

NEMFÉMES ZÁRVÁNYOK HATÁSA AZ ACÉLOK TULAJDONSÁGaira (ZÁRVÁNYOK 1. RÉSZ)

EFFECT OF NON-METALLIC INCLUSIONS ON PROPERTIES OF STEELS (INCLUSIONS, PART 1)

Szabó Zoltán

1. Bevezetés

Az acéltermékek felhasználói egyre jobb minőségű, egyre tisztább acélok előállítását igénylik. Növekszik az olyan rendelések száma, amelyekben maximalizálják az acél zárványtartalmát. Különösen tiszta acélt igényelnek a hidegalakításhoz, a tengeri csővezetékek építéséhez, alacsony hőmérsékleten is szívós acélokat felhasználó megrendelők

Az acél tisztaságát annak gáz- és zárványtartalmával, a zárványok nagyságával, alakjával, kémiai összetételével és eloszlásával jellemezzük. Ezek együttesen határozzák meg az acélok tisztaságának megítélésére kialakított minőségi mutatót, a zárványosságot.

A zárványok, az acélban nem oldódó olyan vegyületek, amelyek egyik alkotója fémes (ferrum vagy más ötvözőelem), a másik nemfémes (oxigén, kén, nitrogén) elem.

Az acélokból található zárványok eredetük szerint két csoportba sorolhatók: belső- és külső eredetű zárványokra. A belső eredetű (endogén) zárványok a metallurgiai folyamatok lejátszódása során (pl. dezoxidáció), a külső eredetű (exogén) zárványok pedig a gyártás során az acéllal érintkező tűzálló anyagokból és/vagy a salakból kerülnek az acélba.

A tűzállóanyagokat gyártó ipar fejlettségének eredményeként tűzállóanyagból származó külső eredetű zárványok gyakorlatilag nem terhelik az acélt. A zárványok zömét ennek megfelelően a dezoxidációs folyamatból származó oxidok, és az acél lehűlésekor kiváló szulfidok, nitridek teszik ki.

2. A dezoxidáció folyamata.

Az acélglyártás olyan oxidáló olvasztás, amely során oxigénadagolással távolítják el az olvadékból a nem kívánatos elemeket, és az olvadék karbontartalmát a gyártandó acél előírt karbontartalmának értékéig csökkentik.

Az olvadékhoz adagolt oxigén, először a legnagyobb koncentrációban jelenlevő ferrummal lép reakcióba. A keletkezett FeO oldódik az acélban. Az oldott vasoxid reagál az acélfürdő azon elemeivel, amelyek oxigénaffinitása nagyobb a ferrum

oxigénaffinitásánál. Az oxidációs folyamat, e termodinamikai feltétel mellett azonban csak akkor játszódik le, ha az acélban oldott FeO meghaladja az adott elemek egyensúlyi oxigéntartalmát. Az acélglyártás oxidációs folyamatában az elemek oxidációjának sorrendje a termodinamikai törvények szerint meghatározott. Az oxidáció előre haladásával az olvadékban, az egyéb oxidálható elemek kiégése után, a karbon tartalom határozza meg az oldott oxigén koncentrációját. Minél kisebb karbon tartalmú acélt kell gyártani, annál nagyobb az acél oxigén tartalma. Pl. egy 0,05% C tartamú acél oxigén tartalma meghaladhatja a 0,07% (700 ppm)-ot. Ilyen nagy oxigéntartamú acél lehűlésekor - mivel a FeO olvadáspontja jóval kisebb az acél olvadáspontjánál - a kristályhatárokon nagymennyiségű vasoxid válik ki. Az acél kristályai közötti kohéziós erő ennek következtében nagyon kicsi, a melegalakítás hőmérsékletén pedig gyakorlatilag nulla, ezért alakításakor összetöredezik. A jelenséget vörös-törékenységnak nevezzük

