

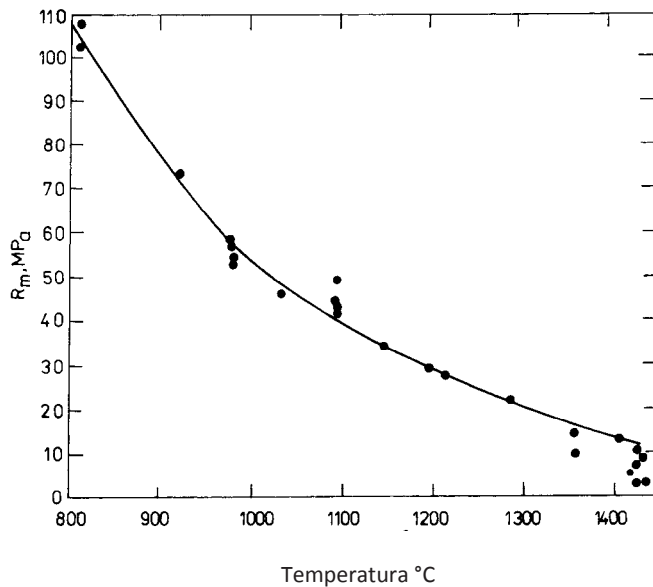
Ireneusz Telejko

Model pęknięcia krzepnącego stopu

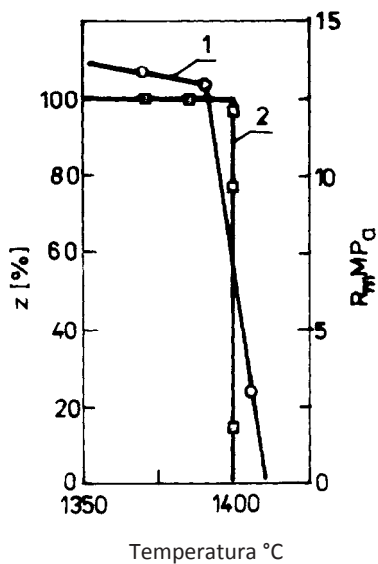
Zmienne w czasie i przestrzeni pola temperatury w krzepnącym i stygnącym metalu (w procesie odlewania wlewków, zalewania form odlewniczych metalem, spawania czy lutowania) wywołują zmiany jego objętości i kształtu. Z polem temperatury związane są również przemiany fazowe, przejawiające się w lokalnych zmianach objętości właściwej metalu. Zmianom tym z reguły przeciwstawiają się opory stawiane przez konstrukcję wyrobu i/lub przez formę, w której on krzepnie; w metalu pojawiają się naprężenia których porównanie z naprężeniem dopuszczalnym pozwala ocenić, jak daleko metal oddalony jest od swego stanu krytycznego. Najważniejszą wiadomością pozwalającą przewidywać zachowanie się materiału jest informacja o jego właściwościach mechanicznych – podstawowym kryterium odporności na działanie naprężeń. Badania właściwości mechanicznych stopów metali w temperaturach położonych wokół temperatury solidus oraz mechanizmu pęknięcia są ważnym kierunkiem prac naukowo-badawczych dotyczących naprężeń w okresie krzepnięcia i ich skutków.

Jednym ze sposobów badania właściwości mechanicznych metali i ich stopów jest próba rozciągania. Na ryc. 1–3 pokazano wyniki dla stali uzyskane w próbie rozciągania w wysokich temperaturach. Wytrzymałość na rozciąganie stali obniża się wraz ze wzrostem temperatury, w podwyższonych temperaturach wyraźnie, w miarę wzrostu temperatury badania – coraz wolniej. W pewnej temperaturze zaczyna się gwałtowny spadek wytrzymałości na rozciąganie do bardzo niskich, bliskich zeru wartości (ryc. 1, 2).

