



POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 1661

P. 3353/05

Jerzy KOZŁOWSKI

**TEORETYCZNE PROBLEMY
ODŻELAZIANIA CYNKU WTÓRNEGO
ZAWIERAJĄCEGO FAZY
MIĘDZYMETALICZNE TYPU Fe_mZn_n
ORAZ WYKORZYSTANIE
W PRAKTYCE PRZEMYSŁOWEJ
OTRZYMANEGO RAFINATU**

GLIWICE

2005

Opiniodawcy

Prof. dr hab. inż. Ryszard CIACH

Prof. zw. dr hab. inż. Adam GIEREK

Kolegium redakcyjne

REDAKTOR NACZELNY - Prof. dr hab. inż. Andrzej BUCHACZ

REDAKTOR DZIAŁU - Prof. dr hab. inż. Stanisław SERKOWSKI

SEKRETARZ REDAKCJI - Mgr Elżbieta LEŚKO

Redakcja

Mgr Anna BŁAŻKIEWICZ

Redakcja techniczna

Alicja NOWACKA

PL ISSN 0324 – 802X

SPIS TREŚCI

Wykaz skrótów i oznaczeń	7
1. Wprowadzenie	9
2. Zjawiska zachodzące podczas cynkowania zanurzeniowego oraz w cynku podczas produkcji bieli cynkowej w świetle danych literaturowych	13
3. Związki międzymetaliczne układów Fe-Al i Fe-Zn w świetle badań literaturowych	20
3.1. Układ równowagi Fe-Al	20
3.2. Układ równowagi Fe-Zn	21
3.3. Układy sieci związków międzymetalicznych układu Fe-Al i Fe-Zn	24
3.4. Układ równowagi Zn-Fe-Al	25
4. Założenia, teza i cel pracy	34
5. Badania własne	36
5.1. Program badań	36
5.2. Metodyka badań	38
5.2.1. Dobór i wykonanie materiałów do badań	43
6. Przebieg i wyniki badań oraz ich analiza	47
6.1. Dobór rafinatora i rafinacja cynku twardego	47
6.2. Krystalizacja fazy Fe_mAl_n z ciekłego cynku	53
6.2.1. Krystalizacja w temperaturze <973 K z cynku z zawartością 2,0-6,0 % wag. Fe	53
6.2.2. Krystalizacja w temperaturze >973 K z cynku z zawartością 2,0-4,0 % wag. Fe	55
6.3. Wpływ czynników technologicznych na kształtowanie struktury ziaren faz międzymetalicznych w układzie Fe-Al w środowisku ciekłego cynku	56
6.4. Badania rozkładu Al, Fe i Zn w stopie Zn-Fe-Al podczas procesu rafinacji cynku twardego w temperaturach 873-1073 K metodą mikroanalizy rentgenowskiej	59
6.5. Identyfikacja faz międzymetalicznych Fe_mZn_m i Fe_mAl_n metodą dyfraktometrii rentgenowskiej	69

Wyniki badań metodami mikroanalizy rentgenowskiej i dyfraktometrii rentgenowskiej

6.6. Kinetyka tworzenia się związków międzymetalicznych układu Fe-Al	99
6.6.1. Energia wewnętrzna ΔU układu Fe_mAl_n ciecierz tworzenia się związku międzymetalicznego Fe_mAl_n i $Fe_mAl_nZn_x$	99
6.6.2. Energia swobodna G_{AB} tworzenia związku międzymetalicznego Fe_mAl_n	101
6.6.3. Energia aktywacji tworzących się faz międzymetalicznych	106
6.7. Badanie transportu masy podczas tworzenia związku międzymetalicznego Fe_mAl_n	109
6.7.1. Zależności pomiędzy fizykochemicznym stanem granic międzyfazowych i transportem masy podczas tworzenia faz międzymetalicznych Fe_mAl_n	109
6.8. Badanie dyfuzji Al, Fe i Zn podczas tworzenia się faz międzymetalicznych Fe_mAl_n	117
6.8.1. Badanie dyfuzji poprzez zanurzenie Al w ciekłym stopie Zn-Fe	117
6.8.2. Badanie par dyfuzyjnych w układach Zn-Fe Al i Zn-Fe Fe-Ni	118
7. Hipotetyczny model tworzenia pośredniej fazy międzymetalicznej Fe_mAl_n i końcowej fazy $Fe_mAl_nZn_x$ w ciekłym twardym cynku	133
8. Wpływ powierzchni ścian tygla pieca topielnego lub kadzi odstożnika na proces zarodkowania i rozrost krystalitów $Fe_mAl_nZn_x$ oraz prądów konwekcyjnych w ciekłym metalu na proces ich wypływania	141
8.1. Zarodkowanie i rozrost krystalitów $Fe_mAl_nZn_x$	141
8.2. Próby rafinacji cynku twardego wg nowych założeń technologicznych	145
9. Wykorzystanie wyników badań w przemyśle hutniczym i przetwórczym	154
9.1. Wykorzystanie cynku twardego poddanego rafinacji do cynkowania zanurzeniowego	154
9.2. Wykorzystanie cynku twardego poddanego rafinacji do produkcji bieli cynkowej.	159
9.3. Efekty ekonomiczne wytwarzania gatunkowej bieli cynkowej z wykorzystaniem odzłazionego cynku twardego w instalacji Huty „Oława”SA	164
10. Wnioski	166
Literatura	168
Streszczenia	175

CONTENTS

1. Introduction	9
2. Phenomena occurring during hot-dip zinc coating and in zinc during zinc white production, as described in the literature of the subject	13
3. Intermetallic compounds of Fe-Al and Fe-Zn systems, as described in the literature of the subject	20
3.1. Fe-Al equilibrium system.....	20
3.2. Fe-Zn equilibrium system	21
3.3. Lattices of Fe-Al and Fe-Zn system intermetallic compounds	24
3.4. Zn-Fe-Al equilibrium system	25
4. Assumptions, thesis and objective of the study	34
5. The conducted research	36
5.1. Programme of the study	36
5.2. Methodology of the study.....	38
5.2.1 Selection and preparation of the materials for the study.....	43
6. Course of the study, results and their analysis	47
6.1. Selection of a refiner and refining of zinc dross	47
6.2. Crystallization of Fe_mAl_n phase from liquid zinc	53
6.2.1. Crystallization in the temperature <973 K from zinc of Fe content 2,0-6,0 % wt.	53
6.2.2. Crystallization in the temperature >973 K from zinc of Fe content 2,0-4,0 % wt.	55
6.3. Influence of technological factors on formation of intermetallic phases grains structure in Fe-Al system in liquid zinc environment	56
6.4. Investigations into Al, Fe and Zn distribution in Zn-Fe-Al alloy during zinc dross refining in the temperatures 873-1073 K, by X-ray microanalysis method	59
6.5. Identification of Fe_mZn_n and Fe_mAl_n intermetallic phases by X-ray diffractometer .	69

Results of investigations conducted by X-ray microanalysis and by X-ray diffractometry

6.6. Kinetics of Fe-Al system intermetallic phases formation	99
6.6.1. Inner energy ΔU of Fe_mAl_n liquid system in formation of Fe_mAl_n and $Fe_mAl_nZn_x$ intermetallic compound	99
6.6.2. Free energy G_{AB} of Fe_mAl_n intermetallic compound formation	101
6.6.3. Activation energy of forming intermetallic phases	106
6.7. Study of mass transport during formation of Fe_mAl_n intermetallic compound.....	109
6.7.1. Dependence between physicochemical state of interfaces and mass transport during formation of Fe_mAl_n intermetallic phases	109
6.8. Study into diffusion of Al, Fe and Zn during formation of Fe_mAl_n intermetallic phases	117
6.8.1. Study into diffusion through immersion of Al in liquid Zn-Fe alloy	117
6.8.2. Study into diffusive couples in Zn-Fe Al and Zn-Fe Fe-Ni systems.....	118
7. Hypothetical model of formation of intermediary Fe_mAl_n intermetallic phase and final $Fe_mAl_nZn_x$ phase in liquid zinc dross	133
8. Influence of surface of melting furnace walls or decanter ladle on process of nucleation and growth of $Fe_mAl_nZn_x$ crystallites, and convection currents in liquid metal on process of their floating	141
8.1. Nucleation and growth of $Fe_mAl_nZn_x$ crystallites	141
8.2. Trials for zinc dross refining according to the new technological guidelines	145
9. Application of results of the study in chemical and processing industry	154
9.1. Use of the refined zinc dross in hot-dip zinc coating.....	154
9.2. Use of the refined zinc dross in zinc white production	159
9.3. Economical results of classified zinc white production with a use of zinc dross after iron removal in the installation at „Olawa”S.A. smelter.....	164
10. Conclusions	166
References	168
Abstract	177

WYKAZ SKRÓTÓW I OZNACZEŃ

d	- średnica umowna ziarna
ρ	- gęstość
R	- opór ośrodka (ciekłego cynku) [N]
λ	- współczynnik oporu ośrodka (ciekłego cynku)
ρ	- gęstość ośrodka (ciekłego cynku) [kg/m ³]
w	- prędkość wypływu cząstki [m/s]
a	- powierzchnia naporu [m ²]
d	- średnica kuli (cząstki) [m]
w	- prędkość cząstki (fazy) względem ośrodka (ciekłego cynku) [m/s]
ν	- lepkość kinematyczna ośrodka (cynku) [m ² /s]
g	- przyspieszenie ziemskie [m/s ²]
Re	- liczba Reynoldsa
Fr	- liczba Froude'a
ΔU	- energia wewnętrzna układu
E_s	- energia stanu energetycznego
E_{a, Fe_mAl_n}	- energia aktywacji tworzącej się fazy międzymetalicznej Fe_mAl_n
$G_{Fe_mAl_n}$	- energia swobodna Gibbsa tworzenia się fazy międzymetalicznej Fe_mAl_n
μ	- stężenie pierwiastka – substratu lub produktu
λ	- długość przeskoku atomu
X_A, X_B	- ułamki molowe składnika A lub B
G_A, G_B	- energia swobodna pierwiastków A lub B
ΔG_{AB}^f	- energia swobodna tworzenia związku AB
k	- stała równowagi
A	- stała Arrheniusa
E_a	- energia aktywacji
R	- stała gazowa ($R= 8,314 \text{ KJ/mol} \times \text{K}$)
α, β, γ	- warstwy tworzącego się związku Fe_mAl_n
c_β' i $c_{\beta''}$	- równoważnikowe stężenie składnika A na granicach β/α i β/γ

- $c_{\beta}'(ne)$ i $c_{\beta}''(ne)$ - rzeczywiste stężenie składnika A na tych granicach
- J_{β} - strumień składnika A
- C, c - stężenie składnika A lub B na granicach faz
- J - strumień dyfuzji
- D - współczynnik dyfuzji
- K_{β} - stałe szybkości reakcji na granicach faz
- K - temperatura w stopniach Kelwina
- $^{\circ}C$ - temperatura w stopniach Celsjusza
- N_{Al} - udział cząstkowy Al
- GY, RQ - gatunki bieli cynkowej
- szarak - frakcja podsitowa po przesianiu utlenionych odpadów pochodzących z popielnika komory reakcyjnej pieca obrotowego (dodawana do bieli paszowej)

1. WPROWADZENIE

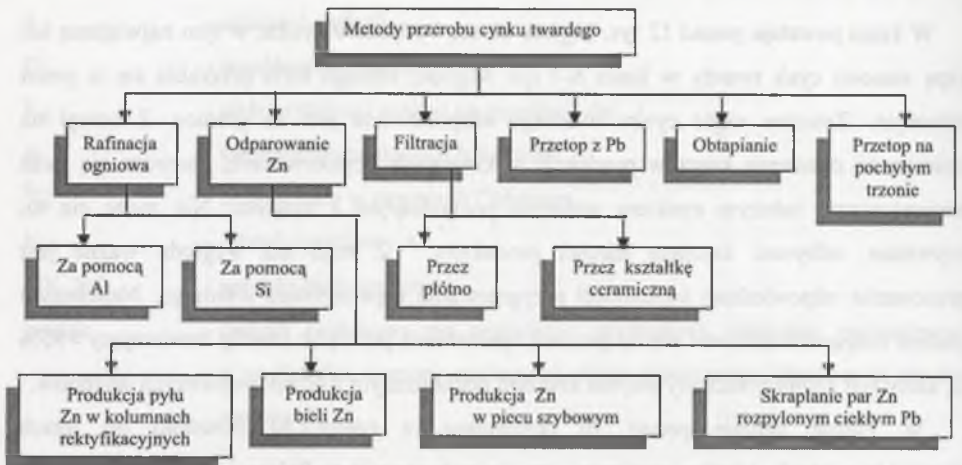
W kraju powstaje ponad 12 tys. Mg/rok złomu i odpadów cynku, w tym największą ich grupę stanowi cynk twardy w ilości 6-7 tys. Mg/rok, którego 60% przerabia się w piecu szybowym. Znaczna część cynku twardego eksportowana jest za granicę. Z uwagi na konieczność obniżenia kosztów produkcji w krajowych ocynkowniach, zauważa się duże zainteresowanie tańszym cynkiem wtórnym pochodzącym z zawrotu. Nie może się to, oczywiście, odbywać kosztem jakości produktów. Z tego też względu ważne jest opracowanie odpowiedniej technologii przygotowania tego surowca wtórnego. Najlepszym wsadem mogących nadawać się do procesu cynkowania jest cynk twardy zawierający >95% Zn, który jest zanieczyszczony jedynie żelazem pochodzącym z ocynkowsywanych wyrobów.

W Polsce istnieje ponad 70 ocynkowni, z czego 30 powstało po latach dziewięćdziesiątych. Liczba ocynkowni istniejących obecnie w Polsce jest porównywalna z ilością ocynkowni w Hiszpanii. Z uwagi na dużą konkurencję wytwórców bieli cynkowej wysokiej jakości, krajowy producent, którym jest Huta „Oława” SA, zainteresowany jest również tańszym wsadem cynkowym. Produkcja bieli cynkowej wysokiej jakości w kraju wynosi obecnie 12-14 tys. Mg/rok, na którą potrzeba rocznie 10-12 tys. Mg cynku.

Niniejsza praca przedstawia teoretyczne i utylitarne aspekty wytwarzania z cynku twardego cynku rafinowanego stosowanego zarówno do ponownego wykorzystania w przemyśle cynkowniczym, jak i do produkcji bieli cynkowej wysokiej jakości.

W procesach cynkowania zanurzeniowego elementów ze stopu żelaza cynk ulega zanieczyszczeniu żelazem. Żelazo jest niepożądanym zanieczyszczeniem cynku w procesie cynkowania zanurzeniowego, gdyż powoduje, że powierzchnia cynkowana staje się szorstka i łuszczy się. W momencie gdy zawartość żelaza podczas cynkowania zanurzeniowego osiągnie w kąpeli 0,5-1,5% wagowych, kąpiel taką poddaje procesowi segregacji poprzez ochłodzenie. Podczas chłodzenia kąpeli wydzielają się z niej krystaliny cynku i związku międzymetalicznego Fe_mZn_n , które jako cięższe opadają na dno wanny cynkowniczej. Gromadząca się na dnie mieszanina będąca stopem ciekłego cynku i krystalitów faz międzymetalicznych, zawierająca 3-6% wag. Fe, nazywana jest cynkiem twardym i nie nadaje się do bezpośrednich zastosowań. Cynk twardy jest natomiast wartościowym surowcem wtórnym nadającym się do wykorzystania po zastosowaniu odpowiedniej technologii jego przerobu, która jest celem poznawczym i utylitarным pracy.

Na świecie znanych jest wiele sposobów przerobu cynku twardego, lecz nie wszystkie znalazły zastosowanie w praktyce. Decydują o tym głównie względy ekonomiczne i stan techniki w danym zakładzie hutniczym.



Rys. 1. Metody przerobu cynku twardego

Fig. 1. Methods of zinc dross processing

Podczas procesu rafinacji w kąpielii cynkowej oraz pokrywania wyrobów stalowych ciekłym cynkiem zachodzą zjawiska strukturalne, które mają zasadniczy wpływ na końcowy efekt procesu.

Przeprowadzona analiza metod przerobów cynku twardego wykazała, że najefektywniejszą i najtańszą metodą wytwarzania cynku wtórnego z cynku twardego jest jego rafinacja za pomocą aluminium. Dla obniżenia kosztów procesu jako rafinator można zastosować takie materiały wtórne, jak granulaty aluminiowy z kabli i przewodów oraz stopy Zn-Al. Sam proces polega na stworzeniu warunków dla powstawania w ciekłym cynku związków międzymetalicznych Fe_mAl_n , które w postaci krystalitów wypływają na powierzchnię ciekłego cynku, skąd muszą być sukcesywnie usuwane. Tworzenie związków międzymetalicznych Fe_mAl_n podczas pokrywania powierzchni stalowych ciekłym cynkiem ma również wpływ na budowę i właściwości warstw cynkowych.

Związki międzymetaliczne Fe_mAl_n ze względu na specyficzne właściwości mechaniczne i fizykochemiczne są tematem wielu badań na świecie. W stopach są przyczyną występowania segregacji niekorzystnie wpływającej na właściwości stopów, natomiast w przemyśle przetwórczym są często zjawiskiem korzystnym, zmieniającym właściwości mechaniczne, plastyczne wytwarzanych stopów.

Celem naukowym pracy było badanie zjawisk występujących na granicach ziaren między związkami międzymetalicznymi Fe_mAl_n i Fe_nZn_m a ciekłą osnową cynkową oraz zjawisk zachodzących na powierzchni ziaren Fe_mAl_n , Fe_nZn_m i $Fe_mAl_nZn_x$ powstających w procesie cynkowania ogniowego oraz podczas rafinacji stopu cynku twardego. Zadania podjęte w pracy obejmowały rozpoznanie procesów dyfuzji i reakcji na granicach międzyfazowych pomiędzy fazą Fe_nZn_m a aluminium oraz aluminium a żelazem podczas tworzenia krystalitów fazy międzymetalicznej Fe_mAl_n . Omawiane zjawiska zachodzą w trójskładnikowym układzie Zn-Fe-Al w zakresie temperatur 873-1073 K, w którym stabilne są związki międzymetaliczne powstające w omawianych procesach.

Przedstawiona praca stanowi połączenie badań podstawowych z dziedziny kinetyki i mechanizmu tworzenia się faz typu Fe_mAl_n w ciekłym cynku „ciecz-ciało stałe” oraz badań w zakresie dyfuzyjnego transportu masy w układach międzyfazowych Fe_mAl_n - ciekły cynk i Fe_nZn_m - ciekły cynk.

Stopy na osnowie faz międzymetalicznych są przedmiotem badań wielu ośrodków naukowo-badawczych w kraju. Tematyka badań nad fazami międzymetalicznymi zaczęła się rozwijać w kraju w drugiej połowie lat dziewięćdziesiątych. Tematykę tych prac można podzielić na 3 grupy:

- fazy międzymetaliczne układu Ti-Al,
- fazy międzymetaliczne układu Ni-Al,
- fazy międzymetaliczne układu Fe-Al.

W układzie równowagi fazowej Ti-Al badania dotyczą głównie stopów na osnowie fazy TiAl. Z grupy układu Ni-Al badania dotyczą głównie stopów Ni_3Al i NiAl. Natomiast z grupy układu Fe-Al dominują prace prowadzone nad stopami na osnowie fazy FeAl. Część prac dotyczy otrzymywania faz międzymetalicznych o budowie nanokrystalicznej za pomocą mechanicznej syntezy w młynach kulowych. Można jednak zaobserwować zwiększającą się liczbę publikacji dotyczących stopów na osnowie faz międzymetalicznych układu Fe-Al. Zaletą tych stopów jest dobra odporność na utlenianie, nasiarczanie i korozję w środowisku wody morskiej. Innym kierunkiem badań jest wykorzystanie własności faz międzymetalicznych układu Fe-Al w osnowie cynkowej, głównie podczas rafinacji stopu Zn-Fe-Al oraz przy cynkowaniu wyrobów stalowych metodą ogniową. Tematyka procesu cynkowania ogniowego jest dość szeroko opisana w publikacjach zarówno krajowych, jak i zagranicznych, lecz dotyczy głównie badań korozyjnych oraz metod cynkowania. Niewiele jest natomiast publikacji opisujących procesy tworzenia związków międzymetalicznych układu równowagi fazowej Fe-Al w układzie trójskładnikowym Zn-Fe-Al. W momencie

tworzenia się tych faz przebiega wiele zjawisk, którym towarzyszą zmiany stanu energetycznego układu, dyfuzja Al, Fe i Zn, procesy zachodzące na granicach faz, przepływ masy reagentów tworzących fazy międzymetaliczne, segregacja krystalitów faz międzymetalicznych w ciekłym cynku.

Wyniki badań przedstawione w niniejszej monografii stanowią uzupełnienie luki informacyjnej dotyczącej zagadnień, które mogą mieć zastosowanie w warunkach przemysłowych. Badania te mają również znaczenie ekonomiczne i ekologiczne, gdyż umożliwiają zagospodarowanie odpadów metalurgicznych, zgodnie z warunkami ochrony środowiska naturalnego.

Prawidłowo dobrana technologia rafinacji cynku twardego umożliwia ponowne wykorzystanie cynku wtórnego rafinowanego do cynkowania zanurzeniowego lub do produkcji bieli cynkowej wysokiej jakości. Do momentu wdrożenia technologii zastosowania cynku wtórnego do produkcji bieli cynkowej, technologii będącej również wynikiem badań zawartych w niniejszej pracy, produkowano w kraju jedynie biel cynkową z cynkiem zawierającym dodatek 10% cynku twardego. Otrzymana biel cynkowa charakteryzowała się jednak niską jakością.

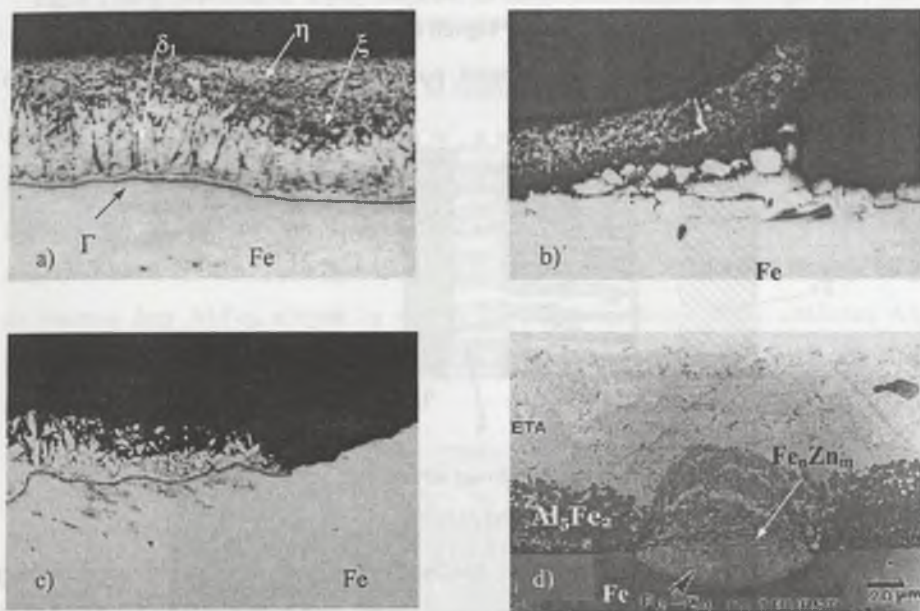
Przedstawione badania składają się z następujących etapów:

- przeglądu literaturowy zagadnień związanych z tematyką badań,
- opisu kinetyki tworzenia związków międzymetalicznych Fe-Al,
- założeń i tezy pracy,
- badań własnych i wyniki badań,
- modelu zjawisk strukturalnych podczas powstawania krystalitów faz międzymetalicznych układu Fe-Al,
- wykorzystaniu badań w przemyśle.

Wyniki badań nad fazami międzymetalicznymi przedstawione w niniejszej pracy prezentowane były również na konferencjach naukowo-badawczych [1,27,85,86,99] oraz w publikacjach krajowych i zagranicznych [82,84,87-96].

2. ZJAWISKA ZACHODZĄCE PODCZAS CYNKOWANIA ZANURZENIOWEGO ORAZ W CYNKU PODCZAS PRODUKCJI BIELI CYNKOWEJ W ŚWIETLE DANYCH LITERATUROWYCH

Podczas procesu cynkowania ogniowego wyrobów stalowych najważniejszą rzeczą jest otrzymanie jednolitej warstwy cynkowej mocno przylegającej do podłoża. Pomimo wielu zabiegów technologicznych zdarzają się wady powierzchni cynkowej dyskwalifikujące ją jako zabezpieczenie antykorozyjne. Rys.2a przedstawia prawidłową warstwę cynkową, natomiast rys.2 b-d warstwy cynkowe z wadami powierzchniowymi [2, 3].

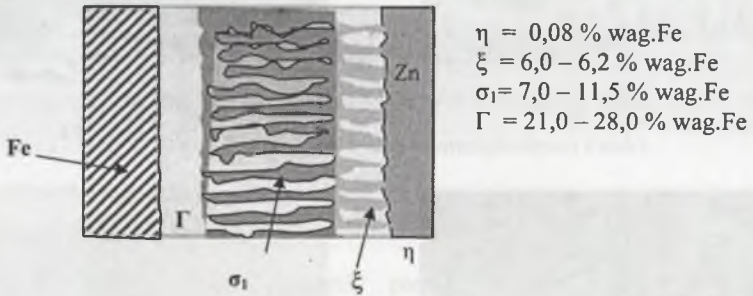


Rys. 2. Rodzaje powierzchni cynkowej: a) z prawidłowymi warstwami stopowymi, b) łuszcząca się na powierzchni, c) z niedociągnięciami warstwy cynkowej, d) z wybrzuszeniem obcej fazy Fe-Zn

Fig. 2. Types of zinc surface a) of correct alloy layers, b) of scaling surface, c) with shortcomings in zinc layer, d) with bulging foreign Fe-Zn phase

Przyczyną wad powierzchniowych mogą być:

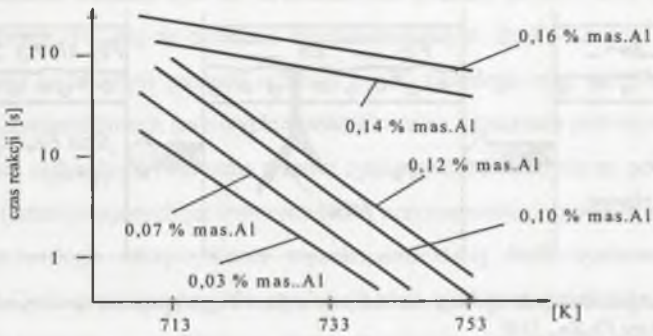
- niewłaściwy stop użyty w procesie cynkowania zanurzeniowego z wtrąceniami zmieniającymi strukturę warstwy,
- zawałowana zgorzelina walcownicza, nieusunięta w procesach mechanicznego przygotowania powierzchni stali,
- silnie zaawansowany miejscowy proces korozyjny na skutek zbyt długiego przebywania wyrobów w środowisku korozyjnym,
- zafuszczenia powierzchni wyrobu,
- niewłaściwe trawienie (zbyt zimny roztwór trawienny, zbyt krótki czas trawienia, nieruchome trawienie),
- niewłaściwe płukanie po produktach trawiennych,
- niewłaściwa temperatura cynkowania,
- niewłaściwy czas przebywania stali w kąpeli cynkowej,
- obecność na powierzchni stali wtrąceń po operacji spawania lub niewłaściwego magazynowania.



Rys. 3. Schemat budowy powłoki cynkowej na stali [4]

Fig. 3. Structure of zinc coating on steel [4]

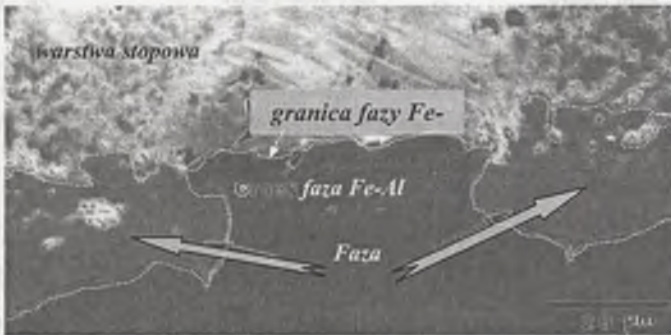
Podczas cynkowania zanurzeniowego bardzo ważne jest utrzymanie odpowiedniej temperatury kąpeli cynkowej, która podczas cynkowania tradycyjnego wynosi 713-753 K [5], natomiast podczas cynkowania wysokotemperaturowego 803-853 K [6]. Czas tworzenia fazy międzymetalicznej w kąpeli cynkowej zależy od temperatury i ilości aluminium. Im wyższa temperatura, tym czas tworzenia fazy międzymetalicznej Fe_mAl_n jest krótszy [4,7]. W zakresie temperatur 713-733 K, przy zawartości Al w kąpeli cynkowej 0,1% wag., czas utworzenia związku Fe-Al wynosi odpowiednio 10,0-1,0 s [4]. Zależność czasu tworzenia związku międzymetalicznego Fe_2Al_3 od temperatury oraz zawartości Al w kąpeli cynkowej przedstawia rys.4 [2,8].



Rys. 4. Czas reakcji tworzenia związku międzymetalicznego Al_5Fe_2 w zależności od temperatury oraz zawartości Al w kąpeli cynkowej podczas cynkowania zanurzeniowego wyrobów stalowych [8]

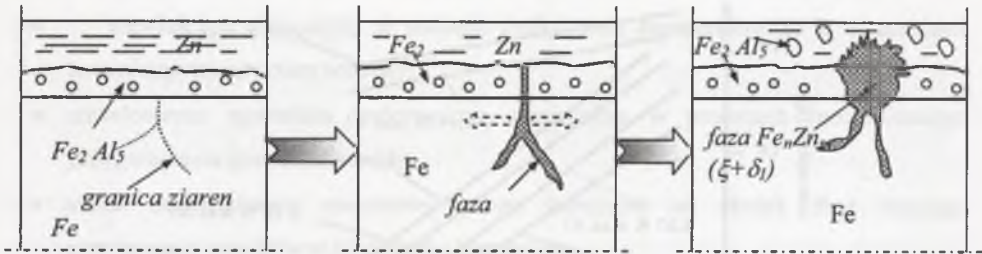
Fig. 4. Time of intermetallic Al_5Fe_2 compound formation with relation to the temperature and Al content in zinc bath during hot-dip zinc coating of steel products [8]

Jak wykazuje w swoich badaniach M.Guttman [9], współczynnik dyfuzji cynku przez warstwę fazy Al_5Fe_2 wynosi $5 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}^{-1}$, a jego czas przejścia przez warstwę tej fazy o grubości 250 nm w temperaturze 733K wynosi 3 sekundy. M.Guttman podaje, że przyczyną powstawania „rozsadzenia” w postaci związku międzymetalicznego Fe_nZn_m w warstwie fazy międzymetalicznej Al_5Fe_2 jest dyfundujące żelazo α z podłoża. Żelazo α dyfunduje ku górze do warstwy fazy Al_5Fe_2 , a cynk ku dołowi także poprzez fazę międzymetaliczną Al_5Fe_2 . Fotografiją tzw. wyłomu w postaci związku Fe_nZn_m utworzonego na granicach fazy Al-Fe w ocynkowanym podłożu przedstawia rys.5.



Rys.5. Wyłom w fazie Fe-Al w postaci związku międzymetalicznego Fe-Zn w warstwie cynkowej [10]

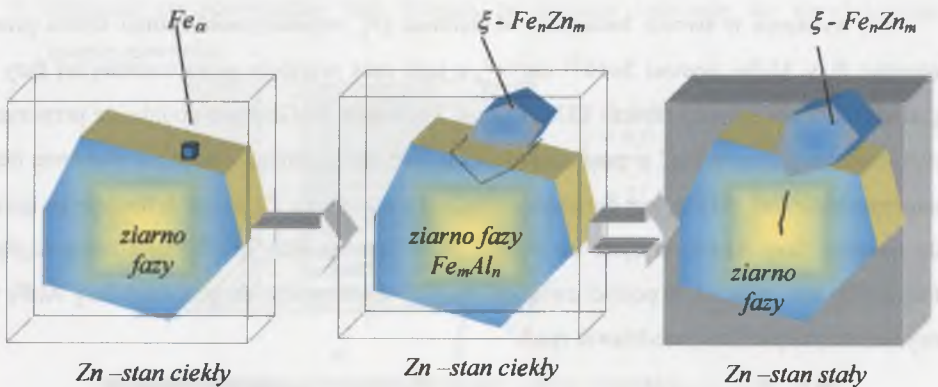
Fig.5. Outburst in Fe_mAl_n phase in a form of Fe_nZn_m intermetallic compound in zinc layer [10]



Rys. 6. Schemat powstawania wylomu-rozsadzenia w fazie Fe_mAl_n poprzez utworzenie nowej fazy Fe_nZn_m [10]

Fig. 6. Creation of an outburst in Fe_mAl_n phase by formation of Fe_nZn_m phase [10]

Powstawanie „wybrzuszeń” w warstwach fazy międzymetalicznej Fe_2Al_5 (rys.2d, rys.5) jest wadą ukrytą, która nie uwidacznia się zaraz lub krótko po procesie cynkowania. Jest to miejsce o osłabionej strukturze warstwy cynkowej odznaczające się znaczną kruchością.



Rys. 7. Schemat powstawania wylomu-rozsadzenia na granicy fazy Fe_mAl_n poprzez utworzenie nowej fazy Fe_nZn_m z wolnego żelaza w ciekłym cynku

Fig. 7. Creation of an outburst on Fe_mAl_n phase boundary by formation of a new phase from free iron in liquid zinc

Są dwie przyczyny powstawania tego typu wady:

- dyfuzja żelaza z podłoża pokrywanoego metalu poprzez warstwę związku międzymetalicznego Fe_mAl_n oraz w przeciwnym kierunku, który z cynkiem tworzy fazę Fe_nZn_m . Zjawiska takie opisują w swoich publikacjach A.R.Marder, E.E.Jordan i M.Guttman [75,77,79,80] jako miejscowy wylom-rozsadzenie (*ang.outburst*) (rys.2d).
- poprzez wytworzenie fazy Fe_nZn_m wskutek związku cynku z wolnym żelazem znajdującym się na granicy fazy Fe_mAl_n / ciekły cynk.

Przeprowadzone badania zjawisk strukturalnych podczas powstawania krystalitów faz międzymetalicznych Fe_mAl_n w układzie trójskładnikowym Zn-Fe-Al (rys.13) poszerzają wiedzę z zakresu technologii procesu rafinacji cynku twardego oraz modelowania warstw cynkowych na powierzchniach stalowych. Pozwoliło to na wdrożenie przemysłowe wyników badań w zakresie technologii tworzenia warstw cynkowych narażonych na powstawanie wad wewnętrznych (zmniejszających jej wytrzymałość i przyczepność do podłoża stalowego) oraz w zakresie technologii otrzymywania wysokojakościowej bieli cynkowej w piecach kolumnowych. Cynk przeznaczony do produkcji bieli cynkowej przetapiany jest w piecu obrotowym lub kolumnowym. W piecu obrotowym przetapia się najczęściej cynk wtórny zawierający zanieczyszczenia usuwane w trakcie przetopu lub z domieszką cynku elektrolitycznego. Bezpośrednio w piecu płomiennym kolumnowym przetapia się cynk czysty bez zanieczyszczeń przeznaczony bezpośrednio do kolumny, gdzie następuje odparowanie cynku. Powstające pary cynku są utleniane do tlenku cynku. Aby biel cynkowa spełniała wymagania przemysłu, oprócz odpowiedniego składu chemicznego, musi posiadać odpowiednie własności fizyczne, jak: wysoką białość >90%, wielkość ziaren >4 m²/g oraz odpowiednią granulację <0,063 mm. Wymagania chemiczne i fizyczne zgodnie z Polską Normą przedstawia tabela 1, a kierunki jej zagospodarowania tabela 2.

Wymagania jakościowe bieli cynkowej wymuszają zastosowanie do jej produkcji wsadu o odpowiedniej jakości i składzie chemicznym.

Tabela I

Wymagania chemiczne i fizyczne bieli Zn (wg PN-88/C-81015)

Lp.	Wymagania	Gatunki			
		I	II	III	IV
1	Zawartość tlenku cynkowego w %, co najmniej	99,5	99,5	99,2	98,5
2	Zawartość tlenku ołowiu w %, najwyżej	0,05	0,2	0,4	0,5
3	Zawartość żelaza (Fe) w %, najwyżej ¹⁾	0,01	0,01	0,01	nie normalizuje się
4	Zawartość manganu (Mn) w %, najwyżej ¹⁾	0,002	0,002	0,002	nie normalizuje się
5	Zawartość miedzi (Cu) w %, najwyżej ¹⁾	0,001	0,001	0,001	nie normalizuje się
6	Zawartość substancji rozpuszczonych w wodzie %, najwyżej	0,2	0,2	0,3	0,3
7	Pozostałość na sicie kwadratowym o bokach oczka 0,063 mm w %, najwyżej	0,05	0,05	0,1	1,0
8	Białość w %, co najmniej ²⁾	93	90	88	86

- 1) Wymagania dotyczą bieli cynkowej przeznaczonej dla przemysłu gumowego i syntez organicznych.
- 2) Wymagania dotyczą bieli cynkowej przeznaczonej do bieli cynkowej do farb i lakierów.

Własności fizykochemiczne produkowanej w kraju bieli cynkowej i kierunku jej zagospodarowania

Lp.	Własności	J.m.	Zastosowanie w przemyśle				
			gumowym	farb i lakierów	chemicznym	farmaceut. i ciektron.	rolno-spożywczym
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Zawartość ZnO	% min	99,0	99,6	99,7	99,7	98,0
2	Kadm (Cd)	% max	0,1	0,004	0,003	0,004	0,005
3	Ołów (PbO)	% max	0,2	0,04	-	-	-
4	Miedź (Cu)	% max	0,0006	0,001	0,0008	-	0,01
5	Kadm (CdS)	% max	0,1	-	-	-	-
6	Siarka (S)	% max	0,1	-	-	-	-
7	Zelazo (Fe)	% max	0,02	-	0,002	0,003	0,1
8	Mangan (Mn)	% max	0,0006	-	0,001	-	-
9	Ołów (Pb)	% max	0,3	-	0,01	0,01	0,1
10	Wilgotność	% max	0,2	-	-	-	-
11	Chlor ogółem	% max	0,02	-	-	-	-
12	Przesiew (pozostałość na sicie 0,063 μm)	% max	0,1	0,04	-	-	-
13	Przesiew przez sito 325 μm	% min	99,8	-	-	-	-
14	Odrzut na sicie 45 μm	% max	0,05	-	-	-	-
15	Odrzut na sicie 250 μm	% max	0,005	-	-	-	-
16	Straty w temp. 825 °C	% max	0,5	-	-	-	-
17	Rozpuszcz. w wodzie	% max	0,1	0,1	-	-	-
18	Gęstość pozorna	g/cm^3	0,7-1,3	--	-	-	-
19	Ciężar właściwy	g/cm^3	5,47-5,67	-	-	-	-
20	Powierzchnia właściwa	m^2/g	4-7,5	-	-	-	-
21	Wielkość ziarena	μm	< 1	-	-	-	-
22	Kształt cząstki	-	bez igieł	-	-	-	-
23	Części nierozpuszcz. w wodzie amoniakalnej	% max	0,3-0,5	-	-	-	-
24	Nierozpuszcz. w roztw. triamoniakalnym	% max	0,3	-	-	-	-
25	pH	-	5-9	-	-	-	-
26	Liczba olejowa	$\text{g}/100\text{g}$	-	13-20	-	-	-
27	Białość	% min	-	95	-	-	-
28	Ciężar nasypowy luzem	g/dm^3	-	300-500	-	-	600-900
29	Ciężar nasypowy ubijany	g/dm^3	-	700-1000	-	-	1200-1600
30	Straty po prażeniu 500°C	°C	-	0,2	-	0,2	-
31	Zaw. subst. lotn. w 105 °C	°C	-	0,2	-	-	-
32	Zaw. subst. nierozp. w HCl	% max	-	0,2	0,02	-	-
33	Zaw. siarczanów ($\text{SO}_4^{''}$)	% max	-	-	0,02	0,04	-
34	Zaw. chlorków (Cl')	% max	-	-	0,004	0,02	-
35	Zaw. azotanów (NO_3')	% max	-	-	0,01	-	-
36	Zaw. arsenu (As)	% max	-	-	0,001	0,0006	-
37	Pozostałość na sicie 2,5 mm	% max	-	-	0,001	0,0006	5

Czynnikiem decydującym o możliwości zastosowania odpadowego cynku twardego po usunięciu z niego żelaza jest rodzaj cynku stosowanego w procesach ocynkowania. Dla obniżenia kosztów procesów cynkowania niektóre ocynkownie stosują cynk pozyskany z przetopu złomu. Cynk ten ma gorszą jakość i posiada zawyżone ilości zanieczyszczeń, takich jak: Pb, Cu, Fe, Sn. W ostatnich latach niektóre ocynkownie stosują kapele cynkowe zawierające dodatki stopowe, takie jak: Ni, Mn, Sn i Pb. Pierwiastki te w większych ilościach są niepożądane w bieli cynkowej. Cynk twardego pochodzący z takich ocynkowni często nie nadaje się do produkcji wysokojakościowej bieli cynkowej. Przy takich założeniach i wymaganiach wsadowych cynk wtórny zastosowany do produkcji wysokojakościowej bieli cynkowej powinien odpowiadać przybliżonemu składowi chemicznemu:

Fe - 0,02 - 0,05 % wag.	Cu - 0,01 - 0,02 % wag.	Zn - reszta
Al - 0,02 - 0,05 % wag.	Pb - 0,04 - 0,06 % wag.	

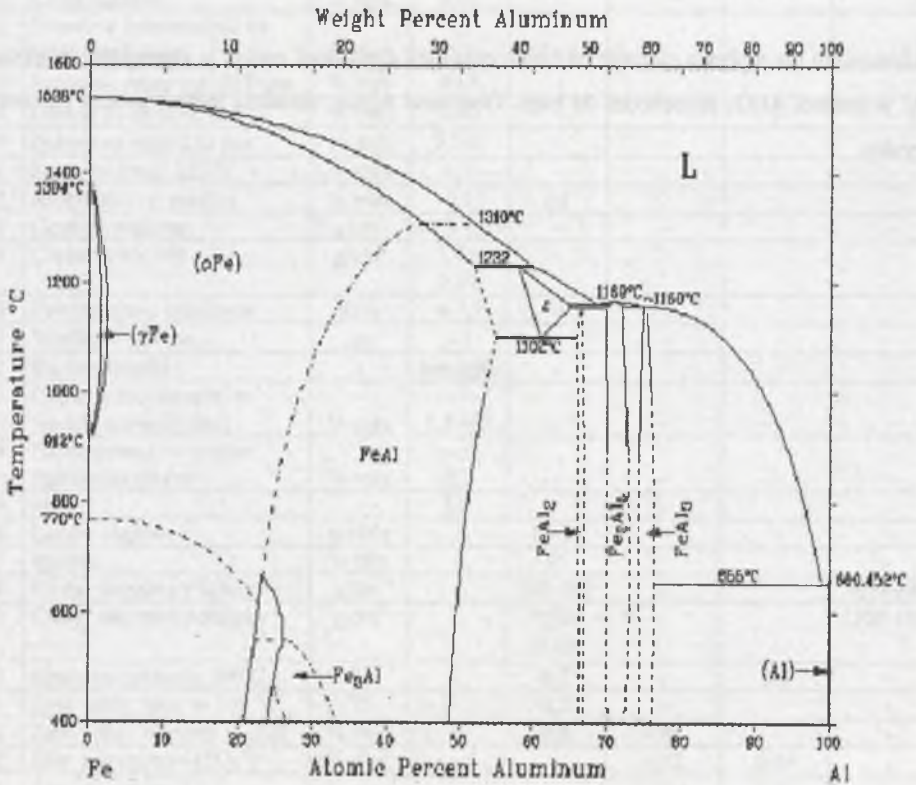
Aluminium nie wpływa ujemnie na zażółcenie bieli cynkowej, nawet je zmniejsza. Większość Al w postaci Al_2O_3 przechodzi do bieli. Obecność Al_2O_3 utrudnia jednak proces parowania cynku.



3. ZWIĄZKI MIĘDZYMETALICZNE W UKŁADACH Fe-Al I Fe-Zn W ŚWIELE BADAŃ LITERATUROWYCH

Proces tworzenia związków międzymetalicznych podczas rafinacji cynku twardego opiera się na układach 2-składnikowych Fe-Al i Fe-Zn oraz układzie 3-składnikowym Fe-Al-Zn. W tym celu niezbędne jest dokładne poznanie faz międzymetalicznych występujących w wymienionych układach równowagi metali.

3.1. Układ równowagi Fe-Al



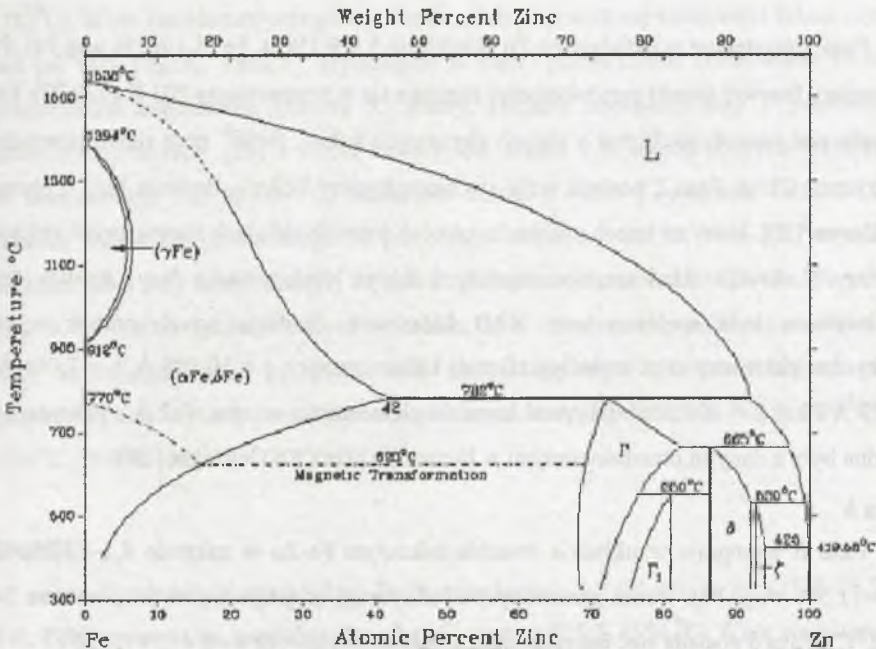
Rys. 8. Układ równowagi Fe-Al [11]

Fig. 8. Fe-Al equilibrium system [11]

W obszarze zawartości 21,0-32,0% at. Al [12,13,14] występuje faza δ o wzorze strukturalnym AlFe_3 o sieci bcc przestrzennie centrowanej i parametrach sieci $a=b=c$, $\gamma=90^\circ$. Faza ta przy zawartości 26,8% at. Al osiąga maksymalne uporządkowanie [12,13,14]. Od zawartości 23,3-55,0% at. Al występuje faza AlFe o sieci B2 z grupy $\text{Pm}3\text{m}$ tworząca się w wyniku reakcji z $\text{Fe } \alpha$ [15,16]. Od zawartości 60 % at. Al do 66,9 %at. Al występuje faza ξ - Al_2Fe [7], natomiast $>1013^\circ\text{C}$ występuje faza ε - Al_4Fe_3 [17] i Al_5Fe_4 [18] z grupy P1 [15,16] o sieci bcc- przestrzennie centrowanej. W zakresie rozpuszczalności 66,0-66,9% at. Al występuje faza Al_2Fe [19], w zakresie 74,5-76,5% at. Al faza θ - Al_3Fe z grupy C2/m [15], Od 70,0-73,0% at. Al faza η - Al_5Fe_2 z grupy Cmcm [15] oraz przy większej zawartości aluminium $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$. W wyniku szybkiego chłodzenia stopów układu Al-Fe bogatych w aluminium wydzielają się dwie metastabilne fazy międzymetaliczne Fe_2Al_9 i FeAl_6 [17]. Zakres rozpuszczalności Fe w Al wynosi 0,03% at., natomiast Al w Fe ($\text{Fe } \gamma$) 1,3 % at.[19].

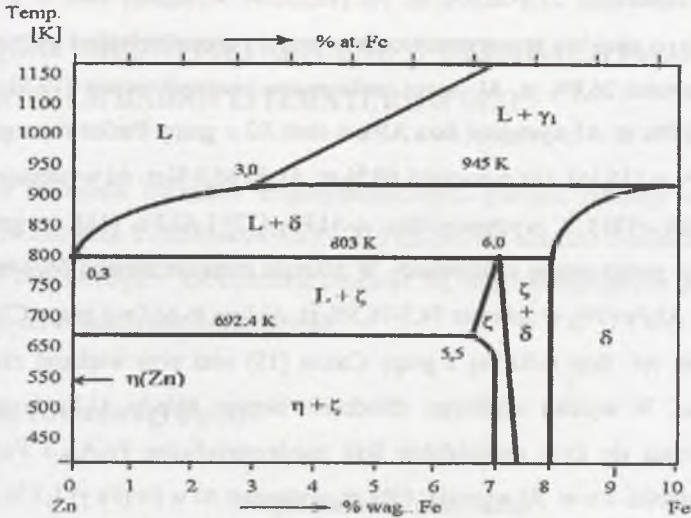
3.2. Układ równowagi Fe-Zn

W układzie 2-składnikowym Fe-Zn występują następujące fazy międzymetaliczne: faza ξ , faza δ , faza Γ , faza Γ_1 .



Rys. 9. Układ równowagi Fe-Zn [11]

Fig. 9. Fe-Zn equilibrium system [11]



Rys. 10. Układ równowagi Fe-Zn w zakresie do 10 % wag. Fe [11]

Fig. 10. Fe-Zn equilibrium system in the range up to Fe 10 percent by weight [11]

Faza

Faza ξ występuje w układzie Fe-Zn w zakresie 5,9-9,1% at. Fe (5,1-6,1% wag. Fe). Punkt przemiany fazowej (punkt perytektyczny) znajduje się w temperaturze 803 K (530 °C). Faza ξ posiada sieć monokrystaliczną o stałych sieciowych $a \neq b \neq c$, $\beta \neq 90^\circ$ oraz siatkę przestrzennie centryczną C2/m. Faza ξ posiada wzór stechiometryczny FeZn_{13} . Badania fazy ξ prowadził P.J.Brown [20], który na trzech próbkach o dwóch różnych składach chemicznych zbliżonych do fazy ξ określił skład stechiometryczny i zakres występowania fazy. Analiza fazowa wykonywana była spektrometrem XRD Mössbaera. Badania trzech próbek wykazały identyczne parametry sieci krystalograficznej które wynosiły: $a = 10,880 \text{ \AA}$, $b = 7,611 \text{ \AA}$, $c = 5,079 \text{ \AA}$ i kąt $\beta = 100,825^\circ$. Objętość komórki elementarnej wynosi 412 \AA^3 . Powyższe dane zgodne były z danymi przedstawionymi w literaturze przez P.J.Gellingsa [20].

Faza δ

Faza δ występuje w układzie dwuskładnikowym Fe-Zn w zakresie 8,1–13,2% at. Fe (7,0–11,5% wag. Fe). Punkt przemiany perytektycznej znajduje się w temperaturze 945 K (672 °C). Faza δ posiada sieć heksagonalną o stałych sieciowych $a \neq b \neq c$, $\gamma = 120^\circ$.

Sieć fazy δ należy do grupy sieci przestrzennie centrowanej $P6_3mc$. Wzór stechiometryczny fazy δ : FeZn_{10} . P.J.Gellings wraz ze współpracownikami w swojej

publikacji [21] analizowali dziesięć próbek o podobnym składzie chemicznym wytapianych w trzech różnych temperaturach na obecność fazy δ w granicach zawartości żelaza. Próbki wykazały obecność fazy δ . Zawartość żelaza wahała się w granicach 8,41–13,01% at. Fe.

Faza δ w porównaniu do innych faz występujących w układzie 2-składnikowym Fe-Zn charakteryzuje się największą krzywą ugięcia zawartości żelaza. Faza δ posiada bardzo dużą komórkę elementarną o objętości 8228 \AA^3 zawierającą 555 atomów. W miarę powiększania się zawartości żelaza w sieci krystalograficznej, parametry sieci „a” i „c” zmniejszają się w sposób liniowy, natomiast cechą charakterystyczną jest stosunek parametrów c/a, który się nie zmienia pomimo zwiększania lub zmniejszania zawartości żelaza w sieci krystalograficznej, komórka zachowuje własności izotropowe. Badania autorów [22,23,24] potwierdzają, że w skrajnych zawartościach żelaza występuje pojedyncza faza δ . Natomiast prace Jena i Löhberga [24] i innych autorów [25] informują, że w tym zakresie zawartości żelaza występują dwie fazy, a mianowicie faza δ_x i δ_p .

Faza Γ

Faza Γ występuje w układzie dwuskładnikowym Fe-Zn w zakresie 18,0–31,0% at. Fe (15,8–27,8% wag. Fe). Punkt przemiany perytektycznej występuje w temperaturze 1055 K (782°C). Wzór stechiometryczny fazy: $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$ lub przy wyższej zawartości żelaza oznaczony jest jak faza Fe_3Zn_8 . Faza Γ krystalizuje w sieci przestrzennie centrowanej I.43m. Sieć przestrzennie centrowana zawiera 52 atomy. Badania obecności fazy Γ prowadzono na dziewięciu próbkach [26] z różną zawartością żelaza i w trzech różnych temperaturach. W temperaturze 923 K (650°C) zawartość żelaza w fazie Γ wynosiła 18,04–30,24% at. Analiza widma rentgenowskiego 70 punktów w zakresie kąta 2θ : 10 – 120° wykazała, że parametr sieci przy zmniejszającej się zawartości żelaza w granicach 30,24–26,0% at. wyniósł 8,97–9,03 Å. Ekstrapolacja danych wykazała, że w miarę zmniejszania się zawartości Fe w sieci krystalograficznej parametr sieci zbliżał się do wymiaru 9,024 Å. Badania spektroskopowe wykonywane były na pięciu stopach w temperaturach 723 K (450°C), 923 K (650°C), 938 K (665°C), 1043 K (770°C).

Faza Γ_1

Faza Γ_1 występuje w układzie Fe-Zn w zakresie 18,9–24,0% at. Fe (16,0–21,3% wag. Fe). Punkt przemiany perytektycznej fazy Γ_1 wynosi 823 K (550°C). Wzór stechiometryczny fazy Γ_1 : $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$. Faza Γ_1 należy do grupy sieci przestrzennie centrowanej $\text{Fe}4_3\text{m}$. Sieć krystalograficzna zawiera 408 atomów. Dane literaturowe potwierdzają na podstawie badań

trzech próbek przetapianych w różnych temperaturach obecność fazy Γ_1 przy zawartościach 19,35% at. Fe, 20,44% at. Fe oraz 21,54% at. Fe. Badania prowadzone przez D.C.Cooka i R.G.Granta [26] wykazały, że faza Γ_1 nie posiada sieci przestrzennie centrowanej, jak przedstawiają to A.S.Koster i J.C.Schoon [27], natomiast posiada sieć krystalograficzną płaskocentrowaną typu fcc o parametrze 17,977 Å.

3.3. Układy sieci związków międzymetalicznych układów Fe-Al i Fe-Zn

Związki międzymetaliczne układów 2-składnikowych Al-Fe i Fe-Zn krystalizują w różnych układach sieciowych. Podstawowe dane sieci związków przedstawiają tablice 3 i 4.

Tablica 3

Sieci związków międzymetalicznych układu Fe-Zn

Lp.	Faza	Nazwa sieci	Symbol	Liczba atomów	Parametry sieci	Literatura
1	ξ - FeZn ₁₃	przestrzennie centrowana	bcc C2/m	b.d.	$a \neq b \neq c$, $\beta \neq 90^\circ$ a = 10,880 Å b = 7,611 Å c = 5,079 Å $\beta = 100,825^\circ$ V = 412 Å ³	[20]
2	δ - FeZn ₁₀	heksagonalna	P6 ₃ mc	555 V = 8228 Å ³	$a \neq b \neq c$, $\gamma = 120^\circ$	[21, 22, 23, 24]
3	Γ - Fe ₃ Zn ₁₀ - Fe ₃ Zn ₈	przestrzennie centrowana	bcc I 43m	52	a = 8,97 - 9,03 Å	[26]
4	Γ_1 - Fe ₅ Zn ₂₁	przestrzennie centrowana	bcc Fe4 ₃ m	408	b.d.	[26, 27]
	Γ_1 - Fe ₅ Zn ₂₁	ściennie centrowana	fcc			

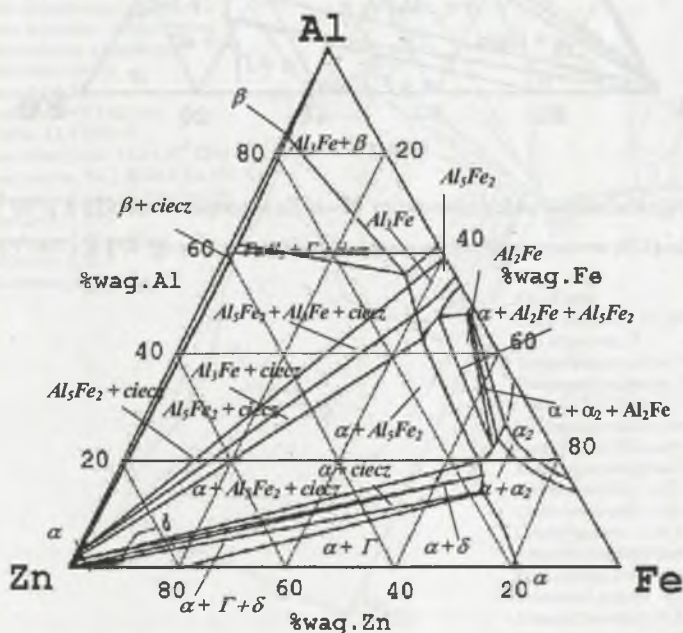
Tablica 4

Sieci związków międzymetalicznych układu Fe-Al

Lp.	Faza	Nazwa sieci	Symbol	Parametry sieci	Literatura
1	δ - Fe ₃ Al	przestrzennie centrowana	bcc - Fm3m DO ₃	a = b = c, $\gamma = 90^\circ$	[12, 13, 14, 15]
2	β FeAl	przestrzennie centrowana	bcc - Pm3m B2	a = b = c, $\gamma = 90^\circ$	[15]
3	ξ - Fe Al ₂	przestrzennie centrowana	bcc B2	a \neq b \neq c, $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	[15, 19]
4	ϵ - Fe ₃ Al ₄ - Fe ₄ Al ₅	przestrzennie centrowana	fcc	a \neq b \neq c,	[17]
			P1	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$	[18]
5	η - Fe ₂ Al ₅ - Fe ₄ Al ₁₃	ściennie centrowana	fcc Cmcm	a \neq b \neq c, $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	[15]
6	θ - Fe Al ₃	ściennie centrowana	bcc C2/m	a \neq b \neq c, $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	[15]

3.4. Układ równowagi Zn-Fe-Al

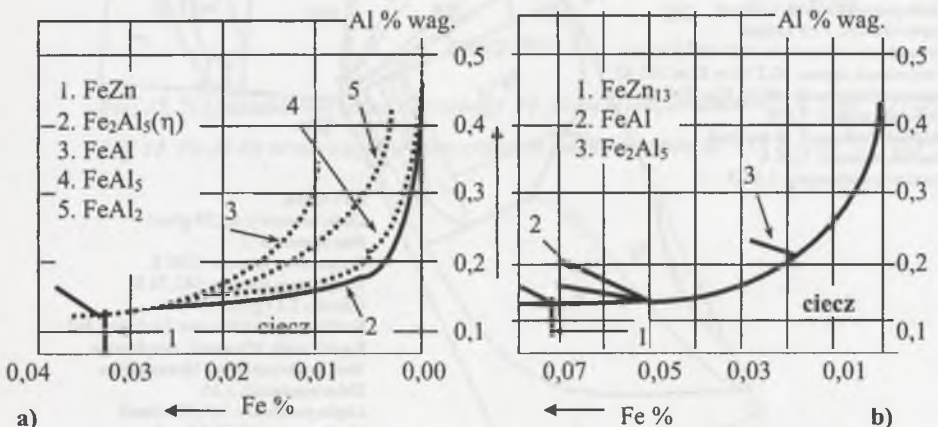
Układ trójskładnikowy Zn-Fe-Al jest tematem wielu prac badawczych oraz publikacji. W dotychczasowych badaniach przedstawiano krzywe oraz zakresy występowania poszczególnych faz układu Zn-Fe-Al. Układ równowagi Zn-Fe-Al (przy założeniu ciśnienia $p=\text{const}$) może być przedstawiony w przestrzennym układzie współrzędnych, gdzie skład procentowy określa trójkąt Gibbsa, w którym podziałka temperatury występuje na osiach prostopadłych do płaszczyzny trójkąta przeprowadzonych przez jego wierzchołki. Przestrzenny układ równowagi Zn-Fe-Al przedstawia stany równowagi dwufazowej (ciało stałe↔ciecz) składników układu metali Fe, Al, Zn. Rys.13 przedstawia układ równowagi Fe-Al-Zn z rzutem płaskich układów dwuskładnikowych Fe-Al, Fe-Zn i Zn-Al.



Rys. 11. Trójskładnikowy układ równowagi Fe-Al-Zn w temperaturze 848 K (575 °C) [28]

Fig. 11. Fe-Al-Zn ternary equilibrium system in the temperature of 848 K (575 °C) [28]

Przeprowadzono badanie układu trójskładnikowego Zn-Fe-Al wykonując stop, do którego wzięto następujące składniki [29]: Al o czystości 99,99%, Fe o czystości 99,9% oraz Zn gatunku SHG. Przed wykonaniem doświadczeń wykonano teoretyczną analizę układu trójskładnikowego biorąc pod uwagę dane literaturowe współczynników aktywności Fe, Al w roztworach rozcieńczonych (cynku). Określono iloczyn rozpuszczalności faz: FeAl_3 , Fe_2Al_5 , FeAl_2 , FeAl i FeZn_{13} w cynku w różnych temperaturach. Na podstawie obliczeń z danych literaturowych wykonano wykres równowagi Zn-Fe-Al. Rys.14 przedstawia krzywe izotermiczne układu Zn-Fe-Al w obszarze bogatym w cynk w temp. $T=720\text{ K}$, opracowane na podstawie badań [29]. Liniami ciągłymi przedstawiono krzywe ograniczające fazy będące w równowadze, natomiast liniami przerywanymi krzywe metastabilne. Rys.14b przedstawia krzywe izotermiczne wykresu Zn-Fe-Al w temperaturze $T=750\text{ K}$. W odróżnieniu od krzywych na rys.14a przedstawiono tylko krzywe ograniczające fazy stabilne. Badania wykazały również, że przy zawartości 0,07-0,1% wag. Al faza międzymetaliczna FeAl jest fazą stabilną i znajduje się w równowadze ze stopem Zn.

