# ISBN 978-83-63605-51-3

Archives of Foundry Engineering 44-100 Gliwice, ul. Towarowa 7 fax (32) 338 55 18 tel. (32) 338 55 17 e-mail: rmt8@polsl.pl

# Μ E d R Q B N 0 N 0 3 0 Z 0 G 70 Þ П

Þ

Redaktor wydania: Jerzy J. Sobczak AGH Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie Współpraca: Paweł Zięba Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. A. Krupkowskiego PAN

**METALURGIA 2020** 

MONOGRAFIA

Redaktorzy działów: Józef Dańko AGH Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie Jan Dutkiewicz Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. A. Krupkowskiego PAN Zbigniew Gronostajski Politechnika Wrocławska Mirosław Karbowniczek AGH Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie Jan Kazior Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki

Komitet Inżynierii Materiałowej i Metalurgii Polskiej Akademii Nauk





# **METALURGIA 2020**

Redaktor wydania: **Prof. dr hab. inż. Jerzy J. Sobczak, dr h.c.**  *AGH Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie* Współpraca **Prof. dr hab. inż. Paweł Zięba, człon. koresp. PAN** *Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. A. Krupkowskiego PAN* 

Redaktorzy działów: **Prof. dr hab. inż. Józef Dańko, prof. hon. AGH**  *AGH Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie*  **Prof. dr hab. inż. Jan Dutkiewicz**  *Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. A. Krupkowskiego PAN*  **Prof. dr hab. inż. Zbigniew Gronostajski**  *Politechnika Wrocławska*  **Prof. dr hab. inż. Mirosław Karbowniczek**  *AGH Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie*  **Prof. dr hab. inż. Jan Kazior** *Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki* 

> Komitet Inżynierii Materiałowej i Metalurgii Polskiej Akademii Nauk

Na okładce zamieszczono ryciny z wolumenu Georgius Agricola De re Metallica, 1556

© Copyright by Komitet Inżynierii Materiałowej i Metalurgii Polskiej Akademii Nauk

Archives of Foundry Engineering 44-100 Gliwice, ul. Towarowa 7 fax (0 32) 338 55 18 tel. (0 32) 338 55 17 e-mail: rmt8@polsl.pl

## ISBN 978-83-63605-51-3

Materiały zostały opublikowane na podstawie dostarczonych oryginałów zaopiniowanych przez recenzentów i w ostatecznym składzie zaakceptowanych przez Autorów.

Druk i oprawę wykonano w Wydawnictwie Politechniki Śląskiej Druk ukończono w październiku 2021





Stowarzyszenie Techniczne Odlewników Polskich Polish Foundrymen's Association

Monografia powstała na bazie prac, nadsyłanych na XVII Konferencję Sprawozdawczą Komitetu Metalurgii PAN "METALURGIA 2020", która odbyła się 20-22 października 2021 roku w Bukowinie Tatrzańskiej, zorganizowanej przez Komitet Inżynierii Materiałowej i Metalurgii Polskiej Akademii Nauk oraz Stowarzyszenie Techniczne Odlewników Polskich.

#### Komitet Naukowy

Honorowy Przewodniczący prof. dr hab. inż. Paweł Zięba, członek korespondent PAN - IMIM PAN **Przewodniczący** prof. dr hab. inż. Jerzy J. Sobczak dr h.c. - AGH Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie Zastepca Przewodniczacego prof. dr hab. inż. Henryk Dyja – Politechnika Częstochowska Sekretarze prof. dr hab. inż. Rafał Dańko – AGH Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie dr hab. inż. Jerzy Łabaj, prof. PŚ – Politechnika Śląska **Członkowie** prof. dr hab. inż. Józef Dańko, prof. hon. AGH – AGH Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie prof. dr hab. inż. Jan Dutkiewicz – IMIM PAN Kraków prof. dr hab. inż. Władysław Gąsior – IMIM PAN Kraków prof. dr hab. inż. Marcin Górny – Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie prof. dr hab. inż. Zbigniew Gronostajski – Politechnika Wrocławska prof. dr hab. inż. Edward Guzik - AGH Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie prof. dr hab. inż. Marek Faryna – IMIM PAN Kraków prof. dr hab. inż. Krzysztof Fitzner – AGH Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie dr hab. inż. Jan Jezierski, prof. PŚ – Politechnika Śląska prof. dr hab. inż. Łukasz Kaczmarek – Politechnika Łódzka prof. dr hab. inż. Mirosław Karbowniczek – AGH Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie prof. dr hab. inż. Jan Kazior – Politechnika Krakowska prof. dr hab. inż. Tadeusz Kulik – Politechnika Warszawska prof. dr hab. inż. Małgorzata Lewandowska, członek korespondent PAN – Politechnika Warszawska, prof. dr hab. inż. Bogusław Major, członek rzeczywisty PAN – IMIM PAN Kraków prof. dr hab. inż. Jarosław Mizera – Politechnika Warszawska prof. dr hab. inż. Jan Sieniawski – Politechnika Rzeszowska prof. dr hab. inż. Maria Sozańska – Politechnika Śląska prof. dr inż. Zbigniew Śmieszek – IMN Gliwice prof. dr hab. inż. Kazimierz Świątkowski – AGH Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie dr hab. inż. Joanna Wojewoda-Budka, prof. PAN – IMIM PAN Kraków, prof. dr hab. inż. Józef Zasadziński – AGH Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie Komitet Organizacyjny **Przewodniczący** prof. dr hab. inż. Jerzy J. Sobczak, dr h.c. – AGH Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie

, Członkowie

prof. dr hab. inż. Rafał Dańko – AGH Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie

**mgr inż. Tadeusz Franaszek** – Stowarzyszenie Techniczne Odlewników Polskich **dr inż. Marek Kopyto** – IMIM PAN Kraków

dr inż. Katarzyna Liszka – Stowarzyszenie Techniczne Odlewników Polskich Magdalena Pietroń – Stowarzyszenie Techniczne Odlewników Polskich

#### **Od Redaktora**

Od początków istnienia Komitet Metalurgii PAN charakteryzowała integracyjna działalność środowiska krajowych specjalistów, przejawiająca się w organizacji okresowych spotkań, na których prezentowane były wyniki badań w szeroko rozumianym zakresie "metalurgia", uzyskane w pracach realizowanych zarówno w placówkach Polskiej Akademii Nauk, jak i na wyższych uczelniach oraz instytutach badawczych. Wspomniana konsolidująca aktywność nasiliła się zwłaszcza po wejściu Polski do Unii Europejskiej w 2004 roku, gdy Komitetowi Metalurgii przewodniczyli moi znakomici poprzednicy, prof. Józef Zasadziński, prof. Krzysztof Fitzner i prof. Kazimierz Świątkowski. Kontynuacja tradycji jednoczącej środowisko stała się także motywem przewodnim działalności od 2016 roku, gdy przewodniczenie KM PAN przypadło prof. Józefowi Szczepanowi Suchemu i prof. Rafałowi Dańko. Wobec niespodziewanego i tragicznego odejścia prof. J. Sz. Suchego w 2018 roku, przygotowania do kolejnej konferencji sprawozdawczej stały się obligatoryjną misją nowo wybranego, niżej podpisanego przewodniczącego Komitetu Metalurgii. Praktycznie od początków kadencji nasiliły się wieloletnie, uprzednie działania, zmierzające do połączenia dwóch komitetów PAN-owskich, Komitetu Metalurgii i Komitetu Nauki o Materiałach, zakończone przyjazna fuzja w roku 2019 w postaci utworzenia nowego Komitetu Inżynierii Materiałowej i Metalurgii pod przewodnictwem prof. Pawła Zięby, członka korespondenta PAN. Te działania nieprzypadkowo zbiegły się w czasie z zanikiem w oficjalnych wykazach ministerialnych dziedziny wiedzy, którą charakteryzuje sentencja, przypisywana Maxowi Planckowi: "... Metalurgia nie jest wszystkim, ale bez metalurgii wszystko jest niczym...".

Kierownictwo nowego, połączonego Komitetu w pełni zaaprobowało kontynuację starań organizacji już XVII Konferencji Sprawozdawczej Komitetu Metalurgii PAN METALURGIA 2020, zachowując zarówno formułę, jak i jej historyczną oprawę nazewniczą. Wskutek dokuczliwych ograniczeń, spowodowanych światową pandemią choroby COVID-19, kolejne terminy i sposoby organizacji Konferencji METALURGIA 2020 ulegały przesunięciu w czasie oraz zmianom organizacyjnym z postaci bezpośredniej na hybrydową i odwrotnie. Pozostała niezmienną przemożna chęć wydania zbioru publikacji, bazującej na zgłaszanych wystąpieniach konferencyjnych, który to zbiór w postaci monografii przedstawiamy Czytelnikowi z nadzieją, że w wystarczającym stopniu charakteryzuje główne aspekty działalności w szeroko pojmowanym zakresie tematycznym, związanym z nauką o materiałach, czyli poprzednio "metalurgią" a aktualną "inżynierią materiałową".

Pragnę złożyć serdeczne podziękowania wszystkim Autorkom i Autorom monografii METALURGIA 2020, redaktorom działów i recenzentom, członkom Komitetu Naukowego i Komitetu Organizacyjnego. Szczególne wyrazy wdzięczności kieruję w adres prof. Pawła Zięby za nieocenioną pomoc w merytorycznej redakcji wydania.

Za techniczną pomoc zarówno w organizacji Konferencji METALURGIA 2020, jak i opracowaniu publikacji składam Stowarzyszeniu Technicznemu Odlewników Polskich na ręce Prezesa, Pana mgr inż. Tadeusza Franaszka oraz Sekretarza Generalnego, dr inż. Katarzyny Liszki. Dziękuję także wydawnictwu *Archives of Foundry Engineering* i jego redaktorowi, prof. Janowi Szajnarowi za podjęcie trudu wydrukowania dostarczonego materiału.

Prof. dr hab. inż. Jerzy J. Sobczak, dr h.c. Przewodniczący b. Komitetu Metalurgii PAN Wiceprzewodniczący Komitetu Inżynierii Materiałowej i Metalurgii PAN

## SPIS TREŚCI

## Fizyka Metali i Metaloznawstwo

<i>H. PAUL</i> Wpływ morfologii strefy połączenia na zmiany własności platerów Ti/Cu spajanych z wykorzystaniem energii wybuchu	3
<i>M. MISZCZYK, H. PAUL, I. MANIA,</i> Rola rotacji sieci krystalicznej w formowaniu się orientacji podczas wyżarzania metali o sieci regularnej ściennie centrowanej	30
A. WOJTACHA, M. MORAWIEC, M. OPIELA Kinetyka przemian fazowych austenitu nowo opracowanej stali typu HSLA na odkuwki	54
Teoria Procesów Metalurgicznych	
A. CWUDZIŃSKI Metalurgia kadzi pośredniej	71
<i>B. GAJDA</i> Analiza możliwości wykorzystania hydrometalurgicznych procesów do odzysku metali z wybranych odpadów	89
J. PIEPRZYCA, T. MERDER Przegląd prac dotyczących modelowania procesu COS na Wydziale IM Politechniki Śląskiej	106
<i>M. NIESLER</i> Paliwa z biomasy w procesie spiekania rud żelaza	131
<i>M. MOSKAL, P. MIGAS</i> Analiza oraz modelowanie zużycia energii w procesie wytopu stali w elektrycznym piecu łukowym	162
<i>M. ŚLĘZAK, M. KARBOWNICZEK</i> Modele lepkości w odniesieniu do analizy reologicznej układów metalurgicznych	196
A. GARBACZ-KLEMPKA, G. AUGUSTYN, M. WARDAS-LASOŃ Interpretacja badawcza procesów produkcyjnych wydobycia i metalurgii srebra i ołowiu w rekonstrukcjach i wizualizacjach	229

#### Metalurgia Proszków

J. KAZIOR	
Wpływ czynników technologicznych na właściwości spiekanych proszków Alumix 431D	261
ΜΑΦΕΙ	
Rola międzi w kompozytach na osnowie stali szybkotnacej	

### Teoria Procesów Odlewniczych

A. SZCZĘSNY, D. KOPYCIŃSKI, E. GUZIK Nowe możliwości cynkowania zanurzeniowego odlewów z żeliwa sferoidalnego	.311
Ł. DYRLAGA, D. KOPYCIŃSKI, E. GUZIK, A. SZCZĘSNY Struktura i właściwości żeliwa odpornego na działanie wysokiej temperatury oraz na zużycie ścierne	326
A.A. BURBIELKO Modelowanie numeryczne zjawisk fizycznych w odlewnictwie	344
K. JANERKA, Ł. KOSTRZEWSKI, M. STAWARZ, J. JEZIERSKI, J. SZAJNAR Zastosowanie węglika krzemu w procesie wytapiania żeliwa w piecach elektrycznych	381

R. Dańko, A. PIETRZAK, Bieżąca ocena stopnia zregenerowania masy zużytej ze spoiwem organicznym w procesie regeneracji mechanicznej	.402
J. PIEKŁO, A. GARBACZ-KLEMPKA Wpływ obróbki cieplnej na mikrostrukturę i właściwości mechaniczne stali maraging otrzymanej w procesie "Selective Laser Melting" przeznaczonej do wykonania części formy ciśnieniowej	.420
Z. PIROWSKI, A. BITKA, M. GRUDZIEŃ-RAKOCZY, M. MAŁYSZA, D. WILK-KOŁODZIEJCZYK Utwardzane powierzchniowo trudnościeralne stopy odlewnicze przeznaczone na elementy robocze mulczarek i mulczerów	.439
D. WILK-KOŁODZIEJCZYK, K. JAŚKOWIEC, A. BITKA, Z. PIROWSKI, G. GRUDZIEŃ-RAKOCZY, K. CHRZAN, M. MAŁYS. Opracowanie narzędzi informatycznych wspomagających proces konwersji materiałowo-technologicznej stopów odlewniczych	<i>ZA</i> .456
K. ŻABA, S. PUCHLERSKA, M. BALCERZAK Zastosowanie optycznego skanowania 3D do oceny jakości procesów wytwarzania komponentów silników statków powietrznych	.474
Podstawy Technologii	
W. GŁUCHOWSKI, Z. RDZAWSKI, P. KWAŚNIEWSKI, M. MALETA Mikrostrukturalne aspekty trwałości eksploatacyjnej elektrod nasadkowych stosowanych do zgrzewania, stalowych ocynkowanych blach karoseryjnych	.497
E. ZIÓŁKOWSKI, J.J. SOBCZAK, P. FIMA, N. SOBCZAK Implementacja metodyki wyznaczania gęstości i napięcia powierzchniowego ciekłego metalu w trakcie badań wysokotemperaturowych	.519
A.A. BURBELKO, G. GARZEŁ, J.J. SOBCZAK Analiza termodynamiczna wpływu ciśnienia na warunki równowagi trójfazowej "ciecz-HPC-gaz" w układzie Mg-H	.531
A. PUCHLERSKA, K. ŻABA, T. PIEJA, J. PYZIK Projektowanie procesu kształtowania obrotowego blach z superstopów niklu	.550
N. SOBCZAK, P. ZIĘBA, E. GUZIK, L. DRENCHEV, J.J. SOBCZAK Wysokotemperaturowe oddziaływanie żeliwa z tlenkami metali	.573
K. Zaborowski, D. Leśniak, J. Zasadziński	
Technologiczna odkształcalność stopów aluminium serii 7xxx w temperaturach kształtowania plastycznego na gorąco	618

Fizyka Metali i Metaloznawstwo

# WPŁYW MORFOLOGII STREFY POŁĄCZENIA NA ZMIANY WŁASNOŚCI PLATERÓW Ti/Cu SPAJANYCH Z WYKORZYSTANIEM ENERGII WYBUCHU

#### HENRYK PAUL

Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polska Akademia Nauk 30-059 Kraków, ul. Reymonta 25, Kontakt korespondencyjny: <u>h.paul@imim.pl</u>

#### Streszczenie

W pracy analizowano wpływ zmian strukturalnych i fazowych na własności elektro-mechaniczne platerów na bazie Ti i Cu, spajanych z wykorzystaniem energii wybuchu. Udokumentowano, że stosując prędkości detonacji z zakresu 2000 - 3000 m·s<sup>-1</sup> oraz odległości pomiędzy płytami z zakresu od 1.5 do 9.0 mm, uzyskuje się platery, spełniające kryterium poprawnego połączenia. Techniki obrazowania z wykorzystaniem mikroskopii świetlnej oraz transmisyjnej i skaningowej mikroskopii elektronowej uwidaczniają 'falowy' charakter interfejsu przy czym amplituda i okres fali oraz ilość obszarów przetopionych wzrastają w miarę wzrostu wartości parametrów spajania. Ten wzrost falistości połączenia stowarzyszony ze wzrostem ilości stref przetopień skutkuje wzrostem wytrzymałości i oporności elektrycznej plateru. W stanie po spojeniu w strukturze stref przetopień dominują fazy nierównowagowe, podczas, gdy po procesie wygrzewania fazy równowagowe a proces transformacji faz związany jest z zajściem przemiany spinodalnej w obszarze przetopień.

*Słowa kluczowe:* spajanie wybuchowe, platery Cu/Ti, fazy międzymetaliczne, zdrowienie i rekrystalizacja, skaningowa i transmisyjna mikroskopia elektronowa

#### 1. Wprowadzenie

Kompozyty warstwowe są atrakcyjnymi materiałami w wielu zastosowaniach inżynierskich. Oferują one optymalny balans pomiędzy kosztami wytwarzania i serwisowania a własnościami w warunkach eksploatacji. Dla przykładu, dwu- i wielowarstwowe materiały zbudowane na bazie metali reaktywnych są szeroko wykorzystywane w przemyśle energetycznym [1], chemicznym [2, 3] i okrętowym [4-7], gdzie wytrzymałość i zabezpieczenie antykorozyjne odgrywają kluczową rolę. Poprzez zastosowanie materiałów kompozytowych może być także rozwiązanych wiele problemów materiałowych w instalacjach do gromadzenia wodoru [8]. W przypadku materiałów warstwowych dla

zastosowań elektro-technicznych kluczową rolę odgrywa właściwa kombinacja własności wytrzymałościowych oraz niskiej oporności elektrycznej. Kompozyty warstwowe na bazie miedzi i tytanu (Cu/Ti) są jednymi z ważniejszych materiałów w tego typu zastosowaniach. Ponieważ charakteryzują się doskonałą przewodnością elektryczną w środowisku korozyjnym są szeroko wykorzystywane, jako łączniki prądowe w liniach galwanizacyjnych oraz jako anody w procesach elektrolizy, np. [9, 10]. Dla wytworzenia plateru na bazie Cu i Ti wykorzystuje się wiele metod [11-18], jednakże tylko metoda spajania z wykorzystaniem energii wybuchu (EXW) umożliwia wytworzenie wielkoformatowych wyrobów o założonej grubości [19] przy zachowaniu racjonalnych kosztów. Z uwagi na fakt, że warstwy w pobliżu powierzchni połączenia ulegają znacznym zmianom, które są uzależnione od zastosowanych metodą EXW uzależnione są od zjawisk występujących w pobliżu granicy rozdziału łączonych blach/płyt.

Proces łączenia metali z wykorzystaniem energii wybuchu związany jest z kolizją ugiętej płyty lotnej, spowodowanej kontrolowaną detonacją ładunku wybuchowego (rys. 1a). Wzdłuż linii kolizji płyty są łączone pod wpływem bardzo wysokiego ciśnienia a warstwy przypowierzchniowe ulegają intensywnemu odkształceniu pod wpływem naprężeń ścinających. Energia zderzenia, praca odkształcenia plastycznego oraz energia strumienia plazmy zamieniane są na ciepło powodując lokalny wzrost temperatury; prowadzi to do 'zmiękczenia' warstw łączonych materiałów w pobliżu linii kolizji [20-23].



Rys. 1. (a) Schematyczne przedstawienie procesu spajania wybuchowego. (b) Typowy falisty interfejs pomiędzy łączonymi płytami

We wcześniej prowadzonych pracach, wytrzymałość platerów wytworzonych metodą EXW była korelowana z falistością interfejsu. Kahraman i in. [19, 24] wykazali, że powierzchnia interfejsu zmienia się ze stosunkowo płaskiej na falistą w miarę wzrostu ilości ładunku wybuchowego i/lub odległości pomiędzy łączonymi płytami. Prace te dobrze udokumentowały, że falista natura interfejsów z ograniczoną ilością stref przetopionych (rys. 1b) przyczynia się do wytworzenia bardziej wytrzymałego połączenia w porównaniu z płaskim interfejsem bez stref przetopień obserwowanych w makro skali. Stwierdzono także, że jeśli falistość interfejsu i/lub 'ilość' stref przetopionych są zbyt duże, ma to negatywny wpływ na wytrzymałość platerów, np. [20-24].

Jednakże wyniki prac prowadzonych w ostatnich latach uwidaczniają dominującą rolę złożonej mikrostruktury warstw w pobliżu interfejsu [25-29] w kształtowaniu właściwości plateru. W szczególności stwierdzono, że morfologia i właściwości zakrzepłego metalu a także mikrostruktura łączonych płyt są silnie uzależnione od 'ilości' uwalnianego ciepła oraz szybkości jego transferu podczas procesu łączenia [30-34]. W pierwszym etapie spajania z wykorzystaniem energii wybuchu wydzielanie ciepła jest szybsze niż konwekcja ciepła na zewnątrz [28]. Sytuacja ta powoduje lokalne stopienie i prowadzi do odkształcenia na gorąco warstw przypowierzchniowych łączonych płyt. W drugim etapie, w miarę przemieszczania się linii kolizji 'do przodu', przetopione objętości poddawane są bardzo szybkiemu chłodzeniu. Ponieważ proces krzepnięcia jest daleki od równowagowego oczekiwana jest dominacja faz nierównowagowych w obszarze stref przetopionych.

Analizy prowadzone z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) wykazały, że duże strefy przetopione mogą modyfikować odkształconą strukturę metalu już podczas procesu spajania. Ponieważ wymiana ciepła sprzyja dynamicznemu zdrowieniu oraz rekrystalizacji, prowadzi to do lokalnego 'zmiękczenia' materiału [25, 26]. Hammerschmidt i Kreye [35], jako jedni z pierwszych wykorzystali transmisyjną mikroskopię elektronową (TEM) do badania struktury dyslokacyjnej w łączonych płytach w pobliżu interfejsu. Znaleźli oni warstwy ultra-drobnych ziaren otoczone, niemal symetrycznie przez regiony poddane bardzo dużym odkształceniom. W prowadzonych w ostatnich latach pracach szeroko wykorzystuje się obrazowanie w skali TEM i SEM dla ujawnienia wybranych szczegółów strukturalnych warstw strefy połączenia [30-32, 36-39], jednakże bez systematycznej i kompleksowej analizy ich wpływu na fizyczne i mechaniczne właściwości plateru.

Analizy przeprowadzone w ramach niniejszego programu badawczego miały na celu ukazanie wzajemnie powiązanych zjawisk, które muszą być brane pod uwagę podczas łączenia płyt oraz wpływu tych zjawisk na wytrzymałość i własności elektryczne plateru a także ujawnienia zmian, jakie zachodzą podczas późniejszego wyżarzania odprężającego (zwykle stosowanego przed technologicznymi operacjami prostowania). Mikrostruktury blach z technicznej czystości miedzi (Cu) i tytanu (Ti) analizowano przy użyciu wysokiej rozdzielczości SEM wyposażonego w detektory dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych (EBSD) i dyspersji energii (EDS). Analizy te zostały uzupełnione przez obserwacje w skali TEM oraz modelowanie numeryczne i badania mechaniczne. Do modelowania numerycznego wykorzystano bezsiatkową metodę SPH (and. *Smoothed Particle Hydrodynamics*), która umożliwia analizę dużych odkształceń plastycznych. Założenia leżące u podstaw opracowanego modelu numerycznego zostały podsumowane we wcześniejszych pracach [40, 41]. Symulacje te w szczególności pozwoliły na precyzyjne odtworzenie rozkładu pól ciśnienia, temperatury, naprężeń i odkształceń podczas procesu EXW.

#### 2. Metody badań

Platery zostały wykonane metodą spajania wybuchowego przez Zakład Technologii Wysokoenergetycznych 'Explomet' (Opole, Polska). Platerowanie wykonano w układzie równoległym blach z detonatorem umieszczonym na środku ich krótszej krawędzi. Płyta lotna oraz bazowa o wymiarach 200 mm (szerokość) x 350 mm (długość) x 3 mm (grubość) zostały wykonane, odpowiednio, z odtlenionej miedzi (M1E) o wysokiej zawartości fosforu oraz tytanu (Gr.1). Wykorzystano materiał wybuchowy ANFO (azotan amonu z olejem opałowym) o gęstości ładunku 0.75 g/cm<sup>3</sup> i o zróżnicowanej ilości substancji wzbogacających. Pozwoliło to osiągnąć różne prędkości detonacji w zakresie 2000 – 3000 m/s. Warstwę materiału wybuchowego o stałej grubości 30 mm nakładano na płytę lotną (nastrzeliwaną).



Rys. 2. Mapy orientacji obrazujące mikrostrukturę stanu wyjściowego łączonych blach (a) Ti oraz (b) Cu

Do przygotowania platerów wykorzystano metalowe wsporniki o wysokości od 1.5 do 9.0 mm. Blachy w stanie początkowym charakteryzowały się jednorodną strukturą w pełni zrekrystalizowanych ziaren. Obydwa przekroje poprzeczne, tj. prostopadłe do płaszczyzny walcowania, wskazywały na obecność równoosiowych ziaren; średnia wielkość ziaren została określona na 85 µm i 55 µm, odpowiednio dla Ti i Cu (rys. 2). Próbki do obserwacji mikroskopowych zostały wycięte z centralnego obszaru wytworzonego plateru. Analizowano platery w stanie 'po spojeniu' oraz po wyżarzaniu rekrystalizującym w zakresie od 0.25 h do 1000 h w temperaturze 700 °C, w piecu bez atmosfery ochronnej. Próbki chłodzono na powietrzu.

Analizy zmian morfologii interfejsu i zmian składu chemicznego w strefach przetopień przeprowadzono wykorzystując SEM o wysokiej rozdzielczości (FEI Quanta 3D), wyposażonego w działo z emisją polową (FEG) i spektrometr promieniowania rentgenowskiego (EDS). Parametry opisujące 'falistość' interfejsu oraz całkowitą powierzchnię zajmowaną przez strefy przetopione określano na przekroju wzdłużnym z wykorzystaniem obrazowania SEM/BSE oraz programu ImageJ. Pomiary przeprowadzono na próbkach o długości 10 mm, dla wszystkich analizowanych parametrów technologicznych procesu spajania. Dla każdego przypadku określano następujące parametry: długość i amplitudę fali, współczynnik określający ilość stref przetopień (*RGP*) oraz współczynnik określający stosunek długości interfejsu pomiędzy strefami przetopionymi a metalami łączonymi (*BLF*). Współczynnik *RGP* określano stosując następującą formułę: RGP = S/L, gdzie *S* jest sumą obszarów przetopionych a *L* jest długości interfejsu pomiędzy strefami przetopionymi a metalami łączonymi a metalami łączonymi a metalami łączonymi a metalami łączonymi a metalami łączonymi.

Analizy SEM uzupełniono obserwacjami z wykorzystaniem TEM. Cienkie folie zostały wycięte prostopadle do kierunku poprzecznego (TD) platerów za pomocą SEM - FEI Quanta 3D 200 Focused Ion Beam. Kierunek normalny (ND) i kierunek detonacji (DD) były równoległe do krawędzi cienkich folii. Obserwacje mikrostruktury przeprowadzono przy użyciu mikroskopu FEI Technai Super TWIN G2 FEG (200 kV) wyposażonego w zintegrowany spektrometr promieniowania rentgenowskiego (EDS). W celu analizy procesu zarodkowania faz w pobliżu interfejsu w stanie 'po spojeniu' oraz w stanie po wyżarzaniu przeprowadzone zostały pomiary dyfraktometryczne z wykorzystaniem wysokoenergetycznej wiązki promieniowania synchrotronowego HZG (P07B, PETRA III w DESY, Hamburg, Niemcy) o energii 6 GeV (z prądem wiązki 100 mA). W celu wyeliminowania efektu tekstury i uzyskania porównywalnych wyników dla wszystkich

próbek, podczas pomiaru każdą z nich obracano o 180° (tzw. tryb ciągły). Próbki o wymiarach 10 (długość) x 6 (wysokość) x 6 (szerokość) mm<sup>3</sup> wycięto z układów platerów, a następnie przygotowano każdą z powierzchni drogą szlifowania oraz finalnego polerowania mechanicznego z użyciem past diamentowych.

Dla scharakteryzowania przemian fazowych zachodzących w procesie wygrzewania w strefie połączenia, w szczególności w odniesieniu do mechanicznej charakterystyki formujących się faz, przeprowadzono pomiary mikro- oraz nano- twardości a także testy zginania i ścinania. Pomiar nano- twardości wykonano na wypolerowanej powierzchni próbki przy użyciu nano- twardościomierza Hysitron Triboindenter TL-950 z wgłębnikiem Berkovicha. Zastosowano maksymalne obciążenie 10000 µN ze stałym wskaźnikiem obciążenia 400 µNs<sup>-1</sup>. W celu zbadania właściwości mechanicznych płyt Cu/Ti i oceny wpływu morfologii powierzchni styku na integralność złącza, przeprowadzono próbę zginania w warunkach obciążenia statycznego i/lub dynamicznego. Uzyskane wyniki porównano z tymi, które przeprowadzono dla próbek w stanie 'po spojeniu' przy zastosowaniu zróżnicowanych prędkości detonacji i odległości pomiędzy płytą bazową a płytą nastrzeliwaną.

Wyniki testów ścinania prowadzonego w próbie jednoosiowego rozciągania, zaprezentowano w postaci wykresów obrazujących zmiany wytrzymałości na rozciąganie ( $R_m$ =  $F_m/A_o$ , gdzie:  $F_m$  - jest siłą maksymalną,  $A_o$  - jest początkową wartością przekroju poprzecznego) jako 'funkcji' odległości pomiędzy płytą nastrzeliwaną a bazową (ang. *standoff distance*) dla danej prędkości detonacji.

Pomiary oporności elektrycznej przeprowadzono w temperaturze pokojowej na próbkach w stanie 'po spojeniu'. Zastosowano tradycyjną czteropunktową metodę pomiaru (ang. '*four-point contact method'*). Stosując formułę:  $\rho_{relative} = \rho_{clad} / (Ti_{(vol. fraction)} x \rho_{Ti} + Cu_{(vol. fraction)} x \rho_{Cu}$ , obliczano względną oporność elektryczną, gdzie: Ti<sub>(vol. fraction)</sub> i Cu<sub>(vol. fraction)</sub> są frakcją objętości warstw Ti i Cu w platerze, natomiast  $\rho$  jest opornością elektryczną. Odchylenie standardowe określano dla 10 pomiarów dla każdego analizowanego przypadku zastosowanych parametrów spajania.

Ponieważ zastosowanie zróżnicowanych prędkości detonacji oraz odległości pomiędzy płytą lotną a bazową umożliwiało wytworzenie platerów Cu/Ti o podobnej morfologii wnętrza stref przetopień, w niniejszym opracowaniu szczegółowo opisano jedynie wybrane przypadki (w zakresie zastosowanych parametrów spajania) charakteryzujące opisywane zmiany.

#### 3. Wyniki

#### 3.1. Stan po spojeniu

#### 3.1.1. Modelowanie numeryczne zmian temperatury w obszarze strefy połączenia

Zastosowane procedury modelowania numerycznego pozwalają na odtworzenie mechanizmu powstawania falistej morfologii interfejsu a także na analizę rozkładu pól temperatur, odkształcenia plastycznego, naprężeń i pola ciśnień w warstwach znajdujących się w pobliżu złącza.

Wyniki symulacji pokazują, że za punktem kolizji pole wysokich temperatur rozciąga się wzdłuż całego interfejsu. W warstwie płyty Ti w pobliżu interfejsu, temperatura przekracza wartość 1700°C, zatem jest temperaturą wyższą aniżeli temperatura topnienia dla czystego Ti (1668 C pod ciśnieniem 1033 hPa). Temperatura wewnątrz płyty miedzi jest zasadniczo niższa od temperatury topnienia Cu (1084 C). Dane te są dość zaskakujące, ponieważ strefy przetopione są mieszaniną obydwu materiałów. W związku z tym, oczekuje się przetopienia Cu na skutek transferu ciepła w kierunku płyty Cu podczas procesu spajania w trakcie drugiego etapu łączenia (*chłodzenia*). Jednak w niewielkiej odległości od interfejsu materiał praktycznie się nie nagrzewa, a w odległości kilkudziesięciu mikrometrów, co do zasady, nie przekracza 360°C. Obserwacje struktury fali w pobliżu punktu kolizji potwierdzają wirowy charakter przemieszczania się warstw wierzchnich łączonych płyt oraz intensywne mieszanie w strefie przetopień. Ciśnienie wytworzone wzdłuż linii kolizji jest znacznie większe aniżeli siły powierzchniowe stopionego materiału. Ponieważ maksymalne ciśnienie w strefie zderzenia wynosi ok. 5 GPa, a prędkość sprężonych gazów wynosi conajmniej kilka tysięcy metrów na sekundę, obydwa stopione metale są składnikami strumienia plazmy.

Zgodnie ze schematem podanym przez Bataeva i in. [29], wzrost parametrów fali za punktem kolizji 'wtłacza' stopione metale do 'zawinięć fali', tworząc duże strefy przetopień. Kształt dużych zakrzepłych stref przetopionych w symulacji numerycznej jest całkowicie zgodny z obserwacjami doświadczalnymi. Duże strefy przetopione wewnątrz zawinięcia i na grzbietach fali obserwowano podczas badań w skali mikroskopii optycznej lub SEM. Symulacja numeryczna pokazuje dodatkowo, że stopiona warstwa o niemal jednakowej grubości może powstać wzdłuż całej powierzchni styku pomiędzy płytami, ponieważ pole wysokiej temperatury rozciągnięte jest wzdłuż całego interfejsu. Wynik ten potwierdza hipotezę, że zakrzepła warstwa stopu, obserwowana wzdłuż całej granicy, prowadzi do metalurgicznego połączenia blach/płyt. Utworzenie niezwykle cienkiej warstwy (10 - 50 nm), niewidocznej przy prowadzeniu analiz z wykorzystaniem mikroskopii świetlnej i trudnej do

zidentyfikowania za pomocą SEM, obserwowano wcześniej w skali TEM dla układu platerów Cu/Al [26], Zr 700/stal węglowa [39] i Ta/stal austenityczna [25].

Temperatura topnienia obu łączonych metali wzrasta pod wpływem działania wysokiego ciśnienia, a następnie spada wraz z przesunięciem się punktu kolizji do przodu. Bataev i in. [31] obliczyli, że ciśnienie materiału wychodzącego z obszaru zderzenia spada prawie natychmiast, podczas, gdy proces chłodzenia trwa znacznie dłużej. Jednakże po spadku ciśnienia jest 'wystarczająco dużo czasu' na dodatkowe stopienie, które może wystąpić w strefach zawinięć fali po stronie miedzi i wzdłuż całego interfejsu. Wyjaśnia to, dlaczego obydwa materiały ulegają stopieniu.

Rozkład pól temperatur podczas wytwarzania platerów wskazuje także na możliwość wystąpienia rekrystalizacji w wyniku transferu ciepła pomiędzy dużymi strefami przetopień a intensywnie odkształconymi warstwami blach, jak obserwowano to wcześniej w przypadku plateru Ta/stal austenityczna [25]. Oczekuje się, że duża gęstość dyslokacji w warstwach umocnionych odkształceniowo zwiększa siłę pędną procesu rekrystalizacji i obniża krytyczną temperaturę rekrystalizacji [41]. Ta ograniczona w swym zasięgu rekrystalizacja dynamiczna prowadzi do redukcji energii powierzchniowej i zmagazynowanej, przekształcając strukturę mikropasm w równoosiowe, w pełni zrekrystalizowane ziarna, wolne od dyslokacji. Zwykle obserwowano, że pole odkształcenia o podobnej wartości jest niemal symetrycznie rozmieszczone wokół interfejsu, podczas, gdy pole wysokiej temperatury zlokalizowane jest po stronie Ti. Te warunki mogą być odpowiedzialne za niejednorodny rozkład ziaren w pobliżu interfejsu [41, 42]. Prowadzi to do sytuacji, w której średnia wielkość ziaren znajdujących się w obszarze złącza może być większa niż ziaren znajdujących się w znacznej od niego odległości [42].

#### 3.1.2. Zmiany morfologii interfejsu

Analizy przy użyciu mikroskopii optycznej oraz skaningowej mikroskopii elektronowej potwierdziły wysoką jakość złącza a pęknięcia w strefach zakrzepłej cieczy pojawiły się jedynie okazjonalnie. Zarówno na przekroju podłużnym (ND/DD), jak i poprzecznym (TD/DD) interfejsy, dla każdego analizowanego przypadku prędkości detonacji oraz odległości pomiędzy płytami, wykazywały falistą morfologię ze strefami zakrzepłej cieczy znajdującymi się wewnątrz zawinięć oraz na grzbietach fal (rys. 1b).

Amplituda fali i jej okres, a także ilość stref przetopień rosną wraz ze wzrostem odległości pomiędzy płytą bazową a nastrzeliwaną oraz wraz ze wzrostem prędkości detonacji (rys. 3). Takie zachowanie jest zgodne z wynikami wcześniejszych badań prowadzonych przez Livne

i Munitz [43] na płytach Fe i Cu, Durgutlu i in. [44] na platerach Cu/stal austenityczna oraz Kahraman i in. [45] na platerach Ti/stal austenityczna. Podobna korelacja pomiędzy prędkością detonacji a falistością interfejsu została opisana przez Akhbari Mousavi i Farhadi Sartanagi [46] w platerach *cp*-Ti/ASI 304 stal austenityczna.



*Rys. 3. Zmiana parametrów opisujących morfologię interfejsu (a) amplituta fali, (b) długość fli, (c) 'ilość' stref przetopionych, w zależności od zastosowanych parametrów spajania.* 

#### 3.1.3. Morfologia oraz skład chemiczny strefy przetopionej

W trakcie procesu spajania, w pobliżu linii kolizji pojawia się faza ciekła złożona z obydwu łączonych metali. Wskazuje to, że wzrost temperatury 'indukowany' wydzielaniem się ciepła powoduje przekraczenie temperatury topnienia Cu i Ti przy danej wartości ciśnienia (temperatura topnienia Cu wynosi 1158 K, a Ti 1941 K, dla ciśnienia 1013.3 hPa). Po okresie wzrostu temperatury, w miarę przesuwania się lini kolizji 'do przodu', zachodzący proces chłodzenie prowadzi do uformowania się strefy zakrzepłej cieczy o zróżnicowanym składzie chemicznym i fazowym a także o zróżnicowanej strukturze. Duże strefy przetopione w sposób uprzywilejowany formują się we wnętrzu zawinięć fali, zwykle wewnątrz płyty Cu, i w niewielkim stopniu na grzbiecie fali pomiędzy płytami Ti i Cu (rys. 4).

H. Paul



Rys. 4. Formowanie się stref przetopień w obszarze zawinięć fali (a) zamkniętych w warstwie Cu, (b) na grzbiecie fali

Rysunek 5 pokazuje strukturę wnętrza dużej strefy zakrzepłej cieczy, która jest mieszaniną faz amorficznych, faz zbudowanych z ultra drobnych ziaren, niewielkich dendrytów oraz ziaren kolumnowych, o silnie zróżnicowanym składzie chemicznym. Klastry małych kolumnowych ziaren rosną prostopadle do interfejsu znajdującego się pomiędzy obszarem zakrzepłej cieczy a wtrąceniami Ti znajdującymi się wewnątrz dużych stref przetopionych. Nie tworzą one jednak ciągłych warstw, lecz zajmują małe, nieregularne objętości.



Rys. 5. Zmiany składu chemicznego w dużej strefie przetopionej. (a) zawinięcie fali ze strefą przetopioną, (b) i (d) struktura wn etrza strefy przetopionej, (c) zmiany składu chemicznego wzdłuż linii skanowa zaznaczonej na (b) oraz mapy pokazująceędystrybucja (e) Ti i (f) Cu w strefie przetopionej

Pomimo, że większość faz nie jest obserwowana na diagramie fazowym Cu-Ti, istnieją małe obszary dla których skład chemiczny odpowiada następującym fazom równowagowym, głównie: Cu<sub>4</sub>Ti, Cu<sub>2</sub>Ti lub CuTi<sub>2</sub> oraz w mniejszym stopniu: CuTi, Cu<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub> i Cu<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>. Główny

powód dominacji faz nierównowagowych nad fazami równowagowymi można przypisać bardzo dużej szybkości chłodzenia [31] i wysokiemu ciśnieniu, oddziaływujących na stopione objętości podczas procesu spajania. Założono, że wysokie szybkości chłodzenia i wysokie ciśnienie dyskwalifikują klasyczne modele krystalizacji. Dlatego dokładne położenie linii likwidus i solidus może być dalekie od tych obserwowanych na diagramie fazowym uzyskanym w warunkach równowagowych.



Rys. 6. (a) Mikrostruktura strefy połączenia obserwowana w skali TEM obrazująca wnętrze cienkiej strefy przetopionej umiejscowionej w pobliżu dna fali, (b) i (c) mapa składu chemicznego pokazująca rozkład Ti i Cu, (d) analiza liniowa z wykorzystaniem systemu TEM/EDS obrazująca zmiany składu chemicznego poprzez cienką strefę połączenia

W strefie zakrzepłej cieczy, dominują w stanie 'po spojeniu' fazy ultra-drobnoziarniste i amorficzne, ponieważ warunki spajania są dalekie od warunków równowagowych. Jednakże nadal nie jest jasne, czy fazy o danym składzie chemicznym tworzą fazy międzymetaliczne (równowagowe i/lub nierównowagowe), czy tylko mieszaninę "czystych" metali Cu i Ti w strefie przetopionej. Zagadnienie to jest niezwykle istotne, ponieważ, jak zostanie wykazane później, analiza fazowa warstw w strefie spojenia, z wykorzystaniem rentgenowskiego promieniowania synchrotronowego na próbkach w stanie 'po spojeniu', nie wykazuje innych refleksów aniżeli te pochodzące od 'czystego' Cu i Ti. Innymi słowy, refleksy odpowiadające równowagowym fazom międzymetalicznym są znikome. Wskazuje to, że analizy SEM dokumentują występowanie mieszanin obydwu pierwiastków.

W celu dokładniejszego scharakteryzowania zmian strukturalnych oraz zmian składu chemicznego występujących w dużych strefach przetopionych i w bardzo cienkiej warstwie reakcyjnej pomiędzy płytami Ti i Cu przeprowadzono analizy z wykorzystaniem TEM w dużej strefie zakrzepłej cieczy, która znajduje się w całości wewnątrz zawinięcia fali. Strefa ta

składa się z małych ziaren, wykazujących cechy dendrytów otoczonych zakrzepłą cieczą [36]. Pomiary składu chemicznego z wykorzystaniem systemu TEM/EDS wskazują na obecność obszarów o bardzo zróżnicowanej zawartości obydwu głównych pierwiastków, wynoszących odpowiednio 28–82% i 18–72%, odpowiednio dla Ti i Cu. Ich rozmieszczenie jest losowe i nie wykazuje żadnej korelacji z odległością do materiałów bazowych.

Strefa reakcyjna w postaci bardzo cienkiej warstwy przedstawiona jest na rys. 6. Ta wyjątkowo cienka warstwa zakrzepłej cieczy o grubości od 50 do 150 nm jest widoczna tylko w skali TEM. Liniowy pomiar zmian składu chemicznego wykonany poprzez interfejs nie wykazuje znaczących zmian zawartości dla obydwu głównych pierwiastków. Analiza punktowa potwierdza, że koncentracja składników w zakrzepłej cieczy jest raczej stabilna, przy składzie zbliżonym do Ti<sub>0.39</sub>Cu<sub>0.61</sub> we wnętrzu warstwy reakcyjnej. Warstwa ta w dużej części zdominowna jest przez fazy amorficzne (zastosowany rozmiar przysłony dyfrakcyjnej - 200 nm). Obecność cienkiej warstwy reakcyjnej pomiędzy stykającymi się płytami wydaje się być krytyczna dla uzyskania poprawnego (wytrzymałego) połączenia w procesie EXW.

#### 3.1.4. Mikrostruktura warstw w pobliżu interfejsu. Analiza SEM/EBSD

Z wykorzystaniem techniki SEM/EBSD szczegółowo przeanalizowano dwa charakterystyczne obszary obejmujące zawinięcie fali, gdzie identyfikowano (i) strefy zakrzepłego stopu, oraz (ii) warstwy w pobliżu dolnej części fali, gdzie strefy zakrzepłego stopu nie są obserwowane w skali mikroskopii optycznej (rys. 7).

Mapa orientacji zmierzona z wykorzystaniem systemu SEM/EBSD z obszaru zawinięcia fali (ang. *vortex region*) przedstawia silnie zdeformowaną mikrostrukturę złożoną z wydłużonych komórek/podziaren ze zwiększoną gęstością dyslokacji w ich wnętrzu (rys. 8). Strefy zakrzepłego metalu są preferencyjnie lokowane we wnętrzu zawinięcia i na grzbiecie fali. Jednakże analiza zmierzająca do określenia ich dokładnego składu chemicznego stanowi wyzwanie z punktu widzenia możliwości zastosowania techniki SEM/EBSD. Większość pikseli mapy orientacji w strefie zakrzepłego metalu jest indeksowana jako 'czysty' Ti lub 'czysta' Cu, z pewną ilością niezindeksowanych lub błędnie zindeksowanych punktów. Fazy równowagowe zostały zidentyfikowane tylko w nielicznych przypadkach. Analiza ta potwierdza wcześniej sugerowaną hipotezę, że strefy przetopione składają się głównie z mieszaniny czystych Ti i Cu. Taki wniosek został już udokumentowany poprzez analizy technik dyfrakcyjnych promieniowania X wykorzystujące wiązkę promieniowania synchrotronowego, gdzie w platerach w stanie 'po spojeniu' nie wykryto żadnych innych pików aniżeli te pochodzące od Ti i Cu [6]. Dlatego też rozkład Ti i Cu wykorzystano do

identyfikacji 'położenia' zakrzepłych stref stopu poprzez identyfikację obszarów złożonych z obydwu pierwiastków.



Rys. 7. (a) Mikrostruktura obrazujące formowanie się zawinięcia fali oraz (b) struktura silnie spłaszczonych ziaren w obszarze grzbietowym fali

Obszar zawinięcia fali. Rysunek 8 przedstawiaja mapy wyświetlone w 'funkcji' parametru IPF (Inverse Pole Figure) wraz z IQ (Image Quality) na których pokazano szczegóły obszaru zawinięcia fali. Składowa IQ podkreśla granice ziaren oraz granice międzyfazowe. Warstwy w pobliżu granicy rozdziału są silnie zdeformowane co potwierdzają wyniki symulacji numerycznej pokazujące, że efektywne odkształcenie plastyczne osiąga wartość 3.5. Zawinięcie fali zawierają zamkniętą w nich strefą zakrzepłego metalu. W przypadku miedzi, powierzchnia grzbietu fali składa się zawsze z bardzo cienkich (o grubości poniżej 200 nm) i wydłużonych ziaren oddzielonych granicami dużego kąta. Te spłaszczone ziarna są silnie zakrzywione i dobrze obrazują rotacyjny charakter przemieszczenia materiału podczas formowania fali. Rozmiar silnie spłaszczonych ziaren w kierunku ND jest co najmniej o jeden rząd wielkości mniejszy aniżeli wzdłuż DD. W obszarach oddalonych od dużych stref przetopień, wnętrze silnie spłaszczonych ziaren nasycone jest dużą ilością granic małego kąta. Natomiast w obszarach w pobliżu dużej zakrzepłej strefy przetopionej, spłaszczone ziarna są zastępowane przez ziarna równoosiowe, wolne od dyslokacji. Te zmiany strukturalne są indukowane dużym gradientem temperatury, który wywołuje transfer ciepła ze stref przetopionych do sąsiednich, silnie zdeformowanych warstw. Można zatem oczekiwać zarodkowania nowych zrekrystalizowanych ziaren w tych obszarach; brak dyslokacji wewnątrz ziaren wskazuje na występowanie silnych efektów zdrowienia a nawet rekrystalizacji.



Rys. 8. (a) Mikrostruktura obszaru zawinięcia fali obrazująca rozmieszczenie stref przetopień, (b) zachodzenie zjawiska rekrystalizacji, (c) silne umocnienie warstw w obydwu łączonych płytach, oraz (d) warstwy ultra drobnych ziaren. Pomiary SEM/EBSD z krokiem 60 nm

Warstwy blachy Ti położone w pobliżu grzbietu fali charakteryzują się znacznie mniejszą wartością współczynnika IQ, w porównaniu z blachą Cu. Wynika to z silniejszego umocnienia odkształceniowego i rozdrobnienia ziarna. Najbardziej charakterystyczną cechą zaobserwowaną w blasze Ti jest wytworzenie się cienkiej warstwy o grubości 5-8 µm, składającej się z drobnych, równoosiowych ziaren o średnicy poniżej 500 nm. Warstwa ta przylega bezpośrednio do powierzchni złącza i rozciąga się na całej jego powierzchni.

*Głębokość warstwy umocnionej odkształceniowo*. W celu określenia 'głębokości' obszaru umocnienia odkształceniowego 'analizowano' obszar przejściowy (ok. 150 μm w głąb każdego metalu) znajdujący się pomiędzy grzbietem a dolną częścią fali. Mapa orientacji pokazuje, że efekty umocnienia zmniejszają się wraz ze wzrostem odległości od interfejsu. W przypadku blachy Cu, silnie zdeformowana warstwa ma grubość 15 μm - 30 μm, natomiast w przypadku blachy tytanowej 100 μm - 150 μm. W obszarach oddalonych o około 30 μm od powierzchni połączenia, w blachach miedzianych obserwuje się tylko duże ziarna; nie różnią się one zasadniczo od początkowej mikrostruktury blachy miedzianej, lecz wykazują

zwiększoną gęstość dyslokacji (dyslokacje formujące granice małego kąta). Bardziej szczegółowa analiza mikrostruktury obszaru złącza, po stronie miedzi ujawnia, tylko nieznacznie zarysowaną tendencję do globularyzacji spłaszczonych ziaren, tj. pierwszy etap rekrystalizacji.



Rys. 9. (a) Linia sknowania pokazująca rozkład mikrotwardości poprzez powierzchnię połączenia: punkty czerwone - poprzez dużą strefę przetopień, punkty czarne poprzez interfejs bez stref przetopie. (b) Mikrostruktury obrazujące wielkość odcisku w zróżnicowanych obszarach zawinięcia fali.

W przypadku blachy Ti, odkształcona mikrostruktura nie wykazuje tendencji do rekrystalizacji. Wraz ze zwiększającą się odległością od obszaru złącza spłaszczone ziarna i mikro-pasma są stopniowo 'zastępowane' przez strukturę złożoną z ziaren równoosiowych. Oprócz poślizgu, często obserwuje się również zjawisko bliźniakowania. Efekt umocnienia jest nadal widoczny w obszarach oddalonych o około 100 µm od powierzchni złącza, ale zanika przy odległościach większych niż 200 µm. Duża ilość mikropasm, bliźniaków deformacji i pasm ścinania wskazuje na to, że procesy umocnienia odkształceniowego silnie dominują nad efektami zmiękczenia

Dokładna analiza procesów dynamicznego zdrowienia i rekrystalizacji w silnie odkształconych warstwach staje się bardziej przejrzysta podczas analizy wyników pomiaru mikrotwardości (rys. 9). Istnieje ogólna tendencja do wzrostu mikrotwardości w silnie odkształconych warstwach w pobliżu złącza. Średnia mikrotwardość płyt bazowych w stanie przed procesem spajania blach zaznaczono przed niebieską przerywaną linią. Jednakże, obszary w pobliżu dużych zakrzepłych stref przetopionych wykazują znaczny spadek mikrotwardości. Efekt ten może być skorelowany ze zmiękczeniem związanym ze zjawiskiem

rekrystalizacji (czerwone trójkąty na wykresie). Mikrotwardość wewnątrz dużych stref przetopień osiąga maksymalną wartość 670 HV. Wartość ta jest od 2 do 2,5 raza większa niż ta obserwowana w silnie rozdrobnionych (i umocnionych) warstwach Ti i od 4 do 5 razy większa aniżeli w płycie Cu. Obserwuje się przy tym silny rozrzut wartości mikrotwardości, w zakresie od 132 do 670 HV. Najniższe wartości są związane z obecnością obszarów 'czystej' Cu wewnątrz stref przetopionych

#### 3.2. Zmiany strukturalne zachodzące podczas wyżarzania

Podczas wyżarzania odprężającego obserwuje się zachodzenie dwu grup procesów, istotnych z punktu widzenia obserwowanych zmian mikrostrukturalnych: (i) zdrowienie i rekrystalizacja w silnie zdeformowanych warstwach płyt macierzystych oraz (ii) tworzenie i wzrost nowych faz międzymetalicznych w pobliżu obszaru złącza oraz transformacja i wzrost faz już istniejących.

#### 3.2.1. Zmiany w silnie odkształconych warstwach łączonych płyt

Zaobserwowano, że duże obszary silnie zdeformowanych warstw w płytach wyjściowych ulegają dynamicznej rekrystalizacji już podczas procesu spajania wybuchowego. Jednakże występujące zmiany strukturalne silnie zależą od temperatury topnienia łączonych metali. Zaobserwowano, że silnie odkształcone warstwy w blachach miedzi i tytanu ulegają intensywnej rekrystalizacji i wzrostowi ziaren, począwszy od najkrótszych czasów wyżarzania w temperaturze 700 °C. W obydwu płytach zdeformowane struktury są całkowicie zastępowane przez równoosiowe ziarna już po 0.25 h wygrzewaniu.

#### 3.2.2. Transformacje we wnętrzu stref zakrzepłej cieczy

Najistotniejsze zmiany morfologiczne oraz składu chemicznego dla czasów wyżarzania poniżej 1h w temperaturze 973 K, zaobserwowano wewnątrz obszarów zakrzepłej cieczy. Proces ten powiązany jest z rozpadem spinodalnym faz nierównowagowych o silnie zróżnicowanych składach chemicznych, i przemianą ich w fazy równowagowe o prawie jednorodnym składzie. W pierwszym okresie, ograniczonym do bardzo krótkich czasów wyżarzania (do ½ h), zaobserwowano tworzenie się struktury lamelarnej składającej się z naprzemiennie rozmieszczonych płytek wzbogaconych i zubożonych w Ti (rys. 10). Są one ograniczone do danego obszaru ziarna. W przypadku dłuższych czasów wyżarzania ta warstwowa struktura systematycznie zanika, a po 1 h wyżarzaniu obserwowano ją jedynie sporadycznie.



Rys. 10. Przemiana spinodalna we wnętrzu strefy przetopień. (a, b) Obrazy struktury z wykorzystaniem techniki SEM/EDX, (c) analiza liniowa SEM/EDS zmian składu chemicznego poprzez strefę przetopień. Próbka wygrzewana w 973 K przez ½ h

Analiza SEM/EDS pokazuje, że skład chemiczny ciemniejszych i jaśniejszych płytek nieznacznie się różni, ale w obydwu przypadkach zawartość Cu jest zawsze wyższa (do 10 %) aniżeli jej zawartość wynikająca z obecności fazy TiCu<sub>4</sub>. W przypadku próbki wyżarzanej przez pół godziny średnia zawartość Ti w ciemniejszych płytkach wynosi ~12% Ti, podczas, gdy w jaśniejszych wynosi ~18%. Ponadto zawartość Ti i Cu w płytkach nie jest stała i zmienia się nieznacznie. Obserwowane są również zmiany 'średniego' stężenia obydwu pierwiastków z czasem wyżarzania, jak pokazano to e pracy [32]. Najsilniejsze odchylenie zawartości Cu i Ti od fazy TiCu<sub>4</sub> obserwuje się w przypadku najkrótszych czasów wyżarzania, tj. przez <sup>1</sup>/<sub>4</sub> h oraz <sup>1</sup>/<sub>2</sub> h. Po 1 godzinie wyżarzania struktura płytkowa jest prawie całkowicie zastąpiona przez prawie równoosiowe ziarna fazy TiCu<sub>4</sub>, podczas, gdy średni skład chemiczny pozostałych płytek jest bliski Ti<sub>0.2</sub>Cu<sub>0.8</sub>.

#### 3.2.3. Wzrost faz równowagowych w pobliżu interfejsu

Począwszy od najkrótszych czasów wyżarzania obserwuje się wzdłuż całego interfejsu zarodkowanie i systematyczne poszerzanie się warstw złożonych z faz równowagowych. Poszerzanie się warstw na wczesnym etapie wyżarzania postępuje szybko, a następnie spowalnia dla dłuższych czasów wyżarzania.

Wykres fazowy Ti – Cu wskazuje, iż w procesie wyżarzania można oczekiwać pojawienia się sześciu związków międzymetalicznych [32]. Jednakże w niniejszym programie badawczym, na próbkach spajanych z wykorzystaniem energii wybuchu i wyżarzonych w temperaturze 973 K dla czasów w zakresie od ¼ godziny do 1000 godzin, zaobserwowano tylko cztery z nich (rys. 11). Charakterystyka mikrostrukturalna i analizy SEM/EDS

wykazały, że procesy kontrolowane dyfuzyjnie prowadzą do powstania ściśle określonej sekwencji faz międzymetalicznych, tj. fazy wzbogacone w Ti, zarodkują w pobliżu płyty Ti, podczas, gdy fazy wzbogacone w Cu zarodkują się w pobliżu płyty Cu. Analizując próbkę od strony Ti wykazano obecność bardzo cienkiej warstwy fazy Ti<sub>2</sub>Cu. Następnie obserwowano formowanie się grubej warstwy TiCu i fazy Ti<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub> o 'pośredniej' grubości. Finalnie, obserwowana jest szeroka faza TiCu<sub>4</sub> w pobliżu płyty Cu. Fazy TiCu<sub>2</sub> i Ti<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>, które wyraźnie obserwowano w pobliżu granicy złącza dyfuzyjnego w kompozycie Cu/Ti (Gr.5) wyżarzonego w temperaturze 1148 K- 1173 K przez 1/4 - 1 h, nie powstają w pobliżu granicy pomiędzy Ti(Gr.1) a Cu.

Analiza z wykorzystaniem TEM została przeprowadzona w celu potwierdzenia struktury faz międzymetalicznych. Badania przeprowadzono na cienkiej folii wyciętej z plateru Cu/Ti po procesie wyżarzania w czasie ½ h. Cienką folię do badań TEM wycięto z grzbietu fali wzdłuż płaszczyzny prostopadłej do płaszczyzny blachy i równoległej do TD. Rysunek 8 ilustruje interfejs Cu/Ti obserwowany w ciemnym polu, gdzie wykazano obecność warstwy reakcyjnej o średniej grubości 7 µm. Składa się ona z czterech drobniejszych podwarstw o różnych składach chemicznych i strukturach. Obrazy dyfrakcyjne i analizy TEM/EDS wskazują (rozpoczynając od płyty Ti) obecność trzech faz o strukturze tetragonalnych, tj. (i) fazy Ti<sub>2</sub>Cu o grubości 300 nm, (ii) fazy TiCu o różnej grubości w zakresie 1 - 2,5 µm , (iii) fazy Ti<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub> o grubości około 1,5 µm i na koniec (iv) najszerszej fazy o strukturze jednoskośnej TiCu<sub>4</sub> (około 4 µm). Fazy TiCu i TiCu<sub>4</sub> są dominującymi fazami międzymetalicznymi dla wszystkich zastosowanych czasów wyżarzania w 973 K.



*Rys. 11. Formowanie się warstw dyfuzyjnych w pobliżu granicy rozdziału po wygrzewaniu w 973 K przez (a) ¼ h oraz (b) ½ h. (e) Mikrostruktura warstw dyfuzyjnych obserwowana w skali TEM* 

Kinetykę wzrostu warstw międzymetalicznych w temperaturze 973 K przedstawiono na rys. 12a. W przypadku wyżarzania przez 100 h grubość całej warstwy reakcyjnej wynosiła około 35 µm, a następnie po 1000 godzinach wzrasta do około 45 µm. Bardzo trudno jest stwierdzić, która faza powstaje jako pierwsza, ponieważ już po ¼ h wygrzewania wykazano obecność wszystkich 4 faz w pobliżu interfejsu. Dla bardzo krótkich czasów wyżarzania szerokość faz TiCu i TiCu<sub>4</sub> rośnie stosunkowo szybko, natomiast grubość faz Ti<sub>2</sub>Cu i Ti<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub> zwiększa się nieznacznie, osiągając dość szybko wartość nasycenia. Po 1 i 10 godzinach wyżarzania najszersza podwarstwa składa się z fazy TiCu<sub>4</sub>. Obserwuje się jednak systematyczny wzrost fazy TiCu dla dłuższych czasów wyżarzania; co skutkuje zbliżoną grubością w przypadku obydwu warstw po 100 godzinach wyżarzania.

Położenie pierwotnego interfejsu jest stabilne, podczas, gdy granica pomiędzy warstwą międzymetaliczną a Cu migruje w kierunku płyty Cu. Prowadzi to do wniosku, że dyfuzja Cu do Ti jest znacznie niższa aniżeli dyfuzja Ti do Cu, odbywająca się na duże odległości i przy dużych prędkościach. Podstawowy powód różnych szybkości dyfuzji tytanu do miedzi i miedzi do tytanu jest zwykle przypisywany ich różnym temperaturom topnienia, masom atomowym i współczynnikom dyfuzji. Pomimo różnych prędkości dyfuzji efekt Kirkendala obserwowano jedynie sporadycznie i tylko w próbkach wyżarzanych przez bardzo długi czas (100 godzin i 1000 godzin). Jest to sprzeczne z niektórymi wcześniejszymi pracami nad złączami dyfuzyjnymi kompozytu Ti/Cu wyżarzonymi w temperaturach wyższych, tj. zbliżonych do temperatury topnienia miedzi.



Rys. 12. (a) Wykres obrazujący kinetykę wzrostu poszczególnych faz oraz (b) pomiary z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego dokumentujące formowanie się poszczególnych faz.

Analiza fzowa wykonana z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego (z warstwy pośredniej plateru) wykazuje, iż w stanie po spojeniu przeważają głównie refleksy pochodzące od 'czystego' Ti i Cu (rys. 12b). Obecność dwuskładnikowych faz

międzymetalicznych, tj. CuTi<sub>3</sub>, Cu<sub>3</sub>Ti, Cu<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>, jest słabo zarysowana. Ze względu na niewielką ilość fazy CuTi<sub>2</sub> jej wykrywalność jest ograniczona. Stosując metodę Rietvelda obliczono bardzo małą ilość faz międzymetalicznych o ułamku objętościowym znacznie poniżej 1% ( $0.5 \times 0.5 \times 4.0 \text{ mm}^3$ ). Tak niewielki ułamek objętościowy faz międzymetalicznych jest raczej zaskakujący i sugeruje, iż większa część obszarów badanych wcześniej przy użyciu EDS jest mieszaniną pierwiastków dominujących w łączonych płytach, tj. Ti i Cu. Jest to dodatkowo poparte analizą fazową próbek po krótkim czasie wyżarzania. Piki dyfrakcyjne faz TiCu<sub>4</sub> i Ti<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub>, które nie są obserwowane w stanie po spojeniu, stały się widoczne już po bardzo krótkim czasie wyżarzania, tj. <sup>1</sup>/<sub>4</sub> h przy 973 K.

#### 4. Właściwości platerów

#### 4.1. Właściwości mechaniczne faz

Korelację pomiędzy mikrostrukturą a wytrzymałością plateru można powiązać z efektami umocnienia i mięknienia. Silne odkształcenie plastyczne warstw przy powierzchni połączenia i powstawanie faz międzymetalicznych są typowymi procesami prowadzącymi do umocnienia, natomiast dynamiczne zdrowienie i rekrystalizacja oraz przemiana faz amorficznych w krystaliczne prowadzą do mięknięcia materiału.



Rys. 13. (a) Wpływ zastosowanych parametrów spajania (odległości pomiędzy płytami i prędkości detonacji) na zmiany wytrzymałości na rozciąganie (ścinanie) oraz (b) oporności plateru

Dla próbek w stanie 'po spojeniu' obserwowano systematyczny wzrost wytrzymałości na rozciąganie w miarę jak wzrastała prędkość detonacji oraz odległość pomiędzy łączonymi płytami (rys. 13a). Jednocześnie, wzrost obydwu parametrów technologicznych procesu spajania prowadził do wzrostu oporności elektrycznej platerów (rys. 13b). W warunkach

eksploatacji ta zwiększona oporność elektryczna przyczynia się do wzrostu ilości wydzielanego ciepła, implikjąc dalszy wzrost faz międzymetalicznych i dalsze pogorszenie przewodności.



Rys. 14. Zmiany nano- twardości w warstwach dyfuzyjnych oraz otaczającej osnowie

Dla analizy wpływu zmian zachodzących w zróżnicowanych warstwach strefy połączenia płyt w stanie po wygrzewaniu na własności mechaniczne platerów wykonano pomiary nanotwardości oraz 'odporności' plateru na delaminację poprzez badania z wykorzystaniem młota Charpy'ego. Rys. 14 pokazuje wyniki pomiarów nano- twardości wykonane na próbce wygrzewanej przez 100 h w 973 K. Krzywe siła – przemieszczenie ujawniają zróżnicowane charakterystyki umocnieniowe poszczególnych warstw złożonych z faz międzymetalicznych. Maksymalne przemieszczenie wgłębnika pod obciążeniem 10mV obserwowane jest w przypadku łączonych metali, tj. Cu (613 nm) i Ti (507 nm). Dla warstw międzymetalicznych to przemieszczenie jest znacznie mniejsze: Ti<sub>2</sub>Cu (359 nm), TiCu (328 nm), Ti<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub> (288 nm) i TiCu<sub>4</sub> (259 nm) a zróżnicowanie w wielkości przemieszczenia skorelowane może być z własnościami poszczególnych faz. Nano- twardość fazy Ti<sub>2</sub>Cu wynosi 4.1 GPa, podczas gdy: TiCu – 4.3 GPa, Ti<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub> – 5.6 GPa i TiCu<sub>4</sub> - 8.6 GPa. Nanotwardość Cu i Ti wynosi odpowiednio: 1.1 GPa i 2.1 GPa.

Dla określenia wpływu obciążeń dynamicznych na 'odporność na delaminację' wykonano testy z wykorzystaniem młota Charpy'ego. Analizowano próbki (bez nacięcia) pobrane z platerów wytwarzanych z zastosowaniem zróżnicowanych odległości pomiędzy łączonymi płytami (w procesie spajania wybuchowego). H. Paul



Rys. 15. (a) Próbki po testach dynamicznych z wykorzystaniem młota Charpy'ego. (b) Energia absorbowana przez próbkę po testach udarowych, oraz wykres siła – przemieszczenie dla poszczególnych testów

Wykazano, że 'energia łamania' i siła maksymalna dla próbek wygrzewanych są znacząco niższe w odniesieniu do stanu 'po spojeniu' (rys. 15). W przypadku próbki wygrzewanej przez <sup>1</sup>/<sub>4</sub> h pęknięcia obserwowane w skali makro- występują prostopadle do powierzchni rozdziału pomiędzy warstwami międzymetalicznymi. Występująca po procesie spajania w obszarze stref przetopień siatka pęknięć, w trakcie uderzenia, wykazuje tendencję do propagacji do obszaru materiałów 'bazowych' poprzez formowanie się pasm ścinania.

W przypadku próbki wygrzewanej przez 100 h obserwowano nieznaczny wzrost własności wytrzymałościowych, w odniesieniu do próbki wygrzewanej przez 10 h. Pomimo, że próbki w procesie łamania wykazywały dużą odporność na delaminację, we wszystkich analizowanych przypadkach siatka makro-/mikro- pęknięć rozwijała się bardziej intensywnie dla próbek wygrzewanych w zakresie dłuższych czasów.



Rys. 16. Zmiana wytrzymałości na rozciąganie/ścinanie platerów po procesie spajania oraz wygrzewania w 700°C dla zróżnicowanych czasów

Prowadzone analizy pozwalają na stwierdzenie, że własności mechaniczne platerów silnie skorelowane są z umocnieniem warstw przy powierzchni połączenia (w obydwu płytach) oraz szerokością warstw międzymetalicznych. Warstwy umocnione odkształceniowo całkowicie zanikają podczas wyżarzania w temperaturze 700 °C, nawet po bardzo krótkim czasie (poniżej 0.25 h). Ta przemiana strukturalna znacznie zmniejsza wytrzymałość platerów (Rys. 16). Rekrystalizacja silnie odkształconych warstw zbiega się z procesami dyfuzji zachodzącymi w pobliżu powierzchni złącza. Jednakże rola twardych faz międzymetalicznych w procesie kształtowania wytrzymałości platerów nie jest jasna. Istniejące wcześniej fazy tworzące strefę zakrzepłego metalu o zróżnicowanym składzie chemicznym są przekształcane podczas wyżarzania w fazę TiCu<sub>4</sub> na drodze rozpadu spinodalnego. Faza ta wykazuje najwyższą twardość. Jednocześnie wszystkie fazy amorficzne obecne wewnątrz zakrzepłych stref/warstw ulegają krystalizacji już po bardzo krótkim czasie wyżarzania, co zmniejsza wytrzymałość platerów. Z drugiej strony znaczne poszerzenie twardej warstwy złożonej z faz międzymetalicznych obserwowane po bardzo długim czasie wyżarzania (>100 h), przyczynia się do zwiększenia wytrzymałości mechanicznej platerów, ale również znacząco zmniejsza ich podatność do odkształcenia plastycznego. Jednakże silny efekt zmiękczenia, spowodowany całkowitą rekrystalizacją silnie odkształconych warstw, nie jest skompensowany przez wzrost faz międzymetalicznych, nawet po 1000 h wyżarzaniu w temperaturze 700 °C.

Uzyskane wyniki pokazują, że w procesie spajania następuje formowanie się stref przetopień 'zbudowanych' z przesyconych faz o strukturze amorficznej lub ultra-drobnych ziaren. Fazy te w początkowych stadiach procesu ulegają rozpadowi spinodalnemu. W momencie, gdy skład chemiczny wartość krytyczną rozpoczyna się uporządkowanie i formowanie fazy TiCu<sub>4</sub>. Jednocześnie w obszarze przy powierzchni rozdziału obserwowany jest wzrost czterech faz równowagowych, które systematycznie zwiększają swoją szerokość w miarę wzrostu czasu wygrzewania.

#### 5. Wnioski

Zrealizowany program badawczy ujawnia kilka istotnych aspektów pozwalających na głębsze zrozumienie przemian zachodzących w procesie zgrzewania wybuchowego i późniejszego wygrzewania, które związane są z ewolucją mikrostruktury w łączonych blachach w pobliżu interfejsu. Najważniejsze przemiany podczas procesu EXW związane są z ewolucją struktury stanu zdeformowanego i powstawaniem stref zakrzepłej cieczy, a także

z rekrystalizacją silnie odkształconych warstw i zarodkowaniem nowych faz międzymetalicznych podczas wyżarzania. Procesy te odgrywaja decydujaca role w kształtowaniu wytrzymałości i własności fizycznych platerów. Opracoany model numeryczny zapewnia użyteczny wgląd w rzeczywisty rozkład pól temperatur, odkształcenia plastycznego, naprężenia i ciśnienia w warstwach znajdujących się w pobliżu złącza, natomiast pomiary SEM/EBSD oraz badania mikro- i nano- twardości dostarczają informacji o morfologii i właściwościach warstw międzyfazowych.

- (i) Udokumentowano bezpośrednią korelację pomiędzy stanem mikrostruktury a wytrzymałością platerów. Korelacja ta wynika z 'rywalizacji' pomiędzy procesami umocnienia i zmiękczenia materiału. Silne odkształcenie plastyczne, tworzenie się dużych stref przetopień oraz cienkich warstwa o ultra-drobnym ziarnie to typowe procesy prowadzące do umocnienia, natomiast dynamiczne zdrowienie i rekrystalizacja, w tym krystalizacja faz amorficznych i tworzenie się pęknięć wewnątrz zakrzepłego stopu, przyczyniają się do zjawiska zmiękczenia.
- (ii) Podczas wytwarzania platerów, zmiękczenie w wyniku rekrystalizacji następuje w wyniku transferu ciepła pomiędzy dużymi strefami przetopionymi a silnie zdeformowanymi warstwami płyt macierzystych. W strefach w pobliżu interfejsu proces ten przekształca strukturę silnie spłaszczonych ziaren w ziarna równoosiowe, całkowicie wolne od dyslokacji. Najważniejsze przemiany fazowe zachodzące podczas EXW występują na skutek lokalnego przetopienia i szybkiego chłodzenia. Prowadzi to do powstawania ultra-drobno-ziarnistych lub nawet amorficznych faz o wysokiej twardości, które nie pojawiają się na wykresie równowagi.
- (iii) W wyniku wyżarzania w temperaturze 700 °C silnie odkształcone struktury obydwu płyt ulegają całkowitej rekrystalizacji już po 15 min. Efekt ten stowarzyszony jest z procesem zarodkowania i wzrostu nowych faz równowagowych. Transfer atomów poprzez interfejs prowadzi do powstania czterech podwarstw składających się z równowagowych faz międzymetalicznych: Ti<sub>2</sub>Cu, TiCu, Ti<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub> i TiCu<sub>4</sub>. Fazy te rozmieszczone są na całej długości interfejsu. Stwierdzono, że nano- twardość fazy TiCu<sub>4</sub> jest najwyższa, natomiast moduł Younga osiąga maksymalne wartości dla średniego stężenia obydwu pierwiastków.
- (iv) Znaczny spadek wytrzymałości (w odniesieniu do stanu po spojeniu) podczas prób rozciągania i ścinania występuje już w próbkach wyżarzanych przez 0.25 h. Po bardzo długich czasach wyżarzania 100 h i 1000 h, gdy proces dyfuzji prowadzi do znacznego poszerzenia warstw międzymetalicznych (w największym stopniu najtwardszej fazy

TiCu<sub>4</sub>), obserwuje się niewielki wzrost wytrzymałości. Pomimo, że strefy zakrzepłego stopu i warstwy międzymetaliczne wykazują bardzo wysoką twardość w porównaniu z twardością łączonych płyt w stanie wyjściowym, to zajście rekrystalizacji umocnionych warstw i łatwa propagacja pęknięć wewnątrz strefy zakrzepłego stopu prowadzi do ogólnego spadku wytrzymałości plateru.

(v) Jednakże zarodkowanie nowych, twardych faz międzymetalicznych i ich dalszy wzrost po wyżarzaniu w temperaturze 700 °C nie jest w stanie zrekompensować efektu zmiękczenia, wynikającego z całkowitej rekrystalizacji silnie odkształconych warstw.

#### Podziękowania

Prezentowany program badawczy został częściowo wsparty finansowo przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju (NCBiR), grant nr. TECHMATSTRATEG2/412341/8/NCBR/2019 (EMuLiReMat).

#### Literatura

- [1] Yang, M., Ma, H., Shen, Z. & Sun, Y. (2019). Dissimilar material welding of tantalum foil and Q235 steel plate using improved explosive welding technique, *Fusion Eng. Des.*, vol. 143, pp. 106-114.
- [2] Xie, M-X., Shang, X-T., Zhang, L-J., Bai, Q-L. & Xu, T-T. (2018). Interface characteristic of explosivewelded and hot-rolled TA1/X65 bimetallic plate, *Metals*, vol. 8(3), pp. 159-173.
- [3] Topolski, K., Szulc, Z. & Garbacz, H. (2016). Microstructure and Properties of the Ti6Al4V/Inconel 625 Bimetal Obtained by Explosive Joining, *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 25, pp. 3231-3237.
- [4] Findik, F. (2011). Recent developments in explosive welding, Mater Des., 32, pp. 1081-1093.
- [5] Corigliano, P., Crupi, V., Guglielmino, E. & Sili, A.M. (2018). Full-field analysis of AL/FE explosive welded joints for shipbuilding applications., *Mar. Struct.*, vol. 57, pp. 207-218.
- [6] Corigliano, P., Crupi, V. & Guglielmino, E. (2018). Non-linear finite element simulation of explosive welded joints of dissimilar metals for shipbuilding applications, *Ocean Eng.*, vol. 160(15), pp. 346-353.
- [7] Kaya, Y. (2018). Microstructural, Mechanical and Corrosion Investigations of Ship Steel-Aluminum Bimetal Composites Produced by Explosive Welding, *Metals*, 8(7), 544.
- [8] Aceves, S.M., Espinosa-Loza, F., Elmer, J.W. & Huber, R. (2015). Comparison of Cu, Ti and Ta interlayer explosively fabricated aluminum to stainless steel transition joints for cryogenic pressurized hydrogen storage, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40(3), pp. 1490-1503.
- [9] Sanjurjo, A., Wood, B.J., Lau, K.H., Tong, G.T., Choi, D.K., McKubre, M.C.H., Song, H.K. & Church, N. (1991). Titanium based coatings on copper by chemical vapour deposition in fluidized bed reactors, *Surf. Cat. Technol.*, 49, 110-115.
- [10] Demidenko, L.Y. & Onatskaya, N.A. (2008). Solid state welding of tubular joints of titanium and copper with application of electrohydropulse loading, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, vol. 44(3), pp. 245-247.
- [11] Aydin, K., Kaya, Y. & Kahraman, N. (2012). Experimental study of diffusion welding/bonding of titanium to copper, *Mater. Des.*, vol. 37, pp. 356-368.
- [12] Hemanth, J. (2017). Scanning electron microscopy (SEM) analysis and hardness of diffusion bonded Titanium-Titanium and titanium-copper plates with static force and without interlayer, *Open Journal of Composite Materials*, vol. 7, pp. 105-116.
- [13] Zhao, Y., Wang, W., Yan, K., Liu, C. & Zou, J. (2018). Microstructure and properties of Cu/Ti laser welded joints, J. Mater. Proc. Techn., vol. 257, pp. 244-249.
- [14] Guo. S., Peng, Y., Xu, X., Diao, C., Kong, J., Luo, T-Y., Wang, K-H. & Zhu, Y. (2017). Study on strengthening mechanism of Cu/Ti electron beam welding, *Mater. Des.*, vol. 124, pp. 51-50.
- [15] Meshram, S.D., Mohandas, T. & Reddy, G.M. (2007). Friction welding of dissimilar pure metals, J. Mater. Proc. Technol., vol. 184(1), pp. 330-337.
- [16] Kumar, R. & Balasubramanian, M. (2015). Experimental investigation of Ti6Al4V titanium alloy and 304L stainless steel friction welded with copper interlayer, *Def. Technol.*, vol. 11(1), pp. 65-75.
- [17] Lee, J.S., Son, H., Oh, I.H., Khan, C.S., Yun, C.H., Lim, S.C. & Kwon, H.C. (2007). Fabrication and characterization of Ti-Cu clad materials by indirect extrusion, J. Mater. Proc. Technol., vol. 187-188, pp. 653-656.
- [18] Hosseini, M. & Danesh Manesh, H. (2015). Bond strength optimization of Ti/Cu/Ti clad composite produced by roll-bonding, *Mater. Des.*, vol. 81, pp. 122-132.
- [19] Kahraman, N. & Gülenç, B. (2005). Microstructural and mechanical properties of Cu-Ti plates bonded through explosive welding process, J. Mater. Proc. Techn., vol. 169, pp. 67-71.
- [20] Blazynski T.Z. (ed.) (1983). Explosive welding, forming and compaction, Applied Science Publishers LTD, New York.
- [21] Lysak, V.I., Kuzmin, S.V. (2003). *Explosive welding of metal layered composite materials*. In: Paton BE, editor. Ukraine. Kiev: E.O. Paton Electric Welding Institute;
- [22] Findik, F. (2011). Recent developments in explosive welding, Mater Des., 32 pp. 1081-1093.
- [23] Paul, H., Morgiel, J., Baudin, T., Brisset, F., Prazmowski, M. & Miszczyk, M. (2014). Characterization of explosive weld joints by TEM and SEM/EBSD, *Arch. Metall. Mater.*, 59, pp. 1129-1136.
- [24] Kahraman, N. & Gülenç, B. (2005). Microstructural and mechanical properties of Cu-Ti plates bonded through explosive welding process, J. Mater. Proc. Techn., 169, pp. 67-71.
- [25] Paul, H., Miszczyk, M.M., Chulist, R., Prażmowski, M., Morgiel, J., Gałka, A., Faryna, M. & Brisset, F. (2018). Microstructure and phase constitution in the bonding zone of explosively welded tantalum and stainless steel sheets, *Mater Des.*, 153, pp. 177-189.
- [26] Paul, H., Lityńska-Dobrzyńska, L. & Prażmowski, M. (2013). Microstructure and phase constitution near the interface of explosively welded aluminium/copper plates, *Metall. Mater. Trans.* A, 44 (8), pp. 3836-3851.
- [27] Yan, H.H. & Li, X.Y. (2003). Theoretical explanation for amorphous phase emerging across the interface during explosive welding, *Rare Met. Mater. Eng.*, 32, pp. 176-178.
- [28] Guo, Y., Liu, G., Jin, H., Shi, Z. & Qiao, G. (2011). Intermetallic phase formation in diffusion-bonded Cu/Al laminates, J. Mater. Sci., 46, pp. 2467-2473.
- [29] Bataev, I.A., Lazurenko, D.V., Tanaka, S., Hokamoto, K., Bataev, A.A., Guo, Y. & Jorge Jr., A.M. (2017). High cooling rates and metastable phases at the interfaces of explosively welded materials, *Acta Mater.*, 135, pp. 277-289.
- [30] Paul, H., Chulist, R. & Mania, I. (2020). Structural Properties of Interfacial Layers in Tantalum to Stainless Steel Clad with Copper Interlayer Produced by Explosive Welding, *Metals*, 10, 969.
- [31] Bataev, I.A., Tanaka, S., Zhou, Q., Lazurenko, D.V., Jorge Jr, A.M., Bataev, A.A., Hokamoto, K., Mori, A. & Chen, P. (2019). Towards better understanding of explosive welding by combination of numerical simulation and experimental study, *Mater Des.*, 169, 107649.
- [32] Paul, H., Chulist, R., Miszczyk, M., Litynska-Dobrzynska, L., Cios, G., Gałka, A., Petrzak, P. & Szlezynger, M. (2020). Towards a better understanding of the phase transformations in explosively welded copper to titanium sheets, *Mater. Sci. Engn.* A, 784, 139285.
- [33] Yan, H.H. & Li, X.Y. (2003). Theoretical explanation for amorphous phase emerging across the interface during explosive welding, *Rare Met. Mater. Eng.*, 32, pp. 176-178.
- [34] Guo, Y., Liu, G., Jin, H., Shi, Z. & Qiao, G. (2011). Intermetallic phase formation in diffusion-bonded Cu/Al laminates, J. Mater. Sci., 46, pp. 2467-2473.
- [35] Hammerschmidt, M., Kreye, H. (1981). *Microstructure and bonding mechanism in explosive welding*, in Shock Waves and High-Strain-Rate Phenomena in Metals, eds. M.A. Murr, L.E. Murr, Plenum Press, New York.
- [36] Paul, H., Skuza, W., Chulist, R., Miszczyk, M.M., Gałka, A., Prażmowski, M. & Pstruś, J. (2020). The effect of interface morphology on the electro-mechanical properties of Ti/Cu clad composites produced by explosive welding, *Metall. Mater. Trans. A*, 51A, pp. 750-766.
- [37] Song, J., Kostka, A., Veehmayer, M. & Raabe, D. (2011). Hierarchical microstructure of explosive joints: Example of titanium to steel cladding, *Mater. Sci. Eng. A*, 528 (6), pp. 2641–2647.
- [38] Zu, G.G., Li, X., Zhang, J. & Zhang, H. (2015). Interfacial characterization and mechanical property of Ti/Cu clad sheet produced by explosive welding technology and annealing, J. Wuhan Univ. Technol., 30 (6), pp. 1199-1203.
- [39] Paul, H., Morgiel, J., Faryna, M., Prażmowski, M. & Miszczyk, M. (2015). Microstructure and interfacial reactions in the bonding zone of explosively welded Zr700 and carbon steel plates, *Int. J. Mater Res.*, 106(7), pp. 782-792.
- [40] Mojżeszko, M., Perzyński, K., Sionkowski, M., Paul, H. & Madej, L. (2020). Numerical investigation of an explosive welding of Ti/Cu plates based on a mesh-free method, *Arch. Metall. Mater.* 65, pp. 731-735.
- [41] Paul, H., Chulist, R., Bobrowski, P., Perzyński, K., Madej, Ł., Mania, I., Miszczyk, M. & Cios, G. (2020). Microstructure and properties of the interfacial region in explosively welded and post-annealed titaniumcopper sheets, *Materials Characterization*, 167, 110520.
- [42] Wang, X., Zheng, Y.Y., Liu, H.X., Shen, Z.B., Hu, Y., Li, W., Gao, Y.Y. & Guo, C. (2012). Numerical study of the mechanism of explosive/impact welding using smoothed particle hydrodynamics method, *Mat. Des.*, 35, pp. 210-219.

- [43] Livne, Z. & Munitz, A. (1987). Characterization of explosively bonded iron and copper plates, J. Mat. Sci., vol. 22, pp. 1495-1500.
- [44] Durgutlu, A., Okuyucu, H. & Gulenc, B. (2008). Investigations of effect of stand-off distance on interface characteristics of explosively welded copper and stainless steel, *Mater. Des.*, vol. 29, pp. 1480-1484.
- [45] Kahraman, N., Gülenç, B. & Findik, F. (2005). Joining of titanium /stainless steel by explosive welding and effect on interfcace, J. Mater. Proc. Techn., 169, pp. 127-133.
- [46] Akhbari Mousavi, S.A.A. & Farhadi Sartanagi, P. (2009). Experimental investigation of explosive welding of cp-titanium/ASI 304 stainless steel, *Mater. Des.*, vol. 30, pp. 459-468.

## THE INFLUENCE OF THE BONDING ZONE MORPHOLOGY ON PROPERTIES OF THE TI/Cu CLADS PRODUCED BY EXPLOSIVE WELDING

#### Abstract

The effect of interfacial microstructure on the electro-mechanical properties of explosively welded titanium and copper plates is discussed. Mechanical testing proved that using detonation velocities ranging from 2000 to 3000  $m \cdot s^{-1}$  and stand-off distances from 1.5 to 9.0 mm, joints that satisfy the strength criteria for a good-quality clad were produced. Scanning electron microscopy images show that all interfaces exhibit a wave character. It was noticed that as the stand-off distances and detonation velocities increase, the amplitude and period of the waves, as well as the quantity of the melt zones, increase as well. Also, as the interface waviness and volume fraction of the melt zones increase, the resistivity increases substantially. Most of the phases that form within the melt zones do not appear in the equilibrium phase diagram and show an amorphous/nano-grained structure. Only a very small amount of equilibrium phases was revealed employing synchrotron X-ray diffraction.

*Keywords:* explosive bonding, copper-titanium clads, intermetallic inclusion, scanning and transmission electron microscopy, clad resistivity

# ROLA ROTACJI SIECI KRYSTALICZNEJ W FORMOWANIU SIĘ ORIENTACJI PODCZAS WYŻARZANIA METALI O SIECI REGULARNEJ ŚCIENNIE CENTROWANEJ

#### MAGDALENA MISZCZYK, HENRYK PAUL\*, I. MANIA

Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polska Akademia Nauk 30-059 Kraków, ul. Reymonta 25, \*Kontakt korespondencyjny: <u>h.paul@imim.pl</u>

#### Streszczenie

W pracy analizowano krystalograficzne aspekty zarodkowania nowych ziaren podczas wyżarzania monokryształów aluminium o orientacji stabilnej, tj. Goss {110}<001> oraz brass {110}<112> a także w monokryształe o orientacji ~S(234)[20 -28 11]. Próbki zostały odkształcone w matrycy kanalikowej do 40% a następnie wyżarzone do osiągnięcia początkowego oraz całkowitego stadium rekrystalizacji pierwotnej. Próbki analizowano z wykorzystaniem systemów pomiaru orientacji – dyfrakcji promieni X oraz SEM/EBSD. Badania zogniskowano na wykazaniu relacji pomiędzy orientacjami nowych ziaren a ich odkształconym sąsiedztwem. Udokumentowano, że sieć krystaliczna zrekrystalizowanych ziaren rotuje o kąt z zakresu 20-55°, dookoła osi zlokalizowanych w pobliżu normalnych do płaszczyzn {111} identyfikowanych w obszarach stanu zdeformowanego. Natomiast w procesie formowania się ziaren o orientacji sześciennej wykazano silny związek z występowaniem 4 grup orientacji będących wariantami orientacji z otoczenia składowej S oraz S' (gdzie: S' to orientacja S obrócona o 90° dookoła kierunku normalnego). Ziarna o orientacji sześciennej obserwowano zarówno w obszarach jednorodnej deformacji, jak również w pasmach zlokalizowanego odkształcenia, pomimo iż w strukturze stanu zdeformowanego nie zaobserwowano obecności zarodków o orientacji sześciennej.

Slowa kluczowe: odkształcenie, zdrowienie i rekrystalizacja, zarodkowanie, tekstura, SEM/EBSD

#### 1. Wprowadzenie

W literaturze przedmiotu powszechnie akceptowanym jest, że orientacje zrekrystalizowanych ziaren 'wyrastają' z orientacji identyfikowanych w stanie zdeformowanym [1]. Jednakże, brak jest zgodności odnośnie 'opisu drogi' po której orientacje stanu zdeformowanego są transformowane w orientacje nowych ziaren oraz które z nich wykazują największą tendencję wzrostu. Według klasycznej teorii, zarodek formujący się we wnętrzu struktury stanu odkształconego musi spełniać warunek stabilności termodynamicznej i reprezentować 'układ o niższej energii' w odniesieniu do jego najbliższego otoczenia. Doherty et al. [2], Humphreys i Htherly [3] oraz Rios i Sandim [4] bazując na idei Cahn'a [5] stwierdzili, że nowe ziarna nie mogą zarodkować jako całkowicie nowe, lecz formują się z obszarów, które zawsze istnieją w zdeformowanej osnowie. Oznacza to, że orientacje każdego nowego ziarna wywodzą się z grupy orientacji identyfikowanych w stanie zdeformowanym. Jedną z intuicyjnych konsekwencji powyższego stwierdzenia może być przyjęcie założenia, że punktem wyjściowym dla formowania się 'nowych' orientacji są składowe tekstury identyfikowane w stanie zdeformowanym. Lecz powyższe stwierdzenie nie jest jednoznaczne [6], gdyż może ono oznaczać, że:

- (i) obszary o orientacjach odpowiadających orientacjom nowych ziaren są 'obecne' w strukturze stanu zdeformowanego przed rozpoczęciem wygrzewania, lub
- (ii) orientacje obszarów stanu zdeformowanego 'ewoluują' w procesie rekrystalizacji w orientacje nowych ziaren.

Obydwa stwierdzenia są fundamentalnie różne z punktu widzenia możliwości opisu mechanizmów, które je kontrolują. Dotychczas opublikowane prace podejmujące problematykę rekrystalizacji dużo miejsca poświęcają roli granic dużego kąta (>15°) oraz uwarunkowań jej migracji w procesie przemiany tekstury (Engler et al. [7], Molodov et al. [8]). Takie podejście łączy kształt finalnej tekstury materiału po wygrzewaniu z termodynamicznymi aspektami procesu. Jednakże podejście to nie jest w stanie dać kompletnej odpowiedzi na pytanie o mechanizmy odpowiedzialne za pojawienie się nowego ziarna we wnętrzu struktury stanu zdeformowanego a zwłaszcza wyjaśnić fakt jego odmiennej orientacji względem zdeformowanego otoczenia, z którego to ziarno wyrasta. Prowadzi to do wniosku, że natura tego procesu nie jest zbyt jasna, a najwięcej kontrowersji wzbudza opis mechanizmów prowadzących do pojawienia się początkowego zarodka zdolnego do dalszego wzrostu.

Co więcej, dokładna analiza powyżej przedstawionych dwu podejść pokazuje, że założenie (i) nie może być spełnione we wszystkich przypadkach. Spostrzeżenie to (które wydaje się być oczywiste, ale niedostatecznie silnie wyeksponowane w literaturze) ma swoje bardzo poważne konsekwencje w podejściu do interpretacji mechanizmów przemiany tekstury w początkowych stadiach rekrystalizacji. Jednoznacznie pokazuje ono, że teorie bazujące na migracji granicy dużego kąta (założenie (ii)) nie mogą nosić charakteru ogólnego. W krystalitach o orientacjach stabilnych, tj. brass{110}<112> oraz Goss{110}<001> w metalach o strukturze sieci rsc, nawet w zakresie bardzo dużych odkształceń zadanych w płaskim stanie odkształcenia (PSC), granice dużego kąta nie pojawiają się lub pojawiają się jedynie spora-

dycznie (rys. 1). (W krystalitach o orientacjach stabilnych w procesie deformacji w warunkach PSC nie obserwuje się formowania orientacji innych aniżeli te, które wynikają z (niewielkiego) rozmycia orientacji wyjściowej (stabilność orientacji); zwykle poprzez obrót sieci krystalicznej dookoła kierunku poprzecznego). Jednakże, nowe ziarna stosunkowo łatwo pojawiają się w tych strukturach w procesie rekrystalizacji. Zatem termicznie aktywowana migracja granic dużego kąta nie może odgrywać znaczącej roli w procesie zarodkowania i wzrostu początkowego zarodka (jeśli w ogóle), ponieważ granice te nie są obecne w strukturze stanu zdeformowanego. Prowadzi to do wniosku, że mechanizm ten nie może być uznany za dominujący.



Rys. 1. Schematyczne przedstawienie formowania się zarodka w jednorodnej strukturze stanu zdeformowanego monokryształu o orientacji {110}<001>. Monokryształy tej orientacji wykazują silną stabilność do zakresu dużych stopni odkształcenia. Pokazano brak istotnej anizotropii rozkładu dezorientacji dla wzrastającego stopnia odkształcenia oraz brak frakcji granic dużego kąta.

Ta pobieżna analiza prowadzi także do wniosku, *że w początkowych stadiach rekrystalizacji decydującą rolę odgrywają dyslokacyjne granice małego kąta (<15°) oraz dyslokacje zgromadzone we wnętrzu odkształconych podziarn*, a ich termicznie aktywowana migracja odpowiedzialna jest za przekształcenie granic małego kąta w granice dużego kąta oraz zmianę orientacji 'wybranego obszaru'. Jednakże spójne wyjaśnienie tego problemu nie jest trywialne. Zagadnienia dotyczące krystalograficznych aspektów zarodkowania i wzrostu nowych ziaren analizowane były już dość dawno, w klasycznych już dziś pracach z początkowego okresu badań nad problematyką transformacji tekstury (Aust & Rutter [9, 10], Gordon et al. [11], Ibe et al. [12], Berger et al. [13]), lecz w późniejszych badaniach całkowicie pomijanych. Te wczesne prace oparte były o wykorzystanie technik dyfrakcji promieni X oraz bazowały na eksperymentach wykorzystujących materiały polikrystaliczne, w przypadku których pojawia się wiele miejsc uprzywilejowanego zarodkowania, np. silnie odkształcone strefy dookoła dużych wydzieleń cząstek drugiej fazy (Humphreys [14], Ardakani & Humphreys [15], Ferry & Humphreys [16], Engler et al. [17, 18]), niejednorodności odkształcenia (Blicharski & Gorczyca [19], Liu et al. [20], Driver et al. [21], Godfrey et al. [22], Paul et al. [23]) czy 'pierwotne' granice ziaren (Paul et al. [24], Miszczyk [25]). Poważnym mankamentem analizy zmian zachodzących w tych obszarach podczas rekrystalizacji jest to, że struktura i tekstura tych miejsc jest silnie zaburzona.



Rys. 2. (a) i (b) Schemat pokazujący formowanie się ziaren o silnie anizotropowym kształcie w jednorodnej strukturze stanu zdeformowanego oraz (c) częściowo zrekrystalizowana mikrostruktura monokryształu o orientacji {110}<001> pokazująca formowanie się silnie spłaszczonych ziaren wzrastających wzdłuż płaszczyzn {111}.

Jednakże, pod nieobecność tych dobrze rozpoznanych miejsc uprzywilejowanego zarodkowania, zrekrystalizowane ziarna pojawiają się intensywnie w krystalitach o orientacjach stabilnych, gdzie indukowane odkształceniem plastycznym granice dużego kąta są nieobecne (lub pojawiają się jedynie sporadycznie). W tych prostych przypadkach konwencjonalny mechanizm zarodkowania, bazujący na obecności w strukturze stanu zdeformowanego zarodków otoczonych granicami dużego kąta, nie może zostać zaakceptowany, jako odgrywający istotną rolę. Musi zatem 'działać' inny mechanizm, który jest zdolny 'przekształcić' granice małego kąta (LAB) w granice dużego kąta (HAB), zdolne do szybkiej migracji w procesie rekrystalizacji.

Praca Barretta (Barrett [26]) była pierwszą, w której zasugerowano, że 'potencjał wzrostu' zarodka uzależniony jest od różnicy orientacji poprzez migrujący front rekrystalizacji. Naturalną konsekwencją takiego założenia jest stwierdzenie, że zarodki rosnące najszybciej determinują finalny 'kształt' tekstury rekrystalizacji. W przeszłości wiele grup badawczych włożyło wiele wysiłku w udokumentowanie tezy, że zarodki wykazujące dezorientację  $\sim 40^{\circ}$  dookoła wspólnej osi <111> wzrastaja najszybciej do wnetrza struktury stanu zdeformowanego, ostatnio, np. (Fan et al. [27]). (Dokładna relacja dezorientacji uzależniona jest od materiału (głównie struktury wydzieleń fazowych) (Humphreys [14], Ardakani & Humphreys [15], Ferry & Humphreys [16], Engler et al. [17, 18]) oraz parametrów technologicznych (temperatury i czasu) procesu wyżarzania (Taheri et al. [6, 28]). Jednakże dosyć wcześnie udokumentowano (np. badania na monokryształach metali o sieci rsc (Beck & Sperry [29], Liebman et al. [30], Kohara et al. [31], Yoshida et al. [32]), że relacja typu  $40^{\circ} < 111$  jest charakterystyczna dla późniejszych stadiów rekrystalizacji, tj. gdy zaczynają dominować relacje orientacji pomiędzy sasiadującymi ziarnami fazy zrekrystalizowanej. Jest to wynik oczekiwany ponieważ dla materiału o silnie rozproszonej teksturze dominuje rozkład granic ziaren, dla których najbardziej prawdopodobne jest pojawienie się kąta dezorientacji zbliżonego do 40°, co zostało teoretycznie przewidziane przez Mackenzie (Mackenzie & Thomson [33]). Analogicznie, dla przypadkowego rozkładu dezorientacji, rozkład osi dezorientacji wykazuje maksimum dla położeń zbliżonych do osi <111> (Mackenzie [34]).

Jednakże ta szczególna rola preferowanej dezorientacji w szybkości wzrostu jest silnie dyskusyjna. Problem ten jest w niezwykle jaskrawy sposób uwidoczniony w przypadku wyżarzania odkształconych monokryształów metali o sieci rsc scharakteryzowanych jednorodną strukturą stanu zdeformowanego (rys. 1), tj. o małej dezorientacji pomiędzy sąsiadującymi obszarami. Jeśli przyjąć założenie, że 'potencjał wzrostu' uzależniony byłby wyłącznie od dezorientacji poprzez front rekrystalizacji, należałoby oczekiwać pojawienia się w tych jednorodnych strukturach, nowych ziaren o kształcie zbliżonym do kulistego. Jednakże dobrze jest udokumentowane w literaturze, że w krystalitach pozbawionych 'istotnych gradientów odkształcenia' często obserwowano, np. (Gottstein et al. [35], Ardakani & Humphreys [15], Miszczyk et al. [25]) pojawienie się ziaren o silnie wydłużonym kształcie (w rzeczywistości silnie spłaszczonych ziaren) sugerujący zróżnicowany 'potencjał' wzrostu w różnych kierunkach, pomimo, że struktura stanu zdeformowanego scharakteryzowana była w przybliżeniu jednorodnym rozkładem dezorientacji we wszystkich kierunkach. Ten 'anizotropowy' wzrost sugeruje, że niektóre kierunki lub płaszczyzny są bardziej uprzywilejowane dla wzrostu aniżeli inne, pomimo (w przybliżeniu) podobnej relacji dezorientacji we wszystkich kierunkach (rys. 2). Fakt pojawienia się silnie anizotropowego wzrostu ziaren dokumentuje także, że dezorientacja poprzez migrujący front rekrystalizacji nie może być decydującym czynnikiem kontrolującym szybkość wzrostu a kluczową rolę odgrywać może, np. typ migrującej granicy, tj. czy granica jest typu skręcenia, nachylenia czy mieszana, np. (Doherty et al. [2], Humphreys & Hutherly [3], Miszczyk et al. [36]).

Z technologicznego punktu widzenia najbardziej istotny wydaje się być przypadek formowania się w procesie wygrzewania odkształconych metali o sieci rsc ziaren o orientacji {100}<001> ('cube'), silnie determinujących anizotropowe własności blach. W odniesieniu do tego przypadku w literaturze przedmiotu dominują dwie grupy modeli.

- (i) W pierwszej grupie, bazującej na opisie zaproponowanym przez Ridha i Hutchinson [37], przyjmuje się, że pasma ziaren o orientacji {100}<001> (obecne w strukturze stanu zde-formowanego) rekrystalizują szybciej aniżeli inne obszary. Proces ten związany jest z uprzywilejowaną anihilacją układu dwu grup dyslokacji o czysto śrubowej orientacji (i o prostopadłych wektorach Burgersa). Skoordynowany ruch tego układu dyslokacji prowadzi do uformowania się 'czystej' granicy skręcenia, z osią rotacji prostopadłą do płaszczyzny granicy.
- (ii) W grupie drugiej, bazującej na opisie podanym przez Duggan et al. [38] oraz Samajdar i Doherty [39] przyjmuje się za punkt wyjścia silną zależność relacji orientacji typu ~40°<111> pomiędzy orientacją zarodka/ziarna (pojawiających się w stanie zrekrystali-zowanym) a obszarami stanu zdeformowanego o orientacji jednego z 4 wariantów składowej S{123}<634> (dominujących w teksturze stanu zdeformowanego). W przypadku obydwu grup modeli milcząco przyjmowane jest, że ziarna o orientacji {100}<001> zarodkują z obszarów stanu zdeformowanego o tej samej orientacji, wskazując na ważność transformacji typu:

 $\sim$  cube{100}<001><sup>odkszt</sup>  $\rightarrow$   $\sim$  cube{100}<001><sup>rekrystal</sup>

Jednakże można wykazać poważne nieścisłości w zasadności przyjęcia takich założeń.

Idea, że ziarna o orientacji 'cube' zarodkują z obszarów stanu zdeformowanego o tej samej orientacji wymaga przyjęcia 'a priori' założenia, że orientacje nowych ziaren są 'odtwarzane' bezpośrednio z orientacji stanu odkształconego. Jednakże jest to, co najmniej dyskusyjne założenie, ponieważ wyniki badań na monokryształach metali o sieci rsc o 'orientacjach stabilnych' jasno pokazują, że orientacje nowych ziaren są 'silnie' odmienne od orientacji identyfikowanych w strukturze stanu odkształconego, np. (Doherty et al. [2], Humphreys & Hatherly [3], Humphreys [14], Miszczyk et al. [25]).

- Trudne do zaakceptowania jest także stwierdzenie, że obszary stanu zdeformowanego o orientacji {100}<001> wywodzą się z 'pozostałości' początkowych ziaren o tej samej orientacji. Wynika to z faktu, że krystality o orientacji {100}<001> są silnie niestabilne w procesie walcowania czy odkształcenia w płaskim stanie odkształcenia; bardzo szybko ulegają dekompozycji a zróżnicowane obszary stanu odkształconego rotują w kierunku jednego z 4 położeń orientacji S{123}<634>, dominujących w teksturze stanu odkształcenia, np. (Akef i Driver [40]).
- Stwierdzenia powyższe prowadzą do pytania o naturę obszarów o orientacji {100}<001> identyfikowanych często w strukturze stanu zdeformowanego. Pytanie to wynika po części z faktu, że pasma ziaren o orientacji {100}<001> są częściej obserwowane w Al aniżeli w Cu. To może sugerować wpływ procesów zdrowienia i rekrystalizacji na przemiany teksturowe; Al jako metal o znacznie wyższej EBU w odniesieniu do Cu może rekrystalizować już w temperaturze pokojowej, szczególnie w zakresie dużych stopni odkształcenia. Zatem pojawia się następna kwestia.
- Pomimo, że szereg wcześniej opublikowanych prac, np. przez Ridha and Hutchinson [34] czy Duggan et al. [35] prowadzonych było na metalach odkształcanych na zimno, *nie jest jasnym czy obserwowane pasma o orientacji 'cube', tj. ~{100}<001> są 'elementem struktury' stanu odkształconego czy zrekrystalizowanego (rekrystalizacja statyczna)*. Bazując na wynikach wcześniejszych prac wydaje się nie budzić większych wątpliwości stwierdzenie, że zarodkowanie w obszarach 'cube bands' jest bardzo efektywne w procesach walcowania na gorąco, np. (Vatne et al. [41], Daaland & Nes [42], Engler [43]). Natomiast w procesach walcowania na zimno połączonych z wyżarzaniem sytuacja nie jest jasna, szczególnie w aspekcie wpływu orientacji stanu zdeformowanego na orientacje nowych ziaren. Pojawia się istotne pytanie które z obszarów stanu zdeformowanego, o orientacji S{123}<634> czy cube{100}<001>, odgrywają kluczową rolę w formowaniu ziaren o orientacji 'cube'.

