

MODYFIKACJA CIEKŁYCH METALI I STOPÓW

Streszczenie. Problemy krystalizacji metali i stopów szczególnie interesują metalurgów, odlewników i metaloznawców. Prowadzi się u-silne badania celem określenia tych procesów oraz warunków kierowa-nia nimi. W pracy omówiono procesy modyfikacji ciekłych metali ja-ko efekt cieplnych oddziaływań dodatków w procesie krystalizacji me-tali i stopów na granicy faz ciecz ciało stałe.

1. WSTĘP

Proces wytwarzania stopów metali oraz zdecydowanej większości wyrobów i surowców przebiega zawsze przez zmianę faz, tzn. poprzez stan ciekły do stanu stałego. Na granicy tych faz w procesie wytwarzania wlewków, odlewów gąsek wsadowych i spawania zawsze mają miejsce procesy krystaliza-cji pierwotnej. Procesy krystalizacji są procesami odwracalnymi i zjawis-kom: tym towarzyszy efekt cieplny. Ciało ciekłe zmienia stan skupienia w temperaturze krystalizacji w miarę jak następuje wydzielanie ciepła kry-stalizacji i odprowadzenie go w kierunku ciała o niższej temperaturze. Szybkość przemieszczania się granicy faz czyli procesów krystalizacji za-leżna jest głównie od ilości wydzielonego ciepła i warunków wymiany cie-pła między krzepnącym metalem a otoczeniem /forma, wlewnica/. Procesy te wpływają w istotny sposób na właściwości mechaniczne wyrobów. Zjawiska te tłumaczono w różny sposób w zależności od okresu historycznego, w którym działali Czernow i Tamman [1, 2]. Dzięki dalszemu rozwojowi nauk nie ne-guje się obecnie ani hipotez Czernowa ani hipotez Tammana. Stwierdza się że procesy krystalizacji opisane przez tych autorów przebiegają równocześnie i nie można ich rozdzielać. Równie ważnym są procesy powstawania i wzrostu kryształów na granicach fazy ciekłej i stałej, jak również pow-

stawiania zarodków w fazie ciekłej. Kierowanie procesami krystalizacji po przez wprowadzenie dodatków stopowych zmieniających przebieg tych zjawisk nazywamy procesem modyfikacji ciekłych metali.

Początek prac w tym zakresie datuje się od roku 1896 [3] i dotyczy stopów aluminium. Dalszy rozwój nastąpił po roku 1925, tzn. po zastosowaniu tej technologii do procesów wytwarzania żeliwa. Dzięki zastosowaniu modyfikacji dla żeliwa uzyskiwano widoczne efekty bez potrzeby stosowania żmudnych badań metalograficznych. Po wprowadzeniu dodatków modyfikujących otrzymywano żeliwo szare zamiast białego lub połowicznego. Efekt modyfikacji obserwowano bezpośrednio na przełomach. Rozwój tych badań był najbardziej intensywny w procesach wytwarzania żeliwa. W późniejszym okresie został stosowany również do procesów wytwarzania staliwa i metali nieżelaznych. Obecnie znajduje szerokie zastosowanie we wszystkich dziedzinach wytwarzania metali.

2. PROCES KRYSZALIZACJI, A PROCES MODYFIKACJI CIEKŁYCH METALI

Zarówno stan ciekły, jak i stały charakteryzują się skondensowanym skupieniem materii. Ruch czł^onów w jednym i drugim przypadku ma ten sam charakter. Wskazuje na to szereg cech materiałowych takich jak: ciepło właściwe, ciężar właściwy, zmiana objętości, przewodnictwo elektryczne, przenoszenie fal akustycznych i inne. Parametry te ulegają niewielkiej zmianie i potwierdzają tezę, że zachowanie się czł^onów jest podobne w fazie ciekłej i stałej. Co więcej określa się, że ciała ciekłe w pobliżu temperatur krystalizacji zachowują strukturę quasikrystaliczną. Różnice między stanem ciekłym a stałym sprowadzają się do różnic w parametrach drgań atomów. W stanie ciekłym ciała atomy posiadają dużą energię, co określa się ogólnie wysoką energią aktywacji. Dzięki zwiększonej energii atomy drgają nie tylko wokół stałych położeń, ale również przemieszczają się bardzo często do sąsiednich węzłów. Dzięki tym częstym przemieszczeniom ciało uzyskuje cechy stanu ciekłego [4]. Wyciągając dalej wnioski można stwierdzić, że przejście do stanu stałego ciała, to w głównej mierze zmniejszenie ruchliwości atomów i stworzenie tym samym warunków do bardziej trwałej struktury krystalicznej. Przejście to jest skokowe i nosi