A jelenség megszüntetése az acél dezoxidációjával történik. A dezoxidáció során, olyan elemeket adagolunk az acélhoz, amelyek oxigénaffinitása nagyobb a Fe oxigénaffinitásánál. Az ilyen elemek elvonják az oxigént a Fe-től és megszüntetik a kristályok felületén az alacsony olvadáspontú vasoxid hátrahagyását. A dezoxidációhoz felhasználható elemeknek az alábbi követelményeket kell kielégíteni:

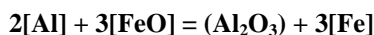
- nagyobb legyen az oxigénaffinitásuk a Fe affinitásánál
- a keletkezett oxidok ne oldódjanak az acélban, de jól oldódjanak a salakban
- az acélban oldva maradt mennyiségük ne befolyásolja az acél tulajdonságát
- kicsi oldott mennyisége is alacsony oxigén szintet biztosítson az acélban

A gyakorlatban használt dezoxidáló elemek közül a fenti követelményeknek legjobban az Al felel meg. A folyamatos acélöntés bevezetése után – az öntéstechnika megváltozása miatt – csak csillapított acélokat gyártanak. Ez a tény is eredményezte, hogy az Al alap dezoxidáló elemmé lépett elő. Mivel az Al a legerősebb dezoxidáló elem, az acélokból keletkezett oxidzárványok összetételét is megváltoztatja. mert az acélok kémiai összeté-

telének beállításához használt elemek –amelyeket dezoxidáló szerekként is nyilvántartunk – oxidjait is redukálja. Ennek eredményeként az Al-mal dezoxidált acélokat (Al \square 0,02%) csak alumínium-oxid zárványok terhelik.

2.1. A dezoxidáció egyensúlyi viszonyai.

Az alumíniummal végrehajtott dezoxidáció az alábbi reakcióegyenlet szerit játszódik le:



Mint minden kémiai reakció, ez is az egyensúlyig játszódik le. Az egyensúlyi állapotot az egyensúlyi állandóból levezetett dezoxidációs szorzattal jellemezzük.

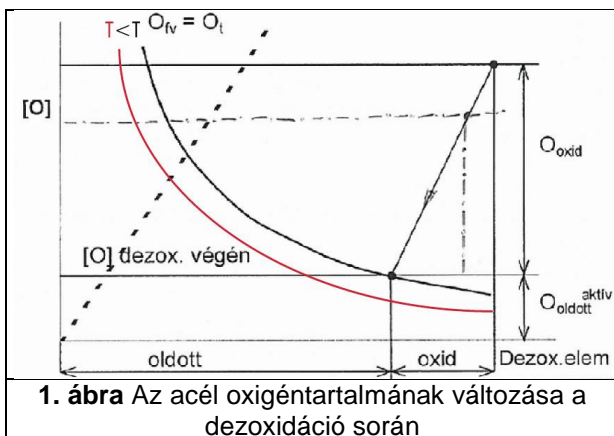
$$D_{\text{Si}} = [\text{Al}]^2 \times [\text{O}]^3$$

A szorzat hőmérséklet függését a

$$\lg D_{\text{Si}} = -\frac{A}{T} + B$$

típusú összefüggés fejezi ki.

A fenti összefüggések mutatják, hogy a dezoxidáció egyensúlyi állapotát – jelen esetben az Al – O egyensúlyi összefüggést – hiperbolikus összefüggés fejezi ki. Az egyensúlyi állapot azonban a hőmérséklettől függ. Hőmérséklet csökkenése esetén a görbék az alacsonyabb oxigéntartalom irányába tolódnak el. Az Al-mal végrehajtott dezoxidáció egyensúlyi viszonyait az 1. ábra mutatja a dezoxidáció hőmérsékletén.