Dla rozwiązania problemu związanego z pojawieniem się silnej składowej  $\{100\}<001>$  w teksturze rekrystalizacji wskazane jest przeprowadzenie eksperymentu w warunkach, które pozwalają na silne ograniczenie ilości 'parametrów swobodnych'. Można to osiągnąć wyko-rzystując monokrystaliczne próbki aluminium o orientacji stabilnej i orientacji *S (lub z jej otoczenia)*, odkształcanych w warunkach płaskiego stanu odkształcenia (PSC) w matrycy ka-nalikowej. Poprzednie eksperymenty [5] wykazały, że krystality o orientacjach zbliżonych do *S*, odkształcone do pośrednich stopni odkształcenia, są częściowo stabilne, tj. odkształcają się w zasadniczej objętości krystalitu homogenicznie, a dominujący obrót sieci krystalicznej do-

okoła kierunku poprzecznego (TD) nie prowadzi do uformowania się obszarów o orientacjach zbliżonych do orientacji sześciennej w strukturze stanu odkształconego. Ponadto, wysoka energia błędu ułożenia (EBU) Al praktycznie wyklucza bliźniakowanie odkształceniowe a także silnie ogranicza pojawienie się bliźniaków rekrystalizacji. Ułatwia to jednoznaczną identyfikację mechanizmów odpowiedzialnych za transformację tekstury podczas początkowych etapów wyżarzania. Podstawową techniką badawczą zastosowaną w niniejszych badaniach jest skaningowa mikroskopia elektronowa wyposażona w system do akwizycji obrazów dyfrakcyjnych elektronów wstecznie rozproszonych (SEM/EBSD), uzupełniona pomiarami tekstury w oparciu o technikę dyfrakcji promieni X oraz obserwacje metalograficzne.

Przybliżenie rozwiązania powyższego problemu jest szczególnie istotne dla procesu modelowego przewidywania rozwoju tekstury rekrystalizacji w metalach, a tym samym możliwości świadomego sterowania procesem w celu uzyskania (pół)wyrobu o założonym 'kształcie' tekstury.

#### 2. Metody badań

Materiałem badawczym były monokrystaliczne wlewki otrzymane podczas krystalizacji zmodyfikowaną techniką Bridgmana (krystalizacja pozioma) aluminium o wysokiej czystości (99,998%) oraz stopu Al-1%mas.Mn. Z wlewków wycięto próbki do badań o orientacji  $Goss\{110\}<001>$ , brass $\{110\}<112>$  oraz (234) [20 -28 11] - bliskiej jednemu z wariantów orientacji S{123}<634>. Próbki wycinano za pomocą piły drutowej do wymiarów 10 x 10 x 10 mm<sup>3</sup>. Uzupełnieniem programu badań na monokryształach była analiza zachowania w procesie rekrystalizacji próbek bikrystalicznych o układzie orientacji shear{100}<011>/ Goss{110}<001>, tj. układ – orientacja niestabilna/stabilna. Wielostopniowy proces odkształcenia w matrycy kanalikowej został przeprowadzony w temperaturze 293 K do odkształcenia logarytmicznego – 0,51 (40%). Również i w tym przypadku, w celu zminimalizowania tarcia, każdą próbkę owinięto folią PTFE. Dla analizy relacji pomiędzy teksturą stanu odkształconego a teksturą stanu zrekrystalizowanego odkształcone próbki poddano wyżarzaniu w piecu, przez 30 sekund dla osiągnięcia początkowego (w 380°C) i końcowego (w 420°C) etapu rekrystalizacji pierwotnej. Mikrostruktury próbek po odkształceniu i wyżarzaniu analizowano głównie na przekroju ND/ED, gdzie: ND i ED opisują odpowiednio kierunki: normalny i wypływania, poprzez pomiary orientacji lokalnych z wykorzystaniem sytemu SEM/EBSD (FEI - QUANTA 3D). Mapy orientacji wykonywane były z krokiem od 50 nm do 5 μm. Liczba poprawnie zindeksowanych punktów zawsze przekraczała 98%.

#### 3. Wyniki i dyskusja

### 3.1. Formowanie się orientacji nowych ziaren w odkształconych strukturach monokryształów o orientacji {110}<001> oraz {110}<112>

Bazując na pomiarach orientacji lokalnych z wykorzystaniem systemu SEM/EBSD udokumentowano formowanie się specyficznej relacji dezorientacji, która pojawia się w początkowych stadiach rekrystalizacji pomiędzy obszarami 'fazy' zrekrystalizowanej a zdeformowanej. Wynika to z faktu pojawienia się tylko ściśle określonej ilości grup orientacji nowych ziaren.



Rys. 3. (a) Struktura mikropasm w monokrysztale stopu Al-1%mas.Mn o orientacji {110<001> odkształconym do 0,52, (b) mapa rozkładu kąta dezorientacji w odniesieniu do średniej orientacji, oraz odpowiadająca (c) figura biegunowa {111} dokumentająca stabilność orientacji wyjściowej. Mapa orientacji wykonana z wykorzystaniem systemu TEM/CBED z krokiem 20 nm. (d) Rozkład kąta dezorientacji w odniesieniu do orientacji średniej zmierzony z wykorzystaniem systemu SEM/EBSD. Krok pomiarowy 100 nm.

Obraz specyficznej relacji dezorientacji, jaka formuje się poprzez migrujący front rekrystalizacji obserwowano w krystalitach o orientacji {110}<112> oraz {110}<001> w czystym Al oraz stopach Al-Mn o małej koncentracji Mn. Duża EBU analizowanych metali silnie ogranicza bliźniakowanie rekrystalizujące, które mogłoby zaburzać pierwotne relacje orientacji (bliźniaki rekrystalizacji pojawiają się jedynie sporadycznie) a tym samym maksymalnie zwiększona została przejrzystość prowadzonej analizy. Ponieważ w strukturze stanu odkształconego zdominowanej przez układy mikropasm nie stwierdzono występowania orientacji innych aniżeli te, które wynikają z 'niewielkiej' rotacji sieci krystalicznej wyjściowej orientacji krystalitu (rys. 3 i 4) orientacje nowych ziaren pojawiających się w procesie wyżarzania muszą ewoluować z orientacji stanu zdeformowanego. Prowadzone w tej części badania pozwoliły także na sprecyzowanie opisu mechanizmu odpowiedzialnego za formowanie się ziaren w procesie rekrystalizacji.



*Rys. 4.* Formowanie się struktury mikropasm w stabilnej orientacji: (a, b) Goss{110}<001> oraz (c, d) brass{110}<112>. Obrazowanie (a, c) SEM/BSE oraz (b, d) TEM/BF.

*W opisie morfologicznym* krytyczna rola została przypisana zmianie 'gęstości' granic małego kąta, jej termicznie aktywowanej migracji oraz ich zdolności do akumulacji dyslokacji. Założono mianowicie, że termicznie aktywowane wspinanie i poślizg poprzeczny pętli dyslokacyjnych wpływa na zmianę orientacji (pod)ziaren uformowanych w trakcie odkształcenia oraz faworyzuje zanik granic pomiędzy nimi (rys. 5). Proces ten prowadzi do formowania się większych (pod)ziaren wolnych od dyslokacji i o nowej orientacji. W konsekwencji, termicznie aktywowana migracja dyslokacji zgromadzonych we wnętrzu komórek i/lub 'wplątanych' w granice małego kąta, podczas procesu koalescencji prowadzi (w niektórych miejscach) do formowania się granic ze wzrastającą dezorientacją oraz mobilnością. Opisane powyżej następstwo zdarzeń pokazuje możliwy mechanizm zarodkowania w procesie rekrystalizacji. Po uformowaniu się granicy dużego kąta, nowe ziarno może zacząć intensywny wzrost.

*W opisie fazy wzrostu* silną uwagę zwrócono na fakt anizotropowego wzrostu ziaren w jednorodnej strukturze stanu zdeformowanego. W zaproponowanym mechanizmie wzrostu, bazującym na szczegółowej analizie map orientacji, połączono uprzywilejowany wzrost wzdłuż wybranych selektywnie płaszczyzn typu {111} z położeniem osi rotacji opisującej dezorientację poprzez migrujący front rekrystalizacji.



Rys. 5. (a-d) Formowanie się granic dużego kąta w procesie wygrzewania na tle struktury granic małego kąta typowo obserwowanej po procesie odkształcenia w matrycy kanalikowej monokryształów o orientacji stabilnej. Pomiary SEM/EBSD z krokiem 100 nm. (e) Schematyczne przedstawienie formowania się zarodka nowego ziarna i jego wzrost w jednorodnej strukturze stanu zdeformowanego, jako wynik termicznie aktywowanej migracji granic małego kąta i dyslokacji zgromadzonych we wnętrzu komórek dyslokacyjnych

Wykazano, że termicznie aktywowany, skoordynowany ruch grup dyslokacji prowadzi do 'wykreowania' granicy typu skręcenia lub nachylenia, zależnie od orientacji śrubowej lub krawędziowej przemieszczających się grup dyslokacji (rys. 6). W wyidealizowanym przypadku, jeśli dyslokacje zgromadzone wzdłuż danej płaszczyzny są: (i) 'czysto' krawędziowe, ich przemieszczenie prowadzi do uformowania się 'idealnej' granicy nachylenia z osią rotacji równoległą do płaszczyzny granicy. Jeśli natomiast, zgromadzone dyslokacje są (ii) 'czysto' śrubowe (a dodatkowo ich wektory Burgersa są prostopadłe względem siebie), ich przemieszczanie prowadzi do uformowania się 'idealnej' granicy skręcenia, z osią dezorientacji prostopadłą do płaszczyzny granicy. Z przeprowadzonej analizy jasno wynika, że jednoznaczne określenie przestrzennego położenia płaszczyzny granicy a tym samym zdefiniowanie jej charakteru, może nastąpić jedynie poprzez przeprowadzenie analiz 3D – bądź to poprzez wykorzystanie systemu 3D SEM/EBSD lub znacznie lepiej poprzez przeprowadzenie analiz na trzech prostopadłych przekrojach. Analiza ta potwierdziła, że w jednorodnej strukturze stanu zdeformowanego, nowe zrekrystalizowane ziarna o silnie wydłużonym (spłaszczonym) kształcie wykazują uprzywilejowaną tendencję wzrostu wzdłuż płaszczyzn {111}. Potwierdza to także, że prędkość migracji frontu rekrystalizacji silnie uzależniona jest od charakteru uformowanej granicy, tj. czy granica ma charakter skręcenia, nachylenia czy mieszany.



Rys. 6. Schematyczne przedstawienie mechanizmu odpowiedzialnego za formowanie się granicy nachylenia i skręcenia w jednorodnej strukturze krystalitów o orientacji stabilnej podczas formowania się ziaren o silnie spłaszczonym charakterze

Z przeprowadzonej powyżej analizy wynika także, że orientacje ziaren pojawiających się w początkowych stadiach rekrystalizacji nie są przypadkowe, przy czym obserwowana jest tendencja do formowania ściśle określonej ilości grup orientacji nowych ziaren wynikających z dodatniej i ujemnej rotacji dookoła wybranych biegunów. Zaobserwowano przy tym silną koincydencję osi dezorientacji z normalnymi do płaszczyzn {111} na których następuje uprzywilejowany poślizg dyslokacji w procesie odkształcenia (Rys.7). W przypadku pojedynczych, izolowanych ziaren o jednorodnej orientacji (bez bliźniaka(ów) rekrystalizacji) zaobserwowano, pomimo tego, że osie rotacji z relacji dezorientacji poprzez migrujący front rekrystalizacji zbliżone są do położenia biegunów <111>, lecz tylko sporadycznie się z nimi pokrywają.

W większości obserwowanych przypadków orientacje pierwszych zrekrystalizowanych ziaren wykazywały dezorientację w odniesieniu do orientacji stanu zdeformowanego związaną z ro-

tacją dookoła osi <221>, <012> lub <112>, przy kątach dezorientacji zwykle zawartych w szerokim przedziale 25-55°.

Zidentyfikowany typ granicy (w oparciu o analizę morfologii i orientacji silnie wydłużonych ziaren) umożliwił opis mechanizmu odpowiedzialnego za wzrost ziaren do wnętrza struktury stanu zdeformowanego. W wyidealizowanej formie możliwe są dwa przypadki. *Z jednej strony*, ruch dwu grup dyslokacji (o prostopadłych wektorach Burgersa) na jednej płaszczyźnie typu {111}, prowadzi do uformowania się 'idealnej' granicy skręcenia, z osią rotacji prostopadłą do płaszczyzny granicy. *Z drugiej strony*, jeśli dyslokacje zgromadzone na płaszczyźnie wzrostu są 'czysto' krawędziowe ich ruch prowadzi do uformowania 'idealnej' granicy nachylenia z osią rotacji równoległą do płaszczyzny granicy oraz kierunku <112>. Zaobserwowano przy tym, że orientacje stanu zdeformowanego nie są 'odtwarzane' w orientacjach ziaren pojawiających się w początkowych stadiach rekrystalizacji.

# 3.2. Zarodkowanie nowych ziaren w bikrysztale o układzie orientacji – shear{100><011>/Goss{110}<001>

Wybrany układ bikrystaliczny reprezentuje układ krystalitów o orientacji niestabilnej (shear) i stabilnej (Goss). Zachowanie obydwu krystalitów jest silnie odmienne w procesie odkształcenia w płaskim stanie odkształcenia. Krystalit o orientacji {100}<011> ulega dekompozycji od najwcześniejszych stadiów odkształcenia, co skutkuje formowaniem się obszarów o orientacjach, które wykazuja dezorientacje wynikająca z rotacji dookoła TD. Obszary te rozgraniczone są pasmami przejściowymi, będącymi w istocie granicami o wzrastającym (w miarę wzrostu odkształcenia) kącie dezorientacji. Natomiast orientacja {110}<001>, jak wykazano powyżej, jest silnie stabilna. Z punktu widzenia formującej się struktury dyslokacyjnej krystalit o orientacji {100}<011> wykazuje dużą frakcję granic dużego kąta (>15°) podczas, gdy w krystalicie o orientacji {110}<001> granice dużego kata nie występuja. W procesie rekrystalizacji układu bikryształu nie obserwowano istotnego zróżnicowania w dynamice zarodkowania nowych ziaren, co wskazuje, że rola granic dużego kąta w tym procesie nie jest tak istotna jak wykazywano to wcześniej w literaturze. W orientacji niestabilnej, nie obserwowano zarodkowania w oparciu o klasyczny model związany z wybrzuszeniem (ang. bulging effect) fragmentu granicy dużego kąta, a dominujący mechanizm bazował na pojawieniu się zarodka i jego późniejszym wzroście we wnętrzu struktury 'zbudowanej' na bazie granic małego kąta (rys. 7).



Rys. 7. Proces rekrystalizacji w bikrysztale Al o układzie orientacji {100}<011> (góra próbki) / {110}<001> (dół) w zakresie temperatur 520-575°C przez 10 s. Wykazano podobną dynamikę procesu w obydwu częściach próbki pomimo silnego zróżnicowania w gęstości granic dużego kąta

## 3.3. Formowanie się orientacji {100}<001> w metalach o sieci regularnej ściennie centrowanej.

3.3.1. Mikrostruktura i tekstura stanu zdeformowanego monokryształu Al o orientacji ~S(234)[20-28 11]

Relacje orientacji pomiędzy różnymi wariantami składowej S a orientacją sześcienną pokazano na Rys. 8. Orientacja S zdefiniowana jest tu jako  $\sim S(234)[20 - 28 11]$ .



*Rys. 8. Relacja orientacji typu* ~  $40^{\circ}$  < 111> *pomiędzy 4 wariantami orientacji S*{123}<634> *oraz 4 wariantami orientacji S*{123}<634> *obróconej o 90° dookoła ND a składową sześcienną* {100}<001>

W monokryształe o orientacji zbliżonej do S, mikroskopia świetlna ujawniła zmiany kształtu próbki wynikające z makroskopowego ścięcia  $\varepsilon_{ED/TD}$ . Jest to typowe zachowanie monokryształów o orientacjach S i tych położonych w pobliżu S, podczas deformacji w procesie PSC.

W wyniku deformacji do 40% zgniotu znaczna część próbki uległa jednorodnemu odkształceniu, nie wykazując tendencji do formowania granic dużego kąta. Niejednorodności w postaci cienkich warstw zlokalizowanego odkształcenia przechodzące przez próbkę nachylone są pod kątem ~ 15-20° w stosunku do ED, co można jasno zaobserwować analizując przekrój ND/ED (Rys. 9).

Monokryształy tej orientacji ~S(123)[-210] są semi-stabilne w procesie odkształcenia w warunkach płaskiego stanu odkształcenia. Oznacza to, że zasadnicza objętość kryształu w zakresie pośrednich odkształceń wykazuje jedynie nieznaczną rotację sieci krystalicznej w odniesieniu do wyjściowej orientacji kryształu (rys. 10). Cienkie pasma zlokalizowanego odkształcenia akomodujące zróżnicowane (lecz niewielkie) tendencje rotacji poszczególnych objętości kryształu i wykazują przy tym tendencję do rotacji w 'kierunku' innego wariantu orientacji ~S (123)[-210]. Nie jest zatem obserwowana rotacja w kierunku orientacji  $\{100\}<001>$ , co oznacza, że w strukturze stanu zdeformowanego nie obserwuje się obszarów o orientacji zbliżonej do  $\{100\}<001>$  (Rys. 11).



Rys. 9. (a) Orientacja początkowa monokrystalicznej próbki oraz (b) odkształconej do 41% w procesie PSC. Orientacja (234)[20-28 11] jest w niewielkim stopniu odchylona od orientacji (123)[-210]. Wyliczone relacje dezorientacji pomiędzy orientacją (123)[-210] i orientacją kubiczną (100)[001] jest bliska relacji ~45°<111>. Pomiary tekstury metodą dyfrakcji promieniowania X wykonano na płaszczyźnie ściskania (ED/TD). Obraz mikrostruktury obserwowany w skali próbki na przekroju prostopadłym do KP

W obszarach jednorodnie zdeformowanych mapy orientacji ujawniły, iż mikrostruktura składa się z wydłużonych mikropasm jednej lub dwóch rodzin, otoczonych granicami małego kąta (rys. 10). Nachylenie mikropasm w stosunku do kierunków zewnętrznych zależy od ulokowania analizowanego obszaru w objętości próbki. Obserwuje się jednak silną zbieżność ścian mikropasm ze śladami płaszczyzn {111}. Jednorodnie zdeformowana osnowa wykazywała silną stabilność orientacji. Wartości kątów dezorientacji w relacji dezorientacji 'piksel do piksela' wynosiły zawsze poniżej 15°. W konsekwencji, tekstura odpowiadająca jednorodnie zdeformowanym, niewielkim obszarom wykazuje jedynie nieznaczne rozmycie. W przypadku pomiarów orientacji na większych dystansach obserwuje się odchylenie od początkowej orientacji kryształu wokół osi leżących blisko TD.



Rys. 10. Mapa orientacji oraz odpowiadające im figury biegunowe {111} i profile dezorientacji obrazujące brak występowania w strukturze stanu zdeformowanego zarodków o orientacji sześciennej. Pomiary SEM/EBSD, krok pomiarowy 70 nm



Rys. 11. (a) Mapa orientacji oraz (b, c) odpowiadające figury biegunowe {100} i {111} przedstawiające mikrostrukturę oraz teksturę niejednorodnie odkształconych obszarów. (c) Linia skanowania pozwalająca na określenie wartości dezorientacji wzdłuż osnowy oraz (d) wewnątrz pasma. Kryształ odkształcony do 40%. Pomiar orientacji lokalnych przy użyciu SEM/EBSD z krokiem 200 nm. (d) Rozkład dezorientacji w zróżnicowanych obszarach

Występowanie miejscowego ścinania prowadzi do formowania się granic dużego kąta. Dezorientacja poprzez granicę oddzielającą pasmo i mniej zdeformowaną osnowę osiąga wartości 40-50°, jak pokazano to na profilu dezorientacji (rys. 11). Jednak wartość dezorientacji między poszczególnymi komórkami wewnątrz pasm zlokalizowanego odkształcenia jest niewielka (podobna do tej jaką identyfikowano w jednorodnie zdeformowanej osnowie), i zwykle nie przekraczała ona 15°. Sieć krystaliczna obszarów lokalizacji (niejednorodnej deformacji) ulegała silnej rotacji związanej z obrotem wokół osi ~TD w 'kierunku' innego wariantu orientacji ~S.

Jednym z najważniejszych wniosków wynikających ze szczegółowej charakterystyki krystalograficznej stanu zdeformowanego jest to, że obszary o orientacji z otoczenia orientacji sześciennej nie występują w kryształach odkształconych w PSC do 40% – zarówno w homogenicznie jak i heterogenicznie zdeformowanych obszarach, jak pokazano na rys. 10 i 11.

#### 3.2.1. Zmiany mikrostruktury i tekstury podczas wyżarzania monokryształu o orientacji ~S

W przypadku próbek zrekrystalizowanych, orientacje nowych ziaren były analizowane na całym przekroju próbki ND/ED. Oznacza to, że zarówno jednorodne, jak i niejednorodne obszary stanu zdeformowanego analizowano, jako miejsca zarodkowania nowych ziaren podczas początkowych i końcowych stadiów rekrystalizacji pierwotnej.

Mapy orientacji na rys. 12 (*lewa strona*) przedstawiają mikrostrukturę oraz orientacje zrekrystalizowanych ziaren po wyżarzaniu w temperaturze 380°C przez 30 s. Ten stan opisać można jako początkowe stadium rekrystalizacji pierwotnej, ponieważ obserwuje się tylko ~ 15% udział frakcji zrekrystalizowanych ziaren (analiza na powierzchni prostopadłej do TD). Na tym etapie rekrystalizacji nowe zrekrystalizowane ziarna całkowicie pokryły obszar pasm zlokalizowanego odkształcenia; wzrastały głównie wzdłuż tych pasm i wykazywały tendencję do przekraczania granicy pasma tylko w ograniczonej ilości przypadków. W homogenicznie (mniej) zdeformowanej osnowie zrekrystalizowane obszary składały się z pojedynczych izolowanych ziaren lub małych łańcuchów ziaren otoczonych zdeformowaną/zdrowioną osnową.

Większość ziaren wykazywała wydłużony kształt z dłuższą osią usytuowaną wzdłuż określonych kierunków. Rozmiar tych ziaren jest znacznie mniejszy aniżeli rozmiar ziaren obserwowanych w pasmach zlokalizowanego odkształcenia. Finalne stadium rekrystalizacji pierwotnej (~ 95% zrekrystalizowanej frakcji) został osiągnięty poprzez wyżarzanie w temperaturze 420°C przez 30 s (rys. 12 - *strona prawa*). Na tym etapie rekrystalizacji w prawie całym obszarze kryształu uformowały się niemalże wyłącznie równoosiowe ziarna. Dla obu stadiów rekrystalizacji orientacje zidentyfikowane wewnątrz odkształconych/zdrowionych obszarów wykazują silne podobieństwo do orientacji stanu tuż po odkształceniu. Orientacje nowych ziaren, które pojawiły się w jednorodnie zdeformowanej osnowie (z wyłączeniem orientacji ziaren utworzonych wewnątrz pasm zlokalizowanego odkształcenia) nie są przypadkowe i tworzą ograniczone grupy orientacji. Sieć krystaliczna zrekrystalizowanych ziaren wykazuje precyzyjnie zdefiniowane obroty wokół osi usytuowanych w pobliżu wszystkich kierunków normalnych do płaszczyzn typu {111} stanu zdeformowanego/zdrowionego. Wartości kątów dezorientacji poprzez front rekrystalizacji mieszczą się w zakresie od  $25^{\circ}$  do  $55^{\circ}$ , a ich maksimum znajduje się w pobliżu  $40^{\circ}$ .



Rys. 12. Zarodkowanie nowych ziaren w krysztale odkształconym w matrycy kanalikowej po wyżarzaniu przez 30 s w temperaturze (a, c) 380°C i (b, d) 420°C. Mapy orientacji przedstawiające (a, b) początkowe oraz końcowe stadium rekrystalizacji pierwotnej oraz odpowiadające (c, d) figury biegunowe {111}. Pomiary SEM/EBSD wykonano z krokiem 5µm na przekroju ND/ED.

Mapy orientacji w sposób klarowny pokazują, iż obszary o orientacji zbliżonej do sześciennej nie zostały zidentyfikowane w stanie odkształconym, a mimo to ziarna o tej orientacji intensywnie zarodkują podczas wyżarzania (rys. 13). Oczywistym jest, że obrót w kierunku przeciwnym do ruchu wskazówek zegara obszarów o orientacji S stanu zdeformowanego, wokół bieguna <111> wspólnego dla obu orientacji, tj. ~sześciennej i orientacji ~S prowadzi bezpośrednio do uformowania się ziaren o orientacji zbliżonej do sześciennej.

Oznacza to również, że wewnątrz jednorodnie zdeformowanej osnowy ziarna o orientacjach ~sześciennej nie powstają w wyniku obrotu wokół żadnej z 3 pozostałych osi {111}. Wyznaczenie relacji dezorientacji pomiędzy zrekrystalizowanymi ziarnami o orientacjach zbliżonych do sześciennej i średniej orientacji stanu odkształconego/zdrowionego pokazuje, że większość kątów dezorientacji (poprzez migrujący front rekrystalizacji) wykazuje relację ~40°, podczas gdy osie dezorientacji są zlokalizowane wokół bieguna ~<111> wspólnego dla orientacji sześciennej i orientacji S (stan zdeformowany), ale nie zawsze się z nimi pokrywają.

Mapy orientacji zmierzone na przekroju wzdłużnym dla kryształów wyżarzonych przez 30 s w temperaturze 380°C (początkowe stadium rekrystalizacji pierwotnej) potwierdzają, że większość zrekrystalizowanych ziaren (które zarodkują wewnątrz homogenicznie zdeformowanej osnowy) charakteryzuje się silnie wydłużonym kształtem, pomimo prawie jednorodnej relacji dezorientacji we wszystkich kierunkach w odniesieniu do orientacji stanu zdeformowanego. W pierwszym podejściu, dłuższa oś ziarna pokrywa się ze śladem płaszczyzny typu {111}, która jest ujemnie nachylona w odniesieniu do ED (obrót względem ED przeciwny do ruchu wskazówek zegara), jak obserwowano to na przekroju ND/ED. Stwierdzono, że obrót sieci krystalicznej wydłużonych ziaren odbywa się wokół osi usytuowanej w pobliżu bieguna <111>, który także 'definiuje' ślad jednej z płaszczyzn {111}, wzdłuż której następuje uprzywilejowany wzrost ziarna. Ponieważ tworzenie orientacji wydłużonych ziaren wiąże się ze ściśle określonym obrotem sieci krystalicznej obszarów stanu zdeformowanego, ziarna o orientacjach zbliżonych do sześciennej występują tylko jako część klasy wydłużonych ziaren, które były nachylone przeciwnie do ruchu wskazówek zegara w odniesieniu do ED.



Rys. 13. Formowanie się ziaren o orientacji sześciennej po wyżarzaniu przez 30 s w temperaturze (a, c) 380°C i (b, d) w 420°C. (a, b). Mapy orientacji obrazujące ziarna o orientacji sześciennej: kolor czerwony odpowiada idealnej orientacji sześciennej (100)[001], żółty – orientacja odchylona o 20° od pozycji idealnej, (c, d) odpowiadające mapom orientacji figury biegunowe {100}. Pomiar SEM/EBSD wykonany z krokiem 5 µm na przekroju ND/ED

W bardziej zaawansowanych stadiach rekrystalizacji znacznie zmniejsza się frakcja ziaren, które wykazują silną kierunkowość wzrostu. W próbce wyżarzonej przez 30 s w temperaturze 420°C frakcja zrekrystalizowana ~95%, składająca się niemalże w całości z równoosiowych ziaren, jest znacznie większa niż w dla kryształu wyżarzonego przez 30 s w 380°C. Jednak ziarna o orientacji z otoczenia sześciennej są wciąż dobrze widoczne w strukturze/teksturze stanu zrekrystalizowanego.

Wyniki uzyskane w niniejszej pracy wykazały, że mikrostruktura stanu zdeformowanego monokryształów o orientacji S odkształconych do pośrednich wartości odkształcenia nie za-

wiera obszarów o orientacji z otoczenia orientacji sześciennej. Mimo to ziarna o takiej orientacji zarodkują intensywnie i wzrastają do otaczającej osnowy. Pozwala to na wnioskować, że dyskusyjnym jest twierdzenie, iż zarodki o orientacji sześciennej formują się wyłącznie wtedy, gdy w strukturze stanu zdeformowanego obecne są obszary o orientacji (zbliżonej do) sześciennej [44-49].

#### 4. Wnioski

Uzyskane rezultaty dostarczają także szczegółowych informacji na temat rozwoju mikrostruktury oraz tekstury stanu zdeformowanego oraz po rekrystalizacji dla monokryształu aluminium o orientacji ~S. Mają one swoje konsekwencje w interpretacji wyników uzyskanych na próbkach polikrystalicznych. Na podstawie pomiarów orientacji lokalnych stwierdzono, że podczas wyżarzania *ziarna o orientacji sześciennej formują się intensywnie także w monokrysztale odkształconym do 40% pomimo braku występowania obszarów o orientacji sześciennej w strukturze stanu zdeformowanego*. Tekstura rekrystalizacji wynika z obrotu o kąt ~40° dookoła osi zbliżonych do <111> w odniesieniu do orientacji stanu zdeformowanego. Uformowanie się orientacji ziaren zbliżonej do sześciennej związane jest ze ściśle ukierunkowaną rotacją sieci krystalicznej osnowy.

W początkowych stadiach rekrystalizacji większość ziaren zarodkujących w jednorodnej strukturze stanu zdeformowanego wykazuje anizotropię wzrostu. Obserwacje na przekroju ND/ED wykazały, iż dłuższe osie są usytuowane wzdłuż śladów płaszczyzn {111}. Jednak tylko jeden układ ziaren wykazuje grupę orientacji z najbliższego sąsiedztwa orientacji sześciennej. Potwierdza to istotną rolę, jaką odgrywa mechanizm oparty na termicznie aktywowanym ruchu dyslokacji (granic małego kąta) prowadzący do ściśle ukierunkowanego obrotu wokół normalnej do płaszczyzny {111}, wzdłuż której następuje uprzywilejowany wzrost.

#### Podziękowania

Prezentowany program badawczy został wsparty finansowo przez Narodowe Centrum Nauki (NCN), granty nr. 2016/23/B/ST8/00439 (Opus) oraz nr. 2016/21/D/ST8/0170 (Sonata).

#### Literatura

- [1] Burgers, W.G., Louwerse, P.C. (1931). Über den Zusammenhang zwischen Deformationsvorgang und Rekristallisationstextur bei Aluminium. Rekristallisation von Aluminiumeinkristallen III, Z. Physik, 67 605-678.
- [2] Doherty, R.D., Hughes, D.A., Humphreys, F.J., Jonas, J.J., Jensen, D.J., Kassner, M.E., King, W.E., McNelly, T.R., McQueen, H.J. & Rollett, A.D. (1997). Current issues in recrystallization: a review, *Mater. Sci. Engn.* A238 219–274
- [3] Humphreys, F.J., Hatherly, M. (2004). *Recrystallization and related annealing phenomena*, 2<sup>nd</sup> Edition, Pergamon, Oxford.
- [4] Rios, P.R. & Sandim, H.R.Z. (2005). Nucleation and growth during recrystallization, *Mater. Res.*, 8, 225-238.
- [5] Cahn, R.W. (1950). A New Theory of Recrystallization Nuclei, Proc. Phys. Soc., A63 323-336.
- [6] Taheri, M.L., Rollett, A.D. & Weiland, H. (2004). In-Situ Quantification of Solute Effects on Grain Boundary Mobility and Character in Aluminum Alloys During Recrystallization, *Mater. Sci. Forum*, 467–470 997–1002.
- [7] Engler, O., Yang, P. & Kong, X.W. (1996). On the formation of recrystallization textures in binary Al-1,3%Mn investigated by means of local texture analysis, *Acta Mater.*, 44/8 3349-3369.
- [8] Molodov, D.A., Czubayko, U., Gottstein, G. & Shvindlerman L.S. (1995). Mobility of <111> tilt grain boundaries in the vicinity of the special misorientation Sigma 7 in bicrystals of pure aluminium, *Scripta Metall.*, Vol 32, 529-534.
- [9] Aust, K.T. & Rutter, J.W. (1960). Kinetic of grain boundary migration in high-purity lead containing very small additions of silver and of gold, *Trans. Metall. Soc. AIME*, 218, 682–688.
- [10] Aust, K.T. & Rutter, J.W. (1959). Grain boundary migration in high-purity lead and dilute lead-tin alloys, *Trans. Metall. Soc. AIME*, 215, 119-127.
- [11] Gordon, P., Vandermeer, R.A. (1966). Grain boundary migration, in Recrystallization, Grain Growth and Textures, H. Margolin (Ed.), ASM, Metals Park, OH, , pp. 205–266.
- [12] Ibe, G., Lücke, K. (1966). Growth selection during recrystallization of single crystals, in: Recrystallization, Grain Growth and Textures, ed. H. Margolin, American Society Metals, Metals Park, OH, , 434-453.
- [13] Berger, A., Wilbrandt, P.J., Ernst, F., Klement, U. & Haasen, P. (1988). On the generation of new orientations during recrystallization: Recent Results on the Recrystallization of Tensile-Deformed fcc Single Crystals, Prog. Mater. Sci., 32, 1–95.
- [14] Humphreys, F.J. (1977). The nucleation of recrystallization at second phase particles in deformed aluminium, *Acta Metall.*, V 25/11, 1323-1344.
- [15] Ardakani, M.G. & Humphreys, F.J. (1994). The annealing behavior of deformed particle-containing aluminium single crystals, *Acta Metall. Mater.* 42, 763–780.
- [16] Ferry, M., & Humphreys, F.J. (1996). The deformation and recrystallization of particle-containing {011}<100> aluminium crystals, *Acta Mater*, 44, 1293-1308.
- [17] Engler, O., Kong, X.W., & Yang, P. (1997). Influence of particle stimulated nucleation on the recrystallization textures in cold deformed Al-alloys, *Scripta Mater*. 37, 1665-1674.
- [18] Engler, O., Kong, X.W. & Lucke, K. (2001). Recrystallization textures of particle-containing Al-Cu and Al-Mn single crystals, *Acta Mater.*, 49, 171-1715.
- [19] Blicharski, M. & Gorczyca, S. (1978). Structural inhomogeneity of deformed austenitic stainless steel, *Met. Sci.*, 12, 303-312.
- [20] Liu, Y.L., Hu, H. & Hansen, H. (1995). Deformation and recrystallization of a channel die compressed aluminium bicrystal with (112)[11-1]/(123)[41-2] orientation, *Acta Metall. Mater.*, 436, 2395-2405.
- [21] Driver, J.H., Paul, H., Glez, J.C., Maurice, C. (2000). Relations between deformation substructure and nucleation in fcc crystals, in Recrystallizaton – fundamental aspects and relations to deformed microstructure, ed. N. Hansen et al. Proc. of the 21<sup>th</sup> Riso Inter. Symp. on Mater. Sci., Denmark, 35-48.
- [22] Godfrey, A. Juul Jensen, D. & Hansen, N. (2001). Slip pattern, microstructure and local crystallography in an aluminium single crystal of brass orientation {110}<112>, *Acta Mater.*, 49, 2429-2440.
- [23] Paul, H., Driver, J.H. & Jasieński, Z. (2002). Early stages of recrystallization in (112)[11-1] oriented single crystals of Cu and Cu-2%Al, Acta Mater., 50, 815-830.
- [24] Paul, H., Maurice, C., Driver, J.H., Miszczyk, M.M. (2010). Application of orientation imaging to the study of substructural development in cold deformed Al-0.3Mn single crystal of {110}<112> orientation, IOP Conf. Series, Mater. Sci. Engn. A 7, 1-10.
- [25] Miszczyk, M. (2013). Microstructure and texture evolution during annealing of plane strain compressed fcc metals PhD Thesis, IMIM PAN, Krakow
- [26] Barrett, C.S. (1940). Recrystallization texture of aluminium after compression, *Trans. AIME*, 137, 128–149

- [27] Fan, G.H., Zhang, Y.B., Driver, J.H. & Juul Jensen, D. (2014). Oriented growth during recrystallization revisited in three dimensions, *Scripta Mater.*, 72–73, 9–12.
- [28] Taheri, M.L., Molodov, D., Gottstein, G. & Rollett, A.D. (2005). Grain boundary mobility under a storedenergy driving force: a comparison to curvature-driven boundary migration, Z. Metallkd., 96, 1166–1170.
- [29] Beck, P.A., Hsun Hu, (1966). *The origin of* recrystallization textures, *in Recrystallization*, Grain Growth and Texture, H. Margolin (Ed.), ASM, Metals Park, OH, pp. 393–433.
- [30] Liebmann, B., Lücke, K. & Masing, G. (1956). Untersuchungen über die Orientierungsabhängigkeit der Wachstumgeschwindigkeit bei der primären Rekristallisation von Aluminium-Einkristallen, Z. Metallkd., 47, 57–63.
- [31] Kohara. S., Parthasarathi, M.N. & Beck, P.A. (1958). Annealing Texture in a Rolled and Artificially Nucleated Aluminum Single Crystal, *J. Appl. Phys.*, 29, 1125-1126.
- [32] Yoshida, H., Liebmann, B. & Lücke, K. (1959). Orientation of recrystallized grains in strained aluminum single crystals, *Acta Metall.*, 7, 51–56.
- [33] Mackenzie, J.K. & Thomson, M.J. (1957). Some statistics associated with the random disorientation of cubes, *Biometrica*, 44, 205-210.
- [34] Mackenzie, J.K. (1964). The distribution of rotation axes in a random aggregate of cubic crystals, *Acta Metallurgica*, 12, 223-225.
- [35] Gottstein, G. & Shvindlerman, L.S. (1992). On the orientation dependence of grain boundary migration, *Sciripta Metallurgica Materialia*, Vol. 27, 1515-1520.
- [36] Miszczyk, M.M., Paul, H., Driver, J.H. & Maurice, C. (2015). New orientation formation and growth during primary recrystallization in stable single crystals of three face-centred cubic metals, *Acta Mater.*, 83, 120–136.
- [37] Ridha, A.A. & Hutchinson, W.B. (1984). Recrystallization mechanisms and the origin of cube texture in copper, *Acta Metall.*, 30, 1929-1939.
- [38] Duggan, B.J., Lücke, K., Köhlhoff, G.D. & Lee, C.S. (1993). On the origin of cube texture in copper, *Acta Metall. Mater.*, 41, 1921-1927.
- [39] Samajdar, I. & Doherty, R. (1996). Role of S{123}<634> orientations in the preferred nucleation of cube grains in recrystallization of fcc metals, *Scripta Mater.*, 32, 845-850.
- [40] Akef, A. & Driver, J.H. (1991). Orientation splitting of cube-oriented face-centred cubic crystals in plane strain compression, Mat. Sci. Engn., A 132, 245-255.
- [41] Vatne, H.E., Furu, T. & Nes, E. (1996). Nucleation of recrystallized grains from cube bands in hot deformed commercial purity aluminium, *Mater. Sci. Techn.*, 12, 201-210.
- [42] Daaland, O. & Nes, E. (1996). Origin of cube texture during hot rolling of commercial Al-Mn-Mg alloys, *Acta Mater.*, 44, 1389-1411.
- [43] Engler, O. (1996). Nucleation and growth during recrystallization of aluminium alloys investigated by local texture analysis, *Mater. Sci. Techn.*, 12, 859-872.
- [44] Miszczyk, M., Paul, H., Driver, J.H., & Drzymała, P. (2017). Recrystallization nucleation in stable aluminium-base single crystals: Crystallography and mechanisms, *Acta Mater.*, 125, 109-124.
- [45] Engler, O. & Huh, M-Y. (1999). Evolution of the cube texture in high purity aluminium capacitor foils by continuous recrystallization and subsequent grain growth, *Mater. Sci. Engn.* A271, 371-381.
- [46] Miszczyk, M.M. & Paul, H. (2015). Cube texture formation during the early stages of recrystallization of Al-1%wt.Mn and AA1050 aluminium alloys, IOP Conf. Series: *Mater. Sci. Engn.* A89, 383-391.
- [47] Miszczyk, M.M., Paul, H., Driver, J.H. & Poplewska, J. (2017). The influence of deformation texture on nucleation and growth of cube grains during primary recrystallization of AA1050 alloy, *Acta Materialia* 129, 378-387.
- [48] Ridha, A.A. & Hutchinson, W.B. (1984). Recrystallization mechanisms and the origin of cube texture in copper, *Acta Metall.*, Vol. 30, 1929-1939.
- [49] Kamijo, T., Katoka, S. & Inagaki, H. (1993). Nucleation and growth of cube oriented recrystallized grains in aluminium single crystal of an S-orientation, *Acta Metal. Mater.*, 41, 1713-1720.

## THE ROLE OF THE CRYSTAL LATTICE ROTATION IN NEW ORIENTATIONS FORMATION DURING RECRYSTALLIZATION OF FCC METALS

#### Abstract

In this work the crystallographic aspects of the nucleation of new grains during annealing of aluminum and Al-1%Mn alloy single crystals of Goss  $\{110\}<001>$ , brass  $\{110\}<112>$  and  $\sim$ S(234)[20 -28 11] orientations as well as bi- crystalline sample of  $\{100\}<011>/\{110\}<001>$  orientation were investigated. The processes of annealing for single and bi- crystalline samples were performed to achieve initial and final stages of primary recrystallization. For both deformed and recrystallized states, the samples were investigated with the use of orientation measurements systems using X-Ray diffraction as well SEM/EBSD. A significant part of the single and bi- crystalline samples deform uniformly showing only a slight 'deviation' from the initial crystal orientation. After annealing the orientations identified in the area of strong 'recovery' were similar to those observed just after the deformation process. In contrast, the crystal lattice of recrystallized grains showed a rotation of 20-55°, around axes located near to the normal of  $\{111\}$  planes identified in areas of the deformed/recovered state. The presence of grains of cube orientation was observed in both homogenous and localized deformation areas of S oriented crystal, although no nuclei of cube orientation were observed in the deformed in the deformation.

Keywords: deformation, recovery and recrystallization, nucleation, texture, SEM/EBSD

## KINETYKA PRZEMIAN FAZOWYCH AUSTENITU NOWO OPRACOWANEJ STALI TYPU HSLA NA ODKUWKI

#### ANNA WOJTACHA, MATEUSZ MORAWIEC, MAREK OPIELA\*

Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, ul. Konarskiego 18A, 44-100 Gliwice \*Kontakt korespondencyjny: <u>marek.opiela@polsl.pl</u>

#### Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań kinetyki przemian fazowych austenitu przechłodzonego nowo opracowanej stali zawierającej 0,17% C, 1,87% Mn, 1% Si, 0,22% Mo, 0,031% Ti oraz 0,022% V, przeznaczonej do wytwarzania odkuwek łączących wysoką wytrzymałość, odporność na pękanie i wytrzymałość zmęczeniową. Do wyznaczenia wykresu ewolucji faz w warunkach równowagowych oraz symulacji numerycznej przemian fazowych austenitu i wyznaczenia krzywych CTP<sub>c</sub> dla nierównowagowych warunków chłodzenia, posłużono się oprogramowaniem JMatPro. Dla zweryfikowania obliczeń teoretycznych przeprowadzono badania dylatometryczne przy użyciu dylatometru Bahr 805 A/D. Próbki nagrzewano z szybkością 3°C/s do temperatury 1000°C, wytrzymywano w tej temperaturze przez 300 s, a następnie chłodzono do temperatury otoczenia z szybkością w zakresie od 60 °C/s do 0,1 °C/s. W celu identyfikacji struktury produktów przemian austenitu przechłodzonego próbki po badaniach dylatometrycznych poddano analizie metalograficznej. Obecność austenitu szczątkowego ujawniono trawiąc próbki w odczynniku Klemma. Próbki chłodzone z różnymi szybkościami poddano pomiarom twardości metoda Vickersa przy obciażeniu 98 N. Przeprowadzona symulacja ewolucji faz dla warunków równowagowych wykazała, że ferryt wysokotemperaturowy tworzy się w temperaturze ok.1495°C, i występuje do temperatury ok.1468°C. Przeprowadzone obliczenia wykazały, że temperatura A<sub>e3</sub> wynosi ok. 836°C, temperatura A<sub>e1</sub> wynosi ok. 710°C, a temperatura M<sub>s</sub> wynosi ok. 370°C. Z obliczonego wykresu CTP<sub>c</sub> dla nierównowagowych warunków chłodzenia wynika, że w zakresie szybkości chłodzenia od 1°C/s do 10°C/s fazą dominującą jest bainit. Strukturę wyłącznie martenzytyczną o twardości ok. 416 HV analizowana stal będzie uzyskiwała w zakresie szybkości chłodzenia od 100°C/s do 10°C/s. Na podstawie przeprowadzonych badań dylatometrycznych wykazano, że badana stal ma temperaturę A<sub>c3</sub> = 960°C oraz A<sub>c1</sub> = 832°C. Przeprowadzona analiza metalograficzna wykazała, że mikostruktura badanej stali składa się głównie z ferrytu i bainitu z pewnym udziałem austenitu szczątkowego. Wraz ze zmniejszeniem szybkości chłodzenia udział bainitu zmniejsza się, a udział austenitu szczątkowego rośnie. Niezależnie od szybkości chłodzenia w mikrostrukturze stali nie stwierdzono obecności perlitu. Jest to wynikiem stosunkowo dużej zawartości krzemu, który sprzyja powstawaniu ferrytu bainitycznego. Nadmiar węgla dyfunduje do austenitu zwiększając jego stabilność termiczną. Stwarza to możliwość kontrolowania ilości austenitu szczatkowego za pomoca różnych operacji obróbki cieplnej. Twardość próbek chłodzonych w zakresie szybkości od 60°C/s do 0,1°C/s zmniejsza się z 222 HV10 do 144 HV10, co należy wiązać ze zmniejszającym się udziałem bainitu w mikrostrukturze oraz rozrostem ziarn.

Slowa kluczowe: przemiany fazowe; krzywe CTP; badania dylatometryczne; mikrostruktura

#### 1. Wprowadzenie

Nowoczesne materiały konstrukcyjne muszą łączyć wysoką wytrzymałość, ciągliwość, odporność na pękanie, także w temperaturze obniżonej, a niekiedy wykazywać dużą wytrzymałość zmęczeniową. W przypadku stali przeznaczonych na odkuwki istotne jest także zapewnienie odpowiedniej hartowności oraz podatności do skrawania, przy jednocześnie ograniczonym koszcie, determinowanym stężeniem wprowadzonych do stali dodatków stopowych. Wiele z wymienionych własności wymaga odmiennego podejścia materiałowego, gdyż ich jednoczesne spełnienie jest bardzo trudnym wyzwaniem dla metaloznawców [1-3].

Głównym problemem konwencjonalnych stali przeznaczonych na odkuwki ulepszane cieplnie jest duże stężenie węgla i dodatków stopowych, wymagane dla zapewnienia odpowiedniej hartowności i wytrzymałości oraz odporności na pękanie. Dodatkowo, duża liczba operacji obróbki cieplnej i operacji pomocniczych istotnie podraża koszty i efektywność produkcji. W okresie ostatnich 20 lat w pewnych zastosowaniach uproszczono cykl wytwórczy odkuwek, dzięki zastosowaniu technologii obróbki cieplno-plastycznej z kontrolowanym chłodzeniem wyrobów bezpośrednio po zakończeniu kucia na gorąco [4-9]. Mimo wielu rozwiązań w dalszym ciągu uzyskanie wytrzymałości na poziomie stali ulepszanych cieplnie zawsze odbywa się kosztem zaniżonej udarności lub/i niskiej wytrzymałości zmeczeniowej oraz utrudnionej obrabialności mechanicznej. Ograniczenie to dotyczy umacnianych dyspersyjnie stali perlityczno-ferrytycznych, gdzie głównym problemem jest niska odporność perlitu na obciążenia udarowe [10]. W ostatnich latach obserwuje się trend polegający na zastępowaniu perlitu – ferrytem iglastym, bainitem i martenzytem, co jednak w dalszym ciągu nie zaspokaja współczesnych potrzeb dotyczących stosowania odkuwek łączących wysoką wytrzymałość, udarność i wytrzymałość zmęczeniową. Głównym mankamentem wytwarzanych współcześnie stali jest obecność węglików, które są przyczyną koncentracji naprężeń, a w konsekwencji inicjatorem pęknięć udarowych bądź zmęczeniowych [11].

Największy potencjał w zakresie sprostania wymaganiom jakościowym odkuwek łączących wysoką wytrzymałość, odporność na pękanie i wytrzymałość zmęczeniową mają stale wielofazowe z austenitem szczątkowym. Czynnikami determinującymi obecność austenitu szczątkowego jest jego stabilizacja dzięki właściwemu stężeniu C, kilkuetapowej obróbce cieplnej oraz wprowadzonemu do stali Si, który przyczynia się do wyraźnego opóźniania wydzielania cementytu w ferrycie bainitycznym [12-18]. Pionierskie prace w tym zakresie prowadzone są od kilkunastu lat, głównie w jednostkach japońskich i niemieckich [19-28], jednak do tej pory nie opracowano optymalnych parametrów obróbki plastycznej na gorąco i profili chłodzenia pozwalających na uzyskanie wymienionych wcześniej własności mechanicznych, technologicznych i eksploatacyjnych. Jednym z zasadniczych problemów pozostaje brak jednorodności fazy austenitycznej, a w szczególności niekontrolowana przemiana martenzytyczna blokowych ziarn tej fazy w martenzyt w warunkach obciążenia mechanicznego, co może być przyczyną inicjacji i propagacji pęknięć podczas kolejnego cyklu obciążenia [20].

Niezbędnym warunkiem prawidłowego projektowania warunków obróbki cieplnoplastycznej, a w szczególności kontrolowanego, kilkuetapowego chłodzenia odkuwek, umożliwiającego uzyskanie struktury wielofazowej, jest znajomość krzywych przemian austenitu przechłodzonego. Celem niniejszej pracy są obliczenia teoretyczne krzywych CTP<sub>c</sub> oraz badania dylatometryczne nowo opracowanej stali 0.17C-2Mn-1Si-0.2Mo z mikrododatkami Ti i V.

#### 2. Materiał i metodyka badań

Badania przeprowadzono na stali zawierającej 0,17% C, 1,87% Mn, 1% Si, 0,014% P, 0,020% S, 0,22% Mo, 0,031% Ti oraz 0,022% V, przeznaczonej do wytwarzania odkuwek metodą obróbki cieplno-plastycznej. Wlewki o średnicy 30 mm i długości 400 mm wytopiono w laboratoryjnym piecu indukcyjnym typu VEM I20 e. Do stali wprowadzono ok. 1% Si, którego obecność powoduje, że w trakcie przemiany bainitycznej nie wydzielają się węgliki, a węgiel dyfunduje do austenitu sprzyjając jego stabilizacji termicznej [29, 30]. Natomiast w celu umocnienia i rozdrobnienia struktury do stali wprowadzono ok. 0,2% Mo oraz 0,031% Ti i 0,022% V. Mikrododatki Ti i V będą tworzyły fazy typu TiC, TiN i VC, które podczas austenityzacji zahamują rozrost ziarn austenitu, co będzie skutkować zwiększoną wytrzymałością stali.

Do wyznaczenia wykresów ewolucji faz w warunkach równowagowych oraz symulacji numerycznej przemian fazowych austenitu i wyznaczenia krzywych  $CTP_c$  dla nierównowagowych warunków chłodzenia posłużono się oprogramowaniem JMatPro.

W celu zweryfikowania obliczeń teoretycznych przeprowadzono badania dylatometryczne przy użyciu dylatometru Bahr 805 A/D wyposażonego w głowice pomiarową typu LVDT. Grzanie próbek w dylatometrze realizowano metodą indukcyjną. Chwilowe odchyłki temperatury od zadanej wartości nie przekraczały  $\pm$  1°C. Pomiar temperatury prowadzono za pomocą termoelementu typu S PtRh 10-Pt o średnicy drutu 0,1 mm. Próbki o średnicy 4 mm i długości 10 mm nagrzewano z szybkością 3°C/s do temperatury 1000°C, wytrzymywano w tej temperaturze przez 300 s, a następnie chłodzono do temperatury otoczenia z szybkością w zakresie od 60 °C/s do 0,1 °C/s. Badania i analizę wyników przeprowadzono zgodnie z zaleceniami normy ASTM A1033-04 [31] przy użyciu techniki przykładania stycznej do krzywej dylatacyjnej w pobliżu początku i końca przemiany. Na podstawie przeprowadzonych badań wyznaczono temperatury krytyczne stali oraz zakresy przemian fazowych austenitu przechłodzonego. W celu identyfikacji struktury produktów przemian austenitu przechłodzonego próbki po badaniach dylatometrycznych poddano analizie metalograficznej na mikroskopie świetlnym Observer.Z1m oraz na mikroskopie skaningowym SUPRA 25. Próbki trawiono w nitalu oraz - w celu ujawnienia obecności austenitu szczątkowego – w odczynniku Klemma (50 ml  $Na_2S_2O_3$  w  $H_2O$  + 1g  $K_2S_2O_5$ ). Badania struktury próbek prowadzono na zgładach poprzecznych techniką obserwacji w polu jasnym. Na próbkach zmierzono twardość HV10 metodą Vickersa przy obciążeniu 98 N, przy użyciu twardościomierza SCHIMADZU DUH 202.

#### 3. Wyniki badań i ich omówienie

W pierwszej kolejności przeprowadzono teoretyczne obliczenia ewolucji faz w funkcji temperatury z wykorzystaniem oprogramowania JMatPro. Na rys.1 przedstawiono diagram ewolucji poszczególnych faz w warunkach równowagowych. Przeprowadzona analiza wykazała, że ferryt wysokotemperaturowy tworzy się w temperaturze 1495°C i występuje aż do temperatury 1468°C. W tej temperaturze zaczyna tworzyć się austenit, który występuje do temperatury 686°C. Jednocześnie w temperaturze 836°C zaczyna powstawać ferryt. Zgodnie z obliczeniami, temperatura  $A_{e1}$  (temperatura początkowa tworzenia austenitu) i  $A_{e3}$  (temperatura, w której mikrostruktura składa się w 100% z austenitu) wynoszą odpowiednio 686 i 836°C. Wydzielanie cementytu zaczyna się w temperaturze 707°C, a największa jego ilość występuje w temperaturze 660°C i wynosi zaledwie 2,4%. W temperaturze 570°C cementyt rozpuszcza się i zaczynają wydzielać się węgliki typu  $M_7C_3$ . Poniżej 200°C następuje tworzenie się węglików typu  $M_6C$ .



Rys. 1. Wykres ewolucji faz w funkcji temperatury stali w warunkach równowagowych

Na rys.2 przedstawiono wykres CTP<sub>c</sub> obliczony dla analizowanej stali dla nierównowagowych warunków chłodzenia. Zgodnie z wynikami przedstawionymi na wykresie, dla szybkości chłodzenia poniżej 1°C/s należy spodziewać się mikrostruktury złożonej z ferrytu i perlitu. Ferryt występuje w temperaturach od 797°C do 610°C. Jednocześnie perlit występuje w zakresie temperatury od 688°C do 532 C, a jego ilość rośnie wraz ze wzrostem szybkości chłodzenia. Dodatkowo, przy szybkości chłodzenia wyższej niż 0,3°C/s, w mikrostrukturze stali jest obecny bainit. Temperatura początku tworzenia bainitu przy tej szybkości chłodzenia wynosi 532°C. Ilość bainitu rośnie wraz ze wzrostem szybkości chłodzenia i po przekroczeniu 1°C/s jest fazą dominującą. Dla szybkości chłodzenia wyższych od 10 °C/s martenzyt powinien być główną fazą obecną w stali.



Rys. 2. Teoretyczny wykres CTP<sub>c</sub> analizowanej stali

Następnie przeprowadzono badania dylatometryczne, które umożliwiły wyznaczenie kinetyki przemian fazowych austenitu przechłodzonego oraz porównanie obliczeń teoretycznych z wynikami eksperymentalnymi. W pierwszej kolejności określono temperatury A<sub>c1</sub> i A<sub>c3</sub>, które wynoszą odpowiednio 832°C i 960°C. Temperatury te posłużyły do doboru temperatury austenityzowania próbek (1000°C). Na podstawie analizy uzyskanych wyników (rys. 2) przyjęto następujące szybkości chłodzenia: 0,1°C/s, 0,3°C/s, 0,6°C/s, 1°C/s, 2°C/s, 4°C/s, 8°C/s, 15°C/s, 30°C/s i 60°C/s. Wybrane krzywe dylatometryczne, opisujące względną zmianę długości w funkcji temperatury przedstawiono na rys.3.



Rys. 3. Krzywe dylatometryczne dla szybkości chłodzenia: a) 0,1 °C/s, b) 1°C/s, c) 8°C/s, d) 60°C/s

Krzywe dylatometryczne (linie czarne) wraz z niebieskimi liniami, które są do nich styczne, umożliwiają wyznaczenie temperatury początku i końca występowania danej fazy. W przypadkach, gdy sygnał pochodzący od przemiany jest słaby, do wyznaczenia temperatury początku i końca przemiany można wykorzystać pierwszą pochodną (linia pomarańczowa na rys.3b)[32]. Najniższa zastosowana szybkość chłodzenia wynosząca 0,1°C/s (rys. 3a) wskazuje, że podczas chłodzenia w temperaturze 810°C formowanie ferrytu rozpoczyna się i kończy w temperaturze 743°C. W kolejnym etapie następuje wydzielanie węglików. W temperaturze 726°C tworzy się bainit. Analizując tę krzywą (dla szybkości 0,1°C/s ) można zauważyć, że sygnał z przemiany ferrytu jest znacznie silniejszy niż bainitu.

Oznacza to, że w strukturze będzie przeważał ferryt z pewną zawartością bainitu. Podczas chłodzenia z szybkością 1°C/s (rys. 3b) widoczna jest przemiana ferrytu. Co więcej, używając pierwszej pochodnej można zauważyć, że zachodzi również tworzenie bainitu. Sygnał jest słaby, dlatego główną fazą będzie ferryt. Podczas chłodzenia z szybkością 8°C/s (rys. 3c) sytuacja jest analogiczna. Dla największej szybkości chłodzenia zastosowanej w tym badaniu (60°C/s – rys. 3d), tworzenie ferrytu rozpoczyna się w temperaturze 607°C i kończy w temperaturze 569°C. W tym samym czasie rozpoczyna się tworzenie bainitu, natomiast kończy w temperaturze 488°C. Wyniki te oznaczają, że w analizowanej stali dominuje ferryt, a do utworzenia twardszych faz konieczne są bardzo duże szybkości chłodzenia.

Wyniki badań z wykorzystaniem mikroskopu świetlnego przedstawiono na rys. 4. Zgodnie z wynikami badań dylatometrycznych można zauważyć, że dla szybkości chłodzenia w zakresie od 0,1°C/s do 1°C/s główną fazą w mikrostrukturze jest ferryt z niewielką zawartością bainitu ziarnistego (na zdjęciach występuje jako ciemniejsza faza). Występowanie ziarnistego bainitu można zidentyfikować przy większym powiększeniu, tak jak na rys. 5. Według Song i in. [33], tworzenie ziarnistego bainitu jest związane z wysoką temperatura, małymi szybkościami chłodzenia, dużym gradientem aktywności wegla oraz dużymi szybkościami dyfuzji wegla. To powoduje pojawienie się obszarów ubogich w wegiel oraz jednocześnie innych, które będą wzbogacone w węgiel. Podczas chłodzenia prowadzi to do tworzenia się większych ziaren ferrytu, pomiędzy którymi znajdują się bogate w wegiel wyspy austenitu. Wyspy te ostatecznie rozkładają się na ferryt i cementyt z niewielką zawartością austenitu szczątkowego. Do tego samego wniosku doszli Qiao i in. [34] badając stal o wysokiej wytrzymałości. Zauważyli, że podczas przekształcania austenitu w bainit mogą powstawać dwa różne typy bainitu. Jeden jest wynikiem tworzenia się i wzrostu ferrytu w sposób równoosiowy z obszarów austenitu ubogich w węgiel (bainit ziarnisty). Drugi jest formowany równolegle do siebie w kilku preferowanych orientacjach, co prowadzi do powstania osnowy poprzez połączenie listew ferrytycznych (ferryt bainityczny). W analizowanym przypadku w stali występuje pierwszy rodzaj bainitu. Jest to zgodne z wynikami badań dylatometrycznych, w których widoczne jest tworzenie się osnowy ferrytycznej, wydzielanie weglików oraz tworzenie bainitu. Ponadto Zhao i in. [35] podali, że ziarnisty bainit tworzy się w stosunkowo wysokich temperaturach. To wyjaśnia, dlaczego powstawanie ziarnistego bainitu w przypadku analizowanej stali miało miejsce w temperaturze ok. 700°C. Przy szybkościach chłodzenia 8°C/s i wyższych w mikrostrukturze stali dominuje bainit. Dodatkowo wzrost szybkości chłodzenia sprzyja rozdrobnieniu ziarn.

różnych faz pomiędzy ziarnami ferrytu. Rysunek 5a i 5b przedstawia mieszaninę, którą stanowi ziarnisty bainit, wraz z bardzo małą ilością wysp martenzytyczno-austenitycznych i austenitu szczątkowego. Stabilizacja austenitu szczątkowego jest wynikiem jego wzbogacenia w węgiel podczas tworzenia bainitu. Wysoka zawartość Si zapobiega tworzeniu się cementytu w trakcie przemiany bainitycznej. Według Kozeschnika i Bhadeshii [36] krzem ogranicza swobodną zmianę energii przemiany. Ta redukcja spowalnia kinetykę wydzielania się cementytu w stali. Podobne wyniki uzyskali Suzuki i in. [37], Chen i in. [38] oraz Caballero i in. [39]. Przy wyższej szybkości chłodzenia (1°C/s) ziarnisty bainit jest bardziej równomiernie rozłożony. Mikrostruktura stali podczas chłodzenia z szybkością 8°C/s (rys. 5c) i 60°C/s (rys. 5d) składa się z ferrytu, ferrytu bainitycznego i niewielkiej ilości austenitu szczątkowego na granicach ziaren i pomiędzy listwami bainitycznymi. Co więcej, dla szybkości chłodzenia 8°C/s bainit przybiera bardziej blokowy kształt, który można również określić jako bainit ziarnisty.



Rys. 4. Struktury uzyskane po chłodzeniu próbek z szybkością: a) 0,1 °C/s, b) 1°C/s, c) 2°C/s, d) 4°C/s, e) 8°C/s, f) 60°C/s



Rys. 5. Struktury SEM uzyskane po chłodzeniu próbek z szybkością: a) 0,1 °C/s, b) 1°C/s, c) 8°C/s, d) 60°C/s; F – ferryt, FB – ferryt bainityczny, MA – wyspy martenzytyczno-austenityczne, RA – austenit szczątkowy

Mikrostrukturę po wytrawieniu w odczynniku Klemm'a, na której można rozróżnić poszczególne składniki strukturalne przedstawiono na rys.6. Ilość austenitu szczątkowego (faza w białym kolorze) zmniejsza wraz ze wzrostem szybkości chłodzenia. Największy udział austenitu szczątkowego występuje przy chłodzeniu z szybkością 0,1°C/s, przy czym faza ta występuje jedynie lokalnie w obszarach bainitu ziarnistego. Jak wspomniano wcześniej, ziarnisty bainit jest otoczony austenitem szczątkowym (rys. 6a). Ilość austenitu szczątkowego jest znacznie mniejsza przy szybkości chłodzenia 1°C/s (rys. 6b). Austenit szczątkowy występuje w bainicie ziarnistym. W przypadku mikrostruktury stali przy chłodzeniu z szybkością 8°C/s (rys. 6c), austenit szczątkowy jest widoczny tylko na granicach ziarn ferrytu i bainitu. Taka sama sytuacja występuje w przypadku wariantu chłodzenia z szybkością 60°C/s. Jest to wynikiem skrócenia czasu niezbędnego do dyfuzji węgla do austenitu podczas tworzenia ferrytu bainitycznego. Węgiel potrzebuje czasu, aby przeniknąć do austenitu, a zwiększenie szybkości chłodzenia skraca ten czas.

Eksperymentalny wykres CTP<sub>c</sub> przemian austenitu przechłodzonego badanej stali przedstawiono na rys. 7. Zgodnie z danymi zestawionymi na tym rysunku w zakresie

szybkości chłodzenia od 0,1°C/s do 60°C/s stal posiada strukturę złożoną głównie z ferrytu i bainitu.



*Rys.* 6. *Mikrostruktura po wytrawieniu w odczynniku Klemm'a dla szybkości chłodzenia: a) 0,1 °C/s, b) 1°C/s, c) 8°C/s, d) 60°C/s; faza zabarwiona na biało – austenit szczątkowy* 

Udział bainitu rośnie wraz ze wzrostem szybkości chłodzenia przy jednoczesnym zmniejszeniu się udziału ferrytu. Z danych zestawionych na rys. 2 wynika, że szybkość chłodzenia dla uzyskania struktury w pełni martenzytycznej wynosi ok. 10°C/s. Jednak analiza eksperymentalna wskazuje, że szybkość 60°C/s nie jest wystarczająca do uzyskania pełnej mikrostruktury martenzytu. W przypadku obliczonego wykresu CTP<sub>c</sub> wszystkie obszary fazowe są przesunięte do mniejszych szybkości chłodzenia. Ponadto, przy szybkości chłodzenia 1°C/s i mniejszych należy się spodziewać perlitu. Jednak jak pokazują wyniki eksperymentu, niezależnie od szybkości chłodzenia w mikrostrukturze stali nie ma perlitu. Wynika to z dużej zawartości Si, którego obecność opóźnia tworzenie się perlitu. Natomiast ferryt nie powinien występować w mikrostrukturze przy zastosowaniu szybkości chłodzenia większych niż 1°C/s. Jednak eksperyment pokazuje, że jest on obecny dla wszystkich zastosowanych szybkości chłodzenia. Oznacza to, że przy stosowaniu metody obliczeniowej należy wziąć pod uwagę pewien poziom rozbieżności, zwłaszcza przy analizie nowo opracowanych stalach wielofazowych. Najniższa twardość – około 144 HV10 – wykazuje
próbka chłodzona z szybkością 0,1°C/s. Zgodnie z przewidywaniami twardość wzrasta wraz ze zwiększaniem szybkości chłodzenia. Jest to efektem rozdrobnienia ziarna oraz zmian w składzie fazowym. Przy najniższych szybkościach chłodzenia powolny wzrost twardości jest wynikiem jedynie rozdrobnienia ziarna, ponieważ w strukturze nie zachodzą zmiany. Następnie, gdy ilość bainitu wzrasta, również twardość ulega zwiększeniu. Najwyższą twardość – około 222 HV10 – wykazuje próbka chłodzona z największą szybkością, tj. 60°C/s.



Rys. 7. Wykres CTPc przemian austenitu przechłodzonego badanej stali; B – bainit, F – ferryt, C – węgliki

### 4. Wnioski

W pracy przedstawiono wyniki badań kinetyki przemian fazowych austenitu przechłodzonego nowo opracowanej stali zawierającej 0,17% C, 1,87% Mn, 1% Si, 0,22% Mo, 0,031% Ti oraz 0,022% V, przeznaczonej do wytwarzania odkuwek łączących wysoką wytrzymałość, odporność na pękanie i wytrzymałość zmęczeniową.

Przeprowadzone obliczenia teoretyczne wykazały, że temperatura A<sub>c1</sub> badanej stali wynosi ok. 710°C, a temperatura A<sub>c3</sub> wynosi ok. 836°C. Natomiast wartości tych temperatur wyznaczone podczas badań eksperymentalnych są wyższe i wynoszą 960°C i 832°C odpowiednio. Prawdopodobną przyczyną tych rozbieżności jest fakt, że program wyznacza wartości temperatur charakterystycznych dla warunków równowagowych. Natomiast podczas eksperymentu zastosowano stosunkowo szybkie nagrzewanie próbek. Inną przyczyną wskazanej rozbieżności może być wysokie stężenie manganu, którego wartość jest na granicy

walidacji zastosowanego w programie modelu. Przeprowadzone badania dylatometryczne wykazały, że analizowana stal w szerokim zakresie szybkości chłodzenia posiada strukturę złożoną głównie z bainitu i ferrytu. W strukturze badanej stali ujawniono także obecność austenitu szczątkowego, którego udział wyraźnie się zwiększa wraz ze zmniejszeniem szybkości chłodzenia. Przy małych szybkościach chłodzenia w strukturze ujawniono lokalnie obecność mieszaniny bainitu ziarnistego wraz z niewielką ilością wysp martenzytyczno-austenitycznych i austenitu szczątkowego. Niezależnie od szybkości chłodzenia w mikrostrukturze stali nie stwierdzono obecności perlitu. Jest to wynikiem stosunkowo dużej zawartości krzemu, który sprzyja powstawaniu ferrytu bainitycznego. Dla zastosowanych szybkości chłodzenia – w zakresie od 0,1 do 60°C/s – twardość badanej stali rośnie od 144 HV10 do 222 HV10, co należy wiązać ze zwiększającym się udziałem bainitu oraz rozdrobnieniem struktury.

Wyniki uzyskanych badań wskazują na możliwość wytwarzania odkuwek o strukturze wielofazowej ze stali o zaproponowanym składzie chemicznym.

#### Literatura

- [1] Zhao, P., Liu, Z., Du, F., Misra, R.D.K., Ren, W. & Yan, E. (2018). Multiphase bainite-martensite steels: The significant impact of niobium microalloying on structure and mechanical behavior. *Mater. Sci. Eng. A.* 730, 262-269. DOI: 10.1016/j.msea.2018.06.006
- [2] Barani, A.A., Li, F., Romano, P., Ponge, D. & Raabe, D. (2007). Designe of high-strength steels by microalloying and thermomechanical treatment. *Mater. Sci. Eng. A.* 463, 138-146. DOI: 10.1016/j.msea.2006.08.006
- [3] Zhong, N., Wang, X.D., Wang, L. & Rong, Y.H. (2009). Enhancement of the mechanical properties of a Nb-microalloyed advanced high-strength steel treated by quenching-partitioning-tempering process. *Mater. Sci. Eng. A.* 506, 111-116. DOI: 10.1016/j.msea.2008.11.014.
- [4] Skubisz, P., Łukaszek-Sołek, A., Sińczak, J. & Bednarek, S. (2008). Drop forging of HSLA steel with application of thermomechanical treatment. *Arch. Civ. Mech. Eng.* 8, 93-102. DOI: 10.1016/S1644-9665(12)60125-3.
- [5] Spena, P.R. & Firrao, D. (2013). Thermomechanical warm forging of Ti-V, Ti-Nb, and Ti-B microalloyed medium carbon steels. *Mater. Sci. Eng. A.* 560, 208-215. DOI: 10.1016/j.msea.2012.09.058.
- [6] Opiela, M. (2014). Thermomechanical treatment of Ti-Nb-V-B micro-alloyed steel forgings. *Mater. Tehnol.* 48, 587-591.
- [7] Rasouli, D., Khameneh, S., Akbarzadeh, A. & Daneshi, G.H. (2008). Effect of cooling rate on the microstructure and mechanical properties of microalloyed forming steel. J. Mater. Process. Tech. 206, 92-98. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2007.12.006.
- [8] Jahazi, M. & Eghbali, B. (2001). The influence of hot forming conditions on the microstructure and mechanical properties of two microalloyed steels. J. Mater. Process. Tech. 113, 594-598. DOI: 10.1016/S0924-0136(01)00599-4.
- [9] Opiela, M. (2014). Effect of thermomechanical processing of the microstructure and mechanical properties of Nb-Ti-V microalloyed steel. *J. Mater. Eng. Perform.* 9, 3379-3388. DOI: 10.1007/s11665-014-1111-8.
- [10] Skubisz, P., Adrian, H. & Sińczak, J. (20110. Controlled cooling of drop forged microalloyed-steel automotive crankshaft. Arch. Met. Mater. 56, 93-107. DOI: 102478/v10172-011-0011-2.
- [11] Kuziak, R., Pidvysotskyy, V., Węglarczyk, S. & Pietrzyk, M. (2011). Bainitic steels as alternative for conventional carbon-manganese steels in manufacturing of fasteners - Simulation of production chain. *Comput. Methods Mater. Sci.*11, 443-462.
- [12] Grajcar, A., Skrzypczyk, P., Kuziak, R. & Gołombek, K. (2014). Effect of finishing hot-working temperature on microstructure of thermomechanically processed Mn-Al multiphase steels. *Steel Res.* 85, 1058-1069. DOI: 10.1002/srin.201300227.

- [13] Zrnik, J., Stejskal, O., Novy, Z. & Hornak, P. (2007). Relationship of microstructure and mechanical properties of TRIP-aided steel processed by press forging. J. Mater. Process. Tech. 192, 367-372. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2007.04.012.
- [14] Zhao, P., Cheng, C., Gao, G., Hiu, W., Misra, R.D.K., Bai, B. & Weng, Y. (2016). The potential significance of microalloying with niobium in governing very high cycle fatigue behavior of bainite/martensite multiphase steels. *Mater. Sci. Eng. A.* 650, 438-444. DOI: 10.1016/j.msea.2015.10.044.
- [15] Tan, Z., Wang, K., Gao, G. & Weng, Y. (2014). Mechanical properties of steel treated by Q–P–T process incorporating carbide-freebainite/martensite multiphase microstructure. J. Iron Steel Res. Int. 21, 191-196. DOI: 10.1016/S1016-706X(14)60029-7.
- [16] Grajcar, A. & Radwański, K. (2014). Microstructural comparison of the thermomechanically treated and cold deformed Nb-microalloyed TRIP steel. *Mater. Tehnol.* 48, 679-683.
- [17] Grajcar, A. (2014). Microstructure evolution of advanced high-strength TRIP-aided bainitic steel. *Mater. Tehnol.* 49, 715-720.
- [18] Grajcar, A., Zalecki, W., Burian, W. & Kozłowska, A. (2016). Phase equilibrium and austenite decomposition in advanced high-strength medium-Mn bainitic steels. *Metals*. 6, 248. DOI: 10.3390/met6100248.
- [19] Sugimoto, K., Hojo, T. & Mizuno, Y. (2017). Torsional fatigue strength of newly developed case hardening TRIP-aided steel. *Metals.* 7, 373, 1-13. DOI: 10.3390/met7090375.
- [20] Sugimoto, K., Hojo, T. & Srivastava, A.K. (2018). An Overview of fatigue strength of case-hardening TRIP-aided martensitic steels. *Metals.* 8, 1-19. DOI: 10.3390/met8050355.
- [21] Keul, C., Wirths, V. & Bleck, W. (2012). New bainitic steel for forgings. Arch. Civ. Mech. Eng. 12, 119-125. DOI: 10.1016/j.acme.2012.04.012.
- [22] Zaefferer, S., Ohlert, J. & Bleck, W. (2004). A study of microstructure, transformation mechanisms and correlation between microstructure and mechanical properties of a low alloyed TRIP steel. *Acta Mater.* 52, 2765-2778. DOI: 10.1016/j.actamat.2004.02.044.
- [23] Uthaisangsuk, V., Prahl, U. & Bleck, W. (2008). Modelling of damage and failure in multiphase high strength DP and TRIP steels. *Eng. Fract. Mech.* 487, 445-455. DOI: 10.1016/j.engfracmech.2010.08.017.
- [24] Siodlak, D., Lotter, U., Kawalla, R. & Schwich, V. (2008). Modelling of the mechanical properties of low alloyed multiphase steels with retained austenite taking into account strain-induced transformation. *Steel Res. Int.* 79, 776-783. DOI: 10.1002/srin.200806198.
- [25] Garcia-Mateo, C. & Morales-Rivas, L. (2016). Vanadium effect on a medium carbon forging steel. *Metals*. 6, 1-12. DOI: 10.3390/met6060130.
- [26] Guhui, G., Baoxiang, Z., Cheng, C. & Ping, Z. (2016). Very high cycle fatigue behaviors of bainite/martensite multiphase steel treated by quenching-partitioning-tempering process. *Int. J. Fatigue.* 92, 203-210.
- [27] Calderón, I.D., Calvillo, R. & Lara, A. (2015). Effect of microstructure on fatigue behavior of advanced high strength steels produced by quenching and partitioning and the role of retained austenite. *Mater. Sci. Eng. A.* 641, 215-224. DOI: 10.1016/j.msea.2015.06.034.
- [28] Li, Q., Huang, X. & Huang, W. (2017). Strain hardening behavior and deformation characteristic of multiphase microstructure in a medium-carbon quenching and partitioning bainitic steel. *Mater. Sci. Eng. A.* 707, 199-206. DOI: 10.1016/j.msea.2017.09.007.
- [29] Timokhina, I.B., Hodghson, P.D. & Pereloma, E.V. (2002). Effect of alloying elements on the microstructure-property relationship in thermomechanically processed C-Mn-Si TRIP steels. *Steel Res.* 73, 274-279. DOI: 10.1002/srin.200200208.
- [30] Traint, S., Pichler, A., Sierlinger, R., Pauli, H. & Werner, E.A. (2006). Low-alloyed TRIP-steels with optimized strength, forming and welding properties. *Steel Res.* 77, 641-649. DOI: 10.1002/srin.200606442.
- [31] ASTM A1033-04. In Standard Practice for Quantitative Measurement and Reporting of Hypoeutectoid Carbon and Low-Alloy Steel Phase Transformations; ASTM International: West Conshohocken, PA, USA; Available online: https://www.astm.org/ (accessed on 25 July 2020).
- [32] Garcia de Andres, C., Cavallero, F.G., Capdevila, C. & Alvarez, L.F. (2002). Application of dilatometric analysis to the study of solid-solid phase transformation in steels. *Mater. Character.* 48, 101-111. DOI: 10.1016/S1044-5803(02)00259-0.
- [33] Song, W., Lei, M., Wan, M. & Huang, C. (2021). Continuous cooling transformation behavior and bainite transformation kinetic of 23CrNi3Mo carburized steel. *Metals*. 11, 48. DOI: 10.3390/met11010048.
- [34] Qiao, Z.X., Liu, Y.C., Yu, L.M. & Gao, Z.M. (2009). Formation mechanism of granular bainite in a 30CRNi3MoV steel. J. Alloys Compd. 475, 560-564. DOI: 10.1016/j.jallcom.2008.07.110.
- [35] Zhao, H. & Palmiere, E.J. (2019). Influence of cooling rate on the grain-refining effect of austenite deformation in a HSLA steel. *Mater. Character.* 158. DOI: 10.1016/j.matchar.2019.109990.
- [36] Kozeschnik, E. & Bhadeshia, H.K.D.H. (2008). Influence of silicon on cementite precipitation in steels. *Mater. Sci. Technol.* 24, 343-347. DOI: 101179/174328408X275973.
- [37] Suzuki, T., Ono, Y., Miyamoto, G. & Furuhara, T. (2010). Effects of Si and Cr on bainite microstructure of medium carbon steels. *ISIJ International*. 50, 1476-1482. DOI: 10.2355/isijinternational.50.1476.
- [38] Chen, Z., Gu, J. & Ham, L. (2018). Bainite transformation characteristics of high-Si hypereutectoid bearing steel. *Metallogr. Microstruct. Anal.* 7, 3-10. DOI: 10.1007/s13632-017-0410-5.

[39] Caballero, F.G. & Bhadeshia, H.K.D.H. (2004). Very strong bainite. Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 8, 251-257. DOI: 10.1016/j.cosssms.2004.09.005.

## KINETICS OF AUSTENITE PHASE TRANSFORMATIONS IN NEWLY-DEVELOPED HSLA-TYPE STEEL FOR FORGINGS

#### Abstract

The paper presents the results of research on the kinetics of phase transformations of supercooled austenite in the newly developed steel, containing 0.17% C, 1.87% Mn, 1% Si, 0.22% Mo, 0.031% Ti and 0.022% V, assigned for production of forgings. With the aim to determine the phase evolution diagram under equilibrium conditions and to perform numerical simulation of austenite phase transitions as well as to determine the CCT curves for disequilibrium conditions, the JMatPro software was used. In order to verify the theoretical calculations, dilatometric tests were carried out with the use of a Bahr 805 A/D dilatometer. Performed calculations revealed that the  $A_{c3}$  temperature is equal approx. 836°C,  $A_{c1}$  temperature is equal about 710°C, and  $M_s$  temperature is equal approx. 370°C. Basing on performed dilatometric tests, it was shown that the temperatures for investigated steel are as follows:  $A_{c3} = 960^{\circ}C$  and  $A_{c1} = 832^{\circ}C$ . Conducted metallographic analysis revealed that the microstructure of studied steel consists mainly of ferrite and bainite with some retained austenite. The portion of bainite decreases and the portion of retained austenite increases along with a decrease in the cooling rate. Regardless of the cooling rate, no pearlite was found in the steel microstructure. This is due to the relatively high silicon concentration that favours the formation of bainitic ferrite. The excess carbon diffuses into austenite, increasing its thermal stability. This creates the possibility to control the amount of retained austenite by various heat treatment operations. Hardness of specimens cooled in the cooling rate from 60°C/s to 0.1°C/s decreases from 222 HV10 to 144 HV10, which should be associated with the decreasing portion of bainite in the microstructure and grain growth.

Keywords: phase transformations; CCT diagram; dilatometric investigations; microstructure

Teoria Procesów Metalurgicznych

### METALURGIA KADZI POŚREDNIEJ

Adam Cwudziński

Katedra Metalurgii i Technologii Metali, Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów, Politechnika Częstochowska Armii Krajowej 19, 42-201 Częstochowa, Kontakt korespondencyjny: <u>cwudzinski@wip.pcz.pl</u>

#### Streszczenie

Technologia ciągłego odlewania jest powszechnie stosowana do produkcji wlewków stalowych. Nowe gatunki i odlewanie wlewków o wymiarach zbliżonych do wyrobów gotowych powodują, że technologia ciągłego odlewania stali (COS) jest na bieżąco rozwijana i modyfikowana. Praca przedstawia wyniki modelowania numerycznego i fizycznego przepływu stali i mieszania się dodatków stopowych w kadziach pośrednich. Badanymi obiektami były kadzie pośrednie jedno-, dwu-, trój- i sześcio-wylewowe stosowane do odlewania wlewków ciągłych. Wykonane badania potwierdziły możliwość zastosowania wylewu osłonowego kadzi głównej jako urządzenia sterującego przepływem i podawania dodatków stopowych do ciekłej stali w kadziach pośrednich.

*Słowa kluczowe:* ciągłe odlewanie stali, kadź pośrednia, urządzenia sterujące przepływem, homogenizacja chemiczna stali, modelowanie numeryczne i fizyczne

#### 1. Wprowadzenie

Technologia ciągłego odlewania jest powszechnie stosowana do produkcji wlewków stalowych. Opracowywane nowe gatunki stali oraz tendencja do odlewania wlewków o wymiarach zbliżonych do wyrobów gotowych powodują, że technologia ciągłego odlewania stali (COS) jest na bieżąco rozwijana i modyfikowana [1-10]. Nowy asortyment wymaga modyfikacji technologii COS zarówno w strefie chłodzenia pierwotnego jak i wtórnego. W obu strefach niezwykle ważny jest dobór intensywności chłodzenia mający swoje odzwierciedlenie w formującej się pierwotnej strukturze krystalicznej wlewka. Ponadto o procesie krzepnięcia stali w strefie chłodzenia pierwotnego (krystalizatorze) decyduje zasypka krystalizatorowa tworząca formę bariery pomiędzy naskórkiem stalowym a ściankami krystalizatora [11-14]. Natomiast w strefie chłodzenia wtórnego ważny jest

sposób chłodzenia powierzchni lub dogniatania ciekłego rdzenia wlewka gwarantujący brak pęknięć powierzchniowych i rzadzizn wewnętrznych [15-18]. Kluczowe jest również stosowanie w obu strefach krzepnięcia systemów elektromagnetycznych hamujących lub mieszajacych ciekły rdzeń wlewka celem oddziaływania na strukture hydrodynamiczna fazy ciekłej i strukturę pierwotną fazy stałej [19-25]. W ramach technologii COS optymalizowana jest również praca kadzi pośredniej stanowiaca strefe buforowa pomiedzy kadzia główna a strefą chłodzenia pierwotnego, bowiem warunki hydrodynamiczne formujące się w kadzi pośredniej mają wpływ na proces krzepnięcia wlewka w obu strefach. W swej podstawowej funkcji kadź pośrednia powinna zapewnić najniższą możliwą temperaturę przegrzania stali i w miarę jednorodną homogenizację cieplną i chemiczną stali wpływającej do strefy chłodzenia pierwotnego. Dodatkowo jako reaktor przepływowy kadź pośrednia zapewnia czas, który może być przeznaczony na dopełniające zabiegi metalurgiczne takie jak rafinacja z wtrąceń niemetalicznych (WN), modyfikacja WN czy korekta składu chemicznego stali [26-32]. Kluczowa rolę w stymulowaniu zabiegów metalurgicznych na etapie kadzi pośredniej odgrywają urządzenia sterujące przepływem (USP) do których zalicza się przegrody, podstrumieniowe regulatory turbulencji, przegrody gazo-przepuszczalne, mieszadła elekromagnetyczne, czy wylewy osłonowe kadzi głównych [33-40]. Dobór USP i ich rozmieszczenie w przestrzeni roboczej kadzi pośredniej ma wpływ na warunki hydrodynamiczne przepływu stali. Natomiast ukształtowana struktura hydrodynamiczna oddziałuje na homogenizacje cieplna i chemiczna stali ciekłej a tym samym na jakość wlewka ciągłego. Skuteczne modyfikowanie technologii COS oprócz badań przemysłowych i wysokotemperaturowych badań laboratoryjnych jest oparte na badaniach z użyciem modeli fizycznych i numerycznych. Zwłaszcza od lat 80 ubiegłego wieku obserwuje się dynamiczny znaczenia analizy procesów wysokotemperaturowych za pomocą metod wzrost numerycznych, w tym komputerowej mechaniki płynów. W niniejszej pracy zaprezentowano wyniki badań realizowanych w Katedrze Metalurgii i Technologii Metali, dotyczące metalurgii kadzi pośredniej stosowanej w procesie ciągłego odlewania stali.

#### 2. Kadzie pośrednie stosowane w procesie ciągłego odlewania stali

W procesie ciągłego odlewania stali stosuje się kadzie pośrednie jedno lub wielootworowe o zróżnicowanej geometrii i tonażu. Kształt kadzi pośredniej jest ściśle związany z budową urządzenia do ciągłego odlewania stali tj. położeniem strefy chłodzenia pierwotnego. Natomiast tonaż kadzi pośredniej zapewnia stały dopływ stali do stref chłodzenia i jest związany z masą pojedynczego wytopu otrzymywanego na stanowisku piecowym. W ramach realizowanych prac badawczych analizowano pracę kadzi pośrednich zaprezentowanych na rysunku 1. Kadź pośrednia typu klinowego (rys.1a i 1b) w zależności od zastosowanej strefy chłodzenia pierwotnego jest wyposażona w jeden (wlewek o wymiarach 1,5 m  $\times$  0,225 m) lub trzy otwory wylewowe (wlewki o wymiarach 0,28 m  $\times$  0,28 m). W układzie jedno-wylewowym regulacja przepływu stali do strefy chłodzenia pierwotnego jest wykonywana za pomocą zatyczki. Natomiast w sytuacji odlewania trzech wlewków jednocześnie przepływ stali do krystalizatorów jest regulowany systemem suwakowym. W obu wariantach odlewania nominalna pojemność kadzi pośredniej wynosi 30 ton. Innym rozwiązaniem konstrukcyjnym kadzi pośredniej jest kadź korytowa dwuwylewowa o pojemności 60 ton zaprezentowana na rysunku 1c. Zatyczkowy system regulacji przepływu stali umożliwia precyzyjne dozowanie stali do dwóch krystalizatorów o formacie 1,5 m × 0,22 m. Badania modelowe wykonywano również dla kadzi pośredniej typu delta wyposażonej w sześć otworów wylewowych usytuowanych w osi krystalizatorów umożliwiających odlewanie wlewków o wymiarach  $0,18 \text{ m} \times 0,145 \text{ m}$ . Kadź pośrednia 20 tonowa również jest wyposażona w zatyczkowy systemy regulacji wypływu stali do strefy chłodzenia pierwotnego. We wszystkich rozpatrywanych wariantach odlewania ciągłego, stal jest przelewana do kadzi pośredniej z kadzi głównej za pomoca wylewu osłonowego.



*Rys. 1. Kadzie pośrednie stosowane w ciągłym odlewaniu stali: a) kadź pośrednia jedno-wylewowa, b) kadź pośrednia trój-wylewowa, c) kadź pośrednia dwu-wylewowa, d) kadź pośrednia sześcio-wylewowa* 

#### 3. Metody badań

Do symulacji komputerowej przepływu ciekłej stali i zachowania się argonu zastosowano program Ansys-Fluent. Natomiast wirtualne modele kadzi pośredniej z proponowanymi wariantami zabudowy przestrzeni roboczej wykonano w programie Gambit. Siatki obliczeniowe wirtualnych modeli były wykonane z elementów czworościennych. Do opisu procesu ruchu pęcherzy argonowych wdmuchiwanych przez przegrodę gazo-przepuszczalną do ciekłej stali zastosowano model fazy dyskretnej Discreate Phase Model (DPM). Efekt chaotycznego zachowania się pęcherzy gazowych w objętości ciekłej stali opisano modelem dyskretnego błądzenia Discrete Random Walk Model (DRW). Ze względu na burzliwy charakter przepływu stali, zwłaszcza w rejonie zalewowym kadzi pośredniej do opisu chaotycznego ruchu ciekłej stali zastosowano model turbulencji Realizable k-e. W modelu Realizable k- $\varepsilon$  dwie stałe C<sub>1</sub> i C<sub>u</sub> są obliczane w zależności od kształtowania się struktury ruchu turbulentnego uwzględniając dynamizm procesu i średni kwadrat zmian w wirowości pola wektorowego. Do walidacji modelu numerycznego i weryfikacji uzyskanych symulacji komputerowych warunków hydrodynamicznych podczas występujących w analizowanych wariantach zabudowy kadzi pośredniej użyto fizycznego modelu kadzi pośredniej. Model kadzi pośredniej o pojemności 210 litrów wykonano w skali 2:5. Zgodnie z kryteriami podobieństwa medium symulującym ciekłą stal była woda, która w temperaturze 20°C posiada taką samą lepkość kinematyczną, jak ciekła stal.

Na rysunku 2a przedstawiono widok ogólny stanowiska badawczego. Stanowisko badawcze składa się ze szklanego modelu kadzi pośredniej, dwóch zbiorników zasilających, aparatury kontrolno-pomiarowej, kompresora i pompy perystaltycznej z mikroprocesorem. Model fizyczny kadzi pośredniej jest wyposażony w systemem rejestracji i analizy wektorowego pola przepływu 2DPIV (Particle Image Velocimetry) i 2DLIF (Laser Induced Fluorescence). W systemie 2DPIV/LIF kamery i dwu-wnękowy laser o energii impulsu 200 mJ i długości fali 532/355 nm z układem optycznym noża świetlnego o kącie rozchodzenia się wiązki światła 15° i 30° ustawione są względem siebie pod kątem 90°. Na rysunku 2b przedstawiono zakupiony w ramach realizowanego projektu system "Shadow Sizing". System ten obejmuje kamerę sCMOS, w której matryca ma podwyższoną odporność na świetlne refleksy powstające podczas kontaktu światła lasera z powierzchnią pęcherzy powietrza. Dodatkową zaletą kamery sCMOS jest jej rozdzielczość robocza i duża czułość, co

zdecydowanie podnosi jakość uzyskiwanych wyników podczas pomiarów zachowania się faz zdyspergowanych w ośrodku ciągłym. W systemie Shadow Sizing kamera ustawiona jest naprzeciw dyfuzora świetlnego, którego zadaniem jest rozpraszanie światła emitowanego przez laser. Rozproszone przez dyfuzor światło tworzy tło dla przepływających pęcherzy, które rejestrowane są przez kamerę a następnie analizowane przez program komputerowy. Do rejestracji krzywych czasu przebywania (RTD – Residence Time Distribution) lub mieszania zastosowano miernik z tytanowymi celkami konduktometrycznymi, umożliwiającymi pomiar zmian zasolenia wody. Celki konduktometryczne można zamontować w dowolnym miejscu modelu kadzi pośredniej, co zapewnia prowadzenie ciągłego pomiaru z krokiem czasowym równym 10 sekund. Zmiany zasolenia wody uzyskiwano podczas wprowadzania do wody roztworów chlorku sodu lub potasu.

b)

a)

Rys. 2. Model fizyczny jedno-wylewowej kadzi pośredniej: a) system pomiarowy PIV/LIF (analiza rozkładu prędkości ośrodka ciągłego i stężenia znacznika, b) system pomiarowy SZ (analiza fazy zdyspergowanej)

# 4. Rola iniekcji gazu obojętnego i urządzeń sterujących przepływem - stymulowanie pędu w ośrodku ciągłym

Powstająca w kadzi pośredniej typu klinowego z niską przegrodą struktura hydrodynamiczna cechuje się strumieniami wznoszącymi zlokalizowanymi przy ścianach bocznych wzdłużnych i strumieniami opadającymi w środkowej części obiektu oraz w strefie systemu zatyczkowego. Dodatkowo powstający strumień wsteczny silnie oddziałuje ze strumieniami zasilającymi w strefie zalewania kadzi pośredniej tworząc obszar cyrkulacji stali. W związku z tym, uzasadnione było poszukiwanie nowych rozwiązań konstrukcyjnych stymulujących dodatkowe obszary ruchu wznoszącego ciekłej stali i niwelujących zasięg oddziaływania strumieni wstecznych, dodatkowo poprawiających warunki rafinacji stali z wtrąceń niemetalicznych. Na rysunku 3 przedstawiono wyniki badań opublikowane w pracach [41-43] dotyczących zastosowania iniekcji argonu do stymulowania pędu

ośrodku ciągłym, celem modyfikacji struktury hydrodynamicznej formującej się W przestrzeni roboczej kadzi pośredniej typu klinowego. W ramach eksperymentów W laboratoryjnych (model fizyczny) analizowano nie tylko warunki makro-hydrodynamiczne, ale również zachowanie się pęcherzy w strefie montażu przegrody gazo-przepuszczalnej (rys. 3a i 3b). Natężenie przepływu gazu roboczego wpływało na ilość, prędkość i średnicę pecherzy, co w warunkach przemysłowych ma szczególne znacznie w kontekście zachowania się zasypki kadziowej na powierzchni stali jak i flotacji wtrąceń niemetalicznych znajdujących się w ciekłej stali. Symulacje numeryczne i analiza warunków hydrodynamicznych w bezpośredniej bliskości granicy między fazowej stal-żużel wykazała, że o ile kierunki przepływu stali mogą sprzyjać zmywaniu zasypki kadziowej z lustra stali to powierzchniowa wartość prędkości stali nie osiąga wartości krytycznej powyżej której obserwuje się to nie korzystne zjawisko (rys.3c). Dodatkowo zaprojektowane przegrody gazoprzepuszczalne stymulują ruch wznoszący w kadzi pośredniej pomiędzy strefą jej zalewania i opróżniania (rys.3d).



Rys. 3. Fizyczna i numeryczna analiza układu dwu-fazowego ciecz-gaz w kadzi pośredniej z systemem iniekcji argonu: a) prędkość pionowa pęcherzy gazowych [41], b) średnica pęcherzy gazowych [41], c) prędkość i kierunki przepływu stali przy powierzchni swobodnej [42], d) pionowe i poziome tory przepływu stali [43]

Innym stosowanym do modyfikacji przepływu stali rozwiązaniem jest zamontowanie w przestrzeni roboczej kadzi pośredniej przegrody ceramicznej z otworami, zadaniem których jest nie tylko stymulowanie pędu ośrodka ciągłego, ale również wychwytywanie wtrąceń niemetalicznych. Na rysunku 4a, obserwuje się liczne obszary recyrkulacji ciekłej stali po obu stronach przegrody filtrującej. Uzyskany obraz przepływu głównego strumienia stali w symulacjach komputerowych został potwierdzony wynikami uzyskanymi podczas symulacji fizycznych (model wodny).



Rys. 4. Kadź pośrednia z filtrem ceramicznym: a) kierunki przepływu stali, b) rozkład KMnO4 w wodzie [44]

# 5. Modyfikowanie hydrodynamiki w kadzi pośredniej wylewem osłonowym kadzi głównej

Strukturę hydrodynamiczną przepływu ciekłej stali można również modyfikować poprzez głębokość zanurzenia lub konstrukcję wylewu osłonowego kadzi głównej. W tablicy 1 zaprezentowano wyniki dotyczące zakresu strefy przejściowej przy odlewaniu kadzią pośrednia zasilana poprzez standardowy wylew osłonowy. Zwiększając głębokość zanurzenia standardowego wylewu osłonowego w ciekłej stali o 0,3 m zwiększa się masa stali składzie chemicznym o 2 tony. Natomiast utrzymanie stałej głębokości o pośrednim zanurzenia wylewu osłonowego w ciekłej stali, ale zmniejszenie wysokości słupa metalu o 0.225 m w kadzi pośredniej przy przejściu na kolejny przygotowany do odlewania wytop zmniejsza ilość stali o składzie pośrednim o 9 ton. W jednym jak i w drugim przypadku bardzo ważne jest, aby podczas wymiany kadzi głównych wylew osłonowy był zanurzony w ciekłej stali podczas ponownego uruchomienia procedury zasilania kadzi pośredniej. Na strukturę hydrodynamiczną w kadzi pośredniej można wpływać przez zmianę konstrukcji wylewu osłonowego. W przypadku kadzi pośredniej trój-wylewowej można zredukować różnicę w hydrodynamice pomiędzy poszczególnymi wylewami stwarzając zbliżone warunki dla procesu krzepniecia wszystkich odlewanych w tym samym czasie wlewków (tabl. 2). Głębokość zanurzenia wylewu osłonowego kadzi głównej wpływa również na procesy rafinacji ciekłej stali w kadzi pośredniej. W przypadku kadzi pośredniej typu delta sześciowylewowej i wyposażonej w wylewy dozatorowe zwiększenie głębokości zanurzenia wylewu osłonowego spowodowało zwiększenie ilości wtrąceń niemetalicznych asymilowanych przez fazę żużlową. Natomiast najbardziej narażone na zanieczyszczenie wtraceniami niemetalicznymi były wylewy 3 i 4 zlokalizowane w bezpośredniej bliskości strefy zasilania kadzi pośredniej [48].

Tabela 1. Struktura hydrodynamiczna w kadzi posredniej [43-46]							
Głębokość zanurzenia wylewu osłonowego w ciekłej stali, m	Zakres strefy przejściowej, s	Masa odlanej stali o składzie pośrednim, Mg	Wysokość słupa ciekłej stali w kadzi pośredniej, m	Zakres strefy przejściowej, s	Masa odlanej stali o składzie pośrednim, Mg		
0.1	741	×	0.7	756	×		
0.2	756	+0.5	0.625	702	-1.9		
0.3	772	+1.1	0.55	584	-6.1		
0.4	795	+1.9	0.475	496	-9.2		

Tabela 2. Struktura hydrodynamiczna w kadzi pośredniej zasilanej stalą za pomocą standardowego lub zmodyfikowanego wylewu osłonowego [47]

Typ wylewu osłonowego	Wylew	Zakres strefy przejściowej, s	Łączna masa odlanej stali o składzie pośrednim, Mg	Przepływ tłokowy, %	Przepływ idealnego mieszania, %
Standardowy	1	1507	31.2	9.52	53.93
	2	1519		21.86	48.69
_	3	1519		10.12	53.91
Zmodyfikowany	1	1683	33.2	8.37	57.95
	2	1607		11.15	50.80
	3	1544		10.52	49.13

Jednym z proponowanych rozwiązań dotyczących modyfikacji konstrukcji wylewu osłonowego kadzi głównej jest zastosowanie otworów bocznych. Na rysunku 5 przedstawiono wektorowe pola przepływu stali w kadzi pośredniej jedno-wylewowej zasilanej wylewem klasycznym i wylewem z otworami bocznymi [49]. W rozwiązaniu klasycznym w przestrzeni roboczej kadzi pośredniej formują się dwa obszary pionowej

cyrkulacji stali, których ruch w środkowej części kadzi jest opadający (rys.5a). Natomiast w sytuacji zastosowania otworów bocznych główny strumień stali zostaje ukierunkowany w stronę systemu zatyczkowego tworząc zarówno pionowe jak i poziome układy recyrkulacji stali w środkowej części kadzi pośredniej. Przy zaproponowanym rozwiązaniu konstrukcyjnym uzyskano ponad 30% udział przepływu stagnacyjnego, dlatego położenie otworów jak i ich rozmiar, kształt i ilość w wylewie osłonowym wymaga dalszych badań modelowych.



Rys. 5. Kadź pośrednia stosowana w procesie odlewania wlewków płaskich: a) standardowy wylew osłonowy, b) wylew osłonowy z bocznymi otworami [49]

Zaprezentowane w tablicach 1 i 2 dane są wypadkową modyfikacji struktury wskutek nie tylko zmiany geometrii wylewu hydrodynamicznej w kadzi pośredniej osłonowego, ale również głębokości jego zanurzenia w ciekłej stali. Na rysunku 6 zaprezentowano wyniki dotyczące przepływu ciekłej stali w strefie zalewania kadzi pośredniej przy dwóch głębokościach zanurzenia standardowego wylewu osłonowego tj. 0,1 i 0,4 m. Głębsze zanurzenie wylewu osłonowego powoduje modyfikacje przepływu stali również w skali mikro, ponieważ zwiększa się obszar recyrkulacji stali pomiędzy wylewem a tylną ścianą boczną kadzi pośredniej (rys. 6b). Zaprezentowane wyniki na rysunku 6 dotyczyły modelu numerycznego nieuwzględniającego geometrii wylewu osłonowego. Dlatego w kolejnych etapach badań, zwłaszcza dotyczących modyfikacji konstrukcji wylewu osłonowego rozbudowano domenę obliczeniową, a profil prędkości ciekłej stali wpływającej do kadzi pośredniej był efektem oddziaływania strugi ciekłej stali z przestrzenią roboczą wylewu osłonowego. Był to ważny etap poznawczy badań ponieważ, w zmodyfikowanej konstrukcji wylewu osłonowego kadzi głównej powstają obszary recyrkulacyjne oddziałujące na pęd strumienia zasilającego i formowanie się hydrodynamiki w przestrzeni roboczej kadzi pośredniej.



A. Cwudziński

Rys. 6. Strefa zalewania jedno-wylewowej kadzi pośredniej: a) głębokość zanurzenia 0.1 m, b) głębokość zanurzenia 0.4 m [50]

Na rysunku 7a przedstawiono wykres zależności przepływu ciekłej stali w funkcji długości zmodyfikowanego wylewu osłonowego. Zauważono, iż rozprężanie strumienia ciekłej stali spowodowało znaczne zmniejszenie prędkości (odcinek 0,3-0,4 m). Natomiast ponowne sprężenie strumienia ciekłej stali spowodowało wzrost przepływu prędkości. Reasumując, analiza kolejnych odcinków wylewu osłonowego, wykazała ostateczne zmniejszenie prędkości przepływu ciekłej stali o 77%. Jest to bardzo istotna informacia, umożliwiajaca ewentualne zwiekszenie predkości odlewania bez szkody dla pracy kadzi pośredniej. Zwłaszcza, że przy zastosowaniu standardowego wylewu osłonowego prędkość przepływu stali już wzrasta o 10% po przepłynięciu tylko odcinka limitującego długość wylewu. Boczne otwory w wylewie osłonowym testowano również, w przypadku kadzi pośredniej sześciowylewowej również nie uzyskując zmniejszenia objętości przepływu stagnacyjnego w stosunku do wariantu kadzi pośredniej zasilanej wylewem standardowym (rys. 7b). Natomiast zarejestrowano poprawę zdolności rafinacyjnej ciekłej stali z wtrąceń niemetalicznych w zakresie wielkości 5-50 µm o około 4%. W przypadku badań symulacyjnych wykonywanych za pomocą modeli numerycznych istotna jest również walidacja modelu i konfrontacja otrzymanych wyników z danymi zarejestrowanymi w trakcie badań na symulatorze fizycznym lub pracy rzeczywistego obiektu przemysłowego. W związku, z tym realizowane badania miały charakter wielo ścieżkowy, celem osiągnięcia procesie wyników najbardziej zbliżonych do występujących W analizowanym technologicznym. Na rysunku 7c przedstawiono przykładowe zestawienie zgodności wyników uzyskanych podczas symulacji numerycznych, fizycznych i badań przemysłowych. W analizowanym przypadku model numeryczny lepiej korelował z wynikami uzyskanymi w trakcie badań laboratoryjnych (symulator fizyczny) niż z danymi zarejestrowanymi w trakcie przemysłowej sekwencji odlewania (poziom zgodności 3). Dlatego do określonego przypadku technologicznego dobierany jest indywidualnie model numeryczny, który następnie poddaje się testom potwierdzającym możliwość jego zastosowania. Tak dobrany model numeryczny był z powodzeniem zastosowany do oceny wpływu asymetrycznego usytuowania względem siebie wylewu osłonowego i podstrumieniowego regulatora turbulencji w kadzi pośredniej jedno-wylewowej (rys.7d). Przesunięcie wylewu osłonowego o 0,075 m w kierunku jednej z bocznych ścian wzdłużnych kadzi powoduje zdecydowaną modyfikację w strukturze przepływu stali (zamiana cyrkulacji poziomej w pionową) przy zastosowaniu tego samego podstrumieniowego regulatora turbulencji.