nazwę procesu krystalizacji lub bardziej ogólnie procesu krzepnięcia. W zasadzie zjawisku temu towarzyszy przede wszystkim proces wydzielania ciepła i większego niż w stanie ciekłym uporządkowania struktury oraz uzyskanie większej trwałości struktury krystalicznej.

Procesowi krystalizacji towarzyszy szereg innych zjawisk jak proces dyfuzyjny i wynikające stąd zjawisko segregacji, proces wydzielania lub też powstawania faz spowodowany ograniczoną rozpuszczalnością w stanie stałym zgodnie z prawem Home-Rothery. Procesy te należy jednak określić jako wtórne, wynikające ze stanu jaki istnieje na granicy faz ciecz - ciało stałe.

W zakresie badań procesów krystalizacji stosowano szereg metod modelowych, nie uzyskano jednak odpowiedzi w zakresie zjawisk mikro w obszarach kryształów lub zachowania się poszczególnych atomów i drobin wprowadzanych do cieczy krystalizujących. Uzyskane efekty badań w tym zakresie są na ogół makroskopowe, a wnioski odnoszą się tylko do procesów krzepnięcia [5], a nie krystalizacji.

3. MOLEKULARNO - TERMICZNE DZIAŁANIE DODATKÓW MODYFIKUJĄCYCH

Proces krystalizacji jest procesem odwracalnym, a głównym efektem makroskopowym jest wydzielanie ciepła. Wychodząc z założenia, że molekularna budowa ciała skondensowanego, tzn. ciekłego i stałego jest podobna, należy więc rozpatrzyć zjawiska jakie mogą towarzyszyć przejściu ciała ze stanu ciekłego w stan stały. Jeżeli w tym miejscu pominąć problem czy atomy „osiadają” na trwałe na powierzchni zarodka lub na warstwie narastającej /krystalizującej/, to w jednym i drugim przypadku nastąpi oddanie energii krystalizacji. Atom „osiądzie” w sieci krystalicznej fazy stałej, to znaczy czas jego drgań wokół stałego miejsca jest dłuższy od czasu oddawania energii krystalizacji przez następne człony, lub przez warstwę następną, utworzoną przez „osiadające” atomy. W czasie krystalizacji czystych metali lub tworzyw jednorodnych pod względem rodzaju atomów, lub drobin proces ten nie jest zaburzony, przebiega jakgdyby „laminarnie”. W pojedynczym rosnącym kryształku nie będą się tworzyć nowe defekty sieci i granice ziarn. Natomiast zgodnie z prawami termodynamiki powstawania granic i zarodków ilość ich w miarę upływu czasu będzie maleć. Ziarna i dendryty bę-

dą się rozrastać. Ilość granic ziarn zgodnie z prawem najmniejszości energii będzie małe. Wzrost wielkości ziarn i dendrytów zależny jest od szybkości krystalizacji, tzn. szybkości narastania fazy stałej. Zgodnie z tymi zasadami im mniejsza szybkość krystalizacji /stygnięcia/, tym większe uzyskuje się ziarna. Fakty te można łatwo zaobserwować na przełomach i w strukturze metali czystych lub tworzyw krystalicznych o jednorodnym składzie atomowym, lub drobinowym.

