Szerkezeti anyagok fejlesztése és vizsgálata fémfizikai alapokon.

Gillemot Ferenc*

Bevezetés

A fémes szerkezeti anyagok fejlesztése hosszú időre nyúlik vissza. Nagyon régen használnak acél és egyéb fém fegyvereket, szerszámokat. Az acélgyártás egyik leginnovatívabb periódusa volt a 1800-as évek közepétől a második világháborúig terjedő időszak. A Széchenyi Lánchíd már a 18. század közepén jó minőségű acélból épült fel, és egyes darabjai még ma is szolgálatban vannak. Hasonló korú acélszerkezetek megtalálhatóak Európa számos országában. A második világháború előtt már ismertek voltak az alacsonyan ötvözött és a saválló acélok. Jelentős volt a hazai kohászat és metallurgia is. Pl. *Verő József* 1938-ban már angol nyelven publikálta a saválló acélokon elért vizsgálati eredményeit [1]. Az első világháború előtt a fejlesztés főként empirikus úton történt, az acélgyártók tapasztalataik alapján választották ki a legjobb gyártási eljárásokat és alkalmazták az ötvözőket. A két világháború között nagyot fejlődött a kémia és a metallográfia. Az acélok minősítésére először széles körben bevezették a szakító vizsgálatokat, majd a Charpy féle ütőművel végzett szívóssági méréseket.

A korszerűsödő kutatólaboratóriumok munkája nyomán megjelentek a fázisdiagrammok (pl. vas-szén állapotábra stb.) és kezdték az ötvözetek tulajdonságait tudományos alapokon javítani, új acélfajtákat kidolgozni. Bár a haladás azóta is folyamatos, mai is főként azokat a szerkezeti acélokat használjuk, amelyeket ebben az időszakban elsősorban Németországban fejlesztettek ki, és az elmúlt 60 évben csak finomítások történtek a gyártásban és a minőségben egyaránt. Ennek a bizonyítására az *1. ábrán* bemutatom *Gillemot László* 1947-ben kiadott **„Fémek technológiája”** 1. kötet **„Fémek alakítása hőhatással”** című könyvéből [2] a króm-nikkel acélok szövetelem ábráját. A magyar anyagtudománynak és oktatásnak az 1940-es években elért szintjét jellemzi, hogy az idézett tankönyv (amelyet két évvel egy mindent tönkretevő háború után adtak ki) nagyrészt ma is aktuális alapismereteket foglal össze. Ebben az időszakban Magyarországon számos ismert professzor oktatta a fémes szerkezeti anyagokat világszínvonalon (pl. *Verő József, Káldor Mihály, Geleji Sándor, Gillemot László, Zorkóczi Béla*) és sok kiváló – ma is használható – tankönyv jelent meg. Meglepő módon a 1947-ben a Műegyetemi hallgatóknak már a fémfizika alapjait is oktatták. Az *1. ábra* a fenti könyvből beszkennelve a fémek rácsszerkezetének alaptípusait és az ausztenites CrNi acélok szövetelem ábráját mutatja be.

