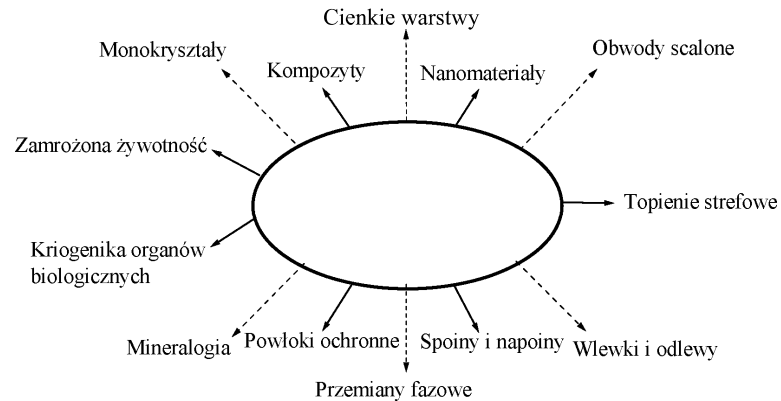


## 10. TECHNOLOGIE WYTWARZANIA MATERIAŁÓW

### 10.1. Krystalizacja metali

Krystalizacja jest procesem, w którym następuje przemiana ze stanu ciekłego w stan stały o budowie krystalicznej. Odgrywa ona istotną rolę w wielu obszarach działalności ludzkiej, co przedstawiono na rys. 10.1.



Rys. 10.1. Obszary działalności ludzkiej, w których proces krystalizacji odgrywa istotną rolę [1]

Proces krystalizacji stanowi podstawę technik: odlewania, spawania, nanoszenia warstw czy oczyszczania metali. Krystalizacja w wielu przypadkach stanowi podstawę inżynierii materiałowej, poprzez wytwarzanie na drodze omawianego procesu nowych materiałów (nanomateriały, kompozyty, gazary). Krystalizacja znajduje szerokie zastosowanie również w przemyśle spożywczym (krystalizacja cukru, masła kakaowego), a także w biologii (przechowywanie komórek w zamrożonych cieczach) i medycynie (odlewy protez stomatologicznych, stawu kolanowego, biodrowego).

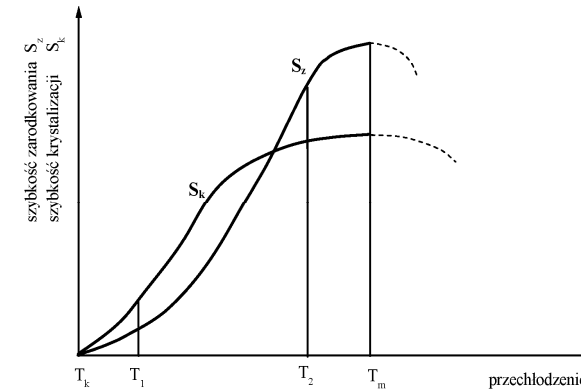
#### 10.1.1. Mechanizm krystalizacji metali

Krystalizacja składa się z dwóch zasadniczych procesów: zarodkowania oraz wzrostu kryształów.

Przebieg krystalizacji charakteryzują:

- *szybkość zarodkowania*  $S_z$ , tj. liczba tworzących się zarodków przypadająca na jednostkę objętości cieczy w jednostce czasu oraz
- *szybkość wzrostu zarodków*  $S_k$ , tj. liniowy wzrost długości kryształu w jednostce czasu.

Wielkości te zależą od przechłodzenia  $\Delta T$ , które dla równowagowej temperatury krystalizacji  $T_k$  (odpowiadającej współistnieniu fazy ciekłej i stałej) wynosi zero. Zarodkowanie wówczas nie zachodzi (rys. 10.2). Ze wzrostem przechłodzenia (w zakresie przechłodzeń  $T_k - T_m$ ) zarówno  $S_z$  jak i  $S_k$  zwiększają się, aż do uzyskania temperatury krystalizacji  $T_m$ , dla której szybkość zarodkowania osiąga maksimum.



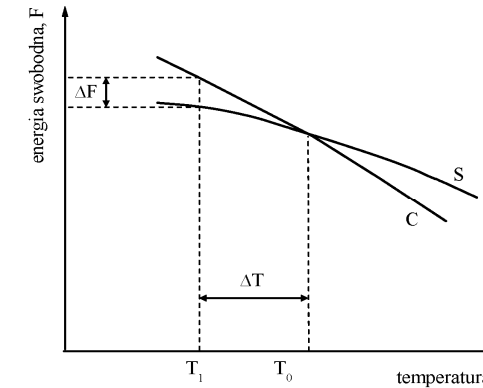
Rys. 10.2. Zależność szybkości zarodkowania  $S_z$  i szybkości wzrostu zarodków  $S_k$  [2]

W obszarze krystalizacji o małym przechłodzeniu (powolne chłodzenie), np. w temperaturze  $T_1$ , występuje mała szybkość zarodkowania przy stosunkowo dużej szybkości krystalizacji, co sprzyja tworzeniu gruboziarnistej mikrostruktury. Znacznym przechłodzeniem (szybkie chłodzenie), np. w temperaturze  $T_2$ , występuje duża szybkość zarodkowania, co przy nieznacznie większej szybkości krystalizacji sprzyja tworzeniu drobnoziarnistej mikrostruktury.

#### 10.1.2. Zarodkowanie

Zarodkowanie definiuje się jako proces powstawania klasterów, które mają możliwość wzrostu. Ujmuje się, iż zarodkowanie jest początkowym etapem procesu krystalizacji. Z uwagi na możliwe warunki tworzenia się zarodków krystalizacji wyróżnia się zarodkowanie homogeniczne oraz heterogeniczne.