1. ábra Az acél oxigéntartalmának változása a dezoxidáció során

Az ábrán berajzolt O_v vonal az acél oxigéntartalmának nagyságát jelzi a dezoxidáció előtt, a rajta elhelyezett pont pedig az adagolt Al mennyiségét mutatja. A dezoxidáció is –mint minden kémiai reakció – a sztöchiometriai arányoknak megfelelően játszódik le, irányát ezért a sztöchiometriai egyen jelzi. (az ábrán a szaggatott vonal) A reakció az egyensúlyi állapot elérésénél befejeződik. Ebben az állapotban az acél oxigéntartalma két részre oszlik:

- az acélban oldott állapotban maradó oxigénre ($O_{\text{aktív}}$)
- a dezoxidáló elemmel reakcióba lépő és oxid formában kicsapódó oxigénre. (O_{oxid})

Az oxigén megoszlásának megfelelően az adagolt dezoxidáló elem is két részre oszlik

Az oldott Al –mot hasznosuló, az oxid formában jelen levő mennyiséget leegő Al -nak nevezzük. Az előbbi mennyiség az acél aktív oxigén tartalmával tart egyensúlyt, az utóbbi pedig kicsapódva alumíniumoxid formában az acél oxidzárvány tartalmát hozza létre. (lásd 1. ábra).

Az acél összes oxigén tartalma, a dezoxidáció után tehát az alábbi összefüggéssel fejezhető ki:

$$O_{\text{összes}} = O_{\text{aktív}} + O_{\text{oxid}}$$

A két formában jelenlevő oxigén a további technológiai műveletek során nem egyformán viselkedik:

- az oxidoknak lehetőségük van, a kinetika törvényeinek megfelelően, a salakba való felúszásra
- az acélban oldott oxigénnek ilye lehetősége nincs. Az acél lehűlése során azonban, az egyensúlyi szorzat csökkenése miatt, a dezoxidációs reakció további lejátszódása eredményeként az aktív oxigén teljes mennyisége oxiddá alakul. A dezoxidáció hőmérséklete és a dermedési hőmérséklet között keletkezett oxidokat másodlagos, a szilárd halmazállapotban kiváló oxidokat harmadlagos dezoxidációs termékeknek nevezzük. Ezek az oxidok, mivel az acélból eltávolítani nem tudnak, oxidzárványként terhelik azt.

A fentiek alapján könnyű belátni, hogy tiszta acél gyártásának egyik feltétele a nagyon alacsony aktív oxigén tartalomig történő dezoxidáció, valamint az elsődlegesen kiváló dezoxidáció termékek minél nagyobb fokú eltávolításának biztosítása.

2.2. Az alumíniummal dezoxidált acéloknak keletkezett zárványok vizsgálata.

Az alumíniummal végrehajtott dezoxidáció esetén, a tiszta acél előállítás érdekében - az előző fejezetben elmondottaknak megfelelően – az acél aktív (oldott) oxigéntartalmát 3-4 ppm (0,0003-0,0004%) –re állítják be. Ezzel az oxigénnel 300 ppm (0,03%) Al tart egyensúlyt. A mennyiben az acél a dezoxidáció előtt 700 ppm oxigént tartalmazott 696 ppm oxigén oxidzárványként terheli az acélt. Ennek kicsapásához - az oldatba maradó Al-on túl - 783 ppm (0,0783%) további Al-ot kell az acélhoz adagolni (ez megfelel 1478 ppm Al_2O_3 -nak)

A dezoxidáció során keletkező alumíniumoxid zárványok igen változatos formában találhatók az acélban. A folyékony acélban találhatók alumíniumoxid dendritek, -fürtök, -aggregátumok, -síklapokkal határolt és gömbszerű zárványok. A zárványok morfológiája az acél oxigén és alumínium tartalmával függ össze. Minél nagyobb az acél oxigén és alumínium tartalma annál nagyobb zárványok keletkeznek a dezoxidáció során. A zárványok nagysága viszont összefüggésben van alakjukkal. Ez az összefüggés látható az 1. táblázatban.

1. táblázat: Az alumíniumoxid zárványok nagysága morfológiájuk függvényében.