Rys. 7. Wylew osłonowy kadzi głównej, a praca kadzi pośredniej: a) rozkład prędkości stali w zmodyfikowanym wylewie osłonowym [51], b) objętość przepływu stagnacyjnego i poziom rafinacji stali z wtrąceń niemetalicznych [52], c) wzajemna relacja wyników uzyskanych podczas symulacji komputerowych, eksperymentów laboratoryjnych i przemysłowych [53], d) makro-hydrodynamika przepływu stali [54]

# 6. Korekta składu chemicznego ciekłej stali w kadzi pośredniej - metoda impulsowokrokowa

W latach 2017-2019 kontynuowano badania dotyczące możliwości podawania dodatków stopowych do ciekłej stali na etapie kadzi pośredniej w trakcie ciągłego odlewania stali. Badania dotyczyły metody impulsowo-krokowej, opracowanej w ramach projektu badawczego realizowanego w latach 2011-2014 [26, 55-57]. Badania dotyczyły między innymi walidacji modelu numerycznego za pomocą symulatora fizycznego dzięki doposażeniu stanowiska w pompę umożliwiającą ciągłe podawanie znacznika w trakcie eksperymentów laboratoryjnych (rys. 8a). Na podstawie wykonanych badań potwierdzono

przydatność zastosowanego modelu numerycznego do analizy procesu homogenizacji chemicznej dodatku stopowego z ciekła stalą. Następnie zweryfikowano wpływ masy dodatku stopowego przypadającej na pojedynczą porcję wprowadzaną do stali metodą impulsową oraz odstępu czasowego pomiędzy impulsowym a krokowym podawaniem kolejnych porcji dodatku stopowego. Na podstawie symulacji numerycznych, stwierdzono, że masa dodatku stopowego powinna ściśle odpowiadać ilości wymaganej do zrealizowania założonej korekty składu chemicznego (rys. 8b). Nie bez znaczenia okazał się również czas pomiędzy wprowadzeniem dodatku stopowego za pomocą impulsu a inicjacją jego podawania metodą krokową [59]. Weryfikowano również zachowanie się różnych dodatków stopowych w kadzi pośredniej. Również w przypadku reaktora przepływowego jakim jest kadź pośrednia dodatki lżejsze niż ciekła stal trudniej rozprzestrzeniają się w objętości roboczej kadzi pośredniej, przez co czas mieszania rejestrowany na wylewie kadzi pośredniej jest bliski czasowi odlewania pojedynczego wytopu. Natomiast w przypadku takich metali, jak Ni, Co, Cu wymagany poziom 95% homogenizacji chemicznej ciekłej stali stopowanej wyżej wymienionymi metali można uzyskać w okresie 6 minut, przy średnim czasie odlewania jednego wytopu trwającym 45 minut. Innym ważnym zagadnieniem badawczym zrealizowanym w trakcie projektu badawczego była ocena możliwości zastosowania metody impulsowo-krokowej w urządzeniach do odlewania kilku wlewków jednocześnie. W praktyce przemysłowej urządzenia wielożyłowe z reguły charakteryzują się różnymi konstrukcjami kadzi pośrednich w których występują odmienne warunki hydrodynamiczne. Dlatego w trakcie badań testowano kadzie pośrednie, dwu-wylewowe, trój-wylewowe i sześciowylewowe (rys.1b-d). Na rysunkach 1b-d zaznaczono przykładowe miejsca podawania dodatku stopowego (PDS). PDS były zlokalizowane w bezpośredniej bliskości strefy zasilania kadzi pośredniej. Natomiast PDS zlokalizowane poza strefą zasilania kadzi pośredniej gwarantowały wystarczający zapas czasu wymagany, aby dodatek stopowy mógł się rozpuścić w ciekłej stali. Na rysunku 8d przedstawiono wyniki dotyczące zachowania się Ni w ciekłej stali i opisujące czas mieszania dla poszczególnych wylewów kadzi pośredniej. Stwierdzono, że wlewki odlewane wylewami 3 i 4, które znajdują się najbliżej strefy zasilania kadzi pośredniej cechowały się odmienną jednorodnością chemiczną w pierwszej fazie realizacji procesu korekty składu chemicznego. Natomiast czasy mieszania uzyskane dla wylewów 1, 2, 5 i 6 charakteryzowały się zbliżoną wartością, co nie dyskwalifikuje kadzi wielo-otworowych z możliwości zastosowania w nich metody impulsowo-krokowej. Zbliżone wyniki czasu mieszania na poszczególnych wylewach uzyskano również dla kadzi trójwylewowej [62].



Rys. 8. Homogenizacja chemiczna stali w kadzi pośredniej: a) walidacja modelu numerycznego [58], b) optymalizacja metody impulsowo-krokowej [59], c) krzywe mieszania dla różnych dodatków stopowych [60], d) czas mieszania w procesie korekty składu chemicznego stali dla poszczególnych wylewów [61]

Symulacje numeryczne procesu homogenizacji chemicznej ciekłej stali zrealizowano również dla kadzi dwu-wylewowej typu korytowego i dodatków stopowych w postaci Ni i Al [63]. Uzyskane wyniki dla niklu charakteryzowały się 140 sekundową różnicą w czasie mieszania pomiędzy wylewami. Natomiast w przypadku aluminium różnica wynosiła 70 sekund, ale czas mieszania wyniósł prawie 75% czasu odlewania jednego wytopu. Dlatego w ramach badań statutowych prowadzone są dalsze prace dotyczące zastosowania metody impulsowo-krokowej w procesie ciagłego odlewania stali. Na rysunku 9 zaprezentowano dodatkowo zmodyfikowana kadź pośrednia dwu-wylewowa wyposażona w dwie dodatkowe przegrody usytuowane przed strefami zatyczek kadziowych. Celem wywołanie dodatkowej zainstalowania przegród było cyrkulacji ciekłej stali i zintensyfikowanie procesu mieszania się dodatku stopowego. Na rysunku 9a przedstawiono miejsca zainstalowania przegród. Podawanie dodatku stopowego w postaci Ni lub Al do ciekłej stali inicjowano w dwóch miejscach jednocześnie. Krzywe mieszania dla obu rozpatrywanych dodatków stopowych charakteryzują się występowaniem znamiennych wartości szczytowych, które w przypadku aluminium przyjmują znacznie większe wartości zwłaszcza w relacji do drugiego piku, co potwierdza problem rozprzestrzeniania się aluminium w objętości ciekłej stali (rys. 9b). Na podstawie opracowanych krzywych rozkładu stężenia dodatku stopowego wyliczono czas mieszania niezbędny do uzyskania 95% poziomu homogenizacji chemicznej. W przypadku niklu zastosowanie przegród w kadzi pośredniej spowodowało uformowanie się dodatkowych struktur hydrodynamicznych i skrócenie czasu mieszania o 30% i 14% odpowiednio dla wylewu 1 i 2 w stosunku do kadzi pośredniej z systemem przegród tylko w strefie zalewania. Natomiast w przypadku aluminium czas mieszania nie uległ skróceniu, w związku z tym w przypadku stopów lub metali lżejszych od stali niezbędne jest zastosowanie innych rozwiązań modyfikujących strukturę hydrodynamiczną.



Rys. 9. Homogenizacja chemiczna stali w kadzi pośredniej dwu-wylewowej: a) modyfikacja geometrii wewnętrznej kadzi pośredniej, b) krzywe mieszania dla procesu stopowania Ni i Al, c) czas mieszania dodatku stopowego z ciekłą stalą

#### Podsumowanie

Wykonane w latach 2015-2020 badania naukowe dotyczące metalurgii stali w obszarze kadzi pośredniej stosowanej w ciągłym odlewaniu wpisują się w nurt badań realizowanych przez zagraniczne ośrodki naukowe. Wykazano, że o hydrodynamice przepływu stali w kadzi pośredniej decyduje konstrukcja wylewu osłonowego kadzi głównej, głębokość zanurzenia oraz jego położenie w strefie zasilania kadzi. Ponadto modyfikowanie układu hydrodynamicznego umożliwia optymalizację pracy kadzi pośredniej i jej zastosowanie chociażby do procesu korekty składu chemicznego dodatkami stopowymi. Uzyskane wyniki stworzyły podstawy dla kolejnych badań w obszarze wzajemnych oddziaływań termodynamicznych dodatków stopowych ze stalą, żużlem czy wyłożeniem ogniotrwałym kadzi pośredniej. Ponadto zainicjowany został cykl badań dotyczący hydrodynamiki układu wielofazowego stal - żużel - powietrze w kadziach pośrednich.

#### Podziękowania

Prace naukowe były zrealizowane ze środków przeznaczonych na naukę w ramach otwartych konkursów Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego (IuventusPlus IP2014 006973, 2015-2016) oraz Narodowego Centrum Nauki (Opus 2016/23/B/ST8/01135, 2017-2019) i środków finansowych Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego przekazywanych na realizację badań statutowych w latach 2015-2020.

#### Literatura

- Yang, J., Meng, X. & Zhu, M. (2018). Transient Thermo-fluid and Solidification Behaviors in Continuous Casting Mold: Oscillation Behaviors. *ISIJ International* 58(11), 2071–2078. DOI: 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2018-169.
- [2] Lee, J. H., Kang, M.-H., Kim, S.-K. & Kang, Y.-B. (2018). Oxidation of Ti Added ULC Steel by CO Gas Simulating Interfacial Reaction between the Steel and SEN during Continuous Casting. *ISIJ International* 58(7), 1257–1266. DOI: 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2018-164.
- [3] Kim, M.-S., Park, M.-S., Kang, S.-E., Park, J.-K. & Kang, Y.-B. (2018). A Reaction between High Mn– High Al Steel and CaO–SiO2-Type Molten Mold Flux: Reaction Mechanism Change by High Al Content ([pct Al]0 = 5.2) in the Steel and Accumulation of Reaction Product at the Reaction Interface. *ISIJ International* 58 (4), 686–695. DOI: 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2017-603.
- [4] Ramirez Lopez, P. E., Jalali, N. P. Sjöström, U., Jönsson, P. G., Mills, K. C. & Sohn, I. (2018). Key Lubrication Concepts to Understand the Role of Flow, Heat Transfer and Solidification for Modelling Defect Formation during Continuous Casting. *ISIJ International* 58(2), 201–210. DOI: 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2017-482.
- [5] Xu, M. & Zhu, M. (2015). Transport Phenomena in a Beam-Blank Continuous Casting Mold with Two Types of Submerged Entry Nozzle. *ISIJ International* 55(4), 791–798. DOI: 10.2355/isijinternational.55.791.
- [6] Maleki, A., Taherizadeh, A. & Hosseini, N. (2017). Twin Roll Casting of Steels: An Overview. ISIJ International 57(1), 1–14. DOI: 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2016-502.
- [7] Miłkowska-Piszczek, K. & Falkus, J. (2018). Control and Design of the Steel Continuous Casting Process Based on Advanced Numerical Models. *Metals* 8(8), 591. DOI: 10.3390/met8080591
- [8] Falkus, J. & Miłkowska-Piszczek, K. (2016). Strategy of cooling parameters selection in the continuous casting of steel. *Archives of Metallurgy and Materials* 61(1) 329-334. DOI: 10.1515/amm-2016-0061.
- [9] Derda, W. & Wiedermann, J. (2012). Some aspects of continuous casting of low carbon microalloyed steels with niobium and titanium. *Archives of Metallurgy and Materials* 57(1) 303-310. DOI: 10.2478/v10172-012-0027-2.
- [10] Kargul, T., Wielgosz, E. & Falkus, J. (2015). Application of thermal analysis tests results in the numerical simulations of continuous casting process. *Archives of Metallurgy and Materials* 60(1) 221-225. DOI: 10.1515/amm-2015-0035.
- [11] Wang, Z. & Sohn, I. (2019). Review on the High-Temperature Thermophysical Properties of Continuous Casting Mold Fluxes for Highly Alloyed Steels. *ISIJ International*. DOI:10.2355/isijinternational.ISIJINT-2019-522
- [12] Odagaki, T., Aramaki, N. & Miki, Y. (2018). Estimation of Lubrication and Heat Transfer by Measurement of Friction Force in Mold. *ISIJ International* 58(3), 521–526. DOI: 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2017-562.
- [13] Yang, J., Cai, Z. & Zhu, M. (2018). Transient Thermo-fluid and Solidification Behaviors in Continuous Casting Mold: Evolution Phenomena. *ISIJ International* 58(2), 299–308. DOI: 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2017-445.
- [14] Yan, W., Chen, W., Yang, Y., Lippold, C. & McLean, A. (2015). Effect of Slag Compositions and Additive on Heat Transfer and Crystallization of Mold Fluxes for High-Al Non-magnetic Steel. *ISIJ International* 55(5), 1000–1009. DOI: 10.2355/isijinternational.55.1000.
- [15] Ma, J., Wang, B., Zhang, D. & Song, W. (2018). Optimization of Secondary Cooling Water Distribution for Improving the Billet Quality for a Small Caster. *ISIJ International* 58(5), 915–920. DOI: 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2017-711.

- [16] Han, Y., Yan, W., Zhang, J., Chen, W., Chen, J. & Liu, Q. (2020). Optimization of Thermal Soft Reduction on Continuous-Casting Billet. *ISIJ International* 60(1), 106–113. DOI: 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2019-409.
- [17] Zhang, Y.-Z., Wen Z., Zhao, Z.-W., Huang, J., Wu, W.-F. & Li B.-W. (2019). Velocity Characteristics of Air-mist Jet during Secondary Cooling of Continuous Casting Using PIV and LDV. *ISIJ International* 59(6), 1072–1080. 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2018-735.
- [18] De Leon M. B. & Humberto Castillejos A. (2015). Physical and Mathematical Modeling of Thin Steel Slab Continuous Casting Secondary Cooling Zone Air-Mist Impingement. *Metallurgical and Materials Transactions B* 46(5), 2028-2048. DOI: 10.1007/s11663-015-0373-3.
- [19] Li, B., Lu, H., Shen, Z., Sun, X., Zhong, Y., Ren, Z. & Lei, Z. (2019). Physical Modeling of Asymmetrical Flow in Slab Continuous Casting Mold due to Submerged Entry Nozzle Clogging with the Effect of Electromagnetic Stirring. *ISIJ International* 59(12), 2264–2271. DOI: 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2018-866.
- [20] Sarkar, S., Singh, V., Ajmani S.K., Singh, R.K. & Chacko, Z.E. (2018). Effect of Argon Injection in Meniscus Flow and Turbulence Intensity Distribution in Continuous Slab Casting Mold Under the Influence of Double Ruler Magnetic Field. *ISLJ International* 58(1), 68–77. DOI: 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2017-448.
- [21] Zeng, J., Chen, W., Zhang, S., Li, Y., & Wang, Q. (2015). Development and Application of Final Permanent Magnet Stirring during Continuous Casting of High Carbon Rectangular Billet. *ISIJ International* 55(10), 2142–2149. 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2015-183.
- [22] Oh K.-S., & Chang, Y.W. (1995). Macrosegregation Behavior in Continuously Cast High Carbon Steel Blooms and Billets at the Final Stage of Solidification in Combination Stirring. *ISIJ International* 35(7), 866–875. DOI: 10.2355/isijinternational.35.866.
- [23] Wang S., Alvarez De Toledo, G., Välimaa, K. & Louhenkilpi S. (2014). Magnetohydrodynamic Phenomena, Fluid Control and Computational Modeling in the Continuous Casting of Billet and Bloom. *ISIJ International* 54(10), 2273–2282. DOI: 10.2355/isijinternational.54.2273.
- [24] Jiang, D. & Zhu, M. (2016). Solidification Structure and Macrosegregation of Billet Continuous Casting Process with Dual Electromagnetic Stirrings in Mold and Final Stage of Solidification: A Numerical Study. *Metallurgical and Materials Transactions B* 47(6), 3446–3458. DOI: 10.1007/s11663-016-0772-0.
- [25] Sun, H., Li, L., Ye, D., & Wu, X. (2018). On the Alternate Stirring Mode of F-EMS for Bloom Continuous Castings. *Metallurgical and Materials Transactions B* 49(4), 1909–1918. DOI: 10.1007/s11663-018-1287-7
- [26] Cwudziński, A. (2015). Pulse-Step Method for Liquid Steel Alloying in One Strand Slab Tundish, Ironmaking and Steelmaking 42(5), 373-381. DOI: 10.1179/1743281214Y.0000000239.
- [27] Wang, Q., Qi, F., Li, B., & Tsukihashi, F. (2014). Behavior of Non metallic Inclusions in a Continuous Casting Tundish with Channel Type Induction Heating. *ISIJ International* 54(12), 2796–2805. DOI: 10.2355/isijinternational.54.2796.
- [28] Sahai, Y. (2016). Tundish Technology for Casting Clean Steel: A Review. Metallurgical and Materials Transactions B 47(4), 2095–2106. DOI: 10.1007/s11663-016-0648-3.
- [29] Ling, H., Zhang, L., & Li, H. (2016). Mathematical Modeling on the Growth and Removal of Non-metallic Inclusions in the Molten Steel in a Two-Strand Continuous Casting Tundish. *Metallurgical and Materials Transactions B* 47(5), 2991–3012. DOI: 10.1007/s11663-016-0743-5.
- [30] Wang, Q., Liu, Y., Huang, A., Yan, W., Gu, H., & Li, G. (2020). CFD Investigation of Effect of Multi-hole Ceramic Filter on Inclusion Removal in a Two-Strand Tundish. *Metallurgical and Materials Transactions* B 51(1), 276–292. DOI: 10.1007/s11663-019-01736-4.
- [31] Neumann, S., Asad, A., Kasper, T. & Schwarze, R. (2019). Numerical Simulation of Metal Melt Flow in a One-Strand Tundish Regarding Active Filtration and Reactive Cleaning. *Metallurgical and Materials Transactions B* 50(5), 276–292. DOI: 10.1007/s11663-019-01637-6.
- [32] Ni, P., Ersson, M., Jonsson, L.T.I. & Jönsson, P.G. (2018). A Study on the Nonmetallic Inclusion Motions in a Swirling Flow Submerged Entry Nozzle in a New Cylindrical Tundish Design. *Metallurgical and Materials Transactions B* 49(2), 723–736. DOI: 10.1007/s11663-017-1162-y.
- [33] Wang, Q., Li, B. & Tsukihashi, F. (2014). Modeling of a Thermo Electromagneto-Hydrodynamic Problem in Continuous Casting Tundish with Channel Type Induction Heating. *ISIJ International* 54(2), 311–320. DOI: 10.2355/isijinternational.54.311.
- [34] Zhang, J., Li, J., Yan, Y., Chen, Z., Yang, S., Zhao, J. & Jiang, Z. (2016). A Comparative Study of Fluid Flow and Mass Transfer in a Trumpet-Shaped Ladle Shroud Using Large Eddy Simulation. *Metallurgical* and Materials Transactions B 47(1), 495–507. DOI: 10.1007/s11663-015-0495-7.

- [35] Chen, C., Jonsson, L.T.I., Tilliander, A., Cheng, G. & Jönsson P.G. (2015). A Mathematical Modeling Study of Tracer Mixing in a Continuous Casting Tundish. *Metallurgical and Materials Transactions B* 46(1), 169–190. DOI: 10.1007/s11663-014-0190-0.
- [36] Morales-Higa, K., Guthrie, R.I.L., Isac, M., & Morales, R.D. (2013). Ladle Shroud as a Flow Control Device for Tundish Operations. *Metallurgical and Materials Transactions B* 44(1), 63–79. DOI: 10.1007/s11663-012-9753-0.
- [37] Merder, T. & Warzecha M. (2012). Optimization of a Six-Strand Continuous Casting Tundish: Industrial Measurements and Numerical Investigation of the Tundish Modifications. *Metallurgical and Materials Transactions B* 43(4), 856–868. DOI: 10.1007/s11663-012-9662-2.
- [38] Braun, A., Warzecha, M. & Pfeifer H. (2010). Numerical and Physical Modeling of Steel Flow in a Two-Strand Tundish for Different Casting Conditions. *Metallurgical and Materials Transactions B* 41(3), 549– 559. DOI: 10.1007/s11663-010-9347-7.
- [39] Chattopadhyay, Hasan, K.M., Isac, M., & Guthrie R.I.L. (2010). Physical and Mathematical Modeling of Inert Gas-Shrouded Ladle Nozzles and Their Role on Slag Behavior and Fluid Flow Patterns in a Delta-Shaped, Four-Strand Tundish. *Metallurgical and Materials Transactions B* 41(1), 225–233. DOI: 10.1007/s11663-009-9296-1.
- [40] Chen, D., Xie, X., Long, M., Zhang, M., Zhang, L. & Liao, Q. (2014). Hydraulics and Mathematics Simulation on the Weir and Gas Curtain in Tundish of Ultrathick Slab Continuous Casting. *Metallurgical and Materials Transactions B* 45(2), 392–398. DOI: 10.1007/s11663-013-9941-6.
- [41] Cwudziński A. (2017). Numerical and physical modeling of liquid steel flow structure for one strand tundish with modern system of argon injection, *Steel Research International* 88(9), 1600484. DOI: 10.1002/srin.201600484.
- [42] Cwudziński A. (2018). Physical and mathematical modeling of bubbles plume behaviour in one strand tundish, *Metallurgical Research & Technology* 115 (1), 101. DOI: 10.1051/metal/2017081.
- [43] Cwudziński A. (2018). Numerical and physical modeling of liquid steel in one strand tundish with gas permeable barrier, *Archives of Metallurgy and Materials* 63(2), 589-596. DOI: 10.24425/118978.
- [44] Bartosiewicz, M. & Cwudziński, A. (2019). Influence of Multi-Hole Filter Modification on the Flow Hydrodynamic Structure and Refining Process of Liquid Steel in the One-Strand Tundish. *Archives of Metallurgy and Materials* 64(1), 71-78. DOI: 10.24425/amm.2019.126220.
- [45] Bartosiewicz, M. & Cwudziński, A. (2017). Wpływ głębokości zanurzenia wylewu osłonowego i konstrukcji kadzi pośredniej na zakres strefy przejściowej podczas ciągłego odlewania wlewków płaskich. *Hutnik-Wiadomości Hutnicze* 84(5), 197-200. DOI: 10.15199/24.2017.5.2.
- [46] Bartosiewicz, M. Influence of Liquid Steel Level in One-Strand Tundish on Hydrodynamic Structure During Continuous Steel Casting Process. XX Międzynarodowa Studencka Sesja Naukowa Materiały i Technologie XXI Wieku, 17 maj 2018 (s. 1-6) Katowice, Polska: Politechnika Śląska.
- [47] Bartosiewicz, M. & Cwudziński, A. Liquid steel hydrodynamic structures in the three strand tundish with a modified ladle shroud based on the residence time distribution curves. In 28th International Conference on Metallurgy and Materials, 22-24 Mai 2019 (pp. 65-70). Brno, Czechy: Tanger Ltd.
- [48] Bartosiewicz, M. & Cwudziński, A. (2018). Wpływ wylewu osłonowego kadzi stalowniczej i zmiany jego położenia na proces flotacji wtrąceń niemetalicznych z ciekłej stali w sześcio-wylewowej kadzi pośredniej. *Hutnik-Wiadomości Hutnicze* 85(5), 161-166. DOI: 10.15199/24.2018.5.2.
- [49] Cwudziński, A. (2017). Numerical analysis of modern ladle shroud influence on hydrodynamic conditions of liquid steel flow in one strand slab tundish. In 9th European Continuous Casting Conference, 26-29 June 2017 (pp.791-800), Vienna, Austria: ASMET.
- [50] Bartosiewicz, M. & Cwudziński, A. (2017). Wpływ głębokości zanurzenia rury osłonowej kadzi stalowniczej na strukturę przepływu ciekłej stali w kadzi pośredniej. *Prace Instytutu Metalurgii Żelaza* 69(2), 44-47.
- [51] Bartosiewicz, M. & Cwudziński, A. (2017). Modyfikacja konstrukcji wylewu osłonowego kadzi stalowniczej stosowanego w procesie ciągłego odlewania wlewków płaskich. *Hutnik-Wiadomości Hutnicze* 84(11), 483-488. DOI: 10.15199/24.2017.11.5.
- [52] Bartosiewicz, M. & Cwudziński, A. (2018). Wpływ zastosowania otworów bocznych w wylewie osłonowym i warunków cieplnych na przepływ ciekłej stali w sześciowylewowej kadzi pośredniej. *Hutnik-Wiadomości Hutnicze* 85(10), 334-340. DOI: 10.15199/24.2018.10.1.
- [53] Bartosiewicz, M. & Cwudziński, A. (2020). Influence of modern ladle shroud on hydrodynamic structure in one strand tundish. *Archives of Metallurgy and Materials* 65(1), 27-37. DOI: 10.24425/amm.2019.131093.
- [54] Cwudziński, A. (2019). Influence of Subflux Turbulence Controller and Ladle Shroud Asymmetric Using on Hydrodynamic Conditions in One Strand Slab Tundish. *Metals* 9(1), 68. DOI: 10.3390/met9010068

- [55] Cwudziński, A. (2015). Numerical, Physical, and Industrial Studies of Liquid Steel Chemical Homogenization in One Strand Tundish with Subflux Turbulence Controller. *Steel Research International* 86(9), 972-983. DOI: 10.1002/srin.201400207.
- [56] Cwudziński, A. (2015). Numerical Simulation of the Liquid Steel Alloying Process in a One-Strand Tundish with Different Addition Positions and Flow Control Devices. *Metallurgical Research & Technology* 112(3), 308-1-12. DOI: 10.1051/metal/2015016.
- [57] Cwudziński, A. (2015). Numerical Simulations and Industrial Experiments of Liquid Steel Alloying Process in One Strand Slab Tundish. *Ironmaking and Steelmaking* 42(2), 132-138. DOI: 10.1179/1743281214Y.0000000214.
- [58] Cwudziński, A., Gajda, B., Hutny, A. & Jowsa, J. (2018). Mathematical and physical modeling of alloy behavior feeding by pulse-step method to liquid steel in one strand slab tundish. *Archives of Metallurgy and Materials* 63(4), 2081-2087. DOI: 10.24425/amm.2018.125146.
- [59] Cwudziński, A. (2018). Numerical simulation of steel flow and behaviour of non-metallic inclusions in the six-strand tundish with stopper rod system. *Materials Science Forum* 941, 58-63. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.941.58.
- [60] Cwudziński, A. & Jowsa, J. (2019). Influence of selected alloy additions on time mixing for pulse-step method of liquid steel alloying in the tundish. *La Metallurgia Italiana* 111(1), 20-27.
- [61] Cwudziński A. (2019). Numerical modelling of liquid steel alloying by pulse-step method in six strand billet tundish. In 28th International Conference on Metallurgy and Materials, 22-24 Mai 2019 (pp.95-100), Brno, Czechy: Tanger Ltd.
- [62] Cwudziński, A. (2019). Numerical simulations of liquid steel alloying in the three strand continuous casting bloom tundish. Materials Science Engineering 529, 012070. DOI: 10.1088/1757-899X/529/1/012070.
- [63] Cwudziński A. (2019). Numerical modelling of liquid steel alloying by pulse-step method in two strand slab tundish. In 4th European Steel Technology and Application Days, 24-28 June 2019 (pp.1-6), Düsseldorf, Niemcy: Steel Insitute VDEh.

#### TUNDISH METALLURGY

#### Abstract

The continuous steel casting technology in the industry has been used for decades. New grades and near net shape casting are the mean reasons of current modification and development of continuous casting technology. In the present work, the numerical and physical modelling of liquid steel flow and alloy additions mixing in the tundishes were shown. The research objects were one-strand slab tundish, three- strand blooms tundish, two-strand slabs tundish and six-strand billets tundish. The performed investigations confirm that the ladle shroud can be used as flow control device. Moreover obtained results confirm possibilities of alloying liquid steel in the tundishes.

*Keywords:* continuous steel casting, tundish, flow control devices, steel chemical homogenisation, numerical and physical modelling

# ANALIZA MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA HYDROMETALURGICZNYCH PROCESÓW DO ODZYSKU METALI Z WYBRANYCH ODPADÓW

#### BERNADETA GAJDA

Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów ul. Armii Krajowej 19, 42-200, Częstochowa, Polska Kontakt korespondencyjny: <u>gajda.bernadeta@wip.pcz.pl</u>

#### Streszczenie

W artykule dokonano przeglądu badań przeprowadzonych w ostatnich latach nad zastosowaniem procesów hydrometalurgicznych tj. ługowanie, ekstrakcja rozpuszczalnikowa, elektroliza do odzysku metali z materiałów odpadowych. Materiały do badań stanowiły: szkło odpadowe CRT, odpadowe stalowe puszki po konserwach pokryte warstwą cyny, zużyte baterie typu NiMH oraz inne odpady metalonośne. Zbadano wpływ różnych czynników na efektywność procesu ługowania tj. temperatura, rodzaj czynnika ługującego, stopień rozdrobnienia materiału badawczego oraz czas procesu. Do rozdzielenia jonów metali z roztworu wykorzystano ekstrakcję rozpuszczalnikową oraz proces transportu przez ciekłe membrany. Badania wykazały, że metody hydrometalurgiczne można z powodzeniem stosować do odzysku metali z odpadów.

Słowa kluczowe: recykling, odpady, procesy hydrometalurgiczne, metale krytyczne, ługowanie

#### 1. Wprowadzenie

Zużyty sprzęt elektroniczny stanowi znaczną część strumienia odpadów komunalnych. Szacuje się, że każdego roku zbierane jest około 4 tys. Mg zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego [1]. Brak prawidłowej zbiórki złomu elektronicznego może poczynić duże szkody w środowisku. Zagospodarowanie tak ogromnej ilości złomu tego typu stanowi trudne zadanie, ze względu na zawartość niebezpiecznych metali ciężkich takich jak Pb, As, Hg czy Cd. Jednak przy obecnym zapotrzebowaniu na metale oraz ze względu na kurczące się zasoby i źródła naturalne, odpady metalonośne stanowią cenny surowiec wtórny.

Każdy proces pozyskiwania metalu na drodze hydrometalurgicznej obejmuje szereg typowych operacji jednostkowych, z których najważniejsze to: ługowanie, czyli przeprowadzanie do roztworu cennych składników rudy, koncentratu lub materiału odpadowego, rozdzielenie metali w roztworze (po wcześniejszym usunięciu zawiesiny nierozpuszczonych składników), i wreszcie wydzielenie z roztworu czystego metalu (elektroliza, cementacja, hydroliza, krystalizacja, destylacja, rozkład cieplny, adsorpcja), a także wydzielanie metali z roztworu w postaci trudnorozpuszczalnych związków.

W szczególności trudności sprawia zagospodarowanie zużytych komputerów, które mogą być również źródłem cennych metali, takich jak Ag, Au, Pt, Pd, Ni czy Cu. Dlatego też, na świecie prowadzone są liczne badania nad odzyskaniem z zużytych komputerów metali przy pomocy metod hydrometalurgicznych i pirometalurgicznych [2-5].

Dużym wyzwaniem dla gospodarki odpadami są zużyte monitory, a w szczególności ich części szklane, których recykling jest znacznie utrudniony ze względu na dużą zawartość Pb, Ba i Sr. Metale te, powinny być z nich usunięte zarówno przed procesem składowania, jak i recyklingu. Właściwe, więc wydaje się tu poszukiwanie metod pozwalających na neutralizację własności toksycznych szkieł z monitorów, jak i odzysk metali utrudniających ich recykling [4,6,7]. Problem stanowią również ogromne ilości zużytych baterii, które zaliczane są do odpadów niebezpiecznych. Stanowią one jednak cenne źródło metali wykorzystywanych w nowoczesnych technologiach (metale ziem rzadkich).

Innym przykładem cennego surowca wtórnego są odpadowe stalowe puszki po konserwach pokryte cyną, które stanowią alternatywne źródło tego metalu, a po usunięciu cyny, mogłyby stanowić pożądany wsad w hutnictwie stali. W obecnych czasach ze względu na kurczące się zasoby naturalne oraz rosnące zastosowanie metali w nowoczesnych technologiach (panele słoneczne, drony, telewizory plazmowe, telefony komórkowe czy światłowody) coraz więcej metali zaliczanych jest do grupy metali krytycznych [8].

W prezentowanej pracy, jako materiał do badań służyły zużyte monitory CRT, pyły i inne odpady hutnicze zawierające między innymi cynk, zużyte stalowe puszki po konserwach pokryte warstwą cyny oraz zużyte baterie typu NiMH zawierające oprócz innych cennych metali także lantanowce. Dokonano analizy efektywnego zastosowania procesów hydrometalurgicznych tj. procesu ługowania, ekstrakcji rozpuszczalnikowej, transportu przez ciekłe membrany czy elektrolizy do odzyskiwania metali z wybranych materiałów odpadowych.

#### 2. Metody badań

W prezentowanych badaniach proces ługowania różnych materiałów odpadowych prowadzono w naczyniu szklanym ustawionym na mieszadle magnetycznym typu MS 11 HS wyposażonym w podgrzewacz, przy odpowiednio zadanej temperaturze oraz ustawionej stałej prędkości obrotowej mieszadła 300 obrotów/minutę, a także w chemicznym reaktorze laboratoryjnym produkcji firmy HEL. Najczęściej czas trwania badanego procesu wynosił 3 godziny. Próbki roztworu ługującego pobierano w trakcie trwania procesu, bez jego przerywania. Pobrane próbki roztworów rozcieńczano i poddawano analizie stężeń zawartości ługowanych metali. Analizy stężeń metali w roztworze wykonano przy użyciu spektrometru emisyjnego Agilent MP-AES 4200, w którym do wzbudzenia pierwiastków wykorzystywana jest plazma azotowa o temperaturze 5000<sup>0</sup>K, indukowana mikrofalowo. Spektrometr wyposażony jest w generator azotu typu Agilent 4107 Nitrogen Generator, pobierający azot bezpośrednio z powietrza, dostarczanego za pośrednictwem kompresora.

Jako czynniki ługujące stosowano typowe kwasy nieorganiczne (HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), zasadę NaOH, a także inne związki chemiczne (kwasy organiczne, EDTA – sól sodową kwasu wersenowego itp.).

Stopień wyługowania jonów metalu obliczany był według wzoru (1), gdzie do obliczeń konieczna jest znajomość początkowej zawartości metalu w materiale odpadowym:

$$R = \frac{V_R \cdot c_i}{m_p \cdot \frac{X_i}{100}} \cdot 100\%$$
(1)

gdzie:

R – stopień wyługowania metalu [%],  $V_R$  – objętość roztworu ługującego [dm<sup>3</sup>],  $c_i$  – stężenie metalu w roztworze [g/dm<sup>3</sup>],  $m_p$  – masa próbki [g],  $x_i$  – zawartość wyjściowa metalu w próbce [%].

W procesie ługowania metali z materiałów odpadowych duże znaczenie ma odpowiedni dobór czynnika ługującego, ktory zapewni efektywność procesu oraz w przypadku materiału polimetalicznego - jego selektywność. Jeśli proces ługowania jest nieselektywny występuje koniecznośc zastosowania technik rozdzielania np. ekstrakcji rozpuszczalnikowej, wymiany jonowej, czy transportu przez ciekłe membrany.

Czynniki wpływające na efektywność procesu ługowania mającego na celu przeprowadzenie metali z materiału odpadowego do roztworu to rodzaj czynnika ługującego i jego stężenie, czas procesu, temperatura, stopień rozdrobnienia materiału badawczego, stosunek ciała stałego do objętości cieczy ługującej s/l.

W prezentowanej pracy materiałem badawczym były: odpadowe szkło CRT, zużyte stalowe puszki po konserwach pokryte warstwą cyny, pyły stalownicze, szlam konwertorowy oraz zużyte baterie.

#### 3. Badania odzysku Pb, Ba i Sr z odpadowego szkła CRT

Dużym wyzwaniem dla gospodarki odpadami są zużyte monitory, a w szczególności ich części szklane, których recykling jest znacznie utrudniony ze względu na dużą zawartość Pb, Ba i Sr. Metale te powinny być z nich usunięte zarówno przed procesem składowania, jak i recyklingu. Właściwe, więc, wydaje się poszukiwanie metod pozwalających na neutralizacje własności toksycznych szkieł z monitorów, jak i odzysk metali utrudniających ich recykling. Szkło pochodzące z zużytych monitorów i telewizorów CRT (Cathode Ray Tube) zawiera niebezpieczne związki Pb, Sr, Ba i As, co stanowi od 50% do 85% masy monitora lub telewizora. Każda ze szklanych części odpadu CRT zawiera metale ciężkie w różnych proporcjach. W związku ze zwiększającą się ilością złomu elektronicznego zwiększa się potrzeba opracowania jak najbardziej efektywnych metod ich zagospodarowania czy też unieszkodliwienia. W tym miejscu pojawia się, więc możliwość na stosowanie metod hydrometalurgicznych umożliwiających zagospodarowanie metali ciężkich zawartych w odpadach elektronicznych. Do tej pory odpady te utylizowano poprzez spalanie czy też składowanie. Składowanie natomiast sprawia, że substancje toksyczne wypłukiwane są do gleby, skąd mogą dostać się do wód powierzchniowych i gruntowych, co z kolei ma wpływ na florę i faunę środowiska.

Toksyczność Pb jest znana od dawna, a zatrucie ołowiem może nastąpić, gdy dawka Pb jest większa niż 1 mg na dobę, dlatego też bardzo istotne jest niedopuszczenie do oddziaływania ołowiu na organizmy żywe [4]. Innymi metalami, których udział w szkle monitorów CRT jest dość znaczny jest bar i stront. Bar stosowany jest w komputerach w panelu przednim CRT, aby ochronić użytkowników przed promieniowaniem. Wpływ baru na organizm ludzki również może być niebezpieczny, gdyż powoduje obrzęk mózgu, osłabienie mięśni, uszkodzenie serca, wątroby i śledziony.

Jednym ze sposobów recyklingu szkła CRT, mogłoby być produkowanie z niego nowych lamp katodowych w zamkniętej pętli recyklingu. Proces ten jest jednak bardzo ryzykowny dla przemysłu szklarskiego, ze względu na trudny do określenia skład tych szkieł, który może spowodować zepsucie całej kąpieli szklanej i przerwanie produkcji na kilka godzin lub dni [6]. Dlatego też, aby szkło to zostało użyte w przemyśle szklarskim, należy wyeliminować z niego Ba, Sr i Pb, oraz opracować lepsze technologie sortowania szkła CRT.

Odpadowe szkło CRT można wykorzystać, jako materiał do produkcji zapałek, proszku szkła do wytopów hutniczych zamiast piasku czy żużla, warstw na reaktory atomowe, materiałów kompozytowych, cegieł prasowanych w formy i wykorzystywanych w budynkach, jako cegły dekoracyjne, szkła piankowego do produkcji materiałów porowatych i izolacji termicznych, szkła kolorowego lub włókien szklanych.

Hydrometalurgiczne usuwanie lub znaczące obniżenie zawartości Pb, może zostać przeprowadzone na drodze ługowania kwaśnego lub zasadowego z wykorzystaniem szeregu roztworów ługujących. Celem takiego procesu jest przeprowadzenie możliwie największej ilości jonów ołowiu do roztworu wodnego, a następnie selektywne wydzielanie jonów ołowiu w postaci metalicznej, poprzez np.: strącanie chemiczne, wymianę jonową lub wydzielanie elektrolityczne. Podstawowym ogniwem - w tym łańcuchu procesowym - jest ługowanie materiału zawierającego ołów. W tym przypadku do głównych parametrów fizykochemicznych, należy zaliczyć: rodzaj czynnika ługującego i jego stężenie w roztworze, uziarnienie materiału wsadowego, stosunek mas fazy rozproszonej i fazy ciągłej (solid/liquid), temperaturę procesu, jego czas trwania oraz intensywność mieszania. Z tego zestawienia parametrów widać wyraźnie złożoność omawianego problemu. Przeprowadzone badania pozwoliły na ustalenie optymalnych warunków usuwania ołowiu ze szkła w roztworach HNO<sub>3</sub>. Najefektywniejsze warunki wyznaczone doświadczalnie to: stężenie kwasu 1 mol/dm<sup>3</sup>, wielkość ziaren szkła  $1\div2$ mm, stosunek s/l = 8/10. Optymalna temperatura procesu to  $80^{0}$ C, czas co najmniej 150 min przy intensywności mieszania 400 obr/min [1].

Przeprowadzano również badania mające na celu znalezienie odpowiedniego efektywnego czynnka ługującego do usuwania baru ze szkła CRT. Stwierdzono, że na wyniki badań wpływa również przygotowanie materiału odpadowego do badań. Przygotowanie to obejmowało: wstępne kruszenie szkła w moździerzu mosiężnym; kruszenie szkła w szczękowej kruszarce laboratoryjnej, przesiewanie uzyskanego materiału z wykorzystaniem przesiewacza laboratoryjnego celem uzyskania frakcji wymaganej wielkości uziarnienia, ujednolicanie składu chemicznego szkła w mieszalniku bębnowym oraz ilościowa analiza chemiczna materiału badawczego.

Do wymywania baru ze szkła zastosowano typowe czynniki ługujące tj. HCl, HNO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COOH, jednak wydajność wymywania nie przekraczała kilku procent [2-4]. Uzyskane wyniki świadczyły o tym, że zachodzi konieczność szukania nowych czynników ługujących i parametrów mogących zintensyfikować przebieg procesu np.: podwyższenie temperatury

procesu, zwiększenie czasu, obniżenie wielkości ziarna czy podniesienie stężenia czynnika ługującego. Z uwagi na fakt, iż efektywny proces ługowania baru roztworami kwasu azotowego (V) (najefektywniejszy z grupy kwasów nieorganicznych) wymaga wysokiej temperatury (80°C) oraz pracochłonnego mielenia szkła oraz stężenia kwasu równego 2 mol/dm<sup>3</sup> (wpływ na środowisko) rozpoczęto poszukiwania innego, efektywniejszego czynnika ługującego (bezpieczniejszego dla środowiska naturalnego). Na rys.1. przedstawiono zależność stopnia wyługowania R(%) Ba(II) ze szkła od czasu oraz rodzaju i stężenia czynnika ługującego.



Rys. 1. Zależność stopnia wyługowania R(%) Ba(II) ze szkła od czasu i rodzaju czynnika ługującego, stosunek s/l=1/10, T-20 °C, stężenie czynników – 0,2 mol/dm<sup>3</sup>, frakcja szkła <50µm, brak mieszania [5,6]

Jako czynniki ługujące wykorzystano rzadko stosowane związki organiczne tj. CH<sub>3</sub>COOH, CH<sub>3</sub>COONa, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Na<sub>3</sub>O<sub>7</sub> czy EDTA - sól sodową kwasu etylenodiaminooctowego (kwasu wersenowego). Wyniki badań (rys.1) pokazały, że zastosowanie czynnika organicznego EDTA może dać lepsze efekty niż stosowany wcześniej kwas azotowy(V). Zastosowanie EDTA w temperaturze 80<sup>o</sup>C pozwoliło na wyługowanie po 24h około 50% baru ze szkła. Materiał badawczy wymagał jednak domielenia w celu osiągnięcia wielkości ziaren <0,05 mm (tab.1). Jak widać efektywność takiego procesu zmienia się ze zmianą warunków doświadczalnych. Badania obejmowały porównanie wpływu takich czynników jak: stężenie kwasu, temperatury oraz wielkości uziarnienia szkła na przebieg procesu ługownia kwasem azotowym(V) i roztworem EDTA. Wykazano, że EDTA posiadając zdolność kompleksowania jonów, w zakresie temperatur (20-80<sup>o</sup>C), pozwolił na uzyskanie wyższego poziomu R(%) w porównaniu do roztworów kwasu azotowego(V). Wykazano, że obniżanie wielości ziarna pozytywnie wpływa na intensyfikację procesu, podobnie jak wzrost temperatury[5,6].

Tabela 1. Zależność stopnia wyługowania baru R% od czasu trwania procesu. Frakcja szkła <0,05 mm; Temperatura  $80^{0}$ C, czynnik <u>lugujący 0,2mol/dm<sup>3</sup> roztwór EDTA</u>, s/l =1/10

Stopień wyługowania baru R[%]				
6h	25			
12h	35			
24h	50			

W procesach metalurgicznych jak i hydrometalurgicznych ważnym czynnikiem determinującym przebieg procesów jest temperatura. Zwiększanie temperatury w zakresie od 20 do 80°C skutkowało wzrostem wartości stopnia wyługowania Ba(II). Szczególnie wyraźnie dało się to zaobserwować przez porównanie jego wartości odnoszących się do temperatury otoczenia i temperatury najwyższej. Opracowanie doświadczalnych wielości k<sub>a</sub> (pozorna stała początkowej szybkości reakcji) umożliwiło wyliczenie teoretycznego pomocniczego parametru  $\gamma$  (równanie 2):

$$\gamma = \frac{k_{a(T+10)}}{k_{a(T)}} \tag{2}$$

gdzie:

 $k_a$  - eksperymentalna pozorna stała szybkości procesu, [ $s_{\cdot 1}$ ] T- temperatura, [K].

Wartość tego współczynnika, w wybranych warunkach prowadzonych badań, wyniosła 1,20 dla energii aktywacji (wyliczonej na podstawie równania Arrheniusa) równej 18,80 kJ/mol.

W takim przypadku można przyjąć założenie o kontroli procesu w obszarze dyfuzyjnym szkła.

#### 4. Odzysk cyny z pyłów i odpadowych puszek po konserwach

Kolejnym wyzwaniem pozwalającym na ocenę możliwości zastosowania procesów hydrometalurgicznych były badania odzysku cyny z pyłów pochodzących z odpadów stalowych oraz z odpadowych stalowych puszek po konserwach. Przeprowadzono wstępne badania ługowania cyny, cynku i żelaza z pyłów pochodzących z linii technologicznej przerobu odpadów stalowych, zawierających cynę. Badaniom poddano materiał, pochodzący z filtrów workowych z linii technologicznej przerobu odpadów. Na podstawie analizy chemicznej stwierdzono, że przeciętna zawartość badanych metali w pyle z filtrów wynosiła: cyna – 0,70 %, cynk – 1,35 %, żelazo – 26,6 %. Proces prowadzono w środowisku kwaśnym HCl i HNO<sub>3</sub> oraz alkalicznym NaOH. Najlepsze efekty uzyskano w przypadku roztwarzania cyny w roztworach kwaśnych i alkalicznych o stężeniach 1 mol/dm<sup>3</sup> i wyższych a także cynku w roztworach kwaśnych o podobnych stężeniach przy stosunku masy fazy stałej do objętości roztworu równym 1:100 [7].

W trakcie prowadzonych prac badawczych związanych z analizą możliwości zastosowania wybranych metod mechanicznej i hydrometalurgicznej obróbki odpadowych puszek konserwowych w procesach odzysku zawartej w nich cyny, przeprowadzono próby standaryzacji badanego materiału blach w zakresie możliwości wskazania właściwych wariantów technologicznych [9].

Wyniki badań wykazały jednak bardzo duże zróżnicowanie pod względem badanych gramatur pokryć cynowych jak również warstw i rodzajów lakierów ochronnych znajdujących się na powierzchni blach. Fakt ten potwierdził brak możliwości standaryzacji próbek badanego materiału, pozwalającej na dobór odpowiedniej metody odzysku cyny i ustalenie jej parametrów procesowych. W związku z powyższym zdecydowano do badań wykorzystać stalowa blachę pokrytą warstwą cyny, czyli standardowy materiał wykorzystywany w skali przemysłowej do produkcji puszek konserwowych. Do dalszych badań wyselekcjonowano próbki blach pochodzące z zakładu produkującego puszki na konserwy. Aby skutecznie odzyskiwać cynę, lub usuwać ja w celu poprawienia atrakcyjności puszek czy blach odpadowych, jako materiał wsadowy w hutach (normy zawartości cyny) należy skutecznie usunąć warstwę farb i lakierów. Warstwa ta hamuje proces ługowania cyny roztworem NaOH. Przeprowadzono badania nad możliwością mechanicznego usuwania warstw farb i lakierów [10]. Badane próbki, przed poddaniem ich procesowi ługowania skierowano do laboratoryjnego młynka młotkowego celu mechanicznego usunięcia warstwy hamującej roztwarzanie cyny. Wyniki badań wykazały częściowe usuniecie występujących wcześniej warstw lakierów oraz częściową utratę cyny. Biorąc pod uwagę powyższe dane zdecydowano o wyznaczeniu dalszego kierunku badań obejmującego metody usuwania warstw lakierów z powierzchni ocynowanych blach stalowych w sposób niepowodujący zarówno powstawania strat cyny jak również występowania emisji zanieczyszczeń pyłowogazowych zawierających cynę. W tym celu zastosowano nowatorską metodę chemicznego usuwania warstw lakierów, która oprócz swej skuteczności w zakresie właściwego przygotowania ocynowanych blach (po usunięciu lakierów) do dalszego ich odzysku metodami hydrometalurgicznymi, przewiduje również możliwość bezpiecznego dla środowiska postępowania z powstałym odpadem usuniętych lakierów - zawierającym w swym składzie bisfenol A (BPA). Metoda ta została opisana w dwóch zgłoszonych wnioskach patentowych [11,12]. Próbki blach poddano chemicznemu działaniu roztworu reakcyjnego w odpowiednio dostosowanej temperaturze. Na podstawie przeprowadzonych badań, stwierdzono, że podczas procesu trwającego 30 minut, nastąpiło usunięcie 100% wszystkich wcześniej występujących na ich powierzchni warstw lakierów. Przeprowadzony proces nie spowodował powstawania ubytków cyny z powłok obrabianych próbek blach, co widać na przedstawionym rysunku 2. Stwierdzono również, że usunięte warstwy lakierów przeszły do formy zawiesiny łatwo sedymentującej wewnątrz naczynia, reaktora. Po skutecznym usunięciu warstw farb i lakierów przystąpiono do badań odzysku cyny w procesie ługowania w roztworze NaOH.



Rys. 2. Porównanie stopnia wyługowania cyny w 1 M roztworze NaOH w temperaturze 20°C z blach o różnych pokryciach lakierów i rodzajach przeprowadzonej obróbki: 1 – blacha nie pokryta warstwą farb i lakierów; 2 – blacha pokryta warstwą dwustronnie w/w warstwą; 3 – blacha dwustronnie pokryta warstwą po młotkowaniu; 4 – blacha dwustronnie pokryta warstwą farb i lakierów po chemicznym jej usunięciu [16]

W przeprowadzonych badaniach podjęto próbę określenia wpływu podwyższonej temperatury na wzrost efektywności procesu ługowania cyny [13,14]. Na podstawie wyników badań wyznaczono optymalne warunki ługowania próbek blach po chemicznym usunięciu warstwy farb i lakierów tj. 1M roztwór NaOH w czasie 180 minut. Zbadano również korzystny wpływ temperatury procesu (w temperaturach 40, 60, 90°C) określając stopień wyługowania cyny wg. równania (1). Wartości te odpowiadają odpowiednio osiągniętym stopniom wyługowania wynoszącym: 79,6; 92,5 97,2%. Przeprowadzone badania pozwoliły na wyznaczenie energii aktywacji oraz określenie mechanizmu procesu ługowania. Podjęto również próbę elektrowydzielenia cyny z roztworów po wcześniejszym ługowaniu próbek blach obustronnie pokrytych cyną. Materiał badawczy stanowił roztwór powstały po ługowaniu cyny (w czasie 1800s, temperaturze 90°C). Elekrowydzielenie przeprowadzono za pomocą laboratoryjnego elektrolizera z zastosowanymi elektrodami grafitowymi. Proces przeprowadzono w różnych temperaturach przy napięciu prądu elektrycznego U= 3,5 V, natężeniu I= 0,15 A. Po upływie 60 minut od rozpoczęcia procesu stwierdzono, że proces wydzielania osadu katodowego został zakończony, gdyż nie powstawały już nowe przyrosty osadu. Wydzielony osad wraz z katodą osuszono i zważono, a następnie przeprowadzono jego analizę mikroskopową. Badania identyfikacji substancji przeprowadzone za pomocą urządzenia dyfrakcji rentgenowskiej potwierdziły, że otrzymany osad w postaci gąbki wydzielonej w prowadzonym procesie elektrowydzielania stanowi czystą cynę w formie metalicznej.

Uzyskane wartości stopni wydzielania cyny (określające aktywność procesu) z roztworów pozwoliły na ustalenie ostatecznych poziomów odzysku cyny z prowadzonych procesów, w skład których wchodziły: chemiczne usunięcie warstw lakierów, ługowanie, eletrowydzielanie z roztworów po ługowaniu. Wydzielenie cyny w temperaturze 90°C osiągnęło wartość 89% [15,16].

#### 5. Badania odzysku cynku z materiałow odpadowych

Odpady zawierające cynk są generowane w przemyśle metalurgicznym głównie w galwanizerach, w hutach oraz w zakładach recyklingu odpadów itd. Są to głównie popiół cynkowy, zgary cynkowe, pyły lotne z elektrycznego pieca łukowego i eksploatacji wytapiania, złom samochodowy, osady ściekowe itp. Cynk występujący w surowcach wtórnych występuję w formie metali, tlenków i/lub stopu o różnym poziomie zanieczyszczeń w zależności od ich źródła. W Europie ok. 30 % rocznego zużycia cynku stanowi cynk tzw. wtórny lub cynk zawracany. Technologie hydrometalurgiczne są cennym uzupełnieniem technologii hutniczych oraz stanowią podstawę technologii recyklingu materiałów odpadowych. Wiele technologii hydrometalurgicznych opartych głównie na procesie ługowania, oczyszczaniu roztworu przygotowywanego do odzyskania cynku na drodze elektrolizy stosowanych jest w przemyśle do produkcji cynku z surowców naturalnych, oraz metodach wykorzystanych w procesach recyklingu odpadów. Należy podkreślić, iż niektóre z zalet technologii hydrometalurgicznych tj. lokalizacja zakładów w pobliżu surowca, wysoki stopień odzysku surowca, możliwość przetwarzanie ubogich koncentratów lub półproduktów, oraz materiałów odpadowych, zmniejszenie emisji szkodliwych gazów itp. powodują dynamiczny rozwój tego typu technologii stosowanych na całym świecie [17].

Mając na uwadze konieczność ograniczenia eksploatacji złóż naturalnych, na rzecz odzysku metali z odpadów przemysłowych, pyłów, szlamów, przewiduje się możliwość ciągłego wzrostu zastosowań procesów hydrometalurgicznych. Proces ługowania pozwalający na wymycie ze stałych odpadów tego typu odpadów zależy od rodzaju użytego czynnika ługującego a także składu chemicznego, mineralogicznego i właściwości ługowanego materiału.

Jako materiał badawczy wykorzystano szlam konwertorowy. Przeprowadzono analizę sitową szlamu (po wysuszeniu) oraz zbadano za pomocą mikroskopu skaningowego skład poszczególnych frakcji. Stwierdzono, że największa zawartość cynku, na poziomie 3,16% jest w frakcji 2,5 mm zawierającej jednocześnie najwięcej żelaza – 56,61%. Średnia zawartość cynku w szlamie jest na stałym zbliżonym poziomie i wynosi 2,50%. Brak jest znaczących różnic składu chemicznego pod względem zawartości cynku i żelaza w analizowanych frakcjach szlamu konwertorowego.

Wykonane wstępne badania z zastosowaniem typowych kwasów nieorganicznych (HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) do procesu ługowania cynku ze szlamu konwertorowego wykazały ich wysoką skuteczność. Uzyskane zadawalające wyniki kinetyki procesu ługowania oraz jego wysokiej efektywności dobranego czynnika ługującego uzasadniają kontynuacje badań nad metodami hydrometalurgicznego odzysku cynku ze szlamów konwertorowych [18].

Podczas produkcji stali w piecach łukowych powstają pyły ogólnie nazywane pyłami stalowniczymi w ilości około 10 do 20 kg na każdą tonę wyprodukowanej stali. Pyły te zawierają głównie takie metale lub ich tlenki jak cynk, kadm, żelazo, ołów, chrom, mangan. Pył hutniczy jest poddawany procesom piro i hydrometalurgicznym w celu odzyskania głównie metalicznego cynku. Wybór pomiędzy przetwarzaniem cynku na drodze pirometalurgicznej lub hydrometalurgicznej zależy od właściwości pyłu, w tym m. in.: wielkości cząstek, ilości wartościowych pierwiastków i faz mineralogicznych, które mogą wskazywać na ilość składników, które mogą być poddane ługowaniu

W pracy [19] prezentowane są wyniki badań nad próbą odzysku cynku z pyłów stalowniczych zawierających także inne metale tj. Fe, Cd, Cu, Pb, Mn i Cr. Podjęta próba wymagała zastosowania mieszanych metod piro i hydrometalurgicznych. Zastosowanie kwasów HCl, HNO<sub>3</sub> oraz H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> spowodowało ekstrakcje do roztworu wodnego zdecydowanie większej ilości cynku, żelaza i manganu oraz niewielkie ilości innych metali,
W odpadach tego typu bardzo istotnym etapem przerobu odpadów jest separacja jonów metali z roztworu po procesie ługowania. Jedną z metod hydrometalurgicznych stosowanych w tym celu jest ekstrakcja rozpuszczalnikowa lub transport przez ciekłe membrany.

Do badań ekstrakcyjnego rozdzielenia metali, jako fazę wodną użyto roztwór chlorkowy powstały w procesie ługowania i poddany elektrolitycznym usunięciu metali (Cu, Pb, Cd i Cr), w którym stężenia cynku, żelaza i manganu wynosiły odpowiednio: 0,4, 0,01 i 0,002 mol/dm<sup>3</sup>. Fazę organiczną stanowił 0,5 M roztwór kwasu di(2-etyloheksylo) fosforowego (D2EHPA) w nafcie, który okazał się selektywnym ekstrahentem w stosunku do metali będą-cych w roztworze. Obie fazy, których objętość wynosiła 50 ml wytrząsano przez 15 minut na wytrząsarce w temperaturze 20<sup>0</sup>C. Po upływie 24 godzin obydwie fazy rozdzielano, a roztwór wodny poddano analizie stężeń metali.

Na podstawie stężeń metali obliczono wydajność ekstrakcji (%E) według wzoru (3):

$$\%E = \frac{C_{i,aq} - C_{f,aq}}{C_{i,aq}} \cdot 100\%$$
(3)

gdzie  $C_{i,aq}$  oznacza stężenie początkowe metalu w fazie wodnej, natomiast  $C_{f,aq}$  to stężenie końcowe metalu w fazie wodnej.

Wyniki powyżej opisanych badań zaprezentowano na rys.3.



Rys. 3. Wydajność ekstrakcji Zn(II), Fe(II) i Mn(II). Faza wodna: roztwory chlorkowe pH=0,1. Faza organiczna: 0.5M roztwór D2EHP w nafcie [19]

Jak wynika z rysunku 3 w roztworze po ekstrakcji zostają praktycznie jony cynku i śladowe ilości manganu. Jony żelaza zostały usunięte do fazy organicznej w całości. Cynk można wydzielić w tych warunkach albo na drodze elektrolizy albo przez strącenie ZnCO<sub>3</sub> a następnie poddać prażeniu w celu uzyskania ZnO.

W roztworach przemysłowych oraz w roztworach uzyskanych w procesie ługowania np. materiałów odpadowych polimetalicznych znajduje się mieszanina różnych kationów metali. Aby skutecznie wydzielić stosunkowo czyste metale należy wykorzystać metody hydrometalurgiczne pozwalające na rozdzielenie metali.

W pracy [20] podjęto próbę selektywnego wydzielenia jonów cynku(II) z polimetalicznych odpadowych roztworów chlorkowych zawierających kationy takich metali jak: nikiel(II), kobalt(II), kadm(II) z zastosowaniem innej metody hydrometalurgicznej tzn. polimerowych membran inkluzyjnych PIM. Jako przenośnik jonów w membranie zaproponowany został związek 1-decyloimidazol syntezowany przez autorów. Uzyskane wyniki pozwoliły zauważyć znaczący wpływ stężenia anionów chlorkowych na proces separacji jonów metali. Stwierdzono, że jony cynku(II) najlepiej wydzielić z roztworu zawierającego 1M anionów chlorkowych. Z roztworu takiego wydzielić można około 88-90% Zn(II). Zdolność do wydzielenia pozostałych jonów kształtuje się w szeregu: Cd(II) > Co(II) > Ni(II). Uzyskane wyniki badań transportu jonów niklu(II), kobaltu(II), kadmu(II) oraz cynku(II) przez PIM wskazują na możliwość zastosowanie tego procesu do selektywnego rozdzielenia a następnie wydzielenia jonów cynku(II) z polimetalicznego roztworu zawierającego jony niklu(II), kobaltu(II) oraz kadmu(II). Wyznaczone na podstawie przeprowadzonych badań parametry takie jak szybkość transportu przez PIM, współczynnik odzysku oraz współczynniki separacji wskazuję na to, że jony cynku(II) można selektywnie oddzielić oraz wydzielić z badanych roztworów. W tym przypadku dobierając odpowiednio stężenie anionów chlorkowych można by wydzielić z roztworu od około 90 do około 99% tych jonów.

#### 6. Badania odzysku metali ze zużytych baterii NiMH

Surowce krytyczne, takie jak metale ziem rzadkich (REE), mają duże znaczenie gospodarcze dla UE, w połączeniu z wysokim ryzykiem związanym z ich dostawą w zależności od bardzo ograniczonych źródeł. Dlatego odzysk tych metali jest niezwykle ważny zarówno ze względów ekonomicznych, jak i środowiskowych. Akumulatory NiMH zawierają nikiel, kobalt, lantan i inne metale ziem rzadkich (REE) i mogą być używane jako wtórne źródło tych metali. Jedną z możliwych metod ich odzyskiwania jest proces hydrometalurgiczny obejmujący następujące etapy: ługowanie akumulatorów, rozdzielanie jonów metali z roztworu ługującego i otrzymywanie produktów końcowych (metali lub ich

związków). Znaczenie metali ziem rzadkich zaliczanych do metali krytycznych ich zastosowanie, własności fizykochemiczne, występowanie, oraz możliwości ich odzysku z użytych baterii NiMH oraz odpadowych magnesów zostały opisane w [21,22]. Biorąc pod uwagę różnorodność składu baterii pochodzących od różnych producentów wydaje się, że proces rozdzielania tych metali z roztworów po ługowaniu wymaga prowadzenia wielu badań nad zwiększeniem efektywności separacji, która wpływa bezpośrednio na czystość odzyskanych na tej drodze metali. W pracach [21,23,24] prezentowano wyniki badań ługowania zużytych akumulatorów NiMH w wodnych roztworach wybranych kwasów organicznych takich jak kwas octowy, mlekowy lub winowy. W rezultacie otrzymano roztwory zawierające jony niklu(II), kobaltu(II), lantanu (III) i ceru(III) o stężeniach odpowiednio do 2,5, 0,4, 0,5 i 0,2 g/dm<sup>3</sup> (rys.4).



Ze względu na dużą liczbę sprzedawanych co roku akumulatorów NiMH stanowią one obiecujące wtórne źródło takich metali, jak nikiel, kobalt i lekkie lantanowce. Wykazano, iż rzadko stosowane a jednocześnie mniej wpływające na środowisko wybrane kwasy organiczne mogą być skutecznie stosowane w pierwszym etapie procesu odzyskiwania metali z zużytych baterii. Wyniki badań wskazują, że metoda ługowania kwasem winowym dała najlepsze wyniki (tj. najwyższe stężenie jonów metali w otrzymanym roztworze). Możliwe jest umieszczenie używanych kwasów w następującej kolejności rosnącego stężenia jonów metali: octowy < mlekowy < winowy. Obserwacje odpowiadają rosnącej sile kwasów, a także ich właściwościom kompleksującym.

Istotne znaczenie w odzysku metali ma ich rozdzielenie zapewniające możliwość uzyskania czystych metali. Przeprowadzono badania możliwości separacji metali z roztworu po ługowaniu baterii na drodze ekstrakcji rozpuszczalnikowej. W procesach ekstrakcji stosowanym do odzysku i rozdzielania metali wybór ekstrahenta ma kluczowe znaczenie. Do stosowanych ekstrahentów metali ziem rzadkich można zaliczyć kwasy fosforoorganiczne takie jak 2-ethylhexyl phosphoric acid-2-ethylhexyl ester (EHEHPA), 2-kwas di-(etyloheksylo) fosforowy (D2EHPA), fosforan tributylu (TBP) i inne [22]. Celem przeprowadzonych badań [25] było określenie możliwości zastosowania ekstrahentów z grupy kwasów fosforoorganicznych do selektywnego procesu ekstrakcji metali tj. Zn, Fe, Ni, Co, La, Ce, Mn, Al z kwaśnych roztworów chlorkowych otrzymanych po ługowaniu zużytych baterii NiMH. Zbadano również wpływ wzrostu pH fazy zasilającej na efektywność selektywnego wydzielania metali. W tabeli 2 pokazano wyniki badań ekstrakcji rozpuszczalnikowej mającej na celu rozdzielenie jonów metali przez wykorzystanie jako ekstrahenty kwasy fosforoorganiczne.

Ekstrahent Wydajność ekstrakcji [%] Zn Fe Ni Co Ce Mn Al La D2EHPA 95,5 100 31 40 100 100 64,6 100 Cyanex 272 70,5 100 43 11 91,2 10 10 3 Cyanex 302 95,6 99,1 28,4 46,8 30,6 96,2 95,5 97 99,9 99,4 99,1 Cyanex 301 89,4 99,7 97,6 22,8 100

Tabela 2. Wydajność ekstrakcji metali z roztworu po ługowaniu baterii typu NiMH w kwasie solnym. Faza wodna: roztwór chlorkowy o pH = 3, Faza organiczna: 0,05 M wybranego ekstrahenta [25] w nafcie

Prezentowane wyniki badań wykazały iż wszystkie zastosowane ekstrahenty mogą być stosowane w procesie ekstrakcji metali tj. Zn, Fe, Ni, Co, La, Ce, Mn, Al z roztworów otrzymanych przez ługowanie zużytych baterii NiMH kwasem solnym. Ze względu na to, iż w roztworze znajduje się aż 8 metali proces ekstrakcji powinnien być kilku etapowy. Wyniki wykazały konieczność kontynuacji badań. Jednocześnie można stwierdzic, iż eliminacja obecności żelaza w roztworze przez zdjecie obudowy stalowej przed procesem ługowania, mogłaby się przyczynić do poprawy selektywności badanego procesu.

# 7. Podsumowanie

Przedstawione wyniki badań wykazują, iż stosowane metody hydrometalurgiczne mogą być skutecznie stosowane do przetwarzania rosnącej ilości odpadów, zwłaszcza zawierających metale. Istotne znaczenie ma również fakt, malejących z roku na rok zasobów naturalnych przy rosnących zapotrzebowaniach na metale w nowoczesnych technologiach. Wydaje się, iż wykorzystanie hydrometalurgicznych procesów jest jak najbardziej uzasadnione a opisane w artykule wyniki badań potwierdzają skuteczność tych metod. Powstają jednak problemy, których rozwiązanie wymusza kontynuacje i intensyfikację badań. Miedzy innymi rozdzielenie metali z roztworu po ługowaniu materiałów odpadowych zawierającego kilka lub kilkanaście metali. Problem separacji jest stosunkowo trudny jednak ma istotny wpływ na czystość odzyskanych w recyklingu metali.

# Literatura

- [1] Strzałkowska, A., Gajda, B. & Siwka, J. (2012), Eksperymentalna charakterystyka procesu ługowania Pb(II) z odpadowych szkieł CRT w roztworach kwasu azotowego(V), *Rudy i Metale Nieżelazne*, s 463-468, R.57, nr 7
- [2] Olawa, M., Gajda, B., Warzecha, M. (2013), Badanie procesu ługownia jonów Sr(II) z odpadowego szkła CRT za pomocą kwasu solnego, w Monografia nr 31 Wydziału Inzynierii Materiałowej i Fizyki Stosowanej, XIV International Scientific Conference "New Technologies and achievements In metalurgy, material engineering and production engineering, (str.450-453)
- [3] Wojtala, M., Gajda, B., (2014). Ługowanie baru z odpadowych szkieł CRT, w: Monografia nr 40, Wydziału Inzynierii Materiałowej i Fizyki Stosowanej, XV International Scientific Conference "New Technologies and achievements In metalurgy, material engineering and production engineering, (str.57-60)
- [4] Wojtala, M., Gajda, B., Siwka, J. (2014). Przygotowanie odpadowego szkła CRT do ponownego zużycia w produkcji materiałów ceramicznych, VII Konferencja Naukowa Energia i Środowisko w Technologiach Materiałów Budowlanych, Ceramicznych, Szklarskich i ogniotrwałych, 21.05-23.05.2014, Opole-Szczyrk, s. 51-54
- [5] Wojtala, M., Gajda, B., Siwka, J. (2015). Ocena efektywności ługowania Ba(II) z odpadowych szkieł CRT.
   W: Monografia Nr 49, Wybrane zagadnienia Technologii Procesowych w Przemyśle, Pr. Zbior. Red.
   E.Kardas, M. Warzechy, s. 91-100
- [6] Wojtala M. Analiza procesu ługowania baru ze szkła ekranów monitorów CRT w roztworach kwasu azotowego(V) i soli sodowej kwasu wersetowego (EDTA), praca doktorska, 2017
- [7] Gajda, B., Gęga, J. & Siwka, J. (2015). Ługowanie wybranych metali z pyłów pochodzących z odpadowych stalowych zawierających cynę. *Hutnik-Wiadomości Hutnicze, T. 82, Nr 11.* s.727-730.
- [8] Gunn G. (2014). Critical Metals Handbook. UK, Wiley
- [9] Siwka, J., Gajda, B. & Reterski, J. (2016). Standaryzacja próbek blach stalowych pochodzących z odpadowych puszek stalowych pokrytych cyną, *Rudy i Metale nieżelazne- Recykling, R.61. Nr 3.* s. 126-131
- [10] Siwka, J., Łapa, R., Reterski, J., Gajda, B., Gęga, J., Hutny, A. (2016). Próba mechanicznego i hydrometalurgicznego przerobu ocynowanych odpadów opakowaniowych z blachy stalowej, w:International Conference "Recycling of Non-Ferrous Metals, Kraków 2-4. 03.2016, s.34
- [11] Gajda, B., Reterski, J. Siwka, J. Zgłoszony wniosek patentowy nr P. 432613, (2020)
- [12] Gajda, B., Reterski, J. Siwka, J. Zgłoszony wniosek patentowy nr. P. 432615, (2020)
- [13] Gajda, B., Gęga, J. & Siwka. J. (2016). Wstępne badania ługowania cyny z wykorzystanych puszek do przechowywania żywności, *Prace Instytutu Metalurgii Żelaza, T. 68, Nr 1*, s.26-29
- [14] Siwka, J., Hutny, A., Gajda, B., Reterski, J., Łapa, R.(2016). Analiza możliwości zastosowania nowej hybrydowej technologii usuwania cyny ze stalowych materiałów opakowaniowych. W: Monografia Nr 57, Ochrona Środowiska i Gospodarka Odpadami, pr. Zbior. Red. J. Siwka, E. Sierka, s. 68-77
- [15] Gajda, B., Siwka, J., Reterski, J. The Influence of Impact Mechanining of Sctapped Steel Sheets of Cans for Acceleration of Tin Leaching Process, (2018). W; 27th Anniversary International Conference on Metallurgy and Materials (Metal 2018). Brno 23-25.05.2018. pp. 1539-1544
- [16] Reterski, J. Zastosowanie wybranych procesów w odzysku cyny z powłok złomowanych stalowych puszek konserwowych, praca doktorska 2018
- [17] Gajda, B. (2015). Wybrane technologie hydrometalurgiczne stosowane w przemyśle cynku. W: Monografia Nr 52, Inżynieria Produkcji. Strona społeczna i przemysłowa. Pr. Zbior. Red. J. Siwka, E. Sierka, s. 112-121
- [18] Ostrowska-Popielska, P., Sorek, A., Gajda, B. (2013) Odzysk cynku ze szlamu konwertorowego przy wykorzystaniu procesów hydrometalurgicznych, *Prace Instytutu Metalurgii Żelaza, T. 65*, *Nr 4*, s.39-45
- [19] Nadolski, M., Gajda, B. (2018). Zinc Recovery from Industrial Waste by Means of Hydro- and Pyromatallurgical Processes. W; 27th Anniversary International Conference on Metallurgy and Materials (Metal 2018). Brno 23-25.05.2018. pp. 1654-1659
- [20] Gajda, B., Skrzypczak A. & Bogacki M. (2015). Wydzielnie cynku(II) z roztworów odpadowych powstających w przemysle metalurgicznym, *Rudy i Metale Nieżelazne, R 60, Nr 1*, s.25-29
- [21] Gęga, J., Gajda, B. (2016). Zastosowanie procesów hydrometalurgicznych do odzyskiwania metali ze zużytych baterii i ogniw małogabarytowych, w: International Conference "Recycling of Non-Ferrous Metals, Kraków 2-4. 03.2016, s.44

- [22] Kołodyńska, D., Fila, D., Gajda, B., Gęga, J., Hubicki, Z. (2019). Rare Earth Elements-Separation Methods Yesterday and Today, w: Applications of Ion Exchange Materials in the Environment (red.) Inamuddin, Ahamed M. I., Asiri A. M., edy. Sprringer, rozdz.8, 161-185, 2019, ISBN; DOI: 10.1007/978-3-030-10430-6\_8
- [23] Gajda, B., Gęga, J., Kołodyńska, D., Hubicki, Z. (2018). Kinetics of Leaching of spent Nickel Hydride Batteries In Chosen Mineral Acids, W: Vth International Conference on Methods and Materials for Separation Processes. Separation Science - Theory and Practice 2018, Kudowa Zdrój, Polska (26 – 30. 08. 2018 r.) pp. 74
- [24] Gajda, B., Gęga, J., Kołodyńska, D., Hubicki, Z. (2017). Preliminary reserch of leaching of spent NiMH batteries with chosen organic acids. 26th Anniversary International Conference on Metallurgy and Materials (METAL 2017), Brno, Czechy (24 – 26. 05. 2017 r.). pp. 1714-1719
- [25] Gajda, B. (2019). Extraction of Metsl Ions from Solutions after Leaching of Spent NiMH Batteries, 28th Anniversary International Conference on Metallurgy and Materials (METAL 2019), Brno, Czechy (22 – 24. 05. 2019 r.). pp. 1470-1475.

# ANALYSIS OF THE POSSIBILITIES OF USING HYDROMETALURGICAL PROCESSES FOR RECOVERY OF METALS FROM SELECTED WASTE

#### Abstract

The article reviews the research carried out in recent years on the use of hydrometallurgical processes, i.e. leaching, solvent extraction, electrolysis for the recovery of metals from waste materials. The research material was waste CRT glass, waste tin cans covered with a layer of tin, used NiMH batteries and other metal-bearing waste. The influence of various factors on the efficiency of the leaching process was examined, i.e. temperature, type of leaching agent, degree of fragmentation of the research material or process time. Solvent extraction and a liquid membrane transport process were used to separate the metal ions from the solution. Research has shown that hydrometallurgical methods can be successfully used in the recycling of metals from waste.

Keywords: recycling, waste, hydrometallurgical processes, critical metals, leaching

# PRZEGLĄD PRAC DOTYCZĄCYCH MODELOWANIA PROCESU COS NA WYDZIALE IM POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

#### JACEK PIEPRZYCA\*, TOMASZ MERDER

Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Materiałowej 44-019 Katowice, ul. Krasińskiego 8, \*Kontakt korespondencyjny: jacek.pieprzyca@polsl.pl

#### Streszczenie

Modelowanie, jako jedna z podstawowych technik badawczych procesów przemysłowych, często rozumiana jest jako prowadzenie eksperymentów z wykorzystaniem specjalnie w tym celu zbudowanych stanowisk - modeli, odzwierciedlających cechy urządzeń przemysłowych. Rozumowanie takie, tylko częściowo jest słuszne, ponieważ modelowanie obejmuje znacznie szerszy zakres działań ludzkich i stanowi proces, który rozpoczyna się w momencie podjęcia decyzji o zastosowaniu tej techniki do rozwiązywania problemów technicznych, a samo prowadzenie eksperymentów jest już jego końcowym etapem. Pomimo, że modelowanie procesów przemysłowych dotyczy konkretnych zagadnień technicznych, to w zasadzie jest działaniem myślowym i polega na przechodzeniu ze sfery abstrakcji do konkretów i odwrotnie, czyli z modelu na rzeczywistość i z rzeczywistości na model.

W rozdziale monografii przedstawiono niektóre dokonania zrealizowane z wykorzystaniem modelu fizycznego urządzenia COS, skonstruowanego w ramach modernizacji laboratorium badań Modelowych w Politechnice Śląskiej.

Słowa kluczowe: modelowanie fizyczne, ciągłe odlewanie stali, kadź pośrednia, krystalizator

#### 1. Wprowadzenie

Procesy technologiczne wytapiania, rafinacji i odlewania metali charakteryzują się niezwykle złożoną naturą. Zachodzące w ich trakcie zjawiska, podporządkowane są prawom zapisanym w wielu dziedzinach nauki. Fizyka, chemia, termodynamika, mechanika płynów to tylko podstawowe z nich. Znajomość tych zjawisk ma decydujący wpływ na możliwości kontroli prowadzonego procesu oraz jego skuteczność, z punku widzenia oczekiwanych rezultatów. W związku z tym wprowadzanie w nich zmian, mających na celu zastosowanie rozwiązań innowacyjnych, wymaga precyzyjnej identyfikacji czynników determinujących przebieg zachodzących w trakcie ich trwania zjawisk. Z tego powodu kluczowe znaczenie

mają badania prowadzone w warunkach przemysłowych. Dzięki postępowi w dziedzinie metrologii oraz zastosowaniu nowoczesnej aparatury pomiarowej, możliwe jest obecnie prowadzenie pomiarów biegnącego procesu w bardzo trudnych warunkach fizycznych. Jednak często, szczególnie w metalurgii, identyfikacja zjawisk metodami bezpośrednimi z oczywistych powodów jest niemożliwa. Tymi powodami są: wysoka temperatura sięgająca 2000 °C, agresywne środowisko kąpieli metalowej, izolowanie przestrzeni roboczej reaktorów metalurgicznych od wpływu otoczenia, czynniki związane z niezakłóconym przebiegiem procesu w trakcie prowadzonych badań, a także co ma szczególne znaczenie, bezpieczeństwem badaczy prowadzących pomiary. W związku z tym konieczne dla rozwoju stosowanych technologii informacje należy uzyskiwać innymi metodami. Doskonale do tego celu nadają się techniki modelowania.

W roku 2016 w Laboratorium Badań Modelowych przeprowadzono generalny remont. Wymieniono praktycznie całkowicie instalację wodnokanalizacyjną przystosowując ją do potrzeb nowoczesnego laboratorium. Wymieniono również instalację elektryczną, lokalizując wszystkie źródła prądu w ten sposób, by zapewnić warunki bezpieczeństwa w razie rozszczelnienia zainstalowanych w laboratorium modeli. Zastosowano również mobilne źródła zasilania umożliwiające podłączenie niezbędnej aparatury w dowolnym miejscu laboratorium.

W tym czasie przystąpiono również do budowy najnowszego stanowiska badawczego do modelowania zjawisk zachodzących podczas procesu ciągłego odlewania stali. Instalacja ta odpowiada najnowszym wymaganiom stawianym tego typu stanowiskom i jest całkowicie zautomatyzowana.

W rezultacie powstało bardzo nowoczesne laboratorium modelowe, umożliwiające prowadzenie badań w pełnym zakresie technologii prowadzonych w przedsiębiorstwach hutniczych. Zakres ten obejmuje: zjawiska zachodzące podczas wytapiania surówki żelaza w wielkim piecu, zjawiska zachodzące w trakcie wytapiania stali w konwertorze tlenowym, zjawiska zachodzące podczas obróbki pozapiecowej stali – zarówno w piecokadzi, jak i obróbki próżniowej na urządzeniu RH i wreszcie zjawiska zachodzące podczas odlewania stali metodami tradycyjnymi, a przede wszystkim w urządzeniu do ciągłego odlewania stali.

W rozdziale monografii przedstawiono niektóre dokonania zrealizowane z wykorzystaniem modelu fizycznego urządzenia COS, skonstruowanego i wykonanego w ramach modernizacji laboratorium badań Modelowych w Politechnice Śląskiej na przestrzeni lat 2016-2020.

#### 2. Teoretyczne podstawy budowy modelu fizycznego COS

Pomimo, że modele fizyczne stanowią narzędzia do rozpatrywania realnych zjawisk fizycznych, to ich konstrukcja oparta jest na czysto matematycznych zasadach teoretycznych. Właściwe zrozumienie procesów przepływu i mieszania się ciekłej stali w kadzi pośredniej wymaga znajomości zagadnień dotyczących mechaniki płynów. Wiedza ta istotna jest zarówno dla właściwego sformułowania metodyki badań, prowadzonych w tym zakresie (np. badania modelowe), jak i analizy rezultatów dotyczących dynamiki ruchu stali w kadzi pośredniej.

Mechanika płynów z definicji zajmuje się analizą ich ruchu, stanów równowagi, ich działaniem na ściany ograniczające oraz zanurzone w nich ciała. Przez płyny rozumie się zarówno ciecze jak i gazy. Wspólną cechą cieczy i gazów jest niezdolność utrzymania kształtu (płynność). Cechą odróżniającą ciecze od gazów jest w przypadku cieczy brak tendencji do nieograniczonego rozszerzania się.

Do opisu zjawisk fizycznych zachodzących w naturze mechanika płynów wykorzystuje odzwierciedlające je modele zapisane w postaci równań matematycznych. Założenia do tych równań zawierają pewne uproszczenia umożliwiające ich rozwiązanie. Jednym z takich uproszczeń jest założenie przyjmowane w opisie cech charakteryzujących ciecze, a zakładające, że objętość cieczy zmienia się nieznacznie pod wpływem sił zewnętrznych dlatego w obliczeniach traktowane są na ogół jako ciała nieściśliwe (zasada stałej gęstości). Innym uproszczeniem jest założenie że ciecz stanowi ośrodek ciągły (continuum). Uproszczenie to polega na nieuwzględnianiu w rozważaniach badanych ośrodków struktury cząsteczkowej i nieuporządkowanych ruchów cząsteczek [1].

Uwzględniając te uproszczenia, w trakcie rozważań dotyczących ruchu płynów wyróżnia się zasadniczo cztery ich modele teoretyczne [2]:

- płyn doskonały (nielepki i nieściśliwy),
- płyn lepki i nieściśliwy,
- płyn nielepki i ściśliwy,
- płyn rzeczywisty (lepki i ściśliwy).

Rozwiązaniem zagadnień mechaniki płynów jest na ogół określenie właściwości płynu i właściwości jego przepływu. Właściwości płynów uwarunkowane są w zasadzie dwoma czynnikami: właściwościami fizykochemicznymi oraz czynnikami zewnętrznymi determinującymi te właściwości.

W mechanice płynów ruch rozpatrywany jest jako przemieszczanie się każdego elementu płynu w dowolnej chwili t względem układu odniesienia oraz zmiany różnych wielkości wektorowych i skalarnych charakteryzujących ruch elementu płynu (np. prędkość, przyspieszenie, gęstość). Jeżeli zmiany te zachodzą z upływem czasu wraz z przemieszczaniem się elementu w przestrzeni mówi się o ruchu nieustalonym. Jeżeli zaś są one niezależne od czasu, taki ruch określany jest mianem ustalonego.

Ze względu na to, że ruch płynu można rozpatrywać z dwóch odmiennych punktów widzenia do jego badań stosuje się dwie metody zwane od nazwisk ich twórców metodą Lagrange`a i metodą Eulera.

Metoda Lagrange'a polega na badaniu zmian położenia wyodrębnionych z płynu poszczególnych elementów (nieskończenie małych objętości). Opisuje ona zmiany różnych wielkości (np. prędkości, przyspieszenia, gęstości, ciśnienia itp.) jakie zachodzą dla poszczególnych elementów płynu w czasie ich ruchu. Dlatego metoda ta zwana jest również analizą wędrowną płynów. Ogólne równanie stosowane w tej metodzie ma postać [1]:

$$\mathbf{X} = \mathbf{X}(\mathbf{r}_0, \mathbf{t}) \tag{1}$$

gdzie: X – rozpatrywana wielkość,

(r<sub>0</sub>,t) – współrzędne albo zmienne Lagrange`a

Znając równanie toru danego elementu można wyznaczyć jego prędkość i przyspieszenie:

$$\mathbf{v} = \frac{\partial \mathbf{r} (\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0, \mathbf{z}_0, \mathbf{t})}{\partial \mathbf{t}}$$
(2)

$$a = \frac{\partial v}{\partial t} = \frac{\partial^2 r(x_0, y_0, z_0, t)}{\partial t^2}$$
(3)

Metoda Eulera polega na tym, że w stałym układzie współrzędnych wydziela się pewien obszar wypełniony płynem i bada się zmianę wielkości charakteryzujących przepływ w zadanym punkcie. W metodzie tej rozpatruje się więc zmianę wielkości charakteryzujących przepływ w zależności od czasu t i od położenia zadanego punktu. Pole prędkości przepływu w tej metodzie opisuje funkcja:

$$\mathbf{v}(\mathbf{r},\mathbf{t}) = \frac{\mathrm{d}\mathbf{r}}{\mathrm{d}\mathbf{t}} \tag{4}$$

Zmianę prędkości elementu płynu przepływającego przez wyznaczony punkt P z prędkością v(x,y,z,t) określają pochodne cząstkowe prędkości względem czasu t, a przyspieszenie określa równanie (6):

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t}, \frac{\partial \mathbf{v}_x}{\partial t}, \frac{\partial \mathbf{v}_y}{\partial t}, \frac{\partial \mathbf{v}_z}{\partial t}$$
 (5)

$$a = \frac{dv(x, y, z, t)}{dt}$$
(6)

Ponieważ ciekła stal traktowana jest jako ciecz rzeczywista dalsze rozważania dotyczą głównie przepływu cieczy lepkich. Fundamentalnym prawem mechaniki płynów rzeczywistych jest hydrodynamiczne prawo Newtona. Mówi ono, że naprężenie ścinające w płynie jest wprost proporcjonalne do występującej w nim prędkości ścinania, a współczynnik proporcjonalności zwany lepkością jest parametrem charakterystycznym dla danego rodzaju płynu. Prawo to w postaci równania można przedstawić:

$$\tau_{\rm s} = \dot{\gamma} \cdot \eta \tag{7}$$

Szybkość ścinania z fizycznego punktu widzenia jest parametrem skalarnym lub tensorowym wyrażającym granice stosunku względnej różnicy prędkości pomiędzy sąsiadującymi z sobą warstwami płynu do odległości między nimi. Dla ruchu przesuwających się względem siebie warstw płynu w płaszczyźnie zgodnej z osią y kartezjańskiego układu współrzędnych, a prostopadłej do osi z tego układu, prędkość ścinania można określić jako pochodną składowej y wektora prędkości płynu v względem kierunku prostopadłego z:

$$\dot{\gamma} = \frac{\partial v_y}{\partial z} \tag{8}$$

Płyny które spełniają przytoczone wyżej prawo tzn. zachowują liniową zależność naprężenia ścinającego od prędkości ścinania nazywa się płynami newtonowskimi.

Zgodnie z podstawowym twierdzeniem mechaniki płynów, że każdy płyn zachowuje się zgodnie z zasadą zachowania masy, zachowania pędu i hipotezą ciągłości sformułowano równania ruchu newtonowskiego płynu ściśliwego przy stałej wartości współczynnika lepkości. Równania te znane są jako równania Navier-Stokesa i mają postać [1, 3]:

$$\frac{dv_x}{dt} = X - \frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{x} + \frac{\eta}{\rho}\nabla^2 v_x + \frac{1}{3}\frac{\eta}{\rho}\frac{\partial}{\partial x}divv$$

$$\frac{dv_y}{dt} = Y - \frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{y} + \frac{\eta}{\rho}\nabla^2 v_y + \frac{1}{3}\frac{\eta}{\rho}\frac{\partial}{\partial y}divv$$

$$\frac{dv_z}{dt} = Z - \frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{z} + \frac{\eta}{\rho}\nabla^2 v_z + \frac{1}{3}\frac{\eta}{\rho}\frac{\partial}{\partial z}divv$$
(9)

Równania te mają kluczowe znaczenie z punktu widzenia dalszego modelowania procesów przepływu ciekłej stali przez kadź pośrednią. Funkcjonalność takich modeli uzyskuje się na drodze spełnienia zasad podobieństwa hydraulicznego tzn. podobieństwa geometrycznego, kinetycznego i dynamicznego [4,5]. Podobieństwo dynamiczne modelu do urządzenia przemysłowego określa się wykorzystując zasady zawarte w dziale matematyki stosowanej zwanej analizą wymiarową wyznaczając kryteria podobieństwa w postaci bezwymiarowych liczb kryterialnych. Zgodność, co do wartości tych liczb w modelu i urządzeniu przemysłowym zapewnia podobieństwo dynamiczne tych obiektów. Oznacza to, że siły w nich działające są względem siebie proporcjonalne w każdym momencie czasu.

Jednym z głównych twierdzeń stosowanych w analizie wymiarowej jest twierdzenie Buckinghama [5,6] które mówi, że: jeżeli istnieje jakieś równanie opisane przez pewną liczbę niezależnych parametrów fizycznych (n), to równanie to można wyrazić przy pomocy modułów bezwymiarowych (liczb kryterialnych), których liczba równa jest liczbie tych parametrów fizycznych pomniejszonych o wymiary podstawowe. Liczby kryterialne są najczęściej ilorazami wielkości fizycznych o równych wymiarach np. sił, które są ważne dla danego problemu.

Rozpatrując zagadnienie wyznaczania kryteriów podobieństwa dynamicznego w budowie modeli fizycznych urządzeń COS analizie wymiarowej należy poddać równanie różniczkowe przepływu Naviera- Stoksa, które ma postać:

$$\rho \cdot \frac{\partial \mathbf{v}_{x}}{\partial t} + \rho \cdot \left( \frac{\partial \mathbf{v}_{x}}{\partial x} \cdot \mathbf{v}_{x} + \frac{\partial \mathbf{v}_{x}}{\partial y} \cdot \mathbf{v}_{y} + \frac{\partial \mathbf{v}_{x}}{\partial z} \cdot \mathbf{v}_{z} \right) =$$

$$= \rho \cdot \mathbf{g}_{x} - \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial x} + \eta \cdot \left( \frac{\partial^{2} \mathbf{v}_{x}}{\partial x^{2}} + \frac{\partial^{2} \mathbf{v}_{x}}{\partial y^{2}} + \frac{\partial^{2} \mathbf{v}_{x}}{\partial z^{2}} \right)$$
(10)

 $\mu$  - lepkość dynamiczna cieczy, kg · m-1 · s-1,

 $g_x$  - składowa przyspieszenia ziemskiego, m · s-2,

p - ciśnienie, kg  $\cdot$  m-1  $\cdot$  s-2.

Zgodnie z twierdzeniem Buckinghama równanie (10) można zapisać w postaci uogólnionego równania wymiarowego:

$$\left(\frac{\rho \cdot \mathbf{v}}{t}\right) = \left(\frac{\rho \cdot \mathbf{v}^2}{L}\right) = \left(\rho \cdot \mathbf{g}\right) = \left(\frac{p}{L}\right) = \left(\frac{\eta \cdot \mathbf{v}}{L^2}\right)$$
(11)

Po uzyskaniu bezwymiarowej postaci równania (11) i odnosząc się do wyjściowego równania różniczkowego (10), można jego całkę sprowadzić do bezwymiarowej postaci, zawierającej te same wielkości fizyczne w postaci bezwymiarowych grup:

$$\frac{\mathbf{p}}{\mathbf{\rho} \cdot \mathbf{v}^2} = f\left(\frac{\mathbf{v} \cdot \mathbf{t}}{\mathbf{L}}, \frac{\mathbf{g} \cdot \mathbf{L}}{\mathbf{v}^2}, \frac{\mathbf{\rho} \cdot \mathbf{v} \cdot \mathbf{L}}{\mathbf{\eta}}\right)$$
(12)

lub po wykorzystaniu oznaczeń poszczególnych liczb kryterialnych:

$$Eu = f (Str, Fr, Re)$$
(13)

Spełnienie wszystkich kryteriów podobieństwa nastręcza szereg trudności. Dlatego konieczne jest podjęcie kompromisowej decyzji o wyznaczeniu kryterium dominującego. Jako, że przepływ ciekłej stali przez kadź pośrednią urządzenia COS ma charakter swobodnego przepływu grawitacyjnego przez koryto, a miarą stosunku siły bezwładności do siły ciężkości charakteryzującą wpływ siły ciężkości na zjawiska przepływu płynów jest kryterium Fr, to wynika z tego, że jako dominującym kryterium, determinującym podobieństwo rozpatrywanego modelu do obiektu rzeczywistego jest kryterium Fr.

Przed przystąpieniem do budowy modelu fizycznego jakiegokolwiek urządzenia przemysłowego należy również określić rodzaj rejestrowanych danych oraz sposób ich zapisu. W przypadku badań przepływu ciekłej stali przez urządzenie COS, zazwyczaj rejestruje się dwa rodzaje danych umożliwiających:

wizualizację zjawisk przepływu i mieszania się stali w kadzi pośredniej,

#### • wyznaczenie krzywych czasu przebywania znacznika w kąpieli metalowej RTD.

W celu realizacji badań modelowych o charakterze wizualizacji, modele fizyczne budowane są z materiałów przeźroczystych (szkło, pleksi itp.), a cieczą reprezentującą stal jest woda. Obserwację opisanych wyżej stref przepływu umożliwia wprowadzany do cieczy modelowej barwnik. Przebieg doświadczeń rejestruje się za pomocą kamer zapisujących obraz. Badania o charakterze wizualizacji mają duże znaczenie w ocenie jakościowej badanych procesów przepływu natomiast rzadko wyciągane są z nich wnioski o charakterze ilościowym [7-10].

Rezultaty o charakterze ilościowym uzyskuje się w wyniku wyznaczania krzywych czasu przebywania znacznika RTD (krzywe retencji) [11,12,13]. W praktyce badawczej z wykorzystaniem modeli fizycznych krzywe rezydencji wyznacza się rejestrując zmianę stężenia znacznika w cieczy modelowej w funkcji czasu. Teoretyczne podstawy charakterystyk RTD mają swoje źródło w wewnętrznej funkcji rozkładu wieku, która zakłada, że w okresie pomiędzy t i  $\Delta t$  ułamek substancji przebywającej w urządzeniu równa się iloczynowi  $I(t) \cdot \Delta t$ . I(t) jest funkcją ciągłą i po normalizacji zachodzi związek:

$$\int_{0}^{\infty} I(t) dt = 1$$
(14)

Dla rozkładu czasu przebywania cząstki płynu opuszczającego reaktor przepływowy przy założeniach, że reaktor jest w stanie równowagi, transport płynu na wlocie i wylocie ma charakter adwekcyjny (unoszenie substancji przez przepływający płyn przebiega w ten sposób, że prędkość unoszonej substancji równa jest prędkości przepływającego płynu) i że płyn jest nieściśliwy, funkcja ta przyjmuje postać:

$$\int_{0}^{\infty} E(t)dt = 1$$
(15)

Powyższy zapis oznacza, że cząstka płynu przebywa w reaktorze w czasie t. Jeżeli cząstka płynu opuści reaktor w czasie krótszym niż t, równanie przyjmuje postać:

$$\int_{0}^{t} E(t)dt = F(t)$$
(16)

Funkcja ta określana jest nazwą kumulacyjnej funkcji rozkładu (F(t)), a potocznie funkcją F. Gdy cząstka płynu przebywa w reaktorze w czasie dłuższym niż t to:

$$\int_{0}^{\infty} E(t)dt = 1 - \int_{0}^{t} E(t)dt$$
(17)

Funkcje E(t) i F(t) są najczęściej wykorzystywanymi funkcjami RTD w określaniu charakteru przepływu stali w kadzi pośredniej urządzenia COS [14-17].

Przedstawione wyżej prace koncepcyjne, wykorzystujące teoretyczne zasady modelowania matematycznego, stanowią pierwszy etap w realizacji procesu modelowania fizycznego przepływu ciekłej stali przez urządzenie COS.

#### 3. Budowa modelu fizycznego COS

Model urządzenia COS zaprojektowany i zbudowany w Laboratorium Badań Modelowych ma strukturę segmentową. Jego poszczególne elementy konstrukcyjne przynależą do segmentów głównych i pomocniczych, które gwarantują spełnienie założonych cech funkcjonalności stanowiska badawczego. Zasady podobieństwa spełnione są jedynie w segmencie głównym. Pozostałe segmenty pełnią rolę elementów wspomagających, które umożliwiają spełnienie koniecznych warunków w segmencie głównym. Segment główny modelu stanowi ten element konstrukcyjny, w którym zachodzą zjawiska istotne z punktu widzenia oczekiwanych rezultatów eksperymentu. W skład stanowiska wchodzą następujące segmenty główne:

- modele kadzi pośrednich,
- modele krystalizatorów [18].

Na rys. 1 przedstawiono widok modelu fizycznego urządzenia COS. W centralnej części widoczny jest segment główny w tym przypadku model trójwylotowej kadzi pośredniej. W górnej części model kadzi głównej, który jako segment pomocniczy nie wymaga spełnienia warunków podobieństwa. Po lewej panel sterująco-pomiarowy.



Rys. 1. Widok modelu urządzenia do ciągłego odlewania stali

Jedną z istotnych cech funkcjonalności opisywanego modelu jest jego uniwersalność. Segment główny, którym jest model kadzi pośredniej, może być w prosty sposób wymieniany na inny model. Umożliwia to prowadzenie badań dla różnych konstrukcji kadzi pośrednich. Ze względu na znaczne wymiary rzeczywistych kadzi do konstrukcji ich modeli używa się skali pomniejszającej  $S_L$  w zakresie od 1:3 do 1:10. Rolę segmentu głównego może pełnić również model innego elementu konstrukcyjnego urządzenia COS, np. krystalizator.

Cechy realizacji tego etapu modelowania fizycznego, to szeroka funkcjonalność oraz staranne wykonanie, aby uczynić zadość wysokim wymaganiom eksperymentu. Celem tego działania jest jak najdokładniejsze odwzorowanie badanych zjawisk, w jak najszerszym zakresie i przy możliwie prostej obsłudze. Zależy to głównie od zastosowanych segmentów pomocniczych modelu, do których można zaliczyć:

- infrastrukturę hydrauliczną,
- zbiorniki cieczy modelowej pełniące rolę modeli kadzi stalowniczych,
- system sterowania,
- systemy pomiarowe,
- systemy regulacji przepływu cieczy modelowej [18,19].

Infrastruktura hydrauliczna opisywanego modelu zapewnienia spełnienie warunków podobieństwa dynamicznego przepływu cieczy modelowej w segmentach głównych modelu, w stosunku do odpowiadających im urządzeń przemysłowych. W skład elementów segmentu hydraulicznego modelu (rys. 2) wchodzą:

- przepływomierze,
- elektrozawory regulacyjne, zamykające i zwrotne,
- pompy hydrauliczne,

- zbiornik z cieczą modelową,
- rury, kształtki, łącza odpowietrzające, zawory kulowe, filtry.

W modelach fizycznych strategicznego znaczenia nabiera zapewnienie precyzyjnego sterowania przepływem cieczy modelowej przez poszczególne elementy konstrukcyjne modelu. Priorytetem jest eliminowanie lub co najmniej minimalizacja wpływu urządzeń sterujących oraz pomiarowych na charakter przepływu cieczy modelowej. Wobec tego, w charakteryzowanym modelu fizycznym urządzenia COS zastosowano bezstykowe przepływomierze, działające na zasadzie magnetoelektrycznej.



Rys. 2. Schemat układu hydraulicznego modelowej kadzi pośredniej [18,19]

Poziom cieczy modelowej w segmentach głównych modelu jest monitorowany przez wskazania ciśnieniowego czujnika wysokości cieczy. Wymienione czujniki pomiarowe podłączone do mikroprocesorowych regulatorów umożliwiają płynne sterowanie przepływem cieczy modelowej na wlocie do modelu. Dzięki przyjętym rozwiązaniom, system sterowania przepływem cieczy modelowej w opisywanym modelu działa na zasadzie regulacji automatycznej po zadaniu parametrów początkowych cieczy modelowej. Zapewnia to utrzymywanie wymaganego poziomu napełnienia modelu na stałym, niezmiennym poziomie w czasie trwania eksperymentu. Rozwiązanie to gwarantuje ścisłą powtarzalność warunków przepływu w prowadzonych seriach pomiarowych.

Do regulacji prędkości przepływu cieczy ze zbiornika z barwnym znacznikiem (modelu kadzi głównej) zastosowano na wlewie zawór kulowy z precyzyjnym, obrotowym siłownikiem. Rozwiązanie takie, zapewnia wystarczająco dokładne, powtarzalne i precyzyjne sterowanie przepływem cieczy ze znacznikiem zgodnie z wyznaczonym programem realizacji eksperymentu.

Doświadczenia prowadzone na opisywanym modelu wodnym mają dwojaki charakter: jakościowy i ilościowy. Przezroczystość materiałów (PMMA), z jakich wykonane są ściany

obiektu modelowego, umożliwia bezpośrednią obserwację przepływu cieczy modelowej, po wprowadzeniu do niej barwiącego wodę znacznika (KMnO<sub>4</sub>) wizualizującego jej ruch. Ruch cieczy, podobnie jak zjawiska mieszania zachodzące w modelu kadzi, bada się jakościowo, rejestrując przebieg eksperymentu za pomocą kamer wideo o wysokiej rozdzielczości.

Do analizy ilościowej i wydajnościowej oceny charakteru przepływu wykorzystuje się charakterystyki RTD. W celu ich wyznaczenia stosuje się inny znacznik niż w przypadku wizualizacji. Jest nim wodny roztwór NaCl. W opisywanym modelu sygnały stanowiące podstawę do wykreślenia krzywych RTD, zarówno typu E, jak i F, generowane są przez konduktometry firmy G Instruments typu GCT20K, które zainstalowane są w wybranych punktach przestrzeni roboczej modelu kadzi pośredniej. Napięcie generowane w półsekundowych odstępach czasu przez konduktometry jest odpowiednikiem zmian stężenia znacznika w wodzie. Pomiar dokonuje się bezstykowo i nie wpływa w żaden sposób na charakter przepływu cieczy modelowej przez model kadzi pośredniej. Pomiar w zasadzie jest bezinercyjny, co umożliwia uzyskiwanie rezultatów o wymaganej dokładności w czasie rzeczywistym. Opisywane rozwiązanie poszerza znacznie możliwości poznawcze modelu.

Innym oryginalnym rozwiązaniem jest wyposażenie modelu w urządzanie pomiarowe "Abakus<sup>®</sup> mobil fluid" firmy Markus Klotz GmbH [20]. Jej produkty uznawane są za wzorzec porównawczy w eksperymentalistyce przepływów dwufazowych. Schemat działania urządzenia i jego widok przedstawiono na rys. 3.



Rys. 3. Laserowy licznik mikrocząstek "Abakus® mobil fluid": a) widok urządzenia, b) schemat działania w układzie pomiarowym [18, 20]

Urządzenie to służy do pomiaru ilości i wielkość mikrocząstek w cieczy. System laserowego licznika cząstek składa się ze sprzężonego z komputerem laserowego sensora, przez który przepływa mieszanina wody i mikrocząstek. Sensor zintegrowano z pompą, która pracuje niezależnie od ciśnienia wejściowego. Źródłem światła monochromatycznego sensora jest dioda laserowa, a odbiornikiem – ekran CCD. Mikrocząstki przepływające przez układ

blokują światło lasera docierające do ekranu. Sygnał odbierany przez sensor CCD jest analizowany i na tej podstawie określane są średnice mikrocząstek [20].

Zastosowany w liczniku sensor LDS 30/30 pracuje prawidłowo nawet przy bardzo dużych stężeniach cząstek stałych w cieczy. Maksimum tego stężenia to 120 000 cząstek w jednym mililitrze płynu. Czujnik LDS ma wysoki współczynnik powtarzalności pomiaru i charakteryzuje go dobra rozdzielczość [20]. Prezentowany system pomiarowy uzupełnia specjalistyczne oprogramowanie, które umożliwia: ustawienie grup wielkości zliczanych cząstek, ustawienie liczby replikacji pomiaru oraz pomiar bezpośredni. Identyfikowane dane uzyskiwane podczas pomiarów są gromadzone w pamięci urządzenia, po czym przesyła się je do komputera za pomocą wbudowanego interfejsu, gdzie poddawane są dalszemu przetwarzaniu [20].

Pełne wykorzystanie opisywanego licznika było możliwe dzięki nowatorskim rozwiązaniom, opracowanym podczas realizacji prac [18,19], pozwalającym na wprowadzanie mieszaniny wody i mikrocząstek (rys. 4) do modelu kadzi pośredniej.



*Rys. 4. Elementy instalacji stanowiska badawczego: a) mieszadła mechanicznego ze zbiornikiem, b) szkic instalacji wprowadzania mieszaniny do modelu [19, 21]* 

Widoczne na rys. 4a mechaniczne mieszadło z regulowanymi obrotami rotora wraz ze zbiornikiem jest projektem autorskim zapewniającym generowanie praktycznie jednorodnej mieszaniny dwufazowej (woda - mikrocząstki) w badanym układzie. Pozwala to na osiągnięcie w ciągu kilku minut założonej homogenizacji mieszaniny dwufazowej. Pojemność zbiornika zapewnia systematyczne wprowadzanie tej mieszaniny do badanego reaktora w toku trwania eksperymentu. Natomiast, rozwiązanie prezentowane na rys. 4b umożliwia wprowadzenie mieszaniny mikrocząstek i wody w osi strugi wpływającej do modelu kadzi.

Wylewy modelu kadzi pośredniej wyposażono ponadto w elektrozawory odcinające. Wyodrębniony panel sterowania tymi zaworami praktycznie eliminuje popełnienie tzw. błędu grubego (odpowiednie procedury) i rozszerza potencjalną zdolność modelu o eksperymentalną możliwość badania wariantów awaryjnych procesu ciągłego odlewania stali w przemysłowej kadzi pośredniej COS.

Należy podkreślić, że wymienione zawory pełnią funkcję zaworów bezpieczeństwa. Omawiany panel sterowania przedstawia fotografia na rys. 5a.



Rys. 5. Widok panelu sterowania: a) z elektrozaworami, b) z całym modelem [19]

W opisywanym modelu fizycznym urządzenia COS oryginalnym usprawnieniem jest również system sterująco-pomiarowy. Jego zaletą jest to, że wszystkie sygnały wejścia i wyjścia kierowane są bezpośrednio do centralnego panelu sterowania i rejestracji danych (rys. 5b), gdzie zapisywane są w pamięci wielokanałowego rejestratora danych "MultiCon CMC" [22]. Następnie eksportowane są do stacjonarnego komputera, gdzie podlegają dalszej obróbce.

Dzięki temu rozwiązaniu, proces sterowania modelem odbywa się zawsze z jednego miejsca, co istotnie ułatwia prawidłowe wykonywanie eksperymentów (wymuszone przez procedury kontrolne). Schemat systemu sterująco-pomiarowego ilustruje rys. 6.



*Rys.* 6. *Schemat modelu kadzi pośredniej wraz z aparaturą sterująco-pomiarową [19]* 

Bardzo ważnym etapem modelowania fizycznego, jest wzorcowanie aparatury kontrolnopomiarowej. Model wyposażony jest w czujniki pomiarowe - konduktometry typu GCT20K firmy G Instruments. Są to mikroprocesorowe przyrządy pomiarowe przystosowane do wykonywania pomiarów przewodności elektrolitycznej w zakresie od 0 do 20000 µS/cm, charakteryzujące się bardzo dobrą dokładnością. Czujniki posiadają dwie elektrody grafitowe [23].

