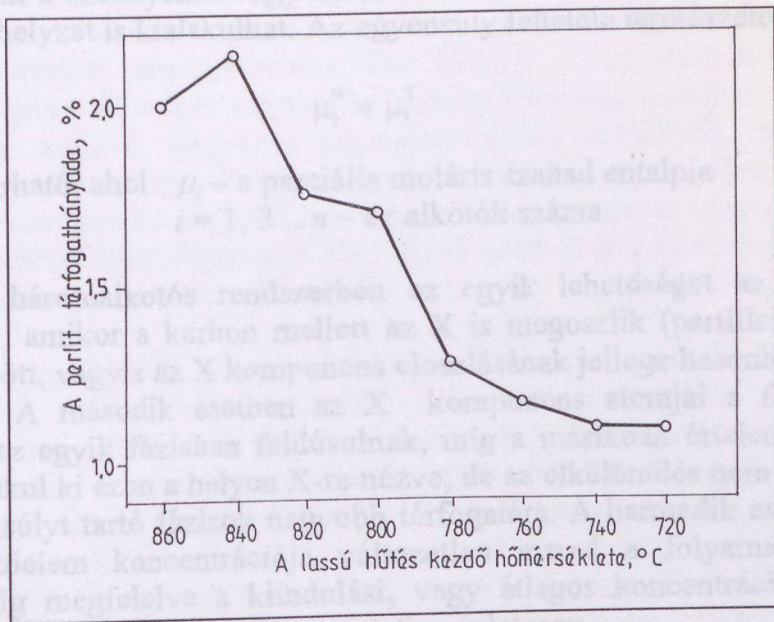
A 4.19. ábra diagramja szerint a nagy hőmérsékletéről lassan hűlt minták szövete alapvetően ferrit-perlites volt. Ez a megfigyelés összhangban van a folyamatos átalakulási diagram meghatározásakor tapasztalattal: kitűnt ugyanis, hogy még igen lassú (1 K/perc) folyamatos lehűlés esetén sem lehet ferrit-karbidos szövetet létrehozni, legfeljebb a perlitcsomókat veszi körül cementitfilm ilyen esetben. A karbid

képződésének első nyomait a 780 °C-ról lassan hűlt minta szövetében tapasztaltam, a 740–730 °C-ról lassan hűlt minta gyakorlatilag perlitmentes volt.

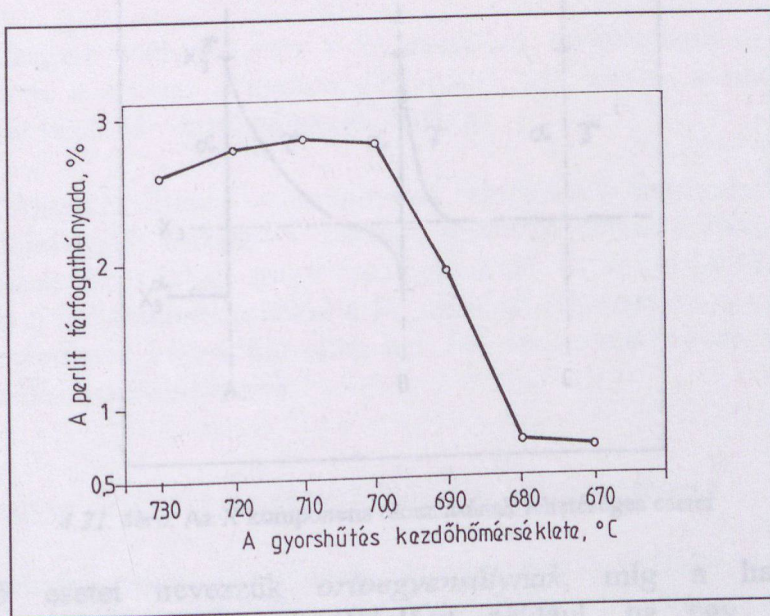


4.18. ábra. A masszív karbid képződésével kapcsolatos hőkezelési kísérleteim hőmérséklet-idő diagramjai

A 4.20. ábra diagramján élesen rajzolódik ki az a hőmérséklet-intervallum, ahol a karbid képződése lejátszódik. A 700–680 °C-os tartomány megfeleltethető a kérdéses acél $A_{rIk} - A_{rIv}$ intervallumának. Ez a mérési sorozat azért is figyelemre méltó, mert tercier cementit képződését a lassú lehűlést megszakító gyors hűtés lehetetlenné tette, így valóban az $A_{rIk} - A_{rIv}$ intervallumban lejátszódott karbidképződést figyelhettük meg.



4.19. ábra. A perlit mennyiségének változása a 4.18.a ábra szerinti hőciklus esetén, a lassú hűtés kezdőhőmérsékletének függvényében



4.20. ábra. A perlit mennyiségének változása a 740 °C-ról elkezdett lassú hűtést megszakító gyors hűtés kezdőhőmérsékletének függvényében

4.1.3. Az ötvöző- és szennyező elemek lehetséges hatása a masszív karbid képződésére; para- vagy ortoegyensúly

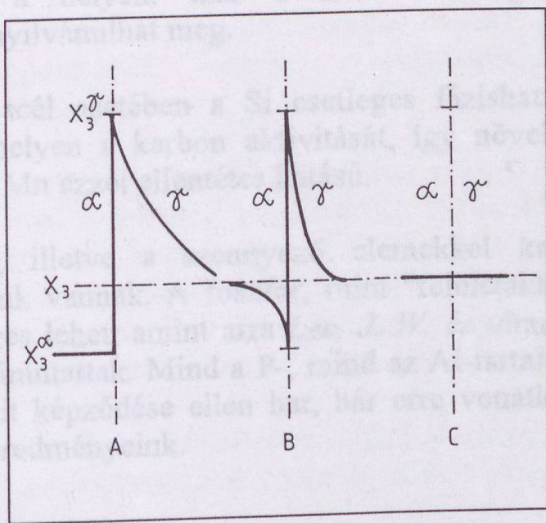
A γ/α átalakulás tárgyalásakor természetesnek vettük, hogy adott hőmérsékleten a karbon megoszlik a két egyensúlyt tartó fázis között, és a karbon koncentrációja legalább a fázishatár mentén megfelel a GS-vonal szerinti koncentrációnak. Egy Fe–C–X háromalkotós rendszerben

X-re, tehát a szennyező- vagy ötvöző elemek valamelyikére nézve már többféle helyzet is kialakulhat. Az egyensúly feltétele természetesen a

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\gamma \quad (4.12)$$

alakban írható, ahol μ_i – a parciális moláris szabad entalpia
 $i = 1, 2 \dots n$ – az alkotók száma

Egy háromalkotós rendszerben az egyik lehetőséget az az eset képviseli, amikor a karbon mellett az X is megoszlik (partitíció) a két fázis között, vagyis az X komponens eloszlásának jellege hasonló, mint a karboné. A második esetben az X komponens atomjai a fázishatár mentén az egyik fázisban feldúsulnak, míg a másikon értelemeszerűen hiány alakul ki ezen a helyen X-re nézve, de az elkülönülés nem terjed ki az egyensúlyt tartó fázisok nagyobb térfogatára. A harmadik esetben az X ötvözőelem koncentrációja változatlan marad a folyamat során, mindvégig megfelelve a kiindulási, vagy átlagos koncentrációnak. A lehetséges eseteket a 4.21. ábra mutatja vázlatosan.



4.21. ábra. Az X komponens eloszlásának lehetséges esetei

Az első esetet nevezzük *ortoegyensúlynak*, míg a harmadikat *paraegyensúlynak*. Ennek megfelelően például, ha egy Fe-C-Mn ötvözetben a perlit úgy jön létre, hogy a perlit ferritlemezekéinek és cementitlemezekéinek Mn-tartalma a folyamat során mindvégig változatlan marad, akkor paraperlitről beszélünk, ha a mangán a perlit két fázisa között megoszlik, akkor ortoperlit jön létre.

Bradley, J. R. és társai [4.8] szerint, ha az α/γ határfelület az X-re nézve kismértékben túltelített, az átalakulás X-nek a két fázis közötti megoszlásával játszódik le. Ilyen esetben az átalakulás sebességét X-nek az austenitben való diffúziójának sebessége határozza meg. Nagyobb túltelítettség esetén X megoszlása a határ közvetlen környezetére

koncentrálódik. Ebben az esetben az X ötvözőelem eloszlását inkább egy éles csúccsal lehet jellemezni, amely az austenitre koncentrálódik, vagy esetleg kiterjed mindkét szomszédos fázisra. Az elemzések szerint a határmozgás sebességét ekkor már karbon diffúziója irányítja. Végül, a harmadik esetben, vagyis a paraegyensúlynak megfelelő esetben X koncentrációeloszlása nem módosul, mindvégig az eredeti, átlagos koncentráció marad meg, és így csak a karbonra nézve történik meg a kémiai potenciálok kiegyenlítődése. Ilyen esetben is a karbon diffúziója határozza meg a mozgás sebességét.

Mind az elméleti, mind a kísérleti eredmények arra utalnak, hogy az átalakulás során a viszonylag kis koncentrációban jelenlevő ötvözőelemek koncentrációja nem módosul a két fázis között, vagyis paraegyensúly szerint játszódik le az átalakulás, de X fázishatármenti dúsulását sem lehet kizárni. Az ötvöző vagy szennyező elemek fázishatármenti dúsulásának jelentős hatása lehet az átalakulás folyamatára, ha ugyanis pl. X jelentősen csökkenti a karbon aktivitását a határhoz közeli tartományban, akkor a karbonkoncentráció gradiense is csökken ezen a helyen, ami a határ mozgási sebességének csökkenésében nyilvánulhat meg.

A vizsgált acél esetében a Si esetleges fázishatármenti dúsulása növeli ezen a helyen a karbon aktivitását, így növeli a határmozgás sebességét is. A Mn ezzel ellentétes hatású.

Az Al-mal, illetve a szennyező elemekkel kapcsolatban csak közvetett adataink vannak. A foszfor, mint "felületaktív elem" szerepe feltétlenül érdekes lehet, amint arra Lee, J. W. és társai [4.15] kísérleti eredményei is rámutattak. Mind a P-, mind az Al-tartalom növekedése a masszív cementit képződése ellen hat, bár erre vonatkozóan nincsenek szisztematikus eredményeink.

4.2. Az egyes fázisok lehetséges képződési mechanizmusa

A zománcozható finomlemez szempontjából nyilván a masszív, durva karbidrészeknek van meghatározó jelentőségük, mert elsősorban ezekhez a karbidokhoz rendelhető hozzá a hidrogéncsapdák képződésének folyamata. Figyelemmel kell azonban lenni az egyéb fázisok és szövetelemek képződésére is, hiszen az átalakulási folyamat egészét együtt kell vizsgálni.

4.2.1. A masszív cementitfilm képződésének mechanizmusa

Elméleti megfontolásaimat Lee, J. W. és társai eredményei messzemenően alátámasztották. Ezek az eredmények azért érdemelnek különös figyelmet, mert hasonló típusú, de nem zománcozási célra szánt lemezekkel kapcsolatosak. Az említett szerzőpáros nem texturás, elektrotechnikai célokat szolgáló ötvöztelen lágyacélokat vizsgált, pontosabban két minőséget, amelyeket A-val és B-vel jelöltek. A vizsgált acélok összetétele tömeg%-ban kifejezve az alábbi volt:

	C	Si	Mn	S	P	Al
A acél	0.04	0.05	0.6	0.02	0.06	0.008
B acél	0.04	0.22	0.7	0.02	0.09	0.22

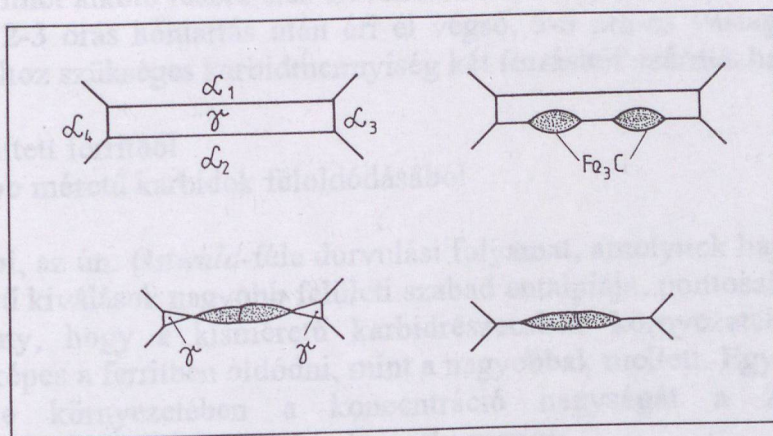
A vizsgálatok kiterjedtek a szállítási állapotú, melegen hengerelt szalagra, a megfelelően austenitesített, majd 550-700 °C között izotermikus körülmények között átalakult minták szövetének tanulmányozására. Vizsgálták a 10 és 70 % közötti hidegalakítás hatását, és a ferrites, valamint a ferrit-austenites tartományban — az ún. interkritikus tartományban — végzett lágyítás hatását. Néhány, a további tárgyalás szempontjából lényeges megállapításukat kiemelve, bebizonyosodott, hogy

- az A acélban a masszív karbid képződése sokkal kifejezettebb volt, mint a B jelűben. A két acél között a Si-, P- és Al-tartalomban volt különbség. Feltehető, hogy a P, mint felületaktív szennyező fejthette ki hatását, míg a nagyobb Al-tartalom az austenit szemcseméretének csökkenésében jutott kifejezésre. Finomszemcsés austenit esetén kisebb a fázishatármenti karbon dúsulás lehetősége
- a masszív cementitfilm képződése sokkal gyakoribb volt a 700 °C táján átalakult acélokban, mint a kisebb, 550 °C körüli hőmérsékleten átalakultakban
- a perlitszigetek átlagos nyújtottsága kisebbnek bizonyult, mint azoké az austenit krisztallitoké, amelyekből keletkeztek. Hasonlóképpen eltérés adódott a perlitsomók és az austenit krisztallitok átlagos mérete között. A perlitsomók átlagos mérete minden átalakulási hőmérsékletre vonatkozóan nagyobb volt, mint azoké az austenit krisztallitoké, amelyekből keletkeztek. Természetesen ezek az eltérések a felsorolt jellemzők átlagos értékeire, és nem egyedi esetekre vonatkoznak. Ezt a két eltérést azzal magyarázták, hogy a perlitsomók a viszonylag nagyobb méretű, és kevésbé nyújtott austenit krisztallitokból keletkeznek. Ennek a két kísérleti eredménynek a szerzők a folyamatok értelmezésekor alapvető jelentőséget tulajdonítanak.

Lee, J. W. és társai dolgozatának legmeglepőbb momentuma az, hogy teljesen természetesnek tartják: a ferrit szemcsehatárain megfigyelhető masszív karbid nem ferrit/ferrit határokon, hanem a ferrit/austenit fázishatáron alakult ki. Feltételezik, hogy a masszív karbid két lépésben jön létre:

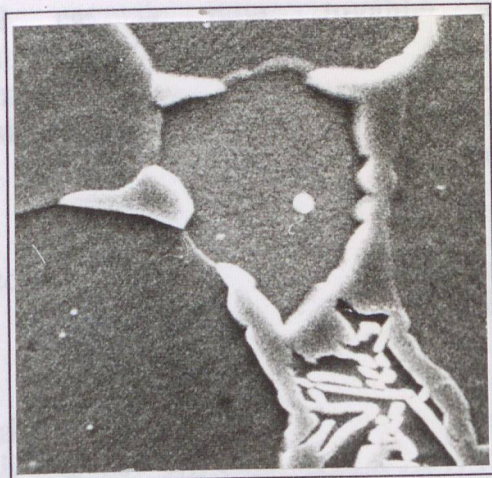
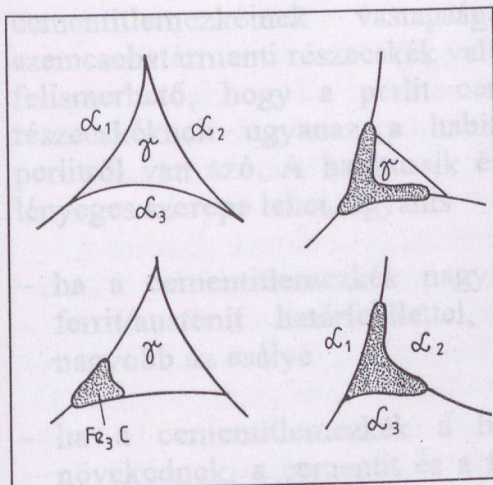
- a cementit csíráinak megjelenése valamely austenit/ferrit határfelületen
- az austenit elszegényedése karbonra nézve a cementitrészecke növekedése következtében, majd átalakulása ferritté

Ezt a folyamatot mutatja vázlatosan a 4.22. ábra, mely azt is érzékelteti, hogy a masszív karbid megjelenésével elsősorban nagy nyújtottságú austenit krisztallitokban számolhatunk. Amikor a cementit csírái az α/γ fázishatáron megjelennek, az mozgásképtelenné válik, és csak az ábrán felül levő fázishatár mozgása révén folytatódhat az átalakulás. Ez a határmozgás biztosítja a karbidok növekedéséhez szükséges karbonatomokat.



4.22. ábra. Egy nyújtott austenitkrisztallit menti karbidképződés lépéseit bemutató vázlat

Masszív karbid gyakran figyelhető meg hármass szemcsehatár találkozásoknál. Az ilyen helyeken megjelenő cementit képződési mechanizmusa az előbb elmondottakkal analóg módon értelmezhető, azzal a kiegészítéssel, hogy a ferrit megjelenése következtében két ferritszemcséből származó karbonmennyiséget kellene a sarokpontnál a diffúzióknak elszállítani, így érthető, hogy a karbid csírája miért az egyik sarokpontban jelenik meg. A folyamat vázlatát a 4.23.a. ábrán mutatom be, míg a b.) ábra felvétele egy sarokpontban kialakult cementitről készült.



