

TEORIA KRYSZALIZACJI STALIWA

Streszczenie: Opierając się na wynikach prac J.L. Walkera, W.A. Tillera, K.A. Jacksona i B. Chalmersa na temat krystalizacji metali i stopów podwójnych, stworzono teorię krystalizacji zwykłego staliwa. Wychodząc z tej teorii wskazano na możliwości sterowania procesem krystalizacji staliwa przez odlewanie go w formach z materiałów o różnej szybkości odprowadzania ciepła.

1. Wprowadzenie

Jakkolwiek od opublikowania niektórych fragmentów prac nad krystalizacją metali i stopów podwójnych przez J.L. Walkera [1], W.A. Tillera [2], K.A. Jacksona [3], B. Chalmersa [4] i innych współpracujących z nimi autorów minęło już kilkanaście lat, to brak jest dotychczas próby przeniesienia wyników tych prac na taki stosunkowo prosty stop, jakim jest staliwo węglowe. Tymczasem zwykle staliwo węglowe można, jak wiadomo, uważać za podwójny stop żelaza z węglem, gdyż tylko węgiel wykazuje wpływ na zachowanie się tego staliwa podczas pierwotnej krystalizacji i na przemiany w stanie stałym. Inne pierwiastki, jak krzem i mangan, występują w takich ilościach, że wpływ ich na zakres temperatury krystalizacji jest znikomy. Istnieją też takie gatunki staliwa, jak martensteinityczne gatunki staliwa niskostopowego, stosowane na walce hutnicze do produkcji blach, w których pomimo pewnej ilości chromu i wolframu, o cha-

rakterze krystalizacji decyduje znowu tylko węgiel.

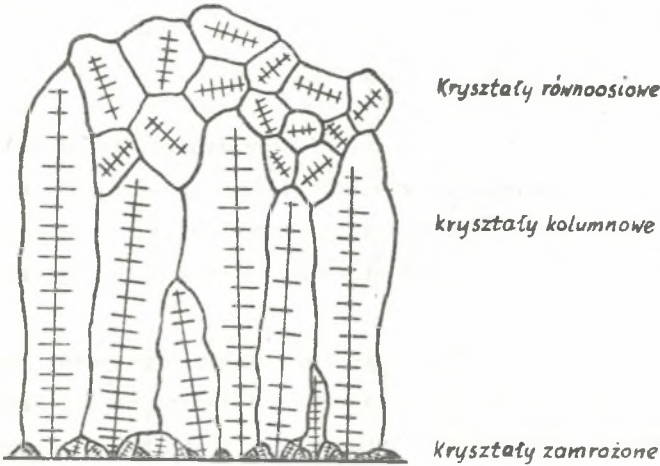
W niniejszej pracy przedstawiono próbę stworzenia teorii krystalizacji staliwa w oparciu o prace wymienionych powyżej autorów. Ponadto posługując się tą teorią wykazano, że można sterować procesem krystalizacji staliwa, a jako przykład tego przedstawiono sposób kształtowania się makrostruktury staliwa nadeutektoidalnego w zależności od szybkości odprowadzania ciepła.

2. Przebieg krystalizacji staliwa

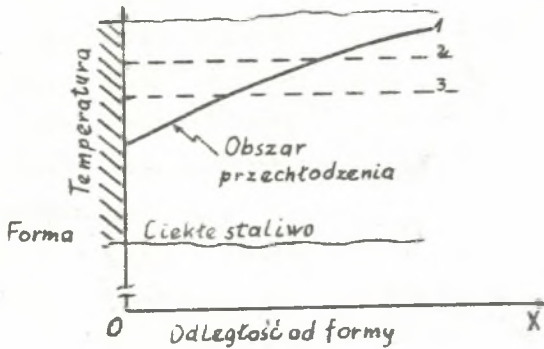
Odlane do formy i poddane następnie krystalizacji staliwo wykazuje w temperaturze pokojowej trzy zasadnicze typy kryształów - ziarno o różnych wzajemnych stosunkach ilościowych, co charakterystyczne jest również dla krystalizacji innych stopów metali, tzn. kryształy zamrożone, kryształy kolumnowe i kryształy równoosiowe. Poszczególne typy kryształów układają się przy tym w strefy, co łatwo można stwierdzić na przełomie odlewów. Zewnętrzna strefa kryształów zamrożonych - o ile w ogóle występuje - jest bardzo cienka, natomiast następna w kolejności strefa kryształów kolumnowych może sięgać, przy korzystnym dla niej układzie czynników wpływających na krystalizację, do środka odlewów. Zazwyczaj jednak za strefą kryształów kolumnowych występuje - - jako środkowa - strefa kryształów równoosiowych. Strefa ta, znowu w sprzyjających warunkach, może wypełnić całą, poza strefą kryształów zamrożonych, objętość odlewów. Schematycznie pokazano najczęściej spotykaną makrostrukturę odlewu staliwnego na rysunku 1.