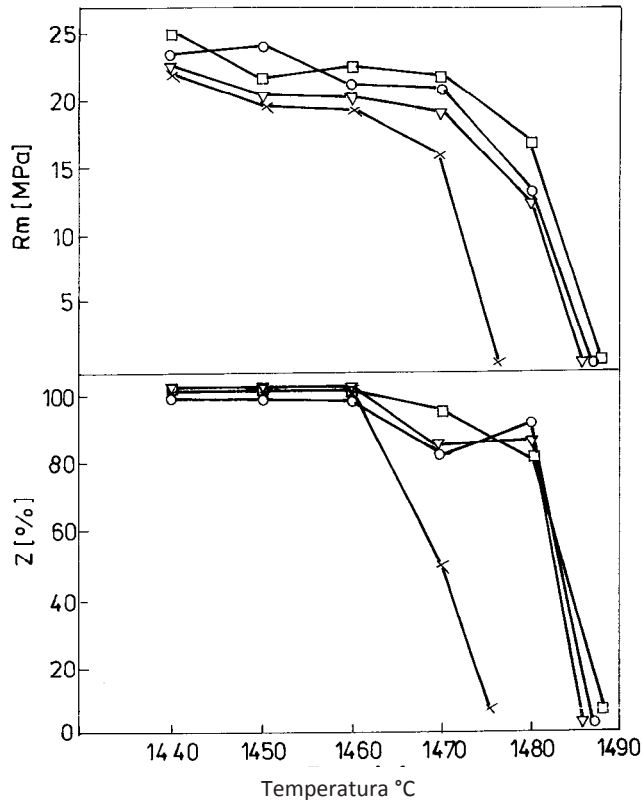
Stal w wysokich temperaturach charakteryzuje się dużymi wartościami wydłużenia i przewężeniem bliskim 100% (ryc. 2, 3). W temperaturze bliskiej temperatury gwałtownego obniżania wytrzymałości na rozciąganie obserwuje się gwałtowny spadek wydłużenia i przewężenia do zawsze bardzo niskich, bliskich zeru wartości. Zbliżona do pionowej część krzywej zależności przewężenia stali od temperatury jest temperaturą zerowej ciągliwości T_{zc} i granicą pomiędzy zakresem temperatur plastyczności i zakresem temperatur kruchości.



Ryc. 1. Wpływ temperatury na wytrzymałość na rozciąganie stali węglowej o zawartości: C=0,35%, Mn=0,98%, S=0,046% [1]



Ryc. 2. Temperatura graniczna T_{zc} pomiędzy zakresami kruchości i plastyczności stali węglowej (0,39%C) [2]. 1 – wytrzymałość na rozciąganie; 2 – przewężenie



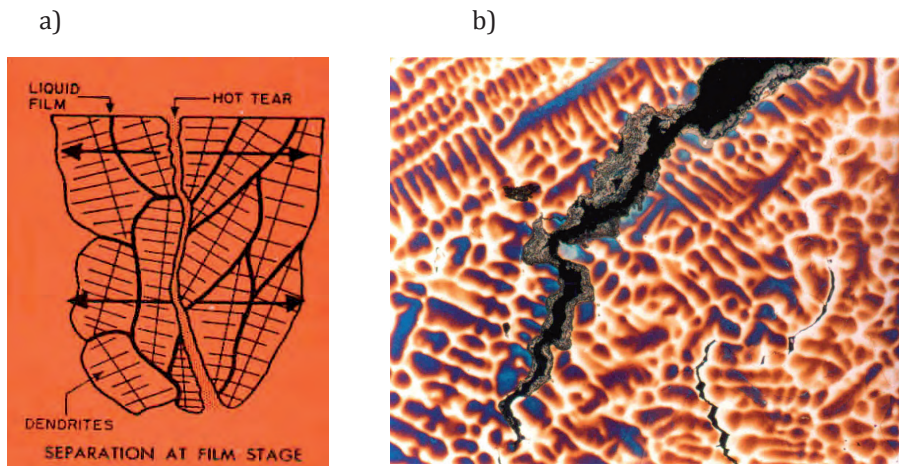
Ryc. 3. Wpływ tytanu na właściwości mechaniczne staliwa LOH13N6M w wysokich temperaturach, x – bez dodatku Ti, Δ – 0,10% Ti, o – 0,15% Ti, □ – 0,30% Ti [3]

Modele pęknięcia na gorąco stopu

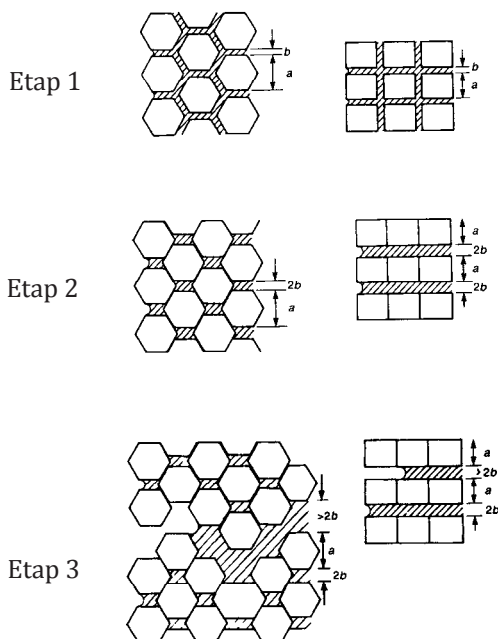
Pęknięcie przez rozerwanie warstewki cieczy międzykrystalicznej

Pokazaną na rys. 1–3 zależność właściwości mechanicznych stali (stopów metali) od temperatury tłumaczy się, wykorzystując teorię „ciekłego filmu” (*liquid film theory*) W.S. Pelliniego [4] (ryc. 4).