Przy omawianiu procesów krystalizacji ciał ze stanu ciekłego należy również zwrócić uwagę na fakt uprzywilejowanego ułożenia głównych osi kryształów [6]. Określone uprzywilejowane osie kryształów ułożone są zawsze zgodnie z kierunkiem odprowadzania ciepła. Analizując to zjawisko oraz prawdopodobieństwo wzajemnego przekazywania energii atomu „osiadającego” do najbliższych atomów sąsiednich można dojść do dalszych uogólnień procesu krystalizacji pierwotnej. W procesie tym obowiązuje zasada, którą można sformułować następująco: uprzywilejowane osie krystalizacji są tak zorientowane, aby uzyskać maksymalną szybkość wzrostu kryształów w danych warunkach, lub też z maksymalną szybkością oddać energię krystalizacji. Przyjęcie tej zasady pozwala na inną, niż to dotychczas przyjmowano ogólnie, interpretację procesów krystalizacji, a w szczególności procesów modyfikacji ciekłych metali. Przyjęcie zasady, że o procesach krystalizacji decydują zjawiska cieplne, a kierunku wzrostu kryształów i zorientowania uprzywilejowanych osi decyduje kierunek odprowadzania ciepła pozwala na sformułowanie nowej hipotezy o procesach modyfikacji ciekłych metali.

Należy przyjąć, że proces krystalizacji ciekłych metali odbywa się przez narastanie warstw stałych. Narastanie to odbywa się głównie od miejsc intensywnie chłodzonych. W przypadku odlewów krystalizacja zaczyna się na ściankach formy. Narastanie warstwy ciała stałego zależne jest od intensywności odprowadzania ciepła. Narastająca warstwa ciała stałego składa się z „osiadłych” atomów. W przypadku czystego metalu lub tworzywa czas oddawania energii krystalizacji przez wszystkie atomy ogólnie biorąc jest jednolity. Warstwa narasta więc „laminarnie”. W zależności od warunków krzepnięcia ziarna będą zawsze kolumnowe różniące się tylko wiel-

kością. Oczywiście, że względu na proces kwantowego przekazywania energii istnieje prawdopodobieństwo powstawania defektów powodujących powstanie granic ziarn. Zjawisko to ma jednak małe prawdopodobieństwo istnienia i dlatego nie obserwujemy częstego powstawania nowych ziarn idendrytów, jak również zmian kierunków krystalizacji poszczególnych ziarn.

Proces ten może być zaburzony przez wprowadzenie dodatków stopowych lub modyfikujących o innych parametrach fizycznych niż to posiadają atomy metalu modyfikowanego. W przypadku wprowadzenia atomów, które będą w procesie krystalizacji ciała stałego oddawać więcej energii lub w dłuższym czasie nastąpi w pewnym miejscu zahamowanie wzrostu kryształu. Można określić, że nastąpi pojawienie się pewnego rodzaju wyrwy w procesie narastania równomiernej warstwy ciała stałego. Stworzone zostaną w ten sposób warunki do powstawania defektów struktury. Nagromadzenie się w niewielkim obszarze tego rodzaju defektów zaburzy w sposób istotny proces przekazywania energii cieplnej i narastania nowych warstw. Zaburzenia takie mogą spowodować powstanie nowych granic ziarn, a istnienie źródła ciepłego o przedłużonym działaniu spowoduje zmianę kierunku przepływu ciepła, a tym samym zmianę kierunku ułożenia głównej osi kryształu. W ten sposób otrzymuje się ziarna struktury pierwotnej o różnokierunkowym ułożeniu.

Natomiast w przypadku wprowadzenia do ciekłego metalu dodatków o parametrach fizycznych decydujących o procesie oddawania ciepła niższych niż atomy metali - podstawowego, tzn. o mniejszej energii krystalizacji oraz krótszym czasie „osiadania” nastąpi przyspieszenie wzrostu kryształu. Szybciej zacznie wzrastać nowa warstwa, lub też powstanie jak gdyby zaodek nowej warstwy powodujący wzrost kryształu. Taki mechanizm nie będzie powodował zmiany kierunku krystalizacji. Struktura dendrytyczna tego rodzaju stopu będzie analogiczna jak czystego metalu.

W przypadku stosowania dodatków stopowych posiadających omawiane parametry identyczne jak metal podstawowy to proces krystalizacji nie będzie zaburzony. Struktura pierwotna będzie identyczna jak czystego metalu.

