

Szemlézés a rozsdamentes acélok gyártásának európai kutatásaiból

A szerzők a 2015 áprilisában, Grazban rendezett 8. European Stainless Steel Conference előadásából szemléznek, olyan cikkeket bemutatva, amelyek fő témája az acélgártás, az új acélminőségek és a rozsdamentes acélok tulajdonságainak vizsgálata.

Bevezetés

1993-ban rendezték meg a rozsdamentes acélok első európai konferenciáját (European Stainless Steel Conference), Firenzében. Ezután három-évenkénti rendezéssel vált sorozattá: Düsseldorf, Chia Laguna, Párizs, Sevilla, Helsinki és Como után érkezett Grazba, ahol együttes konferenciaként rendezték meg az először 1990-ben, majd utoljára 2010-ben összehívott, addig önálló konferenciasorozatként futó, csak a duplex rozsdamentes acélokra összpontosító konferenciával.

Nem lehet eléggé hangsúlyozni, hogy ezek a lassan 25 év óta rendszeresen szervezett konferenciák kiemelkedően fontos színterei voltak a rozsdamentes acélok fejlesztésével, az acélgártással, a hegesztéssel, a korróziós viselkedésükkel és a felhasználásukkal foglalkozó ipar és a tudományos kutatások bemutatásának. A grazi konferencián a 76 előadásból külön szekciókba sorolták a duplex acélokat tárgyaló témákat, és bár európai konferenciáról van szó, igen sok, Európán kívüli kutató is megjelent és számolt be kutatásairól. Annak ellenére, hogy Magyarországon csak néhány öntöde – pl. a Magyarmet – állít elő rozsdamentes acélokat, bízunk benne, hogy az olvasóközönség hasznosnak fogja találni a cikkünket, amelyben a Kohászat profiljába jól

Dobránszky János, gépészmérnök, az MTA–BME Kompozittechnológiai Kutatócsoportban dolgozik tudományos tanácsadóként.

Kovács Dorina, gépészmérnök, a Patantyús-Ábrahám Géza Gépészeti Tudományok Doktori Iskola doktorandusza, BME Gépészmérnöki Kar, Anyagtudomány és Technológia Tanszék.

illeszkedő előadások konferenciaképeiből szemlézünk a továbbiakban. Az előadásokból megállapítható, hogy a hagyományos felsoroláshoz képest (ferrites, martenzites, ausztenites, duplex) új rozsdamentes acélokat is igyekeznek kifejleszteni.

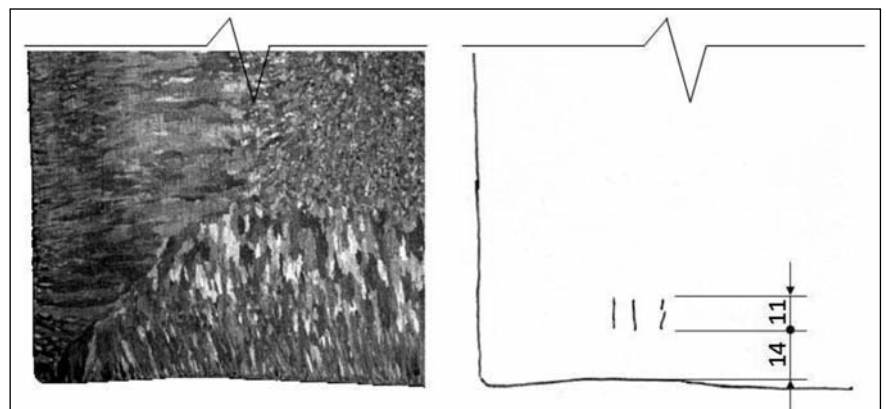
Az ismertetést azzal kezdjük, hogy felsoroljuk (a kb. ugyanannyi egyetemet most kihagyva) a konferencián megjelenő kutatások hátterét biztosító legfontosabb acélipari cégeket:

- Acerinox Europa
- Andritz
- Aperam
- ArcelorMittal Industeel Creusot CRMC
- AREVA Creusot Forge
- Baoshan Iron & Steel
- Baosteel Special Steel
- Bodycote Hardiff
- BÖHLER Edelstahl
- DANIELI CORUS
- Deutsche Edelstahlwerke
- INTECO special melting technologies
- Mobarakeh Steel
- Outokumpu Stainless
- Posco (Dél-Korea)
- Primetals Technologies Austria

