

Wydział Inżynierii Materiałowej
Politechniki Śląskiej

Praca zbiorowa pod redakcją
Leszka BLACHY i Małgorzaty HORDYŃSKIEJ

PROCESY METALURGII EKSTRAKCYJNEJ I ODLEWNICTWO STOPÓW METALI



GLIWICE 2020

MONOGRAFIA



**Praca zbiorowa pod redakcją
Leszka BLACHY i Małgorzaty HORDYŃSKIEJ**

**PROCESY METALURGII EKSTRAKCYJNEJ
I ODLEWNICTWO STOPÓW METALI**

**WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ
GLIWICE 2020
UIW 48600**

Opiniodawcy

Prof. dr hab. inż. Jarosław MIZERA

Prof. dr hab. inż. Andrzej ZIELIŃSKI

Kolegium redakcyjne

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

REDAKTOR DZIAŁU – Dr hab. inż. Magdalena JABŁOŃSKA, prof. PŚ

SEKRETARZ REDAKCJI – Mgr Jolanta NIDERLA-WITKOWSKA

**Wydano za zgodą
Rektora Politechniki Śląskiej**

Wydanie z materiałów przygotowanych przez Autorów

Projekt okładki

Tomasz LAMORSKI

e-ISBN 978-83-7880-758-2

© Copyright by
Wydawnictwo Politechniki Śląskiej
Gliwice 2020

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ
ul. Akademicka 5, 44-100 Gliwice
tel. (32) 237-13-81, faks (32) 237-15-02
www.wydawnictwopolitechniki.pl

Sprzedaż i Marketing
tel. (32) 237-18-48
wydawnictwo_mark@polsl.pl

Sprawy wydawnicze
tel. (32) 237-13-81
wydawnictwo@polsl.pl

10 ark. wyd.

e-wydanie

SPIS TREŚCI

WPROWADZENIE	5
Leszek BLACHA PROCESY METALURGII EKSTRAKCYJNEJ I ODLEWNICTWO STOPÓW METALI	
Rozdział 1	9
Krzysztof NOWACKI, Teresa LIS POPRAWA JAKOŚCI STALI. ZAGOSPODAROWANIE ODPADÓW PRZEMYSŁU HUTNICZEGO	
Rozdział 2	27
Tomasz MIKUSZEWSKI, Jarosław PIĄTKOWSKI, Paweł GRADONÍ TOPIENIE I ODLEWANIE STOPÓW METALI W INDUKCYJNYCH PIECACH PRÓŻNIOWYCH	
Rozdział 3	60
Tomasz MIKUSZEWSKI, Jarosław PIĄTKOWSKI, Paweł GRADONÍ ASPEKTY TECHNOLOGICZNE PROCESÓW WYTAPIANIA I ODLEWANIA STOPÓW METALI LEKKICH	
Rozdział 4	90
Agnieszka FORMALCZYK, Joanna WILLNER, Bernadeta GAJDA WYKORZYSTANIE METOD HYDROMETALURGICZNYCH W ODZYSKU METALI SZLACHETNYCH Z MATERIAŁÓW ODPADOWYCH	
Rozdział 5	108
Jerzy ŁABAJ, Leszek BLACHA, Tomasz MATUŁA PAROWANIE METALI W ATMOSFERZE GAZU OBOJĘTNEGO	
Rozdział 6	139
Krzysztof JANISZEWSKI STUDIUM FILTRACJI CIEKŁEJ STALI	
Streszczenie	167

CONTENTS

Introduction	5
Leszek BLACHA EXTRACTION METALLURGY PROCESSES AND FOUNGING OF METAL ALLOYS	
Chapter 1.....	9
Krzysztof NOWACKI, Teresa LIS IMPROVING THE QUALITY OF STEEL. METALLURGICAL INDUSTRY WASTE MANAGEMENT	
Chapter 2.....	27
Tomasz MIKUSZEWSKI, Jarosław PIĄTKOWSKI, Paweł GRADOŃ MELTING AND CASTING OF METAL ALLOYS IN VACUUM INDUCTION FURNACES	
Chapter 3.....	60
Tomasz MIKUSZEWSKI, Jarosław PIĄTKOWSKI, Paweł GRADOŃ TECHNOLOGICAL ASPECTS OF SMELTING AND CASTING LIGHT METAL ALLOYS	
Chapter 4.....	90
Agnieszka FORNALCZYK, Joanna WILLNER, Bernadeta GAJDA THE USE OF HYDROMETALLURGICAL METHODS IN THE RECOVERY OF PRECIOUS METALS FROM WASTE MATERIALS	
Chapter 5.....	108
Jerzy ŁABAJ, Leszek BLACHA, Tomasz MATUŁA EVAPORATION OF METALS IN AN INERT GAS ATMOSPHERE	
Chapter 6.....	139
Krzystian JANISZEWSKI LIQUID STEEL FILTRATION STUDY	
Abstract	167

WPROWADZENIE

PROCESY METALURGII EKSTRAKCYJNEJ I ODLEWNICTWO STOPÓW METALI

Wydział Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej od początku swojej działalności ukierunkowany był na badania związane z procesami ekstrakcji metali oraz odlewnictwem metali i ich stopów. Zespoły badawcze w głównej mierze realizowały prace dotyczące podstaw fizykochemicznych procesów otrzymywania surówki żelaza, stali i metali nieżelaznych tak z surowców pierwotnych jak i wtórnych. Znaczna część tych prac miała charakter utylitarny i dotyczyła unowocześnienia istniejących technologii jak i opracowania założeń nowych procesów. Znaczące osiągnięcia w tym obszarze dotyczyły modernizacji procesów otrzymywania cynku i ołowiu z surowców wtórnych, udoskonalenia procesu wielkopiecowego czy też procesów produkcji stali tak w konwertorach BOF jak i piecach elektrycznych EAF. Na Wydziale tym pracowały także, liczące się w kraju i zagranicą, zespoły badawcze z obszaru elektrotermii i techniki cieplnej. Znakomita większość badań prowadzona była w oparciu o różnego rodzaju źródła finansowania w formie projektów sektorowych i branżowych, projektów Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego, Komitetu Badań Naukowych, Narodowego Centrum Badań i Rozwoju oraz w ramach bezpośredniego finansowania z przedsiębiorstw działających w sektorze metalurgicznym.

W przypadku technologii odlewniczych realizowano szeroki zakres badań, który obejmował głównie technologie otrzymywania żeliwa, staliwa oraz stopów specjalnych na bazie niklu, tytanu i aluminium. Bardzo ważnym elementem badań w ostatnich latach było wykorzystanie jako pierwsza jednostka w kraju, technologii *Vacuum Induction Melting* i *Induction Scull Melting* do procesów przetopu i rafinacji stopów metali.

W prezentowanej monografii przedstawiono wyniki wybranych badań realizowanych na Wydziale w ostatnich latach, dotyczących procesów otrzymywania stali o specjalnych właściwościach, filtracji stali, odzysku metali z surowców wtórnych

z wykorzystaniem procesów piro- i hydrometalurgicznych, topienia i odlewania stopów specjalnych w piecach próżniowych jak i opisu zjawiska parowania metali.

Rozdział 1 pt.: *Poprawa jakości stali. Zagospodarowanie odpadów przemysłu hutniczego* zawiera wyniki badań określające warunki wytwarzania stali o wysokiej czystości, inżynierię wtrąceń niemetalicznych, kształtowanie struktury pierwotnej wlewka, a także wyniki badań związane z zagospodarowaniem odpadów hutniczych zawierających żelazo, tj. szlamy, mułki, zgorzelina i pyły stalownicze. Wykorzystanie tych odpadów jako surowców metalonośnych, ma istotne znaczenie zarówno pod względem ekologicznym jak i ekonomicznym, powoduje bowiem zmniejszenie obciążenia środowiska tymi odpadami i ograniczenie kosztów ochrony środowiska, ponoszonych przez ich wytwórców.

Rozdział 2 *Topienie i odlewanie stopów metali w indukcyjnych piecach próżniowych* przedstawia w sposób kompleksowy wyniki badań procesu przetopu i odlewania wybranych stopów miedzi, cynku, stali i staliwa z wykorzystaniem technologii VIM.

W rozdziale 3 *Aspekty technologiczne procesów wytapiania i odlewania stopów metali lekkich* omówiono główne elementy procesu wytapiania i odlewania stopów na podstawie faz międzymetalicznych z układu Ti-Al, stopów Mg-Li oraz stopów Si-Al. Przedstawiono zagadnienia związane z doбором materiału tygla do procesu wytopu, doбором atmosfery, materiału formy, a także określeniem optymalnych parametrów procesu otrzymywania i odlewania badanych stopów.

W rozdziale 4 *Wykorzystanie metod hydrometalurgicznych w odzysku metali szlachetnych z materiałów odpadowych* przedstawiono wyniki badań procesu ługowania zużytych katalizatorów na nośnikach ceramicznych przy wykorzystaniu reagentów utleniających. Uzyskane wyniki pozwoliły między innymi na określenie wpływu stężenia H_2O_2 , temperatury oraz natężenia przepływu ozonu na stopień odzysku platyny, palladu i rodu z tego rodzaju odpadów. Wyniki potwierdziły założenie, że istnieje możliwość ekstrakcji PGM za pomocą kwasu chlorowodorowego z dodatkiem utleniaczy. Pozwala to znacząco zintensyfikować przebiegający proces i poprawić szybkość transferu platynowców do roztworu, a dodatkowo, zastosowana metoda charakteryzuje się prostotą oraz niskimi kosztami.

Rozdział 5 *Parowanie metali w atmosferze gazu obojętnej* przedstawia wpływ wybranych czynników procesowych na szybkość odparowania lotnych składników kąpieli metalicznej w trakcie wytapiania i rafinacji metali i ich stopów. Na drodze odparowania usuwa się między innymi cynk z ołowiu surowego i stopu polikwacyjnego Zn-Ag-Pb czy też magnez i chlorek magnezu z gąbki tytanowej. Zjawisko odparowania stanowi podstawę procesów rafinacji próżniowej wielu metali, m.in.: cyny, magnezu,

galu, indu czy też rektyfikacji cynku. We wszystkich tego typu procesach technologicznych wykorzystuje się znaczną różnicę pomiędzy prężnością par poszczególnych składników ciekłego metalu. O szybkości procesu parowania, oprócz temperatury i ciśnienia w układzie może decydować między innymi skład chemiczny kąpieli metalicznej jak i skład chemiczny fazy gazowej.

Rozdział 6 *Studium filtracji ciekłej stali* przedstawia wyniki wieloletnich badań procesu usuwania dyspersyjnej fazy niemetalicznej ze stali metodą filtracji wielootworowymi filtrami ceramicznymi. Przedstawiono w nim dwa możliwe mechanizmy usuwania w zależności od jej stanu fizycznego (ciekłe oraz stałe wtrącenia niemetaliczne).

Zaprezentowane zostały także wyniki aplikacji w warunkach przemysłowych procesu filtracji stali filtrami ceramicznymi, które potwierdziły, że wprowadzenie tej techniki jako stałego zabiegu podczas odlewania stali, zarówno metodą tradycyjną „syfonową”, jak również metodą ciągłą, powoduje znaczące obniżenie zawartości zanieczyszczeń fazą niemetaliczną.

prof. dr hab. inż. Leszek Blacha

Krzysztof NOWACKI¹, Teresa LIS¹

Rozdział 1

POPRAWA JAKOŚCI STALI. ZAGOSPODAROWANIE ODPADÓW PRZEMYSŁU HUTNICZEGO

1.1. Wprowadzenie

Stal zachowuje od wieków czołową pozycję wśród materiałów konstrukcyjnych. Rzymianie uznali żelazo za boga wojny – Marsa. Żelazu zawdzięczają hiszpańscy i portugalscy konkwistadorzy opanowanie z garstką żołnierzy kontynentu amerykańskiego. Trudno się dziwić, że ciągle trwa współzawodnictwo o posiadanie najnowocześniejszego przemysłu żelaznego.

Aktualnie, w dobie globalizacji rynku światowego, inaczej rozkładają się akcenty współzawodnictwa pomiędzy poszczególnymi państwami a potężnymi właścicielami hut i innych zakładów metalurgicznych. Niezmiennie siłą napędową wprowadzanych zmian technologicznych było i jest uzyskiwanie coraz lepszego produktu, który znajduje zastosowanie w gwałtownie rozwijających się gałęziach przemysłu samochodowego, lotniczego, elektronicznego itd. Konkurencyjność i globalizacja rynku powodują ciągły wzrost wymagań konsumentów (odbiorców) dotyczący jakości wyrobów stalowych, a to z kolei wymusza na producentach wytwarzanie stali m.in. o specjalnych własnościach mechanicznych, stopniu czystości czy strukturze. Poprawa jakości procesu produkcyjnego pod kątem jego oddziaływania na środowisko wiąże się z odzyskiwaniem większej ilości odpadów np. pyłów stalowniczych. Zagospodarowanie tych odpadów jest nowym wyzwaniem dla hutnictwa.

Pracownicy Wydziału Inżynierii Materiałowej od lat prowadzą badania dotyczące otrzymywania stali o specjalnych własnościach. Badania prowadzone w Katedrze

¹ Politechnika Śląska, Katedra Inżynierii Produkcji

Inżynierii Produkcji, Katedrze Metalurgii i Recyklingu, Katedrze Zaawansowanych Materiałów i Technologii, Katedrze Zarządzania Procesami Technologicznymi i Katedrze Informatyki Przemysłowej (dawne struktury wówczas Wydziału Inżynierii Materiałowej i Metalurgii: Katedra Zarządzania Procesami Technologicznymi, Katedra Metalurgii Ekstrakcyjnej, Instytut Metalurgii, Katedra Zarządzania i Informatyki), obejmowały szereg zagadnień dotyczących wytapiania, obróbki i odlewania stali, których celem była poprawa jakości oraz uzyskanie określonych własności wytwarzanego produktu. Autorzy niniejszego opracowania, indywidualnie lub w zespołach, we współpracy z partnerami przemysłowymi, prowadzili badania związane z otrzymywaniem stali wysokiej jakości, przede wszystkim przez opracowanie warunków wytwarzania czystej stali, inżynierię wtrąceń niemetalicznych, kształtowanie struktury pierwotnej wlewka, a także badania związane z zagospodarowaniem odpadów hutniczych, szczególnie odpadów zawierających żelazo.

1.2. Poprawa jakości wytwarzanej stali

W niniejszym rozdziale przedstawione zostaną wyniki badań dotyczące otrzymywania stali wysokiej czystości, w szczególności uwzględniające zawartość tlenu i siarki, zawartość, wielkość i kształt wtrąceń niemetalicznych oraz badania kształtowania struktury stali za pomocą ultradźwięków.

Czystość stali. Produkcja stali na świecie na przestrzeni ostatnich kilkudziesięciu lat charakteryzuje się ciągłym wzrostem ilości produkowanej stali oraz ciągłym wzrostem wymagań odbiorców dotyczących jakości produkowanej stali, co powoduje, że obecnie produkowane stale muszą charakteryzować się wysoką albo bardzo wysoką czystością.

Na czystość stali mają wpływ następujące czynniki [1]:

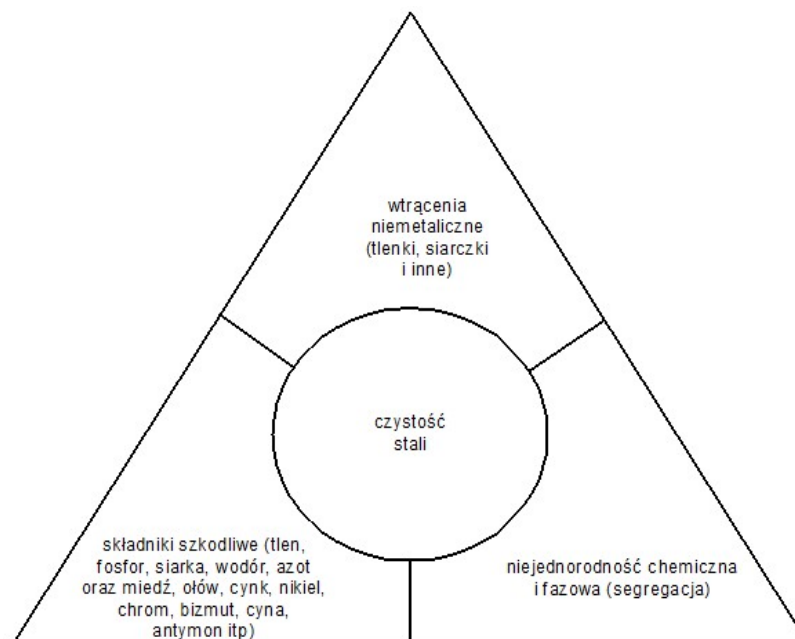
- zawartość szkodliwych składników (domieszek) w stali,
- niejednorodność (segregacja) chemiczna i fazowa metalu,
- zawartość, postać, rozmieszczenie, wielkość i rodzaj wtrąceń niemetalicznych.

Określenie „czysta stal” jest zmienne w czasie. Oznaczało ono zupełnie co innego dla stali martenowskiej czy elektrycznej wytwarzanych w XIX w., co innego dla stali wytapianych 30 lat temu i co innego dla stali współczesnych. Rozumienie terminu „czysta stal” zmienia się wraz z rozwojem technologii wytapiania i rafinacji stali oraz materiałów stosowanych w stalownictwie. Na rys. 1.1 przedstawiono czynniki wpływające na czystość stali [2].

Obecnie przyjmuje się, że technologia wytwarzania czystej stali powinna opierać się na następujących zasadach:

- tlen rozpuszczony w ciekłej stali podczas jej wytapiania i rafinacji musi zostać związany w stałe lub gazowe tlenki i usunięty ze stali przed odlewaniem,
- siarka występująca w ciekłej stali powinna zostać związana w siarczki, tlenko-siarczki lub inne złożone związki i usunięta ze stali przed odlewaniem,
- źródła wtórnego natleniania stali muszą być eliminowane na wszystkich etapach procesu,
- fizyczne „zatrzymanie” w metalu ciekłych żużli i/lub zasypek podczas rafinacji i odlewania musi być eliminowane, materiały ceramiczne (ogniotrwałe) w kontakcie z ciekłą stalą muszą być stabilne oraz odporne na erozję i korozję.

Prowadzone badania obejmowały odtlenianie i odsiarczanie stali dodatkami o zróżnicowanym składzie chemicznym, obróbkę stali w piecu kadziowym, prowadzenie procesu pod obniżonym ciśnieniem, zastosowanie syntetycznego żużla rafinacyjnego oraz innowacyjnego żużla w krystalizatorze.



Rys. 1.1. Czynniki wpływające na czystość stali

Wytwarzanie stali o wysokiej czystości wiąże się z koniecznością osiągnięcia odpowiednio małej zawartości szkodliwych pierwiastków, takich jak: tlen, siarka, fosfor, wodór i azot oraz wtrąceń niemetalicznych, które powinny być kontrolowane pod kątem ich składu chemicznego, wielkości, morfologii, rodzaju oraz rozkładu [3]. Mając na względzie m.in. odtlenianie i odsiarczanie stali, obecność wtrąceń niemetalicznych jest nieunikniona. Przez modyfikacje wtrąceń można zmienić wiele cech tych cząstek, powodując ich mniej szkodliwy wpływ na własności mechaniczne

stali [2]. Mała zawartość siarki w ciekłym metalu jest możliwa do uzyskania jedynie przy małej aktywności tlenu. Odtlenienie stali jest warunkiem koniecznym do jej odsiarczania. Odsiarczanie jest zatem procesem poprawiającym czystość stali przez zmniejszenie w niej zawartości i siarki i tlenu [4-6]. Produkcja stali o wysokiej czystości wymaga zastosowania wielu metod obróbki pozapiecowej, a także wyjątkowej staranności, aby nie zniweczyć efektów tych procesów, np. wtórnym utlenianiem czy wtrąceniami egzogenicznymi. Procesy obróbki pozapiecowej wymagają ponadto precyzyjnego zaplanowania, szczególnie ze względu na ograniczenia czasowe narzucone procesem ciągłego odlewania stali.

Procesy metalurgii pozapiecowej, takie jak odtlenianie, odsiarczanie czy mieszanie stali argonem, są skuteczne pod warunkiem zapewnienia odpowiednich żużli w kadzi stalowniczej, kadzi pośredniej czy krystalizatorze. Każdy z tych agregatów powinien być traktowany jako ważny reaktor metalurgiczny, wpływający na końcową czystość produkowanej stali [7, 8]. Na czystość stali wpływać mogą: żużel kadziowy, żużel w kadzi pośredniej oraz w krystalizatorze [9, 10]. Wszystkie te żużle muszą być odpowiednio przygotowane, szczególnie ze względu na ich skład chemiczny. Kadziowy żużel rafinacyjny powinien charakteryzować się odpowiednimi własnościami fizykochemicznymi, m.in. dobrą zwilżalnością, dużą pojemnością siarczkową, niereakcyjnym charakterem w stosunku do materiałów ogniotrwałych oraz być żużlem zasadowym o małej lepkości. CaO, SiO₂, MgO i Al₂O₃ powinny być podstawowymi składnikami kadziowych żużli rafinacyjnych, natomiast stopień odsiarczania stali w kadzi w określonym czasie zależy w głównej mierze od warunków termodynamicznych. Skład chemiczny mieszanek żużlotwórczych i odsiarczających powinien być indywidualnie opracowywany dla warunków konkretnej stalowni oraz określonej grupy gatunków stali [11, 12].

Kluczową rolę w procesie ciągłego odlewania stali odgrywają zasypki krystalizatorowe. Od nich w dużym stopniu zależy czystość stali i jakość otrzymanego wlewka. Są tzw. zasypki smarująco-izolacyjne lub smarująco-izolacyjno-rafinujące, które są naprowadzane na powierzchnię ciekłej stali w krystalizatorze przy odlewaniu wylewami zanurzeniowymi. Efektywne zasypki krystalizatorowe powinny spełniać następujące funkcje: chronić menisk ciekłej stali przed wtórnym utlenieniem, zmniejszać tarcie powierzchni wlewka ciągłego o ścianki krystalizatora, zapewnić optymalną wymianę ciepła w kierunku poziomym dla odlewane go gatunku stali i absorbować wtrącenia niemetaliczne wypływające z ciekłej stali. Zasypki krystalizatorowe, podobnie jak żużle kadziowe i żużle kadzi pośredniej, powinny być dobierane z uwzględnieniem rafinowanego/odlewane go gatunku stali oraz

specyficznych warunków danej stalowni. Zасыпки krystalizatorowe mogą być w różnych postaciach fizycznych: proszkowej (zwykle najtańszej), granulowanej (obecnie stosowanej najczęściej) i brykietowanej (jednolite kształtki) [13]. Zасыпки w postaci jednolitych kształtek, oprócz zapewnienia typowych funkcji, takich jak: dobra izolacyjność cieplna, prawidłowe smarowanie i asymilacja wtrąceń niemetalicznych, mają za zadanie eliminację niedogodności związanych z pyleniem zasypek proszkowych podczas ich dozowania lub nierównomiernego dozowania granulatu.

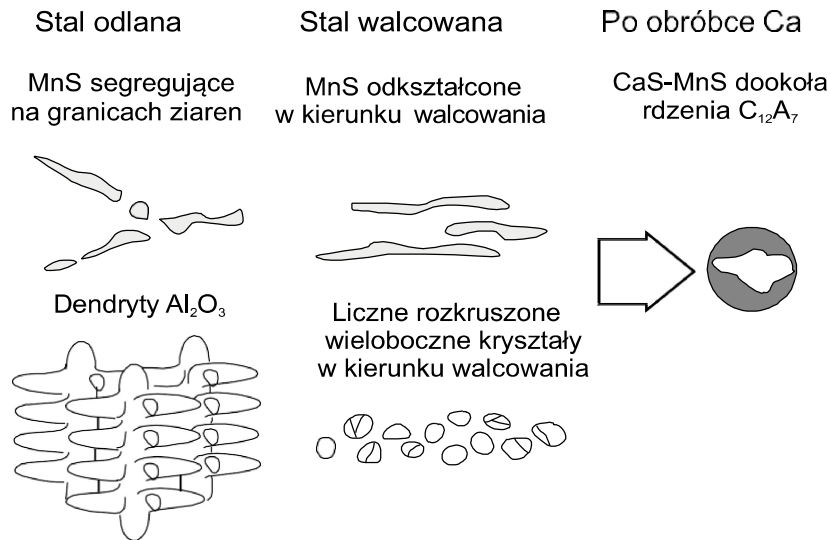
Zасыпки w postaci jednolitych kształtek w procesie ciągłego odlewania ciekłej stali są nowym rozwiązaniem, dotychczas niestosowanym w światowym hutnictwie. Skład chemiczny zasypek w postaci jednolitych kształtek bazuje na składnikach zasypek proszkowych wzbogaconych dodatkiem lepiszcza. Przeprowadzone próby przemysłowe potwierdziły przydatność takich zasypek w procesie ciągłego odlewania stali [14-16].

Przeprowadzone badania wykazały, że zarówno odtlenianie, jak i odsiarczanie wieloskładnikowymi dodatkami pozwala na uzyskanie lepszego efektu odtlenienia i odsiarczenia stali, niż stosowanie dodatków jednoskładnikowych. Również zastosowanie obniżonego ciśnienia przy wytapianiu stali oraz żużli o odpowiednich własnościach fizyczno-chemicznych (w tym zasypek krystalizatorowych) ma pozytywny wpływ na czystość wytwarzanej stali [2].

Inżynieria wtrąceń niemetalicznych. Dążeniem wytwórców stali jest poszerzenie zakresu zastosowań ich wyrobów nie tylko przez opracowywanie nowych gatunków stali, lecz również przez poprawę własności gatunków już produkowanych. Jednym z czynników istotnie wpływających na własności stali, w szczególności na jej własności mechaniczne, są wtrącenia niemetaliczne, a właściwie ich zawartość, kształt, rozmieszczenie, wielkość i skład chemiczny. Wtrąceniami niemetalicznymi nazywane są cząstki tlenków, siarczków, azotków, krzemianów oraz materiałów ogniotrwałych, zasypek i żużli, występujące w ciekłej i stałej stali po jej zakrzepnięciu. Pomimo że obecnie technologie wytapiania stali uległy diametralnej zmianie, to wtrącenia niemetaliczne występują we wszystkich stalach, niezależnie od gatunku lub sposobu wytwarzania. Uważa się, że istotnie niekorzystny wpływ na własności stali mają te wtrącenia, przy których podczas przeróbki plastycznej powstają mikronieciągłości na granicy wtrącenie-osnowa i że możliwe jest sterowanie procesem powstawania wtrąceń zarówno pod kątem ich składu chemicznego, jak i kształtu. Wymaga to znajomości powstawania wtrąceń oraz możliwości ich modyfikacji podczas poszczególnych etapów procesu wytapiania i odlewania stali, ze szczególnym uwzględnieniem procesu odtleniania i odsiarczania stali [17-21]. Oddziaływanie wtrąceń niemetalicznych na

wybrane własności stali może być sterowane m.in. przez modyfikację ich składu chemicznego. Ta dziedzina kontrolowanej zmiany składu chemicznego, kształtu oraz odkształcalności plastycznej wtrąceń w stalach zyskuje coraz większą popularność jako „inżynieria wtrąceń niemetalicznych”. Współczesne procesy obróbki stali w kadzi, oparte na stosowaniu wapnia, stwarzają inżynierii wtrąceń ogromne możliwości.

Na rys. 1.2 przedstawiono schematycznie modyfikację morfologii wtrąceń wapniem oraz ich kształtu w wyniku przeróbki plastycznej [2].

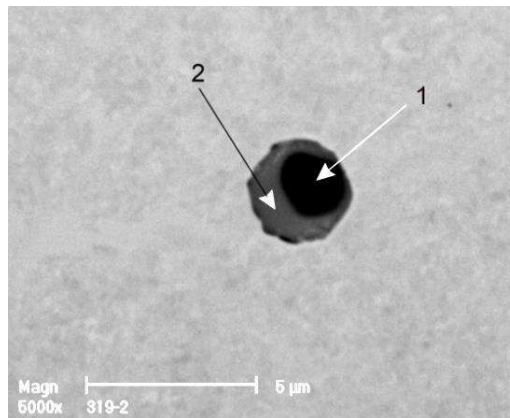


Rys. 1.2. Schemat modyfikacji morfologii wtrąceń niemetalicznych wapniem oraz ich odkształceń podczas walcowania wyrobu

Cel em inżynierii wtrąceń siarczkowych jest regulacja własności fizykochemicznych siarczków w taki sposób, aby siarczki wydzielały się jako ciekłe w ciekłej stali, a w skrzepniętej stali występowały w postaci rozdrobnionych globularnych cząstek, nieelastycznych w temperaturze przeróbki plastycznej. Ponieważ pierwiastki stosowane do modyfikacji siarczków, w tym wapń, wykazują duże powinowactwo z tlenem, ich zgar spowodowany reakcjami z atmosferą, żużłem, materiałami ogniotrwałymi, jest znaczny i bardzo znamieny. W wielu przypadkach wtrącenia siarczkowe wydzielają się na powierzchni wtrąceń tlenkowych, które w tym wypadku są dla nich „podłożem”. To tłumaczy bardzo częste występowanie kompleksowych wtrąceń niemetalicznych, składających się z tlenków w części centralnej i siarczkowej otoczki – na rys. 1.3 przedstawiono taki tlenko-siarczek. Rozmiary, kształt i własności wtrąceń siarczkowych, oprócz składu chemicznego stali, zależą jeszcze od wielu innych czynników, takich jak m.in.: szybkość krystalizacji i późniejszego chłodzenia, obecność „podłoża” i ich własności. Kształtowanie wtrąceń niemetalicznych wymaga precyzyjnych metod oceny ich kształtu – zastosowania metod stereologicznych [22, 23].

W prowadzonych badaniach wpływu obróbki wapniem na wtrącenia niemetaliczne, ich liczbę, wielkość, kształt i odkształcalność plastyczną stwierdzono, że w stalach odtlenianych glinem oraz z dodatkiem wapnia:

- liczba występujących wtrąceń jest większa niż w stali bez dodatku wapnia, ale jednocześnie maleje ich wielkość (powierzchnia wtrąceń) [4, 18, 20, 21],
- maleje liczba wtrąceń wydłużonych, odkształcających się w czasie przeróbki plastycznej [4, 18, 21, 22],
- dodatek wapnia w ilości zapewniającej $Ca/Al > 0,14$ oraz $Ca/S > 0,7$ powoduje znaczne zmniejszenie liczby i udziału powierzchniowego wtrąceń długich oraz o dużej podatności na odkształcenia plastyczne [21],
- pozostałe w stali wtrącenia mają bardziej globularny kształt [4, 18, 21, 22],
- najliczniej występującymi wtrąceniami są tlenko-siarczki, z rdzeniem tlenkowym i otoczką siarczkową (rys. 1.3).



Rys. 1.3. Wtrącenie tlenkowo-siarczkowe: 1 – rdzeń tlenkowy, 2 – siarczek (Ca,Mn)S

Modyfikacja wtrąceń tlenkowych i siarczkowych za pomocą wapnia wymaga dogłębnej znajomości zjawisk, jakie zachodzą podczas obróbki pozapiecowej ciekłej stali oraz uwzględnienia zarówno gatunku wytwarzanej stali, stosowanego odtleniacza, jak i lokalnych warunków stalowni.

Kształtowanie struktury wewnętrznej wlewka. Kształtowanie jakości powierzchni, warstwy podpowierzchniowej oraz struktury pierwotnej odlewanego wlewka we współczesnej metalurgii realizowane jest poprzez mieszanie niezakrzepłej części wlewka w obszarze krystalizatora, w strefie wtórnego chłodzenia oraz końcowego krzepnięcia. Innym sposobem kształtowania struktury wewnętrznej wlewka może być wykorzystanie zjawiska kawitacji. Polega ono na wytworzeniu w cieczy, przez falę akustyczną o dużym natężeniu, pulsujących pęcherzyków – pustek, powstających na skutek lokalnych rozerwań ciągłego ośrodka. W momencie tzw. „zapadania” pęcherzyków wytwarzają się lokalne fale udarowe, które mogą powodować

rozbijanie narastających dendrytów oraz łamanie powstających w czasie krzepnięcia „mostów”, a w efekcie poprawę struktury wewnętrznej wlewka i jego jakości [24-27]. Badania nad zastosowaniem obróbki akustycznej ciekłych stopów żelaza, prowadzone w drugiej połowie XX wieku potwierdziły możliwość zastosowania obróbki akustycznej do tych stopów. Jednym z problemów był poziom ówczesnej techniki, wymuszający stosowanie przetworników magnetostrykcyjnych, mających relatywnie niską, sięgającą 40%, sprawność. Między innymi z tego powodu technologia obróbki akustycznej nie znalazła zastosowania w praktyce przemysłowej. Drugą istotną barierę stanowiły duże gabaryty przetworników magnetostrykcyjnych oraz konieczność ich chłodzenia. Rozwój inżynierii materiałowej, a szczególnie materiałów ceramicznych, umożliwił konstrukcję przetworników ultradźwiękowych, w których elementy magnetostrykcyjne zastępuje się ceramiką piezoelektryczną, charakteryzującą się znacznie większą sprawnością oraz wyższą temperaturą Curie.

Postęp w dziedzinie materiałów funkcjonalnych pozwolił na prowadzenie badań z zakresu zastosowania obróbki akustycznej do modyfikacji struktury wlewków krzepnących stopów żelaza z użyciem piezoceramicznej głowicy mocy. Prowadzone analizy oraz badania własne autorów pozwoliły na dobór materiału, opracowanie założeń konstrukcyjnych i budowę piezoceramicznej głowicy mocy. Skonstruowane stanowisko stanowiło podstawę do realizacji w jednej z polskich odlewni wytopów badawczych, których celem była praktyczna weryfikacja możliwości prowadzenia obróbki akustycznej ciekłej stali z wykorzystaniem piezoceramicznej głowicy mocy na obiektach rzeczywistych. Weryfikację ww. możliwości technologicznych przeprowadzono za pomocą analizy porównawczej wlewków poddanych oddziaływaniu ultradźwiękowej fali akustycznej i wlewków krzepnących tradycyjnie, bez ingerencji.

Obróbkę akustyczną prowadzono za pomocą zbudowanych piezoceramicznych głowic mocy (rys. 1.4). Zastosowana moc akustyczna wynosiła ok. 1,5 W/kg stali. Czas obróbki planowano z uwzględnieniem:

- interwału temperaturowego ΔT ,
- temperatury przegrzania odlanej stali,
- symulacji numerycznych określających prędkość przyrostu fazy stałej we wlewku.

Zaplanowany czas obróbki ultradźwiękowej nie przekraczał czasu całkowitego zakrzepnięcia głowy wlewka. W celu określenia skuteczności obróbki akustycznej ciekłej stali we wlewnicy w warunkach przemysłowych prowadzono badania metalograficzne.

Badania prowadzono dla trzech grup gatunkowych stali różniących się składem chemicznym i strukturą:

- stali niskowęglowej,
- stali wysokowęglowej,
- stali stopowej.



A



B

Rys. 1.4. Stanowisko do obróbki akustycznej ciekłej stali: A – widok ogólny, B – rezonator zanurzony w ciekłej stali

Łącznie, razem z wytopem próbnym, przeprowadzono osiem prób, podczas których stal poddano obróbce akustycznej z różnym, określonym dla danej grupy gatunkowej, czasem. Każdorazowo stali obrabianej akustycznie towarzyszyło odlanie wlewka porównawczego z tego samego wytopu, bez stosowania obróbki akustycznej. Przeprowadzone badania metalograficzne oraz analiza wyników pozwoliły na stwierdzenie, że w większości wlewków poddanych obróbce akustycznej wystąpiły korzystne zmiany. Stwierdzono bowiem, że stal obrabiana akustycznie charakteryzuje się bardziej równomiernym rozmieszczeniem siarczków w objętości wlewka oraz że obróbka akustyczna wpływa na zmniejszenie lub zanik występowania segregacji typu V. W większości analizowanych wlewków stali węglowych poddanych obróbce akustycznej stwierdzono zwiększenie udziału strefy kryształów równoosiowych kosztem udziału strefy kryształów słupkowych. Obróbka akustyczna wlewków, w porównaniu do wlewków niepoddanych tej obróbce, spowodowała rozdrobnienie struktury stali austenitycznej oraz zanik struktury dendrytycznej w części środkowej wlewków stali wysokowęglowej.

Dla każdego z analizowanych przypadków zaobserwowano wzrost średniej twardości i masy właściwej stali obrabianej akustycznie w stosunku do wlewków porównawczych. Efekt ten spowodowany był zagęszczeniem struktury wewnętrznej obrabianych stopów żelaza, a możliwe, że także – zmniejszeniem ilości nieciągłości.

1.3. Zagospodarowanie odpadów przemysłu hutniczego

Pomimo szybkiego rozwoju inżynierii materiałowej i powstawania nowych materiałów konstrukcyjnych, stal nadal zachowuje czołową pozycję jako tworzywo w produkcji przemysłowej. Przemysł metalurgiczny należy do gałęzi gospodarki, którego udział w rynku jest znaczący, a w sumarycznym zużyciu wszystkich metali udział stali i staliwa wynosi ok. 92%. Przemysł ten generuje znaczne ilości odpadów (m.in. zawierających żelazo), takich jak: żużle wielkopieczowe i stalownicze, zgorzelina walcownicza, pyły spiekalnicze, pyły stalownicze pochodzące z procesu odpylania elektrycznych pieców łukowych, pyły powstające w wyniku czyszczenia odlewów żeliwnych i staliwnych, a także szlamy żelazonośne [28, 29]. Odpady zawierające żelazo mogą być surowcem do produkcji żelaza gąbczastego. W zależności od składu chemicznego, w tym zawartości zanieczyszczeń oraz wilgoci, możliwości wykorzystania odpadów hutniczych jako surowca wtórnego są zróżnicowane. W świecie coraz większa ilość odpadów jest poddawana odzyskowi, a jednocześnie opracowywane są nowe technologie ich zagospodarowania. Zagospodarowanie odpadów przemysłu hutniczego w Polsce ciągle jest niewystarczające i to zarówno odpadów z produkcji bieżącej, jak i zdeponowanych na różnych składowiskach. Prowadzone badania wskazują na możliwości zastosowania tych odpadów jako cennych surowców wtórnych w różnych gałęziach przemysłu, również pozahutniczego. Recykling produktów ubocznych procesu wytwarzania stali jest działaniem wnoszącym swój wkład zarówno w ochronę środowiska, jak i w efektywność samego procesu stalowniczego [30, 31]. W zależności od możliwości może to być recykling wewnętrzny (w obiegu zamkniętym) albo korzystanie z instalacji zewnętrznych. Prowadzone badania obejmowały możliwość zagospodarowania odpadów hutniczych w postaci szlamów, mułków, zgorzeliny, a także pyłów stalowniczych w przemyśle pozahutniczym przy produkcji klinkieru cementowego, ceramicznych materiałów budowlanych oraz szkła gospodarczego i zdobionego.

Materiały odpadowe w postaci szlamów, mułków, a często również zgorzeliny, wymagają usunięcia nadmiernej ilości wody przed dalszymi etapami przetwarzania, co

ułatwia ich dozowanie do dalszych operacji technologicznych. Znaczna część tych odpadów jest zaolejona. Zawartość oleju uniemożliwia m.in. ich zagospodarowanie w spiekalniach wyposażonych w elektrofiltry ze względu na niebezpieczeństwo samozapłonu. Innowacyjną propozycją jest takie prowadzenie procesu odolejania, aby nie powstał kolejny odpad – termiczna degradacja substancji ropopochodnych zawartych w odpadach hutniczych, w szczelnej hermetycznej instalacji [32].

Zawartość żelaza w odolejonych odpadach jest nieznacznie mniejsza od zawartości żelaza w importowanych rudach żelaza. Odolejony odpad może być poddany dalszej obróbce, polegającej na redukcji tlenków żelaza w tym odpadzie – wytwarzanie żelaza gąbczastego DRI, będącego wsadem do konwertorów lub elektrycznych pieców łukowych. Obecnie technologie redukcji tlenków żelaza są na etapie badań laboratoryjno-półprzemysłowych [33-35].

Pyły stalownicze z pieców elektrycznych (EAFDs) należą do najbardziej uciążliwych produktów procesów stalowniczych, są materiałem trudnym do składowania i transportu, ponadto stanowią poważny problem ekologiczny – zawierają związki chemiczne metali ciężkich (Zn, Pb, Cd, Cr) rozpuszczalne w wodzie oraz charakteryzują się dużą podatnością do pylenia [36, 37]. Podstawowym zalecanym sposobem odzysku pyłów stalowniczych jest ich recykling, polegający na powtórnym ich przetwarzaniu w procesie stalowniczym, w produkcji spieku lub w procesach odzysku cynku. W stalowniach produkujących stale jakościowe zawartość cynku w pyłach waha się w granicach 3,7 do 15,6% mas., natomiast w stalowniach produkujących stale zwykłej jakości zawartość cynku w pyłach usuwanych z układu mieści się w zakresie 20 do 30% mas. Dla części pyłów stalowniczych, głównie niskocynkowych, które z różnych względów nie są poddawane recyklingowi, bierze się pod uwagę odzysk w pozahutniczych procesach produkcyjnych. Przedsięwzięcia w zakresie odzysku wykorzystania pyłów stalowniczych w procesach pozahutniczych stanowią jedną z form proekologicznych działań na drodze dostosowania elektrycznych pieców łukowych do standardów technologicznych i ekologicznych Unii Europejskiej [38-40].

Proces produkcji klinkieru cementowego jest jednym ze sposobów utylizacji różnego rodzaju odpadów przemysłowych, w tym m.in. pyłów i szlamów z oczyszczania gazów odlotowych z procesów surowcowych hutnictwa żelaza. Odpady te są cennym surowcem ze względu na wysoką zawartość związków żelaza niezbędnych dla uzyskania odpowiedniej jakości cementu. W większości przypadków podstawowe surowce do produkcji klinkieru cementowego zawierają zbyt małą ilość topników, występujących głównie w postaci związków żelaza, dlatego do zestawu surowcowego

wprowadza się różne żelazonośne surowce korygujące. Technologia wykorzystania pyłów stalowniczych w procesie produkcji klinkieru cementowego zawierających metale ciężkie opiera się na znanym z chemii cementu wbudowaniu tych metali w sieć krystalograficzną minerałów klinkierowych, w wyniku którego powstają związki o niskiej wymywalności metali.

Przeprowadzone badania fizyko-chemiczne pyłów stalowniczych potwierdziły ich przydatność do produkcji klinkieru cementowego, szczególnie ze względu na zawartość żelaza powyżej 33% mas. oraz zawartość cynku poniżej 14% mas. [37].

Koncepcję wykorzystania pyłów stalowniczych w procesie produkcji budowlanych wyrobów ceramicznych oparto m.in. na konieczności zwiększania w surowcu (glinie) zawartości żelaza w celu poprawienia barwy wyrobu (cegły). W prowadzonych próbach przemysłowych wielkość dodatku pyłów stalowniczych wynosiła 5% mas. – wyprodukowano próbną partię cegły pełnej i dziurawki. W czasie trwania próby przemysłowej wykonano pomiary emisji zanieczyszczeń i stwierdzono, że wielkości emitowanych zanieczyszczeń do atmosfery mieszczą się w granicach wyznaczonych dla cegielni, w której prowadzono badania [37, 41].

W celu określenia przydatności pyłów stalowniczych do produkcji szkła gospodarczego przeprowadzono badania laboratoryjne oraz próby przemysłowe. Do przeprowadzenia badań laboratoryjnych wykorzystano pyły stalownicze pochodzące z dwóch elektrostalowni. W oparciu o wieloletnie doświadczenie fachowców technologii szkła przeprowadzono próby topienia szkła z udziałem 1%, 5% i 10% mas. pyłu. Przeprowadzone badania laboratoryjne stanowiły podstawę do opracowania założeń technologicznych produkcji szkła gospodarczego z wykorzystaniem pyłów stalowniczych. Możliwości wykorzystania pyłów stalowniczych wynikają z jednej strony z podobieństwa składu chemicznego pyłów i zestawu szklarskiego, a z drugiej strony z korzystnych przemian fizycznych i chemicznych zachodzących podczas topienia surowców i wytwarzania masy szklanej. W przeprowadzonych badaniach laboratoryjnych skoncentrowano się na określeniu możliwości wprowadzania pyłów stalowniczych do masy szklanej. Stwierdzono, że wprowadzenie dodatku pyłów w ilości 10% mas. masy zestawu surowcowego nie prowadzi do negatywnego wpływu na jakość otrzymanego szkła. Stwierdzono ponadto, że pyły stalownicze ze względu na zawartość tlenków metali, np. żelaza, niklu, chromu, mogą być wykorzystane jako substytut stosowanych barwników dla szkła barwnego. W praktyce produkcyjnej zestawy surowcowe składają się z podstawowych składników szklarskich i barwników. W prowadzonych próbach postanowiono część barwników zastąpić pyłami stalowniczymi. Stwierdzono, że w procesie technologicznym wytapiania szkła

modyfikacji wymaga tylko etap przygotowania zestawu surowcowego. Pozostałe operacje procesu technologicznego (topienie zestawu surowcowego, formowanie, odprężanie i obróbka wyrobów) postanowiono prowadzić zgodnie z obowiązującą technologią wytopu szkła barwionego.

Próbie przemysłową wytwarzania wyrobów szklanych z zastosowaniem pyłów stalowniczych przeprowadzono przy zastosowaniu trzech różnych technologii [42]:

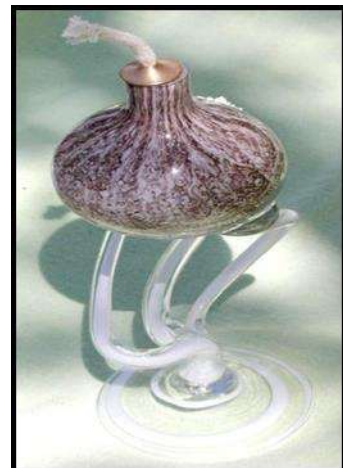
- a) wytwarzania wyrobów z jednorodnego szkła barwnego przy zastosowaniu pyłów stalowniczych jako barwników w procesie wytapiania masy szklarskiej,
- b) zdobienia wyrobów metodą nakładania suchych barwników (farb) na powierzchnię półwyrobów (metoda pudrowania) przy zastosowaniu suchego pyłu stalowniczego jako barwnika do zdobienia,
- c) zdobienia wyrobów metodą nakładania mokrych barwników (farb) na powierzchnię półwyrobów (metoda sulfitowa) przy zastosowaniu emulsji wodnej z pyłu stalowniczego jako barwnika do zdobienia.



A



B



C

Rys. 1.5. Szkło uzyskane z dodatkiem pyłów stalowniczych: A – szkło zielone; B – szkło zdobione przez nałożenie na półwyrob suchego pyłu stalowniczego; C – szkło zdobione przez nałożenie na półwyrob mokrego pyłu stalowniczego

Po przeprowadzeniu próbných wytopów przemysłowych stwierdzono, że:

- dodatek pyłu do mieszanki surowcowej nie wymaga wprowadzania zmian w technologii procesu wytopu, klarowania szkła oraz formowania wyrobów. Wszystkie wyroby uzyskane w tych wytopach charakteryzują się dobrymi walorami użytkowymi, takimi jak: przezroczystość, brak wtrąceń ciał obcych, smug i widocznych wad oraz efektowne zabarwienie szkła. Powyżej przedstawiono wyrób z 5% (rys. 1.5a) dodatkiem pyłu stalowniczego,

- zastąpienie farb ceramicznych i farby na szkło w trakcie normalnego procesu produkcji wyrobów handlowych nie wpłynęło na zakłócenie procesu. Interesujący efekt zdobniczy został uzyskany poprzez zanurzenie półwyrobu szklanego w wodzie (powstają drobne spękania szkła), a następnie równomierne nałożenie powłoki pyłu na powierzchnię półwyrobu – rys. 1.5b,
- pyły stalownicze mogą być wykorzystane do zdobienia wyrobów technologią nakładania mokrych barwników (mokrego pyłu stalowniczego) – rys. 1.5c.

1.4. Podsumowanie

Rzeczywistość stawia przed producentami coraz trudniejsze zadania, gdyż ich produkty mają spełniać coraz wyższe wymagania, dotyczące różnorodnych właściwości oraz ochrony środowiska naturalnego. W większości wypadków jednym z podstawowych wymagań jest wysoka czystość stali, co wiąże się z minimalizowaniem jej zanieczyszczenia gazami, pierwiastkami niepożądanymi oraz wtrąceniami niemetalicznymi. Pozostałe w stali wtrącenia powinny być możliwie jak najmniejsze i nie powinny powodować anizotropii właściwości wyrobów gotowych. Wytwarzanie stali o wysokiej czystości wymaga doprowadzenia do perfekcji procesów mających na celu odtlenianie, odgazowanie, odsiarczanie, usuwanie wtrąceń i ich modyfikację oraz ochronę ciekłej stali przed wtórnym utlenianiem.

Wymagania współczesnego świata, środowiska, stawiają przed producentami wyzwania dotyczące zagospodarowania, recyklingu odpadów procesów podstawowych. W przemyśle hutniczym dotyczy to różnorodnych odpadów, m.in. zawierających żelazo, tj. szlamów, mułków, zgorzeliny, pyłów stalowniczych. Wykorzystanie odpadów zawierających żelazo (np. szlamów, zgorzeliny) oraz pyłów stalowniczych jako surowców wtórnych ma istotne znaczenie zarówno pod względem ekologicznym, jak i ekonomicznym, powoduje bowiem zmniejszenie obciążenia środowiska tymi odpadami i ograniczenie kosztów ochrony środowiska, ponoszonych przez wytwórców odpadów. Ponadto substytucja surowców pierwotnych pozwala na ochronę zasobów naturalnych, a dla jednostek wykorzystujących te odpady może przynieść korzyści ekonomiczne, polegające głównie na obniżeniu kosztów produkcji.

Bibliografia

1. Lis T., *Współczesne metody otrzymywania stali*. Wyd. Politechnika Śląska, Gliwice, 2000.
2. Lis T., *Metalurgia stali o wysokiej czystości*. Wyd. Politechnika Śląska, Gliwice, 2009.
3. Lis T., Nowacki K., Kania H., *Poprawa czystości stali metodami metalurgii pozapiecowej*. Hutnik-Wiadomości Hutnicze, vol. 69 (10), 2001, s. 356-361.
4. Lis T., *Odsiarczanie stali wapniem i magnezem z udziałem tlenkowej fazy dyspersyjnej*. Rozprawa habilitacyjna, Politechnika Śląska, Gliwice 1995.
5. Lis T., Nowacki K., *The propagation of acoustic wave in ingot*. Acta Metallurgica Slovaca. 10, 2004, s. 178-182.
6. Lis T., *Non-metallic Inclusions in Aluminium Killed Steel*. Acta Metallurgica Slovaca – 13, 2007, s. 193-197.
7. Lis T., *Zmniejszenie zanieczyszczenia stali wtrąceniami niemetalicznymi obróbką pozapiecową*. Hutnik – Wiadomości Hutnicze, 1999, nr 2, s. 54-61.
8. Grabelus J., Kania H., Lis T., Nowacki K., *Methods of Prevention Pollution of the Steel in Tundish CC Mashine*. Acta Metallurgica Slovaca, 2001, nr 7, s. 360-366.
9. Lis T., Kania H., Nowacki K., *The impact of the chemical composition of continuous casting moulds on their physical properties, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. 2012, vol. 55, issue 2, s. 345-348.
10. Kania H., Nowacki K., Lis T., *Impact of the density of the mould powder on thickness of the layer of liquid slag in the continuous caster mould*. Metalurgija (2013), vol. 52 (2), s. 204-206.
11. Lis T., Nowacki K., *The Steel's Refining of Ladle Slag*. Acta Metallurgica Slovaca, Rocnik 10, 3/2004, s. 178-182.
12. Lis T., Jama-Labusek B., Bonderek T., *The application of desulphurization mixtures for ladle* Acta Metallurgica Slovaca, 10, 2004, s. 183-186.
13. Nowacki K., Lis T., Siwiec G., Kania H., *Własności fizyczne brykietowanych zasypek krystalizatorowych*. Hutnik-Wiadomości Hutnicze, vol. 73 (5), 2006, s. 210- 215.

14. Kania H., Bulkowski L., Lis T., Nowacki K., Pieprzycza J., *Przemysłowe próby odlewania pod zasypkami krystalizatorowymi w postaci jednolitych kształtek*, [w:] Postęp w ciągłym odlewaniu stali, red. K. Mamro, J. Wypartowicz, Wyd. AGH, Kraków 2006, s. 71-76.
15. Nowacki K., Lis T., Kania H., Siwiec G., *Własności fizyczne brykietowanych zasypek krystalizatorowych*. Hutnik-Wiadomości Hutnicze, nr 5, 2006, s. 210-215.
16. Lis T., Nowacki K., Kania H., *Eksperyment przemysłowy z zastosowaniem zasypki krystalizatorowej w postaci sprasowanych kształtek*. Prace Instytutu Metalurgii Żelaza, 2006, nr 4, s. 105-107.
17. Lis T., *Odsiarczanie stali*. Wydawnictwo SITPH, Katowice, 1991.
18. Lis T., *Effect of Modification with Alkaline Earth Metals upon the Morphological Parameters of Non-metallic Inclusions*. Acta Stereologica, Part three, vol. 13, 1994, nr 2, s. 343-348.
19. Lis T., *Calcium Desulphurizing of Steel with a Dispersive Non-metallic Phase*. Archives of Metallurgy, 1994, nr 2, s. 155-192.
20. Lis T., *Modification of non-metallic dispersion phase in steel*. Metallurgy and Foundry Engineering, vol. 28, nr 1, 2002, s. 29-45.
21. Lis T., *Modification of non-metallic inclusions in steel by calcium treatment*. Metalurgija (2009), vol. 48 (2), s. 95-98.
22. Lis T., *Application of stereological procedures for quantitative assessment of dispersive oxide phase*. Steel Research, t. 73, nr 5, 2002, s. 202-205.
23. Lis T., Różański P., *Inżynieria wtrąceń niemetalicznych w ciekłej stali*. Hutnik – Wiadomości Hutnicze, 2005, nr 5, s. 259-264.
24. Lis T., Nowacki K., Kania H., II Międz. Konferencja: *Ciągłe odlewania stali*. Krynica, 16-18.06.2004, s. 195-200.
25. Lis T., Nowacki K., *Wpływ składu chemicznego stali na prędkość fali akustycznej*. Hutnik-Wiadomości Hutnicze, 2009, vol. 76, nr 7, s. 468-470.
26. Nowacki K., Lis T., Kania H., *Structural parameters compared to piezoceramics power head efficiency used In sound amplification on liquid steel*. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 2012, vol. 55, issue 2, s. 753-758.
27. Nowacki K., Lis T., Musiał P., *Mechanism of an acoustic wave impact on steel during solidification*. Metalurgija (2013), vol. 52 (2), s. 173-176.

28. Mróz J., *Recykling i utylizacja materiałów odpadowych w agregatach metalurgicznych*. Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2006.
29. Lis T., Musiał P., Nowacki K., *Methods of preparation for recycling of deposits containing iron oxides*. *Metalurgija* (2013), vol. 52 (2), s. 263-266.
30. Nowacki K., Lis T., Mróz J., *Environmental Impact of Regularly Produced and Landfilled Iron-bearing Metallurgical Waste*. Iron and Steel Technology Conference. AISTech 2017, Nashville, United States, 8-11 May 2017. Conference proceeding. Warrendale: Association for Iron & Steel Technology, 2017, s. 113-120.
31. Lis T., Nowacki K., Kania H., *Determination of physico-chemical properties of fine-grained waste from the cleaning of iron casting*. *Metalurgija* (2017), vol. 56 (1-2), s. 142-144.
32. Patent application P 395190 firmy Eko-Fortuna sp. z o.o.
33. Lis T., Musiał P., Nowacki K., *Methods of preparation for recycling of deposits containing iron oxides*. *Metalurgija* (2013), vol. 52 (2), s. 263-266.
34. Lis T., Nowacki K., Żelichowska M., Kania H., *Innovation in metallurgical waste management*. *Metalurgija* (2015), vol. 54 (1), s. 283-285.
35. PBS3/B5/0/2015: *Badania i opracowanie proekologicznej technologii otrzymywania żelaza z wykorzystaniem żelazonośnych materiałów odpadowych i odpadowych tworzyw sztucznych – sprawozdanie niepublikowane*.
36. Witkowska-Kita B., Waclawik B., Zasucha J., *Charakterystyka pyłów i szlamów w procesach surowcowych hutnictwa pod kątem zdefiniowania właściwości użytkowych odpadów*. *Biuletyn Instytutu Gospodarki Odpadami*, 2002, nr 1, s. 3.
37. Lis T., Nowacki K., *Determination of physical and chemical properties of electric arc furnace dusts for the purposes of their utilization*. *Steel Research* (2012), 83 (9), s. 842-851.
38. Lis T., Nowacki K., *Options of utilizing steelmaking dust in a non-metallurgical industry*, *Metalurgija* (2012), vol. 51 (2), s. 257-260.
39. Lis T., Nowacki K., Łakomy K., *Determination of the chemical composition of the dusts from the electric arc furnace*. METAL 2016. 25th Anniversary International Conference on Metallurgy and Materials, Brno, Czech Republic, May 25th - 27th, 2016. Conference proceedings. Ostrava: Tanger, 2016, s. 204-209.
40. Lis T., Nowacki K., Małysa T., *Waste management in non-metallurgical industry*. *Solid State Phenomena*, 2013, vol. 212, s. 195-200.

41. Zasucha J. M., Paluchiewicz Z., *Badanie możliwości wykorzystania niskocynowych pyłów stalowniczych w produkcji ceramicznych materiałów budowlanych*. Biuletyn Instytutu Gospodarki Odpadami, 2002, nr 1, s. 17-24.
42. Lis T., Paluchiewicz Z., *Utylizacja pyłów stalowniczych w przemyśle szklarskim*. Hutnik-Wiadomości Hutnicze, nr 5, 2007, s. 269-274.

List of figures

Fig. 1.1. Factors determining the cleanness of steel

Fig. 1.2. Schematic of modification of inclusion morphology with calcium treatment of steel

Fig. 1.3. Sulpho-oxide inclusion: 1 – oxide core, 2 – sulphide (Ca,Mn)S

Fig. 1.4. Stand for acoustic treatment of liquid steel: A - general view, B - resonator immersed in liquid steel

Fig. 1.5. Glass obtained with the addition of steelmaking dusts: a) green glass; b) glass decorated by applying to the semi-finished steel powder; c) glass decorated by applying wet steel dust to the semi-product

Tomasz MIKUSZEWSKI¹, Jarosław PIĄTKOWSKI¹, Paweł GRADON¹

Rozdział 2

TOPIENIE I ODLEWANIE STOPÓW METALI W INDUKCYJNYCH PIECACH PRÓŻNIOWYCH

2.1. Wstęp

Z W latach 60. ubiegłego wieku zakres prac metalurgicznych i odlewniczych uwarunkowany był m.in. rodzajem urządzeń, w które wyposażony był ówczesny Wydział (obecnie Wydział Inżynierii Materiałowej). Oprócz pieców elektrycznych komorowych były to piece indukcyjne tyglowe, w tym jeden duży piec przemysłowy, umożliwiający wytapianie wsadów o masie do kilkuset kilogramów. Ze względu na brak atmosfery ochronnej, w której można by realizować procesy metalurgiczne, wytapiano i odlewano głównie staliwo i żeliwo oraz wybrane stopy metali nieżelaznych. Jakościowa zmiana wyposażenia, znacznie rozszerzająca możliwości technologiczne, nastąpiła w latach 70., kiedy to zakupiono dwa indukcyjne piece próżniowe, działające do chwili obecnej.

Pierwszym z wymienionych pieców jest laboratoryjny indukcyjny piec próżniowy jednokomorowy VSG 02 firmy Balzers (rys. 2.1a). Piec ten, ze względu na niewielką pojemność tygla (do 0,2 litra), jest optymalnym urządzeniem do prowadzenia prac naukowo-badawczych. Niewielka ilość wsadu, niezbędna do realizacji procesu wytapiania, pozwala na oszczędność niekiedy drogich i deficytowych składników stopowych. Zaletą tego urządzenia jest również stosunkowo wysoka częstotliwość prądu zasilającego (ok. 10 kHz), umożliwiająca wykorzystanie materiałów wsadowych w postaci rozdrobnionej (wiórów, ścinków itp.). W chwili obecnej trwają prace związane z wymianą generatora obrotowego na elektroniczny o mocy 15 kW i częstotliwości w zakresie 10-50 kHz, co rozszerzy możliwości pracy pieca.

¹ Politechnika Śląska, Katedra Zaawansowanych Materiałów i Technologii

Piec umożliwia realizację wytopów w próżni lub atmosferze gazu ochronnego, np. argonu. Możliwe jest dozowanie składników stopowych w trakcie wytapiania, a także dokonywanie pomiarów temperatury ciekłego stopu w tyglu oraz pomiarów i rejestracji zmian temperatury stopu po jego odlaniu do formy (analiza ATD).

Drugim piecem jest indukcyjny piec próżniowy dwukomorowy IS 5/III firmy Leybold-Heraeus (rys. 2.1b). Piec ten jest uniwersalnym urządzeniem o mocy do 60 kW i częstotliwości 4 kHz, umożliwiającym zarówno prowadzenie prac naukowo-badawczych, jak i wytwarzanie w skali przemysłowej małych odlewów o masie do ok. 50 kg. Został on wyposażony w system manipulatorów, umożliwiających m.in.: dozowanie składników wsadowych, pomiar temperatury ciekłego stopu, pobieranie próbek oraz dokonywanie operacji mechanicznych (np. likwidację mostków). Obecność dwóch komór roboczych (komora topienia i odlewania oraz komora form i wlewnic) umożliwia pracę pieca w systemie półciągłym – uzupełnianie wsadu po odlewaniu oraz wymiana form, bez konieczności zapowietrzania komory topienia. Szczególną zaletą pieca jest możliwość wykorzystania zamiennie czterech induktorów o zróżnicowanej wielkości. Znacznym ułatwieniem jest również obrotowy stolik, umożliwiający kolejne zalewanie kilku form podczas jednego cyklu wytapiania i odlewania. Konstruktorzy dodatkowo wyposażyli piec w grzejnik oraz panel sterujący do realizacji procesów krystalizacji kierunkowej, jednak (głównie ze względu na brak fundamentów przeciwwstrząsowych) procesy takie nie są obecnie realizowane.