Duża zgodność modelu pęknięcia z rzeczywistym przebiegiem procesu przyczyniła się do tego, że teoria „ciekłego filmu” jest wykorzystywana przez metalurgów, odlewników i spawalników. Aktualną wersję teorii ciekłego filmu przedstawiono na ryc. 5 [5]. W pewnej temperaturze krzepnący stop ma strukturę składającą się z pasm zakrzepłego metalu o grubości a , rozdzielonych warstewkami cieczy (ciekłymi filmami) o grubości b (etap 1); stop znajduje się w zakresie temperatury stanu stało-ciekłego. W wyniku działania siły rozciągającej przesuwające się kryształy tworzą wspólne granice, a wyciśnięta z tych granic faza ciekła skupia się w odizolowanych od siebie ciekłych międzykrystalicznych przewarstwieniach (etap 2). Siły napiecia powierzchniowego powodują utworzenie się menisku wklęsłego (ciecz zwilża kryształy). Dalsze działanie siły wywołuje przemieszczanie się menisku cieczy międzykrystalicznej w głąb stopu (etap 3); tworzy się pęknięcie.



Ryc. 4. Pęknięcie stopu w stanie stało-ciekłym przez naruszenie ciągłości „ciekłego filmu”; a) model pęknięcia, b) fragment pęknięcia na gorąco w odlewie ze staliwa



Ryc. 5. Model procesu pęknięcia stopu w zakresie temperatury stanu stało-ciekłego [5]

Powierzchnia cieczy pomiędzy kryształami przybiera kształt półcyindra. Błona powierzchniowa cieczy jest podobna do rozciąganej błonki sprężystej, dąży więc do przyjęcia kształtu płaskiej powierzchni, rozciągając warstewki cieczy pod nią położone. Oznacza to, że błona powierzchniowa wywiera na ciecz o płaskiej powierzchni dodatkowe ciśnienie ujemne, którego wartość jest równa:

$$p = \frac{2\gamma_{c-g} \cos \Theta}{b} \quad (1)$$

gdzie: γ_{c-g} – napięcie powierzchniowe cieczy, Θ – kąt zwilżania fazy stałej przez ciecz, b – grubość warstewki cieczy pomiędzy kryształami.

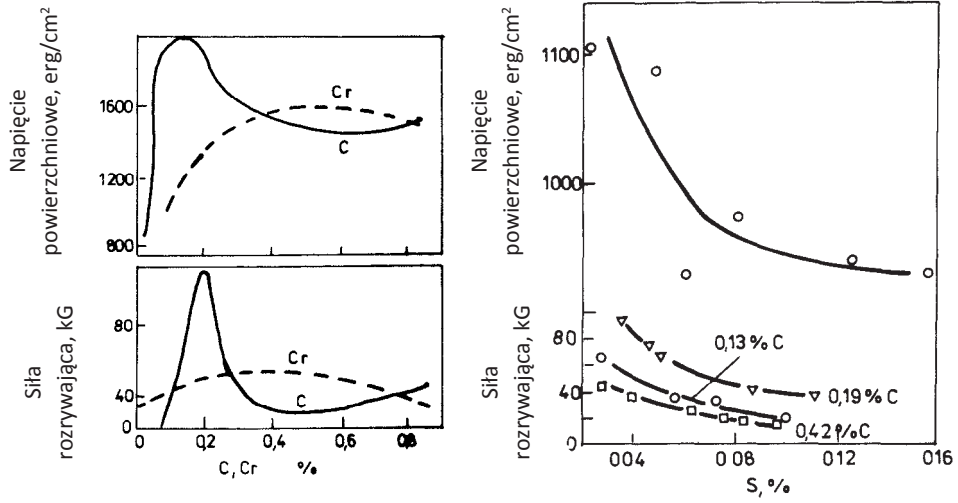
Analiza równania (1) pozwala na sformułowanie następującego wniosku: wytrzymałość na rozciąganie stopu w stanie stało-ciekłym jest proporcjonalna do napięcia powierzchniowego cieczy międzykrystalicznej i odwrotnie proporcjonalna do grubości warstewki cieczy. Do wywołania pęknięcia wystarczy zatem siła potrzebna do przewyciężenia sił napięcia powierzchniowego cieczy międzykrystalicznej. Dlatego w obecności międzykrystalicznych ciekłych warstewek, w stanie stało-ciekłym, właściwości mechaniczne metalu są bardzo niskie; stop znajduje się w temperaturowym zakresie kruchości. Efektywnym sposobem podwyższenia właściwości mechanicznych stali w temperaturach stanu stało-ciekłego jest zatem zwiększenie napięcia powierzchniowego ciekłej stali (ryc. 6) oraz rozdrobnienie struktury pierwotnej.