Zarodkowanie *homogeniczne* polega na tym, że zarodki krystalizacji powstają z ośrodków będących zgrupowaniami atomów własnych kapelei, bez udziału faz obcych. Zarodkowanie homogeniczne można rozpatrywać poprzez zmiany energetyczne układu (rys. 10.3).



Rys. 10.3. Zmiana energii swobodnej fazy stałej (S) i ciekłej (C) w zależności od temperatury [2]

Poniżej temperatury  $T_0$  do  $T_1$  (przechłodzenie  $\Delta T$ ) faza ciekła (C) staje się nietrwała, co prowadzi do jej przemiany w fazę stałą (S). Siłą napędową przemiany jest różnica energii swobodnej faz ( $\Delta F_v$ ), przypadająca na jednostkę objętości. Część różnicy energii swobodnej zostaje zużyta do utworzenia granicy międzyfazowej ( $\Delta F_s$ ).

Z bilansu energii wynika, że w trakcie tworzenia zarodka rzeczywistą siłą napędową jest:

$$\Delta F = S \cdot \Delta F_s - V \cdot \Delta F_v \quad (1)$$

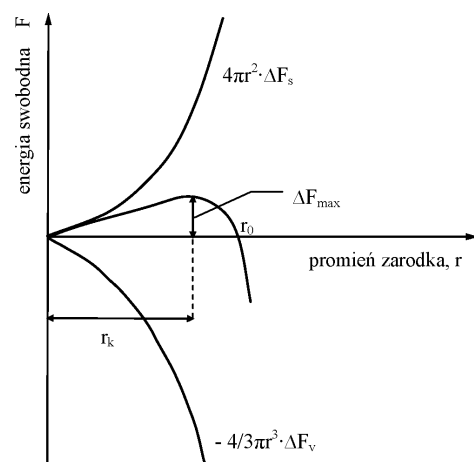
gdzie: S - powierzchnia zarodków, V - objętość zarodków

W sytuacji, gdy  $\Delta F_v$  przyjmuje wartość ujemną, wówczas w wyniku wydzielania się zarodków przemiana zachodzi w kierunku zmniejszania  $\Delta F$ .

Zakładając, iż zarodki mają kształt kulisty o promieniu r i przyjmując, że  $S = 4\pi r^2$  oraz  $V = 4/3\pi r^3$  uzyskuje się następującą postać równania (1):

$$\Delta F = 4\pi r^2 \cdot \Delta F_s - 4/3\pi r^3 \cdot \Delta F_v \quad (2)$$

Poszczególne człony równania, jak również wartości  $\Delta F$  ze wzrostem promienia zarodka, przedstawiono na rys. 10.4. Maksymalna wartość  $\Delta F_{max}$  występuje przy promieniu zarodka zwanym promieniem krytycznym  $r_k$ . W sytuacji, gdy promień zarodka jest mniejszy od  $r_k$  zarodek jest nietrwały (ulega rozpuszczeniu).

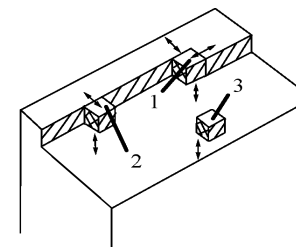


Rys. 10.4. Zależność energii swobodnej zarodka jednorodnego od promienia zarodka r [2]

**Zarodkowanie heterogeniczne** polega na powstawaniu zarodków na podkładkach występujących w ciekłym metalu. Przez podkładkę należy rozumieć powierzchnie wtrąceń pochodzące z różnych reakcji, jakie zachodzą w kąpieli bądź też wtrąceń specjalnie wprowadzonych do fazy ciekłej, np. celem modyfikacji metali czy też utworzenia kompozytów. W przypadku tego typu zarodkowania energia konieczna do wytworzenia granicy międzyfazowej  $\Delta F_s$  jest mniejsza, przez co zachodzi przy mniejszym przechłodzeniu.

### 10.1.3. Wzrost zarodków

Wzrost zarodka polega na osadzaniu się na jego powierzchni atomów z cieczy, które wskutek zmniejszenia ruchliwości atomów przyłączane są siłami wiązania międzyatomowego, w położeniach odpowiadających pozycjom w sieci przestrzennej. Prawdopodobieństwo przyłączenia atomu zmniejsza się w kolejności: 1 - naroże, 2 - krawędź, 3 - ściana, co wiąże się z oddziaływaniem wiązań: trój-, dwu- oraz jednokierunkowych (rys. 10.5).

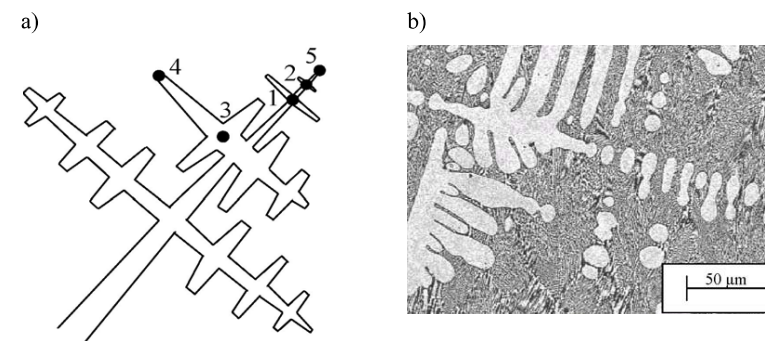


Rys. 10.5. Pozycje osadzania się atomów na powierzchni kryształu [2]

Biorąc pod uwagę rzeczywistą szybkość krystalizacji, wzrost kryształu dokonywany jest poprzez ciągłe narastanie jednej warstwy ruchem spiralnym, w wyniku obecności w kryształach dyslokacji śrubowej, aniżeli okresowego narastania kolejnych warstw (płaszczyzn sieciowych).