A



B

Rys. 2.1. Indukcyjne piece próżniowe: Balzers VSG 02 (A) oraz Leybold-Heraeus IS 5/III (B)

2.2. Stopy na osnowie faz międzymetalicznych z układu Fe-Al

Badania nad stopami na osnowie faz międzymetalicznych z układu Fe-Al prowadzone były przez pracowników Wydziału Inżynierii Materiałowej od początku lat dwutysięcznych, m.in. we współpracy z Uniwersytetem Śląskim w Katowicach oraz Wojskową Akademią Techniczną w Warszawie. Ich przedmiotem były zarówno stopy dwuskładnikowe Fe-(28-58) Al, jak i stopy wieloskładnikowe, zawierające Mo, Zr, Cr, C i B. Efektem przeprowadzonych badań były m.in. prace doktorskie [1, 2], projekty badawcze [3-5] oraz publikacje [6-11].

Pod względem technologicznym wytapianie i odlewanie stopów na bazie faz międzymetalicznych z układu Fe-Al nie nastrocza większych problemów. Do wytapiania można używać tygli litych na bazie Al_2O_3 , MgO i SiC, a także tygli ubijanych z sypkich mas ogniotrwałych. Najlepsze efekty osiągnięto stosując masę MPi na osnowie MgO (Zakłady Magnezytowe Ropczyce SA) o wielkości ziaren 0,05-3 mm. Z wnętrza tygli ubitych z masy MPi łatwo można usunąć resztki stopu oraz żużel pozostały po procesie wytapiania. Brak efektu zarastania sprzyja wydłużeniu żywotności tygli, która – dla stopów Al-Fe – wynosi do kilkudziesięciu wytopów. Tygle grafitowe i grafitowo-szametowe nie wydają się przydatne do wytapiania stopów typu Al-Fe ze względu na niebezpieczeństwo nawęglenia tych stopów. Wytapianie można realizować w atmosferze ochronnej (argon) lub w próżni, zwracając szczególną uwagę na kontrolę temperatury i czasu wytapiania, możliwe jest bowiem parowanie składników stopu, głównie aluminium. Istotną rolę w procesie wytapiania odgrywa rodzaj i postać materiałów wsadowych. Należy stosować żelazo ARMCO, mechanicznie czyszczone przed każdym wytopem, aluminium gatunku zbliżonego do 3N8, o czystości min. 99,98% Al oraz pozostałe składniki o możliwie wysokiej czystości. Bor musi być dodawany w postaci krystalicznej, ponieważ bor amorficzny bardzo trudno rozpuszcza się w ciekłych stopach metali. Odlewanie można prowadzić wykorzystując formy ceramiczne (w tym piaskowe), formy grafitowe lub metalowe. Skład chemiczny niektórych spośród wytopionych stopów przedstawia tab. 2.1.

Wytapianie stopów w indukcyjnych piecach próżniowych IS 5/III i VSG 02 firmy Balzers pozwala na uzyskanie stopów, których skład chemiczny niewiele odbiega od założonego. Przykładem jest porównanie składu chemicznego założonego oraz rzeczywistego, po wytopieniu i odlaniu stopów do zimnych form grafitowych (tab. 2.1).

Tabela 2.1

Skład chemiczny stopów Fe-Al na podstawie faz międzymetalicznych [4]

Oznaczenie	Al % at.	Mo % at.	Zr % at.	C % at.	B % at.	Cr % at.	Fe % at.
Fe-28Al	28,0	-	-	-	-	-	72,0
Fe-28Al-5Cr	28,0	-	-	-	-	5,0	67,0
Fe-38Al	38,0	-	-	-	-	-	62,0
Fe-38Al-5Cr	38,0	-	-	-	-	5,0	57,0
Fe-28Al+mikrod.	28,0	0,2	0,05	0,10	0,01	-	71,64
Fe-28Al5Cr+mikrod.	28,0	0,2	0,05	0,10	0,01	5,0	66,64
Fe-38Al+mikrod.	38,0	0,2	0,05	0,10	0,01	-	61,64

Tabela 2.2

Założony i rzeczywisty skład chemiczny wybranych stopów Fe-Al [2, 3]

Stop	Fe-28Al				Fe-28Al-5Cr			
	Skład założony chemiczny		Skład rzeczywisty chemiczny		Skład założony chemiczny		Skład rzeczywisty chemiczny	
	% at.	% mas.	% at.	% mas.	% at.	% mas.	% at.	% mas.
Al	28,0	15,82	27,88	15,74	28,0	15,88	28,01	15,89
Fe	72,0	84,18	72,12	84,26	67,0	78,65	66,80	78,44
Cr	-	-	-	-	5,0	5,47	5,19	5,67
Stop	Fe-38Al				Fe-38Al-5Cr			
	Skład założony chemiczny		Skład rzeczywisty chemiczny		Skład założony chemiczny		Skład rzeczywisty chemiczny	
	% at.	% mas.	% at.	% mas.	% at.	% mas.	% at.	% mas.
Al	38,0	22,85	37,06	22,15	38,0	22,95	38,21	23,1
Fe	62,0	77,15	62,94	77,85	57,0	71,24	56,85	71,14
Cr	-	-	-	-	5,0	5,81	4,94	5,76



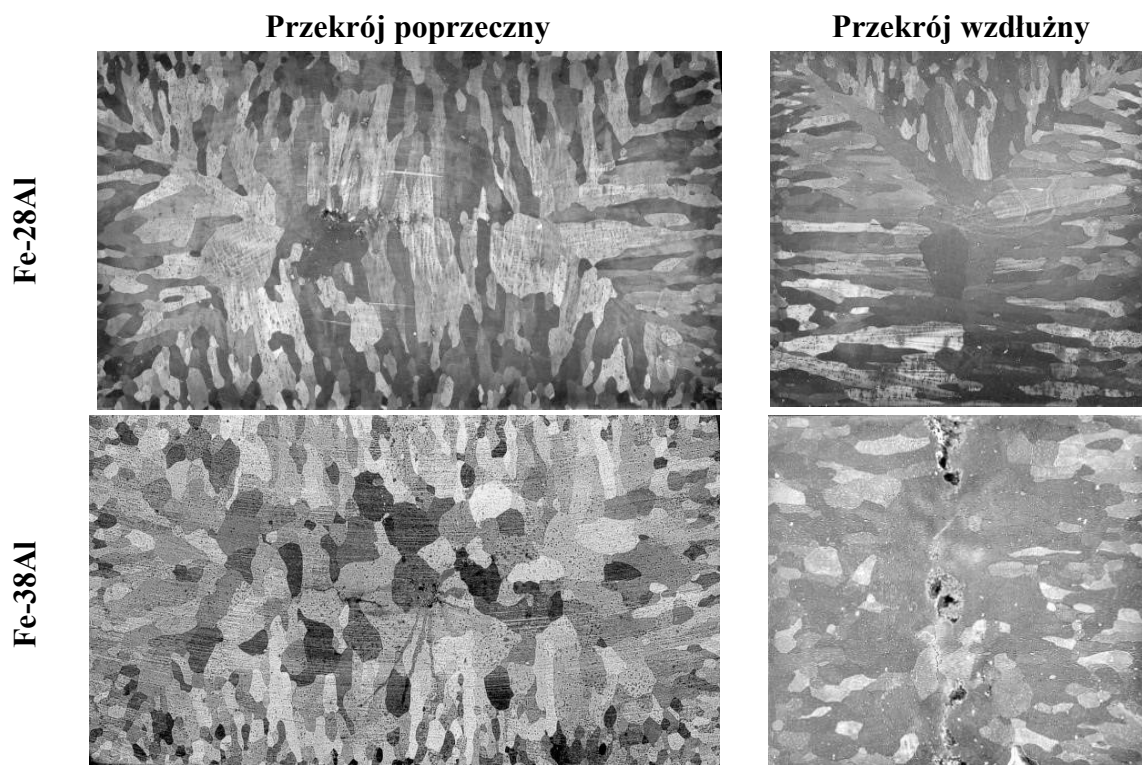
Rys. 2.2. Przykładowe wlewki ze stopów Fe-Al odlane do form grafitowych [6]

W trakcie badań odlewano wlewki o zróżnicowanym kształcie i wymiarach, m.in. pręty $\varnothing 12 \times 120$ mm, $\varnothing 22 \times 450$ mm, $\varnothing 30 \times 450$ mm, $\varnothing 50 \times 120$ mm oraz płaskowniki o wymiarach $20 \times 30 \times 160$ mm (rys. 2.2).

Przykładową makrostrukturę wlewków ze stopów podwójnych Fe-Al odlanych do kokil żeliwnych (temperatura odlewania 1600°C) przedstawiono na rys. 2.3. We wlewkach ze stopu Fe-38Al widoczne są rzadziny i porowatości rozmieszczone nieregularnie w osi wlewka. Są to wady skurczowe często występujące we wlewkach odlanych do zimnych kokil metalowych lub grafitowych. Efektem szybkiego, kierunkowego odprowadzania ciepła do ścianek kokili są również szerokie strefy ziaren kolumnowych. W skrajnym wypadku, np. dla stopu Fe-28Al (rys. 2.3) strefy te występują w całej objętości wlewka. Obecność stref ziaren kolumnowych należy uznać za zjawisko niekorzystne, może bowiem powodować pękanie wlewków podczas przeróbki plastycznej.

W przeciwieństwie do stopów na podstawie faz międzymetalicznych z układu Ti-Al, przetapianie stopów Fe-Al, szczególnie w próżni, powoduje ich rafinację (tab. 2.3). Wlewki należy oczyszczać mechanicznie po każdym przetopie oraz starannie usuwać z tygla pozostałości żużłowe.

Makro- i mikrostruktura stopów, w tym udział poszczególnych stref krystalicznych we wlewkach, a także uzysk metalu zależą od parametrów procesu odlewania, takich jak temperatura odlewania oraz materiału i temperatura formy odlewniczej. Przykładowe zależności dla wlewków odlanych do form grafitowych przedstawiono w tab. 2.4. Obraz makro- i mikrostruktury stopu Fe-38Al-0,2Mo-0,05Zr-0,1C-0,01B na przekroju poprzecznym i wzdłużnym przedstawiono na rys. 2.4.



Rys. 2.3. Makrostruktura wlewków ze stopów Fe-28Al i Fe-38Al [2]

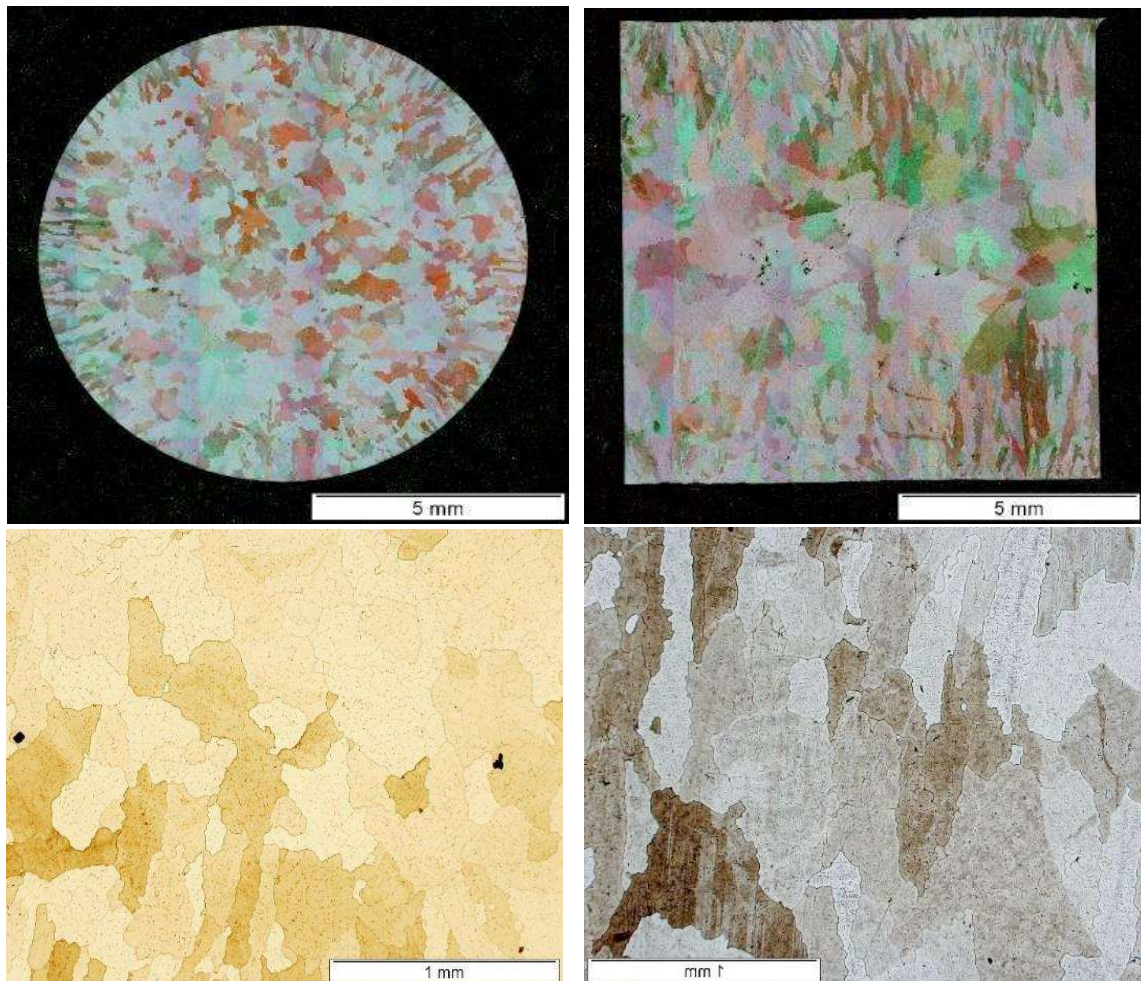
Tabela 2.3

Skład chemiczny stopu Fe-36Al-0,2Mo-0,05Zr-0,1C-0,01B po wytapianiu i kolejnych przetopach w próżni i argonie [7]

Pierwiastek		Nominalnie	Wytapianie w próżni				Wytapianie w argonie	
			Wytop	1 przetop	2 przetop	3 przetop	Wytop	1 przetop
Al	%	21,35	21,00	20,81	20,86	20,67	21,3	21,3
Mo		0,42	0,36	0,37	0,38	0,38	0,28	0,29
Zr		0,10	0,12	0,12	0,12	0,12	0,10	0,10
C		0,04	0,069	0,069	0,068	0,068	0,062	0,062
B		0,002	0,005	0,006	0,005	0,006	0,006	0,007
O	ppm	-	20	8	8	7	12	12
H		-	2,9	1,8	1,8	1,4	2,7	1,6
N		-	1	<1	2	1	<1	1

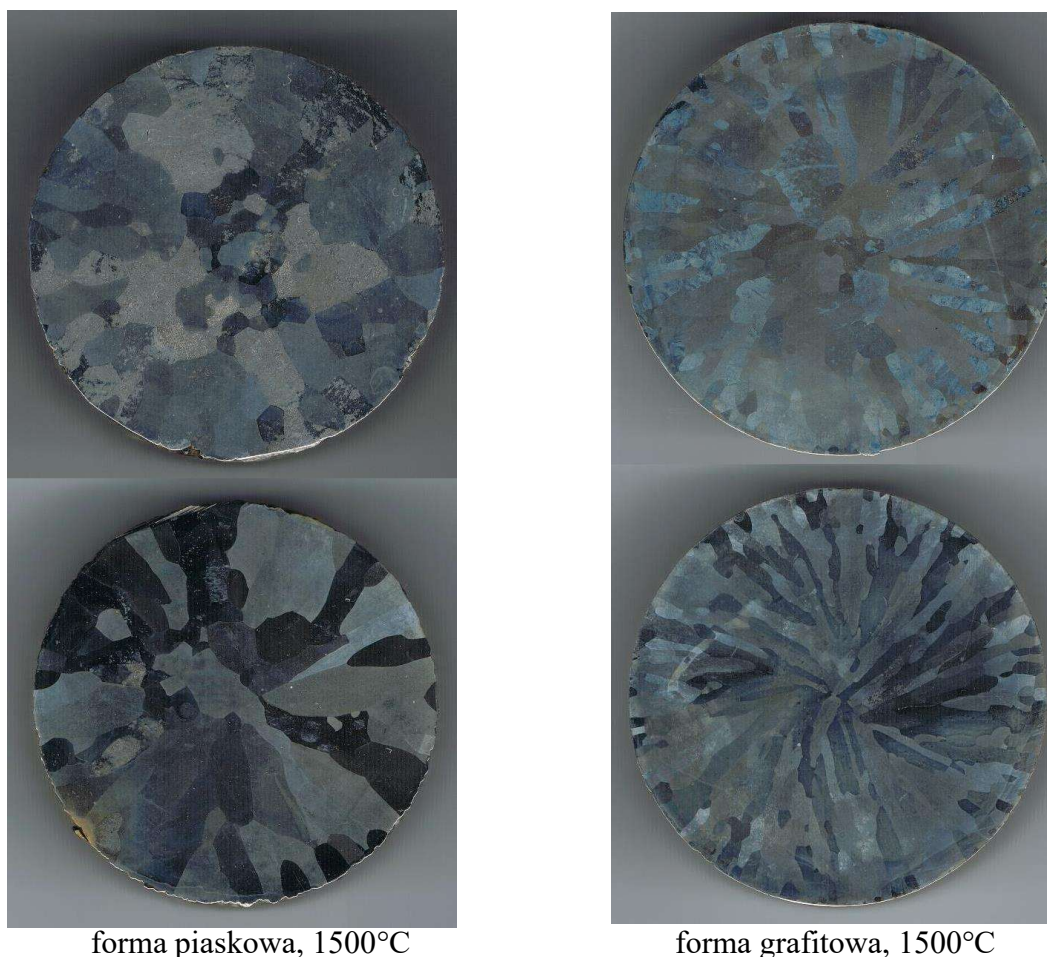
Parametry odlewania wlewków ze stopu Fe-38Al-0,2Mo-0,05Zr-0,1C-0,01B oraz wielkości charakteryzujące ich makrostrukturę [8]

Lp	Parametry odlewania [°C]		Udział stref krystalicznych [%]		Parametry ziaren		Uzysk [%]
	Temperatura odlewania	Temperatura formy	Zewnętrzna strefa drobnoziarnista	Środkowa strefa gruboziarnista	Średnia powierzchnia [mm ²]	Średnia średnica [mm]	
1	1500	20	85,90	14,10	1,94	1,4	76,4
2	1500	250	82,03	17,97	1,45	1,2	68,7
3	1500	500	74,94	25,06	0,88	0,9	64,3
4	1600	20	85,20	14,80	1,44	1,2	65,0
5	1600	250	79,79	20,21	0,96	1,0	44,4
6	1600	500	73,89	26,11	2,12	1,5	23,4



Rys. 2.4. Struktura stopu Fe-38Al-0,2Mo-0,05Zr-0,1C-0,01B na przekroju wzdłużnym (po lewej) i poprzecznym (po prawej)

Wzrost temperatury odlewania oraz zwiększenie szybkości stygnięcia stopów w formie odlewniczej powodują rozrost ziaren struktury pierwotnej oraz zmianę ich kształtu z równoosiowych na kolumnowe (rys. 2.5).



forma piaskowa, 1500°C

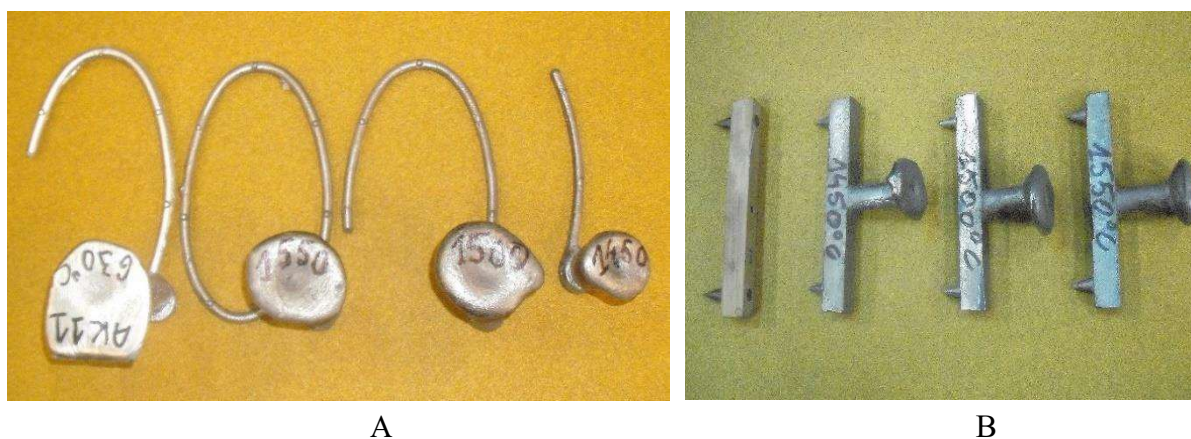
forma grafitowa, 1500°C

Rys. 2.5. Makrostruktura stopu Fe-36Al-0,2Mo-0,05Zr-0,1C-0,01B w zależności od rodzaju formy odlewniczej

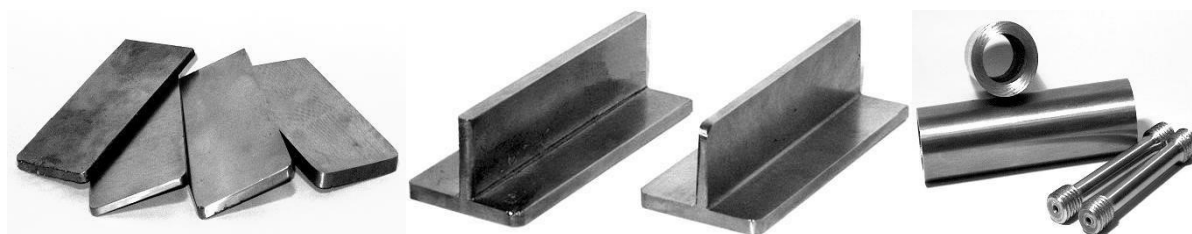
Istotną rolę w procesie wytapiania i odlewania stopów z układu Fe-Al odgrywa staranna ochrona ciekłego metalu przed utlenianiem. Stopy zanieczyszczone wtrąceniami niemetalicznymi (głównie tlenkami) charakteryzują się niedostateczną technologiczną plastycznością i pękają podczas walcowania. Efekt pękania płaskowników ze stopów Fe-Al może być również spowodowany obniżeniem temperatury walcowania na skutek kontaktu wlewków z zimną powierzchnią walców. Problem ten można wyeliminować stosując walcowanie na gorąco w osłonach.

Stopy na osnowie faz międzymetalicznych z układu Fe-Al charakteryzują się dobrymi właściwościami odlewniczymi. W celu ich zbadania opracowano specjalną spiralną próbę lejności, możliwą do realizacji w indukcyjnym piecu próżniowym VSG 02 firmy Balzers. Oznaczona przy użyciu tej próby lejność stopu Fe-38Al-0,2Mo-

0,05Zr-0,1C-0,01B, dla wartości temperatury odlewania 1450°C, 1500°C i 1550°C, wynosi odpowiednio 115 mm, 260 mm i 335 mm. Dla porównania, lejność stopu AK11 przegrzanego o 50°C, oznaczona w tej samej próbie, wyniosła 225 mm. Skurcz liniowy swobodny wymienionego stopu, dla tych samych temperatur odlewania, wynosi 2,93%-3,02%-2,95% [3]. Próbkki do badań właściwości odlewniczych przedstawiono na rys. 2.6. Przykład odlewów surowych oraz próbek do badań po obróbce skrawaniem, wykonanych ze stopu Fe-38Al-0,2Mo-0,05Zr-0,1C-0,01B, przedstawiono na rys. 2.7.



Rys. 2.6. Próbkki do oznaczenia lejności stopu Fe-38Al-0,2Mo-0,05Zr-0,1C-0,01B i stopu AK11: A – badanie płynności ciekłego metalu, B – badanie skurczu liniowego [9]



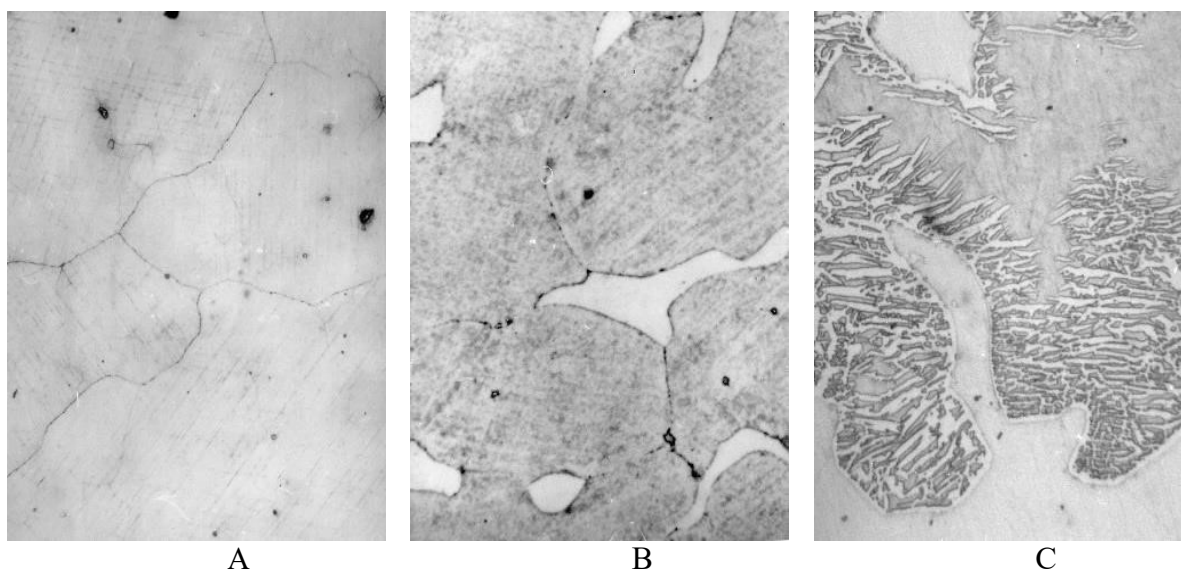
Rys. 2.7. Odlewy surowe i po obróbce skrawaniem wykonane ze stopu Fe-38Al-0,2Mo-0,05Zr-0,1C-0,01B [5, 8]

2.3. Inne stopy na osnowie żelaza

Spośród stopów na bazie żelaza, będących przedmiotem prac metalurgiczno-odlewniczych na Wydziale Inżynierii Materiałowej należy wymienić wysokomanganowe austenityczne stale i staliwa FeMnAl i FeMnAlC (tzw. Fermanal). Charakteryzują się one szczególnie wysoką odkształcalnością i dużą wytrzymałością oraz znacznie większą zdolnością do pochłaniania energii niż stale konwencjonalne. Takie właściwości są następstwem występowania

alternatywnych mechanizmów odkształcenia, takich jak tworzenie bliźniaków (efekt TWIP), przemiany fazowe wywołane odkształceniem (TRIP) i plastyczność indukowana przez pasma ścinania. Wytapianie stopów zawierających mangan należy do procesów trudnych technologicznie ze względu na wysoką prężność par tego pierwiastka. Ma to szczególne znaczenie w wypadku wytapiania stopów w próżni, podczas którego może dojść do tworzenia się zgaru w ilości ponad 50% zawartości manganu.

Badania nad paramagnetycznym staliwem typu Fermanal prowadzono w Katedrze Technologii Stopów Metali i Kompozytów (obecnie część Katedry Zaawansowanych Materiałów i Technologii) w latach 1976-1990. Badania nad udoskonaleniem technologii otrzymywania i poprawy właściwości tego gatunku staliwa zostały wznowione w 2006 r., w ramach zadania badawczego [16]. W latach 2009-2011 kontynuowano badania nad tymi stopami, przeznaczonymi do przeróbki plastycznej, w ramach projektu [17].



Rys. 2.8. Mikrostruktura staliwa Fermanal [16]: A – austenityczna (0,97% C, 20,45% Mn, 5,25% Al),
 B – austenityczno-ferrytyczna (0,88% C, 19,56% Mn, 7,25% Al),
 C – austenityczno-ferrytyczna + (Fe,Mn)₃Al (0,92% C, 21,23% Mn, 9,45% Al)

Pomiary lejności i skurczu przeprowadzono dla staliwa, zawierającego od 0 do 9,85% Al, od 15 do około 30% Mn, przy zawartości węgla od 0,45 do 0,56%. Skurcz liniowy określono na próbce w kształcie pręta o średnicy 20 mm i długości pomiarowej 200 mm (długość całkowita 300 mm). Staliwo, w ilości 10 kg, wytopiono w piecu indukcyjnym IS 5/III, firmy Leybold-Heraeus. Wyniki tych badań przedstawiono w pracy [16]. W celu wstępnego zbadania mechanizmu krzepnięcia i kształtowania

mikrostruktury staliwa Fermanal, przeprowadzono serię wytopów o składach chemicznych zamieszczonych w tab. 2.5. Wytopy prowadzono w indukcyjnym piecu typu VSG 02 firmy Balzers, w tyglu z Al_2O_3 , w którym dzięki stabilności parametrów technologicznych uzyskuje się tworzywa o wysokiej czystości, a zwłaszcza powtarzalności składu chemicznego. Masa wsadu wynosiła 0,8 kg. Wyniki analizy ATD zamieszczono w tab. 2.6.

Tabela 2.5

Sropy wytopione w ramach badań procesu krzepnięcia staliwa Fermanal [16]

Nr wytopu	Zawartość, % mas.					
	C	Mn	Al	Si	P	S
1.1	0,68	18,24	2,84	0,18	0,095	0,032
1.2	0,74	19,56	4,15	0,24	0,082	0,025
1.3	0,79	20,12	5,86	0,26	0,074	0,040
1.4	0,66	18,48	7,83	0,21	0,080	0,040
2.1	0,80	27,25	3,12	0,28	0,120	0,026
2.2	0,72	28,14	4,32	0,30	0,115	0,032
2.3	0,69	27,54	6,08	0,27	0,095	0,038
2.4	0,74	29,12	7,94	0,26	0,110	0,025

Tabela 2.6

Wartości temperatury krzepnięcia austenitu i ferrytu oraz temperatura solidus [16]

Nr wytopu	Temperatura, °C			
	T_{max}	T_{lik} (austenit)	T_{α} (ferryt)	T_{sol}
1.1	1493	1356	Brak	1342
1.2	1446	1354	1325	1320
1.3	1415	1345	1310	1300
1.4	1515	1347	1274	1270
2.1	1471	1320	Brak	1310
2.2	1464	1319	Brak	1295
2.3	1500	1326	1310	1281
2.4	1520	1324	1281	1275

Prace nad wysokomanganowymi stalami austenitycznymi kontynuowane były w latach 2009-2011 [17]. Ich celem było opracowanie technologii wytapiania i odlewania wlewków ze stali Mn-Al przeznaczonych do walcowania oraz wykonanie partii próbnej tych wlewków. Skład chemiczny wlewków przewidzianych do przeróbki plastycznej zamieszczono w tab. 2.7. Procesy wytapiania i odlewania realizowano przy

użyciu indukcyjnego pieca próżniowego IS 5/III firmy Leybold-Heraeus, w tyglu ubitym z masy ogniotrwałej MPi na osnowie MgO, pod ciśnieniem argonu 600 Tr, odlewając stopy do specjalnie przygotowanych form piaskowych z umieszczonym w ich dnie krystalizatorem zewnętrznym. W ich wyniku uzyskano wlewki o wymiarach \varnothing (40-45)·(300-400) mm, przeznaczone do przeróbki plastycznej.

Tabela 2.7

Skład chemiczny stali typu Mn-Al przewidzianych do przeróbki plastycznej

	C	Mn	Al	Si	Mo	B	Fe
Stal 1	0,60	30	8,5	0,35	0,15	0,001	Reszta
Stal 2	0,65	33	7,0	0,35	0,15	0,001	Reszta
Stal 3	0,12	15	3,0	1,0	0,15	0,001	Reszta
Stal 4	0,60	24	9,0	0,35	0,15	0,001	Reszta
Stal 5	0,29	20	3,5	3,0	0,15	0,001	Reszta
Stal 6	1,0	30	12,0	0,35	0,15	0,001	Reszta

Od połowy lat 80. ubiegłego wieku prowadzone były w Instytucie Inżynierii Materiałowej szeroko zakrojone badania, których przedmiotem były proszki metalowe na osnowie faz międzymetalicznych z układu Fe-Al, otrzymywane metodą samorzutnego rozpadu żeliw wysokoalumiowych Fe(Me)-Al-C [18-21]. W ramach ww. badań przeprowadzono kilkaset wytopów żeliw w indukcyjnych piecach próżniowych VSG 02 firmy Balzers oraz IS 5/III firmy Leybold-Heraeus. Przedmiotem badań był m.in. proces krzepnięcia żeliw oraz kształtowanie ich struktury pierwotnej, w tym ilości, kształtu i wielkości węglików Al_4C_3 odpowiedzialnych za zjawisko samorzutnego rozpadu tych żeliw. Badano również możliwości i efekty zastosowania proszków uzyskanych metodą samorzutnego rozpadu m.in. w natrysku plazmowym i płomieniowym, w mieszaninach egzotermicznych i zasypkach egzotermiczno-izolacyjnych do ocieplania nadlewów, w samoekspandujących, samowiązających masach termoizolacyjnych, w procesach napawania i naprawy odlewów oraz w technologiach metalurgii proszków.

Od początku istnienia Wydziału prowadzono prace badawcze i usługowe dotyczące stopów żelaza (głównie żeliw i staliw) we współpracy lub na zlecenie krajowych zakładów przemysłowych. Jedną z wcześniejszych prac dotyczyła doboru tworzywa odlewniczego na elementy młynów do węgla kamiennego pracujących w warunkach udarowo-ściernych w Elektrociepłowni Katowice [22]. Istotnym osiągnięciem było opracowanie staliwa narzędziowego modyfikowanego wanadem do produkcji

odlewanych matryc kuziennych w formach wykonanych metodą Shawa. Wzrost trwałości matryc wykonanych z tego staliwa sięgał 250%.

Prace, których przedmiotem były różne gatunki żeliwa (szare, stopowe, sferoidalne oraz ADI), przyniosły zarówno efekty naukowo-badawcze, jak i użytkowe. Efektami naukowymi były prace doktorskie [23, 24] oraz szereg publikacji i materiałów konferencyjnych [25-31]. Efekty użytkowe wiązały się przede wszystkim z opracowaniem materiałów przeznaczonych na bimetalowe walce hutnicze [24, 32, 33] oraz żeliw odpornych na ścieranie uderowo-abrazyjne, przeznaczonych na młynki młynów [34, 35].

Jedną z ostatnich prac (2015-2016) dotyczyła opracowania technologii wytapiania i odlewania oraz wykonania wlewków z żeliw perlitycznych z dodatkami metali wysoko- i niskotopliwych, przeznaczonych na elementy układu hamulcowego pojazdów. Praca realizowana była wspólnie z pracownikami Wydziału Transportu (obecnie Wydział Transportu i Inżynierii Lotniczej) Politechniki Śląskiej, na zlecenie BREMBO POLAND Sp. z o.o. w Dąbrowie Górniczej. Wytopy prowadzono w tyglach z Al_2O_3 w atmosferze argonu, a metal odlewano do form wykonanych ze specjalnej kwarcowej masy bentonitowej z dodatkami. Uzyskane wlewki charakteryzowały się dobrą jakością – powierzchnia wolna była od wad odlewniczych (zapiaszczenia, przypalenia itp.), a jama skurczowa była skupiona, centralno-osiowa i płytka. W sumie wykonano 13 wlewków, zgodnie ze zleceniem zamawiającego.

2.4. Stopy miedzi

Badania nad stopami miedzi koncentrowały się głównie na wybranych gatunkach miedzi stopowej i zostały zapoczątkowane pod koniec lat 80. W ich wyniku opracowano w ówczesnej Katedrze Technologii Stopów Metali i Kompozytów Politechniki Śląskiej stop Cu-Ni-Si-Cr-Zr, który opatentowano w 1993 r. [35]. Stopy miedzi typu Cu-Ni-Si-Cr stanowią pełnowartościowy zamiennik brązów berylowych, niklowo-berylowych i kobaltowo-berylowych, m.in. gatunków CB4, Mallory 100, Berylco 10, Brush Alloy 10 i TO CHU 10. Ze stopów tych można wykonywać narzędzia do zgrzewania oporowego, armaturę i profile przewodzące prąd elektryczny, a także krystalizatory, wymienniki ciepła i inne elementy stosowane w elektrotechnice, przemyśle chemicznym i maszynowym. Jedną z zalet stopów Cu-Ni-Si-Cr jest wyeliminowanie z ich składu toksycznego berylu, który stwarza trudności zarówno w procesie wytwarzania i eksploatacji stopów, jak i w utylizacji ich złomu i odpadów.

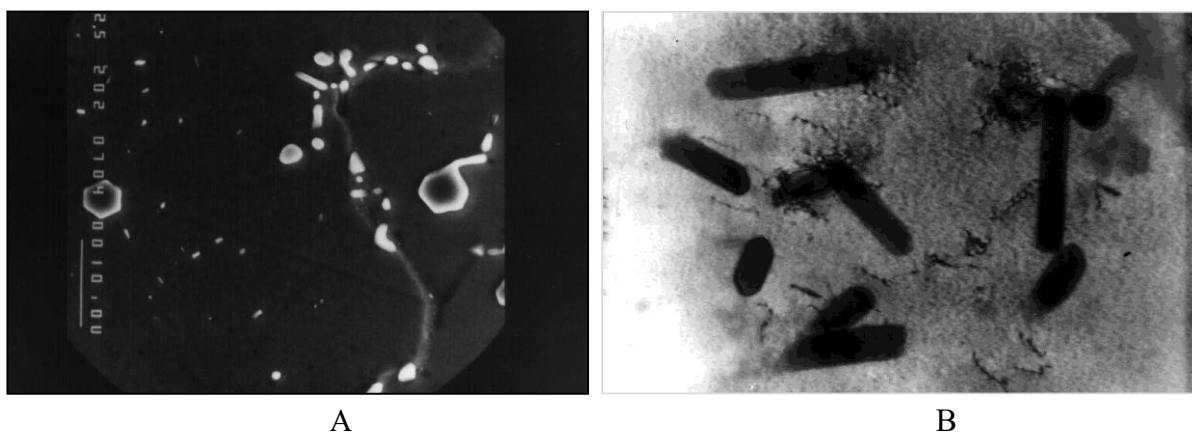
Stop Cu-Ni-Si-Cr-Zr, zawierający oprócz miedzi masowo 2,8-3,4% Ni, 0,8-1,2% Si, 0,9-1,3% Cr i 0,05-0,08% Zr jest stopem odlewniczym, który osiąga wysokie właściwości fizyczno-mechaniczne (200-280 HV, 20-26 MS/m) jedynie dzięki obróbce cieplnej (utwardzaniu dyspersyjnemu) bez dodatkowych zabiegów przeróbki plastycznej. Inspiracją do wprowadzenia do stopów Cu-Ni-Si-Cr cyrkonu było korzystne działanie tego pierwiastka na właściwości miedzi stopowej CuCrZr. Miedź ta, w porównaniu z miedzią CuCr, charakteryzuje się wyższą twardością po obróbce cieplnej oraz większą stabilnością termiczną, czyli wolniejszym obniżaniem twardości w trakcie starzenia lub eksploatacji w podwyższonej temperaturze. Stabilność termiczna jest jedną z najważniejszych właściwości użytkowych stopów przeznaczonych m.in. na narzędzia do zgrzewania oporowego, ponieważ w sposób bezpośredni rzutuje na trwałość tych narzędzi i ilość niezbędnych regeneracji.

Stopy Cu-Ni-Si-Cr-Zr wytapiane są w indukcyjnych piecach próżniowych w atmosferze argonu. Zastosowanie argonu podczas wytapiania stopu zwiększa elastyczność doboru temperatury wytapiania, bez niebezpieczeństwa nadmiernego parowania dodatków stopowych. Możliwe jest wówczas stosowanie wyższej temperatury wytapiania przy jednoczesnym skróceniu czasu wytapiania. Wprowadzenie do ciekłej miedzi niklu, krzemu i cyrkonu w postaci metali czystych technicznie nie przedstawia praktycznie żadnych problemów. Istotną rolę odgrywa natomiast sposób wprowadzania chromu, gdyż metal ten stosunkowo trudno rozpuszcza się w miedzi. Jak wykazały przeprowadzone badania, chrom powinien być wprowadzany w postaci kawałków o jednakowych wymiarach, przy czym dla danego wymiaru istnieje optymalny czas i temperatura wytapiania, gwarantujące uzyskanie największej zawartości rozpuszczonego chromu w stopie. Warto nadmienić, że utlenione powierzchniowo kawałki chromu praktycznie nie rozpuszczają się w ciekłym stopie, dlatego szczególnej wagi nabiera czystość składników wsadowych oraz staranna ochrona stopu przed utlenianiem.

Stopy Cu-Ni-Si-Cr-Zr można odlewać zarówno do kokila, jak i form piaskowych na bazie kwarcowych mas bentonitowych, stosując temperaturę odlewania z zakresu 1250-1300°C. Wzrost szybkości stygnięcia w formie odlewniczej, powoduje korzystne zmiany – rozdrobnienie struktury pierwotnej stopów i pojawienie się w tej strukturze strefy ziaren kolumnowych. Warto zaznaczyć, że bardzo wolne stygnięcie stopów może wywołać powstanie w strukturze rzadzisz i porowatości, co często dyskwalifikuje odlew jako pełnowartościowy wyrób gotowy.

Odlewy ze stopu Cu-Ni-Si-Cr-Zr poddawane są obróbce cieplnej, polegającej na przesycaniu i starzeniu. Temperatura wyżarzania rozpuszczającego wynosi 930-950°C, natomiast czas wygrzewania w tej temperaturze mieści się w zakresie 0,5-1 h. W przypadku odlewów o masie ponad 40-50 kg, konieczne jest wydłużenie czasu wygrzewania w celu ujednorodnienia składu chemicznego stopów i wyrównania temperatury na przekroju odlewów. Oziębienie stopów odbywa się w wodzie. W strukturze przesyconych stopów widoczne są fazy pierwotne typu Cr_3Si i $Ni_xSi_yCr_z$, które nie przechodzą do roztworu stałego podczas przesycania i hamują rozrost ziaren podczas wysokotemperaturowego wyżarzania rozpuszczającego. Szczegółowe badania wykazały, że fazy Cr_3Si tworzą charakterystyczne wydzielania ścianowe, o kształcie przypominającym sześciąt (rys. 2.9a). Fazy nieścianowe, tworzące wydzielania o kształcie zaokrąglonym, to fazy typu $Ni_xSi_yCr_z$, m.in. $Ni_{16}Cr_6Si_7$ i $Cr_{6,5}Ni_{2,5}Si$ [3].

Temperatura starzenia stopu Cu-Ni-Si-Cr-Zr mieści się w zakresie 480-520°C, a czas starzenia wynosi 2-4 h. Podczas starzenia wydzielają się i wzrastają w osnowie dyspersyjne fazy umacniające Ni_2Si , które nadają stopom wysoką twardość, rzędu 200-280 HV (rys. 2.9b).



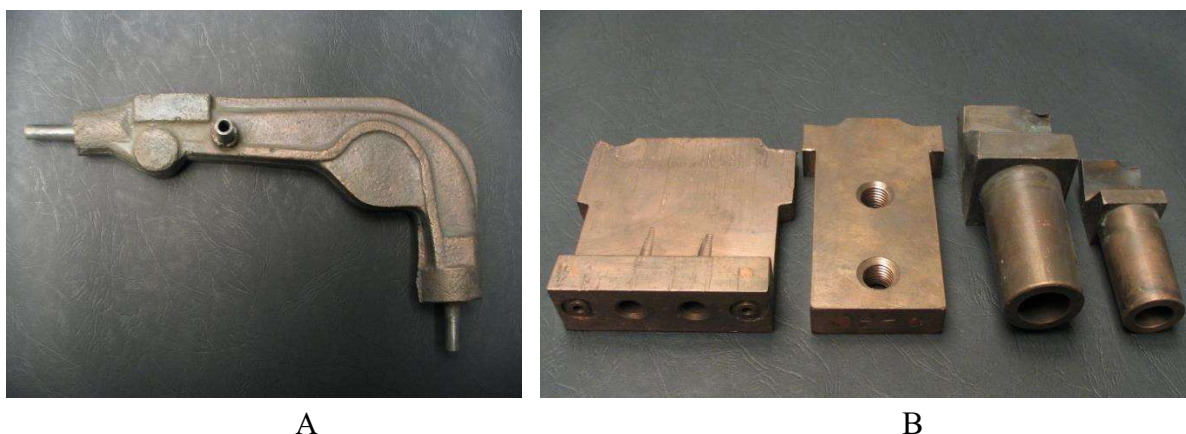
Rys. 2.9. Fazy pierwotne typu Cr_3Si i $Ni_xSi_yCr_z$ (A) i fazy dyspersyjne Ni_2Si (B) w strukturze stopu Cu-Ni-Si-Cr-Zr [36]

Prace nad stopami Cu-Ni-Si-Cr-Zr miały charakter zarówno naukowo-badawczy, jak i użytkowy. Efektem prac naukowo-badawczych była m.in. praca doktorska [36] oraz szereg publikacji i materiałów konferencyjnych [37-48].

Prace nad zastosowaniem odlewów ze stopów Cu-Ni-Si-Cr-Zr w procesach produkcyjnych rozpoczęto we współpracy z Fabryką Samochodów Małolitrażowych (FSM) w Tychach. Pierwszą grupą narzędzi, których technologię wytwarzania opracowano na przełomie lat 1980-1990, były trzony elektrodowe (obsady) oraz zgrzewadła kleszczowe i pistoletowe, służące do zgrzewania karoserii samochodów

osobowych (rys. 2.10a). Zaawansowane prace wdrożeniowe, poprzedzone pozytywnymi wynikami prób produkcyjnych przerwano jednak, m.in. na skutek zmian własnościowych, które zaszły w krajowych fabrykach samochodów osobowych.

Drugą grupą narzędzi odlewanych ze stopu Cu-Ni-Si-Cr-Zr było kilkanaście rodzajów elektrod do zgrzewania doczołowego łańcuchów górniczych i okrętowych (rys. 2.10b). Narzędzia te, o masie od 1,5 do 45 kg, stosowano w latach 1992-1998 w dwóch największych łańcuchowniach w kraju (Fabryka Sprzętu i Narzędzi Górniczych FASING SA w Katowicach i Zakład Urządzeń Okrętowych SEZAMOR w Słupsku), całkowicie zastępując nimi narzędzia produkowane wcześniej z importowanych stopów CuNiBe i CuCoBe. W okresie tym (lata 92-98) wyprodukowano łącznie kilka tysięcy odlewów, przy czym – co jest warte szczególnego podkreślenia – żaden odlew nie okazał się wadliwy, ani nie uległ przedwczesnemu zużyciu w trakcie eksploatacji. Systematycznie prowadzone testy w warunkach przemysłowych wykazały, że odlewane narzędzia ze stopu Cu-Ni-Si-Cr-Zr charakteryzują się wyższą trwałością od narzędzi wykonanych z brązów niklowo-berylowych i kobaltowo-berylowych. Przynosi to znaczne oszczędności, wynikające nie tylko z mniejszego zapotrzebowania na narzędzia, ale przede wszystkim ze skrócenia czasu przestojów zgrzewarek, związanego z wymianą lub regeneracją tych narzędzi. Znaczną korzyścią była również eliminacja problemu utylizacji złomu i odpadów narzędzi wykonanych z brązów berylowych, z którymi długotrwały kontakt może powodować berylozę.

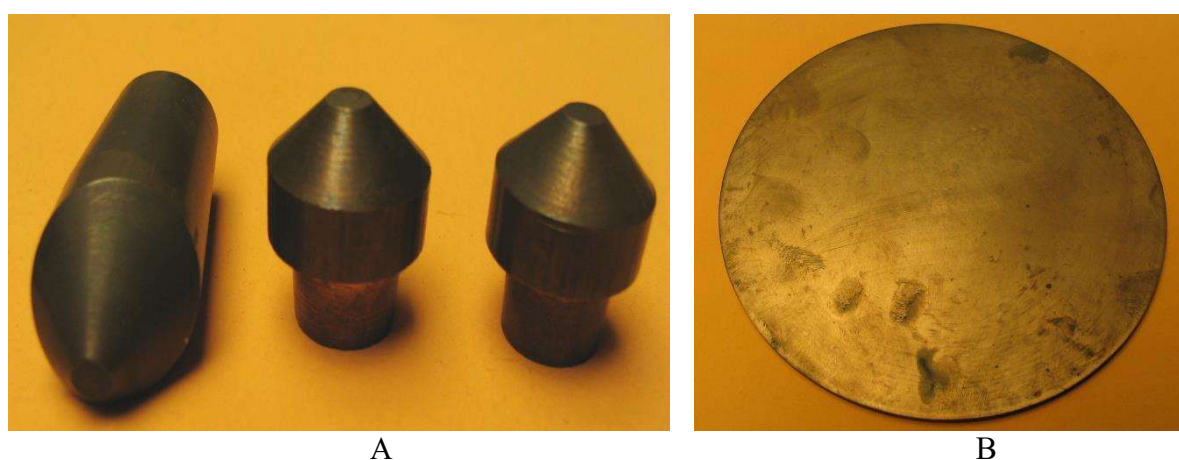


Rys. 2.10. Zgrzewadło pistoletowe (A) oraz elektrody do zgrzewania łańcuchów (B) ze stopu Cu-Ni-Si-Cr-Zr

Stop Cu-Ni-Si-Cr-Zr służy również jako materiał do wytwarzania elektrod do zgrzewania oporowego punktowego oraz liniowego (rys. 2.11). Badania elektrod do zgrzewania punktowego prowadzone były m.in. w Uniwersytecie Technicznym

w Dreźnie i wykazały, że elektrody te są bardziej przydatne do zgrzewania blach ze stali wysokowęglowych i stopowych, niż do zgrzewania blach ze stali niskowęglowych (np. karoseryjnych). Elektrody krążkowe do zgrzewania liniowego mogą służyć do zgrzewania stali węglowych, stopowych i wysokostopowych.

Procesy wytapiania i odlewania miedzi stopowej w indukcyjnych piecach próżniowych trwają do chwili obecnej, a ich efektem jest m.in. wykonanie na zamówienie Instytutu Metali Nieżelaznych w Gliwicach wlewków ze stopu Cu-Ni-Si-Cr o twardości po obróbce cieplnej HV1 203 oraz przewodności elektrycznej właściwej 27,5 MS/m.



Rys. 2.11. Elektrody do zgrzewania punktowego (A) oraz odlewany półprodukt do wytwarzania elektrody do zgrzewania liniowego (B) ze stopu Cu-Ni-Si-Cr-Z

Prace nad stopami miedzi, prowadzone na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej, dotyczyły również wytwarzania i badania właściwości stopów Cu-Ni-Al [49]. Odrębny zakres stanowiły badania prowadzone przez pracowników obecnej Katedry Metalurgii i Recyklingu, dotyczące rafinacji próżniowej ciekłych stopów miedzi [50-52]. W ramach tych badań część wytopów realizowana była w indukcyjnym piecu próżniowym IS 5/III firmy Leybold- Heraeus, a ich istotnym elementem było pobieranie próbek z ciekłego stopu w trakcie wytapiania, co umożliwia przyzródowanie wymienionego pieca.

Jedną z ciekawszych prac metalurgiczno-odlewniczych, zrealizowanych w ostatnim okresie w dawnym Instytucie Inżynierii Materiałowej, było wytwarzanie wlewków ze stopu CB-380 (AMS 4764), zawierającego oprócz miedzi 36-40% Mn oraz 8,5-10,5% Ni. Praca ta realizowana była na zlecenie firm Coleman Metals Inc. (Glenview Illinois, USA) oraz Brazco Manufacturing (zakład w Gliwicach). Warunkiem uzyskania wlewków ze stopu CB-380 o założonym składzie chemicznym i właściwościach jest

stosowanie materiałów wsadowych (szczególnie manganu) o najwyższej czystości oraz rygorystyczne prowadzenie procesu technologicznego wytapiania i odlewania. Wysoka prężność par manganu stwarza bowiem niebezpieczeństwo odparowania znacznej ilości tego składnika podczas wytapiania w indukcyjnym piecu próżniowym, a utlenienie i zanieczyszczenie stopu powoduje jego kruchość podczas walcowania. Stop CB-380 wytapiany był w indukcyjnym piecu próżniowym IS 5/III firmy Leybold-Heraeus, w atmosferze argonu, w tyglu z SiC. Stop był odlewany do form grafitowych, na wewnętrzną powierzchnię których naniesione było pokrycie ochronne. Temperatura odlewania nie przekraczała 980-1000°C.

2.5. Stopy na osnowie faz międzymetalicznych z układu Ni-Al

Oprócz stopów żarowytrzymałych, opisanych szczegółowo w drugim tomie niniejszej monografii, rozdział III pt. „Żarowytrzymałe odlewnicze nadstopy na osnowie niklu stosowane w turbinowych silnikach lotniczych”, w Katedrze Zaawansowanych Materiałów i Technologii wytapiane i odlewane są również inne stopy na bazie niklu. Wśród nich należy wymienić stopy na osnowie fazy międzymetalicznej Ni_3Al z dodatkami B, Zr, Mo, Cr, Zr, Fe, realizowane w ramach trwającej już kilkanaście lat współpracy Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej z Wydziałem Nowych Technologii i Chemii Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie [53]. W ramach tej współpracy wykonywane są głównie wlewki w kształcie płytek o wymiarach 5×10×100 mm, choć wykonywano również wlewki o wymiarach $\varnothing 75 \times 300$ mm. Warunkiem otrzymania ww. stopów o wymaganej jakości jest staranna ochrona ciekłego metalu przed zanieczyszczeniem oraz wykorzystanie materiałów wsadowych o wysokiej czystości (aluminium typu 3N8 o min. zawartości 99,98% Al, nikiel w formie koronki elektrolitycznej lub depolaryzowanej, ewentualnie chipsy o zawartości min. 99,98% Ni). Stopy typu Ni-Al są wytapiane w indukcyjnych piecach próżniowych w atmosferze argonu, w tyglach ubijanych z sypkiej masy ogniotrwałej MPi na osnowie MgO. Odlewanie odbywa się do zimnych form grafitowych, a temperatura odlewania wynosi 1450-1480°C. Ponieważ wlewki są przerabiane plastycznie (walcowane), czystość stopów ma decydujące znaczenie w uzyskaniu ich wymaganej technologicznej plastyczności. Przykładem ilustrującym wrażliwość omawianych stopów na zanieczyszczenia może być przypadek stopów zanieczyszczonych siarką, pochodzącą z par oleju pompy próżniowej, które przeniknęły do ciekłego stopu poprzez nieszczelny zawór zwrotny układu próżniowego.

Zanieczyszczone wlewki uległy pęknięciu podczas pierwszego przejścia przez walcarkę (rys. 2.12a), natomiast stopy o wymaganej czystości pozwalają na stosunkowo łatwe uzyskanie metodą walcowania cienkich taśm (rys. 2.12b). Ze stopów na osnowie fazy międzymetalicznej Ni_3Al odlewano również pręty o wymiarach $\varnothing 3\cdot 80$ mm, przeznaczone do badań kalorymetrycznych. Znacznie trudniejszymi do wytopienia, od stopów na osnowie fazy Ni_3Al , są stopy na osnowie fazy NiAl . Powodem tego jest zarówno wysoka temperatura topnienia tych stopów (ok. 1638°C), jak i zachodząca w trakcie wytapiania reakcja egzotermiczna pomiędzy ciekłym Al i Ni. Reakcja ta powoduje gwałtowny wzrost temperatury, czemu towarzyszy intensywne parowanie wewnętrzne stopu („gotowanie”) i jego wyrzucanie z tygla. Możliwa jest również destrukcja materiałów ogniotrwałych tygla lub wymurówki, skutkująca zanieczyszczeniem stopu, a nawet przepalenie cewki, co grozi poważną awarią pieca. Konieczne jest zatem stłumienie reakcji egzotermicznej, np. poprzez dopuszczenie do komory roboczej pieca zimnego argonu.



Rys. 2.12. Płytkę ze stopu typu Ni-Al-B zanieczyszczonego siarką, pękniętą podczas walcowania (A); Taśma uzyskana ze stopu Ni-Al-B o wymaganej czystości i strukturze (B)

2.6. Stopy na bazie cynku

Najczęściej wytwarzanymi stopami cynku są stopy, znane w kraju pod nazwą Znale, w których jako główne dodatki stopowe stosowane są: aluminium (3,8-28% mas.), miedź (0-5,5% mas.) i magnez (0-0,6% mas.). Norma Polska obejmuje również jeden gatunek stopu cynku niezawierający aluminium, z dodatkiem miedzi (1-1,5% mas.), chromu (0,1-0,2% mas.) i tytanu (0,15-0,25% mas.) [54]. W UE główne zastosowanie mają stopy o tradycyjnej nazwie ZAMAK, zawierające oprócz cynku ok. 4% Al, 0-3% Cu i 0,035-0,06% Mg. Stopy te przeznaczone są głównie do wielkoseryjnej produkcji

drobnych cienkościennych odlewów, wymagających dużej precyzji wykonania, m.in. gaźników motocyklowych, części mebli i elementów armatury.

Wytapianie stopów cynku realizowane jest zwykle w piecach tyglowych opalanych gazem lub olejem oraz w piecach indukcyjnych. Tygle do topienia wykonane są najczęściej z żeliwa, co stwarza jednak niebezpieczeństwo zanieczyszczenia stopów żelazem. Dodatki stopowe wprowadzane są zazwyczaj w postaci stałej, przy czym w uzasadnionych technologicznie przypadkach aluminium dodawane jest w postaci ciekłej, po roztopieniu w sąsiadującym piecu topliwnym. Procesy wytapiania w piecach otwartych wymagają stosowania topników i rafinatorów, szczególnie jeśli składniki wsadowe są zanieczyszczone. Standardowe topniki zawierają lotne chlorki i fluorki, m.in. chlorek cynkowy, chlorek magnezowy i sześćfluorokrzemian sodowy. W trakcie procesu wytapiania z powierzchni ciekłego stopu zgarniany jest okresowo żużel (tzw. szumowiny), w skład którego wchodzi głównie tlenek cynkowy i chlorek cynkowy. Istotną rolę w procesie wytapiania stopów cynku odgrywa ścisła kontrola temperatur wytapiania i odlewania, które dla większości stopów nie powinny być wyższe od 450°C, w celu ograniczenia strat cynku na skutek parowania.

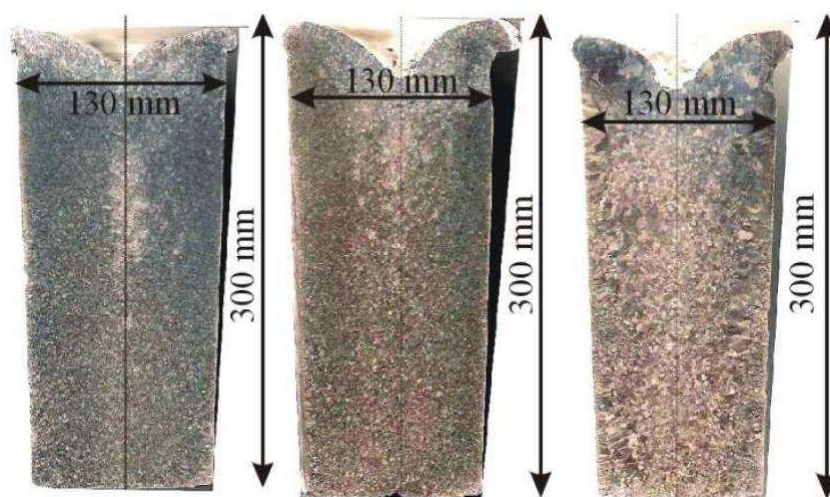
Półwyroby ze stopów cynku, przeznaczone do przeróbki plastycznej, odlewane są zwykle do żeliwnych wlewnic, przy czym stosowane są stacjonarne lub przenośnikowe maszyny ciągłego odlewania (wlewki, bloki). Maszyny ciągłego odlewania stosowane są również do odlewania prętów, przeznaczonych do produkcji drutów [55].

Do wytwarzania odlewów ze stopów cynku stosuje się niemal wyłącznie technologię kokilowego odlewania ciśnieniowego, z wykorzystaniem maszyn odlewniczych z gorącą komorą. Do celów naukowo-badawczych korzystne wydaje się wytapianie stopów cynku w atmosferze ochronnej, z wykorzystaniem indukcyjnych pieców próżniowych. Ze względu na niską temperaturę wrzenia cynku (907°C), wytopy powinny być realizowane nie w próżni, lecz w atmosferze argonu, co znacznie ogranicza zgar cynku na skutek parowania. Korzystne wydaje się również stosowanie tygli ceramicznych, zamiast tygli żeliwnych, w celu wyeliminowania niebezpieczeństwa zanieczyszczenia stopów żelazem oraz węglem, szczególnie w przypadku stosowania węglilotwórczych dodatków stopowych, np. tytanu.

W ramach prac prowadzonych w ówczesnym Instytucie Inżynierii Materiałowej badano nie tylko stopy na bazie cynku, ale również stopy, w których głównym dodatkiem stopowym był cynk. Przykładem takiego stopu może być AlZn12Mg3.5Cu2.5 z dodatkami 0,2% mas. Ti lub 0,2% mas. RE (metale ziem rzadkich) [56]. Do wytapiania stopu wykorzystano indukcyjny piec próżniowy VSG 02

firmy Balzers i tygiel z Al_2O_3 o wymiarach 55·100 mm oraz piec indukcyjny próżniowy IS5/III firmy Leybold-Heraeus z tygłem wykonanym z ubijanej sypkiej masy ogniotrwałej MPi na osnowie MgO.

Wytopy realizowano w atmosferze argonu o ciśnieniu ok. 650 Tr (86,66x103 Pa). Temperaturę wytapiania i odlewania badanego stopu określono na podstawie temperatury likwidus w układzie równowagi fazowej Al-Zn i wynosiła ona ok. 690°C. Makrostrukturę uzyskanych wlewków przedstawiono na rys. 2.12. W wypadku stopu bez dodatków oraz z dodatkiem RE makrostruktura składa się z jednej strefy krystalicznej drobnych ziaren równoosiowych, natomiast dodatek 0,2% Ti spowodował pojawienie się w strukturze wąskiej, peryferyjnej strefy ziaren kolumnowych i nieznaczny rozrost ziarna w strefie ziaren równoosiowych.



Rys. 2.13. Makrostruktura stopu $\text{AlZn}_{12}\text{Mg}_{3.5}\text{Cu}_{2.5}$ (od lewej): bazowego, z dodatkiem RE oraz z dodatkiem Ti [3]

Wśród wytapianych i odlewanych stopów na osnowie cynku można wymienić: $\text{ZnAl}_{40}\text{Cu}_2\text{Ti}_1$ (Zn-40%Al-1-2%Cu-1-2%Ti-0,2%Mg oraz 0,4% RE) [56, 57], ZnAl_{22} , $\text{ZnAl}_{22}\text{Cu}_3\text{Si}$, $\text{ZnAl}_{22}\text{Cu}_3\text{Si}+\text{RE}$, ZnAl_{40} , $\text{ZnAl}_{40}\text{Cu}_3\text{Si}$, $\text{ZnAl}_{40}\text{Cu}_3\text{Si}+\text{RE}$.

