

KRHKOST NIZKOOGLJIČNEGA JEKLA ZARADI STIKA S TEKOČO KOVINO

LIQUID-METAL EMBRITTLEMENT OF LOW-CARBON STEEL

Boštjan Godec, Viktor Grdun

Inštitut za metalne konstrukcije, Mencingerjeva 7, 1000 Ljubljana, Slovenija
bostjan.godec@guest.arnes.si

Prejem rokopisa - received: 2000-11-20; sprejem za objavo - accepted for publication: 2001-03-20

Raziskali smo tri primere krhkega pokanja nizkoogljičnih lotanih cevi, kjer so se razpoke vedno pojavljale pod medeninastim lotom. Ugotovili smo, da je vzrok pokanja stik jekla s tekočo kovino - lotom med lotanjem, kar lahko v nekaterih neugodnih primerih povzroči pojav krhkosti. Takšne vrste poškodb se lahko pojavijo ob direktnem kontaktu tekoče kovine s čisto površino, brez oksidov, ki je obremenjena s kritično napetostjo. Pojav je povezan z adsorpcijo tekoče kovine, ki lokalno povzroča zmanjševanje trdnosti medatomskih vezi na vrhu razpoke. Z laboratorijskimi preskusi smo ugotovili, da je v primeru trdega lotanja nizkoogljičnih jekel ključni parameter, odgovoren za pojav krhkosti zaradi stika s tekočo kovino, napetost v materialu med lotanjem, medtem ko čas lotanja in temperatura nimata bistvenega vpliva.

Ključne besede: krhkost, tekoča kovina, razpoke, trdo lotanje

Three cases of embrittlement cracking in the brazing of low-carbon-steel pipes, where cracks always appear under brass solder, were investigated. It was found that the cause of the cracking was the contact of the cold wrought steel with the molten brass that can lead, in some cases, to embrittlement. Such cracking can occur where we have direct contact of the highly stressed bare surface with the molten metal. This phenomenon is associated with liquid-metal adsorption-induced localised reduction in strength of the atomic bonds at the crack tip. Our experiments revealed that when brazing low-carbon steel it is the stress which is the main parameter responsible for liquid-metal embrittlement and that the temperature and time of brazing are less important.

Key words: embrittlement, liquid metal, cracks, brazing

1 UVOD

Krhkost, ki jo povzroči stik tekoče kovine s trdno kovino, je pojav krhkega pokanja navadno žilavih kovin, ko so te v kontaktu s tekočo kovino^{1,2,3,4}. V nekaterih razmerah lahko pripelje do katastrofalnih prelomov. Poškodbe so v literaturi opisane pri različnih postopkih, kot so: galvanizacija, varjenje, lotanje, nuklearna tehnologija, rafinacija kovin, skratka vsepovsod tam, kjer lahko pride tekoča kovina v stik s trdno kovino³. Pri krhkosti, ki jo povzroča stik tekoče kovine, navadno ne gre za elektrokemično korozijo, raztapljanje ali difuzijski proces, temveč za fizikalni pojav, kjer tekoča kovina prodira po mejah zrn in povzroča poslabšanje mehanskih lastnosti kovin^{1,3,4}. Temu pojavu je podvrženo veliko kovin, kot so baker, aluminij, titan, prav tako pa tudi nerjavno jeklo in nikljeve zlitine v stiku z nekaterimi tekočimi kovinami⁴. Način preloma se spremeni iz žilavega v krhek interkristalni lom, redkeje v krhek transkristalni^{1,3}. Hitrosti širjenja razpoke naj bi bile 100 do 1000 mm/s^{2,3}, ali celo več¹.

Pojavi napetostne korozije, vodikove krhkosti in krhkosti zaradi stika s tekočo kovino so si med seboj v neki meri podobni. Pri preskusih vodikove krhkosti je težko kontrolirati difuzijo vodika, preskusi napetostne korozije so težavni zaradi fenomena transporta korozijskega medija, korozijskih hitrosti in raztapljanja kovine, medtem ko je pojav krhkosti zaradi stika s

tekočo kovino odvisen od adsorpcijskih mehanizmov na vrhu razpoke. Zaradi težav pri študiju tega pojava večinoma izvajamo enostavne natezne preskuse, kjer je ustrezen material prekrit s tekočo kovino, in ugotavljamo, ali je prišlo do pojava krhkosti zaradi stika s tekočo kovino in pri katerih preskusnih temperaturah. Večinoma avtorji ne obravnavajo ločeno nastanka in širjenja razpoke⁶. Čeprav je pojav poznan že dalj časa, je mehanizem vpliva na širitev razpoke še premalo raziskan. Raziskave za industrijo zanimivih primerov so težavne, ker so le-ti povezani z visokimi temperaturami. V zadnjem času avtorji vključujejo v preskuse lomno mehaniko, s katero direktno merijo značilnosti širjenja razpoke⁶.