4.23. ábra. Masszív karbid megjelenése hármasszemecsehatár találkozásánál
a.) a folyamat vázlata
b.) hármass találkozásánál megjelenő cementitszemcsék

A kísérleti eredmények azt mutatták, hogy a keletkezett masszív karbid-filmet alkotó részecskék növekedni képesek, és a film vastagsága néhány, 2-3 órás hőntartás után éri el végső, 5-6 μm -es vastagságát. A durvuláshoz szükséges karbidmennyiség két forrásból származhat:

- a túltelített ferritből
- a kisebb méretű karbidok feloldódásából

Ez utóbbi, az ún. *Ostwald*-féle durvulási folyamat, amelynek hajtóereje a kisméretű kiválások nagyobb felületi szabad entalpiája, pontosabban az a körülmény, hogy a kisméretű karbidrészecskék környezetében több karbon képes a ferritben oldódni, mint a nagyobbak mellett. Egy r sugarú részecske környezetében a koncentráció nagyságát a *Thomson-Freundlich* -féle összefüggés írja le, mely szerint

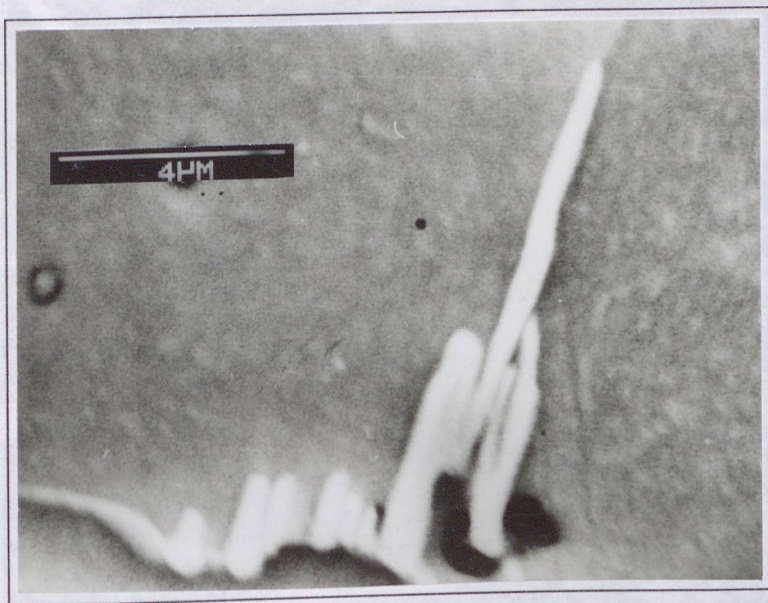
$$\ln \frac{[N_c]_r}{[N_c]} = \frac{2M\sigma}{r \cdot R \cdot T \cdot \rho} \quad (4.13)$$

ahol M – a mólok száma
 σ – a felületi energia
 r – a részecske sugara
 T – a hőmérséklet
 ρ – a sűrűség

Bizonyos esetekben nehéz volt különbséget tenni egy kevésbé kifejlődött cementitfilm és egy embrionális perlitkolónia között, amint arra egy példát a 4.24. ábra is mutat. A megkülönböztetésre elsősorban a cementitfilmet alkotó diszkrét karbidok mérete alapján van lehetőség. Ha a szemecsehatármenti cementitrészecskék vastagsága a perlit

cementitlemezkének vastagságával egyezik meg, továbbá a szemcsehatármenti részecskék valamilyen irányítottságot mutatnak, vagy felismerhető, hogy a perlit cementitjének és a szemcsehatármenti részecskéknek ugyanaz a habitussíkja, akkor nyilván embrionális perlitről van szó. A habitussík és a határ helyzetének egyébként igen lényeges szerepe lehet, ugyanis

- ha a cementitlemezkék nagy szöget zárnak be a proeutektoidos ferrit/austenit határfelülettel, a perlites reakció lejártszódásának nagyobb az esélye
- ha a cementitlemezkék a határhoz képest igen kis szög alatt növekednek, a cementit és a ferrit lemezke együttes növekedéséhez szükséges "együtműködés", kooperáció nehezen képzelhető el. Ez pedig az eutektoidos átalakulás lényege. Ilyenkor a karbidok növekedése a határ környezetére koncentrálódik, elszegényítve karbonra nézve, ami végül is ferrit+cementit fázisokból álló szövet létrejöttét segíti elő.



4.24. ábra. Embrionális perlitsomó pásztázó elektronmikroszkópos felvétele

A masszív karbid alkotta film képződésének körülményeivel kapcsolatban néhány ellentmondás is felismerhető. Lee és munkatársai szerint például

- növekvő átalakulási hőmérséklettel csökken az austenit krisztallitok nyújtottsága
- növekvő hőmérséklettel nő a masszív karbid képződésének esélye

Bemutatott modelljük szerint viszont a masszív karbid elsősorban a kisméretű, erősen nyújtott austenit krisztallitok jelenléte esetén várható.

Ez az ellentmondás Lee és társa szerint a perlites átalakulás hajtóerejének hőmérsékletfüggésével feloldható. Megítélésem szerint hasonló ellentmondást takar az Al szerepével kapcsolatos megállapítás is. Ezekre a kérdésekre feltehetően csak igen kiterjedt kísérleti munkával lehetne választ találni.

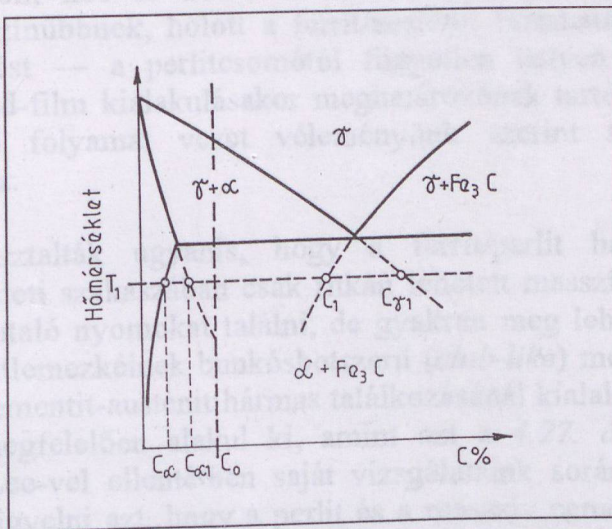
A masszív karbid képződésével kapcsolatos gondolatmenetet néhány pásztázó elektronmikroszkópos felvétel bemutatásával egészítem ki, amelyeket brómmetanolban mélymaratott mintákról készítettünk. A 4.25. ábrán jól látható, hogy a masszív karbidfilm egyes területeket teljesen körbezár, a minta más részein viszont egyáltalán nem alakult ki. A körbezárt területek voltak a ferrites átalakulás végén még megmaradt austenites tartományok, amelyeknek mérete és alakja, nyújtottsága szerepet játszhat a masszív karbid kialakulásában.



4.25. ábra. Ferrit-masszív karbidos szövetű, melegen hengerelt szalag anyagáról mélymaratott állapotban készített pásztázó elektronmikroszkópos felvételek

4.2.2. A ferrit szemcsehatárai mentén megjelenő egyedi karbidrészecskék képződése

Ahogy azt a 4.5. ábrán is bemutattam, esetenként egyedi karbidrészecskék is megfigyelhetők voltak ferrit szemcsehatárok mentén, és az ilyen részecskék jelenlétében a ferrit szemcsehatára lépcsőssé válik. Lee és társai vizsgálati eredményei szerint ezek a részecskék már a perlités átalakulás megindulása előtt jelen vannak a szövetben. Így feltételezhető, hogy ezek a karbidrészecskék olyan ferritszemcsék határai mentén keletkeznek, amelyek távol vannak a perlitszigetektől. A karbid megjelenésének feltétele az, hogy a ferrit karbonra nézve túltelítetté váljon. A proeutektoidos ferrit túltelítettségét a 4.26. ábra vázlata alapján lehet értelmezni.



4.26. ábra. Vázlat a proeutektoidos ferrit túltelítettségének értelmezéséhez

Az Fe-Fe₃C diagram számunkra érdekes részlete szerint, ha egy C₀ karbontartalmú acél T₁ hőmérsékleten alakul át, akkor t = 0 időpontban metastabilis egyensúly van a C_{α1} és C_{γ1} összetételű ferrit és austenit között. Ezeket az értékeket a GP és a GS vonalak és a T₁ hőmérsékleten húzódó hőmérsékletvonal metszéspontjai jelölik ki. T₁ hőmérsékleten azonban a ferrit egyensúlyi karbon-koncentrációja C_α. Így a proeutektoidos ferrit karbonra nézve túltelített, a túltelítettség mértéke

$$C_{\alpha 1} - C_{\alpha}$$

A szemcsehatár lépcsőssé válása miatt felvetődhet annak gondolata, hogy az ilyen karbidrészecskék diszkontinuális kiválási folyamat eredményeképpen jönnek létre. A túltelítettség alacsony szintje miatt ennek valószínűsége azonban kicsi.

4.2.3. A proeutektoidos ferrit/perlit határfelületen megjelenő karbidokkal kapcsolatos megfigyelések

A proeutektoidos ferrit/perlit határfelületen megfigyelhető cementitfilm képződésével kapcsolatosan két esetet kell megvizsgálni. Ezek az alábbiak:

- a masszív cementitfilm olyan részecskékből áll, amelyeknek csírái a proeutektoidos ferrit/austenit határfelületen azelőtt jönnek létre, mielőtt ez a határfelület valamelyik perlitkolóniával találkozna
- a masszív cementitfilm a perlit cementitlemezkéinek a perlit/proeutektoidos ferrit határfelületen való durvulásával alakul ki.

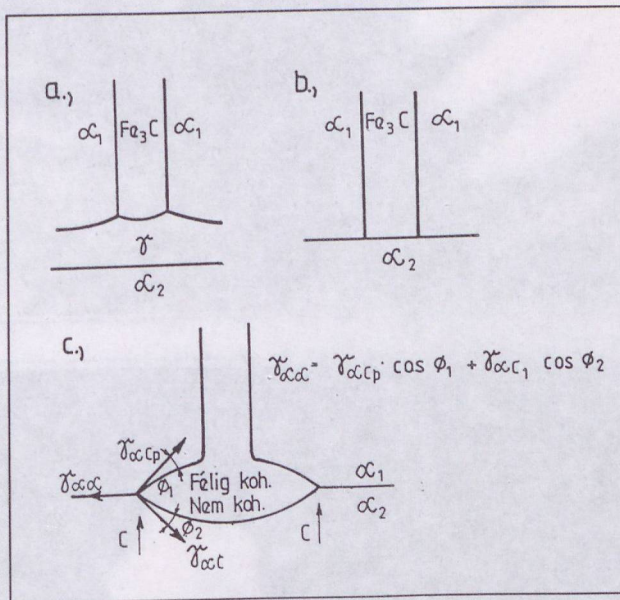
Érdekes módon, Lee és társai ez utóbbi folyamatot tartják az adott esetben valószínűbbnek, holott a ferrit/austenit fázishatár mentén való karbidképződést — a perlitesomótól független helyen — az önálló masszív karbid-film kialakulásakor meghatározónak tartották. Így e két helyen eltérő folyamat vezet véleményünk szerint a cementitfilm kialakulásához.

Azt tapasztalták ugyanis, hogy a ferrit/perlit határfelületen a hőntartás kezdeti szakaszában csak ritkán lehetett masszív cementitfilm képződésére utaló nyomokat találni, de gyakran meg lehetett figyelni a perlit cementitlemezkéinek bunkósbotszerű (*club-like*) megvastagodását, ami a ferrit-cementit-austenit hármass találkozásánál kialakuló egyensúlyi helyzetnek megfelelően alakul ki, amint azt a 4.27. ábra vázlata is szemlélteti. Lee-vel ellentétben saját vizsgálataink során több esetben sikerült megfigyelni azt, hogy a perlit és a masszív cementitfilm között "üres" sáv van, ami pedig egyértelműen azt mutatja, hogy a masszív cementitfilm képződése nincs minden esetben közvetlen összefüggésben a perlit cementitlemezkéinek durvulásával. A 4.28. ábrán bemutatott helyzetet úgy is értelmezhetjük, hogy először a ferrit/austenit határfelületen jelennek meg a masszív cementitfilmet alkotó részecskék csírái, és ennek következtében a határ környezete karbonra nézve elszegényedik, és az adott helyen rögzül. Az átalakulás későbbi szakaszában az austenit belseje alakul át perlitesen. Ennek szükséges feltétele az, hogy a ferrites sáv és a perlit ferritje kristálytanilag összefüggő tartományt képezzen.

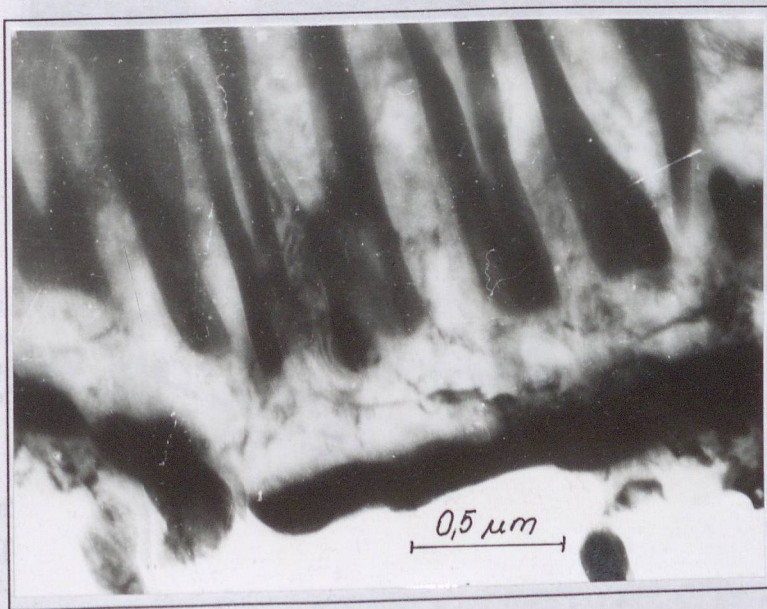
A durvulási folyamat lehetséges szerepét cáfolja az a megfigyelésünk is, miszerint a cementitfilmet alkotó részecskék eltérő orientációjúak, és a perlit cementitjével kristálytanilag nem összefüggőek. Ezt bizonyítja a 4.29. ábra transzmissziós elektronmikroszkópos felvételpárja is.

4.2.4. A proeutektoidos acél perlites átalakulásának jellegzetességei

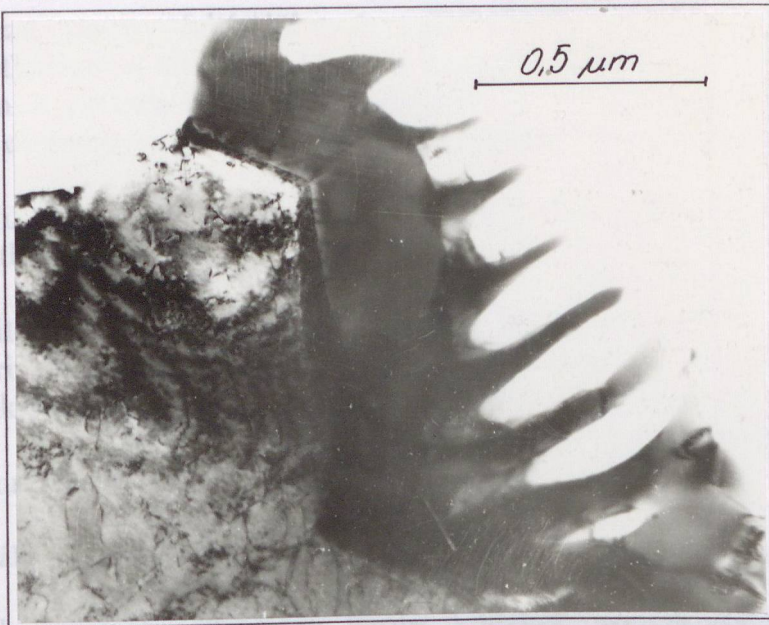
A perlites reakció lezajlásának esélye még egyazon mintán belül is erősen eltérő lehet, az austenit átalakulása során egyes területek ferrit+masszív karbid, míg más területek ferrit+perlit szövetűek lesznek. Ez arra utal, hogy a perlit képződésének meghatározó lépése, a ferrit vagy a cementit csírája megjelenésének lehetősége helyileg eltérő.



4.27. ábra. Vázlat a cementitlemezek végénél kialakuló helyzet tárgyalásához



4.28. ábra. A perlit cementitlemezekétől független cementitfilmről készített transzmissziós elektronmikroszkópos felvétel



4.29. ábra. Egymással érintkező, de kristálytanilag nem összefüggő cementitrészecskék és lemezkék
a.) világos látóterű transzmissziós elektronmikroszkópos felvétel
b.) sötét látóterű transzmissziós elektronmikroszkópos felvétel

Az általam vizsgált hipoeutektoidos acélokban meghatározó szerepe a cementit csíráképződésének van, hiszen mind a fénymikroszkópon, mind a pásztázó vagy transzmissziós elektronmikroszkóppal meg lehetett figyelni, hogy a proeutektoidos ferrit és a szomszédos perlitcsomó között nincs fázishatár, a proeutektoidos ferrit a perlit ferritjével kristálytanilag összefügg (lásd a 4.6. és 4.28. ábrákat). A perlit képződésének mechanizmusával kapcsolatban a Hillert-féle modell érvényességét fogadjuk el. Ez a modell egyetlen ferrit–cementit–csírapár képződését

fogalmazza meg feltételül. A perlitcsomó e kettős kiválás megismétlődésével alakul ki. Mivel a vizsgált esetben a ferrit már eleve jelen van a perlites átalakulás kezdetekor, a perlit létrejöttéhez csak egyetlen esemény szükséges, mégpedig a cementit csírájának létrejötte.