- Pro Beam
- Salzgitter Mannesmann Forschung
- Sandvik Materials Technology
- SMS Siemag
- Villares Metals (Brazília)
- Voestalpine Böhler Welding Austria

1. A delta-ferrit eloszlása a folyamatos öntéssel gyártott lemezbugában [1]

A pekingi University of Science and Technology és a Sichuan Southwest Stainless Steel Co., Ltd., kutatói a delta-ferrit, valamint a karbon és a kén eloszlását vizsgálták a folyamatos öntéssel gyártott ausztenites korrózióálló acél lemezbugájában, külön gondossággal a 625 × 175 mm-es lemezbuga középvonalában. A vizsgált acél az Európában gyakorlatilag ismeretlen J4 acélminőség volt, melynek fő ötvözői: 0,07C-15Cr-10Mn-1,5Cu-1Ni-0,11N. A vizsgálati eredmények szerint a delta-ferrit mellett a karbon és a kén is erősen dúsul (a karbon 0,12%-ra, a kén 0,006-ról közel 0,010%-ra) az ún. háromszög zónában. Ráműtattak, hogy a mérések szerint átlagosan 3%-nál kisebb ferrittartalmat illetően a Schaeffler-diagram változatok egyike sem alkalmas – pl. a DeLong-, Hammar–Svensson-, Espy-, Szumachowski–Kotecki-, Hull-, Okazaki-, Speidel–Uggowitzer-, Oshima-, Rawers-diagram – a ferrittartalom



■ 1. ábra. Az 1.4841 acél lemezbugája egy részletének szövetképe és a repedések helye

kellő pontosságú becslésére ennél a Cr-Mn ötvöztetésű acéltípusnál.

A krómegyenérték és a nikkelegyenérték meghatározására a nagy Mn-tartalmú acélokhoz ajánlott képletek közül a szerzők az első csoportba azokat sorolják, amelyekben a Mn hatását egy konstanssal (tehát nem a mennyiséget egy tényezővel szorozva) veszik figyelembe a Ni-egyenértéknél; pl. az Espy-képletben ez a konstans 0,87, a Szumachowski-Kotecki-képletben 0,35, míg az Okazaki-képletben nulla, vagyis a Mn-t nem veszik figyelembe mint ausztenitképzőt. A második csoportba sorolt képletekben a Mn egy szorzótényezővel kerül a Ni-egyenérték számítási képletébe. A harmadik csoportot azok a szövetszerkezet-becslési formulák alkotják, amelyekben a mangán inkább ferritképző, mintsem ausztenitképző szerepet játszik, ha a Mn-tartalom meghalad egy határértéket. Ebbe a csoportba tartozik a Hull-, a Speidel-Uggowitzer- és az Oshima-féle formula. A szerzők ez utóbbi számítási képleteket tartják még a leginkább elfogadhatónak a kis mennyiségű delta-ferrit mennyiségének becslésére:

$$Ni_{eq} = Ni + 41 \cdot C + 36 \cdot N + 0,013 \cdot Mn - 0,0041 \cdot Mn^2 + 0,20 \cdot Cu$$

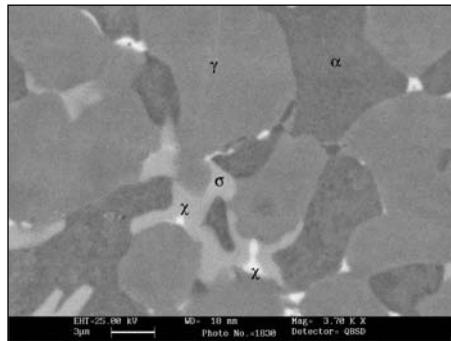
$$Cr_{eq} = Cr + 0,72 \cdot Mo + 1,1 \cdot Si$$

$$\text{delta-ferrit (\%)} = 4,3 \cdot Cr_{eq} - 3,3 \cdot Ni_{eq} - 32,1$$

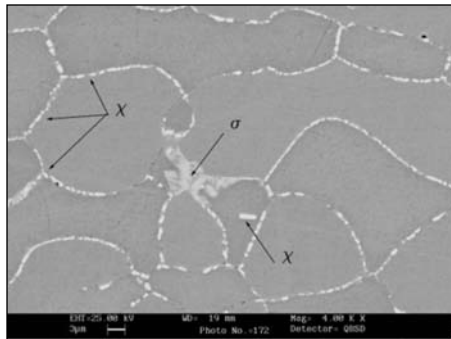
2. A folyamatos öntés dinamikus modellezése [2]