Stop $\text{ZnAl}_{40}\text{Cu}_2\text{Ti}_1$ wytapiano w ten sposób, że wszystkie składniki wsadowe umieszczono w tyglu, trzykrotnie odpompowano komorę roboczą pieca płuczając ją za każdym razem argonem, po czym wprowadzono do komory ww. gaz do uzyskania ciśnienia ok. 600 Tr i rozpoczęto nagrzewanie wsadu. Po roztopieniu, metal przetrzymano w stanie ciekłym ok. 10 min w temperaturze ok. 600°C, po czym odlano go do formy grafitowej. Po otwarciu komory pieca stwierdzono, że część wsadu (ok. 10-15% masy) pozostała w tyglu, tworząc na jego dnie zwartą, częściowo porowatą masę żużlowo-metalową, niemożliwą do usunięcia z tygla metodami mechanicznymi.

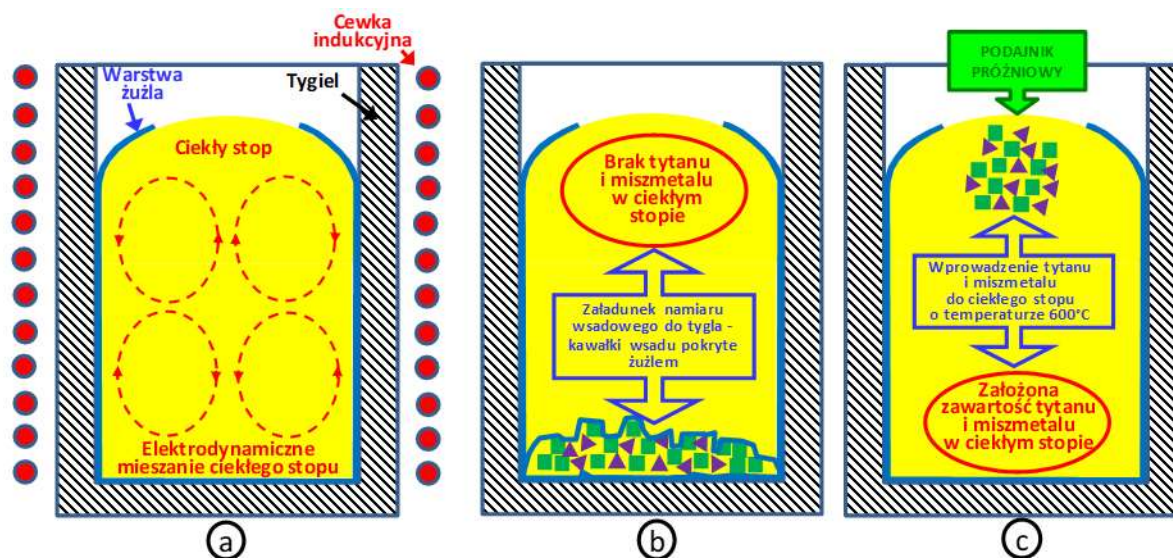
Tygiel rozbito i z ww. masy pobrano próbki do badań. Próbki pobrano również z uzyskanego wlewka.

Wyniki badań wlewka ze stopu ZnAl40Cu2Ti1 (wsad ładowany do tygla) wskazują, że w stopie tym występują jedynie trzy makroskopowo jednorodne składniki strukturalne: dendryty pozostałe po krystalizacji pierwotnej fazy β bogatej w aluminium (ok. 60% Al), płytkowa mieszanina eutektoidalna złożona z faz zawierających Zn, Al i Cu oraz faza w przestrzeniach międzydendrytycznych (w obrębie mieszaniny eutektoidalnej) o największej zawartości cynku (powyżej 80%), wysokiej zawartości miedzi (6,7-15,3% Cu) i niskiej zawartości aluminium (0-2,7% Al). W fazie tej lokalizuje się również selektywnie magnez. We wlewku nie ujawniono obecności tytanu i miszmetal (RE – stop będący mieszaniną metali ziem rzadkich).

W masie żużlowo-metalowej, pozostałej w tyglu po wytapianiu stopu ZnAl40Cu2Ti1 (wsad ładowany do tygla), oprócz składników strukturalnych występujących we wlewku, ujawniono dodatkowo obecność ciemnych wydzielen, bogatych w tytan, o charakterystycznej „trójramiennej” morfologii oraz szarych faz (wydzielen) bogatych w tytan i miszmetal, rozmieszczonych głównie wokół wydzielen bogatych w tytan. W masie pozostałej w tyglu ujawniono również obecność skupisk jasnych wydzielen bogatych w miszmetal.

Przedstawione wyniki pozwalają na sformułowanie przypuszczenia, że sposób załadunku wsadu (namiar wsadowy ładowany do tygla) uniemożliwił przejście tytanu i miszmetal do ciekłego stopu, prawdopodobnie na skutek odłożenia na powierzchni tych dodatków warstw żużła (szumowin bogatych w tlenek cynku). Warstwy żużła powstają bezpośrednio po roztopieniu cynku i otaczają kawałki tytanu i miszmetal, zanim roztwór ciekły osiągnie temperaturę, w której kinetyka rozpuszczania tych dodatków zapobiega negatywnym skutkom działania żużła. Wytap trwający ok. 10 min, w temperaturze ok. 600°C, nie doprowadził do likwidacji powłok tlenkowych, ograniczających metaliczną powierzchnię kontaktu składników wsadowych z ciekłym stopem. W efekcie, tytan i miszmetal w całości pozostały w gęstopłynnej masie żużlowo-metalowej na dnie tygla (rys. 2.14b). Proces elektrodynamicznego mieszania ciekłego stopu powoduje powstanie menisku wypukłego i ściąganie żużła w kierunku ścianek tygla (rys. 2.14a). W efekcie tego zjawiska powstaje na powierzchni ciekłego stopu obszar wolny od warstwy żużła. Wykorzystując ten fakt, postanowiono przeprowadzić wytap stopu ZnAl40Cu2Ti1 w ten sposób, że załadowano do tygla cynk, aluminium, miedź i magnez, roztopiono wsad, a następnie przegrzano i ujednorodniono ciekły stop, przetrzymując go w temperaturze 600°C przez ok. 5 min. Tytan i miszmetal

wprowadzono z podajnika na wolną od żużla powierzchnię ciekłego stopu, po czym stop ten przetrzymano kolejne 5-6 min w celu rozpuszczenia wprowadzonych dodatków i ujednorodnienia. Po wytopieniu stop odlano do formy grafitowej, przy czym w tyglu pozostał niewielki, zażużony język pospustowy. Przedstawiony, drugi wariant technologiczny (rys. 2.14c) pozwolił na uzyskanie stopu o założonym składzie chemicznym.



Rys. 2.14. Schematy technologiczne wytapiania stopu ZnAl40Cu2Ti1 [56]: a) układ tygla z cewką indukcyjną, warstwą żużla i kierunkami mieszania ciekłego stopu; b) efekt wytapiania przy załadunku wsadu do tygla; c) efekt wytapiania przy załadunku tytanu i miszmetalów (RE) z podajnika do ciekłego stopu

2.7. Stopy na bazie cyny

Badania nad wytapianiem i odlewaniem stopów cyny prowadzono w Instytucie Inżynierii Materiałowej we współpracy z Katedrą Spawalnictwa Wydziału Mechanicznego Technologicznego Politechniki Śląskiej, a w późniejszym okresie z Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge (Wielka Brytania). Efektem tych prac był m.in. patent opublikowany w Wielkiej Brytanii [57], praca doktorska [58] oraz szereg publikacji i materiałów konferencyjnych pracowników ww. jednostek. Skład chemiczny wytapianych stopów zamieszczono w tab. 2.8.

Wytapianie niektórych z wymienionych stopów, wbrew pozorom, jest procesem trudnym technologicznie. Problemem jest m.in. wprowadzenie do stopu relatywnie, w stosunku do cyny, wysokotopliwych składników, jak Cr i Ti i jednocześnie utrzymanie w stopie łatwo parujących składników, jak Bi i Sb. Prawidłowa realizacja procesu wytapiania wymaga dysponowania odpowiednim piecem próżniowym

z oprzyrządowaniem oraz opracowania i rygorystycznego przestrzegania schematu technologicznego wytapiania i odlewania stopów. Poniżej omówione zostaną niektóre z wad występujących w omawianych stopach cyny. Wytopy realizowano w indukcyjnym piecu próżniowym VSG 02 firmy Balzers w tyglu z Al_2O_3 , w atmosferze argonu pod ciśnieniem 600-650 Tr. Stopy odlewano do zimnych form grafitowych, uzyskując wlewki w kształcie prętów lub płaskowników.

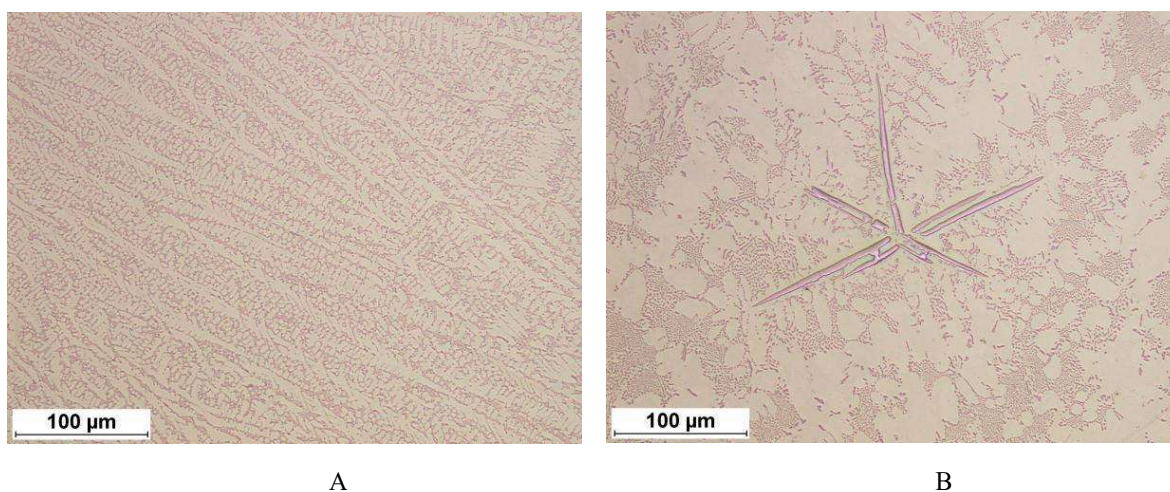
Tabela 2.8

Skład chemiczny badanych stopów cyny

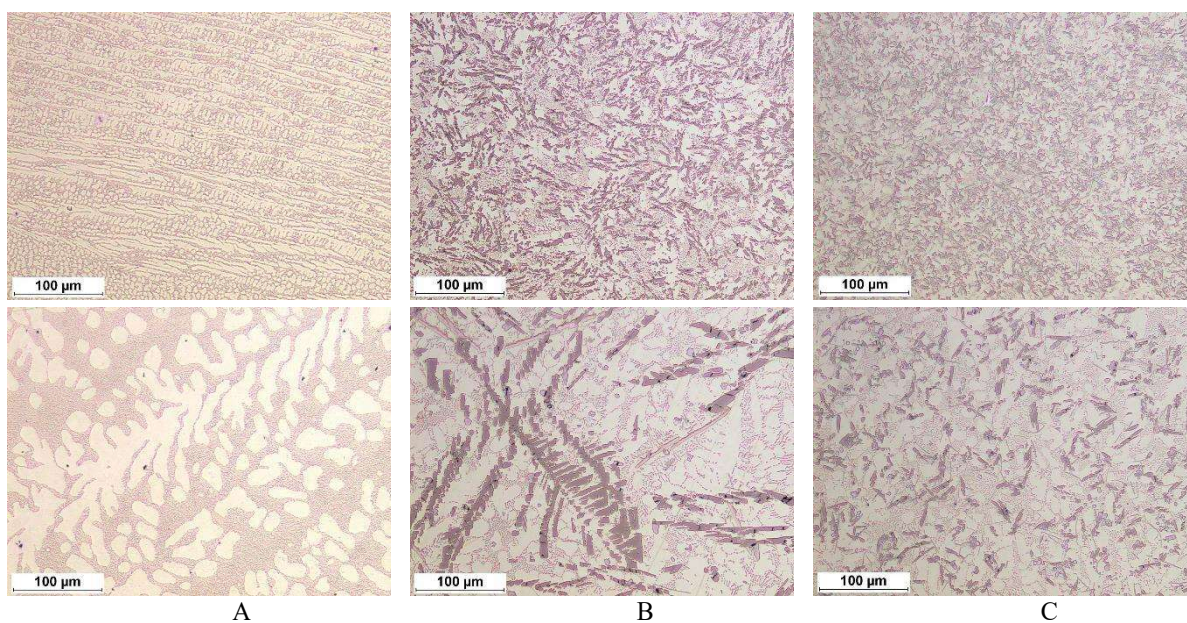
Stop	Składniki stopowe (%mas.)							
	Ag	Cu	Sb	Bi	Ti	Cr	Ni	Sn
Sn-2,5Cr	-	-	-	-	-	2,5	-	Reszta
Sn-5,0Cr	-	-	-	-	-	5,0	-	Reszta
Sn-2,5Ni	-	-	-	-	-	-	2,5	Reszta
Sn-5,0Ni	-	-	-	-	-	-	5,0	Reszta
Sn-2,5Ti	-	-	-	-	2,5	-	-	Reszta
Sn-5,0Ti	-	-	-	-	5,0	-	-	Reszta
Sn-3,6Ag-0,7Cu	3,6	0,7	-	-	-	-	-	Reszta
Sn-3,6Ag-0,7Cu-2,5Ti	3,6	0,7	-	-	2,5	-	-	Reszta
Sn-3,6Ag-0,7Cu-5,0Ti	3,6	0,7	-	-	5,0	-	-	Reszta
Sn-3,6Ag-0,7Cu-2,5Cr	3,6	0,7	-	-	-	2,5	-	Reszta
Sn-3,6Ag-0,7Cu-5,0Cr	3,6	0,7	-	-	-	5,0	-	Reszta
Sn-3,6Ag-0,7Cu-2,5Ni	3,6	0,7	-	-	-	-	2,5	Reszta
Sn-3,6Ag-0,7Cu-5,0Ni	3,6	0,7	-	-	-	-	5,0	Reszta
Sn-4,0Ag-3,0Bi	4,0	-	-	3,0	-	-	-	Reszta
Sn-4,0Ag-3,0Bi-5,0Ti	4,0	-	-	3,0	5,0	-	-	Reszta
Sn-4,0Ag-3,0Bi-5,0Cr	4,0	-	-	3,0	-	5,0	-	Reszta
Sn-4,0Ag-3,0Bi-5,0Ni	4,0	-	-	3,0	-	-	5,0	Reszta
Sn-4,0Ag-3,0Bi-2,5Cr-2,5Ni	4,0	-	-	3,0	-	2,5	2,5	Reszta
Sn-3,6Ag-0,7Cu-1,0Sb	3,6	0,7	1,0	-	-	-	-	Reszta
Sn-3,6Ag-0,7Cu-1,0Sb-5,0Ti	3,6	0,7	1,0	-	5,0	-	-	Reszta
Sn-3,6Ag-0,7Cu-1,0Sb-5,0Cr	3,6	0,7	1,0	-	-	5,0	-	Reszta
Sn-3,6Ag-0,7Cu-1,0Sb-5,0Ni	3,6	0,7	1,0	-	-	-	5,0	Reszta
Sn-3,6Ag-0,7Cu-1,0Sb-2,5Cr-2,5Ni	3,6	0,7	1,0	-	-	2,5	2,5	Reszta

Omawiając wady występujące w niektórych wlewkach odlanych ze stopów cyny, należy przede wszystkim wymienić wrażliwość na zmiany szybkości stygnięcia tych wlewków w formie odlewniczej. Skutkuje ona niejednorodną strukturą w stopie i głowie (nadlewie) wlewka (rys. 2.15).

We wszystkich stopach, stwierdzono znacznie mniejszy od założonego udział procentowy Sb, z przyczyn omówionych wcześniej. Różnica szybkości chłodzenia poszczególnych części wlewków powoduje również zróżnicowanie fazowe występujące w stopach. Niektóre fazy zarodkują i wzrastają tylko w strefach wlewków krystalizujących z małą szybkością stygnięcia (rys. 2.16).

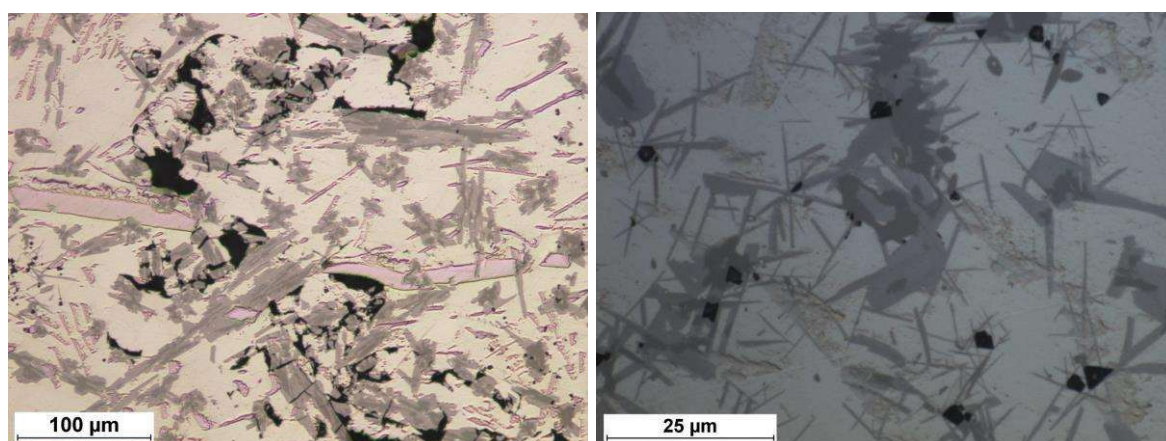


Rys. 2.15. Struktura stopu Sn-4,0Ag-3,0Bi w dolnej części (A) i nadlewie (B) z widocznymi fazami bogatymi w Bi w nadlewie [58]

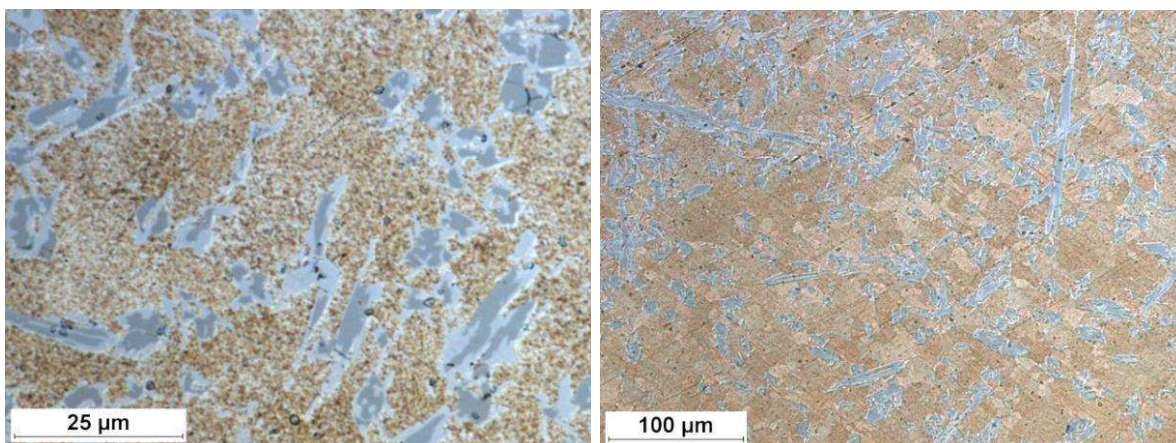


Rys. 2.16. Struktura stopów na bazie cyny w środkowej części wlewka (górny wiersz) oraz w nadlewie (dolny wiersz): Sn-3,6Ag-0,7Cu-1,0Sb (A), n-3,6Ag-0,7Cu-1,0Sb- 5,0Ni (B) i n-3,6Ag-0,7Cu-1,0Sb-2,5Cr-2,5Ni (C) [58]

Bardzo trudne technologicznie do wytopienia i odlania są stopy cyny zawierające tytan. Dodatek tego metalu, nawet w ilości 2,5% lub 5,0% mas., bardzo pogarsza właściwości odlewnicze stopów, co powoduje niedolewy podczas wytwarzania prętów. Próba poprawy lejności poprzez zwiększenie temperatury odlewania do 750-800°C powoduje intensyfikację reakcji ciekłego stopu z materiałem tygla, skutkującą wystąpieniem we wlewkach porowatości i zażużeń (rys. 2.17). Prawidłowo prowadzony proces wytapiania stopów cyny z tytanem pozwala na zminimalizowanie wymienionych wad we wlewkach (rys. 2.18).



Rys. 2.17. Porowatości i zażużenia w stopie Sn-3,6Ag-0,7Cu-5,0Ti [58]



Rys. 2.18. Struktura stopu Sn-5,0Ti po prawidłowym procesie wytapiania i odlewania [58]

Bibliografia

1. Jabłońska M., *Wpływ parametrów odkształcania plastycznego na gorąco na strukturę i właściwości stopu Fe-38Al*. Rozprawa doktorska. Promotor: Niewielski G., Katowice 2004, 98 s.
2. Bernstock-Kopaczyńska E., *Oddziaływanie defektów punktowych i uporządkowania struktury na wybrane właściwości stopów Fe-Al*. Rozprawa doktorska. Promotor: Niewielski G., Katowice 2011, 138 k.
3. PBU-49/RM-7/2009 (N N507 270436): *Analiza zależności pomiędzy procesami odkształcenia i odbudowy struktury w stopach na osnowie faz międzymetalicznych z układu Fe-Al*. Kierownik: Jabłońska M.
4. POIG.01.03.01-00-015/09 Projekt Strategiczny: Zaawansowane materiały i technologie ich wytwarzania. Program Operacyjny Innowacyjna Gospodarka, Priorytet 1 Badania i Rozwój Nowoczesnych Technologii, Działanie 1.1 Wsparcie badań naukowych dla budowy gospodarki opartej na wiedzy, Poddziałanie 1.1.2 Strategiczne programy badań naukowych i prac rozwojowych zadanie badawcze V.7: Opracowanie podstaw technologicznych wytwarzania i przetwarzania nowych tworzyw funkcjonalnych na bazie Al z udziałem faz międzymetalicznych. 2010-2015. Kierownik: Jabłońska M.
5. Zadanie badawcze PBZ-KBN-041/T08/11-02: Opracowanie podstaw technologii wytwarzania elementów konstrukcyjnych ze stopów na osnowie faz międzymetalicznych z układów Ti-Al i Fe-Al. Katowice 2002. Kierownik: Szkliniarz. W.
6. Jabłońska M., Bednarczyk I., Śmiglewicz A., Mikuszewski T., *Technological Aspects of Production and Processing of Functional Materials Based on Intermetallic Fe-Al, Intermetallic Compounds - Formation and Applications*, IntechOpen 2018.
7. Pająk M., *Ocena wpływu wybranych parametrów wytapiania i odlewania na skład chemiczny oraz strukturę pierwotną stopu Fe-36Al-0,2Mo-0,05Zr-0,013C-0,01B na osnowie fazy międzymetalicznej FeAl*. Praca dyplomowa magisterska. Promotor: Mikuszewski T., Katowice 2008.
8. Szkliniarz W., Mikuszewski T., *Wytwarzanie stopów na osnowie fazy międzymetalicznej FeAl metodami metalurgii próżniowej*, Inż. Mater. 2003 R. 24 nr 4/5, s. 155-159.

9. Straszak B. *Kształtowanie struktury pierwotnej stopu Fe-38Al-0,2Mo-0,05Zr-0,1C-0,01B*, praca dyplomowa magisterska. Promotor: Mikuszewski T., Katowice 2013.
10. Adamiec J., Mikuszewski T., *Wykorzystanie lasera włóknowego do spawania stopów na podstawie fazy międzymetalicznej Fe-Al. Nowe technologie i materiały w metalurgii i inżynierii materiałowej*. Materiały XIV seminarium naukowego, Katowice, 19 maja 2006. [Katowice]: [Wydział Inżynierii Materiałowej i Metalurgii Politechniki Śląskiej], 2006, s. 95-98.
11. Barcik J., Gierek A., Kupka M., Mikuszewski T., Prandzioch T., Stępień K., *Technologiczne aspekty wytapiania i odlewania stopów na podstawie fazy międzymetalicznej typu FeAl*, Hutnik 2001 R. 68 nr 6, s. 214-223.
12. Binczyk F. i inni, *Wpływ parametrów krystalizacji oraz składu chemicznego na strukturę i własności staliwa FERMANAL*. Praca naukowo-badawcza, problem międzyresortowy I-22, Katowice 1977.
13. Binczyk F. i inni, *Wpływ składu chemicznego oraz modyfikacji na strukturę, własności mechaniczne staliwa FERMANAL*. Praca naukowo-badawcza, problem międzyresortowy I-22, Katowice 1979.
14. Binczyk F., Gierek A., Szymshal J., *Beznikłowe austenityczne staliwo FERMANAL – technologia i właściwości*, Inżynieria Materiałowa, nr 5, 1984.
15. Binczyk F., Gierek A., *Struktura i właściwości staliwa Fermanal*, Archiwum Odlewnictwa, nr 18, t.1, 2006, s. 455.
16. PBZ/KBN/114/T08/2004 – projekt zamawiany finansowany przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego (Zadanie I.2. Beznikłowe, paramagnetyczne staliwo na odpowiedzialne odlewy). PBR-4/RM3/2009.
17. Binczyk F., Gierek A., Mikuszewski T., Okularczyk-Nyc H, Pucka G., *Otrzymywanie, własności i zastosowanie metalowych proszków samorozpadowych*. Informacja wstępna, Eksploat. Masz. 1988 R. 17 nr 2/3, s. 21-23.
18. Gierek A., Mikuszewski T., Gierek J., Binczyk F., *Wpływ warunków krzepnięcia na przebieg samorozpadu żeliw wysokoaluminiumowych*. Inż. Mater. 1989 R. 10 nr 4, s. 102-106.
19. Gierek A., Binczyk F., Pucka G., Białożył K., Mikuszewski T., *Samorozpadowe proszki metalowe – technologia otrzymywania, właściwości i zastosowanie*, Inż. Mater. 1989 R. 10 nr 2, s. 51-56.
20. Binczyk F. *Czynniki kształtujące strukturę wysokoaluminiumowych stopów układu Fe- Al-C i analiza zjawisk destrukcyjnych prowadzących do ich samorzutnego*

- rozpadu*. Zeszyty Naukowe; Politechnika Śląska nr 1107 Hutnictwo; z. 40, Gliwice: Wydaw. Politechniki Śląskiej 1991, 140 s.
21. Gierek A., Binczyk F., Pucka G, Pasek K., Papas D., *Dobór tworzywa odlewniczego na elementy młynów do węgla kamiennego pracujących w warunkach udarowo-ściernych w Elektrociepłowni Katowice*. Budowa i eksploatacja młynów do przemiału węgla. Materiały II konferencji naukowo-technicznej, Rydzyna, 25-28 września 1988. Fabryka Palenisk Mechanicznych w Mikołowie. Rydzyna: Centrum Postępu Technicznego SIMP, 1988, s. 247-249.
 22. Furmanek J., *Wpływ mikrostruktury na przebieg przemiany izotermicznej oraz właściwości mechaniczne żeliwa ADI*. Rozprawa doktorska. Promotor: Binczyk F., Katowice 2008, 127 k.
 23. Sitko J., *Czynniki technologiczne kształtujące profil i właściwości warstwy zewnętrznej bimetalowych żeliwnych walców hutniczych*. Rozprawa doktorska. Promotor: Binczyk F., Katowice 2002, 102 s.
 24. Furmanek J., Binczyk F. Gradoń P., *Wpływ parametrów obróbki cieplnej na kształtowanie mikrostruktury żeliwa ADI*. Pr. Inst. Met. Żel. 2010 t. 62 nr 4, s. 5-14.
 25. Binczyk F., Hanc A., Kowalski A., *Calorimetric and Mössbauer spectroscopy examinations of ADI*. Arch. Foundry Eng. 2008 vol. 8 iss. 4, s. 9-14.
 26. Binczyk F., *An assessment of the derivative thermal analysis of grey cast iron*. Arch. Foundry Eng. 2007 vol. 7 iss. 3, s. 21-24.
 27. Binczyk F., *Beznikłowe, paramagnetyczne staliwo na odpowiedzialne odlewy. Innowacje w odlewnictwie*. Cz. 1. Pod red. J. Sobczaka. Kraków: Instytut Odlewnictwa 2007, s. 27-35.
 28. Binczyk F., Furmanek J., Smoliński A., *Calorimetric examinations of austempered ductile iron ADI*. Arch. Foundry Eng. 2007 vol. 7 iss. 4, s. 5-8.
 29. Binczyk F., Kowalski A., Furmanek J., *The effect of cooling rate on the microstructure of nodular cast iron*. Arch. Foundry Eng. 2007 vol. 7 iss. 2, s. 115-118.
 30. Binczyk F., Przeliorz R., Bzymek J., Kulasa J., *Określenie metodą kalorymetrii skaningowej entalpii przemian fazowych w żeliwie sferoidalnym*. Arch. Odlew. 2006, R. 6 nr 19, s. 31-36.

31. Binczyk F., Sitko J., *Kształtowanie profilu, mikrostruktury i twardości warstwy powierzchniowej bimetalowych walców hutniczych*. Hutnik 2004 R. 71 nr 4, s. 174-177.
32. Binczyk F., Sitko J., Piątkowski J., *Kształtowanie profili i właściwości warstwy stopowej w bimetalowych walcach hutniczych*. Mater. Inż. 2003 R. 10 c. 3, s. 67.
33. Gierek A., Smoliński A., Ziob M., Kohs H., Wodziński A., Nowak F., *Sposób wytwarzania łatwo hartowalnych odlewów z niskostopowego żeliwa białego odpornego na zużycie ściernie, zwłaszcza na mielniki*. Patent. Polska, nr 187 787. Int. Cl. B23P 17/00, C21D 5/04. Politechnika Śląska, Polska. Zgłosz. nr 330 048 z 01.12.1998. Opubl. 29.10.2004, 3 s.
34. Gierek A., Smoliński A., Ziob M., Kohs H., Wodziński A., Nowak F., *Żeliwo odporne na ścieranie udarowo-abrazyjne, przeznaczone zwłaszcza na mielniki młynów*. Patent. Polska, nr 184 889. Int. Cl. C22C 37/00. Politechnika Śląska, Polska. Zgłosz. nr 330 049 z 01.12.1998. Opubl. 31.01.2003, 3 s.
35. *Odlewniczy stop miedzi* – Patent. Polska, nr 169 327. Int. Cl. C22C 9/06. Politechnika Śląska, Polska, Zgłosz. nr 298 992 z 17.05.1993. Opubl. 31.07.1996, 2 s.
36. Mikuszewski T., *Utwardzany wydzieleniowo stop miedzi niezawierający berylu przeznaczony na odlewane narzędzia do zgrzewania oporowego*. Rozprawa doktorska, Katowice 1991.
37. Mikuszewski T., Gierek A., Pucka G., *Wpływ warunków wytapiania na kinetykę zmian właściwości fizykomechanicznych miedzi stopowej utwardzanej dyspersyjnie*. Przemiany strukturalne w stopach odlewniczych. Teoria i efekty użytkowe. IV Sympozjum naukowe, Rzeszów 1989. Komitet Metalurgii Polskiej Akademii Nauk w Krakowie, Wyższa Szkoła Pedagogiczna w Rzeszowie. Rzeszów: Wyższa Szkoła Pedagogiczna, 1989, s. 189-195.
38. Pucka G., Mikuszewski T., Liberski P., *Wpływ materiału tygla i temperatury miedzi stopowej na jej właściwości w stanie ciekłym*. Inż. Mater. 1990 R. 11 nr 4, s. 96-99.
39. Mikuszewski T., Wyciślik A., Pucka G., *Anderung des Chromgehalts im Kupfer während des Vakuumschmelzens einer Cu-Cr-Ni-Si – Legierung*. Neue Hute 1990 Jg 35 H.12, s. 459-461.
40. Mikuszewski T., Gierek A., Pucka G., *Właściwości fizykomechaniczne miedzi stopowej MNHK (CuCrNiSi) otrzymywanej metodą metalurgii próżniowej*. Zesz. Nauk. PŚl., Hut. 1992 z. 36, s. 129-138.

41. Pucka G., Mikuszewski T., *Stopy miedzi na odlewane narzędzia do zgrzewania oporowego*. Prz. Odlew. 1992 R. 42 nr 3, s. 110-113.
42. Mikuszewski T., Pucka G., *Przesycanie i starzenie stopu CuNiSiCr przeznaczonego na odlewane narzędzia do zgrzewania oporowego*. Rudy Metale 1993 R. 38 nr 5, s. 138-140.
43. Mikuszewski T., Pucka G., *Przesycanie i starzenie stopu CuNiSiCr przeznaczonego na odlewane narzędzia do zgrzewania oporowego*. Rudy Metale 1993 R. 38 nr 6, s. 157-158.
44. Mikuszewski T., Pucka G., Zysk S., *Badanie procesu starzenia utwardzanego wydzieleniowo stopu CuNiSiCr metodą rejestracji oporu elektrycznego w funkcji temperatury*, Inż. Mater. 1994 R. 15 nr 1, s. 14-16.
45. Mikuszewski T., Gierek A., *Kształtowanie struktury pierwotnej bezberylowego stopu miedzi CuNiSiCrZr o wysokich właściwościach fizyczno-mechanicznych*, Stopy miedzi. II Konferencja, Szklarska Poręba, 27-29.11.1996 r. Instytut Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej Politechniki Wrocławskiej, HUTMEN SA [B.m.]: [b.w.], 1996, s. 109-116.
46. Mikuszewski T., Gierek A., *Kształtowanie struktury pierwotnej bezberylowego stopu miedzi CuNiSiCrZr o wysokich właściwościach fizyczno-mechanicznych*, Rudy Metale 1997 R. 42 nr 10, s. 436-440.
47. Mikuszewski T., *Technologiczne aspekty wytapiania miedzi stopowej zawierającej chrom*, Nowe technologie i materiały w metalurgii i inżynierii materiałowej. VII Seminarium naukowe, Katowice, 13-14 maja 1999. [B.m.]: [b.w.], [1999], s. 221-226.
48. Mikuszewski T., *Odlewniczy stop CuNiSiCrZr przeznaczony na narzędzia do zgrzewania łańcuchów ze stali*, Nowe technologie i materiały w metalurgii i inżynierii materiałowej. VII Seminarium naukowe, Katowice, 13-14 maja 1999. [B.m.]: [b.w.], [1999], s. 307-310.
49. Gierek A., Kania H., Liberski P., Mikuszewski T., Podolski P., *Wybrane właściwości nowych odlewanych stopów układu Cu-Ni-Al utwardzanych dyspersyjnie*, Krzepnięcie i krystalizacja metali i stopów. XXXVIII Międzynarodowa konferencja naukowa, Gliwice - Bielsko-Biała, 5-6.11.1998. Cz. 2: Symulacja - krystalizacja - technologia. Gliwice: Polska Akademia Nauk. Oddział Katowice. Komisja Odlewnictwa, 1998, s. 201-206.
50. Blacha L., Mikuszewski T., Steindor J., *Szybkość parowania bizmutu z ciekłej miedzi w warunkach obniżonego ciśnienia*, Nowe technologie i materiały

- w metalurgii i inżynierii materiałowej. IV Seminarium naukowe, Katowice, 17 maja 1996. [B.m.]: [b.w.], [1996], s. 11-13.
51. Blacha L., Wyciślik A., Mikuszewski T., *Rafinacja próżniowa ciekłych stopów miedzi*, Krzepnięcie metali i stopów '96. [Seminarium], Jawor, 29-30.11.1996. Wrocław: Zakład Narodowy im. Ossolińskich, 1996, s. 37-41.
 52. Blacha L., *Eliminacja ołowiu i antymonu z miedzi i jej stopów w procesie rafinacji próżniowej*, Rozprawa habilitacyjna, Wyd. Pol. Śl. Gliwice 2001, Zeszyty Naukowe; Politechnika Śląska nr 1495 Hutnictwo, 138 s.
 53. Józwik P., Polkowski W., Rusz S., Schindler I., Mikuszewski T., Bojar Z., *Walcowanie wysokotemperaturowe taśm ze stopu na podstawie fazy międzymetalicznej Ni₃Al*. Hutnik 2016 R. 83 nr 9, s. 401-405.
 54. PN-EN 1774:2001-Cynk i stopy cynku - Stopy odlewnicze - Gąski i metal ciekły.
 55. Michalik R., Mikuszewski T., *The influence of addition of the rare earth elements on the structure and hardness of AlZn12Mg3.5Cu2.5 alloy*. Technologies and properties of modern utility materials XXII. Selected, peer reviewed papers from the XXII Conference on Technologies and Properties of Modern Utility Materials (TPMUM 2014), May 16, 2014, Katowice, Poland. Ed. by J. Mendala, P. Gradoń. Stafa-Zurich: Trans Tech Publications, 2015, s. 39-42 (Solid State Phenomena; vol. 226 1662-9779).
 56. Mikuszewski T., Michalik R., *The influence of molding parameters on the structure of the ZnAl40Cu2Ti alloy*. Technologies and properties of modern utility materials XXIII. Selected, peer reviewed papers from the XXIII Conference on Technologies and Properties of Modern Utility Materials (TPMUM 2015), May 15, 2015, Katowice, Poland. Ed. by A. Szczotok, A. Szkliniarz and J. Mendala. Stafa-Zurich: Trans Tech Publications, 2016, s. 235-239 (Solid State Phenomena; vol. 246 1662-9779).
 57. Burda M., Lekawa-Raus A., Koziol K., Gruszczyk A., Górka J., *Materials and methods for soldering, and soldered products*. Patent. Wielka Brytania, nr WO 2015/004467. Cambridge Entprise Limited, Wielka Brytania. Zgłosz. PCT/GB2014/052105 z 10.07.2014. Opubl. 15.01.2015, 47 s.
 58. Burda M., *Zwilżanie klasycznych oraz nanostrukturalnych materiałów węglowych przez ciekłe metale*. Rozprawa doktorska. Promotor: dr hab. inż. A. Gruszczyk. Politechnika Śląska. Wydział Mechaniczny Technologiczny, Gliwice 2013, 209 s.

List of figures

Fig. 2.1. Vacuum induction furnaces: Balzers VSG 02 (A) and Leybold-Heraeus IS 5/III (B)

Fig. 2.2. Samples of Fe-Al ingots poured to graphite moulds [6]

Fig. 2.3. Macrostructure of Fe-28Al and Fe-38Al ingots [2]

Fig. 2.4. Structure of Fe-38Al-0,2Mo-0,05Zr-0,1C-0,01B alloy on the cross-section (on the right) and on the longitudinal cut (on the left)

Fig. 2.5. Macrostructure of Fe-36Al-0,2Mo-0,05Zr-0,1C-0,01B alloy depending on the type of the casting mould

Fig. 2.6. Samples for castability assessment of Fe-36Al-0,2Mo-0,05Zr-0,1C-0,01B and AK11 alloys, A – fluidity length test, B – linear casting shrinkage test [9]

Fig. 2.7. Castings made of Fe-38Al-0,2Mo-0,05Zr-0,1C-0,01B in as-cast state and after machining [5, 8]

Fig. 2.8. Microstructure of Fernald cast steel [16]

Fig. 2.9. Primary phases of type Cr_3Si and $\text{Ni}_x\text{Si}_y\text{Cr}_z$ (A) and dispersion phases Ni_2Si (B) in structure of Cu-Ni-Si-Cr-Zr alloy [36]

Fig. 2.10. Welding pistol (A) and electrodes for chain welding (B) made of Cu-Ni-Si-Cr-Zr alloy

Fig. 2.11. Spot welding electrodes (A) and semi-finished castings prepared for the production of a linear welding electrode (B) made of Cu-Ni-Si-Cr-Zr alloy

Fig. 2.12. Macrostructure of $\text{AlZn}_{12}\text{Mg}_{3.5}\text{Cu}_{2.5}$ alloy (from the left): base, with the addition of RE and with the addition of Ti [3]

Fig. 2.13. Technological schemas of smelting $\text{ZnAl}_{40}\text{Cu}_2\text{Ti}_1$ alloy [56]: a) the crucible system with the induction coil, the slag layer and the mixing directions of the liquid melt; b) effects when loading the feed into the crucible; c) effects when loading titanium and rare-earths from a liquid alloy feeder

Fig. 2.14. Technological schemas of smelting $\text{ZnAl}_{40}\text{Cu}_2\text{Ti}_1$ alloy [56]: a) the crucible system with the induction coil, the slag layer and the mixing directions of the liquid melt; b) effects when loading the feed into the crucible; c) effects when loading titanium and rare-earths from a liquid alloy feeder

Fig. 2.15. The structure of the Sn-4,0Ag-3,0Bi alloy in the lower part (A) and in the riser (B) with visible phases rich in Bi in the riser sample [58]

Fig. 2.16. The structure of tin-based alloys in the middle part of the ingot (upper row) and in the riser (bottom row): Sn-3,6Ag-0,7Cu-1,0Sb (A), n-3,6Ag-0,7Cu-1,0Sb-5,0Ni (B) and n-3,6Ag-0,7Cu-1,0Sb-2,5Cr-2,5Ni (C) [58]

Fig. 2.17. Porosity and slag inclusions in the Sn-3,6Ag-0,7Cu-5,0Ti alloy [58]

Fig. 2.18. Structure of the Sn-5,0Ti alloy after a proper melting and casting [58]

Tomasz MIKUSZEWSKI¹, Jarosław PIĄTKOWSKI¹, Paweł GRADON¹

Rozdział 3

ASPEKTY TECHNOLOGICZNE PROCESÓW WYTAPIANIA I ODLEWANIA STOPÓW METALI LEKKICH

3.1. Wprowadzenie

Prace metalurgiczno-odlewnicze, których przedmiotem były stopy na osnowie faz międzymetalicznych z układu Ti-Al, a które realizowane były z wykorzystaniem indukcyjnych pieców próżniowych VSG 02 firmy Balzers oraz IS 5/III firmy Leybold-Heraeus, prowadzone były na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Metalurgii w latach 2000-2011 (obecnie Wydział Inżynierii Materiałowej). W późniejszym okresie, po zakupieniu i uruchomieniu indukcyjnego pieca próżniowego z tzw. zimnym tygłem, procesy wytapiania i odlewania prowadzone były przez zespół pracowników Katedry Metalurgii i Recyklingu (dawniej Katedra Metalurgii Ekstrakcyjnej i Ochrony Środowiska). W niniejszym opracowaniu przedstawiono zakres i krótką charakterystykę prac metalurgiczno-odlewniczych nad ww. stopami, zrealizowanych przez pracowników Katedry Zaawansowanych Materiałów i Technologii (dawniej Instytut Inżynierii Materiałowej). Efektem tych prac, finansowanych m.in. w ramach projektów [1-3], były publikacje oraz referaty konferencyjne [4-18], a także prace doktorskie [19-20] i prace dyplomowe studentów Wydziału [21-26].

3.2. Stopy na osnowie faz międzymetalicznych z układu Ti-Al

Stopy na osnowie faz międzymetalicznych γ -TiAl i α_2 -Ti₃Al cechuje niska gęstość, wysoka wytrzymałość właściwa, dobra żarowytrzymałość i odporność na pełzanie. Ich

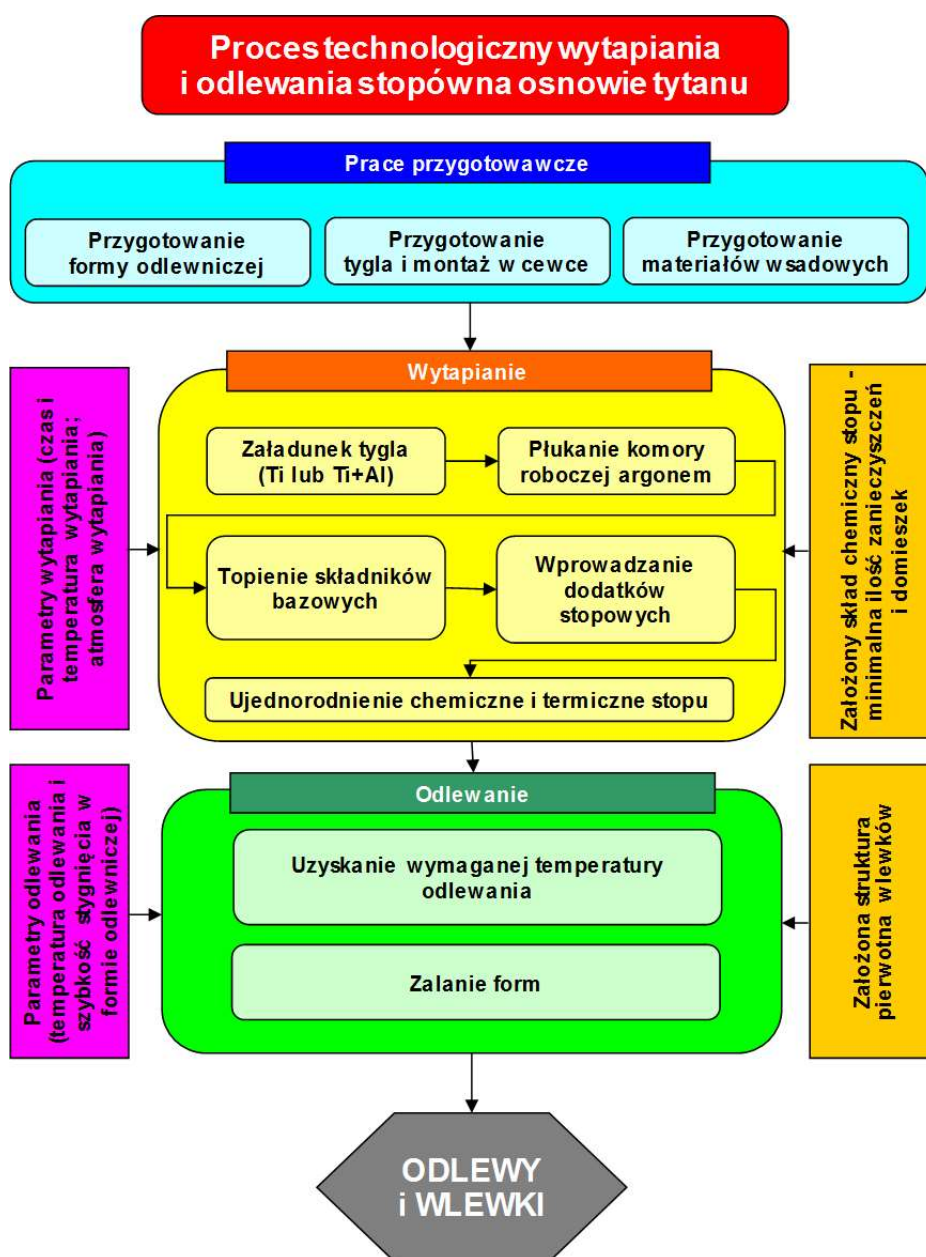
¹ Politechnika Śląska, Katedra Zaawansowanych Materiałów i Technologii

zasadniczą wadą ograniczającą zastosowanie jest mała plastyczność i podatność na kruche pękanie w temperaturze pokojowej. Obecnie główne kierunki potencjalnych zastosowań tych materiałów to przemysł lotniczy i motoryzacyjny. W zależności od składu chemicznego i obróbki cieplnej, stopy na osnowie tych faz mogą tworzyć mikrostrukturę typu płytkowego z różnymi jej odmianami oraz typu duplex. Te dwa różne typy mikrostruktury mają również różne właściwości: materiały o strukturze duplex wykazują lepsze właściwości plastyczne, natomiast stopy o strukturze płytkowej charakteryzuje m.in. lepsza odporność na pełzanie. Właściwości stopów na osnowie faz międzymetalicznych z układu Ti-Al można modyfikować za pomocą dodatków stopowych, które dzieli się często na trzy grupy: pierwiastki zwiększające plastyczność (Cr, Mn, V), pierwiastki zwiększające żarowytrzymałość i odporność na utlenianie (Nb, Ta, W i Mo) oraz pierwiastki służące jako modyfikatory mikrostruktury powodujące rozdrobnienie ziarna (B, C, Si, Gd).

Wytapianie stopów, w których składzie chemicznym znaczny udział ma tytan, jest procesem trudnym technologicznie. Wynika to ze znacznej reaktywności tytanu w stanie ciekłym, która skutkuje skłonnością do utleniania, absorpcją gazów, degradacją materiałów ogniotrwałych, destrukcją wykonanych z nich tygli oraz zanieczyszczeniem stopów wtrąceniami niemetalicznymi. Wysoka reaktywność tytanu i jego stopów wymaga zatem starannej ochrony ciekłego metalu przed utlenianiem oraz stosowania specjalnych materiałów ogniotrwałych na tygle do wytapiania i formy odlewnicze. Wytapianie stopów na osnowie faz międzymetalicznych z układów Ti-Al odbywa się głównie z wykorzystaniem pieców łukowych, plazmowych i elektronowiązkowych. Opracowano również metodę topienia tych stopów w piecach indukcyjnych próżniowych, wyposażonych w tygle miedziane chłodzone wodą (proces ISM, z ang. *Induction Skull Melting*). Technologie te są drogie, energochłonne i często nie dają pełnej gwarancji uzyskania stopów o wysokiej jednorodności chemicznej. Stosunkowo tanią metodą wytapiania stopów tytanu, nie wymagającą specjalnych urządzeń i instalacji metalurgicznych, jest metoda wytapiania w indukcyjnych piecach próżniowych tyglowych, pod warunkiem właściwego doboru materiałów przestrzeni topienia (tygle, atmosfera) oraz parametrów procesu wytapiania (czas i temperatura wytapiania, rodzaj i postać materiałów wsadowych). Należy zaznaczyć, że procesy wytapiania stopów typu Ti-Al mają często charakter niepowtarzalny. Oznacza to, iż nawet przy ścisłym dotrzymywaniu ustalonych reżimów technologicznych, skład chemiczny, struktura i właściwości odlewów i wlewków uzyskanych w wyniku kolejnych procesów wytapiania mogą się mniej lub bardziej różnić. Schemat procesu technologicznego wytapiania stopów na osnowie tytanu przedstawiono na rys. 3.1.

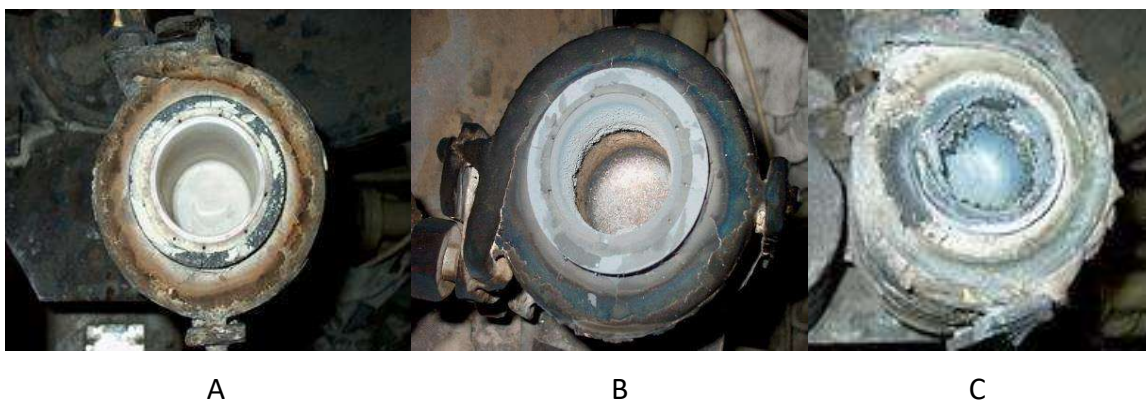
Badania nad wytapianiem i odlewaniem stopów tytanu miały charakter kompleksowy i obejmowały m.in. następujące zagadnienia:

- dobór tygli do wytapiania (tygle lite, tygle z pokryciem ochronnym),
- dobór atmosfery wytapiania (próżnia, argon),
- dobór parametrów wytapiania (czas i temperatura wytapiania),
- dobór składników wsadowych (czyste składniki, zaprawy),
- dobór modyfikatorów,
- dobór parametrów odlewania (temperatura odlewania, materiał i temperatura formy odlewniczej),
- krotność przetopów rafinujących.



Rys. 3.1. Schemat technologii wytapiania i odlewania stopów na osnowie tytanu

W dalszej części opracowania skrótowo omówiono niektóre z wymienionych zagadnień. W trakcie opracowywania technologii wytapiania stopów tytanu stosowano tygle lite (Al_2O_3 , MgO , $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$, C) (rys. 3.2), jak i tygle z warstwami ochronnymi naniesionymi na ich wewnętrzną roboczą powierzchnię ($\text{C} + \text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$, $\text{C} + \text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}$, $\text{C} + \text{SrZrO}_3$, $\text{C} + \text{BN}$, $\text{SiC} + \text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$, $\text{SiC} + \text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}$, $\text{SiC} + \text{SrZrO}_3$, mulit + CaO).



Rys. 3.2. Tygiel z $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$, zamontowany w cewce z wkładką grafitową i międzywarstwą proszkową przed wytopami (A), po pierwszym wytopie (B), po czwartym wytopie (C)

Wytopy realizowano w próżni lub w atmosferze ochronnej argonu. Wymienione tygle charakteryzują się zróżnicowaną trwałością i bez względu na ich rodzaj i parametry procesu wytapiania, po ich użyciu, obserwuje się wzrost zawartości tlenu w stopach (tab. 3.1). Ponadto materiały, z których wykonano tygle, przenikają do stopów tytanu, powodując ich zanieczyszczenie. Wyjątkiem są tygle wykonane z grafitu prasowanego izostatycznie o wysokiej gęstości i czystości.

Stwierdzono, że procesy destrukcji tygli zachodzą intensywniej w próżni, niż w argonie. Wytapianie w próżni wiąże się również z niebezpieczeństwem parowania aluminium i w efekcie zmniejszeniem jego zawartości w stopie (tab. 3.2).

Czynnikiem decydującym o degradacji tygli oraz ceramicznej warstwy ochronnej naniesionej na tygle lite jest czas wytapiania, natomiast mniej destrukcyjny charakter wywołuje wzrost temperatury wytapiania. Stopy wytapiane w tyglach SiC z powłoką ochronną SrZrO_3 w czasie 5-10 min przy wysokiej temperaturze wytapiania (ok. 1600°C), charakteryzują się niską zawartością tlenu i zanieczyszczeń. Stopy wytapiane w czasie 15-25 min, w temperaturze ok. $1520\text{-}1550^\circ\text{C}$, zawierają natomiast w przybliżeniu o rząd wyższe zawartości krzemu oraz ponad dwukrotnie wyższe zawartości węgla. Biorąc powyższe pod uwagę, bardzo korzystne jest stosowanie w charakterze nośnika Nb i Cr, zaprawy Al-10,2%Nb-6,82%Cr. Pozwala to na skrócenie czasu wytapiania, niekiedy o połowę w porównaniu z wytopami prowadzonymi z zastosowaniem czystych składników.

Tabela 3.1

Zawartość tlenu w stopie Ti-(45-48)Al-2Nb-2Cr (% mas.) [1, 18, 21]

Rodzaj tygla	Atmosfera wytapiania	Zawartość tlenu	Uwagi
Al ₂ O ₃	Próżnia 10 ⁻³ Tr	-	Destrukcyjna tygla
Al ₂ O ₃	Argon 600 Tr	-	Destrukcyjna tygla
Al ₂ O ₃	Próżnia 10 ⁻³ Tr	0,85	Z użyciem zaprawy*
Al ₂ O ₃	Argon 600 Tr	0,58	Z użyciem zaprawy*
MgO	Próżnia 10 ⁻³ Tr	-	Destrukcyjna tygla
ZrO ₂ ·Y ₂ O ₃	Próżnia 10 ⁻³ Tr	1,27	
ZrO ₂ ·Y ₂ O ₃	Próżnia 10 ⁻³ Tr	0,29	Z użyciem zaprawy*
C	Próżnia 10 ⁻³ Tr	-	Destrukcyjna tygla
C+ ZrO ₂ ·Y ₂ O ₃	Próżnia 10 ⁻³ Tr	1,10	Zr-2,72; C-0,29
C + ZrO ₂ ·CaO	Próżnia 10 ⁻³ Tr	0,43	Zr-0,35; C-0,30
C + SrZrO ₃	Próżnia 10 ⁻³ Tr	0,29	Zr-0,53; C-0,085
C + BN	Argon 600 Tr	<0,15	
SiC+ ZrO ₂ ·Y ₂ O ₃	Próżnia 10 ⁻³ Tr	0,38	Zr-0,61; C-0,054
SiC + ZrO ₂ ·CaO	Próżnia 10 ⁻³ Tr	0,32	Zr-1,07; C-0,075
SiC + SrZrO ₃	Próżnia 10 ⁻³ Tr	0,21	Zr-0,11; C-0,054
Mulit + CaO	Próżnia 10 ⁻³ Tr	1,12	
Mulit + CaO	Próżnia 10 ⁻³ Tr	0,14-0,15	Z użyciem zaprawy*

*zaprawa Al-10,2%Nb-6,82%Cr (648 ppm O₂)

Tabela 3.2

Składy chemiczne stopu Ti-45Al-3Nb-2Cr wytapianego w tyglu ZrO₂·Y₂O₃ w argonie i próżni (% mas.) [21]

Pierwiastek	Skład chemiczny założony	Stop wytapiany w argonie	Stop wytapiany w próżni
Al	30,42	36,30	30,50
Ti	60,00	50,20	57,10
Zr	-	0,001	0,003
Nb	6,98	9,91	8,63
Cr	2,60	2,65	2,65
Y	-	0,037	0,026
O	-	0,58	0,85

Skład chemiczny wlewków ze stopu Ti-45Al-3Nb-2Cr po wytopie i kolejnych przetopach w tyglu $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$, (% mas.) [21]

Pierwiastek	Skład założony	Po procesie wytapiania	Pierwszy przetop	Drugi przetop	Trzeci przetop
Al	30,42	27,00	26,70	25,80	25,70
Cr	2,60	2,62	2,68	2,68	2,57
Nb	6,98	5,81	6,04	6,13	5,89
Zr	-	3,70	5,26	5,87	7,19
Y	-	0,08	0,11	0,11	0,12
O	-	1,20	1,20	1,80	2,00
Ti	Reszta				

Przetapianie stopów na podstawie faz międzymetalicznych z układu Ti-Al w tyglach ceramicznych nie przynosi efektów rafinujących. Kolejne procesy przetapiania stopów powodują postępujący zgar aluminium, wzrost zawartości zanieczyszczeń pochodzących z materiałów tygli oraz wzrost zawartości tlenu (tab. 3.3).

Szczególnie korzystne efekty wiążą się z wytapianiem i przetapianiem stopów tytanu w tyglach z izostatycznie prasowanego grafitu o wysokiej czystości i gęstości (tygle C_{HIP}), z polerowaną powierzchnią (rys. 3.3). Do badań wykorzystano m.in. tygle produkowane przez firmę TRYBA STOCKUM GmbH (Breuberg im Odenwald, Niemcy), której dyrektorem generalnym jest wieloletni pracownik Wydziału Inżynierii Materiałowej – mgr inż. Theodor Tryba.



Rys. 3.3. Tygle CHIP przed procesem wytapiania (A) i po pierwszym wytopie (B)

Tygle wykonano z grafitu odpowiadającego typowi TS-400-38 o gęstości 1,83 g/cm³ i porowatości 10%. Ponieważ ciekły metal (szczególnie podczas pierwszych 2-4 wytopów) praktycznie nie zwilża ścianek tygła, pozostałości metalu po odlewaniu łatwo jest usunąć z jego wnętrza.

Tabela 3.4

Skład chemiczny stopu Ti-47Al-2W-0,5Si wytapianego w próżni lub w atmosferze argonu w tyglach CHIP [18]

Parametry wytapiania	Atmosfera wytapiania	Zawartość pierwiastków stopowych, % mas.				
		Al	W	Si	O	C
Temperatura/czas wytapiania 1650°C/2 minuty	Próżnia	30,22	10,56	0,49	0,07	0,16
	Argon	31,07	11,38	0,49	0,22	0,15

Tabela 3.5

Skład chemiczny stopu Ti-47Al-2W-0,5Si przetapianego w tyglu CHIP [18]

Warunki wytapiania	Ilość przetopów	Zawartość pierwiastków stopowych, % mas.				
		Al	W	Si	O	C
Atmosfera: argon Temperatura: 1650°C Czas: 3 minuty	0	29,12	10,50	0,28	0,04	0,13
	1	29,91	10,82	0,28	0,05	0,20
	2	29,31	10,69	0,28	0,05	0,21
	3	30,00	10,61	0,28	0,05	0,23

Tabela 3.6

Skład chemiczny kolejnych wytopów stopu Ti-47Al-2W-0,5Si, realizowanych w tyglu CHIP [18]

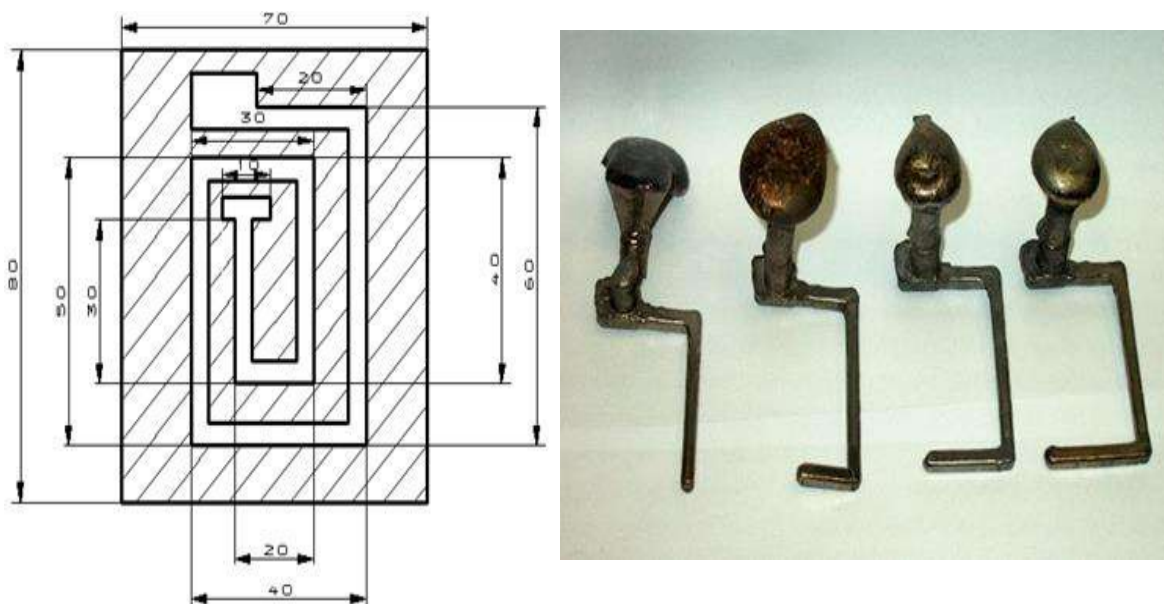
Warunki wytapiania	Ilość wytopów	Zawartość pierwiastków stopowych				
		Al	W	Si	O	C
Atmosfera: argon Temperatura: 1650°C Czas: 3 minuty	1	31,33	11,07	0,50	0,12	0,16
	2	32,15	10,71	0,50	0,08	0,16
	3	33,63	10,81	0,42	0,08	0,20
	4	33,22	11,06	0,41	0,07	0,21
	5	31,78	11,20	0,35	0,09	0,47

Ekstremalnie mała chropowatość powierzchni roboczej tygła, a co za tym idzie minimalna powierzchnia reakcji grafitu z ciekłym stopem powodują, że zawartość węgla w badanym stopie Ti-47Al-2W-0,5Si z reguły nie przekracza 0,15-0,25% mas. Zawartość tlenu, na skutek m.in. odtleniającego działania grafitu – w zależności od

atmosfery, temperatury i czasu wytopiania – mieści się w zakresie 0,03-0,38% mas. (tab. 3.4-3.6), przy czym najczęściej nie przekracza 0,10% [18].