4. WSKAŹNIK OKREŚLAJĄCY RODZAJ DODATKÓW MODYFIKUJĄCYCH

Analizując proces krystalizacji ciekłych metali według przedstawionego modelu można przyjąć, że zasadniczymi czynnikami fizycznymi wpływającymi na proces krystalizacji są: ilość oddawanego ciepła w procesie krystalizacji na granicy faz ciecz ciało stałe oraz szybkość oddawania ciepła krystalizacji. Szybkość ta w głównej mierze zależy jest od częstotliwości drgań atomowych jak również od wielkości masy atomowej i promienia atomowego.

Po przeanalizowaniu wyników badań [7] przyjęto ostatecznie następującą postać wzoru określającą rodzaj dodatków modyfikujących:

$$\alpha = \frac{\left(\frac{\Delta E_k}{\nu} \right)_S}{\left(\frac{E_k}{\nu} \right)_P} \cdot W$$

gdzie: ΔE_k - ciepło krystalizacji 1 mola składnika modyfikującego /stopowego/ lub metalu modyfikowanego [J/mol]

ν - charakterystyczna częstotliwość drgań atomowych obliczona ze wzoru Lindemmana [1/sek] .

Symbole „p” i „s” oznaczają, że dane wielkości dotyczą metalu podstawowego /modyfikowanego/ - „p”, lub dodatku modyfikującego /stopowego/ - „s”,

W - parametr zależny od mas atomowych i promieni atomowych metali modyfikowanych i modyfikatorów. Wielkość parametru „W” określa się ze stosunków sześciątów promieni atomowych rozważanych składników. Jeżeli masa atomowa składnika modyfikującego jest większa od masy atomowej metalu modyfikowanego, to parametr „W” powinien przybierać wartości mniejsze od jedności.

W takim układzie atomy dodatku modyfikującego będą szybciej oddawać swoją energię w procesie krystalizacji metali. Jeżeli masa atomowa dodatku modyfikującego /stopowego/ będzie mniejsza od masy atomowej metalu modyfikowanego, to proces oddawania energii będzie przebiegał dłużej. Warunki te ujęte w formie nierówności przedstawiają się następująco:

jeżeli

$$M_S > M_P \quad \text{oraz} \quad r_S > r_P$$

$$\text{to } W = \frac{r_p^3}{r_p^3} < 1$$

$$\text{lub } r_s < r_p, \text{ to } W = \frac{r_s^3}{r_p^3} < 1,$$

jeżeli

$$M_s < M_p \quad \text{oraz} \quad r_s < r_p,$$

$$\text{to } W = \frac{r_p^3}{r_s^3} > 1$$

$$\text{lub } r_s > r_p, \text{ to } W = \frac{r_s^3}{r_p^3} > 1.$$

Tak obliczony wskaźnik α określający rodzaj dodatków modyfikujący pozwala na klasyfikację wszystkich dodatków stopowych i modyfikujących według jednego kryterium [7,8].

Zgodnie z wzorem wszystkie dodatki modyfikujące /stopowe/ można podzielić na trzy grupy, dla których wskaźnik:

$$\alpha > 1$$

$$\alpha = 1$$

$$\alpha < 1$$

Dodatki modyfikujące o wskaźnikach $\alpha > 1$ będą powodowały zahamowanie wzrostu kryształu przez deformację frontu krystalizacji oraz będą wpływały na powstawanie defektów sieci krystalicznej. Przy istnieniu odpowiednich warunków fizycznych będą wpływały na rozdrobnienie struktury pierwotnej czystych metali. Dodatki o wskaźnikach $\alpha = 1$ nie wpływają na rozdrobnienie struktury. Dodatki o wskaźnikach $\alpha < 1$ powodują przyspieszenie wzrostu kryształów cieczy jednorodnych /czystych metali/ stabilizując jak gdyby powstającą strukturę pierwotną metali.