Lotanje je način spajanja kovin, kjer je med ustvarjanjem spoja kovina, ki jo lotamo, nekaj časa v stiku s tekočo kovino. Lotanje uporabljamo v mnogih industrijah, od eksotičnih v elektroniki in vesoljski tehnologiji do vsakodnevne uporabe v vodoinštalatstvu. Pri trdem lotanju, kjer so temperature večje od 450 °C, se ustvari spoj metalurško, vendar se od varjenja razlikuje po tem, da so temperature nižje, tako da se tali le dodatni material, osnovni pa ne.

2 PREISKANI PRIMERI KRHKEGA POKANJA

V treh primerih trdega lotanja nizkoogljičnih cevi: 1) cevi za radiatorje, 2) cevke za hladilne sisteme in 3)

sočelni spoj pocinkane cevi za odplake, smo v posameznih primerih ugotovili pojav interkristalnih razpok, v nekaterih primerih pa krhek prelom.

Primer 1 (slika 1)

Pri radiatorski cevi iz materiala DC04 (W. Nr. 1.0338) se je v območju lota L-CuZn39Sn pojavila interkristalna razpoka, zapolnjena z lotom, ki je bila dolžine 5,4 mm in je potekala od roba luknje do konca toplotno vplivanega področja. Cev je bila izdelana po postopku hladne predelave, krivljena in varjena, brez dodatne toplotne obdelave.

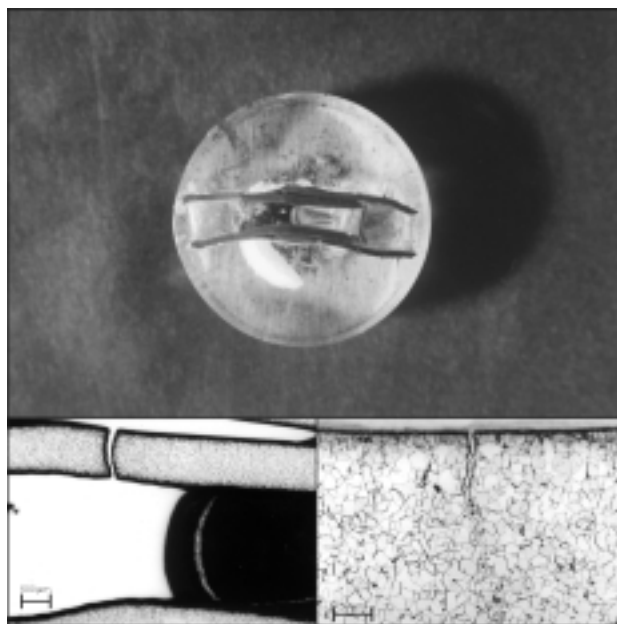
Primer 2 (slika 2)

Pri vtičnem spoju cevk iz materiala DC04 (W. Nr. 1.0338), ki se uporabljajo za hladilne sisteme, je prišlo do preloma stene cevi in vdora lota L-CuZn39Sn v notranjost cevke.

Primer 3 (slika 3)

Pri sočelnem spoju lotane cevi iz materiala P235T1 (W. Nr. 1.0254) je bilo pod lotom opazno vdiranje lota L-CuZn39Sn po mejah zrn. V tem primeru ni prišlo do preloma.

