



BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM
GÉPÉSZMÉRNÖKI KAR
ANYAGTUDOMÁNY ÉS TECHNOLÓGIA TANSZÉK

BREZNAY CSABA

TUDOMÁNYOS DIÁKKÖRI KONFERENCIA

Additívan gyártott próbatestek korróziós mérései

Konzulens(ek):

dr. Varbai Balázs
adjunktus

Budapest, 2023.

Szerzői jog © Breznay Csaba, 2023.

NYILATKOZATOK

Beadhatósági nyilatkozat

A jelen TDK dolgozat az intézmény által elvárt szakmai színvonalnak mind tartalmilag, mind formailag megfelel, beadható.

Kelt, Budapest, 2023. november 5.

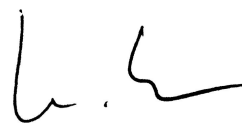
A tanszék részéről:

tanszéki konzulens

Elfogadási nyilatkozat

Ezen TDK dolgozat a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Gépészmérnöki Kara által a Tudományos Diákköri Konferenciára előírt valamennyi tartalmi és formai követelménynek, továbbá a feladatkiírásban előírtaknak maradéktalanul eleget tesz. E dolgozatot a nyilvános bírálatra és nyilvános előadásra alkalmasnak tartom.

A beadás időpontja: 2023. november 5.



konzulens

Nyilatkozat az önálló munkáról

Alulírott, *Breznay Csaba* (FSRHNC), a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem hallgatója, büntetőjogi és fegyelmi felelősségem tudatában kijelentem és sajátkezű aláírással igazolom, hogy ezt a TDK dolgozatot meg nem engedett segítség nélkül, saját magam készítettem, és dolgozatomban csak a megadott forrásokat használtam fel. Minden olyan részt, melyet szó szerint vagy azonos értelemben, de átfogalmazva más forrásból átvettem, egyértelműen, a hatályos előírásoknak megfelelően, a forrás megadásával megjelöltem.

Budapest, 2023. november 5.



hallgató

Tartalomjegyzék

Köszönetnyilvánítás	ix
1. Rozsdamentes acélok	1
1.1. Ferrites korrózióálló acélok	1
1.2. Ausztenites korrózióálló acélok	2
1.3. Ausztenites-ferrites (duplex) korrózióálló acélok	2
1.3.1. Sovány duplex acélok	4
2. Korrózió	9
2.1. Polarizáció	11
2.2. Rétegeképződés korróziós termékekből, másodlagos reakciók	13
2.3. Korrózióálló acélok tipikus korróziós mechanizmusai	13
3. Additív gyártás	17
3.1. LPBF - lézersugaras porágyolvasztás	18
3.2. WAAM - Additív huzalelektrodás védőgázos ívhegesztés	19
3.3. Hibák és eltérések az additív gyártás során	20
4. Kísérleti terv	23
4.1. Kísérleti paraméterek	23
4.1.1. Hőkezelés	24
4.1.2. Építési irány	25
4.2. Eredmények és kiértékelésük	27
4.2.1. Szövetszerkezet vizsgálat	27
4.2.1.1. WAAM 2209	27

4.2.1.2.	LPBF 316L	28
4.2.2.	Mikrokeménység-mérés	28
4.2.2.1.	WAAM 2209	29
4.2.3.	Ferrittartalom mérése	30
4.2.4.	Elektrokémiai korróziós mérések	32
4.2.4.1.	WAAM 2209	32
4.2.4.2.	LPBF 316L	33
4.3.	Összefoglalás	34
4.3.1.	WAAM 2209	34
4.3.2.	LPBF 316L	36

Irodalomjegyzék	37
------------------------	-----------

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném köszönetemet kifejezni témavezetőmnek, *Dr. Varbai Balázsnak* és konzulensemnek *Dr. Katula Levente Tamásnak* kiknek készséges segítsége, gondozása nélkül ez a dolgozat nem jöhetett volna létre.

A méréshez és kiértékeléshez szükséges berendezéseket az Anyagtudomány és Technológia Tanszék bocsátotta rendelkezésemre, melyek használatában *Kuktáné László Ágnes* laboráns volt segítségemre, amit ezúton is köszönök.

Külön köszönet illeti családomat, akik támogatásukkal mindezt lehetővé tették számomra és segítségemre voltak a nehezebb időszakokban.

Budapest, 2023. november 5.

Breznay Csaba

1. fejezet

Rozsdamentes acélok

Az EN 10088-1:2014 szabvány szerint rozsdamentes acélnak nevezzük azokat az acélokat, amelyek minimum 10,5% krómot és legfeljebb 1,2% szenet tartalmaznak [1]. A rozsdamentes acélokat már a huszadik század elején kifejlesztették és az iparban alkalmazhatóvá tették [2]. Jelenleg a legszélesebb körben felhasznált anyagminőség az ausztenites „Cr-Ni 18-8” 1.4301/304, amely a teljes rozsdamentes acélgyártás 50%-át jelenti. Sorban következik a ferrites 1.4512 és 1.4016, majd a nagyobb ötvözőtartalmú ausztenites 1.4404/316L melyek a korábban említett 304-es anyagminőséggel a rozsdamentes acélgyártás több, mint 80%-át felölelik [3]. Fejlesztésük azóta is tart, a jelenleg érvényes szabvány szerint a rozsdamentes acélok alábbi csoportjait különböztethetjük meg [1]:

- ausztenites korrózióálló acélok,
- ausztenites-ferrites (duplex) korrózióálló acélok,
- ferrites korrózióálló acélok,
- martenzites és kiválásosan keményíthető korrózióálló acélok,
- ferrites hőálló acélok,
- ausztenites kúszásálló acélok,
- martenzites kúszásálló acélok.

Tekintsük át a következőkben a dolgozat szempontjából lényeges, korrózióálló fajtákat.

1.1. Ferrites korrózióálló acélok

A ferrites korrózióálló acélok fő ötvözője a króm. Nikkelt nem, vagy csak nagyon kis mértékben tartalmaznak, melynek köszönhetően olcsóbb alternatívát jelentenek az ausz-

tenites minőségekhez képest, azonban korrózióállóságuk rosszabb [4]. Kiemelkedően jó ellenállást mutatnak a feszültségi korrózióval, a lyukkorrózióval és a réskorrózióval szemben, különösen kloridos környezetben. Kis mechanikai terhelésnek kitett alkatrészek alapanyagaként használjuk őket, ahol az elsődleges szempont a korrózióállóság. Ilyen alkalmazási területek a különböző kipufogó rendszerek, valamint a nagyobb ötvöztartalmú minőségek esetében agresszívabb közegekben is alkalmazhatók. Szuperferrites minőségeket használnak például a papíriparban, erősen oxidáló közegekben. A krómötvözésen felül, gyakran használunk egyéb ferritképző ötvözőket: szilíciumot, titánt, nióbiumot, molibdént és alumíniumot. Kis mennyiségű titán és nióbium ötvözéssel a szén különböző karbonitridek formájában tudjuk lekötöni, az alumínium pedig nitridet alkot. Molibdén ötvözéssel növelhető a korrózióállóság, különösen a lyukkorrózióval szemben (PREN) [5].

1.2. Ausztenites korrózióálló acélok

Az ausztenites korrózióálló acélok fő ötvözői a króm és a nikkel. A króm nagy mértékben növeli a korrózióállóságot, hatása 12% felett ugrásszerűen megnő. A nikkel erősen javítja a korrózióállóságot kénsavas oldatban, redukáló hatású közegekben; míg a króm oxidáló közegben csökkenti az ötvözet korróziós veszteségét. 16...18% króm és 8...10% nikkel ötvözés mellett Fe-Cr-Ni ötvözetben ausztenites szövet képződik. A fő ötvözők közül a nikkel ausztenitképző, a króm ferritképző. Figyelembe véve a további ötvözőket, bevezethető az ún. króm- és nikkel-egyenérték.

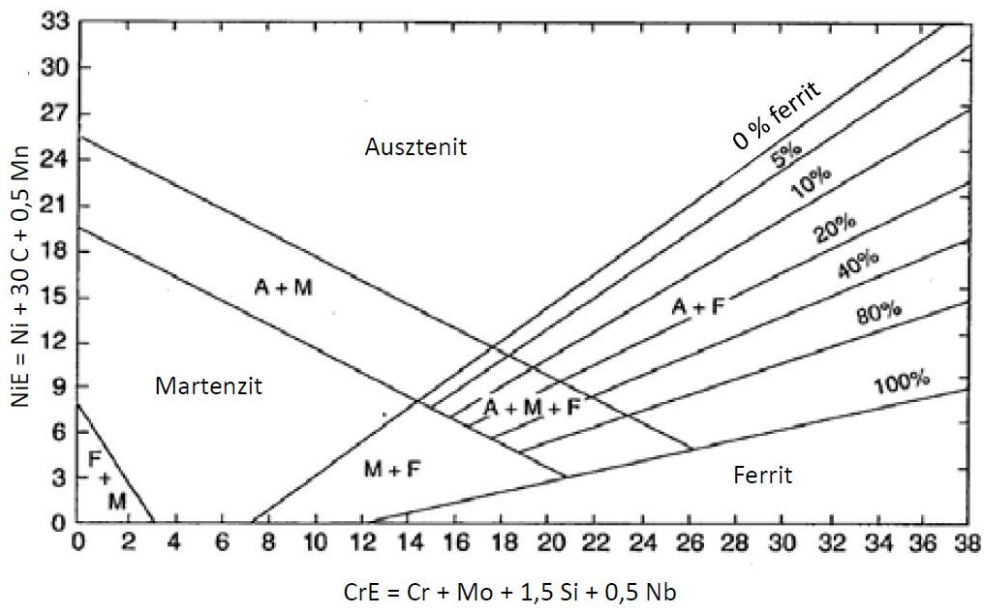
$$\text{CrE} = \text{Cr} + \text{Mo} + 1,5\text{Si} + 0,5\text{Nb} \quad (1.1)$$

$$\text{NiE} = \text{Ni} + 30\text{C} + 0,5\text{Mn} \quad (1.2)$$

A varratfém szövetszerkezete attól függ, hogy milyen arányban tartalmazza ezeket az ausztenit- és ferritképző elemeket. A várható szövetszerkezet meghatározására szolgál a Schaeffler-féle szövetelemábra (1.1. ábra). A szövetelemábra vízszintes, x tengelyén a króm-egyenérték, a függőleges y tengelyén a nikkel-egyenérték látható. Az ábra jelölései: A - ausztenit, F - ferrit, M - martenzit. Az ábra akkor érvényes, ha a vizsgált Fe-Cr-Ni ötvözet széntartalma kisebb, mint 0,1%.

1.3. Ausztenites-ferrites (duplex) korrózióálló acélok

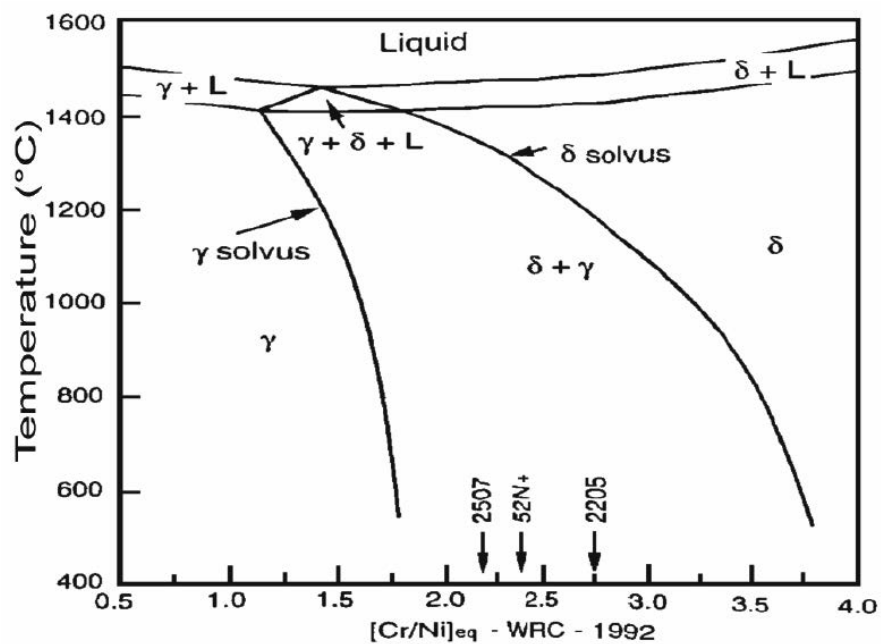
A duplex acélok első említése az 1920-as évekre tehető, kereskedelmi megjelenése pedig az 1930-as évek elejére. Elnevezése a latin *duplex* szóból ered, melynek jelentése *kettős*.



1.1. ábra. Schaeffler-féle szövetelemábra, 1949 [6]

Az elnevezés találó leírása az acél szerkezetének, ami elvileg 50 – 50 százalékban tartalmaz ausztenitet (γ) és ferritet (δ). A ferrites-ausztenites szövetszerkezet előnye az acél szilárdságának jelentős növekedése, valamint a kloridos környezetben kiemelkedő lyukkorróziós és feszültségi korróziós ellenállás.