Jak wynika z zamieszczonych tabel, tygle z izostatycznie prasowanego grafitu o wysokiej gęstości i czystości nie wymagają wymiany przez ok. 4 wytopy. Począwszy od piątego wytopu można zauważyć istotny wzrost zawartości węgla w stopie. Stosowanie wielokrotnego przetapiania stopów nie powoduje ich rafinacji (obniżenia zawartości tlenu i węgla), a więc realizacja tych zabiegów nie wydaje się celowa.

W ramach badań stopów na osnowie faz międzymetalicznych z układu Ti-Al opracowano również porównawczą próbę oznaczania lejukości tych materiałów, możliwą do realizacji w małej komorze indukcyjnego pieca próżniowego VSG 02 firmy Balzers. Kształt formy i otrzymane próbki z badanego stopu tytanu przedstawia rys. 3.4.



Rys. 3.4. Wyniki porównawczej próby lejukości stopu Ti-47Al-2Nb-2Cr: kształt i wymiary grafitowej formy odlewniczej oraz próbki ze stopu tytanu [23]

Od połowy lat 90., na Wydziale Inżynierii Materiałowej prowadzono również prace metalurgiczno - odlewnicze nad innymi stopami na bazie tytanu. Ich przedmiotem były m.in. kompozyty Ti-SiC [27] oraz stopy Ti-6Al-2,5Fe, Ti-6Al-7Nb i Ti-6Al-6Nb-1Ta przeznaczone na metaliczne biomateriały.

3.3. Stopy magnezu z litem i innymi pierwiastkami

Stopy magnezu charakteryzują się najmniejszym ciężarem właściwym spośród wszystkich metalowych materiałów konstrukcyjnych (ok. 30% mniejszym od stopów aluminium, poniżej $1,3 \text{ g/cm}^3$ dla niektórych stopów magnezu z litem). Ponadto, cechuje je wysoka wytrzymałość właściwa, dobra lejniść, skrawalność, spawalność oraz wysoka zdolność do tłumienia drgań. Ze względu na wymienione właściwości, jednym z największych odbiorców stopów magnezu jest przemysł motoryzacyjny. Stopy te znalazły również zastosowanie w przemyśle lotniczym, zbrojeniowym (elementy raket) oraz RTV-AGD, m.in. na obudowy telefonów komórkowych, komputerów (redukcja pola elektromagnetycznego) oraz aparatów fotograficznych (zmniejszenie masy). Niestety, magnez i jego stopy wykazują szereg wad, które ograniczają ich zastosowanie jako materiałów konstrukcyjnych, m.in. niską odporność na korozję oraz zużycie ściernie. Prace badawczo-wdrożeniowe stopów magnezu koncentrują się na poprawie ich właściwości fizyczno-mechanicznych, w tym na poprawie technologicznej plastyczności oraz na zabezpieczeniu wykonanych z nich elementów przed korozją (powierzchniowe warstwy ochronne, modyfikacja składu chemicznego).

W zależności od zawartości litu oraz rodzaju i ilości dodatków stopowych stopy typu Mg-Li-X (X – dodatki stopowe) mogą charakteryzować się strukturą jednofazową α -Mg lub β -Li (roztwory stałe graniczne na bazie odpowiednio Mg i Li) lub też strukturą dwufazową $\alpha+\beta$. Stopy jednofazowe o strukturze α -Mg charakteryzują się dobrą wytrzymałością, ale małą technologiczną plastycznością. Z kolei stopy jednofazowe β -Li wykazują wyższą plastyczność przy niższych właściwościach wytrzymałościowych. Stopy o strukturze dwufazowej stanowią kompromis pomiędzy dobrą wytrzymałością fazy α -Mg i dostateczną plastycznością fazy β -Li. Dodatki stopowe m.in. Al, Zn, Ca sprzyjają zmianie struktury jednofazowej (α lub β) w strukturę dwufazową $\alpha+\beta$.

Biorąc pod uwagę skłonność stopów magnezu do utleniania, stopy te wytapia się pod pokryciem z żużla rafinującego (ochronnego) lub pod osłoną gazów ochronnych. Metoda z wykorzystaniem pokrycia ochronnego polega na tym, że po roztopieniu stopu, podczas jego przetrzymywania w stanie ciekłym oraz podczas odlewania, powierzchnia ciekłego stopu jest chroniona warstwą, utworzoną z wprowadzanego na lustro metalu rozdrobnionego materiału o odpowiednim składzie chemicznym. Proszki ochronne dodawane są również do mas formierskich, szczególnie na osnowie piasku kwarcowego, by wyeliminować lub ograniczyć reakcje chemiczne ciekłego stopu ze składnikami

masy. Ma to istotne znaczenie przy wytwarzaniu dużych odlewów, dla których kontakt ciekłego metalu ze ścianką formy – do momentu jego zakrzepnięcia – jest stosunkowo długi. Możliwe jest również wytapianie stopów magnezu bez użycia żużla (pokrycia) ochronnego, ale z wykorzystaniem atmosfery ochronnej. W procesach wytapiania w piecach otwartych, ochronę kąpeli metalowej uzyskuje się za pomocą sześciofluorku siarki SF_6 , tworzącego warstwę zalegającą na powierzchni kąpeli metalowej i chroniącą stop przed utlenianiem. SF_6 jest wprowadzany w małym stężeniu (zwykle poniżej 0,3% obj.) w postaci mieszanki z powietrzem lub powietrzem i CO_2 . Ponieważ SF_6 jest gazem cieplarnianym, objętym konwencją z Kioto, jego emisja powinna być minimalizowana i prawdopodobnie związek ten w przyszłości zostanie wyeliminowany z zastosowań metalurgicznych.

Wykorzystanie do wytapiania stopów magnezu pieców próżniowych pozwala na uniknięcie konieczności stosowania pokryć (żużli) ochronnych i rafinatorów. Proces wytapiania i odlewania realizowany jest zwykle nie w próżni, lecz w atmosferze gazu obojętnego, ponieważ wytapianie w próżni wiąże się z intensywnym parowaniem niektórych składników stopu i niekontrolowaną zmianą jego składu chemicznego. Jakość wytapianych stopów jest z reguły wyższa niż stopów wytapianych w piecach otwartych, przy czym sam proces wytapiania i odlewania jest droższy.

Ciekle stopy magnezu reagują z niektórymi ceramicznymi materiałami tygli, szczególnie z SiO_2 . W wyniku zachodzącej reakcji ciekły stop ulega zanieczyszczeniu krzemem. Z tego powodu, do wytapiania omawianych stopów stosuje się – szczególnie w piecach otwartych – tygle stalowe (tzw. kociołki). Wprawdzie żelazo rozpuszcza się również w magnezie, lecz jego obecność w stopach magnezu nie jest tak szkodliwa jak obecność krzemu. Z tego samego powodu zwraca się szczególną uwagę na staranne czyszczenie złomu z przywartej do niego masy formierskiej, która może zawierać krzemionkę. Problem stwarza również kontrola temperatury wytapiania i odlewania stopów magnezu przy użyciu termoelementów z osłoną w postaci rurek kwarcowych. W tym wypadku korzystniejsze jest stosowanie osłon wykonanych np. z Al_2O_3 . Natomiast przy odlewaniu stopów do form piaskowych, do masy formierskiej dodaje się składniki ochronne, ograniczające reakcję ciekłego metalu z krzemionką lub stosuje się masy formierskie na osnowie innej niż SiO_2 .

W ramach prac metalurgiczno-odlewniczych, prowadzonych w Katedrze Zaawansowanych Materiałów i Technologii, wytapiano stopy Mg-Li-X (tab. 3.7) zarówno w piecu próżniowym VSG 02 firmy Balzers, jak i w piecu IS 5/III firmy Leybold-Heraeus. W charakterze materiałów wsadowych wykorzystywano czyste składniki (Mg, Li, Al, Zn), stop AZ31, zaprawę Mg-Ca (27,4% mas. Ca), zaprawę AlTi5B1, zaprawę

AlSr10 oraz miszmetal (stop metali ziem rzadkich, RE: 45-50% Ce, 22-25% La, 18% Nd, 5% Pr, 1% Sm, z domieszkami Tb, Y, śladowymi ilościami innych metali ziem rzadkich oraz zanieczyszczeniami Fe, Al i Si). Warto zwrócić uwagę, że wprowadzenie do stopów Zr jest trudne technologicznie. Metal ten bardzo wolno rozpuszcza się w stopach magnezu, a ze względu na parowanie składników, nie można stosować wysokich stopni przegrzania podczas wytapiania. Z tego względu jako nośnik Zr przygotowano w specjalnych warunkach zaprawy Al-25%Zr oraz Al-40%Zr.

Tabela 3.7

Skład chemiczny wytapianych stopów Mg-Li-X (X – dodatki stopowe)

Stop	Składniki stopowe, % mas.									
	Li	Al	Zn	RE	Ca	TiB	Sr	Zr	AZ31	Mg
L	2,5-15	-	-	-	-	-	-	-	-	Reszta
AZ31-L	4-15	-	-	-	-	-	-	-	Reszta	-
LAE	4-15	4	-	2	-	-	-	-	-	Reszta
LAZ	4-9	3	1	-	-	-	-	-	-	Reszta
LA	4,5-12	1,5	-	-	-	-	-	-	-	Reszta
LA+Zr	4,5-12	1,5	-	-	-	-	-	0,5	-	Reszta
LA+Sr	4,5-12	1,5	-	-	-	-	0,2	-	-	Reszta
LA+TiB	4,5-12	1,5	-	-	-	0,2	-	-	-	Reszta
LA+TiB+Sr	4,5-12	1,5	-	-	-	0,2	0,2	-	-	Reszta
LX	4-15	-	-	-	1-3	-	-	-	-	Reszta
LX+TiB	4	-	-	-	1	0,5	-	-	-	Reszta
LX+Sr	4	-	-	-	1	-	0,5	-	-	Reszta
LX+RE	4	-	-	0,5	1	-	-	-	-	Reszta

Badania stopów dwuskładnikowych Mg-Li realizowano m.in. w ramach projektu [28], natomiast stopów wieloskładnikowych – w ramach projektów [29, 30]. Wytworzone w Katedrze Zaawansowanych Materiałów i Technologii stopy Mg-Li-X

stanowiły materiał do badań prowadzonych m.in. przez pracowników Wydziału Mechanicznego Technologicznego Politechniki Śląskiej, Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN w Krakowie, Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej i VŠB Technická Univerzita Ostrava (Czechy). Efektem prowadzonych prac własnych, jak i współpracy z wymienionymi jednostkami były m.in. prace [31-39].

Stopy Mg-Li-X są stopami stosunkowo trudnymi technologicznie do wytapiania i odlewania, ze względu na ich reaktywność w kontakcie z niektórymi materiałami ceramicznymi, tlenem, azotem i dwutlenkiem węgla oraz ze względu na zjawiska parowania głównych składników (Mg, Li) podczas wytapiania. Do wytapiania omawianych stopów w piecu VSG 02 firmy Balzers wykorzystywano tygłe lite z Al_2O_3 . Podczas wytapiania stopów w temperaturze 650°C , w próżni rzędu 10^{-2} Tr, obserwowano intensywne parowanie stopu oraz jego wyrzucanie z tygla. Po otwarciu komory pieca, na skutek kontaktu par metali osadzonych na jej ściankach z tlenem, nastąpił samozapłon grubej warstwy osadu próżniowego. Po wypaleniu warstwy osadzonych par, pozostał na ściankach komory pieca biały osad tlenków (rys. 3.5).



Rys. 3.5. Wygląd komory pieca po wytapianiu stopu Mg-7,5Li w próżni

Podczas wytapiania stopu Mg-7,5Li w argonie, pod ciśnieniem ok. 600 Tr, nie obserwowano negatywnych zjawisk, a parowanie stopu było zdecydowanie mniej intensywne, niż w wypadku wytapiania w próżni. Pozytywny efekt wiąże się również z wytapianiem stopów Mg-Li-X w tyglach z SiC. Podczas wytapiania stopy nieulegają zanieczyszczeniu zarówno Si, jak i C.

Podczas wytapiania stopów Mg-Li-X w indukcyjnym piecu próżniowym IS 5/III firmy Leybold-Heraeus, z uwagi na koszty związane ze stosowaniem litych tygli z Al_2O_3 o dużych wymiarach, postanowiono wymurować cewkę korzystając

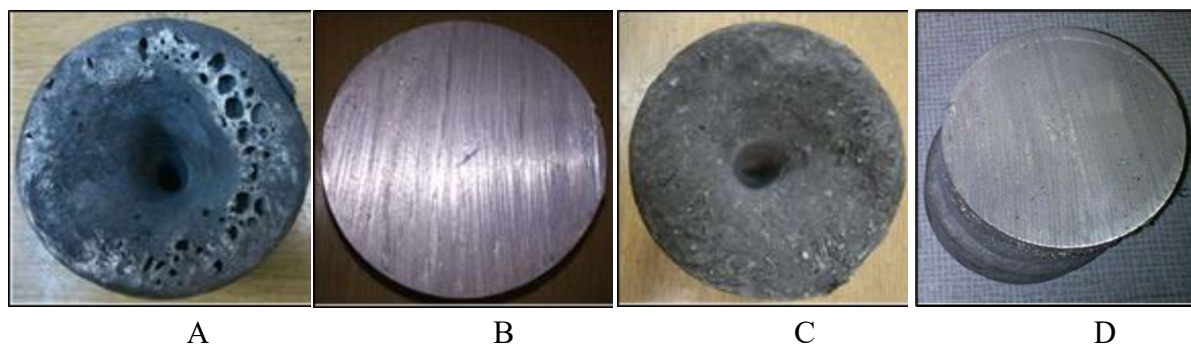
z sypkiej masy ogniotrwałej Konmix MAPI na osnowie Al_2O_3 . (ZM „Ropczyce” SA). Po wymurowaniu cewki, jej spieczeniu i przeprowadzeniu wytopów płuczących, zrealizowano proces wytapiania stopu LAZ431 w atmosferze argonu, pod ciśnieniem ok. 650 Tr. Mimo stosunkowo wysokiego ciśnienia gazu ochronnego w komorze, obserwowano intensywny proces parowania składników wsadowych, na skutek czego znacząco zmniejszyła się widoczność w komorze i możliwość kontrolowania procesu wytapiania stopu. Po wytopie, trwającym ok. 11 min, stop odlano do formy grafitowej przy temperaturze odlewania ok. $720^{\circ}C$. Po przecięciu stwierdzono, że w dolnej części wlewka znajdują się skupiska cząstek ceramicznych, oderwanych od powierzchni masy ogniotrwałej na skutek agresywnego działania ciekłego stopu, poddanego dodatkowo intensywnemu mieszaniu elektromagnetycznemu (rys. 3.6).



Rys. 3.6. Cząstki masy ceramicznej, oderwane z wymurówki ogniotrwałej i zalegające w dolnej części wlewka ze stopu LAZ431

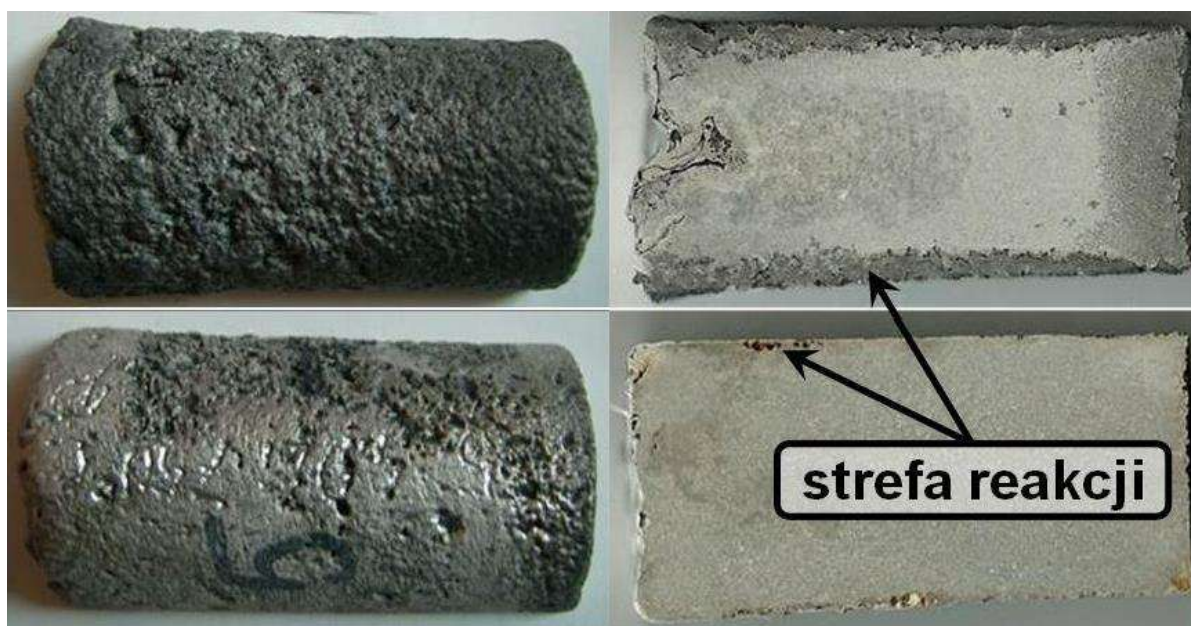
Odlewanie stopów do form z kwarcowej masy bentonitowej, nawet z naniesioną na jej wewnętrzną powierzchnię powłoką ochronną, powoduje wydzielanie gazów i zdefektowanie wlewków (rys. 3.7a). Świadczy to o tym, że zastosowane pokrycie ochronne formy nie eliminuje całkowicie reakcji ciekłego stopu ze składnikami masy formierskiej. Należy jednak podkreślić, że wewnątrz wlewka nie zawierało makrodefektów gazowych, co widać na przekroju poprzecznym, bezpośrednio pod jamą skurczową (rys. 3.7b). Możliwe wydaje się zatem odlewanie wlewków ze stopów Mg-Li-X do form piaskowych, pod warunkiem zastosowania bardziej efektywnych pokryć ochronnych, nanoszonych na wewnętrzną powierzchnię form. Odlewanie badanego stopu LAZ431 do form grafitowych nie spowodowało negatywnych zjawisk, związanych z wydzielaniem gazów z ciekłego metalu. Nie stwierdzono występowania

defektów odlewniczych ani na powierzchni głowy wlewka (rys. 3.7c), ani w płaszczyźnie przekroju poprzecznego pod jamą skurczową (rys. 3.7d).



Rys. 3.7. Wlewek ze stopu LAZ431 po odlewaniu do formy z kwarcowej masy bentonitowej z pokryciem ochronnym (A, B) oraz do formy grafitowej (C, D)

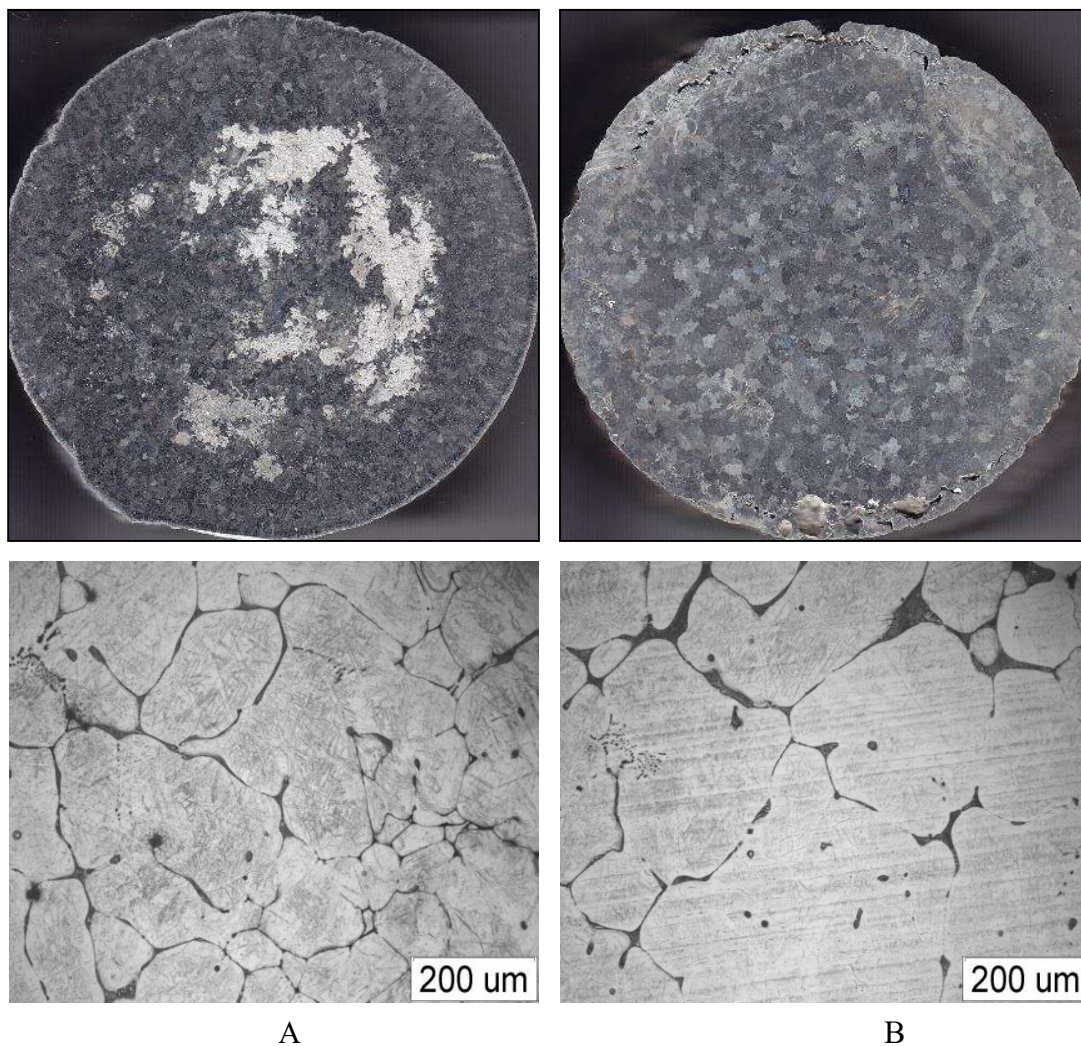
Negatywne efekty reakcji ciekłego metalu z SiO_2 potęgują się ze wzrostem temperatury odlewania oraz zawartości litu w stopie. Zależność stopnia zdefektowania od zawartości litu dla stopów AZ31-4Li i AZ31-7,5Li przedstawiono na rys. 3.8.



Rys. 3.8. Powierzchnia zewnętrzna oraz przekroje podłużne wlewków ze stopu AZ31- 7,5Li (góra) oraz AZ31-4Li (dół); temperatura odlewania 750°C

Badania zależności struktury stopów Mg-Li-X od parametrów procesu odlewania (na przykładzie stopów AZ31-4Li i AZ31-7,5Li) wykazały, że bez względu na rodzaj stopu i zastosowane parametry odlewania ich makrostruktura składa się wyłącznie z drobnych ziaren równoosiowych o średniej średnicy ziaren poniżej 1 mm. Widoczna jest przy tym tendencja do niewielkiego wzrostu wielkości ziarna wraz ze wzrostem

temperatury odlewania, szczególnie w wypadku stopów odlanych do form piaskowych. Ponieważ makrostruktura nie jest w istotny sposób zależna od parametrów odlewania, czyli temperatury odlewania i szybkości stygnięcia w formie odlewniczej, stwarza to dużą elastyczność w doborze tych parametrów. Umożliwia m.in. podwyższenie temperatury odlewania w celu zapewnienia odpowiedniej lejności stopów, bez niebezpieczeństwa rozrostu ziaren i zmiany ich rodzaju z równoosiowych na kolumnowe.

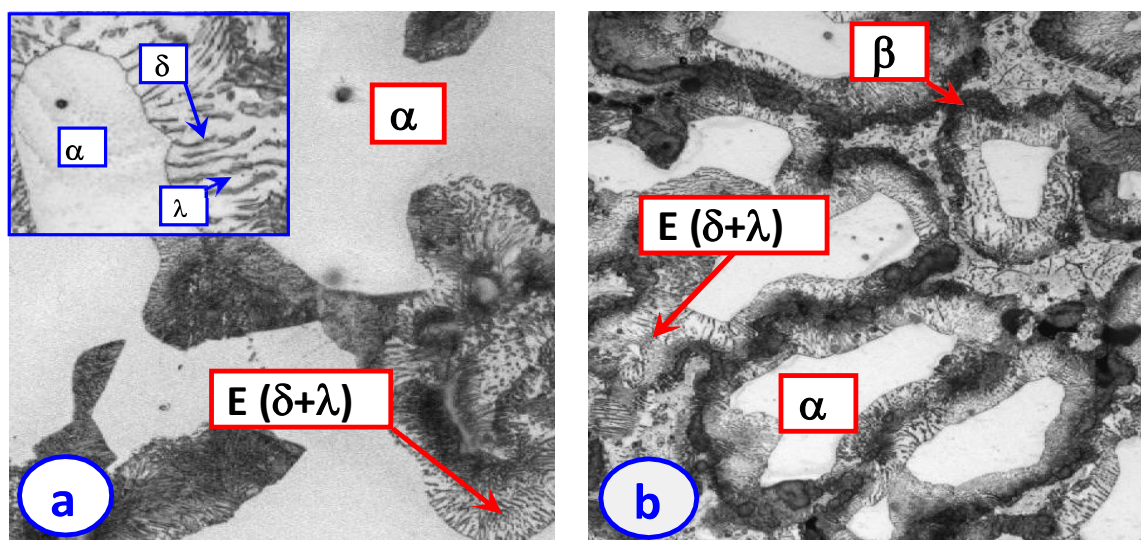


Rys. 3.9. Makro- i mikrostruktura stopu LX41: temperatura zalewania 640°C (A) i 690°C (B)

W wypadku stopu LX41 odlewane do form piaskowych (kwarcowa masa bentonitowa bez pokrycia ochronnego) stwierdzono, że próba obniżenia temperatury wytapiania i odlewania do 640°C powoduje pojawienie się na przekroju wlewnika obszarów makrosegregacji (rys. 3.9a). Z kolei wzrost temperatury odlewania do 690°C skutkuje wystąpieniem we wlewniku przypowierzchniowych defektów gazowych, na

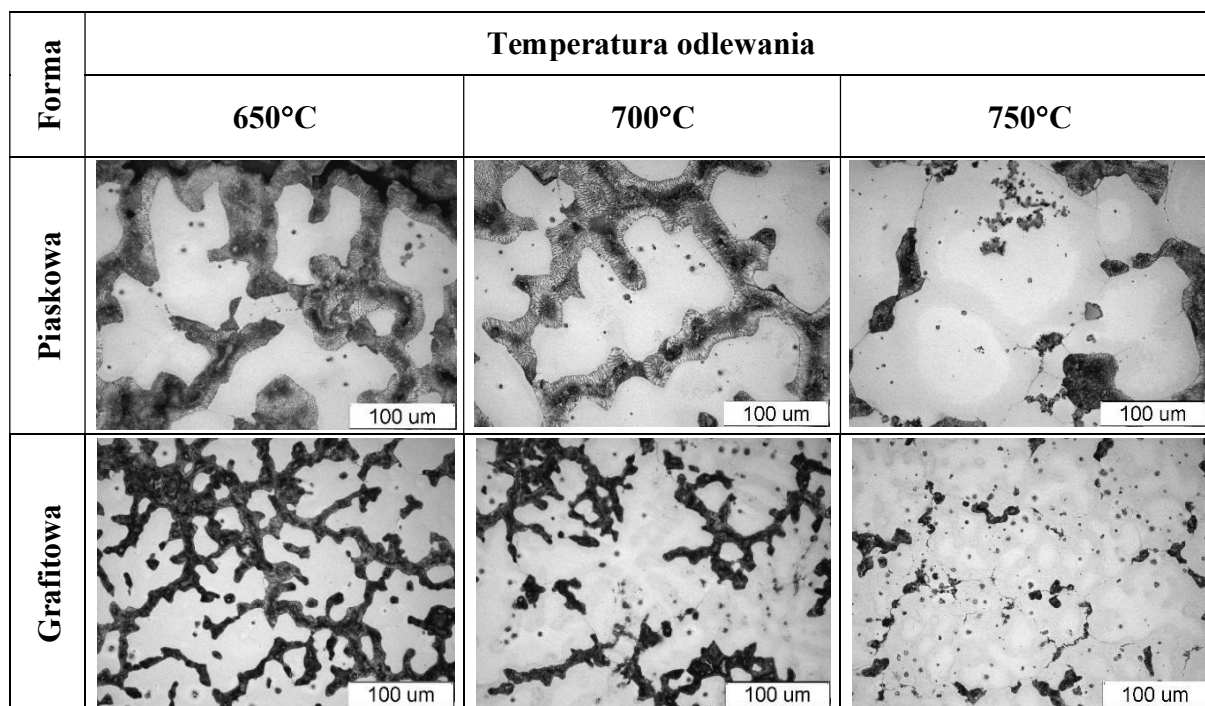
skutek reakcji ciekłego stopu z materiałem formy (rys. 3.9b). Wzrostowi temperatury odlewania towarzyszy niewielki wzrost wielkości ziarna.

Struktura stopu AZ31-4Li nie jest strukturą jednofazową α . W strukturze tej wyraźnie widoczne są obszary eutektyki rozmieszczonej w obszarach międzydendrytycznych fazy α . Na podstawie informacji przytoczonych w pracy [40] można przypuszczać, że eutektykę stanowi mieszanina faz $\delta+\lambda$. Heksagonalna faza δ jest roztworem stałym granicznym aluminium w magnezie, przy czym jest to faza krucha i trudnoodkształcalna. Faza λ jest roztworem stałym granicznym aluminium w litie o sieci regularnej przestrzennie centrowanej, o dobrych właściwościach plastycznych. W strukturze stopu AZ31-7,5Li, w porównaniu do stopu AZ31-4Li, występuje dodatkowo faza β , czyli roztwór stały graniczny magnezu w litie (rys. 3.10).



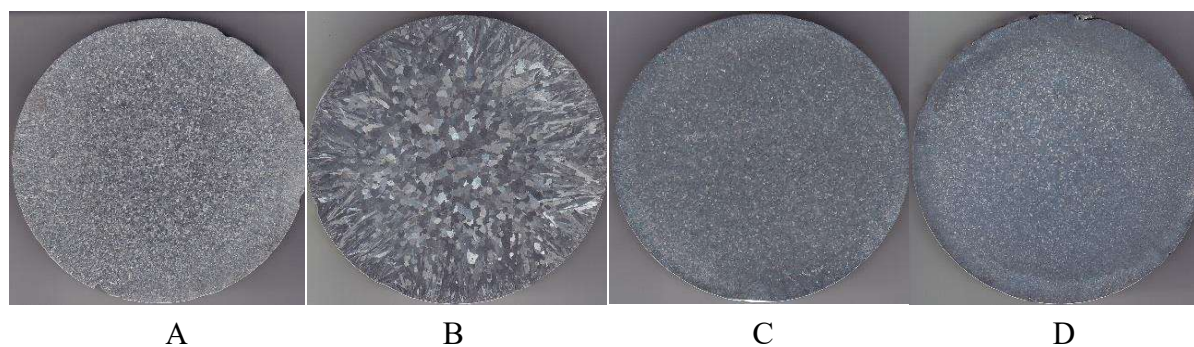
Rys. 3.10. Fazy występujące w stopie AZ31-4Li (a) oraz AZ31-7,5Li (b)

Wpływ parametrów odlewania jest wyraźniej widoczny w odniesieniu do mikrostruktury badanych stopów, a szczególnie dla stopu AZ31-4Li (rys. 3.11). W miarę wzrostu temperatury odlewania, zarówno dla stopów odlewanych do form piaskowych, jak i grafitowych, rośnie wielkość kryształów fazy α w mikrostrukturze stopu AZ31-4Li (jasne, słabo rozwinięte dendryty). Można również zauważyć, że wzrost temperatury odlewania powoduje zmniejszenie udziału eutektyki, rozmieszczonej w przestrzeniach międzydendrytycznych fazy α .



Rys. 3.11. Mikrostruktura stopu AZ31-4Li uzyskanego przy różnych parametrach odlewania

Rozdrabnianie struktury stopów Mg-Li-X metodą modyfikacji nie przynosi spektakularnych efektów. W wypadku stopu LX41, wprowadzenie w charakterze modyfikatora metali ziem rzadkich (RE) powoduje wręcz rozrost ziarna i pojawienie się strefy ziaren kolumnowych (rys. 3.12).



Rys. 3.12. Ujawniona makrostruktura stopu LX41: niemodyfikowanego (A) i modyfikowanego odpowiednio: RE (B), Sr (C) i TiB (D)

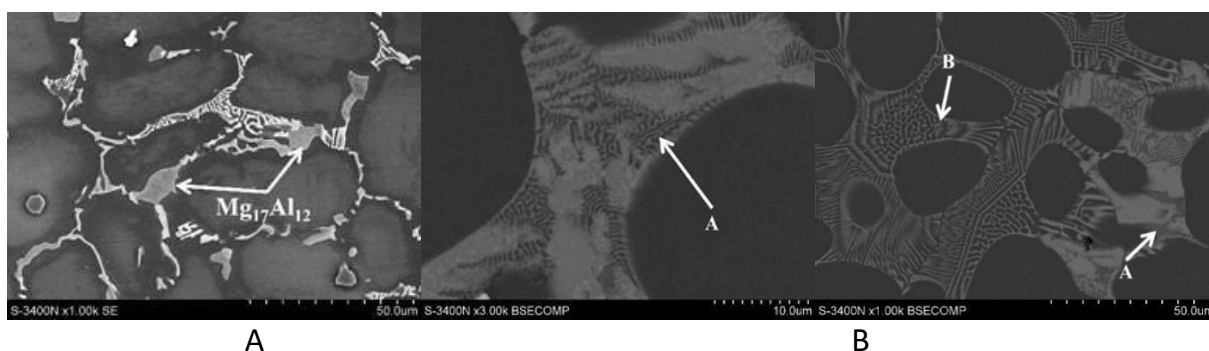
3.4. Stopy magnezu niezawierające litu

Spośród stopów magnezu niezawierających litu, których wytapanie i odlewanie zrealizowano w Katedrze Zaawansowanych Materiałów i Technologii, należy wymienić przede wszystkim stopy Mg-Al-Ca-Sr-Mn [41, 42]. Skład chemiczny tych stopów zamieszczono w tab. 3.8.

Skład chemiczny stopów Mg-Al-Ca-Sr-Mn po odlewaniu (% mas.)

Oznaczenie	Al	Ca	Sr	Mn	Si	Mg
AXJM51	4,63	1,19	0,71	0,26	0,42	Reszta
AXJM53	5,1	2,96	0,69	0,15	0,25	Reszta
AXJM71	7,06	1,13	0,72	0,12	0,55	Reszta
AXJM73	7,27	2,91	0,70	0,12	0,21	Reszta
AXJM91	9,15	0,98	0,91	0,24	0,35	Reszta
AXJM93	8,46	2,59	0,60	0,22	0,36	Reszta

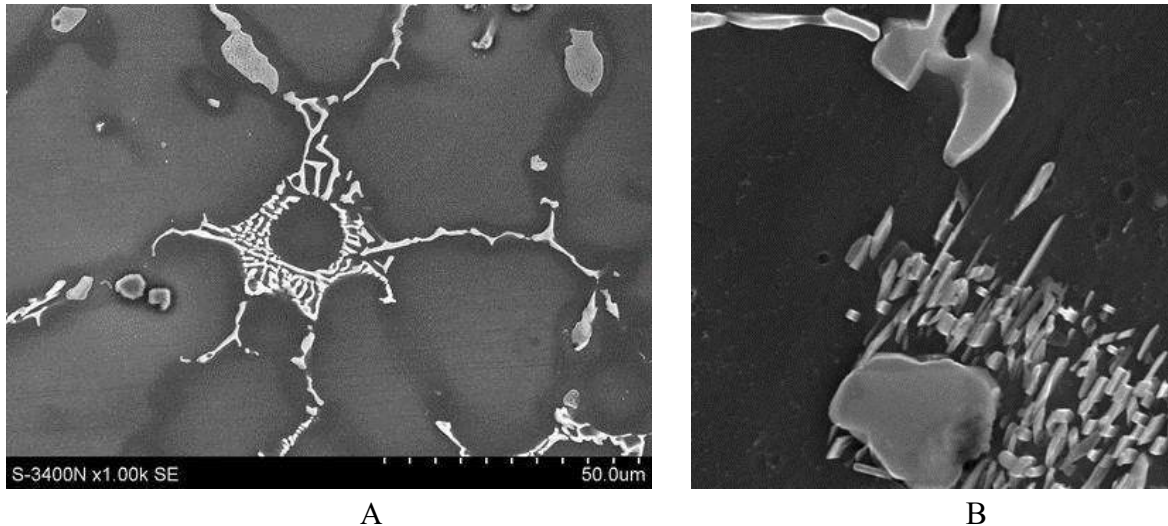
Stopy wytapiano w indukcyjnym piecu próżniowym VSG 02 firmy Balzers, w tyglu z Al_2O_3 , w atmosferze argonu pod ciśnieniem 600-650 Tr i odlewano do form grafitowych lub piaskowych. Przykładowe struktury stopów przedstawiono na rys. 3.13. W strukturze stopu AXJM53 widoczna jest drobnopłytkowa faza typu C14 (A) i grubopłytkowa faza typu C36 (B).



Rys. 3.13. Mikrostruktura stopu AXJM91 (A) oraz stopu AXJM53 (B) [43]

Stopy Mg-Al-Ca-Sr są wrażliwe na warunki wytapiania, ponieważ zmiany założonego składu chemicznego w trakcie procesu wytapiania powodują istotne zmiany ich struktury i właściwości. Przykładem może być stop o założonym składzie chemicznym Mg-7%Al-1%Ca-0,5%Sr, w którym na skutek odparowania magnezu w trakcie wytapiania uzyskano zawyżone zawartości Al (9%) i Sr (0,7%). W przestrzeniach międzidendrytycznych stopu widoczne są fazy międzymetaliczne Al_2Ca i Al_4Sr (rys. 3.14a). Zbyt wysoka zawartość aluminium (9% zamiast 7%) powoduje przesycenie roztworu stałego α -Mg w obszarach otaczających eutektyki (ciemne obszary na rysunku 3.14). W przestrzeniach międzidendrytycznych pojawia się także faza $Mg_{17}Al_{12}$, która jest niekorzystna z punktu widzenia odporności na

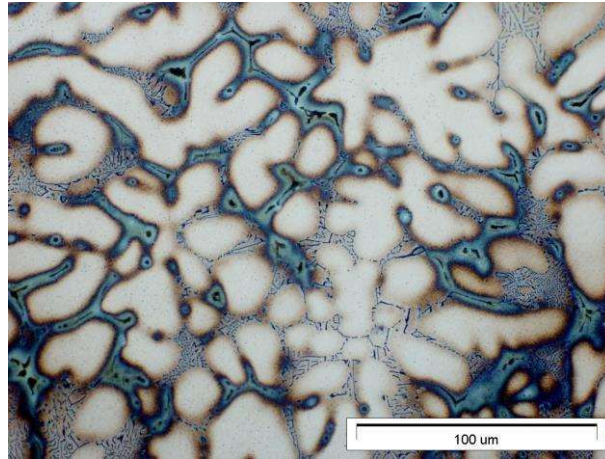
pełzanie. Także obecność przesyconych obszarów roztworu stałego przez aluminium jest niekorzystna, ponieważ podczas eksploatacji w temperaturze około 200°C następuje proces wydzielania się fazy $Mg_{17}Al_{12}$ (rys. 3.14b).



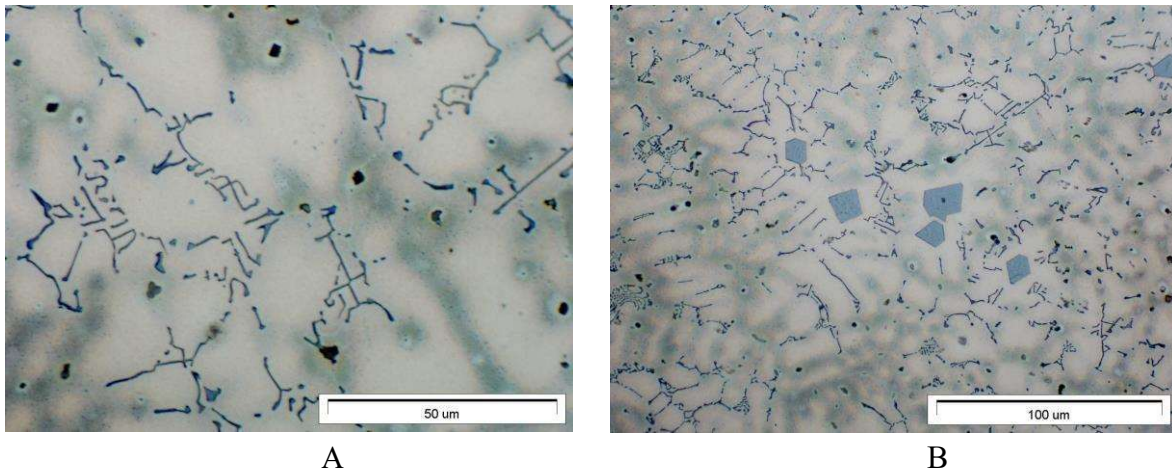
Rys. 3.14. Struktura stopu Mg-9%Al-1%Ca-0,7%Sr: fazy międzymetaliczne Al_2Ca i Al_4Sr w przestrzeniach międzydendrytycznych (A) oraz wydzielania fazy $Mg_{17}Al_{12}$ (B) [43]

Podobny efekt wywołują zmiany składu chemicznego zachodzące w trakcie wytapiania stopu Mg-6%Sn-1%Si. Badany stop składa się z roztworu stałego α -Mg i eutektyk α -Mg+ Mg_2Sn i α -Mg+ Mg_2Si . Przekroczenie zawartości cyny o 2% mas. powoduje zwiększenie udziału objętościowego eutektyki α -Mg+ Mg_2Sn i znaczną mikrosegregację cyny wewnątrz dendrytów roztworu stałego α -Mg. Jasne obszary charakteryzują się małą zawartością cyny, natomiast niebieskie obszary wysoką zawartością cyny, która znacznie przekracza graniczną rozpuszczalność cyny w magnezie w temperaturze otoczenia (rys. 3.15) [43, 44].

W stopie Mg-6%Sn-2%Al-1%Si, oprócz omówionych powyżej negatywnych skutków wzrostu zawartości cyny z planowanych 6% do 7%, zwiększenie zawartości krzemu do 1,5% (ogólnie powyżej 1,2%) powoduje pojawienie się kryształów pierwotnych fazy Mg_2Si (rys. 3.16) [43, 44].



Rys. 3.15. Struktura stopu Mg-8%Sn-1%Si o zawartości cyny zawyżonej o 2% w stosunku do zakładanej



Rys. 3.16. Prawidłowa struktura stopu Mg-6%Sn-2%Al-1%Si (A) oraz struktura stopu Mg-7%Sn-2%Al-1,5%Si o zawyżonej zawartości Sn i Si (B) [43, 44]

3.5. Stopy aluminium z krzemem (siluminy)

Siluminy, czyli stopy aluminium, w których głównym dodatkiem stopowym jest krzem, były przedmiotem kompleksowych badań prowadzonych na Wydziale Inżynierii Materiałowej od lat 90. Badania te koncentrowały się m.in. na analizie procesu krzepnięcia stopów, efektach związanych z ich modyfikacją, a także kształtowaniu struktury i właściwości poprzez odpowiedni dobór składu chemicznego. Pod względem technologicznym stopy te nie stwarzają większych problemów podczas wytapiania i odlewania. Proces wytapiania można prowadzić w piecach otwartych różnego typu, przy czym najczęściej są to piece indukcyjne kanałowe lub tyglowe. Prowadzenie prac naukowo-badawczych, których przedmiotem są stopy aluminium zawierające reaktywne pierwiastki, wymaga stosowania pieców z atmosferą ochronną. Procesy

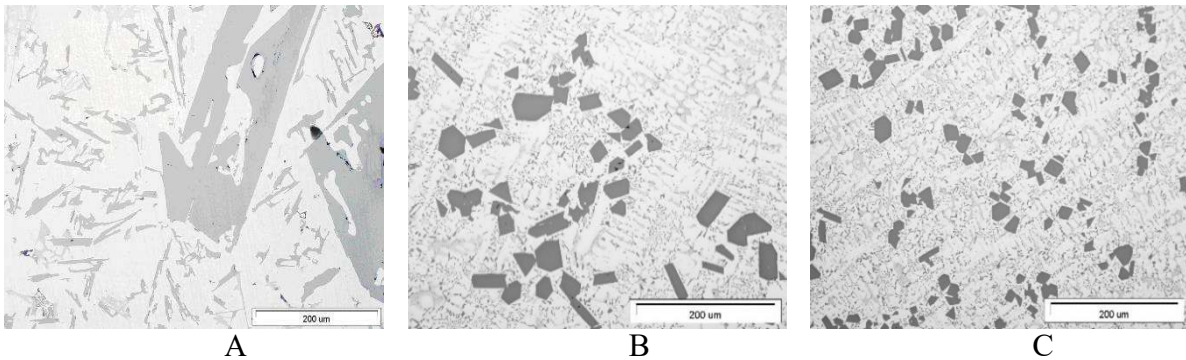
odlewanie omawianych stopów można realizować do kokil lub form jednorazowych, w tym piaskowych, stosując szeroki zakres metod odlewniczych od odlewania grawitacyjnego po ciśnieniowe.

Badania z zakresu krzepnięcia i krystalizacji siluminów wieloskładnikowych prowadzone są w Katedrze Zaawansowanych Materiałów i Technologii (dawniej Instytut Inżynierii Materiałowej) do chwili obecnej i dotyczą oceny wpływu pierwiastków wysokotopliwych (Cr, Mo, Co, W, Nb) i oddziaływania zapraw modyfikujących (CuP, TiB) na przebieg wymienionych procesów. Na podstawie badań własnych, dotyczących modyfikacji stopów Al-Si, opracowano m.in. hipotezę oddziaływania fosforu, który, w wyniku parowania, wywołuje lokalne przechłodzenie w mikroobszarach stygnącego stopu.

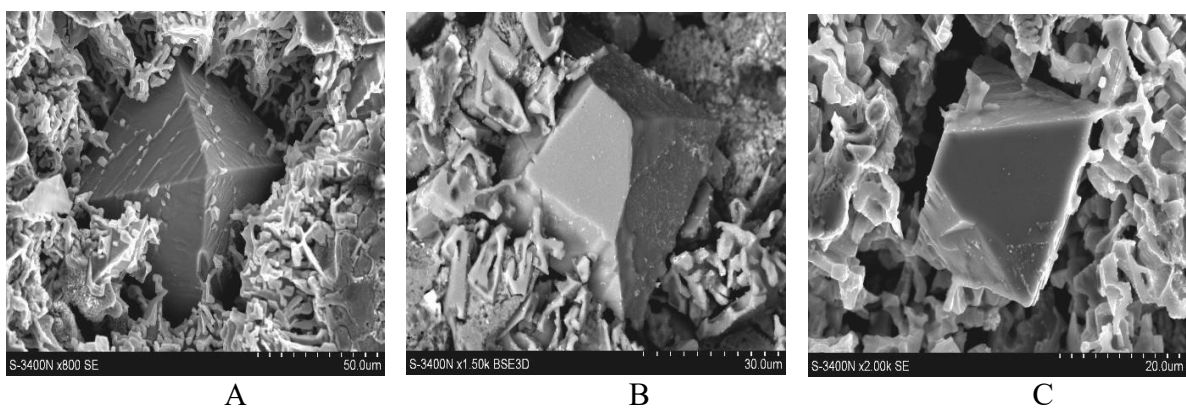
Po obniżeniu temperatury ciekłego stopu rozpuszczalność fosforu zmniejsza się i ulega on parowaniu, czemu towarzyszy rozprężanie utworzonych pęcherzyków jego par. Wywołuje to lokalne przechłodzenie, co przy określonym składzie chemicznym, jest siłą pędną procesu zarodkowania i wzrostu pierwotnych kryształów Si. Wydzielające się atomy fosforu reagują z Al tworząc związek AlP, który wypływa na powierzchnię cieczy, co skorelowano z intensywnością odprowadzania ciepła z odlewu. Badania te znalazły odzwierciedlenie w publikacjach [45-47] i pracy doktorskiej [48].

Zmieniające się normy jakościowe i ekologiczne sprawiły, że od odlewów ze stopów Al stosowanych w motoryzacji zaczęto wymagać dużej wytrzymałości zmęczeniowej. Dotyczy to m.in. obszaru piasty i powierzchni bocznej górnego rowka pierścieniowego tłoka, gdzie najbardziej zmieniają się obciążenia cieplno-mechaniczne. W związku z tym, siluminy tłokowe powinny cechować się dobrą wytrzymałością zmęczeniową, dużą wartością współczynnika przewodności cieplnej i małą rozszerzalnością liniową, co dla wielu różnych składów chemicznych stopów Al podsumowano w pracy [49].

Wymagania te i próby poszukiwań bezchemicznych metod rozdrobnienia pierwotnych kryształów Si w wieloskładnikowych stopach Al-Si stanowiły podstawę do podjęcia pionierskich badań wpływu tzw. obróbki wysokotemperaturowej (OWT) stopu w stanie ciekłym. Proces taki zdefiniowano jako: przegrzanie ciekłego stopu o około 250-300°C powyżej T_{liq} , wytrzymanie w niej przez określony czas w celu modyfikacji i szybkie schłodzenie. Taki proces technologiczny powoduje rozdrobnienie pierwotnych kryształów Si i ich równomierne rozłożenie w osnowie (rys. 3.17). Zmianie ulega też ich morfologia. Kryształy Si najczęściej przybierają formę tetraedrów i oktaedrów o sieci gęstego upakowania (rys. 3.18). Ostrosłupy te, będące podstawą opisu prostych płynów są przykładem modeli quasi-gazowych, charakteryzujących strukturę ciekłych metali.



Rys. 3.17. Mikrostruktura stopu AlSi17MgCu: A) przed modyfikowaniem; B) po modyfikowaniu 0,05% P; C) po obróbce wysokotemperaturowej



Rys. 3.18. Morfologia kryształów Si po obróbce wysokotemperaturowej (OWT)

Zastosowana technologia powoduje uzyskanie zbliżonych właściwości mechanicznych i plastycznych, jak po tradycyjnej obróbce cieplnej odlewów (przesycanie i starzenie). Można sądzić, że przegrzanie stopu znacznie ponad T_{liq} i szybkie schłodzenie jest alternatywą dla obróbki cieplnej odlewów w stanie stałym. Ograniczenie przesycania powoduje znaczną poprawę efektywności energetycznej całego procesu. Wyniki te podsumowano w monografii habilitacyjnej [50].

Dalsze prace nad odlewniczymi stopami Al skoncentrowano na poprawie właściwości wytrzymałościowych i odporności na pękanie poprzez ograniczenie negatywnego wpływu zanieczyszczeń zarówno w odlewach grawitacyjnych, jak i ciśnieniowych. Chodziło głównie o zmianę morfologii gruboziarnistych eutektyk zawierających kruche fazy żelazowe β na skutek wprowadzenia wysokotopliwych zapraw stopowych. Okazało się, iż dodatek 0,6% mas. Mn powoduje zanik niekorzystnej fazy Al_5FeSi na korzyść fazy $\alpha-Al_{15}(FeMn)_3Si_2$, która krystalizuje w postaci równomiernie rozłożonych w osnowie roztworu α (Al) wielościennych wydzielań o wymiarach około 7-8 μm . Zmiana morfologii eutektyk „żelazowych”

przekłada się na niewielki wzrost właściwości mechanicznych bez pogorszenia plastyczności stopów Al-Si. Badania te zamieszczono w rozprawie doktorskiej [51].

Oddziaływanie składu fazowego poparto badaniami dotyczącymi udziału ilościowego wad jakościowych w odlewach siluminowych dla branży motoryzacyjnej. Zidentyfikowane wybraki uszeregowano według siły ich oddziaływania i określono udział każdego z nich. Do tego celu zastosowano, odpowiednie dla specyfiki branży motoryzacyjnej metody „leanowskie”, głównie wykresy Pareto-Lorenza oraz Ishikawy i metodę 5Why. Dla ustalenia związków przyczynowo-skutkowych wad jakościowych wybrano metodę PFMEA, której wyniki przedstawiono w pracy doktorskiej [52].

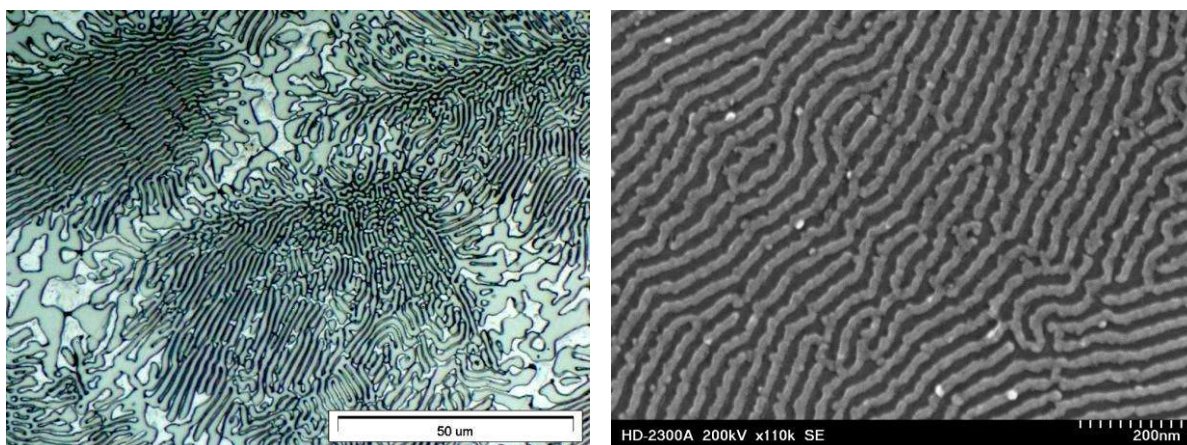
Prace w tym zakresie są kontynuowane i stanowią kierunek dalszych badań nad doбором składu chemicznego wieloskładnikowych stopów Al, co było podstawą do złożenia i pozytywnego przyjęcia trzech projektów w ramach konkursu „Doktoraty wdrożeniowe 2018” realizowanych w spółkach Federal-Mogul Gorzyce i Kosma Casting Magna Kędzierzyn-Koźle.

3.6. Inne stopy na bazie aluminium

Spośród stopów na bazie aluminium, będących przedmiotem aktualnych badań prowadzonych w Katedrze Zaawansowanych Materiałów i Technologii, można wymienić stopy Al-(5- 45)%Cu oraz stopy Al-0,3%Zr i Al-5%Cu-2%Li-0,3%Zr. Stopy te wytapiano w indukcyjnym piecu próżniowym IS 5/III firmy Leybold-Heraeus, w tyglu z SiC, w atmosferze argonu pod ciśnieniem 600 Tr. Odlewanie większości wymienionych stopów do form piaskowych pozwala na uzyskanie wlewków o wymaganej jakości, za wyjątkiem stopów zawierających lit. Stopy te, odlane do form piaskowych, ze względu na stosunkowo wysoką temperaturę odlewania i aktywność chemiczną litu, charakteryzowały się defektami gazowymi w całej objętości wlewka. W związku z powyższym, stopy z litem należy odlewać do form grafitowych. Przykładową mikrostrukturę stopu Al-33%Cu przedstawiono na rys. 3.19.

Jednocześnie prowadzone są prace nad otrzymaniem odlewniczych stopów o wysokiej entropii (High Entropy Alloys – HEA) na bazie Al i innych metali lekkich. Chodzi o opracowanie technologii topienia i odlewania stopów o równomolowych stężeniach pierwiastków metalicznych. Ideą ich powstania jest otrzymanie roztworu stałego w całej objętości, bez powstania faz międzymetalicznych lub z niewielkim ich udziałem. Nowa klasa materiałów nosi nazwę stopów kompozycyjnie złożonych (Complex Concentrated Alloys – CCA), które ze względu na dobre właściwości

mechaniczne oraz plastyczne mogą znaleźć zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu np. w motoryzacji i lotnictwie.



Rys. 3.19. Mikrostruktura stopu Al-33%Cu po odlewaniu [53]

Bibliografia

1. Zadanie badawcze PBZ-KBN-041/T08/11-02: *Opracowanie podstaw technologii wytwarzania elementów konstrukcyjnych ze stopów na osnowie faz międzymetalicznych z układów Ti-Al i Fe-Al*. Katowice 2002, Kierownik: Szkliniarz W.
2. Projekt badawczy 7 T08A 003 21 finansowany przez KBN w latach 2001-2003. Kierownik: Chrapoński J.
3. Projekt badawczy 3 T08A 036 28 finansowany przez KBN w latach 2005-2007.
4. Mikuszewski T., Chrapoński J., Szkliniarz W., *Technologiczne aspekty wytapiania stopów na osnowie faz międzymetalicznych z układu Ti-Al*. Nowe technologie i materiały w metalurgii i inżynierii materiałowej. Materiały IX seminarium naukowego, Katowice, 11 maja 2001, [Katowice]: [Wydział Inżynierii Materiałowej, Metalurgii i Transportu Politechniki Śląskiej], [2001], s. 127-130.
5. Szkliniarz W., Mikuszewski T., Chrapoński J., *Niektóre aspekty wytwarzania stopów na osnowie faz międzymetalicznych z układu Ti-Al*. Nowe technologie i materiały w metalurgii i inżynierii materiałowej. Materiały IX seminarium naukowego, Katowice, 11 maja 2001, [Katowice]: [Wydział Inżynierii Materiałowej, Metalurgii i Transportu Politechniki Śląskiej], [2001], s. 123-126.

6. Chrapoński J., Szkliniarz W., Mikuszewski T., *Mikrostruktura stopów na osnowie faz międzymetalicznych z układu Ti-Al wytapianych w piecach tyglowych*. Nowe technologie i materiały w metalurgii i inżynierii materiałowej. Materiały IX seminarium naukowego, Katowice, 11 maja 2001, [Katowice]: [Wydział Inżynierii Materiałowej, Metalurgii i Transportu Politechniki Śląskiej], [2001], s. 131-134.
7. Mikuszewski T., Szkliniarz W., Chrapoński J., Kościelna A., Serek B., *Rola przestrzeni topienia w procesach wytwarzania stopów na osnowie faz międzymetalicznych z układu Ti-Al*. Nowe technologie i materiały w metalurgii i inżynierii materiałowej. Materiały X seminarium naukowego, Katowice, 10 maja 2002, [Katowice]: [Wydział Inżynierii Materiałowej, Metalurgii i Transportu Politechniki Śląskiej], [2002], s. 103-112.
8. Chrapoński J., Szkliniarz W., Szopiński K., Mikuszewski T., *Natryskiwane plazmowo powłoki ceramiczne na tyglach do indukcyjnego topienia stopów Ti-Al*. Nowe technologie i materiały w metalurgii i inżynierii materiałowej. Materiały X seminarium naukowego, Katowice, 10 maja 2002, [Katowice]: [Wydział Inżynierii Materiałowej, Metalurgii i Transportu Politechniki Śląskiej], [2002], s. 149-152.
9. Szkliniarz W., Mikuszewski T., *Wpływ warunków odlewania na strukturę pierwotną stopu Ti-48Al-2Cr-2Nb*. Inż. Mater. 2003 R. 24 nr 4/5, s. 174-177.
10. Mikuszewski T., Chrapoński J., *Wpływ technologii wytapiania próżniowego w tyglach z naniesionymi warstwami ochronnymi na skład chemiczny i strukturę stopu Ti-48Al-2Cr-2Nb*. Nowe technologie i materiały w metalurgii i inżynierii materiałowej. Materiały XI seminarium naukowego, Katowice, 16 maja 2003, [Katowice]: [Wydział Inżynierii Materiałowej i Metalurgii Politechniki Śląskiej], [2003], s. 213-218.
11. Szkliniarz W., Mikuszewski T., Juszczak B., *Wpływ składu chemicznego na strukturę i właściwości stopów na osnowie fazy międzymetalicznej TiAl*. Inż. Mater. 2003 R. 24 nr 6, s. 392-395.
12. Chrapoński J., Mikuszewski T., *Wpływ parametrów odlewania na strukturę pierwotną i jakość wlewków ze stopu Ti-48Al-2Nb-2Cr*. Inż. Mater. 2003 R. 24, nr 6, s. 667-670.
13. Szkliniarz W., Mikuszewski T., Chrapoński J., Juszczak B., Kościelna A., *The chemical composition structure and properties of gamma-TiAl phase based alloys melted in vacuum induction furnaces in ceramic crucibles*, Proceedings of

- the 10th World Conference on Titanium. Ti-2003 science and technology. Hamburg, 13-18 July 2003. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
14. Szkliniarz W., Mikuszewski T., *Modelowe badania leżności stopu Ti-48Al-2Cr-2Nb*. Nowe technologie i materiały w metalurgii i inżynierii materiałowej. Materiały XI seminarium naukowego, Katowice, 16 maja 2003, [Katowice]: [Wydział Inżynierii Materiałowej i Metalurgii Politechniki Śląskiej], [2003], s. 219-224.
 15. Szkliniarz W., Mikuszewski T., Chrapoński J., Juszczak B., Kościelna A., *Effects of boron, carbon and gadolinium additions on the microstructure and grain size of Ti-48Al-2Cr-2Nb alloy*. Proceedings of the 10th World Conference on Titanium. Ti-2003 science and technology, Hamburg, 13-18 July 2003. Weinheim: Wiley-VCH, 2003, pp. 2347-2353.
 16. Szkliniarz W., Mikuszewski T., Juszczak B., *Wpływ zawartości aluminium i prędkości chłodzenia na strukturę i właściwości stopów na podstawie fazy międzymetalicznej TiAl*. Rudy Metale 2004 R. 49 nr 4, s. 196-201.
 17. Szkliniarz A., Szkliniarz W., Mikuszewski T., *Ocena możliwości topnienia tytanu w litych tyglach ceramicznych*. Arch. Technol. Masz. Automatyz. 2011 vol. 31 nr 1.
 18. Szkliniarz W., Szkliniarz A., Mikuszewski T., *Wytapianie stopu Ti-47Al-2W-0,5Si w tyglach grafitowych*. Inż. Mater. 2012 R. 33 nr 5, s. 362-365.
 19. Juszczak B., *Kształtowanie struktury i właściwości stopów na podstawie fazy międzymetalicznej TiAl w procesach ich wytwarzania*. Rozprawa doktorska, Promotor: Szkliniarz W., Katowice 2006.
 20. Kościelna A., *Kształtowanie mikrostruktury i właściwości stopów na podstawie fazy międzymetalicznej TiAl w procesach obróbki cieplnej*. Rozprawa doktorska, Promotor: Szkliniarz W., Katowice 2005.
 21. Świaczny A., *Wpływ materiału tygla na strukturę pierwotną stopu Ti-48Al-2Nb-2Cr wytapianego w indukcyjnym piecu próżniowym*. Praca dyplomowa inżynierska, Promotor: Mikuszewski T., Katowice 2003.
 22. Gruszka G., *Wpływ szybkości stygnięcia w formie odlewniczej na strukturę pierwotną stopów na podstawie faz międzymetalicznych z układu Ti-Al*. Praca dyplomowa inżynierska, Promotor: Mikuszewski T., Katowice 2002.
 23. Kulik K., *Badanie leżności stopów na podstawie faz międzymetalicznych z układu Ti-Al*. Praca dyplomowa inżynierska, Promotor: Mikuszewski T., Katowice 2002.