Zárványok alakja	Elemzések száma	Átlagos méret (μm)	Szórás nagysága
Kicsi gömb	8980	0,53	0,26
Nagy gömb	102	2,58	0,92
Nyolclapú	613	2,41	0,73
Lemezalak	572	2,85	1,55
Fürt	427	59,60	44,50
Aggregátum	557	13,40	15,10
Nagy soklapú	106	7,87	7,43

Az acél minősége szempontjából legkárosabb hatásúak természetesen a nagy zárványok. Nagy zárványoknak tekintjük azokat a zárványokat, amelyek mérete meghaladja az $5\mu\text{m}$ nagyságot. A táblázat adatai mutatják, hogy ezek a zárványalakok a fürtök, az aggregátumok és a soklapú zárványok. Ezek a zárványok azonban a legnagyobb hajlamot mutatnak a salakba emelkedésre, amelyről a következő fejezetekben szólnak.

A folyékony acélban, legnagyobb számban a kicsi, gömbformájú zárványok fordulnak elő, amelyek mennyisége az összes zárvány 87-95% - át teszik ki. Annak ellenére, hogy nem ezek a zárványok a legnagyobb oxigénhordozók, nagy mennyiségük miatt befolyásolják az acél minőségét, ezért eltávolításuk fontos metallurgiai feladat.

Az oxidzárványok mellett szulfid és nitrid zárványok is terhelik az acélt. A kén és a nitrogén a folyékony acélban oldott állapotban található. Lehűlés során a kén FeS alakjában válik ki. Ez a szulfid az FeO – hoz hasonlóan – alacsony kiválási hőmérséklete miatt - a kristályhatárokon válik ki és ugyancsak vöröstörékenységet eredményez. Ennek elkerülését biztosítja, hogy az acélokhoz mindig adagolnak annyi Mn-t, (lásd szabvány előírások) amely nagyobb szulfid képződési hajlama miatt MnS képződéssel megszünteti a FeS kiválásának lehetőségét. Az acélban oldott nitrogén is a lehűlés alatt válik ki. A szilárd acélban kiváló nitrogén, ún. pehely képződés miatt rontja az acél mechanikai tulajdonságait, valamint az acél öregedését okozza. Ennek elkerülését bizto-

sítja az Al-mal csillapított acélban levő oldott Al-tartalom, mert AlN formába leköti az acélban levő szabad N- tartalmat.

Az acélban jelenlevő zárványok tehát rontják az acélok minőségét és technológiai zavarok forrásai lehetnek. A technológiai zavarok a folyamatos öntés alatt az öntőkgályó szűkülését, rosszabb esetben eltömődését jelentik, a minőségromlás pedig a mechanikai tulajdonságok romlásában nyilvánul meg.

3. A zárványok hatása az acélok mechanikai tulajdonságaira.

Az acélban jelenlevő zárványok az alakított (hengerelt, kovácsolt) termékek hasznos keresztmetszetét csökkentik és mivel képlékenységi tulajdonságaik nincsenek, rontják azok mechanikai és szívóssági értékeit. Az acélok átmeneti hőmérsékletét a magasabb hőmérsékleti tartományba tolják, rontják ezzel szívóssági tulajdonságait. Számottevően romlanak az acélok kifáradási értékei. Hideg sajtólaskor, mélyhúzáskor felszakadási, selejteket okoznak. A mechanikai, szívóssági tulajdonságok romlása, a hibák előfordulásának nagysága és gyakorisága, a zárványok mennyiségétől, nagyságától, kémiai összetételétől és elrendeződésétől függ.