Pęknięcie na skutek wad struktury powstających podczas krzepnięcia staliwa

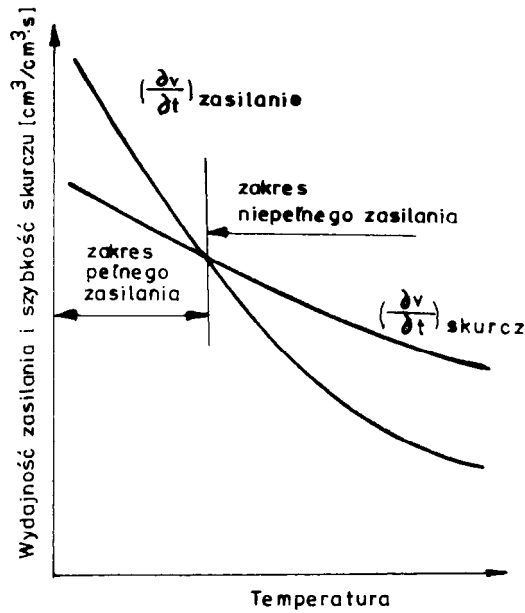
Niektórzy autorzy [np. 6–8] upatrują przyczynę kruchości stali (stopów metali) w wysokich temperaturach w wadach struktury powstałych podczas krzepnięcia. Budowane modele powstawania i/lub rozwoju zarodków pęknięć, którymi są nieciągłości struktury, bazowane są na rozwiązaniach dotyczących transportu ciepła i masy w ośrodkach porowatych. Wynikiem niektórych rozważań są ilościowe kryteria opisujące warunki, których spełnienie zapobiega tworzeniu się wad struktury wywołujących gwałtowną utratę właściwości mechanicznych stopu. Najstarszym należącym do tej grupy jest kryterium U. Feurera [6]. Graficzną interpretację kryterium przedstawia ryc. 7. Mikroporowatość (zarodek pęknięcia) w krzepnącym stopie o założonym składzie chemicznym tworzy się od temperatury, od której szybkość skurczu objętościowego krzepnącego stopu przewyższa wydajność zasilania cieczą obszarów międzydendrytycznych.

Model autorów [8] uwzględnia warunki zasilania cieczą przestrzeni międzydendrytycznych i równoczesne rozciąganie szkieletu kryształów w kierunku prostopadłym do osi dendrytów. Autorzy [8] wprowadzają pojęcie krytycznej szybkości lokalnego odkształcenia, tj. takiej, której przekroczenie powoduje, że ciśnienie cieczy w obszarze pomiędzy wtórnymi gałęziami dendrytów obniża się do takiego, że w strukturze krzepnącego stopu pojawia się nieciągłość, która nie może zostać skompensowana dopływem cieczy z zewnątrz.

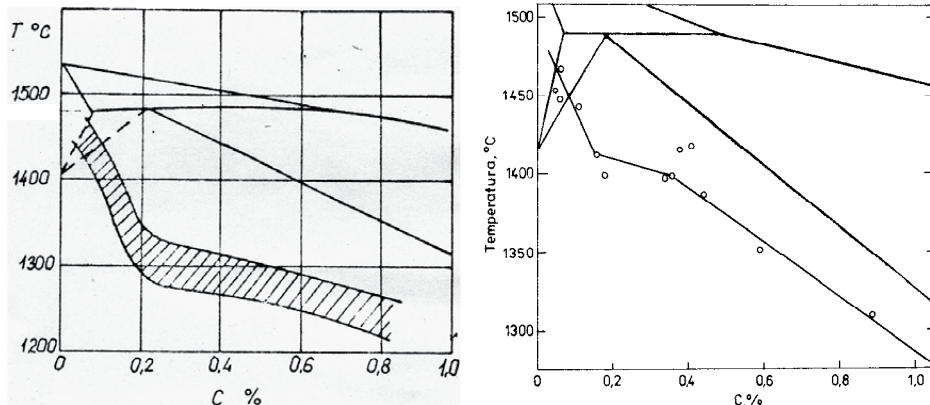
Obecność wad – zarodków pęknięć, powstających podczas krzepnięcia, jest przyczyną kruchości stali dlatego, że wydzielenia na granicach ziaren oraz towarzyszące im mikropory skurczowo-naprężeniowe osłabiają wytrzymałość granic ziaren w wysokich temperaturach. Obecność wad (przede wszystkim mikroporowatości, ale także wtrąceń niemetalicznych) sprzyja propagacji kruchego międzykrystalicznego pęknięcia [7]. Inicjacja takiego pęknięcia następuje po zakrzepnięciu niskotopliwych eutektyk, w temperaturze znacznie niższej od temperatury solidus (ryc. 8).