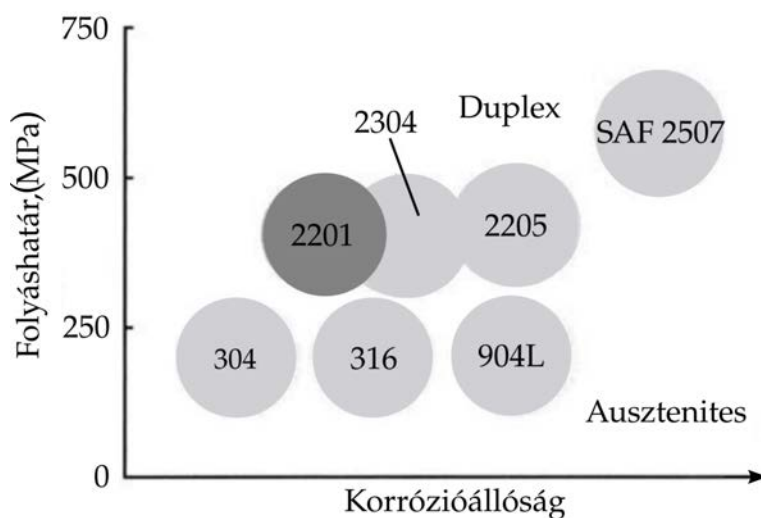
Kristályosodásuk a 1.2. ábrán látható módon tisztán ferritesen kezdődik meg, majd hűlés közben válik ki az ausztenit [7].



1.2. ábra. Fe-Cr-Ni ternér állapotábra metszete 70% Fe-tartalomnál [7]

Az 1970-es években további fejlesztéseknek köszönhetően megjelent a duplex acélok második generációja, nagyobb N-tartalommal, főként a lyukkorróziós ellenállás javítása és a szilárdság növelése érdekében. A nitrogén megnövelte az acél szilárdságát és javította a korrózióállóságát.

A duplex acélok negyedik generációja, a szuperduplex acélok az 1970-es évek második felében az offshore felhasználás fellendülésének köszönhetően jöttek létre. Ezek az acélok nagyobb ötvözőtartalommal és jobb mechanikai és korróziós tulajdonságokkal rendelkeznek, mint a hagyományos duplex acélok. Szuperduplex az acél, ha annak lyukkorróziós ellenállási tényezője legalább 40 ($PRE \geq 40$). Természetesen ez a nagyobb ötvözőtartalom az acél árának növekedését is jelentette, de még mindig versenyképes maradt a hasonló tulajdonságokkal rendelkező ausztenites korrózióálló acélokhöz képest, ahogyan azt a 1.3. ábra mutatja [4].



1.3. ábra. Ausztenites és duplex acélok összehasonlítása[8]

1.3.1. Sovány duplex acélok

A sovány duplex acélok fejlesztése az 1980-as évek közepén indult és napjainkban is tart. Ellentétben a szuperduplex acélokkal, a sovány duplex acélok kifejlesztésének oka a költségcsökkentés volt. A legnagyobb problémát a nikkel és molibdén árának változása jelentette. A nikkel és molibdén mennyiségének csökkentésével az acél árát stabilan lehetett tartani. A kisebb nikkel tartalmuk ellensúlyozásaként nagyobb mennyiségű mangánnal és nitrogénnel ötvözik ezeket az acélokat. A költségcsökkentés ellenére szilárdságuk és korrózióállóságuk ugyanúgy versenyképes a hasonló felhasználási területű ausztenites korrózióálló acélokkal [4].

A kis széntartalom a korrózióállóság javítása miatt indokolt, duplex acélok esetén a szén szennyezőnek minősül [2]. Minél nagyobb mennyiségű ferritképző ötvözőt

tartalmaz az acélunk, annál inkább hajlamossá válik a kiválásokra. Amennyiben 0,04 tömegszázaléknál nagyobb széntartalommal rendelkezne az acélunk, a nagy króm-tartalom miatt problémát jelentene a krómkarbidkiválás, ezért a duplex acélok széntartalmát 0,04 tömegszázalék alatt tartják.

A nagymértékű krómötvözésnek a célja a korrózióállóság növelése. Az acél felületén képződő zömében Cr_2O_3 króm-oxid egy passzív réteget képezve adja az anyagunk korrózióállóságát. A nikkellel való ötvözés célja a szívósság növelése. A nitrogén növeli a lyukkorróziós ellenállást és a szilárdságot.

A ötvözők közül a szén, nikkellel, nitrogén, mangán és réz *ausztenitképzők*, míg a króm, molibdén valamint a volfrám *ferritképzők*. Az acél gyártása során a kívánt ausztenit-ferrit arány eléréséhez meghatározott ötvözőmennyiség és hőkezelés párosul. Hegesztés során azonban nem minden esetben tudjuk ilyen jól befolyásolni a körülményeket.

A gyors hűlés hatására nagyobb mennyiségű ferrites szövetszerkezet alakulhat ki, nincs ideje az ausztenit kialakulásának. Ennek ellensúlyozásaként a hegesztőanyagok általában nikkellel túlvöztöttek, valamint nitrogént is tartalmaznak.

A két szövetelem közül az ausztenit biztosítja az acél jó alakíthatóságát, szívósságát, jó hegeszthetőségét és a *hidegrepedéssel szembeni ellenállását*, míg a ferrit adja a megfelelő korrózióállóságot főleg a kloridos környezetben való lyukkorróziós ellenállást, a réskorrózióval szembeni ellenállást és a feszültségkorrózióval szembeni ellenállást. Tehát ha ettől az ideális esetben 50-50%-os ausztenit-ferrit aránytól lényegesen eltérünk, akkor a tulajdonságok számottevő változásával kell számolnunk [2][9][10][11].

A hegesztés során tehát kiemelt fontosságú a megfelelő hőbevitel, a megfelelő szövetszerkezet eléréséhez. A két fázis létrejötte eltérő módokon mehet végbe [12]. Az erősen ötvözött acélok megszilárdulásának módja azok kémiai összetételétől függ. A következő termodinamikára alapuló matematikai modell segítségével meghatározhatjuk az elsődleges kristályosodás módját [12]:

$$\phi = \text{Ni}_{\text{eq}} - 0,75 \cdot \text{Cr}_{\text{eq}} + 0,257$$

ahol

$$\text{Ni}_{\text{eq}} = \text{Ni} + 0,31 \cdot \text{Mn} + 22 \cdot \text{C} + 14,2 \cdot \text{N} + \text{Cu}$$

$$\text{Cr}_{\text{eq}} = \text{Cr} + 1,37 \cdot \text{Mo} + 1,5 \cdot \text{Si} + 2 \cdot \text{Nb} + 3 \cdot \text{Ti}$$

a kristályosodás a következők szerint játszódik:

$\phi \ll 0$: ferrites kristályosodás

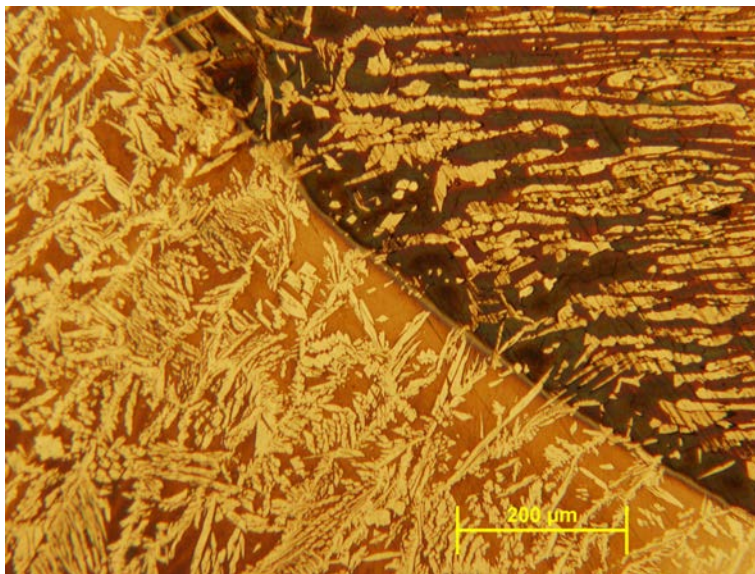
$\phi \gg 0$: ausztenites kristályosodás

$\phi \approx 0$: ferrites-ausztenites kristályosodás

Egy duplex acélok hegesztéséhez tipikusan felhasznált elektróda (pl. E2209) $\phi = -8.2$ értékkel rendelkezik. 1.4162 duplex acél esetén ez a ϕ érték $\phi = -12,95$, tehát az alapanyag kezdetben teljesen ferritesen kristályosodik, majd csak utána kezdődik az ausztenit szemcsék növekedése. Az ausztenit szemcséközi allotróp átalakulásként, valamint Wildmannstätteni oldallemezek vagy szemcsék közti lemezek formájában alakulhat ki, függően a lehűlés sebességétől [2]. Duplex acélok hegesztésekor célunk, hogy a varratfém ferrittartalma 30-70% közötti legyen, a kémiai összetételtől és lehűlési sebességtől függően.

A gyors hűlés során a ferrit nitrogénnel túltelítetté válik. Hegesztésük során a 700 – 900 °C-os hőmérsékleten való huzamosabb tartózkodás elkerülendő, a σ -fázis kiválások miatt. A kiválások mennyisége csökkenthető az ausztenittartalom növelésével, ami ausztenitképzők (Ni,N) ötvözésével érhető el.

Duplex acélok hőhatásövezetében az tisztán ferrites tartományba való hevülést követő gyors hűlés miatt az alapanyagénál nagyobb a ferrittartalom (1.4. ábra), valamint megfigyelhető a ferrit szemcsedurvulása, jellemzően nagyobb mennyiségű intermetallikus vegyületek kiválásával [2]. Előmelegítésre általában nincs szükség, sok esetben nem

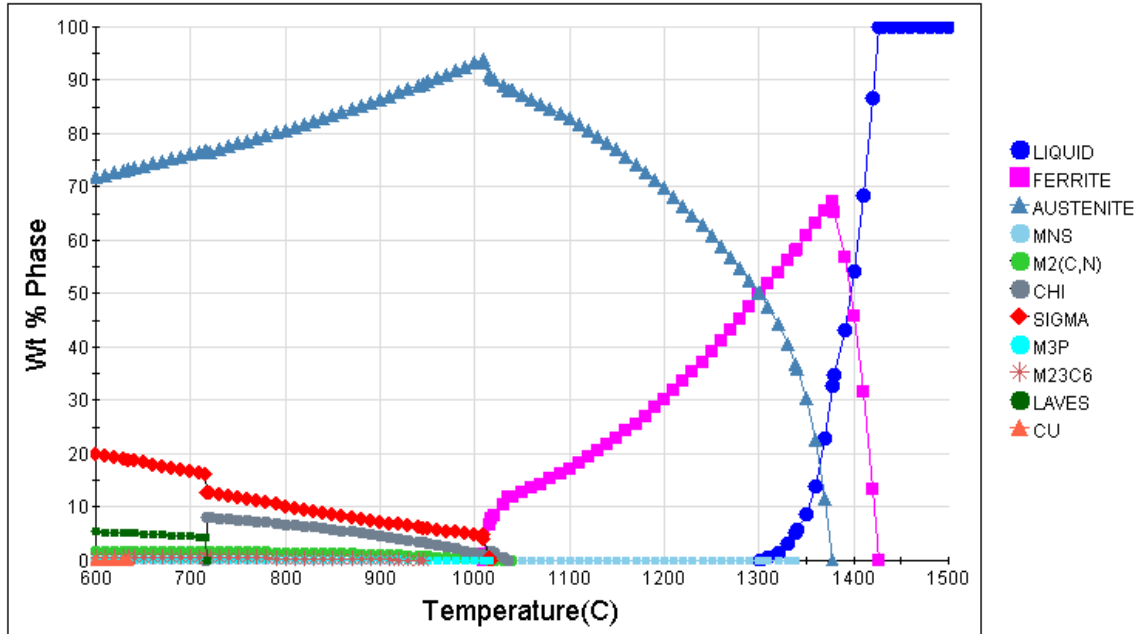


1.4. ábra. Ferrittartalom növekedése a hőhatásövezetben

is engedélyezett, legfeljebb nagy falvastagságok esetén, amely esetben az előmelegítés hőmérséklete ≈ 150 °C. Többrétegű varratok készítése során a rétegeközi- és sorközi hőmérséklet maximális értéke 150 °C lehet [2].

A korábban ismertetett és a kísérletekhez használt 2209 jelű, 22% króm, illetve 9% nikkell ötvözésű duplex hozaganyag fázisarányait a hőmérséklet függvényében a 1.5. ábra mutatja be.

Fe-22.0Cr-0.75Cu-2.0Mn-3.5Mo-9.0Ni-0.9Si-0.03C-0.2N-0.04P-0.015S wt(%)



1.5. ábra. A 2209 jelű anyagminőség fázisarányai a hőmérséklet függvényében

A 1.5. ábrán látható, hogy az elméleti 50 – 50% ausztenit-ferrit arány 1300° C-on hőmérsékleten érhető el. Ez a hőmérséklet természetesen egy elméleti érték, ettől a valóságban a hegesztőanyag összetétele, illetve a hegesztés során létrejövő szegregáció függvényében eltérő értéket kaphatunk.