A Hillert-modellnek két következménye van a perlites reakcióval kapcsolatban:

- a perlitcsomónak jellegét tekintve széttartónak kell lennie
- a ferrit- és cementitlemezke együttes növekedése megköveteli a fázisok közötti kooperációt. Ha ez a folyamat elején nem alakul ki, akkor valamely degradálódott ferrit+karbid-képződmény kialakulásával számolhatunk.

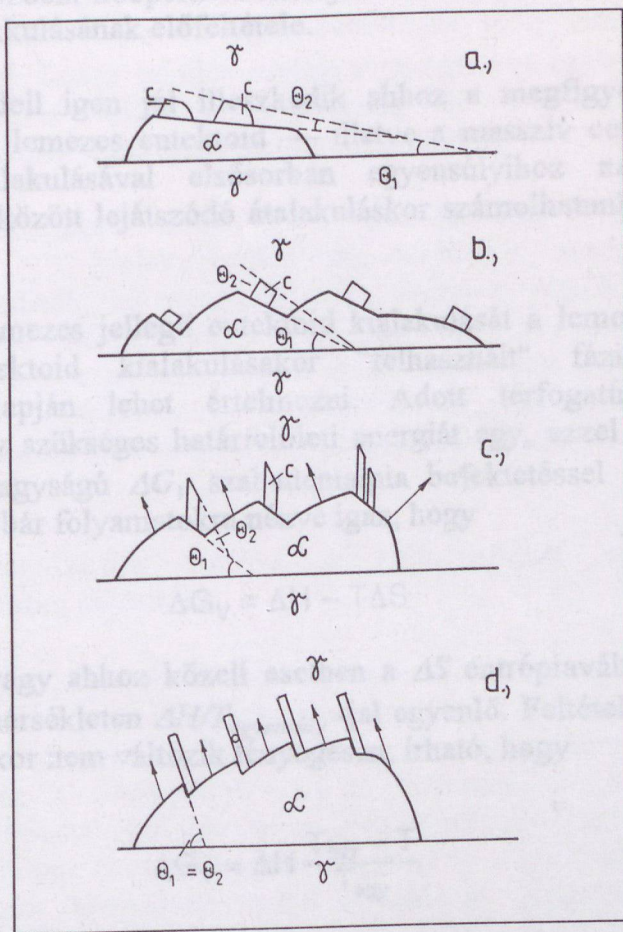
A 4.6. ábrán bemutatott helyzet arra utal, hogy a perlitcsomó nem egyetlen cementit-ferrit-csírapárból alakul ki, és a növekvő fázisok közötti kooperáció viszonylag hamar kialakul. Az egyidejűleg több helyen lejátszódó karbidcsíra-képződésre vonatkozóan érdekes esetet figyeltek meg Lee és társai: egy adott perlitcsomó kialakulásának kezdeti szakaszában több csíra is képződhet, mint amennyi az adott körülmények között jellemző lemeztávolságot kialakítani képes. Az inverz elágazás mechanizmusa szerint sokkal valószínűbb tehát a többszöri karbidnukleációval lejátszódó perlitképződés, mint az egyszeri ferrit-cementit-csírapár keletkezésével lejátszódó. Mindezek a megfigyelések *Fournelle és Clark* [4.16] elméletének helyességét látszanak igazolni, amely mozgó fázishatármenti csíráképződésre, mégpedig többszöri csíráképződésre vonatkozik.

4.3. A hipoeutektoidos acél austenitjének eutektoidos átalakulására vonatkozó általánosított modell

A zománcozási célra szánt acél austenitjének átalakulásakor először nagy mennyiségű proeutektoidos szövetelem keletkezik. Az austenit szemcsehatárai mentén megjelenő ferrit krisztallitokat a megfigyelések szerint [4.17] görbült vagy lépcsős (*faceted*) határok veszik körül. A görbült határok inkoherensek, és ennek megfelelően mozgékonyak. A lépcsős határokból levő lépcsők speciális, kis energiájú határszakaszok, és így kis mozgékonyaságúak. A lépcsők közötti határszakaszok nagy mozgékonyaságúak, inkoherensek.

Azt végül is, hogy az austenit eutektoidos átalakulása során lemezes eutektoid (perlit) vagy ferrit-karbidos szövet (elfajult perlit) alakul-e ki, a ferrit és az austenit krisztallit között kialakult speciális határszakasznak az austenit szemcsehatáraival bezárt szöge (θ_1), továbbá az a szög határozza meg, amely a leglassabban mozgó austenit/karbid és austenit/ferrit határfelület között mérhető. Ez utóbbit jelöljük θ_2 -vel.

A helyzetet a 4.30. ábra vázlatával szemléltetem [4.18] nyomán.



4.30. ábra. A hipoeutektoidos acélok eutektoidos átalakulásának általános modellje [4.18] szerint

$\theta_1 \sim 0$ esetben az austenit szemcsehatára mentén megjelenő ferrit kristallitot szinte teljes egészében koherens vagy félig koherens határ veszi körül, így a fázishatár alapvetően sík jellegű. $\theta_2 \sim 0$ esetén pedig a cementit/austenit határfelület koherens vagy szemikoherens volta miatt a cementit nem képes belenőni az austenit kristallitba. Ha a síkszerű ferrit/austenit fázishatáron több cementit-csíra alakul ki, akkor ezek oldalirányú növekedésével *cementit-film* képződhet. Ha θ_1 már viszonylag nagy érték, az austenit/ferrit fázishatár egymás mellett nem túl sűrűn elhelyezkedő lépcsőkből, és azok között levő inkoherens határszakaszokból áll. $\theta_2 \sim 0$ esetben a karbidok továbbra sem képesek belenőni az austenitbe, és így görbült határfelületen megjelenő cementitzemcsékkel találkozunk, amelyeknek sorozatát cementit-filmnek tekinthetjük.

A további esetek már a lemezes eutektoid kialakulásának kedveznek. θ_1 és θ_2 nagy értéke esetén mind az austenit/ferrit, mind az austenit/karbid fázishatárfelület "általános" jellegű lesz, és mint ilyenek,

nagy mozgékonyságúak. Ebben a helyzetben a ferrit és a cementit növekedése közbeni kooperáció könnyen kialakul, ami pedig a lemezes eutektoid kialakulásának előfeltétele.

Ez a modell igen jól illeszkedik ahhoz a megfigyeléshez, mely szerint a nem lemezes eutektoid — illetve a masszív cementit alkotta film — kialakulásával elsősorban egyensúlyihoz nagyon közeli körülmények között lejátszódó átalakuláskor számolhatunk (lásd a 4.20 ábrát).

A nem lemezes jellegű eutektoid kialakulását a lemezes és a nem lemezes eutektoid kialakulásakor "felhasznált" fázishatár-energia különbség alapján lehet értelmezni. Adott térfogatú perlitcsomó kialakulásához szükséges határfelületi energiát egy, ezzel az energiával megegyező nagyságú ΔG_V szabadentalpia befektetéssel lehet fedezni. Izoterm és izobár folyamatokra nézve igaz, hogy

$$\Delta G_V = \Delta H - T\Delta S \quad (4.14)$$

Egyensúlyi, vagy ahhoz közeli esetben a ΔS entrópiaváltozás $T_{\text{egyensúly}}$ ($\Delta G_V=0$) hőmérsékleten $\Delta H/T_{\text{egyensúly}}$ -jal egyenlő. Feltételezve, hogy ez a tag túlhűléskor nem változik lényegesen, írható, hogy

$$\Delta G_V = \Delta H \frac{T_{\text{egy}} - T}{T_{\text{egy}}} \quad (4.15)$$

A (4.15) összefüggés szerint egy adott értékű ΔG_V befektetéséhez adott értékű túlhűlés szükséges. A lemezes eutektoid térfogatával megegyező térfogatú, de nem lemezes szerkezetű, ún. elfajult eutektoid kialakulásakor lényegesen kevesebb energiát kell befektetni, mint a lemezes eutektoid esetén, hiszen ez utóbbiban lényegesen nagyobb a ferrit/karbid fázishatárfelület nagysága. Természetesen a határfelület nagyságán túlmenően a határfelületek jellegét (szabad entalpiáját) is figyelembe kell venni.

Az elmondottakból következik, hogy a nem lemezes eutektoid kisebb túlhűlés esetén képződik, mint a lemezes, és így a nem lemezes eutektoid képviseli a stabilisabb állapotot.

Az A_{rIk} és A_{rIv} közötti lassú lehűtésnek a nem lemezes eutektoid kialakulása szempontjából tapasztalt kedvező hatását az elmondottak alapján értelmezni tudjuk. Az eutektoidos átalakulás általános modelljénél láttuk, hogy a cementit csíráinak megjelenésére alapvetően a kis mozgékonyságú speciális határszakaszokon van mód, hiszen ezeken a helyeken van idő a kritikus csíraméret eléréséhez.

Az austenit-ferrit-karbidos tartományban az átalakulás sebességét, és így a ferrit/austenit határmozgás sebességét is a lehűlés sebessége határozza meg. Lassú lehűlés esetén a mozgó γ/α határfelület mentén stabilis cementit csírák képződhetnek, és a lemezes eutektoid képződéséhez szükséges túlhűlés nem alakulhat ki.

A nem lemezes eutektoid — pontosabban a fázishatármenti cementitfilm — kialakulásában az átalakuló austenit krisztallit karboneloszlásának inhomogenitása is szerepet játszik. Az austenit inhomogenitása értelemszerűen a kis karbontartalmú acélokban lehet a legnagyobb, hiszen az eutektoidos átalakulás kezdő hőmérsékletén az austenit/ferrit fázishatáron az S pontnak, míg az austenit krisztallit közepén a kiinduló karbontartalomnak megfelelő C-tartalom a jellemző.

4.4. A hidegalakítás hatása a zománcozási célra gyártott melegszalag szövetére

A melegen hengerelt szalag szövetében jelen levő fázisok, szövetelemek hidegalakítás során eltérően viselkednek. A zománcozható lemezek gyártástechnológiája, illetve a zománcozás sikere szempontjából értelemszerűen a ferrit-perlites és a ferrit-masszív karbidos szövet viselkedése közötti különbség a meghatározó. Ennek megfelelően először — mintegy összehasonlítási alapként — a perlit alakváltozásának jellegzetességeit tárgyaljuk, majd a masszív karbiddal kapcsolatos jelenségeket értelmezem, végül pedig a masszív cementitfilmmel körülvett perlitsomó alakváltozásának sajátosságaira térek ki. A hideghengerlés és a késztermék előállításakor alkalmazott hidegalakító műveletek hatásának különbségére e fejezet végén térek ki röviden.

4.4.1. A perlitsomók alakváltozása

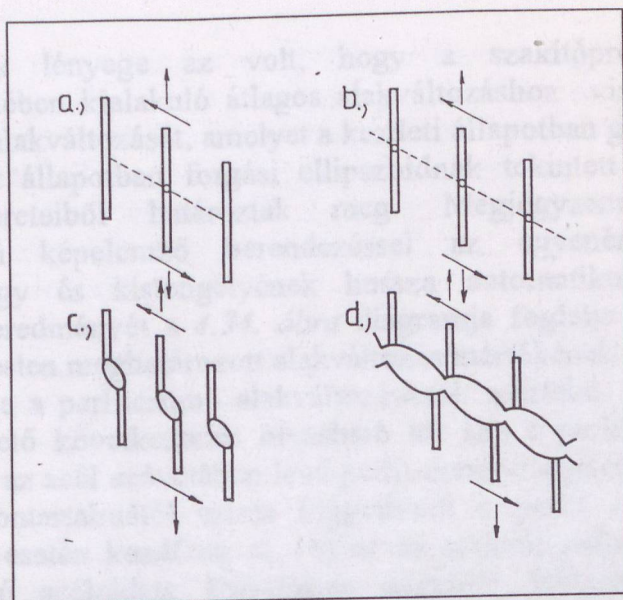
Az ma már közismert, hogy a perlit cementitje bizonyos feltételek mellett (dróthúzás, zömítés esetén) meghajolhat, hullámos alakot vehet fel, amint azt a 4.31. ábra felvétele is mutatja. Inoue és társai [4.19] megállapították, hogy hideghengerlés közben a cementit alakváltozása diszlokációs csúszással játszódik le. Az egyes cementitlamellák alakváltozása nagyon heterogénnek bizonyult: az alakváltozás néhány, egymástól 0,2–0,3 nm távolságra levő csúszási síkon játszódott le. A csúszási síkokon sok egyenes vonalú diszlokáció volt megfigyelhető, amelyeknek száma az alakítás mértékével arányosan növekedett. Az alakított lemezekben a diszlokációkon túlmenően cellafalak és rétegződési hibák is megfigyelhetők voltak. A kísérleti eredmények azt mutatták, hogy a diszlokációk csavarjellegűek voltak csúszósíkjukon.

A perlit alakváltozása közben a cementitlemezhék szakadása több lépésben következik be: (a) a cementitben lejátszódó csúszás heterogén jellegénél fogva a lemezhéket diszlokációmentes blokkokra osztja, (b) a további alakváltozás során az egymást követő elemi elmozdulások hatására a csúszósík menti lépcsők magassága megnő, (c) végül a cementitlamella a blokkhatárok mentén kettéválk, feltehetően a csúszósíknál bekövetkező feszültségkoncentráció következtében.



4.31. ábra. Meghajolt cementitlemezhék hidegen alakított perlitben (50 %-os fogyás)

A perlit alakváltozása szempontjából meghatározó jelentőségű, hogy a ferrit és a cementit csak együttes alakváltozásra képes. Porter, D.A. és társai [4.20] alapvető munkájukban azt is kimutatták, hogy finomlemezes perlitben (90 nm-es lemeztávolság) a cementit folytonosságának megszűnése következtében kialakuló mikroüregek begyógyulnak a későbbi alakváltozások során. Csak egészen durva (400 nm-es lemeztávolságú) perlit cementitlemezhékének töredezése hozhat létre stabilis mikroüregeket. A perlit cementitlemezhékének "szakadása" a 4.32. ábra vázlata szerinti folyamat során hoz létre mikroüregeket, melyeknek stabilitása a cementitlemezke vastagságától függ. A 4.33. ábrán pedig egy 50 %-os mértékben hidegen alakított lágyacél perlitjéről készült transzmissziós elektronmikroszkópos felvétel látható. A töredezett cementitlamellák közötti üregek begyógyultak, a ferrites tartomány összefüggő.



4.32. ábra. Mikroüregek keletkezésének folyamata durva perlitcsomókban. A d.) vázlat már a törési képet jellemzi



4.33. ábra. 50 %-os mértékben alakított lágyacél perlitjéről készített transzmissziós elektronmikroszkópos felvétel

Inoue, T. és Kinoshita, Sh. [4.21] ferrit-perlites acélok alakváltozásának mechanizmusát vizsgálták 0,05-0,91 % C-tartalmú mintákban. A szakítóvizsgálaton alapuló munkájukban elsősorban arra kerestek választ, hogy a ferrit és a ferritbe ágyazott perlitcsomók alakváltozása hogyan viszonyul egymáshoz. Ebből a szempontból a perlitet, mint alakváltozásra képes (viszonylag lágy) második "fázisnak" tekintették, ellentétben a szferoidizált állapotban jelen levő karbidrögökkel, melyek természetüknél fogva alakváltozásra nem képesnek tekintendők.

Módszerük lényege az volt, hogy a szakítópróbatest adott keresztmetszetében kialakuló átlagos alakváltozáshoz viszonyították a perlitcsomók alakváltozását, amelyet a kezdeti állapotban gömbszerűnek, majd alakított állapotban forgási ellipszoidnak tekintett perlitcsomók jellemző méreteiből határoztak meg. Megjegyzem, hogy az IBM-PC-alapú képelemző berendezéssel az egyenértékű forgási ellipszoid nagy és kistengelyének hossza automatikusan mérhető. Vizsgálataik eredményét a 4.34. ábra diagramja foglalja össze, ahol a szakítópróbatesten meghatározott alakváltozás mértékének függvényében van feltüntetve a perlitcsomó alakváltozásának mértéke. A diagramból néhány alapvető következtetés olvasható ki: (a) a perlitcsomókon az üregképződés az acél szövetségében levő perlit mennyiségétől, pontosabban az acél karbontartalmától szinte függetlenül a perlit $\varepsilon = 0,35-0,45$ alakváltozása esetén kezdődik el. (b) ez az alakváltozási mérték a kis karbontartalmú acélokban lényegesen nagyobb átlagos alakváltozás esetén alakul ki, mint a nagyobb karbontartalmú acélokban. Egy 0,05 % C-tartalmú acélban a perlitben csak $\varepsilon = 0,75$ (65 %) esetén számíthatunk üregképződésre. (c) ha a perlites acél (6 jelű acél) k és n értékének figyelembevételével meghatározzuk azt a feszültség szintet, amelyen már számíthatunk a perlitben lejátszódó üregképződésre, 1100-1200 N/mm² feszültség szint adódik.

Az alakváltozás megoszlását a ferrit és a perlit között a valódi feszültség — természetes nyúlás közötti összefüggés alapján lehet tárgyalni (lásd [4.22]).