Ryc. 6. Wpływ składników na napięcie powierzchniowe ciekłej stali i jej wytrzymałość na rozciąganie w stanie stało-ciekłym [10]: a – wpływ węgla i chromu, b – wpływ siarki



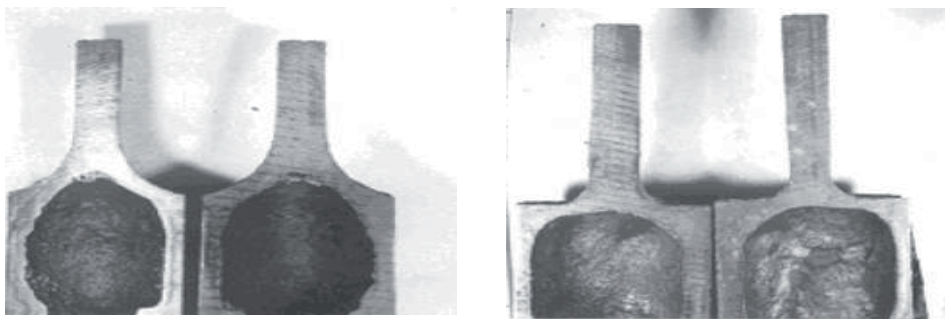
Ryc. 7. Graficzna interpretacja kryterium U. Feurera



Ryc. 8. Wyniki pomiarów granicy pomiędzy zakresem kruchości a zakresem plastyczności staliwa węglowego

Proponowany model pęknięcia – rozwój wewnętrznych zarodków pęknięć wypełnionych cieczą

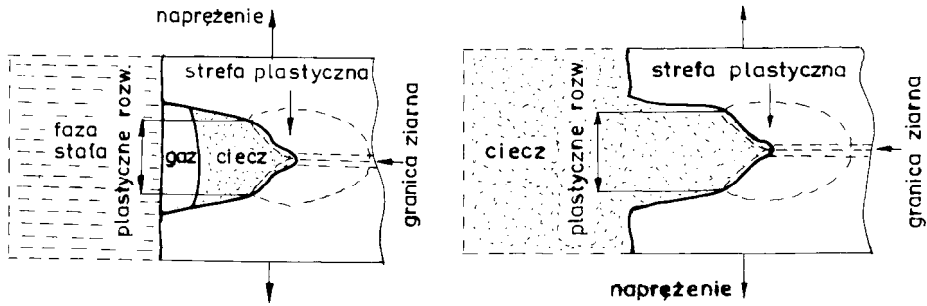
Model budowy stopu, przedstawiony na rys. 5, jest prawdziwy tylko wtedy, jeżeli krzepnięcie stopu odbywa się w warunkach krzepnięcia równoczesnego, tj. w takich, w których nie występują różnice temperatury na przekroju ścianki krzepnącego stopu lub różnice są tak małe, że można je pominąć. Tylko przy takim krzepnięciu struktura stopu jest jednakowa w każdym miejscu przekroju ścianki. Rzeczywiste warunki krzepnięcia znacznie różnią się od warunków krzepnięcia równoczesnego. Na ryc. 9 pokazano przekrój wlewków stalowych, krzepnących w formach piaskowych, które w krótkim czasie po zalaniu obrócono o 180° . Widoczna jest zewnętrzna warstwa zakrzepłego metalu.



Ryc. 9. Warstwa zakrzepła na przekroju krzepnącego wlewka

Na przekroju ścianki stopu krzepnącego w zakresie temperatury w warunkach rzeczywistych można zatem wyróżnić warstwy: w pełni zakrzepłą warstwę zewnętrzną oraz stało-ciekłą i/lub ciekłą warstwę wewnętrzną.

Fragment stopu, składający się z dwóch ziaren mających kontakt z fazą ciekłą, pokazano na ryc. 10. „Wtrącenie” fazy ciekłej jest zarodkiem pęknięcia. Utworzenie pęknięcia polega na rozwoju tego zarodka.



Ryc. 10. Schemat powstawania pęknięcia w krzepnącym stopie: a) – za mało fazy ciekłej do całkowitego wypełnienia pęknięcia, b) – ilość fazy ciekłej wystarczająca do wypełnienia pęknięcia [11]

Praca rozwoju zarodka w pęknięcie jest pracą utworzenia powierzchni poprzez rozdzielenie granic kryształów. Do zapisania zależności na wartość tej pracy w przeliczeniu na jednostkę powierzchni (pracy właściwej) można wykorzystać rozważania o pracy adhezji lub kohezji, podawane w podręcznikach np. do chemii fizycznej. Dla układu ciecz – ciało stałe, praca W_{s-c} oddzielenia kryształów wzdłuż granic ich ziaren wynosi:

$$W_{s-c} = 2\gamma_{s-c} - \gamma_{s-s} \quad (2)$$

gdzie: γ – energia międzyfazowa, indeksy, s – faza stała, c – ciecz, g – gaz.