2. fejezet

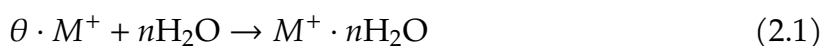
Korrózió

A korróziós folyamat a fém és az elektrolit oldat kölcsönhatásának eredménye. A korróziós folyamat mechanizmusa a legszorosabban összefügg egyrészt a fém szerkezetével, másrészt az elektrolit összetételével és tulajdonságaival. Az elektrolitokban a korrodáló fémfelületet egy galvánelem-rendszerként képzelhetjük el. A leggyakrabban alkalmazott technikai fémek esetében a korróziós folyamat alapja a galvánelemek tevékenysége. A galván-párok működése következtében a fémnek azok a részei, amelyek e párokban anódként szerepelnek, elbomlanak és az oldatba mennek át, vagyis korrodálódnak. Az elektrolit oldatnak a fém felületére gyakorolt hatása folytán a fém atom-ionjai hidratált ionok alakjában átmenhetnek az oldatba. Az atom-ionnak a fémből való kiválásánál és oldatba való átmeneténél a fém határán a potenciális akadály legyőzéséhez szükséges energiát a fém-ion hidratációjánál felszabaduló energia kiegyenlíti. Ha a hidratációs energia nagyobb, mint az atom-iont a fém elektronokkal összekötő energia, akkor ez azt jelenti, hogy a folyamat folytatódása termodinamikailag lehetséges.

Az elektronok azonban nem hidratálhatók és nem képesek oldatba átmenni. Ezek a fémekben maradnak és a fémnek negatív töltést adnak. Az oldatba átment pozitív fém-ionok az oldatot pozitív töltésűvé teszik. Amint az ionok oldatba való átmenetele megkezdődik, a fém és az oldat ellenkező előjelű elektromos töltésű lesz, a fémekben felesleges elektronok lesznek és így töltése negatív lesz. Az oldatban kevés lesz az elektron és ennél fogva pozitív töltésű lesz. Ennek eredményeképpen a fémionoknak az oldatba való átmenetele rögtön fékeződni kezd, mert a fém és az oldat ellentétes töltései kölcsönösen elektrosztatikusan hatnak egymásra, vagyis a fémekben maradt felesleges elektronok vonzani fogják az oldatban lévő felesleges fémionokat. A fém felületén lévő atom-ionokból mindössze 1% a fém/oldat határon 1 V potenciálesést idéz elő. Mivel az egymásra ható részecskék közötti távolság nagyon kicsi (10^{-8} cm körüli), ezért 1 V potenciálnál az elektrosztatikus kölcsönhatás ereje már nagyon jelentős, cm-enként 10 millió Volt nagyságrendű.

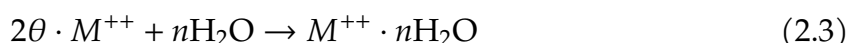
Emiatt a fém atom-ionjainak az oldatba való közvetlen átmenetele (úgy, hogy az elektronok a fémbe maradnak) valamennyire is észrevehető méretekben nem lehetséges. A fémbe levő felesleges elektronok és az oldatba átment fém-ionok közötti kölcsönhatás ereje olyan jelentékeny már akkor is, ha csak nagyon kis számú atom-ion ment át az oldatba, hogy a további átmenet lehetősége megszűnik.

Abban az esetben, ha a fém felesleges elektronjai és az oldat felesleges pozitív ionjai kölcsönösen egymást semlegesítik, akkor az atom-ionok számára egész idő alatt fenn fog állni az a lehetőség, hogy átmenjenek az oldatba és ebben az esetben a fém feloldódásának folyamata akadálytalanul történhet. Természetesen a felesleges elektronokat csak az oldat pozitív atom-ionjainak szabad kisütniük, nem pedig az oldatba átment fém atom-ionoknak, mert az utóbbi eset csak az eredeti helyzet visszaállítására vezetne, vagyis arra, hogy a fématom-ionjai visszatérjenek az oldatból a fémre. Így a fém feloldódását két összefüggő folyamat alakjában, a következőképpen képzelhetjük el:



Itt $K^+ \cdot mH_2O$ az oldat hidratált kationja. Ez gyakran hidrogén-ion, $H^+ \cdot H_2O$. A kisülés következtében egy semleges K atomot kapunk, amely a fémen ismét atom-iont és megfelelő elektront, vagyis $K^+ \cdot \theta$ -t alkot. Természetesen ez nem vonatkozik a hidrogén-ionra, amely a kisülés után semleges H hidrogén-atommá válik.

Ha az oldatban oxigén van, akkor az együttjáró folyamat-párt a következőnek vehetjük:



Itt az oxigén vízmolekula jelenlétében elektronokat vesz fel és hidroxil-iont képez. Az utóbbi folyamat itt a két vegyértékű fémekre vonatkozik, ugyanezt egy vegyértékű fémre is vonatkoztathatjuk, de akkor 1 oxigén atom után a fém atom-ionja fog átmenni az oldatba.

A fém feloldódása csak abban az esetben lehetséges, ha a fémbe visszamaradó elektronok és az oldatban lévő pozitív ionok között kisülés történik, vagy pedig, ha az oldatban új negatív ionok keletkeznek, pl. az oldatban oxigén van.

Amikor a fém oldatba megy át, elektront veszít, vagyis oxidálódik, és megfordítva az oldat pozitív ionja, amikor elektront vesz fel, semlegesítődik, vagy alacsonyabb vegyértékűvé válik, redukálódik. Ebből a szempontból a korrodáló fémet oxidáló-redukáló rendszernek tekinthetjük.

A fémionoknak az oldatba való átmeneteli folyamata általában azzal a feltétellel valósulhat meg, ha az atom-ionnak a fémtől való elszakadásához szükséges energia és a fémion hidratációs energiájának összege nagyobb, mint az oldat kationjának dehidratációs energiájának és a kationok lekötéséhez szükséges energia összege, mert a rendszer szabadenergiája ebben az esetben fog csökkenni.

Az első feltétel tehát azt jelenti, hogy a fém oxidációs reakciójának potenciáljának, vagy a fémelektrod potenciáljának negatívabbnak kell lennie, mint a redukciós reakció potenciálja. A korróziós folyamat második feltételét úgy fogalmazhatjuk meg, hogy ez a feltétel a fém és az elektrolit határfelületének elektrokémiai heterogenitása. A heterogenitás eredhet a fémnek különböző fizikai állapotából (szemcse-szemcsehatár), vagy különböző fémek összeállításából. A két felületrész különeműségének mértékét mennyiségileg az elektród-potenciálok közötti különbséggel fejezzük ki.

Mivel a korróziós folyamat során az elektród-potenciálok nagysága és a potenciálkülönbség a folyamat beindulását követően rohamosan megváltozik, ezért a korróziós folyamat sebessége semmiképp nem függ össze a kezdeti potenciálkülönbség nagyságával.

Ha a fém felületén az anód- és katódreszek különállóak, akkor a korróziós folyamat feltétlenül elektromos áram kíséretében történik. Faradaynek az elektromosság töltésről szóló törvénye alapján következtethetünk az anódanyag felhasználódására:

$$Q = I \cdot t = \frac{F \cdot K \cdot N}{A}, \quad (2.5)$$

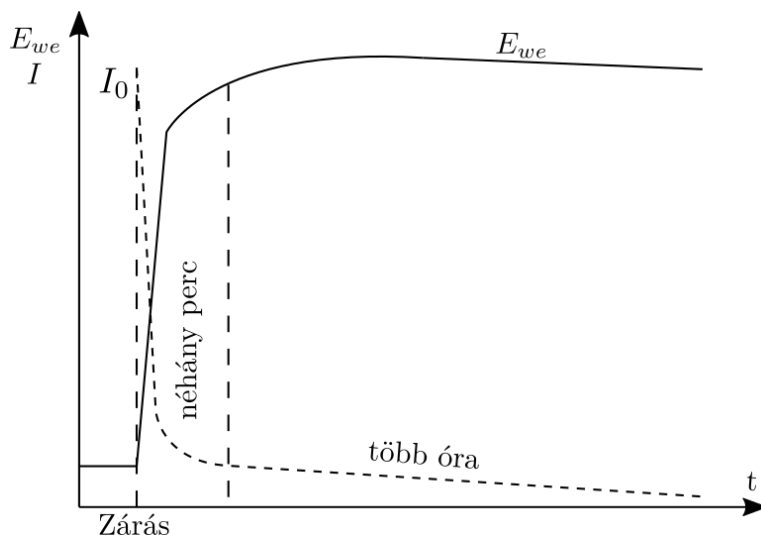
$$K = \frac{QA}{F \cdot n} = \frac{I \cdot A}{F \cdot n} \quad (2.6)$$

ahol Q az anód- és katódreszek között t idő alatt átáramló töltés mennyisége, I a korróziós áramerősség, F a Faraday-féle állandó, A a fém gramm atomsúlya, K a korródáló fém mennyisége, n a fémion vegyértéke [13].

2.1. Polarizáció

Ahogy az eddig említettük, a korróziós folyamat elektród-potenciáljai és a potenciálkülönbség a folyamat során változik. Ha ez nem így lenne, a korródáló fém anód- és katódreszei megtartanák eredeti elektródpotenciáljaikat, akkor a fém szétbomlása a megfigyeltnél, százszor nagyobb mértékű lenne. A potenciálváltozás úgy történik, hogy az anód pozitívabb, a katód pedig negatívabb lesz. A két potenciál közeledésének következtében a potenciálkülönbség erősen csökken. A párban az elektródok potenciáljának és ennek következtében a potenciálkülönbségnek, valamint az elektrokémiai pár áramerősségének működésével kapcsolatos változását polarizációnak nevezzük. Mind a katód-,

mind az anód-polarizáció a potenciálkülönbség csökkenését, a korróziós áram csökkenését eredményezi. A katód- és az anód-polarizáció mértéke a katód és az anód megfelelő potenciálváltozásának nagysága, az adott pár általános polarizációjának mértéke pedig a kezdeti V_0 és a huzamosan megmaradó V potenciálok közötti különbség lesz, amely meghatározza az I korróziós áramot és ennek következtében a K korróziósebességet is.



2.1. ábra. A katód-potenciál és az áramerősség változása a polarizáció következtében [13]

A polarizáció kezdetben erős és nagyon gyors (a pár zárása után a másodperc töredéke alatt lejátszódó) potenciálváltozás történik, majd utána a változás lassabban (másodpercek és percek alatt) történik és sokkal kisebb lesz, végül pedig nagyon lassú és rendszerint igen csekély potenciálváltozást tapasztalunk. A polarizáció nagymértékben függ mind az elektródok anyagától, mind a külső körülményektől és mindenekelőtt az oldat pH-jától és összetételétől. Ha a hidrogén atomok koncentrációját növeljük, vagyis a pH-t csökkentjük, akkor a korróziós áram fokozódik, a korróziósebesség növekedése mindenekelőtt a katód-polarizáció csökkenésével és a tényleges potenciálkülönbség növekedésével függ össze.

Az elektródpotenciálok szerepe az elektrolitben a fémfelület korróziójával kapcsolatban kiemelt fontosságú. Fontos a korrózió szempontjából a kezdeti elektródpotenciálok jellege és nagysága. Nem elhanyagolható ezen potenciálok eloszlása sem, a fémek felületén. Az előző fejezetben ismertetett másodlagos folyamatok kifejlődéséig létrejövő polarizációs jelenségek is nagy hatással vannak a különböző fémek korróziójára.

A gyakorlatban könnyen a korróziós folyamat során a tartósan ható feszültségkülönbség hatására kialakuló áramokat tudjuk mérni. Ezek a korróziós áramok végeredményben az anódrészek anyagi felbomlását vagyis a vizsgált anyagunk korrózióját határozzák meg [13].

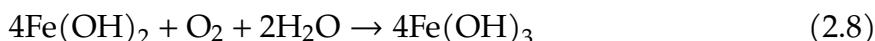
2.2. Rétegeképződés korróziós termékekből, másodlagos reakciók

A korróziós folyamatban az elektrolit összetétele az anód- és a katódrészeknél változik. A katódrészeknél a hidrogén-ionok és az odaáramló elektronok között kisülések történnek és ennek következtében hidrogén-ionokat használnak fel. Emiatt a katódnál az oldat szegényedni fog hidrogénionokban és a pH ennek megfelelően növekedni fog. Ha a korróziós folyamat a katódrészekeken történő oxigénfelhasználás következménye, akkor a reakció következtében OH-ionok keletkeznek, amik szintén emelik az oldat pH-ját. Így, ha a korrózió semleges elektrolitben történik, akkor ennek következtében az oldat a katód körüli területen lúgosabbá válik. Az anód és a katódrészek körül az elektrolit összetételének változása csupán helyi jellegű. Természetesen mihelyt a korróziós pár elektródjainál az elektrolit összetétele az oldat egész tömegének összetételétől különbözővé válik, a diffúziós folyamatok azonnal arra törekednek, hogy az elektrolit összetételét a rendszer összes részeinél azonossá tegyék. A fémionok bekerülhetnek a katód környezetében lévő nagyobb pH értékű övezetbe. Ha a katódövezet pH értéke kellően nagy, akkor sok fémnél az ionok oldhatatlan vegyületeket alkothatnak, amelyek csapadék formájában kiválnak.