Każdorazowo w celu poprawnego wykonywania pomiarów konduktometry należy wzorcować. Wzorcowanie konduktometru jest sprawdzeniem poprawności funkcjonowania przyrządu polegającym na wyznaczeniu zależności pomiędzy wskazaniami wzorca odniesienia i sprawdzanego przyrządu, w celu określenia błędów wskazań i niepewności wskazań w zakresie pomiarowym wzorcowanego konduktometru. Przy czym należy zaznaczyć, że w tym konkretnym przypadku nie chodzi o uzyskanie poprawnej nominalnie wartości mierzonej przewodności, a raczej o synchronizację poszczególnych czujników z punktu widzenia ich wskazań. Przewodność elektryczna mierzona w μS cm-1 jest analogiem wartości stężenia procentowego znacznika w cieczy modelowej. W związku z tym nie ma potrzeby wyznaczania bezwzględnej wartości przewodności. Dla dalszej obiektywizacji uzyskanych wyników konieczne jest natomiast przeliczenie uzyskanych wartości przewodnictwa elektrycznego cieczy modelowej (analogu stężenia) na postać bezwymiarową umożliwiającą porównanie uzyskanych wyników w poszczególnych

eksperymentach. Korzystając z odpowiednich przeliczeń otrzymuje się taką postać wyników badań, dla których wartość 0 oznacza czystą ciecz modelową (bez znacznika), natomiast wartość 1 oznacza całkowite wymieszanie znacznika w cieczy modelowej.

#### 4. Badania modelowe

W wyniku realizacji wyżej opisanych etapów modelowania fizycznego procesu ciągłego odlewania stali, uzyskano bardzo nowoczesne i funkcjonalne narzędzie badawcze, nie tylko na skalę krajową, ale również europejską. Umożliwiło to podjęcie się wielu prac, dotyczących badań przepływu i mieszania się stali w kadzi pośredniej urządzenia COS oraz w krystalizatorze COS. W tej części rozdziału monografii, na wybranych przykładach, przedstawiono etap realizacji eksperymentów oraz analizy uzyskanych wyników.

Jednym z zrealizowanych w ostatnich latach był projekt pt. "Innowacyjna i proekologiczna technologia obróbki pozapiecowej, ciągłego odlewania oraz walcowania nowych rodzajów walcówki ze stali wysokowęglowej i o zwiększonej plastyczności do odkształcania na zimno w walcowniach ciągłych z wieloetapowym chłodzeniem", nr PBS2/A5/32/2013, finansowany przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju. Realizowany przez konsorcjum Politechnika Częstochowska - Politechnika Śląska. Rezultaty tej pracy zostały przedstawione w czasopismach oraz na konferencjach krajowych i zagranicznych [24-31].

W wyniku realizacji projektu zaprojektowano i wykonano dwa modele fizyczne odwzorowujące obiekty przemysłowe:

- Segment główny w postaci modelu kadzi pośredniej urządzenia COS i krystalizatorów COS. Schemat i widok stanowiska przedstawiono na rys. 7 i 8.
- Model kadzi stalowniczej z możliwością przedmuchiwania kąpieli przez kształtkę gazoprzepuszczalną zainstalowaną w dnie modelu.

W ramach projektu w Laboratorium Badań Modelowych zrealizowano dwa zadania: "Opracowanie elementów modeli matematycznych przeznaczonych do numerycznego modelowania procesów: obróbki pozapiecowej i ciągłego odlewania stali" i "Określenie hydrodynamiki przepływu i mieszania w piecu kadziowym, kadzi pośredniej i krystalizatorze na modelach fizycznych".



Rys. 7. Schemat modelu urządzenia do ciągłego odlewania stali [24]



Rys. 8. Widok modelu urządzenia do ciągłego odlewania stali

Na rys. 9 przedstawiano przykładowe wyniki badań fizycznych, przeprowadzonych w celu analizy hydrodynamiki mieszania ciekłej stali gazami obojętnymi w kadzi stalowniczej, podczas obróbki pozapiecowej.



wprowadzanego gazu (dla 95% stopnia homogenizacji)

Zestawienie wybranych wyników badań przeprowadzonych z wykorzystaniem modelu COS, w celu określenia optymalnego położenia wylewu zanurzeniowego w krystalizatorze COS (130x130 i 160x160), dla zadanych prędkości odlewania rozpatrywanych grup stali przedstawiono na rys. 10.



Rys. 10. Wyniki badań modelowych dla krystalizatorów 130x130 i 160x160 [25]

Na rys. 11 przedstawiono wyniki badań modelowych przeprowadzonych w celu wykonania oceny (jakościowej i ilościowej) charakteru przepływu ciekłej stali w kadzi pośredniej stosowanej na stalowni dla stali do ciągnienia i/lub walcowania na zimno oraz stali do spęczania na zimno i wyciskania lub wytłaczania na zimno.



Rys. 11. a) Zmiany stężenia znacznika, b) Zestawienie wartości poszczególnych udziałów przepływów

Również w ramach współpracy z Katedrą Ekstrakcji i Recyrkulacji Metali Politechniki Częstochowskiej realizowane były badania eksperymentalne przeprowadzane z wykorzystaniem modelu wodnego urządzenia COS wraz z analizą numeryczną, dystrybucji i separacji wtrąceń niemetalicznych w kadzi pośredniej.

Badania laboratoryjne z użyciem mikrocząstek, stanowiących fazę stałą rozproszoną w wodzie, dają możliwość wyznaczenia rozkładu mikrocząstek w cieczy w zależności od ich wielkości i czasu pobytu w przestrzeni roboczej modelu. Realizowane badania dotyczyły istoty przemieszczania się tych cząstek (ich dystrybucji w cieczy), co ma znaczący wpływ na efekt końcowy, którym jest usuwanie wtrąceń niemetalicznych z ciekłej stali. Celem badań była obserwacja i analiza procesu dystrybucji mikrocząstek stałych w całej objętości modelu wodnego kadzi pośredniej, przeprowadzona na podstawie eksperymentu w warunkach ciągłego przepływu cieczy od wlewu do wylewów z modelu, z użyciem metody modelowania fizycznego oraz matematycznego, wraz z numeryczną techniką CFD ich rozwiązania.

Na rys. 12 przedstawiono schemat ilustrujący przebieg badań eksperymentalnych dystrybucji mikrocząstek oraz pomiarów z wykorzystaniem laserowego licznika mikrocząstek.



Rys. 12. a) Schemat pomiarowy badań dystrybucji mikrocząstek [19], b) Schemat pomiarowy z wykorzystaniem laserowego licznika mikrocząstek

Do analizy jakościowej wykorzystano technikę wizualizacji, co wymaga, aby model kadzi pośredniej oświetlać wiązką światła lasera, która tworzy płaszczyznę pomiarową (tzw. nóż świetlny). Natomiast badania z wykorzystaniem nowoczesnej aparatury badawczej, laserowego licznika mikrocząstek "Abakus® mobil fluid", pozwalają na identyfikację przemieszczania się mikrocząstek w cieczy modelowej wraz z wyznaczeniem krzywych dystrybucji tych cząstek.

Przykładowe wyniki badań laboratoryjnych z wykorzystaniem laserowego licznika mikrocząstek - rozkładu mikrocząstek w cieczy modelowej przepływającej przez model kadzi pośredniej dla wielkości mikrocząstek 100 µm przedstawiono na rys. 13.



Rys. 13. Oznaczone stężenia mikrocząstek dla frakcji (100 µm) w punktach pomiarowych [19, 32]

Poprawność modeli matematycznych (wariantów obliczeniowych), stosowanych w obliczeniach CFD, opisujących ruch i dystrybucję mikrocząstek w cieczy przepływającej przez kadź pośrednią zweryfikowano przez porównanie ich z wynikami pomiarów laboratoryjnych. Przykładowe zestawienie dla wielkości mikrocząstek 140 µm przedstawiono na rys. 14.



Rys. 14. Ruch mikrocząstek frakcji 140 μm (zestawienie wyników z modelu wodnego z obliczeniami CFD) [18,19]

Zastosowanie obu technik modelowania (eksperymentalno-numerycznej) w analizie przepływu cieczy modelowej (analogu ciekłej stali) w przestrzeni roboczej kadzi pośredniej oraz dystrybucji mikrocząstek (analogu wtrąceń niemetalicznych) w takiej przestrzeni jest wymagane w przyszłych pracach skoncentrowanych na efektywnym sposobie usuwania wtrąceń niemetalicznych z ciekłej stali. Tego typu prace powinny być zrealizowane, ze

względu na oczekiwane efekty optymalizacji przepływów ciekłej stali w kadzi pośredniej (poprzez zastosowane w jej przestrzeni roboczej urządzeń sterowania przepływem - podstrumieniowych inhibitorów turbulencji, tam czy filtrów ceramicznych), z punktu widzenia poprawy czystości metalurgicznej produkowanych gatunków stali, wskutek zmniejszenia ilości wtrąceń niemetalicznych w gotowym wyrobie.

#### 5. Podsumowanie

Zaprojektowany i zbudowany na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej model fizyczny urządzenia COS spełnia kryteria nowoczesnego stanowiska badawczego o bardzo szerokich możliwościach. Przedstawione wyżej rezultaty wybranych prac badawczych ilustrują jego funkcjonalność. Ze względu na budowę segmentową umożliwia on łatwą adaptację do konkretnych wymagań stalowni poprzez możliwość zastosowania różnej konstrukcji segmentu głównego, co umożliwia badania zjawisk zachodzących zarówno w kadzi pośredniej jak i krystalizatorze. Główne problemy które mogą być rozwiązywane przy pomocy opisanego stanowiska badawczego w kadzi pośredniej to:

- 1. Badanie struktury hydrodynamicznej w kadzi pośredniej.
- Badania możliwości sterowania przepływem ciekłej stali z wykorzystaniem różnej konstrukcji zabudowy kadzi pośrednie (tamy, przegrody, jazy, podstrumieniowe regulatory turbulencji itp.).
- 3. Badanie zjawisk zachodzących w sytuacjach awaryjnych np. zamarzanie wylewów, zaciąganie żużla do krystalizatora itp.
- 4. Badania w warunkach nieizotermicznych szczególnie ważne przy określaniu technologii odlewania z strefą przejściową.
- 5. Badanie dystrybucji i separacji wtrąceń niemetalicznych.
- 6. Badania z zastosowaniem wdmuchiwania do kadzi pośredniej gazów obojętnych.
- 7. Badania mogą być realizowane dla różnych konstrukcji kadzi pośrednich.

Główne obszary badań w krystalizatorze urządzenia COS to:

- 1. Badania struktury hydrodynamicznej w krystalizatorze.
- Badania wpływu konstrukcji wylewu zanurzeniowego na warunki hydrodynamiczne w krystalizatorze.
- Badania wpływu głębokości zanurzenia wylewu na warunki hydrodynamiczne w krystalizatorze.

- 4. Badania fali stojącej.
- 5. Badania zjawisk zachodzących na granicy faz metal żużel.
- 6. Badania wpływu prędkości odlewania na warunki hydrodynamiczne w krystalizatorze.
- 7. Badania mogą być realizowane dla różnych konstrukcji krystalizatorów.

Tak szerokie możliwości badawcze stanowiska oraz jego wyjątkowe cechy funkcjonalne, umożliwiają podejmowanie współpracy naukowej z innymi wiodącymi ośrodkami badawczymi. W kraju są to Politechnika Częstochowska, Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie oraz wchodzące w skład Sieci Badawczej Łukasiewicz Instytut Metalurgii Żelaza i Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych Oddział Materiałów Ogniotrwałych, a zagranicą VSB – TU Ostrava i VSTE w Czeskich Budziejowicach w Republice Czeskiej oraz TU w Koszycach na Słowacji. Od wielu lat realizowana jest również współpraca z przemysłem, szczególnie z takimi producentami stali jak Cognor S.A. Ferrostal Łabędy i ArcelorMittal Poland.

Pomimo osiągnięcia tak wysokiej funkcjonalności modelu fizycznego urządzenia COS, posiada on potencjał do dalszego rozwoju.

### Podziękowania

Prace przedstawione w rozdziale monografii możliwe były do realizacji dzięki środkom uzyskanym w ramach pracy statutowej Politechniki Śląskiej o symbolu BK 259/RM2/2020 (11/020/BK\_20/0069).

#### Literatura

- [1] Jeżowiecka-Kabsch, K., Szewczyk, H. (2001). "Mechanika płynów.", Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- [2] Jowsa, J. (2008). "Inżynieria procesów kadziowych w metalurgii stali"., Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa.
- [3] Irvine, T.F., Capobiancji, M. (2000). New-Newtonian flow. The CRC Handbook of Thermal Engineering , ed. Kreith R. CRC Press, Boca Raton.
- [4] Müller, L. (1983). Zastosowanie analizy wymiarowej w badaniach modeli., Wyd. PWN, Warszawa.
- [5] Kožešnik, J. (1983). Teorie podobnosti a modelowáni., Academia, Praha, 1983.
- [6] Wroński, S., Pohorecki, R., Siwiński, J. (1979). Przykłady obliczeń z termodynamiki i kinetyki procesów inżynierii chemicznej., Wydawnictwa Naukowo Techniczne, Warszawa.
- [7] Shade, J. (2003). Water modeling-An effective first approach. Continuous Casting, vol.10. A publication of the Iron and Steel Society Tundish Operations, AK Steel Corporation, Middletown, Ohio, USA, s 12-21.
- [8] Michalek, K., Pindor, J., Savova, M., Gryc, K., Pieprzyca, J. (2003). Plant observations results of the transition zones in blanks 150x150 mm continuous cast at CC-machine No. 2 in Třinecké Železárny., XIII International Scientific Conference: Iron and Steelmaking, Szczyrk, s 207-210.
- [9] Yavuz, M. (2011). Liquid steel flow in continuous casting machine: modelling and measurement. *Ironmaking and steelmaking*, Vol.38, No 6, p. 453-463.
- [10] Tkadleckova, M., Gryc, K., Michalek, K, Strasak, P., Hudzieczek, Z. (2011). Numerical and physical modelling of tundish metallurgy processes., 4<sup>th</sup> International Conference on Modelling and Simulation of Metallurgical Processes in Steelmaking (STEELSIM)[DVD-ROPM], Düsseldorf, Germany, s. 1-10.
- [11] Drobniak, S.: Mechanika płynów (wprowadzenie)., Tempus Office, Politechnika Częstochowska
- [12] Nauman, E.B., Buffham, B.A. (1983). Mixing in Continuous Flow System. John Wiley & Sons, New York.

- [13] Levenspiel, O. (1999). Chemical Reaction Engineering. John Wiley & Sons, Inc., New York.
- [14] Sahai, Y., Emi, T. (1996). Melt: Journal of the Iron & Steel Institute of Japan International, 36, No. 6, 667.
- [15] Jowsa, J, Merder, T., Bogusławski, A., Mendrek, A. (2005). Metal. Metallurgical Engineering News, 7-8, 377.
- [16] Merder, T. & Pieprzyca, J. (2012). Optimization of two-strand industrial Tundish work with use of turbulence inhibitors: physical and numerical modeling. *Steel Research International*, No. 11, s. 1029-1038.
- [17] Michalek, K. (2001). Využití fysikálmího a numerického modelowání pro optimalizaci metalurgických procesů. Vysoká škola báňská, Ostrava.
- [18] Merder, T., Warzecha, M., Pieprzyca, J., Jowsa, J., Warzecha, P., Garncarek, S. (2017). Niepublikowany raport z realizacji badań modelowych projekt badawczy NCN nr 2013/09/B/ST8/00143.
- [19] Merder, T. (2018). Modelowanie numeryczne i fizyczne rozkładu wtrąceń niemetalicznych podczas przepływu cieklej stali przez kadź pośrednią urządzenia COS, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice.
- [20] Materiały promocyjne firmy Markus Klotz GmbH. 2015. Dostęp online: http://www.fa-klotz.de (dostęp 10 marca 2015).
- [21] Jędrysiak, B. & Merder, T. (2015). Adaptacja wodnego modelu urządzenia COS do prowadzenia badań dotyczących flotacji wtrąceń niemetalicznych, *Hutnik*, 82 (10), s. 651-654.
- [22] Materiały promocyjne firmy Simex. 2014. Dostęp online: http://www.simex.pl/ produkt/2159 (dostęp 25 czerwca 2014).
- [23] Materiały promocyjne firmy G Instruments. 2017. Dostęp online: http://www.ginstruments.com (dostęp 20 lutego 2017).
- [24] Merder, T., Warzecha, M., Pieprzyca, J., Warzecha, P., Garncarek, S. (2014). Assessment of changes in casting speed at operated tundish during casting of a high carbon steels, 46th International October Conference on Mining and Metallurgy, 01-04 October, Bor Lake, Serbia, 2014, s. 35-39.
- [25] Pieprzyca, J., Merder, T. & Saternus, M. (2015). Optymization of submerged entry nozzle depth in CC mould, Archives of Metallurgy and Materials, 60 (4), s. 2927-2931.
- [26] Pieprzyca, J., Merder, T., Warzecha, M. & Skorupa, J. (2015). The influence of steel preheating level in the tundish on the primary structure of A continuously cast ingot, *Metalurgija*, 54 (1), s. 127-130.
- [27] Pieprzyca, J., Merder, T. & Jowsa, J. (2015). Method for determining the time constants characterizing the intensity of steel mixing in continuous casting tundish, *Archives of Metallurgy and Materials*, 60 (1), s. 245-249.
- [28] Merder, T., Pieprzyca, J., Warzecha, M. & Warzecha, P. (2015). Flow and mixing of liquid steel in multistrand tundish delta type – physical modeling, *Metalurgija*, 54 (1), s. 123-126.
- [29] Pieprzyca, J., Kudliński, Z. & Merder, T. (2015). Effect of temperature fields heterogeneity in the tundish on primary structure of continuously cast ingots, *Archives of Metallurgy and Materials*, 60 (1), s. 227-233.
- [30] Merder, T., Warzecha, M. & Warzecha, P. (2015). Large-eddy symulations of a flow characteristic in a multi-strand continuous casting tundish, *Archives of Metallurgy and Materials*, 60 (4), s. 2923-2926.
- [31] Pieprzyca, J., Kudliński, Z., Merder, T. (2014). *Badania modelowe przepływu ciekłej stali w wielowylewowej kadzi pośredniej urządzenia COS*, Konferencja Teorie a praxe vyroby a zapracovani oceli 2014, Karlova Studanka, Czech Republic, s. 54-60.
- [32] Merder, T., Warzecha, M., Warzecha, P, Pieprzyca, J. & Hutny, A. (2019). Modeling research technique of nonmetallic inclusions distribution in liquid steel during its flow through the tundish water model, *Steel Research International*, 90(10), s.1-10.

# OVERVIEW OF WORKS CONCERNING MODELING OF CC PROCESS AT THE FACULTY OF ENGINEERING MATERIALS OF THE SILESIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

#### Abstract

Modeling, as one of the basic research techniques of industrial processes, is often understood as conducting experiments with the use of specially built stands - models that reflect the features of industrial devices. This reasoning is only partially correct, because modeling covers a much wider range of human activities and is a process that begins when a decision is made to use this technique to solve technical problems, and conducting experiments is its final stage. Although the modeling of industrial processes deals with specific technical issues, it is basically a mental activity and consists in moving from the sphere of abstraction to concrete and vice versa, i.e. from model to reality and from reality to model.

The chapter of the monograph presents some achievements made with the use of the physical model of the CC device, constructed as part of the modernization of the Laboratory of Modeling Research at the Silesian University of Technology.

Keywords: physical modeling, steel continuous casting, tundish, mould

# PALIWA Z BIOMASY W PROCESIE SPIEKANIA RUD ŽELAZA

MARCIN NIESLER\*, JANUSZ STECKO

Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Metalurgii Żelaza, Grupa Badawcza: Procesy Surowcowe 44-100 Gliwice, ul. K. Miarki 12-14 \* Kontakt korespondencyjny: <u>Marian.Niesler@imz.pl</u>

#### Streszczenie

Na podstawie przeprowadzonych badań zastosowania surowej biomasy oraz karbonizatów z biomasy, jako zamiennika części paliwa stałego w procesie spiekania rud żelaza stwierdzono, że surowa biomasa powoduje obniżenie wydajności procesu, zwiększone zużycie paliwa i zwiększoną emisję gazów do środowiska. Stosowanie tej biomasy jest nieefektywne. Biomasa skarbonizowana zawiera porównywalną z koksikiem zawartość węgla (73-82%mas.) i niższą w stosunku do biomasy surowej zawartość części lotnych, co pozwala na ograniczenie emisji do środowiska. Do procesu spiekania najbardziej przydatny może być karbonizat z pellet drzewnych. Przy zastosowaniu tego karbonizatu w ilości do 20%mas. w paliwie, wydajność procesu wzrastała o ok. 5,6%, a zużycie paliwa było zaledwie o 1,5% wyższe, niż przy stosowaniu samego koksiku. Problemem może być efektywność ekonomiczna zastosowania tych karbonizatów, których cena jest 2,5-4,5 razy wyższa od ceny koksiku.

Słowa kluczowe: biomasa, karbonizat, koksik, spiekanie rud

# 1. Wprowadzenie

Biomasa pochodzenia rolnego może być wykorzystywana jako źródła energii odnawialnej. Największymi producentami biomasy rolnej (słoma z upraw zbóż i roślin oleistych) w naszym rejonie Europy są Niemcy (45 mln Mg/rok) oraz Polska (30 mln Mg/rok). Szacuje się też, iż polskie zasoby biomasy, która mogłaby być wykorzystana jako źródło energii odnawialnej wynosi 900 PJ/rok (P – peta: 10<sup>15</sup>). Szacuje się, że w Polsce zużycie biomasy stałej na cele energetyczne wynosi ok. 263 PJ/rok. Niekorzystne właściwości biomasy (niska podatność przemiałowa, niska gęstość energii, wysoka zawartość wilgoci, nieregularny kształt i rozmiar oraz niejednorodność) utrudniają jej stosowanie w naturalnej postaci jako paliwa.

Jednym ze skutecznych sposobów pozwalającym na zwiększenie wykorzystania biomasy pochodzenia rolnego, jako źródła energii może być ich toryfikacja lub piroliza. Zmniejszenie zawartości chloru będzie miało również wpływ na obniżenie emisji dioksyn i furanów.

Skuteczność usuwania chloru w wyniku zastosowania tych procesów zależy od rodzaju biomasy i warunków procesowych (temperatura, czas przebywania, stopień rozdrobnienia biomasy). Skuteczność ta zawiera się w szerokim zakresie 3–97,5%. Do głównych korzyści toryfikacji/pirolizy zalicza się podniesienie kaloryczności paliwa, zmniejszenie kosztów związanych z transportem i składowaniem biomasy oraz zmniejszenie nakładów energetycznych potrzebnych do rozdrobnienia i mielenia biomasy. Na przykład podczas toryfikacji struktura biomasy zmienia się w taki sposób, że materiał staje się kruchy i bardziej hydrofobowy. Chociaż utrata masy paliwa wynosi około 30%, to utrata energii – tylko 10%. Zwykle proces obniża zawartość wilgoci do < 3%mas., a wartość opałowa i zawartość węgla stałego w biomasie poddanej toryfikacji wzrastają o około 15–25% mas., co czyni ją bardziej atrakcyjną niż surowa biomasa lub pellet z biomasy. Trzeba również poważnie rozważyć biomasę jako alternatywę w zmniejszaniu emisji CO<sub>2</sub>. Byłby to zwrot z historycznego punktu widzenia, ponieważ przez tysiąclecia stal produkowano za pomocą biomasy, ale po rozpoczęciu uprzemysłowienia węgiel stał się konkurentem dla drewna i węgla drzewnego.

Podjęte zostały także próby wykorzystania biomasy w spiekaniu rud żelaza. Aby biomasa mogła stanowić zamiennik części koksiku, powinna posiadać odpowiednie właściwości, m.in. wysoką wartość opałową, wysoką zawartość węgla przy możliwie niskiej zawartości części lotnych [1].

Badania nad zastąpieniem koksiku w spiekaniu rud żelaza prowadzona była przez Indian Institutes of Technology oraz National Metallurgy Laboratory w Indiach. Proces spiekania z użyciem biomasy prowadzony był ze zmiennym udziałem biomasy w mieszance paliwa. Zgodnie z przeprowadzonymi badaniami możliwe było zastąpienie koksiku 10%mas. trocin, 30%mas. węglem drzewnym oraz 30%mas. mieszanki trocin z węglem drzewnym. Nie było możliwości całkowitego zastąpienia koksiku i prowadzenia procesu spiekania przy 100%mas. udziale biomasy. Właściwości otrzymanego spieku były zgodne z parametrami jakościowymi wymaganymi dla spieków [2].

W Nippon Steel Corporation, jako materiał do badań wykorzystana została surowa biomasa oraz karbonizat po pirolizie biomasy. Zgodnie z wynikami badań uzyskany spiek był odpowiedniej jakości, zbliżonej do spieku wytworzonego podczas spiekania z wykorzystaniem koksiku. Stwierdzono, że ze względu na emisje do środowiska, surowa biomasa nie może być używana bezpośrednio jako paliwo w procesie spiekania Jej wykorzystanie wiąże się z koniecznością budowy dodatkowych instalacji oczyszczania spalin. Odwrotna sytuacja natomiast występuje przy wykorzystaniu karbonizatu z biomasy, który zwiększa wydajność procesu przy jednoczesnym ograniczeniu emisji NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> oraz pyłów.

W przypadku karbonizatu z biomasy konieczna jest kontrola składu granulometrycznego oraz wilgotności, ponieważ wystąpić zbyt duża szybkość spalania karbonizatu [3].

W innych badaniach [4] za materiał posłużyły pellety z łuski słonecznika, orzechów laskowych, wytłoczyny z trzciny cukrowej. Ustalono, że w stanie suchym ta biomasa wykazuje wartości opałowe na poziomie około 65% wartości koksiku, przy czym w samym procesie spiekania dostępna będzie mniejsza ilość energii, ze względu na ulatnianie się substancji lotnych przed frontem płomienia.

Możliwość zastosowania biomasy w procesach hutniczych analizowana była przez Łukasiewicz - Instytut Metalurgii Żelaza w Gliwicach. Badano czy istnieje uzasadnienie technologiczne, środowiskowe i ekonomiczne zastąpienia w procesie spiekania rud żelaza części koksiku przez biomasę.

### 2. Metody badań

#### 2.1 Stanowisko badawcze do prowadzenia prób spiekania

Próby spiekania przeprowadzono na linii do półprzemysłowej symulacji procesu spiekania rud żelaza i odpadów z wykorzystaniem nowatorskiego systemu neutralizacji spalin (LS), która jest w posiadaniu Łukasiewicz - Instytutu Metalurgii Żelaza w Gliwicach. Schemat linii przedstawiono na rys.1.



Rys.1. Schemat linii do półprzemysłowej symulacji procesu spiekania rud żelaza i odpadów

- 1. Palnik
- 2. Misa spiekalnicza
- 3. Pomiar temperatury
- 4. Pobór pyłów przed wlotem do filtra ceramicznego
- 5. Rurociąg spalin
- 6. Punkt poboru (króciec),
- 7. Sonda z płaszczem termostatycznym
- 8. Filtr celulozowy (gilza)
- 9. Absorber związków organicznych z fazy gazowej
- 10. Chłodnica z butelką na kondensat

- 11. Pochłaniacz wilgoci
- 12. Pompa ssąca z układem sterowania
- 13. Analizator spalin GA40Tplus
- 14. Analizator spalin GA20
- 15. Analizator ciągła analiza gazów po stronie brudnej
- 16. Filtr ceramiczny
- 17. Pobór pyłów ze zbiornika filtra ceramicznego
- 18. Wentylator
- 19. Analizator ciągła analiza gazów po stronie czystej
- 20. Emitor

Linia do półprzemysłowej symulacji procesu spiekania rud żelaza i odpadów składa się ze stanowiska spiekania współpracującego z misami spiekalniczymi o wysokościach roboczych 750 mm, 550 mm i 300 mm oraz pieca zapłonowego o mocy 250 kW, który umieszczony jest na obrotowej kolumnie z możliwością ruchu w pionie i poziomie. Układ posiada instalację dającą możliwość recyrkulacji spalin, wyposażoną w zdalne sterowanie pracy palnika i urządzeń mechanicznych z napędami elektrycznymi. Sterowanie może odbywać się za pomocą panelu sterującego przy stanowisku bądź z kabiny sterowniczej lub automatyczne przy pomocy sterownika programowalnego firmy Siemens oraz komputera stacjonarnego, dającego możliwość wizualizacji procesu spiekania, rys.2.



Rys.2. Laboratoryjne stanowisko spiekania rud żelaza i odpadów z wizualizacją procesu

Stanowisko spiekania rud żelaza wyposażone jest w instalację odciągu gazów procesowych z misy, zapewniającego pracę z podciśnieniem do około 18 kPa. Instalacja odciągu i neutralizacji gazów procesowych składa się z dwóch wentylatorów wyciągowych z silnikami o mocy po 30 kW i sprężu dyspozycyjnym 10 kPa każdy, rurociągów z przepustnicami oraz czujnikami ciśnienia i temperatury. Wentylatory posiadają wydajność rzędu 2400 Nm<sup>3</sup>/h, natomiast nominalna temperatura pracy wynosi 350°C.Oczyszczanie spalin odbywa się w modułowym, pionowym filtrze ceramicznym, z regeneracją sprężonym powietrzem, w systemie on-line, układu sterowania urządzeniami wykonawczymi posiada zestaw blokad i zabezpieczeń, z panelem operatorskim służącym do sterowania urządzeniami filtra, rys.3.



Rys.3. Filtr ceramiczny z układem dozowania sorbentu

Filtr posiada wysoką odporność termiczną, możliwe jest prowadzenie filtracji gazów o temperaturach dochodzących do 400°C. W trakcie pracy zapylone powietrze zostaje zassane do komory brudnej filtra i oczyszczane jest na wkładach ceramicznych zamontowanych pionowo w komorze. Filtr posiada również układ dozowania sorbentu, odpowiadającego za skuteczniejszą neutralizację szkodliwych substancji. Wkłady regenerowane są poprzez zastosowanie impulsów sprężonego powietrza. Wychwycony pył, przenoszony jest lejem zsypowym, następnie przez przenośnik ślimakowy do pojemnika umieszczonego pod filtrem. Oczyszczone powietrze prowadzone jest do komory czystej i usuwane na zewnątrz instalacji poprzez dwa wentylatory wyciągowe. Zapylenia za filtrem ceramicznym nie powinno przekraczać 10mg/Nm<sup>3</sup>. Do separowania i neutralizacji pyłu oraz innych zanieczyszczeń, emitowanych z gazami procesowymi, są wkłady ceramiczne typu Cerafil TopKat1500, dobrane specjalnie dla tego procesu. Schemat budowy wkładów filtracyjnych wraz ze strukturą włokien Cerafil przedstawiono na rys. 4-5.



Rys.4. Ceramiczne wkłady filtracyjne

Rys.5. Struktura włókien Cerafil

Podstawowe dane wkładu ceramicznego Cerafil TopKat:

• filtr z włókien ceramicznych Cerafil,
- możliwość katalizy. Żywotność katalizatora: od 4-6 lat w temp. poniżej 280°C. Ładunek katalizatora: 6-10%, w zależności od wagi elementów. Aktywowany przez V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>, bazujący na Selektywnej Katalitycznej Redukcji (skr. SCR),
- umożliwia zintegrowane usuwanie zanieczyszczeń:
- utlenia dioksyny i lotne związki organiczne (LZO),
- usuwa NO<sub>x</sub> (przy zastosowani amoniaku lub karbamidu),
- utlenia inne łatwopalne komponenty,
- NO<sub>x</sub>, LZO, HCN, NH<sub>3</sub>, CO, dioksyny neutralizowane są do CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O,
- zakres pracy w temperaturze: 150-400°C. Aktywność nawet w niskiej temperaturze 160-180°C,
- możliwość usuwania SO<sub>x</sub> poprzez dodanie zasadowego sorbentu,
- prędkość filtracji: 1,4-2,8 cm/s (26-53 Nm<sup>3</sup>/h/m<sup>2</sup>, przy 250°C),
- strata ciśnienia (opory przepływu): 1500-3000 Pa.

Na linię do półprzemysłowej symulacji procesu spiekania składa się także zestaw stacjonarnych analizatorów, umożliwiających ciągły pomiar zawartości sześciu składników gazów procesowych (O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub> i NO<sub>X</sub>) przed układem oczyszczającym spaliny (po stronie brudnej), oraz za układem oczyszczającym spaliny (po stronie czystej), rys.6.



Rys.6. Stacjonarny system do ciągłej analizy składu gazów procesowych: a) po stronie brudnej, b) po stronie czystej

Pomiar stężenia pyłów podczas prób spiekania wykonywano przy pomocy urządzenia Zambelli. Pył separowany był na specjalnie przeznaczonym do tego celu filtrze celulozowym, który wychwytuje ok. 300-400 mg pyłu. Filtr waży się przed i po pomiarze a na podstawie różnicy masy określa się stężenie pyłów w gazach procesowych, rys. 7.





Rys.7. Układ pomiarowy Zambelli z filtrem celulozowym

Próby przeprowadzano z zachowaniem wszystkich warunków panujących w przemysłowych taśmach spiekalniczych krajowych hut zintegrowanych, a więc m.in.: skład mieszanki spiekalniczej, czas przebywania mieszanki pod piecem zapłonowym, podciśnienia, wysokość warstwy mieszanki, dodatek wapna palonego, zasadowość mieszanki, ilość spieku zwrotnego w mieszance.

Na rys. 8 przedstawiony został schemat technologiczny prowadzenia prób spiekania zgodny z Polską Normą PN-ISO 8263 Miałkie rudy żelaza – Metoda przedstawiania wyników prób spiekania [5]. Próby spiekania prowadzono w taki sposób, aby wskaźnik równowagi spieku zwrotnego był na poziomie 100±5%. Oznacza to, że ilość spieku zwrotnego dodanego do mieszanki bilansuje się z ilością spieku zwrotnego otrzymanego po próbie spiekania i wyniki testów są reprezentatywne dla praktyki przemysłowej.



*Rys.8. Schemat technologiczny prowadzenia procesu spiekania rud żelaza* [5]

# 2. 2. Materiały do badań i wyniki testów spiekania

Do badań spiekania rud żelaza pozyskano cztery typy biomasy surowej: mieszaninę drewna iglastego i liściastego, słomę rzepakową, łupiny orzecha masłosza oraz otręby żytnie [6]. Jednym z podstawowych kryteriów branych pod uwagę przy doborze paliwa do procesu spiekania była zawartość węgla, siarki, części lotnych i popiołu. W tabeli 1 przedstawiono porównanie zawartości tych składników w surowej biomasie i koksiku.

Rodzaj biomasy		С	S	Części lotne	Popiół			
Mieszanina drewna iglastego liściastego	i	19,0 - 27,3	1,6	57,9	9,6			
Słoma rzepakowa		33,1-47,1	1,1	b.d	9,5			
Łupiny orzecha masłosza		38,8-45,0	1,2	68,6	8,6			
Otręby żytnie		26,9 - 48,0	0,5	b.d	b.d			
Koksik		81,0	0,9	1,6	11,9			

Tabela 1. Porównanie zwartości węgla w pozyskanej biomasie w stanie surowym

Porównując parametry koksiku z biomasą stwierdzono, że zawiera ona zdecydowanie niższą zawartość węgla i bardzo wysoką zawartość części lotnych w stosunku do koksiku. Zawartość popiołu i siarki była porównywalna. Kolejnym bardzo istotnym kryterium z punktu widzenia procesu spiekania była wielkość ziarna paliwa podawanego do procesu. Standardowo wielkość ziarna koksiku lub antracytu podawanego do procesu nie powinna przekraczać 3 mm. Dlatego też w celu efektywnego przebiegu procesu spiekania pozyskaną biomasę należało domielić do odpowiedniej frakcji. Biomasa bardzo trudno się rozdrabnia, powstaje bardzo dużo frakcji poniżej 1 mm oraz powyżej 5 mm. Z punktu widzenia spiekania rud jest to charakterystyka niekorzystna, powodująca zwiększone zużycie paliwa i zmiany w przewiewności mieszanki spiekalniczej. Na rys. 8 przedstawiono przykład biomasy surowej przed i po przemiale.



Mieszanina drewna iglastego i liściastego





Mieszanina drewna iglastego i liściastego po domieleniu





*Lupiny orzecha masłosza* Otręby żytnie Rys. 8. Biomasa zastosowana jako paliwo w próbach spiekania rud żelaza prze i po mieleniu

Próby spiekania prowadzone były przy zamianie części koksiku biomasą na poziomie 5% i 10%mas. w mieszance spiekalniczej. W tabeli 2 przedstawiono wyniki laboratoryjnych prób spiekania z różnym rodzajem biomasy jako zamiennika 5%mas. koksiku. Ze względu na bardzo duże problemy z przygotowaniem słomy rzepakowej zastosowano ją tylko w ilości do 5%mas.

W tabeli 3 przedstawiono wyniki laboratoryjnych prób spiekania z różnym rodzajem biomasy jako zamiennika 10%mas. koksiku.

	<b>C</b> · 1 ·	Rodzaj biomasy					
Parametr	Spiekanie porównawcze	Łupiny orzecha masłosza	Drewno iglaste i liściaste	Otręby żytnie	Słoma rzepakowa		
	Parametry process	ı					
Czas spiekania, min	21,71	22,65	24,27	25,19	29,22		
Pionowa prędkość spiekania, mm/min	25,33	24,65	22,74	21,86	18,82		
Wydajność procesu (na spiek skipowy), Mg/m <sup>2</sup> /24h	36,87	35,4	31,3	31,7	26,3		
Zużycie paliwa (stan suchy), kg/Mg spieku	57,43	62,5	69,7	60,8	64,1		
	Właściwości s	spieku					
Szybkość redukcji dR/dt <sub>(o/Fe=0,9)</sub> ,% min	0,78	0,76	0,78	1,11	0,84		
Skład chemiczny spieku, %							
Fe <sub>cal.</sub>	55,92	56,28	55,51	55,57	55,47		
FeO	7,67	7,32	6,41	5,31	5,13		
$Al_2O_3$	0,91	0,90	0,91	0,90	0,90		
CaO	10,45	10,10	10,44	10,37	10,68		
Cl	0,008	0,004	0,006	0,005	0,006		
MgO	1,28	1,23	1,24	1,14	1,21		
Mn	0,024	0,023	0,025	0,025	0,025		
Na <sub>2</sub> O	0,107	0,13	0,13	0,12	0,13		
Р	0,031	0,031	0,031	0,032	0,031		
Pb	0,001	0,0013	0,0012	0,0014	0,0012		
S	0,019	0,022	0,028	0,029	0,034		

Tabela 2. Wyniki laboratoryjnych prób spiekania z różnym rodzajem biomasy jako zamiennika 5% mas. koksiku

SiO <sub>2</sub>	8,62	8,44	9,00	9,00	8,66
TiO <sub>2</sub>	0,034	0,036	0,035	0,035	0,036
Zn	0,008	0,007	0,008	0,007	0,007
Wytrzymałość wg ISO, %	71,23	71,0	73,7	73,6	74,0
Ścieralność wg ISO, %	6,1	6,1	6,1	6,1	6,3
Rozkruszalność RDI < 3,15mm, %	18,73	23,5	17,5	17,3	19,7
	Właściwości	spalin			
CO <sub>2</sub> , %	7,48	7,97	8,01	8,01	7,32
CO, %	1,41	1,48	1,58	1,45	1,42
NO <sub>x</sub> , ppm	224	313	250	292	262
SO <sub>2</sub> , ppm	315	250	382	255	325
Pvł, ppm	922	670	999	733	1087

Tabela 3. Wyniki laboratoryjnych prób spiekania z różnym rodzajem biomasy jako zamiennika 10% mas. koksiku

		Rodzaj biomasy								
Parametr	Spiekanie porównawcze	Łupiny orzecha masłosza	Drewno iglaste i liściaste	Otręby żytnie						
Parametry procesu										
Czas spiekania, min.	21,71	24,42	28,45	30,52						
Pionowa prędkość spiekania, mm/min.	25,33	22,52	19,33	18,02						
Wydajność procesu (na spiek skipowy), Mg/m <sup>2</sup> /24h	36,87	31,2	26,2	25,5						
Zużycie paliwa stałego (stan suchy), kg/Mg spieku	57,43	68,8	74,3	66,0						
Właści	wości spieku									
Szybkość redukcji dR/dt <sub>(o/Fe=0,9)</sub> , % min.	0,78	n.b	n.b	n.b						
Skład chemiczny spieku, %										
Fecal.	55,92	56,01	55,76	56,08						
Al2O3	0,91	0,86	0,90	0,86						
CaO	10,45	10,65	10,47	10,56						
Cl	0,008	_	-	_						
MgO	1,28	1,13	1,14	1,13						
Mn	0,024	0,026	0,025	0,026						
Na2O	0,107	-	-	-						
Р	0,031	0,033	0,029	0,039						
Pb	0,001	-	-	-						
S	0,019	0,032	0,034	0,035						
SiO2	8,62	7,97	8,65	7,87						
TiO2	0,034	0,033	0,036	0,034						
Zn	0,008	0,007	0,007	0,007						
Wytrzymałość wg ISO, %	71,23	72,5	68,6	70,6						
Ścieralność wg ISO, %	6,1	6,4	6,4	6,6						
Rozkruszalność RDI < 3,15mm, %	19,1	14,4	14,0	15,9						
C. Właściwości spalin										
CO <sub>2</sub> , %	7,48	n.b	14,05	8,14						
CO, %	1,41	n.b	1,47	1,58						
NOx, ppm	224	n.b	258	343						
SO <sub>2</sub> , ppm	315	n.b	266	410						
Pył, ppm	922	n.b	983	998						

n.b – nie badano

Stwierdzono, że zastosowanie surowej biomasy na poziomie do 10% jako zamiennika części koksiku w procesie spiekania, powoduje przede wszystkim spadek przewiewności mieszanki, a co za tym idzie spadek wydajności procesu. Ponadto stwierdzono zwiększone zużycie paliwa (koksik + biomasa), co wpływa niekorzystnie na ekonomikę procesu spiekania. Stwierdzono również zwiększoną emisję  $CO_2$ , CO,  $NO_x$ , w gazach odlotowych. Wydaje się więc, że stosowanie tak przygotowanej biomasy w tym procesie jest nieefektywne.

Ponieważ surowa biomasa nie sprawdziła się, postanowiono wykorzystać biomasę poddaną toryfikacji/pirolizie. Do badań wytypowano karbonizaty z biomasy, które już funkcjonują na rynku krajowym i możliwe są do pozyskania takie jak: karbonizat z pelletu drzewnego, karbonizat z drewna iglastego, karbonizat z łuski słonecznika oraz węgiel drzewny [7-11].

Na rys. 9 - 12 przedstawiono postać karbonizatów pozyskanych do badań.



Rys. 9. Karbonizat z pelletu drzewnego



Rys. 11. Węgiel drzewny



Rys.10. Karbonizat z drewna iglastego



Rys. 12. Karbonizat z łuski słonecznika

W tabeli 4 przedstawiono analizę ziarnową karbonizatów w porównaniu do koksiku, standardowo stosowanego w spiekalniach rud.

	Analiza ziarnowa, %mas									
Klasa ziarnowa, mm	Karbonizat z pelletu drzewnego	Karbonizat z drewna iglastego	Karbonizat z łuski słonecznika	Węgiel drzewny	Koksik					
poniżej 0,10	0,64	14,32	19,84	5,71	9,18					
$0,10 \div 0,16$	0,72	17,73	13,17	2,42	7,30					
$0,16 \div 0,20$	0,52	8,71	10,46	2,71	6,08					
0,20 ÷ 0,315	2,25	17,17	30,14	7,38	10,92					
$0,315 \div 0,40$	2,25	8,08	12,13	7,46	8,53					
$0,40 \div 0,50$	2,98	4,76	5,93	5,54	4,73					
0,50 ÷ 0,63	2,98	4,32	3,14	5,42	4,22					
$0,63 \div 0,80$	4,06	6,95	1,77	9,80	5,12					
$0,80 \div 1,00$	0,40	1,97	1,04	2,67	3,12					
$1,00 \div 2,00$	9,07	14,06	1,71	28,30	14,57					
$2,00 \div 3,15$	20,61	1,39	0,35	19,84	11,28					
$3,15 \div 4,00$	8,79	0,33	0,22	1,88	5,20					
$4,00 \div 5,00$	25,36	0,16	0,08	0,42	5,02					
5,00 ÷ 6,30	17,96	0,05	0,00	0,33	3,39					
powyżej 6,3	1,41	0,0	0,0	0,1	1,3					
Średnia wielkość ziarna, mm	3,37	0,50	0,28	1,26	1,45					
Ciężar nasypowy, kg/m <sup>3</sup>	148,9	316,8	408,7	273,1	759,9					

Tabela 4. Analiza ziarnowa karbonizatów i koksiku

Na rys. 13 przedstawiono udział najdrobniejszej klasy ziarnowej < 1,0 mm dla poszczególnych rodzajów karbonizatu i dla koksiku.



Rys. 13. Udział klasy ziarnowej poniżej 1 mm dla poszczególnych karbonizatów i koksiku

Najdrobniejszym ziarnem charakteryzowały się karbonizaty z łuski słonecznika i z drewna iglastego. Średnia wielkość ziarna w pierwszym przypadku wynosi tylko 0,28 mm i 0,50 mm dla karbonizatu z drewna iglastego. Również te rodzaje karbonizatu mają najwięcej frakcji

poniżej 1 mm. Karbonizat ze słonecznika ma jej prawie 98%mas., a z drewna iglastego ponad 84%mas. Węgiel drzewny na bardzo zbliżoną do koksiku średnią wielkość ziarna wynoszącą 1,26 mm (koksik 1,45 mm) i mniejszą niż koksik ilość frakcji poniżej 1 mm., która wynosiła około 50%mas., przy prawie 60%mas. dla koksiku. Najlepszą ziarnistością, z punktu widzenia przydatności do procesu spiekania, charakteryzował się karbonizat z węgla drzewnego. Jego średnia wielkość ziarna wynosiła 3,37 mm, a ilość frakcji poniżej 1 mm wynosiła zaledwie niecałe 17%mas. Taka ziarnistość paliwa powinna bardzo pozytywnie wpływać na przewiewność mieszanki spiekalniczej. Dotychczasowe krajowe doświadczenia przemysłowe wskazują, że w procesie spiekania, korzystnym jest stosowanie paliwa o zakresie ziaren od 1-3 mm [12].

W tabeli 5 przedstawiono skład chemiczny badanych karbonizatów w porównaniu do koksiku.

<u> </u>	Karbonizat	Karbonizat	Karbonizat		
Oznaczenie,	z pelletu	z drewna	z łusek	Wegiel drzewny	Koksik
70mas.	drzewnego	iglastego	słonecznika		
С	82,0	75,0	73,0	80,0	81,0
Części lotne	9,7	25,0	20,24	17,24	5,02
SiO <sub>2</sub>	3,24	0,64	0,48	2,85	6,24
CaO	0,66	0,9	1,66	2,08	1,55
K	0,15	0,16	1,43	0,31	0,04
Na	<0,01	0,02	<0,01	0,02	0,12
Cl	0,02	0,04	0,09	0,02	0,08
Cu	<0,01	<0,01	0,03	0,01	0,01
Fe	0,59	0,17	0,24	0,15	1,73
Zn	<0,01	0,01	0,013	0,01	0,01
S	0,31	0,33	0,15	0,76	0,90
Się <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,067	0,068	0,043	0,18	3,36
MgO	4,36	0,23	1,33	0,20	0,48
Olei	0.01	0,04	0,05	0.01	0,01

Tabela 5. Skład chemiczny karbonizatów oraz koksiku

Zawartość węgla pierwiastkowego w karbonizacie z pellet drzewnych (82%mas.) oraz węgla drzewnego (80%mas.) były porównywalne do koksiku (81%mas.). W karbonizatach z drewna iglastego i z łusek słonecznika zawartości węgla pierwiastkowego była niższa niż w koksiku i wahała się w granicach 73-75%mas.

Karbonizaty nie zawierają niepożądanych substancji olejowych, ale należy zwrócić uwagę na bardzo wysoką zawartość części lotnych w badanych karbonizatach, która zawierała się w granicach od 9,7%mas. do 25,0%mas. w stosunku do 5,02%mas. w koksiku. Może to powodować podczas spiekania rud wzmożone emisje węglowodorów do środowiska.

Pozytywną właściwością badanych karbonizatów była natomiast niska zawartość balastu jakim jest SiO<sub>2</sub> (0,48-3,24%mas.). Koksik zawierał 6,24%mas. SiO<sub>2</sub>. Ponadto CaO zawarty w tych materiałach powoduje, że nie trzeba dodawać do mieszanki zbyt dużo topnika wapiennego, aby ożużlować krzemionkę. Karbonizat z drewna iglastego i łusek słonecznika ma nawet więcej CaO (0,9-1,66%mas.) niż SiO<sub>2</sub> (0,48-0,64%mas.). Węgiel drzewny ma mniej więcej zbilansowany stosunek CaO (2,08%mas.) do SiO<sub>2</sub> (2,85%mas.). W karbonizacie z pelletu drzewnego ten stosunek wynosi CaO (3,24%mas.) do SiO<sub>2</sub> (0,66%mas.).

Karbonizaty praktycznie nie zawierają szkodliwego sodu, chloru i cynku i miedzi. Należy zwrócić uwagę na potas, którego szczególnie w karbonizacie z łusek słoneczka jest bardzo dużo i wynosi 1,43%mas. W pozostałych karbonizatach ten udział waha się w granicach 0,15-0,31%mas. Alkalia te mogą powodować problemy w układach odpylania, gdyż w połączeniu z chlorem powodują wzrost rezystywności pyłów, a co za tym idzie silnie obniżają sprawność elektrofiltrów. Kolejną cenną właściwością karbonizatów była niska zawartość siarki wahająca się w granicach 0,15-0,76% mas. w porównaniu do 0,9%mas. w koksiku. Porównując właściwości fizykochemiczne badanych karbonizatów należy stwierdzić, że do procesu spiekania najbardziej przydatny pod względem ziarnistości, zawartości węgla oraz części lotnych może być karbonizat z pelletu drzewnego oraz węgiel drzewny.

Na rys. 14 przedstawiono wyniki analizy termicznej karbonizatów, która wykazała, że ze względu na niższe wartości temperatur początku utleniania, spalanie tych paliw będzie odbywało się w niższych temperaturach w porównaniu do koksiku, gdzie początek utleniania zaobserwowano w temperaturze około 545°C.



Rys. 14. Zestawienie temperatur początku ubytku masy (z krzywej TG) oraz zmian na krzywej DTA dla różnych karbonizatów, koksiku i grafitu oznaczonych metodą analizy termicznej

Można więc stwierdzić, że zastosowanie tych karbonizatów w procesie spiekania jako zamienniki części koksiku, może korzystnie wpływać na inicjowanie zapalania podstawowego paliwa stałego (koksiku) w mieszance spiekalniczej. Jest to związane z wyższą zawartością części lotnych w tych karbonizatach. Potwierdzeniem tego jest bardzo wysoka temperatura ubytku masy w przypadku grafitu, który następuje w temperaturze około 788°C, przy całkowitym braku w nim części lotnych i popiołu.

Przeprowadzono próby spiekania z wykorzystaniem badanych karbonizatów i oceniono ich wpływ na parametry procesu spiekania, właściwości spieku oraz emisje do środowiska.

Próby spiekania prowadzono w ten sposób, że stopniowo zwiększano udział karbonizatu w sumie paliwa w zakresie od 10 do 20%mas. W tabeli 6 zamieszczono średnie wyniki laboratoryjnych prób spiekania z różnym udziałem karbonizatu jako zamiennika części koksiku. Na rys. 15 - 18 przedstawiono zmianę podstawowych parametrów procesu spiekania oraz własności fizykochemicznych spieku podczas prób spiekania z udziałem poszczególnych rodzajów karbonizatów, jako zamiennika części koksiku.

Parametr		Jednostk	Koksik	Karbo z pe drzew	onizat lletu vnego	Karbo z drewna	onizat iglastego	Karbo z łu słoneo	onizat Iski cznika	Węgiel drzewny	
	r diameti	a		10%	20%	10%	20%	10%	20%	10%	20%
	KRIVBAS (stan mokry)	kg	46,99	47,02	47,04	47,05	47,04	47,05	47,05	47,05	47,02
	Koncentrat KR (stan mokry)	kg	59,91	59,95	59,98	59,99	59,98	60,00	60,00	60,00	59,96
	Kamień wapienny (stan mokry)	kg	16,90	16,91	16,92	16,92	16,92	16,92	16,92	16,92	16,91
	Dolomit (stan mokry)	kg	5,44	5,45	5,45	5,45	5,45	5,45	5,45	5,45	5,45
	Wapno palone Loist	kg	1,87	1,87	1,87	1,87	1,87	1,87	1,87	1,87	1,87
	Spiek zwrotny w mieszance: 3-5 mm	kg	26,96	27,68	28,27	29,16	29,25	28,76	28,64	29,10	29,44
	Spiek zwrotny w mieszance: 1-3 mm	kg	16,08	15,82	15,46	15,90	15,82	16,51	16,23	15,85	15,79
	Spiek zwrotny w mieszance: < 1 mm	kg	13,12	12,70	12,50	11,17	11,15	10,97	11,37	11,29	10,98
	Suma spieku zwrotnego	kg	56,16	56,20	56,22	56,23	56,22	56,24	56,24	56,24	56,20
Skład	Masa paliwa – suma (koksik +karbonizat) (stan mokry)	kg	6,37	6,25	6,17	6,21	6,35	6,20	6,30	6,10	6,23
mieszanek	Masa paliwa - suma (koksik +karbonizat) (stan suchy)	kg	6,12	6,03	5,98	5,99	6,16	5,99	6,12	5,89	6,03
	Masa paliwa – koksik (stan mokry)	kg	6,12	5,39	4,73	5,29	4,74	5,28	4,69	5,28	4,78
	Masa paliwa – karbonizat (stan mokry)	kg	0,00	0,64	1,26	0,71	1,42	0,71	1,43	0,62	1,25
	Udział paliwa w mieszance	%	4,91	4,80	4,73	4,70	4,74	4,69	4,69	4,69	4,78
	Masa mieszanki w misie (stan mokry)	kg	185,9	181,0	179,0	180,4	176,6	180,6	180,1	182,9	179,6
	Masa załadowanego zwrotu do misy	kg	52,21	50,84	50,33	50,71	49,65	50,77	50,63	51,43	50,46
	Ilość dodanej wody do mieszanki	1	8,41	8,46	8,49	8,41	8,45	8,43	8,47	8,42	8,48
	Wilgotność mieszanki	%	6,92	6,94	6,95	6,92	6,93	6,89	6,92	6,91	6,92
	Opór przepływu (przewiewność)	S	5,40	5,40	5,20	5,30	5,40	5,30	5,40	5,30	5,33
	Masa spieku (> 5mm)	kg	108,00	105,28	102,10	102,67	95,63	102,57	99,65	103,03	99,97
	Suma zwrotu	kg	50,10	48,53	50,20	50,43	53,97	51,10	52,95	52,60	52,50
Masa spiekanych	Zwrot: 3-5 mm	kg	24,53	24,13	25,13	26,50	27,33	26,30	27,70	27,20	27,57
	Zwrot: 1-3 mm	kg	13,77	13,60	13,87	14,27	16,03	14,67	14,50	14,90	14,83
materiałów Zwrot: <1 mm		kg	11,80	10,80	11,20	9,67	10,60	10,13	10,75	10,50	10,10
	Suma spieku (zwrot+ spiek > 5 mm)	kg	158,1	153,8	152,30	153,1	149,6	153,6	152,6	155,6	152,5
	Obliczona teoretyczna masa spieku	kg	105,9	102,9	101,9	102,3	99,9	102,8	101,9	104,2	102,0
	Wskaźnik równowagi	%	95,9	95,4	99,7	99,4	108,6	100,6	104,5	102,2	104,0
	Czas spiekania	min	21,43	19,85	19,54	21,04	21,72	21,53	22,77	20,58	20,71
De dete	Wydajność produkcyjna	Mg/m²/2 4h	37,73	39,62	39,86	37,16	35,14	36,51	34,20	38,66	37,65
Podsta- Parametry	Maksymalna temperatura spalin	°C	328,9	333,2	322,7	330,7	387,2	343,7	357,8	329,4	349,9
procesu	Jednostkowe zużycie koksiku	kg/Mg spieku	57,8	52,4	46,4	51,7	47,4	51,3	46,0	50,6	46,9
	Jednostkowe zużycie karbonizatu	kg/Mg spieku	0,0	6,2	12,3	6,9	14,2	6,9	14,0	5,9	12,3
	Sumaryczne zużycie paliwa	kg/Mg spieku	57,83	58,60	58,70	58,55	61,62	58,20	59,99	56,53	59,16
	Fe	%	54,03	54,10	54,35	53,93	54,98	54,43	54,21	54,58	54,40
	FeO	%	9,30	7,13	6,32	6,04	4,74	6,18	5,46	6,30	6,40
	SiO <sub>2</sub>	%	10,32	10,28	10,25	10,27	9,55	9,75	8,61	9,73	8,95
	CaO	%	11,21	11,22	10,92	11,31	10,66	11,09	11,37	11,15	11,43
	Zasadowość (CaO/SiO <sub>2</sub> )	-	1,09	1,09	1,07	1,10	1,13	1,14	1,32	1,16	1,28
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	0,60	0,59	0,56	0,59	0,57	0,58	0,57	0,57	0,58
Analiza	TiO2	%	0,019	0,017	0,019	0,020	0,018	0,018	0,019	0,019	0,019
chemiczna	MgO	%	1,32	1,33	1,31	1,26	1,22	1,26	1,30	1,24	1,22
spieku	P	%	0,023	0,024	0,021	0,023	0,023	0,023	0,026	0,024	0,024
	Mn	%	0,032	0,033	0,016	0,029	0,035	0,030	0,029	0,029	0,165
	8	%	0,019	0,023	0,024	0,029	0,030	0,031	0,030	0,035	0,034
	K <sub>2</sub> O	%	0,023	0,025	0,023	0,024	0,024	0,033	0,044	0,029	0,029
	Na <sub>2</sub> O	%	0,034	0,033	0,030	0,031	0,035	0,036	0,034	0,037	0,036
	Zn	%	0,010	0,010	0,010	0,013	0,009	0,010	0,010	0,010	0,009
	Cl	%	0,007	0,005	0,005	0,007	0,005	0,006	0,005	0,010	0,009
Analiza sitowa	> 40 mm	%	13,54	12,55	12,18	12,63	14,26	12,61	12,44	11,07	11,47
Sitowa	~2J IIIII	70	20,47	22,80	22,33	20,99	23,18	∠4,80	20,05	23,11	23,10

Tabela 6. Uśrednione wyniki laboratoryjnych prób spiekania z różnym udziałem karbonizatów, jako zamiennika części koksiku

Parametr		Jednostk	Koksik	Karbonizat z pelletu drzewnego		Karbonizat z drewna iglastego		Karbonizat z łuski słonecznika		Węgiel drzewny	
		u		10%	20%	10%	20%	10%	20%	10%	20%
spieku	>15 mm	%	21,42	21,94	21,13	22,37	20,59	21,35	20,98	22,31	22,30
	>10 mm	%	17,97	16,59	17,31	15,74	15,91	16,96	16,31	16,56	17,18
	> 5 mm	%	26,60	26,12	26,84	25,26	26,06	24,21	24,23	24,94	23,94
	Mediana	mm	17,06	17,78	17,29	18,43	18,32	18,54	18,88	18,24	18,39
	Wytrzymałość ISO T> 6,3 mm	%	68,17	69,82	70,57	70,92	71,12	70,58	69,59	70,76	69,18
Wytrzymało	Ścieralność ISO A<0,5 mm	%	5,80	5,59	5,57	5,60	5,56	5,69	5,66	5,61	5,56
ść spieku	Rozkruszalność zrzutowa	%	31,58	31,55	32,96	32,94	36,07	33,25	34,70	33,80	34,43
	Wytrzymałość zrzutowa	%	82,59	82,63	82,04	81,65	79,80	81,28	81,10	80,68	80,39
RDI	<3.15mm	%	17,7	17,0	16,4	17,1	16,4	16,1	17,4	13,8	12,2
RI	dR/dt(O/Fe=0,9), %/min	%	0,96	0,98	1,09	1,15	1,08	1,12	1,14	1,13	1,17

Analizując dane wynikające z zastąpienia części koksiku karbonizatem z biomasy stwierdzono, że można spodziewać się wzrostu wydajności produkcyjnej przy zastosowaniu karbonizatu z pellet drzewnych, rys. 15.



Rys. 15. Zmiana wydajności produkcyjnej podczas prób spiekania z różnym udziałem karbonizatów jako zamiennika części koksiku

Przy 20%mas. udziale tego karbonizatu wzrasta wydajność z 37,73 Mg/m<sup>2</sup>/24h do 39,86 Mg/m<sup>2</sup>/24h tj. o 5,6%. Przy stosowaniu 10%mas. węgla drzewnego wrasta wydajność do 38,66% (tj. o 2,5%) i pozostaje na poziomie zbliżonym do koksiku przy 20%mas. udziale w sumie paliwa. Przy stosowaniu karbonizatów z drewna iglastego i łuski słonecznika wydajność produkcyjna spada o max. 9,3%., przy 20%mas. udziale karbonizatu z łuski słonecznika. Z analizy wynika, że mając na uwadze wydajność produkcyjną procesu spiekania rud najlepiej stosować jest karbonizat z pellet drzewnych do 20% mas. udziału w

sumie paliwa. W drugiej kolejności można stosować węgiel drzewny. Udział pozostałych karbonizatów nie powinien przekraczać 10%mas. w sumie paliwa.

Przy 10%mas. udziale karbonizatów, zużycie paliwa wzrasta o max. 1,3% przy stosowaniu karbonizatu z pellet drzewnych, a nawet maleje o 2,2% przy stosowaniu węgla drzewnego. Wyraźny wzrost zużycia paliwa stwierdzono przy zastosowaniu 20%mas. udziału karbonizatów. Zużycie paliwa wzrosło najmniej, bo tylko o 1,5% przy stosowaniu karbonizatu z pellet drzewnych i o 2,3% przy stosowaniu węgla drzewnego. Największy wzrost bo aż o 6,5% zanotowano przy stosowaniu karbonizatu z drewna iglastego, rys.16.



Rys. 16. Zmiana zużycia paliwa podczas prób spiekania z różnym udziałem karbonizatów jako zamiennika części koksiku

Z punku widzenia zużycia paliwa najlepiej do procesu spiekania nadaje się karbonizat z pellet drzewnych w zakresie do 20%mas. jego udziału w sumie paliwa. Przy zastosowaniu tego karbonizatu zużycie paliwa rośnie zaledwie o 1,3-1,5%. Dobrym zamiennikiem jest również węgiel drzewny, ponieważ zużycie paliwa przy 20%mas. jego udziale wzrasta tylko o 2,3%. Pozostałe paliwa zastępcze mogą być stosowane przy maks. 10% mas. ich udziale w sumie paliwa. Bardzo ciekawym zjawiskiem, które stwierdzono, przy stosowaniu karbonizatów jako zamiennika części koksiku, było obniżanie się zawartości FeO w spieku, rys.17.



Udział karbonizatów w sumie paliwa, %mas.

Rys. 17. Zmiana zawartość FeO w spieku podczas prób spiekania z różnym udziałem karbonizatu jako zamiennika części koksiku

W spieku porównawczym, spiekanym na koksiku, zawartość FeO wynosiła 9,3%. W przypadku karbonizatów przy 10% mas. ich udziale zawartość FeO wahała się w granicach 6,04-7,13%, a przy 20% mas. ich udziale spadała do 4,74-6,40%. Jest to bardzo pozytywne zjawisko z punktu widzenia procesu wielkopiecowego, gdyż spiek o niższej zawartości FeO jest lepiej redukcyjny. Oznacza to, że w warunkach wielkiego pieca bedzie potrzebował mniejszej ilości koksu na redukcję do żelaza metalicznego. Potwierdzeniem lepszej redukcyjności tych spieków były wykonane badania RI, które pokazały, że wskaźnik redukcji 150n/dt wynosi dla karbonizatów od 0,98 do 1,17%/min, przy 0,96%/min, dla spieku wyprodukowanego na koksiku. Również wykonane badania RDI wykazały, że spiek z właściwości udziałem karbonizatów ma lepsze wytrzymałościowe w warunkach redukcyjnych, szczególnie przy stosowaniu węgla drzewnego. Oznacza to, że spiek w szybie wielkiego pieca ma mniejszą podatność na rozkruszanie i tworzenie frakcji < 3,15 mm. I tak, spiek wytworzony z udziałem koksiku po redukcji zawierał 17,7% frakcji < 3,15%, a przy karbonizatów ten udział wynosił 13,8-17,1% i 12,2-17,4% przy stosowaniu 10%mas. 20%mas. udziale tych paliw. Kolejną bardzo pozytywną cechą stosowania karbonizatów był fakt, że nie wnosiły one do spieku niepożądanych alkaliów, chloru i cynku. Spiek wytworzony z udziałem karbonizatów posiadał również lepszą wytrzymałość ISO T, rys.18.



Udział karbonizatów w sumie paliwa, %mas.

Rys. 18. Zmiana wytrzymałości spieku podczas prób spiekania z różnym udziałem karbonizatu jako zamiennika części koksiku

Spiek na bazie koksiku posiadał wytrzymałość ISO T (ilość ziarna > 6,3 mm) na poziomie 68,17%. Przy stosowaniu karbonizatów stwierdzono, że wytrzymałość rośnie ze wzrostem udziału karbonizatu w sumie paliwa. Najwyższą wytrzymałość wynoszącą 71,12% uzyskano przy stosowaniu 20%mas. karbonizatu z drewna iglastego. Bardzo dobrą wytrzymałość, przy tej samym procentowym dodatku paliwa, uzyskał spiek z karbonizatem z pellet drzewnych i wynosił 70,57%. Karbonizat ze słonecznika i węgiel drzewny zanotowały spadek wytrzymałości przy 20%mas ich udziale w sumie paliwa, ale i tak była ona wyższa niż przy stosowaniu koksiku. Równocześnie ścieralność ISO A (ilość frakcji <0,5 mm) pozostała praktycznie na tym samym poziomie jak dla koksiku.

Uzyskana bardzo dobra wytrzymałość spieku jest tym bardziej istotna i cenna, że uzyskana przy obniżającej się zawartości FeO w spieku. Zgodnie bowiem z praktyką, im niższa zawartość FeO tym lepsza redukcyjność, ale gorsza wytrzymałość spieku. Stosowanie więc badanych karbonizatów może bardzo pozytywnie wpływać zarówno na wytrzymałość spieku jak i jego właściwości redukcyjne.

Drugim istotnych czynnikiem oprócz parametrów procesu spiekania i właściwości spieku, jest wpływ stosowania tych karbonizatów na emisje do środowiska. W trakcie testów spiekania prowadzono ciągłą analizę gazów odlotowych po stronie brudnej (przed filtrem ceramicznym) i po stronie czystej (w emitorze) na zawartość O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> i CH<sub>4</sub>,

a okresowo mierzono stężenie pyłu. W tabeli 7 przedstawiono wyniki emisji do powietrza, a na rys. 20 - 21 przykładowy skład gazów odlotowych po stronie brudnej i czystej.

Parametr	Jednostk a	Koksik	Karbonizat z pellet drzewnych		Karbonizat z drewna iglastego		Karbonizat z łuski słonecznika		Węgiel drzewny	
			10%	20%	10%	20%	10%	20%	10%	20%
Strona brudna										
O <sub>2</sub>	%	13,52	13,10	12,86	12,69	12,69	12,31	12,32	13,91	13,73
CO <sub>2</sub>	%	8,24	8,54	8,65	8,95	8,89	9,14	9,31	8,48	8,49
СО	%	0,96	1,10	1,20	1,22	1,26	1,16	1,24	1,21	1,32
CH <sub>4</sub>	ppm	19	18	17	32	68	25	45	29	41
$SO_2$	ppm	134	103	64	79	69	47	46	89	72
NO <sub>x</sub>	ppm	216	206	190	234	222	259	273	227	218
Pył	mg/Nm <sup>3</sup>	222	295	342	351	393	265	363	279	288
				Stro	ona czysta	1				
O <sub>2</sub>	%	17,89	17,75	17,69	17,65	17,73	17,69	17,70	17,71	17,71
CO <sub>2</sub>	%	4,20	4,58	4,30	4,30	4,25	4,21	4,14	4,08	4,03
СО	%	0,52	0,61	0,62	0,62	0,61	0,57	0,58	0,64	0,68
CH <sub>4</sub>	ppm	13	13	17	26	56	17	22	9	23
SO <sub>2</sub>	ppm	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
NO <sub>x</sub>	ppm	116	124	102	126	119	131	128	113	108
Pył	mg/Nm <sup>3</sup>	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0

Tabela 7. Średni skład spalin po stronie brudnej (przed filtrem ceramicznym) i po stronie czystej (w emitorze) przy spiekaniu mieszanek z udziałem karbonizatów i koksiku

Stwierdzono, że ilość powstającego CO<sub>2</sub> i NO<sub>x</sub> przy stosowaniu karbonizatów jest nieznacznie wyższa (CO<sub>2</sub> 8,48-9,31%: NO<sub>x</sub> 190-273 ppm) niż przy stosowaniu koksiku (CO<sub>2</sub> 8,24%; NO<sub>x</sub> 216 ppm). Również ilość wydzielanego CO jest wyższa (1,10-1,32%) niż przy stosowaniu koksiku (0,96%), co może świadczyć o niepełnym spalaniu tych paliw zastępczych. Podwyższona zawartość metanu (17-68 ppm) w stosunku do podstawowego paliwa (19 ppm) może być wynikiem zwiększonej ilości części lotnych zawartych w karbonizatach. Pozytywnym zjawiskiem są mniejsze ilości emitowanego SO<sub>2</sub> (46-103 ppm) w stosunku do koksiku (134 ppm). Związane jest to z mniejszą ilością siarki w samym karbonizacie. Okresowe pomiary stężenia pyłu wykazały, że przy stosowaniu karbonizatów można się spodziewać większych emisji pyłu (265-351 mg/Nm<sup>3</sup>) niż przy standardowym paliwie (222 mg/Nm<sup>3</sup>). Zastosowanie katalitycznego filtra ceramicznego w linii do półprzemysłowej symulacji procesu spiekania rud żelaza pozwoliła na znaczącą redukcję zanieczyszczeń emitowanych do powietrza. Stwierdzono, że przy stosowaniu sorbentu wapniowego, występuje zjawisko całkowitego pochłonięcia siarki zawartej w gazach procesowych, przez zastosowany sorbent. Analizator gazu umieszczony po stronie czystej w emitorze nie wykazał w żadnym z testów emisji siarki w gazach procesowych (granica oznaczalności < 1,0 ppm).

Na rys. 19 kolorem zielonym pokazano moment pojawiania się siarki w trakcie procesu spiekania oraz maksymalną zawartość SO<sub>2</sub> w gazach odlotowych. Zastosowany sorbent prawdopodobnie pochłonął również część CO<sub>2</sub>, jego ilość w gazach procesowych emitowanych do atmosfery zmniejszyła się z 8,48-9,31%obj. do 4,03-4,58% obj. Jest to bardzo dobry efekt umożliwiający ograniczenie emisji gazów cieplarnianych. Bardzo ciekawym zjawiskiem, charakterystycznym dla stosowanego filtra ceramicznego jest 40-53% redukcja NO<sub>x</sub> w spalinach, którą uzyskano dzięki katalizatorowi umieszczonemu na powierzchni powłoki ceramicznej. Również znacząco zmniejszyła się emisja CO (z 1,1-1,3% obj. do 0,52-0,68%obj.) i CH<sub>4</sub> (z 17-68 ppm do 9-32 ppm), rys.20.

Zastosowany filtr ceramiczny umożliwia więc zintegrowane usuwanie zanieczyszczeń, poprzez utlenianie łatwopalnych komponentów i neutralizowanie do  $CO_2$ ,  $N_2$  i H<sub>2</sub>O. Kolejną bardzo cenną właściwością zastosowanego filtra ceramicznego jest skuteczność odpylania. Jak opisano powyżej emisje pyłu po stronie brudnej dochodziły do 393 mg/Nm<sup>2</sup>. Po stronie czystej, dla wszystkich badanych wariantów, emisja pyłu do środowiska była na poziomie < 1,0 mg/Nm<sup>2</sup> (granica oznaczalności). Oznacza to około 99,7% skuteczność odpylania.



Rys. 19. Przykładowy skład gazów odlotowych po stronie brudnej przy spiekaniu mieszanek z udziałem karbonizatów



Rys. 20. Przykładowy skład gazów odlotowych po stronie czystej przy spiekaniu mieszanek z udziałem karbonizatów

Jak już wspomniano wcześniej, w warunkach Łukasiewicz - IMŻ Gliwice, w linii do półprzemysłowej symulacji procesu spiekania rud żelaza, stosuje się napylanie wkładów ceramicznych nośnikami wapna, w celu ochrony przed niespalonymi substancjami olejowymi i wilgocią. Podobny system używany jest w spiekalniach rud żelaza stosujących filtry workowe. Reagent do ochrony worków filtracyjnych jest konieczny, ponieważ drobny pył pozostały po usunięciu pyłu zgrubnego w sekcji elektrofiltru może posiadać dużą zawartość lotnych związków organicznych, przez co są one potencjalnie łatwopalne. Efektem dodatkowym, związanym z podawaniem nośnika wapna dla ochrony wkładów ceramicznych/worków, jest obniżenie emisji SO<sub>x</sub>.

Spiekalnie są więc głównym źródłem emisji polichlorowanych dibenzodioksyn /dibenzofuranów w hutach zintegrowanych [13,14]. Dlatego też pobierano próbki pyłów z filtra ceramicznego, w celu sprawdzenia czy z gazami odlotowymi emitowane znajdują się wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne WWA oraz dioksyny/furany PCDD/PCDF. Ogólnie PCDD/PCDF powstają z prekursorów organicznych, takich jak pochodne fenylu i nieorganicznych związków chloru. Dlatego też zaolejone materiały wsadowe, takie jak zgorzelina walcownicza mogą być znacznym źródłem tworzenia się PCDD i PCDF oraz wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA). Większość hut o zintegrowanym cyklu produkcyjnym wdrożyła wewnętrzne normy dotyczące zawartości

1.

oleju w produktach ubocznych recyrkulowanych na taśmie spiekalniczej (niektóre < 0,1%,inne 0,5%), aby uniknać problemów eksploatacyjnych z filtrem elektrostatycznym (tworzenie się zgorzeliny, pożary żarowe) oraz aby zminimalizować emisje. W ten sposób zawartość oleju w mieszance spiekalniczej dla taśmy spiekalniczej powinna wynosić < 0,1% mas. Emisje weglowodorów są wynikiem odparowania oleju, zanim strefa żaru osiągnie najniższe warstwy złoża spieku. Emisje te zawieraja metan, zwiazki alifatyczne, fenole, olefiny i związki aromatyczne. W spiekalniach dominuje mechanizm tworzenia się dioksyn i furanów w wyniku syntezy de-novo stałego węgla i chlorków nieorganicznych w obecności jonów żelaza lub miedzi, w atmosferze utleniającej w stosunkowo niskich temperaturach wynoszących od 250 do 450°C. Właściwości niewielkiej ilości pozostałych cząstek wegla lub "sadzy", która jest zawieszona w gazie odlotowym i chlorkach metali, ma ogromny wpływ na tworzenie się polichlorowanych dibenzodioksyn/dibenzofuranów. Większość z tych kryteriów może zostać spełnione w złożu spieku i w komorach ssawnych. W związku z tym znaczna część polichlorowanych dibenzodioksyn/ dibenzofuranów jest wytwarzana w procesie spiekania poprzez syntezę de novo. Głównym źródłem PCDD/PCDF jest wegiel i chlor, które pochodzą z materiałów wsadowych. Tworzenie się PCDD/PCDF ma miejsce wewnątrz spiekanej mieszanki, prawdopodobnie bezpośrednio przed strefą żaru, która przesuwa się z góry na dół w czasie procesu spiekania. PCDD/PCDF są cieczami o temperaturze wrzenia 200 do 300°C. Z tego powodu związki te mają tendencję do adsorbowania się na cząsteczkach pyłu. Dlatego też wysoka emisja pyłu wiaże się z wysoka emisja PCDD/PCDF.

W tabeli 8 przedstawiono wyniki oznaczeń wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych WWA oraz dioksyn/furanów PCDD/F, które zostały zaabsorbowane na sorbencie wapiennym podczas prób spiekania z zastosowaniem karbonizatów. Dla porównania pokazano zawartości tych składników, które zostały oznaczone dla czystego sorbentu wapniowego oraz koksiku [15].

	Czysty sorbent		Karbonizat							
Składnik/kogener	wapienny	Koksik	Pellety drzewne	Drewno iglaste	Łuska słonecznika	Węgiel drzewny				
WWA, mg/próbkę	0,019	1,6	6,3	5,7	2,5	2,1				
PCDD i PCDF (dioksyny i furany), ng/próbkę										
2378-TCDD	<0,0021	0,46	0,540	0,620	0,26	0,30				
12378-PeCDD	<0,0036	1,3	1,2	1,4	0,41	0,99				
123478-HxCDD	<0,006	0,56	1,6	1,0	0,6	0,3				
123678-HxCDD	<0,006	0,92	1,4	1,1	0,44	0,62				
123789-HxCDD	<0,006	0,69	1,8	1,4	0,52	0,35				
1234678-HpCDD	<0,0072	4,6	8,8	5,1	5,20	4,70				
OCDD	<0,0092	5,9	12,0	9,8	5,6	7,6				
2378-TCDF	<0,0022	15,0	40,0	21,0	15,0	14,0				
12378-PeCDF	<0,0034	20,0	24,0	15,0	14,0	10,0				
23478-PeCDF	<0,0034	18,0	30,0	20,0	15,0	12,0				
123478-HxCDF	<0,0058	13,0	22,0	17,0	11,0	9,7				
123678-HxCDF	<0,0058	14,0	27,0	16,0	10,0	9,4				
123789-HxCDF	<0,0058	0,006	3,7	0,9	1,2	0,53				
234678-HxCDF	<0,0058	11,0	20,0	10,0	8,3	6,7				
1234678-HpCDF	<0,0075	27,0	39,0	25,0	16,0	16,0				
1234789-HpCDF	<0,0075	4,8	5,3	3,5	2,2	2,9				
OCDF	<0,012	18,0	26,0	18,0	11,0	12				
Suma	Poniżej progu oznaczalności	155,2	264,3	166,8	116,7	108,1				
Poziom toksyczności TEO	0,01	17	29	19	14	12				

Tabela 8. Oznaczenie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych WWA i dioksyn/furanów PCDD/F w czystym sorbencie wapiennym oraz pyłach pobranych z filtra ceramicznego przy stosowaniu koksiku i karbonizatów

Z analizy danych zawartych w tabeli 8 wynika, że czysty sorbent wapienny podawany do filtra ceramicznego zawiera śladowe ilości WWA (0,019 mg/próbkę) oraz nie zawiera PCDD/F. Przy stosowaniu koksiku ilość WWA wychwyconego w sorbencie wapiennym wzrasta do poziomu 1,6 mg/próbkę, a dioksyn i furanów do wartości 155,2 ng/próbkę. W porównaniu z koksikiem, podczas spiekania rud z zastosowaniem karbonizatów, ilość emitowanych WWA i PCDD/F jest wyższa. Szczególnie dotyczy to WWA, których emitowanych jest 1,3-3,9 razy więcej niż przy stosowaniu koksiku. Powodem tego może być zdecydowanie wyższa zawartość części lotnych w karbonizatach. Emisje dioksyn/furanów są zbliżone do koksiku (155,2 ng/próbkę) dla karbonizatu z drewna iglastego (166,8 ng/próbkę). Zdecydowanie największe emisje tych zanieczyszczeń, aż o 70% (264,3 ng/próbkę) i to z najwyższym poziomem toksyczności TEQ = 29, zanotowano dla karbonizatu z pellet drzewnych. Karbonizat z łuski słonecznika (116,7 ng/próbkę), a szczególnie węgiel drzewny (108,1 ng/próbkę) charakteryzują się o 25-30% niższymi emisjami PCDD/F niż koksik. Biorąc pod uwagę emisję WWA i PCDD/F, najlepiej stosować jako zamiennik części koksiku, węgiel drzewny i łuskę słonecznika.

Jak już wcześniej wspomniano, układ neutralizacji spalin z filtrem ceramicznym będący na wyposażeniu Ł-IMŻ pozwala na min. 90% skuteczność pochłaniania WWA i min. 95% skuteczność pochłaniania PCDD/F. Pozwala to na dotrzymanie standardów emisji tych zanieczyszczeń do środowiska.

# 2. 3. Efektywność ekonomiczna i wstępne warunki technologiczne produkcji spieku z udziałem karbonizatu jako zamiennika części koksiku w procesie spiekania

Karbonizaty nie wymagają domielenia, a co za tym idzie przewiduje się obniżenie zużycia energii elektrycznej oraz zmniejszenie zużycia sit. Równocześnie wraz z zastosowaniem tych paliw, można się spodziewać obniżenia kosztów stałych spiekalni, ze względu na wzrost wydajności produkcyjnej. Z drugiej jednak strony ceny tych nośników energii są bardzo wysokie. Szacuje się, że cena karbonizatu z pellet drzewnych wynosi 1800 zł/Mg, z drewna iglastego 1300 zł/Mg, z łuski słonecznika 1100 zł/Mg, a węgla drzewnego 1000 zł/Mg. Aktualna cena koksiku wynosi natomiast około 400 zł/Mg.

Należy więc spojrzeć na wykorzystanie tych paliw od strony nowej strategii rozwoju gospodarczego Unii Europejskiej jakim jest Europejski Zielony Ład [16,17]. Najważniejszym celem Zielonego Ładu jest przebudowa gospodarki, która pozwoli najpóźniej do 2050 r. zredukować emisje gazów cieplarnianych w Europie do poziomu zero netto (pewna ilość gazów cieplarnianych może nadal trafiać do atmosfery, ale muszą one być równoważone pochłanianiem przez ekosystemy lub urządzenia techniczne). Równie ważna jak sam cel jest realistyczna ścieżka dojścia do niego, czyli przede wszystkim cele klimatyczne UE na 2030 rok. Obecnie unijne prawo zobowiązuje państwa Unii do wspólnego ograniczenia emisji gazów cieplarnianych o 40% w stosunku do roku 1990, zwiększenia udziału odnawialnej energii do 32% i zmniejszenia zapotrzebowania na energie o 32,5% w stosunku do prognoz. Pierwszym krokiem w kierunku neutralności klimatycznej w ramach Zielonego Ładu ma być zwiększenie unijnego zobowiązania do redukcji emisji, z obecnych 40% do 50 lub 55%. Decyzja pociągnie za sobą konieczność zwiększenia udziału Odnawialnych Źródeł Energii OZE (a więc i badanych karbonizatów z biomasy) i ograniczenia tempa wzrostu zapotrzebowania na energie, a także wprowadzenia ostrzejszych regulacji dotyczących emisji m.in. z sektora przemysłu stalowego. Ponadto w przyszłych obliczeniach efektywności ekonomicznej stosowania tych paliw należy brać pod uwagę tzw. emisję unikniętą [18]. Zgodnie z Ustawami [19,20] przez emisję unikniętą rozumie się wielkość emisji, jaka mogłaby zostać wprowadzona do powietrza w danym roku z instalacji w ramach technologii stosowanych powszechnie do wytwarzania określonego produktu na terytorium Rzeczypospolitej Polskiej, a na skutek zastosowania innego rozwiązania technicznego lub technologicznego albo innych surowców lub paliw w nowej instalacji nie została wprowadzona do powietrza. Taka interpretacja zastosowania nowego paliwa z OZE umożliwia obniżenie kosztów ich wprowadzenia ze względu na uniknięcie emisji CO<sub>2</sub>.

Na podstawie przeprowadzonych badań laboratoryjnych produkcji spieku z udziałem karbonizatu z biomasy, jako zamiennika części koksiku w procesie spiekania można sformułować następujące wstępne warunki technologiczne ich stosowania:

- karbonizaty z biomasy należy wprowadzać do procesu spiekania w ilości maksymalnie do 20%mas.,
- karbonizaty należy wprowadzać przez układ ważąco-dozujący z automatycznym pomiarem ciężaru, w celu bieżącej rejestracji udziału węgla w sumie (koksik + karbonizat,
- udział karbonizatu należy regulować w stosunku do całkowitej ilości paliwa, nie przekraczając 20%mas. jego udziału w sumie paliwa,
- koksik można zastępować karbonizatem, uwzględniając zawartość węgla pierwiastkowego w obu paliwach, w stosunku 1:1,2,
- w przypadku obniżania ilości paliwa stosowanego w procesie spiekania, należy regulować ilość podawanego karbonizatu, poprzez jego odpowiednie dozowanie, aby jego udział nie przekraczał ustalonej wartości 20%mas.,
- należy kontrolować jakość karbonizatów głównie pod kątem zawartości części lotnych, zawartości węgla pierwiastkowego oraz siarki i popiołu,
- w przypadku zmiany rodzaju karbonizatu, należy za każdym razem określić jego właściwości i przeprowadzić próby jego przydatności do stosowania jako zamiennika koksiku.

# 3. Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań zastosowania surowej biomasy oraz karbonizatu z biomasy, jako zamiennika części paliwa stałego w procesie spiekania rud żelaza stwierdzono, że surowa biomasa na poziomie do 10% powoduje spadek przewiewności

mieszanki, a co za tym idzie obniżenie wydajności procesu. Ponadto stwierdzono w tym paliwie niską w stosunku do koksiku zawartość węgla, wynoszącą 19-48%mas., co zwiększa zużycie paliwa i wpływa niekorzystnie na ekonomikę procesu spiekania. Stwierdzono również zwiększoną emisję CO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub>, w gazach odlotowych. Wydaje się więc, że stosowanie tak przygotowanej biomasy w tym procesie jest nieefektywne.

Biomasa skarbonizowana zawierała porównywalną z koksikiem zawartość wegla (73-82%mas.) i zdecydowanie niższą w stosunku do biomasy surowej zawartość części lotnych, co pozwala na ograniczenie emisji do środowiska. Ze względu na właściwości fizykochemiczne badanych karbonizatów do procesu spiekania najbardziej przydatny pod względem ziarnistości, zawartości węgla oraz części lotnych może być karbonizat z pellet drzewnych oraz wegiel drzewny. Przy zastosowaniu karbonizatu z pellet drzewnych w ilości do 20% mas. w paliwie wydajność procesu wzrastała o ok. 5,6%, a zużycie paliwa było zaledwie o 1,3-1,5% wyższe, niż przy stosowaniu samego koksiku. Udział pozostałych badanych karbonizatów w paliwie nie powinien przekraczać 10% mas. Stwierdzono, że stosowanie skarbonizowanej biomasy obniża zawartość FeO w spieku. Jest to bardzo pozytywne zjawisko z punktu widzenia procesu wielkopiecowego, gdyż spiek o niższej zawartości FeO jest lepiej redukcyjny. Oznacza to, że w warunkach wielkiego pieca będzie potrzebował mniejszej ilości koksu na redukcję do żelaza metalicznego. Spiek posiadał również lepszą wytrzymałość ISO T, a ścieralność ISO A pozostała praktycznie na tym samym poziomie jak dla koksiku. Stosowanie wiec badanych karbonizatów może bardzo pozytywnie wpływać zarówno na wytrzymałość spieku, jak i jego właściwości redukcyjne. jednak zwrócić uwagę na emisję wielopierścieniowych węglowodorów Należy aromatycznych (WWA) oraz dioksyn/furanów (PCDD/F). Stwierdzono, że podczas spiekania rud z zastosowaniem karbonizatów, ilość emitowanych WWA i PCDD/F była wyższa w porównaniu z koksikiem. Szczególnie dotyczy to WWA, których emitowanych było 1,3-3,9 razy więcej niż przy stosowaniu koksiku. Powodem tego może być zdecydowanie wyższa zawartość części lotnych w karbonizatach. Emisje PCDD/F były zbliżone do koksiku, dla karbonizatu z drewna iglastego. Zdecydowanie największe emisje, aż o 70% i to z najwyższym poziomem toksyczności TEQ = 29, zanotowano dla karbonizatu z pellet drzewnych. Karbonizat z łuski słonecznika i węgiel drzewny charakteryzują się o 25-30% niższymi emisjami PCDD/F niż koksik.

Dlatego też bardzo istotną kwestią jest stosowanie wysokosprawnych układów oczyszczających gazy poprocesowe. Katalityczny filtr ceramiczny zastosowany w warunkach Łukasiewicz - IMŻ umożliwia min. 90% skuteczność pochłaniania WWA i min. 95%

skuteczność pochłaniania PCDD/F. Pozwala to na dotrzymanie standardów emisji tych zanieczyszczeń do środowiska. Filtr ten umożliwił również ok. 40-53% redukcję  $NO_x$ , a zastosowany sorbent wapniowy całkowicie pochłonął siarkę zawartą w gazach procesowych (< 1,0 ppm w emiterze). Sorbent pochłonął również część  $CO_2$ , co umożliwia ograniczenie emisji gazów cieplarnianych. Emisja pyłu do środowiska była na poziomie <1,0 mg/Nm<sup>3</sup>.

Dużym problemem może być efektywność ekonomiczna zastosowania tych karbonizatów, których cena jest 2,5-4,5 razy wyższa od ceny koksiku. Należy więc spojrzeć na wykorzystanie tych paliw od strony nowej strategii rozwoju gospodarczego Unii Europejskiej jakim jest Europejski Zielony Ład, który nakazuje zwiększenie udziału Odnawialnych Źródeł Energii OZE m.in. z sektorze stalowym. Ponadto w przyszłych obliczeniach efektywności ekonomicznej stosowania tych paliw należy brać pod uwagę tzw. emisję unikniętą. Taka interpretacja zastosowania nowego paliwa z OZE umożliwia obniżenie kosztów ich wprowadzenia ze względu na uniknięcie emisji CO<sub>2</sub>.

#### Literatura

- [1] Niesler, M. & Nowak, M. (2014). Ocena możliwości wykorzystania paliwa alternatywnego z opadów komunalnych w procesie spiekania rud żelaza. *Prace Instytutu Metalurgii Żelaza*. (66) 4. 18-26.
- [2] Jha, G., Mehta, K.D. & Soren S. (2020). Partial substitution of coke breeze with biomass and charcoal in metallurgical sintering, *Fuel*. Vol. 278. p. 118350, DOI: 10.1016/j.fuel.2020.118350.
- [3] Hara, M. & Kawaguchi T. (2013). Utilization of Biomass for Iron Ore Sintering, *ISIJ International*. Vol. 53, No. 9. 1599-1606. DOI https://doi.org/10.2355/isijinternational.
- [4] Fray, T., Martinez-Pacheco, M. & Zandi M. (2010). Biomass for iron ore sintering, *Minerals Engineering*. Vol. 23. Issue 14. 1139-1145. DOI : 10.1016/j.mineng.2010.07.010.
- [5] Miałkie rudy żelaza. Metoda przedstawiania wyników prób spiekania. PN-ISO 8263. (1999).
- [6] Ostrowska-Popielska, P., Sorek, A., Stecko, J., Borecki, M., Różański, P. (2013). Racjonalne wykorzystanie odpadów organicznych w procesach metalurgicznych – ocena możliwości wykorzystania biomasy w procesach spiekania rud żelaza. Sprawozdanie IMŻ nr SW 0034/BS/2003. Niepublikowane. Instytut Metalurgii Żelaza, Gliwice.
- [7] Stecko, J., Niesler, M. (2020). Ocena możliwości zastosowania karbonizatu z biomasy jako zamiennika części paliwa stałego w procesie spiekania rud żelaza. Sprawozdanie IMŻ nr S0 – 1021. Niepublikowane. Instytut Metalurgii Żelaza, Gliwice.
- [8] Niesler, M., Stecko, J., Stelmach, S. & Kwiecińska□Mydlak, A. (2021). Biochars in iron ores sintering process: Effect on sinter quality and emission. *Energies*. 14(13), 3749. DOI 10.3390/en14133749.
- [9] Stelmach, S. (2019). *Piroliza odpadów jako element gospodarki o obiegu zamkniętym*. Gliwice. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej.
- [10] *Kłopotliwe pierwiastki w procesie toryfikacji biomasy*. Dostęp 7 grudzień, 2020, from http://www.ichpw.pl/blog/2020/11/25/klopotliwe-pierwiastki-w-procesie-toryfikacji-biomasy/.
- [11] *Termiczne przetwarzanie biomasy na zielony węgiel*. Dostęp 7 grudzień, 2020, from http://www.ichpw.pl/blog/ 2020/11/20/termiczne-przetwarzanie-biomasy-na-zielony-wegiel/.
- [12] Stecko, J., Niesler. M. (2011). Ocena możliwości całkowitego zastąpienia koksiku antracytem w procesie spiekania. Sprawozdanie IMŻ nr S0-0787. Niepublikowane. Instytut Metalurgii Żelaza, Gliwice.
- [13] Dokument Referencyjny dotyczący najlepszych dostępnych technik (BAT) dla produkcji żelaza i stali. (2013). Komisja Europejska. Sevilla. Hiszpania.
- [14] Możliwości ograniczania emisji dioksyn w sektorze metalurgicznym w Polsce. (2005) Raport z Polsko-Duńskiego projektu, Duńska Agencja Ochrony Środowiska. Ministerstwo Środowiska. Instytut Ochrony Środowiska. Warszawa.
- [15] Niesler M., Stecko J. (2019). Demonstracyjna technologia oczyszczania spalin z taśmy spiekalniczej DL 2 ArcelorMittal Poland S.A Oddział w Dąbrowie Górniczej spełniająca wymagania najlepszych dostępnych

technik BAT w odniesieniu do produkcji żelaza i stali. Sprawozdanie IMŻ nr B0 1612, Gliwice. (niepublikowane).

- [16] *Europejski zielony lad.* Dostęp 15 grudzień, 2020, from https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal.pl.
- [17] *Europejski Zielony Ład w pięciu punktach*. Dostęp 15 grudzień, 2020, from https://zielonewiadomosci.pl/tematy/zielony-lad/europejski-zielony-lad-w-pieciu-punktach/.
- [18] *Emisja uniknięta*. Dostęp 15 grudzień, 2020, from https://www.wymaganiaprawne.pl/index.php?pg=definicje-details&nazwa=emisja\_uniknieta.
- [19] Ustawa z dnia 22 grudnia 2004 r. o handlu uprawnieniami do emisji do powietrza gazów cieplarnianych i innych substancji.
- [20] Ustawa z dnia 17 lipca 2009 r. o systemie zarządzania emisjami gazów cieplarnianych i innych substancji.

# **BIOMASS FUELS IN THE IRON ORE SINTERING PROCESS**

#### Abstract

Based on the research on the use of raw biomass and biomass chars as a substitute for a part of solid fuel in the iron ore sintering process, it was found that raw biomass causes a reduction in the efficiency of the process, increased fuel consumption and increased gas emissions to the environment. The use of this biomass is ineffective. Carbonized biomass has a carbon content comparable to that of coke breeze (73-82 wt.%) and a lower content of volatile matter than that of the raw biomass, which allows to reduce emissions to the environment. Wood pellets char may be most useful for the sintering process. When using this char in an amount of up to 20 wt.%. in fuel, the efficiency of the process increased by approx. 5.6%, and the fuel consumption was only 1.5% higher than with the use of coke breeze alone. The problem may be the economic efficiency of using these chars, the price of which is 2.5-4.5 times higher than the price of coke breeze.

Keywords: biomass, char, coke breeze, sintering of iron ores

# ANALIZA ORAZ MODELOWANIE EFEKTYWNOŚCI ENERGETYCZNEJ WYTOPU STALI W PIECU ŁUKOWYM

MICHAŁ MOSKAL<sup>1</sup>\*, PIOTR MIGAS<sup>2</sup>

<sup>1</sup>COGNOR SA Branch HSJ in Stalowa Wola, Kwiatkowskiego 1, Stalowa Wola, Poland
<sup>2</sup> AGH University of Science and Technology, Faculty of Metals Engineering and Industrial Computer Science, Department of Ferrous Metallurgy, 30 A. Mickiewicza Av., Krakow, Poland \*Kontakt korespondencyjny: <u>mmoskal@hsjsa.pl</u>

#### Streszczenie

W artykule zaprezentowano analizę stanu wiedzy na temat modelowania procesu łukowego, przedstawiono również ogólny przegląd typów i sposobów modelowania. Proces łukowy jest charakteryzowany oraz optymalizowany od kilku dekad, aktualny poziom zaawansowania technicznego procesów, pozostawia relatywnie niewielki obszar do działań optymalizujących, dlatego coraz większą uwagę zdobywają narzędzia oraz różne techniki symulacji i modelowania procesu roztapiania stali w elektrycznym piecu łukowym. Artykuł stanowi przegląd dostępnych metod modelowania pod kątem ich wad i zalet. W części artykułu opisano możliwości modelowania numerycznego wybranego pieca łukowego jednej z polskich stalowni elektrycznych. Praca ujmuje doświadczenia, charakterystyki oraz otrzymane wyniki autorów dla jednostki piecowej o pojemności 50Mg.

Słowa kluczowe: piec łukowy, modelowanie efektywności energetycznej, bilanse masy, energii

# 1. Wprowadzenie

# 1.1. Światowa produkcja stali

Wzrastający popyt i podaż na stal surową powoduje stały wzrost konsumpcji energii elektrycznej przez przemysł metalurgiczny, odbywa się to mimo ciągłego spadku jednostkowego zapotrzebowania na energię elektryczną w poszczególnych procesach lub etapach produkcji.

W warunkach gospodarczych i prawnych Unii Europejskiej produkcja stali oparta o elektryczny piec łukowy od przeszło 10 lat stanowi około 40% całkowitej produkcji stali, zaś w warunkach ogólnoświatowych udział ten utrzymuje się na poziomie 25% przy ciągłym wzroście produkcji stali. Udział produkcji stali w analizowanych obszarach (UE, Azja, Świat)

przedstawiono na Rys. 1. Widoczne jest zwiększenie dynamiki wzrostu od 2000 roku – który jest głównie za sprawą wzrostu produkcji w Azji (Chiny i Indie), w tym samym czasie produkcja w Europie ma trend nieznacznie spadkowy.



Rys. 1. Wzrost produkcji stali na przestrzeni lat 2001-2019 według danych WorldSteel Association [1]

Wzrastająca podaż prowadzi do wzmożonej konkurencyjności i poszukiwania nowych rozwiązań w celu zmniejszenia energo- i kosztochłonności produkcji.

W Polsce w 2021 roku ze względu na koniunkturę rynku, produkcja stali spadła o 12%. Według ekspertów z HIPH [2] powrót do wcześniejszego poziomu będzie znacznie utrudniony. Wiąże się to z zamknięciem jednego z dwóch pracujących w Polsce wielkich pieców. Przyczynami podawanymi przez ArcelorMittal Poland, dla której trwale zamknięto wielki piec i stalownię w Krakowie były między innymi wysokie koszty związane z uprawnieniami do emisji CO<sub>2</sub>.

#### 1.2. Perspektywy i kierunki rozwoju technologii produkcji stali

World Steel Association opisało spadek jednostkowej konsumpcji energii elektrycznej, która od 1960 do 2019 roku spadła z 50-75 GJ/Mg ciekłej stali do 20-30 GJ/Mg ciekłej stali [3].



Rys. 2. Spadek jednostkowej konsumpcji energii elektrycznej w odniesieniu do poziomu z 1960 roku [3]

Jednak mimo to, łączna konsumpcja energii i związane z nią obciążenie środowiska stale wzrastają ze względu na ciągły wzrost produkcji. W kontekście energochłonności oraz emisji CO<sub>2</sub> najkorzystniejszym sposobem wytwarzania stali jest proces oparty o elektryczny piec łukowy pracujący na czysto złomowym wsadzie, co pozwala wnioskować o przyszłym rozwoju i wzroście znaczenia procesu roztapiania w EAF [4]. Dodatkowo pozycję elektrycznego pieca łukowego umacniają prace nad zastosowaniem wodoru do bezpośredniej redukcji żelaza – uzyskane w ten sposób DRI (żelazo bezpośrednio redukowane) w założeniu ma stanowić wsad do elektrycznego pieca łukowego. Podejście to ze względu na wykorzystanie "zielonego wodoru" zakłada ograniczenie emisji CO<sub>2</sub> i jest intensywnie rozwijane w ramach m.in.: HYBRIT [5], H2@Scale [6]; H2FUTURE[ 7]. Pierwsza na świecie pilotażowa produkcja stali oparta o DRI uzyskane przez redukcję wodorem została uruchomiona w kwietniu 2021 roku [8].

Z powyższych względów etap roztapiania w elektrycznym piecu łukowym jest obiektem nieustających badań i analiz mających na celu optymalizację jego efektywności.

### 2. Rozwój i znaczenie modelowania efektywności energetycznej procesu łukowego

Z powodu wysokiej energo- i kosztochłonności procesu wytapiania w elektrycznym piecu łukowym, ciągle pozostaje uzasadnionym podejmowane przez naukowców jego charakteryzowanie oraz opis efektywności energetycznej. Znacznymi problemami we wprowadzaniu modyfikacji w technologii wytapiania jest złożoność, ilość i wzajemne powiązanie zjawisk zachodzących w piecu, co przy pracach przemysłowych przekłada się na dużą ilość prób przy wdrażaniu nowych rozwiązań. Przekłada się to na ryzyko znacznego podrożenia kosztów produkcji w przypadku niepowodzenia prób oraz z perspektywy realiów procesu – wymaga dużego nakładu czasu, aby zaobserwować trend zmiany wskaźników sterujących [9]. Na skutek powyższego podejmowano się tworzenia modeli opisujących sam proces wytopu w elektrycznym piecu łukowym jako całości, bądź jako jego poszczególne etapy.

Symulowanie/modelowanie pracy elektrycznego pieca łukowego jest utrudnione ze względu na m.in.: wysokie gradienty temperatury oraz składu chemicznego, turbulentność przepływów, wielofazowość i niejednorodność układu, znaczący przepływ masowy materiałów, dużą prędkość przemian fazowych oraz nieliniowość zjawisk.[10]

Podejmując się tematyki modelowania poszczególnych zjawisk, procesów lub agregatu, badacz staje przed trudnością takiego dobrania modelu, aby zachować dostateczne dla potrzeb modelowania odzwierciedlenie procesu przy możliwie jak najlepszych możliwościach interpretacji i zrozumienia wyników symulacji[11-12].

Jedne z pierwszych publikacji naukowych omawiających podjęte próby modelowania elementów procesu wytapiania w elektrycznym piecu łukowym sięgają lat 70'. Zaproponowany w 1970 przez Woodside'a [13] model opisywał zjawiska istotne przy optymalizacji energii w trakcie spieniania żużla. Boland [14] w roku 1977 stworzył model służący m.in. do predykcji końcowej zawartości węgla w kąpieli metalowej, opierając go na wartościach czysto teoretycznych, które optymalizował podczas prób przemysłowych. Jednak bardziej złożone modele dzięki rozwojowi technik matematyczno-statystycznych oraz zwiększeniu mocy obliczeniowych komputerów, zaczęły powstawać dopiero w latach 90'.

Modele wykorzystywane do opisu technologii wytopu, mogą być modelami fizycznymi – odwzorowującymi procesy w mniejszej skali (np. laboratoryjnej i/lub z wykorzystaniem innych mediów niż ciekły metal i żużel) z wykorzystaniem liczb kryterialnych, bądź matematycznymi – uwzględniającymi procesy fizykochemiczne, bilanse masy i energii czy też wyłącznie dane technologiczne pochodzące z procesu [15]. Stopień skomplikowania, łatwość interpretacji i dokładność modeli zależą w dużej mierze od ich rodzaju.

#### 2.1. Charakterystyka modeli fizycznych

Ze względu na m.in. objętość agregatu (EAF), ilość reagentów, wysoki gradient temperatur, wysoką niehomogeniczność układu oraz omawiana nieliniowość procesu, modele fizyczne wysokotemperaturowe są rzadko stosowane. Stanowią one głównie uzupełnienie badań bądź ich częściową walidację. Przykładem tworzenia modelu "wysokotemperaturowego" mogą być badania dotyczące działania palników w piecu łukowym prowadzone przez Yonmo Sung [16]. Przedstawiono w nich modyfikację palników tlenowo-gazowych, walidowaną na stanowisku testowym. Ocenie poddano parametry płomienia w zależności od zastosowanej konstrukcji dyszy.

Modelami fizycznymi znacznie częściej stosowanymi w przypadku badań zjawisk występujących w elektrycznym piecu łukowym są modele wodne. Ich wykorzystanie jest możliwe ze względu na fakt, że współczynnik lepkości dynamicznej ciekłej stali (w temperaturze 1600 ) jest porównywalna do wody w temperaturze pokojowej (25 ) [17].

Przykładem jest model wodny opracowany przez Wei'a [18], który posłużył do symulacji wpływu natężenia przepływu przez kształtki gazoprzepuszczalne w trzonie pieca na strefy martwe w objętości kąpieli. Model ten odwzorowywał w skali 1:4 realną jednostkę o pojemności 75Mg, a przepływy odwzorowano używając liczby podobieństwa Froude'a.



Rys. 3 Zmiana konduktywności elektrycznej w modelu wodnym (Q = 2,12 l/min) [18]

Homogenizację objętości kąpieli metalowej oceniano na podstawie rozpływu barwnika wstrzykiwanego do objętości modelu oraz poprzez pomiar zmiany konduktywności cieczy wraz z rozchodzeniem się wprowadzonego do kąpieli chlorku potasu (Rys. 3.). Model ten służył do walidacji modelu CFD. Wskazanie z konduktometru pozwalało na odnotowanie momentu, kiedy przewodnictwo elektryczne roztworu nie ulegało zmianie – a zatem nastąpiło wyrównanie składu w całej objętości modelu. Natomiast w metodzie polegającej na wstrzykiwaniu barwnika obserwowano dyfuzję barwnika w objętości cieczy analizowano występowanie stref martwych (Rys. 4).



Rys. 4. Badanie stref martwych przy zastosowaniu DPP do mieszania kąpieli metalowej argonem [18]

Badanie polegało na obserwacji jaśniejszych miejsc do których nie docierał barwnik – świadczyło to o obecności stref martwych.

W oparciu o modele wodne prowadzono również badania zjawisk roztapiania złomu [19] (używając lodu, trzech prętów grzewczych oraz dysz z parą, które odzwierciedlały kolejno: złom, łuk elektryczny i palniki tlenowo gazowe) czy też model symulujący zachowanie lustra kąpieli metalowej w zależności od wysokości lancy nad powierzchnią ciekłego metalu oraz kąta jej nachylenia [17].