Az Outokumpu Nirosta 50%-ban ferrites rozsdamentes acélok gyártó bochumi acélművében az anyagválasztékot kívánták kibővíteni azzal, hogy a lemezbugák folyamatos öntésének fejlesztésében elkezdtek alkalmazni a DSC®- (Dynamic Solidification Control) modellt. A portfólióbővítést sikeresen meg is valósították az 1.4841 és az 1.4303 acélmínőségekkel, amelyeket korábban nem tudtak gyártani a fokozott melegrepedési hajlamuk miatt. Az 1. ábra mutatja a lemezbuga repedésérzékeny részének makromarotott szövetszerkezetét, valamint a jellegzetes repedések vázlatát.

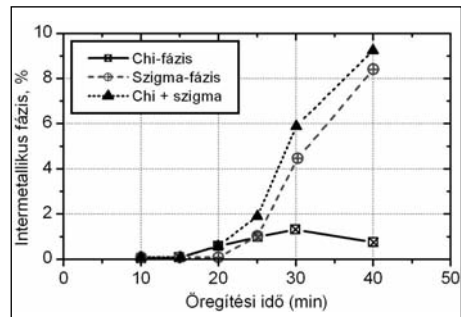
A DSC®-modell alkalmazásával, a



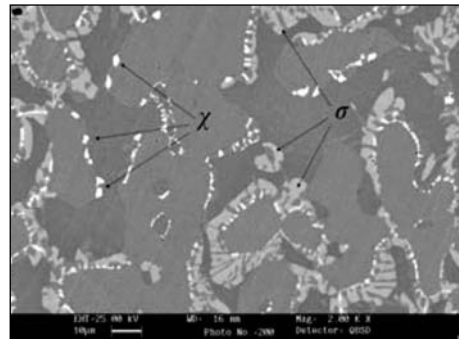
■ 2. ábra. 22Cr-5Ni ötvöztetésű duplex acél rendszámkontrasztos képe 900 °C-on, 40 percig tartó öregítés után



■ 4. ábra. Zeron-100 típusú szuperduplex acél szövetszerkezete 950 °C-on 5 perces öregítés után



■ 3. ábra. 22Cr-5Ni ötvöztetésű duplex acél 900 °C-on végzett öregítésekor keletkező kiválások képződött mennyisége az öregítési idő függvényében



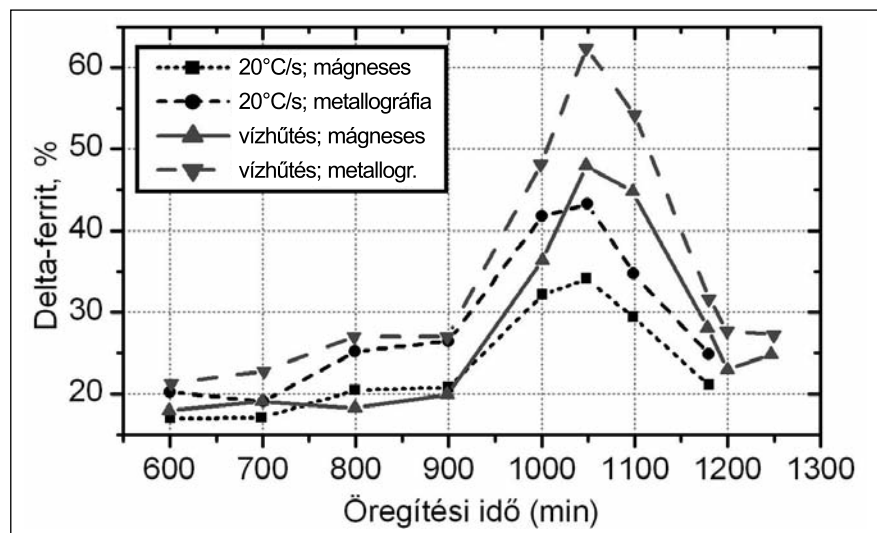
■ 5. ábra. Zeron-100 típusú szuperduplex acél szövetszerkezete 950 °C-on 80 perces öregítés után

kristályosodási folyamat, a fázisátalakulási és kiválási folyamatok szimulációjával meg tudták takarítani a költséges gyártási kísérleteket.