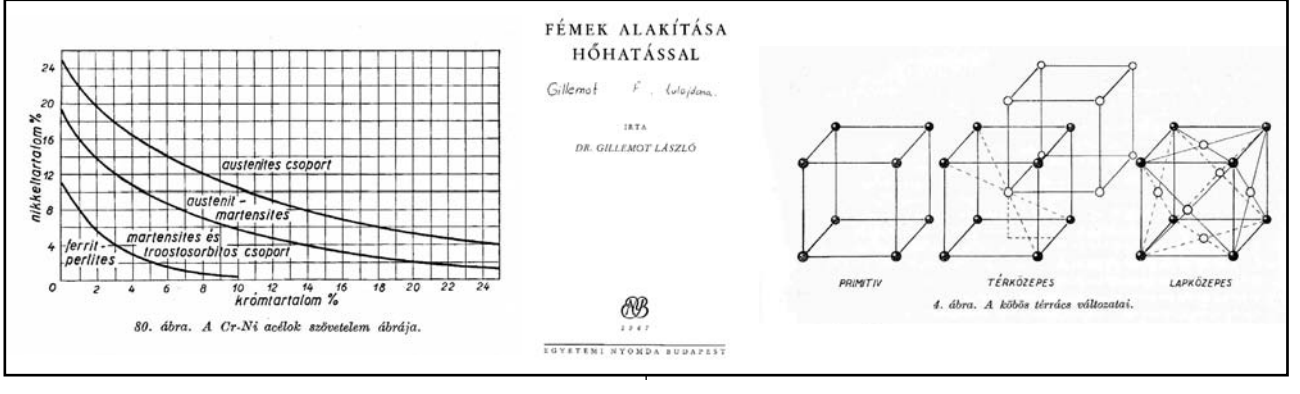
Az 1950-től a mai napig terjedő időszakban elsősorban a folyáshatár, kúszási határ, fáradási szilárdság, korrózióállóság és a hegeszthetőség növelése volt a cél, ennek megfelelően a cégek saját márkaneveik alatt nagy számban hozták piacra a már ismert ötvözetek az adott célt szem előtt tartó továbbfejlesztett változatait, de nagy áttörés az acélminőségek területén nem történt. Gyorsan fejlődtek azonban az egyéb fémes anyagok (pl. titán, alumínium, magnézium, cirkónium, és nikkel bázisú ötvözetek).

Az energetikai iparban a szerkezeti acélok fejlesztési irányai.

Az energetikai ipar az erőművek maximális üzemi hőmérsékletének a növelésében érdekelt, mert ezáltal lehet növelni a hatásfokot és csökkenteni a környezet szennyezését. A ma üzemelő atomerőművek üzemi hőmérséklete a 270–320°C tartományban van. A korszerű nyomottvizes és nehézvizes atomerőművekben nem a nyomástartó szerkezeti anyagok, hanem a fűtőelem burkolatok anyaga szab határt az üzemi hőmérséklet emelésének. A fűtőelemek belső és felületi hőmérséklete több száz °C-kal meghaladja a hűtőközeg hőmérsékletét, azért, hogy a keletkező hőt le tudják adni (a felületi hőterhelés 1–10 MW/m^2). A ma használt cirkónium burkolat üzemi hőmérséklete viszont nem lehet több mint 5–600°C. A jövőbeli (4. generációs) atomerőműveknél más hűtőközeget és keramikus vagy ODS acél fűtőelem burkolatokat fognak használni és evvel együtt az üzemi hőmérséklet is növekszik, ez pedig már 400–1100°C–on is kúszás- és neutronsugárzásálló szerkezeti anyagokat követel meg. (*2. ábra*) [3].

A *2. ábra* összehasonlítja a mai atomerőművek és a tervezett jövendő nukleáris és fúziós erőművek anyagaival szemben támasztott követelményeket. Jól látszik, hogy egyedül a szuperkritikus könnyűvizes reaktor építhető meg a mai ismert szerkezeti anyagokból, de még ennél is probléma a fűtőelemek burkolata. Az acéloknak nagy a neutron elnyelő képessége, azaz egy acél burkolat erősen rontja a fűtőelemek kiégési szintjét. A nagy neutronsugárzásnak (néhány dpa felett) kitett alkatrészeknél a sugárzás okozta elridegedés mellett a tágulás („swelling”) a másik probléma. A magas hőmérsékleten alkalmazható ausztenites acélok rácsába könnyen beékelődhetnek a szennyező atomok és a nukleáris reakcióból keletkező hélium, emiatt több százalékkal megnő az

* Dr. Gillemot Ferenc MTA Energia Kutató Intézet
A 6. Anyagvizsgálat a Gyakorlatban Szemináriumon (2010.12.06.07. Cegléd) elhangzott előadás írott változata