24. Słaboń Ł., *Oddziaływanie przestrzeni topienia na proces wytapiania stopów na osnowie faz międzymetalicznych z układu Ti-Al*. Praca dyplomowa inżynierska, Promotor: Mikuszewski T., Katowice 2002.
25. Rubacha S., *Wpływ temperatury odlewania na strukturę pierwotną stopów na osnowie faz międzymetalicznych z układu Ti-Al*. Praca dyplomowa inżynierska, Promotor: Mikuszewski T., Katowice 2002.
26. Nadgrodkiewicz P., *Wpływa warunków odlewania i stygnięcia na mikrostrukturę i właściwości stopów z układu Fe-Al i Ti-Al*. Praca dyplomowa inżynierska, Promotor Mikuszewski T., Katowice 2009.
27. Grosman F, Schindler I., Hadasik E., Pawlicki J., Mikuszewski T., Greger M., *Ocena możliwości wytwarzania kompozytu Ti-SiC, Tytan i jego stopy. Przetwórstwo i zastosowanie w technice*. Materiały IV ogólnopolskiego sympozjum, Rzeszów – Łańcut, 1995, Rzeszów: Oficyna Wydaw. Politechniki Rzeszowskiej, 1995, s. 102-107.
28. Projekt POIG.01.01.02-00-015/08: *Nowoczesne technologie materiałowe stosowane w przemyśle lotniczym, w Programie Operacyjnym Innowacyjna GOSPODARKA (POIG)*. Projekt współfinansowany przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego.
29. Projekt OPUS NR 2014/2015/B/ST8/03184: *Optymalizacja efektu rozdrobnienia ziarn do zakresu nano – w stopach Mg- Li o zmiennej strukturze*.
30. Projekt Miniatura 2017/01/X/ST8/1900: *Ultralekkie stopy Mg-Li-Al. Modyfikowane Ti, B, Zr, Sr oraz RE*.
31. Mikuszewski T., *Melting and casting of ingots made of an Mg-Li type alloys*. Metalurgija 2014 vol. 53 iss. 4, s. 588-590.
32. Kuc D., Hadasik E., Mizera J., Mikuszewski T., *Plasticity and microstructure of magnesium – lithium alloys*. Technologies and properties of modern utility materials. XXI. Selected, peer reviewed papers from the XXI Conference on Technologies and Properties of Modern Utility Materials (TPMUM 2013), Katowice, Poland, May 17, 2013, Ed. by Jacek Mendala and Paweł Gradoń. Stafa-Zurich: Trans Tech Publications, 2014, s. 11-14. (Solid State Phenomena; vol. 212 1012-0394).
33. Mikuszewski T., Kuc D., *Wytwarzanie, struktura pierwotna i właściwości plastyczne wybranych stopów wieloskładnikowych Mg-Li*. Inż. Mater. 2014 R. 35 nr 3, s. 258-262.

34. Hadasik E., Kuc D., Mikuszewski T., Schindler I., *Microstructure and plastic properties of Mg-Li alloys smelted in vacuum induction furnaces after hot working*. Arch. Metall. Mater. 2017 vol. 62 iss. 3, s. 1427-1432.
35. Bednarczyk I., Kuc D., Mikuszewski T., *The microstructure and mechanical properties of magnesium alloys Mg-Li-RE after the process of casting and extrusion*. Arch. Metall. Mater. 2018 vol. 63 iss. 1, s. 35-38.
36. Król M., Staszuk M., Mikuszewski T., Kuc D., *Refinement effect of RE in light weight Mg-Li-Al alloys*. J. Therm. Anal. Calorimetry 2018 vol. 134 iss. 1, s. 333-341.
37. Dutkiewicz J., Bobrowski P., Rusz S., Hilser O., Tański T., Borek W., Łagoda M., Ostachowski P., Pałka P., Boczek G., Kuc D., Mikuszewski T., *Effect of various SPD techniques on structure and superplastic deformation of two phase MgLiAl alloy*. Met. Mater. Int. 2018 vol. 24 iss. 5, s. 1077-1081.
38. Bednarczyk I., Kuc D., Mikuszewski T., *The microstructure and properties of magnesium alloys Mg-Li-Ca after the process of extrusion*. METAL 2017. 26th International Conference on Metallurgy and Materials, May 24th-26th, 2017, Brno, Czech Republic, Conference proceedings, [Dokument elektroniczny]. Ostrava: Tanger, 2018, dysk optyczny (CD-ROM) s. 396-400.
39. Król M., Mikuszewski T., Kuc D., Tański T., Hadasik E., *Thermal assessment of modified ultra-light magnesium-lithium alloys*. Arch. Metall. Mater. 2017 vol. 62 iss. 4, s. 2433-2440.
40. Biało-brzeski A, Saja K., *Experimental stand for melting and casting of ultralight Mg-Li alloys*. Archives of Foundry Engineering tom 11/3, 2011, 17-20.
41. Projekt Strategiczny nr FSB-71/RM3/2010 (POIG.01.01.02-00-015/09) pt. *Zaawansowane materiały i technologie ich wytwarzania, zadanie: Odlewanie grawitacyjne nowoczesnych stopów magnezu z dodatkiem metali ziem alkalicznych, lata 2010-2013, Kierownik zadania: Rzychoń T.*
42. Rzychoń T., *Stopy Mg-Al-Ca-Sr przeznaczone do odlewania grawitacyjnego do form piaskowych. Struktura, właściwości i mechanizmy umocnienia*, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 2018, ISBN 978-83-7880-550-2.
43. Rzychoń T., Dybowski B., *The Mg₂Sn precipitation process in the Mg-7Sn alloys with the addition of silicon and aluminium*. Acta Physica Polonica A, 130(4) 2016 1037- 1040.
44. Rzychoń T., Dybowski B., *The influence of aluminum on the microstructure and hardness of Mg-5Si-7Sn alloy*. Archives Metallurgy and Materials 61 (2016) 425-432.

45. Piątkowski J., Binczyk F., *The alloying effect of the mechanical properties of AlSi17 alloy*. Acta Metallurgica Slovaca, vol. 7, No 3, 2001.
46. Piątkowski J., Binczyk F., *Crystallisation AlSi17 alloy with Mo, W and Nb additions*. Materials Engineering. vol. 10, No 3. Žilina, Slovak Republic, 2003.
47. Piątkowski J., Binczyk F., *Reasons for the increase of hardness of hypereutectic of AlSi with additions alloys after heat treatment*. Archives of Material Science vol. 23, No 4, 2002.
48. Piątkowski J., *Wpływ dodatków stopowych oraz modyfikacji na strukturę i właściwości obrabianych cieplnie siluminów nadeutektycznych*. Rozprawa doktorska, Katowice, 2000, Promotor: Binczyk F.
49. Ślężiona J., Dyzia M., Piątkowski J., *Aluminium i jego stopy*. Rozdział w monografii z okazji jubileuszu 40-lecia Wydziału Inżynierii Materiałowej i Metalurgii Pol. Śl. Nowoczesne materiały metaliczne terażniejszość i przyszłość. Katowice, 2009.
50. Piątkowski J., *Zjawiska fizykochemiczne kształtujące strukturę i właściwości mechaniczne oraz stabilność technologiczną nadeutektycznych stopów Al-Si-Me poddanych przegrzaniu*. Monografia habilitacyjna. Pol. Śląska, Katowice 2013.
51. Gontarczyk A., *Kształtowanie struktury i właściwości mechanicznych odlewów ciśnieniowych ze stopów Al-Si-Mg-Mn(Cu)*. Rozprawa doktorska, Katowice 2018. Promotor: Piątkowski J.
52. Kamiński P., *Wpływ wybranych metod Lean Manufacturing na jakość procesu produkcji odlewów przeznaczonych dla motoryzacji*. Rozprawa doktorska, Katowice 2016. Promotor: Piątkowski J.
53. Brzezińska A., Mikuszewski T., Sobota J., Rodak K., *Mikrostruktura i właściwości mechaniczne eutektycznego stopu Al-33%Cu po zastosowaniu odkształcania metodą KoBo*, Obróbka Plastyczna Metali T. 29, nr 2 (2018).
54. Dobrzański L.A., *Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo*. WNT, Gliwice-Warszawa 2002.
55. Sadovskij V.D., *Strukturnyj mekhanizm fazovoj perekristallizacii pri nagreve stali*. Sbornik Instituta AN SSSR, Uralskij filial 1958.
56. Bočvar A.A., *Osnovy termičeskoj obrabotki splavov*. GNTI 1931.

List of figures

Fig. 3.1. Schematic representation of melting and casting technology for titanium alloys

Fig. 3.2. Crucible with $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$, mounted in a coil with a graphite liner and powder interlayer before melting (A), after the first use (B), after the fourth use (C)

Fig. 3.3. C_{HIP} crucibles before the melting process (A) and after the first use (B)

Fig. 3.4. Comparative fluidity test results for Ti-47Al-2Nb-2Cr alloy: shape and dimensions of graphite casting mould and titanium alloy samples [23]

Fig. 3.5. Appearance of the furnace chamber after melting the Mg-7.5Li alloy in a vacuum

Fig. 3.6. Particles of ceramic mass, detached from the refractory lining and lying at the bottom part of the LAZ431 alloy ingot

Fig. 3.7. LAZ431 alloy casting after casting into a bentonite green sand mould with protective coating (A, B) and into a graphite mould (C, D)

Fig. 3.8. The external surface and the longitudinal section of the alloy ingots AZ31-7.5Li (top) and AZ31-4Li (bottom); casting temperature 750 C

Fig. 3.9. Macro- and microstructure of the LX41 alloy: pouring temperature 640°C (A) and 690°C (B)

Fig. 3.10. Phases in AZ31-4Li (a) and AZ31-7,5Li (b) alloys

Fig. 3.11. Microstructure of AZ31-4Li alloy obtained using different casting parameters

Fig. 3.12. Structure of LX41 alloy: unmodified (A) and modified RE (B), Sr (C) and TiB (D)

Fig. 3.13. Microstructure of the AXJM91 alloy (A) and AXJM53 alloy (B) [43]

Fig. 3.14. Alloy structure Mg-9% Al-1% Ca-0,7% Sr: intermetallic phases Al_2Ca and Al_4Sr in interdendritic spaces (A) and $Mg_{17}Al_{12}$ phase (B) [43]

Fig. 3.15. The structure of the Mg-8% Sn-1% Si alloy with a tin content overestimated by 2% compared to the assumed one

Fig. 3.16. Normal structure of Mg-6%Sn-2%Al-1%Si alloy (A) and alloy structure Mg-7% Sn-2% Al-1.5% Si with an excessive content of Sn and Si (B) [43, 44]

Fig. 3.17. AlSi17MgCu alloy microstructure: A) before modification; B) after modifying 0.05% P; C) after high-temperature treatment

Fig. 3.18. Morphology of Si crystals after high-temperature treatment (HTT)

Fig. 3.19. Al-33% Cu alloy as-cast microstructure [53]

Agnieszka FORMALCZYK¹, Joanna WILLNER¹, Bernadeta GAJDA²

Rozdział 4

WYKORZYSTANIE METOD HYDROMETALURGICZNYCH W ODZYSKU METALI SZLACHETNYCH Z MATERIAŁÓW ODPADOWYCH

4.1. Wprowadzenie

Wśród metali z grupy platynowców (PGM – Precious Group Metals, w skład których wchodzi 6 metali), najbardziej ekonomiczne i te o największym potencjale to platyna, pallad i rod, podczas gdy ruten, iryd i osm są mniej rozpowszechnione, a zapotrzebowanie na nie jest mniejsze. Ze względu na właściwości chemiczne, takie jak aktywność katalityczna, obojętność chemiczna, a także odporność na korozję, platyna (Pt), pallad (Pd) i rod (Rh) znajdują szerokie zastosowanie w branży przemysłowej (sektor chemiczny, rafinacja ropy naftowej, produkcja szkła), samochodowej (katalizatory samochodowe, filtry DPF) czy jubilerskiej. PGM są drogimi pierwiastkami ze względu na rzadkość ich występowania w skorupie ziemskiej (stężenie około 0,001%) oraz lokalizację występowania – ich zasoby mineralne głównie są zlokalizowane w Afryce Południowej i Rosji [1-3]. Obecnie większość pierwotnej produkcji PGM pochodzi z rud siarczkowych, które zazwyczaj zawierają również nikiel, miedź i inne metale. Roczna produkcja PGM wynosi około 400 t [4], z czego platyna stanowi około 190 t [5]. Trudności związane z podstawową produkcją PGM obejmują: wydobycie, przetwarzanie, generowanie dużej ilości odpadów, duże zużycie energii i wody. Wszystko to ma kluczowe znaczenie w stabilnej podaży tych pierwiastków. Ocenia się, że zapotrzebowanie na energię do rafinacji Pt (243 000 MJ/kg), Rh (683 000 MJ/kg) i Pd (72 700 MJ/kg) jest znacznie większe niż w przypadku stali (<35 MJ/kg) [6], przez co procesy wydobycia, rozdziału i rafinacji PGM stanowią

¹ Politechnika Śląska, Katedra Metalurgii i Recyklingu

² Politechnika Częstochowska, Katedra Ekstrakcji i Recykulacji Metali

ogromne obciążenie dla środowiska. Obecnie 41,5% Pt, 81,1% Pd i 81,7% Rh spośród produkowanych na całym świecie platynowców wykorzystuje się w przemyśle motoryzacyjnym do produkcji katalizatorów [5]. Pomimo nowych trendów w motoryzacji i promowania pojazdów z napędem elektrycznym, zapotrzebowanie na platynę wykorzystywaną w branży samochodowej jest ciągle na wysokim poziomie, a katalizatory samochodowe odpowiadają za znaczną część globalnego popytu na Pt, Rh i Pd (tab. 4.1). Zużyte katalizatory zawierają PGM na poziomie 2-10 g/kg, co znacznie przewyższa ich zawartość w surowcach pierwotnych (~0,01 g/kg) [7].

Tabela 4.1

Całkowita podaż i popyt na PGM [t] w latach 2017-2018 [5]

[tona]	2017			2018		
	Pt	Pd	Rh	Pt	Pd	Rh
Podstawowa dostawa	190,4	220,1	24,4	190,1	216,7	24,1
Zapotrzebowanie i recykling - katalizatory samochodowe:						
Popyt brutto	103,2	255,6	26,4	96,5	258,2	26,7
Recykling	41,2	59,7	9,3	44,1	63,7	10,2
Zapotrzebowanie netto	62,0	195,9	17,1	52,4	194,5	16,5
Ogółem:						
Zapotrzebowanie przemysłowe	52,8	57,5	5,4	59,2	55,0	7,1
Popyt brutto	232,6	320,1	31,8	229,0	320,1	33,9
Recykling	58,8	73,7	9,3	60,2	77,5	10,2
Zapotrzebowanie netto	173,8	246,4	22,5	168,8	242,5	23,6

W Europie zapotrzebowanie na platynowce wynika głównie z ich zastosowania w katalizatorach samochodowych – 69% całkowitego zapotrzebowania, szacowanego na około 70 ton [8]. Metale z grupy platynowców mają zatem fundamentalne znaczenie dla nowych technologii – platyna stosowana jest w katalizatorach, ale również w ogniwach paliwowych [5, 9] – a UE w 98% jest zależna od importu tego surowca [10]. Nie dziwi zatem, że przy tak widocznej różnicy w zawartości PGM w surowcach pierwotnych i wtórnych, rośnie potrzeba recyklingu katalizatorów samochodowych (i innych surowców wtórnych) i odzysk PGM dla zapewnienia ciągłości łańcucha dostaw platynowców i utrzymania gospodarki PGM w obiegu

zamkniętym. W 2018 roku ilość platyny odzyskanej na całym świecie z katalizatorów wzrosła o 7%, do 44,1 ton. Większość odzysku platyny z katalizatorów samochodowych dotyczyła rynku w Ameryce Północnej, gdzie odnotowano 9% wzrost wielkości recyklingu, podczas gdy w Europie recykling wzrósł o 6% [5]. Porównanie całkowitej podaży i popytu na PGM w 2018 roku względem 2017 roku przedstawiono w tab. 4.1.

4.2. Metody przerobu i odzysku platynowców z katalizatorów samochodowych

Producenci samochodów zaczęli wprowadzać katalizatory samochodowe do obiegu w latach 70. w Stanach Zjednoczonych i w latach 80. w Europie Zachodniej. Od tego czasu na całym świecie zapotrzebowanie na platynowce do produkcji katalizatorów samochodowych zaczęło gwałtownie rosnąć i do dziś utrzymuje się na wysokim poziomie. Obecnie około 98% produkowanych samochodów jest wyposażonych w katalizatory zawierające platynowce (głównie platynę, rod i/lub pallad), które redukują do 90% CO i NO_x oraz do 80% węglowodorów zawartych w produkowanych spalinach [11, 12]. W katalizatorach jako nośniki stosuje się elementy ceramiczne lub metalowe. Obecnie jednak większość katalizatorów samochodowych produkowana jest z materiałów ceramicznych (ok. 96%) o strukturze plastra miodu z naniesioną porowatą warstwą katalizatora [13]. Ceramiczny nośnik może stanowić kordieryt (Mg₂Al₄Si₅O₁₈) lub podobne chemicznie stabilne tlenki (np. MgO·Al₂O₃, 3Al₂O₃·2SiO₂-Al₂O₃·TiO₂, 3Al₂O₃·2SiO₂), na które nanosi się drobne cząstki PGM [13]. W zależności od producenta i zastosowania, stężenie PGM w katalizatorach jest bardzo różne i dla Pt wynosi 300-1000 µg/g, dla Pd 200-800 µg/g, a dla Rh 50-120 µg/g [14]. Dodatkowo platynę stosuje się jako katalizator w różnych reakcjach chemicznych procesów przemysłowych m.in. utleniania amoniaku, katalitycznego krakingu węglowodorów, hydrokrakingu w produkcji benzyny wysokooktanowej czy kwasu siarkowego. Przykłady zastosowań katalizatorów będących nośnikami platyny i metali jej towarzyszących wraz ze składem materiałowym przedstawiono w tab. 4.2.

Odzysk wysokiej wartości platynowców ze zużytych katalizatorów stał się obecnie koniecznością praktykowaną na całym świecie. Działalność w zakresie recyklingu katalizatorów zawierających PGM prowadzona jest przez firmy takie jak: Johnson Matthey (Wielka Brytania i USA), BASF (USA) i Umicore (Belgia) czy Hereaus (Niemcy), co zapewnia zakładom ciągły dostęp do platynowców, pochodzących z zasobów „górnictwa miejskiego” uzupełniając tym samym dostawy metali

szlachetnych pochodzących z surowców pierwotnych [18]. Zużyte katalizatory zawierające Pt i inne cenne metale przerabia się na drodze pirometalurgicznej i/lub hydrometalurgicznej, co pozwala na efektywną ekstrakcję, separację metali i ich odzysk na poziomie około 95% dla platyny i palladu oraz 70% dla rodu. W procesie przerobu katalizatorów stosuje się wiele operacji pośrednich oraz przygotowawczych, zmierzających do wydzielenia czystego metalu.

Operacje te obejmują cztery podstawowe etapy: ujednorodnianie, zagęszczanie, rozpuszczanie/topienie i rozdzielanie metali oraz ich oczyszczanie.

Tabela 4.2

Przykłady katalizatorów na bazie platyny [12, 15-17]

Rodzaj katalizatora	Zastosowanie katalizatora	Przykładowy skład
Katalizator samochodowy Pt - Pd - Rh	Redukcja toksycznych gazów samochodowych	3,68% MgO, 0,43% CaO, 13,94% Al ₂ O ₃ , 12,54% SiO ₂ , 20% Fe, 0,01% Cu, 0,04% Ni, 0,16% Pt, 0,12% Pd, 0,042% Rh
		20,3% Al, 5,9% Mg, 1,2% Ba, 1,5% Zr, 6,2% Ce, 2300 ppm Pt, 530 ppm Rh
		0,035% Pt, 0,013% Pd, 0,008% Rh, 44,3% Al, 38,3% Si, 14,8% Mg, 1,6% Fe, 0,56% Ce, 0,51% Ni
Katalizator Pt i Ni:	Uwodornienie acetofenonu, reforming parowy n-butanu z wytworzeniem wodoru i redukcja aromatycznych związków nitrowych	0,125% Pt, 2,5% Ni, 0,28% Zn, 0,05% Zn, 0,02% Cu, 2,8% materiał węglowy
Katalizator Pt - Rh lub Pt - Pd - Rh	Katalityczne utlenianie amoniaku do tlenku azotu za pomocą powietrza	16,76% Pt, 1,87% Rh, 0,14% Pd, 0,01% Ag i 0,0012 Au
Katalizator na bazie Pt - Co	Proces Fischera-Tropscha (FT) do produkcji węgłowodoru z gazu syntezowego	Wosk (60–70%), tlenek kobaltu (8–10%), tlenek glinu (20–27%) i niewielka ilość platyny

W przypadku stosowania metod pirometalurgicznych rozdrobniony nośnik pokryty platynowcami zostaje stopiony z dodatkiem innego metalu, który pełni funkcję wiążącą (stanowi ciekłą osnowę). Metale szlachetne przechodzą w tej operacji do stopu, a nośniki gromadzące się w żużlu są oddzielane i złomowane. W tym etapie otrzymuje się metal bogaty w platynowce, poddawany następnie rafinacji [11]. W tab. 4.3 scharakteryzowano stosowane w praktyce przemysłowej metody pirometalurgiczne.

Tabela 4.3

Pirometalurgiczne metody przerobu katalizatorów [11]

Nazwa metody	Opis procesu
Metoda RoseTM	Rozdrobnione katalizatory łączone są z tlenkiem miedzi (II) i wraz z tlenkiem żelaza (II), koksem, wapnem i krzemionką stapiane są w piecu elektrycznym. Platynowce ekstrahowane są z roztopionej miedzi, ceramiczne nośniki stopione z wapnem, krzemionką i tlenkiem żelaza przechodzą do żużla. Miedź wraz z platynowcami wysyłana jest do pieca utleniającego, gdzie następuje utlenienie miedzi, a metale szlachetne zostają odseparowane. Otrzymany produkt zawiera do 75% Pt, który poddany zostaje dalszej rafinacji. Utleniona miedź jest zredukowana w piecu elektrycznym i ponownie użyta.
Metoda stapiania	Katalizatory są stapiane z żelazem w temperaturze powyżej 2273 K. Po stopieniu, żużel oddzielany jest od fazy metalicznej na skutek różnicy gęstości, a otrzymana faza metaliczna ługowana jest w kwasie siarkowym (VI) w celu wytrącenia żelaza z platynowców.
Metoda metalu zbieracza	Rozdrobniony nośnik ceramiczny zostaje stopiony z dodatkiem innego metalu, który pełni funkcję wiążącą. Jako metal-kolektor stosowane są przede wszystkim miedź i ołów, ale również nikiel i żelazo. Metale szlachetne przechodzą do kąpieli metalicznej i są oddzielane od żużla. Stop metalu-kolektora wzbogacony w platynowce poddawany jest rafinacji, najczęściej w procesie elektrolizy, po którym metale szlachetne są gromadzone w szlamie. Metoda ta pozwala na odzysk platynowców na poziomie 95% Pt i Pd oraz 85% Rh.
Metoda Johnson-Matthey	Topienie rozdrobnionych katalizatorów odbywa się w tyglu zawierającym metal kolektor (żelazo lub miedź) z dodatkiem topników i przy użyciu palnika plazmowego. Otrzymany w ten sposób żużel jest łatwy do oddzielenia od części metalicznej, a odzysk metali szlachetnych następuje poprzez zgromadzenie ich w metalu zbierającym. Temperatura procesu waha się od 1773 do 2173 K.

Hydrometalurgiczne metody odzysku PGM umożliwiają selektywne wydzielenie jonów metali z roztworów wodnych i postrzegane są jako korzystniejsze, ze względu na zastosowanie znacznie niższych temperatur, lepszą kontrolę procesu oraz możliwość jego prowadzenia zarówno na małą jak i dużą skalę. Generowane ścieki są również

łatwiejsze w ich utylizacji, w porównaniu do lotnych produktów spalania podczas procesów pirometalurgicznych. Zazwyczaj, proces hydrometalurgiczny obejmuje wymywanie, zateżanie, ekstrakcję, odpędzanie i odzyskiwanie metalu w postaci metalicznej lub w postaci związków soli [11, 18].

Najczęściej stosowane metody hydrometalurgiczne sprowadzają się do przeprowadzenia platynowców najpierw w postaci kompleksów chlorowych poprzez rozpuszczanie ich odpowiednio w wodnych roztworach chlorków, chloranów, chloru, wody utlenionej, bromianów, azotanów i wody królewskiej. Otrzymany roztwór zawierający platynowce (o niewielkim stężeniu) jest zateżany, a w kolejnym etapie prowadzona jest ich ekstrakcja. W tab. 4.4 przedstawiono opis stosowanych metod hydrometalurgicznych do przerobu katalizatorów samochodowych.

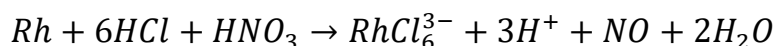
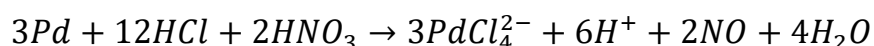
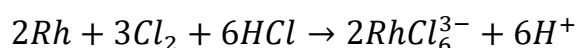
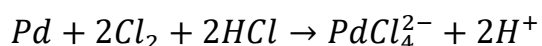
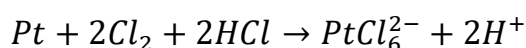
Tabela 4.4

Hydrometalurgiczne metody przerobu katalizatorów [11]

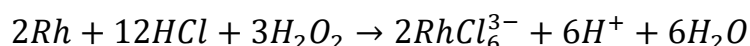
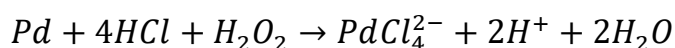
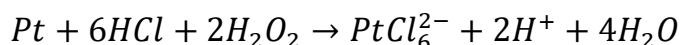
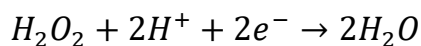
Metoda	Opis
Ekstrakcja wodą królewską	W wyniku roztwarzania w wodzie królewskiej platyna przechodzi do roztworu w postaci $PtCl_4^{2-}$. W kolejnym etapie prowadzona jest cementacja proszkiem Al lub Zn, podczas której platynowce w zateżonych roztworach są redukowane do zerowego stopnia utlenienia. Ostatnim etapem jest rafinacja platynowców. W metodzie tej często stosowany jest także dodatek H_2O_2 w celu zapewnienia zupełnego roztworzenia platyny i palladu oraz H_2SO_4 , by umożliwić roztworzenie rodu.
Metoda rozdzielania	Rozdrobniony i ujednorodniony materiał katalizatorów poddawany jest mieleniu z dodatkiem węgla oraz mieszaniny chlorków (NaCl, KCl oraz $CaCl_2$). Tak otrzymany wsad jest ogrzewany, a następnie przedmuchiwany tlenem (8-10%). Mieszanina następnie płukana jest wodą, po czym następuje rozdział platynowców oraz klasyczne ich oczyszczanie.
Metoda chlorowania	Materiał rozdrobnionych katalizatorów poddawany jest kalcynacji i redukcji tlenkiem węgla w obecności NaCl, a następnie przedmuchiwany powietrzem. Tak przygotowany roztwór chlorowany jest w podwyższonych temperaturach – powyżej 1473 K, gdyż tylko taka temperatura pozwala na odparowanie frakcji metalicznej. Następnie platynowce są ługowane, strącane z wykorzystaniem SO_2 lub TeO_2 i oczyszczane.
Metoda ekstrakcji cyjankami	W metodzie tej wykorzystany jest cyjanek reagujący pod ciśnieniem. W temperaturze i przy ciśnieniu pokojowym, reakcja pomiędzy cyjankiem sodu, a metalami szlachetnymi nie następuje, co jest spowodowane słabą kinetyką reakcji, jednak zastosowanie temperatury rzędu 393-453 K pozwala na wyługowanie metali z grupy platynowców, cyjankiem sodu. Metodą tą możliwy jest odzysk odpowiednio 96% Pt, 97,8% Pd i 92% Rh.

4.3. Badania odzysku metali szlachetnych z odpadów przy wykorzystaniu metod hydrometalurgicznych

Na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej od kilku lat prowadzone są badania przerobu surowców odpadowych, w tym zużytych katalizatorów samochodowych przy wykorzystaniu metod hydrometalurgicznych. Materiały odpadowe, będące nośnikiem metali szlachetnych takich jak platyna, pallad i rod ługowane są w roztworach wody królewskiej (aqua regia), oraz roztworach kwasów z dodatkiem H_2O_2 oraz O_3 . Powstający podczas procesu ługowania chlor zapewnia wysoki potencjał utleniający oraz wysokie stężenie jonów chlorkowych [19]. W rezultacie otrzymane po procesie ługowania platynowce mają głównie postać chloro-kompleksu zgodnie z reakcjami [20]:



Platynowce obecne w zużytych katalizatorach można również ługować w środowisku kwasu chlorowodorowego za pomocą innych niż wymienione powyżej środków utleniających, na przykład H_2O_2 , Cl_2 itp. [1]. Zastosowanie H_2O_2 ze względu na jego wysokie własności utleniające pozwala na całkowite rozpuszczenie platyny i palladu. Reakcje ługowania PGMów w obecności nadtlenu wodoru zachodzą zgodnie z następującymi równaniami:

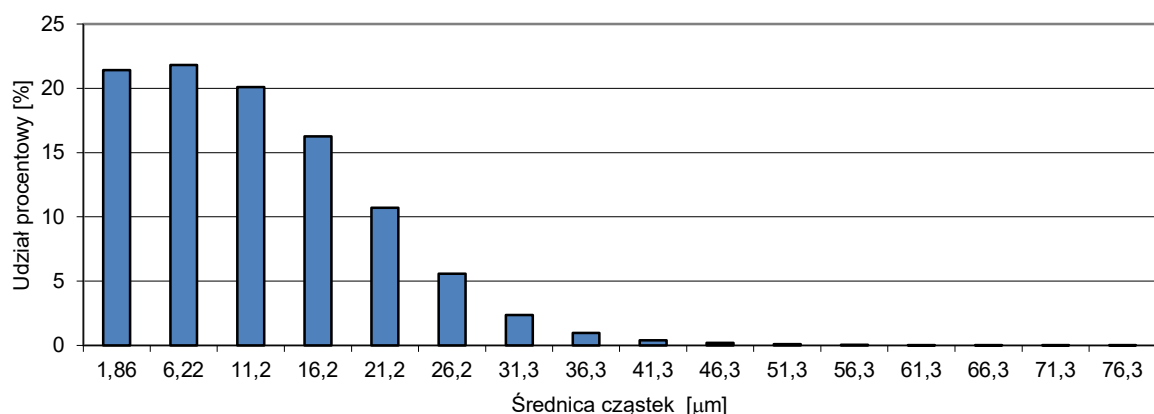


W pracy [2] przedstawiono diagramy Eh-pH dla powyższych układów, co potwierdza możliwą rozpuszczalność Pt, Pd i Rh jako chloro-kompleksów w ośrodkach HNO_3/HCl i $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCl}$.

Kolejnym medium o silnych własnościach utleniających wykorzystanym w badaniach jest ozon (standardowy potencjał redoks równy 2,07 V). Wielu badaczy badało wykorzystanie ozonu jako środka utleniającego w procesie ługowania metali szlachetnych Au, Ag, Cu [20-22] oraz PGM [23] z rud lub złomu metalicznego [24], jednak brak jest publikacji dotyczących wykorzystania ozonu do usuwania platynowców ze zużytych katalizatorów.

4.3.1. Przygotowanie materiału do badań

Jako materiał do badań wykorzystano zhomogenizowaną mieszaninę różnych typów katalizatorów na nośnikach ceramicznych. Monolity ceramiczne wstępnie rozdrobniono, a następnie zmielono za pomocą młyna kulowego do osiągnięcia maksymalnej wielkości cząstek 0,5 mm. Rozdrobniony materiał poddano analizie mającej na celu charakterystykę ziarnową przy użyciu analizatora IPS-L (Infrared Partical Sizer–L). Wyniki analiz dla frakcji $<80 \mu\text{m}$ pokazano na rys. 4.1.



Rys. 4.1. Udział procentowy ziaren w materiale badawczym o wielkości ziaren $<80 \mu\text{m}$

Z przeprowadzonej analizy ziarnowej wynika, że ponad 90% zbadanych ziaren należy łącznie do klas ziarnowych o średnicy nie przekraczającej wielkością $30 \mu\text{m}$. Najliczniejszą grupą ziarnową w badanej frakcji jest klasa ziarnowa oscylująca w przedziale średnic cząstek 1,86-11,2, której udział procentowy wynosi ponad 63%.

Dodatkowo, przeprowadzona analiza składu chemicznego poszczególnych frakcji, wykazała najwyższą zawartość PGM w najmniejszych frakcjach materiału i taką frakcję wykorzystano w badaniach. Ilość katalizatorów użytych jako próbka w każdym eksperymencie wynosiła 30 g.

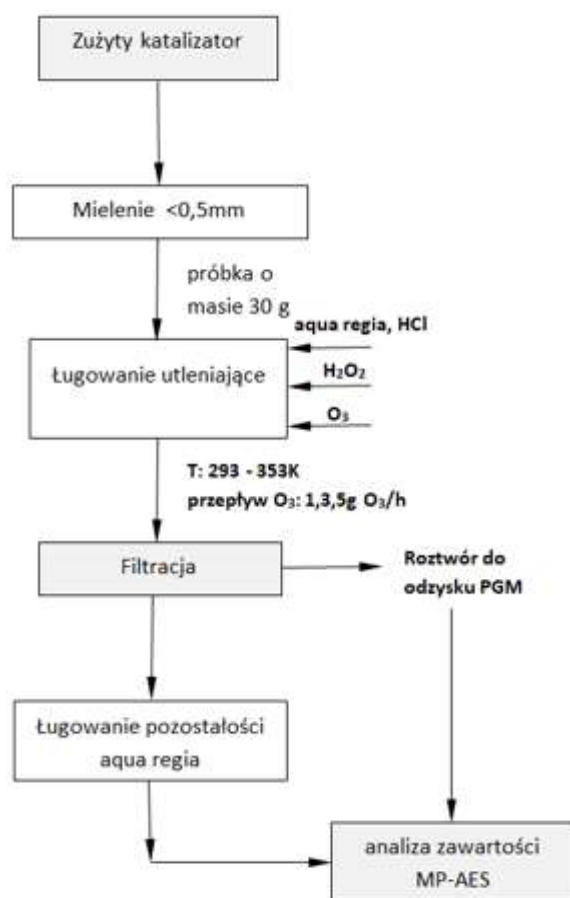
4.3.2. Analiza zawartości poszczególnych pierwiastków

Zawartości początkowe i końcowe z platyny, palladu i rodu w próbce oznaczone były za pomocą mikrofalowej plazmowej spektroskopii emisji atomowej (MPAES) (Agilent MP-AES 4200). Analizowano nie tylko roztwory otrzymane po ługowaniu, ale również pozostałości po procesie filtracji otrzymanych roztworów.

4.3.3. Metodyka badawcza

W prezentowanych badaniach skoncentrowano się na ługowaniu w obecności utleniaczy w postaci aqua regia, H_2O_2 oraz O_3 . Przeprowadzone eksperymenty obejmowały badania:

- testy z użyciem 270 ml 3M HCl i 30 ml H_2O_2 (odpowiednio 3%, 5%, 10%, 15% i 30%), testy te przeprowadzono w temperaturach: 293 K-353 K,
- testy przy użyciu 300 ml 3M HCl i przy przepływie O_3 (odpowiednio przy przepływie O_3 w zakresie 1, 3, 5 g/h),
- badania przy użyciu 300 ml aqua regia.



Rys. 4.2. Schemat procesu ługowania zużytych katalizatorów samochodowych na nośnikach ceramicznych przy wykorzystaniu różnych czynników ługujących

Próbki do analizy pobierano odpowiednio po 0,5 h, 1 h, 2 h, 3 h i po 4 h. Próbki stałe – pozostałości po procesie ługowano na gorąco w wodzie królewskiej. Do zapewnienia przepływu ozonu wykorzystano generator SPALAB Korona L 20. Eksperymenty z napowietrzaniem ozonem przeprowadzono w temperaturze pokojowej 293 K, stosując zakres prędkości przepływu 1-5 g O₃/h przez 4 godziny. Ozon wprowadzono bezpośrednio do zmielonej pulpy, bez jakiegokolwiek mechanicznego mieszania. Schemat procesu z podziałem na poszczególne etapy przedstawiono na rys. 4.2.

4.3.4. Wyniki badań i dyskusja wyników

Wyniki badań oraz parametry procesu ługowania nośników ceramicznych zużytych katalizatorów samochodowych przedstawiono w tab. 4.5-4.8. Wpływ stężenia nadtlenu wodoru w temperaturze 333 K na rozpuszczanie Pd, Rh i Pt w roztworze ługującym zaprezentowano w tab. 4.5.

Wyniki badań porównano z testami ługowania zużytych katalizatorów w obecności wody królewskiej. Przedstawione rezultaty badań potwierdzają, że rozpuszczanie każdego PGM wzrasta wraz ze wzrostem czasu wmywania.

W przypadku ekstrakcji platyny szybkość rozpuszczania Pt jest znacznie mniejsza w próbach z zastosowaniem H₂O₂ niż w przypadku zastosowania wody królewskiej (traktowanych jako warunki odniesienia). Podniesienie temperatury procesu znacznie poprawiło wyniki procesu, natomiast zwiększenie koncentracji H₂O₂ wykorzystanego w procesie do 30% nie poprawiło otrzymanych wyników.

W przypadku badań ekstrakcji palladu wyniki ługowania Pd uzyskane w procesie ługowania 3M HCl z nadtlakiem wodoru były lepsze niż wyniki uzyskane dla warunków odniesienia, tj. aqua regia. Natomiast otrzymane w powyższych eksperymentach wyniki ekstrakcji rodu (podobnie jak w przypadku platyny) były znacznie gorsze niż w przypadku aqua regia. Przeprowadzone badania pozwalają stwierdzić, że tylko dla palladu uzyskano zadowalające wyniki. Wyniki pozostały na wysokim poziomie, niezależnie od stężenia nadtlenu wodoru. Zwiększenie temperatury, w której prowadzi się proces, poprawiło wyniki również dla platyny i rodu. Najkorzystniejsze wyniki uzyskano dla zakresu stężeń nadtlenu wodoru wynoszącego 5-15%, co jest dodatkowo korzystne ze względu na niższą szkodliwość dla środowiska naturalnego. Pełne wyniki tych badań zamieszczone zostały w publikacji [13].

Badania przedstawione w powyższej publikacji kontynuowano w celu określenia wpływu temperatury na proces ługowania platynowców ze zużytych katalizatorów samochodowych przy wykorzystaniu H₂O₂ w stężeniach pozwalających na uzyskanie poziomów ekstrakcji PGM, tj. 5%, 10% oraz 15%.

Parametry oraz wyniki badań ługowania nośnika katalizatora w H₂O₂ i aqua regia [13]

Stężenie H ₂ O ₂ [%]	Czas [s]	Temperatura [K]	Stężenie [mg/dm ³]		
			Pt	Pd	Rh
	próbka wyjściowa		201,8	413	92
3	1800	293	73,7	182	3
	3600		102	191	3
	7200		104,7	195	3,3
	10800		141,4	210,5	4,4
	14400		135,8	212,3	5
5	1800	293	17,8	152,1	2,2
	3600		79,4	182,1	3
	7200		105,3	160,8	4,4
	10800		166,6	248,7	5,5
	14400		192,1	252,4	8
10	1800	293	16,2	157,3	2,2
	3600		99,3	181,2	3,6
	7200		104,3	184,6	3,4
	10800		123,6	218,2	4,5
	14400		138,2	219,2	4,6
15	1800	293	25,5	146,5	2,7
	3600		109,3	194,3	3,5
	7200		130,7	198,7	4,1
	10800		144,5	205	4,8
	14400		176,7	222,9	5,8
30	0	293	201,8	413	92
	1800		0	108,2	1,71
	3600		0	138,2	1,86
	7200		14,4	162,9	2,6
	10800		24,6	167,8	3,92
	14400		65,4	298,7	6,2
aqua regia	1800	293	192	121,7	5,5
	3600		190,5	120,1	5,6
	7200		205,4	130,6	6
	10800		213,1	134,3	6,1
	14400		226,6	147,1	7

Parametry oraz wyniki badań ługowania nośnika katalizatora w zastosowaniu H₂O₂ w różnych zakresach temperaturowych przedstawiono w tab. 4.6-4.8.

Wpływ temperatury ługowania nośnika katalizatora w z dodatkiem 5% H₂O₂

Stężenie H ₂ O ₂ [%]	Czas [s]	Temperatura [K]	Stężenie [mg/dm ³]		
			Pt	Pd	Rh
	Próbka wyjściowa		185,2	235,5	106,1
5	1800	293	10,8	83,6	0,86
	3600		13,8	98,3	0,92
	7200		65,8	126,3	1,22
	10800		72,1	146,7	1,47
	14400		92,4	158,4	1,53
	1800	313	10,5	136,5	1,86
	3600		19,1	137,9	1,97
	7200		78,6	140,3	2,11
	10800		89,9	143,9	2,11
	14400		101,7	152,8	2,25
	1800	333	21,3	131,0	2,44
	3600		54,0	140,8	2,54
	7200		87,8	144,5	2,59
	10800		102,8	149,1	3,03
	14400		149,12	157,1	3,06
	1800	353	85,9	83,2	3,43
	3600		135,4	144,0	3,84
	7200		136,4	150,4	3,01
	10800		140,7	151,5	5,80
	14400		168,4	153,2	6,57

W procesach ekstrakcji platyny w omawianym procesie najlepsze wyniki uzyskano dla wysokich temperatur (333, 353 K) oraz przy stężeniu czynnika ługującego, jakim był H₂O₂ na poziomie 10% i 15%. Co istotne dla procesu prowadzonego w temperaturze 353 K i dla stężenia H₂O₂ równego 15% – wysoka koncentracja platyny w roztworze utrzymywała się już od pierwszego pomiaru (po czasie 1800 s) i podczas kolejnych pomiarów niewiele już wzrosła. Zatem, powyższe parametry procesowe są optymalne do ługowania platynowców z odpadów, jakimi są zużyte katalizatory samochodowe.

Dla procesów ekstrakcji palladu nie zaobserwowano wyraźnej zależności stężenia palladu w roztworze od parametrów takich jak czas, temperatura czy też stężenie H₂O₂. Efektywność procesu była na podobnym poziomie jak w poprzednich eksperymentach.

Wpływ temperatury ługowania nośnika katalizatora w z dodatkiem 10% H₂O₂

Stężenie H ₂ O ₂ [%]	Czas [s]	Temperatura [K]	Stężenie [mg/dm ³]		
			Pt	Pd	Rh
	Próbka wyjściowa		185,2	235,5	106,1
10	1800	293	16,1	136,6	1,71
	3600		19,9	145,4	1,536
	7200		55,7	142,3	1,786
	10800		82,6	150,5	1,764
	14400		97,3	163,1	1,84
	1800	313	15,4	139,7	2,16
	3600		19,0	144,4	2,29
	7200		88,1	143,7	2,32
	10800		95,4	144,9	2,3
	14400		105,9	153,7	2,34
	1800	333	18,3	133,8	3,81
	3600		32,8	137,5	3,84
	7200		86,9	136,4	4,71
	10800		99,2	136,8	4,784
	14400		129,7	151,66	5,04
	1800	353	105,6	126,2	3,62
	3600		115,2	139,5	4,32
	7200		119,8	139,9	4,51
	10800		126,6	156,3	4,6
	14400		132,6	151,1	5,94

Procesy ekstrakcji rodu zachodziły ze zdecydowanie mniejszą intensywnością, poziom wzrastał co prawda wraz ze wzrostem czasu, temperatury czy też stężenia substancji ługującej, jednakże był to wzrost niewielki, a zaproponowana metodyka pozwala na przeprowadzenie rodu do roztworu jedynie w niewielkim stopniu. Powyższe wnioski są zgodne z doniesieniami literaturowym [25], w których dowodzi się, że spośród odzyskiwanych z katalizatorów samochodowych platynowców, ekstrakcja rodu (z racji jego niewielkiej reaktywności chemicznej) przysparza najwięcej trudności.

Wpływ temperatury ługowania nośnika katalizatora w z dodatkiem 15% H₂O₂

Stężenie H ₂ O ₂ [%]	Czas [s]	Temperatura [K]	Stężenie [mg/dm ³]		
			Pt	Pd	Rh
	Próbka wyjściowa		185,2	235,5	106,1
15	1800	293	16,562	129,3	1,88
	3600		58,368	137,2	1,84
	7200		69,09	139,8	1,98
	10800		71,76	144,7	2,02
	14400		77,04	145,9	2,16
	1800	313	18,1	131,3	1,96
	3600		23,1	135,6	1,92
	7200		89,3	137,3	2,16
	10800		101,3	138,5	2,21
	14400		107,9	140,3	2,16
	1800	333	41,3	144,8	2,94
	3600		52,1	147,8	3,07
	7200		89,9	152,2	3,20
	10800		119,3	156,1	3,31
	14400		131,8	158,6	3,51
	1800	353	121,7	141,8	3,62
	3600		129,7	145,9	3,96
	7200		133,6	152,5	4,61
	10800		139,4	153,7	5,06
	14400		144,0	160,3	5,85

Dodatkowo w pracy [13] autorki przeanalizowały również wpływ ozonu na rozpuszczanie Pd, Rh i Pt. Przeprowadzone eksperymenty pozwoliły na wyciągnięcie następujących wniosków dotyczących wykorzystania przedmuchu ozonem zmielonych katalizatorów samochodowych w celu odzysku z nich platynowców:

- poziom wyługowania PGM wzrasta wraz ze wzrostem czasu procesu,
- ekstrakcja Pd i Rh w układzie HCl-O₃ była względnie szybka przez pierwsze 3600 s, później już tylko nieznacznie wzrosła,
- w przypadku Pt zaobserwowano stały wzrost stężenia platyny wraz ze wzrostem natężenia przedmuchu ozonem,
- w przypadku Pd i Rh wzrost natężenia przepływu ozonu nie miał istotnego wpływu na poziom ekstrakcji tych metali.

Uzyskane i zaprezentowane powyżej wyniki mogą stanowić dobrą podstawę dla procesów oddzielania Pt, Pd i Rh od tego rodzaju odpadów, ponieważ dla każdego z tych metali korzystne są inne warunki prowadzenia procesu.

4.4. Wnioski

Ochrona środowiska, ograniczenie ilości odpadów, wykorzystanie cennych materiałów i surowców wtórnych, są niewątpliwie wymogiem naszych czasów. Odzyskiwanie tak cennych materiałów, jakie stanowią metale szlachetne, takie jak platyna, rod czy pallad, stosowanych w produkcji katalizatorów samochodowych jest w tym przypadku szczególnie istotne.

W pracy przedstawiono wyniki ługowania zużytych katalizatorów samochodowych na nośnikach ceramicznych przy wykorzystaniu reagentów utleniających. Zbadano wpływ stężenia H_2O_2 , temperatury oraz przepływu ozonu na stopień odzysku platyny, palladu i rodu z tego rodzaju odpadów. Wyniki potwierdziły założenie, że PGM można ekstrahować za pomocą kwasu chlorowodorowego z dodatkiem H_2O_2 lub ozonu jako utleniaczy. Pozwala to znacznie zintensyfikować przeprowadzone reakcje i poprawić szybkość transferu platynowców do otrzymanego roztworu, a zastosowana metoda charakteryzuje się prostotą oraz niskimi kosztami procesu.

Dodatkowo zaobserwowano, że platyna, pallad i rod wykazują różną podatność na proponowaną metodykę. Z jednej strony decyduje to oczywiście o wydajności metody (nie wszystkie platynowce udaje się z jednakową skutecznością odzyskać), z drugiej strony, biorąc pod uwagę trudności związane z rozdzieleniem tychże platynowców (co wynika z ich podobnego charakteru chemicznego) – stosując określoną kombinację parametrów procesowych można skutecznie rozdzielić poszczególne metale. Uzyskane wyniki mogą zatem stanowić dobrą podstawę dla procesów oddzielania Pt, Pd i Rh od tego rodzaju odpadów w zależności od zastosowanych parametrów procesowych.

Podejmując próby rozdziału platynowców odzyskanych z wyżej wymienionego odpadu, należy uwzględnić, że ekstrakcja palladu w procesie utrzymuje się na wysokim poziomie, niezależnie od stężenia nadtlenu wodoru czy zastosowanej temperatury. Natomiast zwiększenie temperatury procesu pozwala na poprawę poziomu ekstrakcji platyny i rodu. Dla platyny i rodu najkorzystniejsze wyniki uzyskano dla zakresu stężeń nadtlenu wodoru wynoszącego 5-15%, co jest dodatkowo korzystne ze względu na niższą szkodliwość dla środowiska naturalnego.

Bibliografia

1. Dong H., Zao J., Chen J., Wu Y., Li B., Intern. Journal of Mineral Processing 145, 2015, pp.108-113 <http://dx.doi.org/10.1016/j.minpro.2015.06.009>.
2. Jimenez de Aberasturi D., *Recovery by hydrometallurgical extraction of the platinum-group metals from car catalytic converters*. Minerals Engineering vol. 24, 2011, s. 505-513.
3. Matthey, Johnson Summary of Platinum Supply & Demand in 2017. PGM Market Reports February 2018, Johnson Matthey (2018).
4. Platinum Mining Supply Predicted to Fall Further in 2017. World Platinum Investment Council Press Release, 15 May 2017, 1-3. Available online: https://www.platinuminvestment.com/files/224537/WPIC_PR_PQ%20Q1%202017_1_5052017.pdf.
5. HERAEUS PRECIOUS METALS Setting the PGM agenda for the years Ahead THE PLATINUM STANDARD, May 2019. issue 10© Published in May 2019 by SFA (Oxford) Ltd.
6. Nuss P. & Eckelman M., *Life cycle assessment of metals: A scientific synthesis*. PLoS One 9, e101298 (2014).
7. Fornalczyk, A., *Industrial catalysts as a source of valuable metals*. J. Achie. Mat. Manuf. Eng.55, 864-869 (2012).
8. Deloitte Sustainability, British Geological Survey, Bureau de Recherches Geologiques et Minieres, Netherlands Organisation for Applied Scientific Research, 2017. *Study on the review of the list of Critical Raw Materials- Criticality Assessment*. Report prepared for the European Commission.
9. Valérian F., *Métaux rares et dépendance stratégique*. Annales des Mines – Responsabilité et environnement, 2, 2016, s. 82.
10. EC-European Commission, 2017. *Study on the review of the list of Critical Raw Materials, Critical Raw Materials Fact-sheets*. June 2017, Luxembourg: Publications Office of the European Union.
11. Fornalczyk A., *Analiza możliwości wykorzystania magnetohydrodynamiki do intensyfikacji odzysku platyny ze zużytych katalizatorów samochodowych*. Gliwice: Wydaw. Politechniki Śląskiej, 2016.

12. Rzelewska-Piekut M., *Ekstrakcja Ru(III) i Rh(III) z wodnych roztworów chlorkowych za pomocą czwartorzędowych soli fosfoniowych*. Rozprawa doktorska, Politechnika Poznańska, 2017.
13. Fornalczyk A., Willner J., Gajda B., Sedlakova-Kadukova J., *Influence of H₂O₂ and O₃ on PGM extraction from used car catalysts*. Arch. Metall. Mater. 2018 vol. 63 iss. 2, s. 963-968.
14. Rzelewska-Piekut M., *Ekstrakcja Ru(III) i Rh(III) z wodnych roztworów chlorkowych za pomocą czwartorzędowych soli fosfoniowych*. Rozprawa doktorska, Politechnika Poznańska, 2017.
15. Fornalczyk A., Willner J., Gajda B., Sedlakova-Kadukova J., *Influence of H₂O₂ and O₃ on PGM extraction from used car catalyst*. Arch. Metall. Mater. 2018 vol. 63 iss. 2, s. 963-968.
16. Faisal, Y. Atsuta, Daimon H., Fujie K., *Recovery of precious metals from spent automobile catalytic converters using supercritical carbon dioxide*. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, vol. 3, no. 4, 2008, s. 364-367.
17. Manis Kumar Jha, Jae-chun Lee, Min-seuk Kim, Jinki Jeong, Byung-Su Kim, Vinay Kumar, *Hydrometallurgy 133*, 2013, s. 23-32.
18. Kim C.H.; Woo S.I.; Jeon S.H., *Recovery of platinum-group metals from recycled automotive catalytic converters by carbochlorination*. Ind. Eng. Chem. Res., 39, 2000, s. 1185-1192.
19. Kasuya R., Miki T., Morikawa H., Tai Y., *Dissolution of Platinum in catalyst materials using hydrochloric acid: a new method based on the use of complex oxides*. Miner. Eng., 87, 2016, s. 25-31.
20. Sagurua C., Ndlovu s., Moropenga D., *Hydrometallurgy 182*, 2018, s. 44-56.
21. Jha M.K., Lee J., Kim M., Jeong J., Kim B., Kumar V., *Hydrometallurgy 133*, 2013, s. 23–32. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.11.012>.
22. Rodríguez-Rodríguez C., Nava-Alonso F., Uribe-Salas A., *Hydrometallurgy 149*, 2014, s. 168-176.
23. Ukasik M., Havlik T., *Hydrometallurgy 77*, 2005, s. 139-145.
24. Patiño C.F., Salinas R.E., Carrillo P., Raul F., Hernandez A.H., Mendez B., 2003. *The use of ozone to improve cyanidation process for silver and gold extraction from a refractory ore*. Proc.27th Conference, IPMI, Pensacola, FLA, s. 50-62.
25. Torres R., Lapidus G. T, *Hydrometallurgy 166*, 2016, s. 185-194.
26. Viñals J., Juan E., Ruiz M., Ferrando E., Cruells M., Roca A., Casado J., *Hydrometallurgy 81*, 2006, s. 142-151.

27. Yousif A. M., *Recovery and Then Individual Separation of Platinum, Palladium, and Rhodium from Spent Car Catalytic Converters Using Hydrometallurgical Technique followed by Successive Precipitation Methods*. Hindawi Journal of Chemistry Vol. 2019, Article ID 2318157, <https://doi.org/10.1155/2019/2318157>.

List of figures

Fig. 4.1. Percentage of grains in the research material with grain size $<80\mu\text{m}$

Fig. 4.2. Scheme of the leaching process of used car catalysts on ceramic carriers using various leaching agents

Jerzy ŁABAJ¹, Leszek BLACHA¹, Tomasz MATUŁA¹

Rozdział 5

PAROWANIE METALI W ATMOSFERZE GAZU OBOJĘTNEGO

5.1. Wprowadzenie

Proces parowania metali jest przykładem procesu heterogenicznego przebiegającego w układzie ciekły metal (stop metali) - faza gazowa. O jego szybkości mogą decydować zjawiska transportu masy w obu fazach, jak i przemiana fizyczna przebiegająca na powierzchni międzyfazowej: kąpiel metaliczna - gaz, stanowiący atmosferę agregatu topielnego.

Rozpatrzmy przykładowo proces parowania cynku z ciekłego stopu dwuskładnikowego, przebiegający w atmosferze gazu obojętnej. Z kinetycznego punktu widzenia proces ten można podzielić na trzy zasadnicze etapy:

- transport cynku z rdzenia kąpieli metalicznej do powierzchni międzyfazowej (powierzchnia ciekłego metalu),
- przejście fazowe cynku ze stanu ciekłego do stanu gazowego, przebiegające na powierzchni kąpieli metalicznej,
- transport par cynku od powierzchni kąpieli metalicznej do rdzenia fazy gazowej.

W przypadku, gdy mamy do czynienia z parowaniem cynku z jednoskładnikowej kąpieli, nie występuje etap I procesu, czyli transport tego metalu w ciekłej fazie metalicznej.

Transport cynku z głębi kąpieli do jej powierzchni czy też od powierzchni kąpieli do rdzenia fazy gazowej może następować na drodze dwóch odmiennych mechanizmów. Jednym z nich jest dyfuzja, a drugim konwekcja. Transport masy na drodze dyfuzji występuje tylko w przypadku, gdy faza znajduje się w bezruchu, w warunkach wyrównanej temperatury. Dla przebiegu dyfuzji konieczne jest występowanie gradientu

¹ Politechnika Śląska, Katedra Metalurgii i Recyklingu

stężenia składnika fazy w kierunku jego ruchu. Konwekcyjne przenoszenie masy może zachodzić na drodze wymuszonego ruchu w obrębie fazy (konwekcja wymuszona) lub gdy ruch przebiega samorzutnie np. na skutek różnicy w gęstości czy też temperatury w różnych miejscach danej fazy (konwekcja naturalna).

Etapem limitującym analizowany proces parowania jest etap najwolniejszy. Wartość strumienia cynku parującego z kąpieli metalicznej można określić z zależności:

$$G_{Zn} = k_{Zn} \cdot F \cdot \Delta\pi \quad (5.1)$$

gdzie: k_{Zn} – współczynnik przenikania cynku zwany także ogólnym współczynnikiem transportu masy, F – powierzchnia wymiany masy (powierzchnia międzyfazowa ciekły metal - faza gazowa), $\Delta\pi$ – ogólny moduł napędowy procesu.

5.2. Moduł napędowy procesu parowania

Ogólny moduł napędowy przenikania masy w procesie parowania cynku w atmosferze gazu obojętnego może być określony z zależności dotyczących przenikania masy przez inerty [1], przy czym stężenie w fazie ciekłej wyrażone jest odpowiednim równowagowym stężeniem w fazie gazowej.

Jeżeli przykładowo stężenie składnika odparowującego w ciekłym stopie wyrazimy w stosunkach molowych, to zależność na ogólny moduł napędowy dla procesu przyjmuje postać:

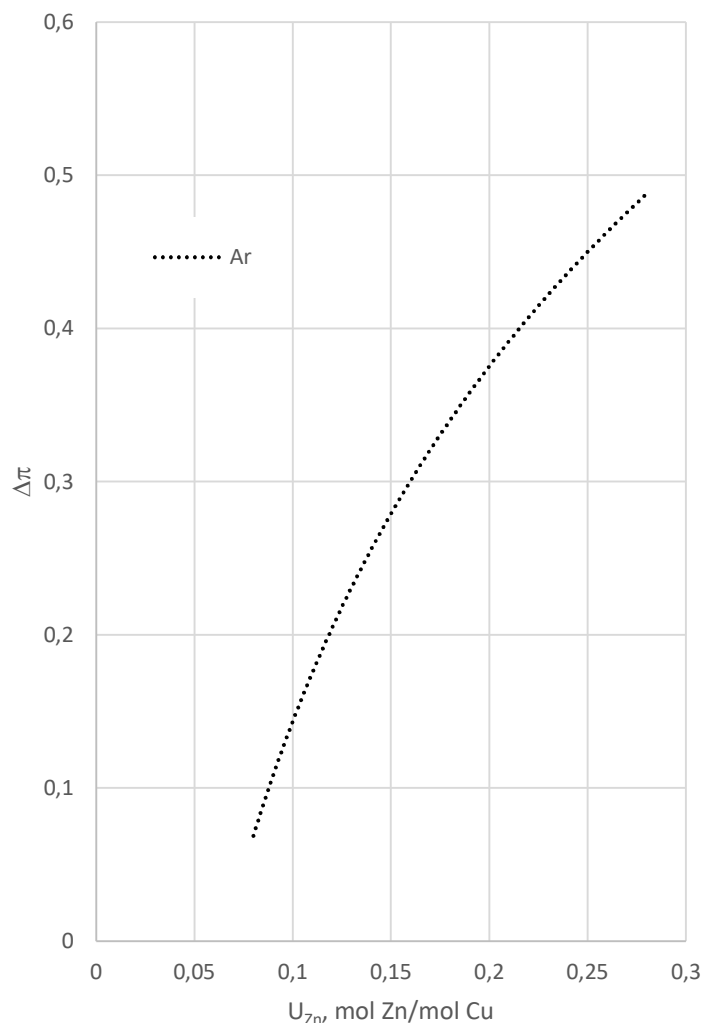
$$\Delta\pi = \ln \left(\frac{1+Y_{Zn}}{1+Y_{Zn}^*} \right) \quad (5.2)$$

gdzie: Y_{Zn} – stężenie cynku w rdzeniu fazy gazowej, Y_{Zn}^* – równowagowe stężenie cynku nad ciekłym stopem.

W przypadku analizowanego procesu można przyjąć z wysokim prawdopodobieństwem, że wartość Y_{Zn} jest bardzo mała i bliska zeru, zatem równanie (5.2) przyjmuje postać:

$$\Delta\pi = \ln \left(\frac{1}{1+Y_{Zn}^*} \right) \quad (5.3)$$

Na rys. 5.1 przedstawiono przykładową zależność modułu napędowego $\Delta\pi$ od stężenia cynku, odpowiednio w stopie Cu-Zn, wyznaczoną na podstawie uzyskanych wyników badań kinetyki parowania tego metalu w argonie [2].