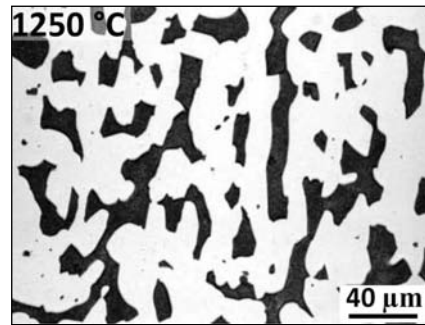
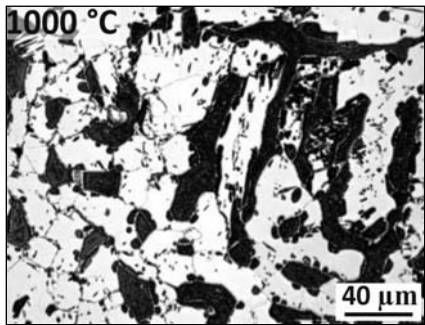
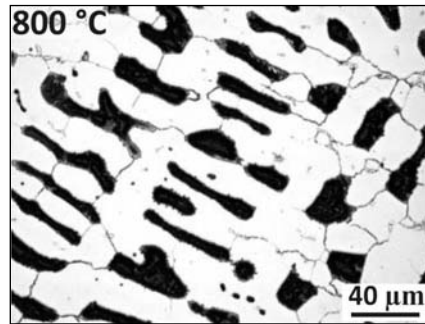
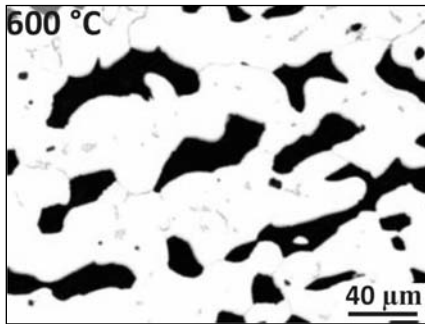
3. A chi-fázis a duplex rozsdamentes acélokban [3]

A pádovai és a trentói egyetem, valamint a mexikói anyagtudományi kuta-

tóintézet kutatói a duplex acélokban izotermikus öregítés hatására végbe menő kiválási folyamatok közül a chi-fázis képződési kinetikáját és kimutatói lehetőségeit vizsgálták. A termoelemes kísérletekben SAF2205 duplex és Zeron-100 típusú szuperduplex acélokot öregítettek, Setaram Labsys TG berendezésben. A 2. ábrán látható a SAF2205 acél egyik mintájának



■ 6. ábra. A ferrittartalom változása a lágyítási hőmérséklet és a hűlési sebesség függvényében



■ 7. ábra. Különböző lágyítási hőmérsékletéről 20 °C/s sebességgel hűtve kapott szövetszerkezetek. A sötét színű fázis a ferrit

rendszámkontrasztos képe, a 3. ábrán pedig a fő intermetallikus fázisok kiválási kinetikájának diagramja. A 4–5. ábra a szuperduplex acél szövetszerkezetét mutatja két különböző öregítési idő után.

A szerzők megállapították, hogy az öregítési folyamatban a chi-fázis képződése megelőzi a szigma-fázis megjelenését, amely jelenséget a Mo nagyobb diffúziósebességével hozták összefüggésbe, s végül arra a következtetésre jutottak, hogy a chi-fázis képződése nem kerülhető el gyorshűtéssel sem, mivel a folyamatos hűtés esetén is mindig kialakul a szigma-fázis képződését megelőzően.

4. A lágyítási hőmérséklet hatása a duplex acél szövetszerkezetére [4]

A freibergeri Bergakademie kutatói – akik egyébként a konferencia egyik társalgási periódusában nagy lelkesedéssel beszéltek a Tranta professzorral való együttműködésükről – egy meglehetősen kevésbé ismert, 0,45C–17Cr–6Mn–4Al–3Ni ötvöztetésű duplex acél dilatometer-

ben végzett hőkezelési kísérletének eredményeit ismertették, a fázisok morfológiáját, a szakítóvizsgálati jellemzőket és mágneses méréssel a ferrittartalmat vizsgálták. Az 1050 °C-ról való egyre gyorsabb lehűtés mindinkább növelte a ferrittartalmat.

A 6. ábra mutatja a ferrittartalom változását a lágyítási hőmérséklet és a hűtési sebesség függvényében, a 7. ábra pedig néhány jellegzetes szövet szerkezetet szemléltet.