Kryształy zamrożone - tworzące skrajną, drobnoziarnistą strefę odlewu staliwnego, zarodkują w pobliżu ścianek formy wtedy, gdy temperatura jej jest znacznie niższa od temperatury krystalizacji staliwa. Przegrzane ciekłe staliwo szybko stygnie w tych warunkach i osiąga taki stopień przechłodzenia, przy którym stałe cząsteczki zanieczyszczeń zawartych w samym ciekłym staliwie - mogą to być np. wysokotopliwe wtrą-

cenia niemetaliczne - lub tkwiących na powierzchni formy, stają się efektywnymi katalizatorami zarodkowania kryształów - rysunek 2.



Rys. 1. Schematyczny rysunek przekroju odlewu



Rys. 2. Powstawanie przechłodzenia staliwa przy powierzchni formy

1 - rozkład temperatury w ciekłym staliwie; 2 - temperatura początku krystalizacji staliwa; 3 - temperatura powstawania zarodków krystalizacji w tym staliwie

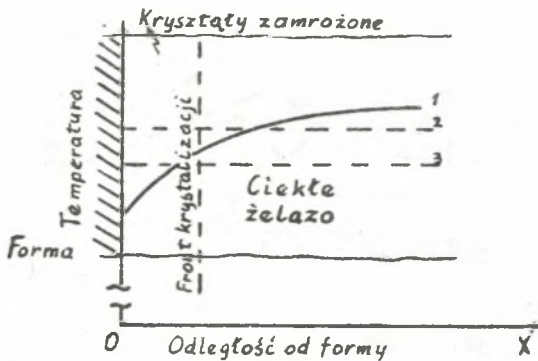
Wielkość obszaru przechłodzenia jest wprost proporcjonalna do ilości tworzących się zarodków krystalizacji N , która z kolei jest funkcją efektywności katalizatorów zarodkowania e , szybkości odprowadzania ciepła r , i temperatury zalewania T_z .

$$N = f(e, r, T_z) \quad (1)$$

Katalizatory zarodkowania są tym efektywniejsze, im bardziej zmniejszają konieczne do zarodkowania przechłodzenie. Ilość zarodków wzrasta, gdy powiększa się szybkość odprowadzania ciepła. Wysoka temperatura utrudnia, a niska - ułatwia powstawanie dużej ilości zarodków krystalizacji.

Po zakończeniu procesu tworzenia się strefy kryształów zamrożonych, dalszy przebieg krystalizacji odlewu stalowego charakteryzuje się powstawaniem zazwyczaj kryształów kolumnowych. Kryształy kolumnowe rosną w kierunku przeciwnym do kierunku odprowadzania ciepła, tj. w kierunku prostopadłym do powierzchni formy. Powstawanie kryształów kolumnowych odbywa się w następujących warunkach. Podczas rozrostu kryształów zarodkujących przy powierzchni formy przechłodzone staliwo szybko się nagrzewa, kosztem wydzielającego się ciepła krystalizacji. Największe przechłodzenie, jakie może wtedy utrzymać się przed frontem krystalizacji, będzie równe - przy danej szybkości odprowadzania ciepła - tylko temu przechłodzeniu, które nieodzowne jest do rozrostu już istniejących kryształów. W przypadku czystego żelaza to przechłodzenie jest o wiele mniejsze od tego przechłodzenia, jakie konieczne jest do zarodkowania nowych kryształów /rys. 3/. Dlatego też krystalizacja odlewu czystego żelaza będzie charakteryzować się rozrostem kryształów już istniejących, tzn. tych kryształów, które znajdują się na granicy skrajnej /zamrożonej/ strefy i ciekłego żelaza. One też przemieniają się w kryształy kolumnowe, zawsze sięgające do środka odlewu.