Modele fizyczne pozwalają na symulację procesów w dużym uproszczeniu, Ze względu na znacznie pomniejszoną skalę, brak zjawisk towarzyszącym wysokim temperaturom, uproszczenie założeń odnoszących się do własności mechanicznych i właściwości fizyko chemicznych – są to modele odwzorowujące rzeczywistość w sposób niedokładny, ale ich główny atut polega na łatwości interpretacji wyników.

#### 2.2. Modele konstruowane w oparciu o mechanikę płynów

Kolejnym możliwym do zastosowania podejście modelowania zjawisk związanych z procesem roztapiania w elektrycznym piecu łukowym jest modelowanie w oparciu o obliczeniową mechanikę płynów (CFD). Modele te głównie dotyczą zagadnień z punktu styku technologii i konstrukcji. Podejmowano się obliczeń dla poszczególnych części elektrycznego pieca łukowego. Mombeni [20] zastosował model CFD obliczony w komercyjnym programie ANSYS FLUENT w celu rozwiązania problemu powstawania pęknięć paneli chłodzonych wodą zamontowanych w sklepieniu pieca. Przeprowadzone symulacje pozwoliły na wskazanie mechanizmu powstawania naprężeń i wykazanie dużej niehomogeniczności chłodzenia panelu ze względu na układ rur. Innym przykładem zastosowania metody CFD jest optymalizacja geometrii otworu spustowego. Wykonane na potrzeby komercyjne badania, prowadzone przez M. Kirschena pozwoliły zoptymalizować kształt stożka otworu spustowego, a tym samym zredukować turbulentności przepływu kąpieli przez otwór o 30-45%, a tym samym zarówno ograniczyć zużycie ceramiki EBT jak również – dzięki otrzymaniu bardziej zwartego strumienia – zmniejszyć spadek temperatury w trakcie spustu.

Komputerowe modelowanie dynamiki płynów może być również wykorzystane do optymalizacji procesu, poprzez np. zwiększenie wydajności palników tlenowo gazowych, co przedstawił w swojej pracy Odenthal [21], w celu zwiększenia zasięgu strugi tlenu z lancy tlenowej, a tym samym zwiększenia efektywności procesu utleniania składników kąpieli.

Modelowanie numeryczne pozwoliło na zaprojektowanie dyszy wraz z palnikiem pomocniczym w taki sposób, aby spalająca się mieszanka gazu i tlenu podawana palnikiem pomocniczym rozrzedzała atmosferę wokół strumienia głównego. Pozwoliło to na zwiększenie zasięgu strugi o 40% w stosunku do rozwiązania konwencjonalnego.

Modelowanie CFD może służyć również do określenia rozkładu temperatury w kąpieli metalowej w kontekście rozmieszczenia palników i wielkości przepływu mediów [22].



Rys. 5. Rozkład temperatury na powierzchni żużla [22]

Przedstawiona na rys. 5 mapa rozkładu temperatury w [K] na powierzchni żużla daje wystarczające zdaniem autorów odzwierciedlenie rzeczywistych warunków procesu, co umożliwia optymalne ustawienie palników.

Modele CFD opierają się głównie na wartościach teoretycznych – równaniach fizykochemicznych wyznaczających warunki brzegowe. Im dokładniej określone zostaną warunki brzegowe i im więcej składowych wpływających na proces zostanie określonych i miarodajnie zwymiarowanych, tym dokładniej model opisywać będzie proces. Przewaga modeli CFD polega na łatwości ich interpretacji, jednak w tym przypadku stworzenie symulacji pełnego procesu jest znacznie utrudnione.

#### 2.3. Teoretyczne modele matematyczne

Najbardziej uniwersalna i popularna metoda symulacji procesu roztapiania w elektrycznym piecu łukowym opiera się o modelowanie matematyczne. Modele mogą mieć charakter zarówno liniowy, jak i nieliniowy. Jak wcześniej wspominano – rozważane zjawiska są zazwyczaj nieliniowe. Począwszy od konsumpcji mediów – programów topienia zarówno dla układu sterowania łukiem elektrycznym, jak i programów dla palników i inżektorów. Praca

palników, jak również zaczep transformatora regulujący moc łuku - zależą od postępu procesu roztapiania złomu. Nieliniowość jest również widoczna w stratach cieplnych – uzależnionych od ilości i wysokości pryzmy złomu, a co za tym idzie odsłonięcia łuku. To i pozostałe nieliniowe zjawiska zmuszają badaczy do poszukiwania pewnego kompromisu uproszczenia modeli, zachowaniu możliwie pozwalającego na przy najlepszego przewidywania parametrów wyjściowych pracy pieca. Przv tworzeniu modeli matematycznych można sięgnąć po dane teoretyczne bądź statystyczne – co jest uzależnione od dostępności i jakości danych analizowanego przypadku.

#### 2.3.1. Modelowanie liniowe

Są to modele tworzone jako liniowa kombinacja zmiennych predykcyjnych [23] w oparciu o średnie statystyczne dane wejściowe i wyjściowe z procesu, bądź założone wartości teoretyczne. Opisują zależność między poszczególnymi parametrami i ich wagę dla wyniku obliczeń. Modele liniowe są statyczne i odnoszą się do tylko dwóch punktów w czasie stanowią wynikową danych wejściowych i jak wyżej wspomniano - mogą zostać użyte jedynie w odniesieniu do wartości średnich danego procesu. Modele statyczne nie nadają się do analizy pojedynczych wytopów, ze względu na dużą zmienność warunków procesu rzeczywistego [24].

Najbardziej rozpowszechnionym w literaturze, statystycznym modelem jest model stworzony przez Köhle'a [25], na potrzeby projektu refundowanego przez ECSC [26]. Równanie opisujące zapotrzebowanie na energię elektryczną ma postać (1):

$$\frac{W_r}{kWh/t} = 300 + 900 \left[\frac{G_E}{G_A} - 1\right] + 1600 \frac{G_Z}{G_A} + 0.7 \left[\frac{T_A}{\circ C} - 1600\right] + 0.85 \frac{t_S + t_N}{min} - 8 \frac{M_G}{m^3/t} - 4.3 \frac{M_L}{m^3/t}$$
(1)

gdzie:

W <sub>R</sub>	właściwa	konsumpcja	energii	$T_A$	temperatura spustu, 🗆
	elektryczne	j, <i>kWh/t</i>		ts	czas pod prądem, min
G <sub>E</sub>	waga materia	ałów żelazonośn	ych, kg	t <sub>N</sub>	power-off time, min

- G<sub>A</sub> waga płynu na spuście, *kg*
- $M_{G}$  wprowadzony gaz ziemny  $Nm^{3}$
- G<sub>Z</sub> waga składników żużlotwórczych, kg M<sub>I</sub>
- $M_L$  wprowadzony tlen,  $Nm^3$

Model powstał w oparciu o średnie dane z 14 elektrycznych pieców łukowych i określa konsumpcje energii elektrycznej w funkcji pozostałych parametrów procesu (m.in. masy złomu, materiałów żużlotwórczych, czasu trwania procesu czy też ilości wdmuchiwanego gazu i tlenu). Model opisywał zapotrzebowanie na energie elektryczna, mieszczaca się w przypadku analizowanych jednostek między 380, a 600 kWh/Mg z dokładnością równą odchyleniu standardowemu 5kWh/Mg. W późniejszych latach Köhle rozbudował model, uwzględniając ilość złomu strzępionego, surówki, DRI i ciekłego metalu we wsadzie, jak również straty energii w trakcie procesu. Model Kohla poddawany był wielu korektom, modyfikacjom oraz walidacjom. H. Pfeifer [27], w swojej pracy zrewidował poprawność założeń modelu Köhla. Dokonał analizy założeń modelu (zarówno pod kątem współczynników, jak i samego doboru wskaźników procesu zawartych w równaniu) opierając się na bilansie masy i energii, parametrach procesu oraz danych literaturowych. Wyliczone przez Pfeifera współczynniki wykazały wysoką zbieżność z założeniami Köhla, potwierdzając tym samym uniwersalność postaci modelu. Równocześnie wskazano dalsze kierunki rozwoju modelu - jego poszerzenie m.in. o wpływ mokrej stopy czy gatunków złomu sadzonego do pieca.

Model Köhla, jak wspomniano wcześniej opiera się na wartościach średnich. Wadą tego rozwiązania jest niska wrażliwość modelu na zmiany warunków prowadzenia procesu (występowanie zaburzeń, zmiana programu topienia dla układu regulacji łuku czy też palników) przekładająca się na wysoki błąd dla pojedynczych wytopów. Natomiast równocześnie jest to zaletą w ujęciu predykcji długoterminowej. Model Köhla, ze względu na jego hybrydowy – empiryczno-teoretyczny charakter pozostaje łatwy w interpretacji, przy zachowaniu dostatecznej dokładności.

Próbę stworzenia modelu wielokrotnej regresji liniowej podjął również Marcus Kirschen [28]. Autorzy badania wprost kierowali się modelem Köhla. Oprócz wymienionych przez Kohla parametrów procesu w modelu ujęte zostały również: waga złomu, waga DRI gorącego i zimnego, czasu napraw między spustowych, waga dolomitu, średnia wartość mocy czynnej. Równanie przyjęło postać:

$$\frac{W_R}{\underline{kWh}} = -152,56 + 4,2146 \frac{G_E}{t} - 5,0795 \frac{G_A}{t} - 1,447 \frac{G_{HDRI}}{t} - 1,3039 \frac{G_{CDRI}}{t}$$

$$- 1,9784 \frac{G_{Scrap}}{t} + 3,0905 \frac{G_A}{G_E} + 0,48352 \frac{t_{ttt}}{min} + 4,8648 \frac{t_S}{min}$$

$$- 0,46807 \frac{t_N}{min} - 0,31964 \frac{t_{prep}}{min} - 0,0040591 \frac{M_{O_2}}{m^3} + 6,8737 \frac{G_{chC}}{t}$$

$$+ 4,7919 \frac{G_{injC}}{t} + 3,9598 \frac{G_{Lime}}{t} + 1,3675 \frac{G_{Dolo}}{t} + 3,8739 \frac{P_{AVG}}{MW}$$
(2)

gdzie:

 $W_R$ ,  $G_E$ ,  $G_A$ ,  $t_S$ ,  $t_N$  – są parametrami procesu – masa węgla we wsadzie, kg G<sub>chC</sub> z równania Kohla  $G_{iniC}$  – masa wdmuchanego węgla, kg – waga złomu, Mg  $G_{\text{Lime}}$  – masa wapna metalurgicznego, kg G<sub>Scran</sub> – waga DRI na gorąco, Mg G<sub>HDRI</sub> G<sub>Dolo</sub> – waga dolomitu, kg G<sub>CDRI</sub> – waga DRI na zimno, *Mg* – średnia moc czynna, MW P<sub>AVG</sub>  $T_{ttt}$  – czas od spustu do spustu, *min*  $M_{O2}$  – łączna ilość O<sub>2</sub>,  $Nm^3$ 

Na uwagę zasługuje fakt, że w porównaniu do modelu Köhla, współczynniki przy poszczególnych parametrach w modelu Kirschena nie przekładają się na wartości wynikające z teorii bądź doświadczeń. Jest to model typowo statystyczny - mimo to, błąd średniej kwadratowej wynosi 10,7 kWh/t – w porównaniu do błędu 74,4 kWh/t (przy stosowaniu zmodyfikowanego równania Kohla). Jednak jego interpretacja jest już utrudniona, ze względu na brak powiązania z wartościami teoretycznymi.

Rewizji oraz modyfikacji współczynników w modelu Köhla podjął się również Czapla [29], użył w tym celu algorytmu genetycznego. Jednak otrzymane wyniki nie zostały poddane walidacji.

Algorytmem genetycznym w celu dopasowania otrzymanego modelu regresji posłużył się również Kovačič [30]. Bazując na danych statystycznych z 3248 wytopów stworzył on model regresji wielokrotnej liniowej w oparciu o 25 zmiennych:

Wpływ wybranych udziałów poszczególnych zmiennych na konsumpcję energii elektrycznej przedstawiono na Rys. 6.:


*Rys. 6. Wpływ parametrów procesu na poziom konsumpcji energii elektrycznej według modelu regresji wielokrotnej liniowej [30]* 

Kolejno model dopasowano za pomocą nowego narzędzia statystycznego jakim było programowanie genetyczne otrzymując nowe współczynniki dla zmiennych zawartych w modelu.



Rys. 7. Wpływ parametrów procesu na poziom konsumpcji energii elektrycznej po zastosowaniu modyfikacji programowaniem genetycznym [30]

W ten sposób poprawiono względne średnie odchylenie standardowe modelu regresji linowej, które wynosiło 3,65% do wartości 3,49% uzyskanej po zastosowaniu programowania genetycznego. Należy jednak zauważyć, że wpływ niektórych składowych (m.in. nawęglacza czy wapna) diametralnie zmienia się między obydwoma rozważanymi modelami, co prezentuje Rys. 7.

Modelem opartym na równaniu wielowymiarowej regresji liniowej jest również model stworzony przez Haupta [31], mający na celu zbadanie wpływu jakości złomu na proces roztapiania w elektrycznym piecu łukowym. Stworzono go w oparciu o analizę 20557 wytopów, z których ostatecznie odrzuceniem 5% skrajnych wartości. Dane obejmowały zapisy dotyczące zużycia: energii do podgrzania złomu, tlenu na wytop, spieniacza, nawęglacza, wapna, gazu ziemnego, poszczególnych typów złomu. Zbiór danych podzielono na zestawy liczące po 1000 rekordów, dla każdego stworzono model – a następnie uśredniono wyniki tworząc finalną postać modelu.

Modelowanie liniowe - może również być oparte na metodzie cząstkowych najmniejszych kwadratów (PLS - partial least square). Jednym z przykładów jest model opracowany przez Sanberga [32-34]. Autor posłużył się trzema modelami dla określenia: składu chemicznego kapieli, konsumpcji energii elektrycznej, uzysku płynu ze złomu. Do konstrukcji modeli wykorzystano parametry dotyczące złomu (skład chemiczny, ilość danego złomu we wsadzie, rozmieszczenie złomu w koszu wsadowym), masy dodatków niemetalicznych (żużlotwórczych, spieniacza oraz nawęglacza), temperatury spustu, końcowej konsumpcji energii elektrycznej, czasu trwania procesu. Jednak wynik końcowy modelu w celu wyliczania uzysku i zapotrzebowania na energie elektryczna jest niewiarygodny. Autor wiaże to z brakiem wystarczającej ilości danych (ilość mokrej stopy, składu gazów, temperatury oraz danych prądowo-napięciowych).

W zakresie badań własnych, rozważając modelowanie liniowe podjęto się próby zastosowania oraz późniejszej modyfikacji równania Köhla [35]. Stosując niemodyfikowaną wersję równania, z 2002 roku osiągnięto średnią różnicę między rzeczywistymi wartościami energii elektrycznej, a modelem na poziomie średnio 10% przy maksimum 28%. Modyfikacja polegała między innymi na zastąpieniu członu M<sub>L</sub> odnoszącego się do konsumpcji tlenu równaniem:

$$E_{M} = \sum_{M} (M_{\dot{z}} * \frac{M_{AM} * \acute{s}r\%_{MO.\dot{z}} * 1000 \frac{kg}{Mg}}{100\% * M_{AMO}} * E_{jM})$$
(3)

Gdzie:

M<sub>z</sub> – masa żużla, Mg

 $M_{AM}$  – masa atomowa metalu, u

śr%MO.ż – średnia zawartość tlenku metalu w żużlu, %

 $M_{AMO}$  – masa atomowa danego tlenku metalu, u

 $E_{iM}$  – jednostkowa energia utleniania danego pierwiastka, *kWh/kg*.

(gdzie M = Cr, Mn, Fe, Al., Si)

Wprowadzono również estymowany współczynnik strat cieplnych (~15%) i częściowo zmodyfikowano pozostałe parametry.



Rys. 8. Porównanie wyników modelu z realnym zużyciem energii elektrycznej [35]

Opierając się na tak zmodyfikowanym modelu dokonano analizy i otrzymano znacznie wyższe dopasowanie modelu (średnia różnica 1%, maksymalna 20%), co zostało zaprezentowane na rys. 8.

#### 2.3.2. Modelowanie nieliniowe

Modele nieliniowe, ze względu na złożoność opisu matematycznego dają możliwość dokładniejszego opisu procesu. R. Morales, zaprezentował jedne z pierwszych modeli uwzględniający wymianę ciepła i masy oraz kinetykę reakcji chemicznych w ujęciu stosowania bezpośrednio redukowanego żelaza [36]. Model ten jest modelem dynamicznym, oddającym w pełni zależności między poszczególnymi zjawiskami w ujęciu ich fizycznego przebiegu, a nie tylko wyniku będącego statystyczną wypadkową wielu zmiennych, tym samym umożliwia analizę pojedynczych wytopów oraz śledzenie przebiegu zmiany wyniku w czasie. Dane wejściowe zawierały informację o masie żużla, stali, ich początkowego składu chemicznego, ilościach wdmuchiwanego gazu i tlenu oraz składzie chemicznym materiałów wsadowych. Morales stosując stworzony model wykorzystujący algorytm Rungego-Kutty, wyliczał: ilość żużla, kąpieli metalowej – ich skład chemiczny oraz temperatura. Walidacji modelu dokonano poprzez porównanie osiągniętych przez niego wyników z pomiarami prób żużla pobieranych w trakcie procesu na piecu rzeczywistym, porównanie przedstawiono na Rys. 9., taki poziom odwzorowania badacze uznali za wystarczający.



Rys. 9. Porównanie wyników modelu z realnymi składami żużla [36]

Wraz z coraz większą skalą wykorzystywania modeli, zachodziła konieczność uproszczenia i uporządkowania ich konstrukcji. W tym celu autorzy badań sięgali do wyznaczenia wyraźnych granic poszczególnych stref w piecu. Dotyczy to zarówno podziału w sensie: konstrukcji pieca, etapów roztapiania, jak i podziału na poszczególne fazy materiałów/substancji znajdujących się w przestrzeni kotła pieca. Bekker [37] wyszczególnił w skonstruowanym modelu dwie grupy:

- o grupę płynów na którą składają się ciekły metal, (surówka), ciekły żużel oraz faza gazowa
- o grupę ciał stałych na którą składają się złom, DRI, składniki żużlotwórcze.

Dokonał przy tym serii uproszczeń, takich jak założenie, że temperatura dla wszystkich składników w obrębie każdej z grup jest równa, został też uproszczony przepływ ciepła do następującej ścieżki: łuk  $\rightarrow$  kąpiel  $\rightarrow$  żużel  $\rightarrow$  gaz, czy też założenia, że całość tlenu z lancy wykorzystana jest do utleniania wyłącznie Fe z metalu. Do konstrukcji modelu wykorzystano narzędzia matematyczne programu Matlab, a piec łukowy został opisany jako MIMO (multiple input-output) i uwzględnieniu 14 zjawisk składowych. Model ten nie został poddany walidacji, zatem jego dopasowanie do procesu rzeczywistego jest nieznane.

Przykładem jeszcze bardziej rozbudowanego modelu dynamicznego prezentowanego w literaturze jest model stworzony przez Logara [38-39]. Przedstawił on model w postaci układu zależnych od siebie modułów reprezentujących poszczególne grupy zjawisk zachodzących w obszarze elektrycznego pieca łukowego. Jego prace zostały rozszerzone i zaadaptowany przez Meiera [40].

Logar w swoim modelu podzielił piec na siedem homogenicznych pod względem składu i temperatury stref: 1. stałego złomu; 2. ciekłego metalu; 3. stałego żużla; 4. ciekłego żużla; 5. gazu; 6. ścian; 7. sklepienia. – co przedstawiono na Rys. 10.



Rys. 10. Schemat podziału pieca zaproponowanego w modelu Meiera [40]

Rozbudowując jego model Meier [40] poszerzył model o ósmą strefę – strefę łuku elektrycznego. Model Meiera złożony jest z pięciu modułów składowych odnoszących się do: dystrybucji energii, reakcji chemicznych, geometrii roztapiania, wprowadzanych materiałów i wyliczania wymiany ciepła i masy. Model Logara korzystał ze stało-krokowej metody całkowania, podczas gdy Meier przebudował model wykorzystując moduły wyliczania równań różniczkowych zaimplementowanych w programie MatLab. Modele, zarówno Logara jak i Meiera, poddano walidacji, porównując otrzymane wyniki z pomiarami dokonanymi w warunkach przemysłowych. Wyniki wykazały wysoką zbieżność modelu z wartościami osiągniętymi w procesie przemysłowym.

Jak wykazuje powyższa analiza, modele oparte o równania nieliniowe ze względu na ich złożoną konstrukcję pomimo niekiedy wysokiego dopasowania są ciężkie w interpretacji. Wpływ poszczególnych parametrów jest trudny do określenia.



Rys. 11. Zmierzona (meas) oraz wyliczona (sim) temperatura gazów odlotowych dla pojedynczego wytopu [40]

Najtrudniejszymi w interpretacji, lecz najlepiej dopasowanymi modelami są modele oparte na sieciach neuronowych.

Pierwsze modele wykorzystujące sieci neuronowe powstawały w latach 90', Ledoux i Bonnard w swojej pracy zbudowali model typu MISO (Multi input single output) oparty na perceptronie multi-warstwowym. Obliczeń dokonano za pomocą "Neural Network ToolBox" zaimplementowanym w programie Matlab. Model opisywał dynamikę łuku elektrycznego w trakcie procesu roztapiania. Wyliczano prąd łuku i porównywano go z wartościami zmierzonymi – wykazując zbieżność wyników. Pozostałe modele oparte na sieciach neuronowych różnego typu i służą do obliczania m.in.: zużycia energii elektrycznej na wytop [41], przewidywanej temperatury spustu [42], czy też szacowania końcowej zawartości węgla w kąpieli [43]

Na podstawie przeanalizowanych danych literaturowych należy zauważyć, że rozwój modelowania procesu roztapiania stali w elektrycznym piecu łukowym rozwijał się wraz ze zwiększeniem możliwości obliczeniowych jednostek liczących oraz rozwojem oprogramowania.

Wiele modeli skupia się na dynamicznej symulacji procesu pod kątem prognozowania temperatury spustu, czy też zawartości węgla w kąpieli – co docelowo ma pomóc w zwiększeniu wydajność procesu poprzez ograniczenie czasu potrzebnego na dokonanie pomiarów temperatury i analiz składu.

Zauważyć natomiast należy, że modele nie uwzględniają (lub b. rzadko) zmian efektywności wykorzystania, przekazania energii w procesach składowych takich jak m.in. świeżenie, dmuchanie gazu czy spienianie żużla, która to wiąże się z odpowiednim ustawieniem parametrów technicznych, jak i prawidłowej kolejności i czasu trwania

poszczególnych etapów cząstkowych. Za zasadne należy uznać postępowanie mające na celu rewizję ustawień oraz ich korektę z równoległym konstruowaniem modelu. W tym celu zasadna jest analiza bilansu masy i energii.

# 3. Charakterystyka procesu wytopu stali w piecu łukowym z wykorzystaniem bilansów masy i energii

W trakcie konstruowania modeli niezbędne jest wykonanie bilansów masy i energii. Dają one wstępną informację o procesie roztapiania w elektrycznym piecu łukowym oraz pozwalają na określenie warunków brzegowych.

W celu zrozumienia złożoności technologii oraz problemów z którymi można się zetknąć podczas optymalizacji oraz modelowania technologii stosowanych w elektrycznym piecu łukowym pomocne jest omówienie głównych elementów składowych bilansów. Przeprowadzenie prawidłowo zdefiniowanych kalkulacji oraz obliczeń bilansowych (masy oraz energii) jest niezbędne z punktu widzenia całościowej charakterystyki efektywności energetycznej procesu wytopu.

Rozważmy bilans masy i energii dla pieca łukowego pracującego w oparciu o wsad złożony w 100% ze złomu, wyposażonego w palniki tlenowo gazowe bez technologii podgrzewania wsadu.

W trakcie prowadzonych analiz stworzono bazę danych wskaźników oraz parametrów technologicznych, która obejmowała 1959 rekordów. Ze względu na szeroki asortyment gatunkowy, tworząc bazę danych oparto się o najczęściej wykonywany gatunek oraz dokonano selekcji danych odrzucając wytopy:

- z okresów rozruchu pieca
- z zaburzeniami pracy pieca
- z przejścia z gatunków lub na gatunki o dużych różnicach składu chemicznego, kiedy to zachodziło uzasadnione podejrzenie zlania mokrej stopy
- z wartościami parametrów procesu będących wartościami odstającymi
   Parametry wchodzące w skład bazy danych to parametry wsadowe, materiałowe oraz energetyczne.

Pierwszym krokiem było sporządzenie bilansu masy i energii. Metodykę i założenia zastosowane przy obliczaniu bilansów przedstawiono poniżej.

#### 3.1. Bilanse masy

Bilans masy opiera się na założeniu. że suma mas składników wprowadzonych do procesu równa się sumie produktów procesu (równanie (4))

$$m_{in} = m_{out} \tag{4}$$

Gdzie:

min – masa materiałów wsadowych / wchodzących do pieca, kg

mout – masa produktów / wychodzących z pieca, kg

W technologii rozważanej jednostki jako wsad stosuje się:

- Złom stalowy i żeliwny jako materiały żelazonośne.
- Wapno metalurgiczne i sproszkowane oraz magnezyt jako składniki żużlotwórcze.
- Antracyt jako nawęglacz.
- Mielony koks jako spieniacz.
- Gaz ziemny oraz tlen stosowane na palnikach tlenowo gazowych oraz lancach tlenowych.

Dodatkowo w bilansie należy uwzględnić masę "dzikiego" powietrza, które przedostaje się przez okno robocze oraz nieszczelności między elementami pieca. Należy podkreślić, że w praktyce przemysłowej przy sporządzaniu bilansu masy, określenie masy "dzikiego" powietrza jest problematyczne. Wynika to z faktu, że ilości powietrza dostającego się do pieca w dużej mierze zależą od ciśnienia względnego panującego w objętości kotła pieca. Ciśnienie to powiązane jest z fazą topienia, ilością produkowanych w danym momencie gazów oraz regulacji mocy ciągu odpylni. Masa "dzikiego" powietrza przekłada się z kolei na problem określenia ilości gazów odlotowych. Sumę mas materiałów na wejściu przedstawia równanie (5).

$$m_{in} = m_{zl} + m_{it} + m_n + m_s + m_{tl} + m_{az} + m_{dn}$$
(5)

gdzie:

m <sub>zł</sub> – masa złomu, <i>kg</i>	m <sub>n</sub> – masa nawęglacza, <i>kg</i>
$m_{zt}$ – masa składników żużlotwórczych, $kg$	m <sub>sp</sub> – masa spieniacza, <i>kg</i>
m <sub>tl</sub> – masa tlenu, <i>kg</i>	m <sub>dp</sub> – masa "dzikiego" powietrza, <i>kg</i>
m <sub>gz</sub> – masa gazu ziemnego, kg	

(1)

Jako produkty procesu, będące po stronie wyjścia należy uznać:

- Kąpiel metalową spuszczoną do kadzi lejniczej
- Masy powstałego żużla
- Pyłów
- Gazów odlotowych

$$m_{out} = m_{km} + m_{\dot{z}} + m_p + m_{ao} \tag{6}$$

gdzie:

m <sub>km</sub> – masa kąpieli metalowej, <i>kg</i>	m <sub>go</sub> – masa gazów odlotowych, <i>kg</i>
m <sub>ż</sub> – masa żużla, <i>kg</i>	m <sub>p</sub> – masa pyłów, <i>kg</i>

Na potrzeby rozważań dokonano założenia, że masa mokrej stopy nie ulega zmianie, tj. ilość mokrej stopy w momencie sadzenia pieca, jak i po spuście jest stała. W rzeczywistości masa mokrej stopy ulega zmianie i jest trudna do oszacowania ze względu na relatywnie małą objętość jaką zajmuje oraz ciągłe nieregularne zmiany garnisażu zmieniające objętość trzonu pieca.

#### Kalkulacje masy żużla

Ponieważ brak jest na analizowanym piecu systemów opomiarowania dla znaczących parametrów procesowych oraz nie istnieją procedury ważenia żużla z wytopu na wytop – nie kolekcjonuje się informacji o żużlu powstałym w trakcie trwania wytopu. Zatem masę żużla wyliczono na podstawie składu chemicznego stosowanych żużli, przy założeniu, że zawarte w nich pierwiastki: Si, Mn, Cr, C, P, Al – utleniają się do średniej z poziomu charakteryzującego skład kąpieli metalowej, a ilość utlenionego Fe wynosi 5,5% masy wsadu. Pierwiastki przechodzące do żużla (Si, Mn, Cr, P, Al., Fe) i tlen potrzebny na ich spalanie wraz z dodatkiem CaO i MgO składają się na masę żużla. W masę żużla wchodzi również popiół z nośników węgla.

Poprawność założeń i wyliczeń sprawdzono w oparciu o wyliczenie masy żużla na podstawie CaO wprowadzonego do procesu. Metodyka ta opiera się na uwzględnieniu masy jednostkowej wprowadzanego CaO (na wytop), które jako składnik nie rozpuszczający się w kąpieli metalowej – teoretycznie w całości pozostaje w żużlu. Zawartość procentową CaO w składnikach żużlotwórczych określono na poziomie: 95,8% dla wapna metalurgicznego oraz 86,4% dla wapna sproszkowanego. Na tej podstawie – znając procentową zawartość CaO w żużlu – wyliczono masę żużla.

$$m_{\dot{z}} = \frac{(m_{Ca0 met.} * 0.958 + m_{Ca0 in\dot{z}.} * 0.864) * 100\%}{\% CaO_{\dot{z}u\dot{z}el}}$$
(7)

gdzie:

 $m_{CaO met.}$  – masa wapna metalurgicznego, kg

m<sub>CaO inż.</sub> – masa wapna sproszkowanego, wdmuchiwanego do pieca, kg

Ponieważ znany jest skład chemiczny żużli dla każdego z analizowanych wytopów, na podstawie wyliczonej masy żużla możliwe jest wyliczono masy poszczególnych tlenków zawartych w żużlu. Następnie dokonano wyliczenia masy każdego z pierwiastków, które uległy utlenieniu w trakcie roztapiania kąpieli i tworzeniu żużla – pomniejszając tym samym uzysk metalu.

$$m_{ss} = \frac{M_{A_s} * \% tl * m_{\dot{z}}}{M_{A_{tl}}}$$
(8)

gdzie:

m<sub>SS</sub> – masa składnika stopowego roztopionego w żużlu, *kg* %tl – udział procentowy tlenku danego składnika w żużlu M<sub>As</sub> – masa atomowa składnika, *u* M<sub>Atl</sub> – masa atomowa tlenku danego składnika, *u* 

Np. stosując równanie (8) dla glinu (8a):

$$m_{Al} = \frac{2 * M_{A_{Al}} * \% m_{Al_2 O_3 \ w \ \dot{z}.} * m_{\dot{z}}}{M_{A_{Al_2 O_3}}} = \frac{2 * 27 * \% m_{Al_2 O_3 \ w \ \dot{z}.} * m_{\dot{z}}}{102}$$
(8a)

#### Kalkulacje masy kąpieli metalowej

Teoretyczną masę kąpieli metalowej obliczono jako różnicę masy złomu, składników stopowych w niej zawartych (z żelazem włącznie) oraz szacowanych ilości wyniesionych pyłów. Ze względu na brak danych dotyczących składu gazów odlotowych i mając na uwadze, że ilości te są nieznaczące w ujęciu całościowego bilansu – nie włączono masy gazów odlotowych jako składnika do kalkulacji masy kąpieli metalowej.

$$m_{km} = m_{zl} - \Sigma m_{ss} \tag{9}$$

gdzie:

m<sub>km</sub> – masa kąpieli metalowej, kg

m<sub>zł</sub> – masa złomu, *kg* 

m<sub>ss</sub> – suma mas składników stopowych, które przeszły do żużla, kg

#### Kalkulacje mas gazów odlotowych

W celu wyliczenia masy gazów odlotowych uwzględniając przebieg reakcji spalania węgla oraz metanu - zapisano reakcje (10), (11), (12):

$$C + \frac{1}{2}O_2 \to CO \tag{10}$$

$$C + O_2 \to CO_2 \tag{11}$$

$$CH_4 + 2O_2 \to CO_2 + 2H_2O$$
 (12)

Przeliczono masę tlenku i dwutlenku węgla dla każdej z reakcji dla jednego kilograma spalonego produktu. Otrzymano odpowiednio wartości: 2,33 kg; 3,67 kg; 2,75 kg (z reakcji 10, 11, 12). Ze względu na brak opomiarowania składu gazów odlotowych, założono, że wszystkie substraty spalają się w sposób całkowity – i w całości odchodzą z gazami odlotowymi.

$$m_{go} = m_{N_2} + m_{CO_2} + m_{H_2O} \tag{13}$$

Wyniki bilansu masy przedstawiono w tabeli nr 1. Wszystkie wartości odniesiono do tony kąpieli metalowej ( $Mg_{KM}$ )

Masa kąpie- li <i>kg</i>	Suma złom <i>kg/MgKM</i>	Całkowite zużycie tle- nu kg/MgKM	Zużycie ga- zu na palni- kach kg/MgKM	Szacowane dzikie pow. <i>kg/MgKM</i>	Nawęglacz <i>kg/MgKM</i>	Węgiel palniki <i>kg/MgKM</i>
1000	1079	36.45	2.35	253.41	9.67	8.02
Składniki żużlotwór- cze kg/MgKM	Masa żużla' <i>kg/MgKM</i>	Masa gazów na wejściu <i>kg/MgKM</i>	Wejście (bez gazów) <i>kg/MgKM</i>	Wejście (z gazami) <i>kg/MgKM</i>	Masa gazów na wyjściu <i>kg/MgKM</i>	Wyjście (bez gazów) <i>kg/MgKM</i>
42.45	144.01	292.22	1138.67	1430.89	286.88	1144.01

Tabela 1. Wyniki bilansu masy

Zestawiając otrzymane wyniki z wynikami innych zakładów opisanymi w literaturze uwidaczniają się problemy w obszarze ilości dzikiego powietrza oraz gazów odlotowych. W tym porównaniu również sama konsumpcja gazu ziemnego jest stosunkowo niska. Skłania to do wnioskowania o możliwości zwiększenia udziału składników wnoszących ciepło.

#### 3.2. Bilanse energii

Bilans energii zakłada, że suma energii dostarczonej do procesu jest równa sumie energii wyprowadzonej z procesu w postaci ciepła produktów oraz strat cieplnych (równanie 2.1):

$$E_{in} = Q_{out.} + Q_{st.} \tag{14}$$

gdzie:

 $E_{In}$  - energia wprowadzona, MJ  $Q_{out}$  - ciepło wyniesione w produktach, MJ  $Q_{st.}$  - ciepło strat, MJ

Zazwyczaj na energię wprowadzoną do układu składa się energia elektryczna i energia chemiczna (z której niektórzy dodatkowo wyodrębniają energię z palników tlenowo gazowych) (równanie 2.1.1.).

$$E_{in} = E_{el.} + E_{chem.} \tag{15}$$

gdzie:

Eel. – energia elektryczna, MJEchem. – energia chemiczna, MJNatomiast energia wyprowadzona z procesu, występuje w postaci ciepeł:- kąpieli metalowej- ciekłego żużla- gazów odlotowych- pyłów- strat

$$Q_{out} = Q_{km} + Q_{\dot{z}} + Q_{go} + Q_{p} \tag{16}$$

gdzie:

Q <sub>km</sub> – ciepło kąpieli metalowej, MJ	Q <sub>z</sub> – ciepło żużla, <i>MJ</i>
$Q_{go}$ – ciepło gazów odlotowych, <i>MJ</i>	Q <sub>p</sub> – ciepło pyłów, MJ

Wyliczenie bilansu energii jest kluczowe dla modelowania i pełnego zrozumienia procesu, jednak wysoki stopień skomplikowania i nieliniowości zjawisk znacznie to utrudnia.

#### Kalkulacje jednej ze składowych energetycznych procesu - energii chemicznej

Energię chemiczną wyliczono na podstawie entalpii reakcji egzotermicznych – utleniania składników kąpieli oraz spalania metanu.

$$Si + O_{2} \rightarrow SiO_{2} - 32,18 \ MJ/kg_{Si}$$

$$Mn + 0,5 O_{2} \rightarrow MnO - 6,95 \ MJ/kg_{Mn}$$

$$2 \ Cr + 1,5 O_{2} \rightarrow Cr_{2}O_{3} - 10,98 \ MJ/kg_{Cr}$$

$$2 \ Fe + 1,5 O_{2} \rightarrow Fe_{2}O_{3} - 7,38 \ MJ/kg_{Fe}$$

$$Fe + 0,5 O_{2} \rightarrow FeO - 4,75 \ MJ/kg_{Fe}$$

$$C + 0,5 O_{2} \rightarrow CO - 9,18 \ MJ/kg_{C}$$

$$C + O_{2} \rightarrow CO_{2} - 32,76 \ MJ/kg_{C}$$

$$2 \ Al + 1,5 O_{2} \rightarrow Al_{2}O_{3} - 19,04 \ MJ/kg_{Al}$$

$$CH_{4} + 2 \ O_{2} \rightarrow CO_{2} + 2 \ H_{2}O - 39,60 \ MJ/Nm^{3}_{CH4}$$

#### Obliczenie ciepła fizycznego kąpieli metalowej

Wyliczenie ciepła fizycznego kąpieli metalowej opiera się o wartości ciepła właściwego kąpieli metalowej, jej masy i przyrostu temperatury. Uwzględnia również przemianę fazową poprzez zastosowanie wartości ciepła utajonego, temperatury likwidus oraz zróżnicowania ciepła właściwego na występujące w stanie ciekłym jak i stałym.

Do obliczeń ciepła fizycznego kąpieli metalowej zastosowano wzór:

$$Q_{km} = m_{km} * \left( c_{wss} * (T_t - T_o) + Q_{ust} + c_{wsc}(T - T_t) \right) / 1000$$
(17)

gdzie:

Qkm - ciepło fizyczne kąpieli metalowej w temperaturze T, MJ

m<sub>st</sub> – masa stali, kg

 $c_{wss}$  – średniej ciepło właściwe stali w stanie stałym kJ/kg~K

 $c_{wsc}$  – średnie ciepło właściwe stali w stanie ciekłym kJ/kg K

 $Q_{ust}$  – utajone ciepło topnienia stali, kJ/kg

T – temperatura spustu stali, K

 $T_t$  – temperatura topnienia stali, K

 $T_{O}$  – temperatura otoczenia, K.

Wartość ciepła właściwego w stanie ciekłym przyjęto jako 0,836 *MJ/Mg K*, natomiast w stanie stałym: 0,698 *MJ/Mg K*. Przyjęta wartość utajonego ciepła topnienia dla stali wynosi 271,7 *kJ/kg*.

Temperaturę topnienia stali o składzie kąpieli metalowej wyliczano zgodnie ze wzorem:

$$T_t = T_{\dot{z}} - \sum_{i=1}^n p_i k_i \tag{18}$$

gdzie:

 $T_t$  – temperatura topnienia, K

T<sub>z</sub> – temperatura topnienia czystego żelaza (1812K)

pi – procentowa zawartość danego pierwiastka w kąpieli metalowej %

k<sub>i</sub> – współczynnik zmniejszenia temperatury (według poniższej tabeli)

Tabela 2. Współczynnik zmniejszenia temperatury dla poszczególnych pierwiastków [K / %]

Pierwiastek	С	Mg	Si	Р	S	Cu	Ni	V	Mo	Cr
$k_i$	65	5	8	30	25	5	4	2	2	1,5

#### Obliczenie ciepła fizycznego żużla

temperaturze T, *kJ/kg\*K* 

Wyliczenie ciepła fizycznego żużla oparto o wartości ciepła właściwego żużla, jego masy, przyrostu temperatury i ciepła utajonego. Do obliczenia ciepła fizycznego żużla wykorzystano poniższy wzór:

$$Q_{\dot{z}} = \frac{m_{\dot{z}}(c_{w\dot{z}}(T - T_o) + Q_{u\dot{z}})}{1000}$$
(19)

gdzie:

Qz – ciepłofizyczneżużlawQuz – utajoneciepłotopnieniażużla,temperaturze T, MJkJ/kgmz – masa żużla, kgT – temperatura spustu żużla, Kcwz – ciepłowłaściweżużlawTo – temperatura otoczenia, K

Ciepło właściwe żużla wyliczano ze wzoru:

$$c_{\rm wz} = 0.736 + 2.93 * 10^{-4}T \tag{20}$$

Natomiast przyjęta wartość utajonego ciepła topnienia wynosi 209 kJ/kg.

#### Wyliczenie ciepła fizycznego gazów odlotowych

Wyliczenie ciepła fizycznego gazów odlotowych opiera się o wartości ciepła właściwego gazów ich masy i przyrostu temperatury. Do obliczenia ciepła fizycznego gazów odlotowych zastosowano wzór:

$$Q_{go} = m_{go} c_{go} (T - T_0) / 1000 \tag{21}$$

gdzie:

Q <sub>go</sub> -ciepło fizyczne gazów odlotowych	c <sub>go</sub> - ciepło właściwe gazów odlotowych
w temperaturze T, MJ	w temperaturze T, <i>kJ/kg*K</i>
m <sub>go</sub> –masa gazów odlotowych, <i>kg</i>	T – temperatura gazów, $K$
	$T_o -$ temperatura otoczenia, K.

Jako wartość średniego ciepła właściwego gazów odlotowych przyjęto 1,33 kJ/Nm<sup>3</sup>. Natomiast jako wartość temperatury gazów przyjęto 1450□.

Wyniki bilansu energii przedstawiono w tabeli nr 3.

Tabela 3. Wyniki bi	lansu energii			
Ciepło kąpieli [kWh/MgKM]	Ciepło żużla [kWh/MgKM]	Ciepło gazów [kWh/MgKM]	Straty [kWh/MgKM]	Suma ciepła "na wyjściu" [kWh/MgKM]
404	104	140	20	668
		Energia che-	Energia elek-	Suma ciepła
		miczna	tryczna	"na wejściu"
		[kWh/MgKM]	[kWh/MgKM]	[kWh/MgKM]
		344	324	668

Otrzymany bilans energii wskazuje na niedoszacowania w obszarze energii chemicznej. Wartości energii wprowadzonej do układu w procesie roztapiania wskazują na poziom rzędu 690-810 kWh/MgKM [44]. Wartość wyliczona w bilansie mas (przy założeniu braku spadku efektywności przekazywania ciepła oraz przy braku strat cieplnych) wynosi blisko 650kWh/MgKM – czyli o 40-160 kWh/MgKM mniej niż wskazują na to dane literaturowe. Niezależnie od błędu niedoszacowania można zauważyć wniosek, że analizowana jednostka elektrycznego pieca łukowego jest silnie oparta na energii chemicznej, która stanowi ponad 50% energii wniesionej do procesu, zatem w celu poprawy efektywności energetycznej ukierunkowanej na zwiększenie wydajności pieca należy skupić na poprawie wykorzystania energii chemicznej.

#### 4. Modelowanie procesu wytopu stali na piecu o pojemności 50Mg

W praktyce przemysłowej napotyka się jednak na problemy wynikające z niedostatecznego opomiarowania procesu oraz utrudnionego określenia warunków brzegowych. O ile ilość dostarczonej energii elektrycznej jest łatwa do określenia, to już sama efektywność przekazania ciepła przez łuk jest zależna od etapu topienia oraz szeregu zjawisk związanych z płonięciem łuku (długość łuku, jego stabilność czy temperatura plazmy związana z atmosferą gazową pieca). Identyfikacja efektywności wykorzystania energii chemicznej – zależnej od reakcji zachodzących w reaktorze, jakim jest objętość kotła pieca – również stanowi wyzwanie. Jej określenie wymaga identyfikacji zachodzących reakcji oraz rozdziału otrzymanego ciepła między poszczególne fazy.

Podejmując się próby modelowania procesu, należy zawsze mieć na uwadze słuszność stwierdzenia Georga Boxa: "wszystkie modele są błędne, ale niektóre są użyteczne" [45]. W przypadku rozważanej jednostki (masa kąpieli 50 Mg) niedostateczne opomiarowanie, duża dywersyfikacja gatunkowa oraz duża zmienność wsadu (oparta na ponad 40 klasach złomu) skłaniają do dokonania wielu uproszczeń.

Już na etapie wcześniej opisanego sporządzania bilansu masy i energii dokonano wielu założeń, a mimo to wnioski wskazują na niedoszacowanie wartości składowych bilansów masy i energii. Mimo to ich wynik i analiza w sposób jednoznaczny wskazują na obszary, które należy zbadać w celu wprowadzenia poprawy procesu roztapiania złomu. Analizę bilansów uzupełniono o stworzenie modelu liniowej regresji wielokrotnej (równanie (22)).

Wybór modelu liniowego wynika z łatwiejszej – w stosunku do innych modeli statystycznych – możliwości interpretacji.

$$E_{el} = 292,918 + 0,24 * t_{TTT} + 0,029 * T_{sp} + 3,503 * \frac{m_{tl}}{m_{zl}} - 1,98 * \frac{m_{CH_4}}{m_{zl}} - 141,304 * \frac{m_{sp}}{m_{zl}} + 0,08 * \frac{m_{\dot{z}t}}{m_{zl}}$$
(22)

Model ten między innymi potwierdził wnioski płynące z analizy bilansów, tj.:

- przeważający udział energii chemicznej: wzrost energii elektrycznej jest związany ze wzrostem konsumpcji tlenu, który przyczynia się do spadku uzysku płynu do złomu (m<sub>sp</sub>/m<sub>zł</sub>)
- konsumpcja metanu jest odwrotnie proporcjonalna do konsumpcji energii elektrycznej.

Analizę uzupełniono dodatkowo o rozpatrzenie wydajności procesu (definiowanego jako stosunek energii dostarczonej do ciepła fizycznego kąpieli metalowej) w funkcji udziału energii chemicznej.

Zależność ta wykazała na spadek wydajności procesu wraz ze wzrostem udziału energii chemicznej (rys. 12). Skłoniło to do analizy efektywności wykorzystania energii chemicznej.

Jako przykład posłużyć może analiza ilości i momentu dodatku CH4 w funkcji efektywności wykorzystania ciepła generowanego przez jego spalanie.



Rys. 12. Zależność efektywności procesu od udziału energii chemicznej

Założono, że efektywność ta będzie zmieniać się wraz z postępem topienia złomu. Założenie to wynika z występowania zjawisk m. in. zmiany powierzchni złomu wraz z postępem topienia, ale przede wszystkim: ze względu na zmniejszanie się różnicy temperatur między płomieniem a wsadem – który nagrzewa się w trakcie trwania procesu [46]. Zmianę efektywności palnika zaprezentowano na Rys. 13.



Rys. 13. Efektywność pracy palników w funkcji postępu czasu topienia [%]

Zgodnie z przebiegiem wykresu, należy założyć efektywność wykorzystania palników tlenowo-gazowych między średnio: 70 a 45%. Warto podkreślić, że efektywność ta może spadać aż do 20%, w zależności od przebiegu procesu.

W warunkach analizowanej jednostki wydajność maksymalna palników sięga 250 Nm<sup>3</sup>/h, natomiast średni przepływ gazu aktualnie wynosi ok. 110 Nm<sup>3</sup>/h. Przyrost wniesionej energii chemicznej w zależności od czasu załączenia palników przedstawia Rys. 14.



Rys. 14. Przyrost wniesionej energii chemicznej (kWh/MgKM) w funkcji postępu czasu trwania procesu (%) dla trzech średnich przepływów gazu

Wnioski te wymagają uzupełnienia: uwzględnić należy warunki realne procesu, które limitują maksymalny przepływ na palnikach tlenowo-gazowych w początkowych etapach procesu (ryzyko uszkodzenia palnika poprzez odbicie płomienia od złomu zalegającego przy ścianach). W analogiczny sposób określono pozostałe zmienne niezależne.

Model rozbudowano o koszty produkcji (w rozumieniu bezpośrednich kosztów wytworzenia, rys. 15), emisję CO<sub>2</sub> oraz wydajność procesu (MgKM/h - zakłada się, że taka konstrukcja modelu pozwala na sterowanie technologią w sposób zależny od celów biznesowych.



Rys. 15. Ilość energii chemicznej w stosunku do bezpośrednich kosztów wytworzenia tony kąpieli metalowej

Przykład ten obrazuje, że również w warunkach przemysłowych, przy niedostatecznym opomiarowaniu, na bazie pewnych uproszczeń i założeń istnieje możliwość symulacji procesu, która pozwala na określenie trendów i wpływu procesów szczątkowych na całościowy wynik. Przy rozważaniu rosnącej konkurencyjności, dużej zmienności koniunktury rynku (fluktuacje cen surowców, elektrod oraz mediów) pozwala to na zachowanie elastyczności strategii planowania produkcji.

#### 5. Perspektywy procesu EAF oraz kierunki rozwoju i modelowania

W związku z panującą światową tendencją odchodzenia od procesów metalurgicznych opartych o paliwa kopalne, a w szczególności zawierających węgiel, rozwój technologii bezwęglowych lub z minimalnym jego udziałem - będzie znacząco wzrastał. Modelowanie efektywności energetycznej i materiałowej procesu przetapiania złomu w piecu łukowym jest obecnie jedną z bardzo istotnych dziedzin rozwoju metalurgii stali. Proces roztapiania w elektrycznym piecu rozwija się dynamicznie od lat 60'[47]. Coraz większa popularność zyskują rozwiązania technologiczne wspierające odzysk ciepła. Jednokoszowe ładowanie pieca oraz ciągłe dosypywaniu, załadowywanie złomu wstępnie ogrzanego ciepłem spalin pochodzących pieca pozwala na osiągnięcie poziomu konsumpcji energii na poziomie 297kWh/Mg oraz skrócenie czasu trwania wytopu do 40 minut [48]. Kierunki rozwoju procesu elektrycznego zaprezentowano na rysunku 16.



W nowoczesnych technologiach wytopu stali w piecu łukowym, obecnie nacisk stawiany jest na eliminowanie paliw kopalnianych. Trwają badania oraz analizy nad wykorzystaniem produkowanego z zastosowaniem wodoru - żelaza DRI, podawanego na gorąco, czy też zastosowanie w piecu równego typu biomas [49] w procesach nawęglania lub spieniania.

Wprowadzanie nowych technologii odbywa się z równoległym wzrostem znaczenia modelowania procesu w celach optymalnego wykorzystania zasobów i prowadzenia zrównoważonego rozwoju.

#### 6. Podsumowanie

Dokonana w pracy charakterystyka wybranych metod modelowania oraz konkretnych modeli miała na celu syntetyczne przedstawienie możliwości symulacji procesu roztapiania w elektrycznym piecu łukowym. Istotą modelowania procesów, agregatów oraz zjawisk jest takie ich odwzorowanie, aby uzyskane wyniki były przydatne w wyznaczaniu strategii spójnych z celami biznesowymi przedsiębiorstw i umożliwiały szybkie reagowanie na zmiany warunków rynkowych. Wykorzystywane i tworzone modele nieliniowe, ze względu na złożoność opisu matematycznego dają możliwość dokładniejszego opisu procesu, są one oparte o równania nieliniowe, ale ze względu na ich złożoną konstrukcję pomimo niekiedy wysokiego dopasowania są trudne w interpretacji. Wiele z opisanych modeli skupia się na

dynamicznej symulacji procesu pod kątem prognozowania temperatury spustu, czy też zawartości węgla w kąpieli – co docelowo ma pomóc w zwiększeniu wydajność procesu poprzez ograniczenie czasu potrzebnego na dokonanie pomiarów temperatury i analiz składu. Zauważyć natomiast należy, że modele nie uwzględniają lub uwzględniają bardzo rzadko zmiany efektywności wykorzystania i przekazania energii w procesach składowych takich jak m.in. świeżenie, dmuchanie gazu czy spienianie żużla, która to wiąże się z odpowiednim ustawieniem parametrów technicznych, jak i prawidłowej kolejności i czasu trwania poszczególnych etapów cząstkowych. Za zasadne należy uznać postępowanie mające na celu rewizję ustawień oraz ich korektę z równoległym konstruowaniem modelu. W tym celu zasadna jest analiza bilansu masy i energii, daje ona wstępną informację o procesie roztapiania w elektrycznym piecu łukowym oraz pozwalają na określenie warunków brzegowych.

Analiza danych z jednostki piecowej 50Mg, wskazała na przydatność prostych metod statystycznych, które mimo niekiedy występującego wysokiego błędu pozwalają na określenie trendu zmian przy wprowadzanych modyfikacjach procesu. Wykonane bilanse masowe wskazały problemy w obszarze ilości dzikiego powietrza przedostającego się do pieca, które jest o 50% wyższe niż wartości podawane w literaturze. Można również wyciągnąć wniosek, że podstawowe źródło energii chemicznej, jakim są palniki tlenowo gazowe jest niedostatecznie wykorzystywane. Ilość produkowanych gatunków, zmienność warunków roztapiania oraz zmienność warunków złomowych/wsadu w zestawieniu z niedostatecznym opomiarowaniem i niepełnymi danymi z procesu postawiły wymagania wysokiej staranności oraz specjalnych działań w przygotowaniu bazy danych.

Obliczenia bilansów energii dla opisywanego agregatu, wskazują na niedoszacowania w obszarze energii chemicznej. Wartości energii wprowadzonej do układu w procesie roztapiania wskazują na poziom rzędu 690-810 kWh/MgKM. Wartość wyliczona w bilansie mas (przy założeniu braku spadku efektywności przekazywania ciepła oraz przy braku strat cieplnych) wynosi blisko 650 kWh/MgKM – czyli o 40-160 kWh/MgKM mniej niż wskazują dane literaturowe. Niezależnie od wartości niedoszacowania można wysnuć wniosek, że analizowana jednostka elektrycznego pieca łukowego jest głównie oparta na energii chemicznej, która stanowi ponad 50% energii wniesionej do procesu, zatem w celu poprawy efektywności energetycznej ukierunkowanej na zwiększenie wydajności pieca należy skupić na poprawie wykorzystania energii chemicznej. Zastosowano rozwiązanie w postaci MLR, równań regresji wielokrotnej, które uzupełniono o składowe nieliniowe (efektywność wykorzystania palników, nieliniowe zmiany przy wzroście konsumpcji poszczególnych

składowych procesu). Analizę uzupełniono dodatkowo o wydajności procesu (definiowanego jako stosunek energii dostarczonej do ciepła fizycznego kąpieli metalowej) w funkcji udziału energii chemicznej. Symulacje wykonane na teoretycznych danych wykazały nieznaczny spadek wydajności procesu wraz ze wzrostem udziału energii chemicznej. Kontynuowanie charakterystyki opisywanego pieca oraz konstruowanie modelu zakłada m.in. analizę warunków spieniania oraz wpływu procesów składowych np. na parametry prądowe.

#### Literatura

- [1] World Steel Association. Steel Statistical Yearbook 2020; Concise Version; World Steel Association: Bruksela, Belgia, 2020; Dostęp online Sierpień 2021: https://www.worldsteel.org/en/dam/jcr:5001dac8-0083-46f3-aadd-35aa357acbcc/Steel%2520Statistical%2520Yearbook%25202020%2520%2528concise%2520version%252
- 9.pdf.
  [2] Hutnicza Izba Przemysłowo-Handlowa Polish Steel Association (2021), Polski Przemysł Stalowy 2021, Hutnicza Izba Przemysłowo-Handlowa.
- [3] Worldsteel steel association, 2020. Steel 's Contribution to a Low Carbon Future and Climate Resilient Societies - Worldsteel Position Paper. World Steel Association. Steel's Contribution to A Low Carbon Future and Climate Resilient Societies—World Steel Position Paper; World Steel Association: Brussels, Belgium, 2020; ISBN 978-2-930069-83-8. Dostęp online Sierpień 2021: https://www.worldsteel.org/en/dam/jcr:7ec64bc1-c51c-439b-84b8-94496686b8c6/Position paper climate 2020 vfinal.pdf.
- [4] He, K, Wang, L. & Li, X. (2020). Review of the Energy Consumption and Production Structure of China's Steel Industry: Current Situation and Future Development. *Metals*. 10(3), 302. https://doi.org/10.3390/met10030302.
- [5] SSAB. (2021 Sierpień). HYBRIT w stronę stali bez paliw kopalnych. Dostęp online: Sierpień 2021 https://www.ssab.pl/company/sustainabile-operations/hybrit.
- [6] U.S. Department of Energy. (2021 Sierpień). H2@Scale Hydrogen and Fuel Cell Technologies. Dostęp online: Sierpień 2021 Officehttps://www.energy.gov/eere/fuelcells/h2scale.
- [7] H2FUTURE. (2021 Sierpień). H2FUTURE PROJECT Technology. Dostęp online: Sierpień 2021 https://www.h2future-project.eu/.
- [8] Tenova S.p.A. (2021 Sierpień). First Hydrogen-based DRI Plant in China. Dostęp online: Sierpień 2021 https://www.tenova.com/news/detail/first-hydrogen-based-dri-plant-in-china/
- [9] Pedgen, C.D., Shannon, R.E., Sadowski, R.P. (1995). *Introduction to simulation using SIMAN*. Nowy Jork: McGraw-Hill.
- [10] Carlsson, L.S., Samuelsson, P.B. & Jönsson, P.G. (2020). Using Statistical Modeling to Predict the Electrical Energy Consumption of an Electric Arc Furnace Producing Stainless Steel. *Metals.* 10(1), 36. https://doi.org/10.3390/met10010036.
- [11] Štrumbelj, E., Kononenko, I. (2011). A General Method for Visualizing and Explaining Black-Box Regression Models. In: Dobnikar, A., Lotrič, U., Šter, B. (eds) Adaptive and Natural Computing AlgoriMgKMs. ICANNGA 2011. Lecture Notes in Computer Science, vol 6594. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-20267-4\_3.
- [12] Unzeitig, J. (2018). Tworzenie modeli i przewidywanie przebiegu procesów korzyści, wyzwania, metody in: Analiza danych produkcyjnych w praktyce - odpowiedź na wyzwania Industry 4.0, 24 października 2018. Warszawa: StatSoft
- [13] Woodside, C.M., Pagurek, B., Pauksens, J., Ogale, A. (1970). Singular Arcs Occurring in Optimal Electric Steel Refining in IEEE Transactions on Automatic Control , Vol. AC-15, Październik, pp. 549-556. I.E.E.E. Journal.
- [14] Boland, F.M. (1977). Modelling and state-estimation of steelmaking in an electric arc furnace. Praca Doktorska, Sheffield Hallam University, Sheffield, Anglia.

- [15] Banks, H.T., Tran, H.T. (2009). Mathematical and Experimental Modeling of Physical and Biological Processes (1st ed.). Chapman and Hall/CRC. https://doi.org/10.1201/b17175.
- [16] Sung, Y., Lee, S., Han, K., Koo, J., Lee, S., Jang, D., Oh, C. & Jang. B. (2020). Improvement of Energy Efficiency and Productivity in an Electric Arc Furnace through the Modification of Side-Wall Injector Systems. *Processes*. 8(10), 1202. https://doi.org/10.3390/pr8101202.
- [17] Whitney, V. (2003). Physical modelling of fluid flow in electric arc furnace caused by impinging gas jets. *Ironmaking & Steelmaking*, 30(3), 209-213, DOI: 10.1179/030192303225001793.
- [18] Wei, G., Zhu, R., Dong, K. et al. (2016). Research and Analysis on the Physical and Chemical Properties of Molten Bath with Bottom-Blowing in EAF Steelmaking Process. *Metall and Materi Trans B* 47, 3066– 3079. https://doi.org/10.1007/s11663-016-0737-3.
- [19] Xiaojun Xi, Shufeng Yang, Jingshe Li, Jinqiang Wu, Mengjing Zhao & Maolin Ye. (2019). Physical model experiment and theoretical analysis of scrap melting process in electric arc furnace combined blowing system, *Ironmaking & Steelmaking*, (kwiecień 2019) s.1-9 DOI: 10.1080/03019233.2019.1594549.
- [20] Gharib Mombeni, A., Hajidavalloo, E. & Behbahani-Nejad, M. (2016). Transient simulation of conjugate heat transfer in the roof cooling panel of an electric arc furnace. *Applied Thermal Engineering*, 98, 80–87. https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2015.12.004.
- [21] Odenthal, H-J., Bader, J., Nörthemann, R., Reifferscheid, M., Klioutchnikov, I., Olivier, H. (2014). The optimized SIS injector for EAF applications. AISTech - Iron and Steel Technology Conference Proceedings. 1.
- [22] Coskun, G., Yiğit, C., Buyukkaya, E. (2016). "CFD MODELLING OF A COMPLETE ELECTRIC ARC FURNACE ENERGY SOURCES." Innovations. 4 (2016): 22-24.
- [23] Faraway, J.J. (2010). Generalized linear models. In P. Peterson, E. Baker, & B. McGaw (Eds.), International Encyclopedia of Education (3rd ed., pp. 178-183). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-044894-7.01331-2.
- [24] Cameron, L.T., Hangos, K.M. (2001). PROCESS MODELLING AND MODEL ANALYSIS, T. 4, Londyn: Academic Press.
- [25] Köhle, S. (1992). Effects on the electricity energy and electrode consumption of arc furnaces. *Stahl und Eisen*, Vol. 112, 1992, Nr. 11, s. 59-67.
- [26] Köhle, S., Lichterbeck, R., Paura, G. (1996). Verbesserung der Energetischen Betriebsführung von Drehstrom-Lichtbogenöfen; European Commission: Brussels, Belgium, ISBN 92-827-6467-2.
- [27] Pfeifer, H., Kirschen, M. (2002). Thermodynamic analysis of EAF energy efficiency and comparison with a statistical model of electric energy demand, 7th European Electric Steelmaking Conference, 2002, Wenecja, 26-29 Maja.
- [28] Kirschen, M., Zettl, K.-M., Echterhof, T., Pfeifer, H. (2017). Models for EAF energy efficiency. Steel Times Int., 44, 1–6.
- [29] Czapla, M., Karbowniczek, M. & Michaliszyn, A. (2008). The optimisation of electric energy consumption in the electric arc furnace. *Archives of Metallurgy and Materials*. 53. 559-565.
- [30] Kovačič, M., Stopar, K., Vertnik, R. & Šarler, B. (2019). Comprehensive electric arc furnace electric energy consumption modeling: A pilot study. *Energies*, 12(11), 1–13. https://doi.org/10.3390/en12112142.
- [31] Haupt, M., Vadenbo, C., Zeltner, C. & Hellweg, S. (2017). Influence of Input-Scrap Quality on the Environmental Impact of Secondary Steel Production. *Journal of Industrial Ecology*, 21(2), 391–401. https://doi.org/10.1111/jiec.12439.
- [32] Sandberg, E., Lennox, B., Marjanovic, O. & Smith, K. (2005). Multivariate process monitoring of EAFs. *Ironmaking Steelmaking*. 32, 221–226.
- [33] Sandberg, E. (2005). Energy and Scrap Optimisation of Electric arc Furnaces by Statistical Analysis of Process Data. Praca Doktorska, Luleå University of Technology, Luleå, Szwecja.
- [34] Sandberg, E., Lennox, B. & Undvall, P. (2007). Scrap management by statistical evaluation of EAF process data. *Control Eng. Pract.* 15, 1063–1075.
- [35] Migas, P., Moskal, M., Karbowniczek, M., Czyż, J. (2019). Analysis of the energy consumption during the electric arc process in Iron and steelmaking 2019 : modern metallurgy : the XXVIII international scientific conference. Październik 2019 (s. 42). Liptovský Mikuláš, Słowacja Institute of Metallurgy. Faculty of Materials, Metallurgy and Recycling. Technical University of Košice.
- [36] Morales, R., Rodríguez-Hernández, H. & Conejo, A. (2001). A Mathematical Simulator for the EAF Steelmaking Process Using Direct Reduced Iron. *ISIJ International*. 41. 426-435. DOI: 10.2355/isijinternational.41.426.

- [37] Bekker, J., Craig, I. & Pistorius, P. (1999). Modeling and Simulation of an Electric Arc Furnace Process. *ISIJ International - ISIJ INT*. 39. 23-32. DOI: 10.2355/isijinternational.39.23.
- [38] Logar, V., Dovzan, D. & Škrjanc, I. (2012). Modeling and Validation of an Electric Arc Furnace: Part 1, Heat and Mass Transfer. *ISIJ International.* 52. 402-412. DOI: 10.2355/isijinternational.52.402.
- [39] Logar, V., Dovzan, D. & Škrjanc, I. (2012). Modeling and Validation of an Electric Arc Furnace: Part 2, Thermo-chemistry. *ISIJ International*. 52. 413-423. DOI: 10.2355/isijinternational.52.413.
- [40] Meier, T., Gandt, K. & Echterhof, T. (2017). Modeling and Simulation of the Off-gas in an Electric Arc Furnace. *Metall Mater Trans B* 48, 3329–3344 (2017). DOI: 10.1007/s11663-017-1093-7.
- [41] Chong Chen, Ying Liu, Maneesh Kumar, & Jian Qin. (2018). Energy Consumption Modelling Using Deep Learning Technique — A Case Study of EAF; *Procedia CIRP*; vol. 72 (2018), s. 1063-1068.
- [42] Kordos, M., Blachnik, M. & Wieczorek, T. (2011). Temperature Prediction in Electric Arc Furnace with Neural Network Tree; *Computer Methods in Materials Science* vol. 11 no. 1, (2011,). s. 115-121.
- [43] Guang-sheng Wei, Rong Zhu, Lingzhi Yang, & Tianping Tang. (2018). Hybrid Modeling for Endpoint Carbon Content Prediction in EAF Steelmaking. *Materials Processing Fundamentals*. TMS 2018.
- [44] Hassannia Kolagar, A., Meier T., Echterhof T. & Pfeifer H.. (2016). Modeling of the Off-Gas Cooling System for an Electric Arc Furnace and Evaluation of the Heat Recovery Potential. *Chemie Ingenieur Technik*. Volume 88, Issue10, 1463-1473, DOI: 10.1002/cite.201600009.
- [45] Box, G.E.P. (1976), Science and statistics, *Journal of the American Statistical Association*, 71 (356): 791–799, doi: 10.1080/01621459.1976.10480949.
- [46] Oltmann, H., Refractories, L., Jones, J. (2005). EAF Fundamentals: Charging, melting and refining.
- [47] Toulouevski Y.M., Zinurov, I.Y. (2010). Innovation in Electric Arc Furnaces. Nowy Jork: Springer
- [48] Malfa, E., Giavani, C., Battaglia, V. (2012). The evolution of the Consteel® EAF. SEAISI Quarterly (South East Asia Iron and Steel Institute). 41.
- [49] Echterhof, T. (2021). Review on the Use of Alternative Carbon Sources in EAF Steelmaking *Metals* 11, no. 2: 222. https://doi.org/10.3390/met11020222.

### ANALYSIS AND MODELING OF ENERGY EFFICIENCY OF STEEL SMELTING IN AN ELECTRIC ARC FURNACE

#### Abstract

The article presents an analysis of the state of knowledge on the modeling of the electric arc process, as well as a general overview of the types and methods of modeling. The electric arc process has been characterized and optimized for several decades, the current level of technological advancement of the processes leaves a relatively small area for optimization activities, therefore tools and various techniques for simulating and modeling the process of steel melting in an electric arc furnace are gaining more attention. The article provides an overview of the available modeling methods in terms of their advantages and disadvantages. In part of the article, the possibilities of numerical modeling of a selected arc furnace of one of the Polish electric steel plants are described. The work includes the experiments, characteristics and results obtained for a furnace unit with a capacity of 50Mg.

Key words: electric arc furnace, energy efficiency modeling, mass and energy balances

## MODELE LEPKOŚCI W ODNIESIENIU DO ANALIZY REOLOGICZNEJ UKŁADÓW METALURGICZNYCH

#### MARTA ŚLĘZAK\*, MIROSŁAW KARBOWNICZEK

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków \*Kontakt korespondencyjny: <u>mslezak@agh.edu.pl</u>

#### Streszczenie

Celem niniejszego opracowania jest zaprezentowanie prac realizowanych w Katedrze Metalurgii Stopów Żelaza Wydziału Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie w odniesieniu do analizy zachowań reologicznych roztworów oraz stopów spotykanych w metalurgii. Prezentowana część obszaru zainteresowań pracowników Katedry dotyczy poznania oraz próby opisu zachowań reologicznych za pomocą modeli - równań. Tego typu formuły umożliwiają obliczenie współczynnika lepkości dynamicznej analizowanego układu (znajdującego się zarówno w stanie ciekłym, jak i stało-ciekłym), bez konieczności posiadania specjalistycznego sprzętu.

Zagadnienia lepkości oraz właściwości reologicznych układów metalurgicznych są ważne z punktu widzenia modelowania, a także sterowania rzeczywistymi procesami technologicznymi w odniesieniu do wytwarzania metali, w tym nowoczesnych metod formowania ich w stanach stało-ciekłych.

Z przeprowadzonej analizy literaturowej wynika, że istnieje wiele teoretycznych rozważań nad zjawiskiem lepkości ciekłych roztworów metali. Zdecydowana większość modeli stanowi grupę równań teoretycznych, w których do obliczania wartości współczynnika lepkości dynamicznej wykorzystywane są wielkości termodynamiczne roztworów lub pewne wielkości wyznaczane metodami eksperymentalnymi.

W artykule przedstawione zostały zagadnienie reologii, lepkości, modeli reologicznych, zarówno tych znanych z literatury przedmiotu, jak również opracowanych przez zespół Katedry.

Słowa kluczowe: lepkość, modele reologiczne, modele lepkości, roztwory metali, stopy metali

#### 1. Wprowadzenie

Reologia jest nauką, która obejmuje zagadnienia dotyczące zachowania ciał pod wpływem przyłożonej do nich siły. W ujęciu reologicznym interesują nas ciała w różnych stanach skupienia: stałe, ciekłe, stało-ciekłe. Reologia znajduje zastosowanie w wielu dziedzinach życia, przenikając je [1-4]. Zagadnienia reologii są obszerne i dlatego wiedza ta stała się osobną gałęzią nauki. Głównym zakresem prac reologicznych jest opracowywanie modeli

służących do opisu zachowań ciał poddanych działaniu siły, uwzgledniających zależności między naprężeniem, odkształceniem, prędkością odkształcenia oraz prędkością narastania naprężeń [3].

Właściwości reologiczne ciał rzeczywistych przybliżane są przez matematyczne modele reologiczne, oparte o trzy zasadnicze modele reologiczne ciał doskonałych [2]:

- ciało doskonale sprężyste Hooke'a,
- ciało doskonale plastyczne St. Venanta,
- płyn doskonale lepki Newtona.

Lepkość jest miarą tarcia występującego w płynie, czy też oporu występującego między warstwami cieczy w trakcie przepływu.

Zjawisko lepkości w procesach metalurgicznych jest jednym z ważniejszych zagadnień, mających wpływ na zachowanie się reagujących faz (metalicznej, żużlowej, gazowej) oraz w dużym stopniu decydującym o kinetyce wymiany masy w układach reakcyjnych [5]. Lepkość odgrywa znaczącą rolę we wszystkich procesach metalurgicznych: wielkopiecowym, stalowniczym, rafinacji pozapiecowej, odlewania stali, aż do procesów związanych z krzepnięciem. W tych procesach dotyczy przepływu ciekłych faz, zachowań w układach stało-ciekłych, w tym związanych z możliwościami absorpcji zanieczyszczeń, czy zdolności do odkształcania. Istotna jest zarówno dla fazy metalicznej, jak i żużlowej.

Badania reologiczne pełnią rolę poznawczą, podstawową, a czasami czysto naukową. Jeżeli do badań wykorzystamy materiał pochodzący z rzeczywistego procesu i zastosujemy wartości wielkości fizycznych występujących w owym procesie, to poznanie rozszerzamy na obszar praktyczny. Realizuje się to poprzez wykorzystanie rzeczywistych danych pochodzących z pomiarów do symulacji komputerowych realnego procesu. Dane pochodzące z rzeczywistych pomiarów reologicznych mogą zostać wykorzystane do modelowania procesu zachowania metalu np. w kadzi pośredniej, a następnie procesu jego odlewania w maszynie COS. Przeprowadzenie symulacji procesu w taki sposób jest tańsze i łatwiejsze.

Opracowując modele reologiczne oraz prowadząc symulacje numeryczne należy mieć świadomość, że działania te upraszczają zjawiska fizyczne, co wpływa na dokładność, a czasami na wiarygodność otrzymywanych wyników. W przypadku modelowania, przykładowo przepływu ciekłej stali w agregatach stalowniczych, należy odpowiedzieć na pytania: czy takie parametry jak gęstość oraz lepkość ciekłej stali można przyjąć z danych literaturowych oraz jak duży błąd popełniamy tak postępując?

Rozwój dzisiejszych technologii dotyczących aparatury pomiarowej pozwala na weryfikację i przeprowadzanie badań w dużo szerszych granicach i przy zastosowaniu szerszego zakresu wartości parametrów pomiarowych. Ponadto czułość urządzeń może umożliwić wychwycenie różnic, często bardzo niewielkich, np. pomiędzy poszczególnymi gatunkami roztworów żelaza, różniących się składem chemicznym.

W oprogramowaniu służącym do modelowania procesu przepływu płynów znajdują się wbudowane bazy termodynamiczne, które zawierają wartości podstawowych wielkości fizycznych [6]. W ujęciu reologicznym wartość współczynnika lepkości dynamicznej nie jest jedną liczbą, natomiast wielkością zależną od temperatury, składu chemicznego i parametrów reologicznych (naprężenia ścinającego, prędkości ścinania) [7]. Dopiero przy takim spojrzeniu można w pełni poznać proces i spróbować go odtworzyć na drodze symulacji komputerowej. W rzeczywistym procesie na układ nie oddziałuje - najczęściej - jedna siła o tej samej wielkości, tylko układ sił i złożony opis zjawiska. Dzięki nowoczesnej aparaturze badawczej, oraz nowoczesnemu oprogramowaniu możliwe jest przeprowadzenie wysokotemperaturowych, zaawansowanych pomiarów oraz odtworzenie całej złożoności spotykanych procesów.

W przypadku odkształceń plastycznych istnieje wiele modeli reologicznych, które są zbiorem równań, opisujących zachowanie danego materiału i biorących pod uwagę także parametry reologiczne.

W Katedrze Metalurgii Stopów Żelaza AGH od wielu lat prowadzone są badania dotyczące reologicznej analizy układów metalurgicznych zarówno żużlowych, jak i metalicznych, które można podzielić na kilka grup.

#### 2. Ciekłe roztwory żelaza

W efekcie prowadzonych eksperymentów opracowano zależności w postaci krzywych lepkości oraz płynięcia. Wykresy te obrazują zmiany wartości współczynnika lepkości dynamicznej oraz naprężenia ścinającego ciekłych roztworów żelaza w zależności od zmian wartości prędkości ścinania (w uproszczeniu - siły oddziałowującej na badane układy) oraz zmian wartości współczynnika lepkości dynamicznej w zależności od zmian składu chemicznego.

Ponadto wyniki pochodzące z badań eksperymentalnych posłużyły do opracowania empirycznych formuł – modeli reologicznych – umożliwiających obliczenie wartości

współczynnika lepkości dynamicznej roztworu żelaza w zależności od składu chemicznego, temperatury oraz wartości naprężenia ścinającego (parametr reologiczny).

Prowadzone badania umożliwiły rozwój badań, prezentując nowatorskie podejście do reologii układów wysokotemperaturowych. W wyniku prowadzonych prac zweryfikowano między innymi wpływ wartości współczynnika lepkości dynamicznej ciekłej stali (pochodzących z danych doświadczalnych, a nie termodynamicznych baz danych) na zmiany w modelu linii chłodzenia pasma w maszynie COS oraz w modelu reaktora przepływowego – kadzi pośredniej [8-13].

#### 2.1. Stało-ciekłe roztwory lub stopy żelaza

W trakcie prowadzonych badań reologicznych analizowano stało-ciekłe stopy żelaza, w odniesieniu do jego właściwości tiksotropowych, co umożliwiło rozwój możliwości formowania w/w stopów (tiksoformingu). Wyniki prowadzonych prac potwierdziły wykazywanie właściwości tiksotropowych tych faz, co predysponuje je do odkształcania w stanach stało-ciekłych. [14-17]

#### 2.2. Ciekłe i stało-ciekłe układy tlenkowe

W tych badaniach szczególnie istotna była ocena zachowań reologicznych oraz odstępstw od cieczy doskonałej Newtona układów tlenkowych domieszkowanych Al oraz Ti. Miarodajne wyniki reologiczne z tego zakresu mogą przykładowo wpłynąć na poprawę opisu matematycznego procesu ściekania, retencji oraz możliwości modelowania złoża koksowego w wielkim piecu. Wyniki te identyfikują także ciekły żużel w stanie bezpośrednio ciekłym lub stało-ciekłym, nie tylko przez analogię do stanu stałego.

Prowadzono także badania reologiczne przemysłowych żużli pochodzących z procesów stalowniczych, których celem była analiza właściwości układów w kolejnych etapach rafinacji pozapiecowej [18-23].

#### 2.3. Ciekłe i stało-ciekłe roztworów i stopów magnezu

Badania tego typu zyskują coraz większe znaczenie jako materiały odkształcane w stanach stało-ciekłych, stosowane m.in. w przemyśle motoryzacyjnym, lotniczym. Badania dotyczyły analizy reologicznej oraz mikrostrukturalnej ciekłych oraz stało-ciekłych stopów magnezu z grupy Mg-Zn-Al, Mg-Zn-RE przeznaczonych do formowania w stanie stało-ciekłym [24-28].

Prowadzone badania realizowane są na reometrze wysokotemperaturowym FRS 1600, wyposażonym w łożysko powietrzne. Dzięki wyposażeniu reometru w piec grzewczy istnieje możliwość prowadzenia badań do temperatury 1600 °C. Widok stanowiska badawczego przestawiono na rys. 1.



Rys. 1. Reometr wysokotemperaturowy FRS 1600 w Katedrze Metalurgii Stopów Żelaza AGH

#### 3. Modele lepkości

#### 3.1. Modele uwzględniające parametr reologiczny

Właściwości reologiczne wielu układów rzeczywistych można opisać za pomocą koncepcji płynu doskonale lepkiego Newtona (płynu newtonowskiego). Wykres reologiczny płynu newtonowskiego jest sporządzany w układzie współrzędnych: naprężenie styczne  $\tau$  jako funkcja szybkości ścinania  $\dot{\gamma}$ . Wykres zależności:

$$\tau = f(\dot{\gamma}) \tag{1}$$

nazywamy krzywą płynięcia.

Drugi sposób przedstawiania zależności polega na wykreślaniu krzywej lepkości w funkcji szybkości ścinania:

$$\eta = f(\dot{\gamma}) \tag{2}$$

W literaturze przedmiotu funkcjonują dane liczbowe mówiące o tym, że wielkość fizyczna jaką jest lepkość, w przypadku roztworów żelaza jest niewielka, zbliżona do lepkości wody [30, 31]. Istnieją również teorie dotyczące tego, że całkowicie ciekła stal jest ciałem idealnym newtonowskim. Zatem przyjmuje się, że lepkość, czyli stosunek naprężenia ścinającego do prędkości ścinania [1-3], jest zależny jedynie od zmian temperatury, natomiast niezależny od

siły z jaką oddziałujemy na układ. Krzywa lepkości płynu idealnie lepkiego Newtona stanowi zawsze linię prostą, niezależnie od zmian wartości prędkości ścinania, czyli siły jaką zadajemy badanemu układowi [1-3].

Analiza literatury wskazuje, że wielokrotnie podejmowano próby opisu krzywej płynięcia odpowiednim matematycznym modelem reologicznym. Takie modele są niezbędne przy analitycznym rozwiazywaniu zagadnień związanych z przepływem płynów nienewtonowskich. Modele reologiczne stanowią grupę równań, które poza lepkością dynamiczną uwzględniają także pozostałe parametry reologiczne: prędkość ścinania, czas ścinania. Często związek między naprężeniem ścinającym a szybkością ścinania wykreślany jest we współrzędnych logarytmicznych.

Najprostszym matematycznym modelem reologicznym, który opisuje krzywa, płynięcia płynu nienewtonowskiego w zakresie pośrednich szybkości ścinania jest tzw. model potęgowy Ostwalda - de Waele w postaci [2, 31]:

$$\tau = k(\dot{\gamma})^n \tag{3}$$

gdzie:

k – stała wyznaczana doświadczalnie  $\left[\frac{N \cdot s}{m^2}\right]$ ,

n – wykładnik potęgi wyznaczany doświadczalnie [-],

 $\tau$  – naprężenie styczne [Pa],

 $\dot{\gamma}$  – prędkość ścinania [s<sup>-1</sup>].

Model potęgowy stworzony przez W. Ostwalda i A. De Waele jest najprostszym matematycznym modelem reologicznym uogólnionego płynu newtonowskiego, zawierającym tylko dwie konieczne do wyznaczenia stałe.

Korzystając z definicji lepkości pozornej (η≠0, gdy wartość lepkości przy stałej wartości ścinania zmienia swoją wartość) można sformułować tzw. uogólnione prawo Newtona:

$$\tau = \eta' \dot{\gamma} \tag{4}$$

gdzie:

τ – naprężenie styczne [Pa],

 $\eta$ ' – lepkość pozorna [Pa·s],

 $\dot{\gamma}$  – szybkość ścinania [s<sup>-1</sup>].

Równanie (4) jest przydatne do obliczeń tylko wtedy, gdy dokonamy ilościowego określenia lepkości pozornej [2]. Dlatego też od lat podejmowano próby opracowania modeli lepkości umożliwiających obliczenie tej lepkości z mniejszym bądź większym przybliżeniem.

Najwięcej modeli lepkości opracowano dla grupy płynów nienewtonowskich, które można opisać za pomocą uogólnionego prawa Newtona. Wielu autorów uważa również, iż równanie (4) daje możliwość - w połączeniu z odpowiednim modelem lepkości - opisu płynów sprężysto-lepkich [2]. Możliwość ta wynika z faktu, iż w modelach płynów sprężysto-lepkich występuje co najmniej jedna stała czasu charakteryzująca efekt sprężysty płynu. Z charakterystyki przebiegu krzywej wyznaczonej przez Ostwalda (model Ostwalda – równanie 3) wynika, że w zakresie szybkości ścinania, w którym występuje ruch laminarny, uogólniony płyn newtonowski charakteryzowany jest przez dwa parametry  $\eta_0$ ,  $\eta_\infty$  - lepkości graniczne przy (odpowiednio) bardzo małej i bardzo dużej szybkości ścinania. Są one wykorzystywane do wyznaczenia wartości lepkości pozornej. Często w modelach lepkości wykorzystywany jest również parametr  $\tau_m$ - naprężenie styczne, przy którym (dla  $\eta_\infty << \eta_0$ ):

$$\eta' = \frac{1}{2}(\eta_0 + \eta_\infty) \tag{5}$$

gdzie:

η' – lepkość pozorna [Pa·s],

 $\eta_0$  – lepkość graniczna przy bardzo małej szybkości ścinania [Pa·s],

 $\eta_{\infty}$ – lepkość graniczna przy bardzo dużej szybkości ścinania [Pa·s].

Z uwagi na fakt, iż dla wielu uogólnionych płynów newtonowskich lepkość  $\eta_{\infty}$  jest dużo mniejsza od  $\eta_0$  równanie (5) można uprościć do następującej postaci:

$$\eta' \approx \frac{1}{2}\eta_0 \tag{6}$$

gdzie:

η' – lepkość pozorna [Pa·s],

 $\eta_0$  – lepkość graniczna przy bardzo małej szybkości ścinania [Pa·s].

Naprężenie styczne odpowiadające lepkości pozornej równej  $\frac{1}{2}\eta_0$ , oznaczamy symbolem  $\tau_{\frac{1}{2}}$ . Powyższe cztery elementy ( $\eta_0$ ,  $\eta_\infty$ ,  $\tau_{\frac{1}{2}}$ .) występują w wielu modelach lepkości [2].

Proponowane przez różnych autorów modele lepkości mają charakter empiryczny, teoretyczny, bądź empiryczno-teoretyczny. Najprostsze funkcje opisują lepkość pozorną

jedynie w wąskich przedziałach szybkości ścinania. Modele lepkości, które umożliwiają obliczenie wartości lepkości w szerokim zakresie szybkości ścinania charakteryzują się zwykle skomplikowaną formułą i rzadko są przydatne do rozwiazywania problemów technicznych.

Z punktu widzenia zakresu stosowania modeli lepkości można je podzielić na trzy grupy [2]:

- modele opisujące lepkość pozorną w zakresie średnich szybkości ścinania,
- modele opisujące lepkość pozorną w zakresie niskich i średnich szybkości ścinania,
- modele opisujące lepkość pozorną w całym zakresie szybkości ścinania dla przepływu laminarnego.

Modelem lepkości dość dokładnie opisującym lepkość pozorną w zakresie średnich szybkości ścinania jest model potęgowy Ostwalda - de Waele (równanie 4).

Zakres niskich i średnich szybkości ścinania można opisać za pomocą modelu opracowanego przez S. B. Ellisa, H. Eyringa lub J. L. Sutterby'ego [2]. Z wymienionych modeli jednym z najczęściej cytowanych w literaturze przedmiotu jest model Ellisa:

$$\eta' = \frac{\eta_0}{1 + \left(\frac{\tau}{\tau_1}\right)^{\alpha - 1}} \tag{7}$$

gdzie:

η' – lepkość pozorna [Pa·s],

 $\eta_0$  – lepkość graniczna przy bardzo małej szybkości ścinania [Pa·s],

τ – naprężenie styczne [Pa],

 $\tau_{\frac{1}{2}}$  – naprężenie styczne odpowiadające lepkości pozornej równej  $\frac{1}{2}\eta_0$  [Pa],

α – wykładnik, dla wielu stopów przyjmuje wartość w przedziale 1-3 [-].

Wykładnik (α-1) jest nachyleniem linii uzyskanej z wykreślenia zależności:

$$\log\left(\frac{\eta_0}{\eta'} - 1\right) = f\left[\log\left(\frac{\tau}{\tau_1}\right)\right] \tag{8}$$

gdzie:

η' – lepkość pozorna [Pa·s],

 $\eta_0$  – lepkość graniczna przy bardzo małej szybkości ścinania [Pa·s],

τ – naprężenie styczne [Pa],

 $\tau_{\frac{1}{2}}$  – naprężenie styczne odpowiadające lepkości pozornej równej  $\frac{1}{2}\eta_0$  [Pa].

Drugim modelem umożliwiającym obliczenie lepkości przy niskich i średnich wartościach szybkości ścinania jest dwuparametrowy model Eyringa:

$$\eta' = \eta_0 \frac{\arcsin \Box(\beta \dot{\gamma})}{\beta \dot{\gamma}} \tag{9}$$

gdzie:

 $\eta'$  – lepkość pozorna [Pa·s],

 $\eta_0$  – lepkość graniczna przy bardzo małej szybkości ścinania [Pa·s],

 $\dot{\gamma}$  – prędkość ścinania [s<sup>-1</sup>],

 $\beta$  – czas charakterystyczny [s].

Sutterby przedstawił uogólnione równanie Eyringa, mające na celu bardziej dokładne opisanie danych doświadczalnych:

$$\eta' = \left[\eta_0 \frac{\arcsin\square(\beta\dot{\gamma})}{\beta\dot{\gamma}}\right]^{\alpha-1} \tag{10}$$

gdzie:

 $\eta'$  – lepkość pozorna [Pa·s],

 $\eta_0$  – lepkość graniczna przy bardzo małej szybkości ścinania [Pa·s],

 $\dot{\gamma}$  – prędkość ścinania [s<sup>-1</sup>],

- $\beta$  czas charakterystyczny[s],
- $\alpha$  stała,  $\alpha$ >1 [-].

W 1961 roku powstał model nazywany od nazwiska twórców (K. Steigera-Trippi, A. Ory) modelem Steigera-Ory:

$$\dot{\gamma} = c_1 \cdot \tau + c_1 \cdot \tau^3 \tag{11}$$

Do obliczania lepkości w całym zakresie szybkości ścinania stosuje się m.in. uogólnienie wzoru (9).

Pierwszym tego typu modelem jest model Powella:

$$\eta' = \eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty}) \left[ \eta_0 \frac{\arcsin \Box(\beta \dot{\gamma})}{\beta \dot{\gamma}} \right]$$
(12)

gdzie:

 $\eta'$  – lepkość pozorna [Pa·s],

 $\eta_0$  – lepkość graniczna przy bardzo małej szybkości ścinania [Pa·s],

 $\eta_{\infty}$  – lepkość graniczna przy bardzo dużej szybkości ścinania [Pa·s],

 $\dot{\gamma}$  – prędkość ścinania [s<sup>-1</sup>],

 $\beta$  – czas charakterystyczny[s].

Model zaproponowany przez Sutterby'ego (10) został uogólniony na cały zakres szybkości ścinania przez Eyringa:

$$\eta' = \eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty}) \left[ \eta_0 \frac{\arcsin \Box(\beta \dot{\gamma})}{\beta \dot{\gamma}} \right]^{\alpha - 1}$$
(13)

gdzie:

 $\eta'$  – lepkość pozorna [Pa·s],

 $\eta_0$  – lepkość graniczna przy bardzo małej szybkości ścinania [Pa·s],

 $\eta_{\infty}$  – lepkość graniczna przy bardzo dużej szybkości ścinania [Pa·s],

 $\dot{\gamma}$  – prędkość ścinania [s<sup>-1</sup>],

$$\beta$$
 – czas charakterystyczny[s],

 $\alpha$  – stała,  $\alpha$ >1 [-].

Cały zakres szybkości ścinania opisuje również model G.R. Seely'ego, który jest modelem trójparametrowym zakładającym, że lepkość zmienia się wykładniczo z naprężeniem:

$$\eta' = \eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty}) \exp - \sigma\tau \tag{14}$$

gdzie:

 $\eta'$  – lepkość pozorna [Pa·s],

 $\eta_0$  – lepkość graniczna przy bardzo małej szybkości ścinania [Pa·s],

 $\eta_{\infty}$  – lepkość graniczna przy bardzo dużej szybkości ścinania [Pa·s],

 $\sigma$  – naprężenie [Pa],

 $\tau$  – naprężenie styczne [Pa].

R.L. Peek, Jr. I D.A. McLean zaproponowali model postaci:

$$\eta' = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{1 + \frac{\tau}{\tau_m}} \tag{15}$$

gdzie:

 $\eta'$  – lepkość pozorna [Pa·s],

 $\eta_0$  – lepkość graniczna przy bardzo małej szybkości ścinania [Pa·s],

 $\eta_{\infty}$ – lepkość graniczna przy bardzo dużej szybkości ścinania [Pa·s],

τ – naprężenie styczne [Pa],

 $\tau_m$  – naprężenie styczne [Pa].

Podobną postać do modelu Peeka i McLeana ma model Rienera-Philippoffa, z tą różnicą, że w tym przypadku stosunek naprężeń występuje w drugiej potędze:

$$\eta' = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{1 + \left(\frac{\tau}{\tau_m}\right)^2} \tag{16}$$

Uogólnienie zależności (14) i (15) stanowi model D.M. Metera [2]:

$$\eta' = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{1 + \left(\frac{\tau}{\tau_m}\right)^{\alpha - 1}} \tag{17}$$

gdzie:

 $\eta'$  – lepkość pozorna [Pa·s],

 $\eta_0$  – lepkość graniczna przy bardzo małej szybkości ścinania [Pa·s],

 $\eta_{\infty}$  – lepkość graniczna przy bardzo dużej szybkości ścinania [Pa·s],

τ – naprężenie styczne [Pa],

 $\tau_m$  – naprężenie styczne [Pa],

 $\alpha$  – wykładnik.

Zaprezentowane poniżej modele stanowią grupę równań, które pierwotnie były opracowane dla polimerów, jednakże obecnie stosowane są również do obliczania wartości współczynnika lepkości metali.

Pierwszym tego typu modelem jest równanie M. M. Crossa [32, 33]:

$$\frac{\eta(\dot{\gamma}) - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \frac{1}{1 + (c \cdot \dot{\gamma})^p} \tag{18}$$

gdzie:

 $\eta(\dot{\gamma})$  – lepkość [Pa·s],

 $\eta_0$  – lepkość graniczna przy bardzo małej szybkości ścinania [Pa·s],

 $\eta_{\infty}$  – lepkość graniczna przy bardzo dużej szybkości ścinania [Pa·s],

- c stała Crossa [-],
- p eksponenta Crossa [-].

Niewielką modyfikację do modelu Crossa wprowadził P. J. Carreau [32, 33]:

$$\frac{\eta(\dot{\gamma}) - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \frac{1}{1 + ((c_1 \cdot \dot{\gamma})^2)^p}$$
(19)

gdzie:

$$\eta(\dot{\gamma})$$
 – lepkość [Pa·s],

 $\eta_0$  – lepkość graniczna przy bardzo małej szybkości ścinania [Pa·s],

 $\eta_{\infty}$  – lepkość graniczna przy bardzo dużej szybkości ścinania [Pa·s],

c<sub>1</sub> – stała Carreau [-],

p – eksponenta Carreau [-].

Modyfikację do równania (19) wprowadził M. Gahleitner [34]:

$$\frac{\eta(\dot{\gamma}) - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \frac{1}{1 + ((c_1 \cdot \dot{\gamma})^{p_1})^p}$$
(20)

gdzie:

 $\eta(\dot{\gamma})$  – lepkość [Pa·s],

 $\eta_0$  – lepkość graniczna przy bardzo małej szybkości ścinania [Pa·s],

 $\eta_{\infty}$  – lepkość graniczna przy bardzo dużej szybkości ścinania [Pa·s],

- c<sub>1</sub> stała Carreau [-],
- p<sub>1</sub> eksponenta Gahleitnera [-], gdy p<sub>1</sub>= 2 model jest tożsamy z modelem (19),

p – eksponenta Carreau [-].

Kolejną modyfikację do modelu (19) wprowadził K. Yasuda tworząc tym samym często cytowane w literaturze [32, 33] równanie umożliwiające obliczenie wartości lepkości płynów pseudoplastycznych:

$$\frac{\eta(\dot{\gamma}) - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \frac{1}{1 + ((\lambda \cdot \dot{\gamma})^{p_1})^{\frac{1 - p}{p_1}}}$$
(21)

gdzie:

 $\eta(\dot{\gamma})$  – lepkość [Pa·s],

 $\eta_0$  – lepkość graniczna przy bardzo małej szybkości ścinania [Pa·s],
- $\eta_{\infty}$  lepkość graniczna przy bardzo dużej szybkości ścinania [Pa·s],
- λ czas relaksacji [s],
- p<sub>1</sub> eksponenta Yasudy [-],
- p indeks: p<1 dla płynów rozrzedzanych ścinaniem, p>1 dla płynów zagęszczanych ścinaniem, p=1 dla płynów idealnie lepkich [-].

Model uwzgledniający krzywą lepkości przy założeniu, że  $\tau = \tau_c$ , gdy lepkość jest równa  $\eta = \frac{\eta_0}{2}$  oraz przy założeniu, że wartość lepkości  $\eta_{\infty}$  jest mniejsza od lepkości  $\eta_0$  został sformułowany przez I. M. Krieghera i T. J. Doughertyeg'o [32, 33]:

$$\frac{\eta(\dot{\gamma}) - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \frac{\tau_c}{\tau_c + \tau}$$
(22)

gdzie:

 $\eta(\dot{\gamma})$  – lepkość [Pa·s],

 $\eta_0$  – lepkość graniczna przy bardzo małej szybkości ścinania [Pa·s],

 $\eta_{\infty}$  – lepkość graniczna przy bardzo dużej szybkości ścinania [Pa·s],

 $\tau_c$  – naprężenie krytyczne [Pa],

 $\tau$  – naprężenie styczne [Pa].

Kolejne równanie uwzgledniające wielkości związane z przepływem tj. lepkość płynu przy prędkości ścinania dążącej od 0 do  $\infty$  zostało opracowane przez G. V. Vinogradova i E. S. Malkina [32]:

$$\frac{\eta(\dot{\gamma}) - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \frac{1}{1 + c_1 \cdot \dot{\gamma}^p + c_2 \cdot \dot{\gamma}^{2p}}$$
(23)

gdzie:

 $\eta(\dot{\gamma})$  – lepkość [Pa·s],

 $\eta_0$  – lepkość graniczna przy bardzo małej szybkości ścinania [Pa·s],

 $\eta_{\infty}$ – lepkość graniczna przy bardzo dużej szybkości ścinania [Pa·s],

c<sub>1</sub>, c<sub>2</sub>, p – stałe [-].

S. B. Ellis i A. W. Sisko [32, 33] opracowali model do obliczenia lepkości dla niskich i dużych szybkości ścinania. Obydwa modele zawierają stałą c równania oraz parametr p:

$$\tau = \eta_0 \cdot \dot{\gamma} + c \cdot \dot{\gamma}^p \tag{24}$$

gdzie:

 $\eta(\dot{\gamma})$  – lepkość [Pa·s],

 $\eta_0$  – lepkość graniczna przy bardzo małej szybkości ścinania [Pa·s],

 $\tau = c \cdot \dot{\gamma}^p + \eta_\infty \cdot \dot{\gamma}$ 

 $\eta_{\infty}$  – lepkość graniczna przy bardzo dużej szybkości ścinania [Pa·s],

 $\dot{\gamma}$  – prędkość ścinania [s<sup>-1</sup>],

c, p – stałe [-].

W. M. Phillips i S. Deutsch [32] opracowali model zawierający odpowiednie współczynniki lepkości. W zależności od wartości prędkości ścinania lepkości  $\eta_0$  oraz  $\eta_{\infty}$  reprezentowane są przez inne współczynniki. W równaniu założono, że przy bardzo małych prędkościach ścinania współczynnik c reprezentuje lepkość  $\eta_0$ , natomiast wyrażenie ( $c_1 \cdot c_2/c_3$ ) reprezentuje lepkość dla  $\eta_{\infty}$ :

$$\tau = c_1 \cdot \frac{1 + c_2 \cdot \dot{\gamma}^2}{1 + c_3 \cdot \dot{\gamma}^2} \cdot \dot{\gamma}$$
(26)

gdzie:

c1 – współczynnik lepkości [Pa·s],

c2 – lepkość graniczna przy bardzo małej szybkości ścinania [Pa·s],

c3 – lepkość graniczna przy bardzo dużej szybkości ścinania [Pa·s],

τ-naprężenie styczne [Pa],

 $\dot{\gamma}$  – prędkość ścinania [s<sup>-1</sup>].

Model Binghama nie zawiera trudnych do bezpośredniej interpretacji w jednostkach fizycznych parametrów (np. n w modelu W. H. Herschela i R. Bulkleya), stąd też powszechnie wyniki przedstawia się w układzie dwóch zmiennych z tego modelu.

Zaletą matematycznego opisu cieczy nienewtonowskich w postaci równań (5-26) jest wyznaczenie jej lepkości pozornej, co znacznie upraszcza procedury algorytmiczne przy programowaniu numerycznym. Do wad powyższego zapisu matematycznego zaliczyć należy konieczność wyznaczania granicznych lepkości pozornych, co nie zawsze jest technicznie i technologicznie możliwe [1].

W badaniach najczęściej wykorzystywanymi do opisu reologicznych zachowań stopów metali lekkich, np. dla aluminium i magnezu są modele Ostwalda, Herschela-Bulkleya, Carreu-Yasudy, Vinogradova-Malkina oraz Binghama [34-38].

(25)

## 3.2. Modele nie uwzględniające parametru reologicznego

W literaturze istnieje liczna grupa modeli umożliwiających obliczenie lepkości dynamicznej płynów przy użyciu wielkości fizycznych, termodynamicznych, etc. W modelach tego typu pomija się wpływ parametrów reologicznych na wartość lepkości dynamicznej. W takim podejściu wartość lepkości dynamicznej jest podawana jako wartość stała - wyliczona z równania. Spośród tej grupy modeli możemy wyróżnić niewielka grupę, w których równania uwzględniają wielkość i kształt cząstek w badanych mediach. Ze względu na konieczność określenia wielkości cząstek modele należące do tej grupy służą do obliczania lepkości zawiesin oraz polimerów.

Jednym z najbardziej znanych tego typu modeli jest model A. Einsteina [39]:

$$\eta_R = \frac{\eta_S}{\eta_L} = 1 + 2.5\Theta_s \tag{27}$$

gdzie:

 $\eta_R$  – lepkość [Pa·s],

 $\eta_s$  – lepkość zawiesiny [Pa·s],

 $\eta_R$  – lepkość pozostałej cieczy[Pa·s],

 $\Theta_{S}$  – ułamek objętościowy cząstek stałych [-].

Równanie Einsteina sprawdza się jedynie przy niewielkich wartościach ułamka objętościowego cząstek stałych  $\Theta_s \leq 0,050$ .

R. Roscoe opracował inne równanie [39]:

$$\eta_R = (1 - R\Theta_S)^{-n} \tag{28}$$

gdzie:

 $\eta_{\rm R}$  – lepkość [Pa·s],

 $\Theta_{S}$  – ułamek objętościowy cząstek stałych [-],

- R parametr określony doświadczalnie (dla cząstek porównywalnych przyjmuje wartość 1,35; dla cząstek o różnym kształcie wartość 2.5),
- n parametr określony doświadczalnie (dla cząstek porównywalnych przyjmuje wartość 1,0; dla cząstek o różnym kształcie wartość 2.5).

Równanie Roscoe wykazuje bardzo dobrą przewidywalność w stosunku do lepkości heterogenicznych stopów krzemianowych (żużli). Zachowanie się stopów krzemianowych

o charakterze heterogenicznym przypomina zachowanie płynu newtonowskiego jedynie przy niewielkim udziale cząstek stałych.

Model Einsteina-Roscoe został zaproponowany jako modyfikacja dwóch powyższych równań, do obliczenia lepkości cieczy z udziałem cząstek stałych [40]:

$$\eta = \eta_0 (1 - af)^{-n} \tag{29}$$

gdzie:

η – lepkość cieczy z cząstkami stałymi (zawiesiny) [Pa·s],

 $\eta_0$  – lepkość cieczy [Pa·s],

f-udział fazy stałej w cieczy [%],

α – odwrotność maksymalnego współczynnika udziału fazy stałej [-],

n – stała zależna od geometrii cząstek (dla cząstek sferycznych = 2,5) [-].

Parametry występujące w modelach lepkości można wyznaczyć z danych doświadczalnych  $(\eta_0, \eta_\infty)$  lub określić, np. za pomocą metody zaproponowanej przez R. H. Stewarta. Metoda ta polega na znalezieniu krzywej doświadczalnej, wykreślonej w odpowiednim układzie współrzędnych, o zbliżonym przebiegu na przygotowanym wcześniej wykresie roboczym [2].

Lepkość jest istotnym parametrem kinetycznym związanym z przenoszeniem pędu w gazach lub cieczach. Mechanizm przenoszenia pędu w cieczach różni się od sposobu przenoszenia pędu w gazach. W gazach pęd przenoszony jest na skutek zderzeń między cząsteczkami, w cieczach w wyniku działania sił międzycząsteczkowych hamujących ich ruch. Różnice w mechanice powodują odmienny charakter temperaturowej zależności, w przypadku gazów lepkość rośnie wraz ze wzrostem temperatury, w przypadku cieczy lepkość maleje wraz ze wzrostem temperatury. Metody obliczeniowe lepkości opierają się głównie na wykazanych doświadczalnie pewnych zależnościach wskazujących związki pomiędzy lepkością cieczy a ich strukturami.

Pierwsza zależność spełniona w przybliżeniu przez ciecze niezasocjowane jest następująca [41]:

$$\eta V = K \tag{30}$$

gdzie:

η – lepkość [P],

K – stała wynosząca około  $(5,6\pm1,3)\cdot10^{-6} \left[\frac{kg\cdot m^2}{s\cdot mol}\right]$ .

Zależność temperaturową lepkości cieczy podał J. Guzman, często jest ona nazywana równaniem Guzmana - Arrheniusa (S. Arrhenius) [41]:

$$\eta = A \cdot e^{\frac{\Delta E_{\eta}}{RT}} \tag{31}$$

gdzie:

η – lepkość [P], A – stała reakcji [-], R – stała gazowa [ $\frac{J}{mol \cdot K}$ ], T – temperatura [K], ΔE<sub>η</sub> – energia aktywacji lepkości [ $\frac{kJ}{mol}$ ].

Określenie stałych z równania Guzmana-Arrheniusa było przedmiotem teoretycznych opracowań, z których autorami jednego z najbardziej znanych byli E. N. C. Andrade i H. Eyring. Andrade założył istnienie układu oscylatorów. Istotą tej teorii jest występowanie drgań (pod kątem prostym do kierunku przepływu), które powodują przekazanie momentu pędu na powierzchnie sąsiednich płaszczyzn [41]:

$$\eta = C \frac{\sqrt{T_m \cdot M}}{\sqrt[3]{V^2}} \tag{32}$$

gdzie:

η – lepkość [P],

C – stała równania  $6,12 \cdot 10^{-4}$ ,

V - stała charakteryzująca objętość atomową danego pierwiastka,

T<sub>m</sub> – temperatura topnienia [K],

M – masa atomowa [u].

Powyższe równanie daje zadowalającą zgodność danych doświadczalnych z obliczeniowymi w pobliżu temperatury topnienia. Jednakże przewidzenie wartości lepkości - przy wykorzystaniu równania E. N. C. Andradego - w wyższych temperaturach jest niemożliwe.

H. Eyring założył, że ciecz można traktować jako fazę pseudokrystaliczną, w której ruchy cząsteczki są ograniczone do drgań wewnątrz przestrzeni utworzonej przez cząsteczki

sąsiednie. Według powyższej teorii przeskok cząsteczki do sąsiadującego z jej klatką wolnego miejsca w sieci pseudokrystalicznej wymaga pokonania bariery energetycznej. Teoria Eyringa prowadzi do następującego wyrażenia na wartość stałej w równaniu Guzmana-Arrheniusa [41]:

$$A \approx \frac{N_0 \Box}{V} \tag{33}$$

gdzie:

 $N_0$  – liczba Avogadry [mol<sup>-1</sup>],

h – stała Plancka [J·s],

V – objętość atomowa  $\left[\frac{m^3}{m\alpha}\right]$ .

Dla cieczy molekularnych, w których wiązania chemiczne są realizowane siłami van der Waalsa, energią aktywacji lepkości może zostać wyznaczona przy pomocy wyrażenia [41]:

$$\Delta E_n \approx 0.41 \Delta E_{vap} \tag{34}$$

gdzie:

 $\Delta E_{\eta}$  – energia aktywacji lepkości [ $\frac{kJ}{mol}$ ],

 $\Delta E_{vap}$  – molowa energia wewnętrzna parowania  $\left[\frac{kJ}{mal}\right]$ .