Warunkiem postępu krystalizacji jest odprowadzenie utajonego ciepła krzepnięcia, które wydzielając się podwyższa temperaturę, zmniejszając przy tym przechłodzenie niezbędne do dalszego krzepnięcia.

Kształt rozrastających się kryształów zależy od wielu czynników, w tym od gradientu temperatury (szybkości chłodzenia) w pobliżu powierzchni międzyfazowej. Szybki wzrost kryształu od punktu 1 do 2 zostaje zahamowany, ponieważ utajone ciepło krzepnięcia podwyższa temperaturę powodując miejscowy zanik przechłodzenia przed frontem krystalizacji. W dalszej części, kryształ zaczyna wzrastać w innym kierunku w miejscu dostatecznego przechłodzenia, przykładowo od punktu 3 do 4, aż do lokalnego zaniku przechłodzenia. W sytuacji, gdy ciepło uległo rozproszeniu i powstało przechłodzenie, kryształ zaczyna wzrastać od punktu 2 do 5. Niniejsze procesy prowadzą do wytworzenia dendrytów - kryształów o kształcie drzewiastym (*dendron* z greckiego drzewo) (rys. 10.6).



Rys. 10.6. Schemat wzrostu dendrytu (a) [2] oraz przykładowy obraz mikrostruktury stopu Nb-Si z widocznymi kryształami dendrytycznymi (b) [5]

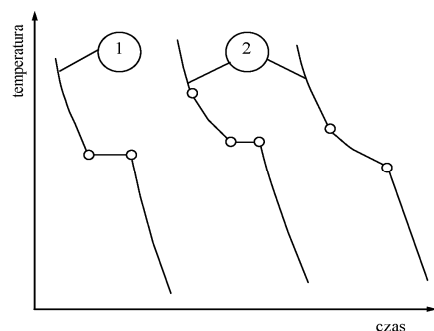
W dalszym etapie krystalizacji dendryty wzrastają, aż do momentu wzajemnego oddziaływania ze ścianami tygla (bądź formy) i sąsiednich dendrytów, co prowadzi do ich zniekształcenia. Dendryty mogą ulegać przekształceniu w ziarna podczas krystalizacji, tworząc mikrostrukturę ziarnistą.

#### 10.1.4. Mechanizm krystalizacji stopów

Krystalizacja czystych metali zachodzi w stałej temperaturze (rys. 10.7), zaś w przypadku stopów proces krystalizacji jest bardziej złożony, ponieważ:

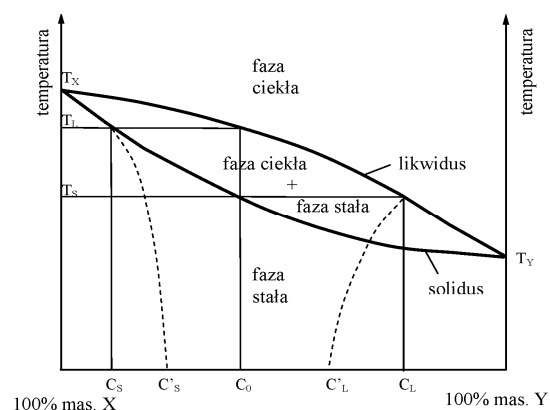
- skład chemiczny fazy ciekłej i stałej zmienia się w trakcie krzepnięcia,
- krystalizacja przebiega w zakresie temperatur między likwidusem (krzywa początku krystalizacji), a solidusem (krzywa końca krystalizacji).

Na rys. 10.7 przedstawiono przykładowe krzywe chłodzenia dla czystego metalu i stopów.



Rys. 10.7. Krzywe krystalizacji w warunkach równowagi: 1 - czysty metal, 2 - stopy [2]

Składniki stopu z reguły różnią się temperaturami krzepnięcia. Składnik stopowy Y dodany do metalu podstawowego X, może podwyższać bądź obniżać temperaturę krzepnięcia stopu, w zależności od tego czy jego temperatura krzepnięcia ( $T_X$ ) będzie wyższa czy też niższa od temperatury składnika Y ( $T_Y$ ). Na rys. 10.8 przedstawiono wykres równowagi układu dwuskładnikowego, w którym składnik Y obniża temperaturę krzepnięcia stopu.



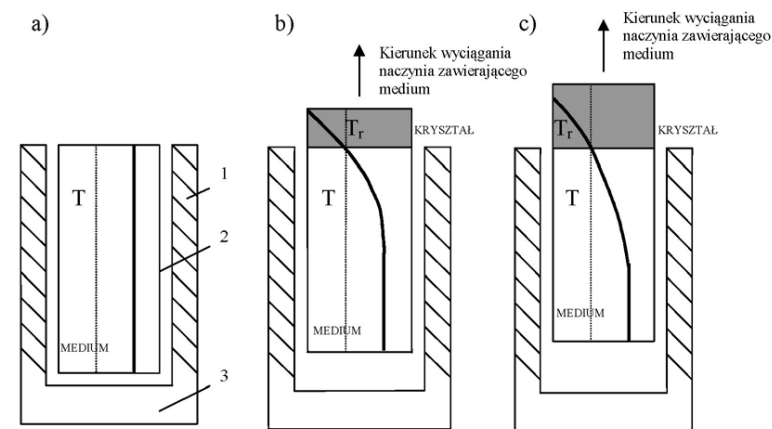
Rys. 10.8. Schemat krystalizacji stopu o składzie  $C_0$  należącego do układu równowagi o całkowitej rozpuszczalności składników X i Y [2]