W przypadku stopu żelaza z węglem, jakim jest zwykłe staliwo, proces krystalizacji po ukończonym stadium tworzenia się kryształów zamrożo-



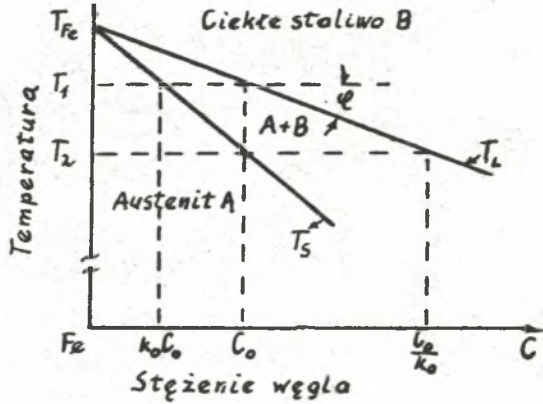
Rys. 3. Powstawanie strefy kryształów kolumnowych przed frontem krystalizacji żelaza

1 - rozkład temperatury w ciekłym żelazie przed frontem krystalizacji; 2 - temperatura krystalizacji żelaza; 3 - temperatura zarodkowania kryształów żelaza

nych przebiega w inny sposób. Ponieważ staliwo krystalizuje w pewnym zakresie temperatury a wraz z tym rozpuszczony węgiel obniża temperaturę tak początku jak i końca krystalizacji staliwa, to faza stała - austenit - znajdująca się w równowadze z ciekłą, zawiera tegoż węgla mniej niż faza ciekła. Zobrazowano to dla staliwa w sposób uproszczony, pomijając reakcję perytektyczną, na rysunku 4. Na rysunku tym $k_0 = \frac{C_S}{C_L}$ oznacza współczynnik podziału węgla, gdzie C_S - stężenie węgla w fazie stałej; C_L - stężenie węgla w fazie ciekłej; C_0 - stężenie węgla w ciekłym staliwie przed krystalizacją; T_L - temperatura likwidusu. Przebieg temperatury likwidusu T_L w zależności od stężenia węgla w ciekłym staliwie C_L można opisać, zgodnie z przedstawionym na rysunku 4 wykresem, za pomocą równania

$$T_L = T_{Fe} - mC_L, \quad (2)$$

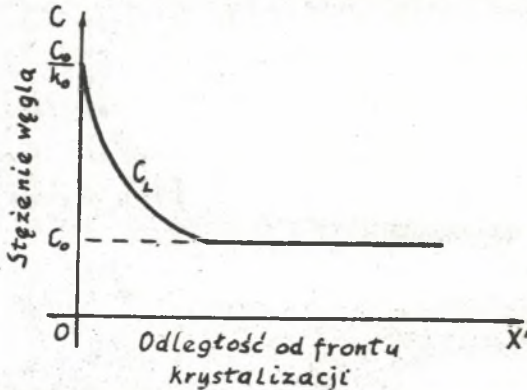
w którym m - współczynnik kierunkowy, równy tangensowi kąta nachylenia T_L likwidusu do osi stężenia węgla.



Bys. 4. Część uproszczonego wykresu układu żelazo-węgiel w zakresie roztworu stałego-austenitu

T_{Fe} - temperatura krystalizacji Fe- γ ; T_1 - temperatura początku krystalizacji staliwa o składzie C_0 ; T_2 - temperatura końca krystalizacji tego staliwa

Tak więc węgiel wypierany jest do ciekłego staliwa, wzbogacając go sobą. Wskutek tego, że krystalizacja odbywa się zazwyczaj ze zbyt dużą szybkością na to, aby mógł wyrównać się skład chemiczny, przed frontem krystalizacji powstaje gradient stężenia węgla i odpowiednio do tego zmienia się temperatura początku krystalizacji staliwa, czyli temperatura likwidusu. Na rysunku 5 przedstawiono jak kształtuje się stężenie węgla w