A szakítópróbatest egészének alakváltozását a jól ismert, és a (3.23) alakban már felírt

$$\sigma_i = k_i \varepsilon_i^{n_i}$$

összefüggéssel lehet jellemezni. A perlit alakváltozásának leírására is hasonló alakú összefüggést alkalmazunk, nevezetesen

$$\sigma_p = k_p \varepsilon_p^{n_p}$$

A perlitben illetve a ferritben kialakuló feszültség hányadosát feszültségkoncentráció-faktornak nevezzük, és β -val jelöljük:

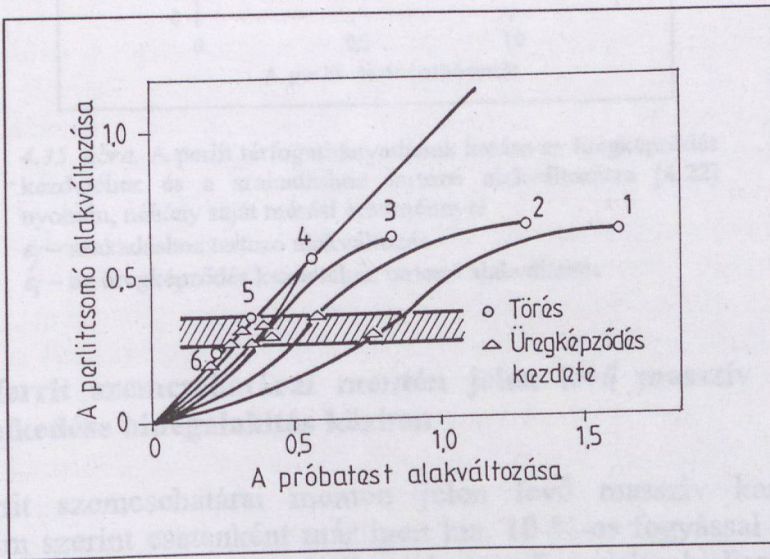
$$\beta = \frac{\sigma_p}{\sigma_i} \quad (4.16)$$

A fenti összefüggések figyelembevételével írható, hogy

$$\varepsilon_p = \left(\frac{\beta \cdot k_i}{k_p} \right)^{\frac{1}{n_p}} \cdot \varepsilon_i^{\frac{n_i}{n_p}} \quad (4.17)$$

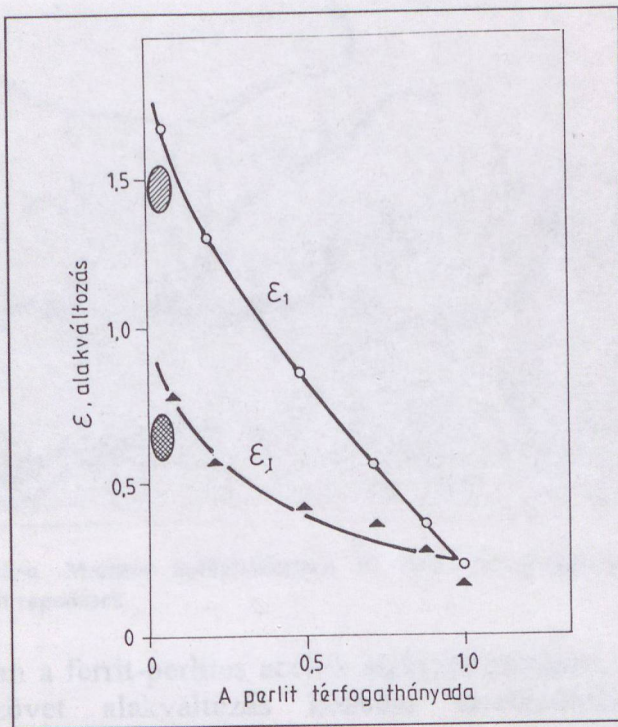
A k és az n paramétereket az SDT berendezés szolgáltatja, és így az alakváltozás megoszlása előre jelezhető, pontosabban megadható az ε_i és az ε_p közötti kapcsolat. Természetesen, ehhez ismernünk kell a perlit alakváltozásának jellemzőit is, amelyet például egy teljesen perlites, és a vizsgált ferrit-perlites acél perlitjével megegyező lemeztávolságú mintán határozhatunk meg. Jellemzőnek tekinthetjük a $k_p = 1338,5 \text{ N/mm}^2$ -es és $n_p = 0,115$ -es értékeket.

A perlit mennyiségének az üregképződés kezdetéhez és a próbatest szakadásához tartozó alakváltozásra gyakorolt hatását a 4.35. ábra mutatja be, amely alapján egyértelműen látható, hogy a kis karbontartalmú, max. 0,1 % C-tartalmú lágyacélok perlitjében csak $\varepsilon_p = 0,75\text{--}0,8$ alakváltozás esetén számíthatunk üregképződésre. Ez szakítópróbatestek esetén csak a kontraháló anyagrészben alakulhat ki, hideghengerléskor pedig az összfogyás éppen eléri ezt az értéket. Ismét utalok arra, hogy az esetleg létrejövő üregek is csak akkor stabilisak, ha a perlit nagyon durva lemezes.



4.34. ábra. A perlitcsomók alakváltozásának mértéke a szakítópróbatest alakváltozása mértékének függvényében Inoue és társa nyomán. Az 1-6-ig terjedő számok 0,05–0,91 % C-tartalom közötti acélokat jelölnek

Mindezek az eredmények meggyőzően mutatják, hogy a melegbenglerlési vég hőmérsékletéről gyorsan hűtött, és kis, 650°C -on csévelt szalag ferrit-finom lemezes perlites szövetségben sem hideghengerléskor, sem a melegen hengerelt szalagból készülő termék hidegalakításakor (mélyhúzás, sajtolás) nem alakulhatnak ki stabilis üregek a perlit cementitlemezekéinek töredezése folytán, vagyis az ilyen szövettű, melegen hengerelt acél nem megfelelő kiindulóanyag a nagy t_o -értékű hidegen hengerelt lemez gyártásához, és mint alapanyag sem kedvező tulajdonságú a melegen hengerelt szalagból készülő termékek számára (pl. forróvíztároló).



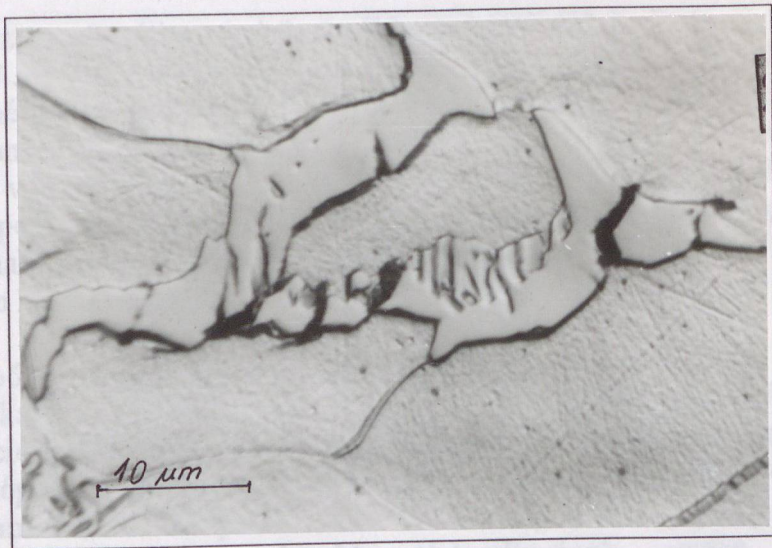
4.35. ábra. A perlit térfogathányadának hatása az üregképződés kezdetéhez és a szakadáshoz tartozó alakváltozásra [4.22] nyomán, néhány saját mérési eredménnyel

ϵ_f – szakadáshoz tartozó alakváltozás

ϵ_i – az üregképződés kezdetéhez tartozó alakváltozás

4.4.2. A ferrit szemcsehatárai mentén jelen levő masszív karbid viselkedése hidegalakítás közben

A ferrit szemcsehatárai mentén jelen levő masszív karbidban vizsgálataim szerint esetenként már igen kis, 10 %-os fogyással végzett hideghengerlés hatására is kialakulhatnak egyedi repedések. Erre mutat példát a 4.36. ábra fénymikroszkópos felvétele. A perlit cementitjének alakváltozásával szembeállítva a következőket kell figyelembe venni: (a) a masszív cementit "vastagsága" legalább egy nagyságrenddel nagyobb, mint a perlit cementitlemezkéi, így az egyszer már létrejött mikroüreg mindenképpen megmarad, stabilis. (b) a masszív cementit és a szomszédos ferrit kristallitok valamilyenike között minden bizonnyal inkoherens határszakaszok vannak, amelyek a Kurdjumov-Sachs-féle orientációs kapcsolatban levő lemezeket választják el. (c) a masszív karbid-film több, egymással összenőtt cementit kristallitból áll, ellentétben a perlit cementitjének egyes lamelláival, amelyek egykristálynak tekinthetők. A masszív cementit-filmben levő határok minden bizonnyal a repedés képződésének kitüntetett helyei.



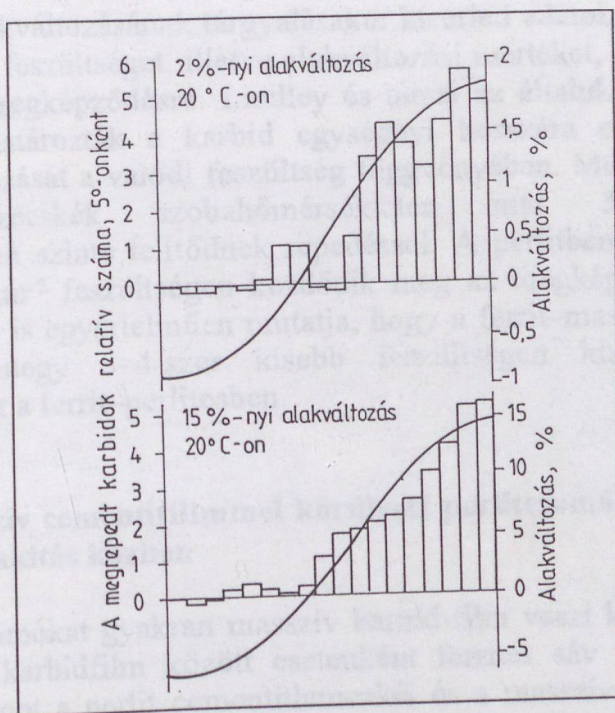
4.36. ábra. Masszív karbid-filmben 10 %-os hideghengerlés hatására kialakult repedések

Hasonlóan a ferrit-perlites acélok alakváltozásához, a ferrit-masszív karbidos szövet alakváltozás közbeni viselkedését is a ferrit alakváltozásának sajátosságaiból vezethetjük le. Szobahőmérséklet közelében, ahol a ferrit alakváltozása alapvetően csúszással játszódik le, a masszív karbid rideg töréssel aprózódik. A karbidban kialakult repedés egyes esetekben — főleg kis hőmérsékleten — áttérjedhet a ferritre is. A karbidban kialakuló repedés csírája a karbid/ferrit határfelületen keletkezik, mégpedig egy csúszósíkmenti diszlokációtörlődés csúcsánál. Ha ezen a feszültséggyűjtő helyen kialakuló feszültség meghaladja a határfelület kohéziós energiáját, kialakul a karbidban a repedéscsíra, amely egyúttal a feszültségcsúcs csökkenését is jelenti. A repedés behatol a karbidba, kiváltva annak rideg törését. Az a megfigyelés, mely szerint a repedés nem hatol be a ferritbe, azzal magyarázható, hogy a ferritszemcsékben rendelkezésre álló számos csúszósík valamelyikén lejátszódó alakváltozás megakadályozza a repedéscsúcs továbbhaladását. A helyzet analóg a cirkonoxiddal stabilizált kerámiák viselkedésével.

A ferrit-masszív karbidos szövet alakváltozásának tanulmányozásakor Lindley, T. C. és társai [4.22] szobahőmérsékleten és mélyhőmérsékleten ($-170\text{ }^{\circ}\text{C}$) alakított kis karbontartalmú (0,018 %) acélmintákat vizsgáltak. A két hőmérséklet a ferrit két jellegzetes alakváltozási mechanizmusának, a csúszásos és az ikresedéssel lejátszódó alakváltozásnak jellemző hőmérséklete. Vizsgálataik legmeglepőbb eredménye az volt, hogy a karbidokban kialakuló repedések száma a karbidok hossza mentén maximumos eloszlást mutat, illetve azokban a karbidokban alakultak ki nagyobb gyakorisággal repedések, amelyek a próbatest tengelyével párhuzamosak, vagy közel azok voltak.

Ezt a helyzetet rögzíti szobahőmérsékleten végzett 2 és 15 %-os alakítás esetén a 4.37. ábra két diagramja. Lindley, T. C. és társai a 4.37. ábra szerinti mérési eredményekből azt a következtetést vonták le, hogy a karbidokban a rideg törés nem a ferritben működő csúszósíkoknak a karbiddal való találkozási helyén alakul ki, hiszen ha ez a találkozás lenne a repedés kiváltó oka, akkor a karbidok hossza mentén a repedések eloszlásának egyenletesnek kellene lenni, továbbá a 4.37. ábra szerinti diagramon a maximumnak nem 0° -nál, hanem $\sim 55^\circ$ -nál kellene lenni.

Ezekből a megfontolásokból az a következtetés adódik, hogy a masszív karbid töredezésekor a jelenségeket mind mikroszkóposan (diszlokációfeltorlódás), mind makroszkóposan értelmezni lehet. A makroszkópos értelmezés a szálerősítésű kompozitok alakváltozási mechanizmusán alapszik. Valószínűsíthető, hogy a diszlokációfeltorlódás a kisebb alakváltozások esetén játszik meghatározó szerepet, nagyobb alakváltozások esetén pedig a "fibre loading"-mechanizmussal írható le a jelenség. E modell szerint kis alakváltozások esetén, amíg a ferrit és a cementit közötti kohéziós kapcsolat meg nem szűnik, a ferrit és a cementit alakváltozásának mértékét megegyezőnek tekintik.



4.37. ábra. A karbidokban kialakult repedések száma a karbidrészecskének a szakítás irányával bezárt szögének függvényében [4.22] nyomán

A karbidban kialakuló feszültség nagyságát ekkor Hooke-törvény szerint a

$$\sigma_{\text{cem}} = E_{\text{cem}} \cdot \varepsilon_{\text{ferr}} \quad (4.18)$$

összefüggéssel számíthatjuk, ahol E_{karb} – a karbid rugalmassági modulusza ($\sim 207 \cdot 10^3 \text{ MNm}^{-2}$).

A karbidrészecskén belül kialakuló feszültség maximumát pedig a

$$\sigma_{\text{max}} = \frac{l_i}{t_i} \cdot \tau \quad (4.19)$$

összefüggés adja meg, ahol

l – a korong alakúnak feltételezett karbidrészecske átmérője

t – a karbidrészecske vastagsága

τ – a ferrit folyási határa

Azt végül is, hogy melyik modell szerint lehet értelmezni adott esetben a karbidok töredezését, kísérleti úton lehet megközelíteni. Mivel azonban Lindley és társai a karbidokat szerkezet nélküli képződménynek tekintik, modelljük alkalmazhatósága a masszív karbid esetében nem lehet problémamentes.

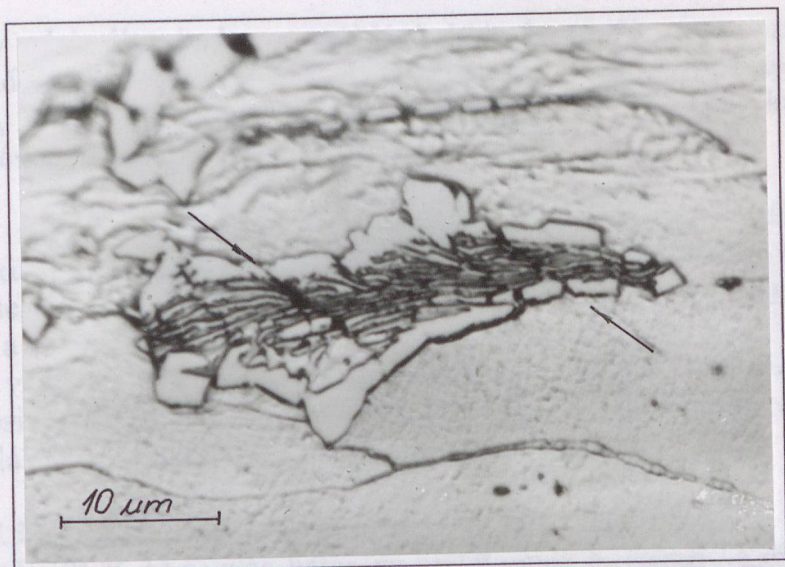
A perlit alakváltozásának tárgyalásakor kísérleti adatokra hivatkozva megadtuk azt a feszültséget, illetve alakváltozási mértéket, amelynél már számíthatunk üregképződésre. Lindley és társai az általuk vizsgált acél esetében meghatározták a karbid egységnyi hosszára eső repedések számának változását a valódi feszültség függvényében. Méréseik szerint a karbid-részecskék szobahőmérsékleten már 300 Nmm^{-2} feszültség szinten szinte telítődnek repedéssel. A perlitben viszont csak $1100\text{--}1200 \text{ Nmm}^{-2}$ feszültségen kezdődik meg az üregképződés. Ez az összehasonlítás is egyértelműen mutatja, hogy a ferrit-masszív karbidos szövetben mintegy 3–4-szer kisebb feszültségen kialakulhatnak a repedések, mint a ferrit-perlitesben.

4.4.3. A masszív cementitfilmmel körülvett perlitsomók viselkedése hidegalakítás közben

A perlitsomókat gyakran masszív karbid-film veszi körül. A perlit és a masszív karbidfilm között esetenként ferrites sáv húzódik, más esetekben viszont a perlit cementitlemezkéi és a masszív karbid-filmet alkotó részecskék között közvetlen kapcsolat van. Ez utóbbi esetben gyakran meg lehetett figyelni, hogy a masszív cementitfilmben kialakuló repedés behatol a perlitsomóba. Howell és Lee eredményeivel megegyezően azt tapasztaltam, hogy ilyen helyzet csak viszonylag nagy, 50 %-os hidegalakításkor, így elsősorban hideghengerléskor alakul ki. A repedés környezetében a perlitben lágyítás során mikroüregek jöhetnek

létre, ezeknek szerepe azonban csak másodlagos lehet a nagy t_o -értékű lemezek gyártástechnológiája szempontjából.

Az elmondottakat szemlélteti a 4.38. ábra fény- és pásztázó elektronmikroszkópos felvétele.