Az eredmények alapján levont következtetések szerint az Al-ötvözés-

sű duplex acélban a ferrit mennyisége más módon változik, mint a jól ismert Cr-Ni-Mo ötvöztetésű duplex acélokban. 800 °C felett a ferrittartalom növekedését a szemcsehatárokon képződött karbidok ferritcsíráképződési helyként való aktiválódása biztosítja.

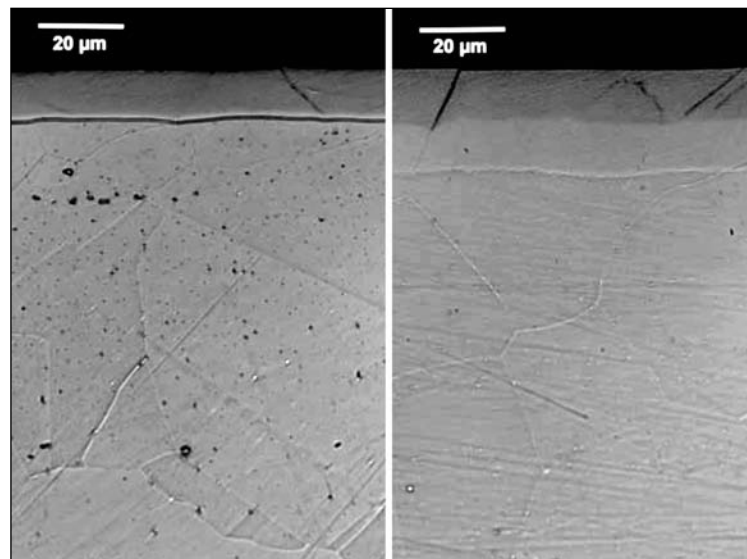
5. Új, szuperausztenites hőálló acél [5]

A Sandvik – Sanicro 25 márkanéven – egy új hőálló acélt fejlesztett ki a közelmúltban, széntüzelésű kazánokhoz. Ezek a kazáncsővek már több erőműben üzemelnek, 700 °C-ig használhatók. Az acélnak ugyan van európai szabványos jele – X7NiCrWCuCo NbNB25-23-3-3-2 –, de az nem szerepel az új európai szabványban (EN 10088:2014-1). A több tízezer óráig tartó üzemelést modellező kúszásvizsgálatok után a mikroszerkezet stabilitást elemezve a svéd kutatók megállapították, hogy a kúszási szilárdságot a kristallitokon belüli kiválások és nanorészecskék biztosítják, és a kúszási repedés transzkristallin jellegű.

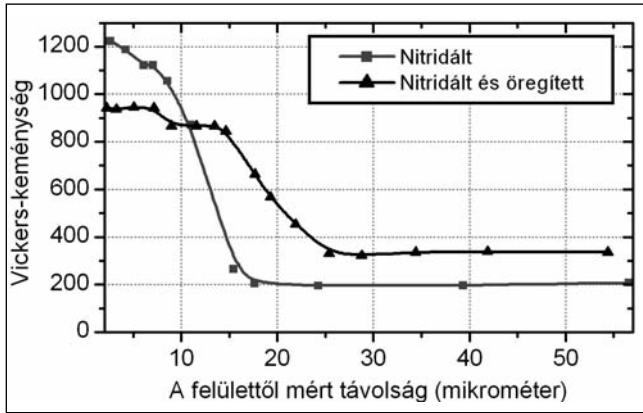
6. Új, kis hőmérsékletű felületkezelésre alkalmas rozsdamentes acélok? [6]

Viszonylag kevésbé ismertek azok az alkalmazások, amelyek a rozsdamentes acélok felületi keményítését, kopásállóságának növelését igénylik, s közben a korrózióállóságra továbbra is szükség van. A szemléltetett előadás dán szerzői a nitridálási kísérletek mellett Thermo-Calc szimulációs „pásztázást” végeztek hipotetikus ötvözetek százazeirein (nyilván ezért tettek a cikkük címének végére kérdőjelet), amelynek nyomán olyan ötvözeteket „találtak ki”, amelyek kifejezetten alkalmasak a kis hőmérsékletű felületkeményítésre.