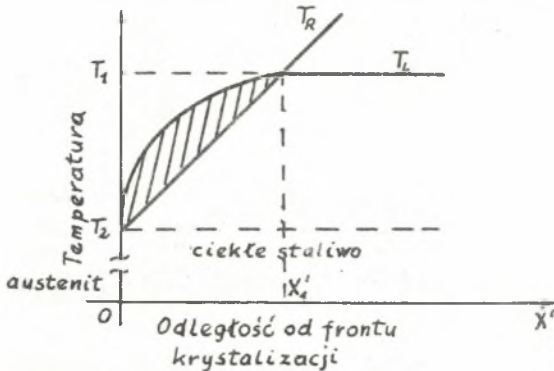
Bys. 5. Rozkład stężenia węgla w ciekłym staliwie jako funkcja odległości od frontu krystalizacji

ciekłym staliwie C_L w zależności od odległości od frontu krystalizacji X' , przy czym stężenie to można opisać - w przypadku stanu quasi-stacjonarnego [5], gdy front krystalizacji postępuje naprzód ze stałą szybkością i nie zmienia swego kształtu, zakładając ponadto, że wyrównanie składu w ciekłym staliwie następuje tylko drogą dyfuzji oraz nie biorąc pod uwagę dyfuzji w fazie stałej - za pomocą równania

$$C_L = C_o \left[1 + \frac{1-k_o}{k_o} \exp\left(-\frac{R}{D} X'\right) \right], \quad (3)$$

w którym R - szybkość postępu frontu krystalizacji w cm/s; D - współczynnik dyfuzji węgla w ciekłym staliwie w cm^2/s .

Na rysunku 6 natomiast pokazano, jak zmienia się - odpowiednio do



Rys. 6. Zmiana temperatury likwidusu T_L i zmiana rzeczywistej temperatury ciekłego staliwa w zależności od odległości od frontu krystalizacji
 OX'_1 - obszar przechodzenia stężeniowego

zmiany w stężeniu węgla - temperatura likwidusu przed frontem krystalizacji /krzywa 1/. Opierając się na pracy [4], przebieg temperatury likwidusu staliwa T_L w zależności od odległości od frontu krystalizacji można w przybliżeniu wyznaczyć z następującego równania

$$T_L = T_{Fz} - mC_o \left[1 + \frac{1-k_o}{k_o} \exp\left(-\frac{R}{D} X'\right) \right] \quad (4)$$

Rzeczywistą temperaturę ciekłego staliwa T_R w jakimkolwiek punkcie przed frontem krystalizacji wyznacza równanie

$$T_R = T_{Fe} - m \frac{C_0}{k_0} + G X', \quad (5)$$

gdzie G - gradient temperatury w ciekłym staliwie w $^{\circ}\text{K}/\text{cm}$.

Na rysunku 6 umieszczono także jeden z możliwych rozkładów rzeczywistej temperatury w ciekłym staliwie /krzywa T_R /. W ten sposób rysunek 6 obrazuje taki wariant, w którym gradient rzeczywistej temperatury ciekłego staliwa jest mniejszy od gradientu temperatury likwidusu. Dla tego wariantu charakterystycznym jest powstanie tzw. przechłodzenia stężeniowego. Na rysunku 7 wykreślono zmiany przechłodzenia stężeniowego ΔT_K w