Krystalizacja roztworu ciekłego zawierającego średnie stężenie składnika X i Y równe  $C_0$ , rozpoczyna się w temperaturze  $T_L$ , przy której stężenie składnika Y w fazie stałej wynosi  $C_S$ . Wraz ze spadkiem temperatury skład chemiczny fazy stałej zmienia się od  $C_S$  do  $C_0$ , zaś fazy ciekłej od  $C_0$  do  $C_L$ . Przy powolnym chłodzeniu następuje częściowe wyrównanie stężenia składników na drodze dyfuzji. Pewne różnice pozostają nadal (od  $C'_S$  do  $C'_L$ ). Zjawisko to nazywa się *segregacją*. Różnica składu chemicznego może obejmować zarówno skalę mikro (kryształy fazy stałej - segregacja dendrytyczna), jak również skalę makro (cały odlew - segregacja strefowa). Segregacja dendrytyczna jest tym większa, im większa jest odległość między likwidusem, a solidusem oraz im mniejszy jest współczynnik dyfuzji składników w stopie. Główną metodą zmniejszenia segregacji dendrytycznej jest długotrwałe wyżarzanie w temperaturach tuż poniżej linii solidus.

#### 10.2.1. Krystalizacja kierunkowa i objętościowa

W praktyce krystalizacja zachodzi po odlaniu metalu do form odlewniczych lub do urządzeń krystalizacji, przy czym metal może krystalizować kierunkowo bądź objętościowo.

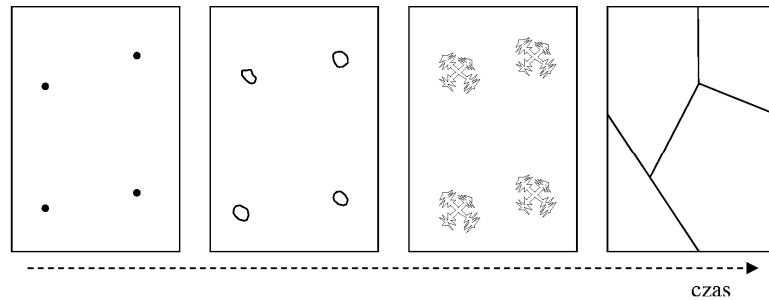
*Krystalizacja kierunkowa (egzotermiczna)* polega na tym, iż następuje ciągłe przemieszczenie się frontu krystalizacji (w skali całego ciała) poprzez krystalizujące medium. Zasada krystalizacji kierunkowej została przedstawiona na rys. 10.9. Cechą charakterystyczną krystalizacji egzotermicznej czystych metali i stopów jest przemieszczanie się frontu krystalizacji w kierunku przeciwnym do kierunku odprowadzania ciepła.



Rys. 10.9. Idea działania urządzenia do krystalizacji kierunkowej: 1 - ogrzewane ściany pieca, 2 - naczynie z medium, 3 - komora pieca; T - temperatura medium,  $T_r$  - temperatura krystalizacji [1]

Przedstawiony schemat (rys. 10.9) ukazuje, że ciecz w naczyniu ma początkowo w całej objętości temperaturę T, wyższą od równowagowej temperatury krystalizacji  $T_r$  (rys. 10.9a). W trakcie wyciągania naczynia zawierającego medium, temperatura cieczy osiąga poza piecem wartość poniżej  $T_r$ , co powoduje jej krystalizację i w konsekwencji utworzenie fazy stałej (rys. 10.9b). Dalsze wyciąganie naczynia z cieczą z komory pieca, powoduje dalszy postęp krystalizacji oraz ciągle przemieszczanie się strefy przechłodzenia (przedział  $T - T_r$ ). Przesunięcie frontu do położenia  $T = T_r$  umożliwia dalszą krystalizację cieczy (rys. 10.9c).

Krystalizacja objętościowa (endotermiczna) polega na tym, że kryształy pojawiają się w różnych miejscach roztworu ciekłego, tworząc nieciągły front krystalizacji (w skali całego ciała). Tworzące się kryształy nazywa się *kryształami równoosiowymi*. Cechą charakterystyczną krystalizacji objętościowej jest wzrost kryształów zgodny z kierunkiem odprowadzania ciepła.

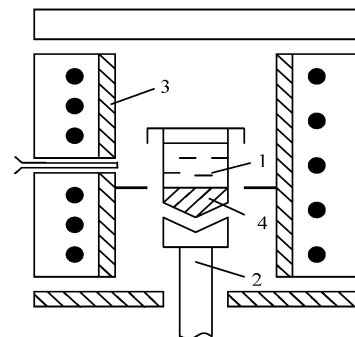


Rys. 10.10. Schemat krystalizacji objętościowej: etapy wzrostu zarodków krystalizacji, aż do momentu utworzenia mikrostruktury ziarnistej [1]

Na rys. 10.10 przedstawiono etapy wzrostu kryształów w trakcie krystalizacji objętościowej. Kryształy wzrastając odprowadzają ciepło w stronę kąpieli, która odbiera ciepło wydzielane na froncie krystalizacji. W początkowym stadium powstają zarodki krystalizacji, które następnie rozrastają się tworząc dendryty, a w końcowym etapie ziarna.

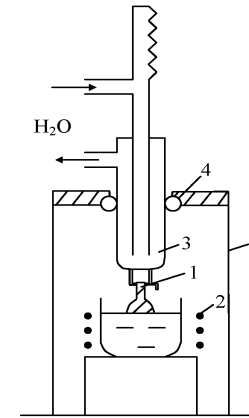
### 10.2.2. Wytwarzanie monokryształów

Metoda Bridgman'a umożliwia wytwarzanie dużych kryształów (rys. 10.11). W metodzie tej metal umieszcza się w tyglu o stożkowej podstawie, a następnie opuszcza się go w rurowym, pionowym piecu elektrycznym. Po ochłodzeniu końca o kształcie stożkowym tworzy się zarodek, od którego rozpoczyna się krystalizacja fazy ciekłej metalu umieszczonej w tyglu. Tygły zwykle wykonane są ze szkła bądź kwarcu o gładkich ściankach.