Vas korróziója esetén, ha a $\text{pH} > 5,5$:



Az anódról az oldat belsejébe hidratált ionok, a másik oldalról, a katódról OH^- ionok diffundálnak az oldatba. Az oldatok rendszerint nagyobb vagy kisebb mértékben tartalmaznak a levegőből oldott oxigént, ami lehetővé teszi a ferrohidroxidnak ferrihidroxiddá történő további oxidációját:



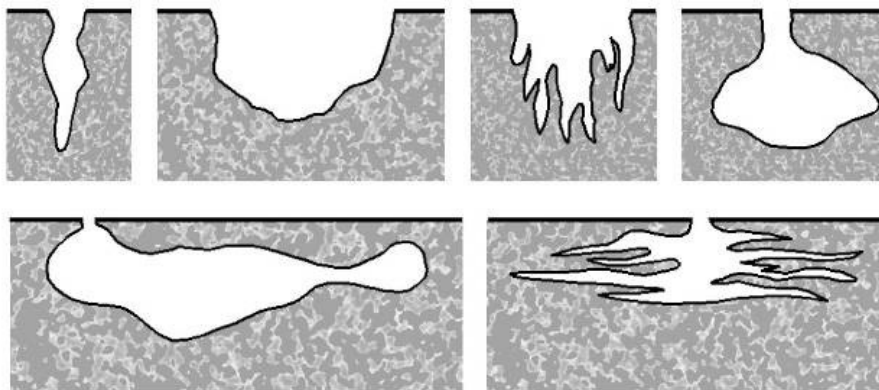
A korróziós folyamat elsődleges reakcióinak az anód- és katódreakciót, ezen folyamatok termékeit pedig elsődleges korróziós termékeknek nevezzük. Az elsődleges reakciók termékei és az elektrolit, a benne oldott gázok kölcsönhatását és a korróziós termékek minden további változását másodlagos reakcióknak nevezzük [13].

2.3. Korrózióálló acélok tipikus korróziós mechanizmusai

A korrózióálló acélok korrózióállóságát a felületükön kialakuló passzív oxidréteg. Ez a réteg egy vékony, tömör, jól tapadó oxidréteg, jellemzően vas-, króm- és ha Mo ötvözesű

az acél molidbén-oxidból álló réteg [14]. Ez a réteg a levegővel érintkezve szinte azonnal kialakul, majd az idő előrehaladtával vastagodik. A korrózióálló acélokra a helyi korróziós tönkremenetel jellemző. A helyi korróziós formák esetében a tömegvesztés jellemzően nem a teljes felületet érinti, hanem csak az anyag egyes részeit, ahol a passzív védőréteg valamilyen okból kifolyólag megsérült.

A lyukkorrózió, amelyet gyakran pittingnek nevezünk, egy kis területre összpontosuló, helyi anódos feloldódás, amelynek sebessége rendkívül gyors lehet [15]. A felületen lyukak, gödrök, gömbölyded bemaródások alakulnak ki és hatolnak mélyen a felület alá változatos morfológiával (2.2. ábra).



2.2. ábra. A lyukkorrózió lehetséges morfológiái [15]

A lyukkorrózió által leginkább érintett anyagok a passzív réteggel rendelkező ötvözetek: alumíniumötvözetek, nikkelőtvözetek és a rozsdamentes acélok. Lyukkorrózió jellemzően valamely kloridion-tartalmú közegben alakul ki, vagy más olyan korróziós közegben, ahol a korróziós ágens képes feloldani az oxidréteget [15].

A rozsdamentes acélok és nikkelőtvözetek korrózióállóságát a lyukkorróziós ellenállási tényezővel (PRE) lehet meghatározni, amelyre több elfogadott összefüggés is felírható. A leggyakrabban használt összefüggés ausztenites és duplex acélok esetében:

$$\text{PREN} = \text{Cr} + 3,3 \cdot \text{Mo} + 20 \cdot \text{N}. \quad (2.9)$$

A rés-korrózió jellemzően keskeny, zárt résekben következik be, tömítéseknél, hézagokkal szerelt lemezek között, csövek rögzítésénél, csőkarimák réseiben stb., ahol a korróziós közeg áramlása pangó [15]. A rés-korróziós folyamatban megfigyelhető egy inkubációs szakasz, amikor semmilyen korróziós elváltozás sem figyelhető meg. A folyamat négy szakaszra bontható [15]:

1. A résben jelenlévő közeg oxigénben elszegényedik a helyi katódos korróziós folyamat miatt,

2. A katódos folyamat a résen kívülre kerül, térben elkülönül az anódos és katódos folyamat. A korróziós áram folyamat következtében a rés környezete kloridionban gazdagodik, ami az elektrolit pH-jának csökkenését okozza.
3. A kloridion-koncentráció növekedéséből adódóan kialakuló korróziós közeg képes a fém passzív rétegének feloldására.
4. A passzív film felbomlása után a korróziós folyamat lokalizáltan, akadálytalanul megkezdődik.

A réskorrózió kialakulását és folyamatát az alábbi tényezők befolyásolják [15]:

- a szerkezet geometriája,
- résgeometria és felületi érdesség,
- közeg áramlási sebessége,
- közeg összetétele,
- üledék, lerakódás jelenléte a közegben,
- a hőmérséklet.

A réskorrózió a különböző elektrokémiai mérési módszereknél is kiemelt fontosságú. Már néhány tized mm-es rés is jelentős változást jelent a korróziós folyamat tekintetében. Emiatt nagyon fontos a megfelelő mintaelőkészítés, a próbatestek résmentes beágyazása.

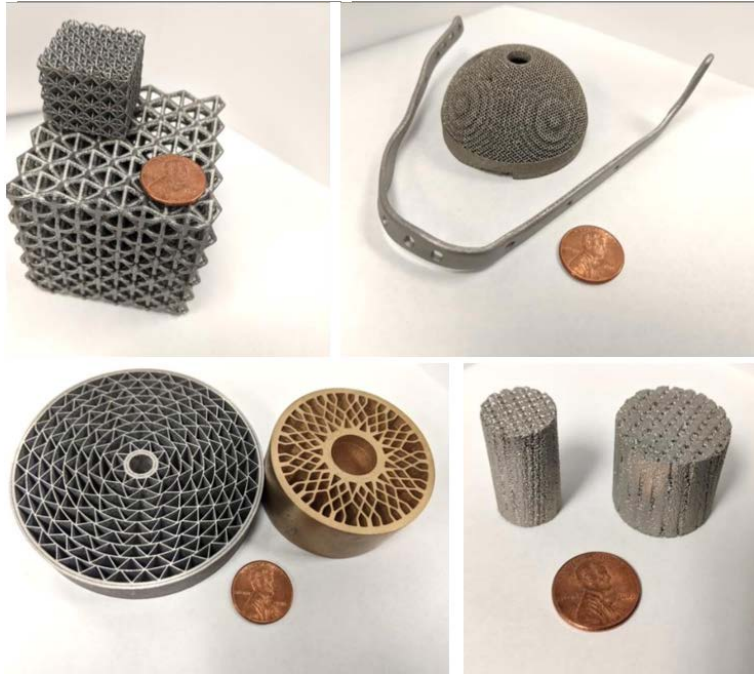
3. fejezet

Additív gyártás

Az additív gyártás angol definícióját először 1955-ben írták le. Az eljárást napról napra hatékonyabban és kreatívabban használják a hagyományos gyártástechnológiák mellett, vagy éppen azok kiegészítésére. A technológiát leginkább az orvostechikában, autó-, lég- és űriparban alkalmazzák. Az additív gyártástechnológiák alkalmazásával lehetőségünk nyílik komplex geometriák gyártására, gyors prototípus gyártásra, csökkenthetjük a részösszeállítások számát egy darab összevont alkatrész elkészítésével. A folyamat során számítógéppel támogatott tervezéssel létrehozunk egy modellt, amelyet majd rétegenként építünk fel. Az additív gyártás szabványos meghatározása így hangzik: „kis anyagmennyiségek egymáshoz kötésén alapuló gyártási eljárás, amely egy háromdimenziós modell adataiból kiindulva rétegről-rétegre építi fel a terméket”. Alapvetően hét additív gyártási eljárást különböztetünk meg:

1. kötőanyag-kilövellés,
2. anyaglerakás koncentrált energiával,
3. anyagkisajtolás,
4. anyagkilövellés,
5. porágyolvasztás,
6. anyagrétegelés,
7. fotopolimerizáció tartályban.

A hagyományos gyártási eljárásokkal összehasonlítva, az additív gyártás legnagyobb előnyei a bonyolult a geometriák szerszámozás nélküli gyártása, az anyagvesztés minimalizálása. A 3.1. ábrán néhány additív gyártással készített termék látható.



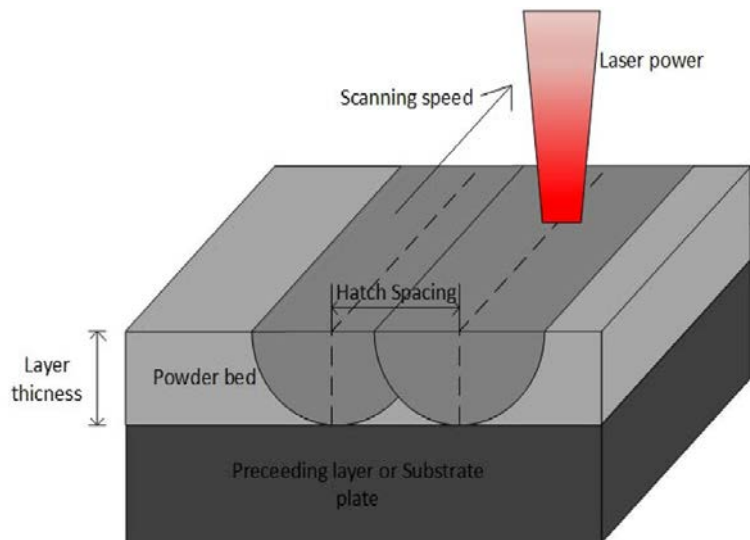
3.1. ábra. Példák additív gyártással készült termékekre [16]

3.1. LPBF - lézersugaras porágyolvasztás

A lézersugaras porágyolvasztásos eljárás során a port először a tárolóból a nyomtató tartályába juttatjuk. A porágy felületét egy ún. rétegelő „lapát” síkra húzza, a kialakuló porfelesleget egy túlfolyótartályban gyűjtjük össze későbbi felhasználás céljából. Ezt követően egy vagy több lézersugár megolvasztja a porrétetet a termék geometriájának és rétegvastagságnak megfelelően. A következő rétegekhez ismét elteríti a port a rétegelő és folytatódik a rétegek olvasztása a termék elkészültéig. A teljes geometria elkészültével az alkatrész körül fennmaradó por eltávolítása, majd az alkatrész alaplapról való leválasztása következik. Az alaplapról való eltávolítást követően lemunkáljuk a termékhez kapcsolódó támaszokat (ha vannak), majd célszerűen hőkezeljük a darabot. Amennyiben szükséges, a terméket utómunkáljuk. A lézersugaras porágyolvasztás elrendezése a 3.2. ábrán látható. Az eljárás főbb technológiai paraméterei az alábbiak:

1. lézer teljesítmény: a lézer egységnyi idő alatt kibocsátott energiája;
2. fókusztávolság: a lézersugár fókusztávolsága ami a berendezéstől függően lehet állandó vagy változó;
3. szkennelési/pasztázási sebesség: a fókusztávolság mozgási sebessége a terített por felületén;
4. szkennelési vektor: a pont távolság és a modulált lézer rendszerre jellemző expozíciós idő határozza meg;

5. pásztázás szélessége („hatch”): két szkennelési vektor közötti távolság, a sorok közti megfelelő átfedés biztosítására;
6. rétegvastagság: az átolvasztott porréteg vastagsága.

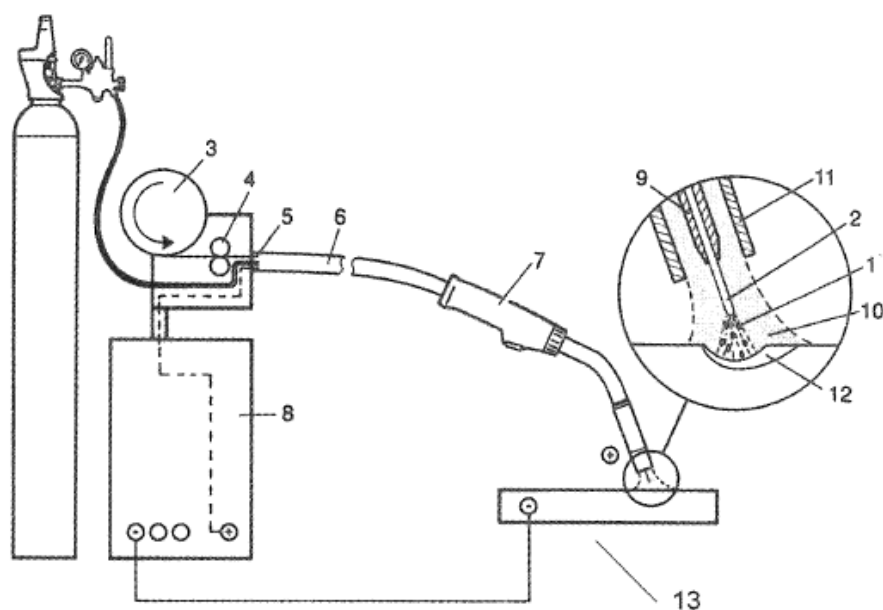


3.2. ábra. A lézersugaras porágyolvasztás elrendezése [17]

3.2. WAAM - Additív huzalelektrodás védőgázos ívhegesztés

Az additív huzalelektrodás védőgázos ívhegesztés (későbbiekben WAAM) az egyik legegyszerűbb, 1920-ban szabadalmaztatott additív gyártási eljárás. Az eljárás alapját a huzalelektrodás védőgázos ívhegesztés jelenti. Ezen eljárás során a hegesztőégőn (hegesztőpisztolyon) áthaladó huzalt a villamos ív leolvasztja. A hegesztőhuzal látja el az elektróda szerepét és ő maga a hegesztőanyag is. A hegesztés szükséges ív fenntartásához az energiát egy áramforrás adja, amely ívet és a hegfürdőt a védőgáz védi. A védőgáz lehet aktív, vagy semleges, attól függően hogy reakcióba lép-e a hegfürdővel. Semleges védőgáz az argon vagy a hélium, gyakran használt aktív védőgázok a széndioxid, különböző kevertgázok oxigén, nitrogén, hidrogén tartalommal. Az eljárás elvi vázlatát a 3.3. ábrán láthatjuk. Az ábra jelölései: 1: villamos ív, 2: huzalelektroda, 3: huzaltekerecs vagy dob, 4: huzalelőtoló görgők, 5: hajlékony huzalvezető, 6: kötegelt tömlős kábel, 7: hegesztőpisztoly, 8: áramforrás, 9: áramátadó hüvely, 10: védőgáz, 11: gázfúvóka, 12: varratömlédék, 13: munkadarab.