4.38. ábra. Egy masszív karbidfilmmel körülvelt perlitcsomóban a karbidból kiinduló repedések mentén létrejött repedésekről készített fény- és pásztázó elektronmikroszkópos felvétel

4.4.4. A ferrit–masszív karbidos szövet viselkedése nagy alakváltozások esetén

Bár a masszív karbidfilmmel körülvelt perlitcsomó alakváltozásának tárgyalásakor már áttértünk a nagy, 50 %-os alakítások tartományába, a repedések, mikroüregek képződésének alapvető mechanizmusát

mindeddig a karbidrészecskék töredezése jelentette, hiszen a perlitsomóba is a karbidban kialakult repedés hatolt bele. Azt is megmutattam, hogy a karbidokban a repedések száma már viszonylag kis alakváltozások esetén is eléri a lehetséges maximumot, a karbidok repedésre nézve telítetté válnak.

Nagy alakváltozások — például hideghengerlés — során más üregképződési mechanizmusok is szerephez juthatnak, például az a folyamat, mely a karbidrészecske és a ferrit közötti kohéziós kapcsolat megszűnéséért felelős.

A nagy alakítások hatására bekövetkező változások nyomonkövetésére melegen hengerelt, normalizált és lépcsősen hőkezelt próbatesteket alakítottunk 5, 10, 20, 30, 40 és 60 %-os fogyással, majd egészen a minták felszakadásáig. Értelemszerűen a lépcsősen hőkezelt minták vizsgálatára fordítottam különön figyelmet, hiszen ez a hőkezelési variáció modellezi legjobban a nagy csévélési hőmérséklet hatását (lásd 4.18 ábra).

A 4.39. ábra fény- és pásztázó elektronmikroszkópos felvétele szerint már 20 %-os fogyás hatására kialakulnak a masszív karbidban a repedések, leggyakrabban a hengerlés irányában fekvő karbidokban. A repedések egymástól mért távolsága mintegy 3-5 μm .

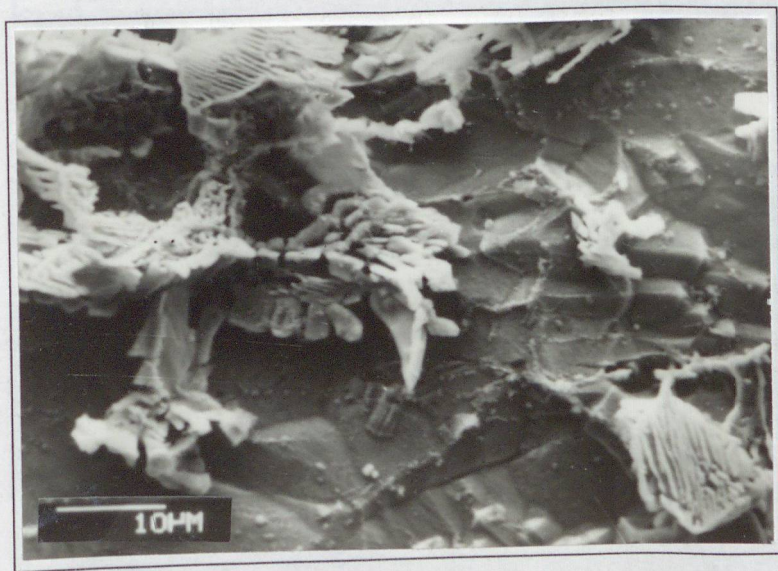
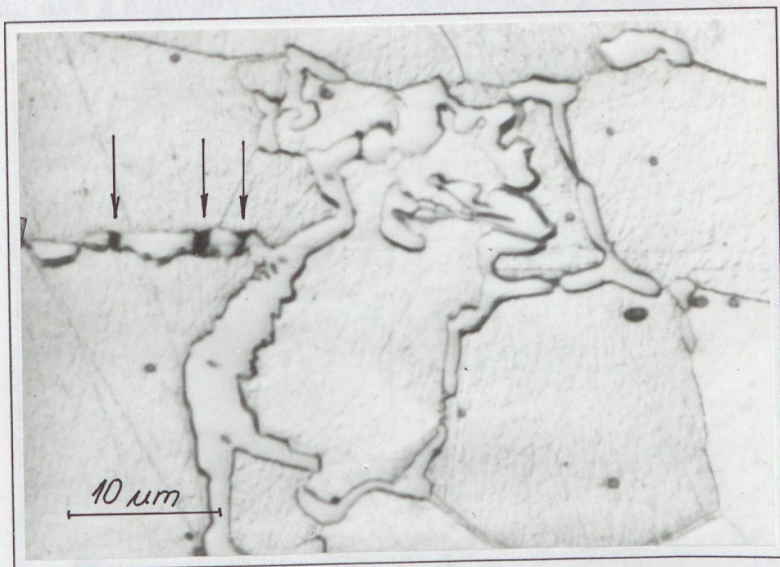
Nagyobb, 30 %-os alakítás esetén a repedések száma növekszik, ez a növekedés azonban nem a már elhasadt karbidokban megjelenő újabb repedések kialakulásának tudható be, hanem újabb karbidrészecskék repedeznek meg. A 40 %-os fogyással alakított mintákban talákoztam először a masszív karbidban kialakuló, és az általa körülvelt perlitsomóba egy-egy csúszási sáv mentén behatoló repedéssel. Ez utóbbi jelenségre mutat példát a 4.40. ábra két fénymikroszkópos felvétele.

Esetenként még nagy, 60 %-os alakítás hatására sem töredezett el a masszív karbid-film. A 4.41. ábra szerinti felvételen a mintegy 1,5 μm vastagságú cementitfilm "képlékenyen" viselkedett.

A felszakadásig hengerelt minták karbidjaiban, illetve perlitsomóiban kialakult repedések fénymikroszkópos felvételeken már nehezen ismerhetők fel, a mélymaratott mintákról készített pásztázó elektronmikroszkópos felvételeken azonban a karbidokban, illetve a perlitsomókban levő egyedi repedések is jól elkülönülnek, amint azt a 4.42. ábra felvételei jól demonstrálják.

A normalizált, tehát alapvetően ferrit-perlites szövetű mintákban még felszakadásig végzett hengerléskor sem alakultak ki számottevő mennyiségben repedések. Amennyiben a perlit lemezkéi merőlegesen a

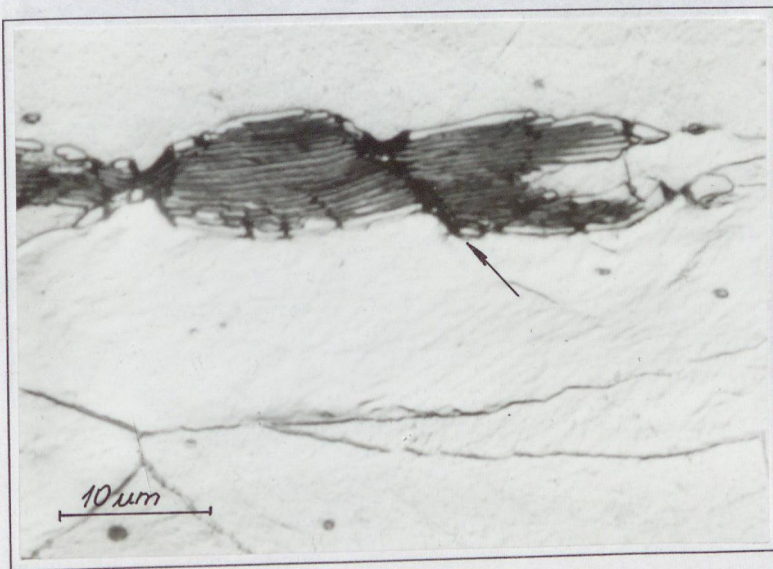
lemez síkjára, akkor a perlit alakváltozása a ferrit- és a cementitlemezekék együttes képlékeny deformációja révén játszódik le. Ha a perlit-sziget lemezkéi a lemez síkjával párhuzamosak, akkor az adott sziget alakváltozása elhanyagolható mértékű marad. Ezt bizonyítja a 4.43. ábra.



4.39. ábra. Repedések 20 %-os fogyással alakított ferrit-masszív karbidos szövet karbidjában

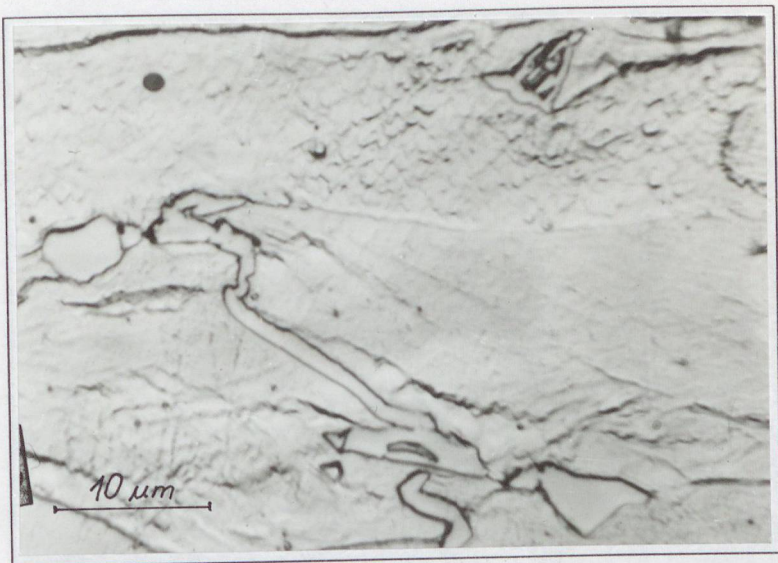
A ferrit/cementit határfelületen dekohézióval létrejött üreget megfigyelni csak elvétve lehetett, illetve az ilyen esetek is értelmezhetők voltak úgy, mint egy cementitfilmben korábban létrejött repedés maradványa. Ilyen jellegű esetet mutatok be a 4.44. ábra fénymikroszkópos felvételén. A megállapítás a nyíllal jelölt helyre vonatkozik.

A repedések tehát a ferritben képlékeny alakváltozás közben kialakuló diszlokáció-feltorlódásnál, a ferrit-karbid határfelületen alakulnak ki. Ezt a mechanizmust valószínűsíti a 4.45. ábra felvétele is, amelyen jól látható, hogy a karbidban kialakult repedések helyén a ferrites alapanyagban a maratás mély gödröt alakít ki: a helyileg nagyobb oldhatóság oka a nagyobb helyi diszlokációsűrűség lehet.



4.40. ábra. Masszív karbidból kiinduló, és a szomszédos perlitesomóba behatoló repedésről készített fénymikroszkópos felvételek

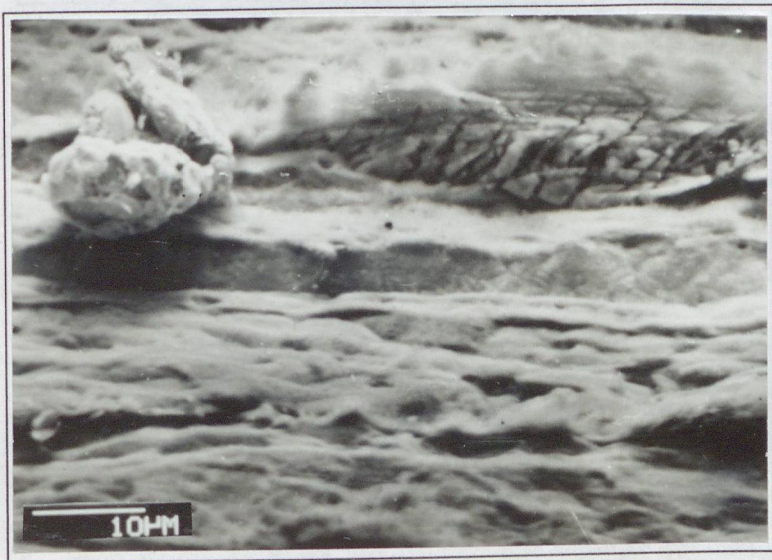
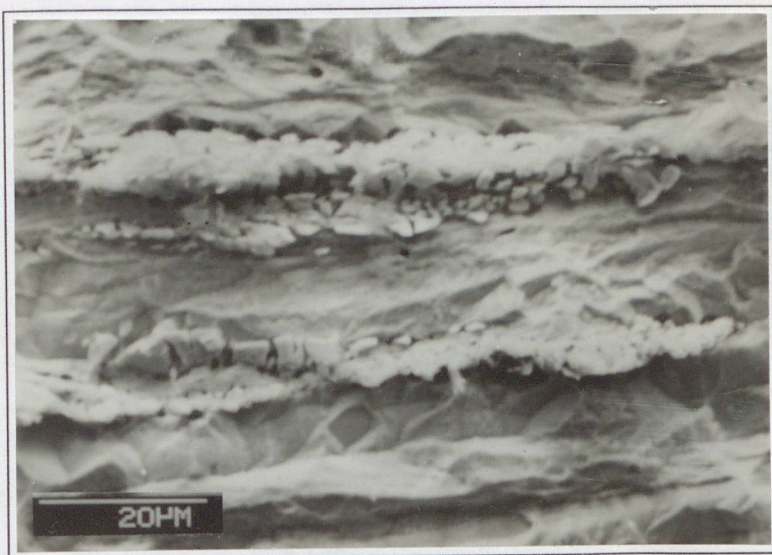
Értelemszerűen a hidegalakítás másik lényeges következménye a diszlokációsűrűség megnövekedése, a diszlokációk elrendeződésének megváltozása. Ezt a változást jól szemlélteti a 4.46. ábra két transzmissziós fólías felvétele.



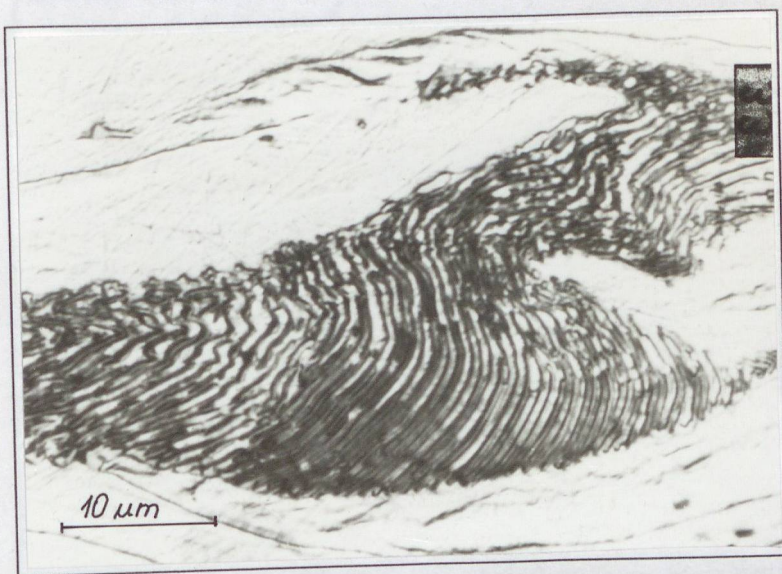
4.41. ábra. Egy kb. 1,5 μm vastagságú cementitfilmben még > 60 %-os fogyás esetén sem alakult ki repedés



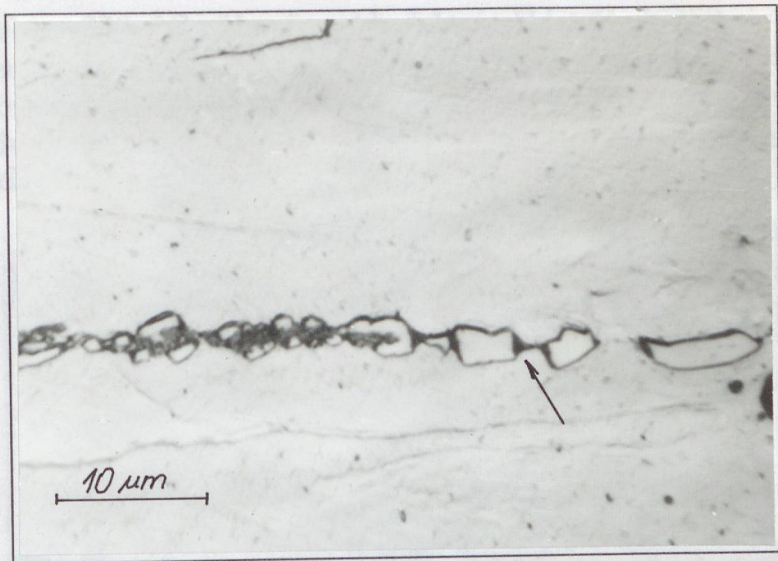
4.42. ábra. Felszakadásig hengerelt lágyacél szövete (a)



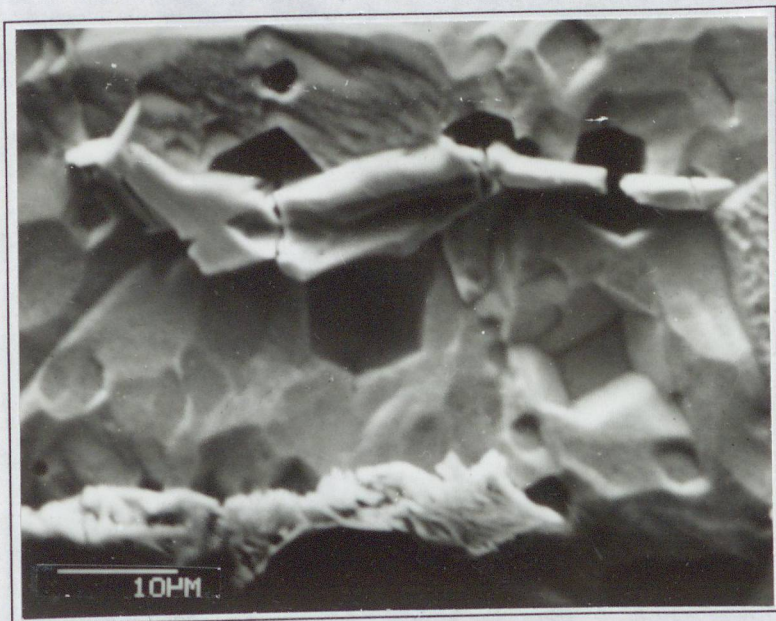
4.42. ábra. Felszakadásig hengerelt lágyacél szövete (b,c)



4.43. ábra. A perlitcsomó alakváltozásának jellege és mértéke közel megegyező lemeztávolság esetén a perlitet alkotó ferrit- és cementitlemezeknek a lemez síkjához viszonyított helyzetétől függ



4.44. ábra. Masszív cementit-részecske végénél levő "üregről" készített fénymikroszkópos felvétel

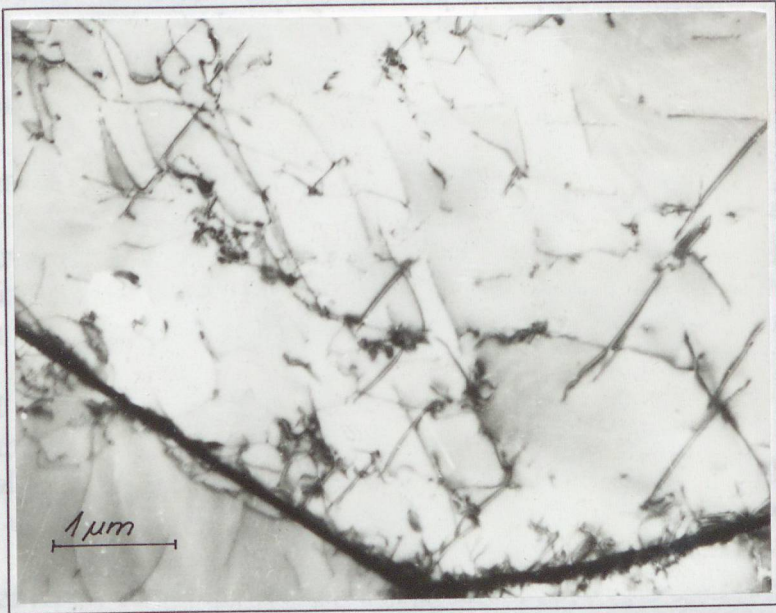


4.45. ábra. A masszív karbidban kialakult repedések mellett a ferrites alapanyag erősebben oldódik

A diszlokációsűrűség megnövekedése, azok elrendeződésének megváltozásán túlmenően a minták anyagának vakanciasűrűsége is megnövekszik, ezek szerepe elsősorban a repedéseknek üregekké való átalakulásában nyilvánul meg.