Az alumíniummal jól dezoxidált acélokban, amint erről már az előzőekben szóltam, az oxid zárványok alumíniumoxid, a szulfid zárványok mangánszulfid formában találhatók. Az alumíniumoxid zárványok a meleghengerlés hőmérsékletén nem alakíthatók összetöreteznek és a hengerlés irányában sorba rendeződnek. A MnS zárványok képlékenyek, a kisebb zárványok fonallá, nagyobbak pedig lepénnyé nyúlnak el. A zárványok ilyen elrendeződése, a fent említett tulajdonságromláson túl, az acélok mechanikai anizotrópiájának kialakulásáért is felelős. A mechanikai anizotrópia alatt az acélok mechanikai tulajdonságainak a geometriai irányoktól (hossz, kereszt, vastagság irányok) való függését értjük. Különösen nagy különbségek alakulnak ki a szívóssági tulajdonságokban. Az ütmunkában mérhető értékek keresztirányban 50-60%-al, vastagság irányban akár 80-90%-al is csökkenhetnek. Az ilyen nagy szívóssági különbségekkel bíró acéloknál, az összetett igénybevételeknek kitett és(vagy)alacsony hőmérsékletű környezetben üzemelő szerkezetekben, ún. teraszos törések léphetnek fel, amelyek katasztrófák kialakulásához vezethetnek.

4. Az acélok zárványtartalmának csökkentése, a zárványok kémiai összetételének átalakítása.

Az acélt terhelő zárványok mennyiségének csökkentésére a dezoxidációs technológiák fejlesztésén túl üstmetallurgiai technológiákat fejleszt-

tettek ki. Amint az elnevezése mutatja, ezeket a tisztító módszereket csapolás és dezoxidáció után az üstben hajtják végre.

Az acélban nem oldódó, elsősorban oxid zárványok, fajsúly különbségük miatt felfelé mozognak. Mozgásukat a Stokes törvény írja le, amely szerint a zárványok felúszási sebessége:

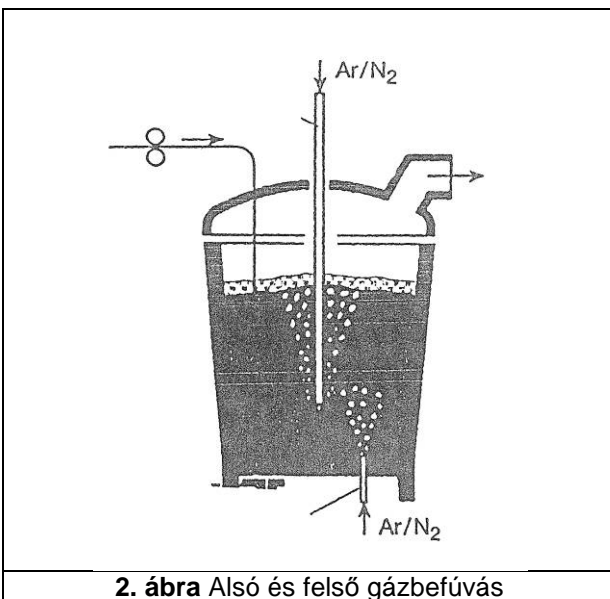
$$V = \frac{2g}{9\eta} r^2 (s_1 - s_2)$$

összefüggés szerint változik. A képletben gyakorlatilag csak a zárványok sugara változhat, és mivel mikron méretűek, ezért mozgási sebességük nagyon kicsi. A zárványok mozgási sebességének növelését célozza az acélok inert gázzal történő kezelése.

A MnS a folyékony acélban oldott állapotban található, csökkentése ezért csak metallurgiai eszközökkel történhet. Mivel a konverteres acélgártás metallurgiai körülményei nem kedveznek a kéntelenítési folyamatnak, ezért ezt a feladatot a nyersvasgyártás metallurgiája, vagy a nyersvas kohón kívüli kéntelenítése veszi át. Bizonyos mértékű kéntelenítés az üstmetallurgiai kezelésnél is végbemegy, de ehhez a folyamathoz nagyon jó salakvetetés (kicsi FeO tartalmú, bázikus salak), és viszonylag hosszú kezelési idő szükséges.