Powstająca szczelina może zostać wypełniona fazą ciekłą. Możliwe są dwa przypadki utworzenia pęknięcia. Dla rozerwania warstewki cieczy pomiędzy kryształami potrzebna jest praca:

$$W_{c-g} = 2\gamma_{c-g} \quad (3)$$

Natomiast praca potrzebna do oderwania warstewki cieczy od kryształu wynosi:

$$W_{c-k} = \gamma_{c-g} - \gamma_{s-g} - \gamma_{s-c} \quad (4)$$

Z warunku równowagi sił działających na linię graniczną pomiędzy ciałem stałym, cieczą i gazem mamy zależność (ryc. 11):

$$\gamma_{s-g} = \gamma_{s-c} + \gamma_{c-g} \cos \Theta \quad (5)$$

gdzie Θ – kąt zwilżania.

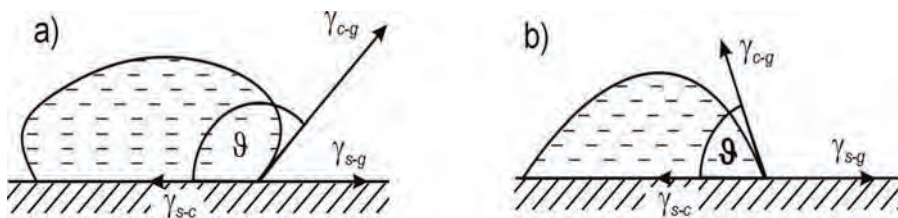
Uwzględniając powyższy warunek, można zapisać:

$$W_{c-k} = \frac{1}{2} W_{c-g} (1 + \cos \Theta) = \gamma_{c-g} (1 + \cos \Theta) \quad (6)$$

Jeżeli wartość kąta zwilżania jest równa zero (idealna zwilżalność fazy stałej przez ciecz powstałą z tej fazy), to $W_{c-g} = W_{c-k}$. Praca właściwa utworzenia pęknięcia przez oderwanie cieczy od kryształu nie może być zatem większa od pracy właściwej

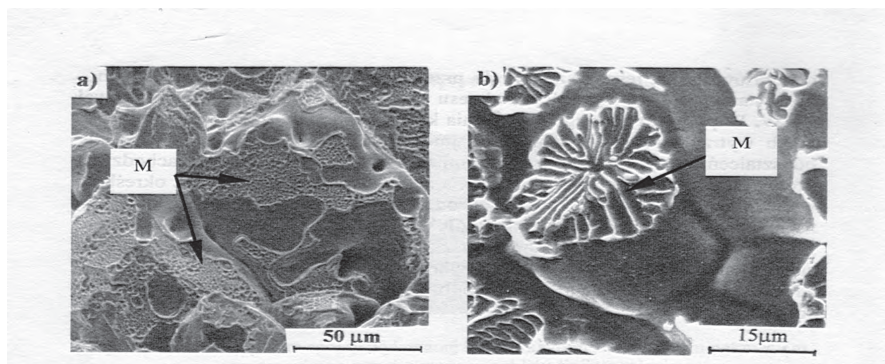
utworzenia pęknięcia przez rozerwanie warstewki cieczy pomiędzy kryształami (może być co najwyżej równa).

Rozwojowi i wypełnianiu pęknięcia cieczą towarzyszy zwiększenie wymiarów mikroobszaru odlewu, w którym pęknięcie powstaje. Wzrost objętości spowodowany rozwojem pęknięcia sprawia, że za pęknięciem wypełnionym cieczą tworzy się najpierw pustka (ryc 10a), a następnie dopływ cieczy do wierzchołka pęknięcia zostaje przzerwany. Utworzenie pustki na drodze rozwoju pęknięcia powoduje, że praca potrzebna dla dalszego rozwoju pęknięcia zmienia się z wartości danej zależnością $W_{s-c} = 2\gamma_{s-c} - \gamma_{s-s}$ na pracę równą $W_{s-g} = 2\gamma_{s-g} - \gamma_{s-s}$. Ponieważ $\gamma_{s-g} \gg \gamma_{s-c}$, to utworzenie pustki na drodze rozwoju pęknięcia oznacza znaczny wzrost pracy potrzebnej dla propagacji pęknięcia. W ten sposób rozwój kruchego pęknięcia zostaje znacznie utrudniony, a działające naprężenie wywoływać będzie odkształcenie plastyczne. Wytworzona pustka jest zatem wynikiem utworzonego pęknięcia, nie zaś, jak twierdzą autorzy [8], jego przyczyną.