A karbidokban kialakuló repedések miatt a minták sűrűségének is módosulnia, pontosabban csökkennie kell. Nagyon szemléletes eredményeket kapott Tranta F. [4.3]. A lassú lehűlés kezdőhőmérsékletének függvényében ábrázolta a hidegen alakított minták sűrűségét, azt tapasztalta, hogy azoknál a mintáknál, amelyeket

alakítás előtt 720 °C-nál nagyobb hőmérsékletéről hűtött le lassan, lényegesen kisebb sűrűséget mért, mint azoknál, amelyeket 700 °C-nál kisebb hőmérsékletéről hűtött lassan. A sűrűség csökkenése közvetlen kapcsolatba hozható a masszív karbid, illetve bennük hidegalakítás hatására kialakuló repedések megjelenésével.



4.46. ábra. A vizsgált lágyacélok diszlokációszerkezetének változása hidegalakítás hatására

a.) lépcsősen hőkezelt minta

b.) lépcsősen hőkezelt, majd 40 %-os mértékben hidegen hengerelt minta

4.5. A hidegalakítást követő egyszerű és interkritikus lágyítás során lejátszódó folyamatok vizsgálata

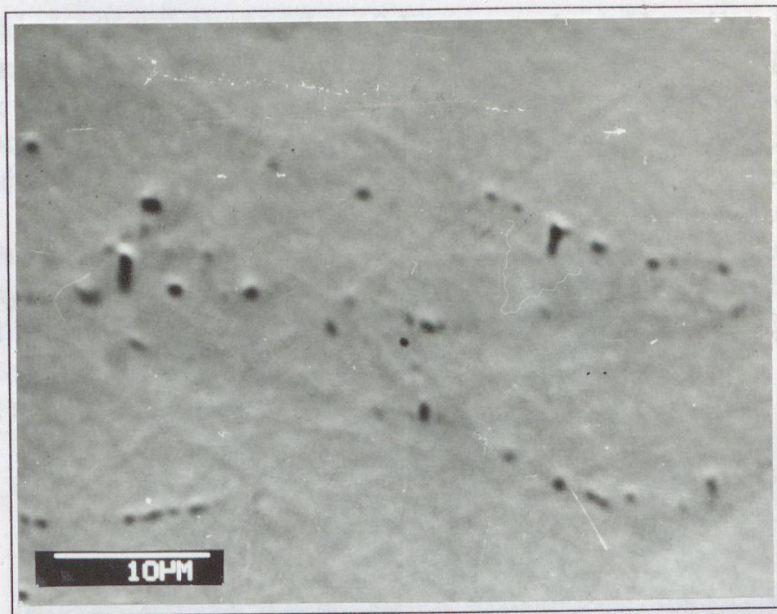
Zománcozott készterméket melegen, vagy hidegen hengerelt szalagból lehet gyártani. Melegen hengerelt szalagból készül például a melegvíztároló tartálya. A sajtolással, hajlítással kialakított tartály anyagát a zománc beégetésekor az interkritikus, tehát A_1 és A_3 hőmérséklet között végzett lágyításnak megfelelő hőhatás éri. A zománc beégetésének hőmérséklete 800–850 °C.

A zománcozott termékek zöme finomlemezről készül. A hidegen hengerelt szalagot egyszerű, A_1 hőmérséklet alatti lágyításnak vetik alá, majd dresszírozzák. A dresszírozott alapanyagból sajtolással, mélyhúzással, hajlítással stb. kialakított terméket a zománc beégetése során ismét csak az interkritikus lágyításnak megfelelő hőhatás éri.

Mind az egyszerű, mint az interkritikus lágyítás során a lemezek anyagában nagyon összetett folyamatok játszódnak le, amelyek egymással kölcsönhatásban is vannak. Alapvetőek azok a változások, amelyek a masszív karbidban kialakult repedésekkel kapcsolatosak. Emellett lejátszódik a ferrit újrakristályosodása, a cementit szferoidizációja, és — interkritikus lágyítás során — a szövet részleges autenitesezése, ami a karbidok részleges vagy teljes oldódásával jár együtt.

E folyamatok követése céljából a lépcsősen hőkezelt, majd 40 %-os mértékben hidegen hengerelt mintákat 680 és 740 °C-on lágyítottuk, és különféle mikroszkópos módszerekkel vizsgáltuk a szövetben lezajló változásokat. Különösen érdekesnek bizonyultak azok a minták, amelyeket az adott idejű hőntartás után vízben gyorsan hűtöttünk, elérve azt, hogy az austeniteseedett területek edződjenek.

680 °C-on 1,5 perc alatt már teljesen újrakristályosodott a minta szövete. A maratlan állapotú minták pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálata világosan jelezte a karbidokban hidegalakításkor kialakult repedések stabilitását, a 4.47. ábra felvételén látható sötét foltok 1–2 μm -es üregek jelenlétét tükrözik. A helyenként jelenlevő perlit szferoidizációja még nem ismerhető fel, de a masszív karbidokban kialakult repedések kezdenek gömbölyödni, üregekké válni. Ebben a folyamatban meghatározó szerepet játszanak a hidegalakítás során keletkezett vakanciák, amelyek száma az alakítás hatására az egyensúlyinál nagyobb lesz. A repedéseknek üregekké való alakulásának kedvez a primér újrakristályosodás frontja menti kedvező diffúziós útvonal. Az elmondottakat a 4.48. ábra felvételeivel szemléltetem.



4.47. ábra. Lépcsősen hőkezelt, 40 %-os fogyással hengerelt, majd 680 °C-on 1,5 percig lágyított mintában levő, üregekké alakuló repedésekről maratlan állapotban készített pásztázó elektronmikroszkópos felvétel

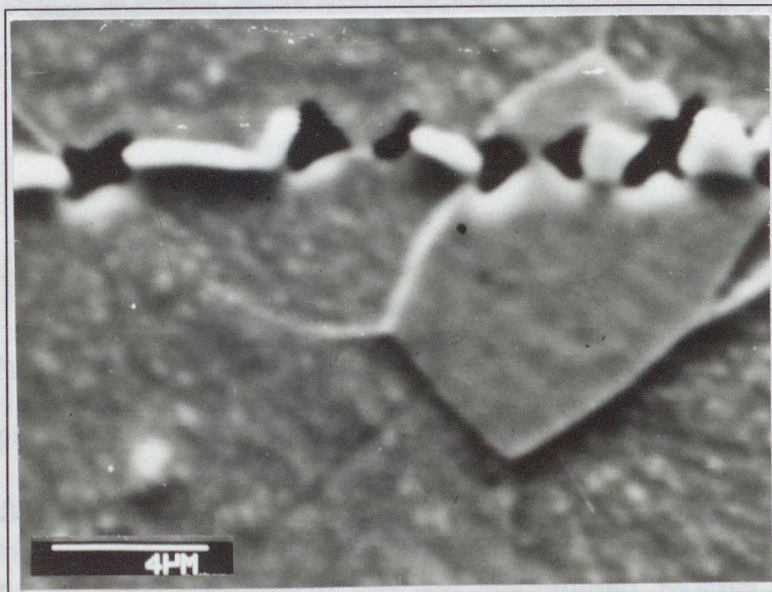
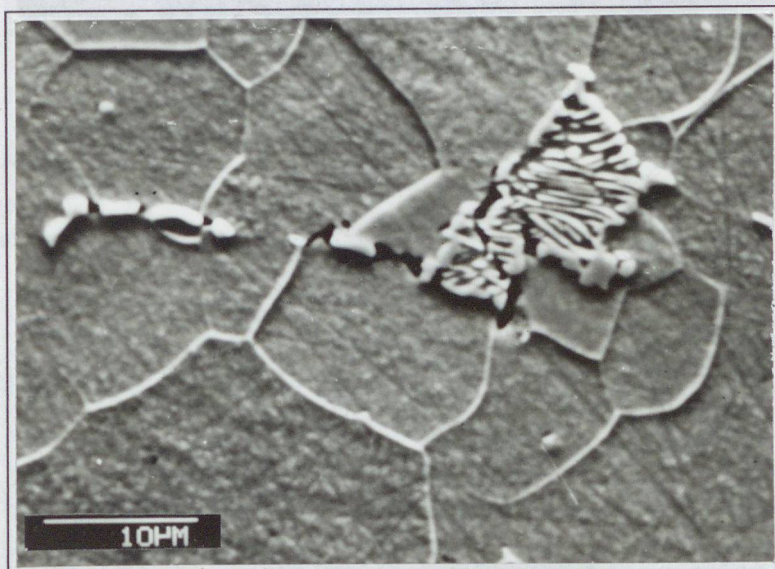
5 perces hőntartás esetén már megfigyelhető a kisebb méretű karbidok feloldódása, és helyükön az üregek képződés. A 4.49. ábra azt a folyamatot szemlélteti, amelynek hajtóerejét a ferrit/cementit határfelület felületi szabad entalpiájának csökkenése jelenti.

10 perces hőntartás utáni állapotot rögzít a 4.50. ábra felvétele. A töredezett cementitfilm hét ferrit krisztalliton át húzódik, így kicsi annak valószínűsége, hogy az azonos eredetű karbidrészecskék mindegyike koherens legyen a mátrixszal.

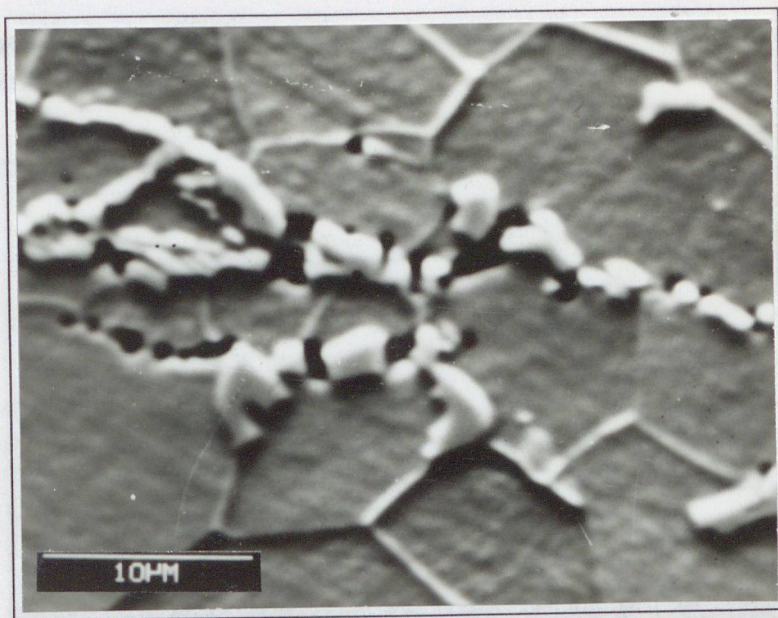
A cementit szferoidizációjával kapcsolatban csak arra utalok, hogy ennek sebessége a szferoidizálódott szövetben levő karbidrészecskék átlagos méretének növekedésével csökken, hiszen a folyamatot a kis és a nagy részecskék környezetében kialakuló karbonkoncentrációk közötti különbség miatt fellépő karbon-diffúzió irányítja. Mivel a kiinduló szövetben a masszív karbidfilm viszonylag durva "töredezett" részecskéi vannak jelen, érthető, hogy a szferoidizáció viszonylag lassú. Vizsgálataim szerint még 10 óra sem elegendő 680 °C-on a karbidok teljes szferoidizációjához, gömbösödéséhez.

Még egyértelműbben bizonyította a repedésekből keletkező üregek stabilitását az interkritikusan lágyított minták vizsgálata. 740 °C-on — hasonlóan, mint 680 °C-on — 1,5 perc alatt már teljesen lejátszódik a ferrit újrakristályosodása, emellett a minták szövete már részlegesen austenitisedett. A részlegesen austenitisedett minták edzésével, rögzítve a nagy hőmérsékleten kialakult állapotot, a 4.51. ábrán látható

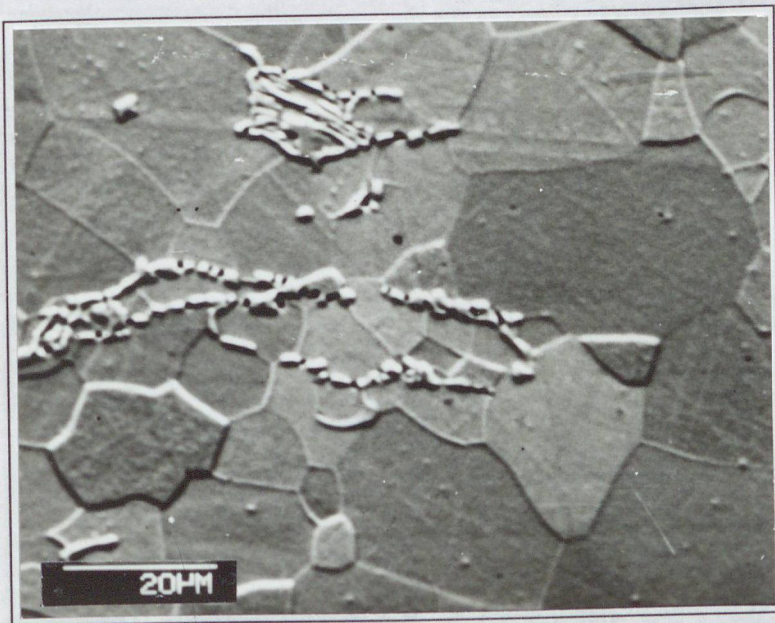
felvételekkel lehet jellemezni a folyamatot. A 4.51.a ábra felvétele szerint az austenitisedés a masszív karbidok körüli tartományokban játszódik le először. A martensitesre edződött sávban világosan kirajzolódnak az üregek. 1,5 perc nem volt elegendő a masszív karbid részecskéinek teljes oldódásához, a b.) felvétel az a.) szerinti felvétel részletét mutatja, a fel nem oldódott karbidrészecskék még felismerhetők. Ez a felvétel azt is bizonyítja, hogy a martensites tartományban levő fekete foltok valóban a masszív karbidsorban kialakult repedésekből származnak. A c.) felvétel pedig egy olyan részlegesen austenitisedett területet mutat, amelyben durva lemezes cementit maradt oldatlanul.