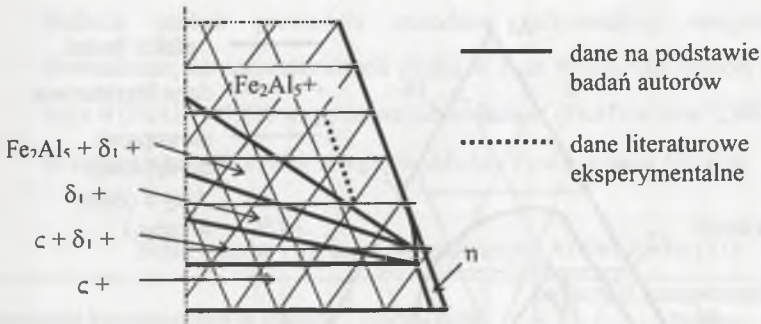


Rys. 14. Fragment wykresu układu Al-Fe-Zn w obszarze bogatym w cynk opracowany przez S.Belise, V.Leson i M.Gagne [29]

Fig. 14. Fragment of Al-Fe-Zn system diagram in the area rich in zinc, according to S. Belise, V. Leson and M. Gagneb [29]

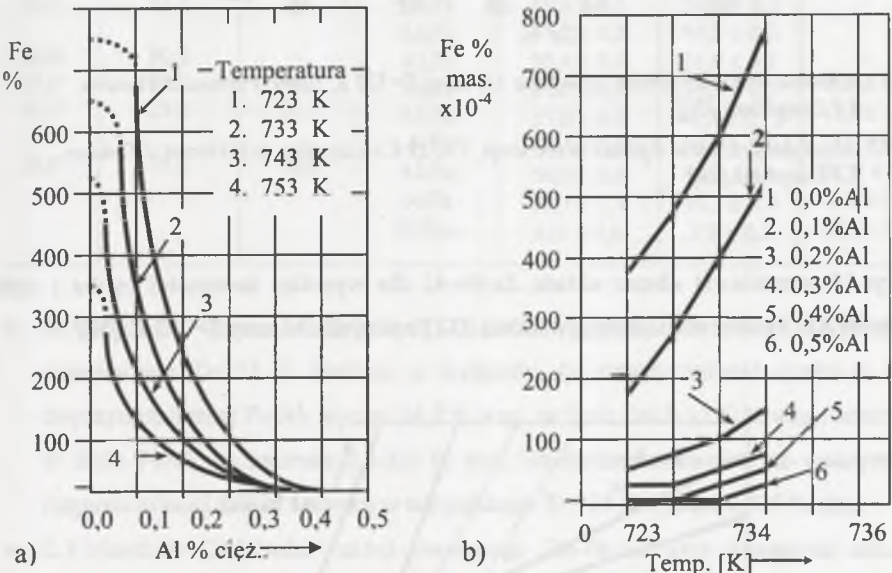
Rys.16 przedstawia rezultaty obliczeń rozpuszczalności żelaza w zależności od zawartości aluminium w stopie przy różnych wartościach temperatury [29]. Z przeprowadzonych badań wynika, że przy zawartości Al w stopie cynku do 0,07% wag. rozpuszczalność żelaza jest wielkością stałą. Przy większej zawartości Al 0,07-0,3% wag. rozpuszczalność żelaza w cynku zmniejsza się. Wyniki powyższych badań autorzy pracy [29]

przedstawili w układzie trójskładnikowym Zn-Fe-Al (rys.15) do zawartości 0,4% wag. Fe do 0,7% wag. Al.



Rys. 15. Fragment układu Zn-Fe-Al wykonany przez autorów [29]

Fig. 15. Fragment of Zn-Fe-Al system, according to S.Bliste, V. Leson and M.Gagne [29]

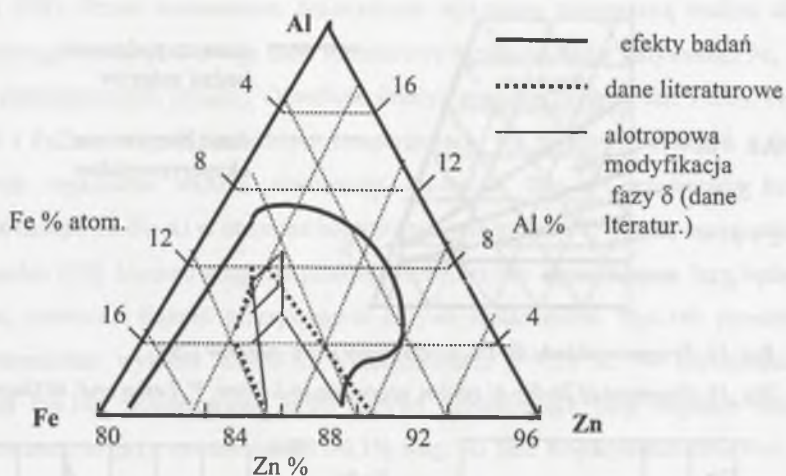


Rys. 16. Rozpuszczalność Fe w cynku w zależności od [29]: a) ilości Al i od temperatury, b) różnych zawartości Al

Fig. 16. Fe solubility in zinc depending on: a) volume of Al and temperature b) various Al contents

- P.Perrot, J.Tissier, J.Dauphin [30] prowadzili badania układu Zn-Fe-Al przy zawartości Al <50% w atmosferze argonu wygrzewając stop w temperaturze $T=1573$ K w czasie 48 godzin. Badano rozpuszczalność Fe w Al w temperaturze $T=723$ K w

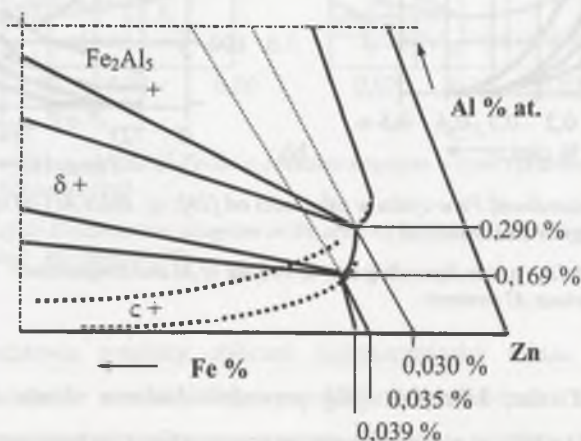
czasie $t=1000$ godzin. Rys. 17 przedstawia badaną graniczną rozpuszczalność aluminium w fazie δ .



Rys. 17. Granica rozpuszczalności Al w fazie δ w temp. $T=723$ K (wg P.Perrota, J.Tissiera, J.Y.Dauphina) [20].

Fig. 17. Al solubility limit in δ phase in the temp. $T=723$ K (according to P.Perrot, I.Tissieer, J.Y.Dauphin) [20]

Rys.18 przedstawia obszar układu Zn-Fe-Al dla wysokiej zawartości cynku i małej zawartości Al i Fe oraz minimalne zawartości Al i Fe w cynku w temp. $T=723$ K [30]



Rys. 18. Rozpuszczalność Al i Fe w cynku przy wysokiej zawartości Zn w stopie Zn-Fe-Al (wg P.Perrota, J.Tissiera, J.Y.Dauphina) [30]

Fig.18. Al and Fe solubility in zinc at high content of Zn in Zn-Fe-Al alloy (according to P.Perrot, I.Tissieer, J.Y.Dauphin) [30]

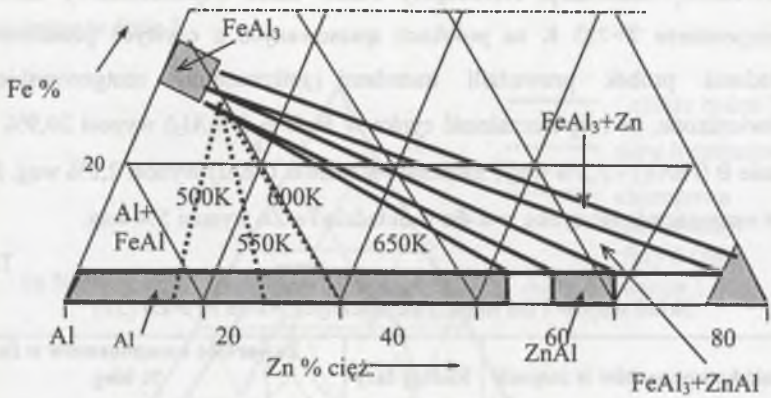
- Z.W.Chen, M.R.Sharp, J.T.Gregory badali układ trójskładnikowy Zn-Fe-Al w temperaturze $T=723$ K na próbkach sprasowanych z czystych proszków metali. Badania próbek prowadzili metodami mikroanalizy rentgenowskiej [31]. Stwierdzono, że rozpuszczalność cynku w fazie η (Fe_2Al_5) wynosi 20,9% wag., w fazie θ (FeAl_3) - 5,3% wag., natomiast w fazie α (FeAl) wynosi 2,0% wag. Przyjęto, że rozpuszczalność cynku w α -Fe w układzie Fe-Zn wynosi 5% wag.

Tablica 5

Skład stopów i faz międzymetalicznych Al-Fe i Fe-Zn [31]

Zawartość komponentów w stopach % wag.			Rodzaj fazy	Zawartość komponentów w fazach % wag		
Fe	Al	Zn		Fe	Al	Zn
49,0	51,0	-	Al_2Fe	$49,6 \pm 0,2$	$50,4 \pm 0,2$	-
			Al_5Fe_2	$45,7 \pm 0,2$	$54,3 \pm 0,2$	-
10,0	90,0	-	Al_3Fe	$38,4 \pm 0,3$	$61,6 \pm 0,3$	-
15,0	40,0	45,0	Al_3Fe	$36,8 \pm 0,5$	$57,7 \pm 1,5$	$5,5 \pm 1,2$
40,0	35,0	25,0	Al_5Fe_2	$37,0 \pm 0,6$	$44,7 \pm 2,12$	$18,3 \pm 1,6$
			AlFe	$64,4 \pm 0,5$	$34,9 \pm 0,4$	$0,7 \pm 0,2$
25,0	15,0	60,0	Al_5Fe_2	$36,0 \pm 0,6$	$43,1 \pm 1,1$	$20,9 \pm 1,7$
			AlFe	$63,7 \pm 1,5$	$34,3 \pm 0,6$	$2,0 \pm 1,0$
			FeZn_{10}	$9,0 \pm 0,6$	$2,8 \pm 0,3$	$88,2 \pm 0,7$

- M.Uredniecek, oraz J.S.Kirkaldy [32] badali układ równowagi Zn-Fe-Al w temperaturze $T=723$ K. Badania te wykazały, że rozpuszczalność cynku w fazie międzymetalicznej Fe_2Al_5 wynosi 14,0 % wag., w fazie FeAl_3 - 7,0 % wag., natomiast w fazie FeAl_2 w zakresie 2,5-3,0 % wag. Stwierdzono również, że maksymalna rozpuszczalność żelaza w cynku w temperaturze $T=723$ K wynosi 0,029 % wag.
- L.F.Mondolfo [33] badał układ równowagi Zn-Fe-Al przy zawartości żelaza i aluminium ok.1 % cięż. w temperaturze $T=650$ K. Opracował on zakres występowania linii likwidus wraz z określeniem rodzaju faz. Rys.19 przedstawia część wykresu równowagi Zn-Fe-Al opracowanego przez L.F.Mondolfo. Autor ten wykazał, że w stanie stałym w stopach Zn-Fe-Al przy dużej zawartości aluminium występują fazy: Al, FeAl_3 , ZnAl i Zn. Badania tego autora potwierdziły również, że w stopach zawierających fazę międzymetaliczną FeAl_3 rozpuszcza się 10-12 % wag. Zn.



Rys. 19. Część wykresu Zn-Fe-Al w zakresie wysokiej zawartości Zn i temperatury $T=500-650\text{ K}$ wg L.F.Mondolfo [33]

Fig. 19. Fragment of Zn-Fe-Al system diagram in the area of high Zn content and temperature $T=500-650\text{ K}$ according to L.F. Mondolfo [13]

Analizując dane literaturowe tematykę tę można podzielić na cztery grupy:

- badania układu Fe-Al,
- badania układu Zn-Fe,
- badania układu Zn-Fe-Al,
- badania własności stopów Fe-Al, Zn-Fe i Zn-Fe-Al,
- badania dyfuzji w stopach Fe-Al i Zn-Fe-Al,
- obliczenia termodynamiczne układu Fe-Al.

Publikacje dotyczyły następującej tematyki:

- rozpuszczalności żelaza w aluminium oraz aluminium w żelazie,
- zakresu występowania fazy α i fazy γ ,
- zakresu występowania faz międzymetalicznych Fe-Al,
- rozpuszczalności żelaza w cynku,
- rozpuszczalności cynku w żelazie,
- zakresu występowania faz międzymetalicznych typu Zn_nFe_m ,
- zakresu występowania fazy α i fazy γ ,
- tworzenia faz międzymetalicznych stabilnych i metastabilnych,
- rozpuszczalności żelaza w aluminium w obecności cynku,
- rozpuszczalności aluminium w żelazie w obecności cynku,
- rozpuszczalności cynku w fazach międzymetalicznych typu Fe_2Al_5 , $FeAl_3$, $FeAl_2$.

W badaniach własności stopów Fe-Al, Zn-Fe oraz Zn-Fe-Al publikacje przedstawiały własności mechaniczne stopów w zależności od udziału składników stopowych.

Na podstawie analizy badań literaturowych można stwierdzić, że badania dotyczące stopów Fe-Al prowadzone są głównie na stopach zawierających $> 75\%$ at. Fe. Są to stopy żelaza z dodatkiem aluminium. Można zauważyć mało informacji na temat badań stopów Fe-Al z przeważającą zawartością aluminium $> 50\%$ at. Al. W bardzo małym stopniu rozwiązane jest zagadnienie procesów transportowych w stopach dwuskładnikowych Zn-Fe-Al, które mają zasadniczy wpływ na strukturę i własności tych stopów, głównie podczas procesu rafinacji cynku twardego oraz w procesach cynkowania wyrobów stalowych.

Celowe wydaje się zatem przeanalizowanie wzrostu warstw podczas tworzenia fazy międzymetalicznej Fe-Al rozważając zarówno kinetykę procesów kontrolowanych dyfuzją, jak i procesów kontrolowanych szybkością reakcji na granicy faz. Ważna jest przy tym identyfikacja faz międzymetalicznych tworzących się podczas procesów transportowych w stopie Zn-Fe-Al.

Przytoczone problemy zdeterminowały wybór kierunku badań objętych tematem pracy.

4. ZAŁOŻENIA, TEZA I CEL PRACY

W krajach wysoko uprzemysłowionych w strukturze zużycia cynku wiodące znaczenie ma jego wykorzystanie do ocynkowania wyrobów stalowych. Średnio ok. 50% produkowanego na świecie cynku zużywa się do pokrywania wyrobów stalowych, np. w USA wskaźnik ten wynosi ok. 62%, w Kanadzie ok. 60%, w Unii Europejskiej ok. 50% [34]. Stosuje się dwie technologie cynkowania: poprzez zanurzenie w cynkowej kąpieli metalowej oraz metodą elektrolityczną (galwanizacja). W procesie cynkowania poprzez zanurzenie w kąpieli metalowej odpadem produkcyjnym jest cynk twardy, tj. stop cynku z żelazem zawierający związek międzymetaliczny Zn_nFe_m .

Metody rafinacyjne przerobu cynku twardego polegają na tworzeniu faz międzymetalicznych typu Me_nFe_m , które powstają na skutek reakcji rafinatorem mającym większe powinowactwo do żelaza niż cynk. W wyniku tego powstaje tzw. piana Me_nFe_m lżejsza od cynku, wypływająca na jego powierzchnię.

Badania opisane w niniejszej pracy prowadzono używając jako rafinatora metalicznego aluminium. Metoda rafinacji cynku twardego za pomocą aluminium ma tę zaletę, że można prowadzić proces w piecach płomiennych i indukcyjnych. Można ją również stosować przy użyciu złomu aluminiowego i cynkowo-aluminiowego.

Badania podjęte w niniejszej pracy obejmują rozpoznanie procesów fizykochemicznych zachodzących w trójskładnikowym układzie równowagi Zn-Fe-Al, w obrębie temperatur tworzenia związków międzymetalicznych Fe_mAl_n . Związki międzymetaliczne występujące w tych warunkach posiadają różną gęstość oraz różną postać krystalitów, w wyniku czego zachodzi proces segregacji grawitacyjnej, który prowadzi do rozdziału fazy międzymetalicznej Fe_mAl_n i cynku.

Rozpoznanie przebiegu procesów dyfuzji i reakcji na granicach faz, zachodzących w trójskładnikowym układzie równowagi Zn-Fe-Al w zakresie temperatur, w których stabilne są związki międzymetaliczne, stworzyłoby możliwość prawidłowego doboru parametrów technologicznych tworzenia faz Fe_mAl_n , podczas rafinacji cynku twardego oraz w procesie cynkowania wyrobów stalowych. Analiza stanu zagadnienia oraz wyniki przeprowadzonych badań wstępnych wykazały, że na przebieg procesu tworzenia faz międzymetalicznych Fe_mAl_n w stopie Zn-Fe-Al mają wpływ:

- zawartość aluminium i żelaza w kąpieli metalowej,

- temperatura i czas procesu,
- zjawiska transportowe w fazie ciekłej,
- kinetyka reakcji termodynamicznych.

Połączenie badań podstawowych w zakresie kinetyki, mechanizmu wydzielania się faz międzymetalicznych Fe_mAl_n w ciekłym cynku oraz badań w zakresie teorii dyfuzyjnego transportu masy w układach międzyfazowych będzie stanowiło podstawę do określenia wpływu zjawisk strukturalnych na rodzaj powstających faz międzymetalicznych Fe_mAl_n , efektywność procesu rafinacji cynku twardego, a przy ponownym wykorzystaniu cynku wtórnego - jakość powłok cynkowych i bieli cynkowej. Na podstawie wyników dotychczasowych badań własnych [1,35,85,86,99] nad procesem rafinacji cynku twardego, cynkowania wyrobów stalowych cynkiem wtórnym oraz produkcji wysokojakościowej bieli cynkowej z cynku wtórnego, sformułowano następującą tezę pracy:

Bezpośrednimi zjawiskami decydującymi o procesie powstawania i wypływania na powierzchnię kąpieli krystalitów faz międzymetalicznych Fe_mAl_n w ciekłym cynku są:

- zarodkowanie faz międzymetalicznych i ich wypływanie na powierzchnię kąpieli,
- stan fizykochemiczny powierzchni granic międzyfazowych,
- transport masy z ciekłego cynku do ziaren faz międzymetalicznych oraz z ziaren faz międzymetalicznych do cynku (szybkość krystalizacji),
- ruchy konwekcyjne ciekłego metalu w odstojniku.

Sterując odpowiednio parametrami technologicznymi, takimi jak: zawartość żelaza, aluminium, czas i temperatura (może być zmienna) rafinacji cynku twardego, a także kształt, wielkość i parametry termofizyczne odstojnika, można kształtować skład fazowy osnowy cynkowej cynku wtórnego, który może być ponownie zastosowany w procesie zarówno cynkowania ogniowego, jak i do produkcji gatunkowej bieli cynkowej.

Dla udowodnienia tezy niniejszej pracy i stworzenia podstaw do modelowania zjawisk zachodzących w stopie Zn-Fe-Al podczas tworzenia się faz międzymetalicznych Fe_mAl_n i ich wypływania na powierzchnię kąpieli wykonano następujące badania:

- przygotowanie materiału do badań – wytopy stopów,
- wytworzenie faz międzymetalicznych Fe_mAl_n w ciekłym cynku,
- badania mikroanalityczne stopów Zn-Fe-Al, Zn-Fe,
- badania dyfrakcyjne stopów,
- obliczenia fizykochemiczne,
- badania transportu masy w stopach Zn-Fe-Al w zależności od budowy odstojnika.

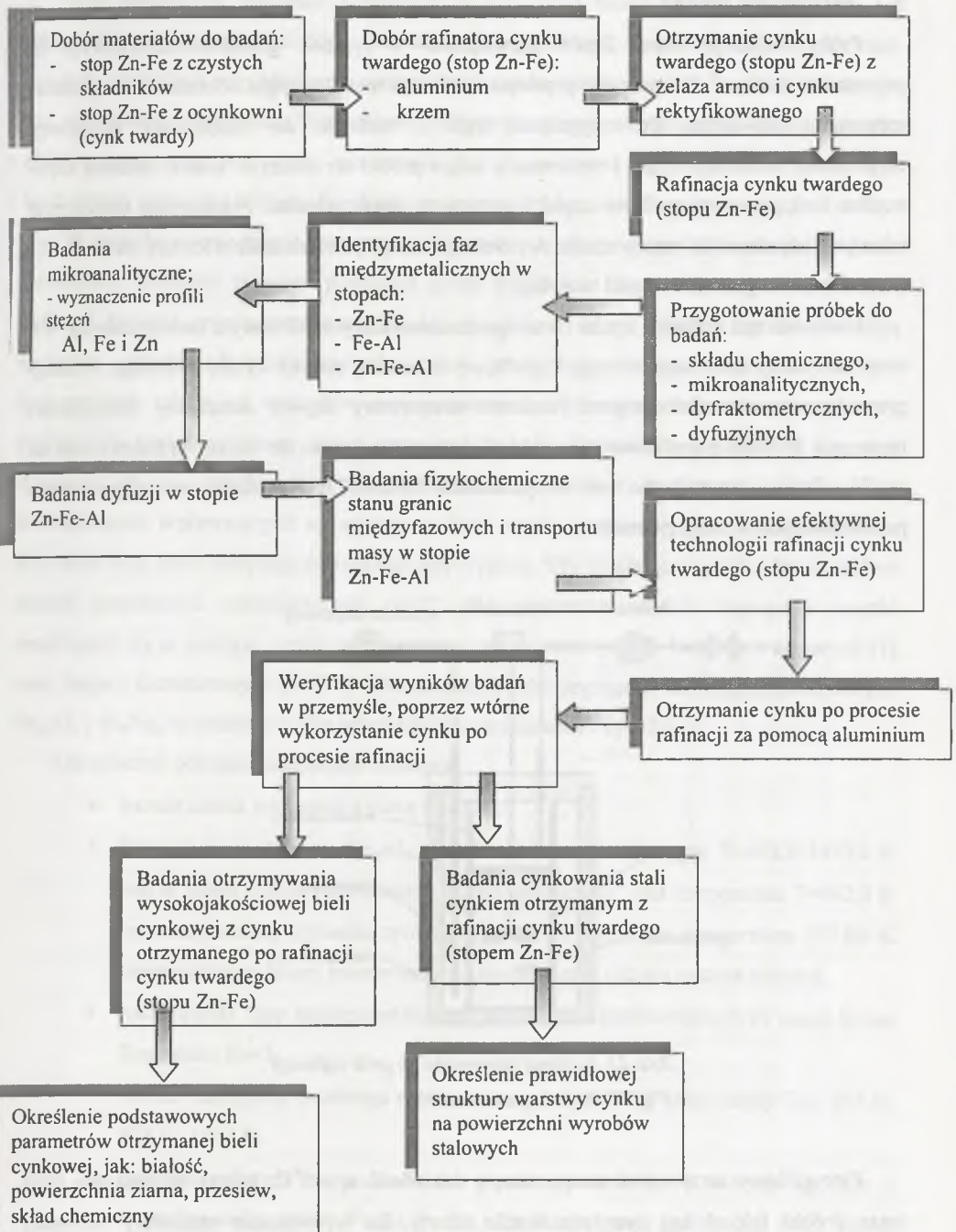
5. BADANIA WŁASNE

5.1. Program badań

W celu rozwiązania podjętego zagadnienia przyjęto program badań, który obejmował:

- dobór podstawowych materiałów do badań,
- dobór rafinatora stopu Zn-Fe dla wytworzenia fazy międzymetalicznej Fe_mAl_n ,
- wypyty cynku rektyfikowanego z żelazem armco o różnej zawartości żelaza,
- przeprowadzenie prób rafinacji cynku twardego (stopu Zn-Fe) poprzez utworzenie krystalitów fazy międzymetalicznej Fe_mAl_n lżejszych od cynku,
- preparatyka próbek do badań składu chemicznego, kinetyki i procesów dyfuzyjnych zachodzących w procesie tworzenia fazy Fe_mAl_n w ciekłym cynku,
- identyfikacja faz międzymetalicznych występujących w stopie Zn-Fe, Zn-Fe-Al i Fe-Al,
- wyznaczenie profili stężeń żelaza, aluminium i cynku w stopach Zn-Fe-Al,
- badania przebiegu dyfuzji podczas tworzenia się faz międzymetalicznych Fe-Al w ciekłym cynku,
- badania fizykochemiczne stanu granic międzyfazowych i transportu masy w stopie Zn-Fe-Al,
- badania wpływu konwekcji w zależności od wielkości i kształtu odstoju.

Założony program badań pozwolił na opracowanie optymalnej technologii rafinacji oraz wytworzenie jakościowo dobrej struktury stopu na ocynkowanych wyrobach stalowych. W badaniach zastosowano stopy wytworzone z czystych składników Zn, Fe i Al oraz cynk twardego Zn-Fe pochodzący z krajowych ocynkowni wyrobów stalowych. W programie badań powierzchni ocynkowanych wyrobów stalowych ujęto również ocenę tej powierzchni otrzymanej w kąpieli z cynku wtórnego po procesie rafinacji. W badaniach otrzymywania wysokojakościowej bieli cynkowej metodami laboratoryjnymi i przemysłowymi ujęto ocenę parametrów otrzymanej bieli cynkowej zgodnie z obowiązującymi normami w Polsce. Schemat badań przedstawia rys. 20.



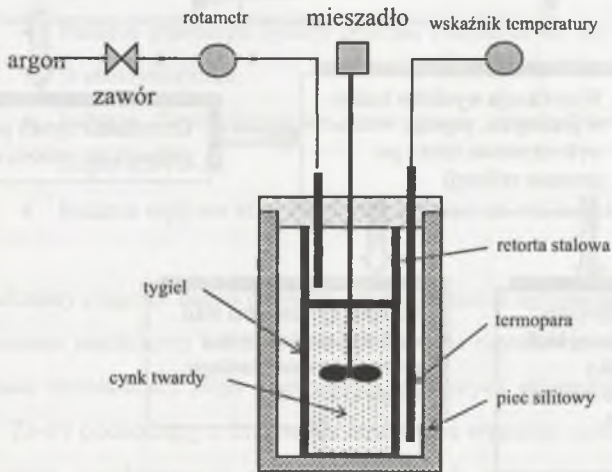
Rys. 20. Schemat roboczy programu badań

Fig. 20. Schematic diagram of programme of investigations

5.2. Metodyka badań

Próby rafinacji stopu Zn-Fe prowadzono w tyglach grafitowo-szametowych o pojemności 868 cm³. Po procesie przetopu i rafinacji metal w tyglu ochładzano za pomocą sprężonego powietrza. Po ostygnięciu tygla z metalem do temperatury pokojowej wyjmowano wlewki z tygla i wycinano z niego próbki do dalszych analiz. Wlewki cięto wzdłuż linii pionowej na dwie części i oznaczono strefy wlewka. Płaszczyznę przeciętego wlewka podzielono na cztery strefy: A (strefa górna, tj. powierzchnia wlewka), strefa B i C (środek wlewka), strefa D (spód wlewka).

Do badań nad rafinacją cynku twardego zastosowano piec silitowy z retortą stalową. We wnętrzu retorty umieszczono tygiel grafitowy z badaną próbką cynku twardego. Przetop prowadzono w atmosferze argonu. Pomiarów temperatury kąpieli metalowej dokonywano termoparą Pt-PtRh z grafitową końcówką. Schemat stanowiska do badań przedstawiono na rys.21. Próby prowadzono w temperaturach 873-1073 K, czyli w temperaturach przewidzianych w eksperymencie.



Rys. 21. Schemat stanowiska do prób rafinacji

Fig. 21. Refining tests stand

Piec silitowy utrzymywał temperaturę z dokładnością $\pm 5^{\circ}\text{C}$. Jednak stosunkowo duża masa próbki (ok. 4 kg) oraz stosowanie retorty dla wytworzenia atmosfery obojętnej pozwoliły na utrzymanie temperatury próbki w warunkach zbliżonych do izotermicznych.

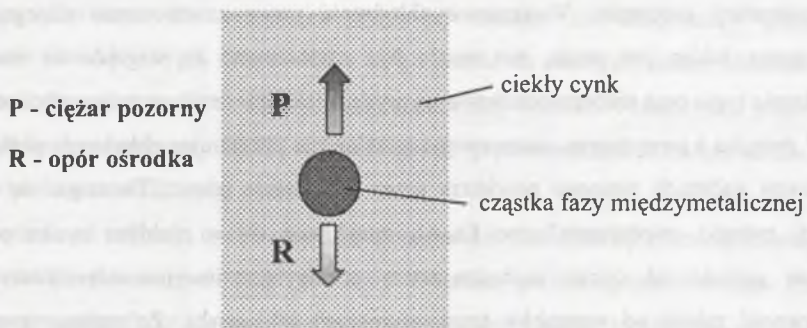
Przy założonych zmianach temperatur w programie badań błąd względny pomiaru temperatury nie przekraczał 2%. Dla uniknięcia przebiegu procesów ubocznych, które mogłyby zachodzić przy obniżeniu temperatury metalu, niezbędne było szybkie chłodzenie do temperatury otoczenia. Wstrząsowe chłodzenie przez zastosowanie silnego środka chłodzącego, jakim jest woda, nie mogło być zastosowane ze względu na możliwość uszkodzenia tygla oraz niebezpieczeństwo wyprysku ciekłego metalu przy kontakcie z wodą.

W związku z powyższym, zastosowano rozwiązanie przyjmując chłodzenie próbki przez intensywny nadmuch zimnego powietrza przez kilkanaście minut. Tworzące się podczas rafinacji związki międzymetaliczne Fe_mAl_n znajdujące się w ciekłym cynku posiadają mniejszą gęstość od cynku; zachodzą zatem procesy grawitacyjno-sedymentacyjne. Ich intensywność zależy od warunków temperaturowych środowiska. Ze zmianą temperatury zmienia się gęstość ciekłego cynku oraz jego lepkość. Czynniki te decydują o kierunku działania sił na cząstkę fazy międzymetalicznej. Jednym z głównych parametrów wewnętrznych wpływających na segregację fazy międzymetalicznej jest gęstość właściwa krystalitu fazy, która decyduje o wielkości siły wyporu. Siły działające na krystalit w ciekłym metalu przedstawia schematycznie rys.22. Na podstawie modelu segregacji cząstki znajdującej się w ciekłym cynku opracowanego we wcześniejszych badaniach własnych [1] oraz danych literaturowych [36,37] obliczono szybkości segregacji faz międzymetalicznych Fe_mAl_n i Si_nFe_m w ciekłym cynku przedstawione graficznie na rys. 23-25.

Do obliczeń przyjęto następujące założenia:

- kształt ziarna ma postać kulistą o średnicy „d”,
- faza międzymetaliczna Fe_mAl_n , oraz Fe_nZn_m w zakresie temp. $T=692,0-1073,0$ K jest w stanie stałym i nie zmienia swojej gęstości „ ρ ”, zaś temperatura $T=692,0$ K jest temperaturą topnienia cynku (stan ciekły), natomiast temperatura $1073,0$ K temperaturą, w której intensywne parowanie cynku nie ma jeszcze miejsca,
- ruch cząstki fazy międzymetalicznej jest ruchem laminarnym, przy czym liczba Reynoldsa $Re < 1$,
- proces segregacji przebiega w temperaturach: $T= 692$ K (stan ciekły Zn), 873 K, 973 K, 1073 K,
- podczas rafinacji stopu Zn-Fe za pomocą aluminium i krzemu zgodnie z termodynamiką układu Fe-Al, Fe-Zn i Fe-Si występują następujące fazy: Fe_3Al , $FeAl$, $FeAl_3$, Fe_2Al_5 , Fe_4Al_{13} , oraz Fe_5Zn , $FeZn$, Fe_5Zn_{21} , Fe_3Zn , $FeZn_3$, $FeZn_7$, Fe_3Si , Fe_3Si_2 , Fe_5Si_3 , $FeSi$,

- gęstość ciekłego cynku „ ρ_{Zn} ” oraz lepkość dynamiczna „ η ” zmieniają się ze wzrostem temperatury. Na cząstkę fazy międzymetalicznej Fe_mAl_n działają siły oporu ośrodka (ciekłego cynku) oraz siły ciężaru pozornego (rys.22).



Rys. 22. Schemat wypływanego cząstki fazy międzymetalicznej w ciekłym cynku

Fig. 22. Diagram of intermetallic phase particle floating in liquid zinc

Całkowity opór ośrodka (ciekłego cynku) R obliczono ze wzoru [1,36]:

$$R = \lambda * A * \rho * w^2/2 = \lambda * d^2 * \pi/4 * \rho * w^2/2 \quad (1)$$

gdzie:

- R - opór ośrodka (ciekłego cynku) [N],
- λ - współczynnik oporu ośrodka (ciekłego cynku),
- ρ - gęstość ośrodka (ciekłego cynku) [kg/m^3],
- w - prędkość wypływanego cząstki [m/s],
- a - powierzchnia naporu [m^2],
- d - średnica kuli (cząstki) [m].

Współczynnik oporu ośrodka (ciekłego cynku) obliczono z funkcji:

$$\lambda = f(Re, Fr) = f(wd/v, w^2/gl) \quad (2)$$

gdzie:

- w - prędkość cząstki (fazy m.metal.) względem ośrodka (ciekłego cynku) [m/s],
- d - średnica kuli (cząstki fazy m.metal.) [m],
- v - lepkość kinematyczna ośrodka (cynku) [m^2/s],
- g - przyspieszenie ziemskie [m/s^2],
- Re - liczba Reynoldsa,
- Fr - liczba Froude'a.

Dla małych liczb Reynoldsa ($Re < 0,1$), czyli ruchu laminarnego cząstki, współczynnik oporu ośrodka λ obliczono ze wzoru:

$$\lambda = 24 Re^{-1}, \text{ gdzie } Re = wd/v = wdp/\eta \quad (3)$$

czyli:
$$\lambda = 24 (wdp/\eta)^{-1} \quad (4)$$

Opór ośrodka (ciekłego cynku) obliczono wstawiając do wzoru (13) wzór (16);
otrzymamy:

$$R = 3 \pi d w \eta \quad (5)$$

Opór ośrodka, czyli ciężar pozorny (różnica ciężaru i wyporu)

$$R = F_p \quad (6)$$

$$F_p = \pi d^3 / 6 (\rho_{cz} - \rho_{Znc}) g \quad (7)$$

gdzie:

- d - średnica kuli (cząstki fazy między metalicznej) [m],
- ρ_{cz} - gęstość materiału cząstki [kg/m^3],
- ρ_{Znc} - gęstość ośrodka (ciekłego cynku) [kg/m^3],
- g - przyspieszenie ziemskie [m/s^2].

Wprowadzając do równania (6) równania (5) i (7) otrzymano równanie na szybkość wypływania fazy międzymetalicznej:

$$w = - d_{cz}^2 (\rho_{cz} - \rho_{Znc}) g / 18 \eta_{Znc} \quad (8)$$

gdzie:

- w - prędkość wypływania cząstki [m/s],
- d - średnica cząstki [m],
- ρ_{cz} - gęstość cząstki [kg/m^3],
- ρ_{Znc} - gęstość ciekłego cynku (ośrodka) [kg/m^3],
- η_{Znc} - lepkość dynamiczna ciekłego cynku (ośrodka) [$\text{Pa} \cdot \text{s}$].

Znak (-) we wzorze (8) oznacza kierunek poruszania się cząstki (w górę).

Analizując równanie (8) określające prędkość wznoszenia cząstek międzymetalicznych, można stwierdzić, że zależy ona od własności ośrodka (ciekłego cynku) oraz od wielkości cząstek (fazy międzymetalicznej). Według Z. Ziółkowskiego [36] dla cząstek małych i średnich (zakres Stokesa $Re < 1$ i Alena $1 < Re < 1000$) na prędkość wypływania lub opadania cząstek decydujący wpływ ma lepkość i gęstość ośrodka, natomiast dla cząstek dużych (zakres Newtona $1000 < Re < 150000$) wpływ lepkości maleje, aż do zupełnego zaniku.

Do obliczeń prędkości wypływania cząstki wzięto model kulisty cząstki, lecz właściwy często jest inny [36]. W tym celu przyjmuje się do obliczeń tzw. współczynnik kształtu φ , który jest większy od 1. Jednakże im cząstka jest mniejsza, tym współczynnik kształtu jest bliższy jedności. Dla porównania szybkości wypływania cząstki kulistej oraz cząstki różnej od kuli obliczono wartości szybkości wypływania dla cząstki w postaci graniastosłupa (wsp. $\varphi = \text{ok. } 1,3$). Szybkość wypływania cząstki o kształcie graniastosłupa była wyższa o ok. 8%. Przy tak małej różnicy w szybkości wypływania oraz wobec trudności w określeniu kształtu każdej cząstki przyjęto dla obliczeń cząstki kuliste.

Identyfikację faz międzymetalicznych w stopach Zn-Fe prowadzono przy użyciu dwóch dyfraktometrów:

- 1). Dyfraktometr JDX-7S firmy JEOL, posiadający pionowy układ ogniskowania. Źródłem promieniowania była lampa z anodą miedzianą, zasilana stałym napięciem 40 kV przy prądzie 20 mA. Monochromatyzację wiązki dokonano na monochromatorze grafitowym. Zakres oraz stałą czasową integratora dobierano tak, aby uzyskać maksymalne wyodrębnienie linii dyfrakcyjnych z tła. Identyfikację fazową wykonano przy wspomaganie programem komputerowym PCSWIN wykorzystującym bazę danych w postaci kartoteki JCPDS - International Centre for Diffraction Data 2000.
- 2). Dyfraktometr XRD7 firmy Seifert-FPM. Analizowano cynk twardy z ocynkowni oraz pianę aluminiowo-żelazową po rafinacji stopu Zn-Fe. Analizę rentgenowską faz wykonano stosując promieniowanie charakterystyczne $\text{CoK}\alpha$ i filtr Fe o stałym napięciu 20 kV. Dyfraktometry wykonano w zakresie kątów 2θ od 5° do 40° , co odpowiada zakresowi odległości międzypłaszczyznowych d_{hkl} od 1,027 nm do 0,13925 nm. Analizę fazową przeprowadzono w oparciu o następujące katalogi: Powder Diffraction File, Search Manual (hanawalt method), Inorganic, JCPDS 1979 oraz Powder Diffraction File, sets 1-32, JCPDS 1974.

Badania metalograficzne (zdjęcia back scatter image – BSI) wykonano w Instytucie Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN w Krakowie, na mikroskopie skaningowym XL30 firmy Philips. W celu wyznaczenia rozkładów koncentracji składników przeprowadzono ilościową analizę punktową stosując metodę EDS – Energy Dispersive Spectrometer – PAN Kraków (pomiar natężenia linii charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego poszczególnych pierwiastków przy nieruchomej wiązce elektronów). Podstawą tej metody jest proporcjonalna zależność między stężeniem wagowym danego pierwiastka a natężeniem jego charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego [38]. Natężenie promieniowania rentgenowskiego wychodzącego z próbki odnosi się do natężenia pochodzącego ze wzorca analizowanego pierwiastka, wzbudzonego przy tych samych warunkach pomiarowych (identyczne napięcie i prąd wiązki). Jako wzorce zastosowano spektralnie czyste metale. Do analizy zmierzonego natężenia promieniowania zastosowano program “SEMQuant”, dostarczony wraz z analizatorem dyspersji energii EDS Oxford Link Isis (PAN Kraków).

W analizie wzięto pod uwagę poprawki korekcyjne (metoda ZAF) uwzględniające wpływ następujących czynników:

1. zjawiska absorpcji,
2. wtórnego wzbudzenia fluorescencyjnego przez widmo ciągłe i charakterystyczne,
3. różnic liczb atomowych – wzbudzone w próbce i wzorcu natężenia charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego nie są do siebie proporcjonalne ze względu na różnice w objętości wzbudzanego obrazu oraz różne liczby elektronów biorących udział w procesie wzbudzenia.

Zastosowano również normalizację wyników (czyli takie zmiany stężenia, aby ich suma w ułamkach wagowych była równa jeden). Zastosowana w programie "SEMQuant" metoda normalizacji sprawia, że najsilniej jest zmieniane stężenie tego pierwiastka, który wyznaczony został z najmniejszą precyzją. Na podstawie zmierzonych rozkładów stężeń składników oraz stosując metodę „invers” wyznaczono efektywne współczynniki dyfuzji składników.

Wielkości energii swobodnej tworzenia są wyznaczane bądź eksperymentalnie, lub w połączeniu wyników doświadczeń z odpowiednimi obliczeniami termodynamicznymi (optymalizacja), co jest zajęciem wąskiej grupy ekspertów. Wyniki tego typu prac są zwykle gromadzone w odpowiednich bazach danych, z których tylko kilka jest ogólnodostępnych. Czasem wyniki nie są publikowane, tylko podawane do wiadomości wyłącznie grupie ekspertów, a rozpowszechniane w tzw. komercyjnych bazach danych. Korzystanie z nich jest możliwe tylko przez ich zakup oraz przy zastosowaniu odpowiedniego oprogramowania, umożliwiającego rozszyfrowanie informacji w nich zawartych. Na podstawie wszystkich dostępnych danych na ten temat sporządzono międzynarodową bazę danych; najbardziej aktualną jej wersję opublikowano w periodyku CALPHAD. Do obliczeń przedstawionych w pracy energii swobodnych faz międzymetalicznych zastosowano program ThermoCalc.

5.2.1. Dobór i wykonanie materiałów do badań

Do badań zastosowano stop Zn-Fe uzyskany z przetopu czystych składników oraz pochodzący z krajowej ocynkowni wyrobów stalowych. Przygotowanie stopu Zn-Fe poprzez rozpuszczanie żelaza w cynku ze względu na wysokie zawartości żelaza (do 6,0 %wag.Fe) wiązało się z przetopem w wysokich temperaturach 1073-1173 K. Z tego też względu materiał do prób przygotowano w kilku etapach:

Przetop I

Uzyskanie stopu I Zn-Fe (o zawartości 1,99 % wag.Fe)

W temperaturze $T=973$ K stopiono 600,0 kg cynku rektyfikowanego N1 o składzie:

Zn - 99,996%, Pb - 0,001%, Cd - 0,002%, Fe - 0,001%, Cu - 0,0002%, Sn - 0,0002% oraz żelazo armco o zawartości 99,642% wag. Fe w ilości 30 kg. Przetop prowadzono w obecności topnika NH_4Cl (salmiak) w ilości 1,5 kg oraz węgla drzewnego w ilości 9,0 kg. Po stopieniu i wymieszaniu wsadu odlano stop do wlewnic oraz pobrano próbki do analiz chemicznych. Otrzymano 567,0 kg stopu Zn-Fe o zawartości 1,99 % wag. Fe (stop I).

Przetop II

Uzyskanie stopu II Zn-Fe (o zawartości 3,80% wag. Fe)

W temperaturze 1073 K stopiono 280,0 kg stopu Zn-Fe o zawartości 1,99% Fe (stop I) oraz wióry żelaza armco w ilości 7,0 kg. Przetop prowadzono w obecności topnika NH_4Cl (salmiak) w ilości 1,0 kg oraz węgla drzewnego w ilości 5,0 kg. Po stopieniu i wymieszaniu wsadu metal odlano do wlewnic oraz pobrano próbki do analiz chemicznych. Otrzymano 258,0 kg stopu Zn-Fe o zawartości 3,80 % wag. Fe (stop II).

Przetop III

Uzyskanie stopu III (Zn-Fe o zawartości 6,0% wag. Fe)

W temperaturze 1123 K stopiono 130,0 kg stopu Zn-Fe o zawartości 3,80 % Fe (stop II) oraz wióry żelaza armco w ilości 6,0 kg. Przetop prowadzono w obecności topnika NH_4Cl w ilości 0,5 kg oraz węgla drzewnego w ilości 2,5 kg. Po stopieniu wsadu oraz wymieszaniu odlano metal do wlewnic oraz pobrano próbki do analiz chemicznych. Otrzymano 125,2 kg stopu Zn-Fe o zawartości 6,0% Fe (stop III). Bilans przeprowadzonych przetopów celem otrzymania materiałów do prób oraz ich analizy chemiczne przedstawia tablica 6. Ponieważ uzyskanie stopu Zn-Fe z zawartością 2, 4 i 6% wag. Fe (zgodnie z założeniem) wymaga wielokrotnych przetopów celem trafienia idealnie w wymagany skład chemiczny, co powiększałoby koszty badań, zdecydowano, że stopami nadającymi się do prób rafinacji będą stopy wynikowe przetopów.

Tablica 6

Bilans przetopu cynku i żelaza armco celem uzyskania stopu Zn-Fe

Lp.	Składnik wsadu	Masa wsadu		Zawartość we wsadzie			
		[kg]	[%]	Zn		Fe	
				[%]	[kg]	[%]	[kg]
1	2	3	4	5	6	7	8
1	ETAP I						
	STOP I						
	WSAD:						
	cynk N1	600,0	93,910	99,996	599,97	-	-
	żelazo armco	30,0	4,683	-	-	99,642	29,892
	topnik NH_4Cl	1,5	0,002	-	-	-	-
	węgiel drzewny	9,0	1,405	-	-	-	-
	Σ	640,5	100,000	93,676	599,98	4,683	29,994

cd. tablicy 6

2	PRODUKTY						
	stop Zn-Fe I	567,00	88,54	98,20	556,79	1,99	11,826
	zgary	54,30	8,47	*)	*)	*)	*)
	straty	19,20	2,99	-	-	-	-
	Σ	640,50	100,00	-	-	-	-
	ETAP 2 STOP II WSAD:						
	stop Zn-Fe I	280,0	95,902	94,96	274,96	1,99	5,572
	Fe armco	7,0	2,389	-	-	99,642	6,974
	topnik NH ₄ Cl	1,0	0,003	-	-	-	-
	węgiel drzewny	5,0	1,706	-	-	-	-
	Σ	293,0	100,000	93,84	274,96	4,28	12,546
	PRODUKTY						
	stop Zn-Fe II	258,0	88,056	96,2	248,19	3,80	9,804
	zgary + Fe niestopione	29,1	9,931	*)	*)	*)	*)
straty	5,9	2,013	-	-	-	-	
Σ	293,0	100,000	-	-	-	-	
3	ETAP 3 STOP III WSAD:						
	stop Zn-Fe II	130,0	93,881	96,20	125,06	3,80	4,940
	Fe armco	6,0	4,316	-	-	99,642	5,978
	topnik NH ₄ Cl	0,5	0,005	-	-	-	-
	węgiel drzewny	2,5	1,798	-	-	-	-
	Σ	139,0	100,000	89,97	125,06	7,854	10,918
	PRODUKTY						
	stop Zn-Fe III	125,200	90,80	94,00	117,68	6,00	7,512
	zgary + Fe niestopione	10,4	7,48	*)	*)	*)	*)
	straty	304	2,44	-	-	-	-
Σ	139,000	100,00	-	-	-	-	

*) nie badano (nie było przewidziane w zakresie badań)

Do badań wykorzystano następujące stopy Zn-Fe:

- stop I o zawartości 1,99 % wag. Fe,
- stop II o zawartości 3,80 % wag. Fe,
- stop III o zawartości 6,00 % wag. Fe.

Do prób rafinacji zastosowano również stop Zn-Fe (cynk twardy) pochodzący z krajowych ocynkowni wyrobów stalowych, który po procesie usunięcia żelaza wykorzystano do prób cynkowania.

Stop cynku pochodził z trzech ocynkowni krajowych, a mianowicie:

1. Ocynkowni Gliwickich Zakładów Urządzeń Wentylacyjnych "Gliwent" w Gliwicach,
2. Ocynkowni Huty "Jedność" w Siemianowicach,
3. Ocynkowni "Panat" SC w Rybniku (dawniej "Silesia").

Stop cynku przeznaczony do prób rafinacji dostarczony do badań był w partiach 10-20 kg. GZUW "Gliwent" i Huta "Jedność" stosowała do cynkowania cynk elektrolityczny, natomiast Firma "Panat" cynk rafinowany. Stop cynku zawierał następujące ilości żelaza:

- z GFUW "Gliwent" Gliwice 2,66 % Fe,
- z Huty "Jedność" Siemianowice 3,00 % Fe,
- z Firmy "Panat" Rybnik 3,38 % Fe.

6. PRZEBIEG I WYNIKI BADAŃ ORAZ ICH ANALIZA

6.1. Dobór rafinatora i rafinacja cynku twardego

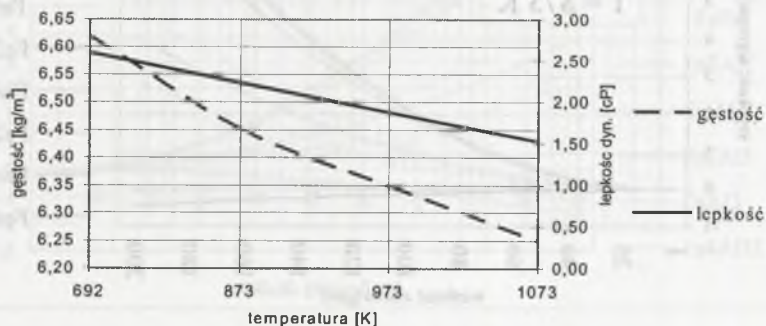
Zgodnie z założeniami przedstawionymi w pkt.4 rafinatory stopu Zn-Fe może być aluminium lub krzem. O wyborze rafinatora decydować powinna:

- szybkość segregacji powstających krystalitów faz międzymetalicznych,
- rola obecności reszty pierwiastka (rafinatora) w późniejszej technologii wykorzystania cynku po rafinacji.

Dla rozwiązania powyższych założeń, na podstawie równania (8), obliczono szybkość segregacji „w” i kierunek segregacji faz układów 2-składnikowych Fe-Al i Fe-Si w temperaturach 692, 873, 973 i 1073K. Wyniki obliczeń przedstawiają graficzne rys. 24-27.

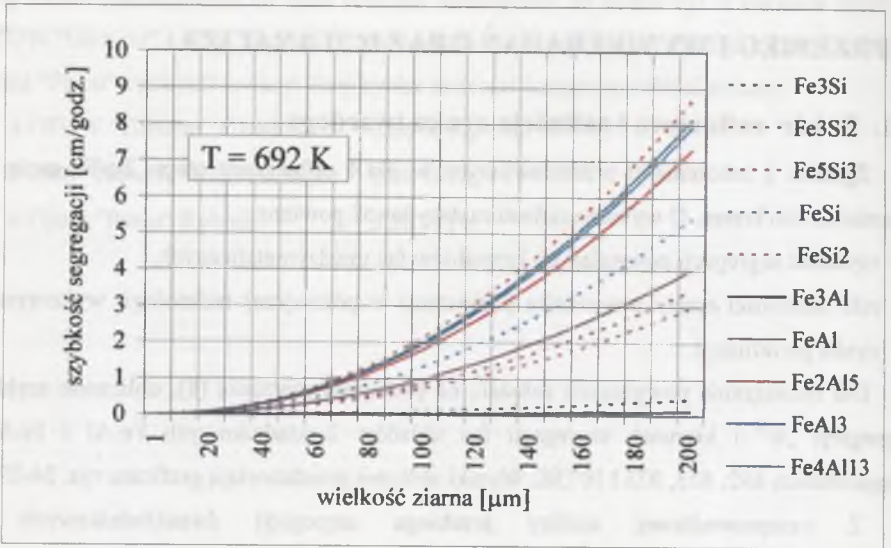
Z przeprowadzonej analizy przebiegu segregacji dwuskładnikowych faz międzymetalicznych Fe_mAl_n i Fe_mSi_n w ciekłym cynku wynika, że ze wzrostem wielkości ziarna wzrasta siła wyporu działająca ku górze kąpieli cynkowej, natomiast w przypadku faz międzymetalicznych Fe_nZn_m wzrasta siła grawitacji skierowana w dół kąpieli cynkowej.

Na podstawie obliczonych wartości szybkości wypływanego faz międzymetalicznych typu Fe_mAl_n i Si_nFe_m (rys. 24-27) można stwierdzić, że w przypadku powstawania kryształów faz o mniejszej gęstości i większej objętości krótszy jest czas ich wypływanego na powierzchnię ciekłego cynku. Natomiast w przypadku faz międzymetalicznych typu Fe_nZn_m im większą gęstość i mniejszą objętość posiadają ziarna tych faz, tym czas opadania cząstek wzrasta. Gęstość oraz lepkość dynamiczną cynku w temperaturach 692-1073K przedstawia rys. 23.



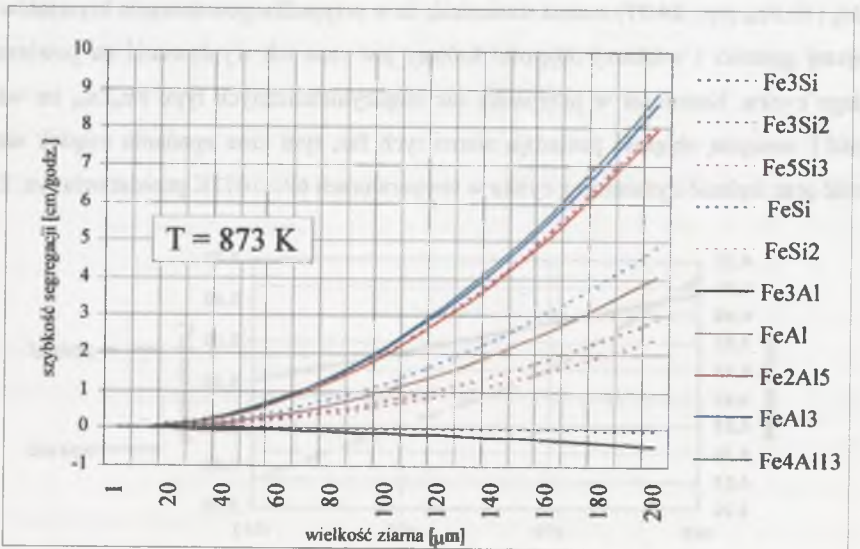
Rys. 23. Gęstość i lepkość dynamiczna cynku w zależności od temperatury

Fig. 23. Density and dynamic viscosity of zinc with relation to the temperature



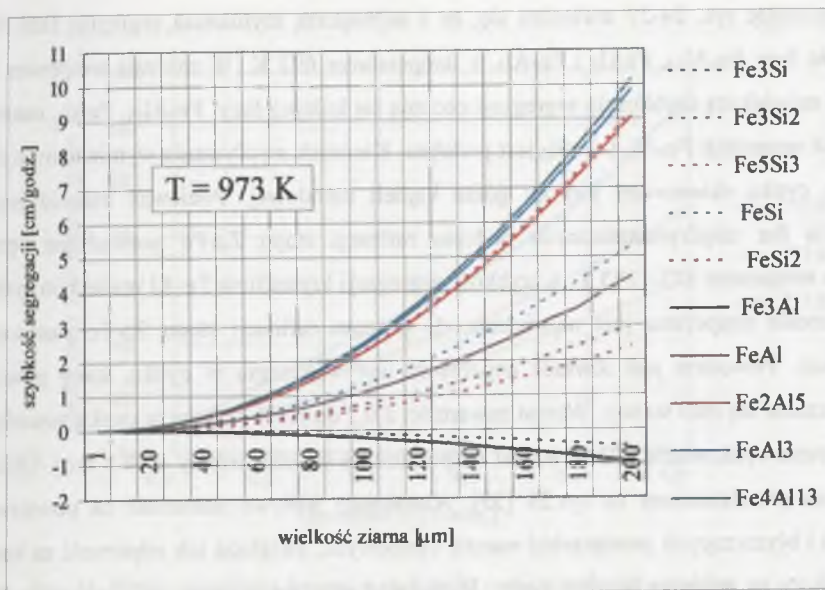
Rys. 24. Szybkość segregacji krystalitów faz międzymetalicznych Fe-Al i Fe-Si w ciekłym cynku w temp. 692 K

Fig. 24. Segregation rate of crystallites of Fe-Al and Fe-Si intermetallic phases in liquid zinc in temp. of 692 K



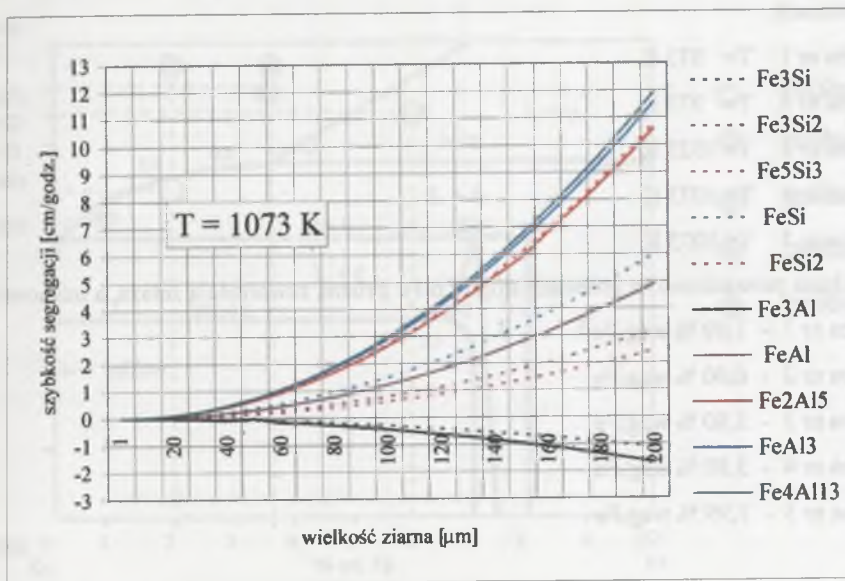
Rys. 25. Szybkość segregacji krystalitów faz międzymetalicznych Fe-Al i Fe-Si w ciekłym cynku w temp. 873 K

Fig. 25. Segregation rate of crystallites of Fe-Al and Fe-Si intermetallic phases in liquid zinc in temp. of 873 K



Rys. 26. Szybkość segregacji krystalitów faz międzymetalicznych Fe-Al i Fe-Si w ciekłym cynku w temp. 973 K

Fig. 26. Segregation rate of crystallites of Fe-Al and Fe-Si intermetallic phases in liquid zinc in temp. of 973 K



Rys. 27. Szybkość segregacji krystalitów faz międzymetalicznych Fe-Al i Fe-Si w ciekłym cynku w temp. 1073 K

Fig. 27. Segregation rate of crystallites of Fe-Al and Fe-Si intermetallic phases in liquid zinc in temp. of 1073 K

Analizując rys. 24-27 stwierdza się, że z największą szybkością segreguje faza FeSi_2 , następnie fazy $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$, FeAl_3 i Fe_2Al_5 w temperaturze 692 K. W zakresie temperatur 873-1073 K największą szybkością segregacji cechują się kolejno fazy: $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$, FeAl_3 , natomiast szybkość segregacji Fe_2Al_5 i FeSi_2 jest podobna. Kierunek wypływania wymienionych faz w ciekłym cynku skierowany jest ku górze kąpieli metalowej. Ponieważ badania procesu tworzenia faz międzymetalicznych podczas rafinacji stopu Zn-Fe prowadzone będą w zakresie temperatur 873-1173 K, a szybkość segregacji krystalitów Fe-Al w ciekłym cynku w tym zakresie temperatur jest największa, do procesu rafinacji stopu Zn-Fe zastosowano aluminium. Powodem jest również negatywny wpływ krzemu w cynku, który powoduje rozpuszczanie się stali wanny. Wzrost zawartości z 0,2 do 0,8% krzemu w cynku powoduje w temperaturze cynkowania 793 K wzrost rozpuszczania się stali wanny o ok.8 razy. Obrazuje to wykres przedstawiony na rys.28 [33]. Aluminium wpływa natomiast na powstawanie gładkich i błyszczących powierzchni warstw cynkowych, zwiększa ich odporność na korozję oraz wpływa na poprawę lejności cynku. Biorąc pod uwagę powyższe, rafinację stopu Zn-Fe prowadzono stosując jako rafinator aluminium.

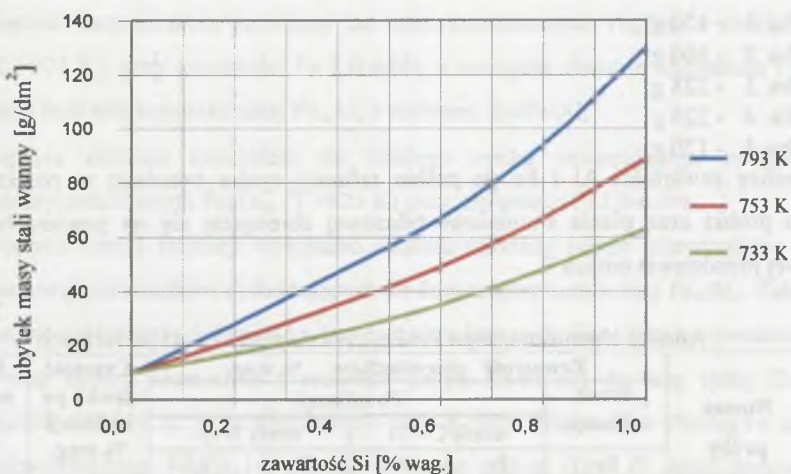
Próby rafinacji stopu cynku Zn-Fe (cynku twardego) prowadzono w czterech temperaturach:

- ◆ próba nr 1 $T= 873 \text{ K}$
- ◆ próba nr 2 $T= 973 \text{ K}$
- ◆ próba nr 3 $T= 1023 \text{ K}$
- ◆ próba nr 4 $T= 1073 \text{ K}$
- ◆ próba nr 5 $T= 1073 \text{ K}$

Badania prowadzono na próbkach stopu Zn-Fe z różną zawartością żelaza, a mianowicie:

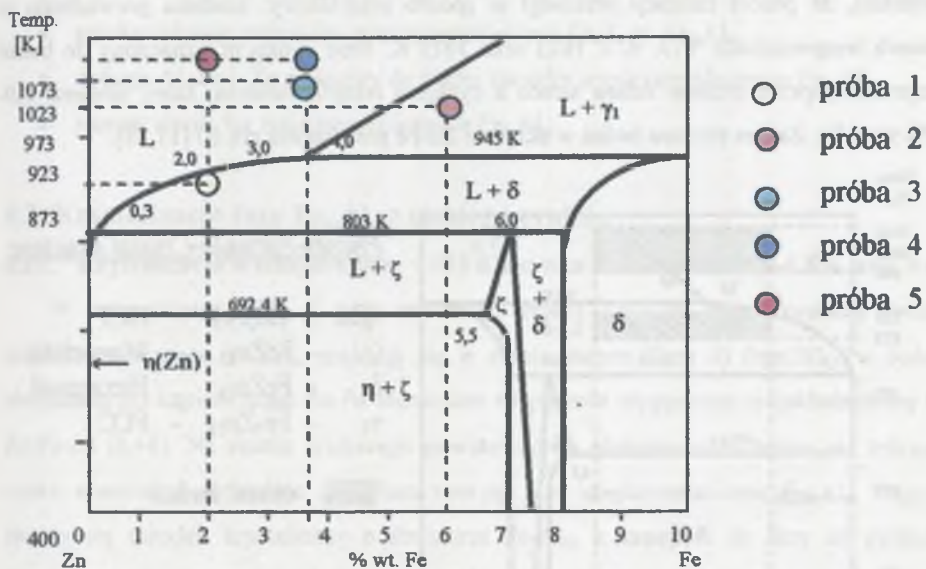
- ◆ próba nr 1 - 1,99 % wag.Fe
- ◆ próba nr 2 - 6,00 % wag.Fe
- ◆ próba nr 3 - 3,80 % wag.Fe
- ◆ próba nr 4 - 3,80 % wag.Fe
- ◆ próba nr 5 - 1,99 % wag.Fe

Dyfuzję Al, Fe i Zn badano poprzez wprowadzenie czystego aluminium do kąpieli Zn-Fe. Na rys. 29 układu Zn-Fe przedstawiono temperaturę badań.