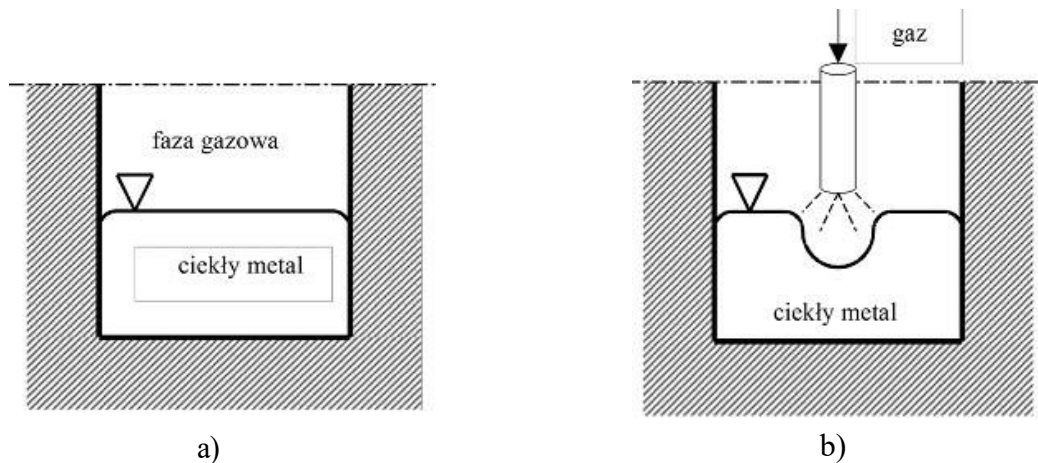


Rys. 5.1. Zmiana modułu napędowego procesu parowania cynku w atmosferze argonu [2]

5.3. Powierzchnia wymiany masy w procesie parowania

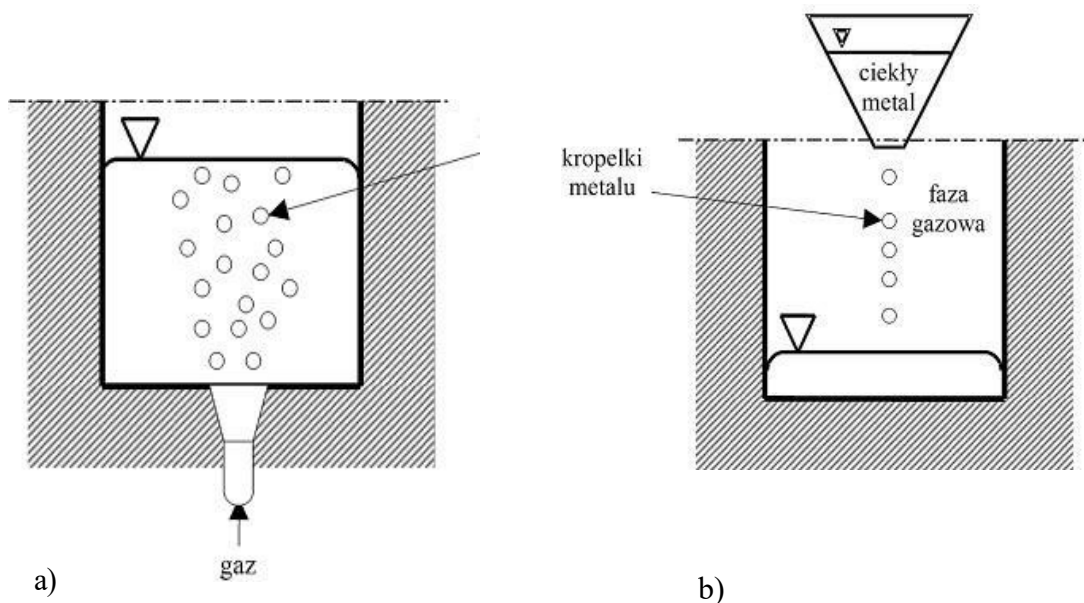
Z postaci równania (5.1) wynika, że wartość strumienia parującego cynku G_{Zn} jest zależna od wielkości powierzchni ciekłego metalu. W agregatach metalurgicznych, w których realizowane są procesy wytapiania czy też rafinacji metali i ich stopów, mamy do czynienia ze znacznie zróżnicowanymi układami geometrycznymi, w których występuje ciekła faza metaliczna i faza gazowa. Tym samym wielkość powierzchni kąpieli w wielu wypadkach jest trudna do oszacowania.

W najczęściej stosowanych urządzeniach do topienia metali (piece odporowe, piece płomienne, piece indukcyjne), faza gazowa, jak i ciekły metal, występują w postaci faz ciągłych (rys. 5.2a). Podobna sytuacja ma miejsce w agregatach, w których strumień gazu kierowany jest bezpośrednio na powierzchnię ciekłego metalu (rys. 5.2b).



Rys. 5.2. Układ ciekły metal-faza gazowa dla przypadków, gdy obie fazy występują w postaci ciągłej [3]

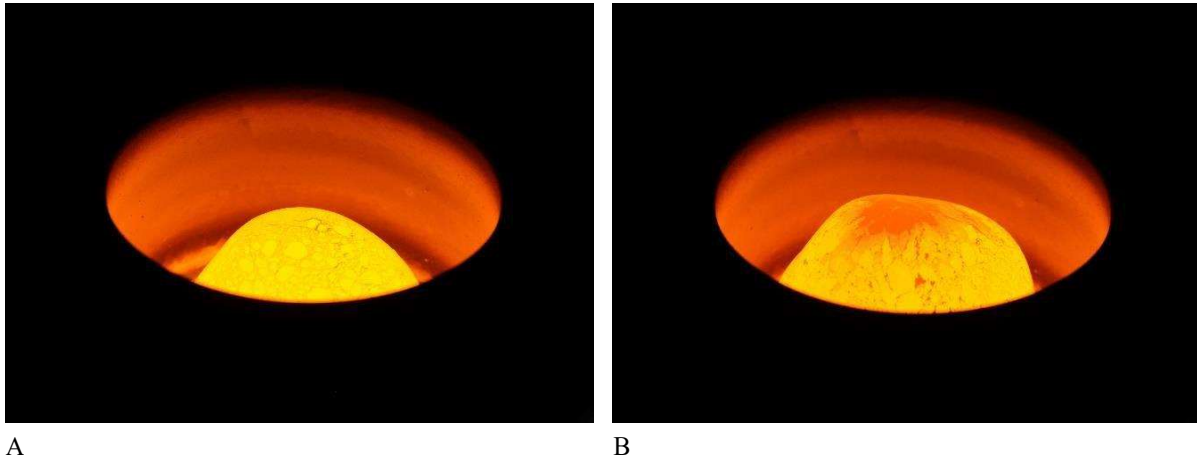
W niektórych agregatach stosowanych do topienia i rafinacji metali faza gazowa lub faza ciekła występują w postaci fazy rozproszonej. W procesach rafinacji aluminium gaz wdmuchiwany jest do kąpieli i występuje w niej w postaci fazy rozproszonej (rys. 5.3a). W niektórych konstrukcjach pieców elektronowych krople ciekłego metalu opadają w strumieniu gazu (rys. 5.3b).



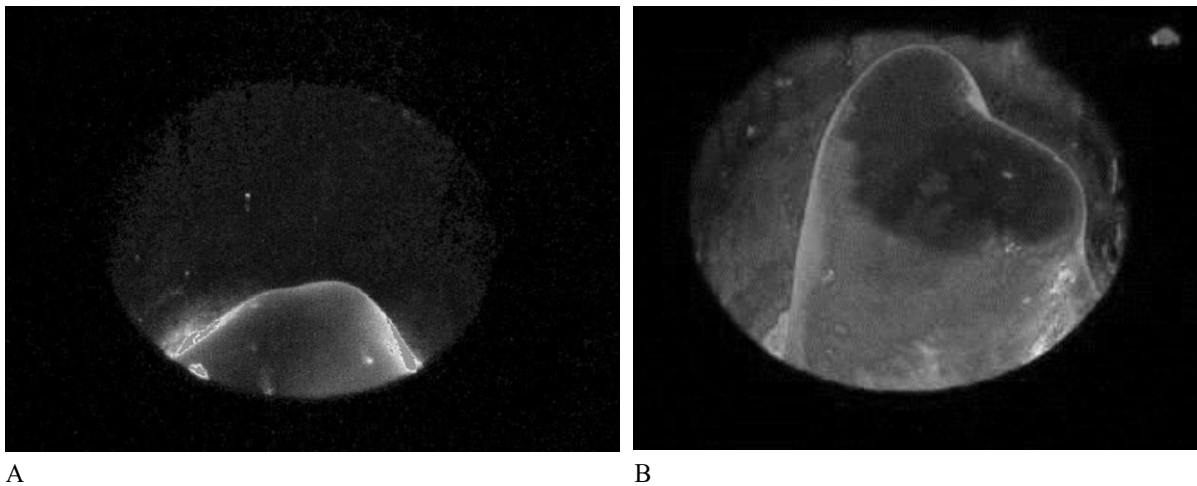
Rys. 5.3. Układ ciekły metal-faza gazowa dla przypadków, gdy jedna z faz występuje w postaci rozproszonej [3]

W przypadku, gdy topienie metalu realizowane jest w tygłowo-oporowych piecach elektrycznych, można przyjąć, że powierzchnia ciekłego metalu w przybliżeniu jest równa powierzchni przekroju poprzecznego tygła. Natomiast w przypadku, gdy topienie

metali i ich stopów realizowane jest w piecach indukcyjnych (technologia Vacuum Induction Melting i Induction Skull Melting), powierzchnia ta jest zależna w sposób znaczący od pola elektromagnetycznego działającego na kapiel metaliczną, jak i od właściwości ciekłego metalu [4-6]. Działanie pola elektromagnetycznego powoduje powstawanie wyraźnego menisku na powierzchni kąpieli. Na rys. 5.4 i 5.5 przedstawiono zdjęcia powierzchni aluminium i miedzi topionych w indukcyjnym piecu tyglowym (VIM) i indukcyjnym piecu z zimnym tygłem (ISM).



Rys. 5.4. Zdjęcie powierzchni ciekłego aluminium topionego w tyglowym piecu indukcyjnym (VIM) przy różnych mocach roboczych [7]



Rys. 5.5. Zdjęcie powierzchni ciekłego aluminium topionego w piecu indukcyjnym z zimnym tygłem (ISM) przy różnych mocach roboczych [7]

Przedstawione w pracy [8] wyniki analizy pola przepływu, jak i sprzężenia pola elektromagnetycznego z geometrią kąpieli metalicznej dla procesu topienia realizowanego w indukcyjnym piecu tyglowym pokazały znaczący wpływ sił

elektromagnetycznych na tę geometrię. Przykładowo w przypadku topienia miedzi i jej stopów w piecu indukcyjnym możliwe jest zwiększenie pola powierzchni kąpieli (będącej rzeczywistą powierzchnią parowania), nawet o 50% w stosunku do powierzchni przekroju tygła. Symulacje numeryczne związane z wyznaczeniem rzeczywistej powierzchni kąpieli metalicznej omówione w powyższych pracach dotyczyły głównie procesu topienia metali i ich stopów realizowanego w indukcyjnym piecu tyglowym VIM 20-50 firmy Seco-Warwick o maksymalnej mocy roboczej 75 kW.

W pracy [9] zaproponowana została metodyka wyznaczania rzeczywistej powierzchni wymiany masy w procesie parowania cynku z ciekłego aluminium topionego technologią VIM, składająca się z czterech etapów:

- wykonania zdjęć stopionego metalu z wykorzystaniem szybkiej kamery,
- oznaczenia powstałej geometrii menisku na podstawie uzyskanych zdjęć,
- wyznaczenia funkcji krzywych opisujących linię menisku,
- oszacowania pola powierzchni z wykorzystaniem programów Wolfram Mathematica.

Na podstawie uzyskanych wyników wykazano, że wraz ze wzrostem mocy wydzielanej we wsadzie w trakcie operacji topienia i wygrzewania stopu aluminium rośnie znacząco rzeczywista powierzchnia kąpieli. Oszacowane wartości rzeczywistej powierzchni ciekłego stopu aluminium wynosiły odpowiednio: 68,1 cm² dla topienia przy mocy wydzielanej we wsadzie na poziomie 5 kW i 95 cm² dla mocy 15 kW. Pole powierzchni poprzecznej tygła wynosiło 63,6 cm².

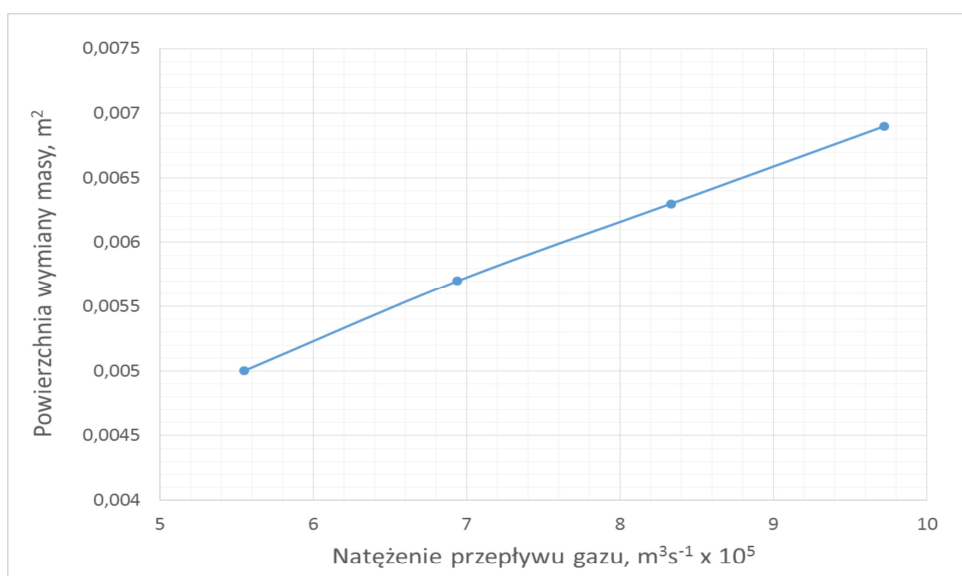
Zwiększenie powierzchni parowania, a tym samym zintensyfikowanie samego procesu może być także osiągnięte poprzez zastosowanie dodatkowego przedmuchu kąpieli gazem obojętnym. W takim przypadku rzeczywistą powierzchnię parowania, oprócz powierzchni kąpieli, stanowi powierzchnia pęcherzyków gazowych przepływających przez jej objętość.

Całkowitą powierzchnię pęcherzyków wypływających w procesie barbotażu z jednej dyszy można oszacować z zależności

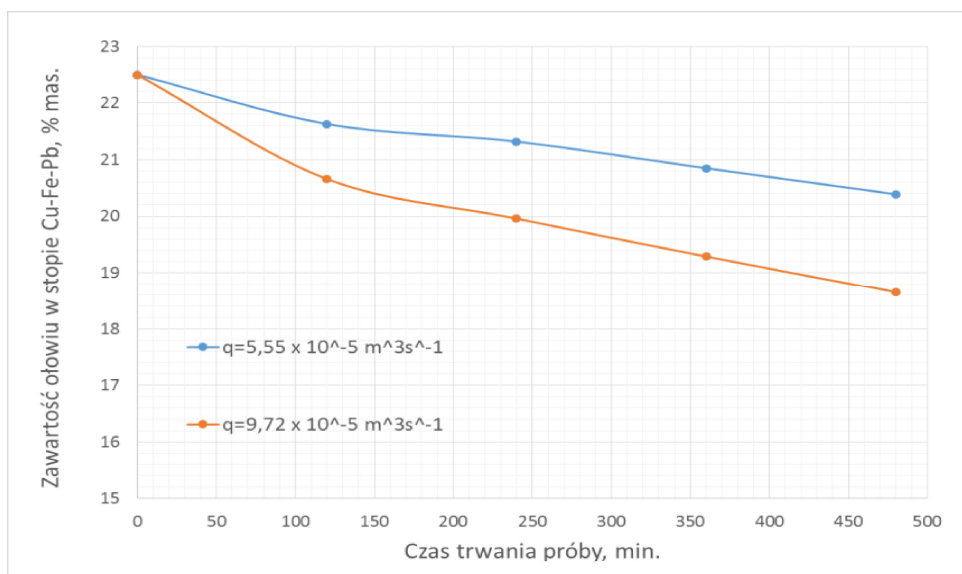
$$F = \frac{6VH}{w_p d_p} \quad (5.4)$$

gdzie: V – objętość gazu wypływająca z dyszy w określonym czasie, H – wysokość warstwy kąpieli metalicznej liczona od ujścia pęcherzyków z dyszy, w_p – prędkość wznoszenia pęcherzyka, d_p – średnica otworu dyszy.

W pracy [10] przedstawiono wyniki badań odparowania ołowiu ze stopu Cu-Fe-Pb na drodze barbotażu gazami obojętnymi. Stosowanym w badaniach wartościom natężenia przepływu gazu (hel, argon) od $5,5$ do $9,72 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ odpowiadał wzrost powierzchni parowania (sumaryczna powierzchnia pęcherzyków gazu w ciekłej kąpieli) od $0,005$ do $0,0069 \text{ m}^2$ (rys. 5.6). Należy nadmienić, że powierzchnia przekroju tygla, w którym znajdował się ciekły metal, wynosiła $0,002 \text{ m}^2$. Zwiększenie powierzchni parowania poprzez wdmuchiwanie do kąpieli gazu obojętnego spowodowało intensyfikację tego procesu, co zobrazowano na rys. 5.7.



Rys. 5.6. Wpływ natężenia przepływu gazu przez pojedynczą dyszę na wielkość powierzchni parowania ołowiu w procesie barbotażu stopu Cu-Fe-Pb helem [10]



Rys. 5.7. Wpływ natężenia przepływu gazu przez pojedynczą dyszę na zawartość ołowiu w stopie Cu-Fe-Pb w procesie jego barbotażu helem, $T=1548 \text{ K}$ [10]

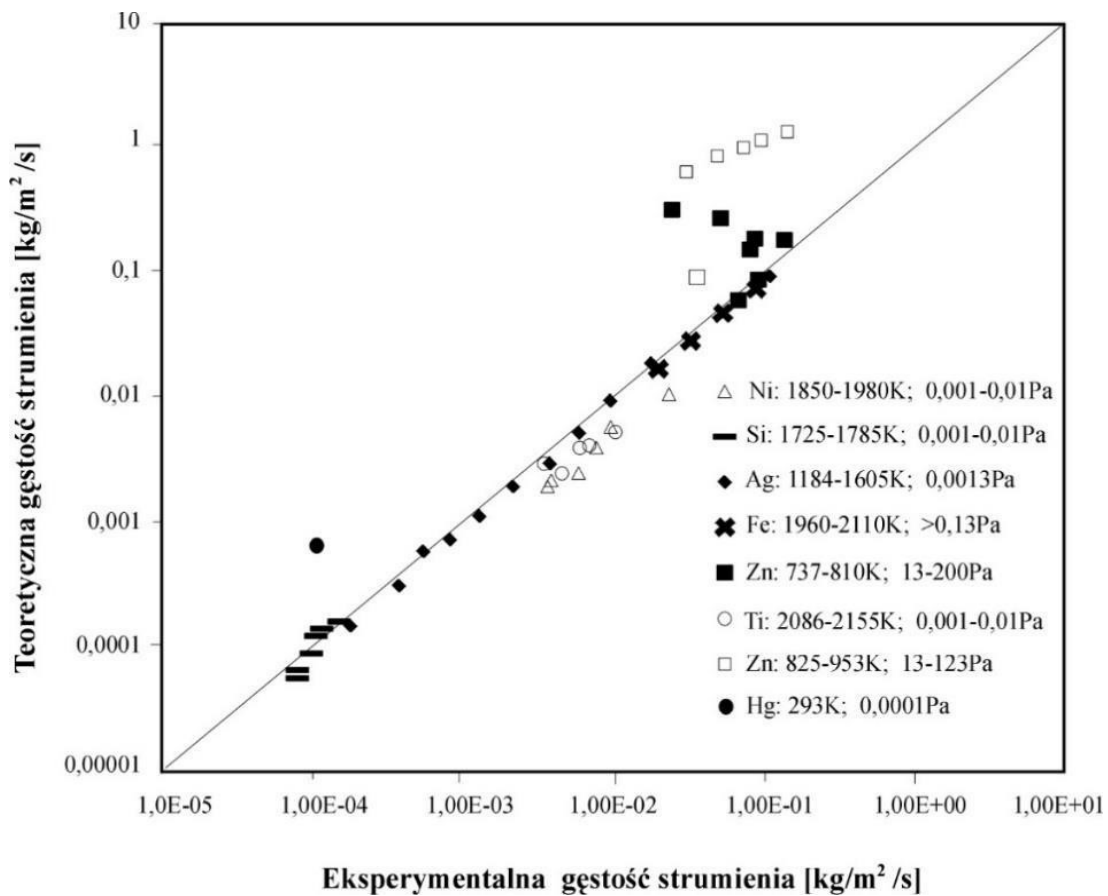
5.4. Maksymalna szybkość parowania

Maksymalną gęstość strumienia dla procesu parowania czystego ciekłego metalu Me opisuje zależność Knudsen-Langmuira-Hertz'a. Ma ona postać [11]:

$$N_{Max_{Me}} = p_{Me}^0 \left(\frac{1}{2} \pi \cdot M_{Me} RT \right)^{0,5} \quad (5.5)$$

gdzie: p_{Me}^0 – prężność równowagowa metalu parującego Me nad czystą kapielą,
R – stała gazowa, T – temperatura, M_{Me} – masa molowa metalu Me

Równanie to jest słuszne tylko w przypadku, gdy w układzie mamy do czynienia z próżnią doskonałą, czyli gdy w fazie gazowej nie występują zderzenia pomiędzy atomami czy cząsteczkami. Na rys. 5.8 przedstawiono graficznie wartości gęstości strumienia w procesie parowania wybranych metali, wyznaczone z zależności (5.5) w porównaniu z wartościami wyznaczonymi z danych eksperymentalnych.



Rys. 5.8. Gęstości strumieni wybranych metali wyznaczone z zależności (5.5) w porównaniu z wartościami wyznaczonymi z danych eksperymentalnych [12]

W przypadku, gdy w układzie nie mamy do czynienia z próżnią idealną, to równanie (5.5) przyjmuje postać [12]:

$$N_{Me} = (p_{Me}^0 - p_{Me}) \cdot \left(\frac{1}{2}\pi \cdot M_{Me}RT\right)^{0,5} \quad (5.6)$$

gdzie: p_{Me} – rzeczywista prężność par metalu Me powyżej powierzchni kąpieli.

W tab. 5.1-5.4 zestawiono, wyznaczone z równań (5.5) i (5.6) wartości gęstości strumienia dla cynku, ołowiu, bizmutu i cyny w zakresie temperatury 773-1173 K. W tabelach tych zestawiono wartości gęstości strumienia analizowanych wcześniej metali dla przypadków, gdy rzeczywista prężność par danego metalu w układzie, stanowiła odpowiednio 0,2 i 0,4 wartości prężności równowagowej tych metali. Graficzną interpretację omawianych wyników przedstawiono na rys. 5.9-5.12. Z przeprowadzonej symulacji wynika wyraźnie, że maksymalne wartości gęstości strumienia otrzymane dla cynku są o kilka rzędów wyższe niż wyznaczone dla pozostałych analizowanych metali. Przeprowadzone obliczenia wykazały także, że ze wzrostem rzeczywistej prężności par odparowujących metal w układzie, obserwujemy znaczące obniżenie intensywności ich dalszego odparowania.

Tabela 5.1

Wartości gęstości strumienia par cynku dla różnych założonych wartości prężności par tego metalu nad kąpielą

Temperatura, K	Gęstość strumienia par cynku przy różnych wartościach jego prężności, mol·s ⁻¹ ·m ⁻²		
	P _{Zn} =P ⁰ _{Zn}	P _{Zn} =0,4 P ⁰ _{Zn}	P _{Zn} =0,2 P ⁰ _{Zn}
773	7,19E+00	2,88E+00	1,44E+00
873	6,01E+01	2,40E+01	1,20E+01
973	3,20E+02	1,28E+02	6,39E+01
1073	1,23E+03	4,92E+02	2,46E+02
1173	3,72E+03	1,49E+03	7,45E+02

Tabela 5.2

Wartości gęstości strumienia par ołowiu dla różnych założonych wartości prężności par tego metalu nad kąpielą

Temperatura, K	Gęstość strumienia par ołowiu przy różnych wartościach jego prężności, mol·s ⁻¹ ·m ⁻²		
	P _{Pb} =P ⁰ _{Pb}	P _{Pb} =0,4 P ⁰ _{Pb}	P _{Pb} =0,2 P ⁰ _{Pb}
773	5,11E-05	2,04E-05	1,02E-05
873	1,41E-03	5,63E-04	2,81E-04
973	1,94E-02	7,74E-03	3,87E-03
1073	1,62E-01	6,47E-02	3,24E-02
1173	9,34E-01	3,73E-01	1,87E-01

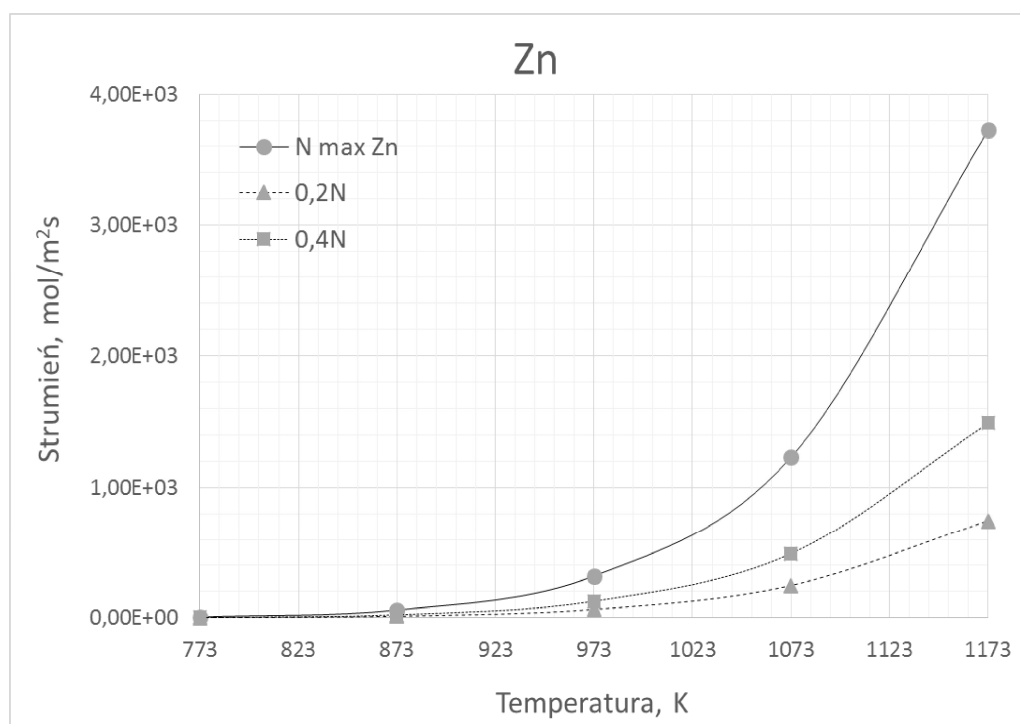
Wartości gęstości strumienia par cyny dla różnych założonych wartości prężności par tego metalu nad kąpielą

Temperatura, K	Gęstość strumienia par cyny przy różnych wartościach jej prężności, $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$		
	$P_{\text{Sn}}=P^0_{\text{Sn}}$	$P_{\text{Sn}}=0,4 P^0_{\text{Sn}}$	$P_{\text{Sn}}=0,2P^0_{\text{Sn}}$
773	7,91E-12	3,16E-12	1,58E-12
873	1,38E-09	5,52E-10	2,76E-10
973	8,33E-08	3,33E-08	1,67E-08
1073	2,36E-06	9,43E-07	4,72E-07
1173	3,74E-05	1,50E-05	7,48E-06

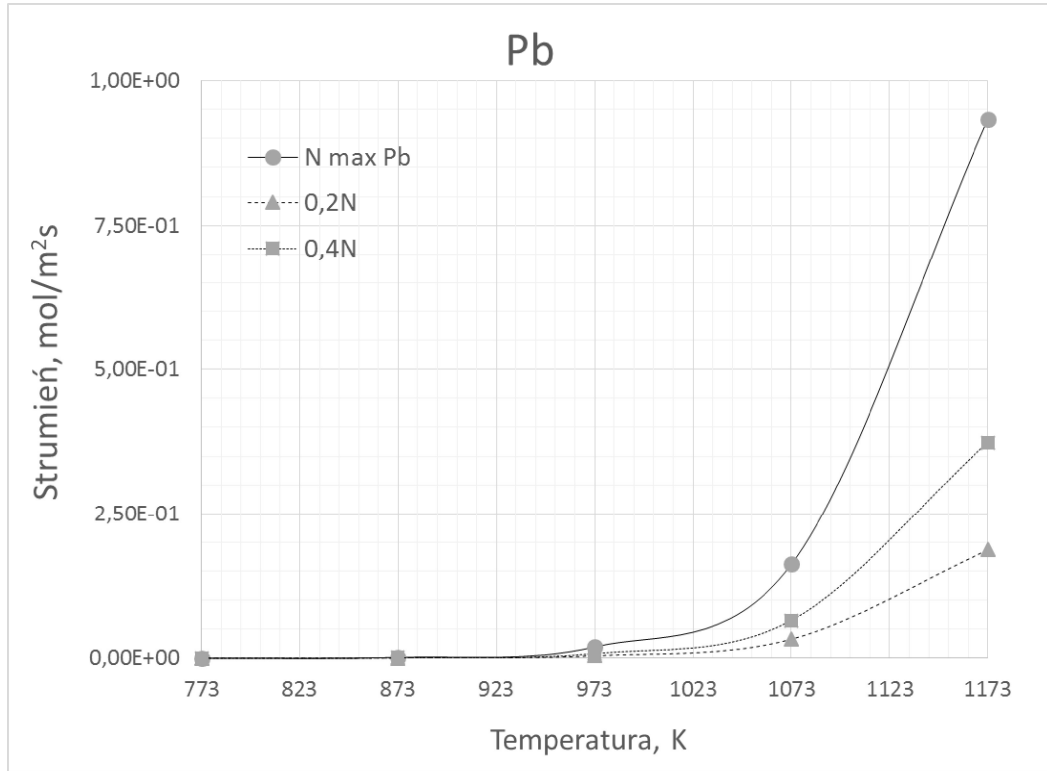
Tabela 5.4

Wartości gęstości strumienia par bizmutu dla różnych założonych wartości prężności par tego metalu nad kąpielą

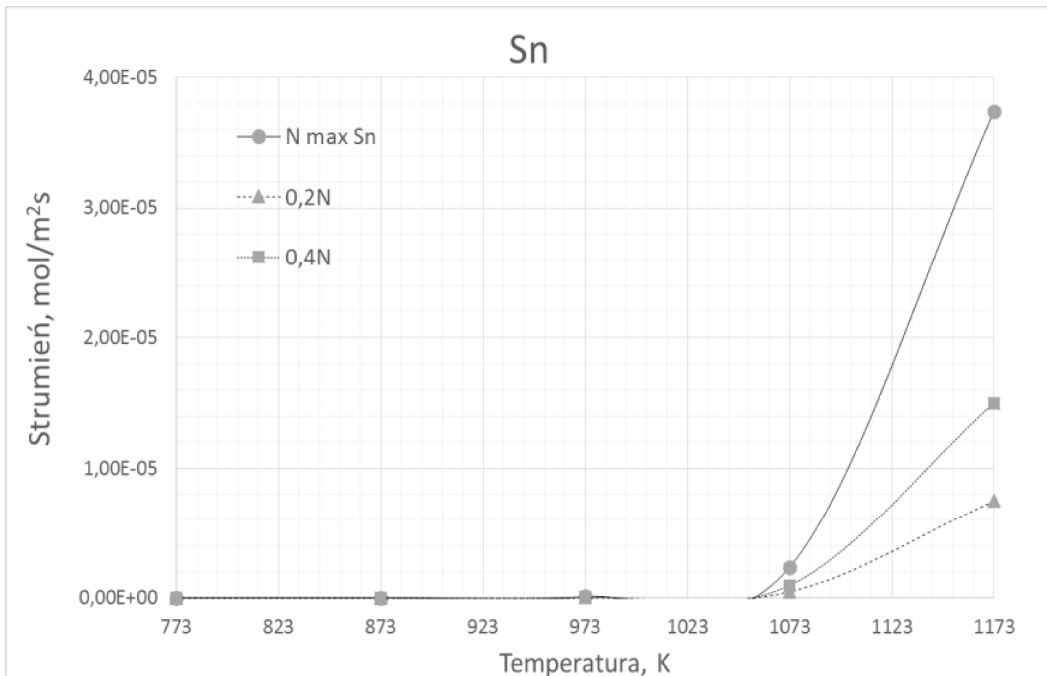
Temperatura, K	Gęstość strumienia par bizmutu przy różnych wartościach jego prężności, $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$		
	$P_{\text{Bi}}=P^0_{\text{Bi}}$	$P_{\text{Bi}}=0,4 P^0_{\text{Bi}}$	$P_{\text{Bi}}=0,2P^0_{\text{Bi}}$
73	4,07E-05	1,63E-05	8,15E-06
873	1,21E-03	4,84E-04	2,42E-04
973	1,76E-02	7,04E-03	3,52E-03
1073	1,53E-01	6,14E-02	3,07E-02
1173	9,16E-01	3,66E-01	1,83E-01



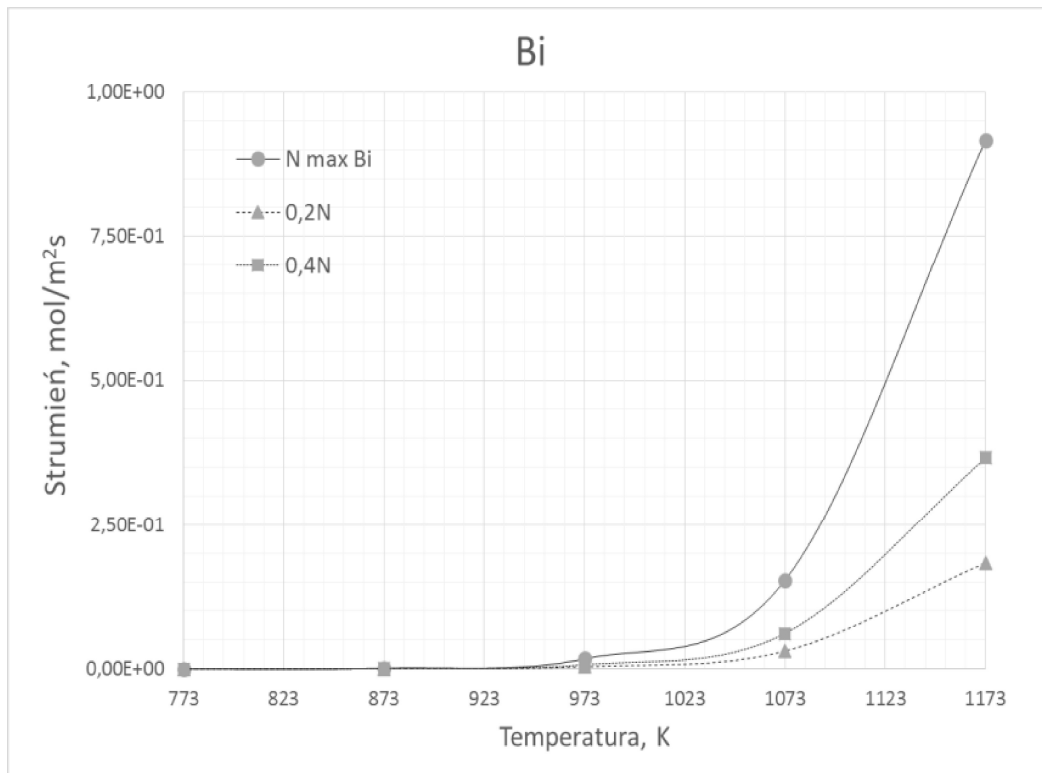
Rys. 5.9. Wartości gęstości strumienia par cyny wyznaczone dla różnych założonych wartości prężności tego metalu przy powierzchni kąpieli



Rys. 5.10. Wartości gęstości strumienia par ołowiu wyznaczone dla różnych założonych wartości prędkości tego metalu przy powierzchni kąpieli



Rys. 5.11. Wartości gęstości strumienia par cyny wyznaczone dla różnych założonych wartości prędkości tego metalu przy powierzchni kąpieli



Rys. 5.12. Wartości gęstości strumienia par bizmutu wyznaczone dla różnych założonych wartości prężności tego metalu przy powierzchni kąpieli

W przypadku, gdy mamy do czynienia z ciekłym stopem metalicznym, to maksymalny strumień odparowania jego dowolnego składnika „i” (dla warunków próżni idealnej) można wyznaczyć przez analogię do równania (5.5) z zależności:

$$Ni = \frac{\alpha \cdot Pi}{\sqrt{2\pi \cdot RTM}} \quad (5.7)$$

gdzie: M_i – masa molowa odparowującego składnika „i” stopu, α – tzw. współczynnik odparowania.

Dla większości metali i ich stopów wartość współczynnika α przyjmuje się za równą 1.

W przypadku roztworów rozcieńczonych, wartość równowagowej prężności cząstkowej składnika „i” nad roztworem jest powiązana z wartością ciśnienia nad czystym składnikiem p_i^0 zależnością:

$$p_i = p_i^0 \cdot \gamma_i \cdot X_i \quad (5.8)$$

gdzie: γ_i – współczynnik aktywności pierwiastka odparowującego,
 X_i – ułamek molowy.

Jeżeli założymy, że ułamek molowy składnika „i” określa zależność:

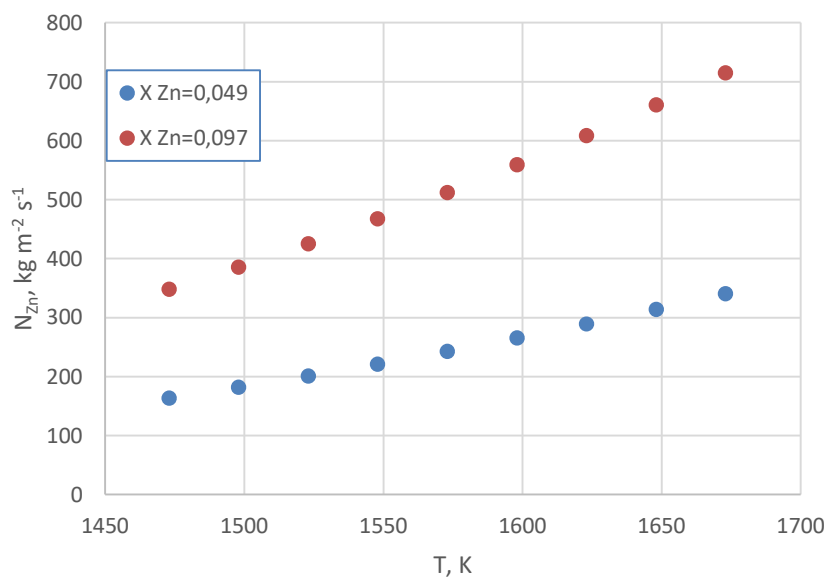
$$X_i = \frac{M_s}{\rho_s} \cdot C_i \quad (5.9)$$

gdzie: M_s – masa metalu stanowiącego podstawę roztworu, ρ_s – gęstość właściwa metalu stanowiącego podstawę roztworu.

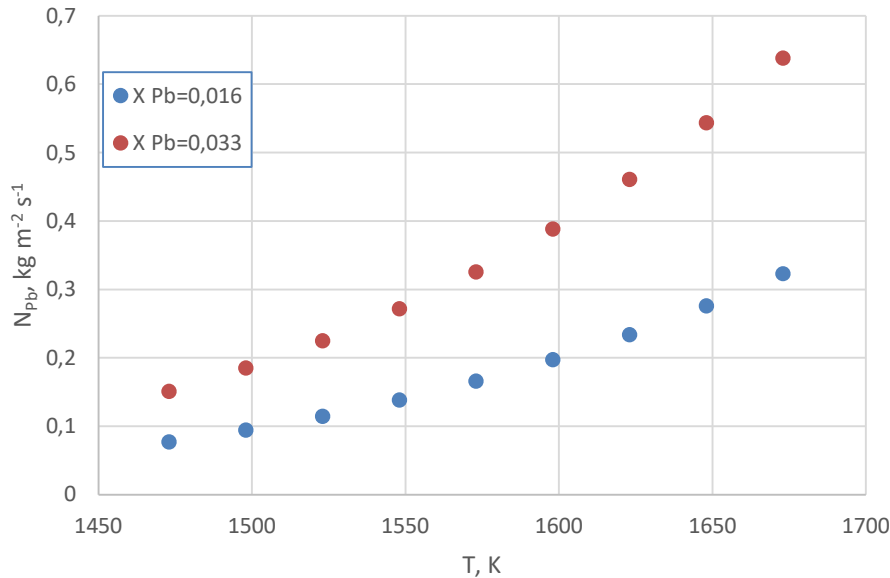
Korzystając z zależności (5.7) - (5.9) otrzymujemy wyrażenie na maksymalny strumień składnika „i” odparowującego z ciekłego stopu metalicznego postaci:

$$N = \frac{\alpha p_i \gamma M_s}{\rho_s \sqrt{2\pi R T M}} \quad (5.10)$$

Na rys. 5.13 i 5.14 przedstawiono wyznaczone z zależności (5.10) wartości maksymalne gęstości strumieni par cynku i ołowiu dla procesu ich parowania z dwuskładnikowych stopów Cu-Zn i Cu-Pb w zakresie temperatur 1473-1673 K.



Rys. 5.13. Maksymalna gęstość strumienia cynku parującego ze stopów Cu-Zn



Rys. 5.14. Maksymalna gęstość strumienia ołowiu parującego ze stopów Cu-Pb

Do wyznaczenia tych wartości skorzystano z zależności (5.11) i (5.12) opisujących zmianę współczynnika aktywności tych składników w ciekłej miedzi w funkcji temperatury [13, 14]:

$$\ln \gamma_{Zn} = -\frac{2770}{T} \cdot (1 - X_{Zn})^{2,5} \quad (5.11)$$

$$\ln \gamma_{Pb} = -\frac{3424}{T} \cdot (1 - X_{Pb})^{1,71} \quad (5.12)$$

5.5. Parowanie cynku z kąpeli jednoskładnikowej

Aby określić wpływ rodzaju atmosfery gazowej na szybkość parowania cynku z czystej kąpeli, przeprowadzono badania termogravimetryczne przy użyciu analizatora termicznego firmy NETZSCH, model STA 449 F3 Jupiter, jak i termowagi TA1 firmy Mettler. Badania realizowano w atmosferze helu, CO, argonu i wodoru.

Parametrami rejestrowanymi w czasie badań były:

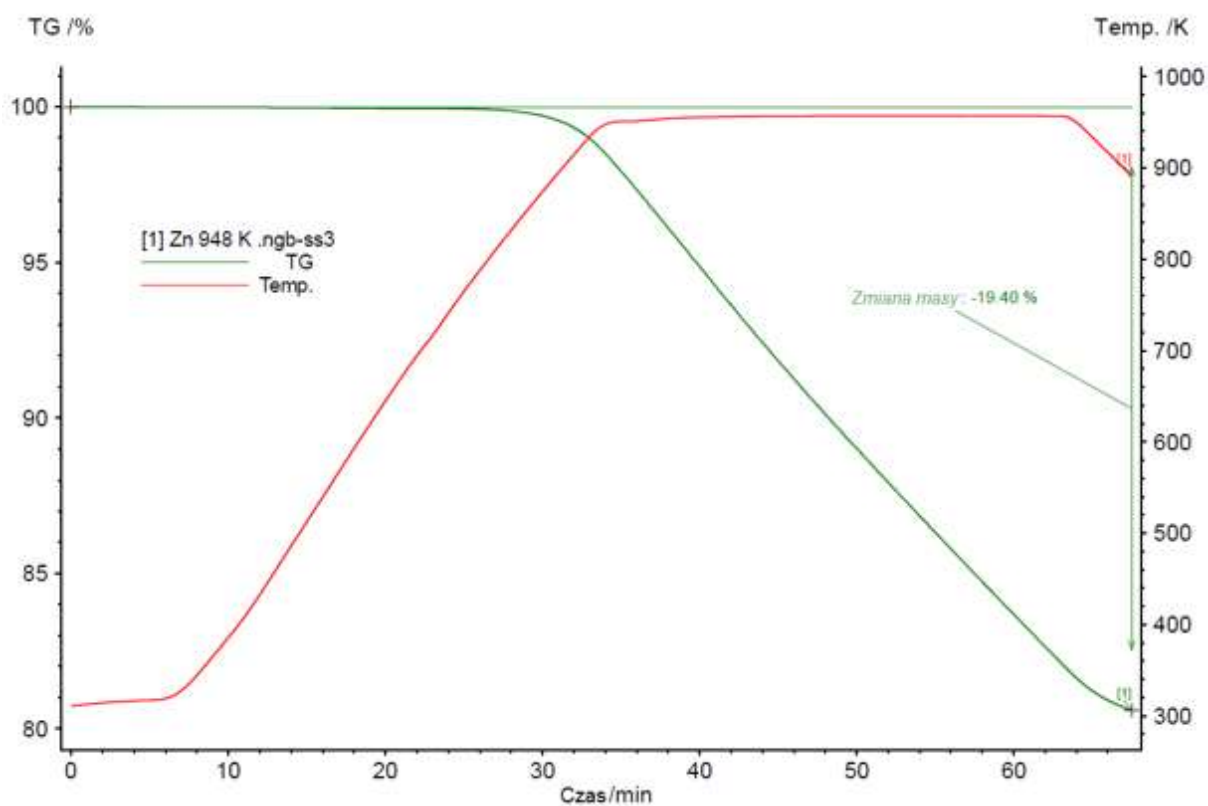
- ubytek masy [TG],
- temperatura [T],
- czas trwania eksperymentu [t],
- natężenie przepływu gazu [q].

Przyjęty program grzania próbki składał się z trzech zasadniczych etapów:

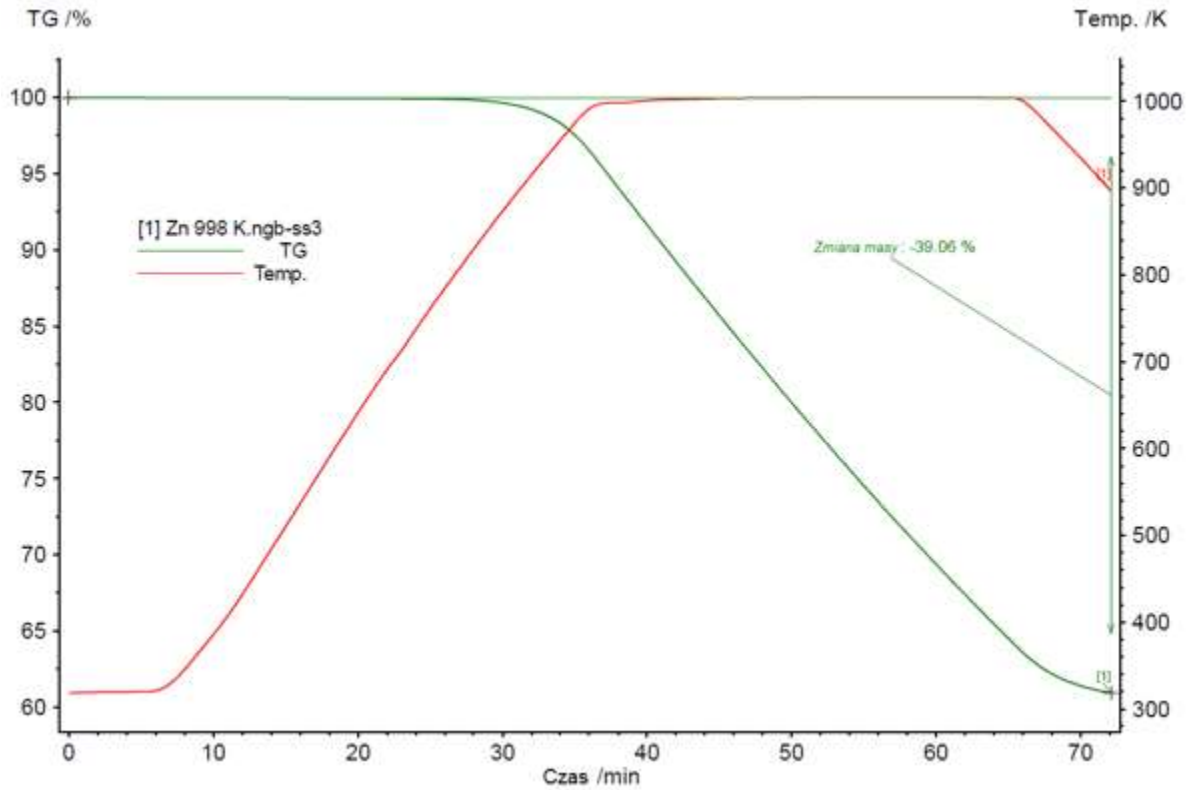
- nagrzewania próbki do temperatury 948 K, 973 K, 998 K, 1023 K, 1048 K z szybkością 20 K/min,
- izotermicznego wygrzania próbki w danej temperaturze przez okres 30 minut,
- studzenia próbki do temperatury 473 K.

Pomiary szybkości parowania cynku prowadzone były w warunkach izotermicznych. Pary cynku kondensowały poza układem pomiarowym.

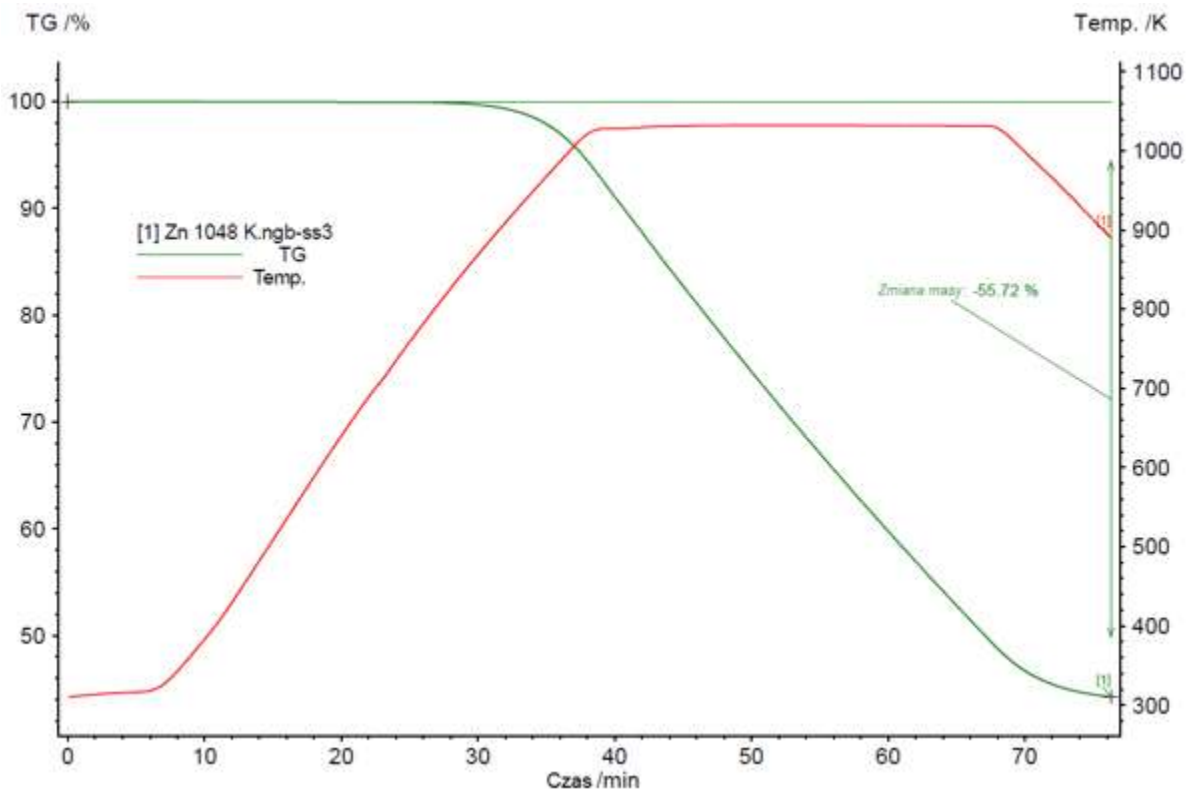
Na rys. 5.15-5.17 przedstawiono przykładowe krzywe TG uzyskane dla prób prowadzonych w temperaturach 948 K, 998 K i 1048 K uzyskane dla eksperymentów realizowanych w atmosferze helu, z wykorzystaniem analizatora firmy Netzsch.



Rys. 5.15. Zmiana masy próbki cynku podczas nagrzewania w atmosferze helu do temperatury 948 K



Rys. 5.16. Zmiana masy próbki cynku podczas nagrzewania w atmosferze helu do temperatury 998 K



Rys. 5.17. Zmiana masy próbki cynku podczas nagrzewania w atmosferze helu do temperatury 1048 K

W tab. 5.5 zestawiono wyznaczone z danych eksperymentalnych wartości szybkości parowania cynku w helu i CO. Jako TG1 oznaczono wyniki uzyskane na podstawie badań przeprowadzonych przy wykorzystaniu analizatora Mettler, a jako TG2 wyniki uzyskane na podstawie badań na analizatorze Netzsch.

Tabela 5.5

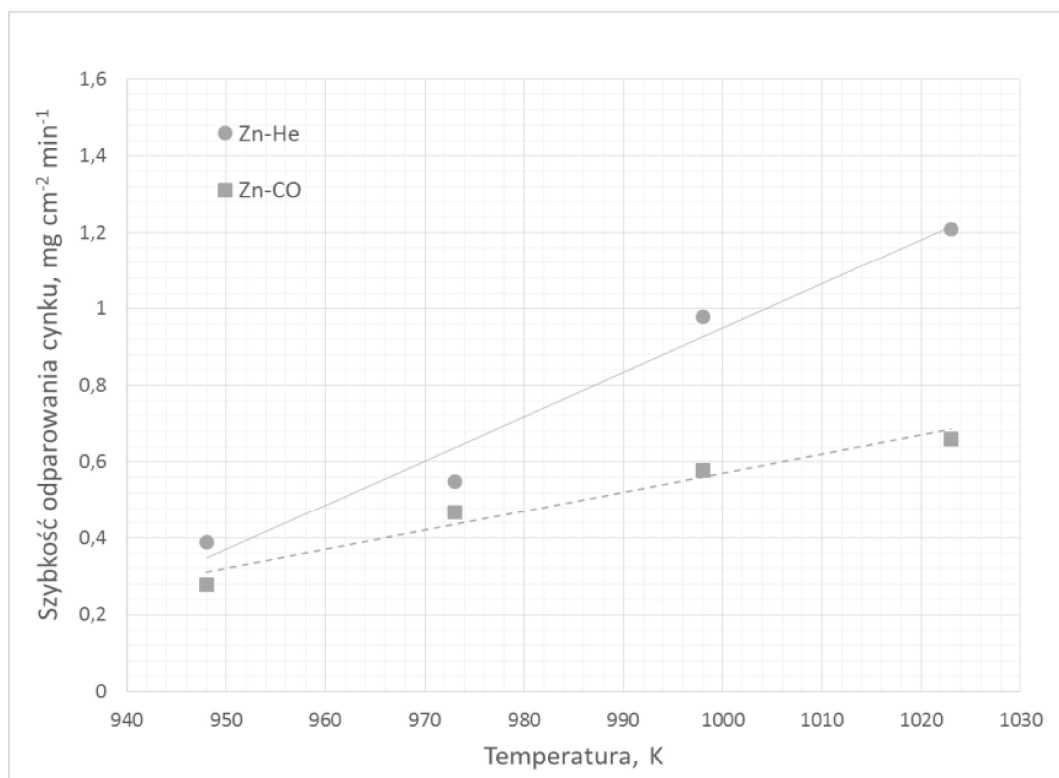
Wartości szybkości parowania cynku w helu i tlenku węgla (II)

Temperatura, K	Szybkość odparowania cynku, $\text{mg cm}^{-2} \text{s}^{-1}$		
	Zn-He (TG1)*	Zn-He(TG2)**	Zn-CO(TG1)*
948	0,39	0,34	0,28
973	0,55	0,50	0,47
998	0,98	0,65	0,58
1023	1,21	0,76	0,66
1048	---	0,91	---

*badania z wykorzystaniem analizatora Mettler

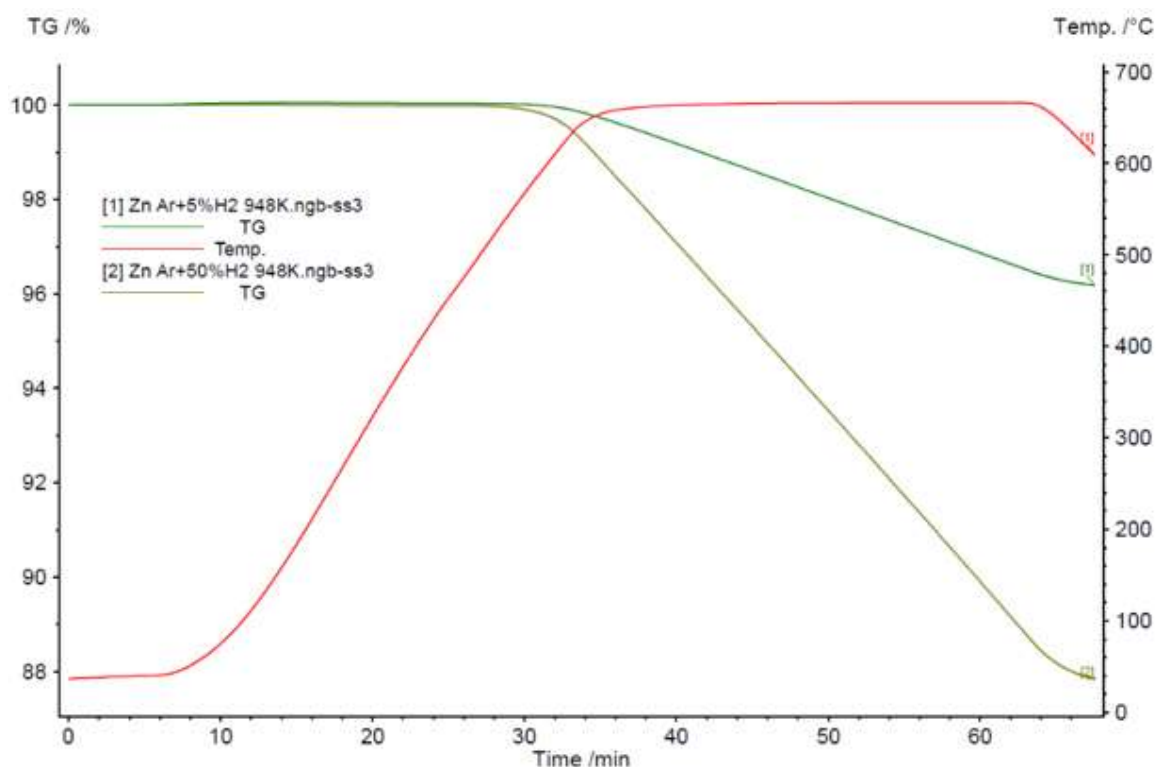
**badania realizowane z wykorzystaniem analizatora Netzsch

Na rys. 5.18 przedstawiona została graficzna interpretacja uzyskanych wyników.



Rys. 5.18. Gęstość strumienia cynku parującego w atmosferze helu i tlenku węgla (II) w zakresie temperatur 948-1048 K

Na rys. 5.19 przedstawiono natomiast krzywe TG uzyskane w badaniach procesu parowania cynku w mieszaninach gazu Ar-H₂.



Rys. 5.19. Zmiana masy próbki cynku podczas nagrzewania w atmosferze mieszaniny Ar-H₂ (948 K)

Z przedstawionych w tab. 5.5 danych wynika, że wzrost temperatury procesu od 948 do 1023 K powodował wzrost gęstości strumienia cynku w przypadku procesu realizowanego w helu od 0,34-1,21 mg cm⁻² s⁻¹, a w przypadku CO od 0,28-0,66 mg cm⁻² s⁻¹. Można zatem stwierdzić, że uzyskane wartości gęstości strumienia cynku układały się zgodnie z zależnością:

$$N_{Zn-C} < N_{Zn-H} \quad (5.13)$$

W celu dokonania prawidłowej interpretacji uzyskanych wyników dokonano oszacowania wartości współczynników dyfuzji w fazie gazowej dla analizowanych układów pary cynk - gaz. Skorzystano przy tym z zależności Hirschfeldera, Curtisa i Birda wyprowadzonej w oparciu o teorię kinetyczną gazów [15]. Teoria ta uwzględnia istnienie sił międzycząsteczkowych opisywanych przy pomocy funkcji Lennarda-Jonesa. Równanie to ma postać:

$$D_{AB} = 5,954 \cdot 10^{-24} \sqrt{\frac{T^3 \cdot \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)}{P \cdot \sigma_{AB}^2 \cdot \Omega_{AB}}} \quad (5.14)$$

gdzie: D_{AB} – współczynnik dyfuzji dla mieszaniny gazów [m^2/s], T – temperatura [K],
 P – ciśnienie ogólne [Pa], M_A, M_B – masy molowe składników A i B [kg/mol],
 σ_{AB} – stała sił wzajemnego oddziaływania cząsteczek gazu [m], Ω_{AB} – funkcja opisująca właściwości gazów A i B.

Stałą σ_{AB} obliczono z zależności:

$$\sigma = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \quad (5.15)$$

gdzie: σ_A, σ_B – stałe sił dla składników gazowych A i B [m].

Wartość funkcji Ω_{AB} obliczyć można z równania Ninga:

$$\Omega_{AB} = 1,075 \cdot \left(\frac{k \cdot T}{\varepsilon_{AB}}\right)^{-0,1615} + 2 \cdot \left(\frac{10 \cdot kT}{\varepsilon_{AB}}\right)^{-0,74 \cdot \log(\cdot k \cdot T \cdot \varepsilon_{AB}^{-1})} \quad (5.16)$$

gdzie: k – stała Boltzmana [J/K], ε_{AB} – stała sił wzajemnego oddziaływania cząsteczek gazu [J].

Wartość stałej ε_{AB} opisuje zależność:

$$\varepsilon_{AB} = \sqrt{\varepsilon_A \cdot \varepsilon_B} \quad (5.17)$$

gdzie: $\varepsilon_A, \varepsilon_B$ – stałe sił dla składników gazowych A i B, J.