Razpoke so se vedno pojavljale pod lotom. V navedenih primerih gre za kombinirane spoje nizkoogljirnega konstrukcijskega jekla kvalitete DC04 (W. Nr. 1.0338) oz. P235T1 (W. Nr. 1.0254) in medenina-tega lota L-CuZn39Sn (DIN 8513-1). Lotanje je v teh primerih potekalo s plamenskim ogrevanjem osnovnega materiala na primerno temperaturo, približno 870 do 900 °C. Na površino kovine dodamo lot v obliki žice, ki v

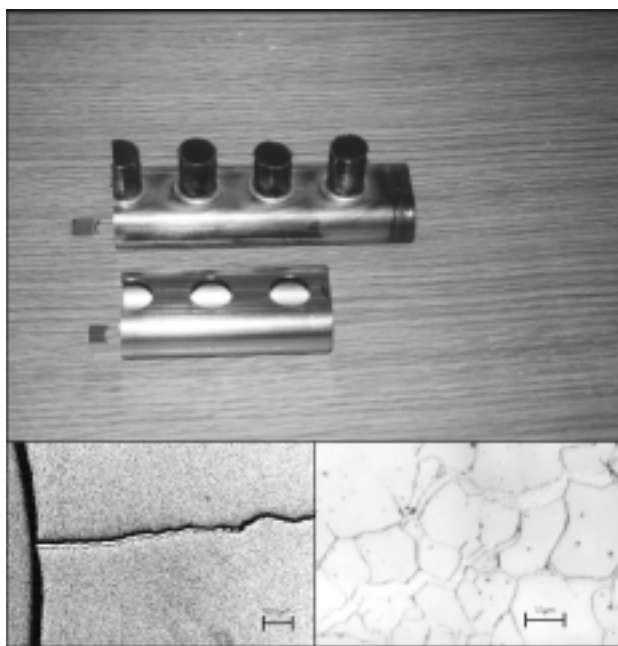


Slika 2: Vtični spoj cevk in metalografska posnetka poškodovanega področja

Figure 2: Socket weld on small pipe and metallographic pictures of the damaged area

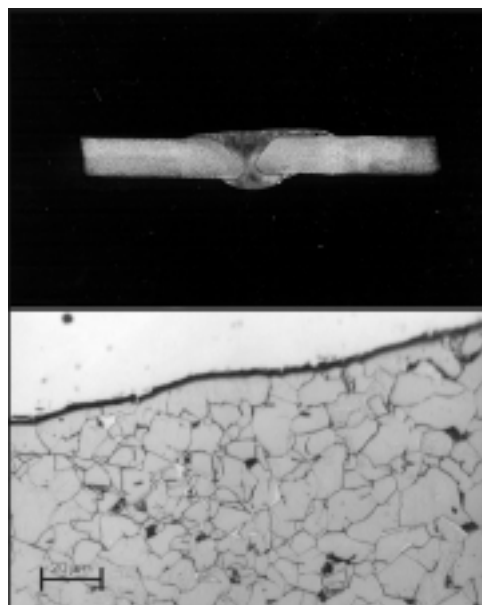
trenutku steče in zapolni režo. Prednosti lotanja v teh primerih so predvsem ekonomičnost izdelave, zmožnost ohranitve zaščitnih kovinskih prevlek kakor tudi enostavna in hitra izdelava.

Pri treh primerih trdega lotanja nizkoogljirnih cevi, ki se uporabljajo za radiatorje, hladilne sisteme kakor tudi v primeru sočelnega lotanega spoja pocinkanih cevi smo ugotovili v posameznih primerih pojave krhkega pokanja. Ko smo primere raziskali, smo ugotovili, da gre



Slika 1: Radiatorska cev in metalografska posnetka poškodovanega področja

Figure 1: Central-heating pipe and metallographic pictures of the damaged area



Slika 3: Sočelni spoj in metalografski posnetek poškodovanega področja

Figure 3: Butt joint and metallographic pictures of the damaged area

v vseh primerih za pojav krhkosti, ki jo povzroča stik s tekočo kovino oz. v literaturi poznan pojav pod izrazom "liquid-metal embrittlement" ali LME.