Rys. 28. Wpływ zawartości krzemu w stali na jej rozpuszczalność w ciekłym cynku w różnych temperaturach [38]

Fig. 28. Influence of silicon content in iron on its solubility in liquid zinc in various temperatures [38]



Rys. 29. Punkty badawcze na układzie równowagi Fe-Zn

Fig. 29. Testing points in Fe-Zn equilibrium system

Ilość aluminium spełniającego rolę rafinatora podczas rafinacji była następująca:

- ♦ próba 1 - 120 g
- ♦ próba 2 - 360 g
- ♦ próba 3 - 228 g
- ♦ próba 4 - 228 g
- ♦ próba 5 - 120 g

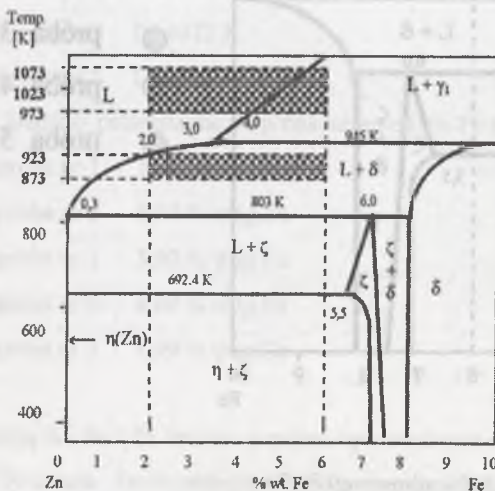
Analizę zawartości Al i Fe po próbie rafinacji cynku twardego w poszczególnych strefach próbki oraz pianie aluminiowo-żelazowej zbierającej się na powierzchni kąpieli cynkowej przedstawia tablica 7.

Tablica 7

Analiza chemiczna stopu Zn-Fe, cynku i piany Fe-Al po rafinacji

Lp.	Numer próby	Zawartość pierwiastków % wag.					Czystość cynku po rafinacji % wag.	Stopień usunięcia Fe %
		Przed rafinacją	Po rafinacji					
			strefa C + D		strefa A+B			
			Fe	Al	Fe	Al		
1	Próba 1	1,99	0,036	0,402	3,65	10,47	99,558	98,19
2	Próba 2	6,00	0,029	0,135	6,80	9,06	99,832	99,51
3	Próba 3	3,80	0,050	0,481	7,35	9,10	99,465	98,68
4	Próba 4	3,80	0,023	0,436	6,62	9,05	99,537	99,59
5	Próba 5	1,99	0,022	0,247	3,97	10,83	99,727	98,89

Porównując zawartości żelaza w stopie Zn-Fe przed rafinacją i po rafinacji można stwierdzić, że proces rafinacji przebiegł w sposób prawidłowy. Badania prowadzono w czterech temperaturach: 873, 923, 1023 oraz 1073 K. Stop cynku przeznaczony do badań otrzymano poprzez przetop żelaza armco z cynkiem rektyfikowanym, który zawierał 2,0-6,0% wag. Fe. Zakres obszaru badań w układzie Zn-Fe przedstawia rys.30 [1,38].



Phases-Formula-Crystal structure

- η Zn - Zn(Fe) - HCP
- ζ - FeZn₁₃ - Monoclinic
- δ - FeZn₁₀ - Hexagonal
- γ_1 - Fe₅Zn₂₁ - FCC

▨ obszar badań

Rys.30. Układ równowagi układu Fe-Zn do zawartości Fe 10% wag. [1,34]

Fig. 30. Fe-Zn equilibrium system up to Fe content of 10 percent by weight [1,34]

Badania tworzenia krystalitów faz Fe_mAl_n w ciekłym cynku prowadzono metodami:

- poprzez rozpuszczenie zawiesiny faz międzymetalicznych Fe_nZn_m w ciekłym cynku ($T > 973$ K), przy zawartości Fe 2,0-4,0%, a następnie dodanie aluminium i krystalizację fazy międzymetalicznej Fe_mAl_n z roztworu Zn-Fe-Al,
- poprzez dodanie aluminium do ciekłego cynku zawierającego zawiesinę faz międzymetalicznych Fe_nZn_m ($T < 923$ K) przy zawartości Fe 2,0-6,0%.

Dla przyjętych metod rafinacji wykonano badania rozkładu stężeń pierwiastków poprzez ziarno i osnowę pierwiastków dyfundujących do fazy międzymetalicznej Fe_mAl_n . Zakres tych badań obejmował badania dyfuzji Al i Fe z roztworu (stopu Zn-Fe-Al) w temperaturach 973-1023 K oraz dyfuzji aluminium z roztworu (stopu Zn-Fe-Al) do fazy stałej Zn_nFe_m w temperaturach 873-923 K. W temperaturach < 923 K przy zawartości $> 2\%$ wag. Fe w cynku, faza międzymetaliczna Fe_nZn_m występuje w stanie stałym (faza δ), więc tworzenie się krystalitów faz międzymetalicznych Fe_mAl_n zachodzi na skutek większego powinowactwa aluminium do żelaza niż żelaza do cynku. Podczas procesu tworzenia faz międzymetalicznych Fe_mAl_n w ciekłym cynku w zakresie temperatur 1073-873 K zachodzą następujące zjawiska:

- krystalizacja fazy Fe_mAl_n z osnowy cynkowej,
- przekształcenie związków międzymetalicznych Fe_nZn w Fe_mAl_n ,
- dyfuzja Al, Fe i Zn z osnowy do ziarna związku międzymetalicznego Fe_mAl_n ,
- rozrost ziaren faz międzymetalicznych Fe_mAl_n .

6.2. Krystalizacja fazy Fe_mAl_n z ciekłego cynku

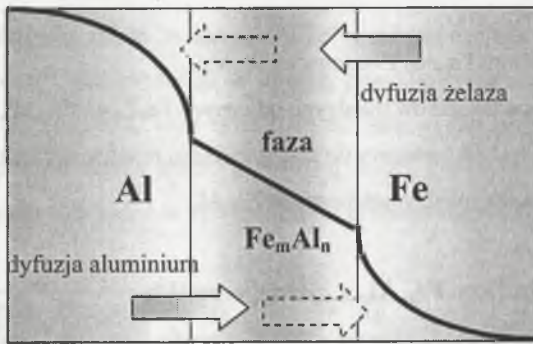
6.2.1. Krystalizacja w temperaturze < 973 K z cynku z zawartością 2,0-6,0% wag. Fe

W temperaturze < 973 K przy zawartości żelaza 2,0-6,0% wag. krystality związku międzymetalicznego Fe_nZn_m znajdują się w stanie stałym (faza δ) (rys.28). Po dodaniu aluminium do kąpieli stopu Zn-Fe aluminium rozpuszcza się tworząc trójskładnikową fazę Zn-Fe-Al ($L+\delta$). Na skutek większego powinowactwa aluminium do żelaza niż żelaza do cynku aluminium dyfunduje do żelaza tworząc fazę międzymetaliczną Fe_mAl_n . Najpierw tworzy się zarodek krystaliczny o strukturze $Fe-Al_x$, a następnie do fazy tej dyfunduje aluminium z cieczy przekształcając tę niskoaluminiumową fazę w struktury wysokoaluminiumowe, takie jak: Fe_4Al_{13} , Fe_2Al_5 , $FeAl_3$. Tworzenie krystalitów faz międzymetalicznych Fe_mAl_n z cieczy Zn- Fe_nZn_m -Al jest procesem dyfuzji reakcyjnej: podczas przemiany fazowej tworzy

się nowa faza (Fe_mAl_n). Przebieg procesu dyfuzji podczas rafinacji cynku twardego podzielić można na następujące etapy [39]:

- w pierwszym okresie układ reagujący składa się z dwóch stykających się jednoskładnikowych faz Al i Fe, które w procesie wzajemnego rozpuszczania, zgodnie z warunkami termodynamicznymi opisanymi wykresem fazowym Al-Fe, tworzą roztwory stałe Al w Fe i Fe w Al;
- w drugim okresie, tj. po osiągnięciu stanu nasycenia, rozpoczyna się zarodkowanie nowej fazy Fe_mAl_n , co prowadzi do utworzenia się ciągłej warstewki tej fazy oddzielającej składniki Al i Fe. Powstała nowa faza Fe_mAl_n nie ma jeszcze ściśle stechiometrycznego składu, lecz jest roztworem stałym o maksymalnym stężeniu składnika Fe na granicy faz Fe- Fe_mAl_n i maksymalnym stężeniu składnika Al na granicy faz Al- Fe_mAl_n . We wszystkich składnikach strukturalnych: Al, Fe_mAl_n i Fe istnieją gradienty stężeń wywołujące dyfuzję składników, co oznacza wzrost grubości fazy Fe_mAl_n .

Proces dyfuzji składników Al i Fe schematycznie przedstawia rys. 31.



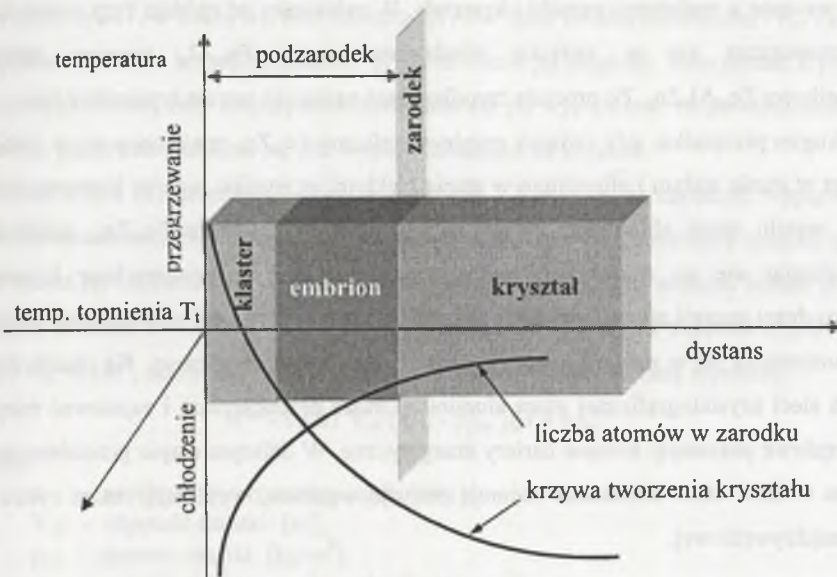
Rys.31. Dyfuzja składników Al i Fe podczas tworzenia się warstewki fazy Fe_mAl_n

Fig. 31. Diffusion of Al and Fe components during formation of Fe_mAl_n phase layer

Atomy Al po przejściu przez warstewkę Fe_mAl_n wiążą się na granicy faz Fe- Fe_mAl_n z atomami Fe tworząc nowe płaszczyzny sieciowe produktu reakcji (Fe_mAl_n) i na odwrót, atomy Fe przechodzą przez warstwę Fe_mAl_n i wiążą się na granicy faz Al- Fe_mAl_n z atomami Al tworząc nowe płaszczyzny sieciowe produktu reakcji (Fe_mAl_n). Wzrost fazy Fe_mAl_n trwa do momentu wyczerpania się jednego ze składników Al lub Fe.

6.2.2. Krystalizacja w temperaturze $> 973\text{K}$ z cynku z zawartością 2,0-4,0% wag. Fe

O procesie zarodkowania fazy stałej, tj. związku międzymetalicznego Fe_mAl_n decyduje fizykochemiczny stan ciekłego metalu. Pierwszym etapem krystalizacji fazy jest powstawanie bardzo małych zarodków nowej fazy międzymetalicznej mającej możliwość dalszego wzrostu do wymiarów mikro- i makroskopowych. Tworzenie się fazy międzymetalicznej Fe_mAl_n w ciekłym cynku układu trójskładnikowego Zn-Fe-Al jest zarodkowaniem heterogenicznym. Tworzy się klastery stanowiący zgrupowanie atomów własnych krystalizującej fazy międzymetalicznej. Proces tworzenia kryształu w układzie współrzędnych: temperatura - wielkość kryształu przedstawiono graficznie na rys. 32 [39].



Rys. 32. Proces tworzenia klastera, embrionu, zarodka i kryształu fazy związku międzymetalicznego w ciekłym metalu w układzie temperatura-dystans [39,40]

Fig. 32. Formation of cluster, embryo, nucleus and crystal of intermetallic compound phase in liquid metal in the temperature-distance system [39, 40]

Z powyższych rozważań wynika, że proces tworzenia kryształitów związku międzymetalicznego Fe_mAl_n podczas rafinacji cynku twardego za pomocą rafinatora aluminiowego w zależności od temperatury procesu przypuszczalnie przebiega dwoma sposobami:

- metodą krystalizacji (w zakresie temperatur 1023-1073 K), gdzie wszystkie składniki reakcji są w stanie ciekłym,

- metodą wymiany atomów cynku w sieci krystalograficznej fazy międzymetalicznej Fe_mZn_n na atomy aluminium (w zakresie temperatur 923-973 K), gdzie faza Fe_mZn_n jest w stanie stałym, a aluminium w stanie ciekłym.

W pierwszym przypadku, gdy wszystkie składniki są w stanie ciekłym, proces tworzenia związków międzymetalicznych Fe_mAl_n polega na pojawianiu się i rozroście zarodków, na których osadzają się dalsze atomy znajdujące się w ciekłym metalu (Fe, Al i Zn). Ośrodkami tworzenia się fazy stałej związku międzymetalicznego $Fe_mAl_nZn_x$ są m.in. tlenki, domieszki, powierzchnia niedoskonała odstożnika. W wyniku ruchów konwekcyjnych ciekłego metalu atomy żelaza i aluminium napotykać na siebie tworzą klastery Fe-Al przekształcające się w dalszym procesie w embryony, zarodki i kryształy. W zależności od rodzaju fazy pewna ilość cynku rozpuszcza się w związku międzymetalicznym Fe_mAl_n tworząc związek trójskładnikowy $Fe_mAl_nZn_x$. Po procesie zarodkowania następuje wzrost kryształów fazy.

W drugim przypadku, gdy związek międzymetaliczny Fe_mZn_n znajdujący się w ciekłym cynku jest w stanie stałym i aluminium w stanie ciekłym, w wyniku ruchów konwekcyjnych ciekłego metalu atom aluminium osiada na powierzchni kryształu Fe_mZn_n , swobodnie przemieszczając się po ścianie, aż zostaje zaabsorbowany na powierzchnię kryształu. W wyniku dużej energii atom aluminium pokonując energię aktywacji przyciągania atomów Fe i Zn umieszcza się w pozycji międzywęzłowej sieci krystalograficznej. Na skutek drgań cieplnych sieci krystalograficznej atom aluminium może przeskakiwać i zajmować miejsca międzywęzłowe pokonując kolejne bariery energetyczne. W dalszym etapie przemieszczania się atomu w sieci atom aluminium zajmuje pozycję węzłową, wypierając atom cynku do pozycji międzywęzłowej.

6.3. Wpływ czynników technologicznych na kształtowanie struktury ziaren faz międzymetalicznych w układzie Fe-Al w środowisku ciekłego cynku

Podczas rafinacji stopu Zn-Fe-Al na skutek większego powinowactwa aluminium do żelaza niż cynku do żelaza tworzą się związki międzymetaliczne aluminiowo-żelazowe, które w postaci kryształitów jako lżejsze od cynku wypływają na jego powierzchnię. Na proces tworzenia faz międzymetalicznych Fe_mAl_n w stopie Zn-Fe-Al metodą rafinacji za pomocą aluminium oraz segregacji kryształitów ma wpływ wiele czynników, takich jak: czas i temperatura procesu, budowa krystalograficzna, morfologia, gęstość fazy, lepkość i napięcie powierzchniowe. Gęstość fazy międzymetalicznej Fe_mAl_n maleje w miarę zmniejszania się

zawartości żelaza. Krystality fazy międzymetalicznej przy mniejszej zawartości żelaza stają się lżejsze i łatwiej wypływają na powierzchnię ciekłego metalu.

W badaniach przedstawionych w pracy A.Grigeria [41] wykazano zmiany parametrów sieci krystalograficznej fazy międzymetalicznej Fe_mAl_n w zależności od zawartości w niej żelaza. Stwierdzono, że przy wzrastającej zawartości żelaza w fazie parametry krystalograficzne zmieniają się: skraca się parametr „b”, rośnie parametr „a”, natomiast parametry „c” oraz „β” nieznacznie maleją (rys.33-37). Stwierdzono również, że w przypadku wiązań metalicznych na zmianę parametru sieci fazy międzymetalicznej Fe_mAl_n ma wpływ różnica w promieniach aluminium i żelaza, ($Al-1,57 \cdot 10^{-10}m$, oraz $Fe-1,28 \cdot 10^{-10}m$). Jak wynika z rys.37, w miarę wzrostu zawartości Al w fazie międzymetalicznej Fe_mAl_n zmieniają się parametry sieci krystalograficznej, przez co rośnie jej objętość. Taka postać kryształu sieci krystalograficznej fazy międzymetalicznej ułatwia jej wypływanie na powierzchnię ciekłego metalu, ponieważ zwiększa się siła wyporu działająca na kryształ.

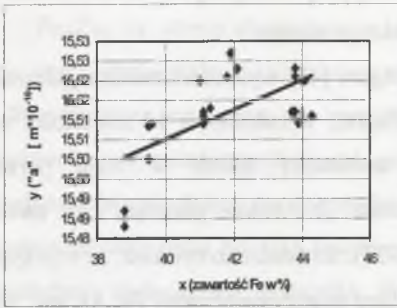
Ze wzoru (8) przedstawionego w rozdziale 5.2 wynika, że szybkość wypływania fazy międzymetalicznej Fe_mAl_n będzie się zwiększać w miarę wzrostu średnicy cząstki, co wpłynie na wzrost jej objętości. Im objętość cząstki będzie większa, tym większa będzie siła wyporu cząstki działająca ku górze. Wprowadzając do wzoru (8) wzór na objętość cząstki w postaci kuli $V_{cz}=4/3\pi r^3$, szybkość wypływania cząstki fazy w postaci kulistej wyniesie:

$$w = -0,611 V_{cz} (\rho_{cz} - \rho_{Znc})g / 9 \eta_{Znc} \quad (9)$$

gdzie:

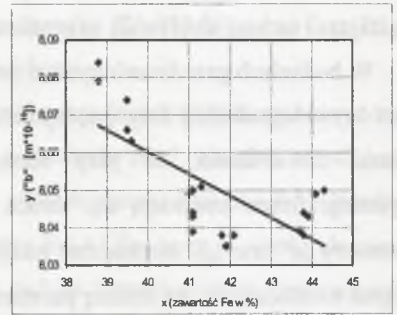
- w - prędkość wypływania cząstki [m/s],
- V_{cz} - objętość cząstki [m³],
- ρ_{cz} - gęstość cząstki [kg/m³],
- ρ_{Znc} - gęstość ciekłego cynku (ośrodka) [kg/m³],
- η_{Znc} - lepkość dynamiczna ciekłego cynku (ośrodka) [Pa * s].

Biorąc po uwagę wzór (9) oraz badania i wyniki badań pracy A.Grigeria [41], można stwierdzić, że proces wypływania fazy międzymetalicznej na powierzchnię ciekłego cynku podczas rafinacji cynku twardego za pomocą aluminium będzie przebiegał szybciej, gdy powstaną fazy międzymetaliczne Fe_mAl_n z jak największą zawartością aluminium. W badaniach zjawisk strukturalnych w powstających krystalitach faz międzymetalicznych Fe_mAl_n wykonano profile stężeń, które analizowano w obszarach ziaren oraz osnowy cynkowej stopu Zn-Fe-Al na próbkach otrzymanych po jego rafinacji w temperaturach: 873, 973, 1023 i 1073 K. Rozkład Zn, Fe i Al przedstawiają rys. 38-45.



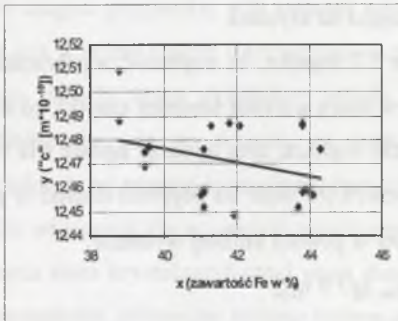
Rys. 33. Zależność parametru „a” sieci fazy Fe_mAl_n od zawartości żelaza

Fig. 33. Dependence of „a” parameter of Fe_mAl_n phase lattice on iron content



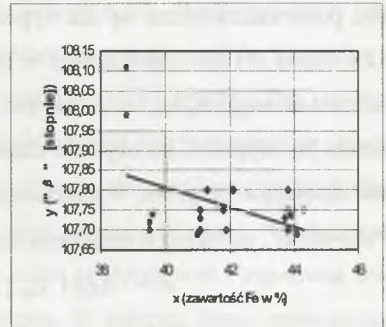
Rys. 34. Zależność parametru „b” sieci fazy Fe_mAl_n od zawartości żelaza

Fig. 34. Dependence of „b” parameter of Fe_mAl_n phase lattice on iron content



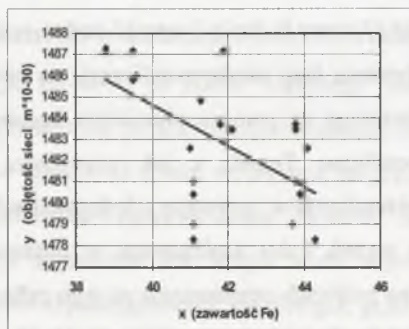
Rys. 35. Zależność parametru „c” sieci fazy Fe_mAl_n od zawartości żelaza

Fig. 35. Dependence of „c” parameter of Fe_mAl_n phase lattice on iron content



Rys. 36. Zależność kąta β sieci fazy Fe_mAl_n od zawartości żelaza

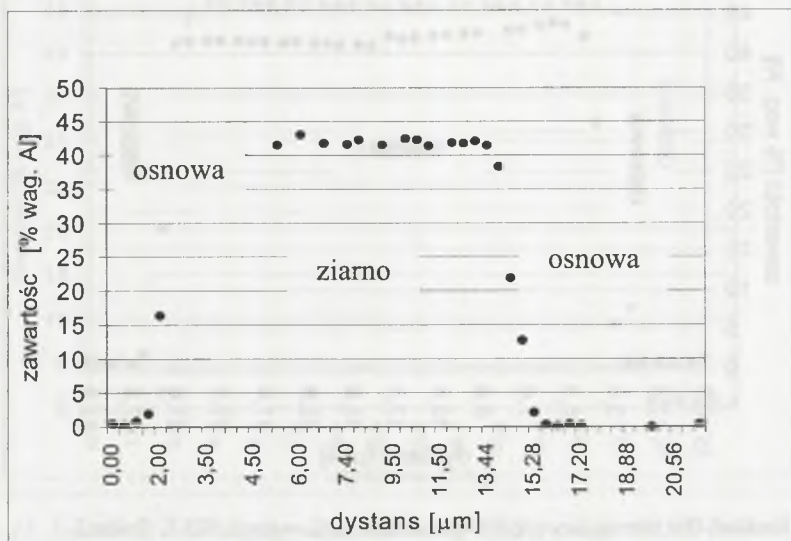
Fig. 36. Dependence of β angle of Fe_mAl_n phase lattice on iron content



Rys. 37. Wpływ żelaza w sieci fazy Fe_mAl_n , na jej objętość

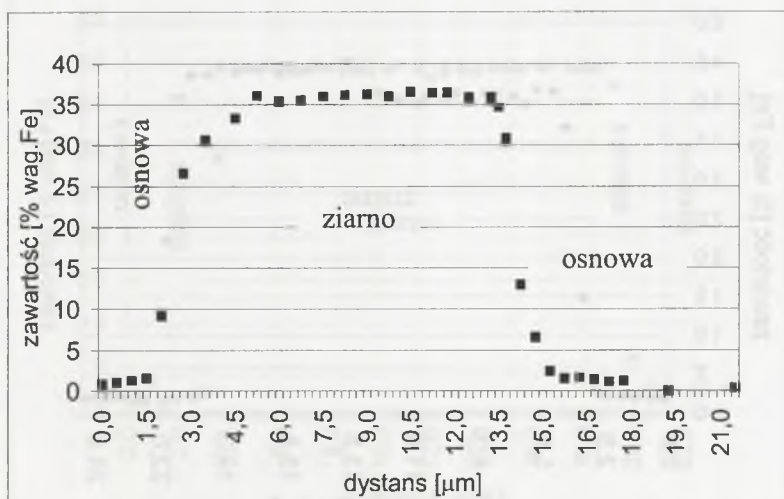
Fig. 37. Influence of iron in Fe_mAl_n phase lattice on its volume

6.4. Badania rozkładu Al, Fe i Zn w stopie Zn-Fe-Al podczas procesu rafinacji cynku twardego w temperaturach 873-1073 K metodą mikroanalizy rentgenowskiej



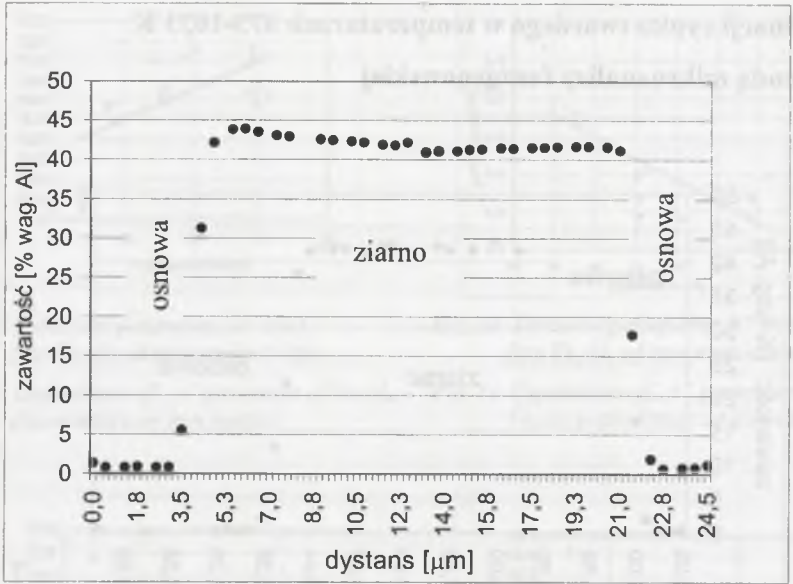
Rys. 38. Rozkład Al w ziarnie fazy międzymetalicznej Fe_mAl_n w temp. 873 K. Próba I

Fig. 38. Distribution of Al in Fe_mAl_n intermetallic phase grain in the temp. of 873 K. Test I



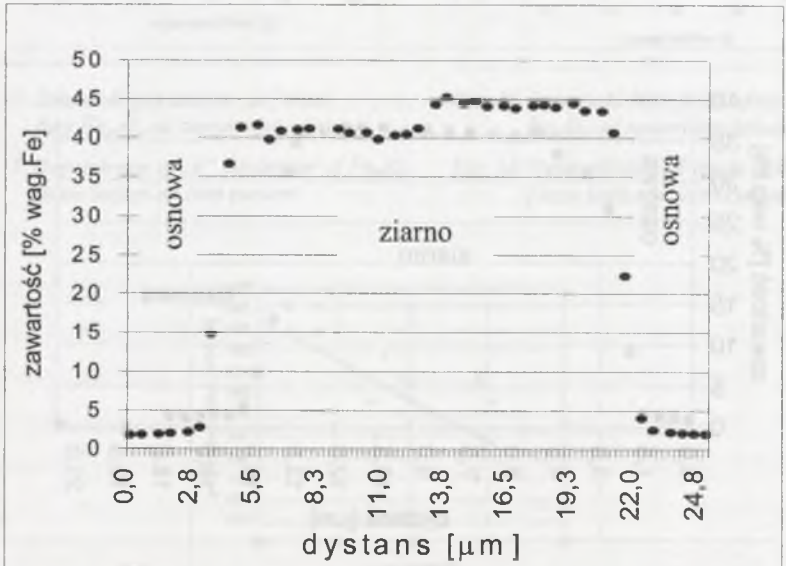
Rys. 39. Rozkład Fe w ziarnie fazy międzymetalicznej Fe_mAl_n w temp. 873 K. Próba I

Fig. 39. Distribution of Fe in Fe_mAl_n intermetallic phase grain in the temp. of 873 K. Test I



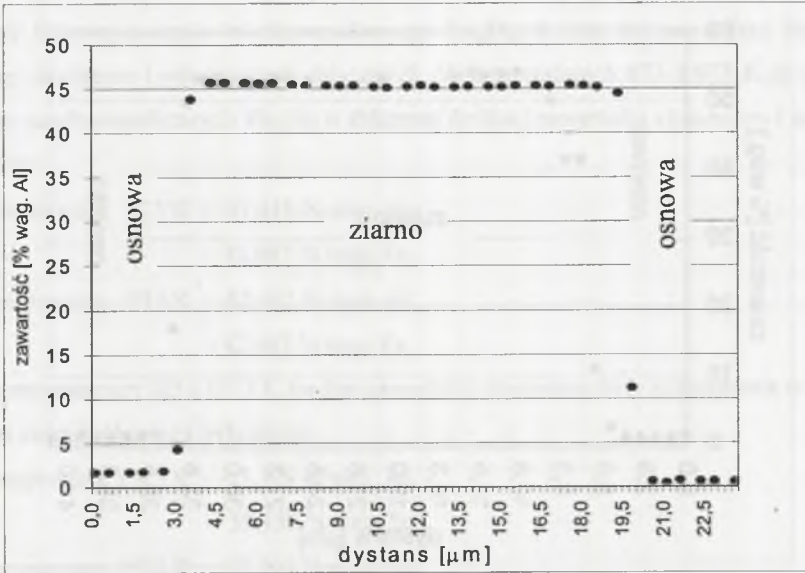
Rys 40. Rozkład Al w ziarnie fazy międzymetalicznej Fe_mAl_n w temp. 973 K. Próba 2

Fig. 40. Distribution of Al in Fe_mAl_n intermetallic phase grain in the temp. of 973 K. Test 2



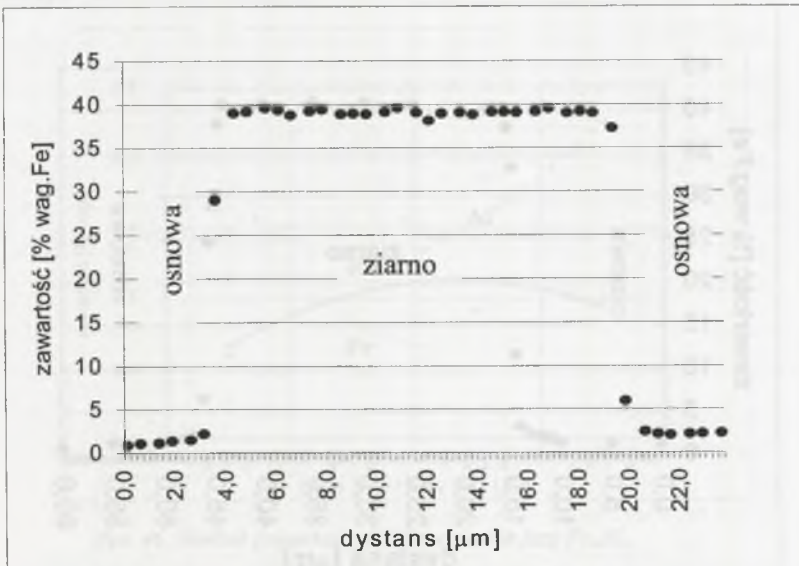
Rys. 41. Rozkład Fe w ziarnie fazy międzymetalicznej Fe_mAl_n w temp. 973 K. Próba 2

Fig. 41. Distribution of Fe in Fe_mAl_n intermetallic phase grain in the temp. of 973 K. Test 2



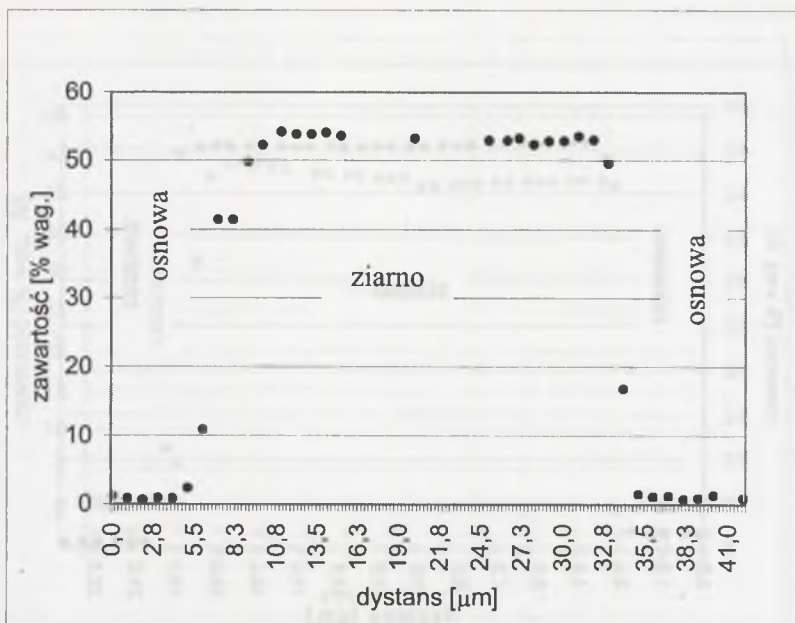
Rys. 42. Rozkład Al w ziarnie fazy międzymetalicznej Fe_mAl_n w temp. 1023 K. Próba 3

Fig. 42. Distribution of Al in Fe_mAl_n intermetallic phase grain in the temp. of 1023 K. Test 3



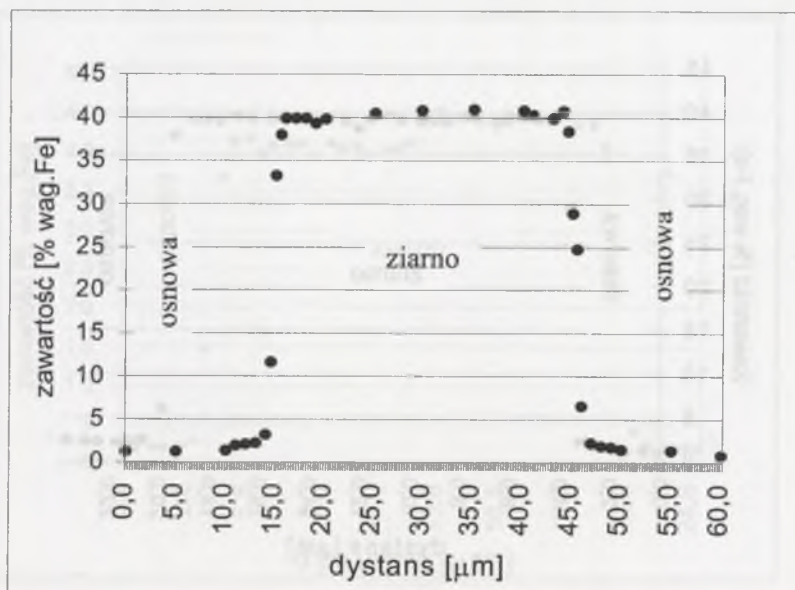
Rys. 43. Rozkład Fe w ziarnie fazy międzymetalicznej Fe_mAl_n w temp. 1023 K. Próba 3

Fig. 43. Distribution of Fe in Fe_mAl_n intermetallic phase grain in the temp. of 1023 K. Test 3



Rys. 44. Rozkład Al w ziarnie fazy międzymetalicznej Fe_mAl_n w temp. 1073 K. Próba 4

Fig. 44. Distribution of Al in Fe_mAl_n intermetallic phase grain in the temp. of 1073 K. Test 4



Rys. 45. Rozkład Fe w ziarnie fazy międzymetalicznej Fe_mAl_n w temp. 1073 K. Próba 4

Fig. 45. Distribution of Fe in Fe_mAl_n intermetallic phase grain in the temp. of 1073 K. Test 4

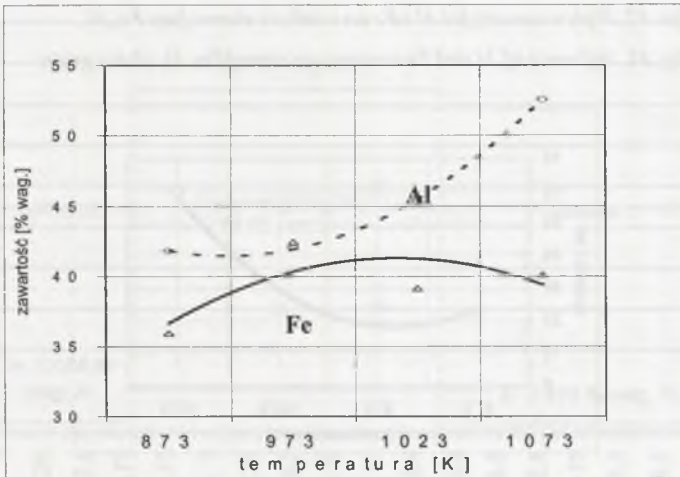
Tworzenie się krystalitów faz międzymetalicznych Fe_mAl_n podczas procesu usuwania żelaza w kąpieli stopu Zn-Fe-Al jest procesem dyfuzji reakcyjnej, podczas której w wyniku przemiany fazowej związku międzymetalicznego Fe_nZn_m tworzy się nowa faza Fe_mAl_n o odmiennej strukturze i własnościach fizycznych. W temperaturach 873 i 973 K otrzymano ziarna faz międzymetalicznych Fe_mAl_n o zbliżonej średniej zawartości aluminium i żelaza, a mianowicie:

- temperatura 873 K - 41,819 % wag. Al,
- 35,967 % wag. Fe,
- temperatura 973 K - 42,042 % wag. Al,
- 42,462 % wag. Fe.

W temperaturach 923 i 1073 K średnie zawartości aluminium były już znacznie wyższe, natomiast zawartość żelaza była różna:

- temperatura 1023 K - 45,399 % wag. Al,
- 39,159 % wag. Fe,
- temperatura 1073 K - 52,592 % wag. Al,
- 40,103 % wag. Fe.

Średnie zawartości aluminium i żelaza w powstającej fazie międzymetalicznej Fe_mAl_n przedstawia rys. 46.



Rys. 46. Średnie zawartości Al i Fe w ziarnie fazy Fe_mAl_n

Fig. 46. Average Al and Fe contents in Fe_mAl_n phase grain

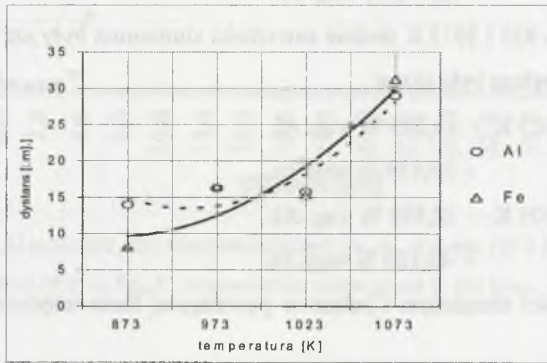
Wielkość obszaru dyfuzji tworzących się ziaren faz międzymetalicznych oraz wymiary powstających ziaren Fe_mAl_n z roztworu Zn-Fe-Al ($T=873, 973$ K) w porównaniu z badaniami w temperaturach wyższych ($T=1023, 1073$ K) z roztworu Zn-Al z wtarceniami faz stałych Fe_nZn_m wykazują mniejsze wartości. Wykres zależności przedstawiają rys. 47 i 48.

Wielkość ziarna fazy Fe_mAl_n :

- temperatura 873 K – 14,00 μm ,
- temperatura 973 K – 16,25 μm ,
- temperatura 1023 K – 15,75 μm ,
- temperatura 1073 K – 29,00 μm .

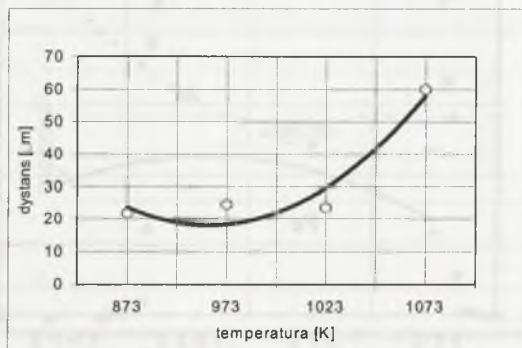
Obszar dyfuzji ziarna fazy Fe_mAl_n :

- temperatura 873 K – 21,60 μm ,
- temperatura 973 K – 24,50 μm ,
- temperatura 1023 K – 23,50 μm ,
- temperatura 1073 K – 60,00 μm .



Rys. 47. Wpływ zawartości Al i Fe na wielkość ziarna fazy Fe_mAl_n

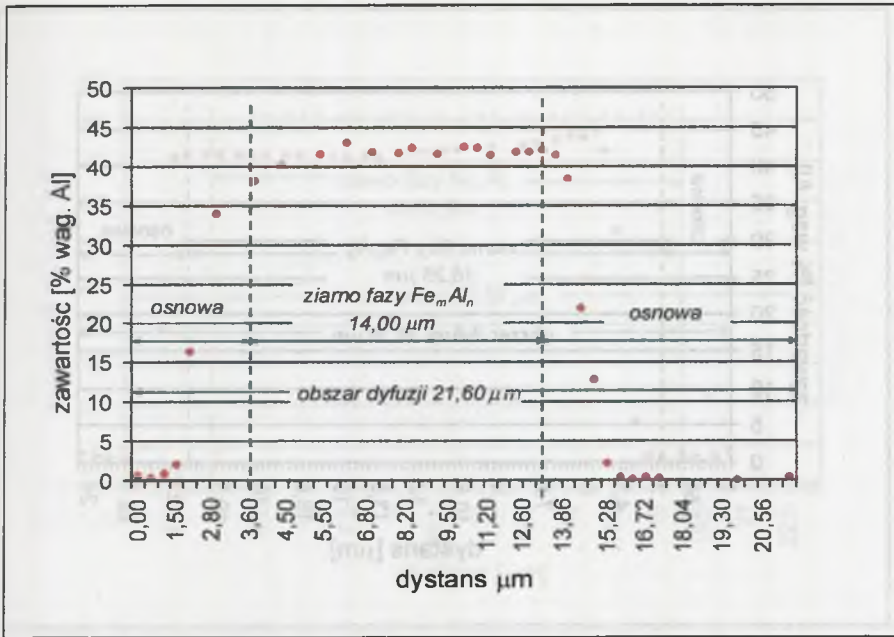
Fig. 47. Influence of Al and Fe contents on size of Fe_mAl_n phase grain



Rys. 48. Wpływ temperatury na obszar dyfuzji tworzącej się fazy Fe_mAl_n

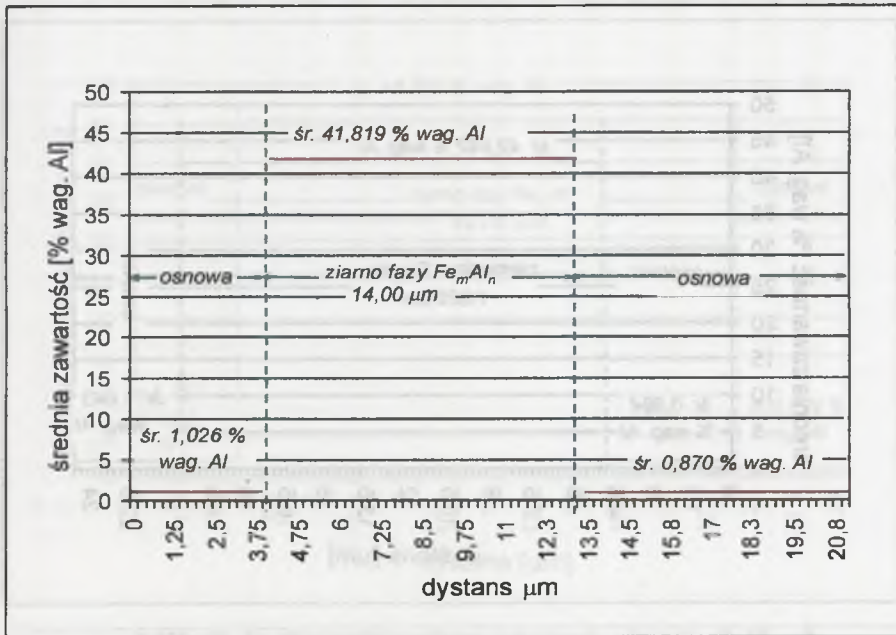
Fig. 48. Influence of temperature on diffusion area of forming Fe_mAl_n phase

Rozkład aluminium w ziarnie faz międzymetalicznych Fe_mAl_n w zakresie temperatur 873-1073 K, oraz średnie zawartości Al przedstawiają rys.49-56.



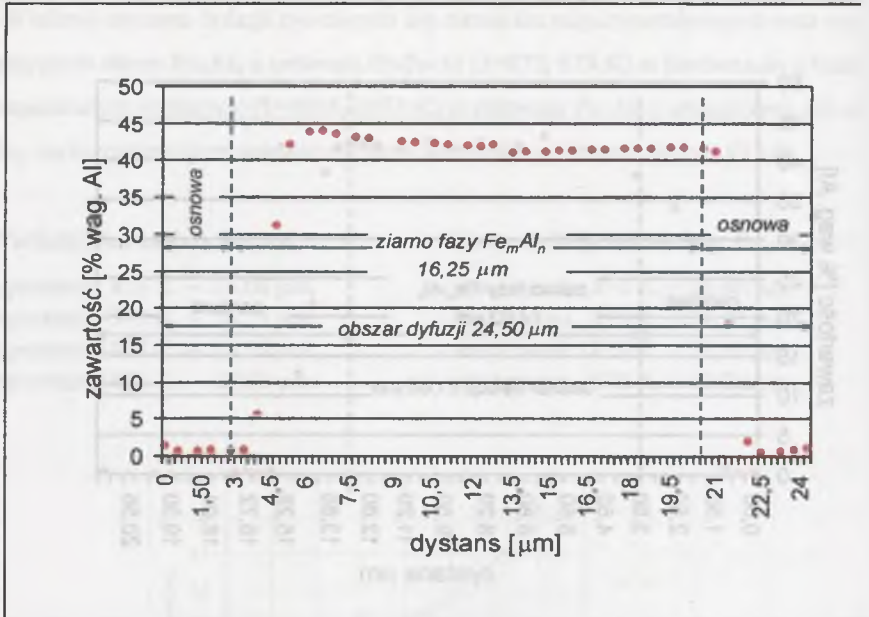
Rys. 49. Rozkład Al w ziarnie fazy międzymetalicznej Fe_mAl_n , $T = 873$ K

Fig. 49. Distribution of Al in Fe_mAl_n intermetallic phase grain $T = 873$ K



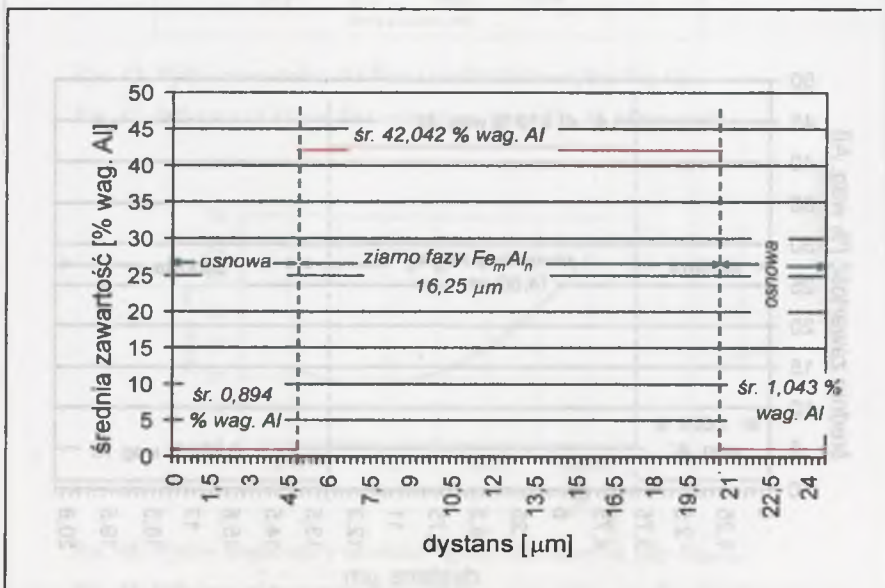
Rys. 50. Rozkład Al w ziarnie fazy międzymetalicznej Fe_mAl_n , $T = 873$ K

Fig. 50. Average distribution of Al in Fe_mAl_n intermetallic phase grain $T = 873$ K



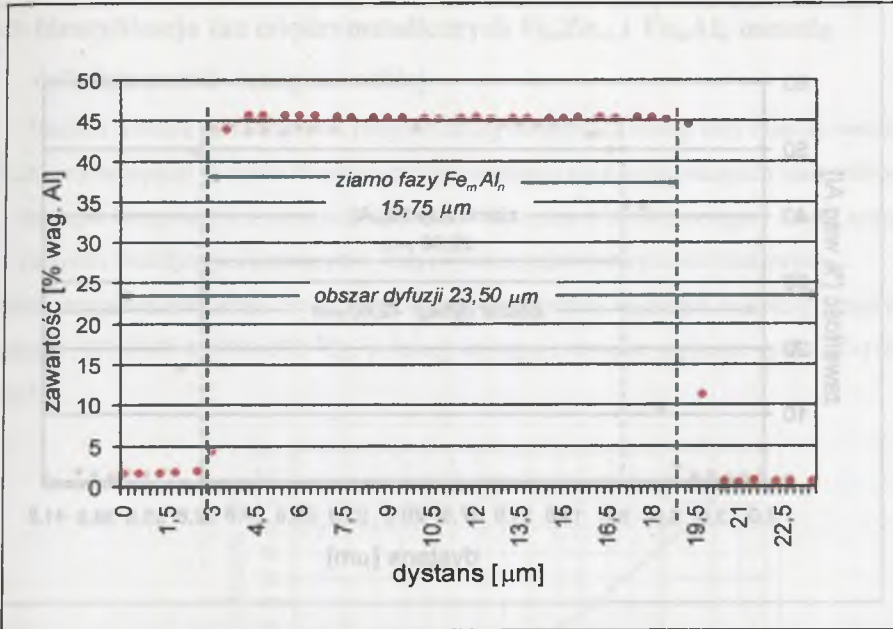
Rys. 51. Rozkład Al w ziarnie fazy międzymetalicznej Fe_mAl_n $T = 973$ K

Fig. 51. Distribution of Al in Fe_mAl_n intermetallic phase grain $T = 973$ K



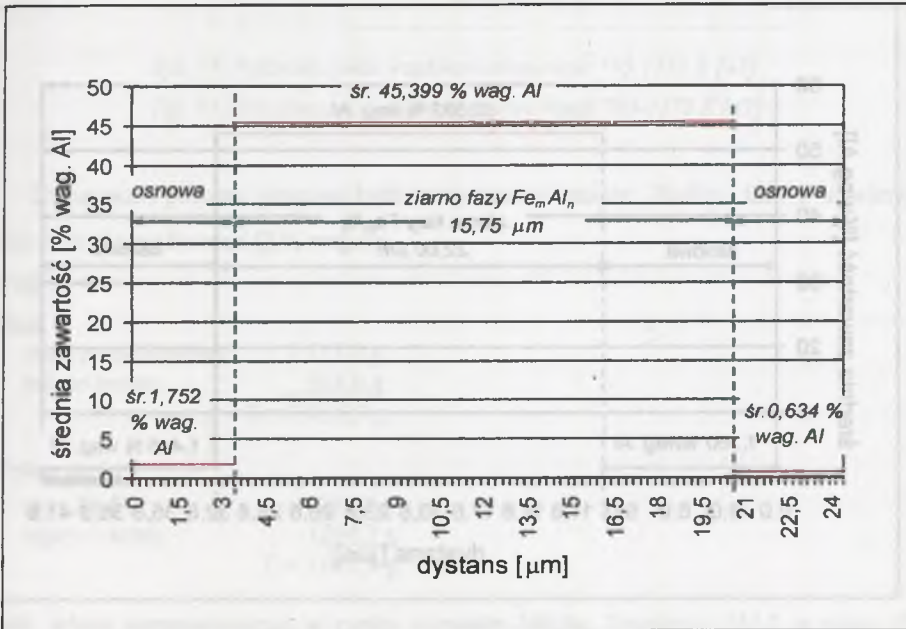
Rys. 52. Rozkład Al w ziarnie fazy międzymetalicznej Fe_mAl_n $T = 973$ K

Fig. 52. Average distribution of Al in Fe_mAl_n intermetallic phase grain $T = 973$ K



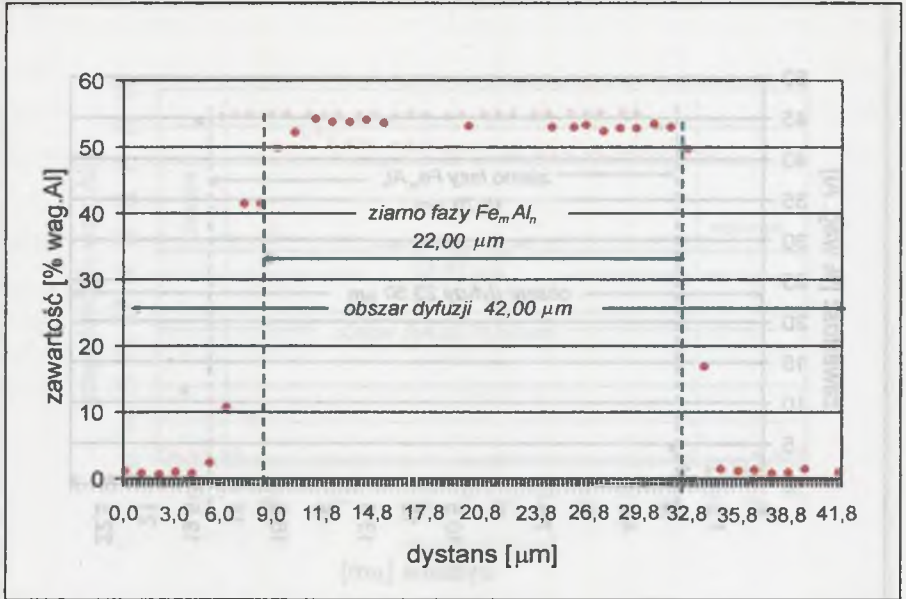
Rys. 53. Rozkład Al w ziarnie fazy międzymetalicznej Fe_mAl_n $T = 1023$ K

Fig. 53. Distribution of Al in Fe_mAl_n intermetallic phase grain $T = 1023$ K



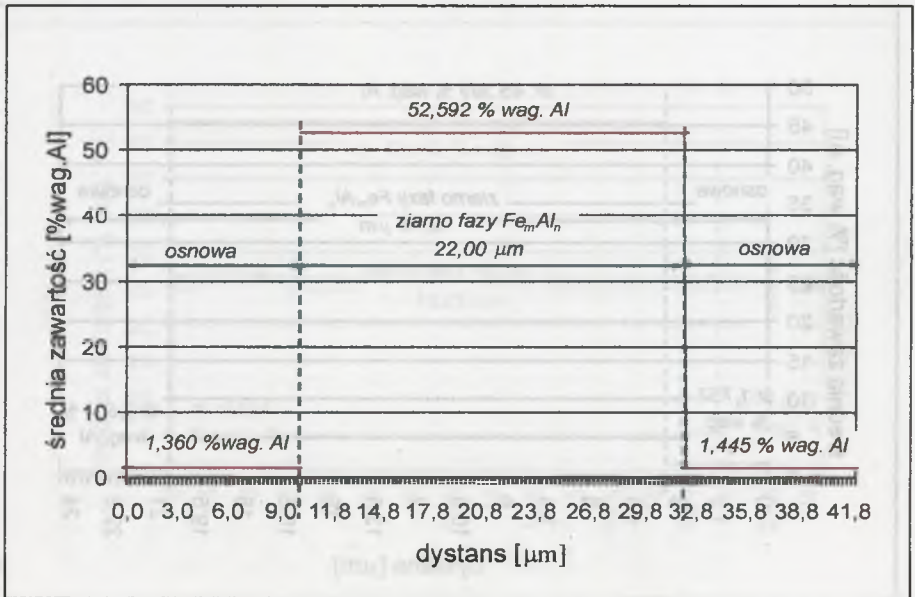
Rys. 54. Rozkład Al w ziarnie fazy międzymetalicznej Fe_mAl_n $T = 1023$ K

Fig. 54. Average distribution of Al in Fe_mAl_n intermetallic phase grain $T = 1023$ K



Rys. 55. Rozkład Al w ziarnie fazy międzymetalicznej Fe_mAl_n , $T = 1073$ K

Fig. 55. Distribution of Al in Fe_mAl_n intermetallic phase grain $T = 1073$ K



Rys. 56. Rozkład Al w ziarnie fazy międzymetalicznej Fe_mAl_n , $T = 1073$ K

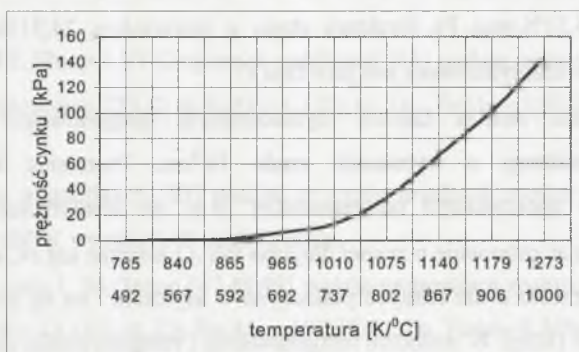
Fig. 56. Average distribution of Al in Fe_mAl_n intermetallic phase grain $T = 1073$ K

6.5. Identyfikacja faz międzymetalicznych Fe_nZn_m i Fe_mAl_n metodą dyfraktometrii rentgenowskiej

Badania metodą dyfraktometrii rentgenowskiej określające rodzaj fazy międzymetalicznej Fe_nZn_m występującej w cynku twardym przeprowadzono na dwóch rodzajach materiałów:

- na stopie otrzymanym z czystych składników (z cynku rektyfikowanego i żelaza armco),
- na cynku twardym pochodzącym z krajowych ocynkowni wyrobów stalowych.

Proces przygotowania stopu do analizy dyfraktometrycznej wymagał wysokiej temperatury topienia 1123-1243 K (850-970 °C), w której występuje wysoka prężność cynku 50-140 kPa (rys.57).



Rys. 57. Prężność cynku w zakresie temperatur 765-1273 K [42]

Fig. 57. Zinc pressure in the temperature range 765-1273 K [42]

Założeniem procesu przetopu było otrzymanie w stopie Zn-Fe, fazy Γ zawierającej 15,8-27,8 % wag.Fe oraz 42 % wag.Fe.

STOP I

Wsad

- cynk rektyfikowany 1 712,0 g
 - żelazo armco 303,9 g
- $\Sigma = 2\ 015,9\ g$

Wytop stopu I

- stop Zn-Fe 731,2 g
 - zgary + straty 1284,7 g
- $\Sigma = 2\ 015,9\ g$

Ilość żelaza rozpuszczonego w cynku wynosiła 303,9g. Uzyskano 731,2 g stopu Zn-Fe z zawartością 41,56 % wag. Fe. Struktura stopu z zawartością 41,56 % wag.Fe w układzie dwuskładnikowym identyfikowana jest jako faza $\alpha(Fe) + \Gamma$.

STOP II**Wsad**

- cynk rektyfikowany	2 800,0 g
- żelazo armco	<u>311,7 g</u>
	$\Sigma = 3\ 111,7\ g$

Wytop stopu I

- stop Zn-Fe	1 282,0 g
- zgary + straty	<u>1 829,7 g</u>
	$\Sigma = 3\ 111,7\ g$

Ilość żelaza rozpuszczonego w cynku wynosiła 311,7g. Uzyskano 1282,0 g stopu Zn-Fe z zawartością 24,31% wag. Fe. Struktura stopu z zawartością 24,31% wag. Fe w układzie 2-składnikowym identyfikowana jest jako faza Γ .

Rentgenowska analiza fazowa (dyfraktometria rentgenowska) ujawnia szczegóły wewnętrznej struktury o wymiarach rzędu 10^{-8} cm. Promienie rentgenowskie mają zastosowanie w spektroskopii rentgenowskiej m.in. do identyfikacji fazowej badanych związków. Stosując promienie o znanej długości fali λ i mierząc kąt θ , określa się odległości międzypłaszczyznowe d dla różnych płaszczyzn w kryształach i na tej podstawie identyfikuje się dany związek (fazę). W metodzie rentgenowskiej i rentgenowskiej analizie fazowej bazuje się na wykorzystaniu właściwości dyfrakcyjnych monochromatycznego promieniowania rentgenowskiego na sieci krystalicznej badanego materiału. Techniki metody umożliwiają badanie struktury w sensie określenia układu krystalograficznego, wymiarów komórki elementarnej, orientacji kryształów lub ziaren krystalicznych, gęstości dyslokacji, naprężeń własnych itd.

Stopy cynku z żelazem zawierały fazy międzymetaliczne oznaczone na wykresie równowagi jako faza ξ identyfikowana wzorem stechiometrycznym $FeZn_{13}$ oraz fazy zawierające więcej żelaza $FeZn_7$, faza δ - $FeZn_{10}$, fazą Γ - Fe_3Zn_8 , Fe_3Zn_7 .