5. MODYFIKACJA STOPÓW - MODYFIKATORY ZŁOŻONE

W praktyce odlewniczej i metalurgicznej rzadko spotyka się wyroby z czystych pierwiastków. W przeważającej mierze są to stopy wieloskładnikowe. Potrzeba stosowania stopów, a nie czystych metali wynika z tego, że stopy posiadają znacznie wyższe właściwości mechaniczne, techno-

logiczne w procesie wytwarzania oraz eksploatacyjne. Jak więc przedstawiają się procesy modyfikacji ciekłych metali w odniesieniu do stopów? Zgodnie z poprzednimi stwierdzeniami kinetyka oddziaływania dodatków stopowych i modyfikujących na proces krystalizacji jest jednakowa. Nie ma uzasadnionych i teoretycznych podstaw do przypisywania modyfikatorom wprowadzonym do ciekłego metalu lub stopu innego oddziaływania niż dodatkom stopowym. Różnic należy doszukiwać się w zależnościach ilościowych, tzn. w wielkości efektu cieplnego na granicy faz ciec - ciało stałe. Zgodnie z poprzednimi rozważaniami klasyfikację dodatków stopowych i modyfikujących należy przeprowadzić według wskaźnika α . Analiza składników stopowych według tego wskaźnika pozwala na określenie jak przebiegają procesy krystalizacji w określonym stopie. W praktyce możemy mieć tylko trzy grupy stopów charakteryzujące się następującymi współczynnikami α_s dla składników stopowych:

1. $\alpha_s > 1$
2. $\alpha_s < 1$
3. $\alpha_s > 1$ i $\alpha_s < 1$.

W pierwszym przypadku składniki stopowe określone są współczynnikiem $\alpha_s > 1$. Zgodnie z poprzednimi rozważaniami takie składniki stopowe będą opóźniały wzrost kryształku oraz będą deformowały przemieszczanie się granicy faz. Równocześnie będą sprzyjały powstawaniu defektów struktury krystalicznej, a przy odpowiedniej ilości i warunkach spowodują powstawanie nowych granic ziarn. Tworzenie się nowych ziarn będzie związane z innym kierunkiem odprowadzania ciepła, a tym samym o zmienionej orientacji głównych osi krystalizacji. W procesie krystalizacji takich stopów wpływać na strukturę pierwotną, tzn. modyfikować, możemy tylko przez wprowadzenie modyfikatorów /nowych dodatków stopowych/ o współczynnikach:

1. $\alpha_m > \alpha_s > 1$
2. $\alpha_m < 1$
3. $\alpha_m > \alpha_s > 1$ i $\alpha_m < 1$.

Istotne zaburzenie procesów krystalizacji uzyska się przez wprowadzenie dodatków modyfikujących o wskaźnikach α_m znacznie większych od ana-

logicznych wskaźników α_s dla składników stopowych. W drugim przypadku zaburzenie uzyskujemy przez wprowadzenie dodatków modyfikujących o wskaźnikach $\alpha_m < 1$. Najbardziej korzystnym jest trzeci przypadek modyfikatorów złożonych, spełniających równocześnie dwa poprzednie przypadki. Tego rodzaju modyfikatory dają najlepsze efekty. Zresztą w praktyce odlewniczej obecnie coraz częściej spotyka się tego rodzaju praktyczne rozwiązania.

W przypadku stopu, który charakteryzuje się wskaźnikiem $\alpha_s < 1$, dodatkami modyfikującymi będą składniki modyfikujące dla których:

1. $\alpha_m > 1$
2. $\alpha_m < \alpha_s < 1$
3. $\alpha_m > 1$ i $\alpha_m < \alpha_s < 1$.

Natomiast w przypadku stopu, który charakteryzuje się równocześnie wskaźnikami $\alpha_s > 1$ i $\alpha_s < 1$, dodatkami modyfikującymi będą składniki o wskaźnikach:

1. $\alpha_m > \alpha_s > 1$
2. $\alpha_m < \alpha_s < 1$
3. $\alpha_m > \alpha_s > 1$, $\alpha_m < \alpha_s < 1$.

Obliczając wielkości termodynamiczne składników stopowych i dodatków modyfikujących oraz wskaźnik α można łatwo dobrać odpowiednie dodatki, które spełnią rolę modyfikatorów struktury pierwotnej metali i stopów. Efektywność działania dodatków modyfikujących jest tym większa, im większe różnice będą między wskaźnikami dodatków modyfikujących, a wskaźnikami składników stopowych. Najbardziej efektywnymi będą dodatki modyfikujące złożone, spełniające poprzednio omawiane warunki.