4.48. ábra. 680 °C-on, 1,5 percig végzett lágyítás során már megfigyelhető az üregképződés folyamata. Pásztázó elektronmikroszkópos felvételek



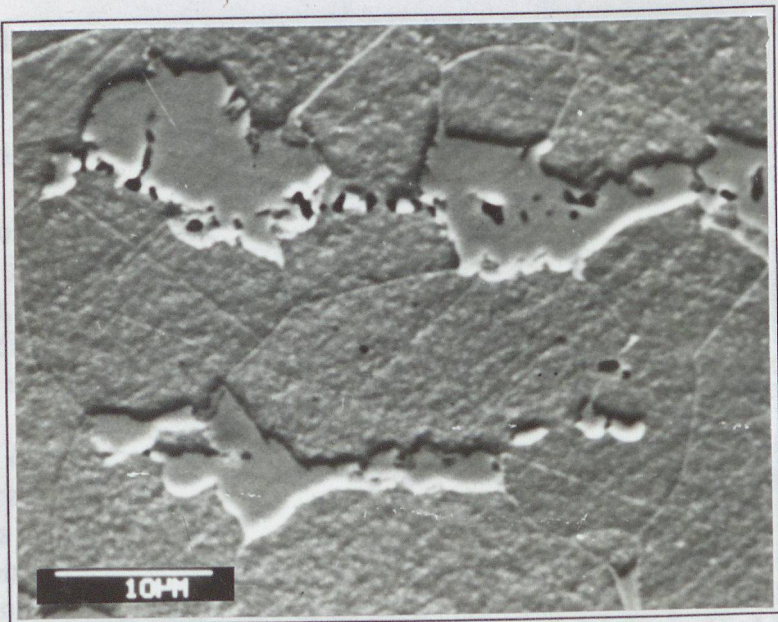
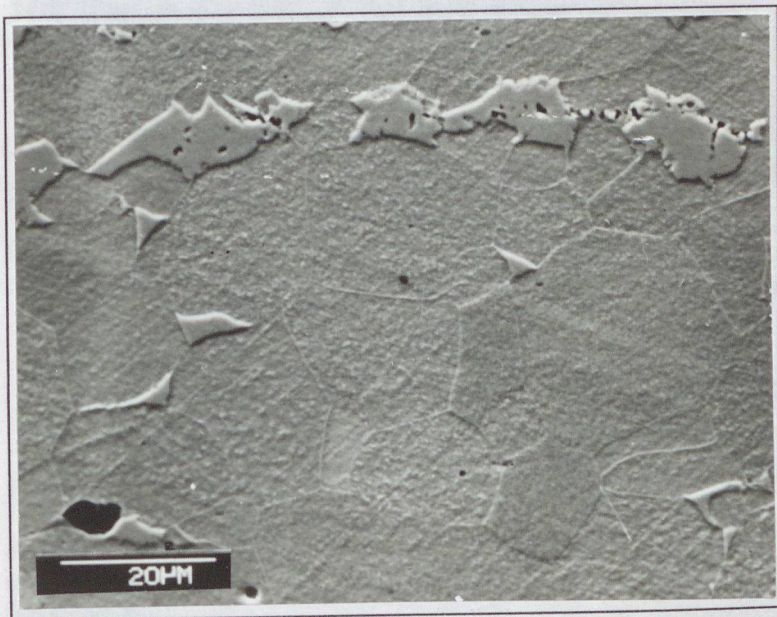
4.49. ábra. A kisebb méretű karbidrészecskék már viszonylag rövid idő alatt feloldódnak, helyükön üreg marad vissza (680 °C, 10 perc)



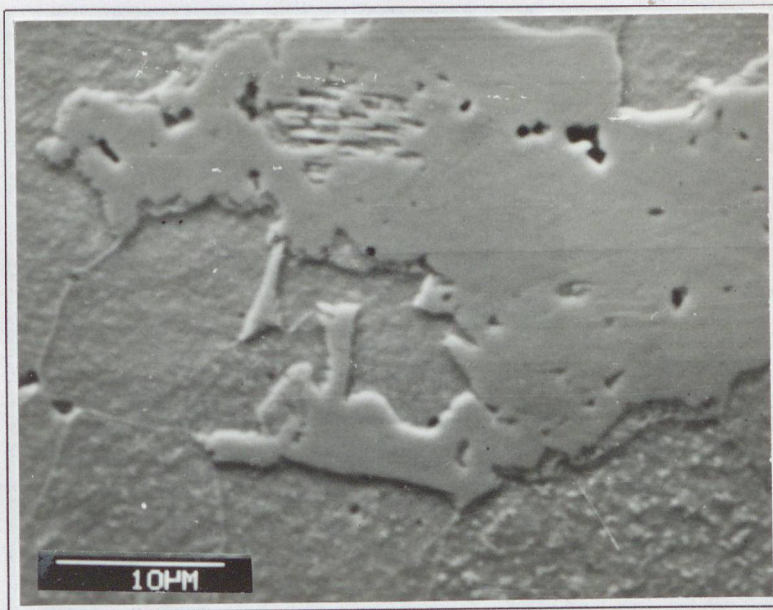
4.50. ábra. Több ferrit krisztalliton át húzódó, töredezett masszív karbid részecskékből álló sorról készített pásztázó elektronmikroszkópos felvétel

10 perces hűntartás után az austenitesedett hányad már lényegesen nagyobb, mint 1,5 perces hűntartás után volt. Ennek oka a cementit további feloldódása. Az átalakuló területekben azonban továbbra is egyértelműen kirajzolódnak a most már üregekké alakult repedések. A 4.52. ábra a.) felvétele Nitállal maratott állapotban mutatja a minta szövetét, míg a b.) felvétel mélymaratott felületű mintáról készült; a tűs jellegű martensites részben világosan kirajzolódnak az üregek,

amelyeknek egyedi mérete 2-3 μm -nyi is lehet. Ez a méret megközelíti a masszív karbidfilm átlagos vastagságát.



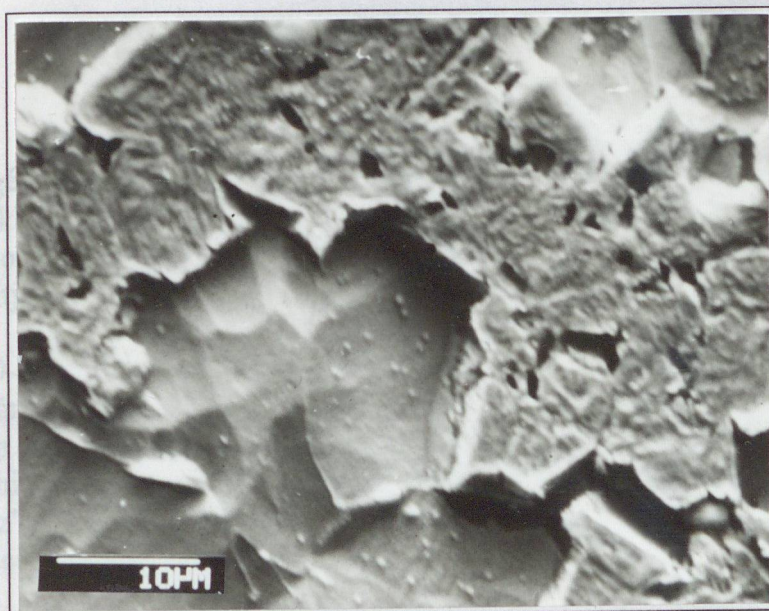
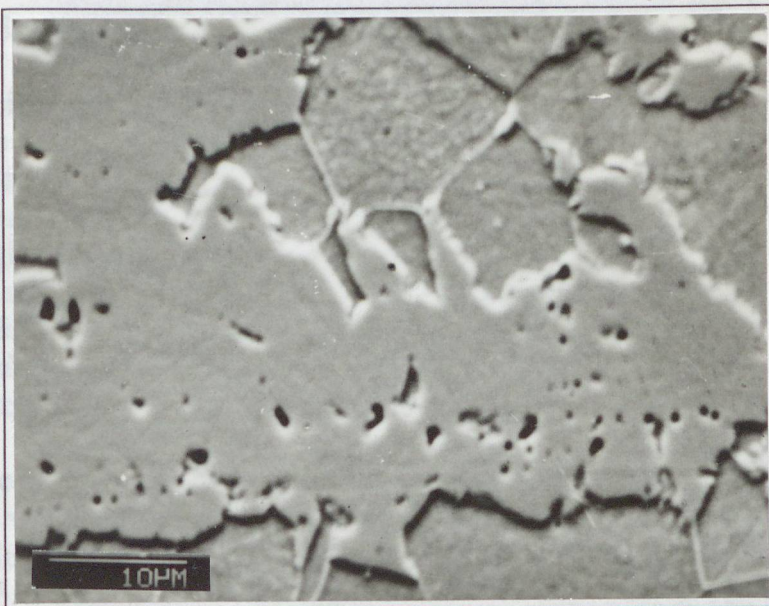
4.51. ábra. 40 %-os hidegalakítás után 740 °C-on 1,5 percig lágyított, majd edzett minták szövetéről készített pásztázó elektronmikroszkópos felvételek (a,b)



4.51. ábra. 40 %-os hidegalakítás után 740 °C-on 1,5 percig lágyított, majd edzett minták szövetéről készített pásztázó elektronmikroszkópos felvételek (c)

A bemutatott kísérleti eredmények világosan bizonyítják a repedésekből kialakuló üregek stabilis voltát.

A pikkelymentes zománcozás szempontjából lényeges, hogy a zománc beégetése után a terméket lassan hűtik le, a melegvítárolók zománcozásakor a lehűtés sebessége 10 K/perc nagyságrendű. Ismert, hogy az interkritikus lágyítás hőmérsékletéről ilyen sebességgel hűtve az acélokat, viszonylag gyors szferoidizációt idézhetünk elő, ha az interkritikus hőmérséklet nem lépi túl lényegesen a 800 °C-ot. Ebben az esetben ugyanis inhomogén, esetleg még oldatlan karbidrészeket is magába foglaló austenit alakul át; az átalakulás terméke rendszerint elfajult, és nem lemezes eutektoid lesz. A zománc beégetése során tehát megmarad, megőrződik — legalábbis részben — a ferrit–masszív karbidos szövet. Amennyiben sikerül elkerülni a lemezes eutektoid megjelenését, a ferrit/masszív karbid határfelület jelentős mennyiségű hidrogént köthet meg. A ferrit/masszív karbid határfelülethez kötődő csapdahelyeknek kis hőmérsékleten érvényesül a hatásuk (lásd 2.8 ábra).



4.52. ábra. Egy 740 °C-on 10 percig hőkezelt, majd edzett minta szövetéről készített pásztázó elektronmikroszkópos felvételek

- a.) Nitallal maratott állapot
- b.) mélymaratott állapot

5. ÖSSZEFOGLALÁS, ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

Disszertációm céljának megfelelően a kis karbontartalmú, ötvözetlen, Si-mal és kevés Al-mal csillapított (ún. félig csillapított) acélokkal foglalkoztam, a zománcozásra való alkalmasságuk szempontjából. A metallurgiai eljárások tökéletesedése következtében a folyamatosan öntött bugából gyártott melegen hengerelt szalagok és hidegen hengerelt lemezek zárványossága csökkent, ezzel egyidejűleg javult felületi minőségük. A zárványosság csökkenése következtében a lemezek zománcozási célra alkalmatlanná váltak, ami a zománcozott termékek esetenkénti tömeges pikkelyesedésében nyilvánult meg.

Az acél tisztasága és pikkelyesedési hajlama között egyértelmű kapcsolat van, amit az acél O-tartalma és t_o -értéke közötti kapcsolattal lehet jellemezni. Ilyen értelmű adatokat publikált például [3.4.]. Az 5.1. ábra diagramja szerint az O-tartalom és a t_o -érték között a

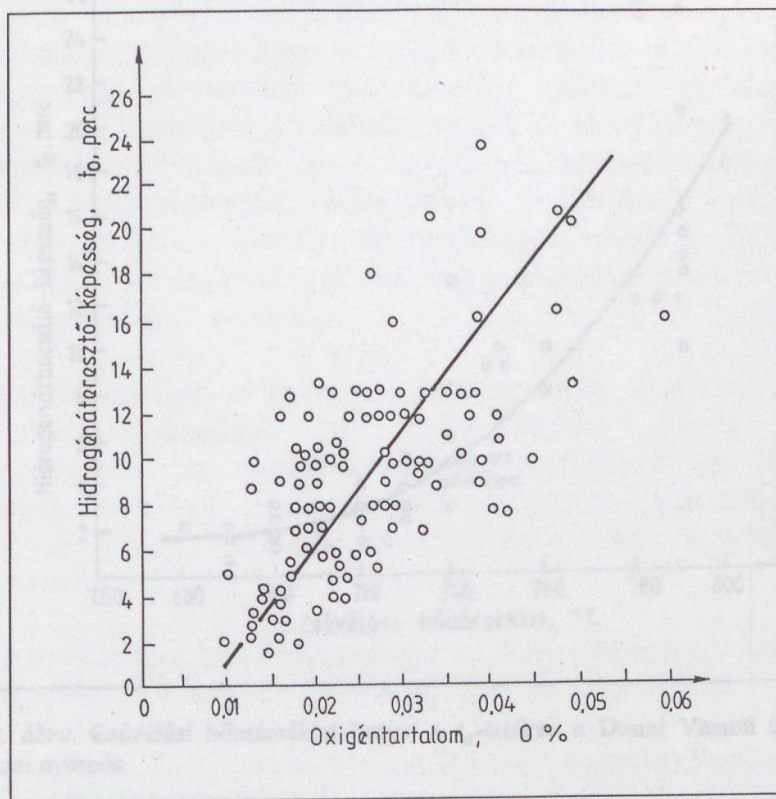
$$t_o(\text{perc}) = 516 \text{ O}(t\%) - 3,6 \quad (5.1)$$

összefüggés érvényes; az 1 mm vastagságú lemezen előírt $t_o = 8$ perc értékhez kb. 220 ppm O-tartalom tartozik. Az O-tartalom és a t_o -érték közötti szoros kapcsolatot a csillapítatlan acélok kiváló zománcozhatósága is bizonyítja.

Az O-tartalom, a zárványosság csökkenésével elérkezhetünk egy olyan határesethez, amelynél — adott zománcozási technológia esetén — már fellép a pikkelyesedés. A tisztábbá váló acélok esetén az oxidokhoz kötődő hidrogéncsapdák számának csökkenése miatt más típusú „hibákhoz” kötődő csapdák létrejötteinek feltételeit kell megteremteni a pikkelyesedés veszélyének kiküszöbölése érdekében.

A disszertációmban ismertetett munka alapvető felismerése az volt, hogy a tisztábbá vált acélban az oxidzárványok szerepét a masszív karbidok vehetik át, anélkül, hogy a felületi minőség romlana. A masszív karbidban deformáció során mikrorepedések keletkeznek, amelyek az egyszerű vagy interkritikus lágyítás során a hidegalakítás közben létrejött többlet-vakanciáknak a repedések felületére vándorlása révén mikroüregekké alakulnak. Mikroüregek alakulhatnak ki a kisméretű karbidrészek omdódása révén is. A mikroüregek a zománcozási technológiának megfelelő hőfolyamat során stabilisak, és képesek a zománcozott termék lehűlése közben az oldhatóság csökkenése miatt felszabaduló hidrogén megkötésére. A mikroüreg, mint csapdahely az irreverzibilis csapdák csoportjába sorolható. Ez azt jelenti, hogy megfelelő hidrogén-kínálat esetén már nagy hőmérsékleten is telítődhetnek hidrogénre nézve. A mikroüregek telítéséhez nagy

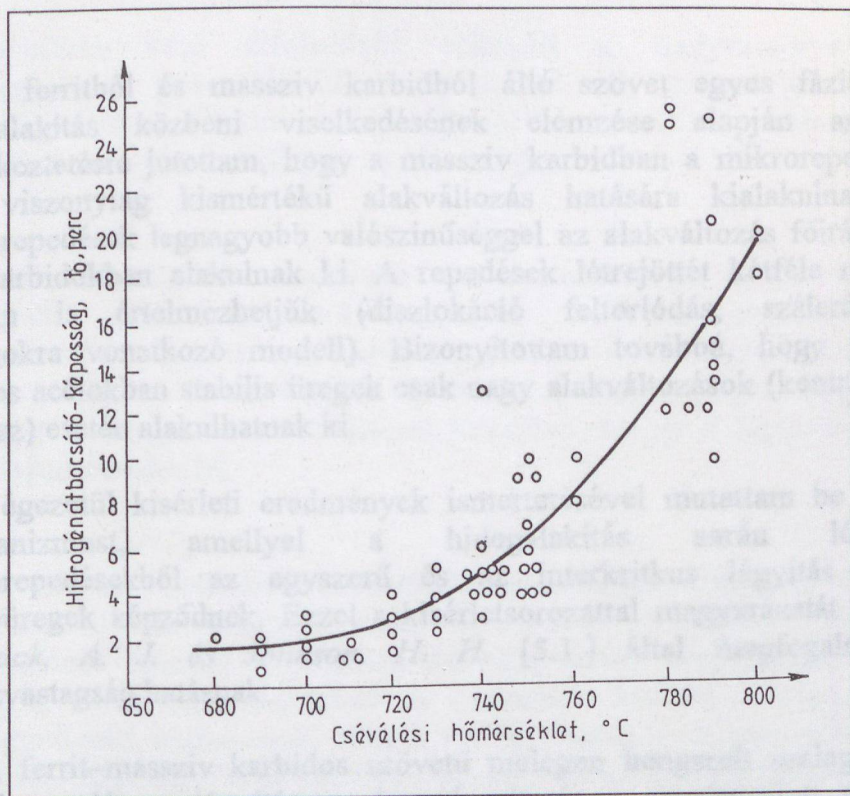
hőmérsékleten a kemence atmoszférában jelenlevő vízgőz bomlásából származó, és a lemez anyagában oldódó hidrogén szerepe a meghatározó.



5.1. ábra. A hidrogénátvesztő képesség és a oxigéntartalom kapcsolata
Kalmár E. [3.4] nyomán

Ferritből és masszív karbidból álló szövetet a csévélési hőmérséklet mintegy 730–760 °C-ra való növelésével lehet elérni. A meleghengelés véghőmérsékletéről a csévélési hőmérsékletre való gyors lehűtéssel, majd nagy hőmérsékletű csévéléssel elérhető, hogy a proeutektoidos ferrit kiválása után elfajult eutektoid jöjjön létre. Az elfajult eutektoid szélső esetben ferrit-krisztallitokból, és a ferrit krisztallitok határán elhelyezkedő cementitfilmből áll. Ez a cementitfilm azonban ferrit/austenit fázishatáron keletkezik. A masszív karbid mennyisége értelemszerűen nagyobb, mint a hasonló megjelenésű tercier cementité, hiszen ez a fázis az eutektoid elfajulása során jön létre, és mennyiségét elsősorban az acél karbontartalma határozza meg.