Stop Al-Fe-Zn (cynk twardy po procesie rafinacji) zawierał fazy międzymetaliczne oznaczone na wykresie równowagi jako fazy: Fe_2Al_{13} , Fe_4Al_{13} , Fe_2Al_5 , $FeAl_3$, Fe_2Al_3 .

Wykresy rentgenowskie zidentyfikowanych faz w stopach Fe-Zn i Fe-Al przedstawiają rys. 82-90.

Badania mikroanalizy i dyfraktometryczne wykazały w ziarnach faz międzymetalicznych Fe_mAl_n obecność cynku, którego ilość zależy od rodzaju fazy:

Średnie zawartości cynku w fazach Fe_mAl_n :

FeAl	2 % at. Zn
FeAl ₂	11 % at. Zn
FeAl ₃	14 % at. Zn
Fe ₂ Al ₅	13 % at. Zn
Fe ₄ Al ₁₃	25 % at. Zn

Dane literaturowe podają, różne zawartości rozpuszczonego cynku w ziarnach faz Fe_mAl_n , i tak:

- W publikacji M.Urednicka i J.S.Kirkaldeggo [32] zawartość cynku w temperaturze 723 K w fazie FeAl₂ wynosi 1,44-1,73% at. Zn, w FeAl₃-3,76% at. Zn, a w Fe₂Al₅-8,02% at. Zn.,
- Z.W.Chen, M.R.Sharp i J.T.Gregory w publikacji [31] podają następujące zawartości cynku w temperaturze 723 K: w FeAl – 1,31% at. Zn, FeAl₃ – 2,91% at. Zn, Fe₂Al₅ – 10,76% at. Zn.
- L.F Mondolfo w publikacji [33] podaje, że rozpuszczalność cynku w fazie FeAl₃ w temperaturze 650 K wynosi 5,45–6,60 % at.Zn,
- S.Belise, V.Lezon i M.Gagne [47,48,49] podają następujące rozpuszczalności cynku w fazach: FeAl₂–13,18% at. Zn, Fe₂Al₅ – 10,28% at. Zn, FeAl₃–8,36% at. Zn,
- M.L.Giorgi i J.B.Guillot oraz R.Nicolle [50,51,52] podają, że rozpuszczalność cynku w temperaturze 703-753 K w fazie Fe₂Al₅ wynosi 12,5% at. Zn.

1997

1997

Year	1997	1998	1999	2000	2001
1997	1997	1998	1999	2000	2001
1997	1998	1999	2000	2001	2001
1997	1998	1999	2000	2001	2001

1997

1997

1997

1997

1997

1997

1997

1997

1997

1997

1997

1997

Lp. pozycji	Tytuł	Autor	Zawartość (rozdział)		Czas i koszt	
			Stron	Tłumaczenie	Stron	Tłumaczenie
1						
2						
3						
4						
5						
6						
7						
8						
9						
10						
11						
12						
13						
14						
15						
16						
17						
18						
19						
20						
21						
22						
23						
24						
25						
26						
27						
28						
29						
30						
31						
32						
33						
34						
35						
36						
37						
38						
39						
40						
41						
42						

Wyniki badań metodami mikroanalizy rentgenowskiej i dyfraktometrii rentgenowskiej

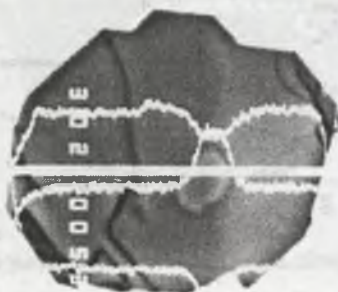


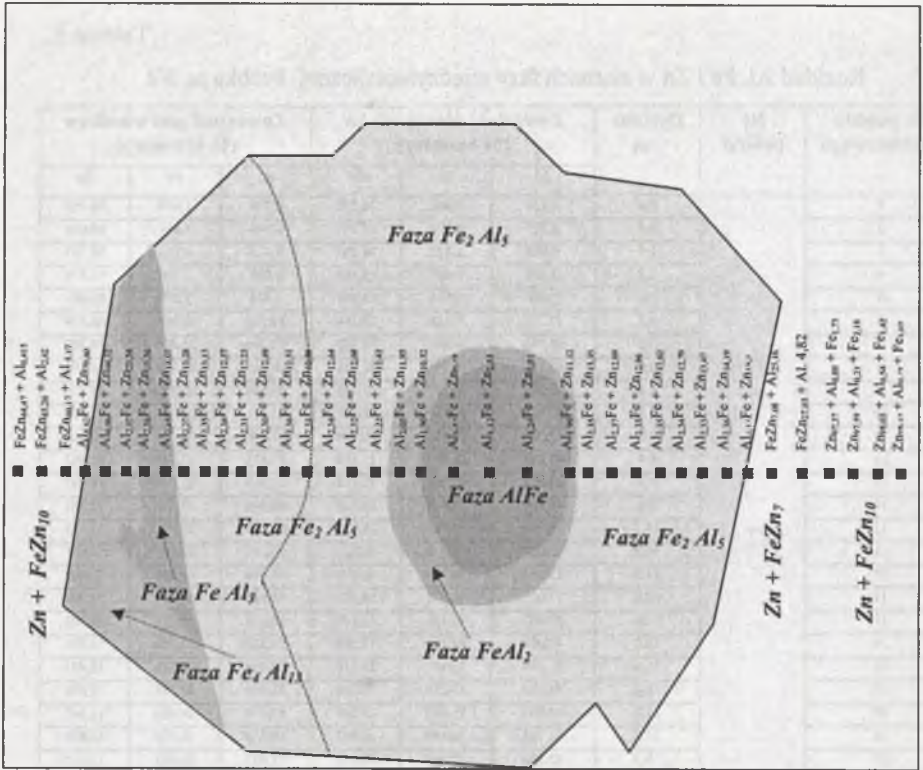
Wykres 1. Wykres przedstawiający wyniki pomiarów dyfrakcyjnych (XRD) dla próbki, w której wykryto obecność faz...

Wyższe Seminarium
Wydział Chemii
Instytut Chemii
i Techniki Jądrowej
Katedra Chemii
Organicznej

Rozkład Al, Fe i Zn w ziarnach fazy międzymetalicznej. Próbką nr 1/1

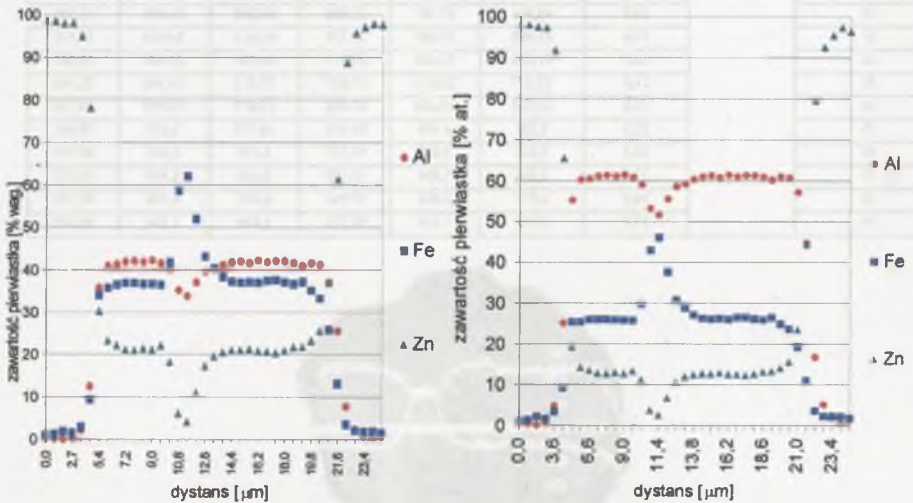
Nr punktu pomiarowego	Nr próbki	Dystans m	Zawartość pierwiastków (% masowy)			Zawartość pierwiastków (% atomowy)		
			Al	Fe	Zn	Al	Fe	Zn
1	1/1	0,0	0,331	0,903	98,772	0,798	1,050	98,152
2		0,9	0,225	1,219	98,583	0,543	1,419	98,038
3		1,8	0,090	1,875	98,036	0,218	2,185	97,597
4		2,7	0,369	1,497	98,140	0,887	1,739	97,375
5		3,6	2,058	2,914	95,033	4,821	3,298	91,881
6		4,5	12,383	9,435	78,184	25,164	9,262	65,574
7		5,4	35,763	34,005	30,242	55,300	25,401	19,300
8		6,0	40,900	35,786	23,331	60,309	25,491	14,199
9		6,6	41,205	36,597	22,216	60,548	25,978	13,474
10		7,2	41,860	36,940	21,219	61,142	26,066	12,792
11		7,8	42,078	36,955	20,986	61,346	26,027	12,628
12		8,4	41,821	36,707	21,491	61,121	25,916	12,963
13		9,0	42,178	36,727	21,114	61,453	25,850	12,697
14		9,6	41,494	36,460	22,065	60,829	25,820	13,351
15		10,2	40,024	41,737	18,253	59,103	29,773	11,125
16		10,8	35,185	58,710	6,113	53,255	42,927	3,819
17		11,4	33,837	62,114	4,056	51,646	45,990	2,555
18		12,0	37,077	51,975	10,958	55,581	37,639	6,780
19		12,6	39,667	43,103	17,244	58,674	30,799	10,527
20		13,2	40,074	40,350	19,590	59,236	28,813	11,951
21		13,8	41,169	38,339	20,510	60,405	27,174	12,421
22		14,4	41,759	37,235	21,026	61,029	26,288	12,682
23		15,0	42,002	37,023	20,994	61,271	26,090	12,640
24		15,6	41,565	37,137	21,317	60,854	26,265	12,881
25		16,2	42,192	37,015	20,813	61,447	26,042	12,511
26		16,8	41,806	37,490	20,722	61,058	26,451	12,491
27		17,4	42,088	37,578	20,354	61,316	26,446	12,238
28		18,0	42,031	37,089	20,899	61,293	26,128	12,579
29		18,6	41,624	36,664	21,731	60,939	25,931	13,131
30		19,2	40,944	37,207	21,866	60,262	26,455	13,283
31		19,8	41,600	35,167	23,253	61,011	24,915	14,075
32		20,4	41,214	33,228	25,577	60,768	23,668	15,565
33		21,0	37,137	25,851	37,027	57,215	19,240	23,545
34		21,6	25,555	13,024	61,428	44,677	10,999	44,324
35		22,2	7,724	3,458	88,821	16,772	3,627	79,601
36		22,8	2,213	2,037	95,757	5,179	2,303	92,517
37		23,4	1,016	1,834	97,153	2,419	2,109	95,472
38		24,0	0,172	1,882	97,961	0,415	2,190	97,395
39		24,6	0,768	1,516	97,731	1,836	1,750	96,414

Rys. 58. Struktura ziarna fazy międzymetalicznej Fe_mAl_n . Próbką nr 1/1, $T = 873\text{ K}$ Fig. 58. Structure of Fe_mAl_n intermetallic phase grain. Sample 1/1, $T = 873\text{ K}$



Rys. 59. Skład cząsteczkowy ziarna fazy międzymetalicznej Fe_mAl_n i osnowy. Próbką 1/1, $T = 873$ K

Fig. 59. Molecular composition of Fe_mAl_n intermetallic phase grain and of matrix. Sample 1/1, $T=873$ K

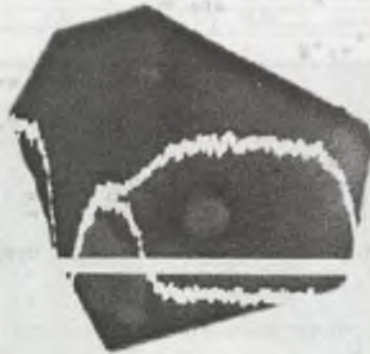


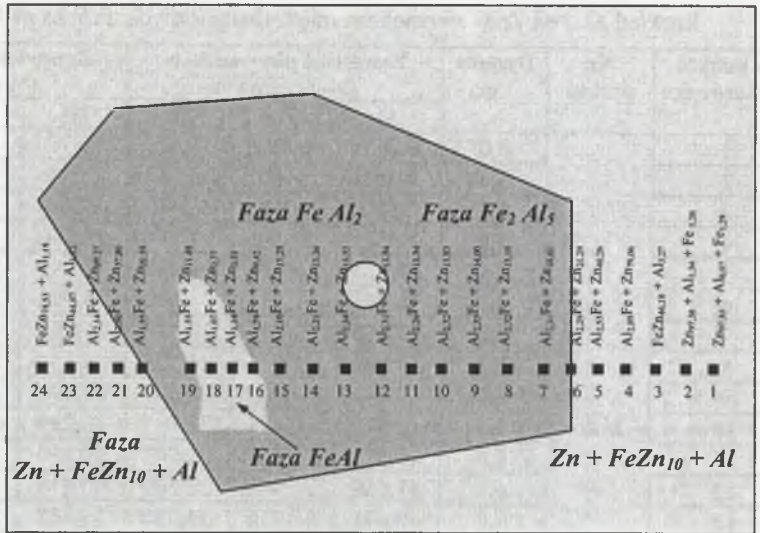
Rys. 60. Rozkład Al, Fe i Zn przez ziarno fazy międzymetalicznej Fe_mAl_n i osnowę cynkową. Próbką 1/1, $T=873$ K

Fig. 60. Distribution of Al, Fe and Zn in Fe_mAl_n intermetallic phase grain and zinc matrix. Test 1/1, $T=873$ K

Rozkład Al, Fe i Zn w ziarnach faz międzymetalicznych. Próbką nr 1/2

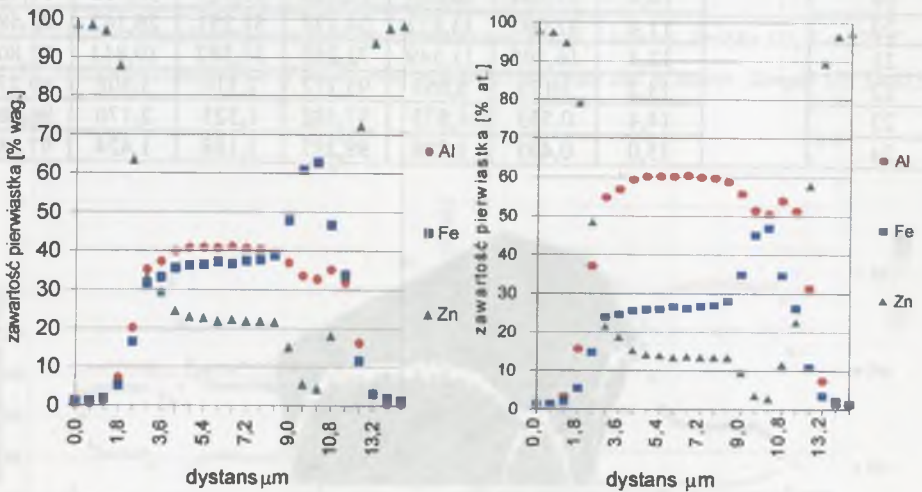
Nr punktu pomiarowego	Nr próbki	Dystans m	Zawartość pierwiastków (% ciężarowy)			Zawartość pierwiastków (% atomowy)		
			Al	Fe	Zn	Al	Fe	Zn
1	1/2	0,0	0,361	1,112	98,533	0,870	1,292	97,838
2		0,6	0,561	1,093	98,357	1,346	1,267	97,387
3		1,2	1,380	1,794	96,830	3,270	2,053	94,678
4		1,8	7,131	5,102	87,784	15,560	5,378	79,062
5		2,4	20,120	16,444	63,440	37,089	14,644	48,267
6		3,0	35,157	31,755	33,099	54,798	23,910	21,292
7		3,6	37,235	33,249	29,528	56,862	24,528	18,611
8		4,2	39,888	35,534	24,593	59,354	25,543	15,104
9		4,8	40,803	36,206	23,009	60,190	25,801	14,009
10		5,4	40,848	36,438	22,731	60,219	25,950	13,831
11		6,0	40,812	37,263	21,942	60,134	26,523	13,344
12		6,6	41,069	36,647	22,302	60,416	26,043	13,541
13		7,2	40,671	37,436	21,910	59,988	26,674	13,338
14		7,8	40,412	37,700	21,905	59,724	26,915	13,361
15		8,4	39,486	38,903	21,625	58,755	27,964	13,281
16		9,0	36,982	47,872	15,155	55,727	34,848	9,425
17		9,6	33,595	60,859	5,554	51,456	45,033	3,511
18		10,2	32,747	62,891	4,368	50,434	46,790	2,776
19		10,8	35,164	46,696	18,148	53,923	34,592	11,486
20		11,4	32,007	33,822	34,177	51,251	26,162	22,587
21		12,3	16,195	11,549	72,259	31,387	10,813	57,801
22		13,2	3,173	3,059	93,777	7,318	3,408	89,274
23		14,1	0,553	1,875	97,582	1,325	2,170	96,505
24		15,0	0,495	1,228	98,287	1,188	1,424	97,388

Rys. 61. Struktura ziarna fazy międzymetalicznej Fe_mAl_n . Próbką 1/2, $T = 873$ KFig. 61. Structure of Fe_mAl_n intermetallic phase grain. Sample 1/2, $T = 873$ K



Rys. 62. Skład cząsteczkowy ziarna fazy międzymetalicznej Fe_mAl_n i osnowy. Próba 1/2, $T = 873\text{ K}$

Fig. 62. Molecular composition of Fe_mAl_n intermetallic phase grain and of matrix. Sample 1/2, $T = 873\text{ K}$

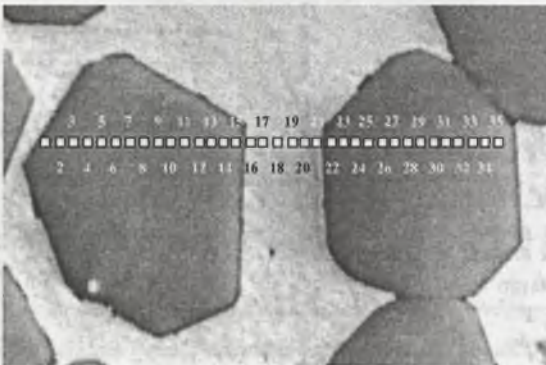


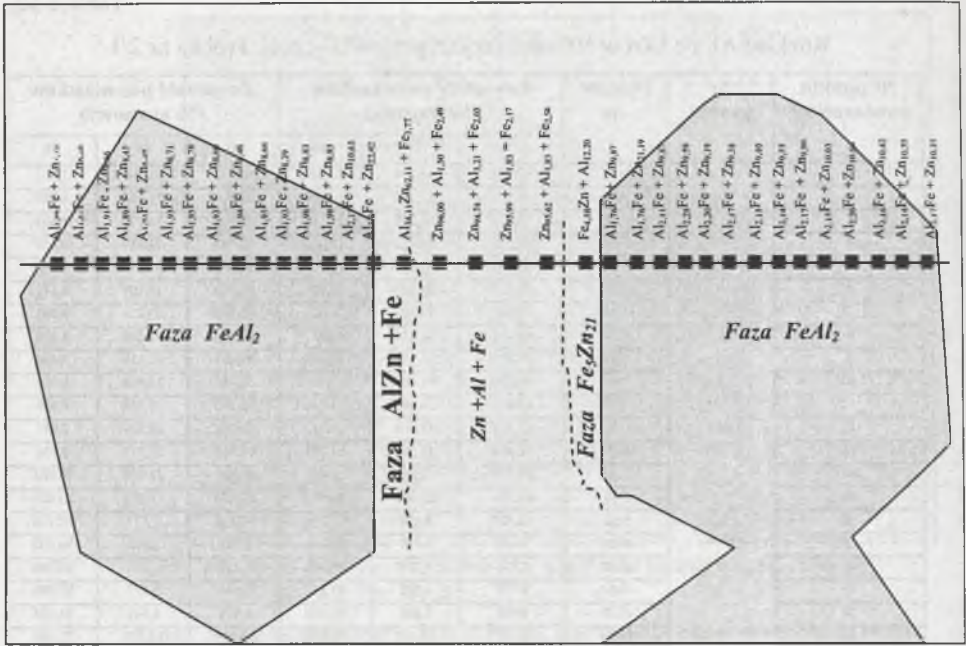
Rys. 63. Rozkład Al, Fe i Zn poprzez ziarno fazy międzymetalicznej Fe_mAl_n i osnowę cynkową. Próba 1/2, $T = 873\text{ K}$

Fig. 63. Distribution of Al, Fe and Zn in Fe_mAl_n intermetallic phase grain and zinc matrix. Test 1/2, $T = 873\text{ K}$

Rozkład Al, Fe i Zn w ziarnach fazy międzymetalicznej. Próbka nr 2/1

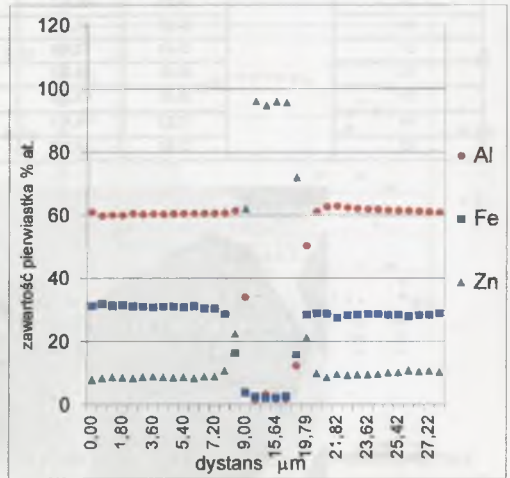
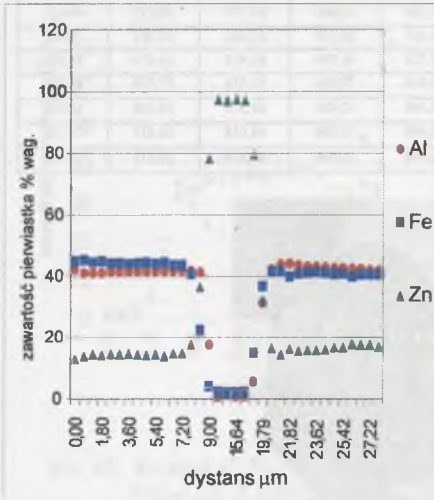
Nr punktu pomiarowego	Nr próbki	Dystans m	Zawartość pierwiastków (% wagowy)			Zawartość pierwiastków (% atomowy)		
			Al	Fe	Zn	Al	Fe	Zn
1	2/1	0,00	42,198	44,838	12,964	60,972	31,297	7,731
2		0,60	40,975	45,265	13,760	59,801	31,912	8,288
3		1,20	41,124	44,488	14,388	59,988	31,350	8,662
4		1,80	41,120	44,828	14,052	59,963	31,580	8,457
5		2,40	41,299	44,112	14,588	60,488	31,214	8,298
6		3,00	41,353	44,221	14,426	60,221	31,109	8,671
7		3,60	41,503	43,874	14,623	60,383	30,836	8,781
8		4,20	41,437	44,236	14,327	60,299	31,097	8,604
9		4,80	41,551	44,302	14,147	60,402	31,110	8,488
10		5,40	41,590	44,001	14,409	60,457	30,898	8,645
11		6,00	41,656	44,498	13,846	60,488	31,214	8,298
12		6,60	41,712	43,560	14,727	60,598	30,571	8,831
13		7,20	41,698	43,525	14,777	60,588	30,551	8,832
14		7,80	41,620	40,710	17,670	60,689	28,677	10,634
15		8,40	41,184	22,390	36,426	61,437	16,135	22,428
16		9,00	17,728	4,057	78,215	34,112	3,771	62,116
17		10,66	0,628	2,159	97,213	1,502	2,495	96,002
18		13,98	1,356	1,781	96,863	3,215	2,039	94,746
19		15,64	0,767	1,882	97,350	1,834	2,172	95,994
20		17,30	0767	2,203	97,030	1,831	2,541	95,628
21		18,96	5,563	14,844	79,595	12,204	15,731	72,065
22		19,79	31,278	36,772	31,950	50,263	28,546	21,191
23		20,62	42,173	41,334	16,493	61,167	28,961	9,873
24		21,22	43,861	41,714	14,424	62,689	28,802	8,509
25		21,82	43,952	39,798	16,250	62,892	27,511	9,597
26		22,42	43,543	40,922	15,535	62,451	28,353	9,196
27		23,02	43,132	41,062	15,806	62,068	28,545	9,387
28		23,62	42,960	41,224	15,816	61,901	28,695	9,405
29		24,22	42,815	41,139	16,046	61,773	28,673	9,555
30		24,82	42,617	40,637	16,748	61,622	28,385	9,994
31		25,42	42,484	40,722	16,794	61,493	28,474	10,033
32		26,02	42,363	39,853	17,784	61,436	27,920	10,644
33		26,62	42,224	40,366	17,410	61,275	28,298	10,428
34		27,22	41,951	40,460	17,589	61,014	28,427	10,558
35		27,82	41,852	40,460	16,916	60,874	28,972	10,155

Rys. 64. Struktura ziarna fazy międzymetalicznej Fe_mAl_n . Próbka 2/1, $T = 973\text{ K}$ Fig. 64. Structure of Fe_mAl_n intermetallic phase grain. Sample 2/1, $T = 973\text{ K}$



Rys. 65. Skład cząsteczkowy ziarna fazy międzymetalicznej Fe_mAl_n i osnowy. Próbką 2/1, $T = 973$ K

Fig. 65. Molecular composition of Fe_mAl_n intermetallic phase grain and of matrix. Sample 2/1, $T = 973$ K

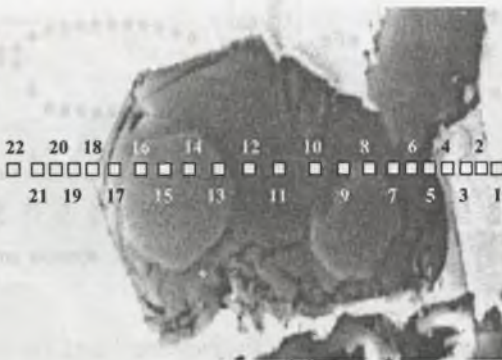


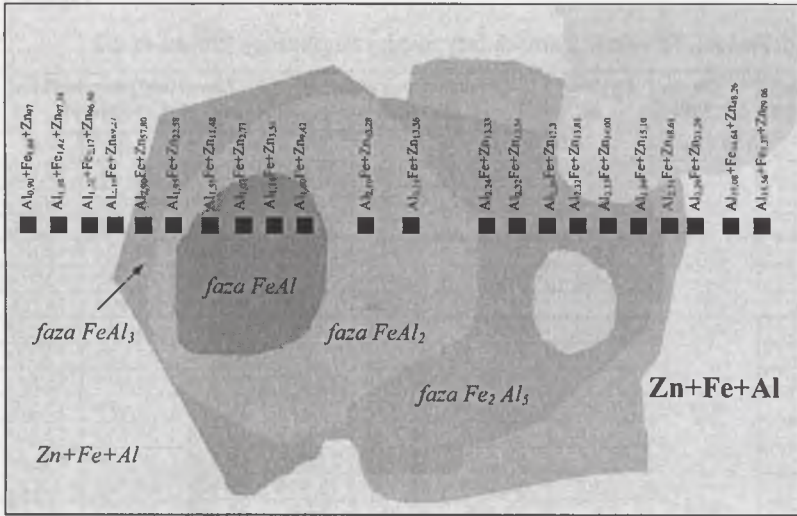
Rys. 66. Rozkład Al, Fe i Zn poprzez ziarno fazy międzymetalicznej Fe_mAl_n i osnowę cynkową. Próbką 2/1, $T = 973$ K

Fig. 66. Distribution of Al, Fe and Zn in Fe_mAl_n intermetallic phase grain and zinc matrix. Test 2/1, $T = 973$ K

Rozkład Al, Fe i Zn w ziarnach fazy międzymetalicznej. Próbkę nr 2/2

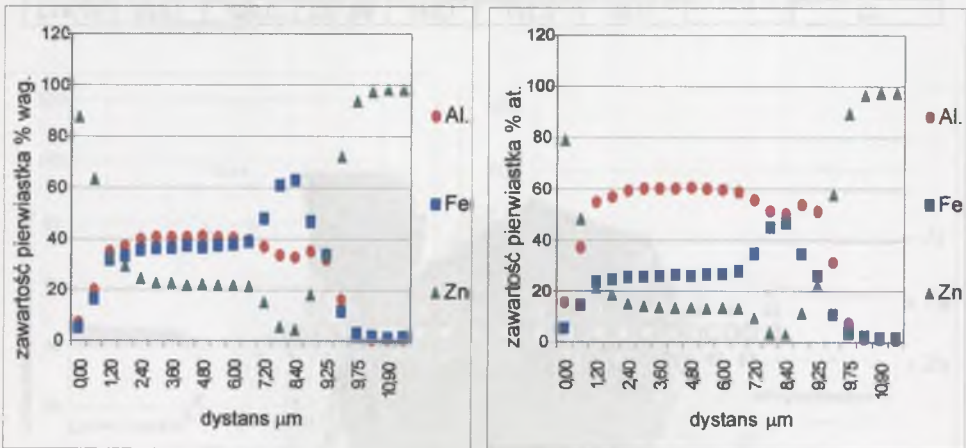
Nr punktu pomiarowego	Nr próbki	Dystans m	Zawartość pierwiastków (% wagowy)			Zawartość pierwiastków (% atomowy)		
			Al	Fe	Zn	Al	Fe	Zn
1	2/2	0,00	7,131	5,102	87,784	15,560	5,378	79,062
2		0,60	20,120	16,444	63,440	37,089	14,644	48,267
3		1,20	35,157	31,755	33,099	54,798	23,910	21,292
4		1,80	37,235	33,249	29,528	56,862	24,528	18,611
5		2,40	39,888	35,534	24,593	59,354	25,543	15,104
6		3,00	40,803	36,206	23,009	60,190	25,801	14,009
7		3,60	40,848	36,438	22,731	60,219	25,950	13,831
8		4,20	40,812	37,263	21,942	60,134	26,523	13,344
9		4,80	41,069	36,647	22,302	60,416	26,043	13,541
10		5,40	40,671	37,436	21,910	59,988	26,674	13,338
11		6,00	40,412	37,700	21,905	59,724	26,915	13,361
12		6,60	39,486	38,903	21,625	58,755	27,964	13,281
13		7,20	36,982	47,872	15,155	55,727	34,848	9,425
14		7,80	33,595	60,859	5,554	51,456	45,033	3,511
15		8,40	32,747	62,891	4,368	50,434	46,790	2,776
16		9,00	35,164	46,696	18,148	53,923	34,592	11,486
17		9,25	32,007	33,822	34,177	51,251	26,162	22,587
18		9,50	16,195	11,549	72,259	31,387	10,813	57,801
19		9,75	3,173	3,059	93,777	7,318	3,408	89,274
20		10,00	0,553	1,875	97,582	1,325	2,170	96,505
21		10,90	0,495	1,228	98,287	1,188	1,424	97,388
22		11,80	0,377	1,447	98,182	0,907	1,680	97,413

Rys. 67. Struktura ziarna fazy międzymetalicznej Fe_mAl_n . Próbkę 2/2, $T = 973\text{ K}$ Fig. 67. Structure of Fe_mAl_n intermetallic phase grain. Sample 2/2, $T = 973\text{ K}$



Rys. 68. Skład cząsteczkowy ziarna fazy międzymetalicznej Fe_mAl_n i osnowy.
Próbka 2/2, $T = 973\text{ K}$

Fig. 68. Molecular composition of Fe_mAl_n intermetallic phase grain and of matrix.
Sample 2/2, $T = 973\text{ K}$

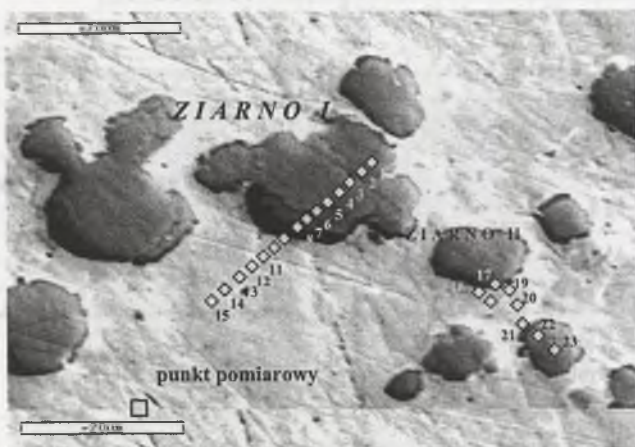


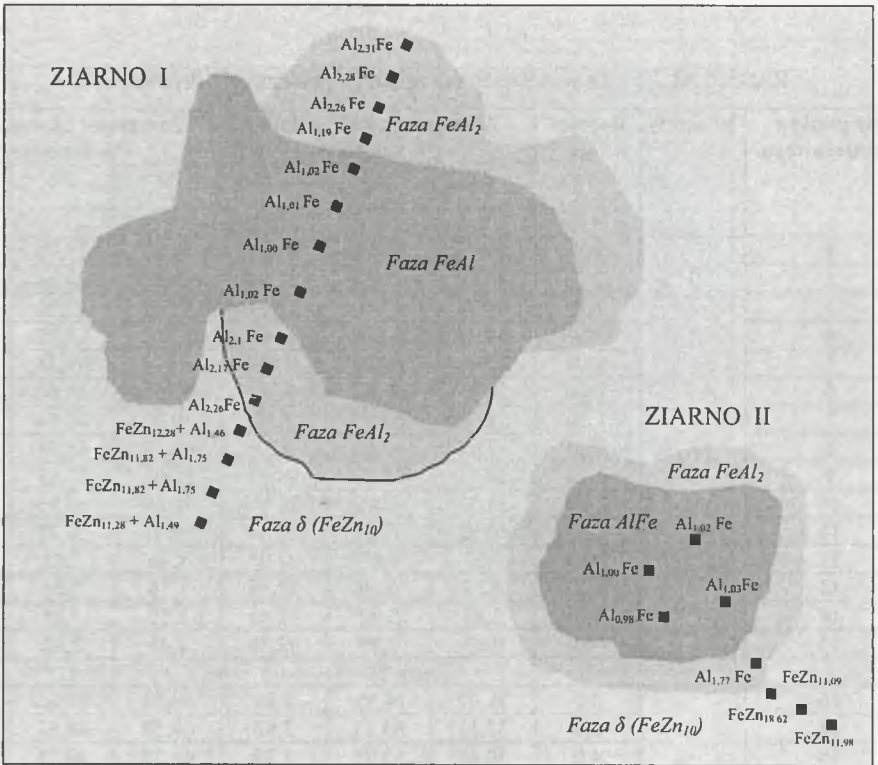
Rys. 69. Rozkład Al, Fe i Zn przez ziarno fazy międzymetalicznej Fe_mAl_n i osnowę cynkową.
Próbka 2/2, $T = 973\text{ K}$

Fig. 69. Distribution of Al, Fe and Zn in Fe_mAl_n intermetallic phase grain and zinc matrix.
Test 2/2, $T = 973\text{ K}$

Rozkład Al, Fe i Zn w ziarnach faz międzymetalicznych. Próbką nr 3/1

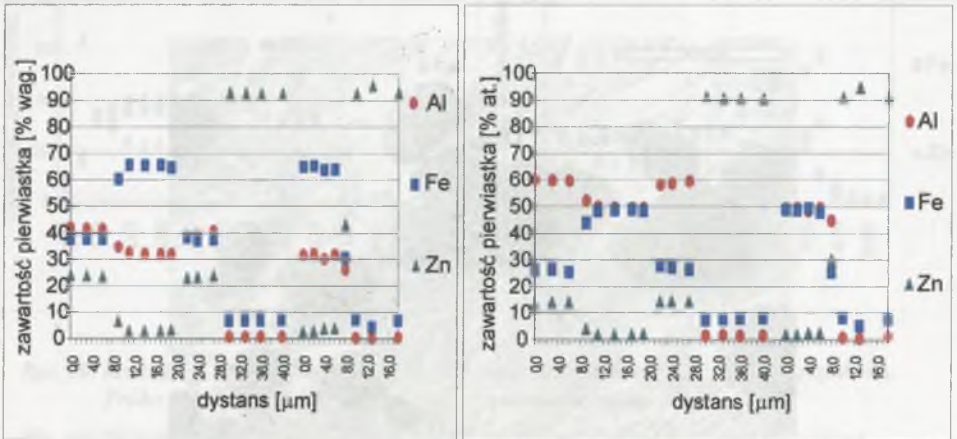
Nr punktu pomiarowego	Nr strefy	Dystans m	Zawartość pierwiastków (% wagowy)			Zawartość pierwiastków (% atomowy)		
			Al	Fe	Zn	Al	Fe	Zn
			Ziarno I					
1	3 / 1	0,0	41,95	37,57	24,01	59,92	25,93	14,16
2		3,5	41,55	37,63	23,79	59,74	26,14	14,12
3		6,0	41,26	37,68	23,69	59,59	25,29	14,12
4		9,0	34,71	60,18	6,47	52,23	43,75	4,02
5		11,0	32,63	65,59	2,98	49,78	48,34	1,87
6		14,0	32,21	65,44	2,96	49,52	48,60	1,88
7		17,0	31,97	65,59	2,97	49,27	48,84	1,89
8		19,0	32,02	64,66	3,31	49,54	48,34	2,11
9		22,0	38,71	38,18	23,13	58,03	27,65	14,31
10		24,0	38,91	37,08	23,36	58,54	26,95	14,50
11		27,0	40,82	37,37	23,84	59,41	26,27	14,32
12		30,0	0,62	6,47	92,92	1,46	7,42	91,11
13		33,0	0,74	6,69	92,58	1,75	7,66	90,59
14		36,0	0,63	6,92	92,45	1,50	7,95	90,55
15		40,0	0,63	6,99	92,38	1,49	8,02	90,49
Ziarno II								
16	3 / 1	0,0	31,67	64,95	2,86	49,30	48,86	1,84
17		2,0	32,13	65,23	2,82	49,58	48,63	1,80
18		4,0	30,18	63,75	3,79	48,25	49,25	2,50
19		6,0	31,93	63,85	4,03	49,55	47,87	2,58
20		8,0	26,14	30,55	43,31	44,76	25,27	29,97
21		10,0	0,39	7,14	92,47	0,92	8,19	90,89
22		13,0	0,12	4,40	95,48	0,29	5,08	94,63
23		18,0	0,56	6,64	92,80	1,33	7,60	91,07

Rys. 70. Struktura ziaren faz międzymetalicznych Fe_mAl_n . Próbką 3/1, $T = 1023 K$ Fig. 70. Structure of Fe_mAl_n intermetallic phase grain. Sample 3/1, $T = 1023 K$



Rys. 71. Skład cząsteczkowy fazy międzymetalicznej Fe_mAl_n oraz osnowy w ziarnie nr I i II. Próbką 3/1, $T = 1023\text{ K}$

Fig. 71. Molecular composition of Fe_mAl_n intermetallic phase grain and of matrix. Sample 3/1, $T = 1023\text{ K}$

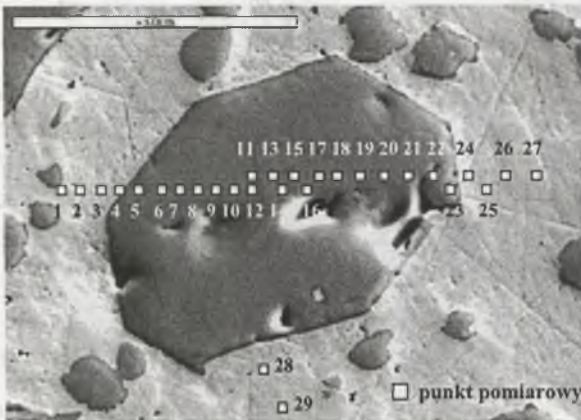


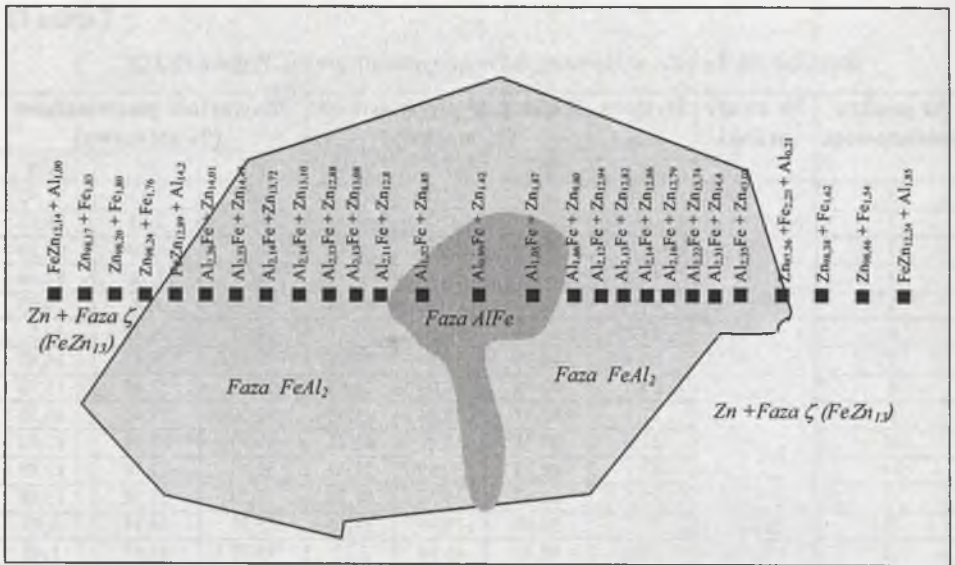
Rys. 72. Rozkład Al, Fe i Zn poprzez ziarno fazy międzymetalicznej Fe_mAl_n i osnowę cynkową. Próba 3/1, $T = 1023\text{ K}$

Fig. 72. Distribution of Al, Fe and Zn in Fe_mAl_n intermetallic phase grain and zinc matrix. Test 3/1, $T = 1023\text{ K}$

Rozkład Al, Fe i Zn w ziarnach faz międzymetalicznych. Próbką nr 3/2

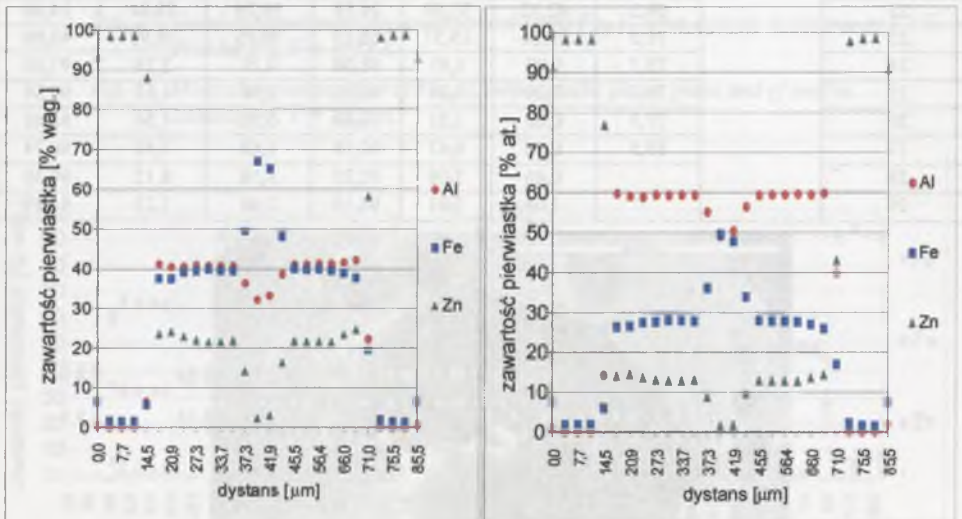
Nr punktu pomiarowego	Nr strefy próbki	Dystans m	Zawartość pierwiastków (% wagowy)			Zawartość pierwiastków (% atomowy)		
			Al	Fe	Zn	Al	Fe	Zn
1	3/2	0,0	0,43	6,55	93,03	1,02	7,53	91,45
2		3,6	0,00	1,57	98,43	0,00	1,83	98,17
3		7,7	0,00	1,54	98,46	0,00	1,80	98,20
4		11,0	0,00	1,50	98,50	0,00	1,76	98,24
5		14,5	6,46	5,61	87,93	14,20	5,96	76,83
6		18,2	41,14	37,57	23,41	59,67	26,32	14,01
7		20,9	40,39	37,38	23,96	59,10	26,43	14,47
8		23,7	40,49	39,07	22,87	58,85	27,43	13,72
9		27,3	40,94	39,44	21,91	59,30	27,60	13,10
10		31,0	40,71	39,81	21,31	59,23	27,98	12,80
11		33,7	40,73	39,49	21,42	59,33	27,79	12,88
12		35,5	40,67	39,37	21,76	59,23	27,70	13,08
13		37,3	36,40	49,49	14,18	55,01	36,14	8,85
14		39,6	32,13	66,98	2,25	49,12	49,47	1,42
15		41,9	33,21	65,17	2,98	50,37	47,76	1,87
16		43,7	38,65	48,11	16,28	56,33	33,88	9,80
17		45,5	41,08	39,97	21,74	59,22	27,84	12,94
18		50,0	41,08	39,77	21,49	59,40	27,78	12,82
19		56,4	41,22	39,87	21,63	59,39	27,75	12,86
20		61,0	41,26	39,52	21,44	59,62	27,59	12,79
21		66,0	41,53	38,90	23,28	59,39	26,87	13,74
22		69,2	42,12	37,69	24,59	59,76	25,84	14,40
23		71,0	22,26	19,57	58,17	39,95	16,97	43,08
24		73,7	0,09	1,91	98,00	0,21	2,23	97,56
25		75,5	0,00	1,39	98,61	0,00	1,62	98,38
26		77,3	0,00	1,31	98,69	0,00	1,54	98,46
27		85,5	0,78	6,47	92,75	1,85	7,41	90,74
28			0,66	7,09	92,25	1,58	8,12	90,30
29			1,04	2,81	96,14	2,48	3,23	94,29

Rys. 73. Struktura ziaren faz międzymetalicznych Fe_mAl_n . Próbką 3/2, $T = 1023 K$ Fig. 73. Structure of Fe_mAl_n intermetallic phase grain. Sample 3/2, $T = 1023 K$



Rys. 74. Skład cząsteczkowy fazy międzymetalicznej Fe_mAl_n oraz osnowy w ziarnie. Próbką nr 3/2, $T = 1023\text{ K}$

Fig. 74. Molecular composition of Fe_mAl_n intermetallic phase grain and of matrix. Sample 3/2, $T = 1023\text{ K}$

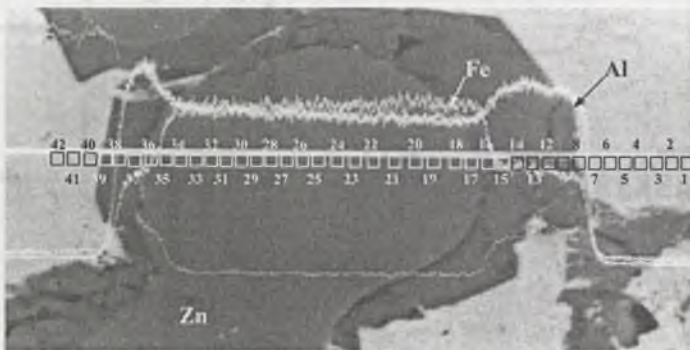


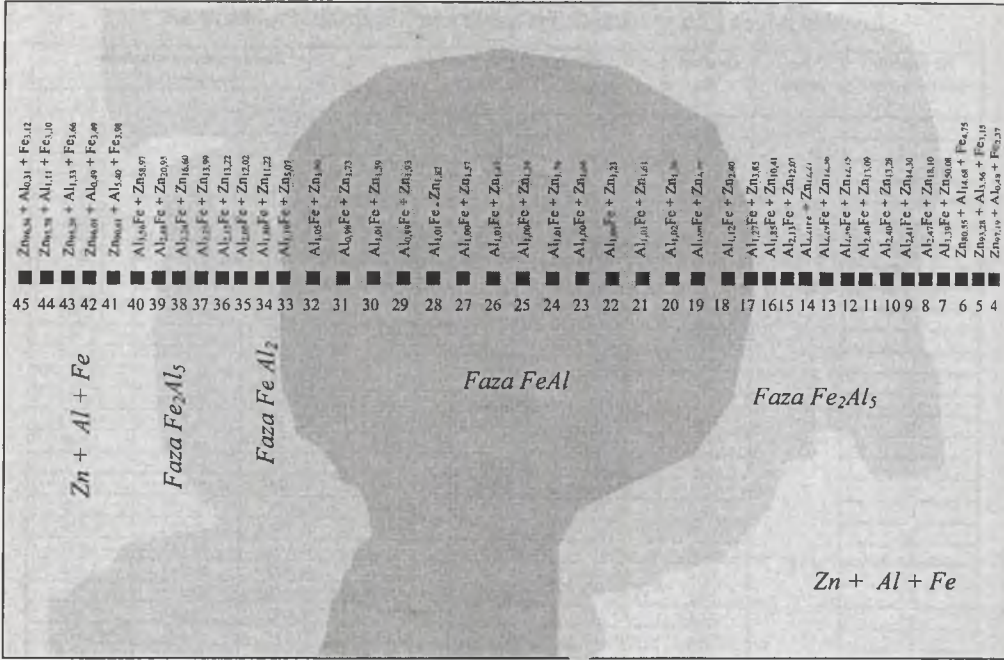
Rys. 75. Rozkład Al, Fe i Zn poprzez ziarno fazy międzymetalicznej Fe_mAl_n i osnowę cynkową. Próba 3/2, $T = 1023\text{ K}$

Fig. 75. Distribution of Al, Fe and Zn in Fe_mAl_n intermetallic phase grain and zinc matrix. Test 3/2, $T = 1023\text{ K}$

Rozkład Al, Fe i Zn w ziarnach faz międzymetalicznych. Próbką nr 4/1

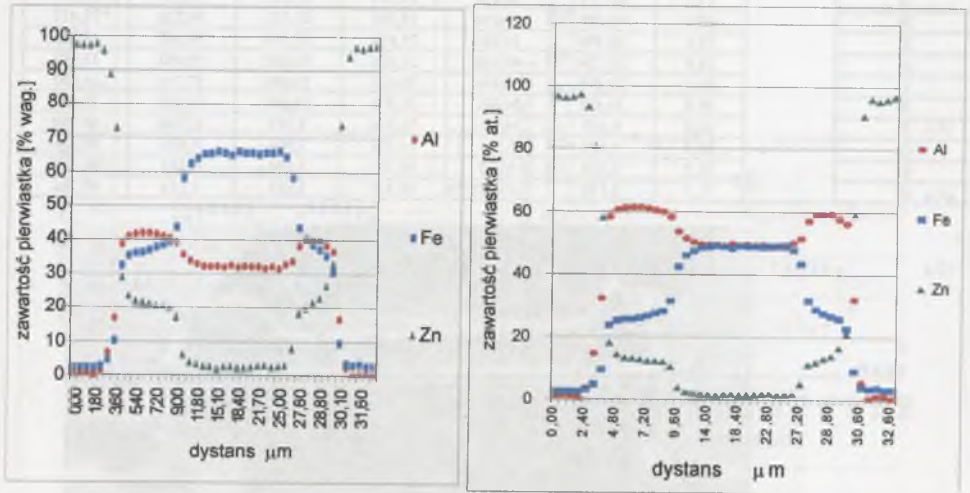
Nr punktu pomiarowego	Nr próbki	Dystans m	Zawartość pierwiastków (% wagowy)			Zawartość pierwiastków (% atomowy)		
			Fe	Al	Zn	Fe	Al	Zn
1	4/1	0,0	2,212	0,542	97,254	2,560	1,299	96,142
2		0,6	2,217	0,458	97,332	2,568	1,098	96,334
3		1,2	2,041	0,178	97,796	2,374	0,429	97,197
4		1,8	2,762	1,512	95,730	3,150	3,569	93,281
5		2,4	4,480	6,686	88,850	4,755	14,688	80,557
6		3,0	10,232	16,790	72,981	9,532	32,380	58,088
7		3,6	32,282	38,672	29,061	23,535	58,363	18,102
8		4,2	35,281	41,195	23,543	25,081	60,621	14,299
9		4,8	36,085	41,909	22,025	25,474	61,242	13,284
10		5,4	36,218	42,062	21,740	25,531	61,377	13,093
11		6,0	36,777	42,062	21,181	25,910	61,341	12,749
12		6,6	37,709	41,792	20,518	26,603	61,031	12,367
13		7,2	38,536	41,197	20,284	27,302	60,420	12,278
14		7,8	39,410	40,722	19,884	28,011	59,915	12,074
15		8,4	43,757	39,249	17,006	31,359	58,228	10,413
16		9,0	58,103	35,718	6,187	42,310	53,841	3,849
17		9,6	62,363	33,826	3,818	45,975	51,621	2,405
18		10,7	63,903	32,790	3,314	47,472	50,425	2,103
19		11,8	65,192	32,149	2,666	48,643	49,657	1,700
20		12,9	65,366	32,105	2,535	48,784	49,600	1,616
21		14,0	65,917	32,149	1,941	49,146	49,617	1,237
22		15,1	65,517	31,878	2,611	48,990	49,343	1,668
23		16,2	64,834	32,405	2,767	48,283	49,956	1,761
24		17,3	65,855	31,966	2,186	49,184	49,421	1,395
25		18,4	65,565	32,123	2,319	48,914	49,608	1,478
26		19,5	65,558	31,980	2,468	48,972	49,452	1,575
27		20,6	65,160	31,988	2,858	48,693	49,483	1,825
28		21,7	65,532	31,460	3,014	49,187	48,880	1,933
29		22,8	65,534	31,979	2,494	48,956	49,452	1,592
30		23,9	65,880	31,415	2,711	49,450	48,811	1,739
31		25,0	64,357	32,659	2,991	47,843	50,257	1,900
32		26,1	58,397	33,605	8,004	43,321	51,606	5,073
33		27,2	43,715	38,138	18,158	31,637	57,136	11,227
34		27,6	40,256	40,054	19,705	28,753	59,222	12,025
35		28,2	38,490	39,983	21,613	27,510	59,267	13,223
36		28,8	37,124	40,040	22,852	26,606	59,402	13,992
37		29,4	35,194	38,196	26,623	25,688	57,710	16,602
38		29,8	30,455	36,601	32,956	22,664	56,383	20,953
39		30,2	9,609	16,555	73,840	8,983	32,038	58,979
40		30,7	3,539	2,316	94,151	3,986	5,400	90,614
41		31,2	3,010	0,205	96,797	3,494	0,493	96,012
42		31,7	3,170	0,473	96,410	3,663	1,133	95,204

Rys. 76. Struktura ziarna fazy międzymetalicznej Fe_mAl_n . Próbką 4/1, $T = 1073\text{ K}$ Fig. 76. Structure of Fe_mAl_n intermetallic phase grain. Sample 4/1, $T = 1073\text{ K}$



Rys. 77. Skład cząsteczkowy ziarna fazy międzymetalicznej Fe_mAl_n i osnowy. Próbką 4/1, $T = 1073$ K

Fig. 77. Molecular composition of Fe_mAl_n intermetallic phase grain and of matrix. Sample 4/1, $T = 1073$ K

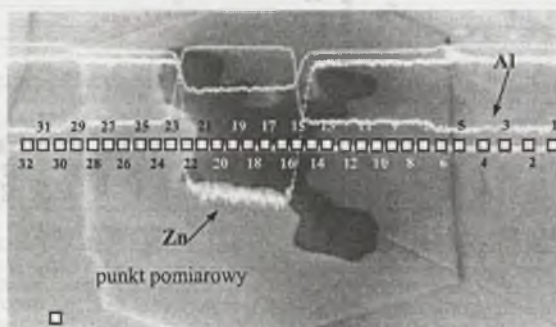


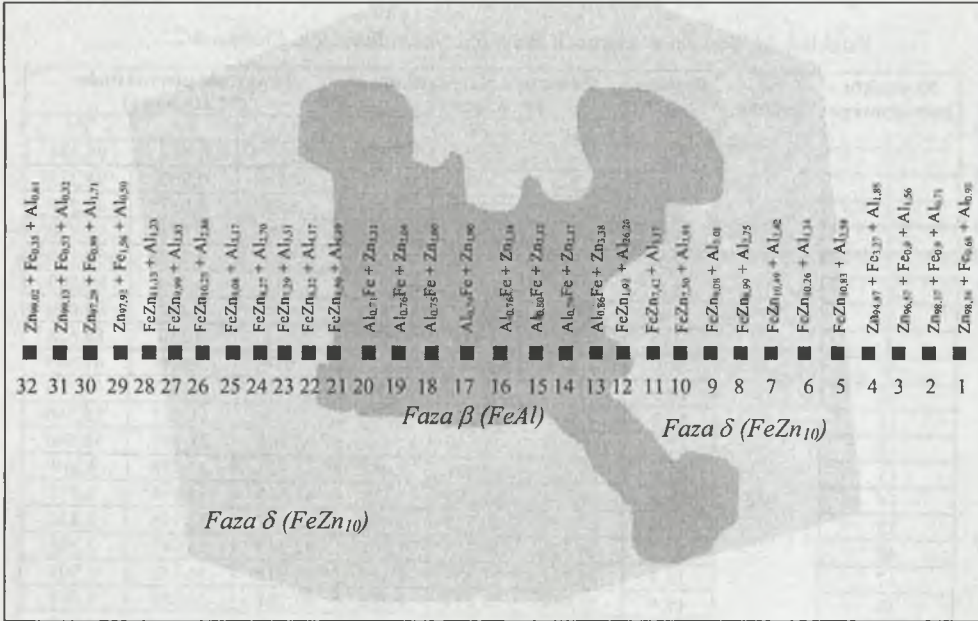
Rys. 78. Rozkład Al, Fe i Zn poprzez ziarno fazy międzymetalicznej Fe_mAl_n i osnowę cynkową. Próbką 4/1, $T = 1073$ K

Fig. 78. Distribution of Al, Fe and Zn in Fe_mAl_n intermetallic phase grain and zinc matrix. Test 4/1, $T = 1073$ K

Rozkład Al, Fe i Zn w ziarnach faz międzymetalicznych. Próbką 4/2.

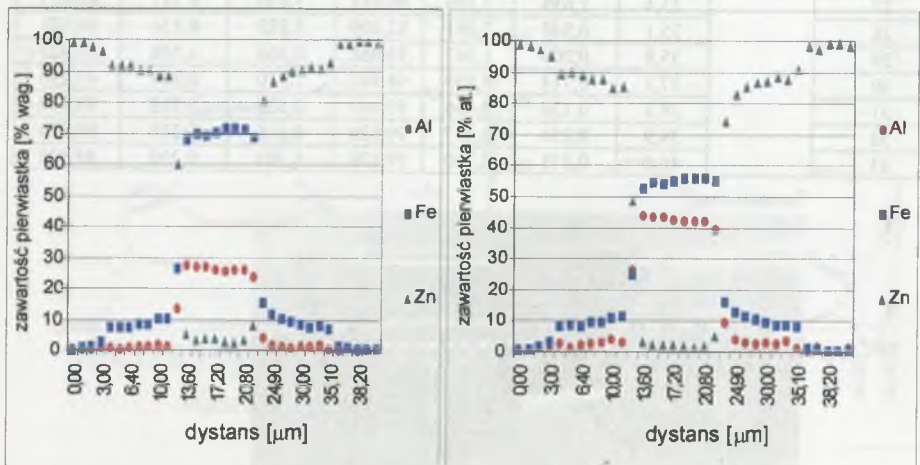
Nr punktu pomiarowego	Nr próbki	Dystans m	Zawartość pierwiastków (% wagowy)			Zawartość pierwiastków (% atomowy)		
			Al	Fe	Zn	Al	Fe	Zn
1	4/2	0,0	0,388	0,586	99,034	0,935	0,682	98,384
2		1,0	0,298	0,779	98,929	0,718	0,900	98,375
3		2,0	0,656	1,602	97,754	1,569	1,853	96,578
4		3,0	0,779	2,841	96,393	1,858	3,272	94,870
5		4,0	1,097	7,232	91,673	2,586	8,234	89,180
6		5,2	0,566	7,645	91,830	1,343	8,760	89,897
7		6,4	1,028	7,450	91,533	2,424	8,487	89,089
8		7,6	1,171	8,573	90,257	2,751	9,730	87,518
9		8,8	1,286	8,488	90,227	3,017	9,620	87,363
10		10,0	1,701	10,048	88,253	3,957	11,293	84,750
11		11,2	1,358	10,174	88,470	3,173	11,487	85,340
12		12,4	13,399	26,608	60,000	26,265	25,195	48,540
13		13,6	27,221	67,796	4,987	43,883	52,798	3,318
14		14,8	26,851	69,895	3,259	43,335	54,494	2,171
15		16,0	27,130	69,375	3,499	43,697	53,978	2,326
16		17,2	26,229	70,213	3,561	42,567	55,047	2,386
17		18,4	25,741	71,431	2,832	41,912	56,185	1,903
18		19,6	25,969	71,647	2,388	42,181	56,218	1,601
19		20,8	25,885	71,067	3,052	42,106	55,845	2,049
20		22,0	23,615	68,658	7,729	39,377	55,304	5,319
21		23,2	4,258	15,251	80,495	9,494	16,427	74,078
22		24,9	1,802	11,685	86,515	4,175	13,081	82,744
23		26,6	1,420	10,336	88,246	3,316	11,656	85,028
24		28,3	1,154	9,250	89,597	2,708	10,489	86,803
25		30,0	1,356	8,479	90,166	3,179	9,600	87,221
26		31,7	1,217	7,596	91,189	2,862	8,629	88,509
27		33,4	1,639	7,746	90,617	3,830	8,747	87,423
28		35,1	0,540	7,091	92,409	1,283	8,136	90,581
29		35,8	0,209	1,347	98,468	0,504	1,568	97,928
30		37,5	0,714	0,859	98,442	1,710	0,994	97,296
31		38,2	0,136	0,456	99,407	0,329	0,533	99,138
32		39,9	0,256	0,307	99,528	0,616	0,358	99,026
33		40,6	0,575	0,250	99,179	1,381	0,290	98,328

Rys. 79. Struktura ziarna fazy międzymetalicznej Fe_mAl_n . Próbką 4/2. $T = 1073\text{ K}$ Fig. 79. Structure of Fe_mAl_n intermetallic phase grain. Sample 4/2, $T = 1073\text{ K}$



Rys. 80. Skład cząsteczkowy fazy międzymetalicznej Fe_mAl_n oraz Fe_mZn_n i osnowy. Próbką 4/2, $T = 1073$ K

Fig. 80. Molecular composition of Fe_mAl_n intermetallic phase grain and of matrix. Sample 4/2, Sample 4/2, $T = 1073$ K,



Rys. 81. Rozkład Al, Fe i Zn poprzez ziarno fazy międzymetalicznej Fe_mAl_n i osnowę cynkową. Próba 4/2, $T = 1073$ K.