Równanie (5.14) jest słuszne w zasadzie dla dwuskładnikowych mieszanin jednoatomowych gazów niepolarnych. Jednakże można je także stosować dla mieszanin wieloatomowych gazów niepolarnych, jak i mieszanin: gaz niepolarny - gaz polarny. Z dużym prawdopodobieństwem można przyjąć, dla przeważającej liczby metali, że w fazie gazowej występują tylko w postaci jednoatomowej. Jednakże w metalurgii występują także pierwiastki, które w postaci gazowej, np. arsen, antymon, miedź i ołów, mają pewną liczbę cząstek dwuatomowych. W większości przypadków liczba wieloatomowych cząstek w parach tych pierwiastków jest jednak bardzo niewielka, tak że przyjmując jednoatomową budowę ich par nie popełnia się większego błędu.

W tab. 5.6 zestawiono parametry charakterystyczne gazów stosowanych w badaniach. Obliczone z zależności (5.14) wartości współczynnika dyfuzji par cynku w helu, wodorze, tlenku węgla (II) i argonie zestawiono w tab. 5.7 i przedstawiono graficznie na rys. 5.20.

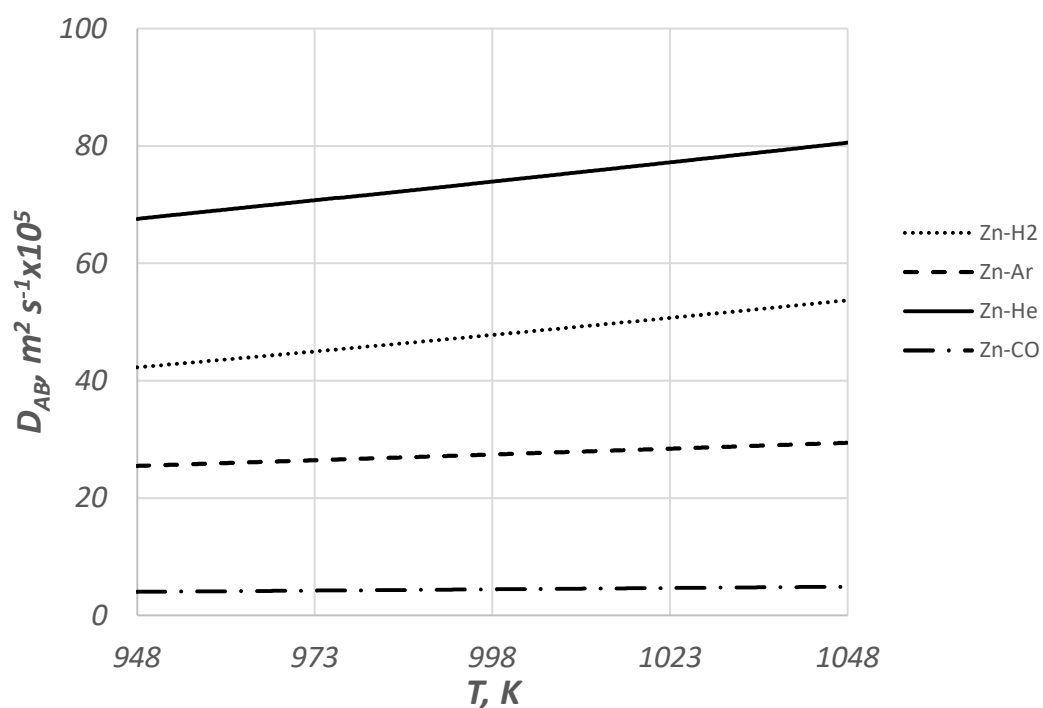
Stałe sił Lennarda-Jonesa wybranych gazów i par metali

Gaz	Parametr charakterystyczny gazu		
	$\sigma \cdot 10^{10}$	$\epsilon/k, K$	ϵ_{AB}
H ₂	2,96E-10	33,3	4,59E-22
Ar	3,41E-10	124	1,71E-21
He	2,57E-10	10,22	1,41E-22
CO	3,59E-10	1100	1,51E-20
Zn _g	2,59E-10	1348	1,86E-20

Tabela 5.7

Współczynniki dyfuzji par cynku w wybranych gazach

Gaz	Współczynnik dyfuzji par cynku D_{Zn-g}, cm^2s^{-1}				
	Temperatura, K				
	948	973	998	1023	1048
Zn-H ₂	4,16E-04	4,57E-04	4,82E-04	5,07E-04	5,33E-04
Zn-Ar	2,64E-04	2,55E-04	2,69E-04	2,84E-04	3,00E-04
Zn-He	6,79E-04	7,03E-04	7,37E-04	7,72E-04	8,08E-04
Zn-CO	4,03E-05	4,24E-05	4,45E-05	4,68E-05	4,90E-05



Rys. 5.20. Współczynniki dyfuzji par cynku w wybranych gazach

Z zamieszczonych w tab. 5.7 danych wynika, że wartości współczynników dyfuzji cynku w analizowanych atmosferach układają się w podobnym szeregu jak gęstości strumieni cynku tj:

$$D_{Zn-C} < D_{Zn-H} \quad (5.18)$$

i

$$N_{Zn-A} < N_{Zn-H_2} \quad (5.19)$$

5.6. Parowanie cynku ze stopów z miedzią

Jako przykład procesu parowania cynku ze stopu dwuskładnikowego omówione zostaną wyniki badań kinetyki parowania tego metalu z ciekłej miedzi. Prowadzone metodą termogravimetryczną badania ukierunkowane były na określenie wpływu rodzaju atmosfery gazowej (hel, argon, CO, mieszanina argon-wodór), temperatury i składu stopu na ogólny współczynnik transportu masy cynku w analizowanym procesie. Badaniom poddano stopy zawierające od 3 do 40% mas. Zn.

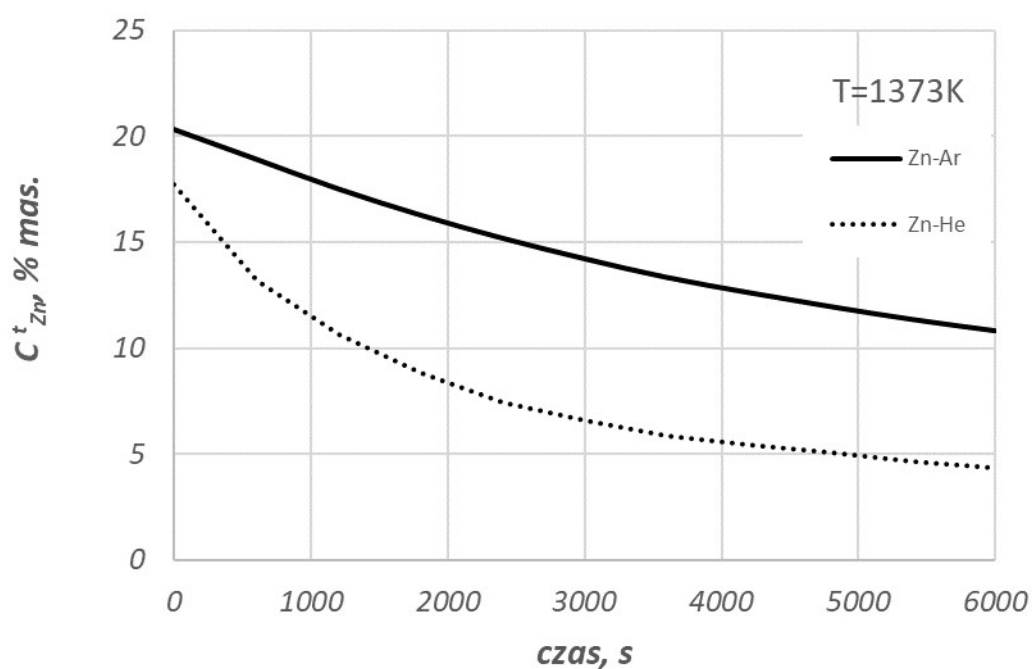
Na rys. 5.21 i 5.22 przedstawiono przykładowo uzyskane zmiany zawartości cynku w miedzi w zależności od czasu trwania procesu. Wyniki te dotyczą stopu o zawartości 20,6% mas. cynku i temperatury topienia 1373 i 1413 K.

Na rys. 5.23 przedstawiono natomiast krzywe TG uzyskane w trakcie badania stopu zawierającego 39% mas. cynku i topionego w temperaturze 1273 K w mieszaninie Ar- H₂. Uzyskane zbiorcze wyniki badań szybkości odparowania cynku z ciekłej miedzi zestawiono w tab. 5.8.

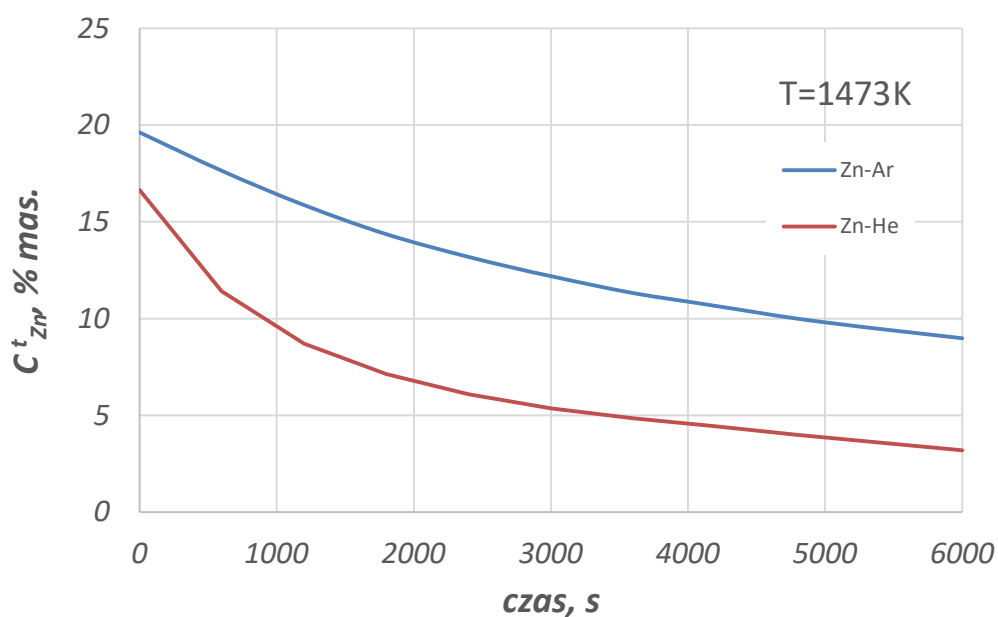
Tabela 5.8

Wyniki badań szybkości parowania cynku ze stopów Cu-Zn

Temperatura procesu, K	Stosowana atmosfera gazowa	Zawartość cynku w stopie, % mas.	Ubytek cynku, %	Gęstość strumienia cynku, mg cm ⁻² s ⁻¹
1373	He	20,61	64,63	0,167
1373	Ar	20,61	46,45	0,118
1413	He	20,61	71,70	0,185
1413	Ar	20,61	51,61	0,132
1273	Ar + 5% obj. H ₂	39,10	-	-
1273	Ar + 15% obj. H ₂	39,10	-	-

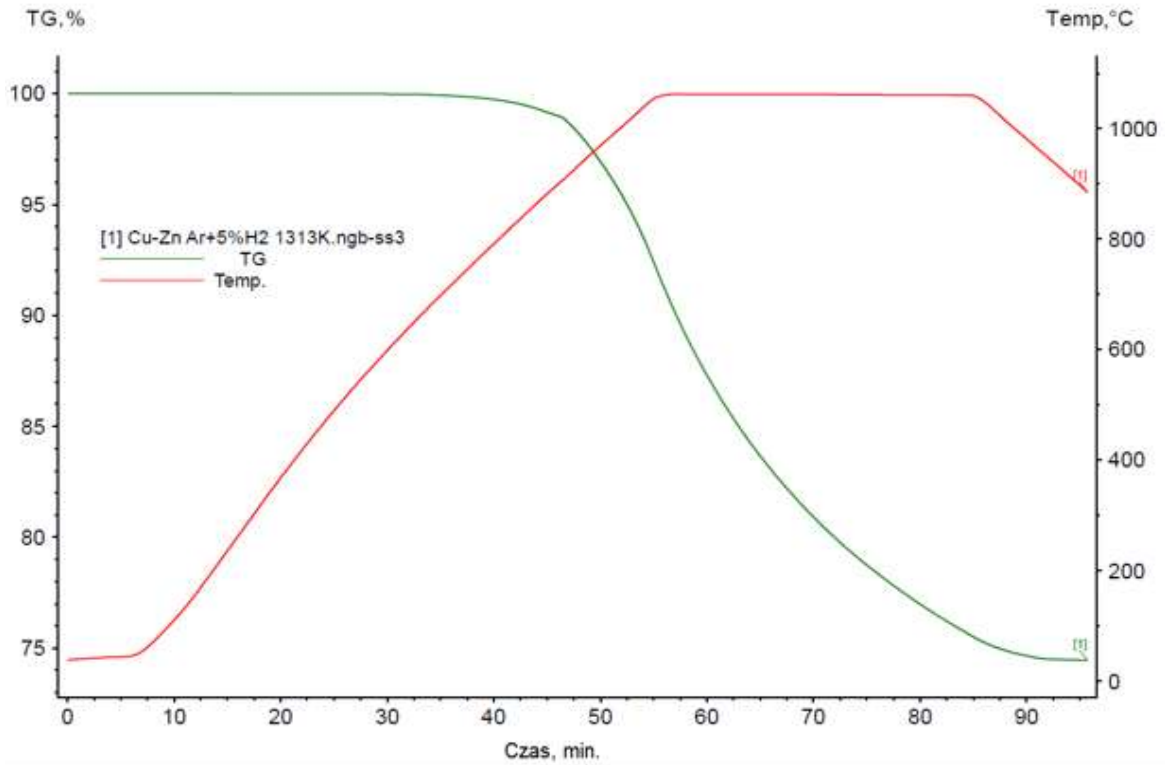


Rys. 5.21. Zmiana zawartości cynku w ciekłej miedzi w trakcie jej przetopu w temperaturze 1373 K

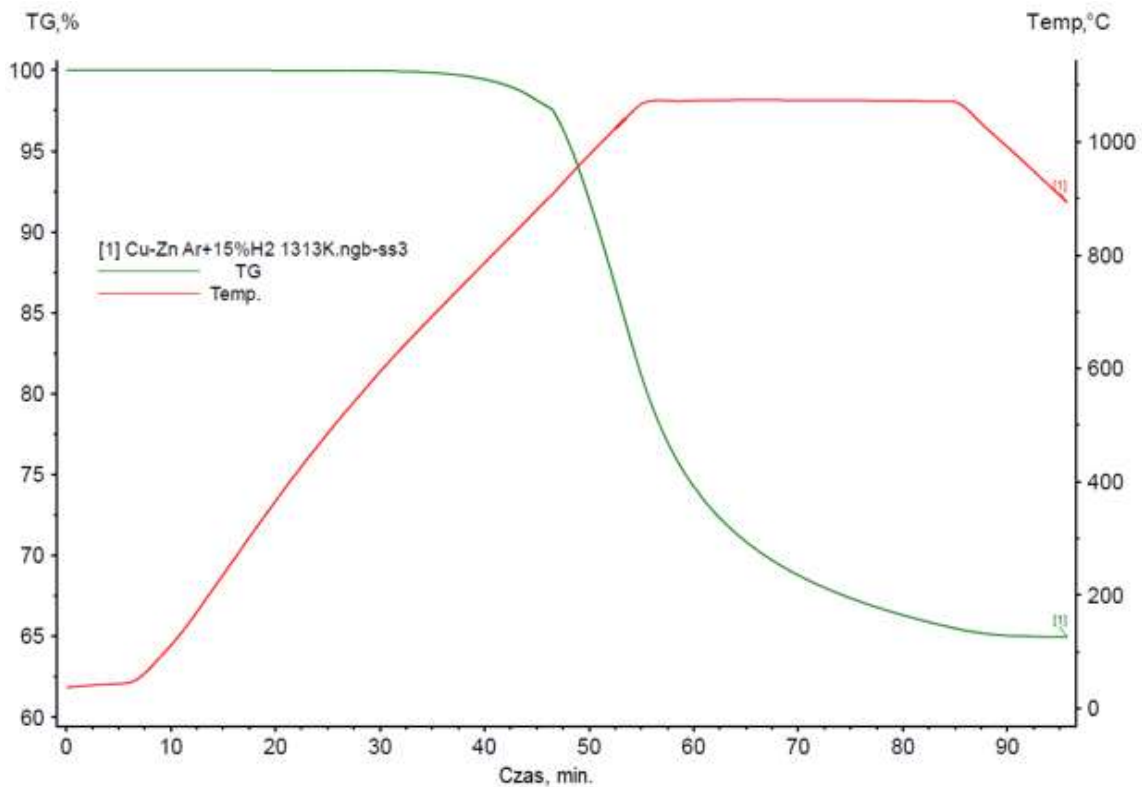


Rys. 5.22. Zmiana zawartości cynku w ciekłej miedzi w trakcie jej przetopu w temperaturze 1413 K

Przeprowadzone badania procesu parowania cynku z czystej kąpieli, jak i ciekłych stopów dwuskładnikowych Cu-Zn w różnych gazach, wykazały znaczny wpływ rodzaju atmosfery na szybkość analizowanego procesu. Oznacza to, że szybkość tego procesu determinowana jest zjawiskami transportu masy w fazie gazowej.



Rys. 5.23. Zmiana masy próbki stopu Cu-Zn podczas nagrzewania w atmosferze mieszanin Ar-5%H₂ (1313 K)

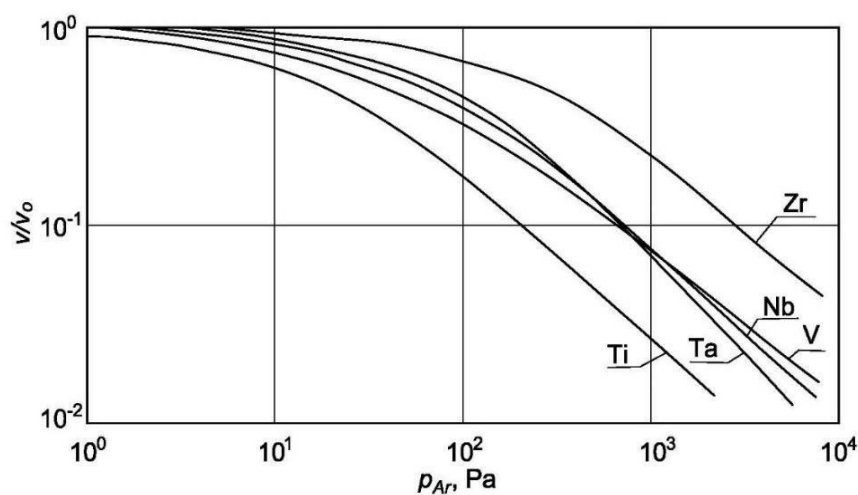


Rys. 24. Zmiana masy próbki stopu Cu-Zn podczas nagrzewania w atmosferze mieszanin Ar-15%H₂ (1313 K).

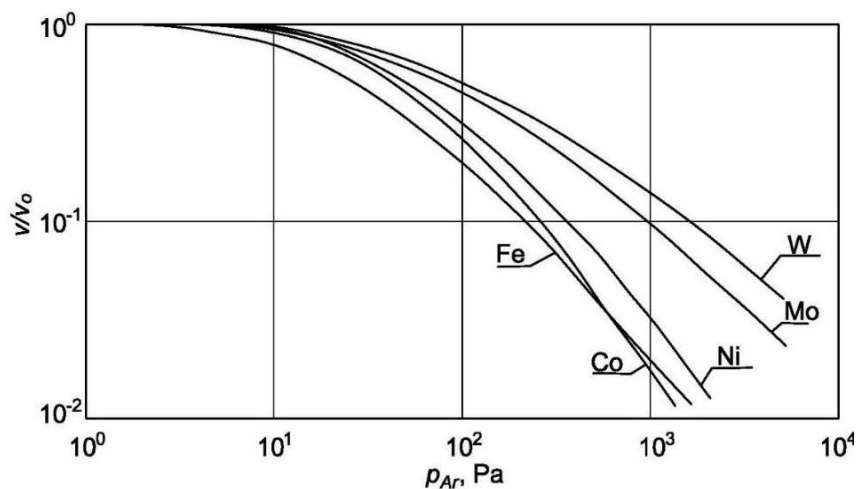
5.7. Wpływ rodzaju atmosfery gazowej

Wzrost szybkości procesu parowania w atmosferze gazów obojętnych jest zauważalny nawet wówczas, gdy mamy do czynienia ze zmniejszeniem prężności par w przypadku ciekłych metali. Dane obrazujące wzrost szybkości procesu parowania dla wybranych metali w atmosferze argonu w zależności od ciśnienia gazu w układzie pomiarowym przedstawiono na rys. 5.25 i 5.26. Szybkość parowania w tym układzie została przedstawiona w odniesieniu do szybkości maksymalnej, obserwowanej w warunkach próżni idealnej [16].

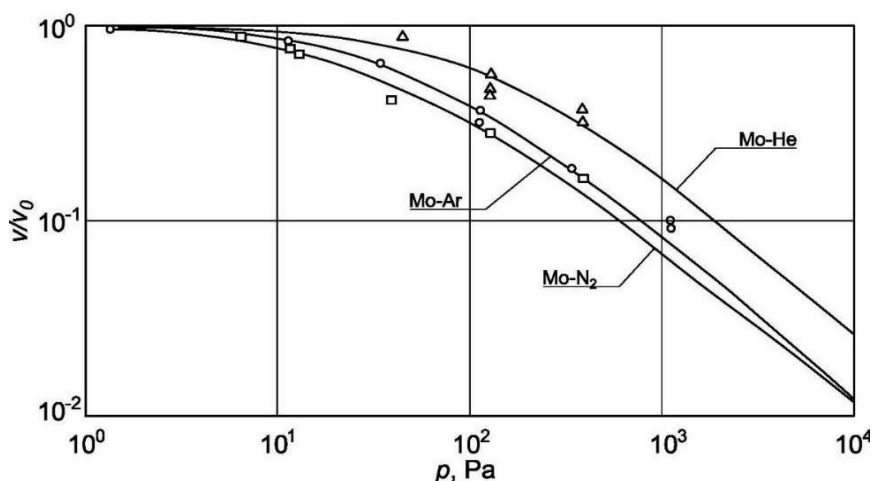
Na rys. 5.27 przedstawiono szybkość parowania molibdenu w atmosferze helu, argonu i azotu, w stosunku do szybkości maksymalnej obserwowanej w warunkach próżni idealnej.



Rys. 5.25. Wpływ ciśnienia argonu w układzie pomiarowym na szybkość parowania wybranych metali



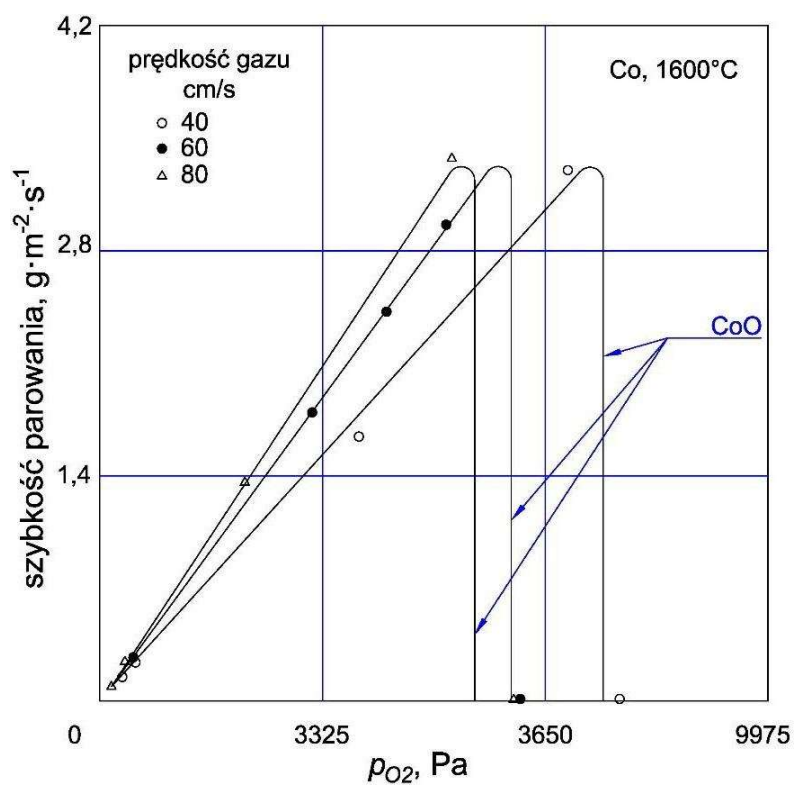
Rys. 5.26. Wpływ ciśnienia argonu w układzie pomiarowym na szybkość parowania wybranych metali



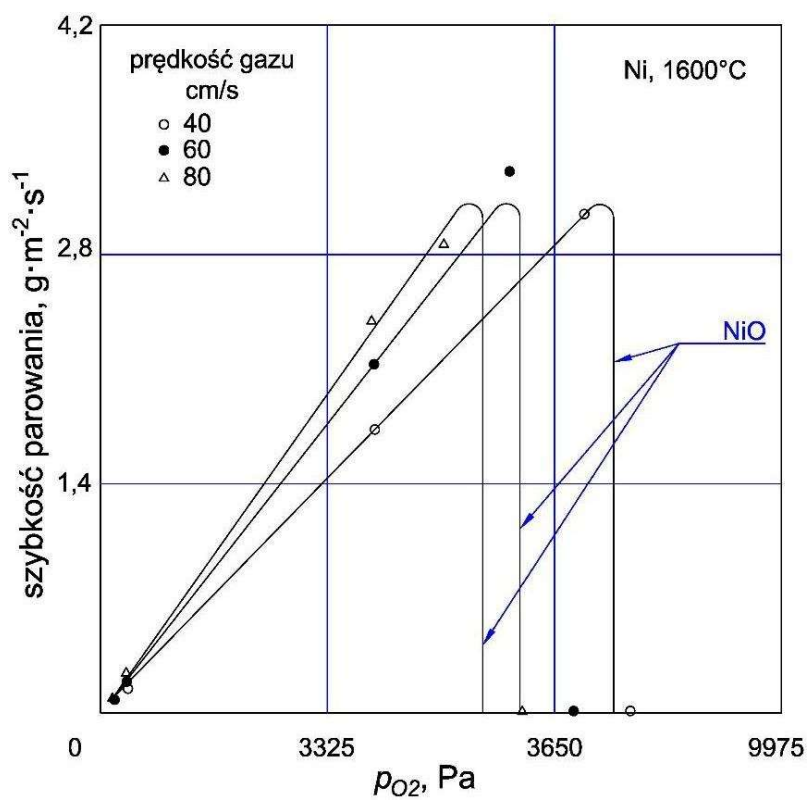
Rys. 5.27. Wpływ ciśnienia argonu, helu i azotu w układzie pomiarowym na szybkość parowania molibdenu

W przypadku, gdy w układzie mamy do czynienia z obecnością gazu reakcyjnego, np. tlenu, bardzo często proces parowania ulega całkowitemu zahamowaniu. Wynika to z faktu, iż powierzchnia kąpielii utleniania się, utrudniając przedostanie się do niej lotnego składnika ciekłego stopu. Zjawisko takie przedstawił Turkdogan [17, 18, 19] badając parowanie wybranych metali do strumienia gazu będącego mieszaniną gazu obojętnego i tlenu. Graficzną interpretację wyników tych badań przedstawiono na rys. 5.28 i 5.29. Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano, że już przy bardzo niskich stężeniach tlenu w objętości gazu obojętnego szybkość parowania metali wzrasta, osiągając wartości zbliżone do wartości maksymalnych odpowiadających zjawisku parowania swobodnego. Jeżeli założymy zgodnie z teorią Nernsta istnienie po stronie fazy gazowej warstewki granicznej, przez którą transport par metalu odbywa się na drodze dyfuzji, to zwiększenie cząstkowej prężności tlenu w strumieniu gazu może zmniejszać grubość tej warstewki. Tym samym może wzrastać szybkość parowania. Po przekroczeniu tzw. krytycznego stężenia tlenu w mieszanice obserwowano gwałtowne zatrzymanie procesu parowania, związane z powstaniem na powierzchni metalu warstewki stałego tlenku.

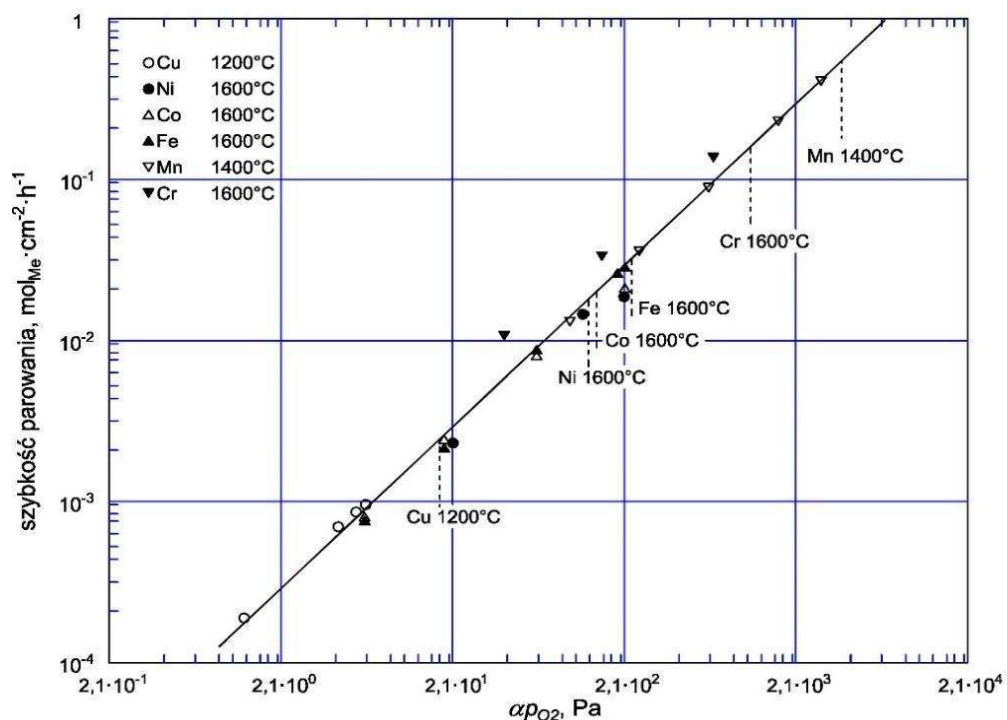
Na rys. 5.30 przedstawiono wyznaczoną eksperymentalnie szybkość parowania wybranych metali do strumienia argonu wzbogaconego w tlen w porównaniu z wartościami oszacowanymi z zależności empirycznych [17].



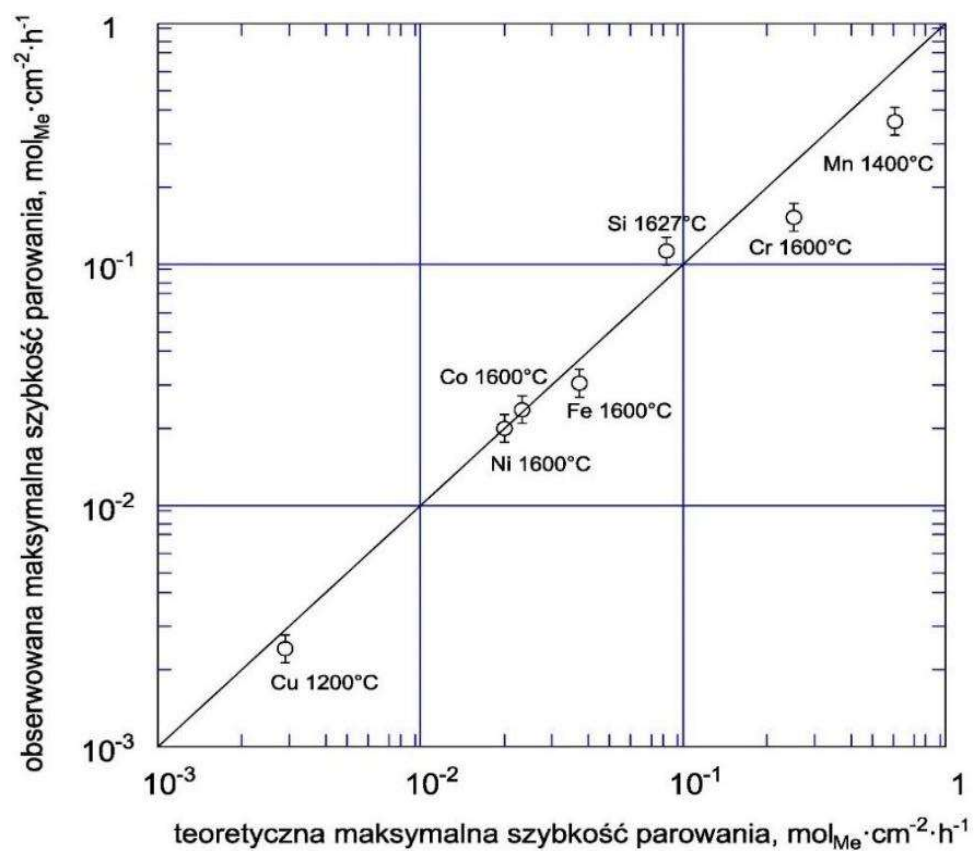
Rys. 5.28. Szybkość odparowania kobaltu w zależności od ciśnienia cząstkowego tlenu w mieszance argon-tlen



Rys. 5.29. Szybkość odparowania niklu w zależności od ciśnienia cząstkowego tlenu w mieszance argon-tlen



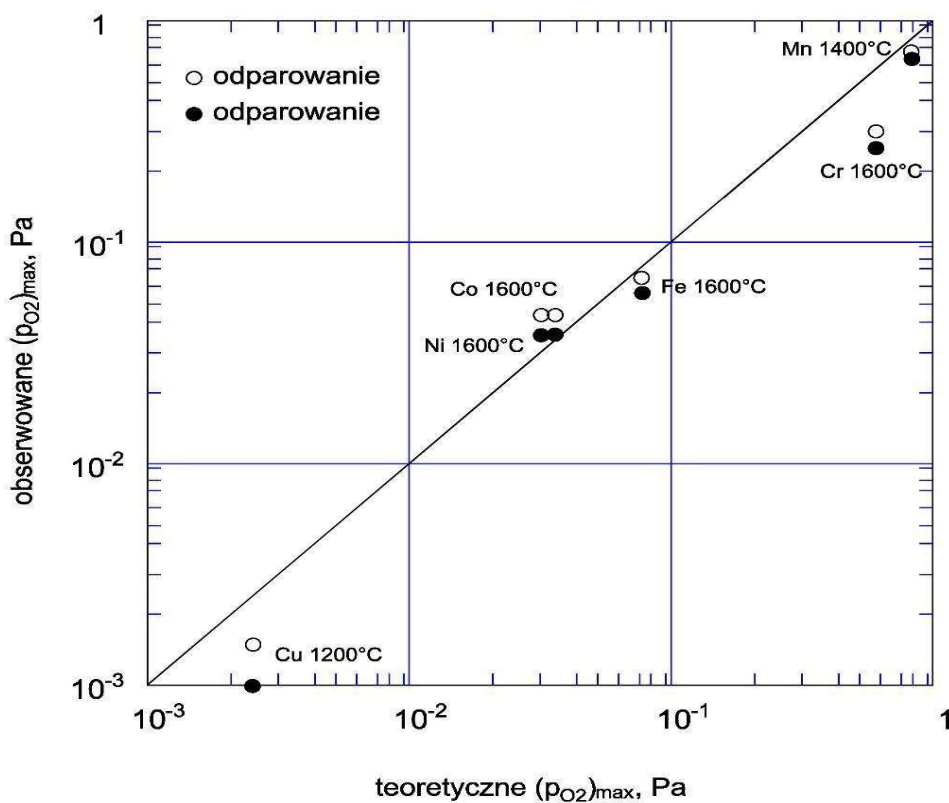
Rys. 5.30. Wartości wyznaczonych doświadczalnie szybkości odparowania wybranych metali do strumienia argonu wzbogaconego w tlen



Rys. 5.31. Wartości maksymalnych szybkości odparowania wybranych metali do strumienia argonu wzbogaconego w tlen

Rys. 5.31 przedstawia oszacowane z danych doświadczalnych wartości maksymalnej szybkości odparowania wybranych metali w relacji do wartości wyznaczonych z równania Langmuira. Porównanie wartości maksymalnego stężenia tlenu w mieszance argon-tlen, przy których następowało całkowite zatrzymanie procesu parowania wybranych metali przedstawiono na rys. 5.32 [17].

Analizując proces parowania lotnych składników kąpieli metalicznej należy zwrócić uwagę na możliwość blokowania tego procesu lub jego intensyfikacji na skutek działania substancji powierzchniowo aktywnych będących składnikami stopu. Do takich substancji zalicza się tlen, siarkę, tellur czy też selen. Wymienione składniki mogą znacząco wpływać między innymi na zmianę napięcia powierzchniowego ciekłego stopu poprzez gromadzenie się na jego powierzchni przy możliwym jednoczesnym wzroście zjawisk turbulencji.



Rys. 5.32. Porównanie wartości maksymalnego stężenia tlenu w mieszance argon-tlen, przy których następuje całkowite zablokowanie procesu parowania wybranych metali.

Bibliografia

1. Hobler T., *Dyfuzyjny Ruch masy i absorberzy*, WNT Warszawa 1976.
2. Blacha L., Praca doktorska: *Kinetyka parowania cynku ze stopów Cu-Zn*, Politechnika Śląska, Gliwice 1990.
3. Botor J., *Podstawy metalurgicznej inżynierii procesowej*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1999.
4. Węcki B., Praca doktorska: *Analiza wpływu wielkości powierzchni kontaktu ciekła faza metaliczna - faza gazowa na efektywność procesu rafinacji metali w tyglowych piecach indukcyjnych*, Politechnika Śląska, Gliwice 2018.
5. Golak S., Przyłucki R., *A simulation of the coupled problem of magnetohydrodynamics and a free surface for liquid metals*, Transactions of Engineering Science, WIT, 2009, vol. 48.
6. Golak S., *Application of image analysis for the measurement of liquid metal surface*, Transaction on Modelling and Simulation, WIT, 2009, vol. 48.
7. Węcki B., materiały własne, Politechnika Śląska, Katedra Metalurgii i Recyklingu, Katowice 2018.
8. Blacha L. i inni – Sprawozdanie z projektu badawczego MNiSZW 3T08B05926: *Model kinetyczny procesu parowania metali w warunkach obniżonego ciśnienia* (niepublikowane).
9. Węcki B., Rozprawa doktorska: *Analiza wpływu wielkości powierzchni kontaktu ciekła faza metaliczna faza gazowa na efektywność procesu rafinacji metali w tyglowym piecu indukcyjnym*, Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Materiałowej i Metalurgii, 2018.
10. Oleksiak B., Rozprawa doktorska: *Usuwanie ołowiu ze stopu Cu-Pb-Fe na drodze barbotażu gazami*, Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Materiałowej i Metalurgii, 2005.
11. Richardson F.D., *Physical Chemistry of Melts in Metallurgy*, Academic Press London, 1974.
12. Safarian J., Engh T.A., *Vacuum Evaporation of Pure Metals*, Metallurgical and Materials Transactions A, 2013, vol. 44A, 747-753.
13. Rychlicki M., *Określenie wpływu cyny na aktywność cynku w ciekłym roztworze miedzi*, Sprawozdanie IMN-AGH Kraków, 1988.
14. Plewa J., *Przykłady obliczeniowe z teorii procesów metalurgicznych*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, 1987.

15. Pohorecki R., Wroński R., *Kinetyka i termodynamika procesów inżynierii chemicznej*, WNT Warszawa 1983.
16. Fromm E., *Reduction of Metal Evaporation Losses by Inert Gas Atmospheres*, Metallurgical Transactions A, 1978, vol. 9A, 1835-1838.
17. Turkdogan E., Grieveson P., Darken L.S., *The Formation of Iron Oxide Fume JOM*, 1962, vol. 14, issue 7, p. 521-526.
18. Turkdogan E.T., Grieveson P., Darken L.S., *Enhancement of Diffusion-limited Rates of Vaporization of Metals*, The Journal of Physical Chemistry, 1963, vol. 67, 1647-1654.
19. Turkdogan E.T., *The Theory of Enhancement of Diffusion-limited Vaporization Rates by a Convection-condensation Process*, Transaction of the Metallurgical Society of AIME, 1964, vol. 230, 740-749.

List of figures

Fig. 1. Change of the drive module of the zinc evaporation process in argon atmosphere [2]

Fig. 2. The liquid metal - gas phase system for cases where both phases are in a continuous form [3]

Fig. 3. Liquid metal - gas phase system for cases when one of the phases is in a dispersed form [3]

Fig. 4. Photo of the surface of liquid aluminum melted in a crucible induction furnace (VIM) at different operating powers [7]

Fig. 5. Photo of the surface of liquid aluminum melted in a cold crucible induction furnace (ISM) at different operating powers [7]

Fig. 6. Influence of the gas flow rate through a single nozzle on the size of the lead evaporation surface in the Cu-Fe-Pb alloy bubbling process with helium [10]

Fig. 7. Influence of the gas flow rate through a single nozzle on the lead content in the Cu-Fe-Pb alloy in the process of its helium bubbling, T-1548 K [10]

Fig. 8. Flux densities of selected metals determined from the dependence (5.5) compared with the values determined from the experimental data [12]

Fig. 9. The values of the zinc vapor flux density determined for various assumed values of the resilience of this metal at the surface of the metal bath

Fig. 10. The values of lead vapor flux density determined for various assumed values of the resilience of this metal at the surface of the metal bath

Fig. 11. The values of the tin vapor flux density determined for various assumed values of the vapor pressure of this metal on the surface of the metal bath

Fig. 12. The values of the bismuth vapor flux density determined for various assumed values of the vapor pressure of this metal at the surface of the metal bath

Fig. 13. Maximum flux density of zinc evaporating from Cu-Zn alloys

Fig. 14. Maximum flux density of lead evaporating from Cu-Pb alloys

Fig. 15. The change of the mass of a zinc sample during heating in helium atmosphere to a temperature of 948 K

Fig. 16. The change of the mass of a zinc sample during heating in helium atmosphere to the temperature of 998 K

Fig. 17. The change of the mass of a zinc sample during in helium atmosphere to the temperature of 1048 K

Fig. 18. The density of the zinc flux evaporating in the atmosphere of helium and carbon monoxide (II) in the temperature range 948-1048 K

Fig. 19. The change of the mass of a zinc sample during heating in the atmosphere of the Ar-H₂ mixture (948 K)

Fig. 20. Diffusion coefficients of zinc vapours in selected gases

Fig. 21. The change in a zinc content in liquid copper during its remelting at 1373 K

Fig. 22. The change in a zinc content in liquid copper during its remelting at the temperature of 1413 K

Fig. 23. Mass change of a Cu-Zn alloy sample during heating in the atmosphere of Ar-5% H₂ (1313 K) mixtures

Fig. 24. Mass change of a Cu-Zn alloy sample during heating in the atmosphere of Ar-15% H₂ (1313 K) mixtures

Fig. 25. Influence of argon pressure in the measuring system on the evaporation rate of selected metals

Fig. 26. Influence of argon pressure in the measuring system on the evaporation rate of selected metals

Fig. 27. Influence of argon, helium and nitrogen pressure in the measuring system on the rate of molybdenum evaporation

Fig. 28. Cobalt evaporation rate depending on the partial pressure of oxygen in the argon-oxygen mixture

Fig. 29. Nickel evaporation rate depending on the oxygen partial pressure

Fig. 30. Values of experimentally determined rates of evaporation of selected metals into an oxygen-enriched argon stream

Fig. 31. Values of the maximum rates of evaporation of selected metals into the stream of argon enriched with oxygen

Fig. 32. Comparison of the maximum value of oxygen concentration in the argon-oxygen mixture at which the evaporation of selected metals is completely blocked

Krzystian JANISZEWSKI¹

Rozdział 6

STUDIUM FILTRACJI CIEKŁEJ STALI

6.1. Wprowadzenie

Problematyka niniejszej publikacji wpisuje się we współczesny kierunek rozwoju metalurgii stali, preferujący technologie stalownicze (lub ich elementy składowe) zapewniające otrzymanie stali o dużej czystości metalurgicznej tzw. *clean-steel*. Obecnie najczęściej stosowane w metalurgii, oczywiście bardzo szeroko pojmowanej metalurgii, zarówno żelaza i stali, jak również metali nieżelaznych, filtry ceramiczne to filtry pianowe. Wykorzystywane są do filtracji metali nieżelaznych, żeliwa lub niewielkich ilości stali (maksymalnie kilkadziesiąt kilogramów). Zastosowanie ich do procesu filtracji stali w warunkach przemysłowych (podczas odlewania tradycyjnego lub ciągłego odlewania stali) niesie za sobą ryzyko wystąpienia awarii na skutek utrudnionego przepływu ciekłego metalu lub jego zanieczyszczenia na skutek uszkodzenia filtra. W publikacjach możemy zaobserwować zjawisko niszczenia filtrów pianowych na skutek silnej erozji w temperaturze odlewania stali (około 1873 K). Przykładem mogą tu być wyniki prezentowane przez autorów prac np.: Solarek [1] rys. 9, str. 146, czy Dudczing, gdzie autorzy pracy [2] na rys. 12, str. 16733 uwidaczniają uszkodzenie materiału ceramicznego filtra, który w wyniku silnej erozji uległ zniszczeniu, generując kolejne zanieczyszczenia kąpielii metalowej. Prezentowane w kolejnych publikacjach badania i otrzymane wyniki stanowią kontynuację szeregu eksperymentów, w których autorzy na przestrzeni ostatnich kilkadziesiąt lat starali się jak najlepiej poznać i opracować mechanizmy procesu filtracji. Przykładem mogą być Bażan i Bużek [3]. Sam Bażan często podkreśla w publikacjach oraz prezentacjach konferencyjnych, że zastosowanie filtrów pianowych do procesu filtracji ciekłej stali

¹ Politechnika Śląska, Katedra Metalurgii i Recyklingu

generuje wprowadzanie kolejnych wtrąceń niemetalicznych z wymywanej ceramiki filtra. Kolejne publikacje dostarczają więcej informacji [4]. Autorzy prezentują w nich wyniki badań podstawowych, które są bardzo obiecujące. Bażan i Bużek nie są jedynymi, którzy pracują nad zagadnieniami związanymi z procesem filtracji. Swoje badania realizują także Hamada, Ali, Mutharasan czy Apelian [5, 6]. Jednocześnie w innych ośrodkach badawczych prowadzi się badania nad przeprowadzaniem eksperymentów w skali półprzemysłowej i przemysłowej. Na początku lat dziewięćdziesiątych Mamcini i Stel [7] czy Xintian ze współautorami [8] przedstawili wyniki półprzemysłowych badań procesu filtrowania stali niskowęglowej podczas ciągłego odlewania filtrami korundowymi (Al_2O_3), korundowo-kwarcowymi ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) i wapiennymi (CaO). Nieco później, wykonywania eksperymentów realizowanych w skali półprzemysłowej podejmują się pracownicy IMŻ Gliwice; Bulkowski, Galisz i inni [9]. Niestety w pracach nie znajdujemy konkretnych wyników – są one bardzo ogólne. Aby móc się zapoznać z wynikami tego ciekawego eksperymentu konieczne jest dotarcie do raportu z pracy badawczej, który jest materiałem niepublikowanym [10]. Otrzymane wyniki wydają się być obiecujące i dziwny jest w tym przypadku fakt ich niepublikowania. Również Janiszewski w swoich pracach [11-13], dotyczących skuteczności procesu filtracji w warunkach laboratoryjnych, a następnie przemysłowych [14], w linii technologicznej urządzenia COS oraz stali odlewanej metodą syfonową [15] potwierdza, że zastosowanie filtrów ceramicznych może być skutecznym i tanim sposobem rafinacji stali z drobnodispersyjnej fazy niemetalicznej.

Ostatnio Wetzig i inni [16] zaproponowali, aby do filtracji stali w warunkach przemysłowych, w linii technologicznej urządzenia COS zastosować pianowe filtry ceramiczne. Filtry te wykonane sposobem według wynalazku [17] przeznaczone byłyby do procesu filtracji przez maksymalnie 30 minut. Jak zatem autorzy pracy chcieliby stosować je w warunkach przemysłowych? Wyniki ich prac mamy nadzieję niedługo poznać, ponieważ kolejnym etapem będą eksperymenty w skali półprzemysłowej.

6.2. Filtracja stali

Zapewnienie konkurencyjności na poziomie globalnym obejmuje wszystkie dominujące w rozwoju cywilizacyjnym gałęzie przemysłu: motoryzacyjny, maszynowy, spawalnictwo i inne. Wyniki prowadzonych badań własności użytkowych wyrobów stalowych zwróciły uwagę na konieczność ograniczenia zawartości w stali

wtrąceń niemetalicznych jako czynnika generującego różnorodność wad wyrobów stalowych i obniżającego ich żywotność. W tym celu przyjęto termin „czystość metalurgiczna stali”, który posiada ścisły związek z zawartością w stali wtrąceń niemetalicznych i stanowi kryterium oceny jej jakości. Jednak pozostaje problem usunięcia ze stali wtrąceń niemetalicznych o małych wymiarach – poniżej 30 μm , będących głównie produktem osadowego jej odtleniania, jako drobnodispersyjna faza niemetaliczna. Realizacja programu idei czystości metalurgicznej stali prowadzona jest w warunkach wytwarzania stali za pomocą specjalnych zabiegów technologicznych. W wyniku tego prowadzono różne eksperymenty, zarówno w skali laboratoryjnej, półprzemysłowej, jak i przemysłowej, tworząc w hutach wydziały tzw. obróbki pozapiecowej. Niestety nie zapewniają one aż tak wysokiej czystości metalurgicznej wytapianej stali, która byłaby w stanie sprostać wytapianiu najbardziej wymagających jej gatunków przy stosunkowo niskich nakładach finansowych. Stało się to siłą napędową zintensyfikowania badań, a alternatywą okazało się wprowadzanie wielootworowych filtrów ceramicznych, które przy niewielkich nakładach finansowych pozwoliły dodatkowo wyeliminować około 30% wtrąceń niemetalicznych.

Wyniki tych badań, mimo określonych uproszczeń, stały się inspiracją do kontynuacji badań problematyki filtracji stali w rozszerzonym zakresie obejmującym rozważania teoretyczne, badania laboratoryjne i eksperymenty prowadzone w warunkach przemysłowych. W prowadzonych badaniach procesu filtracji stali filtrami ceramicznymi uwzględniano nie tylko rodzaj ceramiki filtra, ale także parametry geometryczne (konstrukcyjne) filtra, sposób osadowego odtleniania stali, postać fizyczną produktów odtleniania, skład chemiczny odtlenianej stali oraz rodzaj atmosfery, otaczającej stanowisko badawcze.

Oryginalne badania naukowe przedstawiające wkład autora do dorobku nauki w obszarze metalurgii w Polsce jak i w świecie, zrealizowane i przedstawione w opublikowanych pracach obejmują:

- opracowanie warunku termodynamicznego zjawiska samorzutnej adsorpcji ciekłej dyspersyjnej fazy niemetalicznej na powierzchni wielootworowych filtrów ceramicznych,
- dobór najlepszego materiału filtra (wykazującego największą skuteczność procesu filtracji) oraz przeprowadzenie eksperymentów procesu filtracji stali ze stałej dyspersyjnej fazy niemetalicznej w warunkach laboratoryjnych,
- wprowadzenie w opisie wielootworowych filtrów ceramicznych nowego pojęcia – smukłości filtra S_F , jako parametru konstrukcyjnego,

- dokonanie analizy i określenie przyczyn prezentowanego w wielu pracach (zarówno w literaturze krajowej jak i światowej) wzrostu liczby najmniejszych wtrąceń niemetalicznych w stali filtrowanej,
- określenie hydrodynamiki przepływu i mieszania ciekłej stali w kadzi pośredniej wyposażonej w wielootworowe filtry ceramiczne,
- przygotowanie i przeprowadzenie eksperymentów w skali przemysłowej w warunkach technologicznych stalowni konwertorowej, których wyniki potwierdziły skuteczność nowej metody rafinacji stali z produktów reakcji osadowego jej odtleniania.

Utleniający charakter procesów stalowniczych jest zasadniczym powodem silnego natlenienia kąpieli metalowej w końcowej fazie okresu wytapiania stali.

Duża zawartość tlenu w ciekłej stali, w postaci roztworu Fe-O, wpływa negatywnie na własności mechaniczno-wytrzymałościowe stali i własności użytkowe gotowych wyrobów stalowych. Dlatego obowiązującym zabiegiem technologicznym w każdym procesie wytapiania stali jest jej odtlenienie. Jego głównym celem jest zmniejszenie w możliwie największym stopniu zawartości tlenu w ciekłej stali. Najbardziej rozpowszechnioną metodą odtleniania ciekłej stali jest metoda osadowego odtleniania. Obok wielu niekwestionowanych zalet tej metody należy wskazać na istotną dla jakości stali jej wadę polegającą na potencjalnej możliwości zanieczyszczenia stali fazą niemetaliczną, będącą produktem reakcji chemicznej odtleniania stali. Fakt ten niejednokrotnie utrudnia zapewnienie odpowiedniej czystości metalurgicznej stali, wymaganej przez współczesnych odbiorców wyrobów stalowych.

6.3. Model kinetyczny procesu filtracji stali ze stałych wtrąceń niemetalicznych

Prowadzone obecnie badania dotyczą przede wszystkim oceny efektywności oczyszczania ciekłej stali z wtrąceń niemetalicznych i niektórych pierwiastków szkodliwych przy wariantowych rozwiązaniach konstrukcyjnych filtrów wykonanych z różnych mas ceramicznych. Wyniki tych badań, najczęściej w postaci wskaźników efektywności filtrowania stali, nie uwzględniają wpływu parametrów technologicznych procesu filtracji, a tym samym nie wskazują podstawowych elementów mechanizmu procesu.

Pierwszą propozycją takiego ujęcia problemu rafinacji stali filtrami ceramicznymi jest równanie kinetyczne wychwytywania wtrąceń niemetalicznych z ciekłej stali

przepływającej przez filtr ceramiczny, które przedstawili w swojej pracy Ali, Mutharasan, Apellian [5, 18].

Mając na uwadze konieczność zapewnienia wymaganego dużego natężenia przepływu stali przez ceramiczny układ filtrujący, można przyjąć, że filtry piankowe nie znajdują zastosowania w przemysłowych warunkach procesu filtrowania ciekłej stali. Z tego punktu widzenia rafinacja ciekłej stali metodą filtrowania może być realizowana tylko za pomocą filtrów wielootworowych, określanych w literaturze potoczną nazwą filtrów sitkowych. Otwory w filtrach sitkowych, dla przepływu stali, są regularnego kształtu i bardzo duże w porównaniu z wymiarami wtrąceń niemetalicznych. Ich średnica, w zależności od warunków przepływu stali, może wahać się w granicach od 1 do 50 mm.

Kinetykę procesu adsorpcji wtrąceń niemetalicznych przez powierzchnię wewnętrzną otworów filtra przedstawia poniższe równanie [5]:

$$\left(\frac{\partial N}{\partial t}\right)_Z = KC \quad (6.1)$$

gdzie: N – objętość zatrzymanych wtrąceń w filtrze na jednostkę objętości filtra [-],
 t – czas [s], K – parametr kinetyczny procesu filtrowania stali [s^{-1}],
 C – stosunek objętości wtrąceń niemetalicznych do objętości filtrowanej stali [-],
 Z – odległość od powierzchni zewnętrznej (wlotu) filtra [cm].

Parametr kinetyczny K w równaniu (6.1) jest miarą szybkości zatrzymywania wtrąceń w objętości filtra i jest wyrażony jako:

$$K = K_0 \cdot \left(1 - \frac{N}{N_m}\right) \quad (6.2)$$

gdzie: K_0 – parametr kinetyczny procesu filtrowania [s^{-1}], którego wartość jest funkcją między innymi prędkości przepływu ciekłej stali i wymiarów geometrycznych filtra, a N_m – maksymalna objętość wtrąceń w jednostce objętości filtra, którą filtr może zatrzymać.

Z równania (6.2) wynika, że kiedy ilość wtrąceń zatrzymanych przez filtr N zbliża się do wartości maksymalnej N_m , wówczas parametr kinetyczny procesu K dąży do zera, a filtr traci zdolności zatrzymywania wtrąceń. Oznacza to, że filtr spełnia swoje zadania tylko do określonej ilości (masy, objętości) zatrzymywanych wtrąceń. Stosunek objętości wtrąceń niemetalicznych do objętości przefiltrowanej stali (po procesie filtrowania) przedstawia równanie [5]:

$$C_o = C_i \cdot \exp\left(-\frac{K_o \cdot L}{\varepsilon \cdot U_i}\right) \quad (6.3)$$

gdzie: C_i – stosunek objętości wtrąceń do objętości stali przed filtrowaniem [-],
 C_o – stosunek objętości wtrąceń do objętości stali po filtrowaniu [-],
 U_i – prędkość ciekłej stali w otworze filtra [cm/s], ε – stosunek objętości otworów filtrujących do objętości całego filtra [-], L – długość otworów filtra [cm].

Z dotychczas przeprowadzonych badań wynika, że wtrącenia przyczepiają się do wewnętrznej powierzchni otworów filtra na całej jego długości. Według autorów prac [5, 6, 18] wyraźnie większa ilość przyczepianych wtrąceń ma miejsce w górnej części filtra (w strefie wpływu ciekłej stali). Chcąc uwzględnić ten fakt, równanie (6.3) można zapisać jako zależność stężenia objętościowego wtrąceń w przefiltrowanej stali po długości otworu filtra Z , gdzie $0 \leq Z \leq L$ [cm]:

$$C(Z) = C_i \cdot \exp\left(-\frac{K_o \cdot Z}{\varepsilon \cdot U_i}\right) \quad (6.4)$$

Stąd, objętość zatrzymanych wtrąceń N w otworze filtra o długości L pomiędzy jego początkiem Z i końcem $Z + \Delta Z$ będzie określona w następujący sposób:

dla $L = Z$ (na wejściu):

$$N = \int A \cdot \varepsilon \cdot U_i \cdot C_i \cdot \exp\left(-\frac{K_o \cdot Z}{\varepsilon \cdot U_i}\right) \cdot dt \Big|_{L=Z} \quad (6.5)$$

dla $L = Z + \Delta Z$

$$N = \int A \cdot \varepsilon \cdot U_i \cdot C_i \cdot \exp\left(-\frac{K_o \cdot Z}{\varepsilon \cdot U_i}\right) \cdot dt \Big|_{L=Z+\Delta Z} \quad (6.6)$$

gdzie: A – powierzchnia przekroju poprzecznego całego filtra [cm²].

Różnica $N \Big|_Z$ i $N \Big|_{Z+\Delta Z}$ jest stężeniem przyczepionych wtrąceń w objętości filtra $A \cdot \Delta Z$.

Objętość przechwyconych wtrąceń wyrażoną na jednostkę objętości filtra można opisać równaniem:

$$N = - \lim_{\Delta Z \rightarrow 0} \frac{A \cdot \varepsilon \cdot U_i \cdot C_i \int \left[\exp\left(-\frac{K_o(Z + \Delta Z)}{\varepsilon \cdot U_i}\right) - \exp\left(-\frac{K_o \cdot Z}{\varepsilon \cdot U_i}\right) \right] dt}{A \cdot \Delta Z} \quad (6.7)$$

Po odpowiednich przekształceniach, końcową postać równania (6.7), jako zależność objętości wychwyconych wtrąceń niemetalicznych przypadającą na jednostkę objętości filtra w funkcji jego grubości (długości otworów) i czasu filtrowania, można przedstawić w następującej formie:

$$N(Z, t) = C_i \cdot K_o \cdot t \cdot \exp\left(-\frac{K_o \cdot Z}{\varepsilon \cdot U_i}\right) \quad (6.8)$$

gdzie: Z – odległość od powierzchni zewnętrznej (wlotu) filtra zawarta w przedziale $0 \leq Z \leq L$ [cm], t – czas trwania procesu filtracji [s].

Z powyższego równania wynika, że dla danego czasu filtracji t objętość wychwyconych wtrąceń N maleje z odległością od wlotu filtra Z .

6.3.1. Weryfikacja modelu procesu filtrowania stali

Dla potrzeb weryfikacji modelu, przedstawionego w rozdziale 2, przyjęto kilka warunków procesu filtrowania ciekłej stali filtrami wielootworowymi (sitkowymi), różniących się:

- grubością filtra (długością otworów filtrujących), L_i ,
- czasem trwania procesu filtrowania, t_i ,
- prędkością przepływającej stali w otworach filtra, U_i ,
- wartościami parametrów kinetycznych K_0 .

Użyty do obliczeń filtr sitkowy (rys. 6.1) charakteryzował się następującymi parametrami geometryczno-konstrukcyjnymi:

- średnica filtra $D = 7,10$ cm,
- średnica otworów filtrujących $d = 0,82$ cm,
- liczba otworów filtrujących – 19.

Porowatość filtra ε określono jako stosunek objętości otworów filtrujących V_f do całkowitej objętości filtra V_c :

$$\varepsilon = \frac{V_f}{V_c} = \frac{19 \cdot d^2}{D^2} = 0,253 \quad (6.9)$$

Czasy procesu filtracji t_i , prędkości przepływu stali w otworach filtrujących U_i oraz inne wartości potrzebne do obliczenia parametru kinetycznego K_0 zestawiono w tab. 6.1.

Analiza literaturowa wykazała, iż objętość wychwyconych wtrąceń niemetalicznych przypadająca na jednostkę objętości filtra $N(Z)$ maleje po długości otworów

filtrujących. Posiada to ścisły związek z hydrodynamiką przepływu strumienia cieczy przez otwory o gwałtownie zmniejszających się średnicach. Charakter rozkładu linii prądu, po których płyną wtrącenia niemetaliczne, przy takim przepływie obrazuje rys. 6.2. Wynika stąd duże prawdopodobieństwo kontaktu wtrąceń niemetalicznych z górną częścią wewnętrznych ścianek otworów filtrujących i adsorpcji tych wtrąceń.



Rys. 6.1. Wielootworowy filtr ceramiczny użyty do badań

Niezbędną do przeprowadzenia obliczeń zawartość wtrąceń niemetalicznych w stali (przed filtrowaniem), traktowaną jako stosunek objętości wtrąceń niemetalicznych do objętości filtrowanej stali $C_i = 0,0005076$, przyjęto na podstawie wyników badań zawartych w pracy [5]. Wartość tę obliczono z procentowej zawartości tlenu całkowitego w stali przed filtrowaniem $[O]_p = 0,01312\%$ przyjmując, że jest on związany w postaci tlenku Al_2O_3 . W przeliczeniach stosowano $\rho_{Fe} = 7,0 \text{ g/cm}^3$ i $\rho_{Al_2O_3} = 3,9 \text{ g/cm}^3$. Po filtracji zawartość tlenu w stali zmniejszyła się do zawartości $[O]_k = 0,01015\%$.