3 EKSPERIMENTALNI DEL

Metalografske preiskave so pokazale, da je vzrok pokanja pri vseh navedenih primerih povezan s poškodbami, ki jih povzroča stik tekočega lota z nizkoogljičnim konstrukcijskim jeklom. Te poškodbe se kažejo kot interkristalno pokanje kovine in vdiranje tekočega lota po teh razpokah. Z dodatnimi laboratorijskimi preiskavami smo želeli ugotoviti, zakaj v danih primerih pride do tega pojava in kateri parametri, kot so temperatura lotanja, čas lotanja ali napetosti v materialu, najbolj vplivajo na pojav krhkosti (**tabela 1**). Preiskave smo izvajali na cevkah ϕ 4,8 x 0,68 mm, kvalitete DC04 (W. Nr. 1.0338), kjer smo pri lotanju na površini cevk ustvarjali različne pogoje, ki bi lahko vplivali na pojav pokanja. Pri nekaterih poskusih smo napetosti med lotanjem ustvarjali z upogibnim obremenjevanjem na trnu. Cevke so bile predhodno utrjene in druge neutrjene. Pri drugih poskusih smo poskušali ustvariti napetosti z

enostranskim lotanjem, kjer se zaradi temperaturnih in krčilnih deformacij cevke upognejo na tisto stran, kjer dodajamo lot. Lotanje smo izvajali tudi na obremenjenem in neobremenjenem vtičnem spoju. Pri navedenih preskusih smo spreminjali čas in temperaturo lotanja. Na preskušancih smo izmerili upogibni kot (**slika 5**) in opravili metalografske preiskave (**slika 6**).

Preskušance 316.3 do 316.9 smo predobremenili z določeno silo in preskušanca 316.3 in 316.4 smo po lotanju ponovno natezno preskusili, kar je prikazano na **sliki 4**.

4 REZULTATI IN DISKUSIJA

Pri vseh cevkah, ki so bile trdo lotane in med tem upogibane, je bil kot, pri katerem je prišlo do preloma, v povprečju $15,5^\circ$. Čas lotanja je bil v vseh primerih približno 15 s. V primeru, ko smo podaljševali čas lotanja, nismo zaznali bistvenega odmika prelomnega kota. Lotanje pri temperaturah, višjih od 900°C , ni vplivalo na pojav krhkosti oziroma do preloma ni prišlo pri manjših upogibnih kotih. Cevko, ki smo jo izpostavili temperaturi in času, enakem kot pri lotanju, vendar na

Tabela 1: Preskusi lotanja v odvisnosti od napetostnega stanja, temperature in časa lotanja

Table 1: Brazing tests dependent on stress state, brazing temperature and time

Ozn. vzorca	Pred-obremen. (N/mm ²)	R _{eH} (N/mm ²)	R _m (N/mm ²)	Način lotanja	Upogibanje na trnu ϕ 27,1 mm	Čas lotanja (s)	Temp. lotanja (°C)	Upogibni kot (°C)	Pojav razpoke
316.10	-	274	397	-	-	-	-	-	-
316.3	311	256*	301*	A	-	15	~ 900	-	NE
316.4	338	261*	305*	A	-	15	~ 900	-	NE
316.5	310			B	U>	15	~ 900	16	DA
316.6	311			C	-	15	~ 900	0,5	NE
316.7	311			B	U>	15	~ 900	17,5	DA
316.8	310			B	U>	15	~ 900	17	DA
316.9	310			Č	U	-	~ 900	105	NE
316.11	-			D	-	15	~ 900	3	NE
316.12	-			B	U<	15	~ 900	9,5	DA
316.13	-			B	U>	15	~ 900	16	DA
316.14	-			B	U>	15	~ 900	15,5	DA
316.15	-			B	U>	40	~ 900	10	DA
316.16	-			B	U>	60	~ 900	16	DA
316.17	-			C	-	300	~ 900	2	NE
316.18	-			C	-	15	> 900	1	NE
316.19	-			B	U>	15	> 900	12	DA
316.20	-			E	-	15	~ 900	3	NE
316.21	-			F	U>	15	~ 900	9	DA

* Po lotanju

Načini lotanja:

A - lotanje po celotnem obsegu

B - lotanje na natezni strani med upogibanjem

C - lotanje enostransko brez upogibanja

Č - brez lotanja, D - lotanje z ene strani, nato z druge

E - lotanje v vtičnem spoju, ni obremenitve

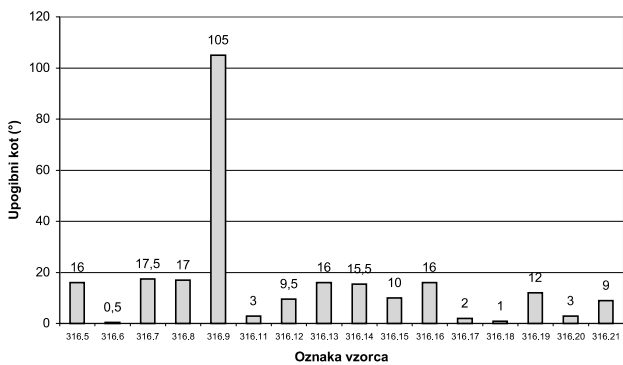
F - lotanje v vtičnem spoju, obremenitev