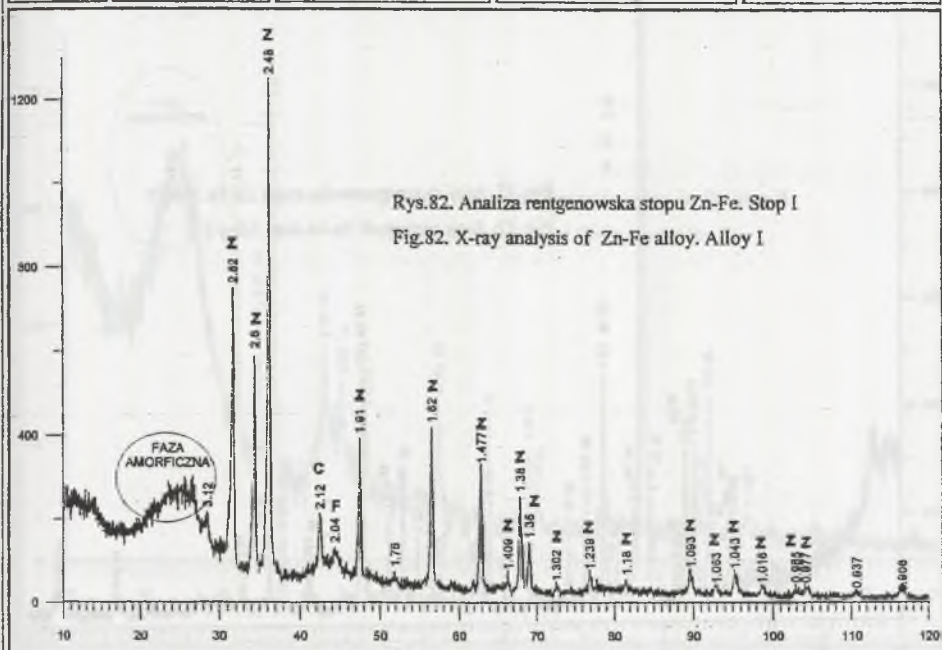
Fig. 81. Distribution of Al, Fe and Zn in Fe_mAl_n intermetallic phase grain and zinc matrix. Test 4/2, $T = 1073$ K



SYMBOL - STOP

ANALIZA RENTGENOWSKA

Nr próbki	Oznaczenie	Postać	Kolor	Uwagi
1	Stop I	proszek	czarny	



Fazy zidentyfikowane

Lp.	Nazwa wg karty ICDD	Wzór chem.	Nr karty ICDD	Znacznik	Uwagi
1	Zinc Oxide	ZnO	36-1451	Z	

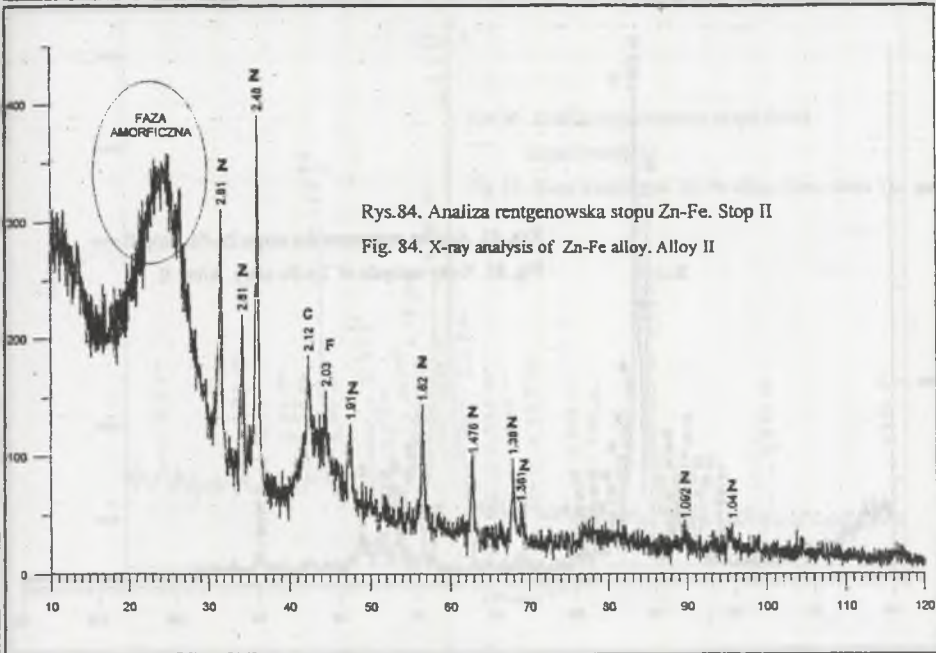
Fazy prawdopodobne

2	Iron Zinc	Fe_7Zn_{10}	71-0399	C	
3	Iron	Fe	06-0696	F	

SYMBOL - STOP

ANALIZA RENTGENOWSKA

Nr próbki	Oznaczenie	Postać	Kolor	Uwagi
3	Stop II	proszek	czarny	



Fazy zidentyfikowane

Lp.	Nazwa wg karty ICDD	Wzór chem.	Nr karty ICDD	Znacznik	Uwagi
1	Zinc Oxide	ZnO	36-1451	Z	

Fazy prawdopodobne

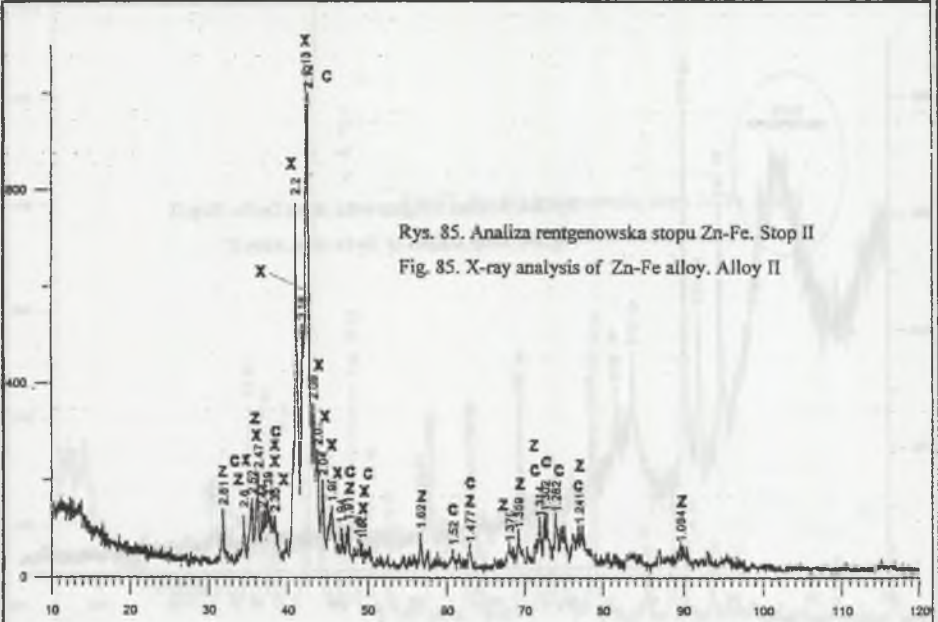
2	Iron Zinc	Fe ₃ Zn ₁₀	71-0399	C	
3	Iron	Fe	06-0696	F	



SYMBOL - STOP

ANALIZA RENTGENOWSKA

Nr próbki	Oznaczenie	Postać	Kolor	Uwagi
4	Stop II	proszek	szary	



Fazy zidentyfikowane

L p.	Nazwa wg karty ICDD	Wzór chem.	Nr karty ICDD	Znacznik	Uwagi
1	Iron Zinc	Fe_3Zn_{10}	71-0399	C	
2	Zinc Oxide	ZnO	36-1451	Z	
3	Iron Zinc	$FeZn_{6,67}$	45-1186	X	
4	Iron Zinc	$FeZn_{8,37}$	45-1185	X	
5	Iron Zinc	$FeZn_{10,98}$	45-1184	X	

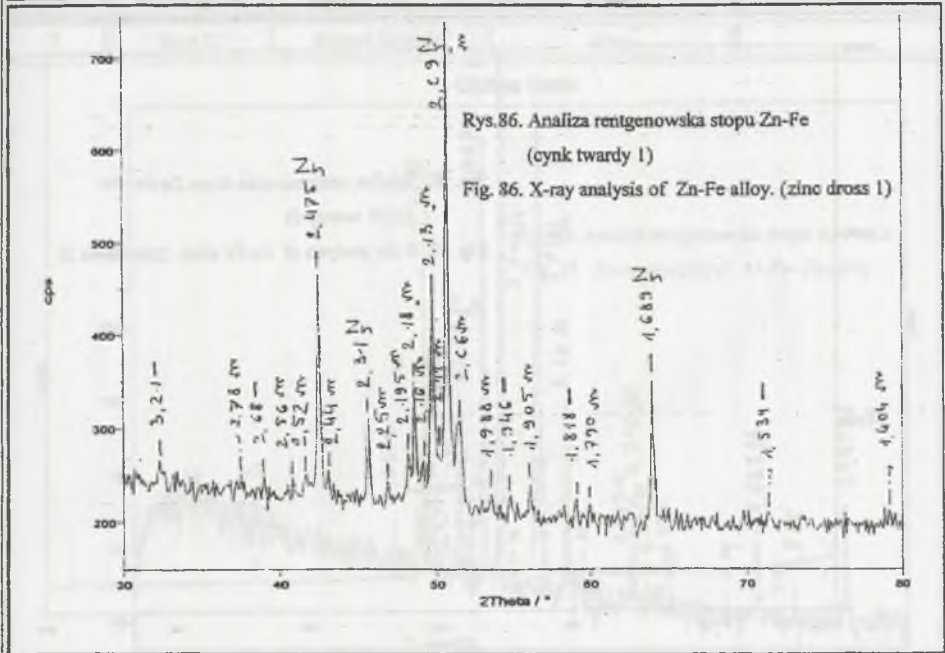
Fazy prawdopodobne



SYMBOL - STOP

ANALIZA RENTGENOWSKA

Nr próbki	Oznaczenie	Postać	Kolor	Uwagi
5	Cynk twardy I	drobne kawałki	szary	

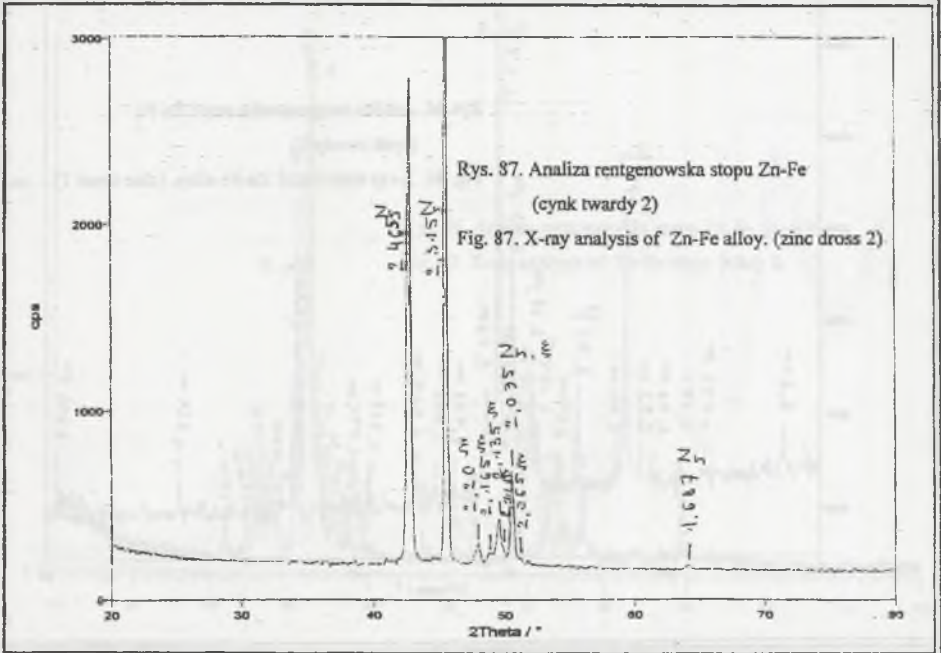




SYMBOL - STOP

ANALIZA RENTGENOWSKA

Nr próbki	Oznaczenie	Postać	Kolor	Uwagi
6	Cynk twardy 2	drobne kawałki	szary	



Rys. 37. Analiza rentgenowska stopu Zn-Fe (cynk twardy 2)

Fig. 37. X-ray analysis of Zn-Fe alloy. (zinc cross 2)

Fazy zidentyfikowane

L p.	Nazwa wg karty ICDD	Wzór chem.			Uwagi
1	Iron Zinc	FeZn			

Fazy prawdopodobne

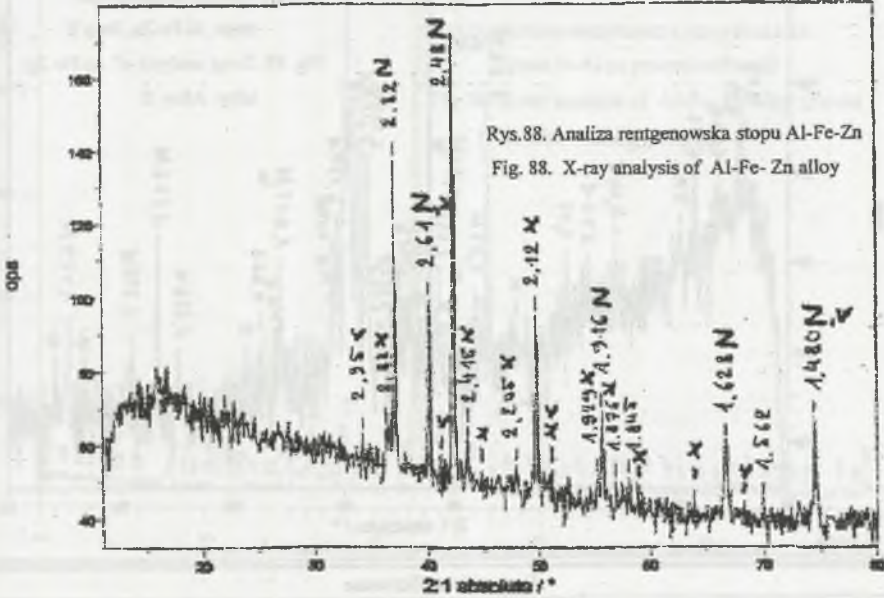


SYMBOL-STOP Fe-Zn

ANALIZA RENTGENOWSKA

Nr próbki	Oznaczenie	Postać	Kolor	Uwagi
7	Stop II	drobne kawałki	szary	

Online Scan



Rys.88. Analiza rentgenowska stopu Al-Fe-Zn
Fig. 88. X-ray analysis of Al-Fe-Zn alloy

Fazy zidentyfikowane

L p.	Nazwa wg karty ICDD	Wzór chem.	Znacznik	Uwagi
1	Zinc Oxide	ZnO	z	
2	Iron Zinc	FeZn ₄	x	

Fazy prawdopodobne

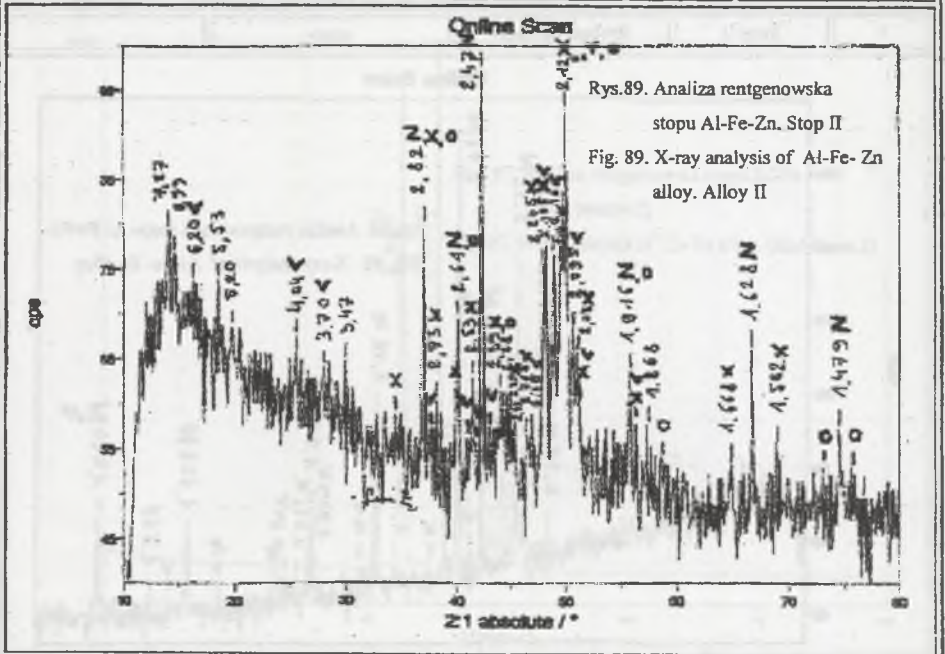
1	Iron Zinc	Fe ₃ Zn ₇	x	



SYMBOL-STOP Fe-Zn

ANALIZA RENTGENOWSKA

Nr próbki	Oznaczenie	Postać	Kolor	Uwagi
8	Stop II	małe kawałki	szary	



Fazy zidentyfikowane

L p.	Nazwa wg karty ICDD	Wzór chem.	Nr karty	Znacznik	Uwagi
1	Zinc Oxide	ZnO		z	
2	Iron Zinc	FeZn ₄		x	
3	Iron Zinc	Fe ₃ Zn ₇		o	
4	Iron Zinc	Fe _{0.85-x} Zn _x	34-1314	v	

Fazy prawdopodobne

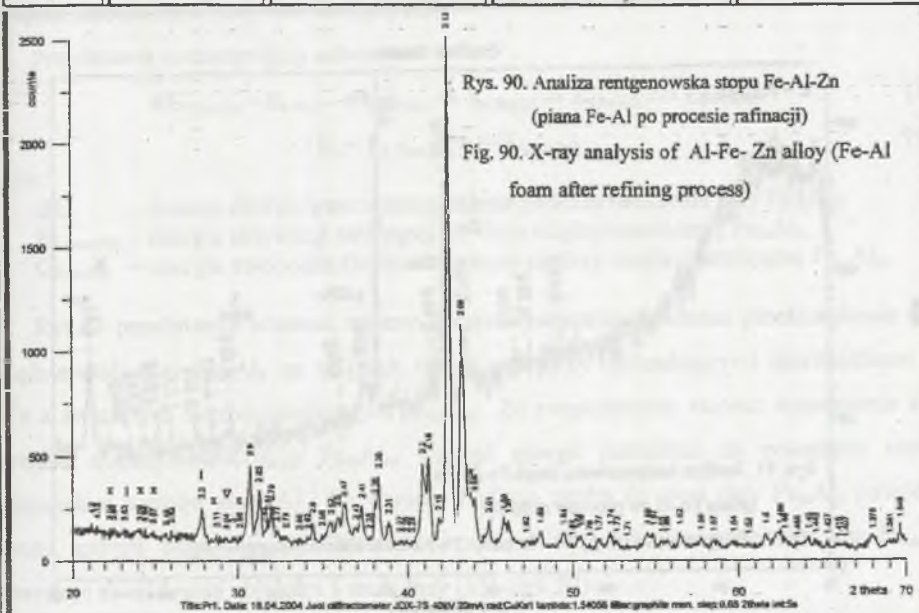
L p.	Nazwa wg karty ICDD	Wzór chem.	Nr karty	Znacznik	Uwagi



SYMBOL-STOP Fe-Al-Zn

ANALIZA RENTGENOWSKA

Nr próbki	Oznaczenie	Postać	Kolor	Uwagi
9	Piana Fe-Al	drobne kawałki	szary	



Fazy zidentyfikowane

Lp.	Nazwa wg karty ICDD	Wzór chem.	Znacznik	Uwagi
1	Iron aluminides	Fe_4Al_{13}	x	
2	Iron aluminides	Fe_2Al_5	!	
3	Iron aluminides	$FeAl_3$	Δ	
4	Zinc Iron	Fe_3Zn_{10}	•	
5	Zinc Iron	$Fe_{11}Zn_{40}$	∇	
6	Zinc Iron	$FeZn_{6,67}$	-	

Fazy prawdopodobne

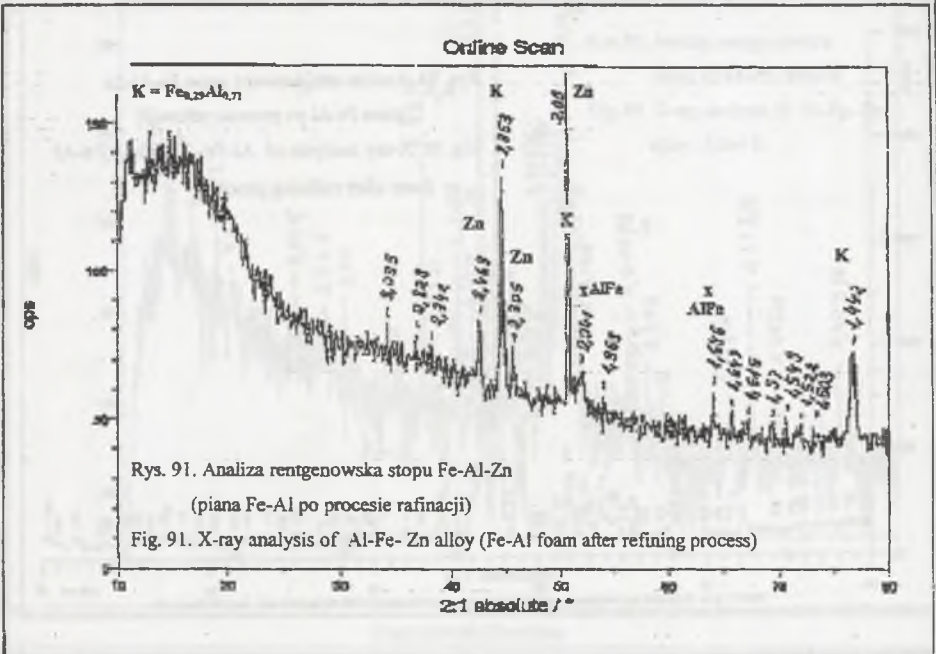
1				



SYMBOL-STOP Fe-Al-Zn

ANALIZA RENTGENOWSKA

Nr próbki	Oznaczenie	Postać	Kolor	Uwagi
10	Piana Fe-Al	drobne kawałki	szary	



Fazy zidentyfikowane

L p.	Nazwa wg karty ICDD	Wzór chem.	Znacznik	Uwagi
1	Iron aluminides	AlFe	x	
2	Iron aluminides	Fe _{0,21} Al _{0,71}	K	

Fazy prawdopodobne

1				

6.6. Kinetyka tworzenia się związków międzymetalicznych układu Fe-Al

6.6.1. Energia wewnętrzna ΔU układu Fe_mAl_n | ciecz tworzenia się związku międzymetalicznego Fe_mAl_n i $Fe_mAl_nZn_x$

Po naruszeniu równowagi na granicy układu faz Fe_mAl_n | ciecz atomy Al i Fe dyfundują do sieci fazy - zostaje pokonana bariera energetyczna pomiędzy atomami Al i Fe. Zmienia się energia aktywacji E_a oraz energia swobodna Gibbsa związku międzymetalicznego Fe_mAl_n - związek przechodzi w inny stan energetyczny.

Przedstawia to następujący schemat:

$$\Delta U_{Fe_mAl_n} = E_s FeAl \rightarrow E_s Fe_2Al \rightarrow E_s Fe_3Al \rightarrow E_s Fe_2Al_5 \rightarrow E_s Fe_4Al_3 \quad (10)$$

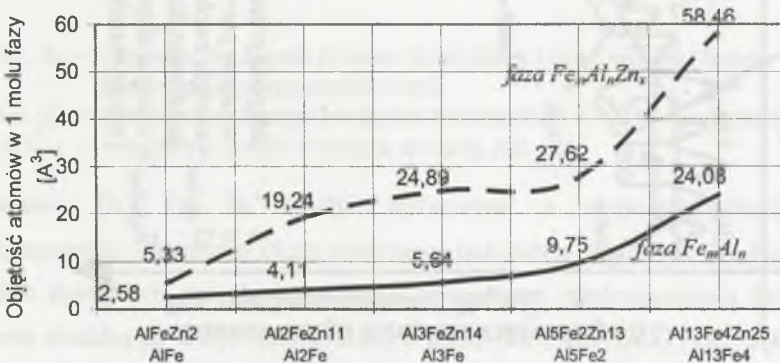
$$E_s = E_a Fe_mAl_n + (-G_{Fe_mAl_n}) \quad (11)$$

gdzie:

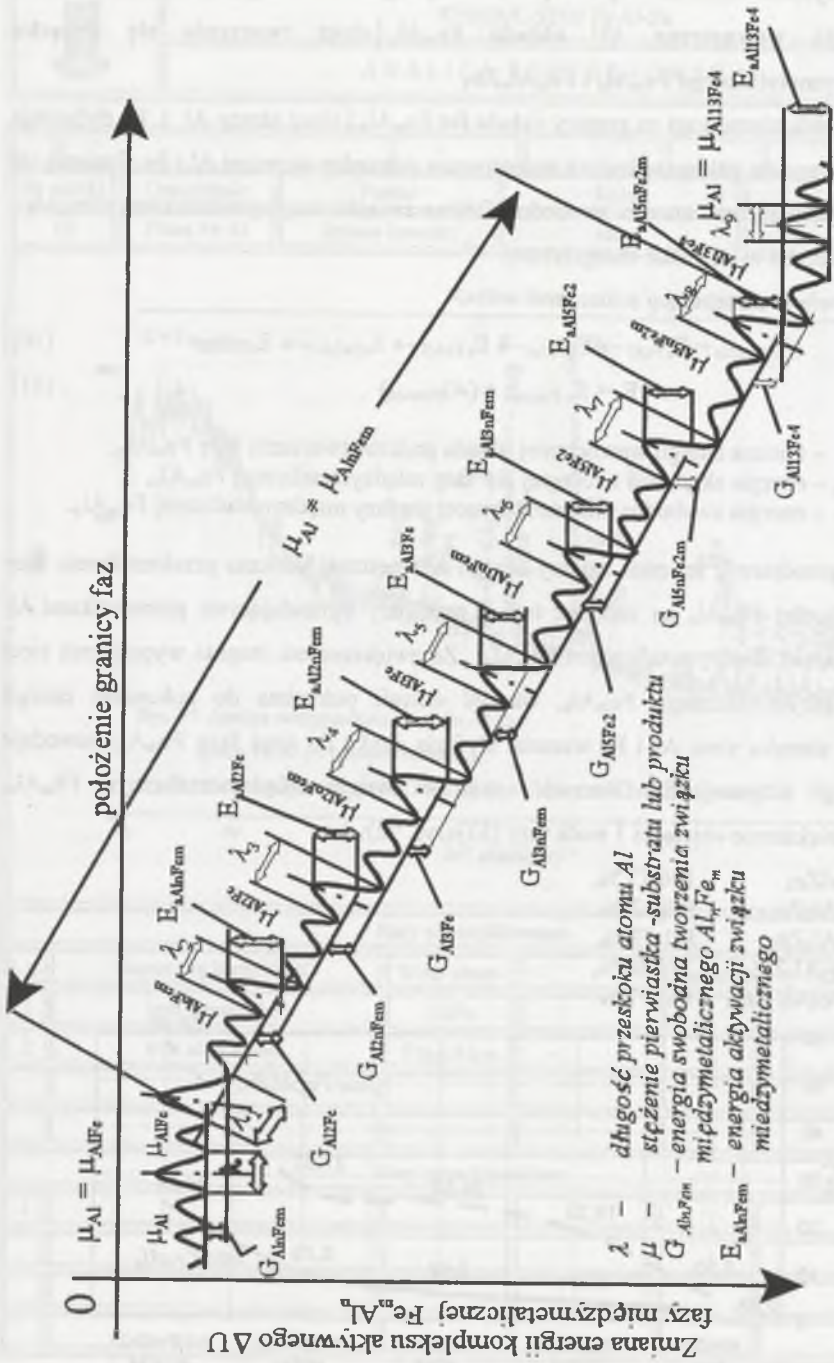
- ΔU – zmiana energii wewnętrznej układu podczas tworzenia fazy Fe_mAl_n ,
- $E_a Fe_mAl_n$ – energia aktywacji tworzącej się fazy międzymetalicznej Fe_mAl_n ,
- $G_{Fe_mAl_n}$ – energia swobodna Gibbsa tworzącej się fazy międzymetalicznej Fe_mAl_n .

Rys.93 przedstawia schemat zmiany energii wewnętrznej podczas przekształcania fazy międzymetalicznej Fe_mAl_n na skutek reakcji pomiędzy dyfundującymi pierwiastkami Al i Fe a związkiem międzymetalicznym Fe_mAl_n . Ze zwiększeniem stopnia wypełnienia sieci związku międzymetalicznego Fe_mAl_n , wartość energii potrzebna do pokonania energii potencjalnej atomów sieci Al i Fe wzrasta. Dyfuzja cynku do sieci fazy Fe_mAl_n powoduje wzrost energii aktywacji E_a . Obecność cynku w związku międzymetalicznym Fe_mAl_n , powoduje zwiększenie objętości 1 mola fazy [53] (rys. 92):

- FeAl do $FeAlZn_2$ - 106,73 %,
- $FeAl_2$ do $FeAl_2Zn_{11}$ - 368,32 %,
- $FeAl_3$ do $FeAl_3Zn_{14}$ - 341,52 %,
- Fe_2Al_5 do $Fe_2Al_5Zn_{13}$ - 183,46 %,
- Fe_4Al_{13} do $Fe_4Al_{13}Zn_{25}$ - 142,77 %.



Rys. 92. Objętość atomów 1 mola fazy międzymetalicznej Fe-Al i Fe-Al-Zn
Fig. 92. Atomic volume of 1 mole of Fe-Al and Fe-Al-Zn intermetallic phase



Rys. 93. Wykres energii wewnętrznej ΔU układu podczas tworzenia się fazy miedzymetalicznej Fe_mAl_n
 Fig. 93. Diagram of changes in inner energy ΔU of the system during formation of Fe_mAl_n intermetallic phase

6.6.2. Energia swobodna G_{AB} tworzenia związku międzymetalicznego Fe_mAl_n

Miarą stabilności fazy międzymetalicznej jest wielkość jej energii swobodnej Gibbsa. Im większa jest jej wartość ujemna, tym bardziej dana faza jest stabilna. W przypadku współistnienia w układzie szeregu faz międzymetalicznych, jak w przypadku układu Fe-Al, sekwencja ich tworzenia się w warunkach równowagowych lub zbliżonych jest taka, że najpierw tworzy się faza o największej, ujemnej energii swobodnej Gibbsa, ΔG , a następnie kolejne fazy, zgodnie z kolejnością determinowaną wartościami ich ΔG . Ponieważ nie jest możliwe wyznaczenie bezwzględnej wartości ΔG , określa się ją względem pewnego, umownego poziomu odniesienia. Powszechnie stosowanym standardem międzynarodowym jest tzw. *SER* – *Standard Element Reference*, według którego ΔG danej substancji, fazy czy związku przyjmuje się dla elementów składowych, o strukturze stabilnej w temperaturze pokojowej (298,14 K) i przy ciśnieniu atmosferycznym (1013,25 Pa).

W przypadku rozpatrywanego układu Al-Fe będą to: dla Al struktura kubiczna ściennie centrowana (A1-fcc) i dla Fe – struktura kubiczna przestrzennie centrowana (A2-bcc). Przy rozpatrywaniu konkretnych zagadnień praktycznych mamy jednak do czynienia z różnymi warunkami, stosownie do których możemy stanowić własny poziom odniesienia dla ΔG ; tak też jest w poniższym przypadku, tj. powyżej temperatury 933,6 K zmienia się stan skupienia Al ze stałego na ciekły, zaś powyżej tej temperatury przyjmujemy dla aluminium ten poziom odniesienia jako standardowy.

Na energię swobodną Gibbsa fazy lub związku międzymetalicznego składa się kilka elementów, co na przykładzie związku (fazy) dwuskładnikowej można wyrazić następująco [35,54]:

$$G_{AB} = X_A G_A + X_B G_B + \Delta G_{AB}^f \quad (12)$$

gdzie:

- X_A, X_B – odpowiednio ułamki molowe składnika A i B w związku (fazie), odpowiadające jego stechiometrii,
- G_A, G_B – odpowiednio energie swobodne pierwiastków A i B w standardzie SER;
- ΔG_{AB}^f – energia swobodna tworzenia związku AB.

Wartości G_A, G_B są zwykle wyznaczone z eksperymentalnych danych kalorymetrycznych – pomiarów ciepła właściwego pod stałym ciśnieniem, C_p . Na podstawie wszystkich dostępnych danych na ten temat sporządzono międzynarodową bazę danych; najbardziej aktualną jej wersję opublikowano w periodyku CALPHAD, VOL 15(4), p.p.317-425(1991). Wielkości energii swobodnej tworzenia są wyznaczone bądź eksperymentalnie, lub w połączeniu wyników doświadczeń z odpowiednimi obliczeniami termodynamicznymi

(optymalizacja), co jest zajęciem wąskiej grupy ekspertów. Wyniki tego typu prac są zwykle gromadzone w odpowiednich bazach danych, z których tylko kilka jest ogólnodostępnych, np. wymieniona baza opublikowana w CALPHADZIE. Niekiedy wyniki te nie są publikowane, lecz podawane do wiadomości wyłącznie dla wymienionej grupy ekspertów, a rozpowszechniane w tzw. komercyjnych bazach danych. Korzystanie z nich jest możliwe tylko przez ich zakup oraz przy zastosowaniu odpowiedniego oprogramowania, umożliwiającego rozszyfrowanie informacji w nich zawartych. Programy (np. ThermoCalc, zastosowany w obliczeniach) oraz ich obsługa wymagają jednak specjalnych kwalifikacji. Zarówno sam program, jak i kurs jego obsługi są również płatne.

Molową energię swobodną Gibbsa faz międzymetalicznych w układzie Fe-Al z uwzględnieniem punktu topienia Al-933,6K, w zakresie temperatur 923 –1023K przedstawia tablica 16. Dla pierwszych dwóch temperatur punktem odniesienia są: stały Al i stałe Fe, dla pozostałych temperatur ciekłe Al i stałe Fe.

Tablica 16

Molowa energia swobodna związków międzymetalicznych
w układzie Fe-Al [35]

T [K]	- ΔG_{AB} fazy [J/mol]			
	Fe ₄ Al ₁₃	FeAl ₃	Fe ₂ Al ₅	FeAl ₂
873	61351	61991	62609	63999
923	61883	62494	63106	63926
933	62431	63045	63659	64491
943	62982	63599	64216	65059
953	63536	64155	64775	65630
963	64094	64716	65339	65630
973	64656	65280	65905	66783
983	65220	65847	66475	67365
993	65789	66419	67049	67950
1003	66360	66992	67625	68538
1013	66935	67570	68205	69129
1023	67514	68152	68789	69724
1073	68055	68750	69388	70345

Oprócz powyższych związków międzymetalicznych, w przedziale temperatur 923-1023 K (650-750°C) są stabilne dwie fazy niestechiometryczne:

- faza uporządkowana B2-BCC, zwana czasem AlFe,
- faza nieuporządkowana BCC-A2.

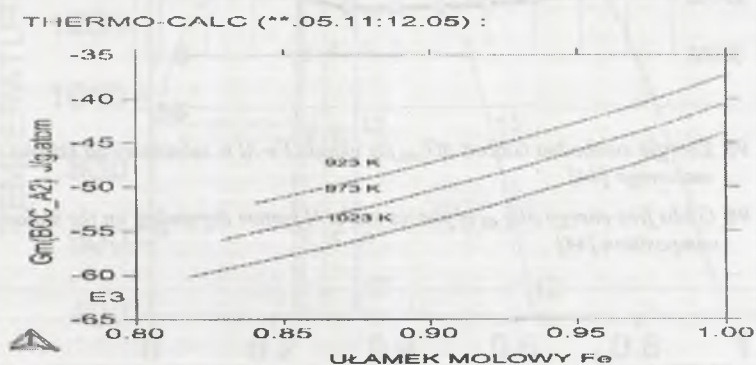
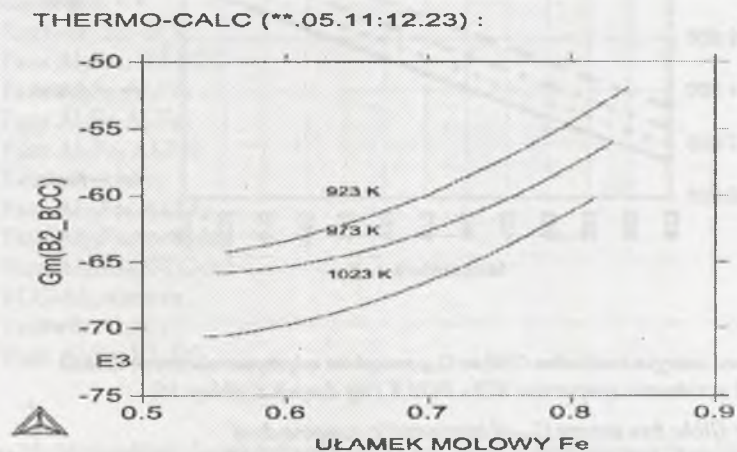
Zakresy ich występowania w rozpatrywanym przedziale temperatur przedstawia tablica 17.

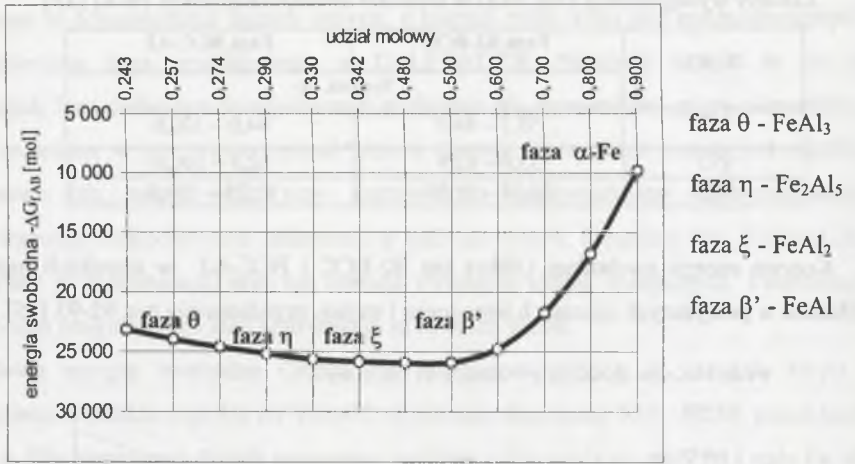
Tablica 17

Zakresy występowania fazy FeAl w układzie dwuskładnikowym Fe-Al [35]

T [K]	Faza B2-BCC	Faza BCC-A2
	% atom. Fe	
923	55,7 – 84,0	84,0 – 100,0
973	55,0 – 82,9	82,9 – 100,0
1023	54,18 – 81,75	81,75 – 100,0

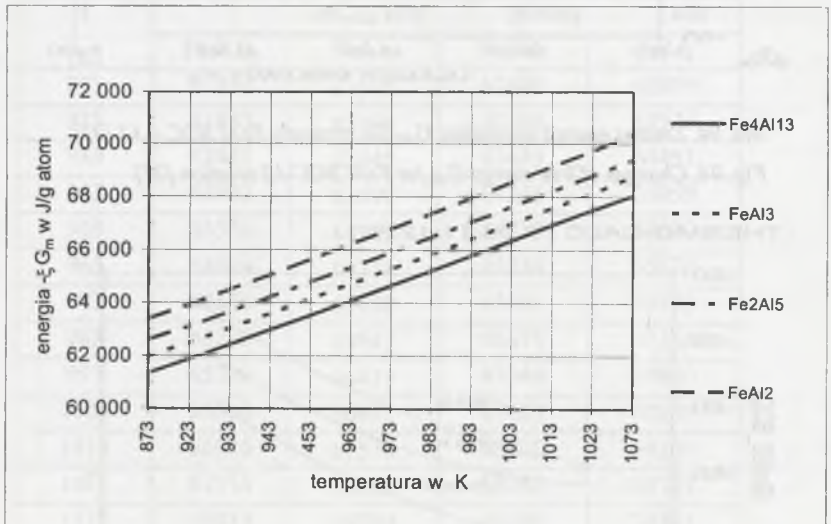
Krzywe energii swobodnej Gibbsa faz B2-BCC i BCC-A2 w ułamkach molowych, obliczone w powyższych zakresach temperatur i stężeń, przedstawiają rys. 92-93 [35].

Rys. 94. Zmiana energii swobodnej G_{AB} dla roztworu FeAl BCC – A2 [35]Fig. 94. Changes of free energy G_{AB} for FeAl BCC-A2 solution [35]Rys. 95. Zmiana G_{AB} dla roztworu FeAl – B2 BCC [35]Fig. 95. Changes of G_{AB} for FeAl-B2 BCC solution [35]



Rys. 96. Energia swobodna Gibbsa $\Delta G_{f,AB}$ faz układu Fe-Al w zależności od składu molowego [44]

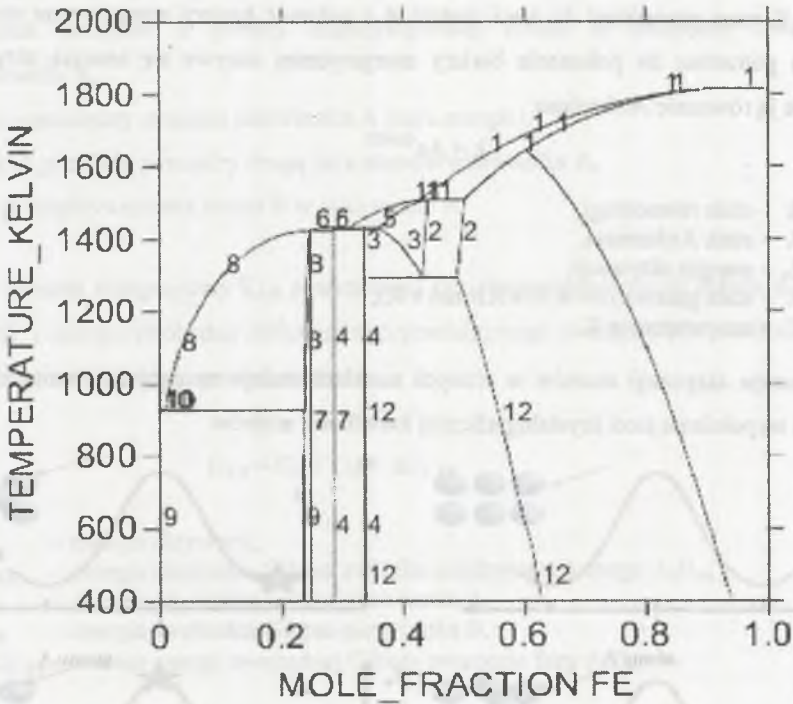
Fig. 96. Gibbs free energy $\Delta G_{f,AB}$ of phases in Fe-Al system depending on the molar composition [44]



Rys. 97. Molowa energia swobodna Gibbsa G_{AB} związków międzymetalicznych układu Fe-Al w zakresie temperatur 873 - 1073 K (wg danych z tablicy 16)

Fig. 97. Molar Gibbs free energy G_{AB} of intermetallic compounds of Fe-Al system in the temperature range 873-1073 K (according to data from table 16)

THERMO-CALC (**.04.10:12.00) :



Identyfikacja faz:

1. Roztwór, B2-BCC
2. Faza Al_5Fe_4 , B2-BCC
3. Faza Al_2Fe Al_5Fe_4
4. Faza Al_2Fe Al_5Fe_2
5. Faza Al_5Fe_2 Al_5Fe_4
6. Roztwór Al_5Fe_2
7. Faza $Al_{13}Fe_4$ Al_5Fe_2
8. Faza $Al_{13}Fe_4$ roztwór
9. Faza $Al_{13}Fe_4$, FCC-A1
10. FCC-A1, roztwór
11. Roztwór Al_5Fe_4
12. Faza Al_7Fe , B2-BC

Rys. 98. Model układu 2-składnikowego Al-Fe po analizie termodynamicznej [35]

Fig. 98. Model of the two-component Al-Fe system after thermodynamic analysis [35]

6.6.3. Energia aktywacji tworzących się faz międzymetalicznych

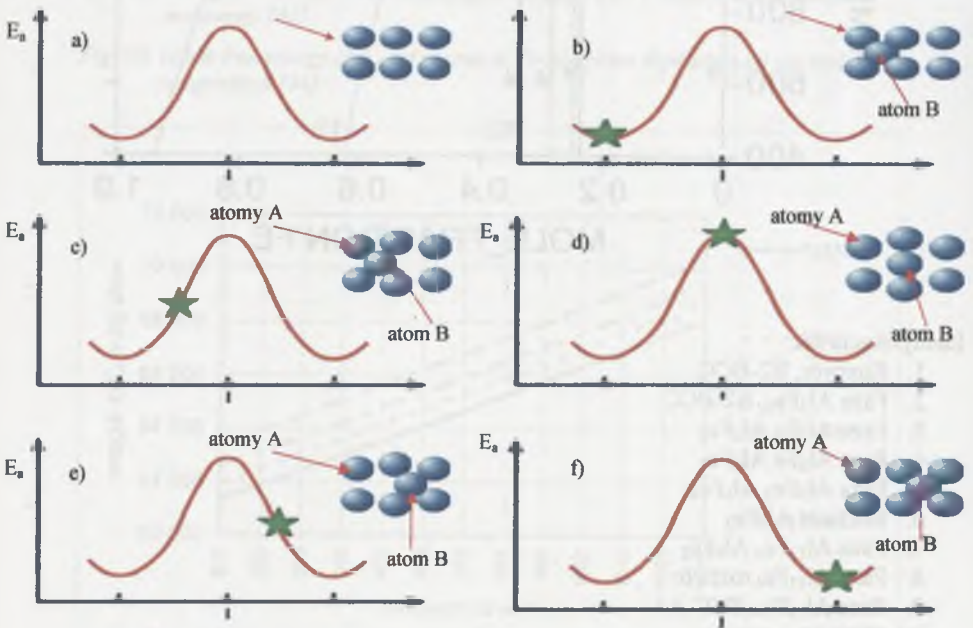
Każdy atom w sieci krystalograficznej otacza bariera energetyczna. Aby mogła zaistnieć reakcja tworzenia fazy międzymetalicznej pomiędzy dwoma pierwiastkami A i B, atom metalu B musi przeniknąć do sieci metalu A i pokonać bariery energetyczne atomów A. Energia potrzebna do pokonania bariery energetycznej nazywa się energią aktywacji E_a i opisuje ją równanie Arrheniusa:

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (13)$$

gdzie:

- k - stała równowagi,
- A - stała Arrheniusa,
- E_a - energia aktywacji,
- R - stała gazowa ($R = 8,314 \text{ KJ/mol} \times \text{K}$),
- T - temperatura w K.

Energia aktywacji atomów w różnych metalach maleje na ogół ze zmniejszaniem się stopnia wypełnienia sieci krystalograficznej i wielkości atomów.



- Objaśnienia:
- ★ energia aktywacji odpowiadająca położeniu atomu pierwiastka B w sieci pierwiastka A
 - atomy reagentów pierwiastka A i B
 - krzywa energii aktywacji

Rys. 99. Szkic przemieszczania się atomu pierwiastka B pomiędzy atomami sieci pierwiastka A i energia aktywacji E_a tworzonego związku międzymetalicznego

Fig. 99. Displacement of B element atom among atoms of A element lattice and activation energy E_a of the forming intermetallic compound

Rys. 97a do 97f przedstawiają różny stan dyfuzji atomu B do sieci pierwiastka A:

- stan równowagi pierwiastka A,
- pozycję międzywęzłową atomu B w sieci pierwiastka A,
- początek przejścia z pozycji międzywęzłowej atomu B pomiędzy dwa atomy pierwiastka A,
- pozycję pomiędzy atomami pierwiastka A (max.energia),
- początek przejścia pomiędzy drugą parą atomów pierwiastka A,
- pozycję międzywęzłową atomu B w sieci atomu A.

Na poziom energetyczny E_{AB} powstawania faz międzymetalicznych składa się energia aktywacji i energia swobodna związku międzymetalicznego pomiędzy pierwiastkami A i B. Można to opisać następującymi równaniami:

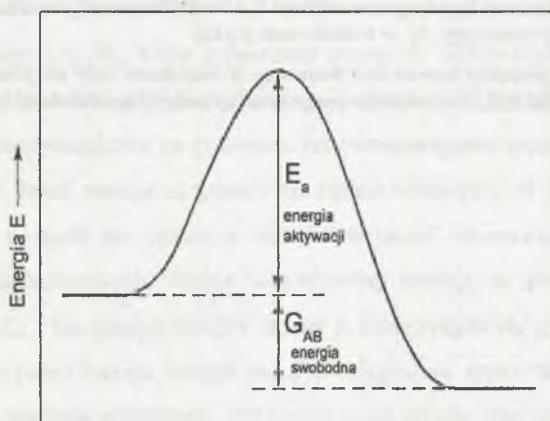
$$E_{AB} = E_a + G_{AB} \quad (14)$$

$$G_{AB} = G_A + G_B + \Delta G_{f AB} \quad (15)$$

gdzie:

- E_a – energia aktywacji,
- G_{AB} – energia swobodna Gibbsa związku międzymetalicznego A_nB_m ,
- G_A – energia swobodna Gibbsa pierwiastka A,
- G_B – energia swobodna Gibbsa pierwiastka B,
- $\Delta G_{f AB}$ – zmiana energii swobodnej Gibbsa tworzenia fazy A_nB_m .

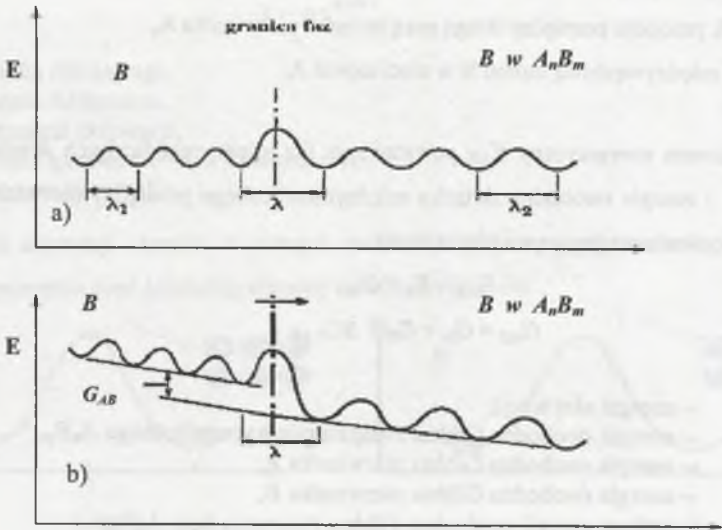
Energię powstawania związku międzymetalicznego pomiędzy pierwiastkami A i B przedstawia schematycznie rys.100.



Rys. 100. Energia aktywacji i energia swobodna Gibbsa tworzenia związku międzymetalicznego A_nB_m

Fig. 100. Activation energy and Gibbs free energy of formation of A_nB_m intermetallic compound

W pobliżu granicy fazowej pomiędzy pierwiastkiem B a związkiem międzymetalicznym A_nB_m , na skutek przeskoków atomu B pokonana zostaje bariera energii aktywacji pomiędzy atomami sieci A oraz energii swobodnej Gibbsa tworzącego się związku międzymetalicznego A_nB_m , a związek przechodzi w inny stan energetyczny E_{AB} . Pokazuje to schemat na rys. 101 [35].



objaśnienia: ν - częstość przeskoków atomu, λ - długość przeskoków

Rys. 101. Schemat bariery energetycznej i częstotliwości przeskoków w pobliżu granicy fazowej między pierwiastkiem B a związkiem międzymetalicznym A_nB_m : a) stan równowagi; b) w trakcie reakcji [35]

Fig. 101. Sketch of potential barrier and frequency of overshoots near the phase boundary between B element and A_nB_m intermetallic compound: a) state of equilibrium; b) during reaction [35]

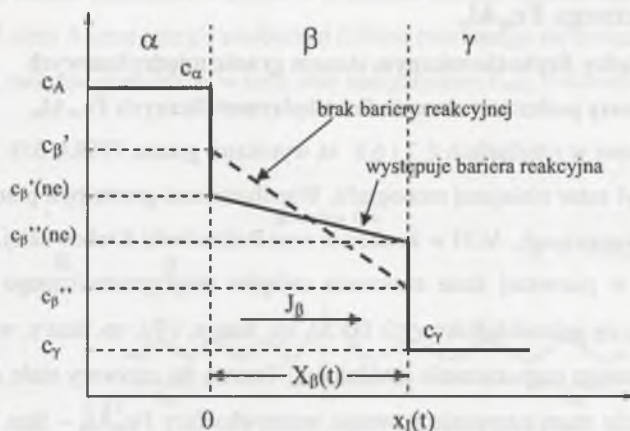
6.7. Badanie transportu masy podczas tworzenia związku międzymetalicznego Fe_mAl_n

6.7.1. Zależności pomiędzy fizykochemicznym stanem granic międzyczłonowych i transportem masy podczas tworzenia faz międzymetalicznych Fe_mAl_n

Badania przedstawione w rozdziałach 6.7 i 6.8 są wynikami grantu 7T08A 018 18 [35], którego kierownikiem był autor niniejszej monografii. Współautorami grantu byli pracownicy Politechniki Śląskiej w Katowicach, AGH w Krakowie oraz Politechniki Krakowskiej.

Badania zakładały w pierwszej fazie tworzenia związku międzymetalicznego Al_nFe_m układ dwóch stykających się jednoskładnikowych faz Al, np. faza α , i Fe, np. faza γ , w którym następuje proces wzajemnego rozpuszczania składników. Tworzą się roztwory stałe Al w Fe i Fe w Al i po osiągnięciu stanu nasycenia powstaje warstewka fazy Fe_mAl_n – faza β , która wzrasta kontrolowana dyfuzją, jak i szybkością procesów na granicy faz. Przyrost warstwy następuje w wyniku reakcji strumieni składników Al i Fe, które dyfundują do granic fazowych oraz reakcji zachodzących na granicy faz zgodnie z warunkami termodynamicznymi. Skład chemiczny narastającego związku oznaczono $FeAl_n$, gdzie „n” jest liczbą atomów Al przypadających na jeden atom żelaza w danym związku, na przykład dla $FeAl$, $n=1$, a dla $FeAl_2$, $n=2$. Zakłada się, że objętości molowe składników są takie same. Analizowano wzrost warstwy związku $FeAl_n$ (faza β) w wyniku reakcji pomiędzy fazami α i γ (rys.102) [35]. Faza α jest czystym składnikiem A, natomiast γ czystym składnikiem B.

Zakłada się że stężenia składnika A na granicach faz nie są równe wartościom równowagowym $C_\beta'(ne) < C_\alpha'$ oraz $C_\alpha'' > C_\beta''(ne)$ oraz że A_nB można traktować jako związek niehomogeniczny ($A_{n-y}B$), który rozpuszcza atomy A. Jeżeli szybkość reakcji na granicy faz jest dużo większa od szybkości dyfuzji A w warstwie δ , wtedy można założyć lokalną równowagę termodynamiczną na granicach faz (równowagowe stężenie składnika A w pobliżu granicy γ/δ). Jeżeli reakcja na granicy faz będzie wolniejsza od szybkości dyfuzji w warstwie, wówczas związek nie będzie w stanie „utrzymać” równowagowego stężenia składnika A na granicach fazowych. Proces kontrolowany reakcją na granicy faz będzie wolniejszy i $C_\beta'(ne) < C_\alpha'$. Na granicy faz β/γ atomy A będą reagowały z atomami B fazy powodując wzrost fazy. Jeżeli reakcja nastąpi zaraz po osiągnięciu przez atom powierzchni, stężenie równowagowe zostanie zachowane. Natomiast jeżeli proces powierzchniowy będzie powolny, atomy A będą się kumulować na granicy faz. Nastąpi przesycenie ponad stężenie równowagowe i będzie to proces kontrolowany reakcją na granicy faz.



gdzie:

c_{β}' i c_{β}'' – równoważnikowe stężenie A na granicach β/α i β/γ
 $c_{\beta}'(ne)$ i $c_{\beta}''(ne)$ – rzeczywiste stężenie A na tych granicach
 J_{β} - strumień składnika A

Rys. 102. Wzrost warstwy β kontrolowany procesami transportu składnika A [35]

Fig. 102. Increase in β layer controlled by processes of A component transport [35]

Dla związków o małym zakresie homogeniczności ($a \cong \text{const}$) i wolnych procesów strumieni w warstwie nie zależy od położenia, więc gradient jest stały w każdej chwili „t” i jest tylko funkcją czasu.

$$\frac{\partial c_p}{\partial t} = 0 = -\text{div}(J_p) \quad (16)$$

zatem $J_{\beta} = J_{\beta}(t)$ i gdy ponadto $D = \text{const}$; wówczas:

$$J_{\beta}(t) = -D_{\beta} \frac{\partial c}{\partial x}(t) \quad (17)$$

więc gradient jest stały w każdej chwili t, więc:

$$J_{\beta} = J_{\beta}(t) \quad (18)$$

Gradient stężenia w warstwie można zapisać w formie:

$$\frac{dc_{\beta}}{dx} = \frac{c_{\beta}''(ne) - c_{\beta}'(ne)}{X_{\beta}} \quad (19)$$

więc strumień dyfuzyjny w warstwie będzie równy:

$$J_{\beta} = -D \frac{c_{\beta}''(ne) - c_{\beta}'(ne)}{X_{\beta}} \quad (20)$$

Strumienie składnika A w wyniku reakcji powierzchniowych (przejścia przez granicę faz) wynoszą odpowiednio:

$$J_{\beta} = (c_{\beta} - c_{\beta}(ne)) K_{\beta} \quad (21)$$

$$J_{\beta} = (c_{\beta}(ne) - c_{\beta'}) K_{\beta'} \quad (22)$$

gdzie: K_{β} i $K_{\beta'}$ są stałymi szybkości reakcji do granicy faz α/β i β/γ .

Związek pomiędzy strumieniem dochodzącym do granicy faz β/γ (warunek Stefana), na której zachodzi wzrost fazy δ ($aA + B = A_2B$), a szybkością ruchu granicy ma postać:

$$c_{\beta'}(ne) \frac{dx_1}{dt} = J_{\beta} \quad (23)$$

Zatem układ równań będzie następujący:

$$\begin{cases} J_{\beta} = -D \frac{c_{\beta'}(ne) - c_{\beta}(ne)}{X_{\beta}} & (24) \\ J_{\beta} = (c_{\beta} - c_{\beta}(ne)) K_{\beta} & (25) \\ J_{\beta} = (c_{\beta}(ne) - c_{\beta'}) K_{\beta'} & (26) \end{cases}$$

Niewiadomymi w tym układzie równań są: J_{β} , $c_{\beta}(ne)$ i $c_{\beta'}(ne)$. Dodając stronami równania (25) i (26), a następnie podstawiając równanie (30) otrzymamy wyrażenie na strumień J_{β} :

$$J_{\beta} = \frac{\Delta c_{\beta} K_{\beta}^{eff}}{1 + \frac{X_{\beta} K_{\beta}^{eff}}{D_{\beta}}} \quad (27)$$

gdzie K_{β}^{eff} i ρc_{δ} zdefiniujemy jako: $\frac{1}{K_{\beta}^{eff}} = \frac{1}{K_{\beta}} + \frac{1}{K_{\beta'}}$ (28)

$$\Delta c_{\beta} = c_{\beta} - c_{\beta'} \quad (29)$$

Podstawiając teraz otrzymane równanie na strumień „ J_{β} ” do warunku brzegowego Stefana (równanie (24)) otrzymamy wyrażenie na szybkość wzrostu warstwy, która będzie równa szybkości poruszania się granicy „ x_1 ”.

$$\frac{dX_{\beta}}{dt} = \frac{dx_1}{dt} = \frac{J_{\beta}}{c_{\beta'}(ne)} \quad (30)$$

$$\frac{dX_{\beta}}{dt} = \frac{G_{\beta} \Delta c_{\beta} K_{\beta}^{eff}}{1 + X_{\beta} \frac{K_{\beta}^{eff}}{D_{\beta}}} \quad (31)$$

gdzie współczynnik wymiarowy: $G_{\beta} = \frac{1}{c_{\beta'}(ne)}$ (32)

Jeżeli zdefiniujemy X_{β}^* jako grubość krytyczną, przy której następuje zmiana charakteru wzrostu warstwy z kontrolowanego reakcją na granicy faz na kontrolowany dyfuzją, gdzie:

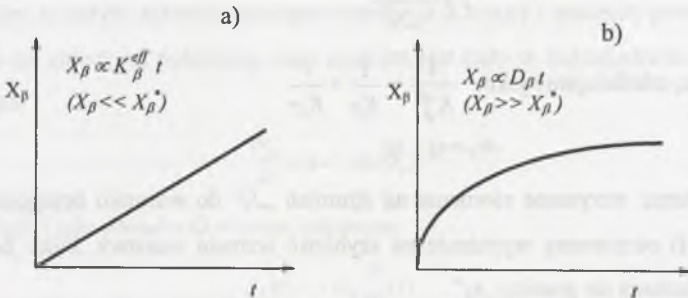
$$X_{\beta}^* = D_{\beta} / K_{\beta}^{eff} \quad (33)$$

$$\frac{dX_{\beta}}{dt} = G_{\beta} \Delta c_{\beta} K_{\beta}^{eff} \quad \text{lub} \quad X_{\beta} \propto t \quad (34)$$

Dla dużych X_{β} ($X_{\beta}/X_{\beta}^* \gg 0$), $D_{\beta} \gg K_{\beta}^{eff}$, a więc proces jest kontrolowany reakcją na granicy faz; wtedy otrzymujemy dla małych X_{β} ($X_{\beta}/X_{\beta}^* \gg 1$), $D_{\beta} \ll K_{\beta}^{eff}$, czyli wzrost warstwy będzie kontrolowany dyfuzją. Jeżeli pominiemy 1 w mianowniku, otrzymamy:

$$\frac{dX_{\beta}}{dt} = G_{\beta} \Delta c_{\beta} \frac{D_{\beta}}{X_{\beta}} \quad \text{lub} \quad X_{\beta}^2 \propto t \quad (35)$$

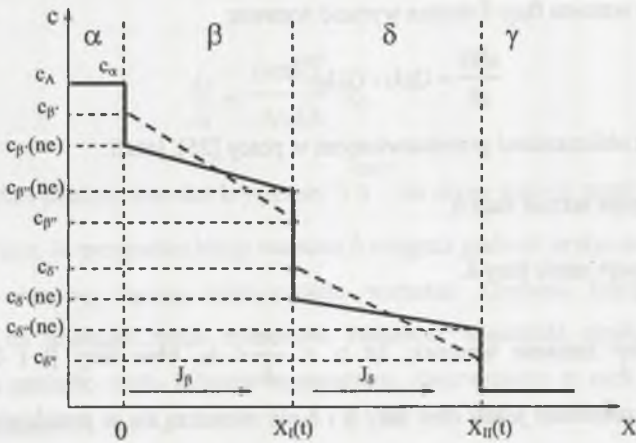
Równania te pokazują nam dobrze znaną zależność: jeżeli wzrost warstwy jest kontrolowany reakcją na granicy faz, to $X_{\beta} \propto t$, natomiast w przypadku wzrostu kontrolowanego dyfuzją $X_{\beta} \propto t^{1/2}$. Każdy proces wzrostu kontrolowany szybkością reakcji zmieni swój charakter na kontrolowany dyfuzją, gdy grubość warstwy X_{β} osiągnie wystarczającą wartość, aby $X_{\beta}/X_{\beta}^* \gg 1$.