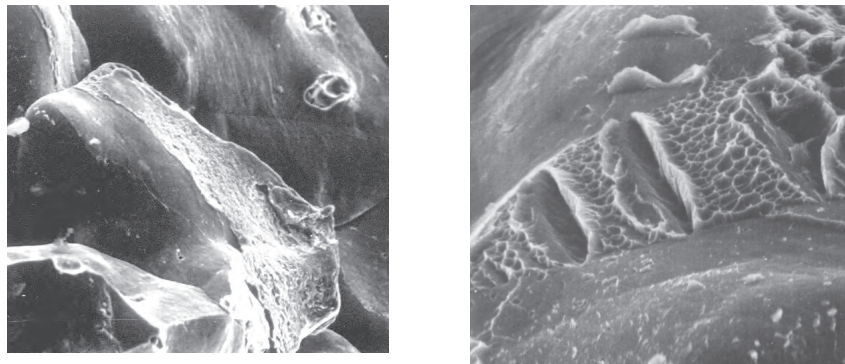


Ryc. 11. Równowaga sił energii międzyfazowych na granicy styku faz

W procesie dalszego chłodzenia krzepnie metal w warstewkach międzydendrytycznych, tworzą się nowe powierzchnie kontaktu dendrytów. W temperaturze solidus metal warstewki o grubości rzędu setek mikrometrów jest jeszcze układem zbliżonym do koloidalnego, ale równocześnie jest już zdolny do przejścia odkształceń plastycznych. Dalsze odkształcenie stopu może zatem zachodzić poprzez lokalne odkształcenie plastyczne warstewki przygranicznej kryształów (ryc. 12 i 13).



Ryc. 12. Charakterystyczne miejsca styku dendrytów – mostki (M) na powierzchni pęknięcia gorącego w spoinie stali [12]



Ryc. 13. Stal węglowa 0,37%C, temperatura rozciągania 1440°C, a) pow. 600 x, przełom po nadtopionych granicach pierwotnych ziaren, b) pow. 2500 x, fragment przełomu z ryc. 12 a. Widoczny dołczkowy i gładki charakter przełomu [13]

Poniżej temperatury solidus stop jest już w pełni zakrzepły. Praca właściwa potrzebna dla zapoczątkowania procesu pęknięcia w pełni zakrzepłym stopie jest równa:

– dla pęknięcia wewnątrzkrystalicznego

$$W_1 = 2\gamma_{s-g} \quad (7)$$

– dla pęknięcia przechodzącego po granicy kryształów

$$W_2 = 2\gamma_{s-g} - \gamma_{s-s} \quad (8)$$

Ponieważ

$$\gamma_{s-g} = \gamma_{s-c} + \gamma_{c-g} \cos \Theta \quad (9)$$

to

$$W_{s-c} < W_{c-k} < W_{c-g} < W_2 < W_1 \quad (10)$$

lub

$$W_{s-c} < W_1 \quad (11)$$

Podsumowanie

Z przedstawionych rozważań wynika, że pojawienie się fazy ciekłej jest przyczyną gwałtownego obniżenia pracy właściwej pęknięcia, a zanik fazy ciekłej – gwałtownego jej wzrostu [13]. Zatem w temperaturach powyżej temperatury solidus, dopóki w krzepnącym stopie obecna jest faza ciekła, stop znajduje się w temperaturowym zakresie kruchości, w temperaturach niższych od temperatury solidus, kiedy w stopie występuje tylko faza stała, stop znajduje się w temperaturowym zakresie plastyczności.

Stwierdzenie powyższe pozostaje w sprzeczności z wynikami badań pokazanych na rycinie 7. Jest to jednak sprzeczność pozorna. Układ Fe-C podaje temperaturę solidus stopu podwójnego żelaza z węglem krzepnącego w warunkach równowagowych. Oznacza to, że skład cieczy zmienia się wzdłuż linii likwidus, a skład kryształów będących w równowadze z cieczą wzdłuż linii solidus tylko w warunkach nieskończenie powolnego obniżania temperatury stopu, przez co rozumie się warunki, w których proces dyfuzji węgla w stanie stałym pozwoli na wyrównanie składu wcześniej i później utworzonych obszarów kryształów roztworu stałego. Stal jest stopem żelaza nie tylko z węglem, ale również z innymi pierwiastkami, krzepnącym w warunkach rzeczywistych, z szybkością nie pozwalającą na zajście procesów dyfuzyjnych. Dlatego będą miały miejsce odchylenia od składu równowagowego fazy stałej. Stal zawsze zawiera pierwiastki, takie jak tlen i siarkę, które w bardzo niewielkim stopniu rozpuszczają się w austenicie. Prawdopodobnie przeprowadzony sposób odtleniania co najmniej poważnie ogranicza wpływ tlenu na położenie temperatury kończącej stan stało-ciekły (kruchości) stali. Niektórzy autorzy [np. 12] uważają, że tlen podnosi temperaturę kończącą stan stało-ciekły stali, tłumacząc to przeprowadzeniem cienkiej błonki eutektyk o niskiej temperaturze topnienia w kompleksowo zbudowane wtrącenia niemetaliczne odznaczające się nie tylko wyższą temperaturą topnienia, ale również małą zwilżalnością pierwotnych granic ziaren.