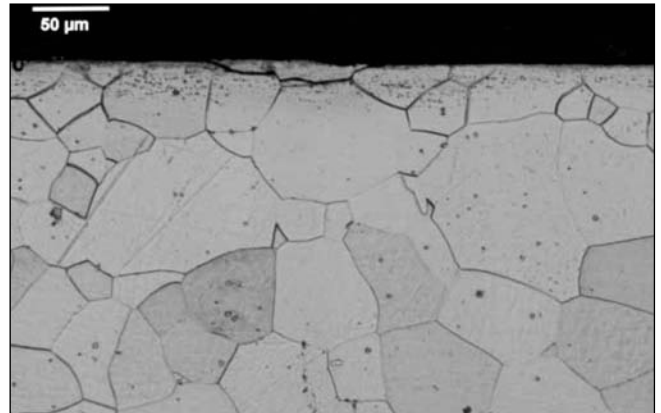
Az A286 típusú (X6NiCrTiMoVB25-15-2), kiválóan keményedő, ausztenites acél nagyon



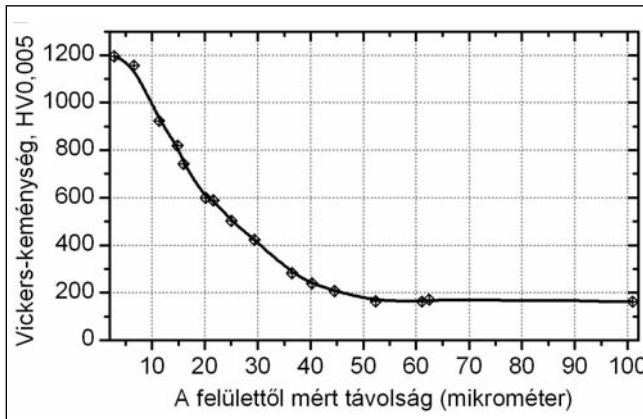
■ 8. ábra. A286 típusú acél nitridálva és nitridálva + öregítve. Nitridálás: 500 °C / 14 h / 15% NH₃-77% H₂ - 8% N₂. Öregítés: 720 °C / 16 h / 100% N₂.



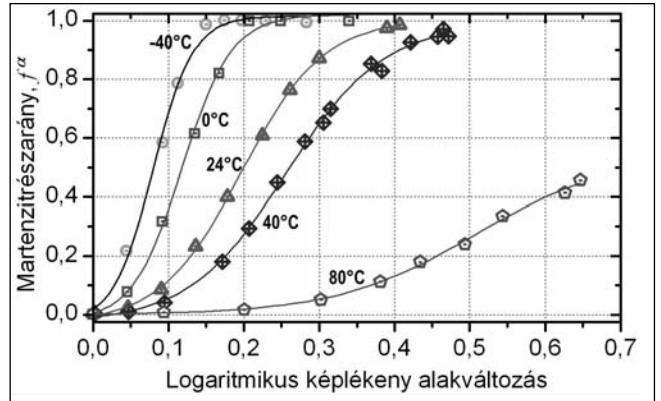
■ 9. ábra. A keménység változása a felülettől mért távolság függvényében



■ 10. ábra. Az X2CrTi12 ferrites acél nitridált felületi rétege. Nitridálás: 430 °C / 16 h / 15% NH₃ + 77% H₂ + 8% N₂



■ 11. ábra. A keménységváltozási diagram



■ 12. ábra. Az alakítási martenzit mennyisége 1.4318 acél hitegalakításakor

sok nitrid- és karbidképző ötvözőt tartalmaz. Nitridált, majd nitridálás után keményített állapotban a 8. ábra mutatja a kemény felületi réteget, a 9. ábra pedig a keménység változását a felülettől mérve. Az X2CrTi12 ferrites acélon nem alakult ki olyan jól látható kéreg (10. ábra), de a keménységváltozási görbe (11. ábra) mutatja a nitridálás hatásosságát.

7. Az M_{d30} hőmérséklet kísérleti meghatározása [7]

A képlékeny alakváltozás által kiváltott martenzites átalakulás jelentős hatástényezője az ausztenites acélok képlékenyalakítási technológiáinak. Az ún. M_{d30} hőmérséklet meghatározására tapasztalati úton nyert képleteket használnak, pl. a Nohara-formulát, de ezek pontossága egyáltalán nem megnyugtató. Az Outokumpu kutatói egy új, ráadásul egyszerű módszert dolgoztak ki ennek a fontos alakítástechnikai anyagtulajdonságnak a meghatározására, amelynek alapját az alakítási

martenzit képződési kinetikáját leíró Olson–Cohen-elmélet képezi. Ehhez illesztették a különböző hőmérsékleteken végzett alakítások során meghatározott martenzittartalmat (12. ábra), majd egy új, egyszerű számítási formulát állítottak elő.