4.1. Argonnal történő átöblítés technológiája.

Az acélok argon gázzal történő kezelésére két technológiai eljárást fejlesztettek ki: alsó és felső gázbefúvás. A technológiai megoldások a 2. ábrán láthatók.



2. ábra Alsó és felső gázbefúvás

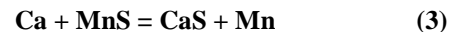
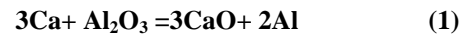
A gázbefúvás során az apró gázbuborékok hozzátapadnak az acélban lebegő zárványokhoz és együtt nagyobb sebességgel, felúsznak. A gáz a légtérbe távozik, a zárványok a salakban oldód-

nak. Megfelelő hatásfokú tisztítás csak akkor biztosítható, ha a gázáramoltatás csak akkora intenzitású, amely nem eredményezi az acél és a légtér közvetlen érintkezését, és az acélt borító salak oxidáló hatása (FeO és MnO tartalma nem haladja meg az 1-2%-ot) kicsi. Mindkét hatás ugyanis az acél reoxidációját eredményezi, ami újabb oxidképződést eredményez. Jól vezetett gázöblítéssel, és kis oxidáló képességű salak biztosításával az acélban levő oxidzárványoknak akár a 90-95%-a is eltávolítható.

4.2. Az acél zárványtartalmának átalakítása.

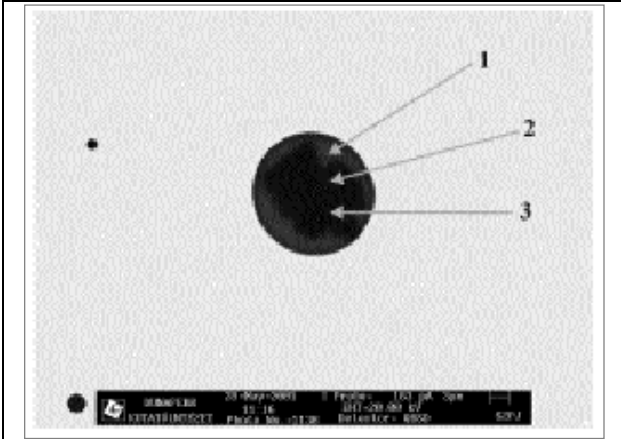
Az acélgártás metallurgiai folyamatainak egyensúlyi viszonyai miatt, zárványmentes acélt előállítani nem lehet. Csökkentésére, amint erről már szóltam, több technológiai megoldást dolgoztak ki. Bizonyos szerkezetek gyártásánál azonban a nagyon kis mennyiségű sorba rendeződött zárványok jelenléte is hibák forrása lehet, ezért olyan eljárások is kialakultak, amelyek alkalmasak a zárványok kémiai összetételének átalakítására. Az átalakítás során olyan összetételű zárványokat kell kialakítani, amelyek a folyékony acél kezelésének hőmérsékletén folyékony állapotúak, ezért koagulálni képesek, és gyorsan emelkednek a salak irányába. Az acélban maradó részük nagyon kemény, ezért a meleghegyszerlés során is megtartják gömbformájukat, nem töredeznek össze, és nem rendeződnek sorokba.

Ilyen zárványmodifikálásra a földfémek és a ritkaföldfémek alkalmasak. Legjobb eredményeket a kalcium fém adagolásával érték el, ezért általánosan elterjedt ennek felhasználása a metallurgiai gyakorlatban. A Ca-nak a kezelés hőmérsékletén nagy a gőznyomása, csökkentése érdekében ezért segédötvozet formába adagolják. Leggyakrabban CaSi vagy CaAlFe ötvözetek segítségével viszik a Ca-t az acélba. A Ca gőz, miközben áthalad acélfürdőn, az alábbi reakciók szerint fejti ki hatását:



A reakciók számozása lejátszódásuk sorrendjét is jelenti. Ennek megfelelően a Ca először az acélfürdőben maradt alumíniumoxiddal reagál. A reakcióból keletkező CaO, a még jelenlevő alumíniumoxidot kalcium-alumináttá alakítja A beadagolt Ca mennyiségét az acélban jelenlevő Al₂O₃ mennyiségének függvényében úgy kell meghatározni, hogy a keletkező aluminátban a CaO-Al₂O₃ mennyiségi aránya kb 1 legyen. A beadagolt Ca mennyiségének meghatározásánál a CaS képződéséhez szükséges mennyiséget is figyelembe kell venni. Az aluminát képződése általában megelőzi

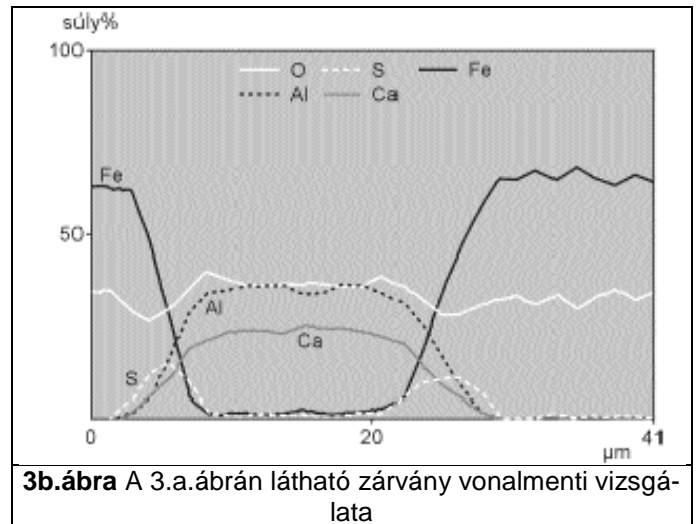
a CaS képződését. Az alumínátban jól oldódik a CaS és a képződési sorrendnek megfelelően mindig a gömb alakú alumínát külső peremén található. (3. ábra) Magasabb kén tartalmú acélok kezelésénél a reakciók sorrendje megváltozhat, és önállóan is megtalálható a CaS a zárványok között. A CaS önálló alakban történő kiválása, az



3a. ábra Egy gömb alakú alumínát zárvány elektronmikroszkópos felvétele

A zárványmódosítás akkor nevezhető megfelelőnek, ha az acélban nincs szabad állapotú alumíniumoxid és mangánszulfid, a keletkezett alumínátokban a CaO/Al₂O₃ hányados 1 körül van, és kén teljes mennyisége CaS formában van az acélban. Mivel az alumínátok halmazállapotuk miatt koagulálni tudnak, viszonylag nagyméretűek, ezért a gázöblítés hatásos alkalmazásával eltávolításukról gondoskodni kell. Nagyobb gömb alakú zárványok ugyanis – elsősorban a hajlított szerkezetek gyártásánál (pl. csőgyártásnál) hegesztett szerkezetek kialakításánál – repedések kiinduló pontjai lehetnek.

öntőkagyló falára történő lerakódásával fokozza a kagylóeltömődés veszélyét.



3b. ábra A 3.a. ábrán látható zárvány vonalmenti vizsgálata

5. Összefoglalás.

A metallurgusok hosszú idő óta azon munkálkodnak, hogy egyre tisztább acél előállítására alkalmas technológiákat készítsenek, mert a megrendelők egyre jobb minőségű egyre tisztább acélokat igényelnek. Munkájukat nagyban segítik az új elemző és vizsgáló eljárások kifejlesztése. Olyan üstmetallurgiai eljárások bevezetésére került sor, amelyek lehetővé tették egyre tisztább acélok előállítását és a felhasználói igényeket egyre magasabb színvonalú kielégítését. Az élet azonban nem áll meg, további fejlesztési munka vár a gyártókra, anyagvizsgálókra, kutató munkát végző szakemberekre egyaránt.