A különböző additív gyártási eljárásokkal összehasonlítva (pl. SLM, LPBF, EBF) a WAAM bekerülési költsége jóval kisebb, használata nem igényel vákuumot, kevesebb utómunkát igényel mint egy poralapú eljárás. A lézer alapú eljárásokhoz képest nagyobb



3.3. ábra. A huzalelektrodás védőgázos ívhegesztés elvi vázolata [18]

leolvasztási teljesítmény érhető el az additív huzalelektrodás védőgázos ívhegesztéssel [19]. Az eljárásra jellemző rétegvastagság $\approx 1,5$ mm, míg LPBF eljárással a jellemző rétegvastagság $\approx 50 \mu\text{m}$ [20]. A elvárt felületi minőség utómunkát (forgácsolást) igényel, az eljárással hegesztés után elérhető felületi érdesség értéke $0,08 - 0,18$ mm, az így elérhető pontosság $\pm 0,2$ mm [21].

Additív huzalelektrodás eljárásokat főként az űriparban, autóiiparban illetve gyors szerszámozásra alkalmaznak. Az űriparba készülő termékek jellemzően bonyolult geometriájúak, drága alapanyagból készülnek. Az additív eljárások alkalmazásával jelentős költségcsökkentés érhető el, köszönhetően a tervezési ciklus lerövidítésének (gyors prototípus gyártás), a szerszámozottság minimalizálásának, illetve nem utolsósorban a gyártás során keletkező hulladék mennyiségének csökkentésével [20].

3.3. Hibák és eltérések az additív gyártás során

Az additív gyártás az egyike a legdinamikusabban fejlődő gyártási eljárásoknak köszönhetően a korábban ismertetett számos előnyének, azonban az eljárás hátrányairól sem feledkezhetünk meg. Az additív eljárások kimenete jelentős mértékben függ a gyártási paramétereiktől, alapanyagoktól, ami megnehezíti használatát. Tekintsük át a következőkben a legjellemzőbb hibákat és eltéréseket:

Porozitás A folyamat során három különböző porozitás formát különböztetünk meg: kötési porozitás, gázporozitás, zsugorodási üreg. Kötési porozitás akkor alakul ki, amikor

nem elegendő az energiasűrűség. A kis energiasűrűség elégtelen beolvadási mélységet okoz, így a már korábban kialakult réteg nem olvad újra, ami a réteg közti kötések minőségének romlásához vezet. Zsugorodási üregek akkor alakulnak ki, ha nem alakul ki kellő mennyiségű ömledék. Gázporozitások jellemzően a védőgázból keletkeznek, ha nem megfelelő az ömledék kigázosodása, vagy a munkatérben kialakuló turbulencia következtében [20].

Nagy felületi érdesség A felületi érdesség minőségének romlását első sorban az oxidáció okozza, mely lehet az elégtelen gázvédelemtől, vagy a termék felületére tapadt, részlegesen megolvadt portól.

Maradófeszültségek, vetemedés és repedés A folyamatosan ismétlődő hőciklusoknak köszönhetően a termékben kialakuló maradó feszültségek nem elkerülhetők. A koncentrált hőbevitelből adódó tágulásból, majd a gyors hűlés okozta zsugorodásból jelentős feszültségek keletkeznek. Ha ezek a feszültségek meghaladják az alapanyag folyáshatárát, akkor vetemedéshez, vagy rosszabb esetben repedésekhez vezethetnek.

A gyártás során két különböző csoportra bonthatjuk a repedéseket: meleg- és hidegrepedések. A melegrepedéseken belül beszélhetünk likvációs- és kristályosodási repedésről. A likvációs repedés a részlegesen megolvadt övezetben alakul ki, jellemzően karbidkiválások körül. A karbidkiválások szemcsehatárain megnövekedett ötvözőtartalom az olvadáspont csökkenését okozza, a megolvadt szemcsehatár a fellépő húzó maradófeszültségekkel együtt likvációs repedéshez vezet. A kristályosodási repedés okozója a szegregáció, a szerkezeti túlhűtés, a kristályosodási morfológia és a húzófeszültségek. A koncentrált hőbevitelnek köszönhetően az egyes rétegek megömlésztésekor nem melegedik át a teljes darab, ami húzófeszültségeket okoz az ömledékben, elősegítve a kristályosodási repedést [20].

4. fejezet

Kísérleti terv

A vizsgálat célja különböző gyártási technológiával készített rozsdamentes acél próbatetek korróziós tulajdonságainak vizsgálata, a felületi kiképzés, a hőkezelési állapot és az építési irány függvényében. A kísérletekhez előkészített próbatetek a 4.2. táblázatban láthatóak. A 2209 ausztenites-ferrites anyagminőségű próbatetekért köszönet illeti Kemény Dávidot. A kísérletekhez felhasznált 316L anyagminőségű próbatetekhez a FLONO Kft. jóvoltából jutottam hozzá, amit ezúton is szeretnék megköszönni Varga Gábor ügyvezetőnek és Pammer Dávidnak.

A kísérletsorozatban felhasznált egyes anyagminőségek kémiai összetétele a 4.1. táblázatban látható.

	C	Mn	Si	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	N
316L	0,03	2	1	0,04	0,015	13	18,5	2,5	-	0,1
2209	0,03	2	0,90	0,04	0,015	9,5	23,5	3,5	0,75	0,2

4.1. táblázat. A felhasznált korrózióálló acél próbatetek kémiai összetétele (maximális megengedett értékek) (%) [22]

4.1. Kísérleti paraméterek

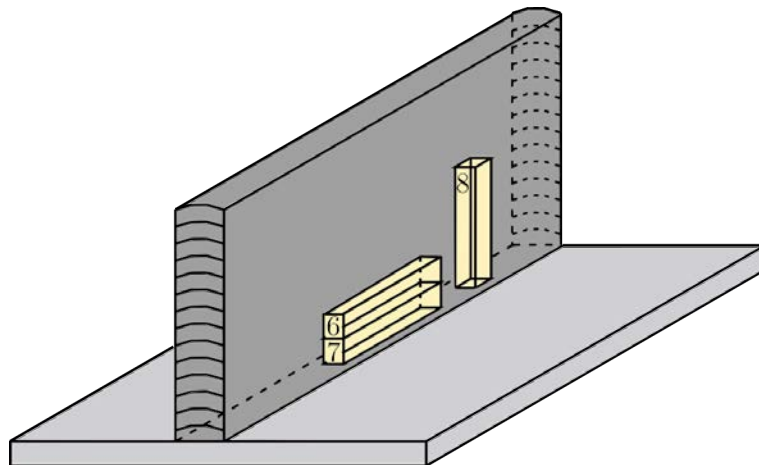
A kísérletekhez két különböző additív eljárással készített 316L és 2209 ausztenites-ferrites korrózióálló acélminőséget használtam.

A korábban ismertetett WAAM eljárás technológiai paraméterei az alábbiak voltak:

- Áramerősség (átlagos érték): $\bar{I} = 142 \text{ A}$,
- Huzalelőtolási sebesség: 3,8 m/min

- Feszültség: $U = 19 \text{ V}$,
- Haladási sebesség: $v = 50 \text{ cm/min}$,
- Hegesztőanyag: Böhler G22 9 3 NL (ER 2209), $d = 1,2 \text{ mm}$,
- Hőbevitel: $\bar{q} = 0,26 \text{ kJ/mm}$
- Védőgáz: M12 - Ar-HeC-20/2, 15 l/min,
- Áramátadó-munkadarab távolság 10 mm.

A hegesztéseket Yaskawa Motoman MA1400 típusú robotkarral és Lincoln Power Wave i400 áramforrással végeztük el. A falat 34 rétegből építettük fel, a rétegek közötti hőmérséklet 150° C volt. A vizsgálatokhoz egy $300 \times 250 \times 20 \text{ mm}$ befoglaló méretű falat készítettünk, amelyből a 4.1. ábra szerint munkáltunk ki próbatesteket. A próbatestek méretei az MSZ EN ISO 148-3:2017 szabvány szerinti, befoglaló méretük $55 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$.



4.1. ábra. WAAM eljárással készített próbatestek elhelyezkedése a falban

A vizsgálatokhoz három darab 2209-WAAM próbatestet és két darab 316L-LPBF próbatestet készítettünk elő. A kísérleti paramétereket a 4.2. táblázat tartalmazza:

A WAAM-falból kimunkált Charpy próbatestek elütését követően azok egyik felét hőkezeltünk, az ausztenit-ferrit arány visszaállításának céljából. Ezen próbatestek jelölése HT.

4.1.1. Hőkezelés

A 316L-LPBF próbatestek esetében a hőkezelés közvetlenül a gyártás után történő feszültségcsökkentő hőkezelés volt [23]. A kemencét 3 óra alatt fűtöttük fel 560° C -ra,

Próbatest megnevezése	Anyagminőség	Építési irány (lásd 4.1.2)	Hőkezelés
2209NHT-#6	2209	0°	Hőkezeletlen
2209NHT-#7	2209	0°	Hőkezeletlen
2209NHT-#8	2209	90°	Hőkezeletlen
2209HT-#6	2209	0°	1350° C 1 óra
2209HT-#7	2209	0°	1350° C 1 óra
2209HT-#8	2209	90°	1350° C 1 óra
316LNHT-#4	316L	90°	Hőkezeletlen
316LHT-#4	316L	90°	560° C 3+3 óra

4.2. táblázat. Kísérleti paraméterek az additívan gyártott próbatestekhez

majd ezen a hőmérsékleten hűtöttük 3 órán keresztül. A próbatestek a kemencében hűltek le.

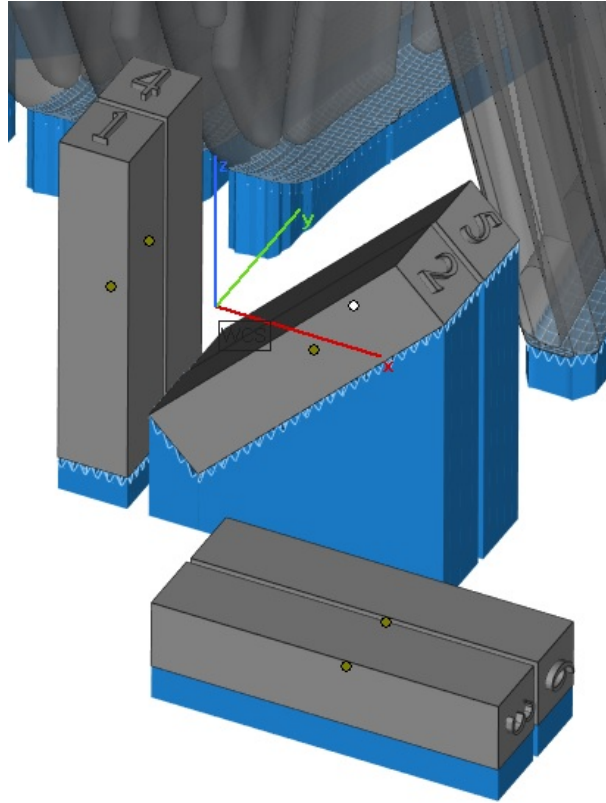
A 2209-WAAM próbatestek esetében a hőkezelés célja az ausztenit-ferrit arány visszaállítása a szabványban előírt határok (30 – 70%) közé. A korábbi szakirodalmi áttekintésben ismertetett fázisarányokat bemutató ábrát alapul véve a hőkezeléseket először 1300° C-on végeztem el, azonban ez a hőmérséklet nem adott kielégítő eredményeket. A fázisarány nagyobb mértékű módosításához az egyes próbatesteket 1350° C-on hőkezelttem.