Rys. 103. Grubość warstwy X_{β} w funkcji czasu: a) wzrost warstwy kontrolowany szybkością reakcji na granicy faz; b) wzrost warstwy kontrolowany dyfuzją [35]

Fig. 103. Thickness of X_{β} layer in function of time: a) layer growth controlled by reaction rate at interfaces; b) layer growth controlled by diffusion [35]

Podczas tworzenia warstwy fazy X_β poprzez dyfuzję składnika A i B może nastąpić dwuwarstwowy konkurencyjny wzrost dwóch faz (rys.104) [35].



Rys. 104. Równoczesny konkurencyjny wzrost dwóch warstw β i δ [35]

Fig. 104. Simultaneous and competitive increase in the second β and δ layers [35]

Szybkości poruszania się granic $x_I(t)$ i $x_{II}(t)$ można przedstawić za pomocą równań:

$$(c_{\beta''(ne)} - c_{\delta'(ne)}) \frac{dX_I}{dt} = J_\beta - J_\delta \quad (36)$$

$$c_{\delta''(ne)} \frac{dX_{II}}{dt} = J_\delta \quad (37)$$

gdzie: J_β i J_δ są odpowiednio strumieniami składnika A w warstwie β i δ

$$J_\beta = -D \frac{c_{\beta''(ne)} - c_{\beta'(ne)}}{X_\beta} \quad (38)$$

$$J_\delta = -D \frac{c_{\delta''(ne)} - c_{\delta'(ne)}}{X_\delta} \quad (39)$$

Szybkość wzrostu fazy β wynosi:

$$\frac{dX_\beta}{dt} = \frac{dX_I}{dt} \quad (40)$$

natomiast dla fazy δ :

$$\frac{dX_\delta}{dt} = \frac{dX_{II}}{dt} = \frac{dX_I}{dt} \quad (41)$$

Szybkość wzrostu fazy β można wyrazić wzorem:

$$\frac{dX_\beta}{dt} = G_{\beta J} - G_{\beta J_\delta} \quad (42)$$

gdzie:

G – współczynnik wymiarowy.

Szybkość wzrostu fazy δ można wyrazić wzorem:

$$\frac{dX_\delta}{dt} = G_\delta J_\delta - G_\beta J_\beta \quad (43)$$

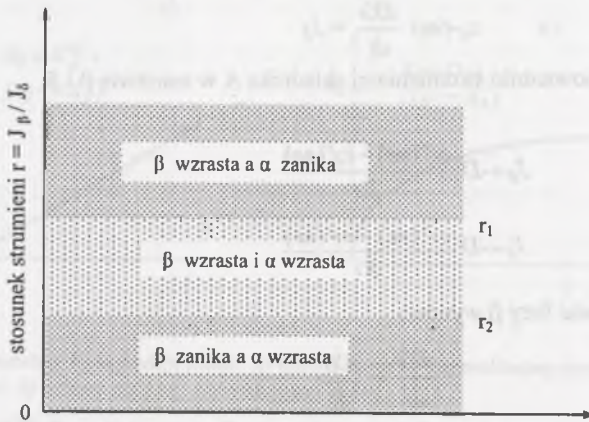
Zgodnie z obliczeniami przedstawionymi w pracy [35], jeżeli:

$\frac{J_\beta}{J_\delta} < r_2$, następuje wzrost fazy δ ,

$\frac{J_\beta}{J_\delta} > r_2$, następuje zanik fazy δ .

Jeżeli spełniony zostanie warunek, że $r_1 < \frac{J_\beta}{J_\delta} < r_2$, obie fazy β i δ wzrastać będą równocześnie, natomiast jeżeli obie fazy β i δ nie mieszczą się w przedziale r_1 i r_2 , to jedna faza będzie wzrastać, a druga zanikać, tzn. jeżeli $\frac{J_\beta}{J_\delta} < r_1 < r_2$, wówczas faza β zanika, z kolei faza δ wzrasta. Natomiast, jeżeli $\frac{J_\beta}{J_\delta} > r_2$, to faza β będzie wzrastać, a faza δ zanikać.

Wzrost i zanikanie faz β i δ przedstawia schematycznie rys. 105 [35].



Rys. 105. Sekwencyjny wzrost lub zanik warstw β i α w zależności od stosunku strumieni J_β i J_δ [35]

Fig. 105. Sequential increase or decrease of β and α layers depending on ratio of J_β and J_δ fluxes [35]

W pracy [35] określono, że stosunek strumienia składnika A w warstwie β jest wprost proporcjonalny do wartości stężenia X_δ , a odwrotnie proporcjonalny do strumienia składnika A w warstwie δ :

$$\frac{J_\beta}{J_\delta} = \frac{\Delta c_\beta K_\beta^{eff}}{\Delta c_\delta D_\delta} X_\delta \quad (44)$$

Jak długo X_δ będzie poniżej wartości krytycznej X_δ^{cri} , tak długo istnieje możliwość, że faza β zaniknie całkowicie. W przypadku kiedy warstwa δ osiągnie grubość krytyczną, zanim faza β zaniknie, obie warstwy zaczną równocześnie wzrastać. Grubość krytyczna warstwy szacowana jest na wielkość rzędu mikronów. Ponieważ większość cienkościennych par dyfuzyjnych ma grubość rzędu kilkuset nanometrów, obserwujemy w nich jedynie wzrost pojedynczych warstw.

W przypadku warstwy metalu Al na żelazie występuje wzrost następnej fazy do momentu ograniczenia lub wyczerpania się źródła jednego z substratów (Al, Fe), co oznacza, że aluminium lub żelazo jest całkowicie przereagowane podczas tworzenia fazy Fe_mAl_n .

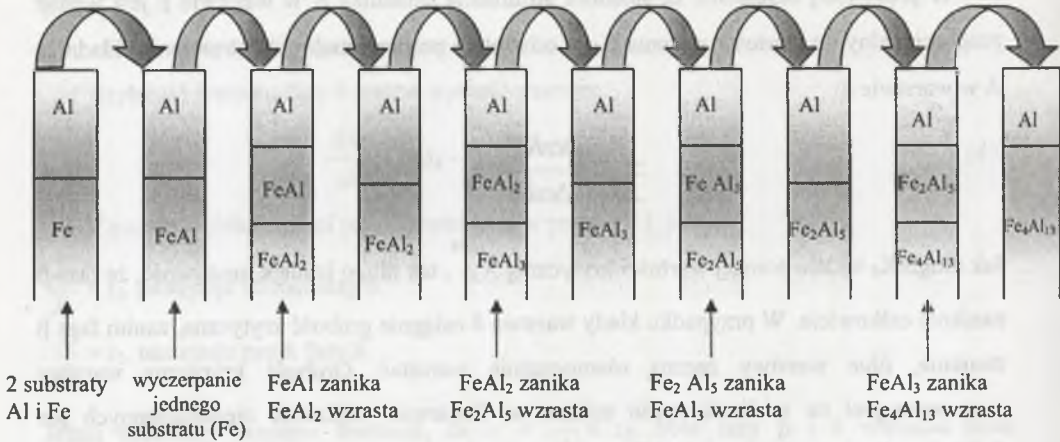
Zgodnie z przeprowadzonymi analizami zakładamy, że δ (AlFe) jest pierwszą powstałą fazą i A (Al) i B (Fe) jest w nadmiarze (X_δ jest poniżej wartości krytycznej). Czyli faza β zanika, a faza δ rośnie.

Każda warstwa tworzącej się fazy międzymetalicznej może być kontrolowana dyfuzją lub reakcją na granicy faz. Istnieją wówczas trzy możliwości:

- obie warstwy kontrolowane są dyfuzją,
- obie warstwy kontrolowane są reakcją na granicy faz,
- jedna warstwa kontrolowana jest dyfuzją, a druga reakcją na granicy faz.

W przypadku aluminium osadzonego na żelazie wzrost warstwy Fe-Al wynika z ograniczenia lub wyczerpania jednego ze składników, np. Fe, co oznacza, że żelazo zostaje całkowicie przereagowane.

Badania dyfuzji oraz kinetyki tworzenia się faz międzymetalicznych Fe-Al pozwoliły na stworzenie modelu sekwencyjnego wzrostu fazy Fe_mAl_n w przypadku wyczerpania się jednego ze składników. Schemat modelu przedstawia rys. 106.



Rys. 106. Sekwencyjny wzrost fazy międzymetalicznej Fe_mAl_n w przypadku wyczerpania substratu Fe
 Fig. 106. Sequential increase of Fe_mAl_n intermetallic phase in the case of the Fe substrate exhaustion

Omówione procesy ogólnie można charakteryzować jako reakcje heterogeniczne kontrolowane transportem na granicach faz i dyfuzją reakcyjną, w szczególności jako procesy w których brak lokalnej równowagi termodynamicznej na granicach faz. Warunki takie występują dla szybkich reakcji, w cienkich warstwach. W przypadku układu Fe-Zn-Al konieczna jest znajomość kinetyki rozpuszczania faz bogatych w kąpielach Zn-Fe, ruchliwości wszystkich składników w ciekłym cynku oraz ich ruchliwości we wszystkich stabilnych w danej temperaturze fazach.

6.8. Badanie dyfuzji Al, Fe i Zn podczas tworzenia się faz międzymetalicznych Fe_mAl_n

6.8.1. Badanie dyfuzji poprzez zanurzenie Al w ciekłym stopie Zn-Fe

Badania dyfuzji prowadzono na trzech rodzajach próbek:

- pręt aluminiowy ϕ 10 mm zanurzony w ciekłym stopie Zn-Fe,
- stop Zn-Fe wym. 20x15x10 mm zanurzony w ciekłym aluminium,
- stop Zn-Fe/topnik/Al o wym. 20x15x10 mm (do badań par dyfuzyjnych).

Przygotowanie próbek do badań dyfuzyjnych Al w ciekłym stopie Zn-Fe prowadzono w różnych czasach i temperaturach. Parametry badań przedstawia tablica 18.

Tablica 18

Temperatura stopu układu Zn-Fe i czasy zanurzenia próbek do badań dyfuzji

Lp.	Temperatura stopu układu Zn-Fe [K]	Czas zanurzenia próbek Al w ciekłym stopie układu Zn-Fe [s]					
		120	300	420	600	-	-
1	698	120	300	420	600	-	-
2	708	180	300	360	420	-	-
3	713	240	300	-	-	-	-
4	743	90	120	180	-	-	-
5	823	20	30	60	60	90	105
6	920	15	20	25	30	-	-

Badania dyfuzji przeprowadzono w następujących grupach eksperymentów:

- Zanurzenie prętów aluminiowych w stopionym twardym cynku,
- Wyżarzanie par dyfuzyjnych układu Zn-Fe|Al,
- Wyżarzanie par dyfuzyjnych układu Zn-Fe|Fe-Ni.

Eksperymenty przeprowadzono dla różnych temperatur i czasów trwania procesu.

Badanie pary dyfuzyjnej stopu układu Zn-Fe|Al przeprowadzono celem sprawdzenia wpływu Ni na proces dyfuzji Al i Fe.

1. Układ Al|stopiony stop Zn-Fe

Pręty aluminiowe zanurzono w tyglu grafitowym wypełnionym stopionym twardym cynkiem (rys.107). Pomiaru temperatury kąpieli cynkowej dokonywano za pomocą termopary zanurzonej w kąpieli. Warunki eksperymentu przedstawiono w tablicy 19.



Rys. 107. Schemat przekroju poprzecznego pręta Al po procesie zanurzenia w stopie układu Zn-Fe

Fig. 107. Sketch of Al rod cross-section after immersion of Zn-Fe system in the alloy

Tablica 19

Temperatura i czas zanurzenia prętów Al
w stopie układu Zn-Fe

Numer próbki	Temperatura [K]	Czas [s]
1	833	20
2	833	30
3	833	60
4	833	60
5	920	15
6	920	20
7	920	25
8	920	30
9	823	90
10	823	105
11	698	120
12	698	420
13	698	600

Po wyjęciu z kąpeli i wystudzeniu pręty pocięto wzdłuż osi w celu zbadania strefy dyfuzyjnej (rys.107).

6.8.2. Badanie par dyfuzyjnych w układach Zn-Fe|Al i Zn-Fe|Fe-Ni

Próbki stopu układu Zn-Fe (cynku twardego) oraz Al w postaci płytek o wymiarach $10 \times 10 \times 1.5$ mm wypolerowano mechanicznie (do $1 \mu\text{m}$). Celem pozbycia się warstwy tlenku na powierzchni aluminium zastosowano topnik roztworu alkoholowego $\text{KCl} + \text{NaCl}$ który naniesiono na powierzchnię aluminium. Po odparowaniu alkoholu próbkę aluminium zetknięto z próbkami stopów układów Zn-Fe, Fe-Ni z Zn-Fe i skręceno w uchwycie dla zapewnienia jak największego kontaktu powierzchni. Tak przygotowane pary dyfuzyjne badano dla różnych czasów i temperatur (tablica 20).

Tablica 20

Zestawienie przebadanych par dyfuzyjnych
układów Zn-Fe/Al i Zn-Fe/Fe-Ni

Numer próbki	Temperatura [K]	Czas trwania procesu [min]
Para dyfuzyjna stopu układu Zn-Fe/Al		
1	713	60
2	713	240
3	713	300
Para dyfuzyjna stopu układów Zn-Fe/Fe-Ni		
4	673	60
5	673	30
6	673	60

Po zakończeniu procesu wyżarzania dyfuzyjnego pary dyfuzyjne przecięto prostopadle do początkowej płaszczyzny kontaktu, wypolerowano i poddano analizie ilościowej.

Przygotowanie próbek do badań

Próbki szlifowano na papierach ściernych SiC o malejącej gradacji do 1500 włącznie, a następnie próbki polerowano mechanicznie pastą diamentową. Na koniec próbki płukano w alkoholu w płuczce ultradźwiękowej.

Badania metalograficzne oraz analiza składu

Badania metalograficzne wykonywane były w Instytucie Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN, na mikroskopie skaningowym XL30 firmy Philips. W celu wyznaczenia rozkładów koncentracji składników przeprowadzono ilościową analizę punktową stosując metodę EDS – Energy Dispersive Spectrometer (pomiar natężenia linii charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego poszczególnych pierwiastków przy nieruchomej wiązce elektronów). Podstawą tej metody jest proporcjonalna zależność między stężeniem wagowym danego pierwiastka a natężeniem jego charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego [55]. Natężenie promieniowania rentgenowskiego wychodzącego z próbki odnosi się do natężenia pochodzącego ze wzorca analizowanego pierwiastka, wzbudzonego przy tych samych warunkach pomiarowych (identyczne napięcie i prąd wiązki). Jako wzorce zastosowano spektralnie czyste metale. Do analizy zmierzonego natężenia promieniowania zastosowano program „SEMQuant”, dostarczony wraz z analizatorem dyspersji energii EDS Oxford Link Isis. W analizie wzięto pod uwagę poprawki korekcyjne (metoda ZAF) uwzględniające wpływ następujących czynników:

- zjawisk absorpcji,
- wtórnego wzbudzenia fluorescencyjnego przez widmo ciągłe i charakterystyczne,
- różnic liczb atomowych – wzbudzone w próbce i wzorcu natężenia charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego nie są do siebie proporcjonalne ze względu na różnice w objętości wzbudzenia oraz różne liczby elektronów biorących udział w procesie wzbudzenia.

Obliczenie współczynników dyfuzji

Na podstawie zmierzonych rozkładów stężeń składników oraz stosując metodę „inwers”[56-59] wyznaczono efektywne współczynniki dyfuzji składników. Obliczone współczynniki dyfuzji składników dla poszczególnych par dyfuzyjnych przedstawiono w tablicy 21.

Obliczone efektywne współczynniki dyfuzji składników

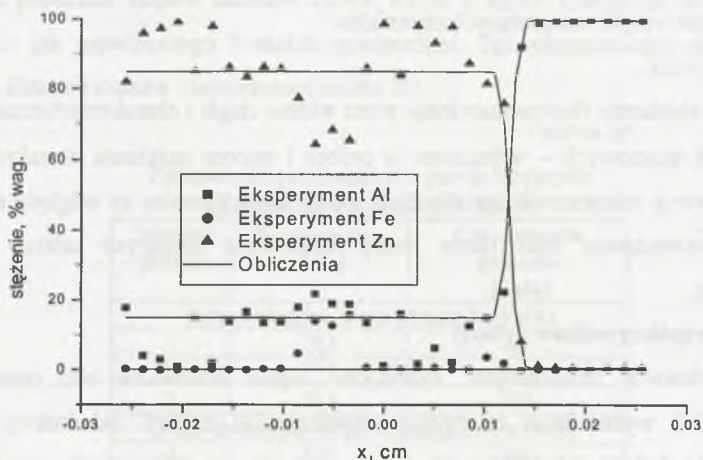
Lp.	Para dyfuzyjna	Temp. [°C]	Czas [s]	Współczynniki dyfuzji składników, [cm ² x h ⁻¹]			
				D_{Al}	D_{Fe}	D_{Zn}	D_{Ni}
1	Pręt Al w stopie układu Zn-Fe	698	420	1.17×10^{-6}	3.85×10^{-7}	9.26×10^{-7}	-
2	Pręt Al w stopie układu Zn-Fe	833	30	2.75×10^{-6}	1.64×10^{-6}	1.03×10^{-6}	-
3	Pręt Al w stopie układu Zn-Fe	833	60	2.75×10^{-6}	1.64×10^{-6}	1.03×10^{-6}	-
4	Stop układu Zn-Fe Al	713	60	1.28×10^{-6}	4.56×10^{-7}	9.63×10^{-7}	-
5	Stop układu Zn-Fe Al	713	240	1.28×10^{-6}	4.56×10^{-7}	9.63×10^{-7}	-
6	Stop układu Zn-Fe Al	673	300	1.11×10^{-6}	3.83×10^{-7}	9.49×10^{-7}	-
7	Stop układu Zn-Fe Fe-Ni	673	60	-	1.46×10^{-7}	3.53×10^{-8}	1.64×10^{-7}
8	Stop układu Zn-Fe Fe-Ni	673	30	-	1.46×10^{-7}	3.53×10^{-8}	1.64×10^{-7}

Objasnienie: Pary dyfuzyjne poz. 1-2 w postaci pręta Al zanurzonego w ciekłym stopie układu Zn-Fe.

Pary dyfuzyjne poz.4-8 w postaci wyciętych próbek przylegały do siebie i nagrzewane były do odpowiedniej temperatury.

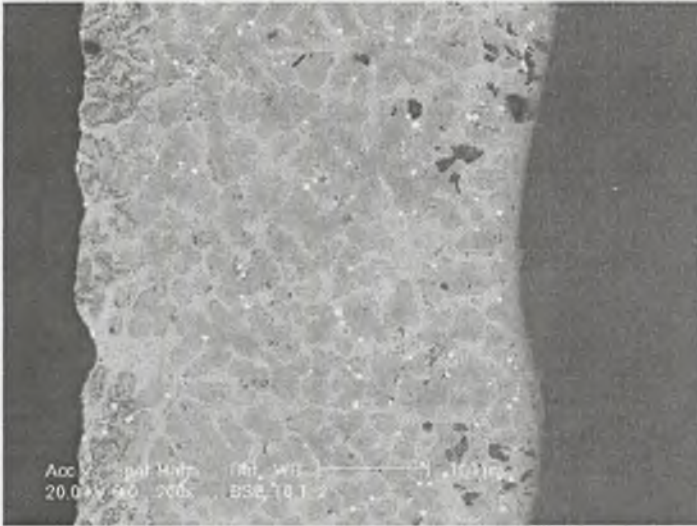
Ze względu na brak danych termodynamicznych w obliczeniach zastosowano średnie (stałe) współczynniki dyfuzji składników. Przedstawione w tablicy 21 współczynniki dyfuzji są efektywnymi współczynnikami dyfuzji dla danej pary dyfuzyjnej.

Na rys.108-129 porównano obliczone i eksperymentalne rozkłady stężeń składników oraz przedstawiono zdjęcia strefy dyfuzyjnej w badanych próbkach.



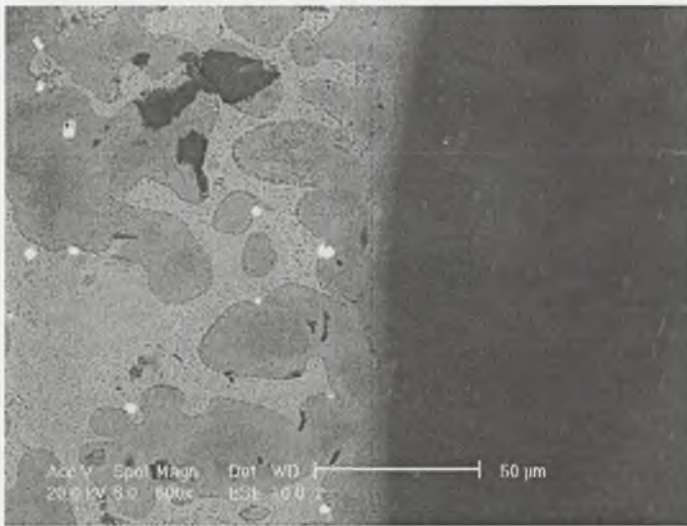
Rys. 108. Obliczone i eksperymentalne rozkłady stężeń składników w zanurzonej próbce Al w ciekłym stopie układu Zn-Fe (próbka 2 – tablica 19)

Fig. 108. Calculated and experimental distributions of concentrations of components in the Al sample immersed in liquid alloy of Zn-Fe system (sample 2 – table 19)



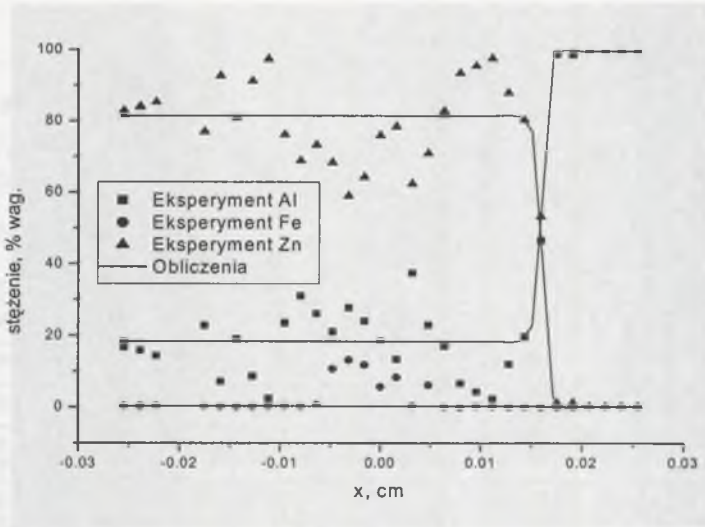
Rys. 109. Fotografia (back scatter image – BSE) strefy dyfuzyjnej w zanurzonej próbce Al w ciekłym stopie układu Zn-Fe (próbka 2 – tablica 19)

Fig. 109. BSE image of diffusion zone in Al sample immersed in liquid alloy of Zn-Fe system (sample 2 – table 19)



Rys. 110. Fotografia (BSE) strefy dyfuzyjnej w zanurzonej próbce Al w ciekłym stopie układu Zn-Fe (próbka 2 – tablica 19)

Fig. 110. BSE image of diffusion zone in Al sample immersed in liquid alloy of Zn-Fe system (sample 2 – table 19)



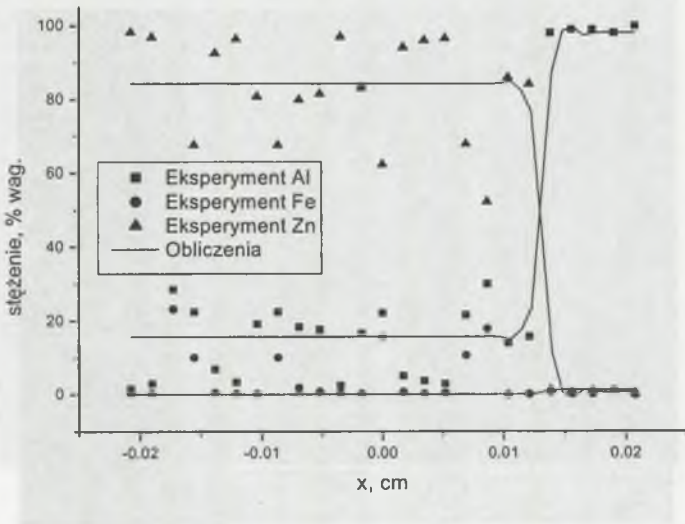
Rys. 111. Obliczone i eksperymentalne rozkłady stężeń składników w zanurzonej próbce Al w ciekłym stopie układu Zn-Fe (próbka 4 – tabela 19)

Fig. 111. Calculated and experimental distributions of concentrations of components in the Al sample immersed in liquid alloy of Zn-Fe system (sample 4 – table 19)



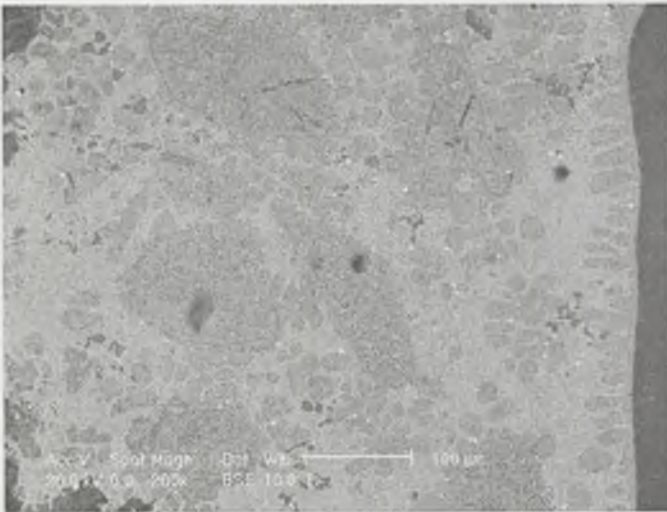
Rys. 112. Fotografia strefy dyfuzyjnej w zanurzonej próbce Al w ciekłym stopie układu Zn-Fe (próbka 4 – tabela 19)

Fig. 112. BSE image of diffusion zone in Al sample immersed in liquid alloy of Zn-Fe system (sample 4 – table 19)



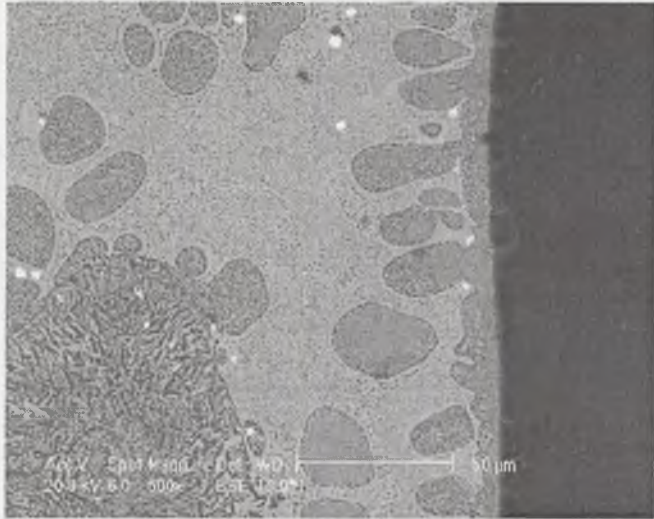
Rys. 113. Obliczone i eksperymentalne rozkłady stężeń składników w zanurzonej próbce Al w ciekłym stopie układu Zn-Fe (próbka 12 – tablica 19)

Fig. 113. Calculated and experimental distributions of concentrations of components in the Al sample immersed in liquid alloy of Zn-Fe system (sample 12 – table 19)



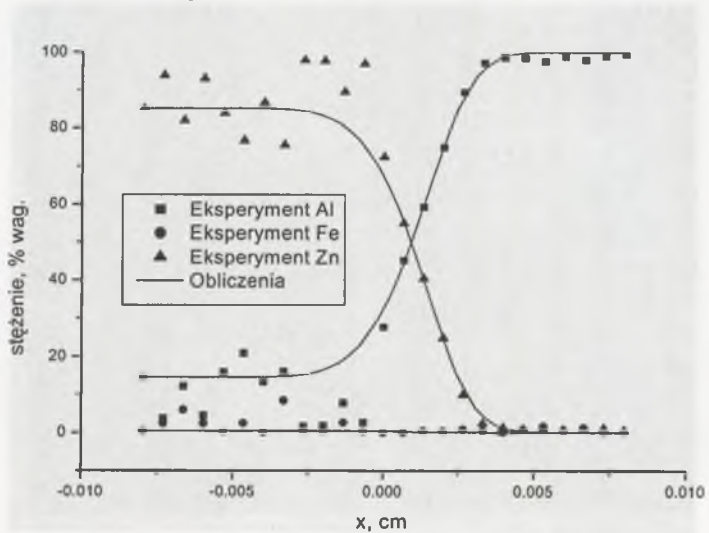
Rys. 114. Fotografia (BSE) strefy dyfuzyjnej w zanurzonej próbce Al w ciekłym stopie układu Zn-Fe (próbka 12 – tablica 19)

Fig. 114. BSE image of diffusion zone in Al sample immersed in liquid alloy of Zn-Fe system (sample 12 – table 19)



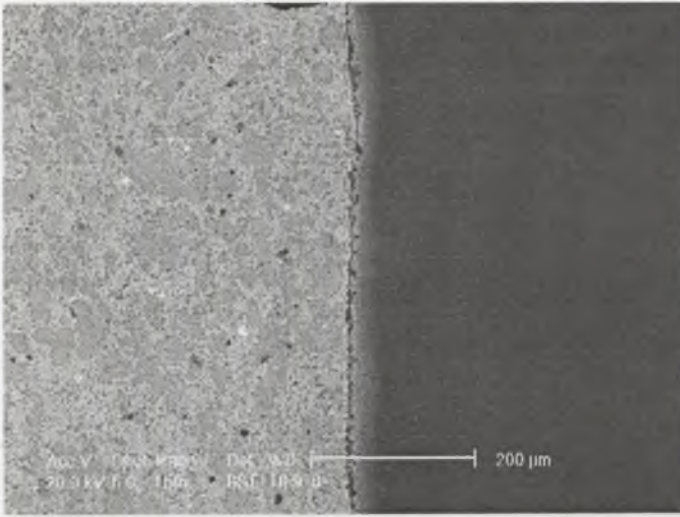
Rys. 115. Fotografia (BSE) strefy dyfuzyjnej w zanurzonej próbce Al w ciekłym stopie układu Zn-Fe (próbka 12 – tablica 19)

Fig. 115. BSE image of diffusion zone in Al sample immersed in liquid alloy of Zn-Fe system (sample 12 – table 19)



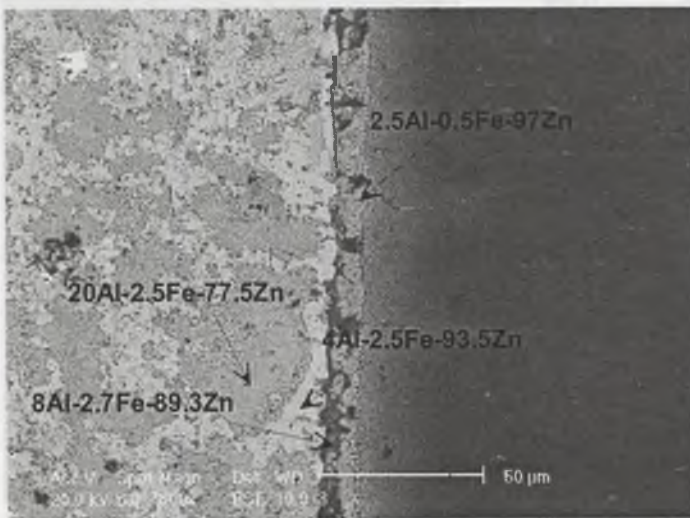
Rys. 116. Obliczone i eksperymentalne rozkłady stężeń składników dla pary dyfuzyjnej układu Zn-Fe|Al (próbka 1 – tablica 20)

Fig. 116. Calculated and experimental distributions of concentrations of components for the diffusive couple of Zn-Fe|Al system in liquid alloy of Zn-Fe system (sample 1 – table 20)



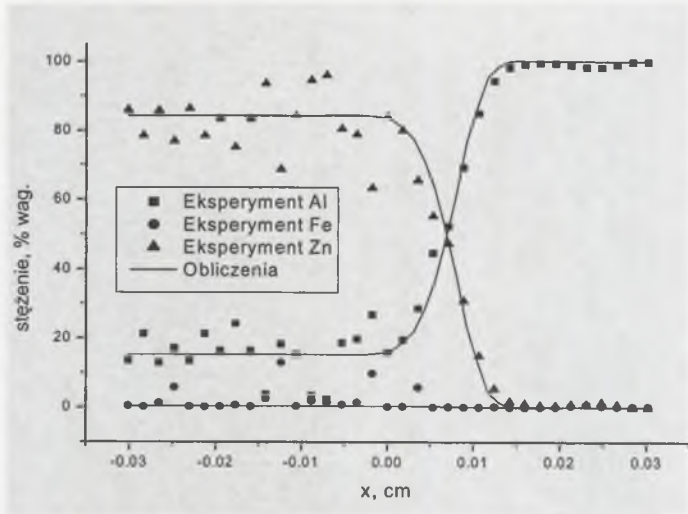
Rys. 117. Fotografia (BSE) strefy dyfuzyjnej dla pary dyfuzyjnej układu Zn-Fe|Al (próbka 1 – tablica 20)

Fig. 117. Calculated and experimental distributions of concentrations of components for the diffusive couple of Zn-Fe|Al system in liquid alloy of Zn-Fe system (sample 1 – table 20)



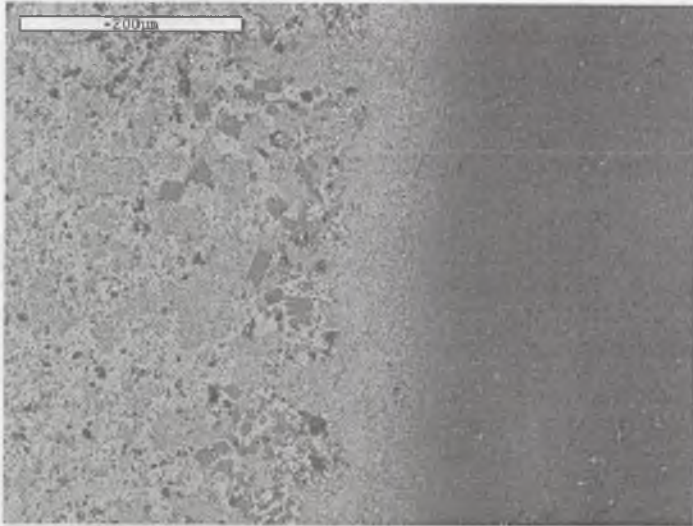
Rys. 118. Fotografia (BSE) strefy dyfuzyjnej dla pary dyfuzyjnej układu Zn-Fe|Al (próbka 1 – tablica 20)

Fig. 118. BSE image of diffusion zone for the diffusive couple of Zn-Fe|Al system (sample 1 – table 20)



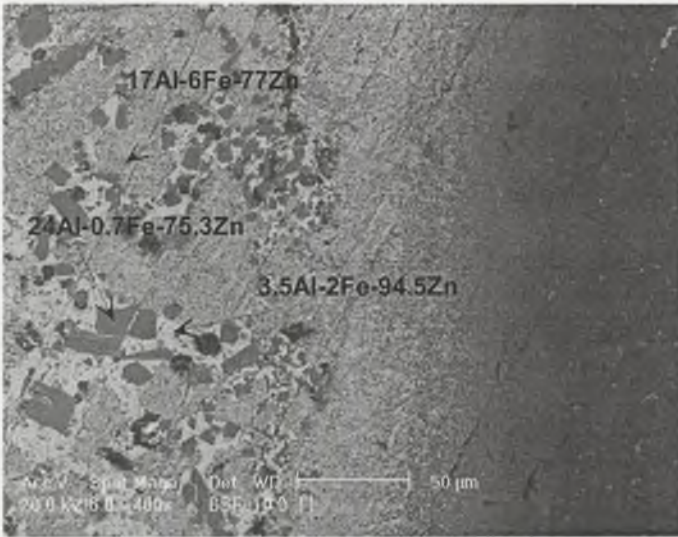
Rys. 119. Obliczone i eksperymentalne rozkłady stężeń składników dla pary dyfuzyjnej układu Zn-Fe|Al (próbka 2 – tablica 20)

Fig. 119. Calculated and experimental distributions of concentrations of components for the diffusive couple of Zn-Fe|Al system (sample 2 – table 20)



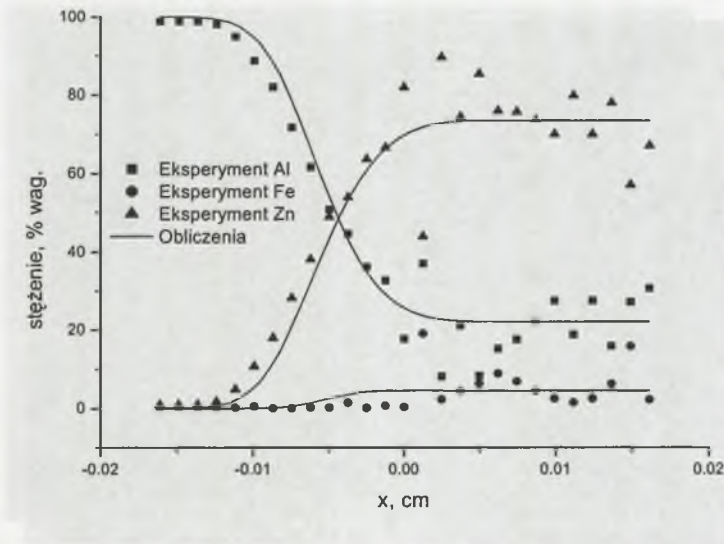
Rys. 120. Fotografia strefy dyfuzyjnej dla pary dyfuzyjnej układu Zn-Fe|Al (próbka 2 – tablica 20)

Fig. 120. BSE image of diffusion zone for the diffusive couple of Zn-Fe|Al system (sample 2 – table 20)



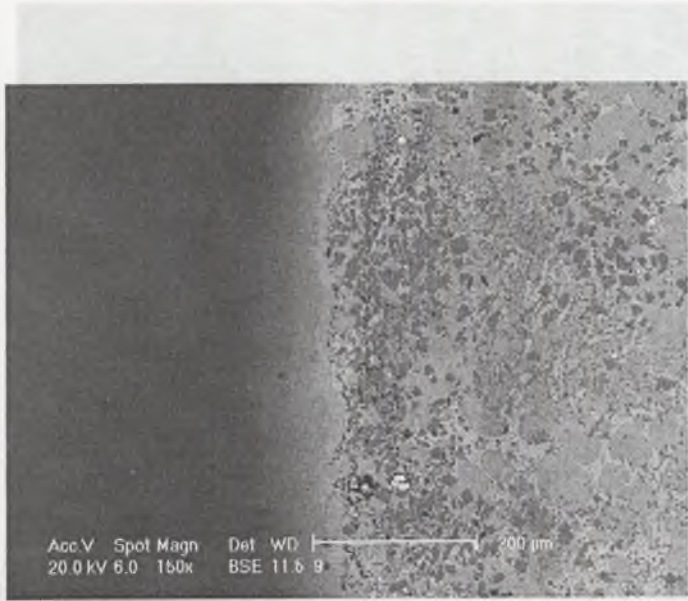
Rys. 121. Fotografia (BSE) strefy dyfuzyjnej dla pary dyfuzyjnej układu Zn-Fe|Al (próbka 2 – tablica 20)

Fig. 121. BSE image of diffusion zone for the diffusive couple of Zn-Fe|Al system (sample 2 – table 20)



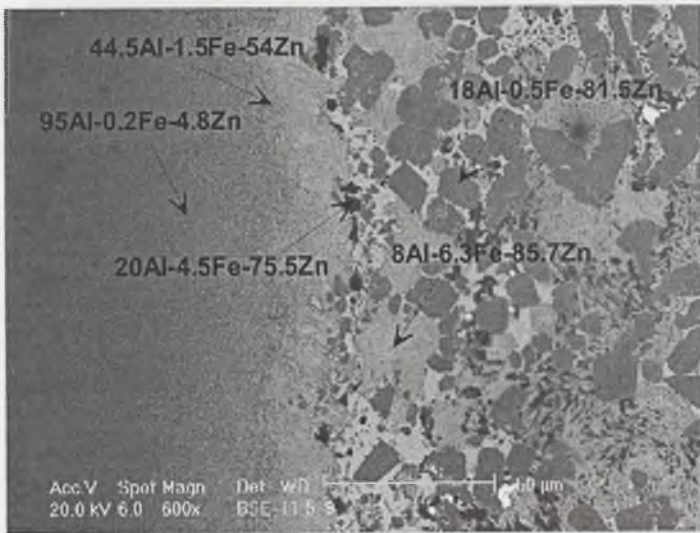
Rys. 122. Obliczone i eksperymentalne rozkłady stężeń składników dla pary dyfuzyjnej układu Zn-Fe|Al (próbka 3 – tablica 20)

Fig. 122. Calculated and experimental distributions of concentrations of components for the diffusive couple of Zn-Fe|Al system (sample 3 – table 20)



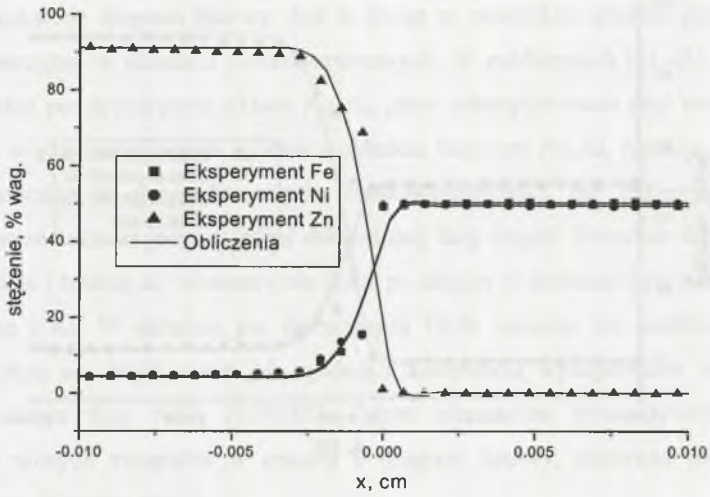
Rys. 123. Fotografia (BSE) strefy dyfuzyjnej dla pary dyfuzyjnej układu Zn-Fe|Al (próbka 3 – tablica 20)

Fig. 123. BSE image of diffusion zone for the diffusive couple of Zn-Fe|Al system (sample 3 – table 20)



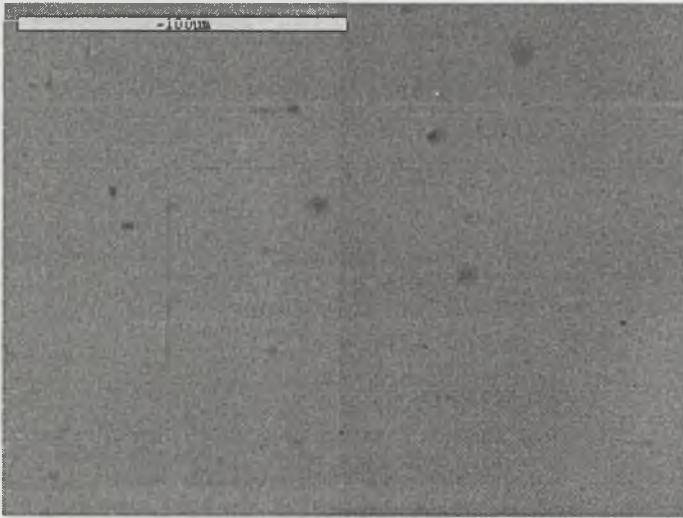
Rys. 124. Fotografia (BSE) strefy dyfuzyjnej dla pary dyfuzyjnej układu Zn-Fe|Al (próbka 3 – tablica 20)

Fig. 124. BSE image of diffusion zone for the diffusive couple of Zn-Fe|Al system (sample 3 – table 20)



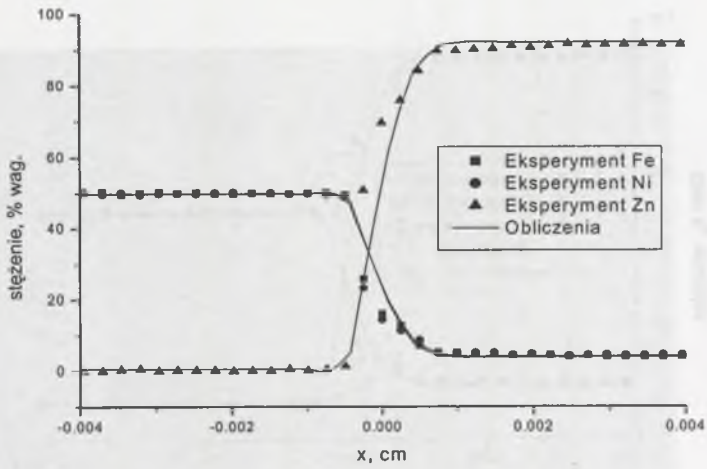
Rys. 125. Obliczone i eksperymentalne rozkłady stężeń składników dla pary dyfuzyjnej układu Zn-Fe|Fe-Ni (próbka 4 – tablica 20)

Fig. 125. Calculated and experimental distributions of concentrations of components for the diffusive couple of Zn-Fe|Fe-Ni system (sample 4 – table 20)



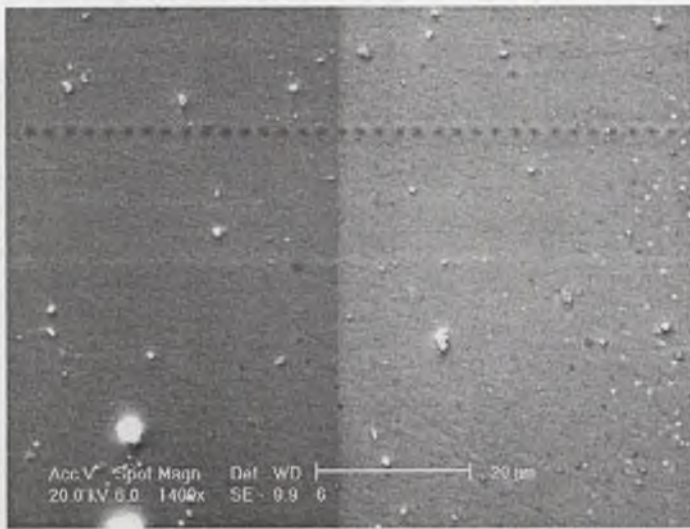
Rys. 126. Fotografia strefy dyfuzyjnej dla pary dyfuzyjnej układu Zn-Fe|Fe-Ni (próbka 4 – tablica 20)

Fig. 126. BSE image of diffusion zone for the diffusive couple of Zn-Fe|Fe-Ni system (sample 4 – table 20)



Rys. 127. Obliczone i eksperymentalne rozkłady stężeń składników dla pary dyfuzyjnej układu Zn-Fe|Fe-Ni (próbka 5 – tablica 20)

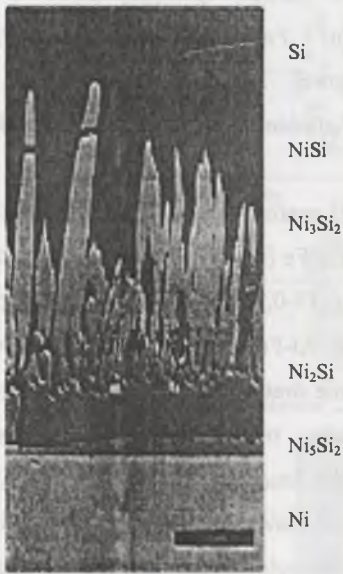
Fig. 127. Calculated and experimental distributions of concentrations of components for the diffusive couple of Zn-Fe|Fe-Ni system (sample 5 – table 20)



Rys. 128. Zdjęcie (BSE) strefy dyfuzyjnej dla pary dyfuzyjnej układu Zn-Fe|Fe-Ni (próbka 5 – tablica 20)

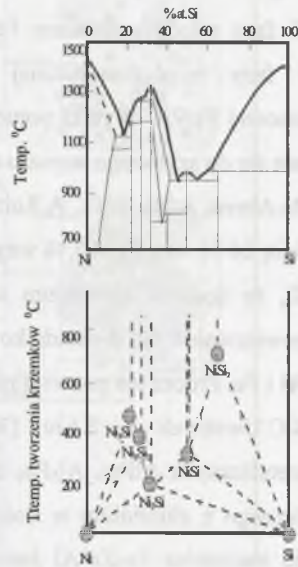
Fig. 128. BSE image of diffusion zone for the diffusive couple of Zn-Fe|Fe-Ni system (sample 5 – table 20)

W procesie dyfuzji reakcyjnej często się zdarza, że nie powstają związki, których istnienie wskazuje diagram fazowy. Jest to wciąż w niewielkim stopniu poznany problem dyfuzji reakcyjnej w układach cienkowarstwowych. W publikacjach [61-65] przedstawiono wyniki badań par dyfuzyjnych układu Au-Al, gdzie zidentyfikowano pięć nowo powstałych związków międzymetalicznych zgodnie z układem fazowym Au_4Al , Au_5Al_2 , Au_2Al , $AuAl$ i AuA_2 . Natomiast w przypadku użycia cienkowarstwowych par dyfuzyjnych Au i Al zaobserwowano wzrost jedynie jednej dominującej fazy Au_2Al . Pozostałe fazy nie powstają równocześnie i tworzą się sekwencyjnie jedna po drugiej w zależności od stosunku grubości warstw Au i Al. W układzie par dyfuzyjnych Ni-Si sytuacja jest podobna: powstającą pierwszą fazą jest Ni_2Si , a nie jak zgodnie z kolejnością występowania faz w układzie 2-składnikowym faza $NiSi_2$ (129)[63]. Zatem nie można przewidywać powstawania sekwencji nowych związków w oparciu o diagram fazowy, ponieważ jest to zjawisko kontrolowane kinetyką reakcji.



Rys. 129. Przekrój pary dyfuzyjnej układu Ni-Si ($850^{\circ}C$, 8 godz.) [63]

Fig. 129. Cross-section of diffusive couple of Ni-Si system ($850^{\circ}C$, 8 hours) [63]



Rys. 130. Układ Ni-Si i tworzenie krzemianów w zależności od temperatury

Fig. 130. Ni-Si system and formation of silicates with relation to the temperature

Omówione procesy ogólnie można charakteryzować jako reakcje heterogeniczne kontrolowane transportem na granicach faz i dyfuzją reakcyjną, w szczególności jako procesy, w których brak lokalnej równowagi termodynamicznej na granicach faz. W praktyce warunki takie występują dla szybkich reakcji w cienkich warstwach.

W przypadku układu Fe-Zn-Al o powstawaniu faz decyduje kinetyka rozpuszczania faz bogatych w cynk w kąpielach układu Zn-Fe i ruchliwość wszystkich składników w ciekłym cynku oraz we wszystkich stabilnych w danej temperaturze fazach.

K.Boduche, F.Barbier i A.Coulet [66] opisali badania procesu tworzenia się warstw faz międzymetalicznych Fe_2Al_5 i $FeAl_3$ w zakresie temperatur 973-1173 K i stwierdzili, że wzrost warstw faz kontrolowany jest procesem dyfuzji. Badania eksperymentalne były zgodne z obliczeniami teoretycznymi.

A.Syahbuddin, P.R.Munroe, C.S.Laksmi i B.Gleson w publikacji [67] opisali badania procesu wzrostu faz międzymetalicznych układów Fe-Zn oraz Fe-Zn-Al z zawartością 0,1 i 0,2 % wag.Al w temperaturze 673 K, czyli w parach dyfuzyjnych Fe/Zn i Fe/Zn-Al, otrzymali fazy międzymetaliczne Fe_3Zn_{10} , $FeZn_7$ i $FeZn_{13}$. Badania wykazały, że wzrost warstwy fazy międzymetalicznej 3-składnikowej Fe/Zn-Al był większy niż fazy 2-składnikowej Fe/Zn. Wyniki potwierdziły, że aluminium obecne w parze związku Fe/Zn przyczynia się do szybszego wzrostu warstwy.

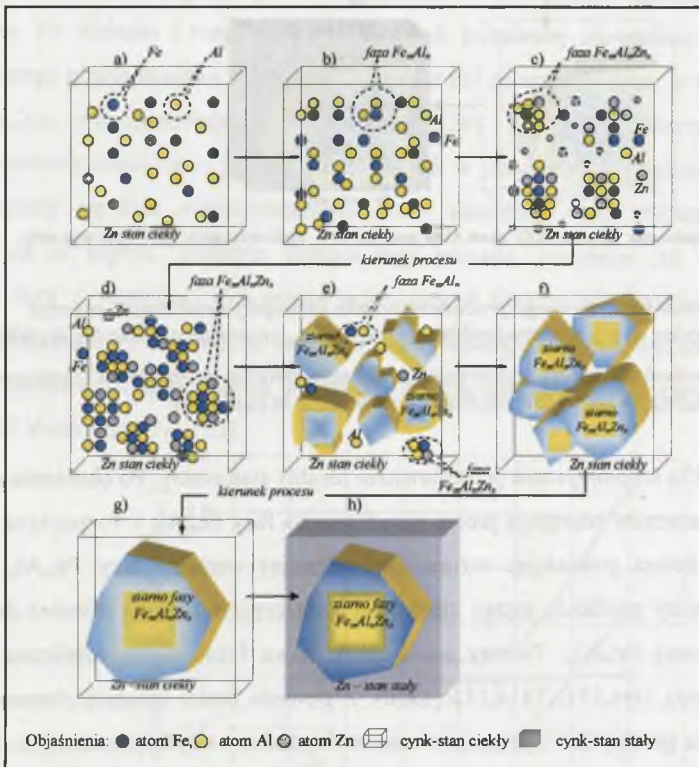
Y.De.Abreu, A.Da Silva, A.Ruiz, i R.Requiz analizowali morfologię związków Zn-Fe z zawartością 24 % wag.Fe, 10 % wag.Fe i 6% wag.Fe [68-71] podczas procesu cynkowania. Wykazali, że dodatek aluminium w granicach 0,13-0,24 % wag. powoduje rozpad fazy Fe-Zn i powstawanie faz 3-składnikowych układu Al-Fe-Zn na skutek wzajemnego procesu dyfuzji Al i Fe. Proces ten pozwala na zmniejszenie strat cynku podczas cynkowania.

O.N.C.Uwakweh i Z.Liu [72,54] badając proces tworzenia się warstw faz międzymetalicznych $AlFe_3$, Al_5Fe_2 oraz $FeZn_7$, Fe_3Zn_{10} , Fe_5Zn_2 , $FeZn_{13}$ metodą stopowania mechanicznego z aluminium w ilości 5% wag. w atmosferze argonu stwierdzili, że proces tworzenia związków Fe-Zn-Al jest procesem kontrolowanym poprzez energię aktywacji, dyfuzję oraz energię swobodną Gibbsa.

W badaniach [73-75] dyfuzji Al w związkach układu Fe-Al w różnych w zakresie temperatur 1073-1373 K O.N.C.Uwakweh i Z.Liu określili współczynnik dyfuzji aluminium D_0 . W temperaturze 1073 K przy udziale cząsteczkowym $N_{Al} = 0,41$ współczynniki dyfuzji wynoszą: $D_0 = 1,5 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, w temperaturze 1273 K, przy $N_{Al} = 0,03$ do 0,10, $D_0 = 0,014 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$, w temperaturze 1483 K przy $N_{Al} = 0,09$, $D_0 = 0,27 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$.

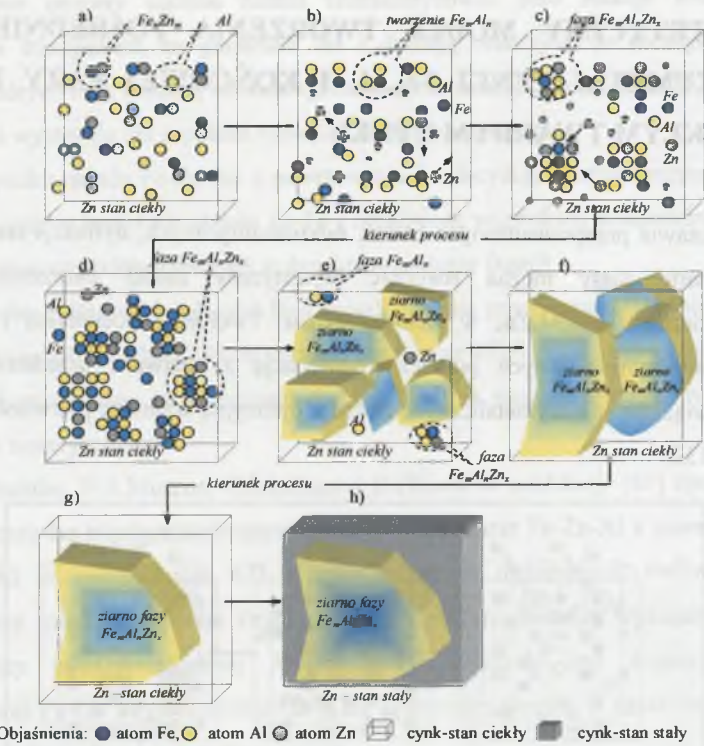
7. HIPOTETYCZNY MODEL TWORZENIA POŚREDNIEJ FAZY MIĘDZYMETALICZNEJ Fe_mAl_n I KOŃCOWEJ FAZY $Fe_mAl_nZn_x$ W CIEKŁYM TWARDYM CYNKU

Na podstawie przeprowadzonych badań: mikroanalitycznych, dyfrakcji rentgenowskiej oraz transportu masy można stworzyć hipotetyczny model tworzenia związków międzymetalicznych $Fe_mAl_nZn_x$ w ciekłym cynku. Tworzenie pośrednich i końcowych związków międzymetalicznych poprzez krystalizację z roztworu przedstawia rys.131, natomiast związków międzymetalicznych poprzez dyfuzyjną wymianę pierwiastków w fazie Fe_nZn_m rys.132.



Rys. 131. Schemat hipotetycznego procesu tworzenia faz międzymetalicznych poprzez krystalizację z ciekłego roztworu

Fig. 131. Hypothetical process of intermetallic phases formation by crystallization from liquid solution



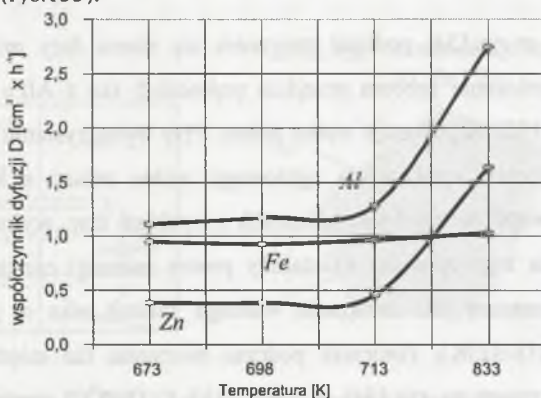
Rys. 132. Schemat hipotetycznego procesu tworzenia faz międzymetalicznych poprzez dyfuzyjną wymianę pierwiastków w fazie Fe_nZn_m stanowiącą zawieszinę w ciekłym cynku

Fig. 132. Hypothetical process of intermetallic phases formation by diffusive exchange of elements in Fe_nZn_m phase which constitutes a suspension in liquid zinc

Na rys. 131a schematycznie przedstawiono idealny stan ciekły. Po obniżeniu temperatury i nasyceniu roztworów następuje proces zarodkowania fazy Fe_mAl_n i rozpoczyna się dyfuzja aluminium i żelaza powodując wzrost (krystalizację) warstwy fazy Fe_mAl_n (rys.131b). Na skutek różnicy gradientu stężeń ciecz-faza stała cynk dyfunduje również do sieci fazy międzymetalicznej Fe_mAl_n . Tworzy się 3-składnikowa faza międzymetaliczna $Fe_mAl_nZn_x$ (roztwór wtórny), (rys.131c,131d,132c,132d). Z powodu braku lokalnej równowagi termodynamicznej na granicy faz występuje transport składników i dyfuzja reakcyjna. Po procesie zarodkowania (zgodnie z układem dwuskładnikowym Fe-Al) tworzy się jako pierwsza warstewka stabilnej fazy międzymetalicznej FeAl posiadająca najmniejszą ujemną energię swobodną Gibbsa. W wyniku procesów kinetycznych i termodynamicznych zachodzących na granicach faz z kąpieli metalowej dyfunduje do fazy FeAl najpierw aluminium, następnie

żelazo, a na końcu cynk. Zmienia się wartość poziomu energetycznego tworzącego się związku (energia aktywacji i energia swobodna) na bardziej ujemny. Do fazy międzymetalicznej AlFe dyfunduje coraz więcej aluminium i faza przekształca się (krystalizuje) zgodnie z układem równowagi w fazę stabilną o wyższej zawartości aluminium $FeAl_2$ o następnej wyższej ujemnej energii swobodnej. W przypadku występowania wystarczającej ilości reagentów tworzących podstawowy związek międzymetaliczny przekształca się dalej w fazę o coraz wyższych zawartościach aluminium, tj.: $FeAl_3$, Fe_2Al_5 , Fe_4Al_{13} (rys.131e,132e). Transport masy (w tym cynku) do krystalitów tych faz powoduje ich szybki wzrost (rys.131f,132f). Gdy proces tworzenia związków międzymetalicznych Fe_mAl_n przebiega w długim czasie, a fazy znajdują się w ciekłym cynku, krystality stykają się ze sobą (na skutek reakcji na granicach), tworząc krystality o dużych rozmiarach (rys.132f, 132g).