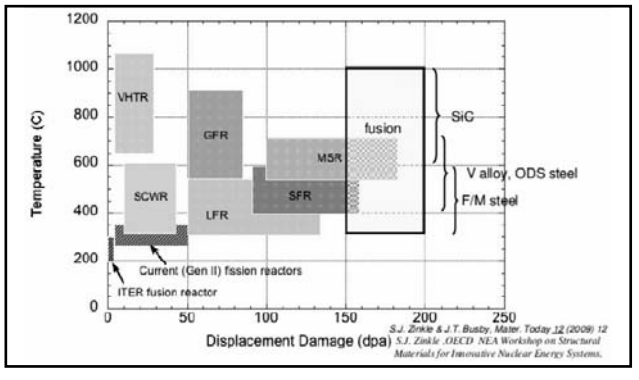


1. ábra. Az ausztenites korrózióálló acélok szövetelem ábrája és a fémek köbös térrácsának a változatai dr. Gillemot László 1947-ben kiadott tankönyvéből.

anyag térfogata. Ez viszont nem megengedhető, mert a különböző mértékben táguló szerkezetek rossz illeszkedése okoz problémát.

A hagyományos erőműveknél az 1960-as években elérték az 540–560°C maximális gőzhőmérsékletet, azóta a fejlődés szerkezeti anyag hiányában leállt.

A 90-es évek végén megindult a kutatás magas hőmérsékleten üzemeltethető és sugárzásálló szerkezeti anyagok fejlesztésére. Emellett természetesen a korrózió- és erózióállóság, és az előállítási ár is fontos. További szempont a nukleáris berendezéseknél, hogy kevéssé aktiválódjanak, illetve elég gyorsan csökkenjen a rádióaktivitás szintje ahhoz, hogy belátható időn belül (50–100 év) újrahasznosítható legyen a szerkezeti anyag. Ez a követelmény eleve kizárja néhány az acéliparban kedvelt ötvöző alkalmazását (pl. nikkel, kobalt, réz stb.).

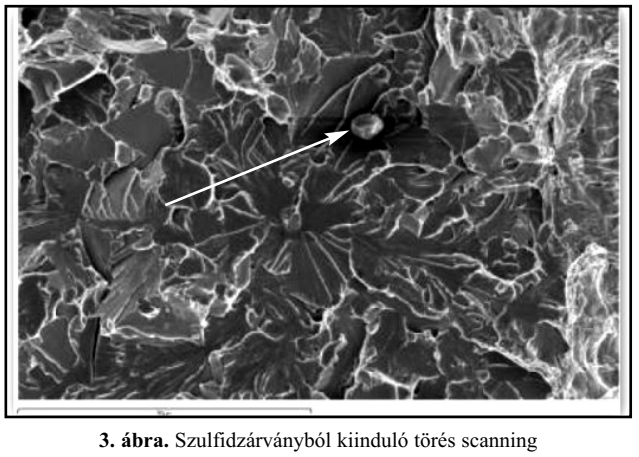


2. ábra. A jövő nukleáris és fúziós erőművi anyagaival szembeni követelmények.[3] (ITER= jelenleg épülő kisérleti fúziós berendezés, VHTR=magas hőmársákletű gázhűtésű reaktor, GEN2= jelenleg üzemelő 2 generációs atomerőmű, SCRW=szuperkritikus vízes reaktor, LFR=ólomhűtésű gyorsreaktor, SFR=nátriumhűtésű gyorsreaktor, GFR=gázhűtésű gyorsreaktor, Fusion=fúziós reaktor, dpa=”displacement per atom” azaz egy atomot hányszor mozdított el a neutronok ütközése)

A jövő szerkezeti anyagainak a tervezése fémfizikai vizsgálatok és modellek alapján

A számítástechnika és elektronika lehetővé tette egyre jobb felbontással a fémek szerkezetének még részlet dúsabb vizsgálatát. A tipikus mikrószerkezeti vizsgálati módszereket az *1. táblázat* foglalja össze [4]. Különösen nagy jelentősége van a kutatásban az atompróba mikroszkópos vizsgálatoknak (APFIM), a nagy felbontású transzmissziós elektron mikroszkópnak TEM, a kis-szögű neutronszórásnak (SANS), és a pásztázó elektronmikroszkópnak (SEM). A következő ábrák erre mutatnak be néhány példát.