4.1.2. Építési irány

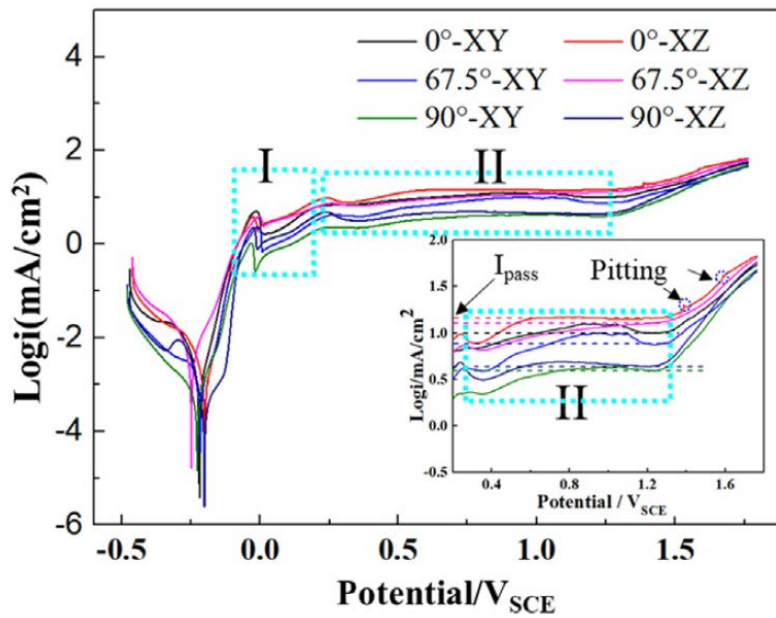
Az LPBF eljárással készített próbatestek esetében az építési irányt a 4.2. ábra szerint értelmezhetjük. A WAAM eljárással készült próbatest kimunkálása látható a 4.1. ábrán, az 1-3 próbatestek a fallal párhuzamos, a 4. sorszámú próbatest merőlegesen került kimunkálásra az épített falból.

Zhao és kutatótársai [24] additívan gyártott 316L anyagminőségű próbatestek korróziós tulajdonságait vizsgálták a pásztázási módszer és az építési irány függvényében. Vizsgálataikhoz az elkészített próbatesteket epoxigyantába ágyazták, majd a szabadon hagyott 1 cm² elektródaként használt felületet polírozták. Kutatásuk során azt találták, hogy az építési iránynak hatása van a mikroszerkezetre és a korróziós viselkedésre. A 67,5°-ban pásztázott minta korrózióállósága volt a legkisebb, míg az építési irányra merőleges síkok korróziós viselkedése volt a legjobb (4.3. ábra).

A próbatestekből metallográfiai csiszolatokat készítettem, amelyeken vizsgáltam azok szövetszerkezetét (optikai- és elektronmikroszkóppal), mikrokeménységet mértem Vickers-eljárással. Elektrokémiai korróziós vizsgálatot is végeztem az egyes próbatesteken, *Biologic SP-150* típusú potenciosztáttal, *ASTM G5-14* szabvány szerint.



4.2. ábra. Építési irányok értelmezése a 316L-LPBF próbatestek esetében



4.3. ábra. Eltérő építési irányok és pásztázási stratégiák hatása a korróziós tulajdonságokra [24]

4.2. Eredmények és kiértékelésük

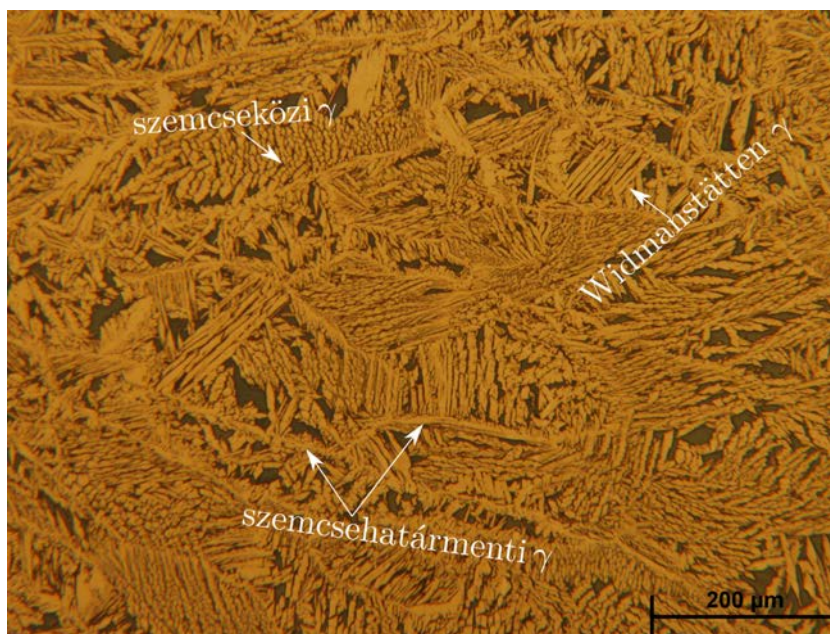
Az elvégzett méréseket, vizsgálatokat az alábbiakban részletesebben mutatom be.

4.2.1. Szövetszerkezet vizsgálat

A szövetszerkezet vizsgálatokhoz Olympus PMG-3 fémmikroszkópot használtam.

4.2.1.1. WAAM 2209

Az elkészített próbatesteket a szövetszerkezet vizsgálatához először hidegbeágyazással epoxigyantába ágyaztam, majd az egyes darabokat egyedi jelöléssel láttam el a későbbi azonosításukhoz. A beágyazást követően a mintákat nedves csiszolással SiC csiszoló papíron, majd $3\mu\text{m}$ gyémánt szuszpenzió használatával políroztam. A polírozást követően rövid időn belül kémiai maratással láthatóvá tettem a szövetszerkezetet. A kémiai maratáshoz módosított *Beraha II.* típusú marószert használtam, amelynek összetétele 60 ml víz, 30 ml sósav, 1 g kálium piroszulfid. A maratást cseppentéses módszerrel végeztem el, a csiszolatok felületének opálosodásakor azokat vízben leöblítettem majd alkoholos öblítés után szárítottam őket. A hőkezeletlen minták jellemző szövetszerkezete a 4.4. ábrán



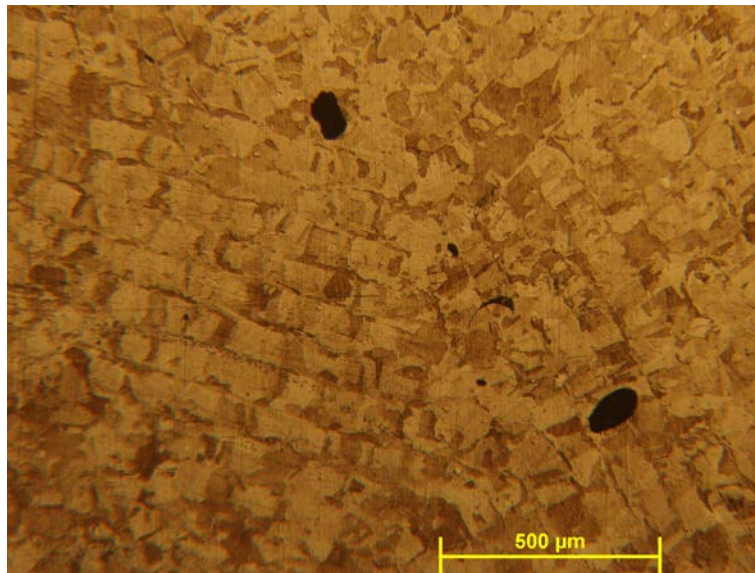
4.4. ábra. A WAAM 2209 eljárással készült hőkezeletlen minták jellemző szövetszerkezete (a sötét területek ferrit, a világos területek ausztenit fázisok)

látható. Megfigyelhető az ausztenit tartalom megnövekedése, a szabványosan elfogadható 70 – 30% ausztenittartalomtól való eltérés. A mikroszkópi felvételen Widmanstätten,

szemcsehatármenti és szemcseközi ausztenitet láthatunk [25]. A későbbiekben az egyes minták ferritszkópos mérései láthatóak lesznek.

4.2.1.2. LPBF 316L

Az LPBF-316L mintasorozat darabjait is a korábban ismertetett módon készítettem elő, különbség csupán az alkalmazott marószerben volt. A 316L anyagminőség szövetszerkezetének vizsgálatához *Adler* típusú marószert használtam, melynek összetétele 75 ml víz, 9 g rézammónium-klorid, 150 ml sósav, 45 g hidratált vasklorid. Az LPBF-316L mintasorozat jellemző szövetszerkezete a 4.5. ábrán látható. A mikroszerkezetet tovább vizsgálva,



4.5. ábra. A lézersugaras porágyoloasztással készített minták jellemző szövetszerkezete és gyártási porozitások

elektronmikroszkóppal részletesebb felvételeket tudunk készíteni egy-egy porozitás környezetéről. A 4.6. ábrán látható üreg is egy ilyen gyártás során keletkezett porozitás, körülötte több néhány mikrométer átmérőjű porozitással.

4.2.2. Mikroeménység-mérés

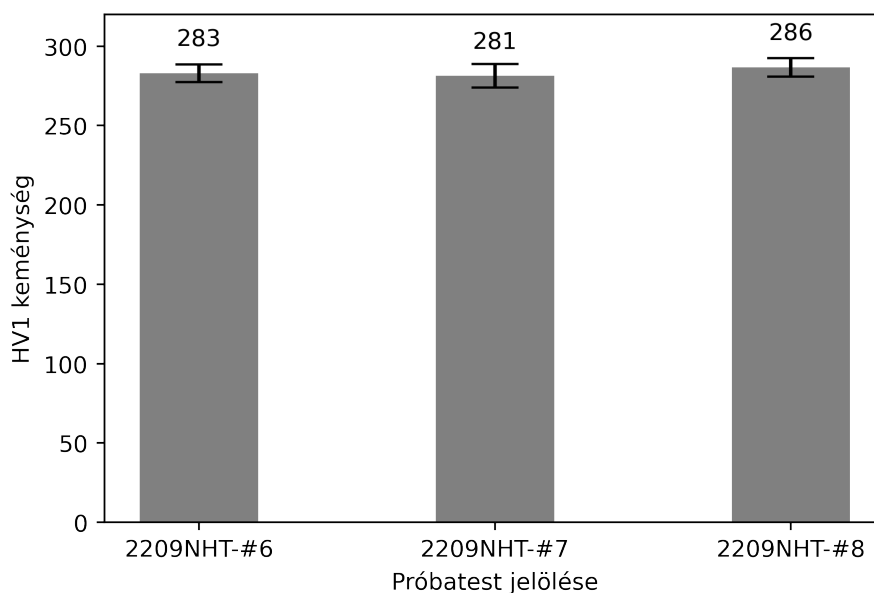
A mikroeménység-méréseket Buehler Indentamet 1100 mikroeménységmérő berendezéssel végeztem el. A lenyomatokat az egyes minták középvonalában, egymástól azonos távolságra öt pontban mértem.



4.6. ábra. Elektronmikroszkópos felvétel egy porozitás környezetéről

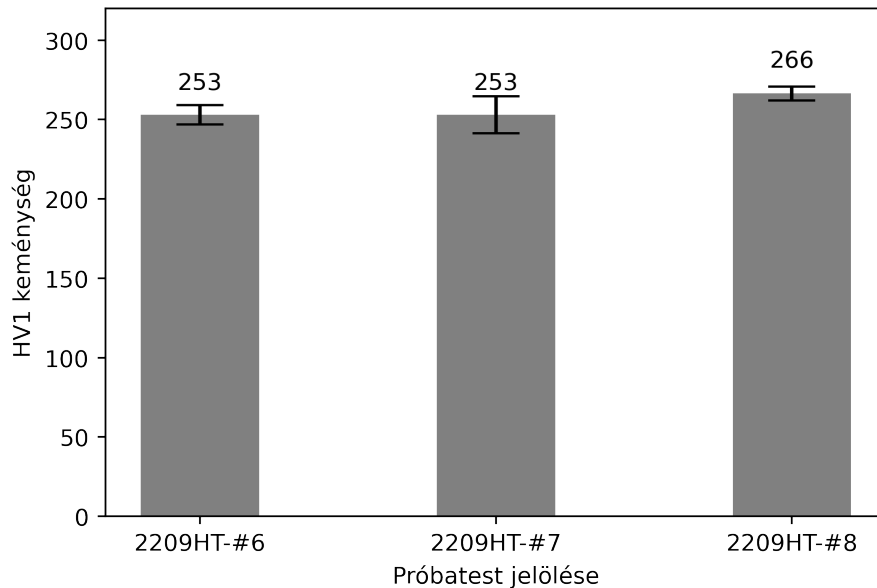
4.2.2.1. WAAM 2209

Az additív huzalelektrodás védőgázos ívhegesztéssel készített minták keménységmérési eredményei a 4.7. ábrán láthatók.