Rys. 10.11. Schemat urządzenia: 1 - tygiel z metalem, 2 - opuszczana podpora, 3 - piec, 4 - kryształ [6]

Obecnie stosuje się wiele metod pozwalających na wytwarzanie monokryształów z fazy ciekłej nawet o masie kilku kilogramów (rys. 10.11). Niektóre pozwalają na otrzymanie monokryształów o ściśle określonej orientacji czy też jak w przypadku bikryształów (próbek dwukryształowych) o złożonej wzajemnej orientacji (rys. 10.12). W trakcie wszystkich metod proces krystalizacji jest prowadzony w sposób kontrolowany od odpowiednich zarodków.



Rys. 10.12. Schemat urządzenia [6]:

- 1 – monokryształ,
- 2 - piec,
- 3 - chłodzony uchwyt,
- 4 - uszczelka,
- 5 - komora pieca z atmosferą ochronną

Metoda Czochralskiego polega na wyciąganiu monokryształu w górę z roztopionego metalu (rys. 10.12). Zarodkiem krystalizacji może być cienka igła z tego samego materiału bądź kwarcowa kapilara. Zarodek podnoszony jest ze stałą prędkością w górę, w wyniku czego następuje stopniowe narastanie kryształu. Jeżeli w odpowiednim uchwycie zamocuje się monokryształowe zarodki o założonej orientacji, to można otrzymać zorientowane monokryształy lub bikryształy. Metoda ta jest powszechnie stosowana do otrzymywania monokryształów krzemu i germanu na półprzewodniki.

### 10.2.3. Struktura pierwotna wlewka stalowego

Roztopione metale odlane do form odlewniczych (piaskowych lub metalowych) w procesie krystalizacji uzyskują charakterystyczną strukturę pierwotną. Powstałe odlewy czyli przedmioty o wymaganych wymiarach i kształcie, zależnie głównie od warunków przebiegu krystalizacji uzyskują określone własności użytkowe.

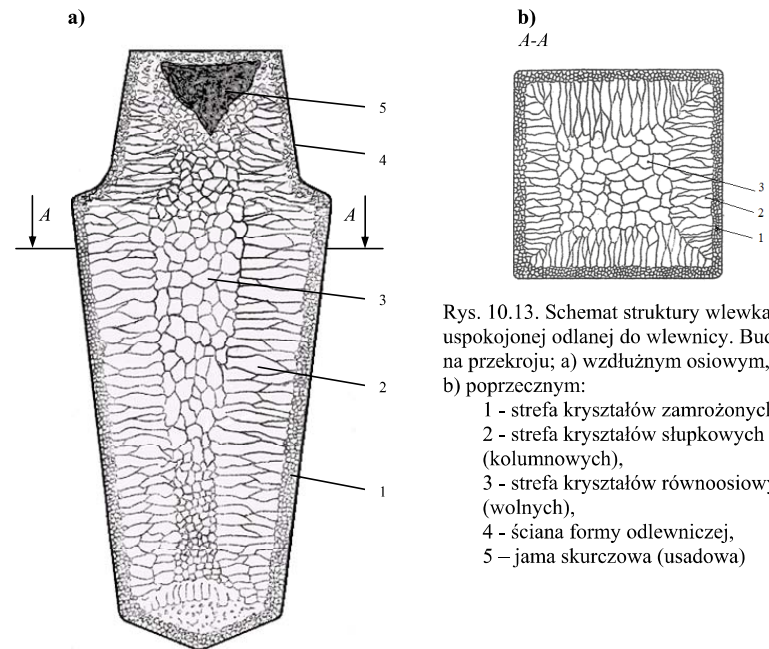
W przypadku odlania ciekłej stali do wlewnicy (specjalna żeliwna forma odlewnicza) lub do krystalizatora (w przypadku odlewania ciągłego\*) otrzymuje się wlewek, półprodukt do wytwarzania wyrobów (kształtowników, blach, drutu) drogą obróbki plastycznej.

\*Metoda ciągłego odlewania stali (COS) wdrożona w Polsce w latach 90. ub. wieku, stanowiła istotny przezwrot w hutnictwie stali. Polega ona na ciągłym wlewaniu ciekłego metalu do krystalizatora w postaci otwartej rury miedzianej, intensywnie chłodzonej wodą, z której wyciągany jest krzepnący wlewek przez walce ciągnące. Stosownie do szybkości wyciągania wlewka dopelnia się krystalizator ciekłą stalą. Mała szybkość krzepnięcia powoduje, że środek wlewka ciągłego pozostaje przez dłuższy czas w stanie ciekłym i zależnie od szybkości przesuwania się wlewka strefa krzepnięcia może mieć długość nawet do kilkanastu metrów. Aby przezwyciężyć siły tarcia między wyciąganym wlewkiem na ścianki krystalizatora doprowadza się nieprzerwanie małe ilości smaru. Poniżej walców ciągnących wlewek przecina się na potrzebne długości i transportuje do walcarki.

Wlewki stali ma kształt zgodny z kształtem wewnętrznym wlewnicy lub krystalizatora i niezależnie od stosowanej metody posiada charakterystyczną budowę strukturalną pierwotną. Decydujący wpływ na mechanizm powstawania struktury pierwotnej wlewka ma intensywność chłodzenia i przechłodzenie termiczne stali.