A módszer lépései:

1. A kezdeti delta-ferrit-tartalom meghatározása.
2. Megszakításos szakítóvizsgálat 30% valódi alakváltozásig, a várható M_{d30} hőmérséklet környékén, T hőmérsékleten.
3. A húzóterhelés hatására keletkezett alakítási martenzit mennyiségének meghatározása.
4. A T hőmérsékleten végzett szakítóvizsgálatból meghatározható az f^α martenzittartalom ismeretében az M_{d30} hőmérséklet:

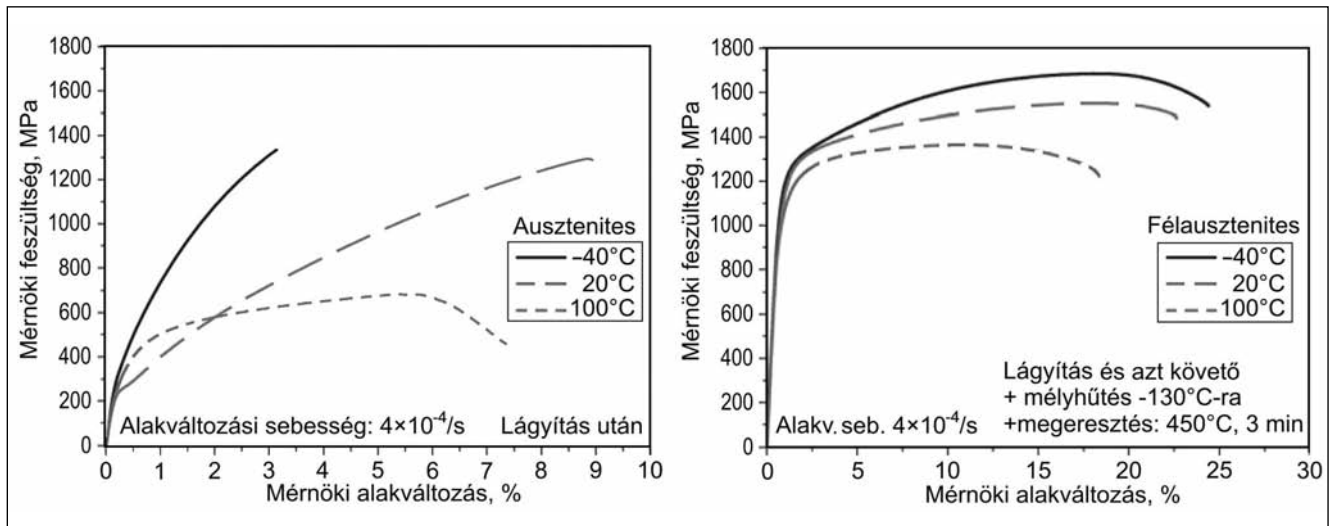
$$M_{d30} = \frac{679 T}{729 - 100 f^\alpha}$$

A meghatározott M_{d30} hőmérséklet érvényesnek tekinthető, ha a meghatározott martenzittartalom 15 és 85

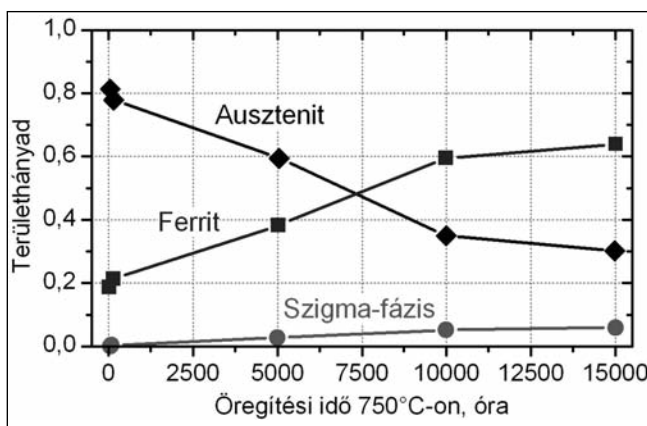
százalék közé esik.