Powyższe równanie jest konsekwencją stwierdzonego doświadczalnie faktu, że wartość potencjału energetycznego przeskoku można wiązać z wartością molowej energii wewnętrznej parowania cieczy. Jeżeli dodatkowo założymy, że para cieczy zachowuje się jak gaz doskonały, oraz pomijając objętość cieczy w porównaniu z objętością gazu uzyskujemy równanie w następującej postaci [41]:

$$\eta = \frac{N_0 \Box}{V} e^{3.8 \frac{T_s}{T}} \tag{35}$$

gdzie:

 $\eta$  – lepkość [P], N<sub>0</sub> – liczba Avogadry [mol<sup>-1</sup>], h – stała Plancka [J·s], V – objętość atomowa [ $\frac{m^3}{mol}$ ], T<sub>s</sub> – bezwzględna temperatura wrzenia cieczy pod normalnym ciśnieniem [K],

T – temperatura [K].

Dokładność powyższego wzoru jest niewielka - w szczególności dla cieczy niemolekularnych, dlatego też stosuje się go tylko do obliczeń szacunkowych.

E. T. Turkdogan podał prostą korelację między wartością energii aktywacji lepkości a temperaturą topnienia metali i uzyskał następującą zależność [41, 42]:

$$\log \Delta E_n = 1,36 \log T_m - 3,418 \tag{36}$$

gdzie:

 $\Delta E_{\eta}$  – energia aktywacji [ $\frac{kJ}{mol}$ ],

T<sub>m</sub> – bezwzględna temperatura topienia [K].

Przepływ lepki może zostać opisany w ujęciu prędkości procesu, podobnie jak ma to miejsce w przypadku zajścia reakcji chemicznej, czy dyfuzji. Zależność lepkości od temperatury można wyznaczyć za pomocą równania H. Weymanna i J. Frenkela [40]:

$$\eta = A^{W} \cdot T \cdot exp\left(\frac{E_{\eta}^{W}}{RT}\right)$$
(37)

gdzie:

η – lepkość [Pa·s], A – stała [-], W – stała [-], T – temperatura [K], Eη – energia aktywacji  $[\frac{kJ}{mol}]$ , R – stała gazowa  $[\frac{J}{mol\cdot K}]$ .

J. Chipman analizując temperaturową zależność lepkości metali na podstawie modelu strukturalnego cieczy J. G. Kirkwooda podał następującą zależność [41]:

$$\eta^* (V^*)^2 = f(T^*) \tag{38}$$

gdzie:

$$\eta^* = \frac{\eta \cdot \delta^2 N_0}{\sqrt{MRT}} \tag{39}$$

$$T^* = \frac{kT}{s} \tag{40}$$

$$V^* = \frac{1}{n \cdot \delta^2} \tag{41}$$

gdzie:

η – lepkość [Pa·s],

 $\delta$  – odległość międzyatomowa w krysztale [Å],

N<sub>0</sub> – liczba Avogadro [mol<sup>-1</sup>],

R – stała gazowa 
$$\left[\frac{J}{mol \cdot K}\right]$$
,

- $\frac{\varepsilon}{k}$  stałe Lenarda-Jonesa [K],
- T temperatura [K],
- n liczba atomów w jednostce [-].

Wartości parametrów k/ɛ w funkcji bezwzględnej temperatury topnienia metali dają prostą zależność:

$$\frac{k}{\varepsilon} = \frac{1}{5,20T_m} \tag{42}$$

Powyższą zależność można wykorzystać do oszacowania lepkości metali (z wyjątkiem niskotopliwych) w przypadku gdy inne dane są niedostępne.

T. Iida i R. I. L. Guthrie także w oparciu o równania teoretyczne zaproponowali wyrażenie na obliczenie parametru A (37) [41]:

$$A = \frac{5.7 \cdot 10^{-5} M \sqrt{T_m}}{\sqrt{V_m^3 \exp\left(\frac{\Delta E_\eta}{RT_m}\right)}}$$
(43)

gdzie:

M – masa molowa [u],

Tm – bezwzględna temperatura topnienia [K],

 $V_m$  – objętość atomowa w bezwzględnej temperaturze topnienia  $[\frac{m^3}{mol}]$ ,

 $\Delta E_{\eta}$  – energia aktywacji  $\left[\frac{kJ}{mol}\right]$ .

Dla metali wysokotopliwych energię aktywacji lepkości można oszacować z zależności:

$$\Delta E_{\eta} = 5,06\sqrt{T_m} \tag{44}$$

gdzie:

T<sub>m</sub> – bezwzględna temperatura topnienia [K].

Dla metali niskotopliwych (Hg, Ga, K, In, Sn, Bi, Pb) powyższe równanie przyjmuje postać:

$$\Delta E_{\eta} = 3,14\sqrt{T_m} \tag{45}$$

gdzie:

T<sub>m</sub> – bezwzględna temperatura topnienia [K].

Istnieje wiele empirycznych zależności opisujących zmianę lepkości ciekłych roztwór binarnych. Arrhenius podał następujące równanie [41]:

$$\log \eta_{1-2} = X_1 \log \eta_1 + X_2 \log \eta_2 \tag{46}$$

gdzie:

X – ułamek molowy składnika [ppm].

J. Kendall i K. P. Monroe podali zależność w następującej postaci [41]:

$$\log \eta_{1-2} = X_1 \log \sqrt[3]{\eta_1} + X_2 \log \sqrt[3]{\eta_2}$$
(47)

gdzie:

X – ułamek molowy składnika [ppm].

Równanie Einsteina-Roscoe (29) jest najczęściej przywoływanym w literaturze równaniem opisującym zachowanie ciekłych układów jonowych [43-50].

## 3.3. Modele do obliczania lepkości metali

W podgrupie modeli niereologicznych wyróżnia się równania umożliwiające obliczenie wartości współczynnika lepkości dynamicznej metali i ich roztworów. Do jednego

z najprostszych i najwcześniejszych zależności tego typu należy równanie opracowane przez E. A. Moelwena- Hughesa [51-53]:

$$\eta = (\eta_1 X_1 + \eta_2 X_2) \left( 1 - 2 \frac{\Delta H_m}{RT} \right)$$
(48)

gdzie:

 $\eta$  – lepkość roztworu [Pa·s],

 $\eta_1, \eta_2 - lepkość metali [Pa \cdot s],$ 

X – ułamek molowy składnika [ppm],

 $\Delta H_m$  – molowa entalpia mieszania [ $\frac{kJ}{mol}$ ],

R – stała gazowa 
$$\left[\frac{J}{mol \cdot K}\right]$$
,

T - temperatura [K].

W 1987 roku D. Sichen, J. Boygen, S. Seetharaman zaproponowali do obliczania lepkości roztworów wieloskładnikowych następujące równania [51]:

$$\eta = A \exp\left(\frac{G^*}{RT}\right) \tag{49}$$

$$A = \frac{\Box N \rho}{M} \tag{50}$$

$$G^{*} = \sum_{i=1}^{n} X_{i} G_{i}^{*} + RT \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{k=i+1}^{n} X_{i} X_{k} + \Delta G'$$
(51)

gdzie:

 $G^*$  – energia aktywacji Gibbsa  $[\frac{kJ}{mol}]$ ,  $\Delta G'$  – zmiana energii swobodnej Gibbsa  $[\frac{kJ}{mol}]$ ,  $G1^*$ ,  $G2^*$  – energia aktywacji składników  $[\frac{kJ}{mol}]$ , R – stała gazowa  $[\frac{J}{mol \cdot K})]$ ,  $\rho$  – gęstość stopu  $[\frac{g}{m^3}]$ , N – liczba Avogadro [mol<sup>-1</sup>], h – stała Plancka [J·s], M – masa atomowa składników stopu [u]. Powyższa zależność została zmodyfikowana przez S. Seetharamana i D. Sichena do postaci [51]:

$$G^* = \sum_{i=1}^{n} X_i G_i^* + 3RT \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{k=i+1}^{n} X_i X_k + \Delta G'$$
(52)

Model L. Ya. Kozlova, L. M. Romanova, N. N. Petrowa podobnie jak model Moelwyna-Hughesa wykorzystuje również do prognozowania wartości lepkości przy wykorzystaniu funkcji termodynamicznych [51]:

$$ln(\eta) = \sum_{i=1}^{n} X_i \, ln(\eta_i) - \frac{\Delta H_m}{3RT}$$
(53)

zatem

$$\eta = \exp\left[\sum_{i=1}^{n} X_i \ln(\eta_i) - \frac{\Delta H_m}{3RT}\right]$$
(54)

gdzie:

 $\eta$  – lepkość roztworu [Pa·s],

 $\eta_i - lepkość \; składników \; [Pa \cdot s],$ 

Xi – ułamek molowy składnika [ppm],

 $\Delta H_m$  – molowa entalpia mieszania [ $\frac{kJ}{mol}$ ],

R – stała gazowa 
$$\left[\frac{f}{mol\cdot K}\right]$$
,

T - temperatura [K].

Model T. Iidy, M. Uedy i Z. Mority uwzględnia poza wymienionymi wyżej wielkościami fizycznymi również: wartości promieni jonowych Paulinga, molową nadmiarową energię swobodną Gibbsa [51]:

$$\eta = (\eta_1 X_1 + \eta_2 X_2) \left\{ 2 \left[ 1 + \frac{X_1 X_2 (\sqrt{m_1} - \sqrt{m_2})^2}{(X_1 \sqrt{m_1} + X_2 \sqrt{m_2})^2} \right]^{\frac{1}{2}} - 1 - \frac{5 X_1 X_2 (d_1 - d_2)^2}{X_1 d_1^2 + X_2 d_2^2} - \Delta \right\}$$
(55)

$$\Delta = 0.12 \frac{\Delta H_m}{RT} \tag{56}$$

lub

$$\Delta = 0.12 \frac{\Delta G^E}{RT} \tag{57}$$

gdzie:

 $\eta$  – lepkość roztworu [Pa·s],

- $\eta_1, \eta_2 lepkość stopu [Pa \cdot s],$
- $X_1, X_2$  stężenie składników w ułamkach molowych  $\left[\frac{mol}{m^3}\right]$ ,
- d<sub>1</sub>, d<sub>2</sub> promienie jonowe Paulinga [Å],
- $m_1$ ,  $m_2$  masy atomowe [u],
- R stała gazowa  $\left[\frac{J}{mol\cdot K}\right]$ ,
- T temperatura [K],
- $\Delta H_{\rm m}$  entalpia tworzenia [ $\frac{kJ}{mol}$ ],
- $\Delta G^{E}$  nadmiarowa objętość molowa stopu n-składnikowego [-].

W roku 2004 G. Kaptay opublikował równanie, które stanowiło modyfikację równania Seetharamana i Du Sichena (z roku 1987). W modelu Kaptaya w równaniu na energię aktywacji Gibbsa nastąpiła zamiana nadmiarowej energii swobodnej Gibbsa na entalpię mieszania mnożoną przez współczynnik α [51]:

$$\eta = \frac{\Box N}{\sum_{i=1}^{n} X_i V_i + \Delta V^E} \cdot exp\left(\frac{\sum_{i=1}^{n} X_i \Delta G_i - \alpha \Delta H_m}{RT}\right)$$
(58)

gdzie:

h – stała Plancka [J·s],

N – liczba Avogadro [mol<sup>-1</sup>],

- X<sub>i</sub> ułamek molowy składnika [ppm],
- $V_i$  objętość molowa składników stopu [ $\frac{m^3}{m\alpha l}$ ],
- $\Delta V^{E}$  nadmiarowa objętość molowa stopu n-składnikowego [-],
- $\Delta G_i$  zmiana energii swobodnej Gibbsa składników stopu [ $\frac{kJ}{mal}$ ],
- α-współczynnik równy 0.155-0.015 [-],
- $\Delta H_{\rm m}$  entalpia tworzenia [ $\frac{kJ}{mol}$ ],
- R stała gazowa  $\left[\frac{J}{mol\cdot K}\right]$ ,
- T temperatura [K].

M. Kucharski zaproponował wykorzystanie do obliczania lepkości ciekłych roztworów współczynników aktywności składników, cząstkowe objętości molowe oraz lepkości [21, 51]:

$$\eta = X_1 \frac{V_1}{V} \left(\frac{\beta}{\beta_1}\right)^2 \gamma_1^{\alpha} \eta_1 + X_2 \frac{V_2}{V} \left(\frac{\beta}{\beta_2}\right)^2 \gamma_2^{\alpha} \eta_2$$
(59)

$$\beta = \sqrt[3]{X_1} V_1 + \sqrt[3]{X_2} V_2 \tag{60}$$

$$\beta_1 = \sqrt[3]{X_1} V_1 + \frac{\sqrt[3]{(X_2 V_2)^4}}{V_1} \tag{61}$$

$$\beta_2 = \sqrt[3]{X_2}V_2 + \frac{\sqrt[3]{(X_1V_1)^4}}{V_2} \tag{62}$$

gdzie:

- $\eta$  lepkość roztworu [Pa·s],
- $\eta_1, \eta_2$  lepkość metali [Pa·s],
- X<sub>i</sub> ułamek molowy składnika [ppm],
- V objętość molowa stopu  $\left[\frac{m^3}{mol}\right]$ ,
- $V_i$  cząstkowe objętości molowe składników stopu  $\left[\frac{m^3}{m\alpha^2}\right]$ ,
- $\gamma_i$  współczynnik aktywności składników [-],
- α eksperymentalnie dobrany parametr [-].

# 4. Opracowane modele do obliczania współczynnika lepkości dynamicznej ciekłych roztworów oraz stopów żelaza i magnezu

W tej części zaprezentowano przykładowe modele służące do obliczania wartości współczynnika lepkości dynamicznej ciekłych roztworów żelaza oraz ciekłych i stałociekłych roztworów magnezu.

## 4.1. Modele do obliczania współczynnika lepkości dynamicznej ciekłych roztworów żelaza

Do opracowania statystycznych modeli matematycznych opisujących zależność wartości współczynnika lepkości dynamicznej ciekłych roztworów żelaza od składu chemicznego oraz parametru reologicznego wykorzystano wyniki pomiarów reologicznych zrealizowanych dla ośmiu składów chemicznych.

Do budowy modeli wykorzystano następujące parametry:

- skład chemiczny (zawartość procentową: C, Mn, Si, P, S, Cu, Cr, Ni, Mo, V);
- wartość prędkości obrotowej;

- wartość temperatury;
- wartość prędkości ścinania;
- wartość naprężenia stycznego;
- wartość momentu skręcającego;
- wartość lepkości.

Przygotowane dane zostały poddane analizie z użyciem metody liniowej regresji wielokrotnej w celu otrzymania równania opisującego zależność pomiędzy wartością współczynnika lepkości dynamicznej a składem chemicznym, parametrem reologicznymi i temperatura. W trakcie analizy danych opracowano kilkanaście modeli opisujących powyższa zależność. W każdym przypadku zmienną zależną (wyjściową) był współczynnik lepkości dynamicznej, natomiast pozostałe dane stanowiły zmienne niezależne (wejściowe). Dla każdego modelu, ze względu na fizykalne powiązanie między sobą (zależność fizyczną), uwzględniano tylko jeden parametr reologiczny: prędkość ścinania (opcjonalnie prędkość obrotowa,), naprężenie styczne, moment skręcający. W trakcie analizy stwierdzono, że równania, w których uwzględniono naprężenie styczne, jako zmienną opisującą charakter reologiczny badanych roztworów, cechowały się lepszym dopasowaniem. Do oceny jakości modeli wykorzystano następujące parametry: współczynnik determinacji wielokrotnej R<sup>2</sup>, test Fishera-Snedecora F oraz studenta określany jako wartość statystyki testowej t [55, 57-59]. Modele zostały opracowane przy założeniu poziomu istotności α równego 0,05. Ponadto w celu uzyskania modelu o jeszcze lepszym dopasowaniu dokonano przekształcenia wartości uzyskanych z eksperymentów, w taki sposób aby uzyskane wielkości były tego samego rzędu stosując metodę logarytmowania, podnoszenia do potęgi itp. Opracowano nieliniowy model MKH2 oraz model liniowy MKH3 [60].

W przypadku **modelu MKH2** sformułowano równanie opisujące zależność lepkości ciekłej stali od: składu chemicznego, temperatury, naprężenia ścinającego w następującej postaci:

$$\eta = -0.008183 \cdot Mn^{3} + 0.08477 \cdot \sqrt[3]{Ni} + 0.8355 \cdot \sqrt[3]{S} + 0.04064 \cdot \sqrt[3]{Cu} - 0.1273 \cdot \sqrt[3]{Cr} + 0.1644 \cdot Mo + 0.1738 \cdot C - 0.01759 \cdot Si + 0.0975 \cdot \log T + 0.01767 \cdot \tau + 0.07076$$
(63)

gdzie:

h - lepkość ciekłej stali [Pa·s],

Mn - zawartość manganu [%],

- Ni zawartość niklu [%],
- S zawartość siarki [%],
- Cu zawartość miedzi [%],
- Cr zawartość chromu [%],
- Mo zawartość molibdenu [%],
- C zawartość węgla [%],
- Si zawartość krzemu [%],
- T -temperatura stopu [° C]
- $\tau$  naprężenie styczne [Pa].

Formuła MKH2 opisuje wartość współczynnika lepkości dynamicznej za pomocą dziesięciu zmiennych oraz wyrazu wolnego. W modelu występują funkcje potęgowe, funkcja logarytmiczna oraz liniowa. Model MKH2 uwzględnia zawartość następujących składników stopowych stali: manganu, niklu, siarki, miedzi, chromu, molibdenu, węgla, krzemu oraz wartość temperatury, naprężenia stycznego. Obliczony współczynnik determinacji wielokrotnej dla powyższego równania wynosi  $R^2 = 0,944$ . Wartość współczynnika Fishera-Snedecora jest równa 3468,032; przy krytycznym (odczytanym z tablic dla  $n_1 = 9, n_2 = 2050$ ) F równym 1,88. Test hipotezy przeprowadzony z wykorzystaniem p-wartości (0,000) potwierdził istnienie zależności pomiędzy analizowanymi zmiennymi. Standardowy błąd estymacji wynosi 0,12.

**Model MKH3** jest równaniem liniowym, co różni go od formuły MKH2. Model MKH3 przyjmuje postać:

- $\eta = -0.024 \cdot Mn + 0.0556 \cdot Si 0.02697 \cdot Cr 0.00183 \cdot Ni + 0.1062 \cdot Mo + 6.792 \cdot P 0.2907 \cdot Cu + 0.7835 \cdot V 0.00002053 \cdot T + 0.01767 \cdot \tau 0.04884$ (64) gdzie:
- h lepkość ciekłej stali [Pa·s],
- Mn zawartość manganu [%],
- Si zawartość krzemu [%],
- Cr zawartość chromu [%],
- Ni zawartość niklu [%],
- Mo zawartość molibdenu [%],
- P zawartość fosforu [%],
- Cu zawartość miedzi [%],
- C zawartość wanadu [%],

- T temperatura stopu [° C]
- $\tau$  naprężenie styczne [Pa].

Model MKH3 opisuje wartość współczynnika ciekłej stali za pomocą funkcji liniowych oraz wyrazu wolnego. Równanie to zawiera dziesięć zmiennych oraz wyraz wolny. Formuła MKH3 uwzględnia zawartość następujących składników stopowych stali: manganu, krzemu, chromu, niklu, molibdenu, fosforu, miedzi, wanadu oraz wartość temperatury i naprężenia stycznego. Równanie MKH3 opisuje zależność współczynnika lepkości dynamicznej ciekłej stali od składu chemicznego, temperatury oraz naprężenia stycznego, jako funkcję liniową. Model ten zawiera dziesięć zmiennych, tak samo jak model poprzedni. W modelu MKH3, w przeciwieństwie do MKH2, uwzględniona jest zawartość fosforu i wanadu, natomiast również - nie uwzględniona zawartość węgla. Obliczony współczynnik determinacji wielokrotnej dla równania MKH3 wynosi  $R^2 = 0.943$ . Wartość współczynnika Fishera-Snedecora jest równa 3400,107; przy krytycznym (odczytanym z tablic dla  $n_1=9$ ,  $n_2= 2050$ ) F równym 1,88. Test hipotezy przeprowadzony z wykorzystaniem p-wartości (0,000) potwierdził istnienie zależności pomiędzy analizowanymi zmiennymi. Standardowy błąd estymacji wynosi 0,12.

## 4.2. Modele do obliczania współczynnika lepkości dynamicznej ciekłych oraz stałociekłych roztworów i stopów magnezu

Poniżej zaprezentowane modele opracowane w oparciu o analizę wyników pochodzących z badań reologicznych trzech stopów magnezu różniących się składem chemicznym.

W celu stworzenia modeli reologicznych wykorzystano ponad 750 rekordów zawierających w każdym wierszu następujące dane:

- skład chemiczny (zawartość procentowa pierwiastków: Al, Mn, Zn, Nd, Y, TR, Zr, Gd, Mg).
- wartość prędkości ścinania;
- wartość naprężenia stycznego;
- wartość momentu skręcającego;
- wartość temperatury;
- wartość lepkości.

Opracowano dwa modele reologiczne do obliczania współczynnika lepkości dynamicznej ciekłych oraz stało-ciekłych roztworów i stopów magnezu w oparciu o algorytm wielokrotnej regresji liniowej.

Pierwszy model został opracowany za pomocą pomiarów reologicznych wykonanych na danych stopach magnezu zarówno w stanie stało-ciekłym jak i ciekłym oraz ich składu chemicznego. Równanie opisuje zależność między współczynnikiem lepkości dynamicznej stopu magnezu a naprężeniem stycznym, składem chemicznym, temperaturą oraz wyrazem wolnym.

 $\log \eta = 0.872 \cdot \log \tau + 0.880 \cdot Mg - 3.607 \cdot Gd + 0.013 \cdot T - 88.672$ (65) gdzie:

η – lepkość stopu magnezu [Pa·s],

τ – naprężenie styczne [Pa],

Mg – zawartość magnezu [%],

Gd – zawartość gadolinu [%],

T – temperatura stopu [°C].

Model opisuje wartość współczynnika lepkości za pomocą czterech zmiennych niezależnych oraz wyrazu wolnego. W wyniku przeprowadzonej analizy stwierdzono, że najdokładniejszy opis zmiennej zależnej uzyskano przy uwzględnieniu zawartości magnezu (Mg) oraz gadolinu (Gd). Model (65) posiada współczynnik determinacji wielokrotnej R<sup>2</sup> równy 0,827, przy standardowym błędzie oszacowania wynoszącym 0,37. Wartość współczynnika Fishera-Snedecora jest równa 902,967. Istotność p dla każdej ze zmiennych niezależnych wynosiła mniej niż 0,001, co potwierdza istnienie zależności między analizowanymi zmiennymi.

**Drugi model** został opracowany za pomocą pomiarów reologicznych wykonanych na dla stopów magnezu zarówno w stanie ciekłym, jak również stało-ciekłym. Równanie opisuje zależność między współczynnikiem lepkości dynamicznej stopu magnezu a naprężeniem stycznym, zawartością magnezu, temperaturą oraz wyrazem wolnym:

$$\log \eta = 0.717 \cdot \log \tau - 0.087 \cdot Mg + 0.005 \cdot T + 3.742$$
 (66)

gdzie:

η – lepkość stopu magnezu [Pa·s],

τ – naprężenie styczne [Pa],

T – temperatura stopu [°C].

Model opisuje wartość współczynnika lepkości za pomocą trzech zmiennych niezależnych oraz wyrazu wolnego. Równanie 66, w przeciwieństwie do modelu pierwszego, nie uwzględnia zawartości gadolinu, a jedynie zawartość magnezu. Usunięcie gadolinu z równania, mimo zmniejszenia współczynnika dopasowania modelu, było umotywowane faktem, że nie każdy badany stop posiada Gd w swoim składzie chemicznym.

Model (66) posiada współczynnik determinacji wielokrotnej R<sup>2</sup> równy 0,808, przy standardowym błędzie oszacowania wynoszącym 0,39. Wartość współczynnika Fishera-Snedecora jest równa 1057,913. Istotność p dla każdej ze zmiennych niezależnych wynosiła mniej niż 0,001, co potwierdza istnienie zależności między analizowanymi zmiennymi.

W celu opracowania modelu do obliczania współczynnika lepkości dynamicznej ciekłych oraz stało-ciekłych roztworów i stopów magnezu o jeszcze lepszym stopniu dopasowania i mniejszym błędzie estymacji trzeba przeprowadzić kolejne wiarygodne eksperymenty, których wyniki zostaną uwzględnione w dalszych analizach statystycznych.

## 5. Podsumowanie

Spotykane w publikacjach modele lepkości najczęściej nie zawierają parametrów termodynamicznych oraz reologicznych w jednym równaniu, są one formułami termodynamicznymi, bądź reologicznymi. Jednocześnie większość modeli opracowanych do obliczania lepkości roztworów i stopów metali stanowi grupę równań teoretycznych, bądź półempirycznych. Co więcej przeprowadzone w ramach realizowanych projektów symulacje wykazały różnice w strukturze przepływu ciekłej stali w kadzi pośredniej, dla danych tablicowych oraz danych eksperymentalnych. Współczesna aparatura – taka jak wysokotemperaturowy reometr z łożyskiem powietrznym - oraz oprogramowanie umożliwiają wykonanie wiarygodnych, wysokotemperaturowych eksperymentów, w oparciu o które można sformułować modele, służące do obliczania wartości współczynnika lepkości ciekłych oraz stało-ciekłych układów metalurgicznych za pomocą wartości składu chemicznego oraz parametru reologicznego.

## Literatura

- [1] Ferguson, J., Kembłowski, Z. (1995). Reologia stosowana płynów. Łódź, Wydawnictwo MARCUS.
- [2] Kembłowski, Z. (1973). Reometria płynów nienewtonowskich. Warszawa, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne.

- [3] Reiner, M.(1958). Reologia teoretyczna. Warszawa, Państwowe Wydawnictwo Naukowe.
- [4] Izaak, P. (2012). *Reologia zawiesin ceramicznych*. Kraków, Wydawnictwa AGH.
- [5] Karbowniczek, M. (1998). *Pienienie żużla w procesach stalowniczych*. Kraków, Uczelniane Wydawnictwo Naukowo-Dydaktyczne.
- [6] Rogal, Ł., Dutkiewicz, J. (2010). Opracowanie technologii i charakterystyka mikrostruktury stali narzędziowych X210CrW12 oraz HS6-5-2 po kształtowaniu tiksotropowym. In K. Świątkowski (Ed.) *Polska Metalurgia w latach 2006-2010*, (pp. 846–853), Komitet Metalurgii Polskiej Akademii Nauk, Kraków: Wydawnictwo Naukowe Akapit.
- [7] Terzieff, P. (2008). The viscosity of liquid alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 453 (1-2), 223–240. DOI: 10.1016/j.jallcom.2006.11.074.
- [8] Ślęzak, M. & Warzecha, M. (2020). Investigations of liquid steel viscosity and its impact as the initial parameter on modeling of the steel flow through the tundish, *Materials*, 13(21), 1-20. DOI: 10.3390/ma13215025.
- [9] Ślęzak, M. (2015). Mathematical models for calculating the value of dynamic viscosity of a liquid, Archives of Metallurgy and Materials, 60(2A), 581–589. DOI: 10.1515/amm-2015-0177.
- [10] Korolczuk-Hejnak, M., Migas, P. & Ślęzak, W. (2013). Determination of the liquid steel viscosity curves using a high temperature rheometer. *Journal of Physics. Conference Series*, 602, 012037-1–012037-6. DOI: 10.1088/1742-6596/602/1/012037.
- [11] Korolczuk-Hejnak, M., Migas, P., Ślęzak, W. (2014). Rheological behaviour of chosen liquid ferrous solutions. In Metal 2014 : 23<sup>rd</sup> international conference on Metallurgy and Materials, 21-23 May 2014 (p. 165-170), Brno, Czech Republic, TANGER Ltd.
- [12] Korolczuk-Hejnak, M. (2014). Empiric formulas for dynamic viscosity of liquid steel based on rheometric measurements, *High Temperature* 52(5), 667–674. DOI: 10.1134/S0018151X14050095.
- [13] Korolczuk-Hejnak, M., Migas, P. (2012). Selected grades of steel as rheologically defined liquid bodies, *Archives of Metallurgy and Materials*, 57(2), 583–591. DOI: 10.2478/v10172-012-0062-z.
- [14] Korolczuk-Hejnak, M., Migas, P., Ślęzak, W., Karbowniczek M. (2014). Wykorzystanie wysokotemperaturowych badań reometrycznych w analizie systemów ciekłych, stałych, stało-ciekłych występujących w metalurgii żelaza. In K. Świątkowski (Ed.) *Polska metalurgia w latach 2011–2014* : *monografia* (pp. 87–105). Komitet Metalurgii Polskiej Akademii Nauk. — Kraków : Wydawnictwo Naukowe "AKAPIT".
- [15] Sołek, K., Korolczuk-Hejnak, M. & Karbowniczek, M. (2011). An analysis of steel viscosity in the solidification temperature. *Archives of Metallurgy and Materials*. 56(3), 593–598. DOI: 10.2478/v10172-011-0063-3.
- [16] Sołek, K., Korolczuk-Hejnak, M., Ślęzak, W., Karbowniczek, M. (2011). An analysis of HS6-5-2 steel viscosity in the semi-solid state. In ESAFORM 2011 : The 14th international conference on Material Forming, 27–29 April 2011 (p. 103), Belfast, Queen's University Belfast.
- [17] Sołek, K., Korolczuk-Hejnak, M., Ślęzak, W., Karbowniczek, M. (2010). Własności reologiczne stopów metali w stanie stało-ciekłym wykazujących tiksotropię. In: Dziubiński M., Antosik K. (Eds.) *Reologia – teoria i zastosowanie, T. 1* (153–159).
- [18] Ślęzak, M., Karbowniczek, M., Migas, P. & Ślęzak, W. (2021). High temperature study of industrial slag from further modelling point of view. *Archives of Metallurgy and Materials*. 66(2), 637-643. DOI: 10.24425/amm.2021.135901.
- [19] Migas, P. & Ślęzak, M. (2015). High-temperature rheometry of blast furnace synthetic slags doped with TiO2 and TiN. *Metallurgy and Foundry Engineering*. 41(1), 17–28. DOI: 10.7494/mafe.2015.41.1.17.
- [20] Ślęzak, W., Korolczuk-Hejnak, M., Migas, P. (2015). High temperature rheometric measurements of mould powders. Archives of Metallurgy and Materials. 60(1), 289–294. DOI: 10.1515/amm-2015-0046.
- [21] Migas, P. & Korolczuk-Hejnak, M. (2014). Semi-solid state of blast furnace slag admixtures of Al2O3. *Archives of Metallurgy and Materials*. 59(1), 173–182. DOI: 10.2478/amm-2014-0028.
- [22] Migas, P. & Korolczuk-Hejnak, M. (2014). Rheology of blast furnace slags with defined concentrations of titanium oxides. *Key Engineering Materials*. 611–612, 1645–1656. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.611-612.1645.
- [23] Migas, P. & Korolczuk-Hejnak, M. (2014). High temperature rheometry of molten and semi-solid ionic solutions bearing aluminium and titanium oxides, *Acta Metallurgica Slovaca Conference*. 4, 165–171.
- [24] Ślęzak, M. (2019). Mathematical description of semi-solid magnesium alloys behaviour by using rheological models. *Materials Science Forum*. 952, 37–44. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.952.37.
- [25] Ślęzak, M. (2019). Investigation of rheological behaviour of liquid and semi-solid magnesium alloys of Mg-Zn-Al, Mg-Zn-RE groups. *High Temperature*. 57(6), 863–869. DOI: 10.1134/S0018151X19060142.

- [26] Ślęzak, M. (2018). Study of semi-solid magnesium alloys (with RE elements) as a non-Newtonian fluid described by rheological models. 8(4), 1–13. DOI: 10.3390/met8040222.
- [27] Ślęzak, M., Bobrowski, P. & Rogal, Ł. (2018). Microstructure analysis and rheological behavior of magnesium alloys at semi-solid temperature range. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 27(9), 4593–4605. DOI: 10.1007/s11665-018-3571-8.
- [28] Krzyżanowski, M., Majta, J., Muszka, K., Ślęzak, M., Randman D. (2017). Towards improvement of formability of magnesium alloys. In Neighbour, G.B., Orifige I. (eds.) *Thoughts and reflections on the use* of magnesium. (pp. 44-52). Birmingham, Birmingham City University.
- [29] Malkin A., Isayev A. (2006). *Rheology Concepts, Methods and Applications*. Toronto, ChemTec Publishing.
- [30] Mazumdar D., Evans J. (2010). Modeling of steelmaking processes. USA, CRC Press Taylor and Francis Group.
- [31] Deshpande, A., Krishnan, J., Kumar, P.S. (2010). Rheology of complex fluids, Springer, New York.
- [32] Mezger, T. (2006). *The rheology handbook. For users of rotational and oscillatory rheometers. 2nd revision*, Vincentz Network GmbH&Co, Hannover.
- [33] Wiśniowski, R. & Skrzypaszek, K. (2006). Analiza modeli reologicznych stosowanych w technologiach inżynierskich, *Wiertnictwo nafta gaz*, 23(1), 523–532.
- [34] Kapranos, P., Kirkwood, D.H. & Sellars, C.M. (1993). Semi-Solid Processing of Aluminium and High Melting Point Alloys. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B. J. of Eng. Man. 207, 1-8, DOI:10.1243/PIME PROC 1993 207 055 02.
- [35] Brabazon, D., Browne, D.J. & Carr, A.J. (2003). Experimental investigation of the transient and steady state rheological behaviour of Al–Si alloys in the mushy state. *Mat. Sci. Eng. A-Struct.* 356, 69-80. DOI:10.1016/S0921-5093(03)00158-8.
- [36] Kim, W.Y., Kang, C.G. & Lee, S.M. (2010). Effect of viscosity on microstructure characteristic in rheological behaviour of wrought aluminium alloys by compression and stirring process. *Mater. Sci. Tech-Lond.* 26, 20-30. DOI:10.1179/174328407X226752.
- [37] Hsueh-I, Ch. & Jyh-Chen, C. (2006). Thixotropic Behavior of Semi-Solid Magnesium Alloy. Solid State Phenomena. 116-117, 648-651. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.116-117.648
- [38] Yan, H., Rao, Y., Chen, G. (2015). Rheological Behavior of Semi-Solid AZ91D Magnesium Alloy at Steady State. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 30(1), 162-165.DOI: 10.1007/s11595-015-1119-4.
- [39] Kondratiev E. & Jak, E. (2001). Modeling of Viscosities of the Partly Crystallized Slags in the Al2O3-CaO-FeO-SiO2 System. *Metallurgicall and Materials Transaction*. 32B(6), 1027–1032. DOI: https://doi.org/10.1007/s11663-001-0091-x.
- [40] Seok, S., Jung, S., Lee, Y. & Min D. (2007). Viscosity of highly basic slag. ISIJ International. 47(8), 1090– 1096. DOI: 10.2355/isijinternational.47.1090.
- [41] Botor, J. (1999). Podstawy metalurgicznej inżynierii procesowej, Gliwice, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej.
- [42] Turkdogam, E.T. & Bills P.M. (1960). A critical rewiev of viscosity CaO-MgO-Al2O3-SiO2 melts. American Ceramic Society Bulletin. 39, 682–687.
- [43] Sasaki, Y., Urata, H., Iguchi, M. & Hino, M. (2006). Stress Relaxation Behavior with Molten CaO-SiO2-Al2O3 Slag. ISIJ International. 46(3), 385–387. DOI: 10.2355/isijinternational.46.385.
- [44] Seetharaman, S., Mukai, K., Sichen, D. (2005). Viscosity of slags an overview. Steel Research Int. 76(4), 267-278. DOI: 10.1002/srin.200506008.
- [45] Viswanathan, N.N., Ji F.Z., Sichen, D. & Seetharaman S. (2001). Viscosity Measurements on Some Fayalite Slags. *ISIJ International*, 41(7), 722–727. DOI: 10.2355/isijinternational.41.722.
- [46] Wright, S., Zhang, L., Sun, S., Jahanshahi S. (2000). Viscosity of a CaO-MgO-Al2O3-SiO2 Melt Containing Spinel Particles at 1646K. *Metallurgical and Mat. Trans. B.* 31B(1), 97-104. DOI: 10.1007/s11663-000-0134-8.
- [47] Kondratiev, A., Hayes, P.C. & Jak, E. (2006). Development of a Quasi-chemical Viscosity Model for Fully Liquid Slags in the Al2O3–CaO–'FeO'–MgO–SiO2 System. Part 2. A Review of the Experimental Data and the Model Predictions for the Al2O3–CaO-MgO, CaO–MgO–SiO2 and Al2O3–MgO–SiO2 Systems. *ISIJ International*. 46(3), 368–374. DOI: 10.2355/isijinternational.46.368.
- [48] Mills, K.C. & Sridhar, S. (1999). Viscosities of ironmaking and steelmaking slags. Ironmaking & Steelmaking. 26(4), 262-268. DOI: 10.1179/030192399677121.
- [49] Handfield, G., Charette G.G. & Lee H.Y. (1972). Titanium bearing ore and blast furnace slag viscosity. *Journal of Metals*. 24, 37-40. DOI: 10.1007/BF03355797.

- [50] Mills, K., Yuan, L. & Jones, R.T. (2011). Estimating the physical properties of slags. J. S. Afr. Inst. Min. Metall. 111(10), 649-658.
- [51] Gąsior, W., Moser, Z. (2010). Modelowanie lepkości stopów metali analiza porównawcza, In K. Świątkowski (Ed.) Polska Metalurgia w latach 2006-2010, (pp. 47-55), Komitet Metalurgii Polskiej Akademii Nauk, Kraków: Wydawnictwo Naukowe Akapit.
- [52] Sridhar, S. (2002). Estimation models for molten slag and alloy viscosities. JOM. 54, 46–50. DOI: 10.1007/BF02709750.
- [53] Terzieff, P. (2008). The viscosity of liquid alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 453(1-2), 233–240. DOI:10.1016/j.jallcom.2006.11.074.
- [54] Larose, D.T. (2008). Odkrywanie wiedzy z danych. Wprowadzenie do eksploracji danych. Warszawa, Wydawnictwo Naukowe PWN.
- [55] Larose, D.T. (2008). Metody i modele eksploracji danych. Warszawa, Wydawnictwo Naukowe PWN.
- [56] Stanisz, A. (2007). Przystępny kurs statystyki z zastosowaniem STATISTICA PL na przykładach z medycyny. Tom 2.Modele liniowe i nieliniowe, Kraków, StatSoft Polska Sp. z o.o.
- [57] Draper, N.R., Smith H., (1973). Analiza regresji stosowana, Warszawa, Biblioteka Naukowa Inżyniera.
- [58] Hand, D., Mannila H., Smyth P. (2005). *Eksploracja danych*. Warszawa, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne.
- [59] Volk, W. (1973). Statystyka stosowana dla inżynierów. Warszawa, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne.
- [60] Korolczuk-Hejnak, M. (2014) Wyznaczanie wartości współczynnika lepkości dynamicznej stali na podstawie pomiarów reologicznych, Kraków, Wydawnictwa AGH.

## VISCOSITY MODELS FOR THE RHEOLOGICAL ANALYSIS OF METALLURGICAL SYSTEMS

#### Abstract

The main aim of this paper is to present the works carried out in the Department of Ferrous Metallurgy of the Faculty of Metals Engineering and Industrial Computer Science AGH – University of Science and Technology in relation to the analysis of rheological behavior of solutions and alloys found in metallurgy. The presented part of the area of interest of the employees of the Department concerns the knowledge and an attempt to describe the studied rheological behaviors with the use of models - equations. These types of formulas make it possible to calculate the dynamic viscosity coefficient of the analyzed system (in both the completely liquid and semi-solid states), without the need for specialized equipment.

The issues of viscosity and rheological properties of metallurgical systems are important from the point of view of modelling and controlling real technological processes in relation to the production of metals, including modern methods of forming them in semi-solid state.

The conducted literature analysis shows that there are many theoretical considerations on the phenomenon of viscosity of liquid metal solutions. The vast majority of models constitute a group of theoretical equations in which the thermodynamic quantities of solutions or certain quantities determined by experimental methods are used to calculate the value of the dynamic viscosity coefficient.

The article presents the issue of rheology, viscosity, and rheological models, both those known from the literature on the subject and those developed by the Department's team.

Keywords: viscosity, rheological models, viscosity models, metal solutions, metal alloys

## INTERPRETACJA BADAWCZA PROCESÓW PRODUKCYJNYCH WYDOBYCIA I METALURGII SREBRA I OŁOWIU W REKONSTRUKCJACH I WIZUALIZACJACH

## ALDONA GARBACZ-KLEMPKA<sup>1,4\*</sup>, GRZEGORZ AUGUSTYN<sup>2</sup>, MARTA WARDAS-LASOŃ<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup> AGH Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Wydział Odlewnictwa, ul. Reymonta 23, Kraków

<sup>2</sup> AGH Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Wydział Zarządzania, ul. Gramatyka 10, Kraków

<sup>3</sup> AGH Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, al. Mickiewicza 30, Kraków

> <sup>4</sup> Centrum Badań Nawarstwień Historycznych AGH \*Kontakt korespondencyjny: <u>agarbacz@agh.edu.pl</u>

## Streszczenie

Wieloletnie doświadczenia Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie w zakresie badań śladów działalności produkcyjnej człowieka i współpraca z ośrodkami regionalnymi umożliwiły powołanie w 2013 roku Centrum Badań Nawarstwień Historycznych AGH. Głównym celem Centrum jest wykorzystanie doświadczeń i dorobku naukowo-badawczego dla rozwoju współpracy w zakresie ochrony dziedzictwa oraz popularyzacji nauki. Przykładem tej działalności jest merytoryczny wkład w przygotowanie wystawy "Podziemny Olkusz" w ramach rewitalizacji Kwartału Królewskiego w Olkuszu. Wystawa eksponuje nie tylko górnicze i hutnicze tradycje regionu, ale także pokazuje rozwój myśli technicznej z punktu widzenia technik i technologii, składających się na konkretny proces produkcji. Bliskość i dostępność rud ołowiu i srebra w regionie śląsko-krakowskim, łatwość przeprowadzania wytopu, a także rozwój technologii metalurgicznych wpływały na zmiany organizacji produkcji w zakresie wydobycia rud metali i wytapiania surowca. Ograniczenia w wydobyciu stwarzały głównie warunki geośrodowiskowe, jednak rozwój górnictwa umożliwił sięgnięcie do złóż znacznie zawodnionych, których eksploatacja nastawiona była na opłacalność, łatwość obróbki, przy możliwie niskim zużywaniu energii. Nowoczesna ekspozycja umożliwia uchwycenie poziomu technologii i wartości ówczesnej inżynierii produkcji, ale także uświadamia koszty środowiskowe, zapisane na stałe w wyglądzie oraz geochemii górniczo-hutniczego krajobrazu. Zaangażowanie Zespołu Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie i jego interdyscyplinarność, pozwoliły na nadanie wystawie spójnego, naukowego charakteru i dodatkowej wartości ekspozycyjnopopularyzatorskiej, wyrażonej w zgodności materiału i zrekonstruowanej technologii. Ekspozycje muzealne wraz z rekonstrukcjami i wizualizacjami, pokazujące historię technologii wydobywania rud metali i procesów metalurgicznych, aż do otrzymania gotowego wyrobu, poparte wynikami badań, eksperymentów i analiz, pozwalają na ich popularyzację w szerokim środowisku.

Słowa kluczowe: historia technologii, metalurgia, kupelacja, srebro, ołów, inżynieria produkcji

### 1. Wprowadzenie

Wieloletnie doświadczenia w obszarze badań interdyscyplinarnych śladów działalności produkcyjnej człowieka [1-6] oraz rozwinieta współpraca Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie z jednostkami naukowymi i muzealnymi umożliwiła powołanie w 2013 roku Centrum Badań Nawarstwień Historycznych AGH [7]. Głównym celem Centrum jest wykorzystanie doświadczeń i dorobku naukowo-badawczego, bazy lokalowej i aparatury badawczej oraz obiektów do badań Akademii Górniczo-Hutniczej dla rozwoju wszechstronnej współpracy w zakresie dydaktyki i analiz naukowych służących badaniom, konserwacji i ochronie dziedzictwa archeologicznego, kulturowego i przemysłowego oraz popularyzacji nauki. Wśród głównych zadań Centrum jest organizacja zespołów do realizacji prac o charakterze badawczym, technologicznym i konserwatorskim. W 2016 roku Centrum Badań Nawarstwień Historycznych stało się częścią konsorcjum polskich jednostek badawczych dysponujących infrastrukturą i doświadczeniem w naukowej współpracy interdyscyplinarnej w dziedzinie badań fizyko-chemicznych zabytków i obszarów dziedzictwa kulturowego pod nazwą ERIHS PL (European Research Infrastructure for Heritage Science) z perspektywą współpracy w ramach europejskich struktur, działających na rzecz ochrony zabytków. Odrębnością zespołu badawczego Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie, reprezentowanej przez Centrum Badań Nawarstwień Historycznych, jest interdyscyplinarność i komplementarność metod badawczych do rozwiazywania problemów z zakresu inżynierii materiałowej i technologii produkcji wyrobów metalowych, ale także kamiennych i ceramicznych. W działalności Centrum wykorzystywana jest metodologia nauk współpracujących: inżynierii materiałowej, geologii, geochemii, geofizyki, mikrobiologii, górnictwa, metalurgii, odlewnictwa, przeróbki plastycznej, ceramiki oraz archeologii.

Biorąc udział w adaptacji historycznych obiektów na potrzeby tras turystycznych i ścieżek edukacyjnych, Centrum realizuje ideę popularyzowania w społeczeństwie wiedzy historycznej i technologicznej, co poprzez proces rozbudzania ciekawości prowadzi do wzrostu świadomości wagi dziedzictwa kulturowego i regionalnego. W ostatnim roku Centrum Badań Nawarstwień Historycznych znacznie poszerzyło zakres współpracy włączając się w szereg projektów ogólnopolskich i regionalnych na rzecz społeczeństwa i tożsamości regionalnej. Współpracę w przygotowaniu i realizacji projektów z obszaru opracowania i eksponowania wytworów dziedzictwa kulturowego poprzez kształtowanie świadomości społecznej w zakresie wartości i zachowania dziedzictwa, prowadzono nie tylko

z dużymi jednostkami, ale także mniejszymi ośrodkami kultury i nauki, a także urzędami miast i gmin oraz sektorem prywatnym.

Jedną z ostatnich realizacji Centrum Badań Nawarstwień Historycznych było merytoryczne zaangażowanie w powstanie wystawy "Podziemny Olkusz" w ramach realizowanego w Olkuszu, w okresie 2020-2021, programu Rewitalizacji Kwartału Królewskiego. Wystawa jest poświęcona górniczym i hutniczym tradycjom regionu i rozwojowi myśli technicznej z punktu widzenia technik i technologii, składających się na konkretny proces produkcji, a także geochemii górniczo-hutniczego krajobrazu. Zaangażowanie pracowników Akademii Górniczo-Hutniczej w prace archeologiczne na rynku w Olkuszu rozpoczęło się w 2010 roku w zakresie konsultacji i badań metaloznawczych, w wyniku których wnioskowano o poszerzenie prac wykopaliskowych na rynku, dzięki czemu udało się pozyskać w latach 2010-2013 ok. 4600 zabytków metalowych (monet, wyrobów z metali nieżelaznych i żelaza). Szczególnie interesujące były fragmenty poświadczające górniczo-hutnicze tradycje regionu. Przeprowadzono ołowiu, też specjalistyczne nieniszczące badania składu chemicznego ołowianej chrzcielnicy w olkuskiej farze [8].

W ramach przygotowania wystawy opracowano, popartą badaniami i eksperymentami naukowymi, koncepcję prezentacji historycznych, wyszczególniając metody wytopu ołowiu i srebra wraz z rekonstrukcją poszczególnych etapów, należących do swoistego ciągu produkcyjnego, stanowisk i pieców do wytopu ołowiu, a także obiektów odlewni, mennicy, po stanowiska do kupelacji, każdorazowo obrazując je lub wyposażając w odpowiednie narzędzia, półprodukty, czy gotowe wyroby ze srebra i ołowiu. Podstawowym źródłem informacji były wyniki badań archeologicznych i własnych prac metaloznawczych, a także zapisy Georgiusa Agricoli w dziele "De re Metallica" [9]. Proces produkcji, w zakresie górnictwa kruszcowego oraz wszelkich jego aspektów, na bazie wyżej wymienionych i szeregu innych źródeł historycznych, zaprezentowano z wykorzystaniem najnowszych technik ekspozycyjnych.

### 2. Najstarsze ślady metalurgii ołowiu i srebra

W historii technologii rozwój metalurgii miał szczególne znaczenie. Ośrodki wytwórcze o charakterze produkcji metalurgicznej i odlewniczej powstawały w pobliżu złóż rud metali, a wyroby metalowe podlegały rozprzestrzenianiu się na drodze wymiany handlowej [10]. Wśród najwcześniej znanych metali, ołów i srebro odgrywały znaczną rolę. Wczesne

wykorzystanie ołowiu wiązało się z łatwą dostępnością surowca, płytkim występowaniem złóż i prostą technologią produkcji metalurgicznej [11]. Najwcześniejsze, znane dziś, ośrodki metalurgii ołowiu znajdują się w Turcji, w Çatal Hüyük i w Syrii, w Tell Halaf (koniec VI wieku p.n.e. i V wiek p.n.e.) [12]. W starożytnej Grecji duże znaczenie miało wydobycie ołowiu i srebra w Laurion [13]. W okresie rzymskim wydobycie ołowiu udokumentowane jest w Hiszpanii (Cartagena, Rio Tinto), na terenie Niemiec (Siegerland, Eifel), Włoch (Toskania), Sardynii i Wielkiej Brytanii (Walia) [11]. Okres średniowiecza cechuje się m.in. rozwojem wydobycia metali, w czym przodują kraje Europy Środkowej i Północnej dzięki zasobom rudy ołowiu i srebra w Górach Harzu, Rudawach (Niemcy), Sudetach (Czechy) i Szwecji. W tym okresie szczególne znaczenie zyskuje wydobycie rud i metalurgia ołowiu i srebra w południowej Polsce, w regionie śląsko-krakowskim. Ośrodki metalurgiczne otrzymywania ołowiu i rafinacji srebra były zlokalizowane w pobliżu kopalń. Potwierdzają to źródła pisane i badania archeologiczne prowadzone w Łośniu i Strzemieszycach (Dąbrowa Górnicza), Zagórzu (Sosnowiec), Siewierzu, Olkuszu, Jaworznie i Tarnowskich Górach [14-16].

Ślady w postaci żużli i wytopionych metali, pozyskane na stanowiskach archeologicznych, są istotne dla analizy rodzaju materiału wsadowego, metod metalurgicznych, z punktu widzenia czystości uzyskanego metalu, a także stopnia zanieczyszczenia środowiska. Badania, w zakresie poziomu średniowiecznej metalurgii ołowiu i srebra na terenie Francji [17], Czech [18-19], Niemiec [20] i Włoch [21], prowadzone są w oparciu o mineralogiczne analizy żużli, przy udziale zaawansowanych metod i eksperymentów [22-23]. W ostatnim okresie trwają też intensywne prace badawcze nad rozpoznaniem średniowiecznej metalurgii ołowiu i srebra w regionie śląsko-krakowskim [14, 16, 24-30].

Wyżej wymienione badania oraz odkrycia wskazują, iż cały proces wydobycia i metalurgii stanowił doskonale zorganizowaną technologię produkcji, począwszy od poszukiwania odpowiedniego surowca, poprzez jego wydobycie i przeróbkę, a więc szeroko pojętą metalurgię, celem uzyskania pożądanych metali lub stopów, aż po logistykę finalnego produktu. Uważa się, że był to dobrze zorganizowany i logicznie powiązany proces zarządzania i inżynierii produkcji, w swojej najbardziej podstawowej formie, co dzisiaj stanowi nieodzowny czynnik sprawnego działania w uzyskiwaniu i przetwarzaniu dowolnego surowca. Warto zwrócić uwagę, że dzięki badaniom, dotyczącym odtwarzania tego typu technik, zyskujemy także wiedzę o ówczesnych metodach zarządzania produkcją.

## 3. Historia eksploatacji rudy

Złoża rud ołowiu w Polsce znajdują się na dzisiejszym pograniczu Górnego Śląska i Małopolski. Należą do rud typu Missisipi Valley i stanowią jedne z największych złóż w Europie, typu Zn-Pb [31]. Pierwsze ślady metalurgii ołowiu na terenie dzisiejszej Polski sięgają epoki brązu. Korzystano wówczas z miejscowych złóż galeny (PbS), czego dowodzą odlewane ołowiane ozdoby, pochodzące z grobów kultury łużyckiej, m.in. w Jankowicach [12], a także odkryte na cmentarzyskach w Kwaczale (koło Chrzanowa), Łabędach-Przyszówce (Gliwice) i Piasku (koło Lublińca). Surowiec pochodził najprawdopodobniej z okolic Olkusza i Bytomia.

Górnictwo i hutnictwo ołowiu wpływały na rozwój całego regionu Małopolski i Śląska, a także samego miasta Olkusza. Opierało się na bogatych, miejscowych złożach rud ołowiu z dodatkiem srebra, zwłaszcza w okresie średniowiecza efektywnie eksploatowanych. Szczególne znaczenie w wydobyciu ołowiu miały rejony okolic Bytomia (Będzin, Bytom, Tarnowskie Góry), Siewierza-Olkusza (Siewierz, Sławków, Dąbrowa Górnicza, Olkusz, Krzeszowice) oraz Chrzanowa (Chrzanów, Trzebinia). Przyzwolenie i opiekę poszukiwaczom kruszców zapewniał książę krakowski Leszek Biały. W wydanym, w latach 1221-1227, przywileju zagwarantował, działającym na terenie jego księstwa poszukiwaczom i odkrywcom złóż oraz górnikom, dobre warunki pracy i osiedlania się [24]. Efektem prac poszukiwawczych w Małopolsce i na Śląsku było powstanie w tym rejonie kilku ośrodków górniczych. Wokół kopalń i hut na Śląsku i w Małopolsce wyrastały osady, zyskując miano ważnych ośrodków społeczno-gospodarczych, a wśród mieszkańców, zróżnicowanych narodowościowo i zawodowo, byli górnicy i hutnicy oraz kupcy. Ludność miejscowa także związana była pokoleniowo z pracą w kopalniach i hutach [25].

Wielkość produkcji ze złóż śląsko-krakowskich w okresie średniowiecza, w XIV i XV wieku, wynosić mogła, według danych szacunkowych, nawet kilkaset ton rocznie [24]. W samym Olkuszu w 1 poł. XVI wieku wyprodukowano 1000 cetnarów ołowiu (cetnar to powszechna wówczas miara masy), a w 2 poł. XVI wieku o wiele więcej, bo 20000 cetnarów, czyli ponad tysiąc ton [25, 32]. Wówczas to Georgius Agricola, XVI wieczny uczony, górnik, metalurg i mineralog, pisał pracę, dotyczącą znakomitej kopalni, położonej pomiędzy rzekami Pilzą (Pilicą), a Wisłą, którą Polacy, zamieszkujący tę okolicę, zwykli nazywać Elkosch (Olkusz) [33]. Agricoli znane były metody przeróbki rud ołowiu stosowane w Polsce, gdyż opisał je dokładnie, zamieszczając przy tym nawet rycinę, przedstawiającą polski piec do wytapiania ołowiu [9]. Olkusz dominującą pozycję w produkcji ołowiu zajmował do

XVII wieku, wysyłając na rynki miejscowe i europejskie 30000 - 50000 cetnarów tego metalu, a jeśli przyjmiemy, że cetnar liczył 63 kg, stanowiło to około 2-3 tys. ton [25, 34]. W latach siedemdziesiątych XVII wieku stopniowo ulegały wyczerpaniu złoża śląsko-krakowskie i znacznie spadła produkcja ołowiu [25].

# 4. Zróżnicowanie składu mineralnego i pierwiastkowego w złożach Zn-Pb w rejonie śląsko-krakowskim

Okazy minerałów rudnych, pozyskane, z pozostającej obecnie w fazie likwidacji (do 2024 roku) Kopalni Pomorzany, pozwoliły na wyeksponowanie skali zmienności rejonu złożowego w okręgu olkuskim, skutkującej różnicami, od 2% po 10%, a miejscami dochodzącymi nawet do 40%, w koncentracjach sumy cynku i ołowiu. Złoże, jedno z największych złóż na świecie, o zasobach 64 mln ton, usytuowane jest w strefie saturacji, poniżej zwierciadła wód podziemnych, na głębokości 80 do 140 m p.p.t. Począwszy od 1974 roku wydobywano coraz uboższe jego partie, a bilansowe zasoby przemysłowe stopniowo malały od 72% do 44%, z uwagi na konieczność uwzględnienia m.in. zagrożeń wodnych [35]. Już w XVI wieku odwadnianie sztolniami wyrobisk szacowano na odpływy rzędu nawet 100 m<sup>3</sup>/min, a głębsze pokłady wymagały zastosowania odwadniania z użyciem pomp. Wynika to z zalegania złóż rud cynku i ołowiu w węglanowych utworach środkowego, a lokalnie dolnego triasu, tworzących zbiornik wód podziemnych typu porowo-szczelinowo-krasowego (dolomity komórkowe i diploporowe) i szczelionowo-krasowego (wapienie) [36].

Na głębokościach 26 do ok. 280 m p.p.t. przejawy okruszcowania, o mineralogicznym pokrewieństwie z kruszcami Zn-Pb występującymi w węglanowych skałach triasowych, dolnokarbońskich i dewońskich obszaru śląsko-krakowskiego, obserwowane są także w uławiconych, o znacznej porowatości i szczelinowatości strefach zdolomityzowanych (tj. wzbogacenia wapieni w węglan magnezu) wapieni piaszczystych i margli jurajskich. Te struktury i tekstury, a także litostratygrafia i tektonika, umożliwiały przepływ roztworów zasobnych w metale.

W obu seriach skalnych kruszce wypełniają szczeliny i kawerny, bądź tworzą naskorupienia na powierzchniach szczelin, które albo są puste, albo obecny w nich jest kalcyt i kwarc. Natomiast w bardziej porowatych strefach tworzą nieregularne, drobne, przecinające je żyłki, bądź gniazda.

Makroskopowo można rozpoznać w naskorupieniach siarczki żelaza FeS<sub>2</sub>, tworzące naprzemianległe pasma, reprezentowane zarówno przez piryt, barwy mosiężnożółtej o silnym

połysku metalicznym, zwykle sąsiadujący bezpośrednio ze skałą węglanową, jak i występujący na nim, markasyt. Ten minerał charakteryzuje się barwą mosiężnożółtą z szarawym lub zielonkawym odcieniem oraz połyskiem metalicznym. Towarzyszy im strefowo zmieniający się sfaleryt i wurcyt (siarczek cynku), określany jako blenda skorupowa, mający wyraźną budowę ziarnistą i barwę brunatną, niejednokrotnie czarną, rzadziej żółtą, czerwoną lub zieloną, odznacza się połyskiem diamentowym. Jawi się w postaci pasm barwy brązowej w odcieniach jasnych, wewnętrznych (kryptokrystaliczny) i ciemnych (ziarnisty), często wypierając kalcytowe fragmenty skały.

Uważa się, że hydrotermalna mineralizacja na etapie wcześniejszym, powodowała dolomityzację z pirytyzacją, a następnie miał miejsce proces okruszcowania FeS<sub>2</sub>, ZnS, PbS, CaCo<sub>3</sub>, BaSO<sub>4</sub> [37].

Granice obszaru, o różnej intensywności mineralizacji Zn, Cd, Pb, a także Ba, Ag i Tl oraz S, As, Se i Te, złóż śląsko-krakowskich, przy pewnej strefowości pionowej, większej w przypadku Zn w dolnej części złóż, przez środkową Zn-Pb, po Pb z Fe w warstwach górnych, obejmują powierzchnię ponad 2000 km<sup>2</sup>, o rozpiętości 60 km od zachodu po wschód, podobnie od północy po południe. Płaty rudne obecne są w postaci wypełnień (pochyłe soczewy, gniazda, pnie, sztokwerki, magazyny, kanały) lub impregnacji z wyparciem treści skały (rozległe, pseudopokładowe, o niewyraźnych konturach ciała dolomitowo-sfalerytowe), bogatszych w dolomitach i otoczonych aureolą, o wąskim zasięgu, utworów nisko okruszcowanych. W skali złoża przemysłowego mineralizacja tworzy żyły poziome, o miąższości od kilku do kilkunastu, nawet kilkudziesięciu metrów.

Występująca w grupie minerałów siarczkowych rud galena jest z reguły krystaliczna, najczęściej własnopostaciowa, czasem pasemkowa, sporadycznie kolomorficzna (bolesławit). Galena jest zwartym utworem o barwie ołowianoszarej i połysku metalicznym (Rys. 1-2).

Sfaleryt zawiera domieszki żelaza (marmatyt), kadmu, ołowiu i manganu, w mniejszym stopniu srebra i antymonu, ślady talu, germanu, miedzi, galu, indu, kobaltu, molibden, niklu i bizmutu. W siarczkach żelaza domieszkami może być As, Tl, Sb, Pb i Zn, a w mniejszym udziale Mn, Cu, Ni, Mo, Co, Ag i Cd. W galenie obecne mogą być Zn, Fe, Mn, Ag i Cu oraz As, Tl, In, Ge, Co, Ni, Mo, Bi i Cd.



Rys. 1. Galena srebrzysto szara z pirytem

Rys. 2. Galena ze sfalerytem

W strefie utlenienia najistotniejszymi minerałami, powstałymi na drodze procesów chemicznych z rud pierwotnych, są smitsonit (ZnCO<sub>3</sub>), cerusyt (PbCO<sub>3</sub>) i limonit (2Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•3H<sub>2</sub>O), hydrocynkit (Zn<sub>5</sub>[(OH)<sub>3</sub>/CO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>), hemimorfit (Zn<sub>4</sub>[(OH)<sub>2</sub>/Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>] •H<sub>2</sub>O), goethyt (FeO(OH)) i baryt (BaSO<sub>4</sub>). Cerusyt, zwany również bielą ołowiową, jest utworem przeważnie zbitym o budowie ziarnistej, barwy białej z szarawym, brunatnym lub żółtym odcieniem, natomiast limonit, inaczej zwanym żelaziakiem brunatnym (2Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>• nH<sub>2</sub>O), odznacza się barwą ciemnobrunatną do czarnej, stanowi minerał porowaty o budowie drobnowłóknistej lub zwięzłej i często jest podobny do żużla.

Galmanami, stanowiącymi zbitą masę, niekiedy porowatą, określa się mieszaniny smitsonitu i hemimorfitu czyli kalaminu, będącymi uwodnionymi krzemianami cynku Zn<sub>4</sub>[(OH)<sub>2</sub>|Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>•H<sub>2</sub>O, które przy małej zawartości tlenków żelaza Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> są białe, a przy kilku procentowych ich koncentracjach czerwone. Z minerałów cynkowych występuje również cynkit (ZnO).

Generalnie pod względem zawartości pierwiastkowej kadm koreluje z cynkiem (0,005-1), a srebro z cynkiem i ołowiem (0,0001-1), natomiast siarce towarzyszy Se i Te [38-40].

Rozpoznanie składu mineralnego i pierwiastkowego, charakteryzującego koncentracje złożowe, jest niezbędne w aspekcie badań mineralogii grudek i spieków, będących artefaktami historycznej działalności metalurgicznej.

#### 5. Eksploatacja rud w rejonie śląsko-krakowskim

Początkowo eksploatacja złóż miała charakter powierzchniowy. Następny etap obejmował budowę szybów i sztolni, które umożliwiły eksploatację podziemną. Na terenie złóż śląsko-krakowskich rudy ołowiu występowały w nieregularnych skupieniach, zwanych

pokładami, zalegających na głębokości do kilkudziesięciu metrów. Drążone szyby były nieduże, kwadratowe lub prostokątne, o boku 1-1,5 metra. Szyb stopniowo pogłębiano, drążąc także w bok kręte, niskie chodniki. Dwa lub trzy szyby, kopane wokół szybu centralnego, tworzyły kopalnię. Jako pierwsze eksploatowano tzw. suche pokłady, a po ich wyczerpaniu sięgano do złóż zalegających pod poziomem wody. Ostatecznie budowano nowe kopalnie lub wracano do starych, które pogłębiano. Szyby musiały być wówczas większe i podzielone ze względu na funkcje, na szyby odwadniające, transportowe i wentylacyjne. Wodę czerpano ręcznymi kołowrotami, potem zastąpionymi większymi pojemnikami, zawieszonymi na łańcuchach, wyciąganych siłą koni. Innowacyjną metodą było zastosowanie sztolni odwadniającej. Metodę drążenia szybów wykorzystywano zapewne do końca XIV wieku. W związku z wyczerpaniem suchych pokładów rud ołowiu sztolnię odwadniającą wybudowano w Trzebini już przed rokiem 1415. W XV wieku rozpoczęto prawdopodobnie eksploatację silnie zawodnionych głębszych złóż, co łączyło się z dużymi nakładami finansowymi [24, 41].

Eksploatowaną rudą ołowiu była galena, czyli siarczek ołowiu, występująca w postaci krystalicznej i zwana błyszczem ołowiu. Zawartość ołowiu w galenie, przy niewielkiej ilości skały płonnej (nieużytecznej), mogła wynosić nawet 70%. Przy przerobie uboższych rud można ją było łatwo wzbogacać w płuczkach, dzięki charakterystycznemu ciężarowi właściwemu galeny. W złożach olkuskich rudy ołowiu zawierały znaczne ilości srebra, przez co nazywane były wówczas bogatymi kopalinami rud ołowiu i srebra.

Proces przygotowania do wytopu bogatej olkuskiej rudy bardzo prosto opisuje Agricola: *Polacy w rowie (...) płuczą zanieczyszczoną powierzchniową rudę ołowiu, bowiem jest zanieczyszczona gliną, prawie żółtą, którą pokrywa mokry i piaskowy ił.* Do wspomnianego rowu, zlokalizowanego w pobliżu potoku lub rzeki, wrzuca się rudę i wpuszcza wodę przez koryto. *Płukacz następnie, stojąc przy dolnym krańcu rowu, ją* (rudę) *przegrzebuje wąską i prawie szpiczastą zgarniarką. (...) W ten sposób woda spłukuje ziemię do potoku i rzeki, natomiast błyszcz* (galena) osadza się w rowie. *Błyszcz następnie suszy się w rowie i wrzuca na miedziane sito i drobne, które przepuszcza, od grubych kawałków się oddziela. To topi się na palenisku, tamto w piecu* [9].

Rudę uboższą, zawierającą więcej skały nieużytecznej, czyli płonnej, po wydobyciu kruszono młotami, starannie płukano i segregowano. Używano płuczkę o prostej konstrukcji, do której wodę doprowadzano drewnianymi rynnami. Płuczkę taką, pochodzącą z miejscowych odkryć, można zobaczyć zarówno na rycinie Agricoli [9], jak i w Muzeum Miejskim "Sztygarka", w Dąbrowie Górniczej (Rys. 3).



Rys. 3. Płuczka polska do płukania rudy ołowiu: (a) na podst. J. Agricoli De Re Metallica Libri XII, Bazylea 1556 [9] oraz (b) z Muzeum Miejskiego "Sztygarka" w Dąbrowie Górniczej. fot. D. Rozmus

Jak opisuje ten proces Agricola, przy płuczce *na górze stoi płukacz i zgarniarką pcha wodę pod prąd. Ta zaś, z powrotem płynąc, zabiera ze sobą lekkie cząsteczki do dolnego koryta* [9]. W ten sposób wymywa się lekkie części skały płonnej, natomiast wartościowe grudki rudy, jako cięższe, pozostają w płuczce na żelaznej siatce lub żelaznej blasze z otworami. Pozostawione przez wodę kawałki rudy wybiera się i czyści.

## 6. Metody wytopu ołowiu

Dawne metody wytopu ołowiu znane są dzięki badaniom archeologicznym i źródłom pisanym. Jednym z cenniejszych jest *Historia naturalna*, napisana przez Pliniusza Starszego (23-79 r. n.e.), znakomitego uczonego antyku [42-43]. Owo starożytne dzieło, będące odbiciem ówczesnego stanu wiedzy o świecie przyrody, w tym mineralogii i metalurgii, pomaga wyjaśnić dawne procesy technologiczne, w tym wytapianie ołowiu z rud. Rudy ołowiu rozróżniano w zależności od tego, czy zawierały domieszkę srebra. Kruszec przetapiano w piecach szybowych, z których przez otwór spustowy metal spływał do zbiorników, przy czym w pierwszym etapie otrzymywano zredukowany ołów z niewielką domieszką srebra, w drugim ołów bogaty w srebro, na końcu zaś niestopione resztki rudy, które przetopione ponownie tworzyły tzw. czarny ołów, wykorzystywany w nowym procesie [43].

Na terenie Małopolski i Śląska prowadzone są systematyczne prace archeologicznie, które dostarczają nam wciąż nowych dowodów na produkcję lub miejscowe wykorzystanie ołowiu. Do najistotniejszych należą badania w Dąbrowie Górniczej – Łośniu i Strzemieszycach Wielkich, które przyniosły odkrycia pieców do wytopu ołowiu i pieca odlewniczego, których funkcjonowanie można przyjąć na okres od 2 poł. XI do 2 poł. XII wieku. Specjalistyczne

analizy żużli i innych obiektów, świadczących o produkcji ołowiu, znalezione w okolicach Dąbrowy Górniczej, wykazały znajomość zaawansowanej metody strącania ołowiu żelazem, już w okresie wczesnego średniowiecza, w tych miejscowych ośrodkach [16], co dotąd zostało potwierdzone źródłowo dopiero w czasach nowożytnych. Piece te należały do osady produkcyjnej, na której odkryto skarb (zw. *skarb hutnika*), składający się z 1100 złotych monet (datowanych na lata 1160-1165) i bryłek srebrnego surowca, które po wykonaniu specjalistycznych analiz zinterpretowano właśnie jako wyrób miejscowy, pochodzący z lokalnego surowca [29].

W Polsce wytapiano bogate rudy ołowiu, pozyskiwane ze złóż śląsko-krakowskich, dwiema metodami. Pierwsza metoda polegała na wytapianiu w stosach prażalniczych, zwanych rosztami (Rys. 4). W najprostszej wersji było to ognisko z węgla drzewnego i słomy. Sytuowano je często na wyniesionych terenach, ze względu na wykorzystanie naturalnego podmuchu wiatru. Była to metoda redukcyjna, polegająca na prażeniu rudy. Zredukowany ołów spływał pod stos i tam zastygał w postaci płaskich placków, zawierających naturalne zanieczyszczenia obecne w galenie, których w rodzimych złożach było bardzo niewiele [9, 44]. Zanieczyszczenia usuwano, układając placki ołowiu w tyglu, który umieszczany był na rozpalonych polanach. W ten sposób stopiony metal zastygał na dnie tygla. Stosowana w Polsce odmiana tej metody była doskonalsza. Palenisko miało trzon wykonany z cegieł i gliny. Pozyskiwano z niego również wytopione placki ołowiu i glejtę, czyli tlenek ołowiu. Otrzymany w ten sposób ołów, zwany ołowiem dobrym, ceniony był w Europie ze względu na swoją wysoką jakość [25]. Z glejty i żużli, pozostałych po procesie, odzyskiwano ołów przez redukcję w piecu szybowym. Jeśli ołów zawierał srebro odzyskiwano go w specjalnych piecach, w tzw. procesie kupelacji [44-45].



Rys. 4. Wytapianie ołowiu z rud w rosztach, fragment, na podst. J. Agricoli De Re Metallica Libri XII, Bazylea 1556: P – westfalski sposób wytapiania, Q – stosy węgla, R – wiązki słomy, S – placki ołowiu, T – tygiel, V – polski piecyk (sposób zw. też węgierskim) [9]

Sam Georgius Agricola tak opisuje ten proces na kartach De Re Metallica Libri XII: Polacy posługują się ogniskiem na 4 stopy wysokim, sporządzonym z gliny, wyłożonym cegłami, które opada na obie strony. Na górnej, płaskiej powierzchni ogniska kładą oni duże bierwiona, na to mniejsze kawałki, a poszczególne części spajają gliną; na to przychodzą cienkie wióry, a na to znowu czysta ruda ołowiana, którą nakrywają grubymi warstwami drewna. Po zapaleniu tychże wytapia się ruda i spływa na niżej umieszczone drewno, skoro i ono z kolei przez ogień zostanie strawione, zbierają oni masę zawierającą metal. Jeśli potrzeba, to masę tę przetapia się raz lub więcej razy w podobny sposób. Placki ołowiu ostatecznie umieszcza się na drewnie, które leży w poprzek wielkiego tygla, i nadtapia się je. Żużle następnie z drobną rudą, po jej wypłukaniu, przetapia się w piecu trzeciego rodzaju, to jest w takim, który posiada otwarty spust [9].

Piece szybowe stosowano w wytapianiu ołowiu z uboższych rud oraz przy produkcji na większą skalę. Zapewniała ona większy uzysk ołowiu, przy równoczesnym mniejszym zużyciu paliwa. Do pieców dodawano jako topnik żużel żelazny, gdyż jak twierdził Agricola, *żelazo posiada właściwości sprzyjające wytapianiu ołowiu*. Wśród zachodzących w piecu reakcji istotna była redukcja rudy i odpadowego tlenku ołowiu węglem lub tlenkiem węgla. Dmuch do pieców doprowadzały miechy, napędzane kołem wodnym. W polskich ośrodkach hutniczych próby wprowadzenia pieców o wysokich szybach odnotowane są w przekazach źródłowych jako *nowa sztuka topienia* już 1563 roku (*Schutzmandat für eine neue Schmelz Kunst zu Tarnowitz – Mandat ochronny dla nowej sztuki topienia w Trzebini*), zaledwie kilka lat po wprowadzeniu tej najnowszej metody w europejskim hutnictwie ołowiu i srebra [9, 45-46].

Wytapiany w ten sposób ołów spływał do odstojników, a następnie formowany był w wielkie, kilkusetkilogramowe wlewki, tzw. bochny. Zwano je też bałwanami i sztukami ołowiu [25]. Bochny tego typu znamy z rycin wybitnego uczonego Georgiusa Agricoli z XVI wieku i późniejszych rysunków i opisów (Rys. 5). Jedyny znany okaz bochna ołowiu pochodzi prawdopodobnie z Olkusza (Rys. 6) i znaleziony został w czasie ostatnich badań archeologicznych na Rynku Głównym w Krakowie, w pobliżu Wielkiej Wagi.



Rys.5. Bochny ołowiu, fragment na podst. G. Agricoli De Re Metallica Libri XII, Bazylea 1556 [9]



Rys. 6. Bochen ołowiu prawdopodobnie z olkuskiej huty (wymiary: 88,7 x 81 x 19 cm), waga 693 kg, początek. XIV wieku, znaleziony na Rynku Głównym w Krakowie, styczeń 2006 r., fot. T. Kalarus

Ten okazały bochen ołowiu, o wadze 11 cetnarów, czyli dokładnie 693 kg, świadczy o takim sposobie odlewania ołowiu również w hutach olkuskich. Na płaskiej stronie bochna, obok znaków 11 cetnarów i pieczęci, wycięto symbol przypominający literę "E", być może to nazwa Olkusza (Georgius Agricola wymienia nazwę Elkosch pisząc o Olkuszu) [34]. Z kolei dużą domieszka srebra masywne sztaby ołowiu Ζ były ukryte na terenie wczesnośredniowiecznego Siewierza, XII- wiecznej osady handlowej, zamieszkiwanej m.in. przez kopaczy srebra.

W ośrodkach takich jak Olkusz, w których istniała ciągłość produkcji, z czasem stosowano wymienione metody równocześnie, jako kolejne etapy cyklu produkcyjnego. Już od średniowiecza stosowano recykling ołowiu, poprzez przetapianie tzw. starego ołowiu z pokrycia dachów, rur, rynien i ołowianych opraw szyb. Znano też szkodliwość par ołowiu i konieczność ochrony zdrowia, dlatego zalecano pracownikom obsługującym piece do topienia ołowiu, jedzenie masła, celem uodpornienia organizmu [9], ale to były jedyne elementy bezpieczeństwa i higieny pracy przy metalurgii.

Polski ołów ceniony był ze względu na swoją jakość. Najlepszy ołów nazywano *ołowiem dobrym* (łac. *plumbum bonum*). Produkowano go wytapiając w stosach, tzw. rosztach, stąd

także nazwa *ołów rosztowy*. Pochodził z najbogatszych rud, charakterystycznych dla polskich złóż, podczas gdy rudy tego typu w ośrodkach górniczych w Europie już nie istniały. Ołów gorszej jakości pochodził z pieców tzw. *szmelcowych* (szybowych) i nosił miano *ołowiu piecowego*, otrzymywanego w dwóch odmianach: ołów świeżony, odsrebrzony (*plumbum purum*) i ołów surowy, nieodsrebrzony (*plumbum crudum*). W Polsce produkowano także tzw. *Werkblei*, czyli ołów oczyszczony, ale nieodsrebrzony, ceniony i poszukiwany ze względu na wyróżniającą go jakość. Obok ołowiu produkowano także glejtę czyli tlenek ołowiu, produkt procesu trybowania, czyli odsrebrzania ołowiu [25].

## 7. Metody pozyskiwania srebra

Mimo szerokiego i powszechnego od średniowiecza wykorzystania ołowiu, najważniejszym, finalnym produktem procesu wytapiania ołowiu było srebro. Metody probiercze stosowano dla oceny ilości srebra, jaka znajdowała się w ołowiu, co było ważne dla ustalenia opłacalności procesu oddzielania metalu szlachetnego od nieszlachetnego.

Georgius Agricola przestawia szczegółowo metody badania jakości rudy i metali, zaliczane do metod probierczych, czyli jakościowej i ilościowej analizy chemicznej stopów metali i kruszców, a nazywane przez niego *sposobami badania żył*. Dużo w tym miejscu poświęca na metodę kupelacyjną. Badanie minerałów, jak podkreśla, jest ważne dla górników i hutników, natomiast badanie stopów złota i srebra dla mincerzy i kupców [9]. *Probierstwo uczy też czy monety są pełnowartościowe*, przypomina Agricola i pisze o właściwym przygotowaniu do roli analityka, *Kto chce rudy albo metale próbować, musi być dobrze przygotowany i dobrze pouczony o wszystkich rzeczach do wykonania prac potrzebnych* [9]. Piece probiercze, które spełniały funkcje dzisiejszych pieców laboratoryjnych, budowane były z cegieł i gliny (Rys. 8). Wewnątrz umieszczano płytę żelazną pokrytą gliną, żarzące się węgle i specjalne tygle. Przy topieniu metali trudnotopliwych konieczny był dodatkowy nadmuch, który zapewniały montowane z boku miechy. Probierca, którego dzisiaj nazwalibyśmy po prostu chemikiem, sam wykonywał tygle do topienia metali, zwane kupelkami (Rys. 9), używając specjalnej mieszaniny popiołu drzewnego i kostnego oraz form z mosiądzu, które nadawały tyglom odpowiedni kształt.

W opisanych piecach, w kupelkach, przeprowadzano proces oddzielania srebra od ołowiu, zwany procesem kupelacji. Tajemnica tego procesu polegała na tym, iż ołów zawierający srebro, prażono w atmosferze utleniającej w kupelce, doprowadzając do powstania tlenków ołowiu, które znikały, wnikając w porowate ścianki tygla. Wówczas na dnie kupelki

pozostawało ziarno czystego srebra. Ziarno srebra, jak podkreśla Agricola, *należy wyjmować z tygla kupelacyjnego na gorąco, żeby nie przykleił się do niego żużel lub popiół*. Proces ten stosowano na skalę przemysłową, otrzymując srebro z tzw. ołowiu bogatego, tzn. zawierającego znaczną domieszkę kruszcu, w większych piecach do kupelacji, zwanych też piecami trybowymi, których w hucie mogło pracować równocześnie kilka.

Tą samą metodą można było oddzielać złoto od srebra lub srebro od miedzi. Przybliżoną zawartość złota, czy srebra w stopie można było zbadać też metodą nieniszczącą na kamieniu probierczym, czy z wykorzystaniem igieł probierczych (Rys. 10). Stosowano je w badaniu gotowych wyrobów złotniczych, gdy nie można było pobrać próbki stopu.



Rys. 8. Piecyki probiercze, na podst. G. Agricoli De Re Metallica Libri XII, Bazylea 1556 [9]



Rys. 9. Tygle do kupelacji i formy mosiężne do kształtowania tygli, na podst G. Agricoli De Re Metallica Libri XII, Bazylea 1556 [9]



Rys. 10. Igły probiercze do nieniszczącej oceny jakości stopu, na podst. G. Agricoli De Re Metallica Libri XII, Bazylea 1556 [9]
Ołów służył też do *odciągania* metali szlachetnych z rud i stopów innych metali, stąd rosło jego zastosowanie od końca średniowiecza w przemyśle metalurgii miedzi. Przykładem na to była innowacyjna huta miedzi Jana Turzo w Mogile pod Krakowem, w której pod koniec XV wieku stosowano ołów do pozyskania srebra ze słowackiej miedzi, sprowadzanej ze Spiszu. Srebro w końcowym etapie uzyskiwano na drodze procesu kupelacji. Trafiało ono do królewskiej mennicy [47].

W tym okresie, w mennicach królewskich, stosowano już z pewnością metody probiercze. Śladem tego jest memoriał w sprawie jakości monety, skierowany do króla Kazimierza Jagiellończyka w 1489 roku przez mieszczan krakowskich, w którym zaznaczają, że *Do probowania monety potrzebni są dwaj zaprzysiężeni mennicy* ... *Ci probiercy powinni być dobrze obeznani ze sztuką probierczą*. Dobre przygotowanie do tej funkcji podkreślał więc nie tylko Agricola, ale pół wieku wcześniej mieszczanie krakowscy [48-49].

Musimy jednak pamiętać, że metody probiercze stosowane były głównie do oceny wartości rud przed ich wytopieniem. Agricola podaje dokładny przepis jak ocenić jakość rudy ołowiu przez prażenie jej z odpowiednim topnikiem i węglem do temperatury, przy której topnik na skutek rozkładu zaczyna się *wzdymać* i pienić. Wówczas oziębia się tygiel, a pozostały w nim ołów waży [9]. W tym miejscu trzeba nadmienić, że jest to bardzo dokładna metoda oznaczenia ołowiu w rudzie, z dokładnością do ok. 1%, stosowana do dziś w hutach.

W przypadku opłacalności procesu topienia ołowiu dla odzyskania z niego srebra, stosowano w ostatnim etapie, opisaną już metodę utleniania ołowiu do glejty, zwaną metodą kupelacji lub metodą trybowania. Używano w tym przypadku większych pieców w kształcie kotliny, nakrytych kopułą, z nadmuchem i otworem do usuwania glejty. Piec nowego typu, usprawniający proces odciągania ołowiu od srebra, zastosowano już w XVI wieku w Polsce. Zapewniał on większą kontrolę procesu, zabezpieczał przez dużymi stratami ciepła i pozwalał na znaczą oszczędność paliwa. Warto podkreślić, iż używanie pieca płomieniowego, z oddzielnym paleniskiem w miejscowej produkcji srebra i ołowiu, gdy tymczasem w innych europejskich ośrodkach stosowano wciąż piece starego typu, jest niewątpliwie dowodem dużego postępu technologicznego, który charakteryzował polskie hutnictwo tego okresu. Podkreśla ten fakt Agricola, pisząc o piecu kupelacyjnym polskim i węgierskim, *u góry ceglami sklepiony, który jest prawie podobny do pieca piekarskiego*. Do pieca, *do przygotowanego trzonu wrzuca się najpierw słomę, na nią wkłada się bochenki srebrzystego olowiu* (ołowiu ze srebrem), *na ruszt daje się drewno, które paląc się zagrzewa trzon, i roztapia bochenki o wadze osiemdziesięciu cetnarów, czasem do stu cetnarów* [9]. Potem

wznieca się ogień umiarkowanym dmuchaniem miechów i wrzuca na ruszt tyle drewna, by powstał płomień, który sam do trzonu smagając jest w stanie oddzielić ołów od srebra. Glejtę się ściąga z otworu w drugim boku, i to tak przestrzennego, by przez niego mógł robotnik wejść do trzonu [9]. Opis ten jest dowodem powszechnego, miejscowego stosowania zaawansowanych metod i urządzeń hutniczych. Tym samym plasuje po raz kolejny polskie hutnictwo ołowiu na wysokiej pozycji wśród hutnictwa europejskiego.

#### 8. Mennictwo

Mennica królewska w Olkuszu działała w latach 1579-1601. Prowadzono w niej wieloetapowy proces, w wyniku którego dokonywano przeróbki miejscowego kruszcu na monety [48]. Do najistotniejszych operacji należało sprawdzanie jakości surowca, rafinacja srebra, przygotowanie stopu menniczego, odlewanie blach srebrnych, wycinanie krążków i ich obróbka lub też odlewanie gotowych krążków menniczych i właściwe bicie monet. Kontrola jakości i oczyszczanie kruszcu następowały w wyniku opisanego powyżej procesu kupelacji. Oprócz srebra z ołowiem z miejscowych złóż wykorzystywano także złom monet i srebrnych ozdób, z różną domieszką ołowiu, miedzi, antymonu i cynku. Stop menniczy srebra i miedzi, we właściwych proporcjach i zgodnie z przepisami ordynacji menniczej, sporządzano w odlewni. Zawartość składników w stopie ponownie kontrolowano w probierni. W następnym etapie odlewano blachy lub sztabki srebra, które rozklepywano do określonej grubości taśmy. Unowocześnieniem tego procesu było zastosowanie do produkcji już w XVI wieku na Wegrzech i w Polsce, taśm wyciągarki walcowej [48]. Z taśm wykrawano kwadraty, a z nich krążki mennicze, podlegające kontroli masy. Ostatnim etapem procesu było wyciskanie wzoru stempli menniczych. Powszechne było bicie monet za pomocą stempli i młota, na przełomie XV i XVI wieku stosowano już wybijarki kafarowe, tzw. baby z większa siła uderzenia, a w połowie XVI wieku zmechanizowane prasy walcowe. Znaczną innowację w mennicach od XVII wieku stanowiły prasy balansowe.

Produkcja monet w mennicy olkuskiej różniła się od procesów technologicznych warsztatów menniczych tego okresu, jednym ważnym etapem. Dzięki badaniom archeologicznym prowadzonym w Olkuszu znaleziono połówkę formy odlewniczej do odlewania krążków menniczych. Ta innowacja, polegająca na odlewaniu gotowych, powtarzalnych krążków menniczych, pozwoliłaby na wyeliminowanie szeregu czasochłonnych etapów produkcji monet. Badania spektroskopowe (ED-XRF) i obserwacje wnęki formy wraz z

analizą składu chemicznego (SEM-EDS) potwierdziły w tej formie obecność srebra (Rys. 11-12).



Rys. 11. Obraz wnęki formy na krążki mennicze, przygotowany do analiz z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego



Rys. 12. Widmo EDS dla obszaru wnęki formy krążków menniczych, zidentyfikowano obecność Ag, Pb, Cu

Dla porównania wykonano analizę trojaka olkuskiego Zygmunta III Wazy z 1596 r., wybijanego w mennicy olkuskiej (Rys. 13-14). Masa monety wynosi 2,357 g, natomiast gęstość 9,860 g/cm<sup>3</sup> podczas, gdy czyste srebro ma gęstość 10,49 g/cm<sup>3</sup>. W analizie potwierdzono srebro o zawartości 94%, znaczny dodatek miedzi 5,56% oraz obecność ołowiu i złota (Tabela 1).



Rys. 13. Obraz trojaka olkuskiego Zygmunta III Wazy z 1596 r. z wykorzystaniem lupy binokularnej, awers i rewers



Rys. 14. Obraz trojaka olkuskiego Zygmunta III Wazy z 1596 r. wykorzystaniem lupy binokularnej

Tabela 1. Wyniki analizy składu chemicznego trojaka olkuskiego Zygmunta III Wazy z 1596 r. na podst. ED-XRF

Zawartość pierwiastków (% mas.)									
Fe	Cu	Zn	As	Ag	Sn	Sb	Au	Pb	Bi
< 0,025	5,56	< 0,010	< 0,0005	94,00	< 0,051	< 0,051	0,18	0,16	< 0,001

## 9. Zarządzanie i inżynieria w górnictwie kruszcowym

Dorobek średniowiecznego górnictwa kruszcowego to nie tylko metody wydobycia, metalurgia oraz handel kruszcami, prowadzący do wzbogacania się miejscowości czy rodów szlacheckich oraz kupieckich, to także nieoczywisty, ale doskonały przykład metod zarządzania i inżynierii oraz organizacji produkcji. Jeżeli spojrzymy na przyjętą definicję inżynierii produkcji, jako dyscypliny inżynieryjnej, zajmującej się zasadami projektowania wyrobów i procesów, jak również podstawami sterowania, eksploatacji, organizacji i zarządzania procesami wytwarzania, to tylko sterowanie jest elementem definicji, który rzadko występuje we współcześnie rozumianej formie [50-53].

Zdecydowanie w górnictwie kruszcowym, na bazie dostępnych źródeł historycznych, badań archeologicznych oraz w wyniku analizy dzieła "De re Metallica" Georgiusa Agricoli [9], wyłania się bardzo obszerny obraz mikro- i makroinżynierii na przestrzeni całego procesu, jakim było uzyskiwanie ołowiu lub srebra. Z drugiej strony mamy tu stosowanie się do definicji inżynierii wprost, która mówi, że jest to działalność polegająca na projektowaniu, konstrukcji, modyfikacji i utrzymaniu efektywnych kosztowo rozwiązań dla praktycznych problemów, z wykorzystaniem wiedzy naukowej oraz technicznej, co odnosiło się do problemów różnej natury oraz skali. W ogólnym ujęciu inżynieria zajmuje się więc rozwojem technologii, czego górnictwo kruszcowe jest wybitnym przykładem w zakresie projektowania i konstruowania oraz modyfikacji rozwiązań. Metody wydobywcze samego urobku były bardzo prymitywne, ale już ówczesne zasady metod transportu urobku, napowietrzania szybów, przekazywania napędu, czy odwadniania wyrobisk, funkcjonują do dzisiaj. Także

dalszy transport, przygotowanie terenu (brukowane kamieniami przejścia pomiędzy piecami i szybami, które służyły sprawnemu transportowi rudy i produktu metalurgicznego), wykorzystanie dostępnych technologii, często w skali jaka i dzisiaj bywa uznawana za ogromną, oraz organizacja procesu w sposób logiczny (w danej strefie przemysłowej, tak aby zminimalizować koszty od źródła do produktu), poprzez lokalizację stanowisk metalurgicznych (opisywanych wyżej) w pobliżu szybów (często obsługujących ich dużą liczbę), stanowi najlepszy przykład praktycznej formy inżynierii produkcji. Warsztaty metalurgiczne, probiercze oraz domy handlowe, czy nawet mennice, stanowiły więc kompleksowy system produkcyjny, zasilany myślą inżynierską i coraz to nowszymi rozwiązaniami, w miarę jak zwiększała się skala wydobycia. Tym samym przykład właśnie obszaru olkuskiego to także indywidualni inżynierowie, którzy rozwijali i udoskonalali techniki pomiaru, wydobycia, metalurgii czy przetwarzania metali. Myśl techniczna była tutaj bardziej dyktowana potrzebą usprawnienia procesu i zapewnienia bezpieczeństwa, czyli odzwierciedlała temat inżynierii, zdefiniowany w zaproponowanym wieki później przez Profesora Janusza Dietrycha [52] modelu tzw. procesu zaspokajania potrzeb (Rys. 15).

Zgodnie z tym modelem, poszczególne działania inżynierskie (rp – rozpoznanie potrzeby, pr – projektowanie, ks – konstruowanie, wt – wytwarzanie oraz ep – eksploatacja czyli użytkowanie gotowego wytworu) tworzą zamknięty cykl, który, pomimo swojego pewnego uproszczenia, doskonale opisuje rzeczywistość historyczną procesu górnictwa kruszcowego.

Najlepszym przykładem jest dowolna maszyna górnicza, która była wykorzystywana chociażby do odwadniania szybów. Podstawową potrzebą było usunięcie wody z szybu, aby umożliwić dalsze wydobycie, czyli ekspansję surowcową. Następnie dokonywano projektu czy wręcz prototypowania, czego u Dietrycha nie wymieniono, ale zawiera się ono w etapach projektowania i konstruowania. Wykorzystanie praw fizyki i ówczesnej wiedzy inżynierskiej pozwalało na stworzenie takich urządzeń jak *pater noster* czy pompa wyporowa, a w dalszej części procesu – płuczki, których rozmiary często były ogromne, jeśli odnieść to do badań archeologicznych wyżej wspomnianych. Samo konstruowanie odbywało się za pomocą średniowiecznych metod z dostępnych w okolicy surowców, czyli drewna oraz metali wytwarzanych na miejscu. W ten sposób wytwarzano najprostsze narzędzia, maszyny i instrumenty pomiarowe. W tym okresie też widać podejście innowacyjne, polegające na rozwoju przekazywania napędu, kaskadowych układów pomp, wykorzystywania wydobytej wody do innych celów związanych nie tylko z wydobyciem rud ołowiu. To z kolei rozwijało myśli inżynierską, co w aspekcie chociażby społecznym powodowało, że można wymienić

wiele nazwisk, które nie zawsze dedykowały swoją prace potrzebom górnictwa, ale wykorzystywały zdobytą wiedzę i obserwacje w innych dziedzinach (np. astronomia).



Rys. 15. Model procesu zaspokajania potrzeb wg J. Dietrycha [52]

Georgius Agricola, w swoim dziele "De re Metallica", niejako podsumował każdy element tego procesu, zawierając w kolejnych księgach i obrazach większość znanych wtedy i stosowanych rozwiązań. Mają one zastosowanie także obecnie, wykonane z innych materiałów, inaczej napędzane, wciąż jednak uczestniczą w procesie produkcji, który został zdefiniowany i ustalony właśnie w średniowieczu, kiedy potrzeba uzyskania ołowiu i srebra w konkretnej postaci i formie stanowiła potrzebę, która napędzała rozwój technologii i inżynierii produkcji w swojej najbardziej fundamentalnej postaci. Trudno nie oprzeć się wrażeniu, że jeśli w średniowieczu mielibyśmy do dyspozycji współczesne definicje i metody badania procesów produkcyjnych i innowacji, to być może dzieło Georgiusa Agricoli nosiłoby inny tytuł, ale jego zawartość pozostałaby ta sama.

## 10. Ekspozycja historii metalurgii ołowiu i srebra na wystawie "Podziemny Olkusz"

Ekspozycja "Podziemny Olkusz" została stworzona nie tylko jako wizytówka miasta Olkusza, ale to także jedyna ekspozycja i pierwsza w Polsce, która tak kompleksowo podejmuje temat kruszcowego górnictwa wydobycia rud ołowiu. To nie tylko wystawa historyczna, ale w dużej mierze ścieżka edukacyjna, prezentująca osiągnięcia naukowe i badawcze w sposób, który odbiega od tradycyjnej formy przekazu. Stworzona od lipca 2020 do marca 2021 roku zawiera w sobie nie tylko cenne eksponaty archeologiczne lub repliki najcenniejszych zbiorów, ale także naturalistyczne modele maszyn, narzędzi i urządzeń, wykonanych na podstawie badań, rycin oraz danych historycznych (Rys. 16 - 17).

Pierwsza część ekspozycji znajduje się w ruinach ratusza, w którym przed wiekami znajdowała się siedziba władz Srebrnego Miasta Olkusza. Ekspozycja dotyczy bogatej historii miasta oraz tradycji wydobycia ołowiu i srebra od czasów średniowiecza, a rozwiązania multimedialne wkomponowane w scenografię, w postaci prezenterów multimedialnych oraz systemów projekcji wielkoformatowej, pozwalają poznać historię dziejów miasta oraz jego mieszkańców. Obraz Olkusza z czasów świetności przybliża przygotowana przestrzenna makieta w granicach murów miejskich. Część ekspozycji poświęcona została również historii samego ratusza, władz miasta i więzienia miejskiego. Dopełnieniem ekspozycji są zabytki archeologiczne i eksponaty.



Rys. 16. Rekonstrukcja średniowiecznych maszyn górniczych na wystawie "Podziemny Olkusz"

Druga część ekspozycji znajduje się w piwnicach dawnego Kwartału Królewskiego, gdzie niegdyś miała swoje miejsce siedziba olkuskich władz górniczych. Tu ekspozycja w całości poświęcona jest górniczym i hutniczym tradycjom regionu, a także mennicy, funkcjonującej na przełomie XVI i XVII wieku. Ta część ekspozycji pozwala zapoznać się z rozwojem górnictwa kruszcowego, procesami technologicznymi (zobrazowanymi w postaci makiety żup olkuskich oraz replik maszyn i narzędzi górniczych), metodami wydobywczymi i metalurgicznymi (repliki sztolni, różnych rodzajów pieców do wytopu ołowiu, warsztatu odlewniczego i mennicy wraz z probiernią), a także, w pomieszczeniach z interaktywnym modelem wagi miejskiej, w srebrnej komnacie z repliką srebrnego krzyża gwarków, można zaznajomić się z handlowym i strategicznym znaczeniem Olkusza, poznając historię olkuskiej mennicy. Tym samym ta część ekspozycji w bardzo logiczny i przemyślany sposób prezentuje cały proces produkcji, odtworzony wiernie na podstawie materiałów

historycznych, odkryć archeologicznych, a także studiów inżynierii górniczej oraz procesów metalurgicznych.



*Rys.* 17. Rekonstrukcja trzech rodzajów pieców do wytopu ołowiu i srebra oraz model żupy olkuskiej z ukazaniem obszaru produkcyjnego wydobycia i przetwarzania rud ołowiu na wystawie "Podziemny Olkusz"

Materiał geologiczny na potrzeby wystawy pozyskał Zespół AGH w ramach współpracy z Zakładami Górniczo – Hutniczymi "Bolesław" S. A. w Bukownie, z Kopalni Pomorzany, dokonując samodzielnie eksploracji złoża (Rys. 18). Huta Bukowno przekazała surowiec: ołów i ołów ze srebrem na potrzeby ekspozycji i do rekonstrukcji procesów. Historię wytopu ołowiu pokazano na przykładzie trzech pieców. Pierwszy z nich miał kształt paleniska hutniczego z dyszami, zrekonstruowanego na podstawie badań archeologicznych [30] o dnie wyłożonym kamieniami i gliną, z fragmentami węgla drzewnego, rudy ołowiu i żużli żelaznych (Rys. 19a). Piece rosztowy (Rys. 19b) i szybowy (Rys. 20) zrekonstruowano na podstawie opisów Agricoli [9].



Rys. 18. Eksploracja złoża w celu pozyskania materiału geologicznego na wystawę "Podziemny Olkusz" w Kopalnia Pomorzany, Zakłady Górniczo – Hutnicze "Bolesław" S. A. w Bukownie



*Rys. 19. Ekspozycja poświęcona metodom wytopu olowiu "Podziemny Olkusz" rekonstrukcje pieców:* (a) piec w postaci paleniska na podstawie badań archeologicznych, (b) piec rosztowy na podstawie G. Argicoli



*Rys.* 20. Ekspozycja poświęcona metodom wytopu ołowiu "Podziemny Olkusz" rekonstrukcja pieca szybowego: (a) piec szybowy, (b) fragment pieca szybowego, spust ołowiu do odstojnika

W rekonstrukcji mennicy uwzględniono tradycyjną technikę wykrawania krążków menniczych z blachy, znaną z opisów [48] oraz prasę ręczną, składającą się ze stempli i młota (Rys. 21a). Wzorowano się w tym przypadku na drzeworycie Hansa Burgkmaira starszego, z ok. 1510 r. Mając dowód w postaci formy do odlewania krążków menniczych z badań archeologicznych Olkusza (Rys. 11), w mennicy przedstawiono również odlewnię krążków srebrnych wraz z niezbędnym wyposażeniem, a obok probiernię (Rys. 21-23). W probierni zaprezentowano metodę kupelacji, służącą sprawdzaniu jakości rud, oddzielania srebra od ołowiu i badania jakości stopu srebrnego. Tygielki kupelacyjne zawierają kroplę srebrnego kruszcu (Rys. 23b). Dla szerszego przedstawienia historii mennictwa wyeksponowano też późniejszą prasę balansową, która służy do wybijania monet pamiątkowych, na wzór trojaka olkuskiego Zygmunta III Wazy. Ostatnim elementem przygotowania wystawy było odlewanie i

docinanie bochna ołowiu (Rys. 24) na podstawie oryginału z Olkusza (Rys. 6) w skali 1:10 o wadze 69 kg [34]. Przedstawiono również urządzenia, niezbędne w produkcji i handlu metalami: wagę do ważenia ołowiu i dźwig, zrekonstruowane na podstawie G. Agricoli [9].



Rys. 21. Ekspozycja poświęcona metodom wykonywania monet i otrzymywaniu srebra: (a) rekonstrukcja mennicy z odlewnią na podstawie drzeworytu Hansa Burgkmaira starszego, ok. 1510, Mittelalterliche Werkstatt, vermutlich Deutschland, (b) rekonstrukcja probierni na podstawie G. Agricoli De Re Metallica Libri XII [9]



Rys. 22. Przygotowanie elementów ekspozycji: tygli odlewniczych i kupelacyjnych na podstawie G. Agricoli De Re Metallica Libri XII [9]



Rys. 23. Przygotowanie elementów ekspozycji: (a) narzędzi żelaznych i (b) tygli z rudą i srebrnym kruszcem do procesu kupelacji na podstawie G. Agricoli De Re Metallica Libri XII [9]



Rys. 24. Przygotowanie elementów ekspozycji: (a) odlewanie bochna ołowiu (b) bochen ołowiu na zrekonstruowanej wadze, na podstawie badań archeologicznych [34] i G. Agricoli De Re Metallica Libri XII [9]

Zaangażowanie Zespołu, ale także jego interdyscyplinarność, pozwoliły na nadanie wystawie spójnego, naukowego charakteru i dodatkowej wartości ekspozycyjnopopularyzatorskiej, wyrażonej w zgodności materiału i zrekonstruowanej technologii. Wkład ten przyczyni się znacząco do wzbogacenia zarówno samej ekspozycji, jak i stanowić będzie kluczowy element szeroko propagujący tradycje technologiczne Olkusza i regionu.

#### Podziękowania

Podziękowania dla Zakładów Górniczo – Hutniczych "Bolesław" S. A. w Bukownie za udostępnienie na potrzeby wystawy "Podziemny Olkusz" materiału geologicznego z Kopalni Pomorzany i przekazanie surowców ołowiu i srebra, wyprodukowanych w hucie Bukowno, do badań i rekonstrukcji technologii metalurgicznych zaprezentowanych na wystawie. Rekonstrukcje wykonano w ramach współpracy "Aerarius Faber - Manufaktura miedzi i żelaza" i Wydziału Odlewnictwa AGH.

## Literatura

- [1] Radwan, M. (1963). Rudy, kuźnice i huty żelaza w Polsce, Warszawa.
- [2] Bielenin, K. & Suliga, I. (2008). The ancient slag-pit furnace and the reduction process in the light of a new archaeological concept and metallurgical research. *Metallurgy and Foundry Engineering* 34 (1), 53-78.
- [3] Karwan, T. (2017). Znaczenie wynalazku Stanisława Łaszczyńskiego dla rozwoju metalurgii miedzi i cynku, In: *Historyczne dziedzictwo świętokrzyskiego hutnictwa miedzi i ołowiu*. Kielce: Towarzystwo Przyjaciół Muzeum Wsi Kieleckiej, 10-20.
- [4] Karbowniczek, M. (2006). Teoretyczne podstawy procesu metalurgicznego w starożytnych piecach dymarskich. In *50 Lat badań nad starożytnym hutnictwem świętokrzyskim: archeologia – metalurgia – edukacja,* Orzechowski Sz. i Suliga I. (red.), Kielce, 2006.
- [5] Karbowniczek, M. (2011). *Mieczysław Radwan w 120. rocznicę urodzin*, Kraków: Wydawnictwa AGH, 2011.
- [6] Karbowniczek, M. (2014). Kazimierz Bielenin twórca polskiej archeometalurgii, Kraków: Wydawnictwa AGH.
- [7] Suchy, J.S., Garbacz-Klempka, A., Wardas-Lasoń, M., Rzadkosz, S. (2016). Nowoczesne metody badawcze i ich zastosowanie w archeologii, Centrum Badań Nawarstwień Historycznych w Akademii Górniczo-Hutniczej im. St. Staszica w Krakowie. In: *Nawarstwienia Historyczne miast Europy Środkowej*, M. Wardas-Lasoń (red.), Kraków, Wydawnictwa AGH, 245-252.