Na rys. 10.13, przedstawiono trzy zasadnicze strefy strukturalne, które mogą występować we wlewku po skryształowaniu ciekłego metalu:

- 1) *strefa kryształów (ziaren) zamrożonych*; występuje w obszarze styku metalu z formą odlewniczą, w skład strefy wchodzi małe kryształy globularne o przypadkowej orientacji,
- 2) *strefa kryształów (ziaren) słupkowych*; w skład strefy wchodzi kryształy wydłużone w kierunku przepływu ciepła i charakteryzujące się określoną orientacją krystalograficzną,
- 3) *strefa kryształów (ziaren) równoosiowych*; występuje w centralnej części wlewka, w skład strefy wchodzi kryształy globularne o przypadkowej orientacji, których wymiar jest większy, aniżeli kryształów zamrożonych; charakteryzuje się makroskopową izotropowością.



Rys. 10.13. Schemat struktury wlewka stali uspokojonej odlanej do wlewnicy. Budowa na przekroju; a) wzdłużnym osiowym, b) poprzecznym:

- 1 - strefa kryształów zamrożonych,
- 2 - strefa kryształów słupkowych (kolumnowych),
- 3 - strefa kryształów równoosiowych (wolnych),
- 4 - ściana formy odlewniczej,
- 5 - jama skurczowa (usadowa)

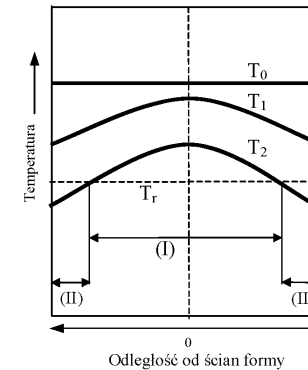
Strefa kryształów zamrożonych, rozciąga się zazwyczaj na niewielkiej odległości począwszy od powierzchni wlewka. W związku z tym, własności wlewka zależą przede wszystkim od stosunku udziału strefy kryształów słupkowych do równoosiowych. Inne istotne cechy strukturalne decydujące o jego własnościach, to: szerokość i długość ziaren słupkowych, wymiar ziaren równoosiowych.

#### Ad 1) Strefa kryształów zamrożonych

Po odlaniu metalu do formy, następuje spadek temperatury fazy ciekłej, przy czym największy spadek temperatury występuje na powierzchni odlewu (rys. 10.14).

Gdy ciekły metal uzyska temperaturę poniżej równowagowej temperatury krystalizacji  $T_r$ , przy powierzchni odlewu tworzy się cienka warstwa przechłodzonego metalu. W obszarze tym

występuje największe prawdopodobieństwo występowania zarodków krystalizacji. Zarówno ściankę formy jak i różne wtrącenia w ciekłym metalu można traktować jako podkładki do zarodkowania heterogenicznego. W zależności od zdolności do zarodkowania (miarą może być kąt zwilżania), zarodki powstają na ściance formy bądź w przyściennej warstwie cieczy. Wzrastające kryształy, w wyniku konwekcji ciekłego metalu są transportowane na powierzchnię ścianki formy, gdzie powiększają swoje rozmiary, aż do wzajemnego zetknięcia, przy tym rejony styku są wyznaczone granicami ziaren.



Rys. 10.14. Wpływ czasu na temperaturę metalu [1]:

- $T_0$  - temperatura odlewania;
- $T_1$  i  $T_2$  temperatury po czasie  $t_1$  i  $t_2$ , przy czym  $t_1 < t_2$ ;
- $T_r$  - równowagowa temperatura krystalizacji;
- (I) - strefa przegrzana,
- (II) - strefa przechłodzenia

#### Ad 2) Strefa kryształów słupkowych

Po utworzeniu strefy kryształów zamrożonych, następuje wzrost kryształów w kierunkach równoległych do kierunku przepływu ciepła. Wraz z rozwojem procesu krystalizacji, dokonuje się ciągła konkurencja wzrostu poszczególnych gałęzi dendrytów. Gałęzie o bardziej uprzywilejowanych kierunkach wzrostu (rozwijające się równoległe do kierunku przepływu ciepła) zajmują obszary, gdzie mogłyby rozwijać się gałęzie dendrytów mniej uprzywilejowanych. Zachodzi proces eliminacji gałęzi i dendrytów nieuprzywilejowanych, co skutkuje powstaniem strefy ziaren o kształcie wydłużonym (rys. 10.13), zwanej strefą kryształów słupkowych.

W strefie kryształów słupkowych metal jest bardziej zwarty niż w strefie kryształów równoosiowych, zawiera mniej nieciągłości i pęcherzy gazowych ale miejsca styku kryształów słupkowych cechuje mniejsza wytrzymałość. Strefa ziarn słupkowych powoduje anizotropię własności. W przypadku nadmiernego rozrośnięcia się ziarn słupkowych do osi wlewka i stykania się przeciwległych stref (zjawisko transkrystalizacji) może powstawać wzdłuż miejsc styku osiowa porowatość i rzadzina (rys. 10.15). Tego szkodliwego zjawiska należy unikać, ponieważ podczas walcownia mogą powstać tam pęknięcia, a nawet rozpad wlewka.