8. Harmadik generációs, nagyszilárdságú ausztenites acélöntvények [8]

A Freibergi egyetem kutatói hőkezeléseket végeztek Fe-15Cr-3Mn-3Ni-0,5Si-0,10N-0,15C ötvöztetésű, öntött állapotú acélon, amelynek M_s hőmérsékletét dilatométerrel 13 °C-nak mérték. A kedvezőtlen mechanikai tulajdonságok javítására, az ausztenit mélyhűtéssel részben martenzitté alakították át. A -130 °C-ra hűtés után a martenzittartalom 58% lett, amelyet 450 °C-os megeresztéssel részben ausztenitté alakítottak át. A hőkezelés nyomán a kezdeti 270 MPa folyáshatár 1050-re növekedett, a 9% nyúlás pedig 22%-ra, amely jellemzőkkel ez az acél már alkalmas a 3. generációs, korszerű, nagyszilárdságú acélok közé való besorolásra. A 13. ábra mutatja az öntött, metastabil ausztenites állapotban, illetve a hőkezeléssel stabilizált állapotban felvett szakítódiagramokat.



■ 13. ábra. Az öntött (ausztenites), illetve a hőkezelt (félausztenites) állapotban felvett szakítódiagramok



■ 14. ábra. Az ausztenit, a ferrit és a szigma-fázis mennyiségének változása az öregítési idő függvényében, EBSD-fázis-analízis alapján

9. Titánnal stabilizált Cr-Ni acél mikrostruktúrájának változása tartós öregítés hatására [9]

A Loughborough University anyagtudományi tanszékének kutatói a széles körben elterjedt, 18Cr-10Ni-0,5Ti ötvöztetésű acéllal folytattak le hosszú idejű öregítési kísérleteket, és ritkán látható módszerekkel vizsgálták a fázisátalakulások időbeli előrehaladását. Ilyen vizsgálat volt pl. a FEG-SEM, a FIB-SEM és a nagy hőmérsékleten (900 °C) végzett röntgendiffraktométeres vizsgálat. Az izotermikus öregítést 15 ezer óráig folytatták. Jelentős mértékű ausztenit → ferrit átalakulást mutattak ki, ahol a ferrit diffúzió nélküli átalakulással képződött. Azt is megállapították, hogy az ausztenitátalakulás egyik fontos gátlója lehet a nitrogén, amelynek a kis mennyisége kedvez a ferrit-

képződésnek és a szigma-fázis képződése is a nitrogénszegény ausztenit stabilitásának csökkenésével függ össze.

A 14. ábra mutatja az izzítási idő hatását a szövetszerkezetre.

Befejezés

Igyekeztünk a Kohászati Olvasóinak figyelmét felhívni

a rozsdamentes acélok kapcsolatos legújabb, európai kutatási eredményekre. Ha valaki bővebben is érdeklődik a konferencia előadásairól, az elektronikus könyvként megjelent, 590 oldalas konferenciakiadványt szívesen elküldjük.

Irodalom

[1] Chao Chen, Guoguang Cheng, Liuyi Li, Haiyu Ba, Fule Qi: Delta-ferrite distribution in continuous casting slab of Fe-Cr-Mn austenitic stainless steel. 8th European Stainless Steel & Duplex Stainless Steel Conference, 28-30 April 2015, Graz, Austria, ASMET, Leoben 2015, p. 66–75.
 [2] Reip T., Barani A., Stevermueller F., Plociennik U., Grafe U., Reifferscheid M., Wessely A.: Utilization

of the DSC® model to expand the material portfolio for the Outokumpu Nirosta continuous caster. Idézett mű: p. 157–165.

[3] Calliari I., Breda M., Perez AFM., Pellizzari M., Ramous E.: The chi-phase in duplex stainless steels. Idézett mű: p. 389–399.
 [4] Rahimi R., Luan G., Biermann H., Mola J.: Influence of annealing temperature on the microstructure and mechanical properties of an alloyed Fe-Cr-Ni-Mn-Al-C duplex stainless steel. Idézett mű: p. 476–485.
 [5] Chai G., Peltola T., Forsberg U.: Creep behavior in a newly developed heat resistant austenitic stainless steel. Idézett mű: p. 494–502.
 [6] Christiansen TL., Dahl KV., Somers MAJ.: New stainless steel alloys for low temperature surface hardening? Idézett mű: p. 513–522.
 [7] Manninen T., Porter D., Talonen J., Palosaari M.: A simple method for experimental determination of M_{d30} temperature. Idézett mű: p. 534–542.
 [8] Wendler M., Hauser M., Reichel B., Kruger L., Weiß E., Mola J.: Strong metastable cast austenitic steels for 3rd generation ahss applications. Idézett mű: p. 553–560.
 [9] Higginson R., Green G., Hogg S., Spindler S., Hamm C.: The microstructural development of type 321 austenitic stainless steel with long term ageing. Idézett mű: p. 581–590.