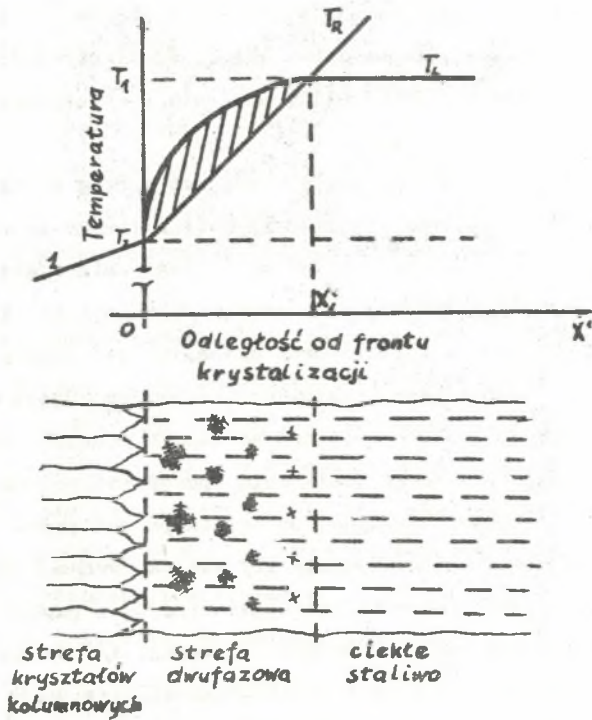
Rys. 7. Zależność przechłodzenia stężeniowego od odległości od frontu krystalizacji

funkcji odległości od frontu krystalizacji. Wielkość przechłodzenia stężeniowego wyznaczyć można na podstawie związku podanego przez J. Walkera [1], równaniem

$$\Delta T_K = \Delta T_2 [1 - \exp(-\frac{R}{B} X')] - G X', \quad (6)$$

gdzie ΔT_2 - zakres temperatury krystalizacji staliwa, równy różnicy T_1 i T_2 .

W obszarze przechłodzenia stężeniowego $0 - X_1'$ /rys. 8/, poczynając od pewnego momentu stygnięcia ciekłego staliwa, kiedy to przechłodzenie stężeniowe osiągnie taką wielkość, jaka konieczna jest do zarodkowania kryształów na nierozpuszczalnych domieszkach powstaje dwufazowa strefa, w której przed frontem kryształów kolumnowych będą rozrastać się kryształy równoosłowe.



Rys. 8. Formowanie się dwufazowej strefy przed frontem krystalizacji wskutek zarodkowania kryształów w obszarze przechłodzenia stężeniowego

1 - rozkład temperatury wzdłuż przekroju kryształów austenitu

Według W.A. Tillera, K.A. Jacksona, J.W. Ruttera i B. Chalmersa [4] przechłodzenie stężeniowe nie pojawia się - czyli rozwój kryształów kolumnowych następuje za kryształami zamrożonymi w całej objętości odlewu - wtedy, gdy spełniony jest warunek

$$\frac{G}{R} > \frac{mC_0}{D} \frac{1-k_0}{k_0} \quad (7)$$

3. Możliwości sterowania procesem krystalizacji staliwa

Moment zmiany charakteru krystalizacji staliwa, czyli ten moment, w którym przestaną już rozwijać się kryształy kolumnowe, a natomiast zaczną formować się kryształy równoosiowe zależy od efektywności katalizatorów zarodkowania, zawartych w ciekłym staliwie i od czynników wpływających na przechłodzenie stężeniowe.

Znanym sposobem rozdrobnienia ziarna jest zabieg polegający na wprowadzaniu do ciekłego staliwa efektywnych katalizatorów zarodkowania /inokulatorów/. Inokulacja nie będzie jednak bliżej w niniejszej pracy omawiana. Jeżeli chodzi o wibrację, to zaznaczyć tu należy, że dotychczas nie ma jasnego poglądu na to, jaki jest mechanizm jej wpływu na rozdrobnienie struktury. Najbardziej przekonujące wytłumaczenie wydaje się być to, według którego w cieczy powstają w warunkach wibracji fale zgęszczenia i rozrzedzenia. Fale zgęszczenia mogą spowodować podwyższenie temperatury topliwości ciekłego staliwa, co tym samym powiększa przechłodzenie stężeniowe i ułatwia zarodkowanie kryształów równoosiowych [6].

Najbardziej jednak interesujące konsekwencje, z punktu widzenia odlewniczego, wynikają z analizy równania 6 /rozd. 1/. Na samym wstępie należy wykluczyć możliwość sterowania strukturą staliwa przez zmianę zakresu temperatury krystalizacji - skład chemiczny danego gatunku staliwa jest w praktyce z góry określony względami użytkowymi - chociaż, jak widać z równania 6, zmiana tego zakresu silnie wpływa na charakter krystalizacji; powiększenie zakresu temperatury krystalizacji doprowadza do wzrostu przechłodzenia stężeniowego i do wzrostu tendencji do pojawiania się kryształów równoosiowych.