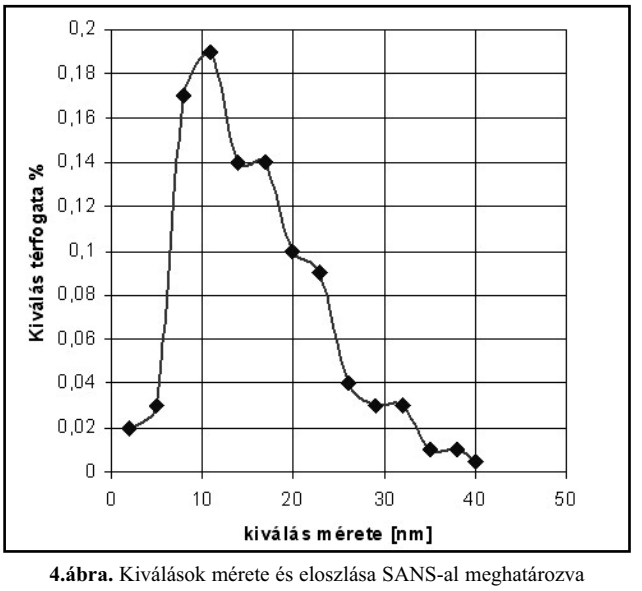
Pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatokkal megállapításra került,



3. ábra. Szulfidzárványból kiinduló törés scanning elektronmikroszkópos képe

***1. táblázat**. Az acélok fejlesztésében és vizsgálatában a leginkább alkalmazott mikrószerkezeti vizsgálatok és fő alkalmazési területük (K=kiválások , A= alapanyag (mátrix), Sz=szemcsehatár)[4]*

Alkalmazható vizsgálati technika	Mit vizsgál?	Mire használjuk?
Transzmissziós elektron mikroszkóp (TEM), (FEGSTEM)	K, A, Sz	A láthatóság határa: 2 nm. Kiválások, diszlokációk és szemcsehatár Mikrokémiai analízis lehetséges EDX és EELS használatával.
Mikró elektron próba (EPMA)	K,A	Mikrokémiai analízis EDX és EELS használatával elsősorban zárványokon és másodlagos fáziskiválásokon. Hegesztési varratok.
Nagyfelbontású elektron-mikroszkóp (HREM)	K, A, Sz	Nagyon vékony rétegek vizsgálata, diszlokációk, kisméretű kiválások.
Atom próba mikroszkóp (APFIM) (POSAP or OAP)	K, A, Sz	Kis térfogatok atomi méretű vizsgálata
Kisszögű neutron szórás (SANS) and Diffúz rugalmas neutronszórás (DENS)	K, (A)	A kiválások mennyisége és mérete
Pozitronannihiláció (PA)	K, A	Információ a mátrix hibákról és diszlokációkról. Bonyolult értékelés.
Belső súrlódás (IF)	K, A	Oldott gázok (Snoek effect).Diszlokációk orientáció változása és egymásra hatása (Granato-Lucke effect).
Mösssbauer spektroszkóp (MS)	K, A	Oldott réz és karbon, karbídok kimutatása
Barkhausen zaj (mágneses és akusztikus) (BE,MAE)	K, A	A mozgó doménfalakat blokkoló kiválások észlelése. Korreláció az elridegedéssel?
Auger Spektroszkópia (AES)	Sz	A töretfelületeken kivált foszfor vizsgálata
Másodlagos ion tömeg-spektrométer (SSIMS/DSIMS)	K, Sz	Mikrokémiai analízis. A szemcsehatárokon kiválások analízise.
Pásztázó alagút mikroszkóp (STM)	K,(Sz)	Atomi szintű felbontással a felület vizsgálata. Érzékeny az oxidált felületre, szennyeződésekre.
Precíziós dilatométer	K, A	A pontszerű rácshibák és a sugárkárosodás által okozott duzzadás mérése