Tabela 6.1

Dane do obliczeń współczynnika kinetycznego K_0

Prędkość przepływu stali przez filtr U_i , [cm/s]	Czas trwania procesu filtracji t , [s]	Objętość filtrowanej stali V_s , [cm ³]	Masa filtrowanej stali M_s , [kg]	Objętość zatrzymanych wtrąceń na jednostkę objętości filtra $N(Z)$, [-]
1	2	3	4	5
3,95	36	1428,57	10	0,00714
7,12	20	1428,57	10	0,00714
20,34	7	1428,57	10	0,00714

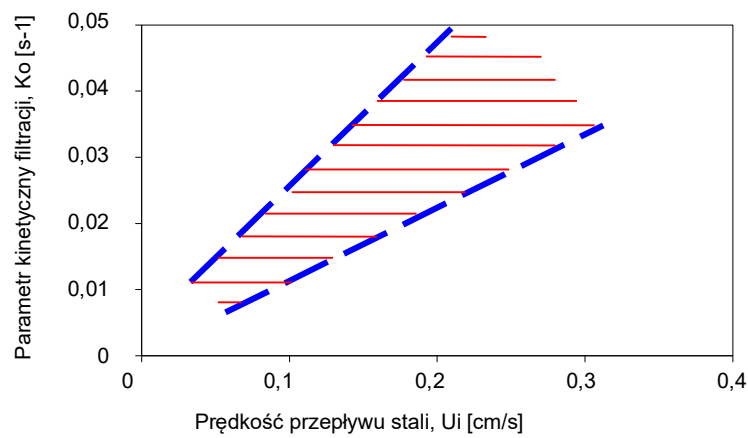
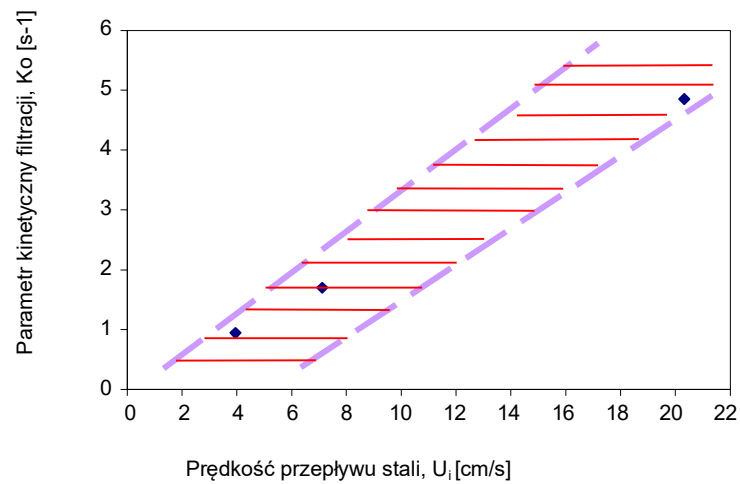
Uwaga: do obliczeń masy filtrowanej stali przyjęto gęstość stali $\rho_s = 7,0 \text{ g/cm}^3$

Masa filtrowanej stali oraz jej prędkość zostały przyjęte na podstawie wykonanych prób laboratoryjnych.

Tabela 6.2

Wyniki przeprowadzonych obliczeń dla filtra o grubości $L = 1,06$ cm

Prędkość płynącej stali U_i , [cm/s]	Czas trwania procesu t , [s]	Parametr kinetyczny K_0 , [s ⁻¹]
1	2	3
3,95	36	0,942
7,12	20	1,699
20,34	7	4,854

Rys. 6.2. Wartość parametru kinetycznego K_0 dla filtrów piankowychRys. 6.3. Wartość parametru kinetycznego K_0 dla filtrów wielotworowych

Przeprowadzone obliczenia parametru kinetycznego K_0 procesu filtrowania stali filtrami ceramicznymi wykazały istotną jego zależność od liniowej szybkości przepływu stali przez otwory filtrujące.

Ze wzrostem liniowej szybkości przepływu rośnie wartość liczbowa parametru kinetycznego (K_0), co ilustruje rys. 6.3. Dla porównania, na rys. 6.2 przedstawiono odpowiednie wartości parametru K_0 przy filtrowaniu stali filtrami piankowymi. Należy również zaznaczyć, że porównywane sposoby filtrowania zdecydowanie różnią się szybkością przepływu stali.

6.4. Wpływ stanu fizycznego dyspersyjnej fazy niemetalicznej na efektywność procesu filtracji stali

W analizie dotychczasowego stanu wiedzy związanej z problematyką filtrowania ciekłej stali wyrażano pogląd o istotnym wpływie stanu fizycznego wtrąceń niemetalicznych na mechanizm i skuteczność procesu filtracji, co prezentowano w opublikowanych pracach, m.in. [11, 19].

Ciekłe produkty osadowego odtleniania stali, najczęściej pomijane w dotychczas prowadzonych badaniach procesu filtracji ciekłej stali, mogą być adsorbowane przez powierzchnię filtracyjną wielootworowych filtrów ceramicznych. Stanowią one integralną część zanieczyszczeń niemetalicznych ciekłej stali będących produktem osadowego odtleniania, zwłaszcza odtleniaczami kompleksowymi typu Fe-Mn-Si lub zestawem odtleniaczy pojedynczych. W przypadku odtleniania stali glinem, żelazokrzemem i żelazomanganem należy dążyć do powstania produktów odtleniania o składzie odpowiadającym wzorowi $2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2 \cdot 2MnO$, które są już ciekłe w temperaturze powyżej $1200^\circ C$ (1473 K). Odtlenianie kompleksowe jest bardziej skutecznym procesem od odtleniania odtleniaczem pojedynczym. Wynika to z faktu, że w zarodku „kompleksowym” poszczególne jego składniki wzajemnie się rozpuszczają, a ich aktywności są mniejsze od jedności w przeciwieństwie do pojedynczych tlenków (powstałych przy odtlenianiu odtleniaczem pojedynczym), których aktywność wynosi jeden. Są złożonym wielofazowym układem niemetalicznym z grupy krzemianów i glinianów. Pomijanie ich w analizie mechanizmu filtracji ciekłej stali filtrami ceramicznymi i w ocenach skuteczności procesu filtracji jest błędem merytorycznym. Dla potwierdzenia zaprezentowanego poglądu określono konieczny warunek termodynamiczny samorzutnej adsorpcji ciekłych wtrąceń przez powierzchnię filtra [19]. Warunek ten przedstawia równanie (6.10) w postaci energii Gibbsa układu:

$$\Delta G = \pi \cdot R_w^2 \cdot \sigma_{WN-CS} \cdot B < 0 \quad (6.10)$$

Postać funkcji kąta zwilżania ceramiki filtra przez ciekłe wtrącenia niemetaliczne przedstawia równanie (6.11):

$$\left[\left(\sqrt[3]{\frac{4 \cdot (1 - \cos Q_{NMI-F})}{(2 + \cos Q_{NMI-F})}} \right)^2 \cdot \frac{(2 - \cos Q_{NMI-F} - \cos^2 Q_{NMI-F})}{(1 - \cos Q_{NMI-F})} - 4 \right] = f(Q_{NMI-F}) = B < 0 \quad (6.11)$$

Dla przedziału kątów zwilżania ceramiki filtra przez ciekłe wtrącenie niemetaliczne $0 \leq Q_{WN-F} \leq 90^\circ$ funkcja B (określana w wielu pracach funkcją kąta zwilżania ceramiki filtra przez ciekłe wtrącenie niemetaliczne) przyjmuje wartości ujemne, co spełnia warunek ujemnej wartości zmiany powierzchniowej energii swobodnej ΔG układu. Stanowi to dowód potwierdzający istotny udział zjawiska zwilżania materiału ceramicznego filtra przez ciekłe wtrącenia niemetaliczne w mechanizmie procesu filtracji ciekłej stali z ciekłych wtrąceń niemetalicznych. Analiza termodynamiczna zmian powierzchniowej energii swobodnej układu trójfazowego: ciekła stal - ciekłe wtrącenie niemetaliczne - ceramika filtra, wskazuje na możliwość samorzutnej adsorpcji ciekłego wtrącenia niemetalicznego przez powierzchnię ceramiczną (filtracyjną) wielootworowego filtra ceramicznego.

Większą efektywność procesu filtrowania stali wielootworowymi filtrami ceramicznymi stwierdzono w odniesieniu do wytopów stali odtlenianych jednocześnie kilkoma odtleniaczami (Al, Fe-Si, Fe-Mn) w porównaniu z wytopami stali odtlenianej tylko metalicznym glinem (Al). Ze wzrostem wymiarów ciekłych wtrąceń niemetalicznych skuteczność filtracji rośnie. Tendencja ta jest w zgodzie z opracowanym równaniem zmiany powierzchniowej energii swobodnej (6.10).

W analizie opracowanej zależności (6.10) określającej zmianę swobodnej energii powierzchniowej układu: ciekła stal - ciekłe wtrącenie niemetaliczne - ceramika filtra, przy adsorpcji ciekłego wtrącenia niemetalicznego przez powierzchnię filtra ceramicznego uwzględniono wpływ:

- kąta zwilżania Q_{WN-F} w przedziale realnych wartości od 1 do 90° , reprezentowanego przez funkcję kąta zwilżania B,
- napięcia międzyfazowego σ_{WN-CS} zmieniającego się w granicach 0,3 - 1,2, N/m,
- wielkości promienia ciekłego wtrącenia niemetalicznego R_w w zakresie wielkości od 1 do $30 \mu\text{m} [(1 \div 30) \cdot 10^{-6} \text{ m}]$.

Uzasadnieniem przyjętych zakresów wielkości poszczególnych parametrów jest definicja zwilżania ciała stałego przez ciecz ($0^\circ < \text{kąt zwilżania} < 90^\circ$), identyfikowane w stalach wymiary wtrąceń niemetalicznych oraz brak w literaturze jednoznacznych określeń wartości napięcia międzyfazowego na granicy podziału ciekła stal - faza niemetaliczna.

Według Baptizmańskiego [20] napięcie międzyfazowe na granicy podziału fazy niemetalicznej (składającej się z mieszaniny tlenków) i ciekłego żelaza wynosi około 0,18 N/m. W pracy Trenklera i Kriegera [21] wartość napięcia międzyfazowego na granicy podziału ciekłych krzemianów żelaza i ciekłego żelaza zmienia się w granicach 0,3-04 N/m w zależności od zawartości w krzemianach FeO. Staronka w pracy [22] podaje dużo większą wartość napięcia międzyfazowego dla układu fazowego ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO}$) – ciekła stal niskowęglowa, kształtująca się w przedziale 1-1,2 N/m. Natomiast według Jawojskiego [23] napięcie międzyfazowe pomiędzy ciekłą fazą niemetaliczną i ciekłą stalą stopową może wahać się w przedziale od 0,55 do 1,3 N/m w zależności od składu chemicznego fazy niemetalicznej i ciekłej stali. W większości przypadków nie jest ono mniejsze od 0,8 N/m. W każdym przypadku wzrost wymiaru ciekłych wtrąceń niemetalicznych i wartości napięcia międzyfazowego σ_{WN-CS} na granicy podziału wtrącenie niemetaliczne - ciekła stal, powoduje wzrost zmiany powierzchniowej energii swobodnej ΔG analizowanego układu. Znaczy to, że większe wtrącenia niemetaliczne łatwiej adsorbowane są przez powierzchnię ceramiczną filtra od wtrąceń mniejszych. Podobny wpływ na zmianę powierzchniowej energii swobodnej ΔG wykazuje napięcie międzyfazowe na granicy podziału: ciekłe wtrącenie niemetaliczne - ciekła stal. Wzrost σ_{WN-CS} zwiększa wartość zmiany energii układu ΔG . Przy stałych i dobrych warunkach zwilżania ceramiki filtra przez ciekłe wtrącenie niemetaliczne (dla $Q_{WN-F} = \text{const.}$ lub $B = \text{const.}$) uwidacznia się silny wpływ napięcia międzyfazowego na wielkość zmiany swobodnej energii powierzchniowej ΔG analizowanego układu; przykładowo, dla kąta zwilżania $Q_{WN-F} = 1^\circ$, promienia wtrącenia niemetalicznego $R_w = 15 \mu\text{m}$ ($15 \cdot 10^{-6} \text{ m}$) i napięcia międzyfazowego $\sigma_{WN-CS} = 0,3 \text{ N/m}$, zmiana powierzchniowej energii swobodnej układu $\Delta G = - 84,56 \cdot 10^{-11} \text{ J}$. Zwiększenie napięcia międzyfazowego σ_{WN-CS} do wartości 1,2 N/m znacznie zmniejsza wartość zmiany energii układu do $\Delta G = - 338,24 \cdot 10^{-11} \text{ J}$. W praktyce wartość σ_{WN-CS} można dla określonego składu chemicznego stali regulować składem chemicznym (fazowym) ciekłych wtrąceń niemetalicznych poprzez dobór odpowiedniego zestawu odtleniaczy. W warunkach

bardzo słabego zwilżania ceramiki filtra przez ciekłe wtrącenia niemetaliczne, nawet przy dużych wartościach napięcia międzyfazowego $\sigma_{WN-CS} = 1,2 \text{ N/m}$, dla tego samego promienia wtrącenia niemetalicznego $R_w = 15 \mu\text{m}$ ($15 \cdot 10^{-6} \text{ m}$) zmiana swobodnej energii powierzchniowej ΔG jest mniejsza i wynosi $- 6,996 \cdot 10^{-11} \text{ J}$. Zmniejszenie się zmiany swobodnej energii powierzchniowej ΔG zmniejsza prawdopodobieństwo adsorpcji ciekłych wtrąceń niemetalicznych przez filtr ceramiczny.

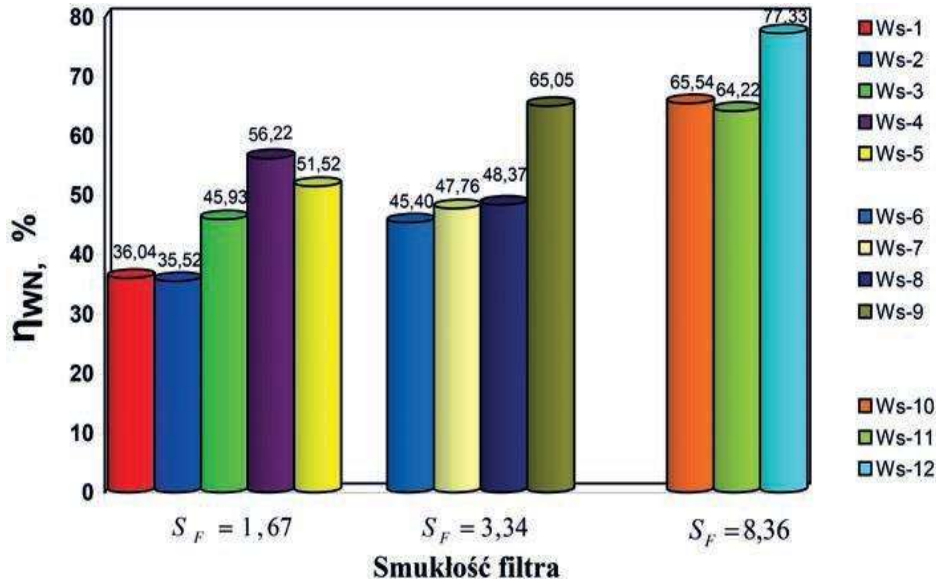
Natomiast wpływ wartości kąta zwilżania \mathcal{Q}_{WN-F} wielkości napięcia międzyfazowego σ_{WN-CS} , przy stałych wymiarach (promienia R_w) ciekłego wtrącenia niemetalicznego, wynoszącego dla przykładu $1 \mu\text{m}$ i $30 \mu\text{m}$ [$(1 \text{ i } 30) \cdot 10^{-6} \text{ m}$], na wielkość zmian powierzchniowej energii swobodnej ΔG układu ciekła stal - ciekłe wtrącenie niemetaliczne - ceramika filtra, będzie się przedstawiał następująco: jak już stwierdzono wcześniej, zwiększenie promienia wtrącenia niemetalicznego silnie wpływa na wielkość zmiany energii powierzchniowej układu. Dla kąta zwilżania $\mathcal{Q}_{WN-F} = 1^\circ$, napięcia międzyfazowego $\sigma_{WN-CS} = 0,3 \text{ N/m}$ i stałego promienia wtrącenia niemetalicznego $R_w = 1 \mu\text{m}$ zmiana powierzchniowej energii swobodnej układu $\Delta G = - 9,396 \cdot 10^{-11} \text{ J}$. Zwiększenie napięcia międzyfazowego σ_{WN-CS} do wartości $1,2 \text{ N/m}$ powoduje prawie pięciokrotne zwiększenie wartości zmiany powierzchniowej energii swobodnej ΔG : do $- 37,582 \cdot 10^{-11} \text{ J}$. Analizując przypadek dla tych samych wartości $\mathcal{Q}_{WN-F} = 1^\circ$, napięcia międzyfazowego $\sigma_{WN-CS} = 0,3 \text{ N/m}$ i stałego promienia wtrącenia niemetalicznego $R_w = 30 \mu\text{m}$ ($30 \cdot 10^{-6} \text{ m}$), zmiana powierzchniowej energii swobodnej układu ΔG wzrosła prawie dziesięciokrotnie do $\Delta G = - 338,241 \cdot 10^{-11} \text{ J}$. Zwiększenie napięcia międzyfazowego σ_{WN-CS} do wartości $1,2 \text{ N/m}$ powoduje czterokrotne zwiększenie wartości zmiany energii swobodnej do $\Delta G = - 1352,9652 \cdot 10^{-11} \text{ J}$. Oznacza to, iż większe wtrącenia niemetaliczne są skuteczniej zatrzymywane przez ceramikę filtra od wtrąceń mniejszych, co potwierdzają wyniki analiz laboratoryjnych w dalszej części pracy.

Wzrost kąta zwilżania \mathcal{Q}_{WN-F} , przy stałej wartości promienia R_w , zmniejsza wartość zmiany powierzchniowej energii swobodnej ΔG , co dobrze koreluje ze zmianą wartości funkcji kąta zwilżania B przedstawionej wzorem (6.10).

W teorii oznacza to, że warunek termodynamiczny został spełniony, a w praktyce – możliwość samorzutnej adsorpcji ciekłej fazy drobnodispersyjnej na powierzchni filtrów ceramicznych.

Wyniki efektywności procesu filtracji ciekłej stali ze stałej drobnodispersyjnej fazy niemetalicznej, w charakterze przykładu ilustrują rys. 6.4 i 6.5. Na rys. 6.4

przedstawiono efektywność procesu w odniesieniu do całkowitej zmiany udziału powierzchniowego wtrąceń niemetalicznych w stali filtrowanej w odniesieniu do niefiltrowanej. Natomiast rys. 6.5 prezentuje efektywność procesu w odniesieniu do wtrąceń niemetalicznych tlenkowych.



Rys. 6.4. Skuteczność usuwania wtrąceń niemetalicznych mierzona zmianą udziału powierzchniowego wtrąceń niemetalicznych η_{WN} dla wszystkich wytopów doświadczalnych w zależności od smukłości filtra [12]

W każdym przypadku efektywność procesu filtrowania stali, bez wnikania w mechanizm procesu, określa się za pomocą następujących wskaźników:

- a) zmiany względnej zawartości tlenu całkowitego w stali:

$$\eta_{[O]} = \frac{[O]_p - [O]_k}{[O]_p} \cdot 100\% \quad (6.12)$$

- b) zmiany względnej zawartości tlenkowych wtrąceń niemetalicznych:

$$\eta_{[MeO]} = \frac{[MeO]_p - [MeO]_k}{[MeO]_p} \cdot 100\% \quad (6.13)$$

- c) zmiany względnej zawartości pierwiastków szkodliwych, np. siarki:

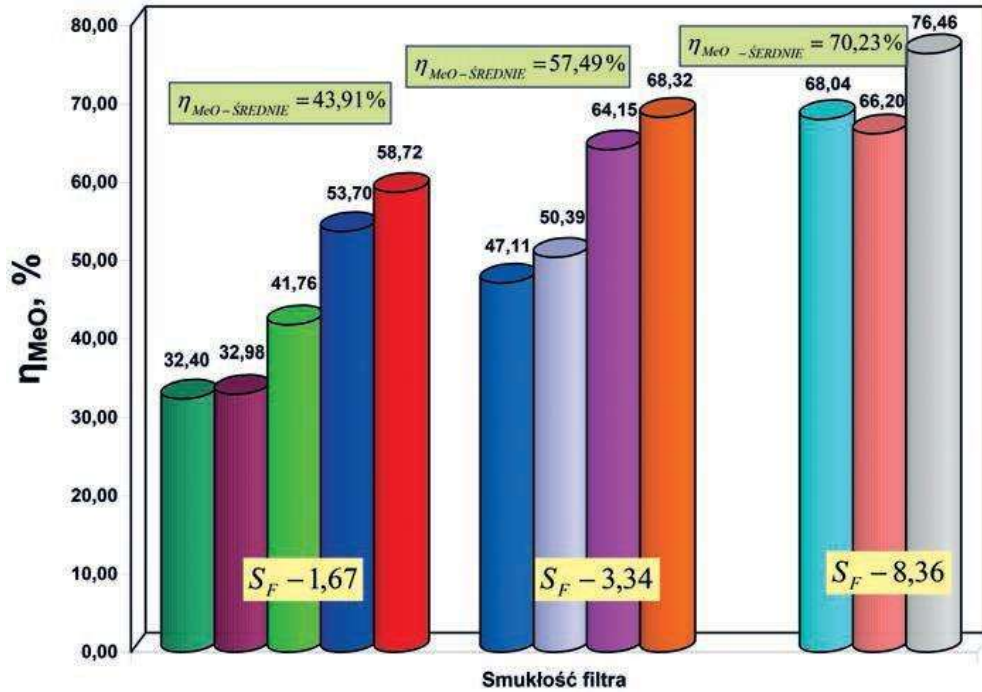
$$\eta_{[S]} = \frac{[S]_p - [S]_k}{[S]_p} \cdot 100\% \quad (6.14)$$

- d) zmiany względnej zawartości fazy niemetalicznej:

$$\eta_{WN} = \frac{[\eta_{FN}]_p - [\eta_{FN}]_k}{[\eta_{FN}]_p} \cdot 100\% \quad (6.15)$$

gdzie: $[O]_p$, $[MeO]_p$, $[S]_p$ i $[\eta_{FN}]_p$ – zawartość tlenu całkowitego, tlenkowych wtrąceń niemetalicznych, siarki oraz liczby lub udziału powierzchniowego fazy

niemetalicznej w stali przed filtrowaniem, $[O]_k$, $[MeO]_k$, $[S]_k$ i $[\eta_{FN}]_k$ – zawartość tlenu całkowitego, tlenkowych wtrąceń niemetalicznych, siarki oraz liczby lub udziału powierzchniowego fazy niemetalicznej w stali przefiltrowanej.



Rys. 6.5. Skuteczność usuwania wtrąceń niemetalicznych tlenkowych dla wytopów doświadczalnych

Dokonując analizy wyników badań w odniesieniu do stałej niemetalicznej fazy dyspersyjnej skorzystano z zaproponowanego i szeroko opisano we wcześniejszych pracach autora [24, 25] pojęcia *smukłości wielootworowego filtra ceramicznego*, który jest parametrem konstrukcyjnym filtra ceramicznego. Zdefiniowano go jako stosunek wysokości kanału filtra HF do pierwiastka kwadratowego z jego pola powierzchni przekroju poprzecznego. Propozycja wprowadzenia jej do analizy efektywności procesu filtracji wydaje się jak najbardziej zasadna. Wzór (6.16) prezentuje użyty do opisu wyników badań wskaźnik smukłości filtra S_F . Wychodząc z założeń przedstawionych w ww. pracach, końcowa postać parametru konstrukcyjnego filtra ma następującą postać:

$$S_F = 1,129 \cdot \frac{H_F}{d_F} \quad (6.16)$$

gdzie: S_F – smukłość filtra, H_F – długość kanału filtra [m], d_F – średnica kanału filtra [m].

Zastosowanie tego parametru w metodyce badań do opisu użytych filtrów pozwala łatwo wyobrazić sobie kształt geometryczny filtra ceramicznego użytego do badań. W obecnie przygotowywanej serii eksperymentów procesu rafinacji stali z wykorzystaniem wielootworowych filtrów ceramicznych, otwory te nie mają kształtu walca okrągłego, ale cylindrycznego. I właśnie do porównywania takich eksperymentów zaproponowano wprowadzenie niniejszego parametru.

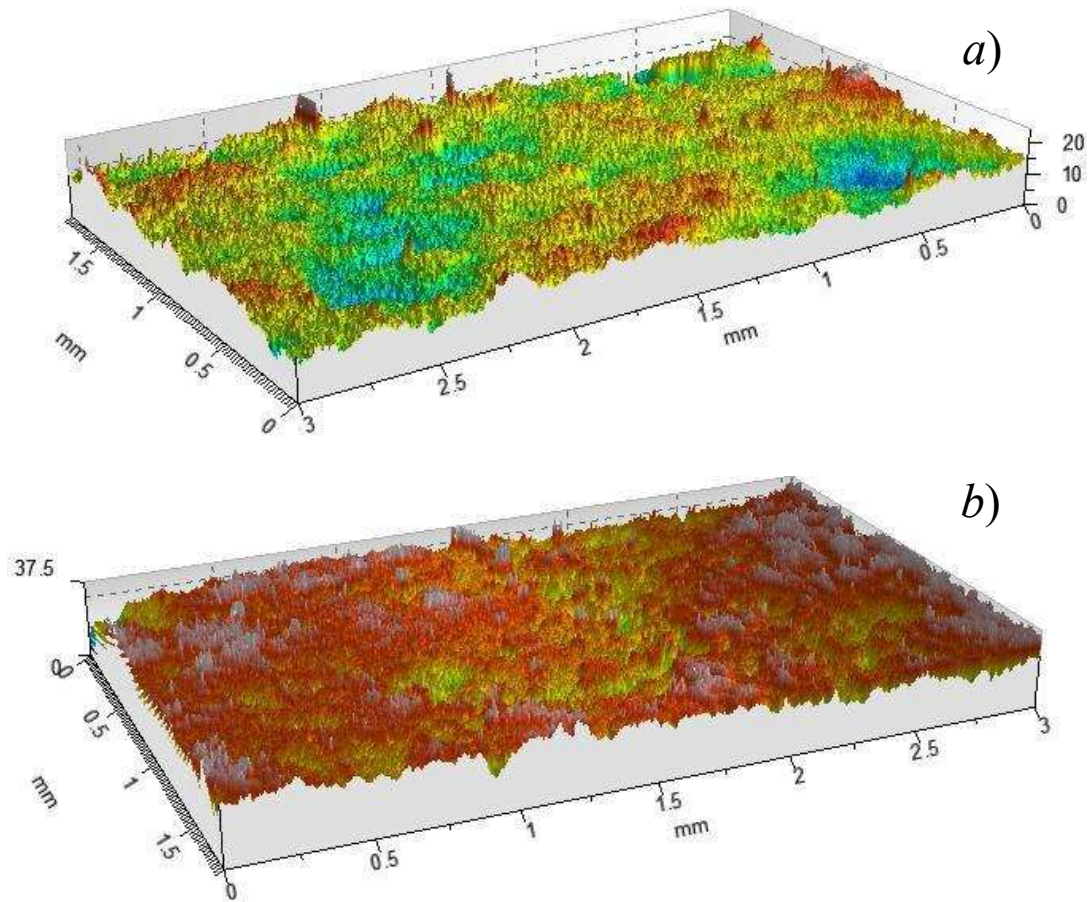
6.5. Przyczyny zwiększenia liczby dyspersyjnej fazy niemetalicznej w stali filtrowanej

W wielu pracach prezentowanych w literaturze światowej i własnej zauważono zjawisko zwiększenia liczby wtrąceń niemetalicznych w stali filtrowanej. Było to podstawą do zaplanowania i przeprowadzenia serii eksperymentów laboratoryjnych. Miały one pomóc w ocenie prawdopodobnych przyczyn występującego zjawiska – wtórnego utlenienia stali tlenem z otaczającej atmosfery powietrza. Podczas wytopów doświadczalnych zastosowano atmosferę ochronną argonu. W analizie porównawczej uwzględniono wytopy doświadczalne filtrowane w atmosferze powietrza w warunkach laboratoryjnych Katedry Metalurgii i Recyklingu Politechniki Śląskiej, przedstawione we wcześniejszych pracach, między innymi [26, 27]. Przy porównaniu zastosowano zasadę zachowania zbliżonego gatunku stali, tej samej masy ceramicznej i parametrów konstrukcyjnych filtra, jednakowego sposobu odtleniania stali przed filtracją oraz porównywalnej technologii przygotowania stali do procesu filtrowania. Celem wykonania wytopów doświadczalnych przygotowano stanowisko badawcze. Skuteczność filtracji stali filtrami ceramicznymi w atmosferze powietrza i argonu, określano zmianą udziału powierzchniowego fazy niemetalicznej η_{WN} . Dla porównywanych wytopów stali odtlenianych glinem i odtleniaczem kompleksowym, większą skuteczność filtracji, odniesioną do wszystkich wtrąceń niemetalicznych, stwierdzono w przypadku filtrowania stali w atmosferze ochronnej argonu. Wskaźnik skuteczności filtracji η_{WN} wzrósł: w pierwszym przypadku wyniósł 36% (z 9,03% do 45,05%), natomiast stopień zmiany liczby wszystkich wtrąceń również wzrósł i wyniósł 30% (z 38,15% do 8,31%). Ponadto, pozytywny wpływ atmosfery ochronnej argonu na skuteczność procesu filtracji stali stwierdzono w odniesieniu do wtrąceń o średnicy Fereta $F_x > 6,5 \mu\text{m}$, bez względu na sposób odtleniania osadowego stali przed filtracją. W części wytopów doświadczalnych nadal obserwowano zwiększenie liczby wtrąceń niemetalicznych typu Al_2O_3 o średnicy Fereta $F_x < 6,5 \mu\text{m}$. Ostatecznie najbardziej

prawdopodobne przyczyny tego zjawiska wyjaśniono dopiero w pracy [28], co w skrócie przedstawiono poniżej.

W pracach [12, 28], dokonując przeglądu dostępnych materiałów źródłowych podjęto próbę wyjaśnienia pewnej zależności, jak dotąd przez autorów prac pomijanej. Jak wcześniej wspomniano, zwiększenie liczby najmniejszych wtrąceń w stali filtrowanej przypisywano wtórnemu utlenieniu stali tlenem z otaczającej atmosfery powietrza. Niestety pomimo zastosowania ochronnej atmosfery argonu, w części przypadków zjawiska nie wyeliminowano. Postanowiono dokonać bardziej wnikliwej analizy problemu. W efekcie podjętych badań stwierdzono, że istniejąca sytuacja nie jest wynikiem niewłaściwego prowadzenia procesu wytapiania, odlewania i filtrowania ciekłej stali, lecz zjawiskiem jak najbardziej naturalnym. Zjawiskiem, które występuje zawsze, gdy korzystamy z nowych powierzchni, a taką właśnie są ścianki filtra. Postanowiono również dokonać szczegółowej oceny profili powierzchni filtrów użytych do badań, na których zawsze występują tzw. „stożki chropowatości”. Jeżeli zastosowany materiał jest nowy, to naturalnym zjawiskiem będzie ich ścieranie na skutek erozji ceramiki wywołanej przepływem stali. Analizę topografii powierzchni filtrów przedstawiono za pomocą profilografów 2D i 3D sporządzonych przy zastosowaniu profilografu optycznego, bezkontaktowego MicroProf firmy FRT. Na rys. 6.6a i b przedstawiono obrazy 3D topografii powierzchni filtra przed i po filtracji, które wyraźnie uwidaczniają występujące różnice. Na obu próbkach widoczne są stożki chropowatości materiału, które w wyniku sił tarcia i erozji zostały częściowo ścięte (wygładzone), lecz na próbce filtra po procesie filtracji (rys. 6.6b) uwidoczniły się również głębsze doliny. Rozkład chropowatości na wybranych przekrojach wyraźnie uwidoczniał, że przy tej samej odległości poziomej występuje duża różnica w wysokości. W przypadku nowego filtra wynosi ona odpowiednio 1,63 μm . Po procesie filtracji, kiedy następuje wyrównanie powierzchni, różnica zmniejsza się do 0,245 μm . Stanowi to podstawę do postawienia tezy o istotnym wpływie erozji ceramiki filtra (ściananiu stożków chropowatości) na wzrost liczby najdrobniejszych wtrąceń niemetalicznych w stali filtrowanej.

Celem opisu powierzchni dwóch próbek pod kątem różnic obu parametrów należało również przeanalizować obrazy 2D profili powierzchni filtra. Analizując profile powierzchni posłużono się przede wszystkim dwoma parametrami, które najlepiej je opisują. Są to, maksymalna wysokość profilu, oznaczona symbolem Rz oraz odchylenie średnie arytmetyczne profilu chropowatości Ra.



Rys. 6.6. Obraz 3D zmiany topografii powierzchni filtra: a) powierzchnia filtra przed procesem filtracji, b) powierzchnia filtra po procesie filtracji

Dla profilu powierzchni przed filtracją parametr $R_z = 3,94 \mu\text{m}$ a $R_a = 0,056 \mu\text{m}$. Natomiast dla profilu powierzchni po filtracji $R_z = 7,68 \mu\text{m}$ a $R_a = 1,28 \mu\text{m}$. Ocena profili powierzchni prowadzono także w oparciu o dodatkowe dwa parametry, takie jak liczba wysp i średnia powierzchnia wysp.

Ocena polegała na zliczaniu w połowie wysokości analizowanego profilu powierzchni ilości wierzchołków o identycznej wysokości. Otrzymane wyniki potwierdziły wcześniejszą ocenę i wyniosły odpowiednio: dla profilu powierzchni filtra przed filtracją liczba wysp – 5801, a średnia ich powierzchnia to $0,00046 \text{ mm}^2$. Analogicznie po procesie filtracji liczba wysp zmniejszyła się i wynosi jedynie 952, natomiast średnia ich powierzchnia zdecydowanie wzrosła do wartości $0,00229 \text{ mm}^2$. Podsumowując dokonaną ocenę porównawczą topografii powierzchni można stwierdzić z dużym prawdopodobieństwem, że wzrost liczby wtrąceń niemetalicznych (w przedziale wielkości $0,5\text{-}6,0 \mu\text{m}$) w stali po procesie filtracji związany jest ze

„ścianami” stożków chropowatości, jak również wymywaniem (spomiędzy nich) materiału ceramicznego filtra.

Przeprowadzona seria eksperymentów laboratoryjnych nakierowana była na ocenę wpływu smukłości filtra na skuteczność usuwania stałych wtrąceń niemetalicznych typu Al_2O_3 . Natomiast o doborze rodzaju ceramiki filtra do badań zdecydowały własności materiałów ceramicznych – ich zdolność do zatrzymywania tego typu wtrąceń niemetalicznych. W związku z powyższym zastosowano filtr (RK-5) zawierający w swoim składzie chemicznym powyżej 70% Al_2O_3 .

Podsumowując, należy stwierdzić, że zastosowana technologia wytapiania, odlewania i filtrowania stali w stopniu maksymalnym uniemożliwiła jej wtórne utlenienie tlenem z atmosfery. Zatem, identyfikowana zgodnie z przyjętą metodologią badań zwiększona liczba wtrąceń niemetalicznych w stali filtrowanej o wymiarach 0,5- 6,5 μm jest pochodzenia egzogenicznego i pochodzi z masy materiału filtra.

6.6. Filtracja stali z dyspersyjnej fazy niemetalicznej w warunkach przemysłowych

Pozytywne wyniki badań laboratoryjnych były podstawą do zaplanowania i przeprowadzenia kolejnego etapu badań o charakterze użytkowym. W celu kontynuacji programu badawczego dotyczącego problemu przepływu ciekłej stali przez każdą pośrednią urządzenie COS, wyposażoną w filtry wielootworowe, posłużono się kilkoma metodami modelowymi. Zaprojektowano i wykonano nowoczesny, zautomatyzowany i wyposażony w bogatą aparaturę kontrolno-pomiarową model fizyczny urządzenia COS. Ze względu na różny charakter przepływu ciekłej stali przez każdą pośrednią, w zależności od jej konstrukcji, model zbudowano w ten sposób, by możliwa było łatwa jego adaptacja do wymaganych warunków. W związku z tym modele kadzi pośrednich umieszczono na wózkach umożliwiającym łatwą ich wymianę. Dzięki takiemu rozwiązaniu model fizyczny uzyskał cechę modelu uniwersalnego umożliwiającego prowadzenie doświadczeń dla różnych rodzajów i typów kadzi pośrednich. Do badań wykorzystano również zaawansowane metody modelowania numerycznego. Na podstawie równań przepływu Naviera-Stokesa, ciągłości strugi oraz wykorzystując semiempiryczny, dwurównaniowy, standardowy model $k-\varepsilon$ procedur numerycznych opisujących turbulencje przepływu, dokonano obliczeń numerycznych rozpatrywanego zagadnienia. Do rozwiązania tego problemu posłużono się programami FLUENT i COMSOL. Uzyskanie zbieżnych wyników badań

tymi metodami pozwoliło na obiektywną weryfikację zastosowanych procedur badawczych oraz uzyskanych rezultatów badań.

Na podstawie przeprowadzonych badań modelowych [29, 30] zostały sformułowane następujące wnioski:

1. Optymalną lokalizacją filtrów wielootworowych w kadzi pośredniej urządzenia COS są obszary, w których standardowo instaluje się regulatory przepływu w postaci tam i przegród przelewowych. Taka lokalizacja charakteryzuje się kilkoma zaletami:
 - a. łatwą adaptacją dotychczasowej konstrukcji kadzi pośredniej, a co za tym idzie – ograniczeniem kosztów adaptacji do niezbędnego minimum,
 - b. w rejonach tam i przegród przelewowych charakter przepływu stali pozwala na skuteczne prowadzenie rafinacji ciekłej stali za pomocą filtrów ceramicznych,
 - c. tamy i przegrody przelewowe z reguły instalowane są na drodze przepływu ciekłej stali przed wylewami z kadzi pośredniej, co umożliwia doprowadzenie do krystalizatorów stali już przefiltrowanej.
2. Stosowanie filtrów wielootworowych w kadzi pośredniej urządzenia COS niekiedy może powodować ograniczenie kinetyki przepływu przez nią ciekłej stali, co mogłoby powodować zakłócenia w prowadzeniu procesu odlewania. Określenie właściwej powierzchni rafinacyjnej filtrów dla ich konkretnych konstrukcji z punktu widzenia uzyskania właściwej kinetyki przepływu ciekłej stali przez każdą pośrednią, możliwe jest dzięki badaniom modelowym.
3. Celem ograniczenia hamującego działania filtrów wielootworowych na kinetykę przepływu, można w kadziach wyposażonych w oddzielną strefę wlewową stosować łącznie filtry i przegrody przelewowe. Taka konfiguracja nie powoduje większych zakłóceń przepływu. Pojawia się jednak problem związany ze skutecznością rafinacji ciekłej stali w takim układzie. W strefie wlewowej przepływ stali ma charakter burzliwy, co może wpływać destrukcyjnie na sam filtr. Przeprowadzone wstępne badania w warunkach przemysłowych pozwoliły na stwierdzenie ograniczonej wytrzymałości filtra. W związku z tym taka konfiguracja może być skuteczna przy odlewaniu niewielkich ilości stali.
4. Pozytywnym działaniem filtrów wielootworowych jest ich wpływ na homogenizację ciekłej stali pod względem chemicznym. Zaobserwowano równomierne stężenie znacznika w cieczy modelowej po przejściu przez filtr.

W warunkach przemysłowych oznacza to możliwość uzyskania polepszenia jakości strefy przepływu „tłokowego” oraz w mniejszych kadziach ograniczenia niebezpieczeństwa powstawania stref martwych.

5. Przeprowadzone badania modelowe w warunkach nieizotermicznych pozwoliły stwierdzić warstwowy przepływ stali przez kadź pośrednią. W warunkach przemysłowych ma to szczególne znaczenie w trakcie odlewania sekwencyjnego. Zbyt duży gradient temperatury w kadzi głównej i kadzi pośredniej może powodować znaczące zakłócenia przepływu ciekłej stali przez kadź pośrednią.

Uzyskane wyniki procesu filtrowania ciekłej stali filtrami ceramicznymi w warunkach laboratoryjnych oraz pozytywne wyniki badań modelowych były podstawą do przygotowania i przeprowadzenia ostatniego etapu eksperymentów, przemysłowej aplikacji filtrowania stali w linii technologicznej urządzenia do ciągłego odlewania stali. Eksperymenty wykonano w stalowni ArcelorMittal Poland SA Oddział Dąbrowa Górnicza za pomocą urządzenia MCOS-1 (rys. 6.7).



Rys. 6.7. Wygrzana kadź pośrednia z zabudowanym filtrem ceramicznym

W odróżnieniu od eksperymentów, których wyniki dotychczas prezentowano w literaturze światowej, filtracji poddano nieporównywalnie większą ilość ciekłej stali. Przeprowadzono trzy eksperymenty. Odlano sekwencje 10-cio, 5-cio, i dwie trój wytopowe po 330 Mg stali w każdym wytopie. Pierwszy eksperyment przemysłowego filtrowania stali potraktowano jako pilotażowy, mający na celu sprawdzenie

hydrodynamiki przepływu stali w kadzi pośredniej, zachowania się filtrów ceramicznych oraz ocenę makrostruktury wlewków ciągłych.

Odlano w systemie sekwencyjnym 10 wytopów stali w gatunku A700 (stal szynowa), każdy po 330 Mg. Łączna masa odlanej stali wyniosła 3300 Mg. Z uwagi na wcześniejsze obawy związane z ryzykiem awarii, do pierwszego eksperymentu wytypowano gatunek stali z małą zawartością aluminium. Niska zawartość aluminium gwarantowała, że nie nastąpi „zarośnięcie” otworów filtracyjnych. Pozytywny wynik pierwszego eksperymentu i jego bezawaryjny przebieg dał możliwość przygotowania i przeprowadzenia kolejnych wytopów z zaplanowanego cyklu badań. Drugi eksperyment filtrowania stali w warunkach przemysłowych, w kadzi pośredniej urządzenia COS, dotyczył sekwencji składającej się z trzech wytopów stali w gatunku 34 GJ, każdy wytop po 330 Mg. Łączna masa odlanej stali wyniosła 990 Mg.

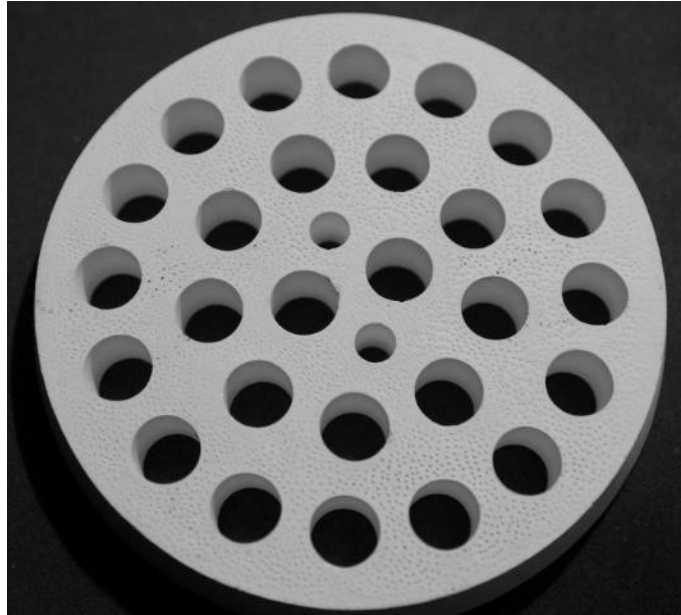


Rys. 6.8. Wielootworowy filtr ceramiczny po zakończeniu odlewania na MCOS-2

Podczas filtrowania, z jednej połowy kadzi pośredniej pobierano próbki stali filtrowanej, a z drugiej – niefiltrowanej – do analizy na zawartość tlenu całkowitego. Trzeci eksperyment filtrowania stali w warunkach przemysłowych, dotyczył sekwencji składającej się z pięciu wytopów, stali w gatunku SE03-u, każdy wytop również po 330 Mg. Łączna masa odlanej stali w tej sekwencji wyniosła 1650 Mg. Po zakończeniu odlewania nie stwierdzono wyraźnego uszkodzenia ceramiki filtra (rys. 6.8).

Eksperymenty filtracji ciekłej stali w warunkach przemysłowych prowadzono również na innej stalowni jednej z hut, których nazwy oficjalnie nie możemy podać. Przeprowadzono dwa eksperymenty procesu filtracji. Tym razem stal odlewano metodą

syfonową. Filtracji podano stal w gatunku P250GH. Łączna masa przefiltrowanej stali wyniosła 1,3 Mg w pierwszym eksperymencie i 6 Mg w drugim eksperymencie. Do filtrowania stali zastosowano wielootworowy mulitowy ($3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$) filtr ceramiczny produkcji firmy Keramtech s.r.o. Žacléř (rys. 6.9), nr 202 wykonany z materiału RK-5. Filtr charakteryzował się liczbą 27 otworów (średnicy $9,2\cdot 10^{-3}$ m) oraz dwoma małymi otworami (średnicy $5,2\cdot 10^{-3}$ m) a całkowita powierzchnia filtracyjna wynosiła $9594\cdot 10^{-6}$ m².



Rys. 6.9. Filtr ceramiczny użyty do badań

Próbki stali niefiltrowanej do badań zanieczyszczenia jej wtrąceniami niemetalicznymi i zmiany składu chemicznego pobierano bezpośrednio ze strumienia stali wypływającej z kadzi do leja centralnego w postaci tzw. „prób lizakowych”. Po zakrzepnięciu stali we wlewnicy i układzie wlewowym, a następnie wybiciu wlewka, pobrano próbkę w postaci plastra stali filtrowanej, z którego pobrano materiał do analiz. Po dokonaniu analiz stwierdzono, że średni udział powierzchniowy wtrąceń niemetalicznych w stali filtrowanej w stosunku do niefiltrowanej znacznie się obniżył. W efekcie końcowym stwierdzono, że skuteczność procesu filtracji stali odlewanej metodą syfonową wyniosła $\eta_{WN} = 30\%$.

6.7. Wnioski

Przedstawione poniżej wnioski są podsumowaniem wieloletnich badań autora dotyczących problematyki rafinacji ciekłej stali z dyspersyjnej fazy niemetalicznej – potocznie określanej wtrąceniami niemetalicznymi.

Na podstawie dokonanego przeglądu materiałów źródłowych, przeprowadzonej analizy teoretycznej oraz uzyskanych wyników własnych badań laboratoryjnych, a następnie przygotowanych i przeprowadzonych eksperymentów przemysłowych procesu filtracji ciekłej stali filtrami ceramicznymi można przedstawić następujące wnioski:

- Ciekłe wtrącenia niemetaliczne stanowią integralną część składową zanieczyszczeń niemetalicznych ciekłej stali jako produktu osadowego jej odtleniania odtleniaczami kompleksowymi typu Fe-Mn-Si lub zestawem odtleniaczy pojedynczych. Opracowany warunek termodynamiczny (6.1) potwierdza możliwość samorzutnej adsorpcji ciekłych wtrąceń niemetalicznych na powierzchni wielootworowych filtrów ceramicznych;
- Ze wzrostem wymiarów (R_w) ciekłych wtrąceń niemetalicznych skuteczność filtracji, mierzona stopniem zmiany udziału powierzchniowego wtrąceń η_{WN} , rośnie: wzrost średnicy wtrącenia ciekłego R_w z przedziału 0,25-1,25 μm do przedziału 7,8-15 μm zwiększa skuteczność filtracji z **20,77%** do **34,24%**;
- Istotny wpływ na efektywność procesu filtracji ciekłej stali z wtrąceń niemetalicznych posiada konstrukcja filtra ceramicznego – szczególnie jego smukłość SF. Przeprowadzone badania i eksperymenty jednoznacznie wykazały, że wraz ze wzrostem smukłości filtra (od SF-1,46 do SF-8,36) rośnie efektywność filtracji ciekłej stali ze stałych wtrąceń niemetalicznych. Dla skrajnych wartości smukłości filtra SF-1,46 i SF-8,36 średni stopień zmiany udziału powierzchniowego η_{WN} zwiększył się odpowiednio z **45,05%** do **69,06%**;
- Wyniki badań topografii powierzchni wielootworowych filtrów ceramicznych wykazały, że w wyniku kontaktu z przepływającą stalą ulegają one określonemu działaniu erozyjnemu. Identyfikowana zgodnie z przyjętą metodologią badań zwiększona liczba wtrąceń niemetalicznych w stali filtrowanej o wymiarach 0,5- 6,5 μm jest pochodzenia egzogenicznego i pochodzi z masy ceramicznej materiału filtra. Udoskonalenie technologii produkcji filtrów ceramicznych, poprzez poprawę jakości materiału ceramicznego, może przyczynić się do wyeliminowania tego zjawiska;

- Wykonane badania modelowe przepływu ciekłej stali przez każdą pośrednią urządzenia COS wyposażoną w wielootworowe filtry ceramiczne wykazały poprawę dynamiki przepływu i mieszania się stali w przypadku zainstalowania ich w miejscu tradycyjnych przegród przelewowych. Pozytywne wyniki badań modelowych były podstawą przygotowania i przeprowadzenia eksperymentów przemysłowych;
- Wyniki eksperymentów zrealizowanych w warunkach przemysłowych potwierdzają, że zastosowanie wielootworowych filtrów ceramicznych w kadzi pośredniej urządzenia COS, jako stałego elementu konstrukcyjnego w przestrzeni roboczej kadzi, spowoduje podczas odlewania znaczne obniżenie w odlewanej stali zawartości wtrąceń niemetalicznych (średnio o 20%), zwłaszcza wtrąceń najmniejszych o wymiarach poniżej 30 μm ;
- Prezentowane wyniki eksperymentów przemysłowych są jak do tej pory jedynymi (na świecie), podczas których procesowi rafinacji ciekłej stali przy pomocy wielootworowych filtrów ceramicznych poddano tak duże ilości ciekłej stali odlewanej w systemie sekwencyjnym. Wynosiły odpowiednio: **990 Mg** ciekłej stali (trzy wytopy po 330 Mg) podczas pierwszej i drugiej próby oraz **1650 Mg** ciekłej stali (pięć wytopów po 330 Mg) podczas trzeciego eksperymentu.

Usuwanie dyspersyjnej fazy niemetalicznej z ciekłej stali podczas odlewania, posiada duże i pozytywne znaczenie w kształtowaniu struktury i jakości wlewków stalowych. Przedstawione wyniki badań oraz publikacje dotyczące problematyki czystości metalurgicznej stali pozwalają sądzić, że filtracja ciekłej stali filtrami ceramicznymi może stać się w nieodległej przyszłości skutecznym i tanim sposobem jej rafinacji z wtrąceń niemetalicznych – produktów osadowego odtleniania stali, jak również stałym zabiegiem technologicznym w procesie ciągłego odlewania stali.

Bibliografia

1. Solarek J., *Ductile behavior of fine-grained, carbon-bonded materials at elevated temperatures*. Carbon 122 (2017), s. 141-149.
2. Dudczing S. i inni, *Characterization of carbon-bonded alumina filters with active or reactive coatings in steel casting simulator*. Ceramics International 40 (2014), s. 16727–16742.
3. Bažan J., Bužek Z., Roučka J., Straňský K., Lev P., *O mechanismu filtrace tvarne lipiny ceditkovými a penovými filtry*. Materiały VIII Międzynarodowej

- Konferencji Naukowej „Iron and Steelmaking”, Mala Lučivna, 23-25.09.1998, s. 168–171, Słowacja.
4. Bažan J., Bužek Z., Bužek R., Straňsky K., Kudliński Z., *Wyniki badań filtracji ciekłej stali*, Hutnik – Wiadomości Hutnicze, 66 (1999), 4, s. 163-168.
 5. Ali S., Mutharasan R., Apellian D., *Physical refining of steel melts by filtration*, Metallurgical Transaction, vol.16b, 1985, s. 725-742.
 6. Ali S., Apelian D., *Rafinacja kąpieli aluminiowej i stalowej z zastosowaniem wielokomórkowych wyciskanych filtrów ceramicznych*, Can. Metall. Quart, t. 24, 1985, nr 4, s. 311–318.
 7. Mancini J., Stel J., *Tundish metallurgy: a combined Irsid und Hoogovens research*. Revue de Metallurgie-CIT, 89 (1992), 3, s. 269-277.
 8. Xintian L., Yaoke Z., Baolus S., Weiming J., *Flow behaviour and filtration of steel melt in continous casting tundish*, Ironmaking and Steelmaking, 19 (1992), 3, s. 221- 225.
 9. Bulkowski L., Galisz U., Kania H., Kudliński Z., Pieprzyca J., Barański J., *Industrialtests of steel filtering process*, Archives of Metallurgy and Materials, 57 (2012), 1, s. 363-369.
 10. Sprawozdanie z realizacji projektu rozwojowego PR-0012/BS (zadanie 9, część II), IMŻ Gliwice i Politechnika Śląska – materiały niepublikowane.
 11. Janiszewski K., Kudliński Z., *The influence of non metallic inclusions physical state on effectiveness of the steel filtration process*, „Steel Research” 77 (2006), 3, s. 169–176.
 12. Janiszewski K., *Rafinacja ciekłej stali z dyspersyjnej fazy niemetalicznej*. Wyd. Naukowe „Śląsk”, Katowice 2015, ISBN 978-83-7164-892-2.
 13. Janiszewski K., *Refining of liquid steel in a tundish using the method of filtration during its casting in the CC machine*, „Archives of Metallurgy and Materials”, 58 (2013), 2, s. 509-517.
 14. Janiszewski K., *Industrial application of liquid steel filtration out of dispersed nonmetallic phase in the continuous casting machine*, Metalurgija 52 (2013) 1, 71-74. ISSN 0543-5846.
 15. Janiszewski K., Trąbski K., *Filtracja stali odlewanej tradycyjnie metodą syfonową*. 35 Międzynarodowa Konferencja „Teorii a praxi výroby a zapracování oceli“ 4-5.04.2019 Rožnov pod Radhoštěm.
 16. Wetzig T and others., *Development and testing of carbon-bonded alumina foam filters for continuous casting of steel*. July Ceramics International 44 2018, DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.07.022.

17. Patent, United States No.: US 2017/0292173 A1, Oct. 12, 2017.
18. Hammerschmid P., Janke D., *Stahl U. Eisen*, 1988, nr 5, s. 211-219.
19. Janiszewski K., *Rafinacja ciekłej stali z wtrąceń niemetalicznych metodą filtracji*. Wyd. Naukowe „Śląsk”, Katowice 2012, ISBN 978-83-7164-736-9.
20. Baptizmański W. J., *Razliwka stali*. Wyd. Kijew - Donieck, Nasza Szkoła, 1977.
21. Trenkler H., Krieger W., *Metallurgia des Eisens*, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg, New York, 1978.
22. Staronka A., Holtzer M., *Podstawy fizykochemii procesów metalurgicznych i odlewniczych*, Wyd. AGH, Kraków, 1991, Skr. Uczelniany nr 1251.
23. Jawojski W. I i inni, *Wključzenia i gazy w staliach*. Wyd. Metalurgia, M-wa. 1979.
24. Janiszewski K., *Influence of slenderness ratios of a multi-hole ceramic filters at the effectiveness of process of filtration of non-metallic inclusions from liquid steel*. Archives of Metallurgy and Materials, 57 (2012) 1, 135-143, DOI: 10.2478/amm-2013-0029, ISSN 1733-3490.
25. Janiszewski K., *The slenderness ratio of the filter used in the process of liquid steel filtration as the additional parameter of the filter form*. Steel Research International, 84 (2013) 3, 288-296, DOI: 10.1002/srin. 201200077, ISSN 1611-3683.
26. Janiszewski K., *Rafinacja ciekłej stali w atmosferze ochronnej*, Hutnik-Wiadomości Hutnicze, 77, 2010, 1, 8-13, ISSN 1230-3534.
27. Janiszewski K., *Refining of liquid steel multi-hole ceramic filters in protective atmosphere*. Prace Instytutu Metalurgii Źelaza, 61 (2009) 5, 78-82, ISSN 0137-9941. 2009.
28. Janiszewski K., *Causes of increased number of non-metallic inclusions in filtered steel*. Solid State Phenomena Vol. 246 (2016), 244-247. doi:10.4028.
29. Janiszewski K., Pieprzyca J., *Filtracja stali w kadzi pośredniej urzędzenia COS – badania modelowe*. III Międzynarodowa konferencja COS, Krynica, 11-13 czerwca 2008, 55-60.
30. Merder T., Pieprzyca J., Warzecha M., *Numerical modeling of steel flow in the, six-strand tundish with different flow control devices*, „Metalurgija – Journal for Theory and Practice in Metallurgy”, vol. 3, 2009, s. 143-146.

List of figures

Fig. 6.1. Multi-hole ceramic filter used for experiments

Fig. 6.2. The value of kinetic parameter K_o for foam filters

Fig. 6.3. The value of kinetic parameter K_o for multi-hole filters

Fig. 6.4. The removal efficiency of non metallic inclusion measured by the change in the non-metallic inclusion surface fraction η_{NMI} for all experimental melts as a function of filter slenderness [12]

Fig. 6.5. Removal efficiency of non-metallic oxide inclusions for experimental smelting

Fig. 6.6. 3D image of surface topography changes: a) filter surface before filtration process, b) filter surface after filtration process

Fig. 6.7. Preheated tundish with incorporated ceramic filter

Fig. 6.8. Multi-hole ceramic filter after casting has MCOS-1

Fig. 6.9. Ceramic filter used for experiments

EXTRACTION METALLURGY PROCESSES AND FOUNDRY OF METAL ALLOYS

Abstract

The Faculty of Materials Science and Engineering of the Silesian University of Technology from the beginning of its activity has been focused on research related to the processes of metal extraction and the casting of metals and their alloys. The research teams mainly carried out works on the physicochemical foundations of the processes of obtaining crude iron, steel and non-ferrous metals, both from primary and secondary raw materials. A significant part of this work was of a utilitarian nature and concerned the modernisation of existing technologies and the development of assumptions for new processes. Significant achievements in this area concerned the modernisation of the processes of obtaining zinc and lead from secondary raw materials, the improvement of the blast furnace process or steel production processes both in BOF converters and EAF electric furnaces. Research teams in the field of electrothermal energy and thermal technology, respected in Poland and abroad, also worked at the Faculty. The vast majority of research was conducted on the basis of various sources of financing in the form of sector and industry projects, projects of the Ministry of Science and Higher Education, the Scientific Research Committee, the National Centre for Research and Development and as part of direct financing from enterprises operating in the metallurgical sector.

In the case of foundry technologies, a wide range of research has been carried out, which mainly included technologies for obtaining cast iron, cast steel and special alloys based on nickel, titanium and aluminum. A very important element of research in recent years was the use of the Vacuum Induction Melting and Induction Skull Melting technologies for the smelting and refining of metal alloys as the first unit in the country.

The presented monograph shows the results of selected research carried out at the Faculty in recent years, concerning the processes of obtaining steel with special properties, steel filtration, recovery of metals from secondary raw materials using pyro and hydrometallurgical processes, melting and casting of special alloys in vacuum furnaces as well as description of the phenomenon of metal evaporation.

Chapter 1 entitled: *Improving the quality of steel. Metallurgical industry waste management* contains the results of research defining the conditions for the production of high purity steel, engineering of non-metallic inclusions, shaping the primary structure of the ingot, as well as research results related to the management of iron-containing metallurgical waste, i.e. slime, sludge, scale and steel dust. The use of these wastes as metal-bearing raw materials is of significant importance both in terms of ecology and economy, as it reduces the burden on the environment with these wastes and reduces the costs of environmental protection incurred by their producers.

Chapter 2 *Melting and casting of metal alloys in vacuum induction furnaces* presents in a comprehensive manner the results of research on the melting and casting process of selected copper, zinc, steel and cast steel alloys with the use of VIM technology.

Chapter 3 *Technological aspects of smelting and casting light metal alloys* discusses the main elements of the process of smelting and casting alloys on the matrix of inter-metallic phases from the Ti-Al system, Mg-Li alloys and Si-Al alloys. The issues related to the selection of the crucible material for the smelting process, the selection of the atmosphere, the mould material, as well as the determination of the optimal process parameters for the production and casting of the tested alloys are presented.

Chapter 4 *The use of hydrometallurgical methods in the recovery of precious metals from waste materials* presents the results of research on the leaching process of spent catalysts on ceramic supports with the use of oxidising reagents. The obtained results allowed, inter alia, to determine the effect of H₂O₂ concentration, temperature and ozone flow rate on the degree of recovery of platinum, palladium and rhodium from this type of waste. The results confirmed the assumption that it is possible to extract PGM with hydrochloric acid with the addition of oxidants. This allows to significantly intensify the ongoing process and improve the rate of transfer of platinum metals into the solution, and additionally, the method used is characterised by simplicity and low costs.

Chapter 5 *Evaporation of metals in an inert gas atmosphere* presents the influence of selected process factors on the evaporation rate of volatile components of a metallic bath during the smelting and refining of metals and their alloys. Evaporation removes, among others, zinc from crude lead and Zn-Ag-Pb polyquation alloy or magnesium and magnesium chloride from a titanium sponge. The phenomenon of evaporation is the basis of the vacuum refining processes of many metals, including tin, magnesium, gallium, indium or zinc rectification. All such technological processes use a significant

difference between the vapor pressure of the individual components of the liquid metal. The speed of the evaporation process, in addition to the temperature and pressure in the system, may be determined by, among others, the chemical composition of the metal bath and the chemical composition of the gas phase.

Chapter 6 *Liquid steel filtration study* presents the results of many years of research on the process of removing the dispersive non-metallic phase from steel by filtration with multi-hole ceramic filters. It presents two possible removal mechanisms depending on its physical state (liquid and solid non-metallic inclusions).

The results of the application in industrial conditions of the steel filtration process with ceramic filters were also presented, which confirmed that the introduction of this technique as a permanent treatment during steel casting, both by the traditional "siphon" method, as well as by the continuous method, significantly reduces the content of impurities with the non-metallic phase.

prof. dr hab. inż. Leszek Blacha



Wydawnictwo Politechniki Śląskiej
44-100 Gliwice, ul. Akademicka 5
tel. (32) 237-13-81, faks (32) 237-15-02
www.wydawnictwopolitechniki.pl

Dział Sprzedaży i Reklamy
tel. (32) 237-18-48
e-mail: wydawnictwo_mark@polsl.pl
<http://www.polsl.pl/Jednostki/RJO2-WPS>

e-ISBN 978-83-7880-759-9

881