Nieco odmiennie przebiega proces tworzenia związku międzymetalicznego Fe_mAl_n w ciekłym stopie Zn-Fe-Al, gdy w kąpieli znajdują się związki międzymetaliczne Fe_nZn_m w stanie stałym. Po dodaniu i rozpuszczeniu w kąpieli metalowej aluminium (rys.132a) na skutek większego powinowactwa aluminium do żelaza niż żelaza do cynku, w miejsce cynku w fazie Fe_mZn_n wdyfundowuje aluminium (rys.132b). Zgodnie z kinetyką reakcji i warunkami termodynamicznymi jej przebiegu, tak jak w przypadku krystalizacji z ciekłego roztworu, tworzy się faza międzymetaliczna FeAl, natomiast cynk wyparty z tej fazy rozpuszcza się w kąpieli. Dalszym etapem tego procesu, podobnie jak w przypadku krystalizacji fazy z roztworu, jest proces przekształceń fazy międzymetalicznej AlFe w związek trójskładnikowy $Fe_mAl_nZn_x$ (roztwór stały wtórny) o coraz wyższej zawartości aluminium. Badania par dyfuzyjnych wykazały, że obecność cynku w roztworze opóźnia proces dyfuzji aluminium (rys.133).



Rys. 133. Współczynnik dyfuzji Al, Fe i Zn w parach dyfuzyjnych układu Zn-Fe | Al w temperaturze 673-833 K

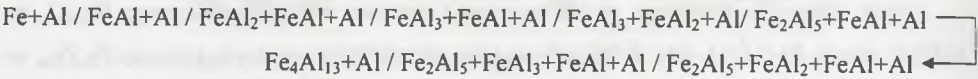
Fig. 133. Al, Fe and Zn diffusion coefficient in diffusion couples of Zn-Fe | Al system in the temperature 673-833 K

Powstawanie związku międzymetalicznego $Fe_mAl_nZn_x$ zależy od szybkości dyfuzji aluminium i żelaza. Uwzględniając współczynniki dyfuzji D_{Al} i D_{Fe} , masę molową $m_{mol,Fe}$, $m_{mol,Al}$, liczbę gramocząsteczek $M_{Al,Fe}^{Temp.}$ dyfundujących do ziarna fazy Fe_mAl_n wyrażamy wzorem:

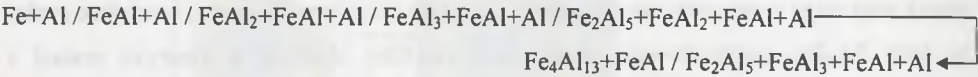
$$M_{Al,Fe}^{Temp.} = \frac{D_{Fe} / m_{mol,Fe}}{D_{Al} / m_{mol,Al}} [\text{gcząst.Fe/1g.cząst.Al}] \quad (45)$$

Biorąc po uwagę powyższą zależność oraz współczynniki dyfuzji Fe, Al w ciekłym cynku, kolejność tworzenia związku międzymetalicznego Fe_4Al_{13} począwszy od związku międzymetalicznego FeAl w zakresie temperatur 673-1173 K jest następująca:

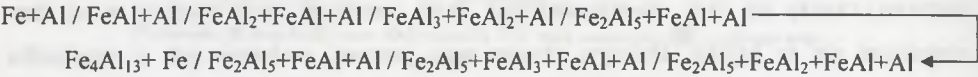
Temperatura 673 –713 K



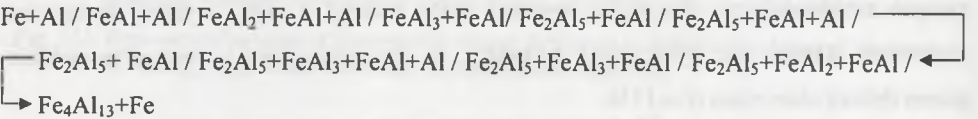
Temperatura 833 K



Temperatura 1023-1123 K

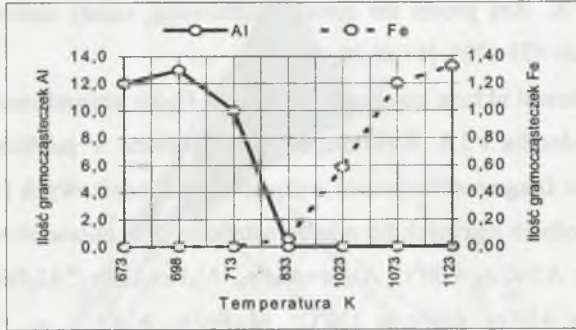


Temperatura 1173 K



Jak widać z rys.134, podczas tworzenia się ziarna fazy międzymetalicznej Fe_4Al_{13} (zakładając zakończenie procesu przejścia pośrednich faz z AlFe do Fe_4Al_{13}) w zakresie temperatur 923-1023 K pozostaje wolne żelazo. Przy wykorzystaniu produktu rafinacji cynku twardego w procesie cynkowania ogniowego wolne żelazo m.in. może być powodem powstawania związków międzymetalicznych z cynkiem tzw. wyłomu-rozsadzenia (rys.2d). Dla ograniczenia tego zjawiska należałoby proces rafinacji cynku twardego prowadzić z nadmiarem aluminium (dla związania wolnego żelaza) oraz w jak najniższej możliwej temperaturze (873-923K). Ponieważ podczas tworzenia faz międzymetalicznych Fe_mAl_n , (zgodnie z wykresem na rys.134) w temp.>833 K (560°C) występuje już wolne żelazo, należałoby również w przypadku cynkowania wysokotemperaturowego nie przekraczać

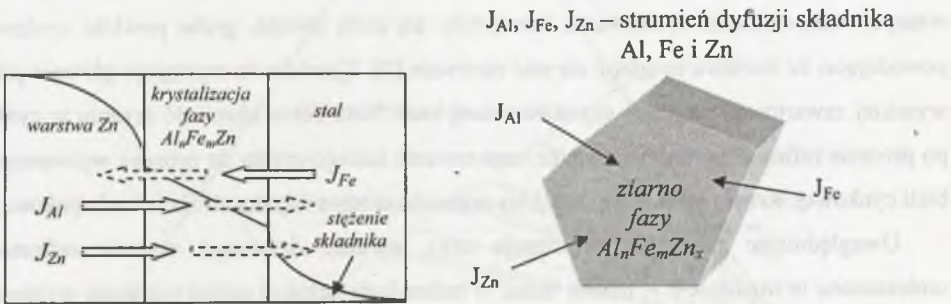
temperatury 813 K (540°C). Problem ten wymaga jednak przeprowadzenia szeregu badań dla potwierdzenia ww. tezy.



Rys. 134. Ilość wolnego Al i Fe po procesie tworzenia fazy Fe_4Al_{13}

Fig. 134. Free Al and Fe after formation of Fe_4Al_{13} phase

Badania procesu rafinacji cynku twardego, z zastosowaniem rafinatora aluminiowego wykazały, że w zakresie temperatury 873-973 K tworzą się ziarna fazy międzymetalicznej o wymiarach 14,0-16,25 μm [78]. Biorąc pod uwagę wyniki badań M.Guttmana [9], że przejście cynku przez warstwę fazy międzymetalicznej Fe_mAl_n o grubości 0,25 μm zachodzi w czasie 3 sekund, więc przejście przez ziarno tej fazy o wymiarze 14,0-16,25 μm przebiegnie odpowiednio w czasie 168-195 sekund. W temperaturze 733 K współczynnik dyfuzji cynku w fazie Fe-Al jest ok.2,1 razy większy od współczynnika dyfuzji żelaza. Cynk i żelazo dyfundujące przez warstwę fazy międzymetalicznej Fe_mAl_n (w przeciwnych kierunkach) (rys.135) tworzą związek międzymetaliczny Fe-Zn, który osłabia warstwę Fe_mAl_n poprzez tzw.wyłom-rozsadzenie (ang.outburst) (rys.6) [10].



Rys. 135. Dyfuzja składników Al, Fe i Zn przez warstwę fazy międzymetalicznej podczas ogniowego pokrywania stali

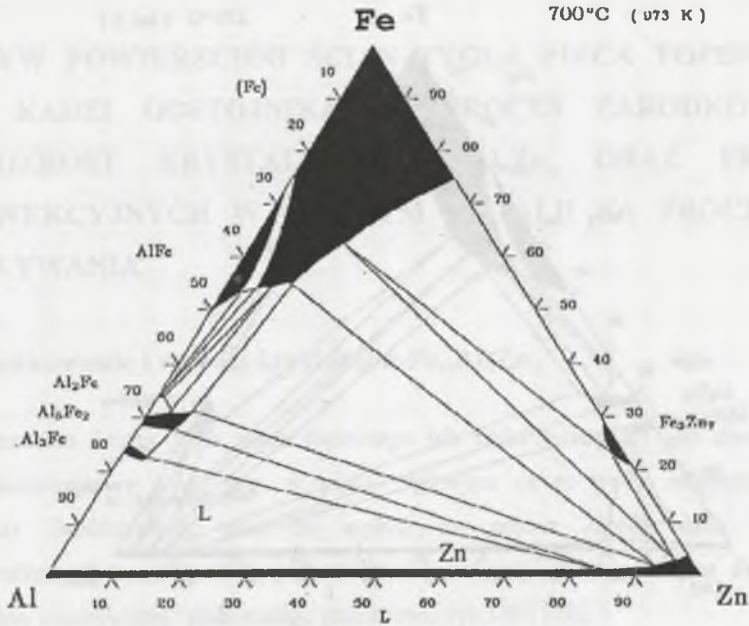
Fig. 135. Diffusion of Al, Fe and Zn components through the layer of intermetallic phase during hot-dip zinc coating of steel

Proces rafinacji cynku twardego wykazuje większą skuteczność w przypadku powstawania dużych ziaren Fe_mAl_n zawierających $>42\%$ wag. Al [84,86] i tworzących się w temperaturze $>973\text{ K}$. Aby proces ten został zrealizowany, należy zastosować temperaturę rafinacji w przedziale $873\text{--}973\text{ K}$ [87,88,89,90].

Badania nad fazami układu trójskładnikowego Al-Fe-Zn prowadzone przez W. Köstera, T. Gödecka, M. Uredneca i J.S. Kirkaldiego, przedstawione w publikacji „Handbook of Ternary alloy Phase Diagrams” w postaci wykresów trójskładnikowych [104], potwierdzają występowanie pośrednich kolejnych faz międzymetalicznych w obszarach wykresu Al-Fe-Zn, tj. w temp.: 575°C : $AlFeZn_8$; 600°C : $Al_2Fe+Al_5Fe_2$, $Al_3Fe+Al_5Fe_2$, $Al_2Fe+FeZn_{10}+Fe_{11}Zn_{39}$; 700°C : $AlFe$, Al_2Fe , Al_5Fe_2 , Al_3Fe ; w 330°C : $Al_{11}FeZn_8$, Al_3Fe ; w 400°C : $Al_5Fe_2+AlFeZn_8$, $Al_3Fe+Al_5Fe_2$; w 25°C : $Al_3Fe+Al_5Fe_2$, $Al_2Fe+Al_5Fe_2$, $Al_2Fe+FeZn_{10}+Fe_{11}Zn_{39}$. Zakres występowania ww. związków międzymetalicznych w układzie trójskładnikowym przedstawiają rys. 136-139 [104].

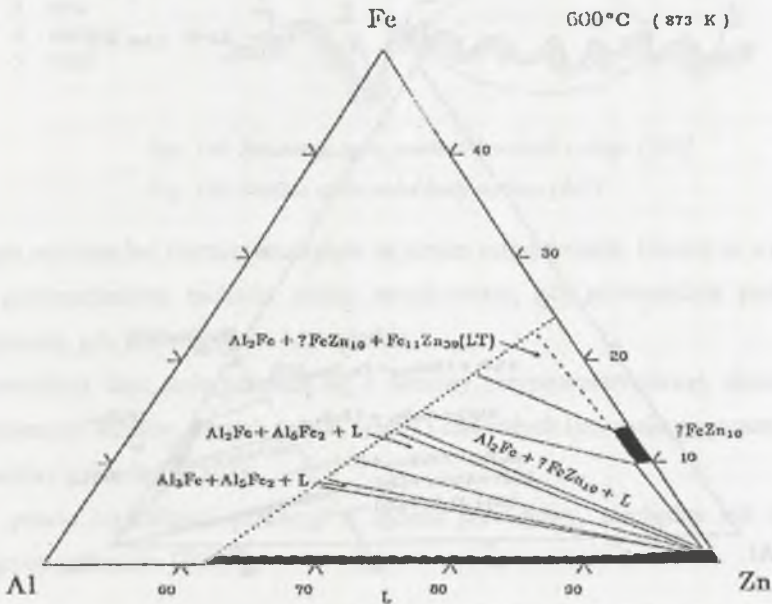
Po procesie rafinacji cynku twardego za pomocą aluminium otrzymuje się cynk zawierający $0,02\text{--}0,05\%$ wag. żelaza z niewielką ilością glinu ($0,02\text{--}0,05\%$ wag.). Żelazo w cynku w większości występuje w postaci trójskładnikowych faz międzymetalicznych $Fe_mAl_nZn_x$. Zastosowanie takiego cynku do cynkowania ogniowego wyrobów stalowych nie powoduje szkodliwych zmian w strukturze tworzącej się warstwy. W przypadku zastosowania krzemu jako rafinatora w procesie rafinacji cynku twardego otrzymalibyśmy trójskładnikowe związki międzymetaliczne $Fe_mSi_nZn_x$. Obecność krzemu w procesie cynkowania powodowałaby nadmierne rozpuszczanie żelaza wanny cynkowniczej wykonanej ze stali oraz mogłaby być powodem występowania tzw. „efektu Sandelina”, tzn. przy niższych temperaturach cynkowania tworzyłyby się mało zwarte, grube powłoki cynkowe powodujące, że warstwa mogłaby się stać nietrwała [5]. Zjawisko to występuje głównie przy wysokiej zawartości krzemu w ocynkowanej stali. Nadmierna obecność krzemu w cynku po procesie rafinacji ogranicza również zastosowanie takiego cynku do procesu wytwarzania bieli cynkowej. Krzem traktowany jest jako zanieczyszczenie i dyskwalifikuje biel cynkową.

Uwzględniając powyższe informacje oraz warunki dotyczące wyboru rafinatora umieszczone w rozdziale 6.1, można uznać w technologii rafinacji cynku twardego wyższość rafinatora aluminiowego nad rafinatorem krzemowym.



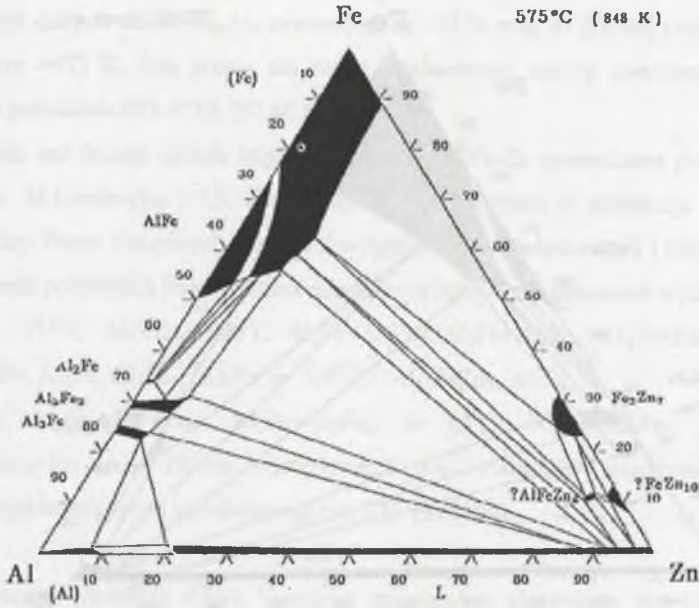
Rys. 136. Wykres Al-Fe-Zn, temp. 700°C [104]

Fig. 136. Al-Fe-Zn system diagram, temp. 700°C [104]



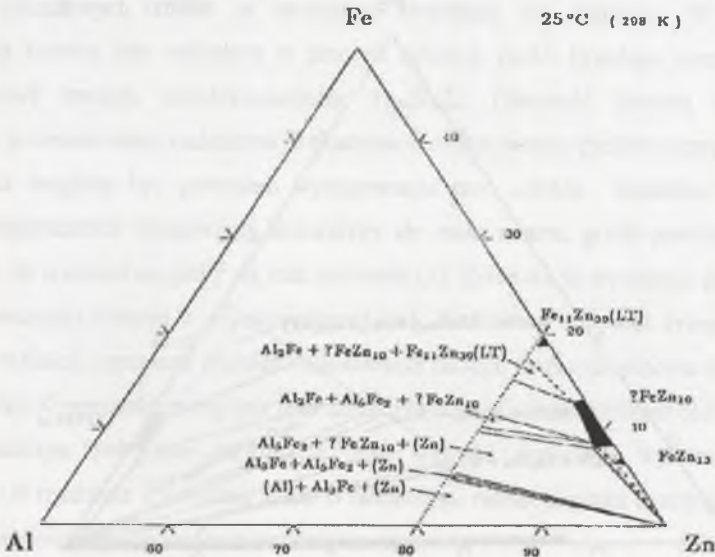
Rys. 137. Wykres Al-Fe-Zn, temp. 600°C [104]

Fig. 137. Al-Fe-Zn system diagram, temp. 600°C [104]



Rys. 138. Wykres Al-Fe-Zn, temp. 575°C [104]

Fig. 138. Al-Fe-Zn system diagram, temp. 575°C [104]



Rys. 139. Wykres Al-Fe-Zn, temp. 25°C [104]

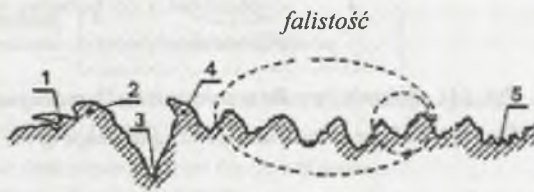
Fig. 139. Al-Fe-Zn system diagram, temp. 25°C [104]

8. WPLYW POWIERZCHNI ŚCIAN TYGLA PIECA TOPIELNEGO LUB KADZI ODSJOJNIKA NA PROCES ZARODKOWANIA I ROZROST KRYSTALITÓW $Fe_mAl_nZn_x$ ORAZ PRĄDÓW KONWEKCYJNYCH W CIEKŁYM METALU NA PROCES ICH WYPLYWANIA

8.1. Zarodkowanie i rozrost krystalitów $Fe_mAl_nZn_x$

Powierzchnia ściany tygla pieca topliwego lub kadzi odstojnika jest niedoskonała, posiada nierówności i wady (np. w piecu tyglowym są to wady odlewania, kucia, walcowania). Powierzchnia taka ma wpływ na proces zarodkowania związków międzymetalicznych tworzących się podczas procesu rafinacji. Schemat zarysu nierówności „powierzchni rzeczywistej” ciała stałego przedstawia rys.140 [102].

1. złuszczenie
2. sfałdowanie
3. rysa
4. zadziór
5. wżer



Rys. 140. Schemat zarysu powierzchni ciała stałego [102]

Fig. 140. Outline of the solid body surface [102]

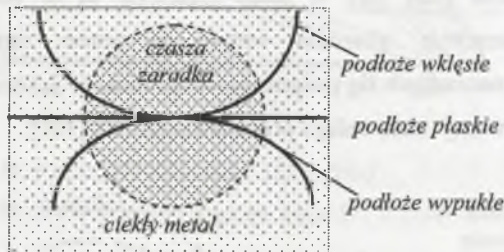
Kształt powierzchni również ma wpływ na proces zarodkowania. Inaczej ze względu na napięcie powierzchniowe zachodzi proces zarodkowania, gdy powierzchnia podłoża jest wklęsła, inaczej, gdy jest ona płaska lub wypukła.

Powierzchnia ciała stałego składa się z warstwy przypowierzchniowej, zbudowanej z zaabsorbowanych atomów, cząstek gazów, cieczy i ciał stałych (np. zanieczyszczenia, tlenki) oraz z warstwy wierzchniej [102].

Aby proces krystalizacji przebiegł w sposób prawidłowy, niezbędne jest spełnienie następujących warunków [103]:

- atom tworzący zarodek krystalizacji musi mieć wystarczającą energię aktywacji, aby przemieścić się z ciekłego cynku na powierzchnię fazy stałej (ścianki pieca, zanieczyszczenie, tlenek itp.),
- atom tworzący zarodek krystalizacji musi mieć dostatecznie dużą składową prędkości (ruch drgający) w kierunku normalnym do powierzchni rozdziału faz,
- na powierzchni fazy stałej, tj. zarodka krystalizacji, musi znajdować się wolne miejsce możliwe do obsadzenia przez nowy atom, powodujący rozrost zarodka krystalizacji.

Na powierzchni stałej może się utworzyć zarodek krystalizacji w kształcie soczewki o objętości znacznie mniejszej od objętości zarodka kulistego tworzącego się w całej kąpieli ciekłego metalu. Procesowi tworzenia się zarodków krystalizacji towarzyszy mniejsze przechłodzenie ciekłego metalu (rys. 141).



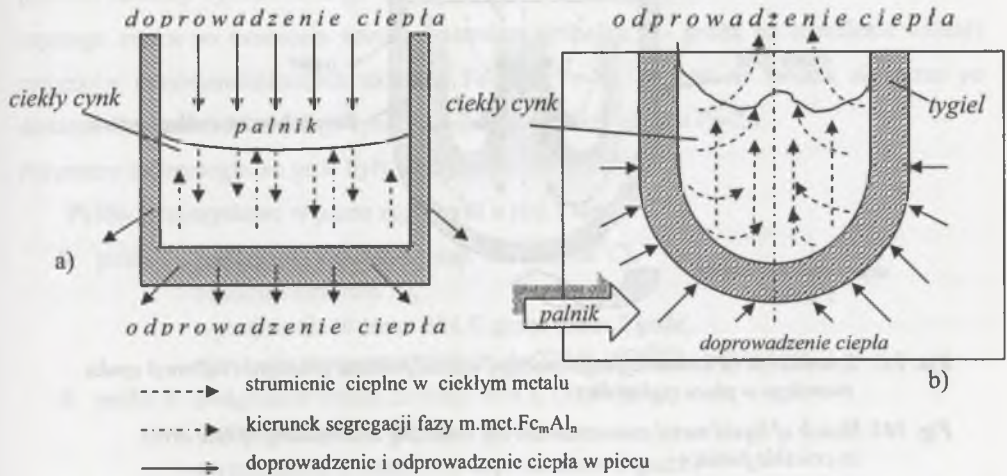
Rys. 141. Objętość zarodka w zależności od kształtu podłoża

Fig. 141. Volume of nucleus depending on shape of the base

Proces zarodkowania heterogenicznego zachodzi najszybciej przy wklęsłej powierzchni podłoża, gdyż tworzący się zarodek krystaliczny posiada najmniejszą objętość. Proces rafinacji cynku twardego w piecu tyglowym z tygłem o chropowatej powierzchni podłoża przebiegać powinien z większą intensywnością; większa będzie więc szybkość tworzenia się zarodków krystalizacji związków międzymetalicznych Fe_mAl_n . Na zwiększenie intensywności powstawania zarodków krystalizacji ma wpływ również przechłodzenie kąpieli metalowej. Najkorzystniej jest tak prowadzić proces, by nastąpiło przechłodzenie kąpieli cynkowej, celem zwiększenia liczby i wielkości krystalitów, a następnie podniesienie temperatury kąpieli, by zmniejszyć jej lepkość. Przechłodzenie kąpieli cynkowej zwiększy intensywność powstawania zarodków krystalizacji fazy międzymetalicznej Fe-Al, natomiast podwyższenie temperatury zwiększy szybkość segregacji krystalitów fazy na powierzchnię ciekłego metalu.

Aby omówione wyżej zjawiska zachodziły podczas procesu rafinacji cynku twardego, należałoby po stopieniu wsadu w zakresie temperatur 600-700°C obniżyć temperaturę metalu do ok. 500°C, wytrzymać w tej temperaturze, a następnie podnieść temperaturę do 650-750°C.

Na proces rafinacji cynku twardego ma również wpływ sposób opalania pieca, gdyż decyduje on o kierunku strumienia ciepła we wsadzie, a przez to wpływa na ruchy konwekcyjne ciekłego metalu. Kierunek strumienia ciepła we wsadzie może działać przyspieszająco lub opóźniająco na proces segregacji krystalitów związków międzymetalicznych $Fe_mAl_nZn_x$ na powierzchnię ciekłego cynku. Przedstawia to schemat na rys.142.



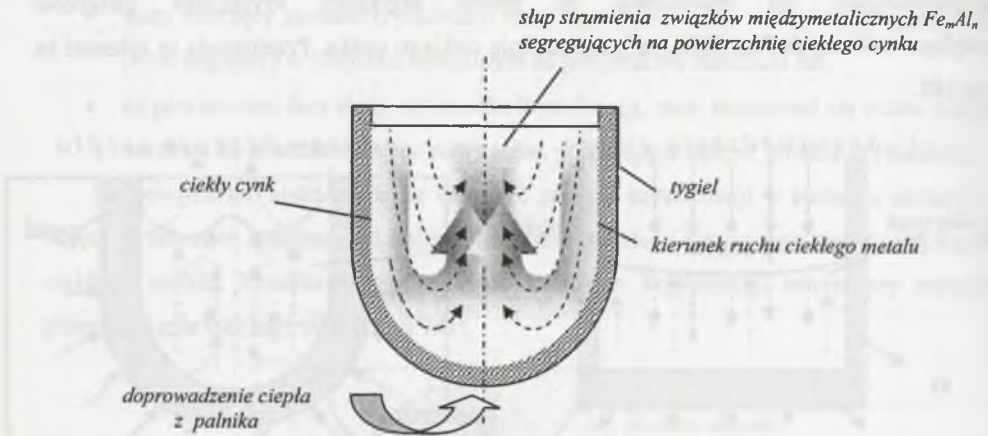
Rys. 142. Strumienie ciepłne w kąpeli cynkowej w zależności od rodzaju opalania pieca:
 a) piec stacjonarny, b) piec tyglowy

Fig. 142. Heat fluxes in zinc bath dependence on the type of furnace:
 a) stationary furnace, b) crucible furnace

Najkorzystniejszym sposobem opalania pieca jest opalenie od spodu tygla, tak aby strumienie ciepłne w kąpeli cynkowej skierowane były ku górze, zgodnie z kierunkami wypływania krystalitów związku międzymetalicznego $Fe_mAl_nZn_x$. Nagrzewanie kąpeli metalowej od góry tygla jest niekorzystne, gdyż kierunek segregacji związku międzymetalicznego $Fe_mAl_nZn_x$ jest przeciwny do kierunku strumieni ciepłnych kąpeli metalowej (rys.142).

W poszczególnych obszarach ciekłego cynku w tyglu pieca topielnego, na skutek różnicy gęstości masy metalu spowodowanej gradientem temperatury (różnym w poszczególnych punktach ściany tygla), występuje intensywny ruch kąpeli metalowej. Zewnętrzne warstwy ciekłego metalu są szybciej nagrzewane i posiadają wyższą temperaturę niż warstwy środkowe. Gęstość i lepkość ciekłego cynku zmieniają się ze zmianą temperatury (rys.23), więc cząstki związku międzymetalicznego $Fe_mAl_nZn_x$ początkowo opadają w dół kąpeli

metalowej, a następnie w strefie środkowej unoszone są na powierzchnię ciekłego cynku, zgodnie z konwekcją swobodną. Ruchy konwekcyjne ciekłego cynku w strefie tygla pieca tyglowego przedstawia rys. 142.



Rys. 143. Schemat ruchu konwekcyjnego ciekłego metalu podczas przetopu i rafinacji cynku twardego w piecu tyglowym

Fig. 143. Sketch of liquid metal convection during remelting and refining of zinc dross in crucible furnace

Gdy weźmie się pod uwagę warunki krystalizacji oraz procesy konwekcji, proces rafinacji cynku twardego najkorzystniej jest prowadzić w piecu tyglowym ogrzewanym od dołu, który przedstawiać się powinien następująco:

- załadunek wsadu do pieca tyglowego,
- stopienie wsadu w temperaturze 600-700⁰C,
- dodanie rafinatora aluminiowego i wymieszanie kąpieli,
- przetrzymanie kąpieli metalowej w temperaturze 600-700⁰C przez okres 0,5 godz.,
- obniżenie temperatury kąpieli metalowej do 500⁰-550⁰C,
- przetrzymanie kąpieli metalowej w temperaturze 500-550⁰C przez okres 0,5 godz.,
- podniesienie temperatury kąpieli metalowej do 650-750⁰C,
- odstawanie kąpieli metalowej przez okres 4 godzin,
- ściąganie zgarów i piany stopu układu Fe-Al,
- odlewanie metalu.

Na podstawie powyższych założeń przeprowadzono próby rafinacji cynku twardego, których wyniki zamieszczono w rozdziale 8.2.

8.2. Próby rafinacji cynku twardego wg nowych założeń technologicznych

W rozdziale 8 przedstawiono analizę zjawisk konwekcji i zarodkowania, zachodzących w ciekłym metalu podczas procesu rafinacji cynku twardego. Zgodnie z założeniami przyjętymi w rozdz. 8, wykonano próby rafinacji cynku twardego w przemysłowym piecu tyglowym o poj.2 ton opalonym z dołu tygla, jak i w piecu laboratoryjnym. Próby nr 1-6 były próbami rafinacji cynku twardego w pełnym cyklu technologicznym do momentu otrzymania czystego cynku po usunięciu żelaza. Natomiast próba nr 7 - próbą na określenie rodzaju związków międzymetalicznych układów Fe-Zn i Fe-Al. Związki te tworzą się zaraz po dodaniu aluminium do ciekłego cynku zawierającego fazy układu Fe-Zn.

Parametry technologiczne prób były następujące:

Próby przemysłowe w piecu tyglowym o poj.2 ton:

- próba 1 - podgrzanie wsadu do temp. 861 K (588⁰C),
 - dodanie rafinatora Al,
 - wytrzymanie w temp. 861 K przez okres 2 godz.,
 - obniżenie temperatury wsadu do 778 K (505⁰C) i odlewanie;
- próba 2 - podgrzanie wsadu do temp. 858 K (585⁰C),
 - dodanie rafinatora Al,
 - wytrzymanie w temp. 858 K przez okres 1 godz.,
 - podniesienie temp. wsadu do 923 K (650⁰C),
 - wytrzymanie w temp. 923 K przez okres 5 godz.,
 - podniesienie temperatury wsadu do 1085 K (812⁰C),
 - wytrzymanie w temp. 1085 K przez okres 3 godz.,
 - obniżenie temperatury wsadu do 515⁰C i odlewanie;
- próba 3 - podgrzanie wsadu do temp. 953 K (680⁰C),
 - dodanie rafinatora Al,
 - wytrzymanie w temp. 953 K przez okres 2 godz.,
 - obniżenie do temp. 550⁰C i odlewanie.
- próba 4 - podniesienie temp. wsadu do 823 K (550⁰C),
 - dodanie rafinatora Al,
 - wytrzymanie w temp. 823 K przez okres 4 godz.,
 - podniesienie temp. wsadu do 913 K (640⁰C),
 - wytrzymanie w temp. 913 K przez okres 2 godz.,
 - obniżenie temp. wsadu do 778 K (505⁰C) i odlewanie;

Próby laboratoryjne:

- próba 5 - podgrzanie wsadu do temp. 923 K (650⁰C),
 - dodanie rafinatora Al,
 - obniżenie temperatury do 593 K (520⁰C),
 - przetrzymanie temp. wsadu 593 K (520⁰C) przez okres 2 godz.,
 - podniesienie temperatury wsadu do 923 K (650⁰C),

- przetrzymanie w temperaturze 923 K (650°C) przez okres 3 godz.,
- wyłączenie pieca i studzenie wsadu wraz z piecem;
- próba 6 - podgrzanie wsadu do temp. 923 K (650°C),
 - dodanie rafinatora Al,
 - wytrzymanie wsadu w temp. 923 K (650°C) przez 3 godz.,
 - wyłączenie pieca i studzenie wsadu wraz z piecem.
- próba 7 - podgrzanie wsadu do temp. 973 K (700°C),
 - dodanie rafinatora Al,
 - mieszanie przez okres 3 min,
 - wyjęcie tygla z pieca i studzenie w strumieniu sprężonego powietrza.

Parametry temperaturowe i czas procesu prób przemysłowych w tyglu o pojemności 2 ton przedstawia rys.144, natomiast prób laboratoryjnych rys.145.

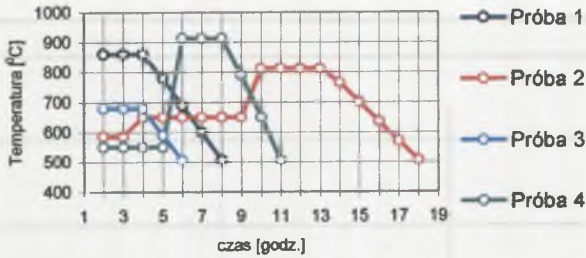
Po próbach rafinacji cynku twardego piecu tyglowym o pojemności 2 ton pobierano próbki podczas procesu odlewania na zawartość aluminium i żelaza w poszczególnych strefach tygla. Analiza wyników zawartości żelaza w przerafinowanym cynku wykazała następujące procentowe obniżenie zawartości żelaza:

- próba 1 do 29, 41%,
- próba 2 do 13, 69%,
- próba 3 do 17, 23%,
- próba 4 do 41, 32%.

Natomiast w próbach laboratoryjnych nr 5 i 6 rafinacji cynku twardego wlewki podzielono na 4 strefy, z których pobrano próbki na obecność również aluminium i żelaza.

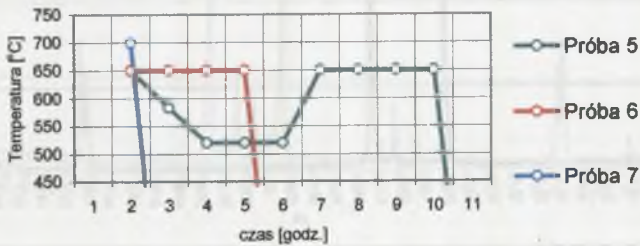
Ze wszystkich prób pobrano próbki piany aluminiowo-żelazowej, dla których wykonano analizy chemiczne na zawartość żelaza. Natomiast w próbkach próby 5-7 wykonano jakościową analizę fazową. Po próbach przemysłowych 1-4 przeprowadzonych w piecu tyglowym w Hucie „Oława” SA wykonano analizę fazową piany aluminiowo-żelazowej, która przedstawiona jest na rys. 152-153. Wyniki analiz chemicznych przedstawiają rys.146-147, natomiast jakościowej analizy fazowej rys.148-151. Ilościową i jakościową analizę fazową wykonano metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich na polikryształach.

Badania wykonano na dyfraktometrze JDX-7S produkcji japońskiej firmy JEOL, posiadającym pionowy układ ogniskowania. Źródłem promieniowania była lampa z anodą miedzianą, zasilana stałym napięciem 40 kV przy prądzie 20 mA. Monochromatyzację wiązki dokonano na monochromatorze grafitowym. Zakres oraz stałą czasową integratora dobrano tak, aby uzyskać maksymalne wyodrębnienie linii dyfrakcyjnych z tła. Identyfikację fazową wykonano przy wspomaganii programem komputerowym PCSIWIN wykorzystującym bazę danych w postaci kartoteki JCPDS-International Centre for Diffraction Data 2000.



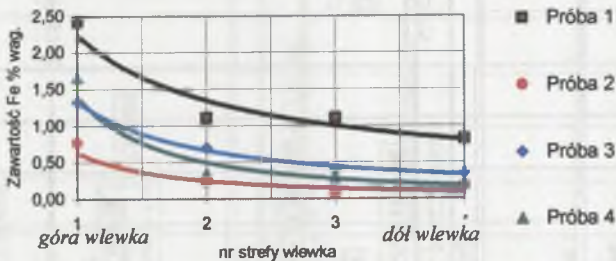
Rys. 144. Temperatura i czas wygrzewania w próbach przemysłowych rafinacji cynku twardego w piecu tyglowym o poj. 2 ton

Fig. 144. Temperature and firing time during industrial tests of zinc dross refining in a crucible furnace of volume 2 tones



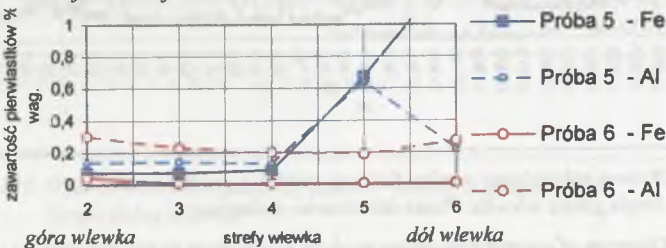
Rys. 145. Temperatura i czas wygrzewania w próbach laboratoryjnych rafinacji cynku twardego w piecu tyglowym o poj. 2 ton

Fig. 145. Temperature and firing time during industrial tests of zinc dross refining in a crucible furnace of volume 2 tones



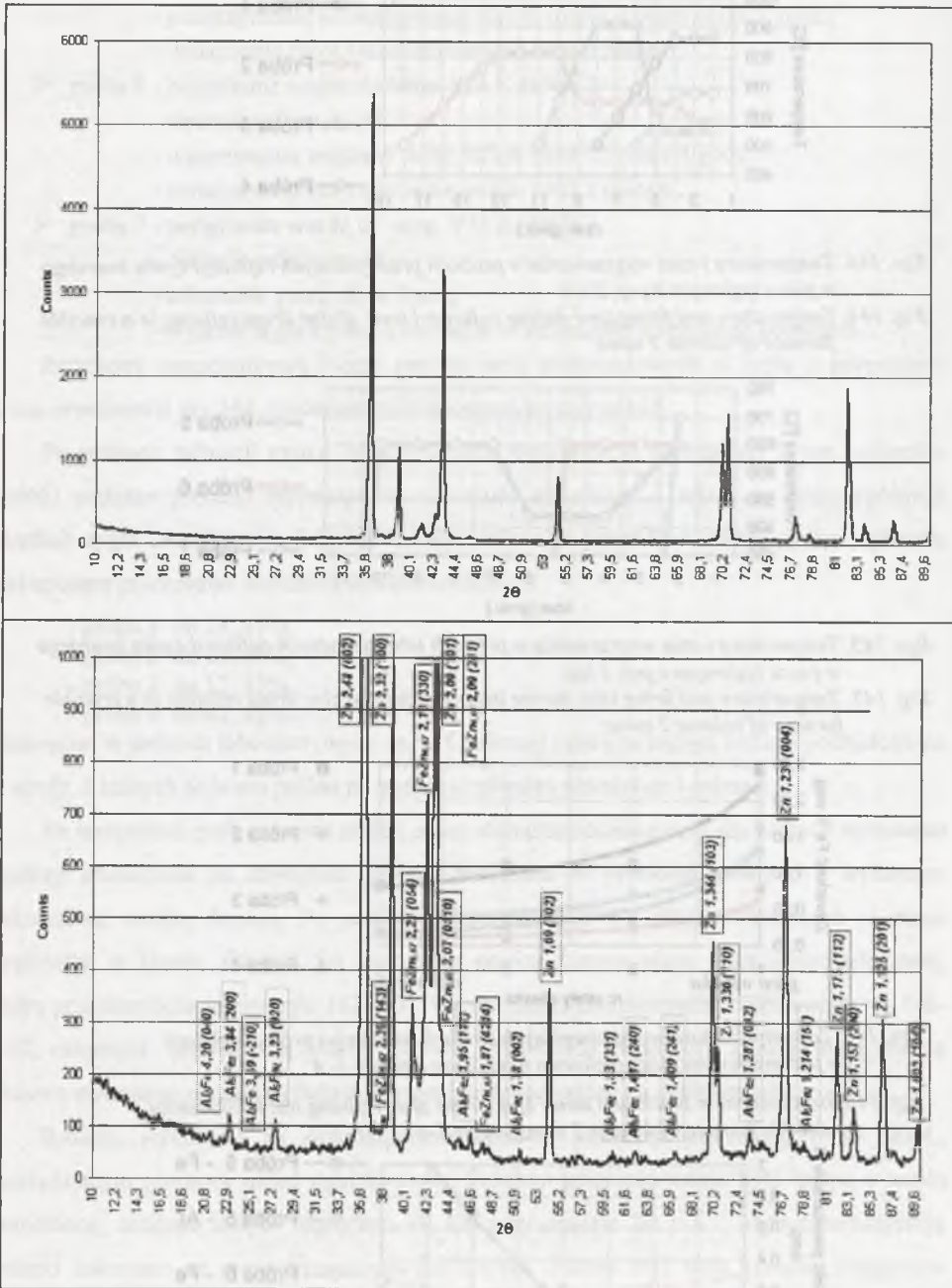
Rys. 146. Zawartość żelaza w poszczególnych strefach wlewka po próbie rafinacji w przemysłowym piecu tyglowym o poj.2 ton – próby 1- 4

Fig. 146. Iron content in individual zones of an ingot after refining test in industrial crucible furnace of volume 2 tones – tests 1-4



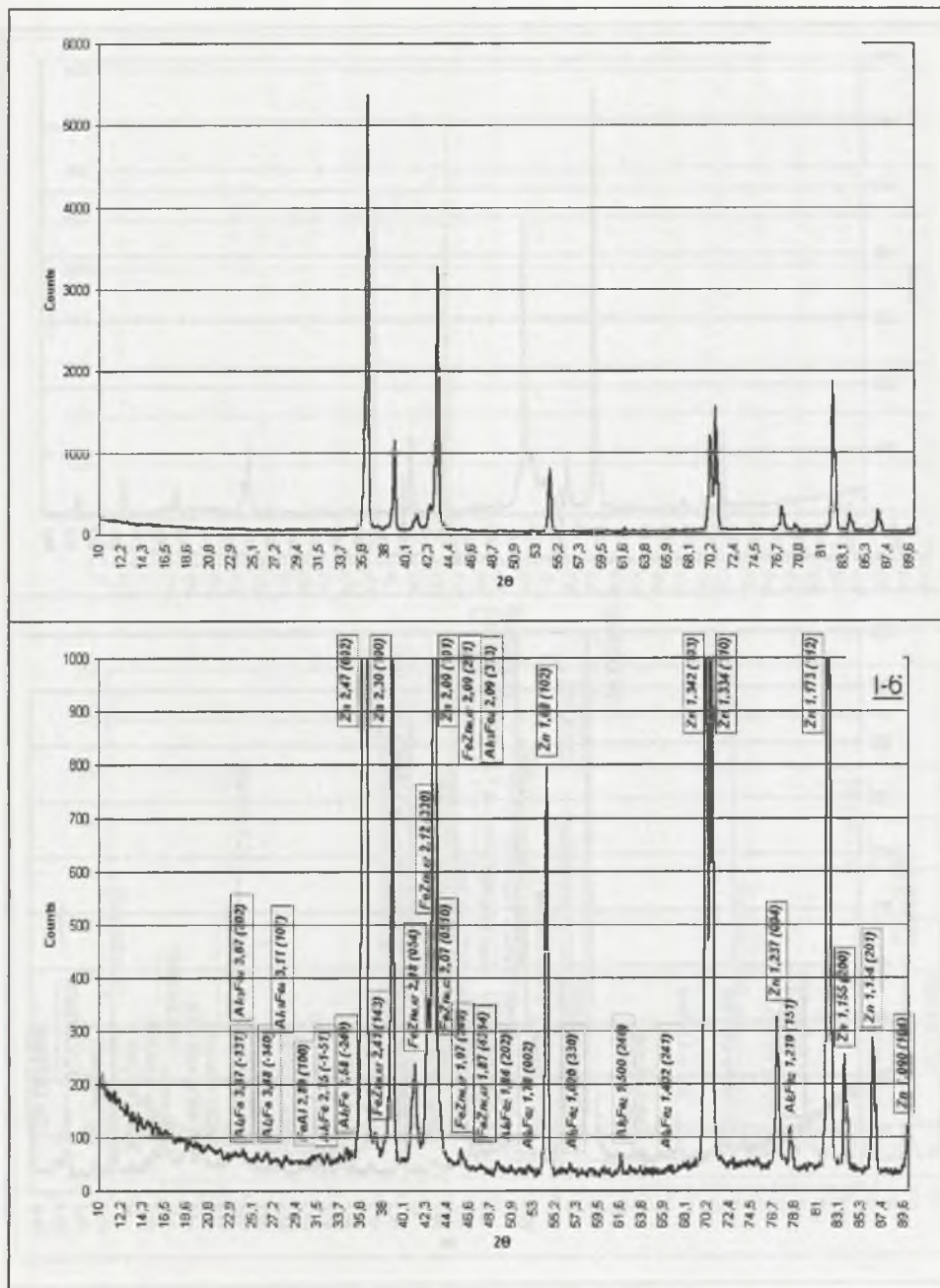
Rys. 147. Zawartość Fe i Al w poszczególnych strefach wlewka – próba 5 i 6

Fig. 147. Fe and Al contents in individual zones of an ingot – test 5 i 6



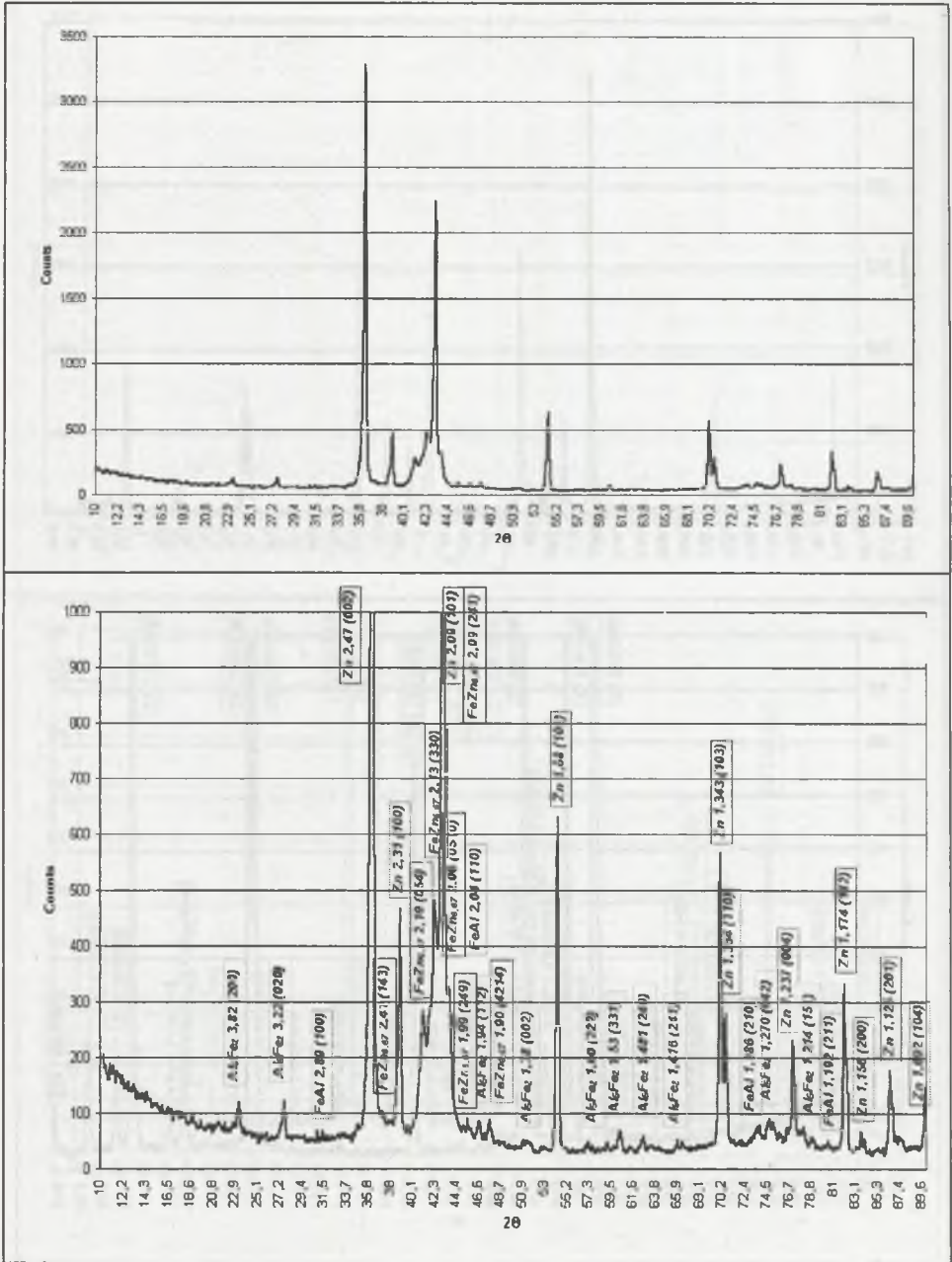
Rys. 148. Wykres jakościowej analizy fazowej próbki w próbie nr 5A.
Strefa górna wlewka. Piana aluminiowo-żelazowa

Fig. 148. Diagram of quantitative phase analysis of a sample in the test no 5A.
Top zone of the ingot. Aluminium-iron foam



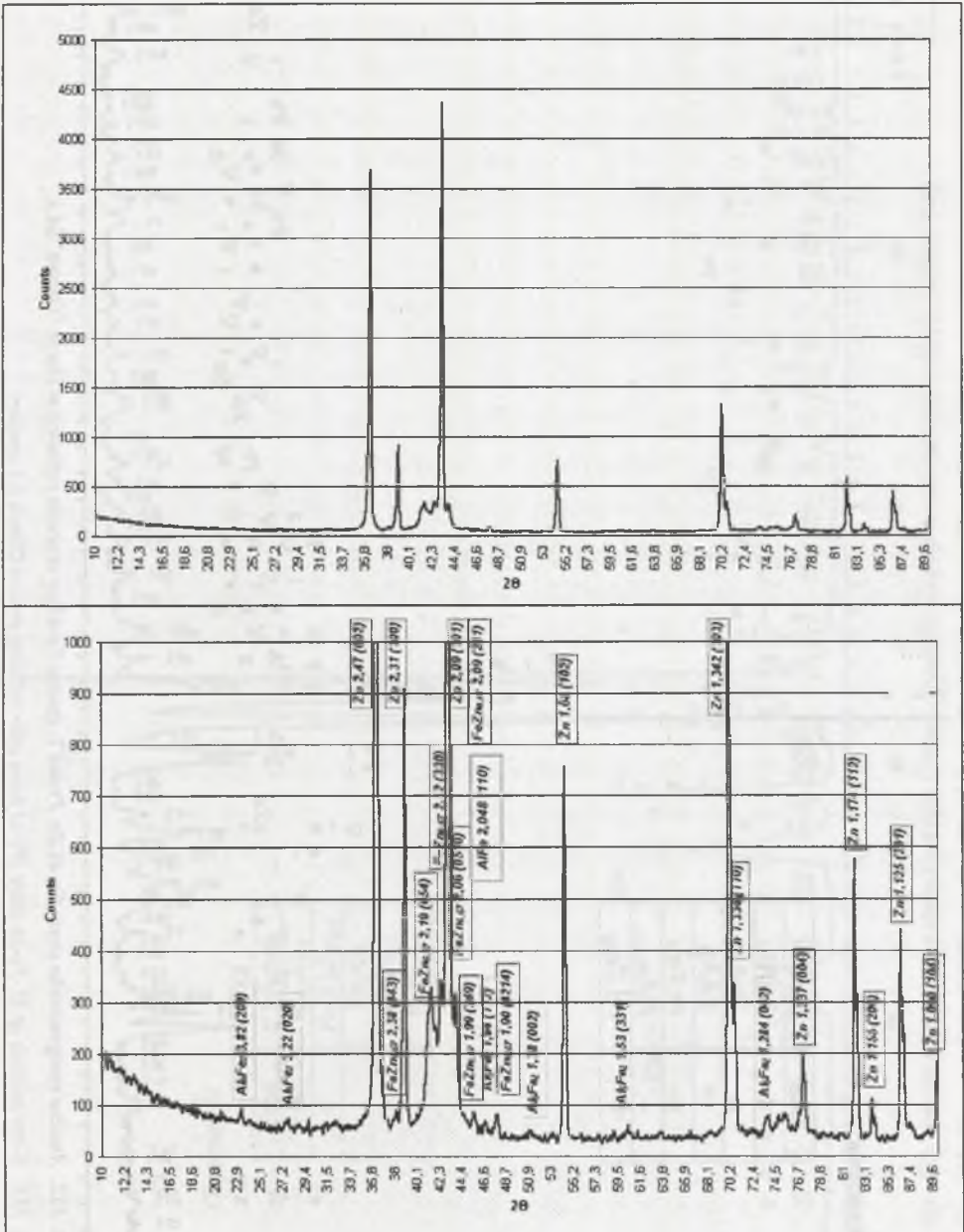
Rys. 149. Wykres jakościowej analizy fazowej próbki w próbie nr 5B.
Strefa dolna wlewka

Fig. 149. Diagram of quantitative phase analysis of a sample in the test no 5B.
Bottom zone of the ingot



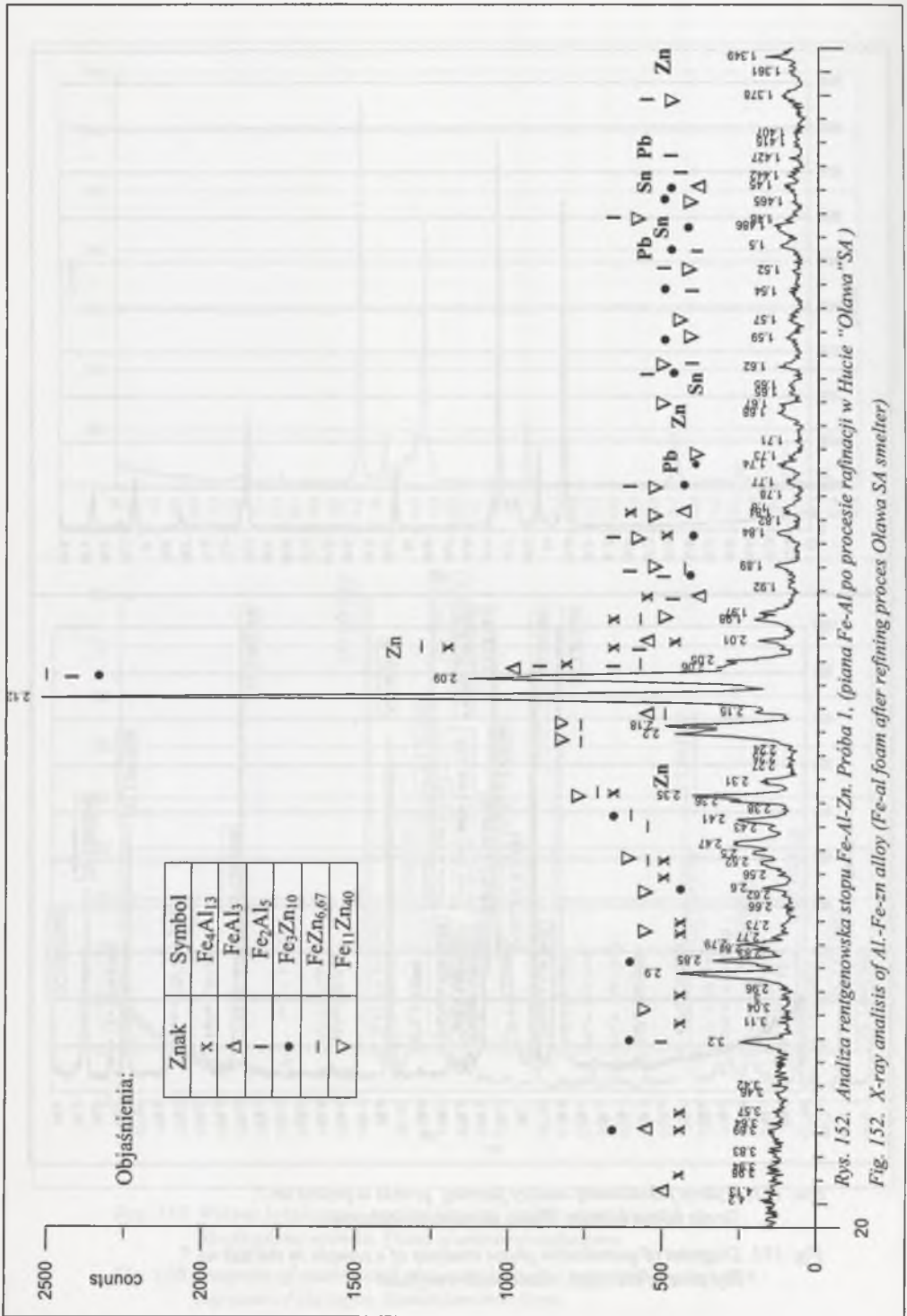
Rys. 150. Wykres jakościowej analizy fazowej próbki w próbie nr 6.
Strefa górna wlewk. Piana aluminiowo-żelazowa

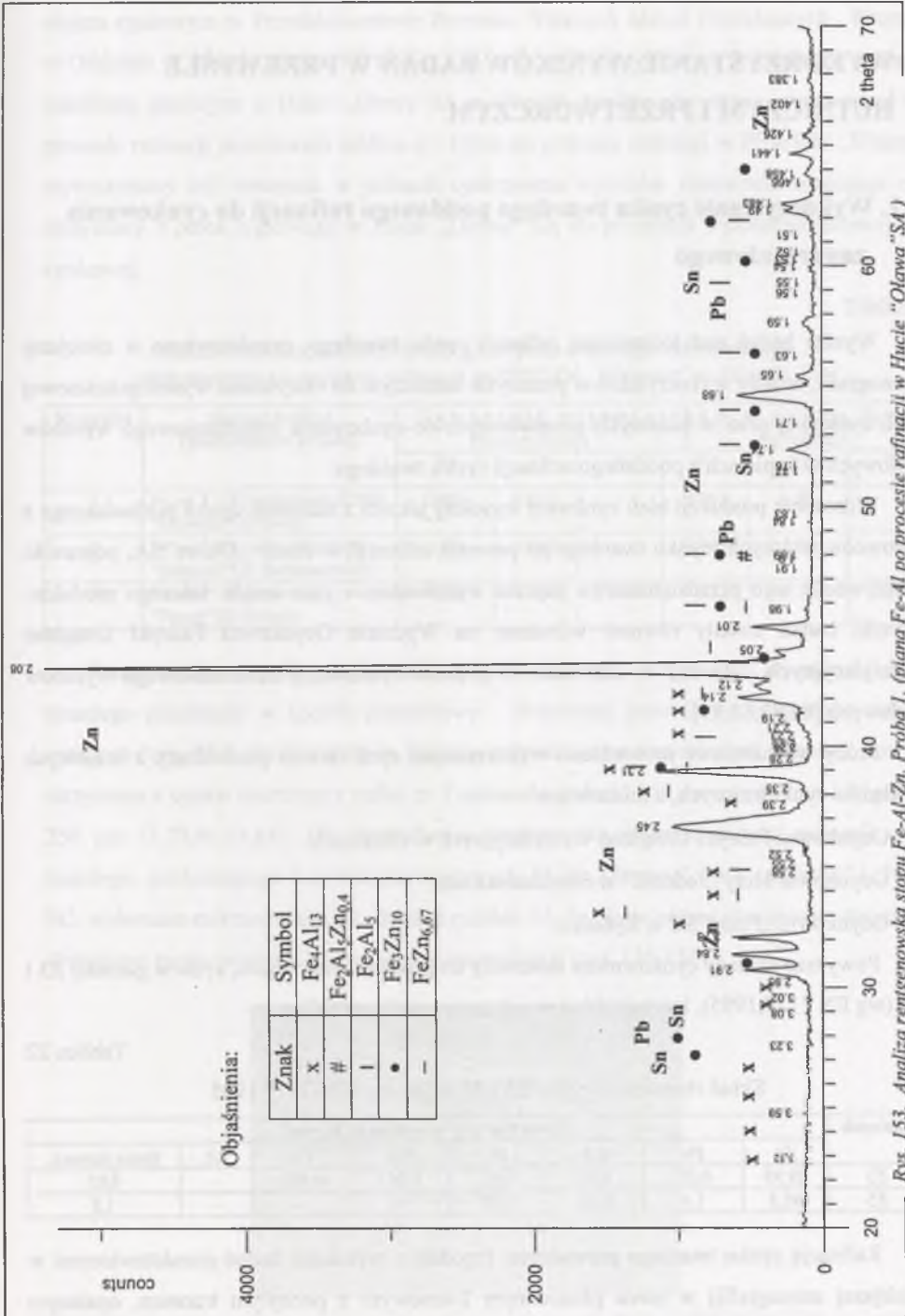
Fig. 150. Diagram of quantitative phase analysis of a sample in the test no. 6.
Top zone of the ingot. Aluminium-iron foam



Rys. 151. Wykres jakościowej analizy fazowej próbki w próbce nr 7.
Strefa górna wlewk. Piana aluminium-żelazowa

Fig. 151. Diagram of quantitative phase analysis of a sample in the test no. 7.
Top zone of the ingot. Aluminium-iron foam





Rys. 153. Analiza rentgenowska stopu Fe-Al-Zn. Próba I, (piana Fe-Al po procesie rafinacji w Hucie "Oława" SA)

Fig. 153. X-ray analysis of Al-Fe-Zn alloy (Fe-al foam after refining process Oława SA smelter)

9. WYKORZYSTANIE WYNIKÓW BADAŃ W PRZEMYSŁE HUTNICZYM I PRZETWÓRCZYM

9.1. Wykorzystanie cynku twardego poddanego rafinacji do cynkowania zanurzeniowego

Wyniki badań nad technologią rafinacji cynku twardego, przedstawione w niniejszej monografii, zostały wykorzystane w przemyśle hutniczym do otrzymania wysokojakościowej bieli cynkowej oraz w przemyśle przetwórczym do cynkowania zanurzeniowego wyrobów stalowych w kąpielach z poddanego rafinacji cynku twardego.

Wdrożenie produkcji bieli cynkowej wysokiej jakości z udziałem cynku pochodzącego z surowców wtórnych (cynku twardego po procesie rafinacji) w Hucie „Oława”SA, poprawiło efektywność tego przedsiębiorstwa poprzez wprowadzenie jako wsadu tańszego produktu. Wyniki badań zostały również wdrożone na Wydziale Ocynkowni Fabryki Urządzeń Wentylacyjnych „Gliwent” w Gliwicach w procesie cynkowania zanurzeniowego wyrobów stalowych [82,83,88,89].

Próby wdrożeniowe prowadzono wykorzystując cynk twardey pochodzący z krajowych zakładów cynkowniczych, a mianowicie:

- Ocynkowni Fabryki Urządzeń Wentylacyjnych w Gliwicach,
- Ocynkowni Huty „Jedność” w Siemianowicach,
- Ocynkowni „Panat”SC w Rybniku.

Powyższe zakłady cynkownicze stosowały do procesu cynkowania, cynk w gatunku Z3 i Z5 (wg EN 1179:1995), którego skład przedstawia poniższa tablica.