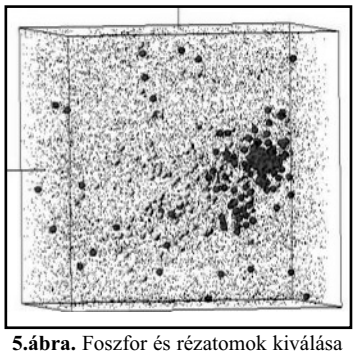


4.ábra. Kiválások mérete és eloszlása SANS-al meghatározva egy reaktortartály acélban

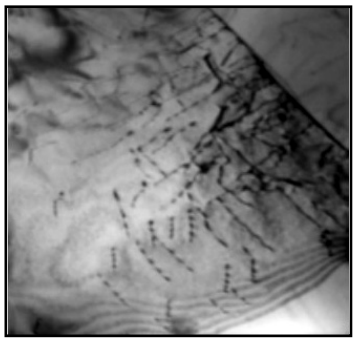
hogy a ridegtörés kiindulási helyei az acélokban a karbid és a szulfid zárványok (*3. ábra*).

A szerkezeti anyagok öregedése a díszlokációk számának növekedésével, és fáziskiválások létrejöttével történik. A kiválások méretét és eloszlását kis-szögű neutronszórással lehet meghatározni. Az *4. ábra* bemutatja egy reaktoracélban a kiválások méreteit és eloszlását kisszögű szórással meghatározva.

A *5. ábra* foszfor és réz kiválások összetételét és alakját mutatja be atompróba mikroszkópos felvételen, míg a *6. ábrán* egy besugárzott reaktoracélban a díszlokációkat ábrázolja transzmissziós elektronmikroszkóppal készített képen.



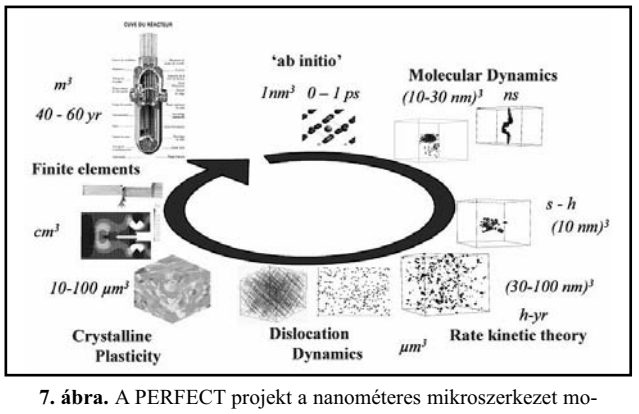
5.ábra. Foszfor és rézatomok kiválása neutron-besugárzás hatására. 3 dimenziós APFIM felvétel. A kocka élhossza 5nm



6.ábra. Diszlokációk reaktoracél szemcsehatárán

Az új mikroszerkezeti ismeretek alapján elindult a számítógépes modellezése az öregedési folyamatoknak. A modellezésnek két módszere is fejlődik. Az egyik út az ismeretek összegyűjtésével empirikus szimulátorok készítése. Ezek a szimulátorok hasonlóak a repülő vagy autó szimulátorokhoz, az egyes ötvözők mennyiségének a változtatásával megadják a várható szilárdsági értékeket. Jelenleg azonban csak néhány elemre működnek és a gyártástechnológiát is csak részben tudják figyelembe venni ezek a modellek.

A modellezés másik útja a molekuladinamikai modellek fejlesztése. Ezek az atomos szerkezetből kiindulva modellezik az anyagok öregedését és lépésről lépésre haladnak a nagyobb szerkezetek felé. Az Európai Unió 6. kutatási keretprogramjából a



7. ábra. A PERFECT projekt a nanométeres mikroszerkezet modellezéséből kiindulva határozza meg a tízméternél hosszabb reaktortartályok szerkezeti anyagának tulajdonságait sugárkárosodás után.