- [8] Kaczmarczyk, A., Mianowska, I. & Garbacz-Klempka, A. (2016). Rewitalizacja i ochrona olkuskiej starówki w kontekście badań archeologicznych i analiz znalezisk metalowych. In Marta Wardas Lasoń Nawarstwienia historyczne miast Europy Środkowej. Kraków: Wydawnictwa AGH, 545-567.
- [9] Agricola, G. (2000). O górnictwie i hutnictwie: dwanaście ksiąg. Jelenia Góra.
- [10] Garbacz-Klempka, A. (2018). Synteza badań archeometalurgicznych artefaktów z epoki brązu. *Eksperymentalna rekonstrukcja dawnych stopów miedzi i technologii.* Kraków: Wydawnictwo Naukowe "Akapit".
- [11] Cabala, J., Rozmus, D., Kłys, G., Misz-Kennan, M. (2021). Lead in the Bones of Cows from a Medieval Pb-Ag Metallurgical Settlement: Bone Mineralization by Metalliferous Minerals. *Environmental Archaeology*. DOI: 10.1080/14614103.2020.1867289.
- [12] Popko, C., Szymaszkiewicz, M., Rozmus, D. & Garbacz-Klempka, A. (2017). Lead products in the Lusatian culture of 7th- 6th BC in the lead ore-rich areas in the Wyżyna Śląska and in the Wyżyna Krakowsko-Częstochowska (pp. 33-46). In: *Argenti Fodina*. Banska Stiavnica.
- [13] Stos-Gale, Z.A. & Gale, N.H. (1982). The Sources of Mycenaean Silver and Lead. Journal of Field Archaeology 9 (4), 467-485.
- [14] Rozmus, D. (2014). Early medieval district of silver and lead metallurgy in the frontier areas of Upper Silesia and Little Poland (second half of the 11th-12th/13th centuries). Academic Books, Monograph. Kraków., pp.353. (in Polish).
- [15] Rozmus, D., Suchodolski, S., Tokaj, J. (2014). Early Medieval "Metallurgist Hoard" from Dąbrowa Górnicza Łosień. A Monograph Part 1. Muzeum Miejskie "Sztygarka", pp. 299.
- [16] Karbowniczek, M., Karwan, T., Rozmus, D., Suliga, I. (2018). New archeological and archaeometallurgical research of medieval lead and silver smelting sites in the border areas of Upper Silesia and Małopolska. *Argenti Fodina*, 55 – 69.
- [17] Mahe-Le Carlier, C., Ploquin, A. & Fluck, P. (2010). Apport de la geochimie et de la petrologie à la connaissance de la metallurgie primaire du plomb argentifere au Moyen Age: les exemples du Mont Lozere (Cevennes) et de Pfaffenloch (Vosges). Archeo. Sciences. 34, 159–176.
- [18] Ettler, V., Johan, Z. & Zavrel, J. (2015). Selmi Wallisova, M.; Mihaljevic, M.; Sebek, O. Slag remains from the Na Slupi site (Prague, Czech Republic): Evidence for early medieval non-ferrous metal smelting. J. Archeol. Sci. 53, 72–83.
- [19] Ettler, V., Cervinka, R. & Johan, Z. Mineralogy of medieval slags from lead and silver smelting (Bohut in, P'ribram district, Czech Republic): towards estimation of historical smelting conditions. *Archeometry* 2009, 51, 987–1007.
- [20] Dill, H.G. Pyrometallurgical relics of Pb-Cu-Fe deposits in south-eastern Germany: An exploration tool and a record of mining history. J. Geochem. Explor. 2009, 100, 37–50.
- [21] Manasse, A. & Mellini, M. (2002). Chemical and textural characterisation of medieval slags from the Massa Marittima smelting sites (Tuscany, Italy). J. Cult. Herit. 3, 187–198.
- [22] Cabała, J., Żogała B. et Dubiel R. (2008): Geochemical and Geophysical Study of Historical Zn–Pb Ore Processing Waste Dump Areas (Southern Poland): Polish Journal of Environmental Study", 17(5): 693– 700.
- [23] Cabała, J., Warchulski R., RozmusD., Środek D. et Szełęg E. (2020): Pb-Rich Slags, Minerals, and Pollution Resulted from a Medieval Ag-Pb Smelting and Mining Operation in the Silesian-Cracovian Region (Southern Poland). – *Minerals* 10 (28). DOI:10.3390/min10010028: 2–16.
- [24] Molenda, D. (1978). Dzieje Olkusza do 1795 r. Dzieje Olkusza i regionu olkuskiego, Warszawa 1978, s.158.
- [25] Molenda, D. (2001). Ołów na rynkach Europy środkowej w XIII-XVII wieku.
- [26] Molenda, D. (2001). *Polski olów na rynkach Europy środkowej w XIII-XVII wieku*, Studia i Materiały z Historii Kultury Materialnej, T. 69.
- [27] Garbacz-Klempka & A. Głowa, W. (2009). *Ołów na średniowiecznym Rynku krakowskim w świetle badań*, Gospodarka nad Przemszą i Brynicą od pradziejów do pocz. XX wieku w świetle badań interdyscyplinarnych, Dąbrowa Górnicza
- [28] Rozmus, D. & Bodnar, R. (2004). *Wczesnośredniowieczne ślady hutnictwa w Dąbrowie Górniczej-Łośniu oraz na obszarach pogranicznych*, Archeologiczne i historyczne ślady górnictwa i hutnictwa na terenie Dąbrowy Górniczej i Okolic.
- [29] Garbacz-Klempka, A. & Rozmus, D. (2015). The "Metallurgist's Hoard". Silver and Lead Smelting in the Early Medieval Poland. *Arch. Foundry Eng.* 15, 17–20.
- [30] Rozmus, D. & Suliga, I. (2012). Piece i paleniska o przeznaczeniu hutniczym do wytopu ołowiu ze stanowiska nr 5 w Sosnowcu-Zagórzu. Wstępne wyniki badań prowadzonych w latach 2009–2010. Śląskie Prace Prahistoryczne. 7, 250–286.

- [31] Heijlen, W., Muchez, P.H., Banks, D.A., Schneider, J., Kucha, H., & Keppens, E. (2003). Carbonate-hosted Zn-Pb deposits in Upper Silesia, Poland: Origin and evolution of mineralizing fluids and constraints on genetic models. *Econ. Geol.* 98, 911–932.
- [32] Molenda, D. (1972). Kopalnie rud ołowiu na terenie złóż śląsko-krakowskich w XVI-XVIII wieku, Wrocław.
- [33] Krupkowski, A. (1957). Polskie metody wytwarzania metali w XVI wieku według Georgiusa Agricoli. In Georgius Agricola 1494-1555 górnik, metalurg, mineralog, chemik, lekarz. Monografie z Dziejów Nauki i Techniki, t.1, Wrocław.
- [34] Buśko, C. Dereń, M. & Garbacz-Klempka A. (2009). Konfekcjonowanie ołowiu i miedzi w krakowskiej Wielkiej Wadze. *Archaeologia Historica Polona*, 18, 7–20.
- [35] Paulo, A., Wnuk, R. (2015). Kopalnia rud cynku i ołowiu Pomorzany skończyła 40 lat jak długo jeszcze wystarczy jej zasobów? *Przegląd Geologiczny*, 63, (12/2), 1483-1490.
- [36] Motyka, J., Adamczyk, Z., Juśko, K. (2016). Dopływy wody do olkuskich kopalń rud cynku i ołowiu w ujęciu historycznym., *Przegląd Górniczy*, 6, 49-58.
- [37] Bednarek, J., Górecka, E., Zapaśnik, T. (1985). Uwarunkowanie tektoniczne rozwoju mineralizacji kruszcowej w utworach jurajskich monokliny śląsko-krakowskiej, *Annales Societatis Geologorum Poloniae, Rocznik Polskiego Towarzystwa Geologicznego*, 53 (1-4), 43-62.
- [38] Gałkiewicz, T., Śliwiński S., (1985) Charakterystyka geologiczna śląsko-krakowskich złóż cynków ołowiowych, Annales Societatis Geologorum Poloniae, Rocznik Polskiego Towarzystwa Geologicznego, 53 (1-4), 63-90.
- [39] Wójcik, A., J., Chmura J., (2005). Złoża surowców mineralnych i zmiany środowiska naturalnego wywołane przez górnictwo na terenie Bukowna, Górnictwo i Geoinżynieria, 29 (4) 219-236.
- [40] Hornig, A. (1963), Rudy śląsko-krakowskiego triasu, Wszechświat, Pismo Przyrodnicze, 3, 62-66.
- [41] J. Rajman (1994). W czasach Rzeczypospolitej Szlacheckiej. In Trzebinia. Zarys dziejów miasta i regionu, Kraków.
- [42] Plinius C. Secundus (1961). Historia naturalna, Wrocław, Kraków
- [43] Piaskowski, J. (1957). Metalurgia w Historii naturalnej G. Pliniusza Starszego. Archeologia IX, 99-119.
- [44] Piaskowski, J. (1957). *Metalurgia w XVI wieku w świetle dzieła Agricoli De re metallica*, Monografie z dziejów nauki i techniki, t.1, Wrocław.
- [45] Dziekoński, T. (1963). Metalurgia miedzi ołowiu i srebra w Europie Środkowej od XV do końca XVIII wieku. w. Ossolineum: Wrocław – Warszawa – Kraków.
- [46] Codex Diplomaticus Silesiae T.21 Schlesiens Bergbau und Hüttenwesen. Urkunden und Akten (1529-1740).
- [47] Garbacz-Klempka, A., Karwan, T. & Rzadkosz, S. (2014). Od topni Kazimierza Wielkiego do huty miedzi Jana Turzo. Metalurgia miedzi do początku XVI wieku. *Rudy i Metale Nieżelazne Recykling*. 59 (1), 22-29.
- [48] Reyman, J. (1975). Mennica olkuska 1579 1601. Wrocław.
- [49] Gumowski, M. (1927). Dzieje mennicy krakowskiej. Poznań.
- [50] O'Connor Patrick, D.T. (1994) The practice of Engineering Management: A New Approach. John Wiley&Sons.
- [51] Durlik, I. (1993). Inżynieria zarządzania, tom 1 i 2, Gdańsk: Oficyna Wydawnicza PLACET.
- [52] Dietrych, J. (1978). System i konstrukcja, Warszawa: WNT.
- [53] Stankiewicz, P. (2010). Teoria i praktyka oceny technologii, Infos Biura Analiz Sejmowych. 22 (92).

## **RESEARCH INTERPRETATION OF PRODUCTION PROCESSES OF MINING**

## AND METALLURGY OF SILVER

#### AND LEAD IN RECONSTRUCTIONS AND VISUALISATIONS

#### Abstract

Years of experience provided by the AGH University of Science and Technology in Krakow in the field of research on the traces of human production activity and cooperation with regional centers made it possible to establish the AGH UST Center for the Study of Historical Layers in 2013. The main goal of the Center is to use the gained experience in scientific research and achievements for the development of cooperation in the field of heritage protection and popularization of science. An example of this activity is the substantive contribution to

the preparation of the exhibition "Olkusz Underneath" as part of the revitalization of the Royal Quarter in Olkusz. The exhibition presents not only the mining and metallurgical traditions of the region, but also shows the development of the technical thought from the techniques' point of view and technologies that make up a specific production process. The proximity and availability of lead and silver ores in the Silesia-Krakow region, the ease of smelting, as well as the development of metallurgical technologies influenced the changes in the organization of production in the field of metal ore extraction and raw material smelting. The limitations in mining were mainly caused by geo-environmental conditions, but the development of mining made it possible to reach heavily water-insulated deposits, the exploitation of which was focused on profitability, ease of processing with the lowest possible energy consumption. A modern exhibition makes it possible to capture the level of technology and value of the production engineering of that time, but also makes you aware of the environmental costs, permanently inscribed in the appearance and geochemistry of the mining and metallurgical landscape. The involvement of the AGH University of Science and Technology in Krakow and its interdisciplinarity allowed to give the exhibition a coherent, scientific character and additional exposition and popularization value, expressed in the compatibility of the material and the reconstructed technology. Museum exhibitions together with reconstructions and visualizations showing the history of metal ore mining technology and metallurgical processes until the finished product is obtained, supported by the results of research, experiments and analyzes, allow for their popularization in a wide environment.

Keywords: history of technology, metallurgy, cupellation, silver, lead, production engineering

Metalurgia Proszków

# WPŁYW CZYNNIKÓW TECHNOLOGICZNYCH NA WŁAŚCIWOŚCI SPIEKANYCH PROSZKÓW ALUMIX 431D

#### JAN KAZIOR

Politechnika Krakowska Kraków 31-155, ul. Warszawska 24. Kontakt korespondencyjny: jkazior@pk.edu.pl

#### Streszczenie

Stopowy proszek aluminium gatunku Alumix 431D wykorzystano w badaniach mających na celu opracowanie technologii wytwarzania spiekanych elementów dla układu klimatyzacyjnego stosowanego w przemyśle motoryzacyjnym. W oparciu o przeprowadzone badania ustalono optymalne warunki, które pozwalają na uzyskanie spieków o resztkowej porowatości i odpowiednich właściwościach mechanicznych. Stwierdzono, iż jednym z najważniejszych czynników wpływających na zgęszczenie stopowych proszków aluminium Alumix 431 D jest szybkość przepływu atmosfery ochronnej azotu. Temperaturami gwarantującymi powstanie wystarczającej ilości fazy ciekłej koniecznej dla zachowania porowatości resztkowej są temperatury 590°C i 600°C. Szybkość przepływu atmosfery ochronnej na poziomie 120 cm/min gwarantuje uzyskanie elementu o porowatości resztkowej mniejszej niż 1,5%, wysokich właściwościach wytrzymałościowych oraz szczelności gazowej.

Słowa kluczowe: stopowe proszki aluminium, prasowanie, środki poślizgowe, spiekanie, szczelność

## 1. Wprowadzenie

W przemyśle metalurgii proszków obserwuje się w ostatnich latach systematyczny wzrost produkcji spieków o osnowie aluminium, a tempo tego wzrostu jest najwyższe wśród wszystkich wyrobów produkowanych z proszków metali. O zainteresowaniu spiekami aluminiowymi decyduje przemysł samochodowy, który jest zmuszany z jednej strony do obniżania kosztów produkcji, a z drugiej strony z powodów ekologicznych - do obniżania emisji gazów spalinowych z silników. Z uwagi na właściwości części spiekanych z aluminium, ich zastosowanie jest pomocne dla rozwiązania obu tych problemów.

Podstawowymi cechami aluminium jest jego niska gęstość (2,7 g/cm<sup>3</sup>), relatywnie niska temperatura topnienia (660,5°C), wysoka przewodność cieplna (237 W × m<sup>-1</sup> × K<sup>-1</sup>), paramagnetyczność, odporność na iskrzenie. Parametry chemiczne jak doskonała odporność na korozję atmosferyczną, nietoksyczność oraz stabilność chemiczna w szerokim zakresie temperatur i odczynów pH, także są atutami aluminium. Pod względem technologicznym aluminium cechuje się łatwością formowania na zimno [1], dobrą lejnością, podatnością na wyciskanie, obrabialnością/skrawalnością, doskonałymi skłonnościami do poddawania się procesom wykańczającym jak obróbka powierzchniowa, łatwość spajania czy utwardzanie wydzieleniowe. Aluminium cechuje się także łatwością powtórnego użycia i recyklingu w porównaniu do stopów na bazie żelaza. Pod względem ekonomicznym aluminium odznacza się wysoką dostępnością, niską ceną oraz łatwym recyklingiem - ponad 60% aluminium używanego w przemyśle motoryzacyjnym pochodzi z recyklingu a ponad 90% aluminium użytego do produkcji pojazdu jest poddawane odzyskowi [2].

Właściwości wytrzymałościowe czystego aluminium są stosunkowo niskie (moduł Younga ok. 1/3 wartości modułu stali), dlatego stosuje się stopy, które po odpowiedniej obróbce cieplnej mają wytrzymałość nawet kilkakrotnie większą niż czysty pierwiastek. Stopy aluminium cechują się korzystnym parametrem konstrukcyjnym, tzn. stosunkiem wytrzymałości do ciężaru właściwego, który jest większy niż dla stali. Ponadto ich udarność nie maleje w miarę obniżania temperatury, dzięki czemu w niskich temperaturach cechują się większą udarnością niż stal. W przemyśle stosuje się osiem typów stopów aluminium o oznaczeniach odpowiednio 1xxx, 2xxx aż do 8xxx, gdzie pierwsza cyfra oznacza gatunek stopu a kolejne skład chemiczny oraz zastosowanie. Konkurencyjną w stosunku do tradycyjnych metod otrzymywania półproduktu lub gotowego elementu (odlewanie, kucie) jest metoda metalurgii proszków.

Właściwości mechaniczne spieków ze stopowych proszków aluminium kształtowane są głównie przez dodatki stopowe miedzi, magnezu i cynku, które są rozpuszczalne w osnowie i stosunkowo łatwo tworzą roztwory przesycone. Dodatkowo, pierwiastki te tworzą z aluminium ciecze eutektyczne, które znacząco sprzyjają tworzeniu się szyjek spiekalniczych i zagęszczeniu mikrostruktury podczas spiekania.

Metalurgia proszków pozwala na uzyskanie elementów o większej czystości (brak możliwości zanieczyszczenia materiału jak w przypadku np. odlewania) oraz dokładniejszych wymiarach, jednocześnie będąc procesem bezodpadowym i ekonomicznie bardziej opłacalnym, a w niektórych przypadkach bezkonkurencyjnym. Problematyczna jest jednak konieczność usunięcia środków poślizgowych niezbędnych w cyklu prasowania, które ze względu na większą niż w przypadku stali plastyczność aluminium są dodawane do mieszanki proszku w znacznie większej ilości. Środek poślizgowy jest niezbędny w procesie wytwarzania elementów z proszków aluminium ze względu na skłonność materiału do zgrzewania na zimno. Nie ma także możliwości zastosowania środka poślizgowego zawierającego metale, jak np. stearynianu cynku, ze względu na możliwość reakcji tego metalu z materiałem rodzimym. Typową metodą wprowadzenia środka poślizgowego do mieszanki proszku jest dodanie go podczas procesu mieszania.

Głównymi motywami rozwoju badań w zakresie metalurgii proszków aluminium są oprócz korzystnych właściwości tych materiałów spiekanych także względy ekologiczne i ekonomiczne. Zastąpienie znacznie cięższych elementów stalowych spiekami aluminiowymi jest możliwe w wielu przypadkach. Zwłaszcza przemysł samochodowy wskazuje takie rozwiązania. Rozpowszechnienie zastosowań spieków aluminiowych jest jeszcze ograniczone rachunkiem kosztów produkcji, z którego (z powodu wyższej ceny proszku aluminium) niekiedy wynika przewaga spiekanych wyrobów stalowych. Jednakże przewaga ta ma silną tendencję malejącą z uwagi na systematyczny wzrost cen energii. Ponieważ spiekanie wyrobów o osnowie aluminium odbywa się w temperaturach niemal o połowę niższych od typowych temperatur spiekania wyrobów stalowych, oszczędności z tego tytułu mogą zrekompensować różnicę w kosztach proszków żelaza i aluminium. Dodatkowym argumentem przemawiającym na rzecz rozwoju produkcji spieków aluminiowych jest stosowanie przy ich spiekaniu znacznie tańszej i w dodatku bezpiecznej atmosfery, którą jest azot. Wobec głównie wybuchowych atmosfer wykorzystywanych przez przemysł metalurgii proszków żelaza stanowi to duże udogodnienie technologiczne.

Celem podjętych badań w ramach projektu POIG nr 01.01.02-00-015/09-00 było między innymi wyjaśnienie roli gazowego azotu w destrukcji warstwy tlenkowej i w efekcie tej destrukcji - w kształtowaniu właściwości spieków aluminiowych. Problemy te są ciągle nierozwiązane, co powoduje, że dobór optymalnych warunków procesu spiekania wyrobów aluminiowych jest często przypadkowy. Z praktyki wiadomo, że spiekanie aluminium odbywa się z dobrym skutkiem w temperaturach nawet niższych od 600°C. Wobec wysokotopliwego i stabilnego w tych warunkach tlenku glinowego, który pokrywa cząstki aluminium, musi działać skuteczny mechanizm likwidujący tę barierę, by spiekanie się rozwijało. Funkcję tę przypisuje się właśnie azotowi, aczkolwiek nie wyjaśniono jeszcze jednoznacznie, w jaki sposób ten gaz, którego cząsteczki są utworzone przez atomy związane niezwykle silnym wiązaniem potrójnym, narusza powłoki tlenkowe i tym samym stwarza możliwość pojawienia się wiązań metalicznych między pierwotnymi cząstkami proszku.

## 2. Metody badań

Badano proszek o handlowej nazwie Alumix 431D produkowany przez firmę Ecka Granules GmbH zawierający w swoim składzie środek poślizgowy Acrawax C. Skład chemiczny proszku przedstawiono w tabeli 3.

Mieszankę prasowano jednostronnie przy wykorzystaniu prasy hydraulicznej (zakres ciśnień prasowania od 100 do 700 MPa). Prostopadłościenne wypraski o długości 15 mm, szerokości 4 mm i wysokości 4 mm, posłużyły do badań mechanizmów procesu spiekania przy wykorzystaniu dylatometru horyzontalnego DIL 402 C firmy Netzsch. W celu poprawnej interpretacji obserwowanych efektów przeprowadzono również analizę termiczną TG/DSC sprzężoną z kwadrupolowym spektrometrem masowym (QMS) wykorzystując urządzenie STA 409CD firmy Netzsch. Do wyznaczenia krzywej prasowalności, wpływu temperatury w zakresie izotermicznego spiekania, testów szczelności wykorzystano wypraski cylindryczne o średnicy 20 mm i wysokości 5 mm. Badania morfologii oraz mikroanalizę składu chemicznego przeprowadzono przy wykorzystaniu skaningowego mikroskopu elektronowego JEOL JSM 5510LV. Pomiary mikrotwardości realizowano przy użyciu mikrotwardościomierza Nexus 423A wyposażonego w przystawkę Nexus Inv-1. Badania wytrzymałości na rozciąganie, udarności oraz trójpunktowego zginania wykonano na próbkach o wymiarach zgodnych z odpowiednimi normami (PN-EN ISO 3327:2010, PN-EN 25754:1997 oraz PN-EN ISO 2740:2010).

Badania szczelności przeprowadzono stosując spiekane wyroby gotowe do zastosowania w układzie klimatyzacji samochodowej oraz próbki walcowe.

Opracowano specjalne stanowisko do przeprowadzania próby szczelności przy podwyższonym ciśnieniu. Stanowisko to pozwala na testowanie szczelności spieków pod podwyższonym ciśnieniem. Zastosowana instalacja pozwala stosować ciśnienie przekraczające 100 bar.

Określanie potencjalnej nieszczelności prowadzono dwutorowo:

- Ciśnieniowo na podstawie notowania zmian ciśnienia w układzie testującym, poprzez odczyt ciśnienia z manometru co ustalony okres czasu,
- Wolumetrycznie na podstawie objętości gazu zebranego w cylindrze miarowym.
  Z cylindra odsysano powietrze w celu podniesienia poziomu wody.

W zależności od ciśnienia testu gazami testowymi były:

• Powietrze z kompresora,

Próby ze względu na wysokość panującego ciśnienia przeprowadzano wyłącznie na próbkach, które nie wykazały obecności nieszczelności w dwóch poprzednich testach.

Badania szczelności przeprowadzono na walcowych próbkach spieków o średnicy 20 mm i wysokości ok. 5 mm. Były one przygotowane z wykorzystaniem różnych parametrów wytwarzania tj:

- Ciśnienieniem prasowania w zakresie od 450 do 700 MPa,
- Temperatura spiekania w zakresie od 580 do 600 °C,
- Szybkość przepływu atmosfery ochronnej podawano w cm/min w celu ujednolicenia jednostek ze względu na różnice w wymiarach pieca, DSC oraz DIL. Jednostka ta została obliczona na podstawie stosunku wymiarów próbki do komory urządzenia w jakim się znajdowała. Ilość podawanego gazu w ml/min została dobrana tak, aby odpowiadać w każdym urządzeniu prędkości przepływu atmosfery odpowiednio 6, 30, 60, 90 oraz 120 cm/min.
- Próby testu helowego przeprowadzono na urządzeniu INFICON ECOTEC II., jest to wykrywacz nieszczelności z spektrometrem masowym. Do badanego układu dostarcza się hel, który jest gazem znakującym. W wyniku nieszczelności hel wydostający się z lub do badanego układu, dostaje się do detektora. Detektorem jest polowy spektrometr masowy, w którym analizowane gazy poddaje się jonizacji w próżni. Przyłożone napięcie przyspiesza jony badanego gazu a następnie oddziela ja w polu magnetycznym. Otrzymany w ten sposób sygnał jonowy zamieniany jest na sygnał elektryczny, który jest wprost proporcjonalny do stężenia badanego gazu. Urządzenie jest w stanie wykrywać nieszczelności rzędu 1x10<sup>-6</sup> mbar l/s, lecz w praktyce jest to możliwe wyłącznie w specjalnych warunkach gdzie podczas pomiaru wyeliminowany jest ruch powietrza i obecność innych gazów.

## 3. Badania procesów formowania stopowych proszków Alumix 431D

Kształtowanie wyprasek z proszków aluminium oraz stopowych proszków aluminium realizowane jest w podobny sposób jak w metalurgii proszków żelaza, tj. poprzez prasowanie z wykorzystaniem typowych pras i narzędzi wykonanych zarówno z konwencjonalnych stali narzędziowych jak i z węglików spiekanych. Ponieważ aluminium jak i jego stopy znacznie łatwiej ulegają odkształceniom plastycznym przy formowaniu w porównaniu z mieszankami proszków na bazie żelaza, czy w szczególności ze stopowymi proszkami na bazie żelaza, stosunkowo wysoką gęstość względną można uzyskać przy znacznie niższych ciśnieniach prasowania niż w przypadku proszków żelaza i jego stopów. Już nawet ciśnienie prasowania rzędu 200 MPa jest wystarczające do uzyskania 90% gęstości względnej wypraski z proszków aluminium. Jednakże pomimo dużej podatności na zagęszczanie proszki te wymagają stosowania środków poślizgowych podczas prasowania. Głównym zadaniem środków poślizgowych jest ułatwienie zagęszczania odpowiedniej porcji luźno zasypanego proszku do gniazda matrycy i tym samym ułatwienie nadawania kształtu tej masie poprzez obniżenie tarcia miedzy cząstkami proszku (tarcie wewnętrzne) oraz między proszkiem i ścianami matrycy i stempli (tarcie zewnętrzne). Poza rolą w procesie zagęszczania proszku i formowania kształtki, środki poślizgowe ułatwiają wypychanie uformowanego elementu z matrycy, dzięki czemu spowalniają równocześnie proces jej zużycia. Dodatkową korzyścią wynikająca ze stosowania środków poślizgowych jest ograniczenie niejednorodności zagęszczenia proszku w objętości formówki, co ma duże znaczenie dla uniknięcia dystorsji w trakcie spiekania i tym samym zabezpieczenie jej pierwotnego kształtu. Oznacza to, że środki poślizgowe mogą mieć także znaczenie dla uniknięcia konieczności kalibrowania.

Wpływ środka poślizgowego na właściwości wypraski, uzależniony jest od całego szeregu parametrów, jak np. składu chemicznego środka poślizgowego, ilości i sposobu wprowadzenia środka poślizgowego. Ilość środka poślizgowego wprowadzanego do proszku metalowego musi być starannie dobrana przy możliwie najniższej jego zawartości, by nie dochodziło do obniżenia wytrzymałości wypraski i ewentualnie także do obniżenia jej gestości. Nadmiar tej substancji nie jest korzystny również z tego powodu, że po spełnieniu swojej funkcji podczas formowania musi być ona usunięta w możliwie najniższej temperaturze - najkorzystniej znacznie poniżej izotermicznej temperatury spiekania. Biorąc pod uwagę tę konieczność dobór rodzaju środka poślizgowego, jego ilość, sposób stosowania i warunki jego usuwania powinny zapewniać bierność chemiczną tej substancji wobec konsolidowanego materiału metalowego. Należy dodać, że środek poślizgowy powinien być usunięty bez reszty, a więc bez pozostawiania jakichkolwiek resztek w postaci popiołu lub innych substancji będących produktami rozkładu termicznego. Produkty te zawierają związki wegla lub też sam wegiel i dlatego ich obecność jest szczególnie niepożądana w temperaturach spiekania aluminium z uwagi na możliwość syntezy weglika Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, który spiekom nadaje kruchość. Biorąc pod uwagę stosunkowo niskie temperatury spiekania aluminium oraz w szczególności jego stopów, należy zwracać uwagę na to, by proces usuwania środka poślizgowego nie nakładał się na proces tworzenia się szyjek spiekalniczych. Problem taki nie występuje w metalurgii proszków żelaza, gdyż temperatura spiekania jest tam znacznie oddalona od temperatury usuwania środka poślizgowego.

Z powodu silnego wpływu nieznacznych nawet ilości pierwiastków stopowych na proces spiekania i właściwości spieków oraz ze względu na relatywnie niskie temperatury spiekania aluminium i jego stopów metalurgia proszków tego metalu stawia dodatkowe wymagania w zakresie środków poślizgowych.

Funkcję środków poślizgowych stosowanych w metalurgii proszków pełnią różne substancje organiczne, występujące najczęściej w postaci proszku o drobnych cząstkach. Od tych substancji oczekuje się wysokiej czystości chemicznej, nie powinny one zawierać wilgoci ani pochłaniać jej z otoczenia. Ma to szczególne znaczenie w odniesieniu do proszków aluminium ze względu na pogarszanie ich i tak niskiej sypkości oraz z uwagi na proces spiekania, gdyż wodór uwolniony w efekcie dysocjacji wody wstrzymuje skurcz spiekalniczy, przez co znacznie pogarsza właściwości mechaniczne spieków aluminiowych. Wymienione wyżej wymagania i ograniczenia dotyczące metalurgii proszków aluminium w zakresie środków poślizgowych znacznie ograniczają ich wybór. Niektóre związki organiczne, jak octan celulozy, octan poliwinylowy lub alkohol poliwinylowy nie są odpowiednie z uwagi na skłonność do reagowania z aluminium lub/i ze składnikami stopów aluminium (np. alkohol poliwinylowy tworzy związki kompleksowe z atomami miedzi).

Wosk parafinowy jest często stosowanym środkiem poślizgowym dla celów metalurgii proszków aluminium. Związek ten nie jest drogi, nie rozpuszcza się w wodzie, natomiast rozpuszcza się w organicznych rozpuszczalnikach, które nie są kancerogenne, skutecznie przeciwdziała pyleniu pełniąc funkcję zarówno lepiszcza jak i samego środka poślizgowego, dodatkowo daje się stosunkowo łatwo usunąć podczas nagrzewania. Wyższe parametry użytkowe od wosku parafinowego (m.in. możliwość prasowania na ciepło) wykazuje wosk syntetyczny znany pod nazwą Acrawax C, czyli etyleno-dwu-amid-kwasu stearynowego inna nazwa EBS. Wosk ten jest obecnie najszerzej stosowanym środkiem poślizgowym w metalurgii proszków aluminium. Proszki tej substancji produkuje się metodą rozpylania (temperatura topnienia wynosi 144°C) [3-10].

Innymi środkami poślizgowymi, mającymi mniejsze znaczenie lecz także używanymi przy formowaniu proszków aluminiowych są: polietylen, kwas stearynowy, glikol polipropylenu, gliceryna, stearynian cynku (tylko dla proszków stopowych aluminium zawierających cynk, a więc stopów serii 7xxx).

Najczęściej stosowanym sposobem użycia stałych środków poślizgowych występujących w postaci proszku jest ich rozprowadzenie w proszku metalu stanowiącym osnowę poprzez

wymieszanie. Ważnym jest przy tym, by środek poślizgowy nie tworzył skupisk w gotowej mieszance, lecz był równomiernie rozmieszczony po powierzchni cząstek proszku metalowego.

Wykorzystanie wysokiej prasowalności proszków aluminium wspieranej przez środki poślizgowe rozprowadzone w ten sposób nie jest w pełni możliwe i nie dąży się do uzyskania wyprasek o wysokiej gęstości względnej (ponad 95%) pomimo tego, że byłoby to stosunkowo łatwe. Przeszkodę stanowi wspomniana wcześniej konieczność usuwania tych substancji organicznych przed właściwym procesem spiekania, co przy zbyt dużym udziale porowatości zamkniętej powoduje pojawienie się wewnętrznych pęknięć i nawet może prowadzić do rozwarstwień w spiekanych kształtkach. Z uwagi na proces usuwania środków poślizgowych za "bezpieczną" minimalną porowatość kształtek uważa się 10-13%.

Innym sposobem stosowania środków poślizgowych jest smarowanie powierzchni gniazda matrycy i stempli. W ten sposób realizowane jest tylko smarowanie zewnętrzne, co w przypadku proszków aluminium jest zupełnie wystarczające i nawet z wielu powodów korzystniejsze. Rozwiązanie to pozwala na uzyskanie wyprasek o wysokiej gęstości względnej przy równoczesnym uniknięciu zagrożeń charakterystycznych dla poprzedniego sposobu, jest to jednak rozwiązanie znacznie mniej wygodne z technicznego i ekonomicznego punktu widzenia ponieważ oznacza drastyczne obniżenie wydajności procesu prasowania i z tego względu rzadko jest stosowane w praktyce przemysłowej. Dodatkowymi ograniczeniami w szerszym stosowaniu jedynie smarowania zewnętrznego jest konieczność użycia ciekłych środków poślizgowych lub roztworów substancji stałych w ciekłych rozpuszczalnikach organicznych, co zazwyczaj wiąże się z problemami ekologicznymi i jednocześnie z podwyższonym zużyciem tych substancji na jednostkę masy formowanych wyrobów.

Najważniejszymi parametrami procesu usuwania środków poślizgowych są szybkość nagrzewania do temperatury izotermicznego przystanku, temperatura i czas trwania tego przystanku. Warunki te mają zapewnić stopniowy, a nie gwałtowny rozkład tej substancji i jej całkowite usunięcie. Właściwa temperatura usuwania środka poślizgowego uzależniona jest od jego składu chemicznego (np. dla kwasu stearynowego wynosi 240–280°C, natomiast dla Acrawaxu C – 420°C). Temperatura ta powinna być możliwie najwyższa, by skrócić czas tego procesu, lecz jednocześnie nie może osiągać poziomu temperatur topnienia eutektyk niskotopliwych, często pojawiających się w trakcie spiekania stopów aluminium [11-12].

Przeprowadzone badania miały na celu optymalizacje warunków prasowania, ze szczególnym uwzględnieniem warunków wpływu środków poślizgowych na warunki prasowania wytypowanego do dalszych badań stopowego proszku Alumix 431D. Do badań zastosowano najbardziej użyteczne dla proszków aluminium środki poślizgowe typu Acrawax C (EBS), stearynian cynku oraz Kenolube P11 który zasadniczo jest mieszanką dwóch poprzednich komponentów. Ponadto glicerynę zastosowano jako środek poślizgowy do smarowania gniazda matrycy i stempli. Wybrane cechy charakterystyczne środków poślizgowych zestawiono w tabeli 1.

Środek poślizgowy	Stan fizyczny w temperaturze. otoczenia.	Temperatura topnienia, °C	Temperatura zapłonu, °C	Temperatura samozapłonu, °C	gestość, g/cm <sup>3</sup>	Pozostałości
Acrawax	Proszek	144	285	NA	0.97 - 1.068	Brak
Stearynian cynku	Proszek	120	277	420	1,211	ZnQ
Kenolube P11	Proszek	100~140	NA	NA	1.054	Brak
Gliceryna	Ciecz	17.8	160	370	1.261	Brak

Tabela 1. Charakterystyczne cechy środków poślizgowych wykorzystanych do badań

Wpływ wybranych środków poślizgowych wprowadzonych do stopowego proszku Alumix 431D na zachowanie się mieszanki proszku podczas prasowania przedstawiono w tabeli 2. W tym celu określono takie parametry istotne z punktu widzenia optymalizacji procesu prasowania jak: sypkość, gęstość nasypowa, gęstość wypraski, siła wypychania, rozprężenie wypraski po prasowaniu oraz wytrzymałość wypraski w próbie trójpunktowego zginania.

W oparciu o przedstawione wyniku badań, można zauważyć, że zasadniczo rodzaj środka poślizgowego, sposób jego wprowadzenia nie miały istotnego wpływu na gęstość nasypową, gęstość wypraski oraz rozprężenie wypraski po prasowaniu. Stearynian cynku poprawia sypkość mieszanki proszku, podczas gdy Kenolube P11 nie przesypuje się przez sypkościomierz Carney'a. Z kolei smarowanie ścianek matrycy gliceryną nie jest efektywne w zmniejszeniu siły wypychania wypraski z matrycy (rys. 1).

Mieszanka	Środek poslizgowy	Sypkość <sup>1</sup> , s/50g	Gęstość nasypowa g/cm <sup>3</sup>	Gestość wypraski <sup>2</sup> , g/cm <sup>3</sup>	Siła wypychania kN	Rozprężenie %	Wytrzymałość wypraski <sup>3</sup> , MPa
A	Acrawax C	19.38	1.09	2.55	9.13	1.08	0.83
В	Stearynian cynku	15.66	1.18	2.58	11.74	1.11	0.48
С	Kenolube	Brak	1.08	2.58	9.50	1.10	0.59
D	Gliceryna	15.80	1.11	2.53	28.13	1.22	1.62
Е	Bez środka poślizgowego	15.80	1.11	2.54	49.83	1.14	2.45

Tabela 2. Wpływ środków poślizgowych wprowadzonych do stopowego proszku Alumix 431D na jego zachowanie się podczas prasowania

<sup>1</sup> Średnica otworu w lejku - 5 mm,

<sup>2</sup> próbki do trójpunktowego zginania, ciśnienie prasowania – 620 MPa

<sup>3</sup> metoda trójpunktowego zginania

Prawdopodobnie jest to spowodowane faktem, że ciekła gliceryna jest częściowo usunięta z powierzchni narzędzi prasujących poprzez siły kapilarne i pozostająca cienka warstwa nie jest w stanie zabezpieczyć wypraski przed bezpośrednim kontaktem z narzędziem przez co, siły adhezji pomiędzy proszkiem a ściankami matrycy utrudniają wypchnięcie wypraski z matrycy. Na rys. 1 przedstawiono wyniki badań siły wypychania wypraski z matrycy w zależności od rodzaju wprowadzonego środka poślizgowego. Kenolube P11 zmniejsza tarcie ślizgowe w większym stopniu w porównaniu do pozostałych środków poślizgowych. Z kolei jak można było się spodziewać najwyższą wytrzymałość na zginanie wykazują wypraski wytworzone bez środka poślizgowego oraz gdy zastosowano tylko smarowanie ścianek matrycy.



Rys.1. Zależność siły wypychania od przemieszczenia dla proszków Alumix 431D przy zastosowaniu różnych środków poślizgowych

Natomiast dla środków poślizgowych wprowadzonych do mieszanki proszków, Acrawax C okazał się najkorzystniejszy z punktu widzenia wytrzymałości wypraski.

W celu lepszego rozpoznania procesów towarzyszących usuwaniu środka poślizgowego, przeznaczone do badań, środki poślizgowe poddano procesowi wypalania z wykorzystaniem metod termograwimetri. Na rys. 2 przedstawiono krzywe TGA obrazujące zmiany masy środka poślizgowego w zależności od czasu i temperatury. Z przebiegu krzywych TGA wynika, że jedynie Acrawax C przy nagrzewaniu do temperatury 400°C ulega rozkładowi / odparowaniu w całości.

Pewne ślady nie wypalonych środków Kenolube P11 oraz gliceryny są widoczne przy nagrzewaniu nawet do temperatury 650°C. Natomiast stearynian cynku prawie w 50% pozostaje nie rozłożony przy nagrzewaniu w tych samych warunkach. Przebieg krzywych wskazuje, że badane środki poślizgowe rozpoczynają się rozkładać podczas nagrzewania przy różnych temperaturach: gliceryna w temperaturze około 190°C, podczas gdy stearynian cynku w temperaturze zbliżonej do 350°C



Rys.2. Krzywe TGA badanych środków poślizgowych

Podobnie, gliceryna ma przy najniższej temperaturze (~ 200°C) a stearynian cynku przy najwyższej temperaturze (~ 380°C) najwyższą szybkość rozkładu / parowania środka poślizgowego. Z kolei Kenolube P11 wykazuję najszerszy zakres temperatur w którym następuje jego rozkład, ponieważ rozpoczyna się już w temperaturze 250°C a kończy się w temperaturze 450°C (uwzględniając izotermiczny przystanek w temperaturze 400°C przez 20 min).

Wpływ środków poślizgowych na spiekalność proszków Alumix 431D badano przy użyciu dylatometru Netzsch PC. Przebieg krzywych dylatometrycznych przedstawiono na rys. 3. Z analizy krzywych dylatometrycznych wynika, że w porównaniu do wyprasek proszku Alumix 431D bez środka poślizgowego, dodatek środków poślizgowych typu Acrawax C oraz Kenolube P11 nie wpływa w zasadniczy sposób na kinetykę zagęszczenia badanych proszków. Natomiast wyraźnie widać, że pozostałość nierozłożonego stearynianu cynku wpływa na przebieg zagęszczenia proszków Alumix. Również smarowanie ścianek matrycy przez glicerynę również ogranicza skurcz podczas spiekania. Wyjaśnienie tego typu zachowania się środków poślizgowych nie jest proste. Można jednak przypuszczać, że nie do końca przeprowadzony proces rozkładu / parowania gliceryny czy stearynianu cynku wpływa nieko-rzystnie na zwilżalność proszku co z kolei wpływa na kinetykę skurczu przy spiekaniu



Rys.3. Krzywe dylatometryczne przy spiekaniu wyprasek z proszków Alumix 431D zawierających różne środki poślizgowe

Stosunkowo niska temperatura spiekania proszków aluminium wymaga zastosowania środków poślizgowych do prasowania które powinny być całkowicie usunięte podczas nagrzewania do temperatury izotermicznego spiekania. Acrwax C jest jedynym spośród badanych środkiem poślizgowym który spełnia te wymagania. Stearynian cynku nie może być wykorzystany do prasowania proszków aluminium, ponieważ nie jest możliwe jego całkowite usunięcie przed osiągnięciem temperatury izotermicznego spiekania. Pozostały środek poślizgowy w postaci związków tlenków cynku lub węglanu cynku, są na tyle chemicznie stabilne w warunkach spiekania proszków aluminium, że nie mogą być zredukowane w atmosferze azotu, a ponadto nie mogą również odparować ze względu na stosunkowo niską temperaturę. Pozostałości środków poślizgowych są z pewnością przyczyną niższej prasowalności proszków z wspomnianymi środkami poslizgowymi w porównaniu z prasowalnością proszku z dodatkiem środków poślizgowych Acrwax C czy Keneloube P11.

Jednakże sypkość proszków Alumix 431D z dodatkiem Kenolube P11 jest niewystarczająca i w związku z tym ten rodzaj środka poślizgowego nie jest również odpowiedni przy prasowaniu proszków aluminium, pomimo jego skutecznego wspomagania przy wypchnięciu wypraski z matrycy, czy odpowiedniej wytrzymałości wypraski, zgęszczalności i wystarczającym stopniu jego odparowania. Również smarowanie ścianek matrycy gliceryną nie ułatwia wypchnięcie wypraski z matrycy a ponadto utrudnia osiągnięcie odpowiedniego stopnia zagęszczenia podczas spiekania.

Reasumując, można stwierdzić, że środek poślizgowy typu Acrawx C jest najbardziej odpowiednim z punktu widzenia prasowania proszków Alumix 431D środkiem poślizgowym.

## 4. Badania procesów spiekania stopowych proszków aluminium

Wykorzystanie metod metalurgii proszków do produkcji części ze stopów aluminium zyskuje na znaczeniu ze względów zarówno technologicznych jak i komercyjnych. Podobnie jak w przypadku części produkowanych z proszków żelaza, stosowaniem spiekanych wyrobów aluminiowych najbardziej zainteresowany jest przemysł samochodowy. Istnieje tu także duży potencjał w zakresie zastępowania części stalowych znacznie lżejszymi częściami aluminiowymi, co wiąże się z efektywnością zużycia paliwa.

Aktualnie metalurgia proszków aluminium dostarcza wyroby spiekane produkowane w skali przemysłowej głównie ze stopów serii 2xxx i 6xxx. Stopy te cechują się umiarkowanymi właściwościami mechanicznymi. Ze strony przemysłu samochodowego istotnie obecnie zapotrzebowanie na spiekane wyroby aluminiowe o wyższej wytrzymałości, do produkcji których wymagane jest stosowanie stopów serii 7xxx, tzw. stopów lotniczych. Stopy te są z powodzeniem wykorzystywane w technologiach konwencjonalnych, natomiast są trudne do przerobu techniką metalurgii proszków. Proszki tych stopów wykazują bowiem wysoką czułość na wahania parametrów produkcji, zwłaszcza odnoszących się do warunków spiekania. Obecnie, główna uwaga została skupiona na prowadzeniu eksperymentów spiekania proszku o składzie odpowiadającym właśnie stopom serii 7xxx.

Cechą charakterystyczną metalurgii proszków aluminium jest obecność trwałej warstwy tlenkowej na powierzchni cząstek proszku aluminium. Tlenek Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stanowi barierę dla rozwoju połączeń spiekalniczych między cząstkami. Jednocześnie tlenku tego nie można rozłożyć, jak również zredukować w temperaturach spiekania w nawet najczystszej atmosferze gazowej. Konieczność pokonania tej bariery wymaga działania innych mechanizmów, niż to ma miejsce w metalurgii proszków innych pospolitych metali, zwłaszcza żelaza. Istnieje powszechna zgodność co do tego, że efektywne spiekanie aluminium może się odbywać jedynie w obecności fazy ciekłej, która posiada zdolność naruszania powłoki tlenkowej i doprowadzania do bezpośredniego kontaktu typu metal-metal niezbędnego dla rozwoju szyjek spiekalniczych i dyfuzyjnej homogenizacji stopu. Obecność fazy ciekłej wykazującej takie zdolności zapewnia równocześnie osiągnięcie wysokiego stopnia zagęszczenia spiekanego materiału dzięki działaniu mechanizmów przegrupowania cząstek, akomodacji ich kształtu oraz rozpuszczania-wydzielania. W ten sposób uzyskuje się produkt spiekany o resztkowej porowatości i wysokich parametrach mechanicznych niewiele ustępujący pod tym względem porównywalnym stopom przerabianym konwencjonalnie. Należy dodać, że spiekane stopy serii 7xxx są podatne do dalszego wzmacniania poprzez utwardzanie dyspersyjne metodą przesycania i starzenia.

W przemyśle metalurgii proszków na ogół unika się stosowania surowców o składach wymagających spiekania w obecności fazy ciekłej. Z obecnością tej fazy wiąże się bowiem szereg trudności, z których głównym problemem jest zabezpieczenie odpowiednich tolerancji wymiarowych, szczególnie gdy chodzi o wyroby produkowane w dużych piecach przemysłowych. Dodatkowo, nawet przy niewielkim nadmiarze cieczy lub w przypadku niejednorodnego jej rozmieszczenia, może dochodzić do deformacji spiekalniczych. Jak wyżej zaznaczono, spiekanie stopów aluminium wymaga obecności fazy ciekłej, co oznacza, że w metalurgii proszków aluminium istnieje konieczność pokonania także tych trudności.

Z tego powodu poznanie mechanizmów zagęszczania stopów aluminium podczas spiekania odbywającego się z udziałem przynajmniej jednej fazy ciekłej, jak również określenie wpływu składu chemicznego tych stopów i czynników zewnętrznych na zmiany wymiarowe towarzyszące spiekaniu stanowi ważny problem badawczy przy projektowaniu produkcji spiekanych wyrobów o osnowie aluminium.

W badaniach wykorzystano proszki dostępne komercyjnie przeznaczone do produkcji spiekanych wyrobów aluminiowych (tabela 3). Producentem proszków jest firma Ecka Granules GmbH.

Gatunek	Cu	Mg	Si	Zn	Al			
proszku	mas%							
Alumix 13	4.2 - 4.8	0.40 - 0.60	0.05 - 0.25	-	Reszta			
Alumix 123	4.2 - 4.8	0.40 - 0.60	0.50 - 0.70	-	Reszta			
Alumix 231	2.4 - 2.8	0.50 - 0.80	14 – 16	-	Reszta			
Alumix 321	0.15 - 0.35	0.85 - 1.15	0.45 - 0.75	-	Reszta			
Alumix 431D	1.5 - 2.0	2.2 - 2.8	-	5.6 - 6.4	Reszta			

Tabela 3. Składy chemiczne proszków aluminium dostarczonych przez firmę Ecka Granules GmbH

Proszki wymienionych gatunków są dostarczane w stanie nadającym się bezpośrednio do formowania co oznacza, że zawierają środek poślizgowy. Stosowany jest w tym celu Acrawax C dodawany w ilości 1.5-% mas.. Ciśnienia jednostronnego prasowania i gęstości wyprasek dla poszczególnych gatunków proszków zestawiono w tabeli 2. Wypraski posiadały kształt prostopadłościenny i wymiary 15x4x4 mm<sup>3</sup>, by możliwe było ich spiekanie w dylatometrze horyzontalnym Netzsch 402

Cotupole procedu	Ciśnienie prasowania.	Gęstość wyprasek,		
Gatunek proszku	MPa	g/cm <sup>3</sup>		
Alumix 13	400	2.64		
Alumix 123	400	2.62		
Alumix 231	620	2.45		
Alumix 321	400	2.60		
Alumix 431D	550	2.54		

Tabela 4. Ciśnienia prasowania i gęstości wyprasek

Wykorzystanie metody dylatometrycznej do kontroli zmian wymiarowych towarzyszących spiekaniu jest uniwersalnym rozwiązaniem, gdyż pozwala na rejestrację tych zmian podczas całego cyklu termicznego, jakiemu poddany jest analizowany materiał. Uzyskuje się w ten sposób informacje nie tylko o końcowych zmianach objętości, lecz także o zjawiskach zachodzących w materiale w kolejnych etapach spiekania oraz o mechanizmach, jakie działają podczas tego procesu. Na rysunkach od 4 do 8 pokazano zestawy krzywych dylatometrycznych spiekania kolejnych proszków. Z tych rysunków można również odczytać szczegóły charakteryzujące profile "temperatura-czas" wybrane odpowiednio do składów chemicznych poszczególnych proszków. Prócz krzywych dylatometrycznych na osobnych wykresach przedstawiono także ich krzywe różniczkowe obrazujące tempo zmian wymiarowych. Dzięki temu można łatwiej rozpoznawać dominujące zjawiska towarzyszące spiekaniu zarówno przy zmiennej jak i stałej temperaturze.

Kolejną specyficzną cechą metalurgii proszków aluminium jest stosowanie czystego azotu jako atmosfery spiekania. Gaz ten zapewnia spiekom o osnowie aluminium najlepsze właściwości. Gdy spiekany jest czysty proszek aluminium jedynie azot umożliwia uzyskanie spieków o korzystnych właściwościach mechanicznych. W przypadku spiekania mieszanin proszków elementarnych lub mieszanin zawierających proszki zapraw stopowych, pojawia się faza ciekła, która na ogół wspomaga proces zagęszczania także wówczas, gdy spiekanie odbywa się w innych gazach niż azot. Wodór pełniący funkcję skutecznego reduktora w przypadku spiekania materiałów o osnowie żelaza działa wyjątkowo destrukcyjnie na rozwój procesu spiekania stopów aluminium. Gdy spiekane jest czyste aluminium obecność nawet niewielkich ilości wodoru w atmosferze azotowej powoduje wstrzymanie skurczu. Jeśli natomiast spiekane są stopy aluminium to pojawiająca się faza ciekła jest w stanie, przynajmniej częściowo, zneutralizować negatywny wpływ obecności wodoru. Przy naruszaniu ciągłości powłoki tlenkowej na powierzchni cząstek aluminium oraz przy tworzeniu się fazy ciekłej szczególne znaczenie posiada magnez. Metal ten cechuje się wyższym powinowactwem do tlenu niż aluminium i posiada zdolność do tworzenia z tlenkiem aluminium niskotopliwego spinelu MgAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Związek ten skutecznie narusza warstwę tlenkową umożliwiając tworzenie się i rozwój szyjek spiekalniczych. Jak to pokazują dane w tabeli 3 magnez jest zawarty w każdym spiekanym materiale.

Dla oceny wpływu atmosfery spiekania na obserwowane zmiany wymiarowe przeprowadzono eksperymenty spiekania nie tylko w atmosferze azotowej, lecz także w mieszaninie gazów azotu i wodoru (azot/wodór = 95/5 w stosunku objętościowym) oraz w argonie. Wyniki tych badań przedstawiają odpowiednie krzywe na rysunkach 4 – 8.

Analiza wykresów wskazuje, iż w przypadku każdego z proszków efektem spiekania jest zagęszczenie materiału. Wspólną cechą charakteryzującą zachowanie się kształtek w trakcie pełnego cyklu termicznego jest przejściowe pęcznienie pojawiające się podczas nagrzewania. Należy zauważyć, że chodzi tu o przyspieszony wzrost objętości spowodowany pojawieniem się cieczy, a nie o ekspansję termiczną. W przypadku proszków Alumix 13 i Alumix 123

pęcznienie odbywa się w wyraźnie zaznaczonych dwóch etapach, co sugeruje pojawianie się kolejno dwu cieczy. Proszki pozostałych gatunków generują jedno maksimum na krzywych różniczkowych, co z kolei wskazuje na pojawienie się jednej cieczy wywołującej pęcznienie. Z teorii spiekania w obecności fazy ciekłej wiadomo, że efekt pęcznienie spowodowany pojawieniem się ciekłego stopu może wynikać z różnych przyczyn. Najważniejsze z nich to:

- różnice gęstości metalu lub stopu w stanie stałym i w stanie ciekłym (na ogół metale i stopy zwiększają swoją objętość właściwą w wyniku stopienia),
- brak zwilżalności powierzchni cząstek fazy stałej, z którą kontaktuje się ciecz,
- wzajemne rozpuszczanie się składników materiału w sobie, pojawianie się nowych faz lub zmiana udziałów faz różniących się objętościami właściwymi,
- penetracja granic ziarn fazy stałej przez ciecz, gdy układ "ciecz-polikrystaliczne ciało stałe" cechuje niski dwuścienny kąt zwilżania,
- podwyższona prężność gazów zawartych w cieczy i porach zamkniętych,
- efekt Kirkendalla,
- reakcje między składnikami (np. związane z tworzeniem się faz międzymetalicznych) oraz między składnikami spiekanego materiału i gazami zawartymi w atmosferze spiekania,
- przemiany fazowe.



Rys. 4. Krzywe dylatometryczne (górna część) i krzywe różniczkowe (dolna część) spiekania kształtek z proszku Alumix 13 w różnych atmosferach



Rys.5. Krzywe dylatometryczne (górna część) i krzywe różniczkowe (dolna część) spiekania kształtek z proszku Alumix 123 w różnych atmosferach


Rys.6. Krzywe dylatometryczne (górna część) i krzywe różniczkowe (dolna część) spiekania kształtek z proszku Alumix 231 w różnych atmosferach



Rys. 7. Krzywe dylatometryczne (górna część) i krzywe różniczkowe (dolna część) spiekania kształtek z proszku Alumix 321 w różnych atmosferach



Rys.8. Krzywe dylatometryczne (górna część) i krzywe różniczkowe (dolna część) spiekania kształtek z proszku Alumix 431D w różnych atmosferach

Można założyć, że poza przemianami fazowymi, wszystkie pozostałe mechanizmy pęcznienie mogą mieć swój udział w przypadku badanych materiałów wieloskładnikowych. Jednakże mając na uwadze obecność powłok tlenku Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na powierzchni cząstek proszku aluminium, za główną przyczynę pęcznienia należy uznać złą zwilżalność fazy stałej przez pojawiające się ciekłe metale lub ciekłe stopy. W tym przypadku pęcznienie jest efektem działania sił napięcia powierzchniowego skupiających lokalnie ciecz i tym samym powodujących oddalanie się od siebie cząstek fazy stałej. Dzieje się to tak długo, aż powłoki tlenkowe nie zostaną naruszone. Pojawia się wówczas możliwość przyspieszonego ujednoradniania materiału, w efekcie czego dochodzi do pojawienia się nowej cieczy, która posiada zdolność zwilżania odkrytej powierzchni metalowej. Tylko taka ciecz jest w stanie uruchomić działanie mechanizmu przegrupowania cząstek fazy stałej wywołującego przyspieszone zagęszczanie. Dla każdego z badanych proszków obserwowano takie zjawisko, przy czym zakres gwałtownego skurczu jest uzależniony od składu materiału i atmosfery spiekania.

Niniejsze badania potwierdziły wcześniejsze obserwacje, że atmosfera spiekania może modyfikować zagęszczanie materiału o osnowie aluminium [12]. W większości przypadków azot pozwala na osiąganie największych skurczów spiekalniczych, ustępując pod tym względem argonowi nieznacznie dla proszku Alumix 13 i szczególnie wyraźnie dla proszku Alumix 321. Natomiast jednoznacznie najgorszą atmosferą z uwagi na wielkość końcowego skurczu jest mieszanina azotu i wodoru. Mechanizm destrukcyjnego działania wodoru na rozwój spiekania aluminium i jego stopów nie jest wyjaśniony. Można przypuszczać, że w rozpatrywanych układach gaz ten pogarsza warunki zwilżania.

Wpływ atmosfery spiekania na zagęszczanie materiału najwyraźniej uwidacznia się w odniesieniu do proszku Alumix 431D (rysunek 8). Spiekane materiały o resztkowej porowatości uzyskuje się z tego proszku tylko w atmosferze azotowej.

#### 5. Mechanizm destabilizacji powłok tlenkowych cząstek proszków aluminium

Do produkcji proszków aluminium najczęściej wykorzystywany jest proces rozpylania gazem. Ze względu na duże powinowactwo aluminium do tlenu powierzchnia cząstek zawsze jest pokryta tlenkiem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Zawartość tlenu w wytworzonych proszkach aluminium wynosi około 0.3 %mas. (przy zastosowaniu powietrza jako medium rozpylającego) [1] natomiast ich grubość wynosi od kilku do kilkudziesieciu nm (40-60 nm według badań [5], 5-15 nm według [11]). Znacznie cieńsze powłoki tlenkowe na cząstkach aluminium uzyskuje się przy zastosowaniu argonu jako medium rozpylającego (0.7-2.04 nm według badań [11]). Powłoki tlenkowe mogą być amorficzne lub krystaliczne zależnie od układu krystalograficznego w jakim zarodkują jak również ich grubości.

Proces transformacji amorficznej powłoki tlenkowej w krystaliczną rozpoczyna się w relatywnie niskim zakresie temperatur około 300-350 °C. Rys. 9 prezentuje typową krzywą termograwimetryczną utleniania proszku aluminium (według badań [11]).

Przebieg krzywej został podzielony na 4 etapy (przy czym etapy 3 i 4 zachodzą już po przekroczeniu temperatury topnienia aluminium).



Temperatura K Rys. 9. Charakterystyczna krzywa termo grawimetryczna utleniania proszku aluminium i towarzyszące temu zmiany powłoki tlenkowej wg [11]

Transformacja amorficznej powłoki tlenkowej na krystaliczną  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> następuje pomiędzy etapami 1 i 2. Efekt ten (będący głównie rezultatem różnic w objętościach właściwych substratu i produktu transformacji polimorficznej tlenku oraz różnic we współczynnikach rozszerzalności cieplnej przyczynia się do rozrywania powłok tlenkowych znajdujących się na powierzchniach cząstek, co bezpośrednio umożliwia przeprowadzenie procesu spiekania (zachodzącym w drugim etapie analizowanej krzywej) [11].

Na podstawie analizy literatury oraz przeprowadzonych badań można stwierdzić, że najważniejszymi parametrami, które mają fundamentalne znaczenie na proces spiekania to:

- zastosowane ciśnienie prasowania podczas wytwarzania detalu,
- skład chemiczny stopu aluminium,
- szybkość nagrzewania wyrobu do temperatury izotermicznego spiekania,
- temperatura izotermicznego spiekania,
- zastosowana atmosfera ochronna w trakcie procesu spiekania.

Zoptymalizowanie wymienionych powyżej czynników (zmiennych w zależności od składu chemicznego stopu aluminium) jest niezbędne do uzyskania wyrobu o porządanych właści-wościach fizyczno-mechanicznych [16].

# 6. Badania właściwosci mechanicznych i szczelności gazowej

Wytrzymałość na rozciąganie próbek z proszku Alumix 431D spieczonych przy temperaturze 600°C określono w oparciu o statyczną próbę rozciągania. Wartości wytrzymałości na rozciąganie zaprezentowano w tabeli 5.



*Rys.10. Wykres krzywych rozciągania próbek spieczonych przy różnych prędkościach przepływu atmosfery ochronnej* 

Tabela 5. Wartości wytrzymałości na rozciąganie próbek z proszku 431D spieczonych przy różnych prędkościach przepływu atmosfery ochronnej.

	Szybkość przepływu atmosfery ochronnej [cm/min]						
	6	30	60	90	120		
Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	10	44	87	157	172		



Rys. 11. Obraz SEM przełomu próbki po statycznej próbie rozciągania spieczonej przy szybkości przepływu 6 cm/min.

Rys. 12. Obraz SEM przełomu próbki po statycznej próbie rozciągania spieczonej przy szybkości przepływu 120 cm/min.

Porównując rysunki 11 – 12 zauważyć można znaczną różnicę w mikrostrukturze przełomu. Na rysunku 11 widać wyraźnie mniejszą ilość pęknięć trans krystalicznych niż na rysunku 12. Spowodowane jest to mniejszą możliwością tworzenia się szyjek spiekalniczych i mniejszą gęstością produktu w porównaniu do elementu spiekanego przy szybszym przepływie atmosfery ochronnej. Stąd też różnice w wytrzymałości na rozciąganie różniące się ponad siedemnastokrotnie.

Badania udarności przeprowadzono na próbkach znormalizowanych o wymiarach 55x10x10 bez karbu. Próbki spieczono przy temperaturze 600°C przy szybkości przepływu atmosfery ochronnej 6 cm/min oraz 120 cm/min.



Rys. 13. Wykres wartości udarności próbek spieczonych przy dwu różnych prędkościach przepływu atmosfery ochronnej

Na rysunku 13 przedstawiono porównanie wartości udarności dla obu grup próbek. Próbki spieczone przy szybkości przepływu 6 cm/min wykazały średnią udarność równą 1 J, natomiast próbki spieczone przy szybkości 120 cm/min cechowały się średnią udarnością równą 6,5 J.

Ze względu na największą objętość próbek wykorzystywanych do badań udarności najlepiej było na nich widać efekt zastosowania niskiej szybkości przepływu atmosfery ochronnej.

Niedostatecznie szybkie usuwanie produktów rozkładu środka poślizgowego przy niższej szybkosci przepływu atmosfery, uniemożliwia skurcz spiekalniczy powodując mniejsze zgęszczenie materiału i w konsekwencji niższe właściwości mechaniczne wyrobu.

Badania wytrzymałości na zginanie w próbie trójpunktowego zginania przeprowadzono na próbkach o wymiarach 30x12x5 mm. Odległość między podporami wynosiła 25mm. Wyniki z próby zestawiono na wykresie na rysunku 14. Na rysunkach 15 i 16 przedstawiono obrazy SEM przełomów próbek po wykonanym badaniu. Podobnie jak w przypadku badań wytrzy-

małości na rozciąganie oraz udarności widać znaczne różnice w morfologii próbek spieczonych przy różnych szybkościach przepływu atmosfery ochronnej. Na rysunku 15 wyraźnie widać pustkę jako zostawiła po sobie cząstka proszku która nie utworzyła szyjki z pozostałym materiałem i nie połączyła się z pozostałymi ziarnami tworząc porowatość, zmniejszając gęstość i właściwości wytrzymałościowe materiału jako całości.



Rys 14. Wykres wartości wytrzymałości na (trójpunktowe) zginanie próbek spieczonych przy dwu różnych prędkościach przepływu atmosfery ochronne.



Rys. 15. Obraz SEM przełomu próbki po próbie trzypunktowego zginania spieczonej przy szybkości przepływu 6 cm/min

Rys. 16. Obraz SEM przełomu próbki po próbie trzypunktowego zginania spieczonej przy szybkości przepływu 120 cm/min.

Analiza wyników jednoznacznie wskazuje, że na właściwości mechaniczne spieków wykonanych z proszku Alumix 431D znaczący wpływ wywiera szybkość przepływu atmosfery ochronnej. Wraz ze wzrostem szybkości przepływu azotu, wzrasta wytrzymałość na zginanie. Dla szybkości przepływu 120 cm/min uzyskano wartość wytrzymałości na rozciąganie siedemnastokrotnie wyższą niż dla przepływu 6 cm/min. Analogicznie, wytrzymałość na zginanie wzrosła jedynie dwunastokrotnie. Pokazuje to jak duże różnice we właściwościach mechanicznych powoduje niedostateczne odparowanie środka poślizgowego, który pozostając w materiale uniemożliwia powstawanie odpowiednio dużej ilości szyjek spiekalniczych, oraz zalegając w przestrzeniach między ziarnami proszku, nie pozwala na penetrację próbki azotem uniemożliwiając tworzenie się azotków aluminium.

W celu potwierdzenia uzyskania wyrobu o porowatości resztkowej przeprowadzono badania szczelności. Elementy przeznaczone do badań przedstawiono na rys 17, natomiast wyniki pomiarów szczelności zebrane zostały w Tabeli 6.



Rys. 17. Finalny wyrób wykonany z proszku Alumix 431D



Rys. 18. Schemat opracowanego urządzenia do prób szczelności pod podwyższonym ciśnieniem. 1-Zawór, 2manometr, 3- naczynie PMMA, 4-cylinder miarowy z lejkiem doprowadzającym, 5-zawór, 6-uchwyt, 7-zaślepka, 8-podkładki uszczelniające, 9-próbka

Wszystkie testowane elementy spiekane przy szybkości przepływu 120 cm/min wykazały szczelność nie wykraczającą poza minimalną wartość pomiarową. Dotyczy to zarówno próbek badanych na testerze helowym jak i próbek walcowych badanych w urządzeniu do badań szczelności pod podwyższonym ciśnieniem przedstawionym na rys. 18.

Numer próbki	Ciśnienie	Szybkość przepływu cm/min					
	testu	6	120				
	tostu _	Odczyt mbar * l/s					
	0,5 bar		<0,00001				
1	1,0 bar	Brak szczelności	<0,00001				
	0,5 bar	wykazanej na po-	<0,00001				
2	1,0 bar	czątku testy rezy-	<0,000001				
	0,5 bar	gnacja z pomiaru	<0,000001				
3	1,0 bar	_	<0,000001				

Tabela 6. Wynik testu szczelności na testerze helowym

Biorąc pod uwagę wyniki badań szczelności, potwierdzono, iż najbardziej optymalną, ze względu na wartość szczelności, szybkością przepływu atmosfery ochronnej jest 120 cm/min. [15].

#### Wnioski

Stosunkowo niska temperatura spiekania stopowych proszków aluminium Alumix 431D wymaga stosowania środków poślizgowych, które powinny być całkowicie usunięte podczas nagrzewania do temperatury izotermicznego spiekania. Za środek poślizgowy spełniający ten warunek uznano Acrawax C. Przeprowadzone eksperymenty wykazały, że przebieg usunięcia środka poślizgowego silnie zależy od szybkości przepływu atmosfery spiekania. Przy niedostatecznej prędkości azotu usunięcie środka poślizgowego nie jest całkowite, co znacznie utrudnia lub wręcz eliminuje zagęszczanie. Natomiast szybko przepływający azot o prędkości co najmniej 120 cm/min. skutecznie usuwa produkty rozkładu środka poślizgowego z sieci porów i strefy delubryfikacji. W ten sposób uzyskuje się znaczny skurcz, a spiekane elemnty osiągają prawie teoretyczną zagęszczalność.

#### Podziękowania

Badania były finansowane w ramach grantu POIG nr 01.01.02-00-015/09-00. Autor dziekuje Panu dr hab. inż. Tadeuszowi Pieczone i dr inż. Mateuszowi Lasce oraz pozostałym koleżankom i kolegom z Katedry Metalurgii Proszków za pomoc przy przeprowadzeniu badań.

# Literatura

- [1] Szczepanik, S. (2012) Processing of PM aluminium alloy based gradient materials. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*. 12, 413–417.
- [2] Green, J. & Skillingberg, M. (2006) *Recyclable Aluminum Rolled Products. Building Blocks for a Sustainable World, Light Metal Age,* The Aluminum Association,
- [3] Hjortsberg, E., Nyborg, L. & Vidarsson, H. (2007). Looking closely at PM lubes through the microscope to see real effects. *Metal Powder Report*. 62(1), 16-19.
- [4] Dalen, M.B. & Mamza, P.A. (2009). Some physico-chemical properties of prepared metallic soap-driers of aluminium, copper and zinc. *Science World Journal*. 4(3), 7-9.
- [5] German, R.M. (1994). Powder metallurgy science, Second Edition, MPIF, Princeton, NJ.
- [6] Solimanjad, N. Larsson, M. (2005). Tribological properties of lubricants used in PM process. *Conference Proceedings EURO PM. 2005.* 123-131, EPMA, Prague.
- [7] Simchi, A. (2003). Effects of lubrication procedure on the consolidation, sintering and microstructural features of powder compacts. *Materials and Design*. 24, 585–594.
- [8] Martsunova, L.S., Savitskii, A.P., Timofeev, N.S. & Romanov, G.N. (1999). A lubricant for pressing aluminium powder. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 38(1-2), 73-78.
- [9] Lefebvre, L.P., Thomas, Y., & White, B. (2002). Effects of lubricants and compacting pressure on the pro cessability and properties of aluminium P/M parts. *Journal of Light Metals*. 2, 239-246.
- [10] Lefebvre, L.P & Thomas, Y. (1999). Lubricating aluminium powder with polyethylene for press and sinter PM applications. *International Journal of Powder Metallurgy*, 35(5), 45-53.
- [11] Zhigang Z.F. (2010). Sintering of advanced materials. Fundamentals and processes. Woodhead Publishing, 293-323.
- [12] Pieczonka, T., Kazior, J., Szewczyk-Nykiel, A., Hebda. M. & Nykiel, M. (2012). The effect of the atmosphere on sintering of Alumix 431D powder. *Powder Metallurgy*. 55, 354-360.
- [13] Pieczonka, T., Kazior, J. & Laska, M. (2018). The effect of nitrogen flow rate on Acrawax decomposition and its removal during sintering of Alumix 431D grade powder. *Powder Metallurgy*. 61, 149-156.

- [14] Laska, M. (2015). *Wpływ atmosfery ochronnej na przebieg procesu spiekania stopowego proszku Alumix* 431D. Praca doktorska, Politechnika Krakowska.
- [15] Kazior, J. Pieczonka, T. Hebda, M. Laska, M. (2016). Patent No 222107. Politechnika Krakowska. Patent Office Republic of Poland.
- [16] Kazior, J., Pieczonka, T. & Laska, M. (2021). The effect of linear flow on lubricant removal and sintering densification of Alumic 431D grade powder. *Metals*, 11(8), 1259, https://doi.org/10.3390/met11081259

# INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL PARAMETERS ON THE PROPERTIES OF SINTERED ALUMIX 431D POWDERS

#### Abstract

Aluminium alloy powder Alumix 431D was used in research aimed at developing a technology for producing sintered components for automotive air-conditioning systems. Based on the research carried out, optimum conditions were found to produce sinter with residual porosity and appropriate mechanical properties. It was found that one of the most important factors influencing the thickening of Alumix 431D aluminium alloy powders is the rate of flow of the nitrogen protective atmosphere. The temperatures at which the formation of a sufficient amount of liquid phase necessary to maintain the residual porosity is assured are 590°C and 600°C. A protective atmosphere flow rate of 120 cm/min provides a component with a residual porosity of less than 1.5%, high strength properties and gas tightness, making it competitive with components made using technologies other than powder metallurgy.

Keywords: aluminium alloy powders, pressing, lubricants, sintering, tightness

# ROLA MIEDZI W KOMPOZYTACH NA OSNOWIE STALI SZYBKOTNĄCEJ

#### MARCIN MADEJ

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków Kontakt korespondencyjny: <u>mmadej@agh.edu.pl</u>

#### Streszczenie

Podjęto próbę opisania wpływu parametrów procesu produkcyjnego oraz zwiększonego udziału miedzi na właściwości infiltrowanych miedzią kompozytów na bazie stali szybkotnącej (HSS). Mieszanki proszków stosowane do wytworzenia szkieletów przeznaczonych do infiltracji to 100% M3/2 i M3/2+7,5%Cu. Proszki prasowano na zimno pod ciśnieniem 800 MPa, część wyprasek spiekano w próżni w temperaturze 1150°C przez godzinę. Proces infiltracji prowadzono w próżni. Zarówno wypraski, jak i kształtki spiekane przez 60 minut w temperaturze 1150°C w próżni poddano infiltracji miedzią metodą nakładkową w celu uzyskania gęstości końcowej przekraczającej 97% wartości gęstości teoretycznej.

Kompozyty infiltrowane zostały przetestowane pod kątem twardości Brinella i wytrzymałości na zginanie, a także poddane testom odporności na utlenianie w podwyższonej temperaturze. Na podstawie analizy uzyskanych wyników stwierdzono, że na właściwości mechaniczne wpływa głównie sposób wytwarzania i skład porowatych szkieletów stosowanych do infiltracji, w tym udział miedzi w wyrobie końcowym. Zaobserwowano znaczne różnice w twardości pomiędzy materiałami uzyskanymi poprzez zastosowanie różnych porowatych szkieletów do infiltracji – lepsze rezultaty uzyskano dla infiltrowanych wyprasek.

Słowa kluczowe: stal szybkotnąca, miedź, infiltracja, mikrostruktura, metalurgia proszków

# 1. Wprowadzenie

Do grupy materiałów kompozytowych umacnianych cząstkami zaliczane są kompozyty na osnowie stali szybkotnącej o zwiększonej odporności na zużycie cierne z dodatkami węglików WC, TiC, NbC, oraz kompozyty z dodatkiem miedzi, miedzi fosforowej i żelaza o dodatkowych i innych własnościach. W tabeli 1 przedstawiono stosowane dodatki oraz wybrane parametry wytwarzania tego typu kompozytów [1, 2].

Kouzaj osnowy	Rodzaj i	udział umocnienia	Metoda wytwarzania				
M2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	udział objętościowy	Prasownie na zimno, spiekanie w próżni				
	TiC	poniżej 10%	Formowanie wtryskowe				
	VC		Prasownie na zimno, spiekanie w próżni				
	WC		Prasownie na zimno, spiekanie w próżni				
			lub prasowanie izostatyczne na gorąco				
M3/2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	udział objętościowy	Prasownie na zimno, spiekanie w próżni				
	pokrywane	poniżej 10%					
	TiN						
	TiN		Prasownie na zimno, spiekanie w próżni,				
			często z dodatkiem CuP				
	TiC		Prasownie na zimno, spiekanie w próżni,				
			często z dodatkiem MnS				
	VC		Prasownie na zimno, spiekanie w próżni,				
			często z dodatkiem CuP				
	WC	Udział objętościowy	Prasownie na zimno, spiekanie w próżni				
		do 30%	lub prasowanie izostatyczne na gorąco,				
			często stosowany jest dodatek Co				
	NbC	udział objętościowy	Prasownie na zimno, spiekanie w próżni				
		poniżej 10%	lub atmosferze N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> , często z dodat-				
			kami MnS i TiC				
T15	TiC	udział objętościowy	Prasownie na zimno, spiekanie w próżni,				
		poniżej 10%	często stosowany jest dodatek Co				
	WC		Prasowanie izostatyczne na gorąco, czę-				
			sto z dodatkiem 4,6%Mo i 0,3%Si				

Tabela 1. Cząstki umacniające stosowane do poprawy odporności na zużycie cierne oraz skrawalności kompozytów na osnowie stali szybkotnących [[2]]

Pellizzaria i inii [3, 4] podjęli próbę spiekania oddzielnie HSS gatunku H13 i M3/2 oraz na gorąco stal narzędziowej i stali szybkotnącej zmieszanych razem. Wykazano, że materiał o gęstości bliskiej do teoretycznej uzyskuje się po spiekaniu w temperaturze 1100 °C przez 5 min i pod ciśnieniem zagęszczania 60 MPa. Lepsze zagęszczanie występuje w niższej temperaturze dla stali H13 niż M3/2, a należy przypomnieć, że wzrost twardości i odporności na pękanie uzyskuje się głównie poprzez zwiększenie gęstości. Uzyskana dobra udarność dla próbek spiekanych iskrowo jest porównywalna do wzorcowych stali prasowanych izostatycznie na gorąco. Autorzy udowodnili również, że istnieje możliwość produkcji hybrydowych stali narzędziowych o właściwościach, które można zaprojektować w oparciu o zamierzone konkretne zastosowanie przy zastosowaniu mieszanki dwóch gatunków stali wyprodukowanych w celu uzyskania maksymalnej gęstości i równomiernego rozkładu składników.

Nieliczne publikacje dotyczą zastosowania procesu infiltracji do wytwarzania kompozytów na osnowie stali szybkotnącej [5÷8]. Greetham prowadził badania dotyczące wytwarzania

kompozytów metodą infiltracji stopu na osnowie miedzi, lub czystej miedzi, do porowatych kształtek ze stali szybkotnacej gatunku M3/2 i stali szybkotnacej z dodatkiem żelaza [5, 6]. Dodatek żelaza do proszku stali szybkotnącej gatunku M3/2 stosowano w celu obniżenia kosztów wytwarzania tych kompozytów i zwiększenia zgęszczalności w czasie prasowania. Porowate kształtki do infiltracji wytwarzano metodą prasowania pod ciśnieniem 620 MPa i spiekania w temperaturze: 1120°C i 1150°C. Nakładki do infiltracji przygotowano ze stopu na osnowie miedzi: Cu-0,9Ni-0,9Mn-5,0Fe-1,3Zn oraz z czystej miedzi. Prowadzone badania wykazały tylko nieznaczne zmiany wymiarów kształtek w czasie spiekania i infiltracji. Infiltracje prowadzono w piecu próżniowym, w temperaturze: 1120 i 1150°C, przez 30 minut. Stwierdzono że dodatek żelaza korzystnie wpływa na proces infiltracji; kąt zwilżania żelaza przez miedź już w temperaturze 1120°C jest zbliżony do 0 co umożliwia penetrację cieczy w całej objętości porowatej kształtki, a jedynym ograniczeniem są zamknięte pory odizolowane od reszty materiału. Dzieki temu uzyskane w temperaturze 1150°C materiały były prawie pozbawione porowatości. Osiągane wyniki dotyczące zastosowania do infiltracji stopów miedzi i/lub czystej miedzi były zbliżone, co skłania do zadania sobie pytania czy celowe stosowanie jest stopów, czy wystarczą nakładki z miedzi elektrolitycznej do infiltracji materiałów na bazie stali szybkotnacej, zwłaszcza o niższej energii granic ziarn (w których głównym składnikiem jest molibden). Badania aplikacyjne ukierunkowano na osprzęt silnika samochodowego, głównie gniazda zaworów.

Wykorzystując te nieliczne informacje i dane zawarte w specjalistycznej literaturze dotyczące infiltrowanych miedzią kompozytów na osnowie stali szybkotnącej, uznano za celowe podjęcie badań dotyczących wytwarzania tego typu kompozytów. Przedmiotem zainteresowania są infiltrowane miedzią kompozyty na osnowie stali szybkotnącej gatunku M3/2. Przez regulację parametrów wytwarzania, oddziaływano na strukturę i własności fizyczne a także mechaniczne tych kompozytów w celu wytworzenia materiału odpornego na zużycie cierne, w szczególnie trudnych warunkach pracy.

Miedź jest często stosowanym pierwiastkiem stopowym w spiekach żelaza oraz w kompozytach na osnowie stali szybkotnącej. Pozwala ona na uzyskanie spieków odznaczających się dobrymi własnościami wytrzymałościowymi, przy zachowaniu bardzo dobrych własności plastycznych [9÷11], natomiast w kompozytach stal szybkotnąca - miedź pozwala uzyskać dodatkowe własności, np. lepsze przewodnictwo cieplne, odporność na korozję i obniżenie kosztów wytwarzania oraz lepsze własności ślizgowe. Zwykle zawartość miedzi w spiekanych kompozytach stal szybkotnąca – miedź mieści się w granicach 1÷25%. Pojawienie się ciekłej miedzi w temperaturze 1083°C powoduje w spiekanym układzie stal-Cu następujące zjawiska [12÷15]:

- penetrację miedzi po granicach kontaktowych i przegrupowanie pierwotne,
- penetrację miedzi po granicach ziarn i przegrupowanie wtórne powstałych tym sposobem cząstek,
- dyfuzja miedzi do stali,
- dyfuzję składników ze stali do miedzi.

Proces przegrupowania pierwotnego i wtórnego odgrywa największą rolę w czasie spiekania z udziałem fazy ciekłej. Minimalny dodatek miedzi w postaci elementarnego proszku wprowadzonego do proszku stali szybkotnącej powinien przekraczać 4% [7]. Przy niższej zawartości nie obserwuje się wyraźnego wpływu miedzi na końcową gęstość spiekanej stali szybkotnącej. Na podstawie obserwacji struktury spiekanych stali szybkotnących z dodatkiem 6% Cu stwierdzono, że rozpuszczalność miedzi w osnowie stali szybkotnącej M3/2 jest mniejsza od 6% [7]. Miedź rozpuszczona w stali powoduje niewielkie zmniejszenie jej twardości [5]. Wpływ miedzi na gęstość kompozytów na osnowie stali szybkotnącej jest znacznie większy w przypadku ich wytwarzania metodą infiltracji miedzi do porowatych szkieletów ze stali szybkotnącej, niż w przypadku dodatku takiej samej ilości miedzi w postaci proszku elementarnego do proszku stali szybkotnącej [7]. Infiltrację można stosować do wytwarzania stali miedziowych i kompozytów na osnowie stali szybkotnącej, jeżeli zawartość miedzi ma być większa od 10%.

Celem niniejszej pracy było określenie wpływu miedzi wprowadzonej w postaci proszku, jaki i infiltranta na wybrane własności materiałów na osnowie stali szybkotnącej z popularnej serii gatunków stali opartych o molibden, jako podstawowy dodatek.

# 2. Materiały do badań

Do badań stosowano rozpylany wodą proszek stali szybkotnącej gatunku M3/2, produkowany przez angielską firmę Powdrex. Proszek dostarczono w stanie wyżarzonym. Skład chemiczny proszku, według certyfikatu analizy przeprowadzonej przez producenta przedstawiono w tabeli 2.

Składnik	С	Cr	W	Mo	V	Co	Ni	Cu	Ni	Р	S	Si	Fe	O <sub>2</sub>
% masowe	1,23	4,27	6,22	5.12	3,10	0,39	0,32	0,11	0,32	0,02	0,02	0,18	78,8	626 ppm

Tabela 2. Skład chemiczny proszku stali szybkotnącej gatunku M3/2

Własności fizyczne i technologiczne proszku stali szybkotnącej gatunku M3/2 przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Własności fizyczne i technologiczne proszku stali szybkotnącej M3/2

Zakres wielkości	Gęstość na- sypowa,	Gęstość nasypowa	Sypkość,	Zgęszczalność przy 600MPa,	Gęstość te- oretyczna,	Powierzchnia właściwa,
cząstek		z usadem,				$\mathbf{S}_{g}$
proszku,						(wg Fishera)
μm	g/cm <sup>3</sup>	g/cm <sup>3</sup>	S	g/cm <sup>3</sup>	g/cm <sup>3</sup>	cm <sup>2</sup> /g
0 - 200	2,26	3,13	38,5	6,08	8,16	1280

Morfologię cząstek proszku stali szybkotnącej gatunku M3/2 przedstawiono na rysunku 1. Proszek ten wytwarzano metodą rozpylania wodą. Odznacza się on nieregularnym kształtem cząstek, o względnie gładkiej powierzchni. Proszki o nieregularnym kształcie cząstek, w porównaniu do proszków sferoidalnych odznaczają się lepszą formowalnością. Mikrostrukturę proszku stali szybkotnącej gatunku M3/2 przedstawiono na rys. 2.



Rys. 1. Morfologia cząstek proszku stali szybkotnącej M3/2



Rys.2. Mikrostruktura cząstek proszku stali szybkotnącej gatunku M3/2, SEM

Cząstki proszku stali szybkotnącej gatunku M3/2 mają strukturę złożoną z ferrytu i bainitu, z wydzieleniami bardzo drobnych równomiernie rozmieszczonych węglików typu M<sub>6</sub>C i MC w postaci W<sub>3</sub>Fe<sub>3</sub>C i V<sub>8</sub>C<sub>7</sub> [13]. Średnia mikrotwardość proszku HV<sub>0,065</sub> = 284 ± 17.

Do badań stosowano również elektrolityczny proszek miedzi gatunku ECu1, produkcji firmy Euromet Trzebinia. Skład chemiczny proszku miedzi ECu1, według certyfikatu analizy przeprowadzonej przez producenta proszku przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Skład chemiczny proszku miedzi gatunku ECu1

Składnik	Cu	Pb	Fe	$SO_4^{-2}$	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	cz. n.
% masowe	99,71	0,027	0,002	0,0029	0,16	0,026	0,019

Proszek miedzi wytwarzany metodą elektrolizy odznaczał się dużą czystością i dendrytycznym kształtem cząstek o dużym rozwinięciu powierzchni.

Porowate kształtki do infiltracji wytwarzano dwoma sposobami, czyli metodą prasowania lub prasowania i spiekania.

**Porowate wypraski.** Prasowanie kształtek prostopadłościennych o wymiarach ok. 40x5x5mm prowadzono w temperaturze pokojowej, w sztywnej matrycy o jednostronnym działaniu stempla, bez dodatku środka poślizgowego. Stosowano jedno ciśnienie prasowania, wynoszące 800 MPa.

**Porowate spieki.** Część wyprasek poddano spiekaniu w piecu próżniowym, stosowano następujące parametry spiekania:

temperatura wygrzewania	950°C
czas wygrzewania	30 min
temperatura spiekania	1150°C
czas spiekania	60 min
ciśnienie próżni	poniżej 10 <sup>-2</sup> Pa
szybkość nagrzewania	17,5°/min
chłodzenie próbek realizowano wraz z piecem.	

Infiltrację prowadzono metodą nakładkową. Stosowano następujące parametry procesu infiltracji:

temperatura infiltracji	1150°C
czas infiltracji	15 min
ciśnienie próżni	poniżej 10 <sup>-2</sup> Pa
szybkość nagrzewania do infiltracji	17,5°/min
chłodzenie próbek realizowano wraz z piecem.	

# 3. Własności infiltrowanych kompozytów

Porowate kształtki do infiltracji wytwarzano dwoma sposobami: przez prasowanie lub prasowanie i spiekanie. Porowate wypraski poddano badaniom gęstości i porowatości, natomiast porowate spieki poddano badaniom gęstości, porowatości, twardości, zmian wymiarów podczas spiekania. Średnie wyniki pomiarów gęstości względnej co najmniej 10 porowatych wyprasek i spieków, przeprowadzonych metodą geometryczną, przedstawiono na rysunku 3.



Rys.3. Wpływ dodatku miedzi i procesu spiekania na gęstość szkieletów przeznaczonych do infiltracji

Wprowadzenie metodą mieszania do proszku stali szybkotnącej dodatku 7,5% miedzi powoduje zwiększenie zgęszczalności mieszanek (rys. 3). Gęstość względna wyprasek z mieszanek proszków zwiększa się, a porowatość maleje pod wpływem lepszych własności plastycznych miedzi w porównaniu do proszku stali, trudniej odkształcalnego ze względu na znaczny udział twardych węglików. W celu analizy przebiegu procesu spiekania w zależności od czasu i temperatury spiekania przeprowadzono badania dylatometryczne. Badania przeprowadzono za pomocą dylatometru typu 402E firmy NETZCH. Porowate kształtki spiekano w atmosferze próżni. Wyniki badań przebiegu procesu spiekania przedstawiono na rys. 4.



*Rys.4. Dylatometryczne krzywe obrazujące względne zmiany długości*  $\Delta L/L_o$  *kształtek z proszków M oraz M7,5Cu w zależności od temperatury i czasu spiekania* 

Wytwarzanie kompozytów metodą infiltracji wymaga stosowania kształtek o porowatości całkowitej przekraczającej 10%, gdyż dopiero wtedy w materiale dominują pory otwarte. Stosowana temperatura spiekania 1150°C jest o około 100° niższa od optymalnej temperatury

spiekania "supersolidus" stali szybkotnącej gatunku M3/2, która według danych literaturowych wynosi 1245°C [16÷18], co uniemożliwiło znaczne zagęszczenie kształtek w wyniku procesu spiekania. Zgodnie z przyjętymi założeniami spiekanie powoduje tylko nieznaczne zwiększenie gęstości względnej kształtek ze stali szybkotnącej M. Przyrost gęstości względnej kształtek z dodatkiem 7,5% miedzi w wyniku spiekania w temperaturze 1150°C wynosi około 1 %. Według danych literaturowych równowagowa rozpuszczalność miedzi w osnowie stali szybkotnącej w temperaturze 1150°C wynosi około 6% [19], Wytrzymanie w temperaturze 950°C przed spiekaniem oraz powolne nagrzewanie w piecu próżniowym umożliwia dyfuzję miedzi do osnowy stali w procesie dogrzewania do właściwej temperatury, zatem w temperaturze spiekania udział fazy ciekłej jest niewystarczający do zagęszczenia. Analiza przebiegu krzywych dylatometrycznych (rys 4), wskazuje że faza ciekła działa w ograniczonym zakresie szybciej zmniejszając skurcz w spiekanym układzie, jednak intensywność jej działania jest niewielka.

Przebieg infiltracji kontrolowano za pomocą pomiarów stopnia wypełnienia kapilar oraz gęstości i porowatości końcowej kompozytów. Zestawienie wyników obliczeń stopnia wypełnienia kapilar oraz gęstości względnej kompozytów przedstawiono na rysunkach 5 i 6.



Rys.5. Gęstość względna infiltrowanych kompozytów



Rys.6. Stopień wypełnienia kapilar S<sub>W</sub>w wypraskach i spiekach

Stopień wypełnienia kapilar infiltrującą cieczą w procesie infiltracji jest ilorazem objętości cieczy, która wniknęła do kapilar i objętości tych kapilar, wyznaczamy go wg wzoru 1:

$$S_{w} = \frac{V_{c}}{V_{k}} \cdot 100 , \%$$
<sup>(1)</sup>

gdzie:

Sw - stopień wypełnienia kapilar,

Vc- objętość ciekłej miedzi wypełniającej kapilary,

Vk - objętość kapilar.

Stopień wypełnienia kapilar kompozytów miedzią w procesie infiltracji mieści się w przedziale 76 ÷ 80%. Różnice stopnia wypełnienia kapilar należy rozpatrywać indywidualnie dla poszczególnych materiałów. Wyniki obliczeń stopnia wypełnienia kapilar są zaniżone w porównaniu do rzeczywistego stopnia wypełnienia kapilar. Wynika to ze sposobu obliczania S<sub>w</sub>, który nie uwzględnia zmian objętości w czasie infiltracji i rozpuszczania miedzi w osnowie stali szybkotnącej.

Techniką infiltrowania miedzią porowatych wyprasek i spieków ze stali szybkotnącej M3 oraz stali szybkotnącej M3 z dodatkami stopowymi w postaci innych proszków można uzyskać kompozyty o gęstości zbliżonej do gęstości teoretycznej, sięgającej 97,5% ÷ 98,0% (rys. 5). Różnice gęstości względnej kompozytów, otrzymanych w wyniku infiltracji miedzi do wyprasek lub spieków, są nieznaczne i zazwyczaj nie przekraczają 0,5%. Porównując dane sumaryczne kompozytów otrzymanych w wyniku infiltracji miedzi do porowatych spieków i infiltracji miedzi do porowatych wyprasek można stwierdzić, że mniejsze zmiany wymiarów osiąga się w przypadku zastosowania procesu technologicznego polegającego na infiltrowaniu miedzią wyprasek.

Twardość infiltrowanych kompozytów badano metodą Brinella na co najmniej 5 kształtkach, na dwóch przeciwległych powierzchniach. Średnie wartości twardości obliczono po wykonaniu 8 pomiarów na każdej z próbek infiltrowanych, po 4 po obu stronach próbki. Średnie wyniki pomiarów zamieszczono na rysunku 7.



Rys.7. Twardość infiltrowanych kompozytów

Analizując przedstawione na rys 7 wyniki pomiarów twardości metodą Brinella można stwierdzić, że większą twardość mają kompozyty otrzymane w wyniku infiltracji miedzi do wyprasek, co wynika ze zużycia części węgla zwartego w stali szybkotnącej do redukcji tlenków na powierzchni cząstek w czasie procesu spiekania. Dodatek elementarnego proszku miedzi powoduje zmniejszenie twardości infiltrowanych wyprasek, co jest związane ze zwiększeniem zawartości miedzi w kompozycie. Twardość infiltrowanych spieków z mieszanek proszków M7,5Cu nie ulega obniżeniu w wyniku zastosowania procesu spiekania przed infiltracją i jest większa od twardości infiltrowanych kompozytów otrzymanych w wyniku infiltracji miedzi do porowatych spieków ze stali M3/2.

Badanie wytrzymałości na zginanie przeprowadzono na co najmniej 5 kształtkach z każdego rodzaju kompozytów. Stosowano próbki prostopadłościenne o wymiarach około 5 mm x 5 mm x 40 mm. Badanie przeprowadzono przy użyciu maszyny wytrzymałościowej firmy MTU z rejestratorem siły zginającej z dokładnością do 10N. Próbki zginano za pomocą przyrządu do trójpunktowej próby zginania. Średnie wyniki pomiarów i obliczeń uzyskane z co najmniej pięciu niezależnych badań wytrzymałości na zginanie przedstawiono na rysun-ku 8.



Rys.8. Wytrzymałość na zginanie infiltrowanych kompozytów

Wytrzymałość na zginanie kompozytów ze stali szybkotnącej M3/2 otrzymanych w wyniku infiltracji miedzi do wyprasek wynosi 2051 MPa, jest znacznie większa od wytrzymałości infiltrowanych kompozytów ze spieków z tej stali (rys. 8). Powodem tego jest zmniejszenie zawartości węgla w osnowie stali, który zostaje zużyty w czasie spiekania do redukcji tlenków oraz niższą o ok. 1% gęstością względną tych kompozytów. Dodatek 7,5% miedzi korzystnie wpływa na wytrzymałość na zginanie kompozytów otrzymanych w wyniku infiltracji miedzi do wyprasek i spieków, co wynika ze zwiększenia zawartości miedzi w kompozytach do około 26%. W przypadku infiltrowanych kompozytów z wyprasek M7,5Cu uzyskano średnie wyniki wytrzymałości na zginanie ok. 2300 MPa, czyli o ponad 200 MPa więcej od infiltrowanych kompozytów z wyprasek ze stali szybkotnącej M.

# Utlenianie w podwyższonej temperaturze

Proces utleniania infiltrowanych miedzią kompozytów na osnowie stali szybkotnącej badano metodą termograwimetryczną za pomocą analizatora METTLER. Próbki umieszczano w tyglach platynowych. Wszystkie analizy prowadzono w jednakowych warunkach:

- szybkość nagrzewania: 10°C/min,
- masa próbki: 65 mg,
- atmosfera: powietrze z szybkością przepływu 5 dm<sup>3</sup>/godz,
- zakres temperatury: 20 ÷ 1000°C.

W trakcie liniowego wzrostu temperatury termoanalizator rejestruje w sposób ciągły efekty cieplne w postaci krzywej DTA (termiczna analiza różnicowa) oraz zmiany masy w postaci krzywych TG (termograwimetria) i jej pochodnej DTG. Do termicznej analizy różnicowej, która mierzy efekt cieplny w postaci różnicy potencjałów pomiędzy badaną próbką a próbką odniesienia, w której w badanym zakresie temperatury nie występują żadne efekty cieplne, jako odniesienie stosowano proszek Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cz.d.a. Próbki do badań przygotowano przez rozdrobnienie infiltrowanych kompozytów na proszek o wielkości cząstek poniżej 200µm. Wykresy zamieszczone w pracy sporządzono po odczytaniu współrzędnych punktów z oryginalnych krzywych. Przeprowadzono analizy procesu utleniania infiltrowanych wyprasek ze stali szybkotnącej oraz stali szybkotnącej z dodatkiem 7,5% miedzi. Zestawienie krzywych TG i DTA przedstawiono na rysunkach 9 i 10.



Rys. 9. Krzywe TG proszków z infiltrowanych kompozytów z wyprasek M oraz M7,5Cu



Rys. 10. Krzywe DTA proszków z infiltrowanych kompozytów z wyprasek M oraz M7,5Cu

Analizy procesu utleniania metodą termograwimetryczną, za pomocą analizatora METTLER przeprowadzono dla infiltrowanych kompozytów: M oraz M7,5Cu. W zakresie temperatury 20°÷500°C nie obserwowano istotnych przyrostów masy utlenianych próbek proszków z infiltrowanych kompozytów. Proces utleniania infiltrowanych kompozytów z wyprasek M i M7,5Cu rozpoczyna się temperaturze około 500°C. W infiltrowanych kompozytach M7,5Cu występuje najszybszy przyrost masy podczas nagrzewania w zakresie temperatury 700°÷900°C (rys. 10 – krzywa DTA) w wyniku tworzenia się tlenku miedzi Cu<sub>4</sub>O<sub>3</sub>. Nagrzewanie proszku z infiltrowanego kompozytu M7,5Cu powyżej temperatury 900°C nie powoduje już istotnego przyrostu masy. Analiza procesu utleniania infiltrowanych kompozytów z wyprasek M7,5Cu wykazała niekorzystny wpływ zwiększonej zawartości miedzi na odporność tych kompozytów na utlenianie w podwyższonej temperaturze. Na podstawie rentgenowskiej analizy fazowej produktów utleniania kompozytu z infiltrowanej wypraski ze stali szybkotnącej M, że podczas utleniania w zakresie temperatury 20°C÷1000°C tworzą się tlenki Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> oraz Cu<sub>4</sub>O<sub>3</sub>.

#### Mikrostruktura badanych materiałów

W celu ujawnienia mikrostruktury infiltrowanych kompozytów na osnowie stali szybkotnącej gatunku M3/2, wykonano zgłady metalograficzne poprzez szlifowanie, polerowanie i następnie trawienie ich powierzchni. Polerowanie wykonano na polerce firmy Struers, według programu dla materiałów twardych. Zgłady trawiono odczynnikiem Nital (3% roztwór kwasu azotowego w alkoholu etylowym). Obserwacji powierzchni zgładów metalograficznych dokonano przy użyciu mikroskopu skaningowego Hitachi Su70. W celu określenia stopnia niejednorodności składu chemicznego badanych kompozytów oraz identyfikacji poszczególnych elementów mikrostruktury przeprowadzono również mikrostruktur infiltrowanych kompozytów przedstawiono na rys. 11 i 12.



Rys.11. Mikrostruktura inwitowanych kompozytów M, SEM



Rys 12. Mikrostruktura inwitowanych kompozytów M7,5Cu, SEM

Mikrostruktura infiltrowanych miedzią kompozytów z wyprasek i spieków M (rys 11) składa się z drobnych ziarn stali szybkotnącej, oraz miedzi która wypełniła obszary między byłymi cząstkami proszku stali. Struktura ziarn stali szybkotnącej poddanej infiltracji składa się prawdopodobnie z produktów bezdyfuzyjnej przemiany austenitu z wydzielonymi wewnątrz drobnoziarnistymi węglikami typu M<sub>6</sub>C i MC. Mikrostruktura infiltrowanych miedzią kompozytów z wyprasek i spieków M7,5Cu (rys. 12) podobnie jak w przypadku infiltrowanych kompozytów z wyprasek i spieków M, składa się z ziarn stali szybkotnącej oraz miedzi. Struktura ziarn stali szybkotnacej poddanej infiltracji składa się z produktów bezdyfuzyjnej przemiany austenitu z wydzielonymi wewnątrz drobnoziarnistymi weglikami typu M<sub>6</sub>C i MC. Miedź w infiltrowanych kompozytach z wyprasek M7,5Cu występuje w postaci nierównomiernie rozmieszczonych dużych obszarów, które powstały po stopieniu się dodatku proszku miedzi oraz miedzi, która wypełnia kapilary między cząstkami stali szybkotnącej. Udział miedzi w tym kompozycie jest większy i wynosi około 26%, co wpływa korzystnie na ich wytrzymałość na zginanie. Mikrostruktura infiltrowanych kompozytów ze spieków M7,5Cu różni się nieznacznie od kompozytów z wyprasek. Miedź w tych kompozytach występuje w postaci dużych, odizolowanych obszarów, które powstały w wyniku stopienia się dodatku miedzi w czasie spiekania porowatych kształtek. Nie obserwowano procesu fragmentacji czastek stali szybkotnącej podczas spiekania i infiltracji.



Charakterystyczne przykłady analiz rozmieszczenia pierwiastków przedstawiono na rysunkach 13 i 14.

Rys. 13. Mikrostruktura infiltrowanego kompozytu ze spieku M7,5Cu oraz mapy rozmieszczenia pierwiastków: C, Fe, Cu, Mo i W, SEM



Rys. 14. Mikrostruktura obszaru osnowy infiltrowanego kompozytu ze spieku M oraz wyniki punktowej mikroanalizy rentgenowskiej: 1 - węglik typu MC,  $2 - węglik typu M_6C$ , 3 - obszar osnowy stali szybkotnącej, <math>4 - obszar miedzi, SEM

Z rentgenowskiej analizy fazowej infiltrowanych kompozytów M [20] oraz pomiarów mikrotwardości osnowy stali szybkotnącej (860 HV ±42) wynika, że osnowa stali szybkotnącej składa się z martenzytu oznaczonego jako Fe<sub> $\alpha$ </sub> oraz austenitu szczątkowego oznaczonego jako Fe<sub> $\gamma$ </sub>. Na podstawie rentgenowskiej analizy fazowej stwierdzono, że węgliki typu M<sub>6</sub>C to złożony węglik Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C zawierające w swoim składzie chemicznym oprócz żelaza i wolframu także rozpuszczone

pierwiastki takie jak: wanad, chrom i molibden, natomiast węgliki typu MC to węglik V<sub>8</sub>C<sub>7</sub>, zawierający w niewielkim stopniu rozpuszczony wolfram, żelazo i chrom. Węgliki są rozmieszczone równomiernie w osnowie stali szybkotnącej i charakteryzują się zaokrąglonym kształtem (rys. 11 i 12). Spiekanie porowatych kształtek przeznaczonych do infiltracji powoduje nieznaczne zwiększenie wymiaru węglików, natomiast nie wpływa wyraźnie na ich kształt. Zwiększenie wielkości węglików, zwłaszcza typu M<sub>6</sub>C jest wynikiem procesu ich koagulacji w czasie spiekania w temperaturze 1150°C przez 1 godzinę. Skład chemiczny węglików typu M<sub>6</sub>C, przedstawiony na rys. 14 odbiega nieznacznie od danych literaturowych odnośnie składu chemicznego tych węglików w spiekanych stalach szybkotnących [17]. Obszary miedzi w infiltrowanych kompozytach ze spieków M odznaczają się zaokrąglonym kształtem w porównaniu do infiltrowanych kompozytów z wyprasek, gdyż proces spiekania powoduje wygładzenie powierzchni kapilar oraz ich zaokrąglenie. Obserwacje mikroskopowe granicy międzyfazowej stal szybkotnąca – miedź przy pomocy mikroskopu skaningowego (rys. 11, 12 i 14) nie wykazały obecności warstwy dyfuzyjnej. Potwierdzeniem braku dyfuzji miedzi do stali i składników ze stali do miedzi jest przedstawiona na rys. 14 mikroanaliza rentgenowska osnowy stali szybkotnącej.

# 3. Podsumowanie

Wprowadzenie metodą mieszania do proszku stali szybkotnącej M3/2 proszku miedzi powoduje zwiększenie zgęszczalności tych mieszanek względem zgęszczalności kształtek z proszku stali szybkotnącej. Pod wpływem spiekania w temperaturze 1150°C w czasie 60 minut, gęstość wszystkich rodzajów spieków ulega zwiększeniu. Przyrost gęstości względnej poszczególnych rodzajów spieków M i M7,5Cu wynosi około 1 %. Wynika z tego, że dodatek miedzi w temperaturze spiekania 1150°C nie powoduje istotnej aktywacji procesów prowadzących do większego zagęszczenia spieków. Dodatek proszku miedzi do proszku stali szybkotnącej powoduje nieznaczne zmniejszenie stopnia wypełnienia kapilar oraz gęstości względnej infiltrowanych kompozytów z wyprasek i spieków M7,5Cu w porównaniu do kompozytów M. Największą twardość mają kompozyty z infiltrowanych wyprasek i spieków M, zwiększona zwartość miedzi powoduje zgodnie z oczekiwaniem jej obniżenie. Dodatek miedzi powoduje zwiększenie wytrzymałości na zginanie infiltrowanych kompozytów z wyprasek i spieków M7,5Cu. Dodatek miedzi powoduje zwiększenie stopnia utlenienia infiltrowanych kompozytów w podwyższonej temperaturze. Mikrostruktura infiltrowanych kompozytów z wyprasek i spieków M oraz M7,5Cu składa się z ziarn stali szybkotnącej, z rozmieszczonymi wewnątrz węglikami typu M<sub>6</sub>C i MC oraz obszarów miedzi.