Tablica 22

Skład chemiczny cynku Z3 i Z5 wg normy EN-1179:1995

Gatunek	Zawartość pierwiastków w % wag.							Suma zaniecz.
	Zn	Pb	Cd	Fe	Sn	Cu	Al.	
Z3	99,95	0,03	0,01	0,02	0,001	0,002	-	0,05
Z5	98,5	1,4	0,01	0,05	-	-	-	1,5

Rafinację cynku twardego prowadzono (zgodnie z wynikami badań przedstawionymi w niniejszej monografii) w piecu płomiennym 2-tonowym z pochyłym trzonem, opalanym

olejem opałowym w Przedsiębiorstwie Przerobu Wtórnych Metali Nieżelaznych „Wtórmet” w Oddziale w Oławie (próbka 1-3 tablica 23), oraz w piecu tyglowym 2 tonowym opalanym palnikiem gazowym w Hucie „Oława”SA w Oławie. Analizę chemiczną cynku przed i po procesie rafinacji przedstawia tablica 23. Cynk po procesie rafinacji w PPWMN „Wtórmet” wykorzystany był następnie w próbach cynkowania wyrobów stalowych, natomiast cynk otrzymany z pieca tyglowego w Hucie „Oława” SA do produkcji wysokojakościowej bieli cynkowej.

Tablica 23

Analiza chemiczna cynku twardego i cynku wtórnego rafinowanego, otrzymanego po procesie rafinacji w PPWMN „Wtórmet” w Oławie [78]

Nr próby	Numer próbki (pochodzenie próbki)	Zawartość pierwiastków w cynku % wag.					
		Przed rafinacją			Po rafinacji		
		Fe	Al	Pb	Fe	Al	Pb
1	Pr. nr 1 (Ocynkownia FUU "Gliwent") Gliwice	2,66	0,010	-	0,063	0,90	-
2	Pr. nr 2 Ocynkownia Huty "Jedność"SA Siemianowice	3,00	0,019	-	0,045	1,05	-
3	Pr. nr 3 Ocynkownia "Panat"SC Rybnik	3,38	0,010	1.20	0,022	0,75	0,45

Przeprowadzone próby cynkowania cynkiem wtórnym otrzymanym po rafinacji cynku twardego przebiegły w sposób prawidłowy - otrzymano prawidłowo naniesione warstwy cynkowe (rys. 154). Potwierdziły to badania mikroskopowe naniesionych warstw. Powłoka otrzymana z cynku wtórnego z próby nr 3 posiadała grubość 350 μm z prób nr 1 i 2 grubość 250 μm [3,79,80,81,84]. Dla sprawdzenia skuteczności przeprowadzonej rafinacji cynku twardego, pochodzącego z ocynkowni krajowych: FUU „Gliwent”, Huty „Jedność” i „Panat” SC, wykonano mikroanalizę, jak również rozkład Al, Fe, Zn w pianie aluminiowo-żelazowej, zbierającej się na powierzchni cynku podczas rafinacji (rys. 155-157).



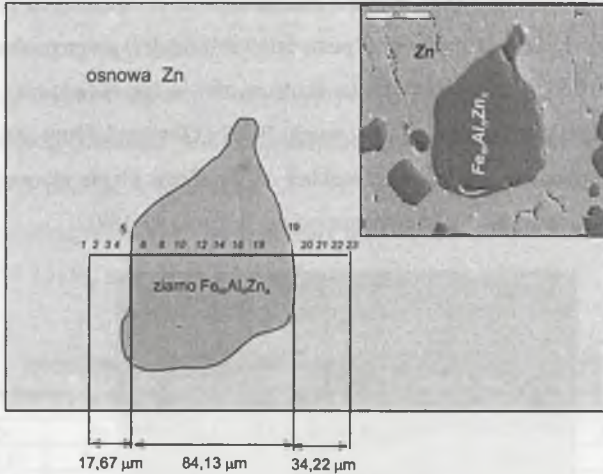
Rys. 154. Prawidłowa naniesiona warstwa cynkowa

Fig. 154. Zinc of surface of correct alloy layers

Tablica 24

Rozkład Al, Fe i Zn w obrębie ziarna związku międzymetalicznego $Fe_mAl_nZn_x$
 Próbką 1 (Gliwent) - piana Fe-Al po rafinacji cynku twardego

Punkt pomiarowy	Zawartość (% wag.)			Zawartość (% at.)		
	Al	Fe	Zn	Al	Fe	Zn
1	0,440	0,730	98,830	1,060	0,840	98,100
2	0,420	0,550	99,040	1,000	0,640	98,360
3	0,650	1,060	98,290	1,570	1,230	97,210
4	38,540	29,320	32,150	58,420	21,470	20,110
5	42,450	38,430	19,120	61,600	26,940	11,450
6	42,660	38,910	18,440	61,760	27,220	11,020
7	42,410	39,300	18,290	61,510	27,540	10,950
8	42,750	39,240	18,000	61,830	27,420	10,750
9	42,390	39,360	18,250	61,490	27,580	10,930
10	42,680	39,140	18,180	61,770	27,370	10,860
11	42,620	38,490	18,890	61,760	26,940	11,300
12	43,800	37,720	18,470	62,890	26,170	10,950
13	43,480	38,080	18,440	62,580	26,470	10,950
14	43,480	37,490	19,030	62,610	26,080	11,310
15	43,660	37,180	19,160	62,790	25,830	11,370
16	44,590	36,980	18,420	63,650	25,500	10,850
17	44,340	36,600	19,060	63,440	25,300	11,250
18	43,440	36,930	19,630	62,600	25,720	11,680
19	43,690	36,710	19,600	62,850	25,510	11,640
20	2,200	1,330	96,460	5,160	1,510	93,330
21	0,470	0,570	98,970	1,130	0,660	98,210
22	0,540	0,480	98,990	1,290	0,550	98,160
23	0,490	0,430	99,080	1,180	0,500	98,330
24	0,930	0,270	98,800	2,220	0,310	97,470
25	0,300	0,090	99,610	0,730	0,100	99,170



Rys. 155. Schematyczny szkic obszaru ziarna $Fe_m Al_n Zn_x$ w pianie aluminowo-żelazowej. Próbką 1 - Gliwent)

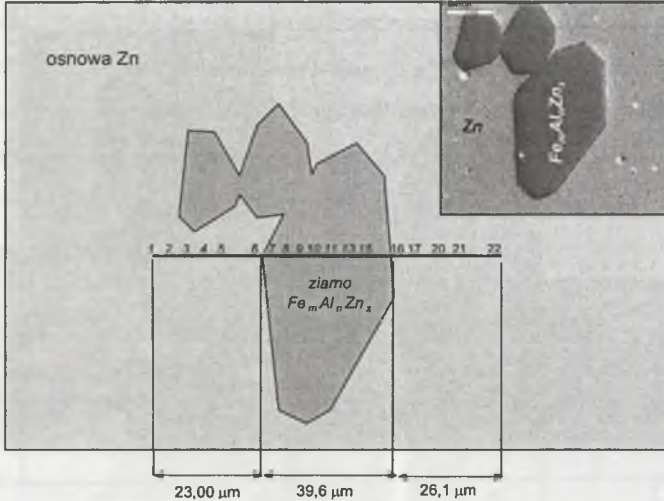
Fig. 155. Sketch of $Fe_m Al_n Zn_x$ grain area in aluminium-iron foam. Sample 1 - Gliwent

Tablica 25

Rozkład Al, Fe i Zn w obrębie ziarna związku międzymetalicznego $Fe_mAl_nZn_x$

Próbka 2 (Jedność) - piana Fe-Al po rafinacji cynku twardego

Punkt pomiarowy	Zawartość (% wag.)			Zawartość (% at.)		
	Al	Fe	Zn	Al	Fe	Zn
1	0,570	0,380	99,060	1,360	0,440	98,200
2	0,500	0,550	98,950	1,200	0,640	98,170
3	0,540	0,900	98,560	1,290	1,040	97,670
4	0,530	1,180	98,290	1,270	1,370	97,360
5	0,760	1,860	97,380	1,820	2,140	96,040
6	6,140	3,970	89,880	13,600	4,250	82,150
7	40,710	38,140	21,150	59,980	27,150	12,860
8	41,080	39,390	19,530	60,260	27,920	11,830
9	41,370	39,520	19,110	60,520	27,930	11,540
10	41,410	39,440	19,150	60,570	27,870	11,560
11	41,750	39,500	18,750	60,880	27,830	11,280
12	42,070	39,310	18,620	61,190	27,630	11,180
13	42,070	39,060	18,870	61,210	27,460	11,330
14	42,200	38,950	18,850	61,340	27,350	11,310
15	42,240	37,120	20,640	61,490	26,110	12,400
16	10,970	5,800	83,220	22,800	5,830	71,370
17	0,670	1,640	97,690	1,590	1,900	96,500
18	1,440	1,130	97,430	3,420	1,300	95,290
19	0,740	0,880	98,390	1,760	1,020	97,220
20	2,270	0,690	97,040	5,320	0,790	93,900
21	0,780	0,450	98,770	1,870	0,520	97,610
22	0,450	0,790	98,760	1,090	0,910	97,990



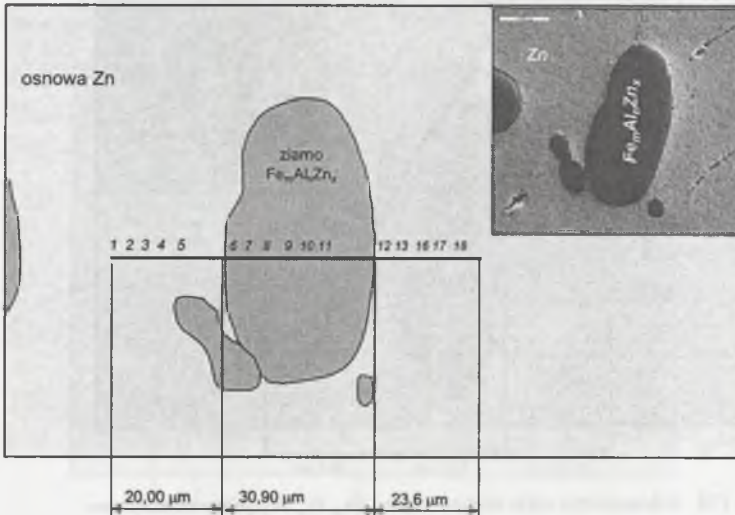
Rys. 156. Schematyczny szkic obszaru ziarna $Fe_mAl_nZn_x$ piany alumiiniowo-żelazowej zbierającej się na powierzchni rafinowanego metalu. Próbka 2 - Jedność

Fig. 156. Sketch of $Fe_mAl_nZn_x$ grain area in aluminium-iron foam gathering on a surface of the refined metal. Sample 2 – Jedność

Tablica 26

Rozkład Al, Fe i Zn w obrębie ziarna związku międzymetalicznego $Fe_mAl_nZn_x$
 Próbką 3 (Panat) - piana Al-Fe po rafinacji cynku twardego

Punkt pomiarowy	Zawartość (% wag.)			Zawartość (% at.)		
	Al	Fe	Zn	Al	Fe	Zn
1	0,640	0,910	98,450	1,530	1,060	97,410
2	0,490	0,830	98,680	1,170	0,970	97,870
3	0,510	1,090	98,400	1,230	1,260	97,510
4	0,740	1,590	97,670	1,780	1,840	96,390
5	5,650	3,120	91,230	12,620	3,360	84,020
6	25,130	13,510	61,360	44,100	11,450	44,440
7	43,330	38,380	18,280	62,420	26,710	10,870
8	43,100	38,760	18,140	62,180	27,020	10,800
9	42,900	38,830	18,270	61,990	27,110	10,900
10	42,990	38,500	18,500	62,100	26,870	11,030
11	43,370	38,530	18,100	62,440	26,800	10,760
12	43,230	38,020	18,740	62,350	26,490	11,160
13	44,520	37,770	17,710	63,530	26,040	10,430
14	34,110	16,510	49,380	54,610	12,770	32,630
15	1,690	1,150	97,170	3,980	1,310	94,710
16	1,270	0,650	98,080	3,020	0,750	96,230
17	1,240	0,390	98,370	2,950	0,450	96,600
18	0,810	0,130	99,060	1,940	0,150	97,920

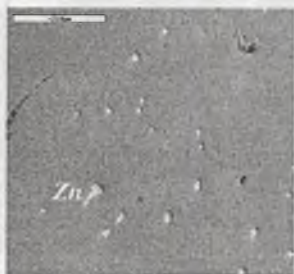


Rys. 157. Schematyczny szkic obszaru ziarna $Fe_mAl_nZn_x$ piany aluminiowo-żelazowej zbierającej się na powierzchni rafinowanego metalu. Próbką 3 - Panat

Fig. 157. Sketch of $Fe_mAl_nZn_x$ grain area in aluminium-iron foam. Sample 3 - Panat

9.2. Wykorzystanie cynku twardego poddanego rafinacji do produkcji bieli cynkowej

Mikroanalizę cynku otrzymanego po procesie rafinacji cynku twardego przedstawiają rys. 158 i 159.



Rys. 158. Mikroanaliza cynku po rafinacji.
Pr.2 (pow. 1300 x)

Fig. 158. Microanalysis of refined zinc.
Sample 2 (magnif. 1300 x)



Rys. 159. Mikroanaliza cynku po rafinacji.
Pr. (pow. 2000 x)

Fig. 159. Microanalysis of refined zinc.
Sample 2 (magnif. 2000 x)

Próby produkcji wysokogatunkowej bieli cynkowej z cynku otrzymanego po rafinacji cynku twardego prowadzono w Hucie „Oława”SA w Oławie:

- w stacjonarnym piecu jednoretortowym,
- w instalacji pieca obrotowego i pieca retortowego.

Do przygotowania wsadu cynkowego z cynku twardego w Hucie „Oława”SA wybudowano specjalny piec tyglowy 2-tonowy opalany gazem. Fotografię pieca do rafinacji cynku twardego zainstalowanego w Hucie „Oława” SA przedstawia rys.160, natomiast schemat instalacji pieca stacjonarnego rys. 161 [100,101].



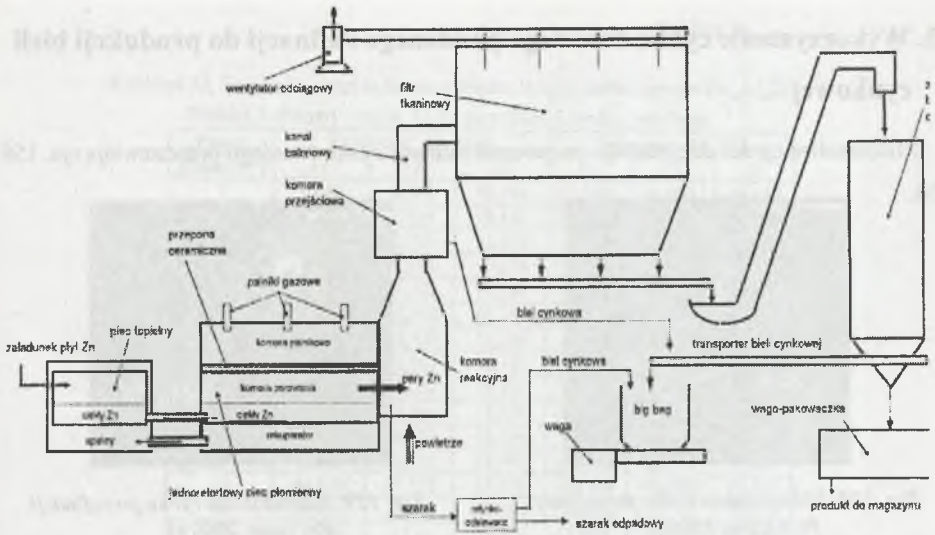
a)



b)

Rys. 160. Piec tyglowy (a) do rafinacji cynku twardego w Hucie „Oława”SA i tygiel (b) z roztopionym cynkiem [101]

Fig. 160. Crucible furnace (a) for zinc dross refining at „Oława”SA smelter, and the crucible (b) with melted zinc



Rys. 161. Schemat instalacji stacjonarnego pieca do produkcji bieli cynkowej w Hucie „Oława”SA[100]

Fig. 161. Installation of a stationary furnace for production of zinc white at „Oława”SA smelter [100]

Jedna szarża wsadu do pieca jednoretortowego wynosiła 263060 kg, która składała się z mieszaniny cynku elektrolitycznego w ilości 210 450 kg (80,0%), cynku po rafinacji cynku twardego (cynk U) w ilości 46 850 kg (17,8%) oraz 5 760 kg cynku (2,2%), uzyskanego z przetopu złomu cynkowego (cynk Z5). Skład chemiczny poszczególnych składników wsadu przedstawia tablica 27 [100].

Tablica 27

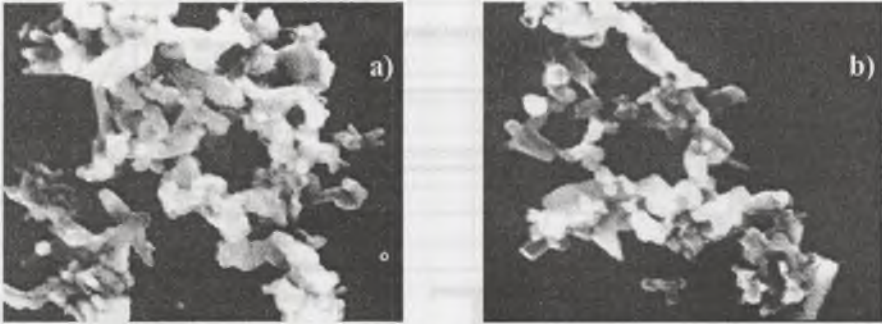
Charakterystyka cynku mieszanego z cynkiem elektrolitycznym [100]

Gatunek	Pochodzenie cynku	zawartość (% wag.)				
		Pb	Cd	Fe	Cu	Al
Z5	z przetopu złomu	1,4	0,01	0,05		
U	z rafinacji cynku twardego	1,2	0,08	0,05	0,07	0,07

W próbie wytwarzania bieli cynkowej z udziałem we wsadzie cynku uzyskanego z rafinacji cynku twardego i z przetopu złomu cynku (w ilości 20,0% w stosunku do wsadu) uzyskano 326 220 kg bieli cynkowej w następującym gatunku:

- gatunek GY 1011
 - gatunek I
 - gatunek RQ1
 - gatunek RQ3 złota pieczęć
 - gatunek RQ2
 - biel paszowa
- } 306 650 kg
- } 19 570 kg

Kształt ziaren uzyskanej bieli cynkowej przedstawia rys.162, natomiast własności fizykochemiczne uzyskanych gatunków bieli umieszczono w tablicy 28.



Rys. 162 a, b. Kształt ziaren wyprodukowanej bieli cynkowej w instalacji pieca stacjonarnego i kolumny jednoretortowej (pow.10 000x) [100]

Fig. 162 a, b. Shape of grains of the produced zinc white in the stationary furnace and single-retort column (magnif.10 000 x) [100]

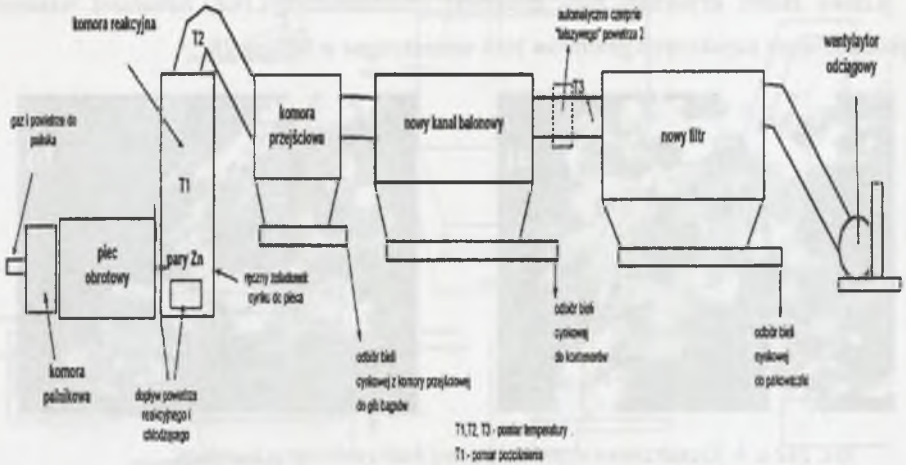
Tablica 28

Własności fizykochemiczne uzyskanej bieli cynkowej [100]

Gatunek	Zawartość pierwiastków % wag.							Własności fizyczne ^{a)}	
	ZnO	PbO	Pb	Fe	Cd	CdS	Cl	przesiew 0,45 mm	powierzchnia wł. m ² /g
GY 1011	99,78	0,056				0,062	0,017	0,06	6,12
złota pieczęć RQ 3	99,80		0,039					0,05	5,65
gatunek I	99,80	0,049		0,073					
RQ 2			0,092		0,16	0,009		0,05	5,47
RQ 1	99,80	0,046							5,65

^{a)} Białość bieli cynkowej w gatunku I wyniosła 93,1 %.

Drugą próbę wytwarzania bieli cynkowej wykonano w instalacji pieca obrotowego w Hucie „Oława”SA, którego wsad stanowił cynk twardy (62,4 %) oraz cynk elektrolityczny (37,6 %). Schemat instalacji pieca obrotowego przedstawia rys.163.



Rys. 163. Schemat instalacji pieca obrotowego do produkcji bieli cynkowej z surowców wtórnych (Huta „Oława”SA) [100]

Fig. 163. Installation of a rotary furnace for production of zinc white from secondary materials („Oława”SA smelter) [100]

Jedna szarża wsadu do instalacji pieca obrotowego wynosiła 112 748 kg, która składała się z mieszaniny cynku elektrolitycznego Z1 w ilości 42 363 kg (37,6%) oraz cynku twardego w ilości 70 385 kg (62,4%). Skład chemiczny poszczególnych składników wsadu przedstawia tablica 29 [100].

Tablica 29

Analiza chemiczna cynku twardego użytego do wytwarzania bieli cynkowej w piecu obrotowym [100]

Wyszczególnienie	Zawartość (% wag.)			
	Pb	Cd	Fe	Cu
cynku twardy	0,264	0,0013	1,37	0,0429

W próbach wytwarzania bieli cynkowej w instalacji pieca obrotowego z udziałem 36,3% cynku wtórnego (w tym cynku uzyskanego z rafinacji cynku twardego 33,2%) otrzymano następujące produkty:

- biel cynkową w gatunku II 81 426 kg
 - biel cynkowa w gatunku III 36 000 kg
 - biel szarą 2 390 kg
- } 119 816 kg

Własności fizykochemiczne uzyskanej bieli cynkowej przedstawia tablica 30, natomiast kształt ziaren losowo wybranej wyprodukowanej bieli cynkowej rys.164.

Tablica 30

Właściwości fizykochemiczne bieli cynkowej w gat. II otrzymanej w instalacji pieca obrotowego

Lp.	Wyszczególnienie	Zawartość %
1	Przesiew sito ϕ 0,045 mm	0,02
2	ZnO	99,7
3	PbO	0,11
4	Fe	0,013
5	Cu	0,0008
6	Cd	0,0007
7	Cl	0,04
8	Białość	90,8



Rys. 164 a,b. Kształt ziaren wyprodukowanej bieli cynkowej w instalacji pieca obrotowego (pow.10 000x) [100]

Fig. 164 a, b. Shape of grains of the produced zinc white in the rotary furnace (magnif.10 000 x) [100]

Wyniki z badań, przedstawione w niniejszej w monografii, pozwoliły na wdrożenie produkcji jakościowej bieli cynkowej w instalacjach Huty „Oława” SA. W chwili obecnej Huta produkuje jakościową biel cynkową, która notowana jest na Giełdzie Londyńskiej i zaopatrują się w nią liczące się na świecie zakłady opon samochodowych, Good Year, Stomil i in. Biel produkowana jest na bazie surowców wtórnych, w tym cynku pochodzącego z rafinacji cynku twardego. Zastosowanie cynku wtórnego pochodzącego z rafinacji cynku twardego wg technologii przedstawionej w monografii do produkcji bieli cynkowej w Hucie „Oława”SA w znacznym stopniu poprawiło efektywność przedsiębiorstwa. Po analizie ekonomicznej produkcji bieli cynkowej na bazie surowców wtórnych w ubiegłym i obecnym roku Huta „Oława”SA podjęła decyzję o budowie nowej dodatkowej instalacji do produkcji bieli cynkowej na bazie surowców wtórnych (w tym cynku twardego po rafinacji) o wydajności 1200 ton/rok. Z uwagi na zwiększający się obecnie na świecie popyt na jakościową biel cynkową, decyzja Huty jest jak najbardziej słuszna.

W rozdz. 9.3 przedstawiono analizę ekonomiczną procesu produkcji bieli cynkowej wysokiej jakości z uwzględnieniem procesu rafinacji cynku twardego za pomocą aluminium.

9.3. Efekty ekonomiczne wytwarzania gatunkowej bieli cynkowej z wykorzystaniem odżelazionego cynku twardego w instalacji Huty „Oława”SA

Wykorzystanie cynku twardego po procesie rafinacji za pomocą aluminium do produkcji bieli cynkowej w instalacjach Huty „Oława”SA wykazało dodatni wynik ekonomiczny.

Wyniki badań przedstawionych w niniejszej monografii wdrażano w Hucie „Oława”SA w ramach projektu celowego nr 6 T08 094 2001 C/5512 Komitetu Badań Naukowych.

Po przeanalizowaniu produkcji bieli cynkowej na przełomie lat 2002-2003 przy wykorzystaniu cynku po procesie rafinacji, Kierownictwo Zakładu zdecydowało się na intensyfikację produkcji bieli cynkowej w latach następnych o ok.100%, tj.o ok.12 tys.Mg/rok (obecna produkcja bieli cynkowej w Hucie „Oława”SA wynosi 10-12 tys.Mg/rok).

Proces intensyfikacji produkcji bieli cynkowej, przewiduje wdrożenie technologii ze 100% udziałem odżelazionego cynku twardego.

Analiza ekonomiczna procesu wykorzystania cynku twardego po procesie rafinacji do produkcji gatunkowej bieli cynkowej

Do obliczeń przyjęto ceny metali LME oraz kurs dolara NBP z dn. 23.10.2003 r.

Przyjęto następujące założenia produkcyjne:

- 1000 Mg/rok bieli gatunkowej otrzymanej z 850 Mg/rok cynku,
- 100 Mg/rok bieli paszowej otrzymanej z 85 Mg/rok cynku,
- 100 Mg/rok szaraku otrzymanego z 85 Mg/rok cynku.

Ogółem: 1 200 Mg/rok bieli cynkowej i szaraku z 1 050 Mg/rok cynku

Przyjęto następujący wsad do pieca rafinacyjnego:

- cynk twardy 1 200 Mg/rok
- rafinator Al 52 Mg/rok
- topnik 0,7 Mg/rok

Ogółem: 1 252,7 Mg/rok

Przyjęto ilość wsadu na dobę (1 szarża 24 godz.): 1 252,7 Mg/rok : 252 dni = 4.97 Mg/24 h.

Produkty procesu rafinacji cynku twardego:

- cynk czysty 1 020 Mg/rok,
- piana z powierzchni kąpieli i zgary (zaw.Zn min.60 % wag.) 140 Mg/rok.

Efekt ekonomiczny E wyraża się wzorem:

$$E = K_p - K_w - K_{\text{wytw.bieli i raf.}} \quad (46)$$

gdzie:

K_p – koszt produktów,

K_w – koszt wsadu,

$K_{\text{wytw.bieli i raf.}}$ – koszty stałe i zmienne wytwarzania bieli Zn i rafinacji cynku twardego.

Koszt wsadu K_w

- Cynk twardy: 3 319 765,02 zł/rok,
- Aluminium: 306 336,66 zł/rok,
- Rafinator: 13 664,0 zł/rok.

Ogółem koszt wsadu K_w : 3 639 765,68 zł/rok

Koszt wytwarzania bieli cynkowej i rafinacji cynku twardego $K_{\text{wytw.bieli i raf.}}$:

Koszty zmienne i stałe wytwarzania 1 Mg bieli cynkowej:

$$K_{\text{wytw.bieli i raf.}} = 867\,306,00 \text{ zł/rok} + 251\,600 = 1\,118\,906 \text{ zł/rok}$$

Koszt produktu K_p :

- biel cynkowa gatunkowa: 5 153 000 zł/rok
- biel paszowa: 354 000,00 zł/rok
- szarak: 184 431,39 zł/rok
- piana z powierzchni kąpieli, zgary: 309 844,73 zł/rok

Ogółem wartość produktu K_p : 5 923 727,40 zł/rok

Efektywność E:

$$E = 5\,923\,727,40 \text{ zł/rok} - 3\,639\,765,68 \text{ zł/rok} - 1\,118\,906 \text{ zł/rok}$$

$$E = 1\,165\,055,72 \text{ zł/rok.}$$

Analiza ekonomiczna wykorzystania cynku twardego po procesie rafinacji za pomocą aluminium do procesu wytwarzania gatunkowej bieli cynkowej w Instalacjach Huty „Oława”SA wykazała dodatni efekt ekonomiczny.

Przy założeniu wielkości produkcji 1200 ton/rok gatunkowej bieli cynkowej i wykorzystaniu 1020 ton/rok cynku (po rafinacji cynku twardego) efekt ekonomiczny wynosi ponad 1 165 tys. zł/rok. Dane do obliczeń efektu pochodziły z okresu, w którym wykonywane były próby produkcyjne.

10. WNIOSKI

1. Proces tworzenia związku międzymetalicznego $Fe_mAl_nZn_x$ w ciekłym cynku podczas rafinacji cynku twardego jest następujący:

- w pierwszej kolejności tworzy się faza FeAl, do której dyfunduje z kąpieli metalicznej Al, Fe i Zn. Aluminium posiada większy współczynnik dyfuzji od żelaza i cynku, więc w obecności reagentów Al i Fe faza FeAl przekształca się zgodnie z układem 2-składnikowym Fe-Al w fazy o wyższych zawartościach aluminium,
- przekształcenie faz międzymetalicznych układu Fe-Al ulega zahamowaniu w przypadku wyczerpania się któregoś ze składników (Al lub Fe),
- w miarę wzrostu temperatury z 923 do 1023 K następująco wzrasta ujemna wartość energii swobodnej Gibbsa, fazy Fe_4Al_{13} z -61883 J/mol do -67514 J/mol, fazy Fe_2Al_5 z -63106 do -68789 J/mol, fazy $FeAl_2$ z -63926 do -6972 J/mol, oraz fazy FeAl z ok.-60 kJ/mol do ok. -72 kJ/mol,
- badania kinetyki tworzenia faz międzymetalicznych układu Fe-Al, potwierdziły mechanizm tworzenia się najpierw fazy o najmniejszej energii swobodnej, tj. FeAl, następnie faz o coraz wyższych ujemnych energiach swobodnych: FeAl₂, FeAl₃, Fe₂Al₅ i Fe₄Al₁₃.

2. Podczas tworzenia związków międzymetalicznych układu Fe-Al-Zn powstają trójskładnikowe związki międzymetaliczne $Fe_mAl_nZn_x$, w których zawartość cynku zależna jest od rodzaju fazy. Maksymalne zawartości cynku w fazach $Fe_mAl_nZn_x$ są następujące:

FeAl 2 % at.Zn – faza FeAlZn₂

FeAl₂ 11 % at.Zn - faza FeAl₂Zn₁₁

FeAl₃ 14 % at.Zn, - faza FeAl₃Zn₁₄

Fe₂Al₅ 13 % at.Zn - faza Fe₂Al₅Zn₁₃

Fe₄Al₁₃ 25 % at.Zn - faza Fe₄Al₁₃Zn₂₅

3. Badania dyfuzji oraz kinetyki podczas tworzenia się faz międzymetalicznych w układzie Fe-Al-Zn wykazały następujący sekwencyjny wzrost warstwy fazy Fe_mAl_n :



4. Cynk wtórny uzyskany wskutek rafinacji cynku twardego dodatkiem Al może być wykorzystany w technologii produkcji czystego cynku do produkcji wysokojakościowej bieli cynkowej, a także w procesie cynkowania zanurzeniowego.
5. Warunki konwekcji ciekłego metalu w piecu tyglowym (opalanym od dołu) podczas rafinacji cynku twardego sprzyjają procesowi wypływania krystalitów związków międzymetalicznych $Fe_mAl_nZn_x$ na powierzchnię kąpieli ciekłego stopu cynku poddawanej rafinacji

LITERATURA

1. Kozłowski J.: Mechanizm powstawania faz międzymetalicznych typu Al_nFe_m podczas rafinacji cynku twardego za pomocą aluminium i opracowanie technologii procesu. Rozprawa doktorska 1997.
2. Jordan C. E., Marder A. R.: Effects of phosphorous surface segregation on iron-zinc reaction kinetics during hot-dip galvanizing. "Met.Mater.Trans", 1997. 28A. 2695.
3. Kozłowski J., Łaskawiec J.: Problemy technologiczne przy wykonywaniu powłok cynkowych na stalach podczas cynkowania. IV Międzynarodowa Konferencja Modelling of the Metallurgical processes and Their Industrial Applications, Politechnika Śląska, Katowice and Vysoka Skola Bańska Ostrawa, Szczyrk 20-22.XI.1994.
4. Borzillo A. R., W.C.Hahn W. C.: Growth of the inhibiting aluminium rich alloy layer on mild steel during galvanizing in zinc that contains aluminium. "Trans ASM".1969; 62.
5. Maaß P., Peißker P.: Cynkowanie ogniowe. Wyd.Placet, Warszawa 1998.
6. Kania H.: Podstawy technologii wytwarzania powłok na stopach żelaza w procesie wysokotemperaturowego cynkowania zanurzeniowego. Praca doktorska, Politechnika Śląska, Katowice 2002.
7. Yamaguchi H., Hisamatsu Y.: Reaction mechanism of the sheet galvanizing. Trans. ISIJ. 1997; 19; 649.
8. Arimura M., Urai M., Iwai J., Iwai M.: Effect of press forming factors and flash plating on coating exfoliation of galvanneted steel sheeds. Galvatech '95, Chicago, "Iron and steel Society" 1995, p. 733.
9. Guttman M., Leprete Y., Aubry A., Roche M. J., Moreau T., Drillet P., Mataire J. M., Baudin H.: Mechanism of the galvanizing reaction Iron and Steel Society. 1995.
10. Jordan C. E., Marder A. R.: Inhibition layer breack down and outburst Fe-Zn alloy formation during galvanizing. T.M.S. 1998, p. 115.
11. Massalski T.B.: Phase Diagrams. ASM Metals Handbook 1992; 3; 206.
12. Kubaschewski O.: Iron-Binary Phas Diagrams. 1982.
13. Lihl F., Ebel H., Doninger D: Abweichungen von der statistichen Atomverteilung in Eisen Aluminium-Liegerungen mit bis zu 20 at.%Al. „Zeitschift fur Metallkunde", 1970, z. 7, s. 508-511.
14. Hirano, Hishinuma: γ loop of the Fe-Al system. "J. Iron and Steel Inst". 1971.

15. Kattner U. R.: Al-Fe (Aluminium-Iron). Binary Alloy Phase Diagrams.
16. Köster W., Gödecke T.: Das Dreistoffsystem Eisen-Aluminium-Zinc. „Z. Metallkde“, Bd. 61, 1970. H. 9.
17. Churmann E. S., Kaiser H. P.: Betrag zu den Schmelzgleichgewichten der Eisen-Aluminium und Eisen-Phosphor-Legierungen. „Arch. Eisenhütten“. 1980, 51, Nr 8.
18. Seiersten M. E.: Thermochemical database for Light metal Alloys I. Ansara, ed., European Cooperation in the Field of Scientific and Technical Research. European Commission Brussels, 1994, pp. 24-28.
19. Katter U. R.: Al-Fe (Aluminium-Iron). ASM International 1996.
20. Gellings P. J., de Bree E. W., German G. Z.: Z. Metallkde. 1979 vol. 70 pp. 315-317.
21. Gellings P. J., German G., Koster D., Kuit J.: „Z. Metallkde“. 1980, vol. 71. pp. 315-317.
22. Johanson A., Ljung H., Westman S.: „Acta Chem.Scand.“. 1968, vol. 22(9), pp. 2743-2753.
23. Brandon J. K., Brizard R. Y., Chiech P. C., Milian P. K., Pearson W. B.: „Acta Crystallogr.: 1974, vol. 30B, pp. 1412-1417.
24. Jena A, Löhberg K.: „Z. Metallkde“. 1982, vol. 73(8), pp. 517-521.
25. Ghoniem M., Löhberg K.: „Z. Metallkde“. 1972, vol. 26, p. 1026.
26. Cook C. D., Grant R. G.: Identification of multiple iron sites in Fe-Zn binary alloys. Conference Galvatech'95.
27. Koster A. S., Schoone J. C.: „Acta Crystallogr.“. 1981, vol. 37B, pp. 1905-1907.
28. Koster A. S., Godecke T.: Das dristoffsystem Eisen-Aluminium-Zinc. „Z. Metallkde“ 1970. Bd. 61 H19.
29. Bliste S., Leson V., Gagne M.: The solubility of iron in continous hot-dip galvanizing baths.. „J. Phase Equilibria“. 1991, 12, Nr 3, s. 259-265.
30. Perrot P., J.Tissier, J.Y.Dauphin „Stable and Metastable Equilibria in the Fe-Zn-Al System at 450⁰C”, Z. Metallkunde, 1992, 83, Nr 1, s.786-790.
31. Chen Z. W., Share R. M., Gregory J. T.: Fe-Al -Zn ternary phase diagram at 450 ⁰C. „Mater.Sci.and Technol“. 1990, 6, Nr 12, s. 1173-1176.
32. Urednicek M., Kirkaldy J. S.: An Investigation of the constitution of iron-zinc-aluminium at 450 ⁰C. Z. Metallkunde. 1973, 64, Nr 6, s. 419-427.
33. Mondolfo L. F.: Aluminium Alloys Structure and Properties. London 1976.
34. Wesołowski J.: Struktura zużycia cynku w przetwórstwie krajowym i na świecie. „Rudy i Metale Nieżelazne”. 11/1998.

35. Kozłowski J.: Analiza stanu fizykochemicznego granic międzyfazowych i badania transportu masy w stopach Zn-Al-Fe. Grant KBN nr 7 T08A 018 18, 2002.
36. Ziółkowski Z.: Podstawowe procesy inżynierii chemicznej, przenoszenie pędu, ciepła i masy. PWN, Warszawa 1982.
37. Griger A., Stefaniay V., Turmezy T.: Crystallographic Data and Chemical Compositions of Aluminium-Rich Al-Fe Intermetallic Phases. "Metallkunde", Band 77, Heft 1, 1986.
38. Kurski K.: Cynkowanie ogniowe. WNT, Warszawa 1970.
39. Mrowec S.: Kinetyka i mechanizm utleniania metali. Wyd. Śląsk, Katowice 1982.
40. Szymshal J., Pucka G., Binczyk F.: Wybrane zagadnienia z fizyki ciekłych metali. Skrypt nr 1336 Politechniki Śląskiej, Gliwice, 1987.
41. Griger A., Stefaniay V., Turmezy T.: Crystallographic Data and Chemical Compositions of Aluminium-Rich Al-Fe Intermetallic Phases. "Metallkunde". Band 77, Heft 1, 1986.
42. Wolf S., Mill B.: Technologie otrzymywania cynku i jego związków z rud i surowców odpadowych. Politechnika Śląska, Gliwice, 1989.
43. Lihl F., Ebel H., Doninger D.: Abweichungen von der statistischen Atomverteilung in Eisen - Aluminium - Legierungen mit bis zu 20 at. %Al. „Zeitschrift fur Metallkunde“, 1970 z.7, s. 508-511.
44. Schurmann E., Kaiser H. P.: Betrag zu den Schmelzgleichgewichten der Eisen-Aluminium und Eisen-Phosphor-Legierungen. „Arch.Eisenhüttenw“.1980. 51, Nr 8.
45. Chang: Learn Chemistry. Department of Chemistry, Virginia Tech. 2002.
46. Sobkowska Z., Pazdro K. M.: Poradnik chemiczny. WSP, Warszawa 1986.
47. Belisle S., Lezon V., Gagne M.: The Solubility of Iron in Continuous Hot-Dip Galvanizing Baths. "Journal of Phase Equilibria". Vol. 12 No. 3, 1991.
48. Pelton A. D.: Thermodynamic Calculations of the Solubility of Fe in Molten Zinc Aluminium Alloys Rich in Zinc. "Thermfact Ltee", Montreal 1988.
49. Hultgren R., Orr L. R., Anderson P. D., Kelly K. K.: Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys. "Wiley and Sons", New York 1963.
50. Giorgi M. L., Guillot J. B., Nicolle R.: Assessment of the Zinc-Aluminium-Iron Phase in the Zinc-Rich Corner. "Calphad" Vol. 25, No. 3, pp. 461-474. 2001.
51. Harvey G. J., Mecer P. D.: "Metall Trans", 4, pp. 619-621. 1973.
52. Toussaint P., Segers L., Winand R., Dubois M.: Ironmaking and Steelmaking. 22.1995.
53. Klein B.: Periodic Library. – Version 1.8, Computer Programing, 1997.
54. Akinlade O., Sigh r. N., Sommer F.: Thermodynamics of liquid Al-Fe Alloys. "Journal of Alloys and Compounds". V.299, Issues 1-2, 14 March 2000, pp. 163-168.

55. Szumer A.: Podstawy ilościowej mikroanalizy rentgenowskiej. WNT, Warszawa 1994.
56. Danielewski M., Holly K., Krzyżański W.: „Polish J. Chem.”. 68 (1994) 2031.
57. Holly K., Danielewski M.: „Phys. Rev.”. B, 50 (1994) 13336.
58. Danielewski M., Filipek R.: „J. Comp. Chem.”. 17 (1996) 1497.
59. Danielewski M., Filipek R., Holly K., Bożek B.: Phys. Stat. Sol. (a), 145 (1994) 339.
60. Morral J., Thompson M. S.: “Surf. And Coatings Techn.”, 43/44 (1990) 371.
61. Philofsky E.: “Solid State Electronics”, 13, 1391 (1970).
62. Campisano S. U., Foti G., Rimini E., Lau S., Mayer W.: “Phil. Mag.”. 31, 903 (1975).
63. Tu K. N., Ottaviani G., Gosele U., Foell H.: „Appl. Phys.”. 54, 758 (1983).
64. Hung L. S., Mayer J. W.: “Thin Solid Films”. 109, 85 (1983).
65. Thompson R. D., Tu K. N.: “Thin Solid Films”. 53, 4372 (1982).
66. Boduche K., Barbier F., Coulet A.: Intermetallic compound layer growth between solid iron and molten aluminium. “Materials Science and Engineering”. V.249, ISSues 1-2. June 1998, pp. 167-175.
67. Syahbuddin A., Munroe P. R., Laksmi C. S., Gleson B.: Effects of 0,1 and 0,2 wt.% aluminium addition to zinc on the interdiffusion between zinc and iron at 400^oC. Materials Science and Engineering. V. 251, Issues 1-2, August 1998, pp. 87-93.
68. de Abreu Y., da Silva A., Ruiz A., Requiz R.: Influencia de algunas variables en la morfologia de los recubrimientos de acero obtenidos por inmersión en caliente Universidad Simon Bolivar, Caracas, Venezuela 2002.
69. Richard P.: The Influence of bath alloy additions in hot-dip galvanizing. St. Joe Minerals Corporation, Pennsylvania 1980.
70. Jordan C. E., Marder A. R.: Alloy layer growth during hot- dip galvanizing at 450^oC. Galvatech, Chicago, 1995, pp. 319-325.
71. Marder A. R.: The metallurgy of zinc-coated steel. Progress in Materials Science, V.45, Issue 3, June 2000, pp, 191271.
72. Uwakweh O. N. C., Liu Z.: Kinetics and phase transformations in mechanically alloyed iron-zinc-aluminium alloys. “Metal Powder Report”. V. 52, Issue 12, December 1997.
73. Karashima S.: Lattice Self-Diffusion in Solid Iron., Communicated a Critical Review, 14 January 1982.
74. Gertsricken S. D., Pryanishnikov M. P.: An Investigation of the Effect of the Cristal Lattice Type and Volume Pressure on the Self-Diffusion Parameters of Fe in Pure Fe and in Fe with Small Amount of Al. Impurities., “Ukr. Fiz.”. Zh. 3, 1988, 255-264.

75. Larikov L. N., Falchenko W. M., Polishchuk D. F. i in.: Diffusion Mobility in Intermetallic phases of the Fe-Al. System. "Zashch. Pokrytiya Metal.".1970, 3, 91-95.
76. Marder A. R.: The metallurgy of zinc-coated steel. "Progress in Materials Science". 2000.
77. Guttman M.: Difusive phase transformations in hot-dip galvanizing. "Mater. Sci-Forum". 1994;155(156),527.
78. Kozłowski J.: Formation of intermetallic phases Al_nFe_m in liquid zinc containing 2,0-6,0 %wt.Fe by addition of aluminium at temperatures 873, 973, 1023, 1073 K. "Metall", 56, 6/2000, p. 372-375.
79. Kozłowski J., Sobierajski St., Czyżyk H.: Badania procesu otrzymywania cynku rafinowanego z cynku twardego i jego ponownego wykorzystania w procesie cynkowania ogniowego. Spr. IMN nr 5660/99.
80. Turoń J., Kozłowski J.: Optymalizacja technologii cynkowania wyrobów stalowych w wybranych ocynkowniach oraz podwyższenie jakości powłok. Spr. IMN nr 4591/91.
81. Kozłowski J., Łaskawiec J.: Wpływ segregacji faz m.met.Fe-Al i Fe-Zn na efektywność rafinacji cynku twardego. Seminarium Naukowe Wydz. Inż. Mat. Metalurgii i Transp. Politechniki Śląskiej. 16.05.1997.
82. Kozłowski J., Łaskawiec J.: Refining alloy zinc-iron with intermetallic phases Zn_nFe_m by formation phases Al_nFe_m . „Intermetallic”. Volume 8, No 12/2000.
83. Kozłowski J., Łaskawiec J.: Rafinacja cynku twardego w procesie ochrony przed korozją konstrukcji stalowych. VI Sympozjum Naukowo-Techniczne „Nowe osiągnięcia w badaniach i inżynierii korozyjnej”, Poraj 15-17.XI. 2000.
84. Kozłowski J., Łaskawiec J., Iwaniak A.: Dyfuzja Al i Fe w ziarnach związków międzymetalicznych Fe_nZn_m oraz Al_nFe_m na osnowie cynkowej. X Seminarium Naukowe „Nowe technologie i materiały w metalurgii i inżynierii”. Politechnika Śląska, Katowice 17.05.2002.
85. Kozłowski J., Łaskawiec J.: New methods of hard zinc processing. XVI Physical Metallurgy & Materials Science AMT 2001 Conference. Gdańsk-Jurata 16-20. X. 2001.
86. Kozłowski J.: Rafinacja cynku twardego za pomocą aluminium. II Krajowa Konferencja Naukowa „Teoretyczne i praktyczne problemy zagospodarowania odpadów hutniczych”. Fundacja Metale Nieżelazne, Komitet Metalurgii PAN.Wydział Metali Nieżelaznych AGH, Kraków 23-24.09.1999.
87. Kozłowski J., Łaskawiec J., Maliński M.: Badanie procesu usuwania żelaza z cynku twardego za pomocą aluminium poprzez tworzenie faz międzymetalicznych typu Al_nFe_m .

- VII Seminarium Naukowe „Nowe technologie i materiały w metalurgii i inżynierii”. Politechnika Śląska, Katowice 13-14. 05. 1999.
88. Łaskawiec J., Kozłowski J., Iwaniak A.: The effectiveness of hard zinc refining by means of aluminium. 4th ASM International Conference and Exhibition on the recycling of metals. Wiedeń, Austria 17-18.06.1999.
89. Kozłowski J., Łaskawiec J.: Rola czasu oraz wybranych parametrów materiałowych w procesie powstawania i segregacji faz międzymetalicznych typu Al_nFe_m podczas rafinacji cynku twardego. „Inżynieria Materiałowa” nr 9/96.
90. Kozłowski J., Łaskawiec J.: Termodynamiczna analiza tworzenia faz międzymetalicznych w układzie dwuskładnikowym Fe-Al w technologii przerobu cynku twardego. IV Międzynarodowa Konferencja Naukowa „Modelowanie procesów metalurgicznych i ich aplikacje w przemyśle”, Szczyrk 20-22. 10. 1994.
91. Klein B.: “Periodic Library”. 1997.
92. Murray L. M.: Alloy Phase Diagrams. Symp. Boston Masset. Nov. 1982. New York.
93. Kozłowski J.: Badania nad możliwością wykorzystania cynku rafinowanego otrzymanego z cynku twardego do produkcji bieli cynkowej wysokiej jakości, Spr. IMN nr 5743/2000.
94. Woł A. E.: Strojenie i swojstwa dwojnych metalicznych sistem. Moskwa 1959, tom1.
95. Przeliorz R., Podolski P. Łaskawiec J.: Odporność korozyjna związków międzymetalicznych żelaza z glinem w wybranych agresywnych środowiskach. Ogólnopolskie Sympozjum Naukowo-Techniczne „Nowe osiągnięcia w badaniach i inżynierii korozyjnej, Poraj 1996.
96. Biczak F.: Czynniki kształtujące strukturę wysokoaluminiumowych stopów układu Fe-Al-C i analiza zjawisk destrukcyjnych prowadzących do ich samoistnego rozpadu. ZN Politechniki Śląskiej. Hutnictwo, Nr 40, 1991.
97. Desai P. D.: Thermodynamic Properties of Selected Binary Aluminium Alloy Systems. J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol.16, No 1, 198
98. Weinhagen M., Kohler B., Wolff J.: Interdiffusion in Fe-Al. alloys. “Defect and Diffusion Forum” Vols.143-147 (1997) pp.449-454.
99. Marder A. R.: The metalurgy of zinc-coated steel. “Progress in Materials Science” 45. 2000. ASM.
100. Kozłowski J. i in.: Wdrożenie technologii produkcji wysokojakościowej bieli cynkowej z surowców wtórnych. Spr. IMN 5897VII/20.

101. Kozłowski J., Bednarek P., Czyżyk H. i in.: Opracowanie instalacji do rafinacji cynku wtórnego i odpadów cynkonośnych Huty „Oława” z przeznaczeniem do produkcji bieli cynkowej. Spr. IMN 5897/VI/2002.
102. Łaskawiec J.: Inżynieria powierzchni. Politechnika Śląska, Gliwice 2000.
103. Szymshal J., Pucka G., Binczyk F.: Wybrane zagadnienia z fizyki ciekłych metali. Politechnika Śląska, Gliwice 1987.
104. Villars P., Prince A., Okamoto H.: „Handbook of Ternary alloy Phase Diagrams”. Volume III. ASM International.

TEORETYCZNE PROBLEMY ODŻELAZIANIA CYNKU WTÓRNEGO ZAWIERAJĄCEGO FAZY MIĘDZYMETALICZNE TYPU Fe_mZn_n ORAZ WYKORZYSTANIE UZYSKANEGO RAFINATU W PRAKTYCE PRZEMYSŁOWEJ

Streszczenie

Praca obejmuje teoretyczne i użytkowe badania wytwarzania z cynku twardego cynku rafinowanego stosowanego zarówno do ponownego wykorzystania w przemyśle cynkowniczym, jak i w produkcji gatunkowej bieli cynkowej.

Cynk twardy jest odpadowym produktem tworzącym się podczas cynkowania zanurzeniowego wyrobów stalowych zbierającym się na dnie wanny cynkowniczej. Podczas cynkowania żelazo z wanny cynkowniczej, jak i z cynkowanych wyrobów stalowych ulega rozpuszczeniu. Gdy zawartość żelaza w kąpeli cynkowej wynosi w granicach 0,5-1,5% wag., cynk taki poddaje się procesowi segregacji poprzez jego ochłodzenie. Podczas ochłodzenia z cynku wydzielają się krystality cynku i związku międzymetalicznego Fe_mZn_n i jako cięższe od cynku opadają na dno wanny cynkowniczej. Cynk taki zawiera 3-6% wag. żelaza i nie nadaje się do bezpośredniego zastosowania w przetwórstwie. Po zastosowaniu odpowiedniej technologii jego przerobu można otrzymać cynk rafinowany zawierający 0,02-0,05% wag. żelaza. Przeprowadzona analiza metod przerobu cynku twardego wykazała, że najefektywniejszą i najtańszą metodą usunięcia żelaza z cynku twardego jest rafinacja za pomocą aluminium.

Praca obejmuje badania nad stworzeniem warunków dla powstawania w ciekłym cynku związków międzymetalicznych Fe_mAl_n , które w postaci krystalitów wypływają na powierzchnię ciekłego cynku skąd muszą być sukcesywnie usuwane. Celem pracy było badanie zjawisk występujących na granicy osnowy cynkowej a ziarnami związków międzymetalicznych $Fe_mAl_nZn_x$ i Fe_mZn_n oraz zjawisk zachodzących na ich powierzchniach. Badania obejmowały również rozpoznanie procesów dyfuzji i reakcji na granicach międzyfazowych pomiędzy fazą Fe_mZn_n a aluminium oraz aluminium i żelazem podczas tworzenia krystalitów fazy międzymetalicznej Fe_mAl_n .

Na podstawie analizy danych z literatury oraz rezultatów wstępnych prac własnych sformułowano tezę, że bezpośrednimi zjawiskami decydującymi o procesie powstawania i wypływania na powierzchnię kąpeli krystalitów faz międzymetalicznych Fe_mAl_n w ciekłym cynku jest zarodkowanie faz międzymetalicznych, stan fizykochemiczny powierzchni granic międzyfazowych, transport masy z ciekłego cynku do ziaren faz międzymetalicznych i z ziaren faz międzymetalicznych do cynku oraz ruchy konwekcyjne ciekłego metalu. Dla potwierdzenia tezy pracy przeprowadzono badania obejmujące rozpoznanie procesów fizykochemicznych zachodzących w trójskładnikowym układzie równowagi Zn-Al-Fe w obrębie temperatur tworzenia faz międzymetalicznych Fe_mAl_n .

Stwierdzono, że proces tworzenia związku międzymetalicznego $Fe_mAl_nZn_x$ w ciekłym cynku podczas rafinacji cynku twardego jest następujący: w pierwszej kolejności tworzy się faza FeAl, do której dyfunduje z kąpeli metalicznej Al, Fe i Zn. Aluminium posiada większy współczynnik dyfuzji od żelaza i cynku, więc w obecności reagentów Al i Fe faza FeAl przekształca się zgodnie z układem dwuskładnikowym Fe-Al w fazy o wyższych zawartościach aluminium. Badania kinetyki tworzenia faz międzymetalicznych Fe_mAl_n potwierdziły mechanizm tworzenia najpierw fazy o najmniejszej energii swobodnej FeAl, a następnie faz o coraz wyższych ujemnych energiach swobodnych $FeAl_2$, $FeAl_3$, Fe_2Al_5 i Fe_4Al_{13} . Stwierdzono, że podczas tworzenia związków międzymetalicznych układu Fe-Al-Zn

tworzą się trójskładnikowe związki międzymetaliczne $Fe_mAl_nZn_x$. Zawartość cynku w tych fazach w zależności rodzaju fazy wynosi 2-25% at.

Dla sprawdzenia opracowanej technologii rafinacji cynku twardego wykonano przemysłowe próby rafinacji cynku twardego zawierającego 2,66-3,38% wag. Fe w dwóch zakładach przemysłowych w 2-tonowych piecach: tyglowym oraz piecu płomiennym. Otrzymano cynk rafinowany z zawartością 0,022-0,063% wag. Fe.

W ramach pracy wykonano również przemysłowe próby wykorzystania otrzymanego cynku po procesie rafinacji w przemyśle przetwórczym w procesie cynkowania zanurzeniowego wyrobów stalowych oraz w technologii wytwarzania gatunkowej bieli cynkowej. Próby w obu przypadkach wypadły pomyślnie. Obecnie zakład wytwarzający biel cynkową stosuje do swojej produkcji również cynk rafinowany otrzymany z cynku twardego wg opracowanej technologii. Zastosowanie cynku wtórnego w znacznym stopniu poprawiło efektywność przedsiębiorstwa. Dowodem tego, do monografii załączona jest analiza ekonomiczna wykorzystania cynku twardego do produkcji bieli cynkowej w tym przedsiębiorstwie.

Uzyskane wyniki stanowią wkład w poznanie zjawisk zachodzących w procesach hutniczych i przetwórczych w trójskładnikowym układzie Fe-Al-Zn.

THEORETICAL PROBLEMS OF IRON REMOVAL FROM SECONDARY ZINC CONTAINING Fe_mZn_n TYPE INTERMETALLIC PHASES AND USE OF THE OBTAINED REFINED MATERIAL IN INDUSTRY

Abstract

The study covers theoretical and applied research into production of refined zinc from zinc dross, reused in galvanising industry and/or used for production of classified zinc white.

Zinc dross is a waste product which forms during hot-dip zinc coating of steel products and which gathers on the bottom of a galvanising pot. During the galvanising, the iron coming from the galvanising pot and from the galvanised steel products undergoes dissolution. When the iron content in the galvanising bath is in the range of 0,5-1,5

% wt. the zinc is subjected to the process of segregation by cooling. During the cooling, crystallites of zinc and of Fe_mZn_n intermetallic compound precipitate from the zinc and, being heavier, settle on the bottom of the galvanising pot. Such a zinc contains 3-6% wt. of iron and is not suitable to be directly used in processing. After applying a proper technology of its processing, it is possible to obtain refined zinc which contains 0,02-0,05% wt of iron. The conducted analysis of methods for zinc dross processing has shown that the most efficient and the least expensive method for iron removal from zinc dross is refining it with a use of aluminium.

The research covers investigations into creation of conditions for formation of Fe_mAl_n intermetallic compounds in liquid zinc, which, in a form of crystallites, float onto the surface of the liquid zinc and from where they have to be successively removed. The objective of the work was to study the phenomena occurring on the borders of $Fe_mAl_nZn_x$ and Fe_mZn_n intermetallic compounds grains and zinc matrix as well as phenomena occurring on their surfaces. The study included also better understanding of processes of diffusion and reactions on interfaces between Fe_mZn_n phase and aluminium as well as between aluminium and iron during formation of Fe_mAl_n intermetallic phase crystallites.

Basing on the analysis of literature data and results of conducted preliminary research a thesis was formulated, that the phenomena which directly determine the process of formation and floatation onto the bath surface of the crystallites of Fe_mAl_n phases in liquid zinc is nucleation of intermetallic phases, physicochemical state of interfaces surfaces, transport of mass from liquid zinc into the intermetallic phases grains and from the intermetallic phases grains into the zinc as well as convection of the liquid metal. To confirm the thesis of the work, a study into better understanding of physicochemical processes occurring in the ternary Zn-Al-Fe equilibrium state in the range of temperatures of formation of Fe_mAl_m intermetallic phases was conducted

It was established that process of $Fe_mAl_nZn_x$ intermetallic compound formation in liquid zinc, during zinc dross refining, is as follows: in the beginning the formation of FeAl phase takes place, into which diffusion of Al, Fe and Zn from metallic bath occurs. Aluminium has higher diffusion coefficient than iron and zinc, so in the presence of Al and Fe reagents, the FeAl phase transforms according to the two-component Fe-Al system into the phases of higher aluminium content. The study into kinetics of Fe_mAl_n intermetallic phases formation confirmed the mechanism of formation of the lowest FeAl free energy phase in the first place, and then the phases of still higher negative free energies $FeAl_2$, $FeAl_3$, Fe_2Al_5 and Fe_4Al_{13} . It was found out that during formation of Fe-Al-Zn system intermetallic phases, ternary $Fe_mAl_nZn_x$ intermetallic compounds are formed. Zinc content in those phases, depending on the type of the phase, is 2-25% at.

To confirm usability of the developed technology for zinc dross refining, industrial trials were performed for refining of zinc dross, containing 2,66-3,38% wt. of Fe, in two industrial plants and in furnaces of 2-tones volume: crucible and reverberatory furnace. The obtained refined zinc contained 0,022-0,063% wt. of Fe.

In the scope of the study also industrial trials for using the zinc obtained after refining in processing industry during hot-dip zinc coating of steel products, and in technology of classified zinc white obtaining, were performed. In both cases the results of the trials were positive. Currently, the plant producing the zinc white uses also the refined zinc which was obtained from zinc dross with a use of the developed technology. The application of the secondary zinc material substantially increased efficiency of the company. To confirm the results the monograph is accompanied with an economic analysis of using zinc dross for production of zinc white in that company.

The obtained results constitute a contribution into the better understanding of phenomena occurring in ternary Fe-Al-Zn system during metallurgical processes and in processing.

Wydano za zgodą Rektora Politechniki Śląskiej

Wydawnictwo Politechniki Śląskiej,
ul. Akademicka 5, 44-100 Gliwice
<http://loki.polsl.pl/wydawnictwo>

Sprzedaż i Marketing
tel. (032) 237-18-48
wydawnictwo_mark@polsl.pl

Nakład 100+50, Ark. wyd. 12. Ark. druk. 11,25. Papier offset. kl. III, 70x100, 80g.

Fotokopie, druk i oprawę wykonano w UKiP *J&D Gębka*,
Gliwice, ul. Pszczyńska 44, tel. 231-87-09

Jerzy Kozłowski

P. 3353/05

**TEORETYCZNE PROBLEMY
ODŻELAZIANIA CYNKU WTÓRNEGO
ZAWIERAJĄCEGO FAZY
MIĘDZYMETALICZNE TYPU Fe_mZn_n
ORAZ WYKORZYSTANIE
W PRAKTYCE PRZEMYSŁOWEJ
OTRZYMANEGO RAFINATU**



GLIWICE 2005

$$G_{AB} = X$$

BIBLIOTEKA GŁÓWNA
Politechniki Śląskiej

P3353/05/44

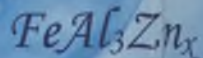
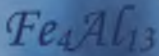
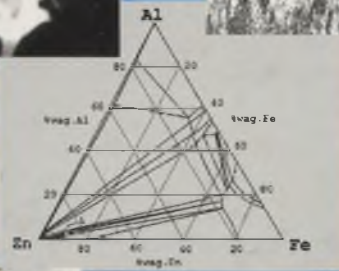
Druk: Drukarnia Gliwice, ul. Zwycięstwa 27, tel. 230 48 50



piec kolumnowy
do bieli cynkowej



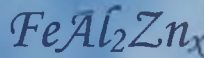
piana
 Fe_mAl_n



Słowa kluczowe:

- inżynieria materiałowa
- metalurgia metali nieżelaznych
- fazy międzymetaliczne
- dyfuzja
- rafinacja
- segregacja
- krystalizacja
- surowce wtórne
- recykling

$$J(t) = -D \cdot \partial c / \partial x(t)$$



Wydawnictwo Politechniki Śląskiej
44-100 Gliwice, ul. Akademicka 5
tel./fax (032) 237-13-81
Dział sprzedaży i reklamy
tel. (032) 237-18-48

www.wydawnictwo.polsl.gliwice.pl
wydawnictwo@polsl.gliwice.pl