4.7. ábra. A WAAM eljárással készített hőkezeletlen minták keménység értékei

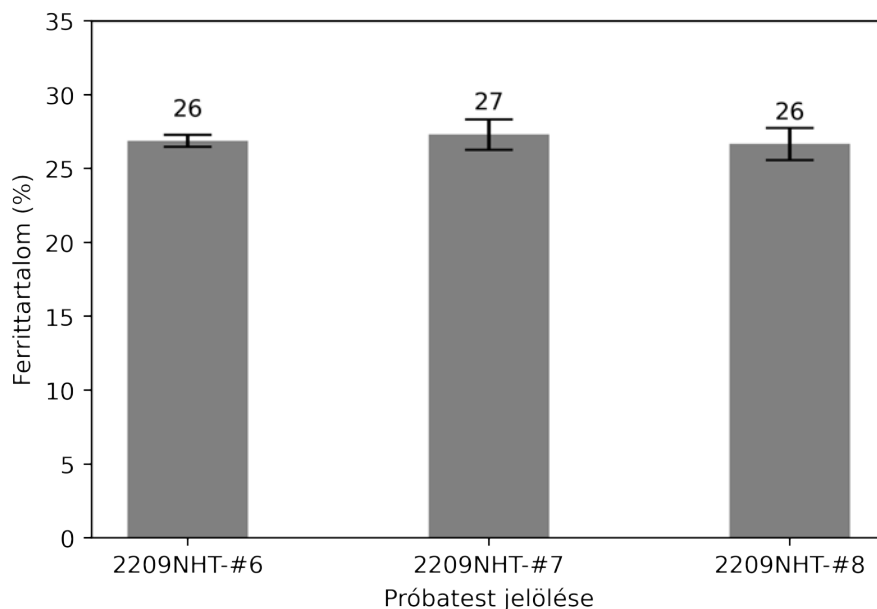
A hőkezelés után mért keménységértékek a 4.8. ábrán láthatók.



4.8. ábra. A WAAM eljárással készített hőkezelt minták keménység értékei

4.2.3. Ferrittartalom mérése

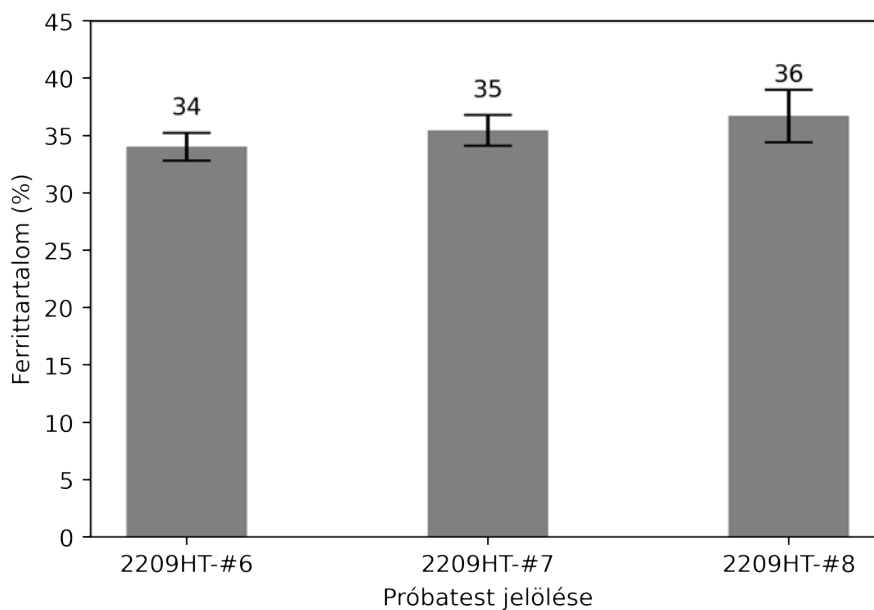
A ferrittartalmat Fischer típusú ferritszkóp segítségével határoztam meg. Az egyes próbatesteken 5 pontban mértem a ferrittartalmat, majd azok átlagát ábrázoltam a 4.9. és 4.10. ábrákon. A hőkezeletlen állapotban mért próbatestek nem felelnek meg a szab-



4.9. ábra. A hőkezeletlen WAAM 2209 mintasorozat ferrittartalma

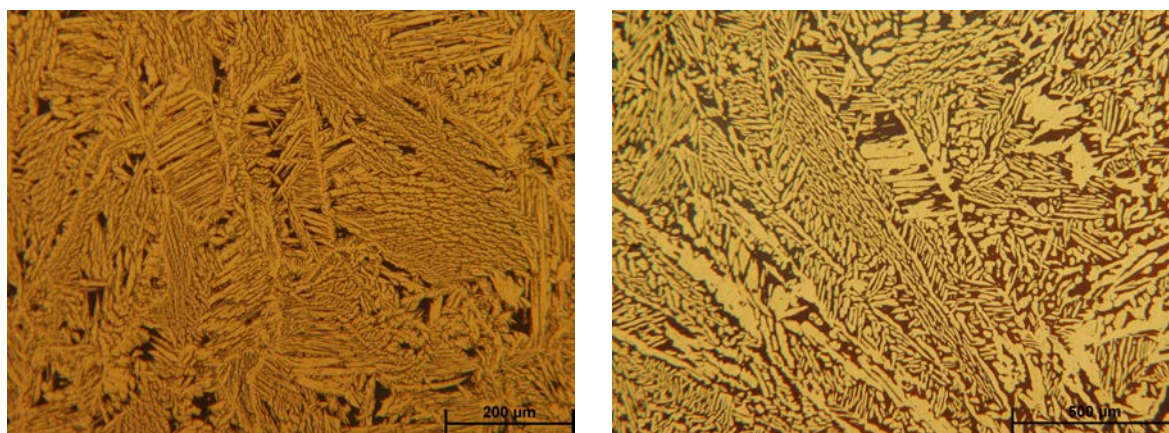
ványosan előírt 30 – 70 % fázisarányának. Ez a gyártás közbeni hőciklusokból adódó áthőkezelődésnek, illetve lassú hűlési sebességnek köszönhető.

A hőkezelt mintákon már a szabványt kielégítő, 30 % feletti ferrittartalmakat mértem. A 4.11. ábrán látható szövetszerkezeti képen egy hőkezeletlen illetve egy hőkezelt minta,



4.10. ábra. A hőkezelt WAAM 2209 mintasorozat ferrittartalma

ahol szintén megfigyelhető a ferrittartalom növekedése.



(a) A WAAM eljárással készített hőkezeletlen minták szövetszerkezete (b) A WAAM eljárással készített hőkezelt minták szövetszerkezete

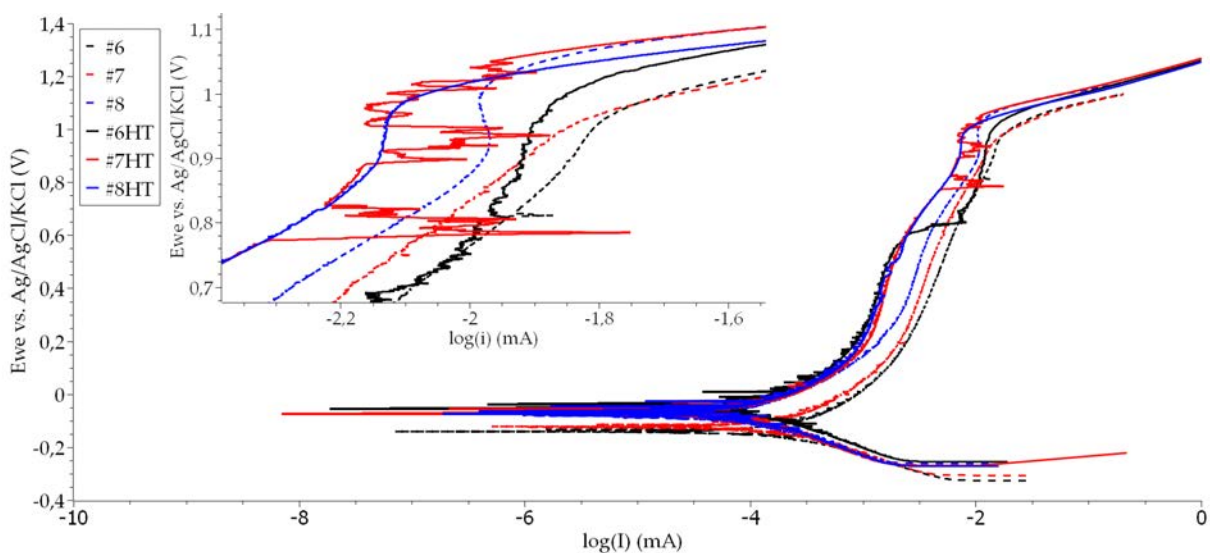
4.11. ábra. Ferrittartalom változása a hőkezelés hatására

4.2.4. Elektrokémiai korróziós mérések

Az elektrokémiai korróziós méréseket egy *Biologic SP-150* típusú potenciosztáttal, *ASTM G5-14* szabvány szerint hajtottam végre. A mérési elrendezésben a munkaelektroda az egyes vizsgálati próbatest, az ellenelektroda platina háló, illetve a referencia elektróda egy tútelített Ag/AgCl/KCl elektróda volt. Az elektrolit minden esetben 3,5% NaCl oldat volt, melyet nagy tisztaságú NaCl és desztillált vízből állítottam elő. A korróziós cella összeállítását követően 45 percen keresztül, a korróziós potenciál stabilizálódásáig vártam. A feszültség pásztázási sebessége 1 mV/s volt, OCP – 0,2 V-tól OCP + 1,5 V-ig.

4.2.4.1. WAAM 2209

Az additív huzalelektrodás védőgázos ívhegesztéssel készült minták a felületük lakkozása után az elektrolitba félig merítve mértem. A lakkozáshoz cellulóz-nitrát alapú fedőlakkot használtam.



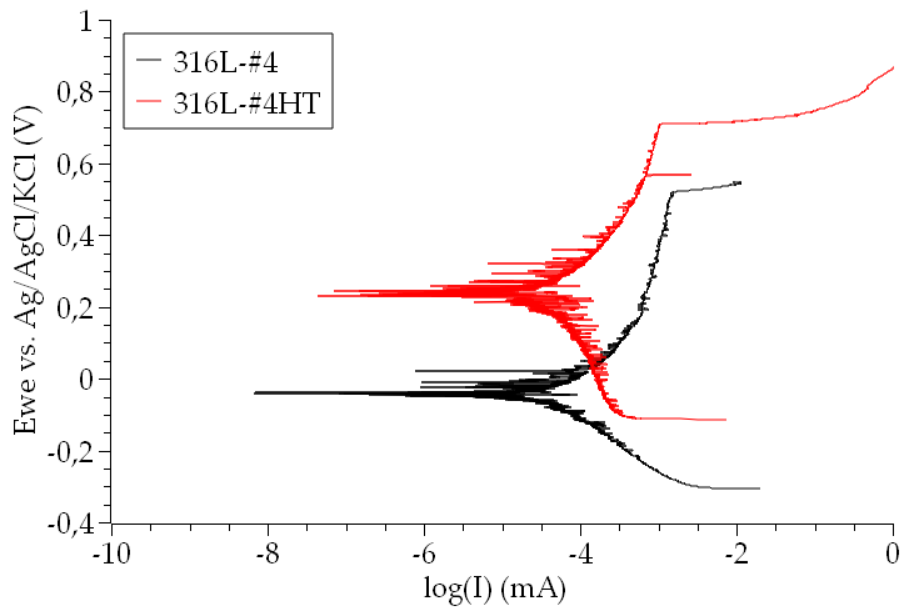
4.12. ábra. A 2209 WAAM mintasorozat elektrokémiai méréseinek eredménye

A mintasorozaton jól megfigyelhető módon két csoportra válnak a hőkezeletlen és a hőkezelt próbatestek. A kialakuló korróziós áram logaritmusában a különbségük 0,5 mA. Ez a különbség elsősorban a korábban tárgyalt fázisarányának és az abból eredő ötvözőeloszlásnak köszönhető, a hőkezelt minták ferrittartalma nagyobb.

4.2.4.2. LPBF 316L

A WAAM eljárással készült mintákhoz hasonlóan végeztem el a minták elektrokémiai korróziós méréseit. A mérések eredményei a 4.13. ábrán látható.

A mérési eredmények alapján mind a korróziós potenciálban, mind a korróziós áramban mérhető különbség jelentkezik a hőkezelt és hőkezeletlen minták között.