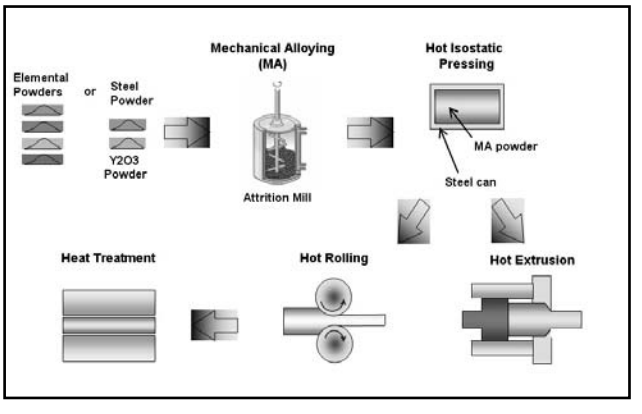
„PERFECT" projekt felépítését mutatja be a *7. ábra.* A projekt célja az volt, hogy az atomos szerkezetből indulva modellezze a reaktoranyagok sugárkárosodás által okozott öregedését. Az elkészült modell jól használható az oktatásban és a károsodási folyamatok megértésében, de nem elég pontos a gyakorlat számára, mert csak 2–3 ötvöző elem hatását tudja elemezni, míg a valóságban legalább egy tucat ötvöző és szennyező elem, valamint a gyártástechnológia is befolyásolja a sugárkárosodás mértékét.

A hagyományos kúszásálló acélokban króm, nikkel, molibdén, vanádium ötvözést alkalmaznak és a kiváló karbid fázisok blokkolják a díszlokációk mozgását. Mikroszerkezeti vizsgálatok azonban kimutatták, hogy ezek a kiválások nagyok a díszlokációkhoz képest és emiatt csak részlegesen blokkolják a díszlokációkat, a díszlokációk többsége zavartalanul tud mozogni. Ebből egyenesen következett az, hogy nanométeretű keramikus szemcséket kell az acélba keverni és ezekkel blokkolni a díszlokációk mozgását. Az ilyen acélokat ODS acéloknak nevezik (oxid dispersion strengthened steel). Az ODS acélok gyártása jelenleg csak laboratóriumi méretekben megoldott és igen drága, továbbá a szobahőmérsékleten mért szívóssági tulajdonságaik nem túl jók. Legújabban olyan acélokról is hallani, amelyeknek a szemcsemérete 10 és 100 nanométer között van, és a szemcsehatárok blokkolják a díszlokációkat. Ez esetben nem kell a ridegítő (ridegtörési hajlamot előidéző) keramikus részecskéket beötvözni az acélba, viszont a gyártástechnológia jelenleg még nem ismert, és kérdéses, hogy a laboratóriumi minták után a valódi szerkezetek gyártása is megvalósítható-e.

A nanoszerkezetű acélok gyártástechnológiája.

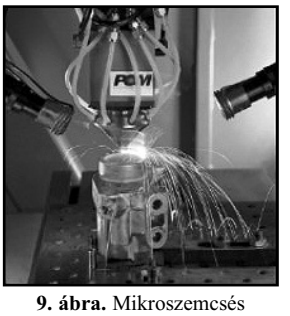
Számos technológiát és ezek variációit kipróbálták az ODS és egyéb nanoszerkezetű acélok gyártására. A legismertebb az úgynevezett „HIP" acélok Az ötvözetet vagy a komponenseit nanométeretű porrá őrlik malmokban, vagy plazmával felolvasztják és gázáramba fújják bele, ahol elporlad. A porba belekeverik a porított ötvöző anyagokat és a nanométeretű kerámia szemcséket (a leggyakrabban ittrium oxidot használnak 0,1–0,5% mennyiségben). Ezután golyós őrlőmalomban őrlik, és evvel egyidőben a golyós malom nagy nyomással hideghegesztéssel egyesíti a kerámia és az acél szemcséket. A kapott port saválló acél tubusba töltik, a tubusból kiszívják a gázokat és légmentesen lezárják. Kemencében 1000–1400°C-ra hevítik és 1000–2000 bar külső nyomásnak teszik ki a darabokat. A burkolat a nagy nyomáson összepréselődik a benne levő acél porral együtt. Ezt nevezik hipping-nek (hot izostatic pressurizing). Az így kapott ötvözött anyagot melegalakítják hogy a végső formát megkapják. A teljes folyamatot sematikusan a *8. ábra* mutatja be.