#### Ad 3) Strefa kryształów równoosiowych

W wyniku ruchów konwekcyjnych kąpieli, część kryształów zamrożonych ulega przemieszczeniu w środkowy obszar ciekłego metalu. Kryształy mogą więc przemieszczać się wraz z ciekłym metalem przez przegrzaną i przechłodzoną (względem temperatury krystalizacji  $T_r$ ) strefę kąpiel (rys. 10.14). Kryształy o największych rozmiarach nadtapiają się w strefie przegrzanej bądź rozmnażają w wyniku fragmentacji, gdzie nadtopienie prowadzi do rozdrobnienia kryształów. Kryształy te po ponownym wejściu do strefy przechłodzenia, mogą wzrastać we wszystkich kierunkach i dlatego zostały nazwane kryształami równoosiowymi. Część kryształów w strefie przyściennej tworzy strefę kryształów zamrożonych, które następnie ulegają przekształceniu w ziarna słupkowe. W środkowej przegrzanej strefie cieczy



znajdują się kryształy równoosiowe. W miarę powiększania się strefy kryształów słupkowych następuje spadek intensywności konwekcji, co prowadzi do opadania w dół odlewu swobodnie pływających kryształów równoosiowych w wyniku sił grawitacji. Gdy udział kryształów równoosiowych w rejonie styku z kryształami słupkowymi, przekroczy wartość 0,5; to bariera kryształów równoosiowych zaczyna być tak gęsta, iż uniemożliwia wzrost kryształów słupkowych. Wraz z upływem czasu, wewnętrzna część odlewu zostaje przechłodzona i kryształy (dendryty) kontynuują wzrost, aż do zetknięcia się ze sobą, przy czym rejon styku są wyznaczone granicami ziaren. Proces postępuje, aż do całkowitego skryształizowania fazy ciekłej, tworząc strefę kryształów równoosiowych (rys. 10.13).

Porównując wymiary poszczególnych stref kryształów zamrożonych, kolumnowych i równoosiowych wlewka stalowego odlanego do wlewnicy (tradycyjnego) z wlewkiem otrzymanym przez odlewanie ciągle, stwierdzono relatywnie we wlewku ciągłym [11]:

- większą grubość stref kryształów zamrożonych i kolumnowych,
- mniejszy obszar kryształów równoosiowych,
- bardziej drobnoziarniste globularne kryształy zamrożone,
- cieńsze, dłuższe i gęściej upakowane kryształy kolumnowe w strefie transkryształizacji,
- mniejsze globularne kryształy równoosiowe w strefie środkowej.

Taka budowa wlewka ciągłego wynika z dużej intensywności chłodzenia stali w czasie ciągłego odlewania i oznacza większą jednorodność struktury i czystość stali, która przekłada się na wyższą jakość wyrobów stalowych wytwarzanych z tych wlewków.

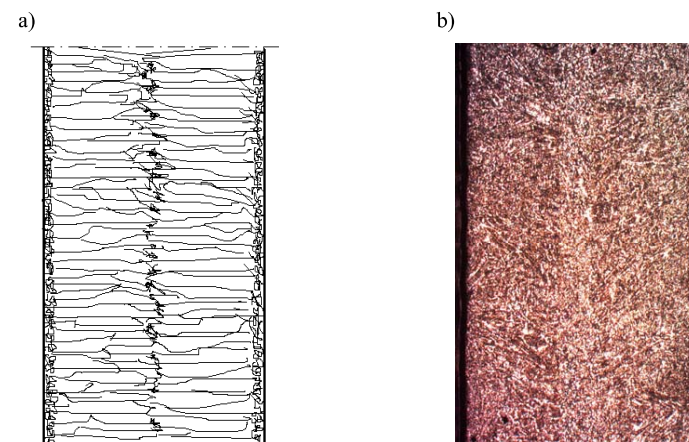
#### 10.2.4. Zjawiska towarzyszące krystalizacji

W trakcie procesu krystalizacji następują zjawiska uboczne, takie jak: skurcz, wydzielanie gazów czy segregacja, które to wpływają ujemnie na jakość wlewków.

*Skurcz* zachodzi podczas krystalizacji większości metali. Powoduje zmniejszenie objętości metalu we wlewnicy sprzyjając tworzeniu się w stali uspokojonej tzw. jamy skurczowej (usadowej), zlokalizowanej w górnej części wlewka, rys. 10.13. Celem zniwelowania strat stosowane są nadstawki ceramiczne na wlewnicach i zasyпки, które opóźniają krystalizację w górnej części wlewnicy oraz ułatwiają wypływanie wtrąceń niemetalicznych.

*Wydzielanie gazów* może zachodzić na skutek zmniejszającej się rozpuszczalności gazów w ciekłym metalu wraz z obniżaniem temperatury (np. O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>), bądź na skutek zachodzących reakcji chemicznych w ciekłym metalu (głównie wydzielanie CO). Pęcherze gazowe występujące często po procesie krystalizacji metalu, redukują negatywne skutki skurczu. W sytuacji, gdy pęcherze gazowe nie zalegają blisko pod powierzchnią wlewka, nie są szkodliwe, z uwagi na możliwość ich zgrzania w trakcie następnej obróbki plastycznej. Przy płytkim zaleganiu może nastąpić utlenienie powierzchni wewnętrznej pęcherzy i wówczas nie następuje ich zgrzanie, co może prowadzić nawet do uniemożliwienia przeprowadzenia obróbki plastycznej. Niekiedy celowo dopuszcza się, aby zaszła reakcja odtleniania we wlewnicy celem uniknięcia jamy skurczowej. W zależności od stopnia reakcji stałe nazywa się *półuspokojonymi* (częściowe odtlenienie), *nieuspokojonymi* (słabe odtlenienie). We wlewku stali nieuspokojonej tworzą się pęcherze gazowe w strefie kryształów słupkowych i na granicy z kryształami równoosiowymi

We wlewkach stalowych odlewanych metodą ciągłą też mogą wystąpić wady związane z wydzielaniem gazów, jak np. porowatość, rzadziżna lub pustka skurczowa, zlokalizowane w osiowej części, w warunkach bardzo rozwiniętej strefy kryształów dendrytycznych, (rys. 10.15).