Dobór odpowiednich modyfikatorów jest zależny od rodzaju stopów modyfikowanych, a w szczególności procesów dodatkowych przebiegających w czasie krystalizacji. W przypadku modyfikacji np. żeliwa zasadnicze znaczenie będą mieć modyfikatory o wskaźnikach $\alpha_m > 1$. Tego rodzaju dodatki powodują powstanie dodatkowych źródeł ciepłych, dzięki którym znacznie intensyfikuje się proces grafityzacji. Dodatki modyfikujące o wskaź-

nikach $\alpha_m < 1$ będą powodować stabilizację struktury żeliwa.

Innym procesem, którym możemy kierować, to proces mikrosegregacji pierwotnej składników stopowych. Zgodnie z poprzednimi rozważaniami dotyczącymi procesu krystalizacji można **dobrać** takie dodatki modyfikujące, które będą zmniejszać mikrosegregacje składników stopowych. Rolę inhibitorów mikrosegregacji będą spełniać dodatki modyfikujące stabilizujące strukturę pierwotną, a więc dodatki charakteryzujące się wskaźnikiem $\alpha_m < \alpha_s < 1$. Działanie to zostanie znacznie spotęgowane, jeżeli masy atomowe i promienie atomowe dodatków modyfikujących będą większe od tych samych wielkości fizycznych składników stopowych.

Dodatki modyfikującymi proces krystalizacji pierwotnej w zakresie rozdrobnienia ziarn struktury pierwotnej, grafityzacji żeliwa, kierowania procesami dyfuzyjnymi mogą być pierwiastki, związki międzymetaliczne lub związki niemetaliczne. Wszystkie te dodatki muszą zawsze spełniać jeden podstawowy warunek: rozpuszczalności w modyfikowanym stopie. Dodatki modyfikujące muszą tworzyć roztwory ze stopem modyfikowanym zarówno w stanie ciekłym, jak i w stanie stałym.

Przedstawiony proces modyfikacji metali i stopów oraz kryteria doboru modyfikatorów zostały oparte na wynikach wieloletnich badań laboratoryjnych oraz na praktyce stosowanej w przemyśle. Stosując przedstawione kryteria można dobrać właściwe modyfikatory dla każdego metalu lub stopu.

LITERATURA

1. Chworinow N.I. - Krystalizacja i nieodnorodność stali, Maszgiz, Moskwa 1953.
2. Tamman - Ztsch. f. Anorg. Chemie 181, 1931, 8.
3. Malcew W.K. - Modyfikowanie struktury metali i stopów, Metalurgia, Moskwa 1964.
4. Frenkel - Wstęp do fizyki metali, Warszawa.
5. Sakwa W. - Wybrane zagadnienia z odlewnictwa metali nieżelaznych, STOP - Katedra Odlewnictwa, Gliwice 1967.
6. Barnett L., Charles S. - Structure of Metals Crystallographic Methods, Principles and Data, London 1953.
7. Jura S. - Określenie zależności między parametrami fizycznymi modyfikatorów i metali modyfikowanych, a ich wpływ na rozdrobnienie struk-

tury pierwotnej ołowiu, cynku, antymonu i aluminium. Praca doktorska. Biblioteka Pol. Śl. 1962.

8. Jurę S. - Modelowe badania procesów modyfikacji metali. ZK Politechniki Śląskiej, - Mechanika nr 32, 1968.

Модификация жидких металлов и сплавов

Р е з ю м е

Проблемы кристаллизации металлов и сплавов в особенности интересуют металлургов, литейщиков и металлосведов. Ведутся упорные исследования с целью определения этих процессов и условия управления ими.

В статье обсуждены процессы модификации жидких металлов, которые являются результатом тепловых воздействий примесей в процессе кристаллизации металлов и сплавов на грани жидкого и твердого состояния тел.

Modification of liquid metals and alloys

S u m m a r y

The problems of the crystallization of metals and alloys are of special interests for metallurgists, foundrymen and physical metallurgists. Strenuous investigations are being carried on in order to find out the most advantageous processes of treatment and how to manage them. The paper discusses methods of modifying liquid metals in result of the thermal effect of additives in the process of the crystallization of metals and alloys at the liquid-solid interphase.