Upogibanje:

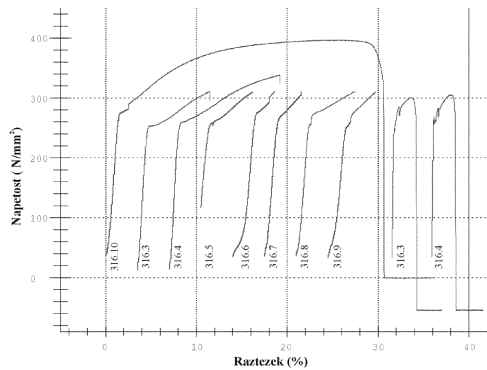
U > - upogibanje do preloma

U < - upogibanje manj kot do preloma

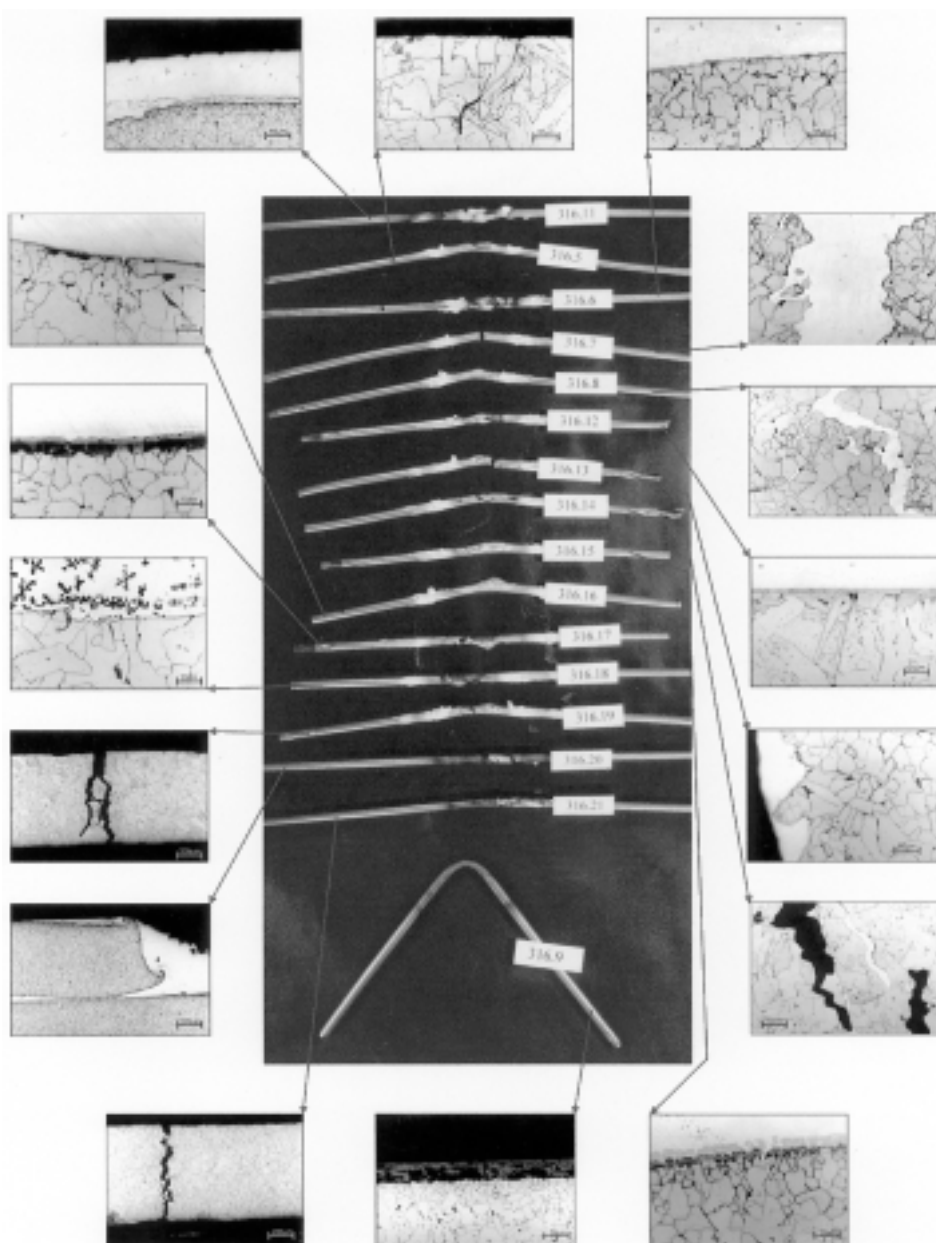
U - upogibanje



Slika 4: Meritve upogibnega kota
Figure 4: Measurements of the bending angle



Slika 5: Natezni preskusi pred lotanjem cevi in po njem
Figure 5: Tensile testings before and after pipe brazing



Slika 6: Preskusni vzorci z metalografsko analizo
Figure 6: Testing samples with metallographic analysis

njo nismo nanegli dodatnega materiala, smo pri enakih pogojih upognili do kota 105° . Pri tem se niso pojavile razpoke.

Metalografska preiskava je pokazala, da imajo cevke, ki niso bile segrete bistveno več kot do 900°C , normalno feritno perlitno mikrostrukturo. Med temi vzorci so v primeru nastanka razpok le-te bile interkristalne (vzorci 316.7, 316.8, 316.13, 316.14, 316.15, 316.16, 316.21). Cevke, ki so bile segrete na temperature nad 900°C , so imele feritno mikrostrukturo s perlitnimi delci, kjer so bile v primerih nastanka razpoke pretežno transkristalne (vzorci 316.5, 316.12, 316.19).