Drugim czynnikiem - poza zakresem temperatury krystalizacji - wpływającym na charakter krystalizacji jest, jak widać z tego samego równania, gradient temperatury w ciekłym staliwie. Wraz ze wzrostem tego gradientu maleje przechłodzenie stężeniowe, czyli tym samym powstają lepsze

warunki do rozwoju strefy kryształów kolumnowych. Odwrotnie, obniżenie gradientu temperatury w ciekłym staliwie powoduje zwiększenie przechłodzenia stężeniowego a zarazem stwarza korzystniejsze warunki do powstania i rozwinięcia się strefy kryształów kolumnowych.

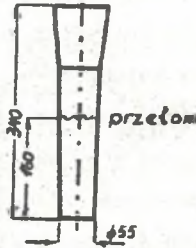
Gradient temperatury w ciekłym staliwie zdeterminowany jest z kolei przez temperaturę odlewania do formy i przez rodzaj materiału z którego wykonana jest forma. Wysoka temperatura odlewania powoduje, caeteris paribus, duży gradient temperatury w ciekłym staliwie, co sprzyja rozwojowi kryształów kolumnowych. Natomiast niska temperatura odlewania stwarza łagodny gradient, a tym samym zwiększa szanse do powstawania kryształów równoosiowych.

Możliwości kierowania gradientem temperatury w ciekłym staliwie poprzez temperaturę odlewania są jednak znowu ograniczone. Zwiększenie temperatury ponad poziom ustalony w praktyce produkcyjnej, z zamiarem otrzymania rozszerzonej strefy kryształów kolumnowych, może doprowadzić np. do wżerów i przypaleń masy formierskiej. Obniżenie temperatury odlewania, w celu zwiększenia szans otrzymania struktury kryształów równoosiowych, prowadzi zazwyczaj do niespawów i niedolewów.

Duże praktyczne możliwości kierowania gradientem temperatury w ciekłym staliwie tkwią natomiast w stosowaniu materiału formy o różnej szybkości odprowadzania ciepła. Według F.D. Obolenzewa [7], a także Locke'a, Briggisa i Ashbrooke'a [8] względne działanie studzące, wywierane na staliwo przez niektóre materiały, od najsilniejszego do najsłabszego, jest następujące: miedź, żeliwo, grafit, karborund, magnezyt, chromit, forsteryt, piasek kwarcowy, szamota, termit.

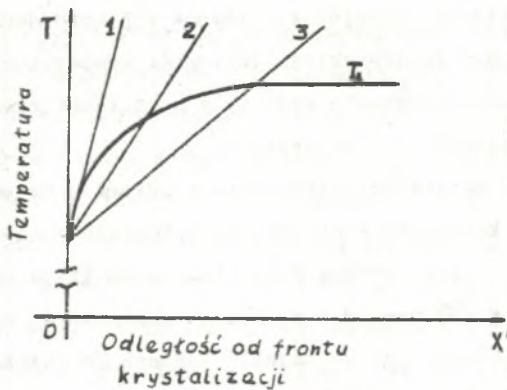
Przeprowadzone przez autora badania wpływu wybranych materiałów formierskich na makrostrukturę wałków /rys. 9/ z niskostopowego staliwa nad-eutektoidalnego, zawierającego 1,2 - 1,3 % C; 0,25 - 0,45 % Si; 0,25 - 0,55 % Mn; 0,03 % P_{max}; 0,02 % S_{max}; 1,6 - 1,9 % Cr; 0,6 - 0,8 % W; 0,1 - 0,2 % Mo; około 0,1 % V, wykazały ogromną rolę zmian gradientu temperatury stworzonych przez różne materiały formy, w kształtowaniu się po-

szczegól \dot{y} ch stref krystalicznych. W badaniach tych stosowano formy żeliwne, grafitowe, magnezytowe, z piasku kwarcowego i szamotowe.