A csévélési hőmérsékletnek a t_0 -értékre gyakorolt hatását a — DUNAFERR Dunai Vasmű Rt. adatai alapján — az 5.2. ábra szemlélteti. A zománcozási célra szánt melegszalagokat mai napig a disszertációban ismertett elvekre épülő technológia szerint gyártják a Dunai Vasmű Rt.-ben. Hasonló technológiát vezettek be más üzemekben is, sőt Al-mal csillapított acélokat is hengerelnek ilyen technológiával abban az esetben, ha a finomlemez végül is zománcozásra kerül.



5.2. ábra. Csévélési hőmérséklet hatása a t_0 -értékre a Dunai Vasmű üzemi adatai nyomán

A technológiai javaslat elméleti alátámasztása érdekében a hidrogénnek a jól kilágyított színvasban való oldódásával és diffúziójával foglalkozó irodalmat értékeltem. Kimutattam, hogy — bár a mérési adatok bizonytalansága első rátekintésre igen nagy — a megbízható adatokra épülő modellek a zománcozható acéllemezek fejlesztéséhez egyértelmű támpontot szolgáltatnak. Ez pedig abban foglalható össze, hogy nagy t_0 -értékű — tehát kis $D_{\text{tényl}}$ diffúziós együtthatójú — lemezt csak úgy gyárthatunk, ha a lemezben megfelelő típusú és kellő számú hidrogéncsapdát hozunk létre. A csapdák típusát elsősorban E_B kötési és E_s nyeregponti energiájuk szabja meg, míg hatékonyságukat az $E_s - E_{al}$ energiakülönbséggel lehet leginkább jellemezni. Számukat pedig a gyártástechnológia egyes jellemzői határozzák meg.

Disszertációmban elsősorban a lágyacél szövetében lejátszódó folyamatokkal foglalkoztam. Azokat a körülményeket igyekeztem feltárni, amelyek elősegítik az eutektoid elfajulását, a ferrit–masszív karbidos szövet kialakulását. Elméleti megfontolások és kísérleti eredmények alapján arra a következtetésre jutottam, hogy az elfajulást elősegíti a nagy mennyiségben megjelenő proeutektoidos ferrit, a proeutektoidos ferrit kiválásának befejeződésekor meglevő austenit krisztallitok inhomogén karboneloszlása, és az austenit krisztallitok nyújtottsága is. Az elfajuláshoz hozzájárul az a körülmény is, hogy az eutektoidos átalakulás hőmérsékletközben játszódik le.

A ferritből és masszív karbidból álló szövet egyes fázisainak hidegalakítás közbeni viselkedésének elemzése alapján arra a következtetésre jutottam, hogy a masszív karbidban a mikrorepedések már viszonylag kismértékű alakváltozás hatására kialakulnak. A mikrorepedések legnagyobb valószínűséggel az alakváltozás főirányába eső karbidokban alakulnak ki. A repedések létrejöttét kétféle modell alapján is értelmezhetjük (diszlokáció feltorlódás, szálerősítésű anyagokra vonatkozó modell). Bizonyítottam továbbá, hogy ferrit-perlites acélokban stabilis üregek csak nagy alakváltozások (kontrakciós szakasz) esetén alakulhatnak ki.

Végezetül kísérleti eredmények ismertetésével mutattam be azt a mechanizmust, amellyel a hidegalakítás során létrejött mikrorepedésekből az egyszerű és az interkritikus lágyítás során mikroüregek képződnek. Ezzel a kísérletsorozattal magyarázatát adtam *Kumnick, A. J. és Johnson, H. H. [5.1.]* által megfogalmazott lemezvastagság hatásnak.

A ferrit–masszív karbidos szövetű melegen hengerelt szalagban a hideghengerlés, a lágyítás, a dresszírozás és a zománcozott termék gyártása közbeni alakítási és termikus folyamatok összetett hatásának eredményeképpen ferrit krisztallitokba ágyazott karbidrészecskékből álló szövet alakul ki [5.2.] [5.3.]. A kiindulási szövet jellege elsősorban a karbidrészecskék egyedi térfogatának nagyobb voltában [4.3.] és jellegzetes elhelyezkedésükben nyilvánul meg. Az egyedileg nagyobb méretű karbidrészecskéken a késztermék alakadásakor fellépő alakváltozások esetén is van lehetőség dekohézióval történő üregképződésre (lásd [5.4.], [5.5.]). A szembeállítás ebben az esetben is a ferrit–perlites szövetű kiinduló szalagra vonatkozik.

A disszertációmban ismertetett munka lényegét, új tudományos eredményeit az alábbiakban foglalom össze

1. A Si-mal és kevés Al-mal csillapított (ún. félig csillapított) és folyamatos öntőművön leöntött kis karbontartalmú lágyacélból 200 ppm-nél kisebb oxigéntartalom esetén pikkelyesedésre nem hajlamos melegen hengerelt szalag, illetve hidegen hengerelt finomlemez csak úgy gyártható, ha a meleghengerlés után a szalagot 730–760 °C-on csévéljük fel.
2. Az 1. tételben meghatározott típusú acélból növelt csévélési hőmérséklettel gyártott melegen hengerelt szalag nem ferrit-perlites, hanem ferrit + masszív karbidos szövetű. A ferrit + masszív karbidos szövet nagymennyiségű proeutektoidos ferritből és elfajult eutektoidból áll. Az eutektoid ferrit + masszív

karbiddá való elfajulását elősegíti a nagymennyiségben megjelenő proeutektoidos ferrit, és az átalakulás végső szakaszában megmaradó austenit krisztallitok inhomogén karboneloszlása, esetleges nyújtottsága.

3. A masszív karbid képződése az austenit/ferrit határfelületen egyedi csíráképződéssel játszódik le. Az austenit/ferrit határfelületen kialakult karbidfilmből és ferrit krisztallitból álló szövetelem a ferrit–karbid fázishatárfelület fajlagos nagysága alapján a legkisebb túlhűléssel létrejövő, és így a legstabilisabb elfajult eutektoid.
4. Az elfajult eutektoidot alkotó fázisok szerepe eltérő az elfajult eutektoid kialakulása után esetenként keletkező lemezes eutektoid (perlit) fázisainak csíráképződése szempontjából. A perlit cementit lemezkéi a masszív karbid részecskéitől függetlenül képződnek, míg a ferrit lemezkék a már jelenlevő ferrit krisztallitokkal kristálytanilag gyakran összefüggőek.
5. A ferrit + masszív karbidos szövetű melegen hengerelt szalag, valamint az ilyen szövetű szalagból hideghengerléssel, lágyítással és dresszirozással előállított finomlemez kedvező t_0 -értékét a masszív karbidfilmben létrejövő mikrorepedéseknek, majd a lágyítás során a repedésekből keletkező mikroüregeknek tulajdonítjuk. Mikroüregeket a kisméretű karbidok oldódása is létrehoz. A mikroüregek az egyszerű és az interkritikus lágyításnak megfelelő hőfolyamat során stabilisak.
6. A nagy kötési energiájú csapdákon (mikrorepedések, mikroüregek) túlmenően a beégetés közbeni nagy hidrogénkínálat esetén a kisebb kötési energiájú, ún. reverzibilis csapdák szerepe is jelentős, hiszen a nagy kötési energiájú csapdák már nagy hőmérsékleten is telítődhetnek H-re nézve. A hőmérséklet csökkenése következtében megjelenő H-atomokat csak a kisebb kötési energiájú, és így nagy hőmérsékleten nem telítődő H-csapdák köthetik meg. A reverzibilis csapdák között a ferrit/masszív karbid inkoherens fázishatárfelület játszik meghatározó szerepet.
7. Az ún. félig csillapított lágyacélból hengerelt melegszalagok zománcozási célra való alkalmasságát — függetlenül attól, hogy

azt közvetlenül vagy hideghengerlés és lágyítás után, mint finomlemez használják fel — a szövetben megjelenő perlit mennyisége alapján minősíteni lehet. Zománcozási célra a lemezes eutektoidot egyáltalán nem tartalmazó acélok a legalkalmasabbak.

[1.2.] Bousa, V.: Folyamatos öntésű acéllemez zománczhatósága. A Magyar Zománcipari Egyesület konferenciája (1993). Balatonfüred.

[1.3.] Horváth J. - Seles L. - Verő B. - Makray T. - Horváth A. - Borsó I. - Réti V. - Köhutsi K.: Példánymentes, vasatarték nélkül direkt zománczható acéllemez és eljárás az előállítására. 192 670. P. 20:450 /1987/3. számú találmány

[2.1.] Kueck, K. - McLellan, R. B.: The Solubility and Diffusivity of Hydrogen in Well-annealed and Deformed Iron. Perspectives in Hydrogen in Metals (1986) Pergamon Press 29–52.

[2.2.] McLellan, R. B.: Phase Stability of Metals and Alloys McGraw-Hill, New York (1966).

[2.3.] Da Silva, J. R. G. - McLellan, R. B.: J. less-common Metals, 59, 1. (1976).

[2.4.] Da Silva, J. R. G. - Sigford, S. W. - McLellan, R. B.: J. less-common Metals 49, 407 (1976).

[2.5.] Sieverts, A.: Z. Phys. Chem. 77, 591 (1912).

[2.6.] Luckmeyer-Flasche, M. - Schenk, H.: Archiv Eisenhüttenwesen 6, 209 (1932).

[2.7.] Martin, E.: Archiv Eisenhüttenwesen 3, 407 (1929).

[2.8.] Louthan, M. R. - Degrick, P. G. - Donovan, L. A. - Costey, C. R.: Eff. Hydrogen Behav. Mater. Proc. Int. Conf. Moran, Wyoming 337 Am. Inst. Min. Engrs. New York (1978).

[2.9.] Yamadaoka, K. - Tsuruta, T. - Yoshizawa, S.: Boshoku Gijyutsu 30, 443 (1981).

IRODALOM

- [1.1.] Warnecke, W. - Giesel, P. - Schrape, U.: Mitt. VDE. **31**. (1983) 145-160.
- [1.2.] Bouse, V.: Folyamatos öntésű acéllemez zománcozhatósága. A Magyar Zománcipari Egyesület konferenciája (1993). Balatonfüred.
- [1.3.] Hanák J. - Szűcs L. - Verő B. - Makray T. - Horváth Á. - Bozsó I. - Réti V. - Kőhalmi K.: Pikkelymentes, veszteség nélkül direkt zománcozható acéllemez és eljárás az előállítására. 192 670. P. 20.450 /1987/5. számú találmány
- o —
- [2.1.] Kiuchi, K. - McLellan, R. B.: The Solubility and Diffusivity of Hydrogen in Well-annealed and Deformed Iron, Perspectives in Hydrogen in Metals (1986) Pergamon Press 29—52.
- [2.2.] McLellan, R. B.: Phase Stability of Metals and Alloys McGraw-Hill, New York (1966)
- [2.3.] Da Silva, I. R. G. - McLellan, R. B.: J. less-common Metals, **50**, 1. (1976)
- [2.4.] Da Silva, I. R. G. - Stafford, S. W. - McLellan, R. B.: J. less-common Metals **49** 407 (1976)
- [2.5.] Sieverts, A.: Z. Phys. Chem. **77** 591 (1912)
- [2.6.] Luckmeyer-Hasse, M. - Schenk, H.: Archs Eisenhüttenwesen **6** 209 (1932)
- [2.7.] Martin, E.: Archs Eisenhüttenwesen **3** 407 (1929)
- [2.8.] Louthan, M. R. - Derrick, P. G. - Donovan, I. A. - Caskey, G. R.: Eff. Hydrogen Behav. Mater. Proc. Int. Conf., Moran, Wyoming 337 Am. Inst. Min. Engrs. New York (1978)
- [2.9.] Yamakawa, K. - Tsuruta, T. - Yoshizawa, S.: Boshoku Gijutsu **30** 443 (1981)

- [2.10.] lásd [2.9.], de **30** 501 (1981)
- [2.11.] *Quick, N. R. - Johnson, H. H.*: Acta Metall. **26** 903 (1978)
- [2.12.] *Nelson, H. G. - Stein, I. E.*: NASA Tn P-7205 (1972)
- [2.13.] *Miller, R. F. - Hudson, I. B. - Ansell, G. S.*: Metall Trans. A **64** 117 (1975)
- [2.14.] *McNabb, A. - Foster, P. K.*: Trans. TMS - AIME (1967) **239** 1574
- [2.15.] *Hong, G.-W. - Lee, I. Y.*: J Mat-Sci **18** (1983) 271
- [2.16.] *Valentini, R. - Solina, A. - Paganini, L.*: J. Mat. Sci **27** (1992) 6579
- [2.17.] *Lee, M.-G. - Lee, I.Y.*: Hydrogen Trapping by TiC Particles in Iron, Perspectives in Hydrogen in Metals (1986) Pergamon Press 421—435.
- o —
- [3.1.] *McBreen, I. - Genshaw, M. A.*: Proc. Conf. Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking Columbus, Ohio **32** National Assoc. Corrosion Eng. (1967)
- [3.2.] *Choo, W. Y. - Lee, I. Y.*: Met. Trans. A. **13A** (1982) 135
- [3.3.] *Lee, M.-G. - Lee, I. Y.*: lásd [2.17]
- [3.4.] *Kalmár E.*: BKL Kohászat **124** (1991) 452
- [3.5.] *Valentini, R. - Solina, A. - Paganini, L. - De Gregorio, P.*: J. Mat Sci **27** (1992) 6583
- [3.6.] *Clement A. - Verő B. - Tóth J.*: Bleche, Rohre, Profile (1975) 251 - 254.
- [3.7.] *Verő B. - Clement A. - Eördögh I.*: Berendezés fémlemezek képlékeny alakíthatóságának meghatározására „dSDT” 180.565
- [3.8.] *Eördögh I. - Verő B. - Vajda I.*: Berendezés elektronikus területmérésre, különösen anyagvizsgálati célokra. 168 329.

- [3.9.] *Verő B. - Eördögh I.* : Berendezés részecskeszámlálásra, különös tekintettel anyagvizsgálati és biológiai jellegű mérésekre 176.433
- [3.10.] *Verő B. - Lányi M. - Eördögh I. - Réti T.*: BKL Kohászat **104** (1971) 449 - 451.

- [3.11.] *Verő B.*: *A vas (lágycél) és a hidrogén kölcsönhatása* 2892 számú OTKA-téma (1991-1994)

— o —

- [4.1.] *Répási G.*: BKL Kohászat **120** (1987) 3. 97.
- [4.2.] *Hazai alapanyagokból egy rétegben zománcozott melegvíztároló gyártástechnológiájának kidolgozása* VASKUT Fémtani osztály (1984) T.sz.: 11-05-1844
- [4.3.] *Zománcozható finomlemezek fejlesztése* NME Fémtani tanszék, Kutatási jelentés (1986) Sz. m. Ft. 86-4
- [4.4.] *Horváth Gy. - Kállai I. - Tóth A. - Papp I.*: Gép (1986) Jan. 24—28.
- [4.5.] *Papp, G. - Giedenbacher, G. - Kösters, K. - Wallner, I.*: Mitt. VDE **33** (1985) 3 25 - 26.
- [4.6.] *Dube, C.A. - Aaronson, H. I. - Mehl, R. F.*: Revue le Metallurgie, **55** (1958) 201.
- [4.7.] *Zener, C.*: Trans. AIME **167** (1946) 550
- [4.8.] *Bradley, I. R. - Aaronson, H. I.*: Met. Trans. **4** (1973) 783
- [4.9.] *Atkinson, G.*: Acta Met. **16**. 1019 (1968)
- [4.10.] *Ljubov, B. Ja.*: Kinetyicseszkaja tyeorija fazovüh prevrascsenyij, Metallurgija (1969) Moszkva 84 - 91.
- [4.11.] *Réger M. - Verő B.*: BKL Kohászat **127** (1994) 2. 63.
- [4.12.] *Agren, I.*: ISIJ International **32** (1992) 3 291.

- [4.13.] *Verő J. - Káldor M.*: Vasötvözetek fémtana Műszaki Könyvkiadó, (1971) 89.
- [4.14.] *Verő B.*: Átalakuló acélok austenitjének sokkristályos állapota. Kandidátusi értekezés (1983) Budapest
- [4.15.] *Lee, I. W. - Howell, P. R.*: J Mat. Sci. **22** (1987) 3631
- [4.16.] *Fournelle, R. A. - Clarke, I. B.*: Met. Trans. **3** (1972) 2757
- [4.17.] *Kinsmann, K. R. - Eichen, E. - Aaronson, H. I.*: Met. Trans. **6**. Febr. (1975) 303
- [4.18.] *Obara, T. - Shiflet, G. I. - Aaronson, H. I.*: Met. Trans. A. **14A** June (1983) 1159
- [4.19.] *Inoue, A. - Ogura, Ts. - Musumoto, Ts.*: Trans. JIM **17** (1976) 149 - 157.
- [4.20.] *Porter, D. A. - Easterling, K. E. - Smith, G. D. W.*: Acta Met. **26** 1405 - 1422.
- [4.21.] *Inoue, T. - Kinoshita, Sh.*: Trans. ISIJ **17**. (1977) 245 - 251.
- [4.22.] *Lindley, T. C. - Oates, G. - Richards, C. E.*: Acta Met. **18**. (1970) 1127 - 1136.

— o —

- [5.1.] *Kumnick, A. J. - Johnson, H. H.*: Met. Trans. **5** (1974) 1199
- [5.2.] *Lee, J.-W. - Howell, P. R.*: J. Mat. Sci. **25** (1990) 4785 - 4791.
- [5.3.] *Verő B.*: Emailierbarkeit von halberuhigten Stählen
39. Metallkunde-Kolloquium, Lech am Arlberg (1993)
- [5.4.] *Argon, A. S. - Im, J.*: Met. Trans. A. **6A** April (1975) 839 - 851.
- [5.5.] *Fisher, J. R. - Gurland, J.*: J. Mat. Sci. **5** (1981) 185 - 192.

— o — o — o —