Predhodna hladna utrditev cevk pred lotanjem ni vplivala na pojav krhkosti, kar je v tem primeru samoumevno, saj so cevke majhnih dimenzij in so se napetosti v materialu med segrevanjem na delovno temperaturo sprostile. Napetosti zaradi hladne utrditve pa lahko povzročijo razpoke, npr. v primeru vročega cinkanja, kjer izdelek potopimo v že raztaljeno kovino. Pri tem se pojavi sproščanje notranjih napetosti s plastično deformacijo, kar povzroči krhkost⁷.

Ugotovili smo, da na obravnavano krhkost najbolj vpliva napetost v materialu, ko je ta v stiku s tekočo kovino. Čas in temperatura lotanja ne vplivata bistveno, kar je pomembno, saj pri izbranem postopku teh parametrov ne moremo bistveno spreminjati. Prav tako je kombinacija materialov velikokrat že določena in jih ne moremo zamenjati z manj občutljivimi za ta pojav. Hitrost deformacije tudi vpliva na pojav te krhkosti⁷, vendar tega nismo raziskali.

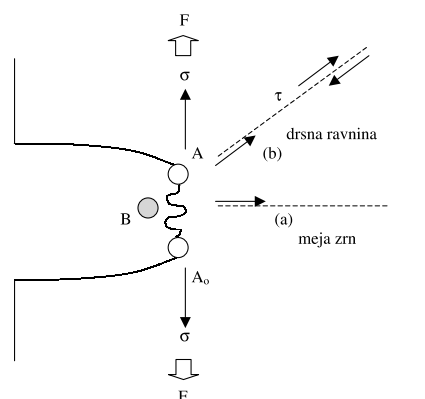
V primeru trdega lotanja nizkoogljčnih cevi z medeninastim lotom je bistveno, da med procesom lotanja v material ne vnašamo napetosti. Pri trdem lotanju je v navedenih primerih temperatura že tako visoka, da ima material zelo nizke mehanske lastnosti in lahko že majhne zunanje sile privedejo do plastičnih deformacij v jeklu, kar pa povzroči krhkost zaradi stika s tekočo kovino.