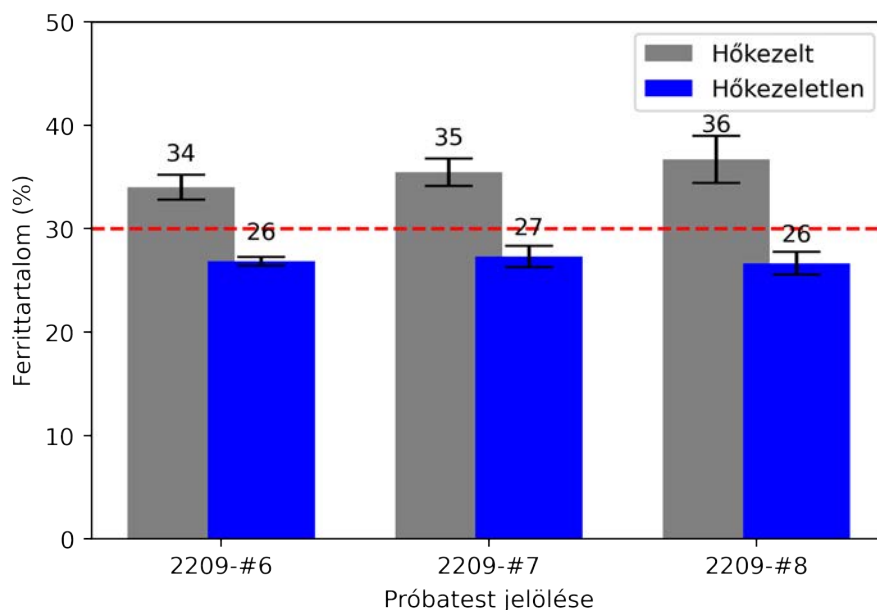
4.13. ábra. A lézersugaras porágyolvasztással készített 316L próbatestek elektrokémiai méréseinek eredménye

4.3. Összefoglalás

Dolgozatomban különböző összetételű és eltérő gyártástechnológiájú rozsdamentes anyagminőségeket vizsgáltam. A 2209 jelű duplex minőségű minták additív huzalelektrodás ívhegesztéssel, a 316L jelű ausztenites minőségű minták lézersugaras porágyolvasztással készültek. Az elkészült próbatestekből csiszolatokat készítettem, melyeken szövetszerkezetvizsgálatot, keménységmérést, ferrittartalom mérést és korróziós vizsgálatokat hajtottam végre. A vizsgálatok eredményeként az alábbi megállapításokra jutottam:

4.3.1. WAAM 2209

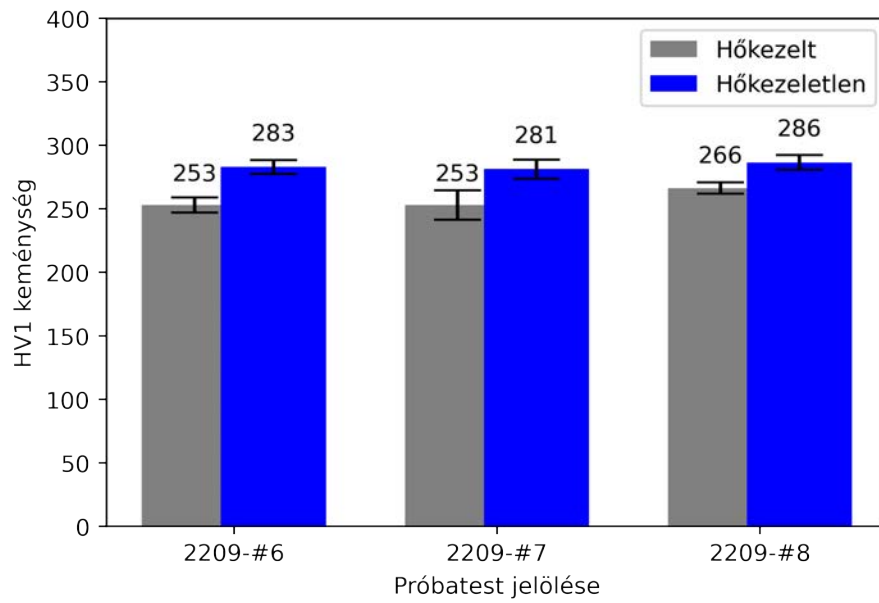
Az additív huzalelektrodás védőgázos ívhegesztéssel készült próbatestek esetében megállapítható, hogy a gyártás közbeni hőciklusok hatására kialakuló fázisarány az elfogadható 30 – 70% aránytól eltérő, amely az anyagminőség korróziós tulajdonságainak romlását eredményezi. A fázisarány egy 1350° C-on végzett egy órás oldó hőkezeléssel, majd vízben való hűtéssel újra az elfogadható tartományba hozható (lásd 4.14. ábra).



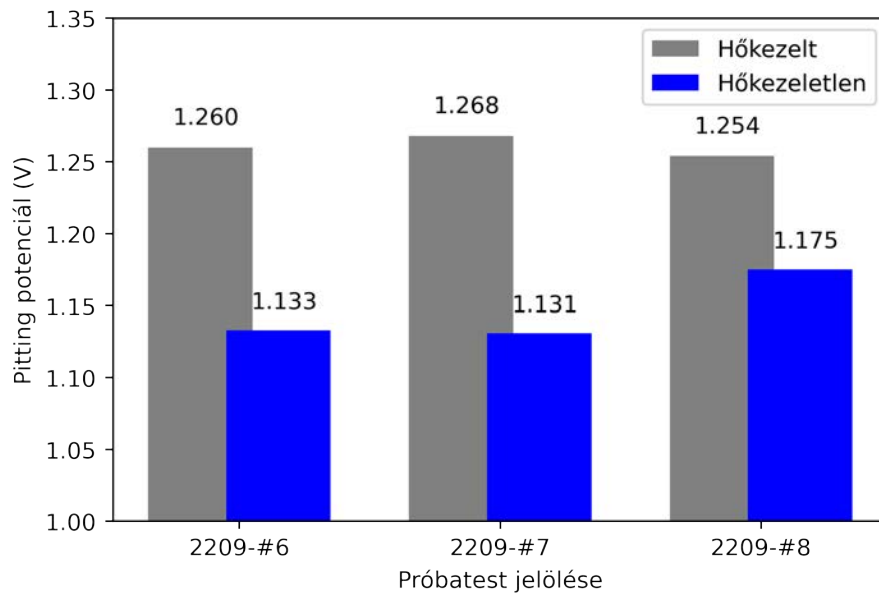
4.14. ábra. A WAAM 2209 mintasorozat ferrittartalma a hőkezelés előtt és után

A hőkezelést követő keménységmérés eredményei alapján látható, hogy a hőkezelt minták keménységértéke 20 – 30 HV1 értékkel kisebb, mint a hőkezeletlen mintáké (lásd 4.15. ábra).

A hőkezelés hatására a minták pitting potenciáljában is kedvező változás figyelhető meg (4.16. ábra). A pitting potenciál ilyen mértékű változását nem csupán a ferrittartalom



4.15. ábra. A WAAM 2209 mintasorozat keménységértékei a hőkezelés előtt és után



4.16. ábra. A WAAM 2209 mintasorozat pitting potenciálja a hőkezelés előtt és után

növekedése, hanem feltehetően az ötvözőeloszlás okozza [26]. A hőkezelés hatására a ferritképző ötvözők (főként Cr, Mo) egyenlőbb eloszlást mutatnak az ausztenit és ferrit fázisok között, mint a hőkezeletlen minták esetében. Az oldó hőkezelés hőmérsékletének növelésével a ferritképző ötvözők mennyisége lecsökken a ferrit fázisban és megnövekedik az ausztenitben. Ennek az ötvözőeloszlás-változásnak az oka, hogy az oldó hőkezelés hőmérsékletének növelésével növekedik a ferrit fázisaránya, ezért a króm és molibdén relatív mennyiség csökkent a ferrit fázisban, míg az ausztenit fázisban növekedést mutat [26]. Ezen viselkedés vizsgálatára, igazolására a későbbiekben SEM-EDS méréseket fogok végezni a mintasorozaton.

4.3.2. LPBF 316L

A lézersugaras porágyolvasztással készített próbatesteken végzett néhány kísérletből messzemenő következtetés nem vonható le, ezért ezen kísérleteket a jövőben mindenképpen folytatni fogom. A hátralévő kísérletekben eltérő építési irányú és hőkezelt ségű próbatesteket fogok vizsgálni, hasonlóan a most bemutatottakhoz.

Az eddig elvégzett kísérletekből megállapítható, hogy a feszültségcsökkentő hőkezelés kedvező hatással bír az anyag korrózióállóságára, amely az elektrokémiai korróziós vizsgálatok során a pitting potenciál növekedésében és a korróziós áram csökkenésében mutatkozik meg. A hőkezeletlen 90 fokos építési irányban vizsgált próbatest pitting potenciálja $E_{pit} = 0,548 \text{ V}$, a hőkezelt 90 fokos építési irányban vizsgált próbatesté $E_{pit} = 0,710 \text{ V}$.

Irodalomjegyzék

- [1] MSZ EN: Korrózióálló acélok. 1. rész: A korrózióálló acélok jegyzéke. 2015.
- [2] Dr. Bődök Károly: Az ötvözetlen, gyengén és erősen ötvözött szerkezeti acélok korrózióállósága, különös tekintettel azok hegeszthetőségére. CORWELD, 1997.
- [3] Outokumpu: Handbook of stainless steel. 2014.
- [4] Outokumpu: History of duplex stainless steel. URL <https://www.outokumpu.com/en/expertise/2020/duplex-90-years/history-of-duplex-stainless-steel>. Megnyitva: 2021.10.22.
- [5] John C Lippold – Damian J Kotecki: *Welding metallurgy and weldability of stainless steels*. Chichester, England, 2005. március, Wiley-Blackwell.
- [6] A.L. Schaeffler: Constitution diagram for stainless steel weld metal. *Metal Progress*, 1949. 680.
- [7] Iris Alvarez-Armas – Suzanne Degallaix-Moreuil (szerk.): *Duplex Stainless Steels*. London, England, 2009. október, ISTE Ltd and John Wiley & Sons.
- [8] Mats Liljas – Pelle Johansson – Hui-Ping Liu – Claes-Olof A. Olsson: Development of a Lean Duplex Stainless Steel. *Steel Research International*, 79. évf. (2008) 6. sz., 466–473. p. ISSN 1611-3683.
- [9] Komócsin Mihály: Duplex acélok és hegesztésük. Miskolci Egyetem.
- [10] Uzsonyi Sándor – Asztalos Lilla – Dobránszky János: Duplex korrózióálló acél durvalemezek hegesztése. *XX. Fiala Műszakiak Tudományos Ülésszaka*, 2015., 315–318. p.
URL <http://hdl.handle.net/10598/28646>.
- [11] A. Pramanik – G. Littlefair – A. K. Basak: Weldability of duplex stainless steel. *Materials and Manufacturing Processes*, 30. évf. (2015) 9. sz., 1053–1068. p.
URL <https://doi.org/10.1080/10426914.2015.1019126>.
- [12] Marina Knyazeva – Michael Pohl: Duplex steels: Part i: Genesis, formation, structure. 2. évf. (2013. április) 2. sz., 113–121. p. URL <https://doi.org/10.1007/s13632-013-0066-8>.
- [13] Fémek korróziójának elmélete és vizsgálatának módszerei.
- [14] R.R Maller: Passivation of stainless steel. *Trends in Food Science Technology*, 9. évf. (1998. január) 1. sz., 28–32. p. URL [https://doi.org/10.1016/s0924-2244\(97\)00004-6](https://doi.org/10.1016/s0924-2244(97)00004-6).
- [15] Dr. Dobránszky János: A szerkezeti anyagok korróziója előadásjegyzet. BME ATT, 2022/23/2.

- [16] Holden Hyer: Understanding solidification behavior of selected aluminum and magnesium alloys additively manufactured by laser powder bed fusion. 2020.
URL <http://rgdoi.net/10.13140/RG.2.2.31403.77605>.
- [17] Sohini Chowdhury – N. Yadaiah – Chander Prakash – Seeram Ramakrishna – Saurav Dixit – Lovi Raj Gupta – Dharam Buddhi: Laser powder bed fusion: a state-of-the-art review of the technology, materials, properties, defects, and numerical modelling. *Journal of Materials Research and Technology*, 20. évf. (2022. szeptember), 2109–2172. p. URL <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.07.121>.
- [18] Dr. Szunyogh László et al.: Hegesztés és rokon technológiák. Gépipari Tudományos Egyesület, Budapest, 2007. Kézikönyv.
- [19] Marcus A. Jackson – Arik Van Asten – Justin D. Morrow – Sangkee Min – Frank E. Pfefferkorn: A comparison of energy consumption in wire-based and powder-based additive-subtractive manufacturing. *Procedia Manufacturing*, 5. évf. (2016), 989–1005. p.
URL <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2016.08.087>.
- [20] Donghong Ding – Zengxi Pan – Dominic Cuiuri – Huijun Li: Wire-feed additive manufacturing of metal components: technologies, developments and future interests. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 81. évf. (2015. május) 1-4. sz., 465–481. p.
URL <https://doi.org/10.1007/s00170-015-7077-3>.
- [21] Jun Xiong – Yanjiang Li – Rong Li – Ziqiu Yin: Influences of process parameters on surface roughness of multi-layer single-pass thin-walled parts in GMAW-based additive manufacturing. *Journal of Materials Processing Technology*, 252. évf. (2018. február), 128–136. p.
URL <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2017.09.020>.
- [22] SACIT: Equist acélkalauz. SACIT Acéltanácsadó Kft, Budapest.
- [23] M. Kumaran – V. Senthilkumar – T. Sathies – C.T. Justus Panicker: Effect of heat treatment on stainless steel 316l alloy sandwich structure fabricated using directed energy deposition and powder bed fusion. *Materials Letters*, 313. évf. (2022. április), 131766. p.
URL <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.131766>.
- [24] Cuiling Zhao – Yuchao Bai – Yu Zhang – Xiaopeng Wang – Jun Min Xue – Hao Wang: Influence of scanning strategy and building direction on microstructure and corrosion behaviour of selective laser melted 316l stainless steel. *Materials Design*, 209. évf. (2021. november), 109999. p.
URL <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109999>.
- [25] Xiaolin Bi – Ruifeng Li – Zhenxing Hu – Jiayang Gu – Chen Jiao: Microstructure and texture of 2205 duplex stainless steel additive parts fabricated by the cold metal transfer (CMT) wire and arc additive manufacturing (WAAM). *Metals*, 12. évf. (2022. szeptember) 10. sz., 1655. p.
URL <https://doi.org/10.3390/met12101655>.
- [26] Heejoon Hwang – Yongsoo Park: Effects of heat treatment on the phase ratio and corrosion resistance of duplex stainless steel. *MATERIALS TRANSACTIONS*, 50. évf. (2009) 6. sz., 1548–1552. p. URL <https://doi.org/10.2320/matertrans.mer2008168>.