Rys. 10.15. Makrostruktura fragmentu wlewka ciągłego stali na przekroju wzdłużnym z porowatością osiową, w warunkach bardzo rozwiniętej strefy kryształów dendrytycznych a) schemat wg [12], b) mikrofotografia, pow. 10x

*Segregacja* wynika bezpośrednio ze specyfiki procesu krystalizacji stopów, z uwagi na różnicę składu chemicznego kryształu i fazy ciekłej, z której się on wydziela we wlewnicy. Występujące różnice gęstości mogą powodować opadanie dendrytów na dno lub ich wypływanie w górę (zależnie od ilości i rodzaju pierwiastków nagromadzonych w fazach ciekłej i stałej). Skutkiem tego jest zróżnicowanie składu chemicznego wzdłuż wysokości wlewka, co nazywa się *segregacją grawitacyjną*. Symultanicznie następuje wzbogacenie fazy ciekłej stopu w domieszki przed frontem krystalizacji kryształów kolumnowych, co prowadzi do większego zanieczyszczenia środka wlewka, aniżeli jego powierzchni. Zróżnicowanie składu chemicznego w różnych strefach wlewka nosi nazwę *makrosegregacji* i jest przyczyną znacznego rozrzutu własności wyrobów wykonanych nawet z tego samego wlewka. Makrosegregacja jest silnie wspomagana przez konwekcyjny ruch cieczy. Zróżnicowanie składu chemicznego wewnątrz jednego dendrytu nosi zaś nazwę *mikrosegregacji*. Mikrosegregacja jest tym większa, im większy jest rozstęp między liniami likwidusu i solidusu, a także im większa jest szybkość chłodzenia, a więc im szybsza jest krystalizacja (do pewnych granic) i wolniejsza dyfuzja w roztworze stałym.

Poza wymienionymi negatywnymi zjawiskami występującymi podczas krystalizacji, nie należy również zapominać o istotnym wpływie zanieczyszczeń na niniejszy proces oraz własności gotowych wyrobów. Zanieczyszczeniami metali i stopów mogą być ciała stałe, ciekłe i gazowe zaadsorbowane już na etapie topienia. W sytuacji, gdy ich ilość przekracza dopuszczalne zawartości, stosuje się metody zmierzające do podwyższenia jakości metalurgicznej otrzymywanych odlewów. W tym celu wykorzystuje się operacje polegające na rafinacji za pomocą metod fizycznych (mechaniczne - filtrowanie, ekstrakcyjne - żużłowe, gazowe, próżniowe), bądź chemicznych (żużłowe, gazowe, żużłowo-gazowe).

Wpływ negatywnych czynników zachodzących w procesie krystalizacji na jakość otrzymywanych wlewków, a następnie gotowych produktów, zależy w znacznym stopniu od zastosowanej metody odlewania i dotrzymywania ścisłych parametrów technologicznych.

Wyeliminowanie wielu wad wlewków jest możliwe dzięki właściwemu doborowi parametrów technologicznych procesu odlewania, jak temperatura i szybkość odlewania, intensywność

chłodzenia, które powinny ograniczyć strefę kryształów kolumnowych, a rozwinąć strefę kryształów równoosiowych. Większy uzysk stali, osiągający do 98% w przypadku odlewania metodą ciągłą, w porównaniu z uzyskiem stali na poziomie 80% przy tradycyjnym odlewaniu stali do wlewnic (konieczność odcinania części wlewnika z jamą usadową), obniżenie jednostkowego zużycia energii o 15-25%, przy jednocześnie lepszej jakości wlewków spowodowało przejście od tradycyjnej metody do odlewania ciągłego. Obecnie na świecie ponad 80 % produkowanej stali jest odlewanej w sposób ciągły, tylko dla pewnych rodzajów stali specjalnych zaleca się nadal odlewanie do wlewnic.

### **Literatura**

- [1] Fraś E.: Krystalizacja metali, WNT. Warszawa 2003.
- [2] Pr. Zb. red. Głowacka M.: Metaloznawstwo (wydanie zmienione i poprawione). Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej. Gdańsk. 1996.
- [3] Prowans S.: Metaloznawstwo (wydanie I), PWN. Warszawa-Poznań. 1977.
- [4] Blicharski M.: Wstęp do inżynierii materiałowej (wydanie III zmienione). WNT. Warszawa. 2003.
- [5] Strona internetowa: <http://www.onera.fr> (aktualna na dzień 07.04.2010).
- [6] Przybyłowicz K.: Metaloznawstwo (wydanie VIII zmienione). WNT. Warszawa. 2007.
- [7] Ohno A.: The solidification of metals. Tokyo. Chijin Shokan. 1980.
- [8] Szkliniarz W., Mikuszewski T.: Wpływ warunków odlewania na strukturę pierwotną stopu Ti-48Al-2Cr-2Nb. Inżynieria Materiałowa Nr 4-5 (174-177), 2003.
- [9] Perzyk M., Waszkiewicz S., Kaczorowski M., Jopkiewicz A.: Odlewnictwo. WNT. Warszawa. 2000.
- [10] Niesler M.: Najlepsze dostępne techniki (BAT), wytyczne dla produkcji stali, stalownie elektryczne z odlewaniem stali. Instytut Metalurgii Żelaza w Gliwicach. Ministerstwo Środowiska. Warszawa. 2005.
- [11] Kudliński Z.: Technologie odlewania stali. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej. Gliwice. 2006.
- [12] Herian J., Kudliński Z., Płachta A.: Makrostruktura i plastyczność na gorąco wlewków ciągłych ze stali niskowęglowej przeznaczonej na druty spawalnicze. Hutnik – Wiadomości Hutnicze, Nr 7, 319 – 321, 2010.