Mehanizem krhkosti zaradi stika s tekočo kovino je odvisen od napetostno podprtega raztapljanja na vrhu razpoke in zmanjševanja površinske energije trdne kovine s tekočo kovino³. Napetost, potrebna za širjenje realne razpoke z otopelim vrhom v krhkem materialu, je po Griffithu¹ naslednja:

$$\sigma_{APP} = \left(\frac{E\gamma}{4a_0c} \right)^{1/2} \quad (1)$$

kjer je σ_{APP} uporabljena napetost, E je elastični modul, γ površinska energija trdne snovi, ρ zaokrožitev radija, a_0 medatomska razdalja trdne snovi in c dolžina razpoke. Površinska energija definira napetosti, potrebne za nukleacijo in širjenje razpoke. Na njeno velikost bo vplivala vrsta materiala in okolica. Pri poškodbah z nastankom interkristalne razpoke je¹:

$$\sigma = 0,5(2\gamma_{SV} - \gamma_{GB}) \quad (2)$$



Slika 7: Shematična predstavitev premika atomov na vrhu razpoke. Vez A-A₀ predstavlja vrh razpoke, B je atom tekoče kovine.

Figure 7: Schematic illustration of atom displacement at the crack tip. The bond A-A₀ constitutes the crack tip, and B is the liquid metal atom

kjer je γ_{SV} prosta površinska energija trdne kovine in γ_{GB} energija mej zrna. Če se trdna snov omoči s tekočo, moramo zamenjati γ_{SV} z nižjo vrednostjo medploskovne energije γ_{SL} , s čimer se zmanjša napetost, potrebna za nukleacijo in širjenje razpoke. Napetosti in delo, potrebni za nastanek krhkosti zaradi stika s tekočo kovino, so funkcija medploskovne energije γ_{SL} , ki je manjša kot površinska energija trdne kovine.

Krhkost je povezana z adsorpcijo tekoče kovine, ki povzroča lokalno zmanjšanje trdnosti atomskih vezi na vrhu razpoke ali na površini trdne kovine na mestih napetostnih koncentracij. Zaradi adsorpcije tekoče kovine (atom B), pride na vrhu razpoke do elektronske preureditve, ki oslabi kohezivno trdnost vezi A-A₀. Ko napetost naraste toliko, da preseže zmanjšano trdnost vezi A-A₀, se razpoka širi (slika 7).

5 SKLEPI

Laboratorijske preiskave so potrdile domnevo, da je pri pojavu te krhkosti bistvena prisotnost napetosti v času, ko je trdna kovina v stiku s tekočo kovino. To pomeni, da bo vsak poskus upogibanja ali nameščanja spoja med procesom lotanja neizogibno pripeljal do preloma jekla. Ker gre za fizikalni pojav, ni enostavne povezave med časom ali temperaturo stika tekoče kovine s trdno kovino in verjetnostjo pojava krhkosti. Preskusi pri daljših časih in višjih temperaturah niso pokazali večje dovzetnosti do tega pojava. Do krhkosti, ki jo povzroči tekoča kovina, pride, kadar je med postopkom trdega lotanja v lotanem materialu neka minimalna kritična napetost. V območju plastičnega tečenja materiala je bila ta napetost zagotovo presežena in povsod je prišlo do omenjenega pojava. Pri tem je treba poudariti, da že relativno majhne sile v ogretem materialu povzročajo napetosti, ki so večje od meje plastičnosti. Ali zadoščajo za pojav krhkosti že manjše napetosti v elastičnem področju iz preiskav in literarnih podatkov ni poznano.

6 LITERATURA

- ¹ M. G. Nicholas, C. F. Old, The links between LME and brazes/solders, *Welding and Metal Fabrication*, 47 (1979), 527-531
- ² ASM Handbook, Volume 13, Corrosion, 1987, ISBN 0-87170-007-7, 171-184.
- ³ ASM Handbook, Volume 11, Failure Analysis and prevention, 1995, ISBN 0-87170-007-7, 225-238
- ⁴ M. G. Fontana, Corrosion Engineering, 3rd ed., McGraw-Hill, 1986, 441-443
- ⁵ M. M. McDonald, D. L. Keller, C. R. Heiple, W. E. Hofmann, Wettability of brazing filler metals on molybdenum and TZM, *Welding Journal*, 68 (1989) 389-394
- ⁶ R. E. Clegg, D. R. H. Jones: The effect of cold work on the liquid metal induced embrittlement of brass by gallium, 2000, Available from World Wide Web: <http://www.mech.bee.qut.edu.au/rcmt/clegg/lmie.htm>
- ⁷ W. Friehe, Dehnungsinduzierte Spannungsrißkorrosion in Flüssigmetallen, *Werkstoffe und Korrosion*, 29 (1978) 747-753