Porkohászati hip-elt munkadarabok már ipari méretekben is léteznek



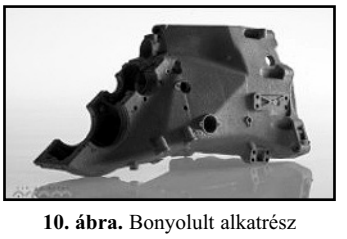
8. ábra. Nanoszemcsés acél porkohászati (hip) gyártásának sémája

(pl. több száz kilós bonyolult alakú alkatrészeket gyártanak tengeralattjárókba), azonban ODS acélból még csak laboratóriumi, vagy néhány kilós kísérleti adagokat tudtak gyártani, ipari méretű gyártástechnológia még nincs kidolgozva. Valószínűleg ODS acélokból nem reaktortartályokat, hanem fűtőelem burkolatokat, gázturbina lapátokat és más limitált méretű alkatrészeket fognak gyártani.



9. ábra. Mikroszemcsés fémszórás nyomtató

Hagyományos öntéssel kerámiaszemcséket nem lehet bekeverni acélba, mert a kerámia fajsúlya nagyon különbözik az acélétól és a kerámiaszemcséket nem nedvesíti a folyékony acél. Kísérletek folynak azonban arra, hogy a nanométeres kerámiaszem-



10. ábra. Bonyolult alkatrész mikroszemcsés fémszórással készítve

csék felületét bevonják atomi vastagságú fémréteggel (pl. fémgőzöléssel), és ekkor ultrahangos keveréssel már homogénen el lehet oszlatni az acélban. Így öntött ODS acélt lehet előállítani, talán megoldható a nagyobb mennyiség gyártása is, de az acél kevésbé finomszemcsés és több benne a szennyező, mint a HIP-elt porkohászati gyártmányokban.

Végül egy olyan technológia kifejlesztésén is dolgoznak, amely a háromdimenziós nyomtatókhoz hasonlóan elektronsugárral vagy plazmával megolvasztja a nanoszemcsés fémport és fémszóráshoz hasonló módon viszi fel a felületre. A fémporok összetételének a szabályozásával megoldható olyan munkadarab készítése, amelynek a rétegei erősen eltérő ötvözetek (pl. a belső része szívós, a felület kemény) és egyéb eljárással nem gyártható bonyolult alakú üreges munkadarabok is előállíthatóak.

A nanoszerkezetű anyagoknál az gyártástechnológiától függően az anyagvizsgálatot is meg kell változtatni. Olyan módszerekre lesz szükség, amelyekkel ellenőrizni lehet a darabok homogenitását, a szívósságát és a szilárdságát lehetőleg roncsolásmentesen, vagy azonos technológiával gyártott próbadarabokon. A nagy felbontású mikroszkópok, és az egyéb mikroszerkezeti vizsgálati módszerek jelentősége a jövőben növekedni fog.

Hivatkozások:

[1] *Dr. Verő József:* Notes on etching inoxydisable steels. Mitt. Sopron 10 (1938)

[2] *Dr. Gillemot László:* Fémek Technológiája. Egyetemi Nyomda. Budapest 1947

[3] *S.J. Zinkle, J.T. Busby*, Materials Today 12 (2009)

[4] *V. Slugen, F. Gillemot:* "VVER Reactor pressure vessel ageing" COVERS FP6 project workshop for students