Rys. 9. Wymiary wałka stalowego i usytuowanie przełomu

Na rysunku 10 pokazano poglądowo jaki na tle rozkładu temperatury likwidusu T_L powstaje rozkład rzeczywistej temperatury ciekłego staliwa i związana z tym makrostruktura w wałkach odlewanych w formach żeliwnych i grafitowych /krzywa 1/, w formach magnezytowych /krzywa 2/ oraz w formach z piasku kwarcowego i z szamoty /krzywa 3/.



Rys. 10. Rozkłady temperatury w ciekłym staliwie odlewany \dot{y} w różnych materiałach formierskich i wynikowe makrostruktury

Jak widać z tego rysunku, formy żeliwne i grafitowe, posiadające zbliżone właściwości termiczne i szybko odprowadzające ciepło, powodują powstawanie tak dużego gradientu temperatury w ciekłym staliwie przed frontem krystalizacji, że przeo \dot{h} łodzenie stężeniowe w ogóle nie pojawia się i strefa kryształów kolumnowych sięga do środka wałków. Na drugim krańcu pod

względem działania studzącego znajdują się formy szamotowe i formy z piasku kwarcowego. Stwarzają one bardzo łagodny gradient temperatury przed frontem krystalizacji, a tym samym tak duże przechłodzenie stężeniowe, że doprowadza to do powstania kryształów równoosiowych na całym przekroju wałków. Pośrednie miejsce w działaniu studzącym zajmują formy magnezytowe; gradient temperatury w ciekłym staliwie kształtuje się w ten sposób, że takie przechłodzenie stężeniowe, jakie konieczne jest do tego, aby powstały kryształy równoosiowe, zjawia się dopiero po pewnym czasie tak, że na strukturę wałków składają się częściowo kryształy kolumnowe i częściowo - równoosiowe.

Stwierdzony fakt występowania strefy kryształów kolumnowych w wałkach odlewanych w formach magnezytowych mógłby być wykorzystany w odlewaniu walców hutniczych. Od walców takich wymaga się, aby były odporne na ścieranie, co zapewnia im zewnętrzna warstwa kryształów kolumnowych (9). Obecnie walce odlewane są w masie szamotowej, co doprowadza do struktury kryształów równoosiowych na całym przekroju i nie zapewnia długiego czasu eksploatacji.

L I T E R A T U R A

- [1] WALKER J.L.: Židkije metalaži i ich zatwierdživanje. Gosudarstwiennoje naucznotiechničeskoje izdatielstwo po czernoј i cwietnoј metalažurgii. Moskwa 1962, s. 355.
- [2] TILLER W.A., SMITH V.G., RUTTER J.W.: Canadian Journal of Physios, 1955, t. 33, s. 723.
- [3] JACKSON K.A.: Canadian Journal of Physics, 1958, t. 36, s. 683.
- [4] TILLER W.A., JACKSON K.A., RUTTER J.W., CHALMERS B.: Acta Metallurgica, 1953, t. 1, s. 428.
- [5] CHALMERS B.: Principles of Solidification. J. Wiley, New York 1964, s. 133.
- [6] FORM G.W., WALLACE J.F.: Modern Casting, 1960, t. 37, s. 145.
- [7] BOLENZEW F.D.: Foundry Trade Journal, 1960, t. 109, s. 261.
- [8] BRIGGS C.W.: Modern Castings, 1960, t. 37, s. 157.
- [9] LONGDEN E.: Densening and Chilling in Foundry Work, Charles Griffin, London 1954, s. 121.

Теория кристаллизации литой стали

Резюме

Опираясь на результаты работ по вопросу кристаллизации металлов и двухкомпонентных сплавов И.Л. Уокера, Э.А. Тиллера, К.А. Джексона и Б. Чалмера, создана теория кристаллизации обыкновенной литой стали. Исходя из этой теории указана возможность управления процессом кристаллизации литой стали путём заливки её в формы, изготовленные из материалов с различной скоростью отвода теплоты.

Theory of the solidification of cast carbon steel

S u m m a r y

A theory of the solidification of cast carbon steel, based on the results of investigations concerning the solidification of pure metals and binary alloys, carried through by J.L.Walker, W.A.Tiller, K.A.Jackson and B.Chalmers, has been presented. There have been shown some possibilities of controlling the process of the solidification of cast carbon steel, derived from the principles of this theory, i.e. by using moulds with different rates of heat extraction.