Inaczej zachowuje się siarka. Ze względu na śladową rozpuszczalność w stałym żelazie, siarka koncentruje się w obszarze granicy faz, skąd poprzez dyfuzję i konwekcję jest odprowadzana w głąb cieczy. W momencie zetknięcia się ziaren, zamykających ograniczoną objętość cieczy, zaczyna się gwałtowny wzrost stężenia siarki odpychanej od frontu krzepnięcia. W układzie podwójnym Fe-S, nawet przy bardzo niewielkiej początkowej zawartości siarki, zawsze powstaje eutektyka Fe-FeS, krzepnąca w temperaturze 988°C. Natomiast w procesie krzepnięcia stali wydzielenie się całej nadmiernej ilości siarki przybierze formę siarczków żelaza i/lub składników stali o wyższym od żelaza powinowactwie z siarką. W efekcie w stali pojawią się eutektyki siarczkowe, których temperatura topnienia jest znacznie niższa niż temperatura solidus osnowy stali. Siarczki te są ciekłymi zarodkami pęknięć na gorąco. Stal w końcowym etapie krzepnięcia można zatem rozpatrywać jako stop żelaza w pierwszej kolejności z siarką; wpływ innych pierwiastków – składników stali waha się na ich wpływie na zachowanie się siarki.

W efekcie w stali powstają resztkowe fazy, których temperatura końca krzepnięcia jest niekiedy niższa lub znacznie niższa od temperatury krzepnięcia osnowy. Najczęściej ciepła krystalizacji takich cienkich niskotopliwych warstewek na granicach ziaren nie rejestruje analiza termiczna. Wówczas granica pomiędzy zakresem kruchości a plastyczności jest niższa od zmierzonej temperatury solidus stopu.

Bibliografia

[1] Weinberg F., Metall. Trans. 1983, vol. 14B, no 7, pp. 285–289

[2] Weinberg F., Mat. Konf. „Solidification Technology in the Foundry and Casthouse”. The Metal Soc., Warwick 1980, ref. 77

[3] Kalas P., Slovak S., Slevarenstvi 1987, no 9, s. 380–386

- [4] Pellini W.S., Foundry 1952, vol. 80, no 11, pp. 124–152
- [5] Campbell J., Casting. Butterworth Heinemann, London 2003
- [6] Feurer U., Giesserei-Forschung 1976, no 2, pp. 75–80
- [7] Stachura S., Zeszyty Naukowe Politechniki Częstochowskiej 1988, Hutnictwo, z. 9, s. 153–169
- [8] Rappaz M i in., Metall. and Material Trans. 1999, vol. 30A, no 2, pp. 449–455
- [9] Patterson S. i in., Giesserei-Forschung 1967, no. 4, pp. 161–174
- [10] Briggs C.W., *Hot tears in steel casting*, Steel Founder's Soc. of America, Ohio 1986
- [11] Chojecki A. Telejko I., *Odlewnictwo staliwa*, Akapit 2003
- [12] Tasak E., *Metalurgia spawania*, JAK, Kraków 2008
- [13] Telejko I., *Kruchość staliwa w zakresie temperatur stanu stało-ciekłego*, Akapit, Kraków 2004

Model of solidification cracking of an alloy

Abstract

In general there are at least two zones in the wall cross section of solidifying metal: an external solid layer and an internal zone that contains crystals and liquid phase (mushy zone). Crystal boundaries being in contact with liquid forms a nuclei of cracks. Development of crack consists in separation of crystals along their boundaries. Presence of liquid phase makes energy needed to develop of nuclei lower and process of increasing of crack dimensions quicker. So, brittleness of metal is caused by presence of liquid. Manifestation of brittleness can be described by violent reduction of deformation time to failure. At temperature at which presence of liquid ends in solidifying metal plastic temperature range starts.

Key words: hot tearing, shrinkage brittleness, solidification cracking, mushy state