# Podziękowania

Niniejszą pracę sfinansowano z subwencji nr. 11.11.16.169

#### Literatura

- [1] Torralba, J.M. & Gordo, E. (2002). PM high speed steel matrix composites. State of the art. *Powder Metallurgy Progress*, Vol. 2, No 1, s 1-9.
- [2] Oliveira, M.M. (2000). High-speed steels and high-speed steels based composites. *International Journal of Materials and Product Technology*, Vol. 15, No 3÷5, s. 231-251, https://doi.org/10.1504/IJMPT.2000.001251
- [3] Pellizzari, M., Fedrizzi, A. & Zadra, A. (2011). Influence of processing parameters and particle size on the properties of hot work and high speed tool steels by Spark Plasma Sintering. *Mater. Des*, 32, 1796–1805, DOI 10.1016/j.matdes.2010.12.033.
- [4] Pellizzari, M., Fedrizzi, A. & Zadra, A. (2011). Spark Plasma co-Sintering of hot work and high speed steel powders for fabrication of a novel tool steel with composite microstructure. *Powder Technol.* 2011, 214, 292–299, DOI:10.1016/j.powtec.2011.08.024.
- [5] Greetham, G. (2002). Mechanically locked sintered valve seat inserts. *Metal Powder Report*, Vol. 44, No 2, s. 34.
- [6] Greetham, G. (1990). Development and performance of infiltrated and non-infiltrated valve seat insert materials and their performance. *Powder Metallurgy*, Vol. 33, No 3, s. 112-124.
- [7] Palma, R.H. (2001). Tempering response of copper alloy infiltrated T15 high speed steel. *The International Journal of Powder Metallurgy*, Vol. 37, No 5, s. 29-35.
- [8] Igharo, M. & Wood, J.V. (1990). Effect on consolidation parameters on properties of sintered high speed steels. *Powder Metallurgy*, Vol. 33 No 1, s 70-76.
- [9] Oliveira, M.M. & Bolton, J.D. (1995). Sintering of M3/2 high speed steel modified by additions of copper phosphide and titanium based ceramics compounds. *Powder Metallurgy*, vol. 38, no 2, s. 131-140.
- [10] Leżański, J., Dudrova, E., Monar, F. & Ciaś, A. (1993). Wpływ dodatku węgla, miedzi i boru na przebieg spiekania stali szybkotnącej M2, *Hutnik*, nr 2, s. 396-404.
- [11] Dudrowa, E., Kabatova, M., Bures, R. & Molnar, F. (1994). Densification and microstructure formation of system based on HSS M2+Cu at direct vacuum sintering. *Powder Metallurgy*, vol. 37, s. 991-994.
- [12] Leżański, L., Frydrych, H., Molnar, F. & Dudrova, E. (1987). Własności i struktura materiałów spiekanych z kompozytowych proszków żelaza z miedzią, otrzymanych metodą cementacji. Zeszyty Naukowe AGH, *Metalurgia i Odlewnictwo*, nr 109, s. 655-671.
- [13] Leżański, J. (1990). Miedź jako pierwiastek stopowy w spiekach żelaza. Rudy i Metale Nieżelazne, nr 12, s. 304-313.
- [14] Leżański, J., Frydrych, J., Grobelny, K. (1991). Zjawiska występujące podczas infiltracji miedzi w szkieletach żelaznych oraz ich wpływ na własności infiltrowanych spieków. Archiwum Hutnictwa, nr 1, s. 131-143.
- [15] Madej, M. (2019). Copper infiltrated high speed steel skeletons, Archives of Materials Science and Engineering; vol. 98 iss. 1, s. 5–31, Doi: 10.5604/01.3001.0013.3391.
- [16] Greetham, G (1990). High density high speed steels, PM into the 1990's, International Conference on Powder Metallurgy, London, 2-6 July, vol. 2, s. 206-216.
- [17] Wright, C.S. (1994): The production and application of PM high speed steels. *Powder Metallurgy*, no 3, s. 937-942.
- [18] Kar. P.K. & Upadhaya, G.S. (1990). Liquid phase sintering of P/M high speed steels. *Powder metallurgy International*, vol. 22, no 1, s. 23-26.
- [19] Wright, C.S., Ogel, B. (1993). Supersolidus sintering high speed steels Part 1: sintering of molybdenum based alloys. *Powder Metallurgy*, Vol. 36, No 3, s. 213-220.
- [20] Madej, M. (2019). Copper infiltrated high speed steel skeletons, Archives of Materials Science and Engineering, vol. 98 iss. 1, s. 5–31, DOI: 10.5604/01.3001.0013.3391

# THE ROLE OF COPPER IN HIGH-SPEED STEEL BASED COMPOSITES

#### Abstract

An attempt have been made to describe the influence of the production process parameters and the increased copper content on the properties of copper-infiltrated HSS composites. The powder mixes used to make the skeletons to be infiltrated are 100% M3/2 and M3/2 + 7.5% Cu. The powders were cold pressed at a pressure of 800 MPa, some of the compacts were sintered under vacuum at a temperature of 1150°C for an hour. The infiltration process was carried out in a vacuum. Both the compacts and the shapes sintered for 60 minutes at 1150°C in vacuum were infiltrated with copper using the gravity method in order to obtain the final density exceeding 97% of the theoretical density value. Infiltrated composites were tested for Brinell hardness and flexural strength, and were subjected to oxidation resistance tests at elevated temperatures. Based on the analysis of the obtained results, it was found that the mechanical properties are mainly influenced by the method of production and the composition of the porous skeletons used for infiltration, including the share of copper in the final product. Significant differences in hardness were observed between the materials obtained by using different porous skeletons to results were obtained for the infiltrated compacts.

Keywords: High Speed Steel, copper, infiltration, microstructure, Powder Metallurgy

Teoria Procesów Odlewniczych

# NOWE MOŻLIWOŚCI CYNKOWANIA ZANURZENIOWEGO ODLEWÓW Z ŻELIWA SFEROIDALNEGO

# ANDRZEJ SZCZĘSNY \*, DARIUSZ KOPYCIŃSKI, EDWARD GUZIK

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków \*Kontakt korespondencyjny: <u>ascn@agh.edu.pl</u>

#### Streszczenie

Cynkowanie zanurzeniowe jest jedną z najlepszych metod ochrony stopów żelaza z węglem przed korozją. Odlewy z żeliwa sferoidalnego łączą w sobie bardzo dobre właściwości wytrzymałościowe z dobrymi właściwościami odlewniczymi i niskimi kosztami produkcji. Już od wielu lat żeliwo jest poddawane cynkowaniu zanurzeniowemu, natomiast stosowane technologia opiera się przede wszystkim na oczyszczeniu i aktywacji powierzchni przed zanurzeniem w kąpieli cynkowej. W przypadku odlewów istotną kwestią jest też wpływ mikrostruktury i chropowatości powierzchni. Czynniki te wpływają na szybkość wzrastania powłoki cynkowej co w efekcie ma wpływ na aspekt ekonomiczny i ekologiczny. Poznanie tych mechanizmów i wdrożenie na etapie projektowania odlewów oraz samego planowania zabiegu cynkowania pozwoliłaby na zoptymalizowanie zabiegu cynkowania pod względem uzyskanej grubości warstwy ochronnej oraz zmniejszenie kosztów produkcji.

Słowa kluczowe: cynkowanie zanurzeniowe, powłoka cynkowa, odlewy z żeliwa sferoidalnego

# 1. Wprowadzenie

Zabieg cynkowania zanurzeniowego [1-3] jest jedną z najlepszych metod ochrony stopów żelaza z węglem przed korozją . Z praktyki przemysłowej wynika, że najchętniej cynkuje się odlewy z żeliwa ciągliwego białego. Powszechnie uważa się, że odlewy z żeliwa szarego z grafitem płatkowym należą do grupy wyrobów, które niechętnie poddaje się procesom metalizowania zanurzeniowego. Przedstawiona na rys. 1 powłoka cynkowa charakteryzuje się morfologią otrzymaną na powierzchni żeliwa ciągliwego białego oraz szarego z grafitem płatkowym [4]. Według przedstawionego mechanizmu wydzielenia płatków grafitu otaczane są przez wzrastające fazy międzymetaliczne, a ciekły cynk ma zdolność penetrowania po ich powierzchni. Natomiast powłoka cynkowa składa się z podwarstwy fazy:  $\alpha$ (Fe),  $\Gamma$ 1,  $\delta$  i  $\zeta$ . [2]



Rys. 1. Budowa powłoki cynkowej kształtowanej na powierzchni odlewu z żeliwa szarego z grafitem płatkowym a) oraz na powierzchni odlewu z żeliwa ciągliwego białego b) [4]

Mechanizm penetracji ciekłego cynku po powierzchni wydzieleń grafitu został także potwierdzony przez [5]. Wspomniani autorzy w swojej pracy przedstawili mechanizm tworzenia się twardego cynku kosztem warstwy stopowej w powłoce (rys. 2).



Rys. 2. Mechanizm tworzenia się twardego cynku na powierzchni odlewu z żeliwa szarego: powierzchnia przed cynkowaniem (a), penetracja cynku wzdłuż płatków grafitu (b), usunięcie cząstki podłoża (c), otrzymana końcowa postać powłoki (d) [5]

Porównując mechanizmy powstawania powłoki cynkowej na powierzchni odlewu z żeliwa szarego z grafitem płatkowym a tym z żeliwa ciągliwego białego staje się oczywiste, że żeliwo ciągliwe białe jest materiałem nadającym się do metalizacji zanurzeniowej.

Jednak z rys. 3 wynika, że podczas wzrostu grafitu w strukturze żeliwa pojawia się otoczka austenitu, która podczas przemiany eutektoidalnej przemienia się w ferryt lub perlit. W przypadku grafitu płatkowego tworzy się struktura o bardzo rozwiniętej powierzchni na której wzrasta austenit. W miarę kształtowania grafitu jego płatki cały czas wzrastają w kontakcie z kąpielą metalową jednocześnie nie będąc w całości otoczone austenitem, co prowadzi do wzajemnego przenikania się płatków różnych ziaren eutektycznych. W przypadku grafitu kulkowego, powstające wydzielenia od początku są otoczone austenitem. Wzrastając jednocześnie powiększają obszar austenitu wokół siebie. W efekcie otrzymujemy obszar, w którym wydzielenia grafitu mają najmniejszą powierzchnie

w porównaniu do objętości. Ponadto obszary austenitu są równomiernie rozłożone pomiędzy wydzieleniami grafitu. Rozważając wpływ grafitu na wzrost powłoki cynkowej należy pamiętać, że stanowi on pewnego rodzaju "barierę" będącą wynikiem braku zwilżalności przez ciekły cynk. Można zaryzykować stwierdzenie, że podczas metalizacji zanurzeniowej odlewu z żeliwa sferoidalnego mniejsze rozwinięcie powierzchni zmniejsza również kontakt cynku z wydzieleniami grafitu równocześnie w mniejszym stopniu blokując reakcję ciekłego cynku z osnową metalową. Dlatego odlew z żeliwa szarego z grafitem płatkowym jest wyrobem trudnym do cynkowania.



Rys. 3. Sekwencja wzrostu ziaren eutektycznych z grafitem: płatkowym (a), wermikularnym (b) i kulkowym (c)[6]

Natomiast w przypadku odlewu z wysokojakościowego żeliwa sferoidalnego tak być nie musi. Po rozważeniu sekwencji wzrostu eutektyki grafitowej przedstawionej na rys. 3 wydaje się, że poprawną powłokę cynkową powinno otrzymać się na powierzchni odlewu z żeliwa sferoidalnego. Stwierdzenie to będzie także uprawnione dla żeliwa wermikularnego, którego wydzielenia grafitu stanowią formę pośrednią pomiędzy płatkiem a kulką grafitu. Jednocześnie cynkowanie zanurzeniowe odlewów z żeliwa szarego z grafitem płatkowym (zwykłego "handlowego" i modyfikowanego) wydaję się trudniejsze. Można stwierdzić, że płatki grafitu znacznie szybciej rosna niż grafit kulkowy, co w rezultacie prowadzi do mniejszych odległości między płytkami grafitu w porównaniu do odległości między kulkami grafitu. W wyniku tego zjawiska powierzchnia odlewów bedzie miała określona zdolność do reakcji z ciekłym cynkiem; dla żeliwa sferoidalnego - większej, natomiast w przypadku żeliwa szarego z grafitem płatkowym - mniejszej. Stąd należy się spodziewać, że metalizowanie odlewu z żeliwa sferoidalnego, jak i wermikularnego nie będzie nastręczało większych trudności nie tylko procesie wysokotemperaturowym, W ale i niskotemperaturowym. Za to na powierzchni odlewów z żeliwa szarego z grafitem płatkowym może wzrastać wadliwa powłoka ochronna. Przyczyną tego jest mechanizm wzrostu grafitu płatkowego, który to daję większą szansę na pojawienie się w warstwie wierzchniej odlewu wydzieleń grafitowych (nie zwilżalnych przez ciekły cynk) niż ma to miejsce na powierzchni żeliwa sferoidalnego.

Ponadto istotną rolę w kształtowaniu końcowej struktury żeliwa ma grubość ścianki odlewu, a co za tym idzie - szybkość stygnięcia, która wpływa na uzyskanie zróżnicowanej mikrostruktury zarówno pod względem rodzaju osnowy metalowej oraz liczby ziaren. Różnica struktury warstwy wierzchniej (naskórka odlewniczego) żeliwa w stosunku do mikrostruktury znajdującej się głębiej w odlewie jest kwestią ogólnie znaną. Z praktyki przemysłowej wynika również, że odlewy z żeliwa sferoidalnego charakteryzują się strukturą pokazana na rys. 4. Okazuję się, że dość często w obszarze przypowierzchniowym odlewu na powierzchni pojawia się tzw. obręcz (z ang. rim) perlitu, czyli wyraźnie widocznej perlitycznej osnowie metalowej lub jest możliwe uzyskanie w pełni ferrytycznej mikrostruktury naskórka odlewniczego. W obszarze obręczy (warstwy wierzchniej odlewu) nie obserwuje się wydzieleń grafitu. Dlatego przy dobrze przygotowanej powierzchni odlewu z takiego gatunku żeliwa nie należy obawiać się poddania go metalizacji zanurzeniowej. Powstaje pytanie, która to warstwa jest korzystniejsza podczas procesu cynkowania zanurzeniowego; perlityczna czy może ferrytyczna?



*Rys. 4. Ogólny schemat struktury gradientowej odlewu z żeliwa sferoidalnego z oznaczeniem warstwy wierzchniej*[7]

Dodatkowo należy brać pod uwagę, wpływ stan powierzchni np. chropowatości czy nawet wpływ falistości powierzchni odlewu na jakość powłoki cynkowej oraz tym bardziej na zużycie cynku w procesie cynkowania zanurzeniowego.

#### 2. Metodyka badań

Badania prezentowane w pracy przeprowadzono przy wykorzystaniu metody jednostkowej metalizacji zanurzeniowej odlewów w kąpieli cynkowniczej. Na rys. 5 pokazano poszczególne zabiegi stosowane w tej technologii.



Aby uzyskać jakościowo odpowiednią i zwartą powłokę cynkową zgodną z zaleceniami normy PN-EN ISO 1461 o założonej grubości przeprowadza się poprawnie dobraną obróbkę powierzchni wyrobu, która w wielu przypadkach przesądza o ekonomiczności i jakości całego procesu. Wstępnie należy przygotować powierzchnie danego wyrobu w sposób mechaniczny, a następnie chemiczny [8]. Z tym, że oczyszczanie mechaniczne zaleca się przeprowadzać przede wszystkim w przypadku wyrobów odlewanych, czyli odlewów wykonanych w formach przy użyciu mas formierskich. Proces wytwarzania odlewów wpływa na obecność w strefie przypowierzchniowej: segregacji składników, licznych tlenków, wydzieleń grafitu, resztek piasku formierskiego w postaci ziaren SiO<sub>2</sub>, Proces wytwarzania odlewów wpływa na obecność w strefie przypowierzchniowej: segregacji składników, licznych tlenków, wydzieleń grafitu, resztek piasku formierskiego w postaci ziaren SiO<sub>2</sub>, które reagują z tlenkiem żelaza wg reakcji;  $2FeO + SiO_2 = Fe_2SiO_4$ , zwanym fajalitem i jest niepożądany w odlewie.

Wymienione składniki nie ulegają zwilżaniu przez ciekłe topniki, jak również przez ciekły cynk, co powoduje tworzenie się kruchych, nieciągłych - wadliwych powłok cynkowych. Zabieg ten wydaje się być konieczny dla odlewów z żeliwa szarego z grafitem płatkowym. W przypadku produkcji odlewów z żeliwa szarego wysokojakościowego – sferoidalnego przy wykorzystaniu nowoczesnej technologii formy możliwe jest uzyskanie gładkiej i wolnej od zanieczyszczeń powierzchni. W innych przypadkach w pełni uzasadnione jest stosowanie mechanicznych zabiegów oczyszczania powierzchni odlewu poddawanych cynkowaniu. Najczęściej zabieg ten jest realizowany poprzez zastosowanie obróbki strumieniowo ściernej,
realizowanej przez skierowanie na powierzchnię odlewu śrutu w strumieniu sprężonego powietrza. Dzięki tej obróbce usunąć można z powierzchni rdzę, liczne zgorzeliny, spieczony piasek formierski oraz grafit. Do trawienia powierzchni badanych próbek zastosowano kąpiel na bazie HCl. Czas trawienia jest ustalany w zależności od stanu powierzchni wyrobów i wynosił kilka minut. Następnie oczyszczane próbki były płukane wodą w celu usunięcia produktów reakcji roztworu kwasu z powierzchnią wyrobu. Następnie przeprowadzano zabieg topnikowania, którego głównym zadaniem jest uaktywnienie uprzednio wytrawionej i wypłukanej powierzchni podłoża w takim stopniu, aby szybko i równomiernie przebiegały podstawowe reakcje żelaza z ciekłym cynkiem na tej powierzchni. W skali przemysłowej od dawna stosuje się w charakterze topników mieszaniny soli ZnCl<sub>2</sub>/NH<sub>4</sub>Cl, opierając się na znanym już w latach dwudziestych ubiegłego wieku układzie podwójnym ZnCl<sub>2</sub>/NH<sub>4</sub>Cl, w którym stwierdza się występowanie dwóch eutektyk: pierwszej przy zawartości 12% NH<sub>4</sub>Cl o temperaturze topnienia 230°C i drugiej przy zawartości 27% NH<sub>4</sub>Cl, o temperaturze topnienia 180°C [9].

## 3. Oddziaływanie rodzaju osnowy występującej w strukturze żeliwa sferoidalnego

Jak już wspomniano we wstępie pracy w warstwie wierzchniej odlewu z żeliwa sferoidalnego nie często są spotykane wydzielenia kulek grafitu. Zatem można przyjąć, że grafit w przypadku tego rodzaju żeliwa nie powinien wpływać na jakość kształtowanej powłoki cynkowej. Dlatego w tym przypadku pozostaje ocenić wpływ ferrytu lub perlitu na zużycie cynku podczas metalizacji zanurzeniowej. W tym celu został przeprowadzony kontrolowany zabieg obróbki cieplnej dzięki czemu uzyskano zróżnicowany udział ferrytu oraz perlitu w osnowie metalowej struktury próbek z żeliwa sferoidalnego gatunku GJS-400-15. Przeprowadzone badania metalograficzne wykazały następujący udział ferrytu (F) i perlitu (P) w próbkach: F100%P0%, F65%P35%, F45%P55%, F0%P100%. Przykładowe mikrostruktury próbek badawczych po obróbce cieplnej pokazano na rys. 6. Następnie powierzchnie próbek oczyszczono mechanicznie i poddano chemicznemu przygotowaniu powierzchni. Proces cynkowania zanurzeniowego przeprowadzono w temperaturze 450°C i trwał 60, 120, 300 i 600 sekund. Na rysunku 7 przedstawiono mikrostrukturę powłoki cynkowej ukształtowanej na przygotowanych próbkach. Kinetyka wzrostu powłoki cynkowej ukształtowanej na poo zróżnicowanej osnowie (F100%P0%, F65%P35%, F45%P55%, wierzchni próbek F0%P100%) pokazano na rys. 8.



Rys. 6. Mikrostruktura próbek badawczych po obróbce cieplnej o zróżnicowanej osnowie metalowej: F100%P0% – a), F65%P35% – b), F45%P55% – c), F0%P100% – d)



Rys. 7. Powłoka cynkowa ukształtowana na powierzchni próbki z żeliwa po 600 s o osnowie metalowej: F0% P100% – a), F45% P55% – b), F65% P35% – c), F100% P0% – d)



Rys. 8. Kinetyka wzrostu warstwy stopowej na powierzchni próbki z żeliwa sferoidalnego o zróżnicowanej osnowie metalowej

## 4. Wpływ chropowatości powierzchni odlewu oraz technologiczna ocena jej grubości

Produkcja odlewów przeznaczonych do cynkowania powinna przebiegać z jak najmniejszym udziałem obróbki mechanicznej. Od strony technologicznej i ekonomicznej jest to ważne założenie i dotyczy również odlewów poddawanych cynkowaniu zanurzeniowemu, których powierzchnia a właściwie jej chropowatość jest w większości w takim stanie w jaki została ukształtowana we wnęce formy. Na powstałą chropowatość powierzchni ma wpływ szereg czynników, z których najważniejszymi z technologicznego punktu widzenia jest ziarnistość osnowy oraz zagęszczenie formy. Oba te czynniki mają wpływ na wielkość tworzących się przestrzeni między ziarnami osnowy i tworzącego się w nich ciśnienia kapilarnego, co w rezultacie prowadzi do uzyskania odlewów o różnej chropowatości powierzchni odlewu.

Aby sprawdzić jaki wpływ na wzrost powłoki cynkowej może mieć zróżnicowana chropowatość powierzchni – a więc, różny stopień rozwinięcia powierzchni, gdzie mogą zachodzić reakcję perytektyczne (na granicy międzyfazowej: ciekły cynk – warstwa wierzchnia odlewu), przeprowadzono szereg wytopów z żeliwa sferoidalnego gatunku EN-GJS-600-3.

W badaniach wykorzystano odlewy wykonane w następujących mas formierskich: klasycznej bentonitowej (B) –  $R_a = 43,05\mu m$ , sypkiej masy samoutwardzalnej z olejem (O) –  $R_a = 25,51\mu m$ , sypkiej masy samoutwardzalnej z żywicą furfurylową (S) –  $R_a = 20,47\mu m$ , oraz zhydrolizowanego krzemianu etylu i molochitu (M) –  $R_a = 16,7\mu m$ . Z tak przygotowanych odlewów wycięto próbki i poddano je zabiegowi cynkowania w czasie od 30 do 900s sekund. Kinetyka wzrostu powłoki cynkowej ukształtowanej na powierzchni próbki o zróżnicowanej chropowatości przedstawiono na rys. 9.



Rys. 9. Kinetyka wzrostu warstwy stopowej Fe-Zn w powłoce cynkowej ukształtowanej na powierzchni próbek wyciętych z odlewów wytworzonych przy wykorzystaniu zróżnicowanej technologii formy

Kinetyczne zależności wzrostu powłoki cynkowej ukształtowanej na zróżnicowanych powierzchniach próbek z żeliwa sferoidalnego przedstawiono w równaniach  $(1 \div 4)$ :

$$\lambda_{\rm M} = 0.857 t^{0.668}; \ {\rm R}^2 = 0.99 \tag{1}$$

$$\lambda_{\rm S} = 1,406t^{0,633}; \ {\rm R}^2 = 0,99$$
 (2)

$$\lambda_0 = 1,430t^{0,650}; R^2 = 0,99$$
 (3)

$$\lambda_{\rm B} = 1,436t^{0,696}; \ {\rm R}^2 = 0,99$$
 (4)

Bazując na równaniach  $(1 \div 4)$  oraz znając wartości chropowatości powierzchni dokonano przekształcenia równania typu –  $\lambda$ =f(t) w zależność o postaci  $\lambda$ =f(R<sub>a</sub>). Dzięki temu uzyskano przebieg wzrostu powłoki cynkowej w funkcji chropowatości R<sub>a</sub> w granicach warstości parametru R<sub>a</sub> od 16,7µm do 43µm. Ogólny zapis, tak określonego równania wzrostu przyjmuje postać:

$$\lambda = A \cdot (R_a)^n \tag{5}$$

Na podstawie wyznaczonych zapisów poszczególnych równań wzrostu powłoki w zależności od parametru chropowatości R<sub>a</sub> powierzchni próbki z żeliwa sferoidalnego i czasu

t metalizacji – wyznaczono wartość stałej A i wykładnika potęgowego n dla ogólnej postaci równania (5) w badanym zakresie czasu, co zestawiono na rys. 10.



Rys. 10. Sposób wyznaczenia stałej A i wykładnika potęgowego n dla równania (5)

Podstawiając wyznaczony na rys. 10 wykładnik potęgowy n i stałą A do równania (5) można otrzymać następujący zapis równania wzrostu:

$$\lambda_R^n = m_1 \cdot 0.329 \cdot P(t) \cdot t^{0.522} \tag{6}$$

gdzie:

 $m_1 = zmienna zależna od udziału ferrytu 1,000 ÷ 1,805;$ 

P(t) – zmienna zależna od chropowatości  $R_a$  powierzchni odlewu i czasu cynkowania t;

 $P(t) = R_a^n$ , gdzie:  $n = 0.449 t^{0.068}$ 

### 5. Sekwencja wzrostu powłoki cynkowej na powierzchni odlewu

W poprzednim rozdziale udowodniono, że udział perlitu w osnowie metalowej struktury żeliwa oddziałuje na powłokę cynkową. Na rys. 11 pokazano możliwość występowania znacznej różnicy w budowie powłoki cynkowej w powiązaniu z warstwą wierzchnią odlewu, której osnową jest perlit. Na rys. 12 przedstawiono sekwencję wzrostu poszczególnych faz międzymetalicznych na powierzchni odlewu z żeliwa sferoidalnego podczas cynkowania zanurzeniowego, w którym powiązano uzyskaną mikrostrukturę kształtowanej powłoki cynkowej z wartością stężenia nominalnego cynku (N<sub>0</sub>) w przypowierzchniowej warstwie dx wytworzonej na powierzchni podczas metalizacji zanurzeniowej.



*Rys. 11. Morfologia warstwy stopowej powłoki cynkowej w zależności od dyspersji perlitu: struktura gruboziarnista – a), struktura drobnoziarnista – b)[10]* 



Rys. 12. Model kształtowania powłoki cynkowej na powierzchni odlewu z żeliwa sferoidalnego przy różnym stężeniu cynku  $N_0$ w warstwie dx; zwarta podwarstwa fazy  $\delta - a$ ), nieciągły charakter fazy  $\delta - b$ ), brak wydzieleń fazy  $\delta$  w początkowym procesu cynkowania – c) [10]

Można założyć, że na morfologię powłoki cynkowej może mieć wpływ dyspersja perlitu. W miarę zmniejszania się odległości płytek cementytu zwiększa się prawdopodobieństwo, że powstające kryształy warstwy stopowej będą drobniejsze o palisadowej (kolumnowej) morfologii. Przeprowadzone badania świadczą o tym, że powłoka cynkowa kształtowana na żeliwie sferoidalnym zawiera warstwę stopową składającą się z fazy  $\delta$  o morfologii palisadowej –  $\delta_p$ , ciągłej podwarstwy fazy  $\zeta$  i wydzieleń fazy  $\zeta_Z$ , oraz warstwy zewnętrznej  $\eta(Zn)$ .

## 6. Ocena wartości współczynnika dyfuzji D

W celu prognozowania wzrostu powłoki cynkowej można wykorzystać model przedstawiony w pracy [11,12]. Spełnia on zasadę zachowania masy zarówno dla mikrosegregacji jak i redystrybucji, a jego uniwersalność pozwala zaadaptować go do teoretycznej analizy segregacji składnika w powłoce. Z analizy literatury [11-16] wynika, że opis segregacji pozwala na teoretyczne rozważanie procesu krystalizacji dla różnych warunków kształtowania się fazy stałej, przy wykorzystaniu równania (7) opisującego parametr dyfuzji wstecznej α:

$$\alpha = \frac{D \cdot t}{\lambda^2} \tag{7}$$

gdzie:  $D - współczynnik dyfuzji; t - czas zabiegu cynkowania; \lambda - grubość warstwy cynkowej.$ 



Rys. 13. Zmiana wartości współczynnika dyfuzji podczas procesu cynkowania w zależności od parametru chropowatości powierzchni odlewu R<sub>a</sub>, tj.: 43 μm, 20,5 μm oraz 16,7 μm

Na podstawie przyjętego współczynnika  $\alpha = 0,87$  wyznaczono współczynnik dyfuzji w fazie stałej D podczas cynkowania żeliwa o różnej chropowatości R<sub>a</sub> (16,7 i 20,5 oraz 43 µm, co pokazano na rysunku 13. Dodatkowym aspektem przy wyznaczaniu zależności stopnia penetracji ciekłego cynku w podłożu z żelaza jest obserwacja wydzieleń grafitu kulkowego podczas zabiegu cynkowania.

Oddziaływanie grafitu podczas zabiegu cynkowania zanurzeniowego próbki obrobionej mechanicznie, pokazano na rysunku 14. Dokonując odpowiednich pomiarów bazujących na odległości kulek grafitu od powierzchni cynkowanej próbki przed i po zabiegu cynkowania będzie można określić stopień penetracji ciekłego cynku na powierzchni odlewu.



Rys. 14. Przykłady oddziaływanie grafitu znajdującego się w żeliwie na wzrost powłoki cynkowej; czas cynkowania: 30s – a) 480s – b), powierzchnia odlewu po obróbce mechanicznej

## 7. Podsumowanie

Cynkowanie zanurzeniowe jest zabiegiem chroniącym przed korozją stopy Fe-C. Żeliwo sferoidalne mimo początkowych oporów związanych z problemami z otrzymywaniem ciągłych powłok na odlewach z żeliwa z grafitem płatkowym jest obecnie powszechnie poddawane temu zbiegowi. Pozwala to połączyć bardzo dobre właściwości odlewnicze i wytrzymałościowe tych odlewów z bardzo dobrą odpornością na korozję. Należy jednak pamiętać że istnieją różnice w mechanizmie wzrostu powłoki cynkowej na powierzchni stalowej w porównaniu do powierzchni odlewu z żeliwa. Są to czynniki związane z chropowatością powierzchni, możliwym zróżnicowaniem osnowy metalowej, obecnością wydzieleń grafitu, bardzo wysoką, w porównaniu ze stalą zawartością krzemu. Chemiczne zabiegi przygotowania powierzchni w ocynkowniach w przypadku stali i odlewów z żeliwa mogą być takie same. Istotne w udoskonalaniu zabiegu cynkowania zanurzeniowego jest dokonanie korelacji między chropowatością powierzchni i osnową metalową cynkowanego elementu. W przypadku stali nie jest to aż tak istotne jak w przypadku odlewów z żeliwa, w

którym można, w zależności od rodzaju osnowy i wielkości. Temat chropowatości, uzyskać warstwę cynkową o grubości 2-3 krotnie większej, przy takich samych warunkach prowadzenia zabiegu (przygotowanie chemiczne, skład chemiczny kąpieli cynkowniczej, temperatura i czas zabiegu). Poznanie mechanizmu i wdrożenie go do planowania procesu cynkowania pozwoliłoby na optymalizację czasu zabiegu pod względem uzyskania odpowiedniej grubości warstwy ochronnej, co wiązałoby się z polepszeniem ekonomicznej jak i ekologicznej strony tego procesu.

#### Podziękowania

Praca jest wynikiem realizacji tematu badawczego finansowanego ze środków subwencji na utrzymanie potencjału badawczego w Katedrze Inżynierii Stopów i Kompozytów Odlewanych w Wydziale Odlewnictwa AGH w Krakowie.

#### Literatura

- [1] Tatarek, A., Liberski, P., Kania, H. & Podolski, P. (2008). Mechanizm tworzenia zanurzeniowej powłoki cynkowej na stopach żelaza zawierających krzem. *Inżynieria materiałowa*, *6*, 788-791.
- [2] Marder, A.R. (2000). The metallurgy of zinc-coated steel. Progress in Materials Science, 45, 191-271.
- [3] Quiroga, A., Claessens S., Gay B. & Rappaz, M. (2004). A novel experiment for the study of substrateinduced nucleation in metallic alloys. *Metallurgical and Materials Transactions*, 35A, 3543-3550.
- [4] Kurski, K. (1970). Cynkowanie ogniowe, Warszawa: Wydawnictwo Naukowo-Techniczne.
- [5] Bernett, W. & Twidd, D. (1988). Hot dip galvanizing of cast iron. Foundry Trade Journal, 10, 191-194.
- [6] Guzik, E. (2001). Procesy uszlachetniania żeliwa wybrane zagadnienia. Archiwum Odlewnictwa PAN.
  1M
- [7] Szczęsny, A., Kopyciński, D., Guzik, E. (2017). Shaping optimal zinc coating on the surface of highquality ductile iron casting. Part I – Moulding technologies vs. zinc coating. *Archives of Metallurgy and Materials*, 62, 385-390.
- [8] Liberski, P. (2013). Antykorozyjne powłoki zanurzeniowe. Gliwice: Wydawnictwo Politechniki Śląskiej.
- [9] Maaß, P., Peißker, P. (1998). Cynkowanie ogniowe. Warszawa: Agencja Wydawnicza Placet.
- [10] Kopyciński, D., Szczęsny, A. & Guzik, E. (2017). Shaping optimal zinc coating on the surface of highquality ductile iron casting. Part II – Technological formula and value of diffusion coefficient. Archives of Metallurgy and Materials, 62, 391-395.
- [11] Wołczyński, W. (2002). Effect of the back-diffusion onto doublet structure formation and solute redistribution within alloys solidifying directionally, with or without convection. Kraków: Polish Academy of Science. Institute of Metallurgy and Materials Science.
- [12] Brody, H.D. & Flemings, M. (1966). Solute redistribution in dendritic solidification. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 236, 615-624.
- [13] Kopyciński, D. (2006). Krystalizacja faz międzymetalicznych i cynku na żelazie oraz na jego nisko- i wysokowęglowych stopach podczas procesu cynkowania. Kraków: AGH Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne.
- [14] Wołczyński, W., Pogoda, Z., Garzeł, G., Kucharska, B., Sypień, A. & Okane, T. (2014). Part I. Thermodynamic and Kinetic Aspects of the Hot Dip (Zn) – Coating Formation, *Archives of Metallurgy and Materials*, 59, 1223-1233.
- [15] Wołczyński, W., Pogoda, Z., Garzeł, G., Kucharska, B., Sypień, A. & Okane, T. (2014). Part II. Model for the Protective Coating Formation during Hot Dip Galvanizing, *Archives of Metallurgy and Materials*, 59, 1393-1404.
- [16] Kania, H. (2014)., Kinetics of Growth and Structure of Coatings Obtained on Sandelin Steels in the High-Temperature Galvanizing Process, *Solid State Phenomena*, 212, 127-132.

## NEW POSSIBILITIES FOR HOT-DIP GALVANIZING OF DUCTILE CAST IRON

#### Abstract

Hot dip galvanizing is one of the best methods of protecting iron-carbon alloys from corrosion. Ductile cast iron combine very good strength properties with good casting properties and low production costs. For many years, cast iron has been subjected to hot-dip galvanizing, while the technology used is based primarily on cleaning and activation of the surface before immersion in a zinc bath. In the case of castings, an important issue is also the influence of the type of microstructure and surface roughness. These factors affect the rate of growth of the zinc coating, which has an impact on the economic and ecological aspect. Understanding these mechanisms and implementing them at the stage of designing castings and planning the galvanizing treatment itself would allow for the optimization of the galvanizing treatment in terms of the obtained proper thickness of the protective layer and reduction of costs production.

Keywords: Hot dip galvanizing, zinc coating, ductile iron casting

# STRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI ŻELIWA ODPORNEGO NA DZIAŁANIE WYSOKIEJ TEMPERATURY ORAZ NA ZUŻYCIE ŚCIERNE

ŁUKASZ DYRLAGA<sup>1,2</sup>\*, DARIUSZ KOPYCIŃSKI<sup>1</sup>, EDWARD GUZIK<sup>1</sup>, ANDRZEJ SZCZĘSNY<sup>1</sup>

<sup>1</sup>AGH Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

<sup>2</sup> METALPOL Węgierska Górka Sp. z o.o., ul. Kolejowa 6, 34-350 Węgierska Górka \* Kontakt korespondencyjny: <u>lukasz.dyrlaga@gmail.com</u>

#### Streszczenie

W pracy zestawiono aktualny stan badań krystalizacji żeliwa białego i omówiono sekwencję kształtowania składników fazowych w takim żeliwie. Głównie autorom chodziło o przedstawienie zagadnienia związanego z procesem modyfikacji chromowego i aluminiowego żeliwa białego, który powiązano z kształtowaniem się ziaren eutektyki węglikowej i ziaren dendrytów austenitu pierwotnego. Ze szczególną uwagą potraktowano problematykę wpływu dodatków takich jak aluminium, chrom oraz molibden gdyż stanowi ona etap wyjściowy doktoratu wdrożeniowego prowadzonego w odlewni METALPOL w Węgierskiej Górce. Można przyjąć, że gatunek żeliwa typu SiMo1000 jest bezkonkurencyjną alternatywą żeliwa żaroodpornego, wysokochromowego i wysokoaluminiowego, przy zastosowaniu do pracy przy wysokich wartościach temperatury oraz w warunkach gdy jest wymagana wytrzymałość zmęczeniowa. Uzyskana w trakcie badań wiedza dotycząca stopowego żeliwa białego posłuży do otrzymania ,w możliwie krótkim czasie, innowacyjnego produktu SiMo1000.

*Słowa kluczowe:* modyfikacja żeliwa stopowego, żeliwo aluminiowe, żeliwo chromowe, żeliwo sferoidalne krzemowo-molibdenowe, żeliwo gatunku SiMo

## 1. Wprowadzenie

Zabieg modyfikowania polega na wprowadzeniu modyfikatora do ciekłego metalu, którego charakterystyczną cechą jest niewielka zdolność do zarodkowania ziaren. Mała masa modyfikatora wprowadzona podczas zabiegu metalurgicznego, zwiększa zdolność ciekłego metalu do zarodkowania. I tak, w żeliwie szarym, podczas zwiększenia liczby aktywnych podkładek do zarodkowania grafitu otrzymuje się drobną strukturę żeliwa i tym samym uzyskuje się zwiększenie właściwości mechanicznych odlewów wykonanych z takiego żeliwa [1-8].

Z przytoczonej definicji wynika, że z zabiegiem modyfikowania ściśle powiązane są efekty, które można ocenić na podstawie wybranych kryteriów. Niewątpliwie najważniejszym wskaźnikiem oceny procesu modyfikacji, stosowanej w technologii wytwarzania odlewów z żeliwa jest zwiększenie liczby ziaren eutektycznych. Ponadto, po zabiegu modyfikowania ocenie podlegają zmiany charakterystyki wydzieleń grafitu. W strukturze żeliwa modyfikowanego kształtowany jest grafit płatkowy równomiernie rozmieszczony typu A, kosztem grafitu o rozmieszczeniu międzydendrytycznym typu D, jaki występuje w żeliwie wyjściowym do modyfikacji. Ponadto zmniejsza się wartość stopnia przechłodzenia  $\Delta T$  podczas krystalizacji eutektyki grafitowej oraz zmniejsza się również skłonność żeliwa do zabieleń, a w mikrostrukturze żeliwa modyfikowanego dominuje perlityczna osnowa metalowa. Można stwierdzić, że suma zmian jakie wprowadza zabieg modyfikowania w mikrostrukturze żeliwa prowadzi do zwiększenia jego właściwości mechanicznych.

Należy zaznaczyć, że istnieje jeszcze jeden ważny wskaźnik przebiegu modyfikacji, który jednak w praktyce jest najtrudniej ocenić, a mianowicie: charakterystyka zmian kształtowania się ziaren dendrytów austenitu pierwotnego. Jest to ważne zagadnienie z tego powodu, że podczas modyfikacji żeliwa szarego wpływ oddziaływania tego zabiegu obejmuje nie tylko ziarna eutektyki grafitowej, ale również ziarna austenitu pierwotnego. Ze składu fazowego tradycyjnych modyfikatorów przemysłowych wynika, że jako osobną fazę w modyfikatorach stanowią cząstki żelaza występujące w fazie FeSi<sub>2</sub>. W związku z powyższym nie można wykluczyć, że faza ta może być odpowiednią podkładką do zarodkowania ziaren dendrytów austenitu pierwotnego. Jednak wpływ tego zabiegu na krystalizację pierwotną czyli na ziarna austenitu pierwotnego, jak dotad był w badaniach przeważnie pomijany. Poznanie zasad krystalizacji ziaren austenitu pierwotnego w odniesieniu do żeliwa stopowego (ale także do żeliwa szarego) jest kluczowe w obszarze świadomego wyboru optymalnego zabiegu modyfikowania. Należy również przyznać, że zrozumienie przebiegu mechanizmu modyfikacji żeliwa szarego doprowadziło do spektakularnego rozwoju tego tworzywa w XX wieku. Niestety wiele gatunków żeliwa białego, w swojej mikrostrukturze zawiera eutektykę węglikową, która tak łatwo nie poddaje się procesowi modyfikacji. Obecnie po zapoznaniu się z nowymi możliwościami [9-11] oceny struktury pierwotnej żeliwa szarego (i tym samym stopowego) wydaje bardzo prawdopodobna ścieżka rozwoju tych zagadnień modyfikacji żeliwa, które dotyczą jego struktury pierwotnej, to jest zwiększania liczby ziaren dendrytów austenitu. Wiedza ta powinna przyczynić się do rozszerzenia zastosowania niektórych gatunków żeliwa białego, a także do rozwoju gatunków stopowych żeliwa z wydzieleniami grafitu np. gatunku SiMo z dodatkami aluminium i chromu.

#### 2. Oddziaływanie ziaren austenitu pierwotnego na właściwości użytkowe odlewów

Na właściwości mechaniczne żeliwa szarego oraz białego duży wpływ ma morfologia oraz liczba ziaren austenitu pierwotnego.

dla zapewnienia odpowiednio dobrych właściwości Ponadto. mechanicznych, mikrostruktura odlewu z żeliwa białego powinna charakteryzować się wydzieleniami ziaren równoosiowych, co jest wynikiem krystalizacji endogenicznej odlewu. Okazuje się, że zwiększenie zawartości węgla oraz podwyższenie temperatury zalewania ciekłego metalu i równoczesne przegrzanie metalu ponad temperaturę likwidus, prowadzi do krystalizacji endogenicznej odlewu z żeliwa. Podobna sytuacja może wystąpić podczas zabiegu modyfikowania żeliwa białego za pomocą takich pierwiastków jak; B, Al lub Bi [1] i równoczesnego skrócenia czasu wytrzymywania ciekłego metalu w piecu przed zalaniem formy. Pierwiastki takie jak: V, Mo, B i Ce sprzyjają rozgałęzieniu dendrytów austenitu pierwotnego i zmniejszają przestrzenie pomiędzy ich ramionami. Natomiast takie pierwiastki jak; Ti, Cu, Al, Cr, Bi powodują równomierny rozkład ziaren dendrytów austenitu w przekroju odlewu. Z kolei dodatek Ni sprawia, że zwiększają się odległości pomiędzy ramionami dendrytów podczas gdy dlugość osi głównej dendrytu podlega zmniejszeniu [1,13,14].

W wyniku analizy krystalizacji białego żeliwa chromowego można stwierdzić związek pomiędzy morfologią dendrytu a tendencją do tworzenia pęknięć, co zobrazowano na rys. 1. Mikrostruktura żeliwa po krystalizacji egzogenicznej składa się z ukierunkowanych ziaren dendrytów austenitu i przeważnie występuje w żeliwie białym, w tym w żeliwie wysokochromowym. Struktura taka niewątpliwie ma dużą skłonność do tworzenia wad odlewniczych typu pęknięcia. Dodatkowo, w strukturze tej naturalnie powstają międzydendrytycznych inne przestrzeniach wady odlewnicze, a mianowicie W mikroporowatości oraz mikro-jamy skurczowe, co jest spowodowane występowaniem gruboziarnistej struktury austenitu pierwotnego. W sytuacji zilustrowanej na rysunku 1a, można się spodziewać, że ziarna dendrytów austenitu charakteryzujące się dużymi wymiarami, będą hamować przepływ ciekłego metalu pomiędzy ich odgałęzieniami. Natomiast ziarna austenitu pierwotnego wykazujące niewielkie wymiary ograniczają wystąpienie mikroporowatości, jam skurczowych oraz pęknięć w odlewach z żeliwa białego (również dotyczy to żeliwa szarego). Powyższy efekt można wyjaśnić poprzez porównanie sytuacji przedstawionej na rysunkach 1b oraz 1c i wymuszenie krystalizacji endogenicznej odlewu z żeliwa szarego. Odporność danego tworzywa na pękanie, zasadniczo zależy od jego zdolności do przeciwstawiania się rozwijaniu i rozprzestrzenianiu pęknięć. Zatem endogeniczny charakter krystalizacji sprzyja, poprzez przypadkową orientację i liczne wydzielenia ziaren dendrytów austenitu pierwotnego, zmniejszeniu skłonności odlewu do pęknięć, przy jednoczesnym zwiększeniu jego zdolności na obciążenia mechaniczne. Rozwiązanie problemu porowatości i pęknięć odlewów polega właśnie na doborze właściwej modyfikacji i sterowania strukturą pierwotnego austenitu.



Rys. 1. Hipotetyczna historia kształtowania się wad odlewniczych mikroporowatości (a) oraz pęknięć na granicach ziaren pierwotnych (b); gruboziarnista mikrostruktura ukształtowana podczas krystalizacji egzogenicznej i oznaczenie kierunków pękania (b) oraz drobnoziarnista mikrostruktura ukształtowana podczas krystalizacji endogenicznej (c) [13,14]

#### 3. Zabieg modyfikowania żeliwa chromowego

Można wytypować szereg modyfikatorów do stosowania w technologii żeliwa chromowego, jednak nie każdy modyfikator w przypadku żeliwa białego może spełniać oczekiwane wymaganie rozdrobnienia struktury (zwiększenie liczby ziaren austenitu pierwotnego). Porównując oddziaływanie wybranych modyfikatorów na strukturę żeliwa wysokochromowego należy stwierdzić, że tylko dodatek tytanu powoduje pojawienie się ziaren równoosiowych austenitu pierwotnego (rys. 2b), podczas gdy na przykład dodatek molibdenu jako modyfikatora nie ma dużego wpływu na rodzaj krystalizacji, czyli na typ dendrytycznej krystalizacji ziaren austenitu pierwotnego.

Tytan należy do grupy pierwiastków węglikotwórczych. Dlatego przyjmuje się, że jeszcze przed krystalizacją austenitu pierwotnego w żeliwie wysokochromowym pierwiastek ten utworzy z węglem węgliki typu MC. Potwierdzają to obliczenia przeprowadzone |w programie ThermoCALC. Dla eutektycznego składu chemicznego żeliwa wysokochromowego metodą tą obliczono fragment układu równowagi fazowej stopów Fe-C-Cr, który pokazano na rys. 3a. Natomiast rys. 3b przedstawia sekwencję kształtowania się

poszczególnych faz w wyjściowym żeliwie wysokochromowym do modyfikacji. Z obliczeń wynika, że jako pierwszy zarodkuje węglik  $M_7C_3$  następnie austenit, a ostatni pojawia się siarczek manganu MnS, tuż przed zanikiem fazy ciekłej. Po wprowadzeniu do żeliwa wysokochromowego tytanu – fazą, która w tym przypadku zarodkuje jako pierwsza jest Ti<sub>4</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, co przedstawiono na rys. 3c.



Rys. 2. Wygląd makrostruktury żeliwa wysokochromowego wyjściowego (a) oraz po zabiegu modyfikowania: FeTi (b), B<sub>4</sub>C (c), FeB (d), FeW (e), FeMo (f), FeV (g), FeNb (h) [7,16,17]

W zasadzie, przedstawione na rysunku 3 obrazy mikrostruktur, potwierdzają teoretyczną możliwość utworzenia jako pierwszego kryształu w postaci TiC. Można się spodziewać, że wydzielenia te utworzą ośrodki krystalizacji ziaren austenitu pierwotnego i kryształów węglika chromu. Jest to zgodne z teorią według, której podobieństwo jednego z parametrów sieci krystalicznej węglika tytanu umożliwia krystalizację innych faz. Za pomocą programu TermoCALC obliczono wartości temperatury równowagowej krystalizacji poszczególnych faz dla wyjściowego żeliwa wysokochromowego oraz po zabiegu modyfikowania FeTi. Z obliczeń tych wynika, że węglik tytanu może już krystalizować w temperaturze 2170°C, co dowodzi pojawienia się tej fazy jako pierwszej w kąpieli metalowej.



Rys. 3. Część układu równowagi fazowej stopów Fe-C-Cr obliczona dla eutektycznego żeliwa wysokochromowego (a) oraz zawartość danej fazy i kolejność powstawania faz podczas krystalizacji eutektycznego żeliwa wysokochromowego - wyjściowego do modyfikacji (b) oraz sekwencja kształtowania się składu fazowego podczas krystalizacji eutektycznego żeliwa chromowego z dodatkiem 0,4 % Ti [7]

### 4. Przykład sterowania strukturą odlewu z żeliwa chromowego

Przeprowadzono wytopy żeliwa wysokochromowego, po czym wykonano zabiegi modyfikacji. Zastosowane modyfikatory oraz składy chemiczne otrzymanych żeliw przedstawiono w tabeli 1. Wszystkie wytopy zostały zrealizowane z użyciem specjalnie do tego celu przygotowanego modyfikatora. Do badań zostały odlane próbki, z których każdą pobrano z próby schodkowej o wymiarach przedstawionych na rysunku 4.

Tabela 1. Zestawienie użytych modyfikatorów i składy chemiczne żeliw przygotowanych do odlania prób schodkowych

	prov senounow								
Kod	Modyfikator	С	Si	Mn	Р	S	Cr	Ni	Мо
próbki		%mas.							
III.I	M1	2.68	0.50	0.62	0.02	0.01	19.95	0.21	2.22
III.VII	M2	2.84	0.50	0.52	0.02	0.01	20.82	0.22	2.22
IV.IV	M3	2.02	0.40	0.3	0.00	0.01	22.50	0.20	0.45



Rys. 4. Schemat próby schodkowej wykonanej do badania parametrów otrzymanych żeliw chromowych

### 4.1. Analiza metalograficzna

Próbka ozn. nr III.I, modyfikowana preparatem M1 charakteryzuje się strukturą endogeniczną, w której jednak można zauważyć pojedyncze wydzielenia długich dendrytów pierwotnego austenitu, szczególnie widoczne na strukturze schodka o grubości 4 mm. W przypadku stosowania modyfikatora o takiej kompozycji składu stwierdzono niewielkie ilości węglików tytanu (rys. 5), natomiast nie stwierdzono obecności odrębnych wydzieleń innych węglików. W próbce występuje znaczne zróżnicowanie wielkości oraz morfologii węglików chromu. Można zauważyć drobne węgliki eutektyczne wskazane dla tego typu odlewów, jak również długie wydzielenia węglików chromu kształtem zbliżone do igieł, mogące propagować pęknięcia w odlewach.



Rys. 5. Węgliki tytanu w strukturze żeliwa nr 1

Z każdego odlewu schodka wykonano zgłady metalograficzne i poddano analizie mikrostrukturę w powiększeniu 500x, co zestawiono na rysunku 6.



Rys. 6. Mikrostruktury prób schodkowych. Powiększenie 500x, trawione pikralem.

Modyfikacja próbki III.VII została przeprowadzona takimi samymi składnikami jak w przypadku próbki III.I, jednak kompozycja zawartości składu uległa podwojeniu i wyniosła po 100g każdego z dodatków. Na mikrostrukturach uzyskanych z analogicznych miejsc próby schodkowej wyraźnie widoczne jest większe rozdrobnienie oraz ujednorodnienie rozkładu dendrytów pierwotnych i eutektyki węglikowej. W tym przypadku również widoczne są długie wydzielenia dendrytyczne, szczególnie w schodkach o mniejszej grubości. Na rysunku 7a oraz 7b przedstawiono wydzielenia węglików tytanu i niobu znalezione w większej ilości w strukturze niż zostały stwierdzone w przypadku poprzednim. Aby dokładnie zidentyfikować powstałe wydzielenia wykonano analizę EDS.

Mikrostruktury SEM, oraz analizy składu chemicznego wydzieleń potwierdziły istnienie w strukturze żeliwa węglików niobu i tytanu. Jednak w tym przypadku okazuje się, że pierwszym krystalizującym składnikiem struktury jest węglik tytanu, który następnie służy jako podkładka do krystalizacji dla węglika niobu. Warto zaznaczyć, że analizowane wydzielenia nie są węglikami stechiometrycznymi, lecz węglikami złożonymi. Tego typu wydzielenia, w połączeniu z drobnodyspersyjnymi węglikami chromu widocznymi w dendrytach mogą w znaczący sposób poprawić odporność na zużycie ścierne, tak często wymagane od tego typu żeliw. Ponadto badane wydzielenia węglików zawierały azot, co potwierdza w tym przypadku występowanie w strukturze węglikoazotków złożonych.



Rys. 7. Wydzielenia węglików niobu i tytanu. Mikrostruktura próbki III.VII – schodek 6mm (a) oraz schodek 3 mm (b), trawione pikralem, pow. 1000x

W przypadku próbki IV.IV, biorąc pod uwagę przedstawiony obraz struktury schodka o grubości 4 mm, można mówić o endogenicznym charakterze krystalizacji. Obrazy struktury uzyskanej z grubszych schodków (szczególnie 10 i 12 mm) obrazują jednak całkowicie inne działanie modyfikatora M3 na strukturę. Wydzielenia dendrytyczne są w tym przypadku większe i bardziej zwarte, natomiast eutektyka węglikowa jest bardziej rozdrobniona. Ponadto w strukturze, przy powiększeniu 1000x, ujawniono drobne wydzielenia kryształów ściano-wych węglików lub węglikoazotków (rys 8).



Rys. 8. Drobne wydzielenia węglików lub węglikoazotków. Mikrostruktura schodka 4mm próbki IV.IV, trawione pikralem, pow. 1000x

#### 4.2. Badania twardości

Na próbach schodkowych przeprowadzono badania twardości w skali Vickersa, dla których wyniki pomiarów zawarto w tabeli 2. Przyjęto, że może to być pewien wyznacznik skuteczności procesu modyfikacji żeliwa chromowego, biorąc pod uwagę zależność wzrostu wytrzymałości na zużycie ścierne od wzrostu twardości

	KOD	Grubość schodka, mm				
	KOD	4	6	8	10	12
HV50	III.I	977	906	851	779	775
	III.VII	784	692	622	597	594
	IV.IV	779	757	736	681	677

Tabela 2. Wyniki badań twardości prób schodkowych

Najwyższą twardością charakteryzuje się próbka o kodzie III.I, jednak obie próbki modyfikowane podobnymi preparatami wykazują największą zmianę twardości na poszczególnych schodkach, co świadczy o mniejszej odporności na zmianę szybkości chłodzenia odlewu. Próbka IV.IV modyfikowana preparatem M3 wykazuje mniejszą twardość, ale większą odporność na szybkość chłodzenia, co może mieć znaczący wpływ dla odlewów o zmiennej grubości ścianki.

## 4.3. Badania ścieralności

Dla pełniejszego opisu uzyskanego efektu modyfikowania żeliwa wysokochromowego przeprowadzono badania ścieralności. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 3. Próbki do badań ścieralności pobrano ze schodka o grubości 10 mm.

KOD	Masa początkowa, g	Masa końcowa, g	Ubytek masy, g	Ubytek masy, %
III.I	16,011	15,994	0,017	0,106
III.VII	15,949	15,934	0,015	0,094
IV.IV	16,165	16,111	0,054	0,334

Tabela 3. Wyniki badań ścieralności prób schodkowych.

Najmniejszym ubytkiem masy charakteryzuje się próbka III.VII, która na schodku o grubości 10 mm wykazała wartość 597 HV. Może to świadczyć znaczącym wpływie w osnowie węglików i węglikoazotków niobu i tytanu na poprawę odporności na zużycie trybologiczne. Pozostałe próbki, charakteryzujące się wyższymi wynikami pomiaru twardości na tym schodku, wykazały większy ubytek masy, szczególnie w przypadku próbki IV.IV.

Należy zaznaczyć w tym przypadku odlewy wykazywały dużą odporność na pękania na gorąco.

Przeprowadzone badania wpływu zabiegu modyfikowania żeliwa chromowego pokazują jak ważnym aspektem procesu technologicznego wytwarzania żeliwa stopowego jest modyfikacja struktury pierwotnej oraz wprowadzanie dodatków węglikotwórczych. Wiąże się to zarazem z wykazaniem, że modyfikacja różnymi preparatami wywiera pożądany efekt na konkretne właściwości żeliwa które są wymagane w danej technologii.

## 5. Żeliwo aluminiowe

Aluminium w zależności od jego zawartości w żeliwie sprzyja bądź przeciwdziała grafityzacji. Może spełniać rolę grafityzatora lub stabilizatora – w zależności od ilości, w jakiej występuje w żeliwie. Stopy Fe-C-Al, które zawierają do 30% Al, wykazują dwa charakterystyczne zakresy grafityzacji. Pierwszy obejmuje stopy z zawartością do 8% mas Al, drugi – stopy o zawartości 18÷26% mas Al. Przy zawartości 9÷16% mas. Al oraz przy zawartości przekraczającej 26% Al w żeliwie węgiel znajduje się wyłącznie w formie związanej. Na rysunku 9 pokazano zależność pomiędzy zawartością aluminium w żeliwie i formą występowania węgla. Badania wnoszą bardzo ciekawe spojrzenie na strukturę w żeliwie aluminiowym i późniejszym etapie mogą być wykorzystane wdrożenia żeliwa krzemowomolibdenowego SiMo1000, z dodatkiem aluminium.



Rys. 9. Wpływ Al na grafityzację żeliwa [18]

Na zamieszczonym powyżej rysunku 9 można wyróżnić kilka obszarów wpływu Al. Na grafityzację, obejmujących między innymi:

- Obszar I przy wprowadzeniu do żeliwa małej ilości aluminium rzędu 1,5÷2,5% wykazuje ono strukturę ferrytyczno-perlityczną. Dalsze zwiększenie zawartości aluminium do 3,6% powoduje wzrost ilości ferrytu. Wzrost aluminium do zawartości 3,6% stwarza warunki do kształtowania się grubych wydzieleń grafitu. Dodatek aluminium w pierwszym obszarze zmienia strukturę analogicznie do tej, która występuje przy podobnym dodatku zawartości krzemu.
- Obszar II odpowiadają mu żeliwa o zawartości 3,2÷3,8% aluminium. Struktura jest ferrytyczna z najbardziej rozbudowanymi wydzieleniami grafitu.
- Obszar IIIa w zakresie tym pojawia się eutektoid; ferryt + ε. Jest on mieszaniną strukturalną przypominającą perlit.
- Obszar III w tym obszarze strukturalnym (przy 9,7÷11,5% Al) nie występuje grafit.
  Obserwuje się tu również zanik ze wzrostem aluminium eutektoidu (ferryt + ε). Struktura tego obszaru nie zmienia się ze wzrostem szybkości stygnięcia odlewów.
- Obszar IIIb Struktura tego obszaru (19÷23% Al) składa się z grubych wydzieleń grafitu, pierwotnych wydzieleń fazy ε oraz ferrytu. Podobnie, jak to ma miejsce w przypadku struktury obszaru IIIa, struktura obszaru IIIb podlega zmianom podczas różnych prędkości chłodzenia stopów.
- Obszar IV podobnie jak w obszarze II (przy zawartości 3,2÷3,65% Al), w obszarze tym (22,7÷23,5% Al) występuje struktura ferrytu i grafitu.
- Obszar V obszar ten obejmuje żeliwo o zawartości 24,0÷30,0% Al. Przykładową mikrostrukturę pokazano na rysunku 7. Występują tu: grafit, ferryt i węgliki aluminium, z tym jednak, że ze wzrostem zawartości aluminium maleje zawartość grafitu, aż do jego zaniku. Żeliwo z zawartością około 30% Al jest żeliwem o specjalnym zastosowaniu (tzw. Piroferal) [1,18]. Wykazuje ono bardzo dobrą odporność na działanie atmosfery utleniającej przy wysokiej temperaturze, lecz odlewy z tego żeliwa mają tendencję do rozpadania się w czasie eksploatacji, co pokazano na rysunku 10.

Prowadzone badania [20-23] stopów Fe-Al-C wykazały, że proces ich rozpadu w atmosferze powietrza zaczyna się od powierzchniowych warstw i postępuje w głąb materiału. Przyczyną tego zjawiska jest pojawianie się związku Al(OH)<sub>3</sub>, którego objętość jest około 2.5 razy większa niż objętość właściwa reagujących z wodą węglików Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>. Zjawisko to powoduje powstawanie dużych naprężeń i zerwanie ciągłości osnowy tego stopu. Oczywiście odpowiednia modyfikacja składu chemicznego tego rodzaju żeliwa prowadzi do utrwalenia struktury i zabezpiecza przed mechanizmem samorozpadu odlewu.



Rys. 10. Wygląd odlanego wałka z żeliwa wysokoaluminiowego [19] po: 1 dniu (a), 12 dniach (b) oraz 22 dniach (c)

Z prowadzonych prób wynika, że dodatki B i Ti rozdrabniają strukturę stopów Fe-C-Al. Potwierdzają to badania [24], które między innymi dowiodły, że wprowadzenie B i Ti do stopów z grupy Fe-Al zwiększa liczbę ziaren oraz zmienia rodzaj krystalizacji tak, że kształtowane są ziarna równoosiowe w miejsce kolumnowych. Należy podkreślić, że w wyniku domieszkowania samym borem, struktura wysokoaluminiowych stopów w zasadzie nie ulega zmianie. Dopiero wspólne wprowadzenie B i Ti powoduje jej rozdrobnienie. Zjawisko to spowodowane jest efektem synergicznym pomiędzy B i Ti, który zwiększa liczbę zarodków krystalizacji. Odporność na zużycie ścierane żeliwa wysokoaluminiowego zaprezentowano na rys. 11.



Rys. 11. Średnia odporność na zużycie ścierne [7] żeliwa wysokoaluminiowego w porównaniu ze średnimi wartościami dla żeliwa wysokochromowego i ze staliwem wysokochromowym; M - żeliwo modyfikowane, Vw - szybkość masowa zużycia

Na rysunku tym, porównano średnią wartość szybkości masowej zużycia Vw żeliwa wysokoalminiowego z wydzieleniem węglików TiC, VC i WC, z podobnym parametrem uzyskanym dla żeliwa wysokochromowego modyfikowanego i niemodyfikowanego oraz staliwa wysokochromowego. Z przeprowadzonych badań wynika, że odporność na zużycie ścierne żeliwa wysokoaluminiowego w zasadzie jest podobna do tej otrzymanej dla żeliwa wysokochromowego.

Z porównania przedstawionych w tabeli 4, wartości stałej parabolicznej  $k_p$  kinetyki utleniania dla niektórych metali i stopów oraz wartości uzyskanych dla żeliwa wysokoaluminiowego z dodatkiem tytanu wynika, że wartość parametru wskazuje na bardzo dobrą odporność na utlenianie żeliwa wysokoaluminiowego. Wartość ta odpowiada uzyskiwanej dla czystego chromu i przewyższaj te właściwości dla żeliwa i staliwa wysokochromowego. Potwierdzają to dodatkowo wyniki zawarte w tabeli 4, dotyczące zmiany masy próbki.

nych materiałow [21]		
Metal lub stop	Temperatura, °C	$k_p, g^2/cm^4s^1$
Ni	1000	9,1·10 <sup>-11</sup>
Cr	1000	4,5.10 <sup>-12</sup>
Fe - 20%Cr	1000	2,0.10 <sup>-11</sup>
Fe - 25%Cr - 5%Al	1000	2,7.10 <sup>-13</sup>
Fe - 30%Al - TiC	1050	6,0·10 <sup>-12</sup>
Fe - 30%Al - TiC	1050	2,0.10 <sup>-12</sup>

Tabela 4. Wartość parabolicznej stałej szybkości utleniania k<sub>p</sub> dla wybranych materiałów [21]

## 6. Ocena żaroodporności żeliwa wysokochromowego i wysokoaluminiowego

Żeliwo wysokoaluminiowe odznacza się dobrą odpornością na utlenianie oraz żarowytrzymałością. Materiał ten może pracować w atmosferze utleniającej do temperatury 920°C i do temperatury 800°C, w atmosferze zawierającej związki siarki [1]. Struktura żeliwa aluminiowego zmienia się istotnie w zakresie zawartości aluminium 19÷25%. Wówczas takie żeliwo to przestaje być białym, z uwagi na pojawienie się w strukturze wydzieleń grafitu w osnowie ferrytycznej (co wynika z interpretacji rys. 9). Odlewy wykonane z tego typu tworzywa mogą pracować do 1000°C i pomimo niezbyt dużych właściwości wytrzymałościowych znalazły przemysłowe zastosowanie po przeprowadzeniu zabiegów modyfikowania i sferoidyzowania. Sferoidyzacja żeliwa wysokoaluminiowego zwiększa właściwości mechaniczne oraz temperaturę pracy odlewu do 1100°C, a zawartość Al w żeliwie powyżej 29% może zapewnić pracę odlewu nawet do temperatury 1240°C [1]. Podobne spostrzeżenia można przypisać dla żeliwa wysokochromowego. Żeliwo wysokochromowe o zawartości chromu 15÷18, stosowane jest na odlewy, od których wymaga się odporności na działanie atmosfery utleniającej w temperaturze do 900°C. Tak dobre właściwości, żeliwo to zawdzięcza zjawisku wytwarzania na powierzchni odlewu szczelnej warstwy mieszaniny tlenków FeOCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o sieci typu spineli, czego wynikiem jest zwiększenie żaroodporności [1]. Dlatego odlewy z żeliwa wysokochromowego są odporne na pęcznienie i zaleca się je stosować na odlewy części pieców, dysz czy palenisk. Szczególnie dużą odporność na działanie wysokiej temperatury wykazuje żeliwo zawierające w składzie powyżej 18%. chromu. Osnową metalową w strukturze takiego żeliwa jest: perlit, ferryt oraz austenit. Odlewy wykonane z żeliwa wysokochromowego zawierającego 28÷32 %mas. chromu pracują zazwyczaj w atmosferze utleniającej w temperaturze rzędu 1100°C, są odporne na działanie ośrodków chemicznych i mają dużą odporność na pęcznienie w temperaturze do 950°C. Duży wpływ na właściwości żaroodporne żeliwa wysokochromowego wywierają zawarte w nim inne pierwiastki, takie jak: węgiel, krzem, mangan, nikiel, miedź, tytan, molibden, wolfram i wanad.

### 7. Podsumowanie; żeliwo krzemowo-molibdenowe SiMo

Żeliwo sferoidalne średniostopowe o osnowie ferrytycznej typu SiMo pod względem odporności na utlenianie jest porównywalne z białym żeliwem wysokochromowym o zawartości ponad 30% mas. Cr z tym, że z żeliwa SiMo można wykonywać odlewy o złożonym kształcie, np. głowice silników motoryzacyjnych, kolektory spalin w silnikach, w tym wysokoprężnych (Diesla), korpusy turbodoładowarek, różnego typu turbin oraz wirniki turbin. Ogólnie można wskazać, że jest zapotrzebowanie do zastosowania tego żeliwa w warunkach pracy w zakresie 800-1000 °C, co będzie porównywalne z żaroodpornym żeliwem wysokoaluminiowym (zwiększona temperatura pracy do 1200°C). Sferoidalne żeliwo średniokrzemowo-molibdenowe, mające osnowę ferrytyczną, należy do grupy żaroodpornych stopów żelaza z węglem, przy bardzo dobrych zarazem właściwościach plastycznych. Molibden nadaje temu żeliwu duże wartości własciwości R<sub>m</sub> i R<sub>p0,2</sub> w podwyższonej temperaturze oraz znaczną wytrzymałość na pełzanie; pierwiastek ten nie wywiera natomiast wyraźniejszego wpływu na odporność żeliwa na utlenianie (zewnętrzne i wewnętrzne) oraz na pęcznienie. Te właściwości określa przede wszystkim zawartość krzemu w żeliwie. Bardzo istotną zaletą żeliwa sferoidalnego średniokrzemowo-molibdenowego jest jego duża odporność na zmęczenie cieplne (na wstrząsy cieplne). Należy jednak stwierdzić w

tym miejscu, że właściwość ta nie jest stałą materiałową, jak to ma miejsce np. z wytrzymałością na rozciąganie bądź twardością. Naprężenia, występujące podczas zmian temperatury odlewów, zależą bowiem w złożony sposób od niektórych właściwości fizycznych materiału (współczynnika rozszerzalności cieplnej, współczynnika przewodnictwa cieplnego, modułu sprężystości), a także od warunków eksploatacji odlewów, takich jak: szybkość nagrzewania i chłodzenia w cyklu, zakres temperatury nagrzewaniai chłodzenia, sposób mocowania odlewu w całym urządzeniu, itp.

W Polsce nie wykonywano dotychczas odlewów z tego rodzaju żeliwa. W krajach zachodnich znalazło ono zastosowanie głównie do wytwarzania odlewów, eksploatowanych w temperaturze do 800 °C, szczególnie w warunkach zmiennej temperatury. Typowym przykładem takich odlewów są wspomniane już kolektory wydechowe spalin w silnikach Diesla. Krzem w żeliwie średniokrzemowo-molibdenowym zwiększa odporność na utlenianie, przy jego zawartości powyżej 6 % powiększa się jednak zarazem kruchość odlewów. Dlatego zakres 4-5 % Si stanowi optymalny kompromis. Wytrzymałość mechaniczna w podwyższonej temperaturze poprawia molibden, jednak przy jego zbyt dużej zawartości zmniejszaja się wartości wydłużenia i udarności; stad wynika jego zawartość optymalna, mieszcząca się w przedziale 0,5-1,5 %. Zawartość wegla utrzymuje się w przedziale 2,9-3,8 %mas., przy czym zmniejsza się ona w miarę zwiększania zawartości krzemu. Zawartość manganu nie powinna przekraczać 0,5 % (z uwagi na wywoływanie przez ten pierwiastek kruchości odlewu w stanie surowym). Pozostałe pierwiastki występują w zawartościach, charakterystycznych dla niestopowego żeliwa sferoidalnego. Jednak w przypadku żeliwa typu SiMo, nie ma tak dużych problemów z właściwościami odlewniczymi, jak to jest często spotykane podczas odlewania żeliwa wysokochromowego i tym bardziej wysokoaluminiowego. Jednak takie żeliwo SiMo pracujące powyżej temperatury 1000°C należy do grupy "know how" i wymaga zachowania specjalnej procedury wdrożenia. Skład chemiczny takiego żeliwa jest oparty na większej zawartości krzemu, dodatku molibdenu, oraz wymagana jest w nim zawartość chromu i większa zawartości aluminium. Jest to jednak do pewnych granic związane z pogorszeniem się parametrów zasilania odlewów.

Przeprowadzenie badań oraz ich zestawienie ich wyników w niniejszej publikacji stanowi wartość dodaną do realizacji doktoratu wdrożeniowego w warunkach przemysłowych Odlewni MTALPOL w Węgierskiej Górce. W rezultacie wspomniana Odlewnia wzbogaci się o innowacyjną technologię związaną z wdrożeniem nowego innowacyjnego gatunku żeliwa SiMo1000 z dodatkiem aluminium.

Z analizy wyników badań jakie zamieszcza się w publikacjach, a także z wykresu potrójnej równowagi fazowej stopów Fe-Mo-C wynika, iż w strukturze mogą występować związki, a ściśle węgliki typu; Fe<sub>2</sub>MoC, M<sub>6</sub>C lub Mo<sub>2</sub>C, które tworzą się w równowadze z austenitem i ferrytem w zakresie temperatury od 700-1200 °C. Podczas opracowania w odlewni MTALPOL nowej technologii otrzymywania średniostopowego żeliwa sferoidalnego typu SiMo 1000 głównym celem będzie niedopuszczenie do wydzielania się powyższych węglików oraz węglika typu Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>.

#### Podziękowania

Praca jest wynikiem realizacji tematu badawczego finansowanego ze środków subwencji na utrzymanie potencjału badawczego w Katedrze Inżynierii Stopów i Kompozytów Odlewanych w Wydziale Odlewnictwa AGH w Krakowie.

#### Literatura

- [1] Podrzucki, Cz. (1991). Żeliwo. Struktura Właściwości Zastosowanie: Wydawnictwo ZG STOP. Tom pierwszy i drugi. Kraków.
- [2] Fraś, E., Podrzucki Cz. (1981). Żeliwo modyfikowane. Wydawnictwo AGH Skrypty, Kraków.
- [3] Guzik, E. (2001). Procesy uszlachetniania żeliwa. Archiwum Odlewnictwa. Nr 1M.
- [4] Szymszal, J., Krzemień, E., Zając, T. (1984). *Modyfikacja metali i stopów*. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej. Gliwice. Skrypt Uczelniany nr 1154.
- [5] Praca zbiorowa. (2014). Poradnik Odlewnika. Odlewnictwo współczesne. Materiały. Wydawnictwo STOP, Kraków. Tom I.
- [6] Studnicki, A. (2013). *Rola wybranych modyfikatorów w krystalizacji żeliwa chromowego odpornego na zużycie ścierne*. Monografia. Wydawnictwo Archives of Foundry Engineering. Katowice Gliwice.
- [7] Kopyciński, D. (2015). Kształtowanie struktury oraz właściwości mechanicznych żeliwa przeznaczonego do pracy w trudnych warunkach użytkowania (wybrane zagadnienia). Monografia. Wydawnictwo Archives of Foundry Engineering. Katowice – Gliwice.
- [8] Fraś, E., Górny, M. & Lopez, H.F. (2005). Solidification conditions of gray and white cast iron. Part I Theoretical background, *Metallurgy and Foundry Engineering*. 31, 1, 13.
- [9] Boeri, R.E. & Sikora J.A.: Solidification macrostructure of spheroidal graphite cast iron. *International Journal Cast Met. Res.* 2001, 307.
- [10] Rivera G. L., Boeri, R. E., Sikora, J.A. (2004). Solidification of grey cast iron. Scripta Materialia 50, 331.
- [11] Kopyciński, D., Guzik, E., Szczęsny, A., Dorula, J. (2014). Influence of iron powder addition on the number of primary austenite grains and tensile strength of inoculated cast iron. *Materials Science Forum*.
- [12] Guoxiong, S., Xiaoming, Z., & Zhidong, L. (1989). Microstructure and properties of grey cast iron. Spherical Graphite Cast Iron, 50.
- [13] Zhou, J. (2009). Colour metallography of cast iron. Chapter 2. China Foundry, 2009, s. 255.
- [14] Dorula, J. (2013). Kształtowanie makro- i mikrostruktury żeliwa modyfikowanego o małej zawartości siarki. Rozprawa doktorska. Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie.
- [15] Miyake, H. & Okada, A. (1998). Nucleation and growth of primary austenite in hypoeutectic cast iron. AFS Transactions. 106, 581.
- [16] Projekt INNOTECH-K1/IN1/13/150421/NCBR/12, 30.04.2015, pt.: Opracowanie technologii i uruchomienie produkcji wysokojakościowych odlewów z żeliwa chromowego o kompozytowej in situ warstwie wierzchniej zapewniającej zwiększoną odporność na zużycie abrazyjne. Lider – AGH.
- [17] Piasny, S. (2014): Ocena zabiegu modyfikowania żeliwa wysokochromowego. Rozprawa doktorska. Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie.
- [18] Falęcki, Z.(1978). Odlewnictwo żeliwa. Skrypt AGH. Kraków.
- [19] Gilewski, R. (2019). Oddziaływanie pierwiastków węglikotwórczych na zjawisko samorzutnego rozpadu żeliwa wysokoaluminiowego. Rozprawa doktorska. Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie.
- [20] Wojtysiak, A. (1990). The mechanism of disintegration Fe-Al-C alloy. Works Committee Metallurgical -Foundry PAN, *Metalurgia*. 40, 43.

- [21] Fraś, E., Kopyciński, D. & Lopez, H. (2002). Processing and properties of high aluminium Fe-Al-C alloys. *International Journal of Cast Metals.* 15, 9.
- [22] Fraś, E., Kopyciński, D. & Lopez, H.(2003). Development of Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> free Fe-Al-TiC composites in highaluminium cast iron. *American Foundry. Soci. Transactions.* 111, 773.
- [23] Kopyciński, D., Guzik, E., Szczęsny, A. & Gilewski, R. (2012). The structure of high-quality aluminium cast iron. *Archives of Foundry Engineering*. 12, 53.
- [24] Bystrzycki, J., Varin, R. & Bojar, Z. (1996). Postępy w badaniach stopów na bazie uporządkowanych faz międzymetalicznych z udziałem aluminium, *Inżynieria Materiałowa*, 5, 137.

## STRUCTURE AND PROPERTIES OF CAST IRON RESISTANT TO HIGH TEMPERATURE AND ABRASIVE WEAR

#### Abstract

In this paper, the current state of research on white cast iron crystallization is summarized and the sequence of formation of phase components in such cast iron is discussed. The main aim of the author's work was to present the issue related to the modification process of chromium and aluminium white cast iron, which was connected with the formation of carbide eutectic grains and dendrite grains of primary austenite. In particular, the problem of the influence of such additives as aluminium, chromium and molybdenum was addressed, as this work constitutes the initial stage of a PhD implementation carried out at the METALPOL foundry in Węgierska Górka. In principle, the SiMo1000 cast iron grade may turn out to be an unrivalled alternative to heat-resistant high chromium and high aluminium cast iron when used for high temperature and fatigue strength conditions. On the other hand, the knowledge of alloyed white cast iron will allow to obtain an innovative SiMo1000 product in the shortest possible time.

*Keywords:* Inoculation of alloy cast iron, aluminum cast iron, chromium cast iron, silicon-molybdenum ductile cast iron - SiMo type

## MODELOWANIE NUMERYCZNE ZJAWISK FIZYCZNYCH W ODLEWNICTWIE

#### ANDRIY A. BURBELKO

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Wydział Odlewnictwa Ul. Reymonta 23, 30-059 Kraków Kontakt korespondencyjny: <u>abur@agh.edu.pl</u>

#### Streszczenie

Modelowanie matematyczne jest dziś szeroko stosowane do opracowania, sprawdzenia lub optymalizacji procesów technologicznych. Nie ominęło to branży metalurgicznej i odlewniczej. Do uzyskania wartościowych wyników symulacji potrzebne są modele uwzględniające wielorakość zjawisk fizycznych zachodzących podczas krystalizacji stopów. Należy również wziąć pod uwagę zróżnicowany zakres skali wymiarowych tych zjawisk. Aktualnie dostępna jest szeroka oferta oprogramowania wspomagającego prace technologa-odlewnika. W artykule przedstawiono zarys historii rozwoju i dzisiejsze możliwości zastosowania modelowania matematycznego do analizy procesów wykonywania odlewów i wlewków. Na przykładach pokazano możliwości istniejących modeli numerycznych i narzędzi symulacyjnych. Przedstawiono najważniejsze zasady ich praktycznego stosowania. Szczególną uwagę zwrócono na możliwości modelowania mikrostruktury, powstającej w trakcie krystalizacji stopów.

*Słowa kluczowe:* krystalizacja, symulacja komputerowa, symulacja multiskalowa i multifizyczna.

## 1. Wprowadzenie

W wielu dziedzinach gospodarki modelowanie komputerowe procesów staje się dziś metodą coraz częściej używaną w trakcie przygotowania nowych technologii do ich zastosowania praktycznego. Pozwala bowiem szybciej sprawdzić poprawność założeń, organizować nowy proces lub optymalizować już istniejący, sprowadzając do minimum ilość testowanych wariantów i prób. Staje się to możliwe z wielu przyczyn. Główną jest to, że dzięki lepszemu poznawaniu rzeczywistości jesteśmy w stanie opisać zjawiska fizyczne z większą precyzją za pomocą bardziej zaawansowanych modeli matematycznych. Rozwój matematyki, a szczególnie, matematyki stosowanej i metod numerycznych, zapewnia możliwość stosowania szybszych, bardziej precyzyjnych i wydajnych sposobów rozwiązywania równań modelowych, które tę rzeczywistość opisują. Nie bez znaczenia jest i

to, że rozwój techniki komputerowej co roku przynosi zauważalne zwiększenie wydajności sprzętu. Dzięki temu można szybciej otrzymywać wyniki symulacji za pomocą tych samych modeli numerycznych lub analizować bardzie złożone zadania w porównywalnym czasie, ale z większą precyzją. Należy też zauważyć, że w miarę rozwoju sprzętu komputerowego stosunek jego wydajności do ceny nie wykazuje na szczęście tendencji malejącej, a nawet lekko wzrastającą (na podstawie danych [1]).

Trend do szerszego stosowania symulacji komputerowych w celu projektowania lub optymalizacji procesów technologicznych nie ominął przemysłu odlewniczego i metalurgicznego. Dzisiaj, już nie tylko największe i najlepsze przedsiębiorstwa branży korzystają z narzędzi symulacyjnych. Zmusza je do tego sytuacja rynkowa. Jeżeli pod koniec ubiegłego stulecia producenci oprogramowania symulacyjnego stosowali hasło reklamowe "Korzystaj z narzędzi symulacyjnych, aby pozostawić w tyle konkurencję", to dziś potencjalni konsumenci tych narzędzi są przekonani, że muszą to robić, bo w przeciwnym razie mają spore szanse utracić zarówno przewagę konkurencyjną na rynku, jak i zdolność do pozyskiwania nowych zleceń.

Według sygnałów otrzymywanych przez autora tego opracowania z odlewni krajowych, dość często warunkiem udzielenia zlecenia na wykonanie odlewu dla branży motoryzacyjnej jest przygotowanie symulacji komputerowej, której wyniki potwierdzają, że proponowana do zastosowania technologia odlewnicza zapewni, iż w odlewie nie będą występowały wady. Dotyczy to zwłaszcza odlewów wielkoseryjnych, wytwarzanych wysokowydajną metodą precyzyjnego odlewania ciśnieniowego.

Tworzenie się struktury odlewów i wlewków jest procesem złożonym. Wpływ na wyniki procesu technologicznego mają różnorodne zjawiska fizyczne, dla opisu których stosować należy różne skale wymiarowe. Dlatego analiza procesów technologicznych związanych z krystalizacją stopów wymaga zastosowania modeli matematycznych należących do typu, nazywanego w języku angielskim "multiscale and multiphysics".

Oprócz oprogramowania komercyjnego dedykowanego do zastosowania w przemyśle, w wielu ośrodkach naukowych, zajmujących się badaniami procesów technologicznych wypełniania wnęki formy i krystalizacji stopów z zastosowaniem metod symulacyjnych, do tworzenia modeli stosowane są uniwersalne pakiety oprogramowania inżynierskiego, takie jak: Abaqus FEA [2-7], ANSYS Fluent [8-10], ADINA [11, 12], MATLAB [13-15]. Do sprawdzenia najnowszych i bardziej zaawansowanych modeli matematycznych stosuje się również oprogramowanie niekomercyjne (ang. *in-house code*), np. [5, 16-25].

#### 2. Modelowanie krystalizacji stopów z zastosowaniem w przemyśle

Najprostsza i najszybsza metoda analizy przebiegu krystalizacji stopów wprowadzonych do krystalizatora, wlewnicy lub do wnęki formy odlewniczej polega na symulacji zmian niestacjonarnego pola temperatury. Jest najczęściej stosowana do celów praktycznych. Użyteczne dane i wnioski do oceny poprawności projektowanej technologii uzyskuje się na podstawie analizy pozycji izoterm dla temperatur równowagi fazowej: likwidus i solidus.

Dane te dostarcza rozwiązanie numeryczne równania różniczkowego Fouriera-Kirchhoffa, które dla zadanych warunków początkowych i brzegowych opisuje zmiany w czasie pola temperatury w odlewie i formie (lub we wlewku i wlewnicy). Równanie to dla materiałów nieprzezroczystych ma postać:

$$\rho c_m \cdot \frac{\partial T}{\partial \tau} = \nabla (\lambda \nabla T) - \rho c_m (\mathbf{u} \cdot \nabla T) + q \tag{1}$$

gdzie  $\rho$  - gęstość, kg/m<sup>3</sup>;

- $c_m$  masowe ciepło właściwe, J/kg;
- T temperatura, K;
- $\tau$  czas, s;
- u wektor prędkości przemieszczania się materiału, m/s;
- $\lambda$  współczynnik przewodzenia ciepła, W/(m·K);
- q moc wewnętrznego źródła ciepła, W/m<sup>3</sup>;
- $\nabla$  operator Hamiltona opisany wzorem:

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial x_1} \mathbf{i} + \frac{\partial}{\partial x_2} \mathbf{j} + \frac{\partial}{\partial x_3} \mathbf{k}$$
(2)

gdzie  $x_1, x_2, x_3$  – osie współrzędnych,

i, j, k – wektory jednostkowe, równoległe osiom współrzędnych (wersory).

Do obliczenia szybkości wydzielania się utajonego ciepła krystalizacji w modelach najprostszych przyjmuje się, że udział produktów krystalizacji analizowanego stopu ( $f_s$ ), a więc i jego entalpia (H), zależą wyłącznie od temperatury. Przy takim założeniu moc wydzielania się ciepła krystalizacji będzie zależała od kształtu funkcji  $f_s(T)$  oraz od szybkości zmian temperatury stopu:

$$q = L \frac{\mathrm{d}f_s}{\mathrm{d}T} \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}\tau} \tag{3}$$

gdzie L – ciepło krystalizacji stopu, J/kg.

W symulacji odlewania ciągłego, w odróżnieniu od odlewów i wlewków stacjonarnych, w przypadku analizy pracy instalacji w trybie ustalonym celem obliczeń modelowych jest nie historia zmian temperatury, lecz stacjonarny rozkład temperatury w krystalizatorze i paśmie, które porusza się z prędkością **u**. Dla stacjonarnych odlewów i wlewków wektor **u** opisuje ruch ciekłego metalu podczas wypełnienia wnęki formy, a po zakończeniu zalewania – mieszanie konwekcyjne cieczy o niejednorodnej temperaturze i gęstości, które wytwarza się w niej pod wpływem grawitacji.

Pierwsze rozwiązanie analityczne równania Fouriera, które dotyczyło ruchu frontu krystalizacji, nie było związano z metalurgią, lecz z analizą głębokości zamrożenia gleby. Zaproponowane w pracach [26, 27] rozwiązanie analityczne dla zadania jednowymiarowego jest znane pod nazwą zadania Stefana. Rozwiązanie analityczne jednowymiarowego zadania, w którym występuje zarówno obszar reprezentujący krzepnący stop, jak i półprzestrzeń reprezentująca materiał formy, zaproponował Schwarz [28].

Wśród przedstawionych w pracy [29] ponad stu tak zwanych kamieni milowych rozwoju technologii odlewniczej w okresie od 9 tys. lat p.n.e. do początku bieżącego stulecia badacze wymienili cztery związane z modelowaniem matematycznym i techniką komputerową.

1940 Chvorinov opisał zależność czasu krystalizacji od objętości (V) odlewu i pola powierzchni jego kontaktu z formą (A) [30]:

$$\tau = B \left(\frac{V}{A}\right)^2 \tag{4}$$

Stała *B*, występująca w tym równaniu, zależy od właściwości termofizycznych stopu i materiału formy oraz od temperatury początkowej obu materiałów. Stosunek *V/A* jest nazywany modułem geometrycznym odlewu. Równanie Chvorinova ma charakter przybliżony, ponieważ nie uwzględnia kształtu odlewu. Tym niemniej reguła, zgodnie z którą grubość warstwy stałej podczas krystalizacji jest proporcjonalna do pierwiastka kwadratowego z czasu, była i nadal jest powszechnie stosowana praktycznie dla obliczenia wielkości nadlewów niezbędnej do eliminacji wad skurczowych.

- 1965 Henzel i Keverian zastosowali oprogramowanie THT (ang. *Transient Heat Transfer*) firmy General Electric do symulacji krystalizacji masywnego odlewu stalowego, uzyskując wysoką zgodność pomiędzy wynikami symulacji i danymi pomiarowymi [31-33]. Wyniki symulacji były otrzymywane za pomocą rozwiązania numerycznego równania Fouriera.
- Lata 70 Opracowane są pierwsze modele i kody komputerowe, które umożliwiają symulacje procesów krystalizacji z uwzględnieniem mechaniki płynów i powstających w metalu naprężeń mechanicznych [34-37].
- Lata 80 Rozwój komercyjnego oprogramowania komputerowego przeznaczonego do zastosowania w zakładach przemysłu hutniczego i metalurgicznego.

W Polsce prace związane z modelowaniem krystalizacji stopów były zainicjowane w latach 80-tych ub. wieku w ramach programu resortowego, koordynowanego przez prof. Wacława Sakwę. Badania te były prowadzone na Politechnice Częstochowskiej, Politechnice Śląskiej, Politechnice Opolskiej i w Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie [38-45].

Popyt ze strony przemysłu na oprogramowanie do analizy procesów odlewniczych zwiększa się z roku na rok. Jest to związane nie tylko z korzystnymi efektami, które wnosi stosowanie symulacji numerycznej podczas przygotowania nowych procesów technologicznych, ale także z ciągłym wzrostem wydajności sprzętu i łatwiejszym dostępem do wydajnych systemów komputerowych.

Odpowiedzią na ten popyt ze strony producentów oprogramowania jest podaż narzędzi symulacyjnych typu CAST CAE (akronim od angielskiego odpowiednika nazwy oprogramowania do wspomagania komputerowego procesów inżynierskich dla wykonywania odlewów). Zamieszczony w tabeli 1 wykaz oprogramowania komercyjnego do modelowania procesów krystalizacji stopów przeznaczonego do zastosowania w przemyśle nie jest prawdopodobnie kompletny, z uwagi na stały i dynamiczny rozwój oferowanych rozwiązań.

L.p.	Nazwa	Adres strony WWW producenta
1.	AnyCasting	www.anycastsoftware.com
2.	AutoCAST-X1	www.autocast.co.in
3.	CAPCAST	www.capcast.co.jp
4.	CastCAE	www.castech.fi
5.	Cast-Designer	www.cast-designer.com
6.	Click2Cast	www.quantech.es/services.aspx
7.	dieCAS	www.technalysis.com/diecas_software.aspx
8.	EKKcapcast	www.ekkinc.com
9.	FLOW-3D Cast	www.flow3d.com/home/products/flow-3d-cast
10.	InteCAST CAE	www.intecast.com/En

Tabela 1. Adresy stron WWW producentów oprogramowania CAST CAE [46]

L.p.	Nazwa	Adres strony WWW producenta
11.	JSCast	www.jscast.com.cn/en.asp
12.	LVMFlowCV,	www.mkmsoft.ru
	NovaFlow&Solid	www.novacast.se
13.	Magma	www.magmasoft.com
14.	Mavis-Flow	www.alphacast-software.co.uk
15.	PoligonSoft	www.poligonsoft.ru/en/poligonsoft-2/
16.	PowerCAST	www.technalysis.com/casting_software.aspx
17.	ProCAST	www.oci-group.com/products/costing
18.	QuikCAST	- www.esi-group.com/produces/casering
19.	Simtec	www.simtec-inc.com
20.	SOLIDCast	www.finite.solutions
21.	STAR-Cast	www.starcast.org
22.	SUTCAST	www.sutcast.com
23.	Vulcan	www.quantech.es/vulcan.aspx
24.	WinCast® expert	www.rwp-simtec.de/eng_cn/software0EN.html
25.	Z-CAST	www.cubictek.com/contents/product/product13_ca
		sting_process.asp?a_site=1_3&m=3

#### 3. Analiza wad skurczowych

Historia zmian pola temperatury i zmian jednoznacznie związanego z temperaturą pola udziału fazy stałej, uzyskana w obliczeniach symulacyjnych za pomocą metod numerycznych, dostarcza niezbędne informacje dla bezpośredniej oceny niebezpieczeństwa tworzenia się wad skurczowych. Wyniki symulacji obrazujące pole temperatury w przykładowym odlewie pokazano na rys. 1. Powiązane z tym polem kształty obszarów, w których występuje wyłącznie faza ciekła i wyłącznie faza stała przedstawiają rys. 2a i b.



# *Rys. 1. Przykładowy rozkład przestrzenny temperatury we fragmencie odlewu staliwnego; wyniki symulacji, oprogramowanie ProCAST, ESI Group*<sup>®</sup>

Podczas krystalizacji wielu stopów ich objętość się zmniejsza. Jeżeli dla takiego stopu wyniki symulacji wykazują, że w odlewie istnieje węzeł cieplny zawierający ciecz, który jest odizolowany od źródła zasilania przez warstwę fazy stałej, oznacza to, że w części górnej takiego obszaru powstaną wady skurczowe.



*Rys. 2. Kształty strefy ciekłej (a) i strefy stałej (b) we fragmencie odlewu wyznaczone na podstawie wyników symulacji pola temperatury (rys. 1)* 

Objętość sumaryczna rzadzizn wyznaczana jest na podstawie bilansu objętości, jako iloczyn objętości cieczy izolowanej od źródeł zasilania w węzłach cieplnych i różnicy

gęstości fazy ciekłej i produktów krystalizacji. Przykład lokalizacji wad skurczowych w odlewie pozbawionym zasilania dla rozkładu temperatury wg rys. 1 pokazano na rys. 3. Wyniki te uzyskano na podstawie obliczeń symulacyjnych dla bryły odlewu bez układu wlewowego i nadlewów.



Rys. 3. Rozkład przestrzenny wad skurczowych we fragmencie odlewu pokazanego na rys. 1 i 2 obliczony na podstawie bilansu zmian objętości stopu podczas krystalizacji

Przeprowadzenie w taki sposób pierwszego kroku obliczeń symulacyjnych daje możliwość wyznaczenia węzłów cieplnych właściwych dla geometrii bryły odlewu. Na podstawie tych wyników podejmuje się decyzje odnośnie do pozycji odlewu w formie w stosunku do kierunku grawitacji oraz usytuowania elementów układu technologicznego, takich jak układ wlewowy, nadlewy i ewentualne ochładzalniki. W ocenie ich rozmieszczenia przydatna jest obserwacja zmian kształtu strefy przepływów, powstającej z połączenia obszaru fazy ciekłej i części obszaru dwufazowego, w obrębie którego przepływ cieczy nie jest zablokowany (przykładowy kształt pokazano na rys. 4).

Opisana wyżej metoda oceny nie obejmuje jednak wszystkich możliwych źródeł tworzenia się wad związanych ze skurczem krystalizacyjnym. Związane to jest z tym, że pomiędzy stałym naskórkiem odlewu przy powierzchni formy a jądrem stopu wieloskładnikowego, które pozostaje w stanie ciekłym, występuje strefa dwufazowa o złożonej strukturze. Wyeliminowanie tej strefy nawet dla czystych metali w warunkach krystalizacji kierunkowej nie jest łatwe i wymaga stosowania specjalnych zabiegów technologicznych.

Jednym z takich schematów technologicznych jest zaproponowany przez Bridgmana sposób otrzymywania dużych monokryształów przeznaczonych do badania właściwości
fizycznych czystych metali [47], polegający na przemieszczeniu tygla z małą prędkością, w warunkach dużego gradientu temperatury w kierunku grawitacji ze strefy wysokotemperaturowej pieca do strefy o niskiej temperaturze.



Rys. 4. Kształt strefy przepływów dla pola temperatury odlewu pokazanego na rys. 1

Stockbarger [48] udoskonalił schemat Bridgmana, wprowadzając podział przestrzeni roboczej pieca na dwie komory: gorącą i zimną. Taka zmiana umożliwiła stosowanie technologii Bridgmana na skalę przemysłową. Inny schemat, zaproponowany przez Czochralskiego, przewiduje wyciągnięcie monokryształu z kąpieli w kierunku przeciwnym do siły grawitacji przy równoczesnym obracaniu tego kryształu względem osi pionowej w celu wyrównania niejednorodności stanu fazy ciekłej [49]. Metoda Czochralskiego stosowana jest np. do produkcji monokryształów krzemu na elementy półprzewodnikowe i baterie solarne [50]. W innych warunkach uzyskanie gładkiego frontu krystalizacji praktycznie nie jest możliwe z powodu braku stabilności jego kształtu [51-53].

W stopach występowanie strefy dwufazowej jest związane z różnicą pomiędzy temperaturą likwidus a solidus. Właśnie dlatego w odlewach i wlewkach naskórek fazy stałej powstającej przy powierzchni formy odlewniczej, wlewnicy lub krystalizatora jest oddzielony od fazy ciekłej strefą dwufazową. Kształt obszaru dwufazowego dla przykładu z rys. 1 jest pokazany na rys. 5.

Strefa dwufazowa, w zależności od udziału ziaren fazy stałej i ich połączenia ze sobą, może być podzielona na dwie podstrefy, zawierające obszar ciekło-stały (ang. *slurry zone*) i obszar stało-ciekły (ang. *mushy zone*) [54]. W pierwszym z nich, rosnące ziarna fazy stałej tworzą w cieczy zawiesinę, która zachowuje się jak ciecz o zwiększonej lepkości. Nie jest tu

możliwe blokowanie przepływu zasilającego front krystalizacji. W drugim obszarze ziarna fazy stałej zrastają się ze sobą, tworząc spójną i sztywną porowatą strukturę. Transport składników stopu w kierunku do powierzchni, na której zachodzi krystalizacja, odbywa się w tym przypadku przez filtrację cieczy w przestrzeni międzyziarnowej. Droga filtracji nie jest jednak całkiem nieograniczona. Nie zapewnia bowiem całkowitego zasilania na dowolną głębokość, co może skutkować tworzeniem się mikroporowatości przy jej granicy zewnętrznej.



Rys. 5. Kształt strefy dwufazowej dla pola temperatury odlewu pokazanego na rys. 1

W modelowaniu krystalizacji w skali makro zakłada się, że granica zewnętrzna strefy dwufazowej (od strony naskórka stałego) pokrywa się z pozycją izotermy temperatury solidus, a granica wewnętrzna – z pozycją temperatury likwidus. Pozycja granicy pomiędzy obszarami ciekło-stałym a stało-ciekłym ma istotne znaczenie dla jakości otrzymanego odlewu lub wlewka. Jest to miejsce, w którym powstają ścisłe kontakty pomiędzy rosnącymi ziarnami fazy stałej. W literaturze granica ta jest nazywana punktem koherencji dendrytów (ang. *dendrite coherency point*, DCP). W momencie, kiedy siatka ziaren fazy stałej staje się koherentną, niektóre właściwości stopów zmieniają się skokowo. Skokowa zmiana współczynnika wyrównywania temperatury jest jedną z metod, stosowanych dla doświadczalnego wyznaczenia temperatury DCP [55, 56].

W opinii wielu autorów z DCP związane jest rozpoczęcie tworzenia się ewentualnych wad odlewów lub wlewków, takich jak porowatość skurczowa, makrosegregacja lub pękanie na gorąco [57-62]. Powiązanie niebezpieczeństwa tworzenia się mikroporowatości z pozycją DCP ilustruje rys. 6. W obszarze cieczy jednofazowej oraz w strefie ciekło-stałej, gdzie może

rozwinąć się ruch konwekcyjny (oznaczonej na tym rysunku jako *Konwekcja*), ciśnienie w cieczy zależy praktycznie tylko od głębokości jej zalegania pod powierzchnią swobodną.

Zmniejszenie objętości stopu na froncie krystalizacji w strefie stało-ciekłej powoduje, że wytwarza się tam podciśnienie. Faza ciekła jest zasysana z miejsc o wyższym ciśnieniu znajdujących się w większej odległości od naskórka fazy stałej. Wektor średniej prędkości przepływu w strefie stało-ciekłej jest skierowany w stronę spadku ciśnienia *P*. Przepływ cieczy od granicy koherencji ( $X_{DCP}$ ) w kierunku izotermy solidus ma charakter filtracyjny. Modelem matematycznym, który opisuje taki przepływ, jest równanie Darcy'ego:

$$\mathbf{u}_{L} = -\frac{K}{\mu} \cdot \operatorname{grad}\left(P - \rho_{L}gh\right) \tag{5}$$

gdzie u, – wektor prędkości filtracji fazy ciekłej, m/s;

- K przepuszczalność strefy stało-ciekłej, m<sup>2</sup>
- $\mu$  lepkość fazy ciekłej, kg/(m·s);
- $\rho_L$  gęstość fazy ciekłej, kg/m<sup>3</sup>;
- $g przyśpieszenie grawitacyjne, m/s^2;$
- h współrzędna wysokości, m.

Przepuszczalność stopu *K* w równaniu Darcy'ego (5) jest zmienna. Jej wartość zależy zarówno od udziału fazy stałej  $f_s$ , jak i od cech jej mikrostruktury (głównie od pola powierzchni przekroju poprzecznego drożnych kanałów i ich średnicy hydraulicznej). W miarę zmniejszenia ilości cieczy parametr ten dąży do zera. Dla oceny przepuszczalności strefy stało-ciekłej stosowane jest równanie Kozeny-Carmana [63]:

$$K = K_0 \frac{\left(1 - f_s\right)^3}{f_s^2} K = K_0 \frac{\left(1 - f_s\right)^3}{f_s^2}$$
(6)

które w przypadku struktury dendrytycznej przyjmuje postać [58]:

$$K = \frac{\lambda_2^2}{180} \frac{\left(1 - f_s\right)^3}{f_s^2}$$
(7)

gdzie λ<sub>2</sub> – odległość pomiędzy wtórnymi gałęziami dendrytu, m

Szybkość zmian ciśnienia, jak wynika z równania (5), zależy również od kierunku przepływu (poziomy, pionowy do góry lub do dołu, rys. 6).

Wiadomo, że w cieczy nie mogą długotrwale występować naprężenia rozciągające, czyli ciśnienie w cieczy nie może być ujemne. Tworzenie obszarów nieciągłości w fazie ciekłej może rozpocząć się od momentu zmniejszenia ciśnienia poniżej poziomu prężności pary najbardziej lotnego ze składników ( $P_{\rm kr}$ ). W stopach wytapianych w warunkach atmosferycz-nych takimi pierwiastkami są przeważnie wodór, azot lub tlen, a w stali również tlenek węgla [64].

W przypadku dobrej obróbki pozapiecowej ciśnieniem krytycznym może być ciśnienie równowagi pomiędzy fazą ciekłą a fazą gazową jednego ze składników metalicznych stopu.



Rys. 6. Schemat budowy strefy dwufazowej (mikrostruktura wygenerowana za pomocą modelu wykorzystującego technikę automatu komórkowego [65]):  $X_{DCP}$  – granica koherencji dendrytów,  $X_{kr}$  – pozycja krytycznego spadku ciśnienia umożliwiającego tworzenie się porowatości. Rozkład temperatury:  $T_L$  – temperatura likwidus,  $T_S$  –

temperatura solidus. Rozkład ciśnienia dla różnych kierunków ruchu frontu krystalizacji; kierunek ruchu: 1 – poziomy, 2 – pionowy do góry, 3 – pionowy do dołu.

W modelach obliczeniowych uwzględnienie drogi zasilania w strefie stało-ciekłej jest możliwe na kilka sposobów. W rozwiązaniu najprostszym przyjmuje się *a priori* stałą wartość drogi zasilania  $d_z$ . Przyjmuje się wtedy, że niezbędne zasilanie jest możliwe w tej części strefy stało-ciekłej, która znajduje się w odległości nie większej niż  $d_z$  od DCP. Wartość tego parametru może być modyfikowana na podstawie danych doświadczalnych, zależnie od rodzaju stopu i średniej grubości ścianki odlewu.

Szybkość zmian objętości stopu jest proporcjonalna do szybkości narastania masy fazy stałej. Zależy również od różnicy gęstości fazy ciekłej i fazy stałej ( $\rho_s$ ):

$$\frac{\partial V}{\partial \tau} = \frac{\partial m_s}{\partial \tau} \left( \frac{1}{\rho_s} - \frac{1}{\rho_L} \right) \tag{8}$$

gdzie  $m_s$  – masa fazy stałej.

Szybkość wzrostu udziału wad skurczowych wyznacza się, wykorzystując równanie bilansu objętości składników struktury: części ciekłej, części stałej i objętości porów:

$$\frac{\partial f_P}{\partial \tau} = -\left(\frac{\partial f_L}{\partial \tau} + \frac{\partial f_S}{\partial \tau}\right) + \nabla \left(\mathbf{u}_L f_L\right)$$
(9)

gdzie f - udziały objętościowe;

indeksy dolne: P – porowatość, L – faza ciekła, S – faza stała;

 $\nabla$  – operator dywergencji pola wektorowego.

W przypadku, gdy ciśnienie w ciekłym stopie jest wyższe niż wartość krytyczna, zmiany objętości są w pełni rekompensowane dopływem cieczy. Dopływ ten jest równy dywergencji pola wektorowego prędkości przepływu dla strefy ciekłej lub dywergencji pola wektorowego prędkości skorygowanego o udział fazy ciekłej dla strefy ciekło-stałej.

W strefie stało-ciekłej pozycję izobary ciśnienia krytycznego, która wskazuje punkt graniczny zasilania, należy wyznaczyć przez całkowanie przekształconego równania Darcy'ego (5), z uwzględnieniem równania (9) Przykład zastosowania takiego schematu przedstawiono w pracy [66].

Niyama ze współautorami [67] ustalili, że ryzyko generowania wad skurczowych w odlewach staliwnych jest wyższe w tych regionach, gdzie przed zakończeniem krystalizacji gradient temperatury jest niewielki, a stygnięcie w tym samym czasie odbywa się ze stosunkowo dużą szybkością. Do określenia ryzyka występowania wad zaproponowano kryterium, znane w literaturze jako kryterium Niyamy:

$$Ny = \frac{\text{grad}\,T}{\sqrt{\dot{T}}}\tag{10}$$

gdzie  $\dot{T}$  – pochodna temperatury po czasie, K/s.

Równanie (10) otrzymano, wykorzystując pewne uproszczone założenia odnośnie do zależności udziału fazy stałej i przepuszczalności strefy stało-ciekłej od temperatury. W tym celu zastosowano całkowanie spadku ciśnienia obliczanego na podstawie równania Darcy'ego wzdłuż jednowymiarowej ścieżki zasilania. Podwyższonym ryzykiem występowania porowatości wyróżniają się te obszary na mapie rozkładu przestrzennego kryterium Niyamy, gdzie jego wartość jest mniejsza od poziomu krytycznego.

Niyama i wsp. [67] przeanalizowali odlewy walcowe o średnicy od 30 do 90 mm wykonane ze stali różnych gatunków. Wartość parametru Ny w tych eksperymentach zmieniała się w zakresie od 0.9 do 1.5  $(K \cdot min)^{0.5}/mm$ . Na podstawie wykonanych ocen zaproponowano wartość krytyczną wynoszącą 1  $(K \cdot min)^{0.5}/mm$ , co odpowiada 77.5  $(K \cdot s)^{0.5}/cm$ .

Wybór poziomu krytycznego oraz punktu temperatury, dla którego wyznaczana jest szybkość chłodzenia ( $\dot{T}$ ), ma charakter empiryczny. Szybkość zmian temperatury jest wyznaczana najczęściej dla temperatury, w której udział równowagowy fazy stałej w analizowanym stopie wynosi ok 0.9. Przykładowy rozkład przestrzenny kryterium Niyamy dla obszarów przykładowego analizowanego wcześniej odlewu, gdzie jego wartość nie przekracza 4 (K·s)<sup>0.5</sup>/cm, przedstawia rys. 7.



*Rys.* 7. Obszary odlewu, które cechują się małym poziomem kryterium Niyamy Ny  $< 4 (K \cdot s)^{0.5}/cm$ 

Użyteczność kryterium Niyamy została szczegółowo przeanalizowana przez Ignaszaka [68]. Praktycznie każde oprogramowanie komercyjne typu CAST CAE ma możliwość obliczania mapy rozkładu przestrzennego tego parametru. Zależność udziału porowatości od wielkości kryterium Niyamy dla odlewu doświadczalnego o kształcie płyty  $22 \times 120 \times 150$  mm wykonanego ze stopu na bazie układu Al-Si została wyznaczona doświadczalne w [69]. Dla odlewów i wlewków ze stali w pracy [70] zaproponowano wartość krytyczną  $Ny \sim 0.7$ , ale niestety nie podano jednostki, co uniemożliwia praktyczne zastosowanie tej informacji.

Nie należy jednak się spodziewać identycznych wartości *Ny* dla innych stopów i innych odlewów. Kryterium to nie może być zastosowane do bezpośredniej oceny poziomu wad skurczowych, ale umożliwia porównanie kilku wariantów wykonania konkretnego odlewu. Uzyskany w symulacji mniejszy poziom kryterium Niyamy w wybranym obszarze wskazuje na większe ryzyko tworzenia się wad skurczowych w analizowanej lokalizacji.

Ocena ilościowa porowatości powstającej w strefie stało-ciekłej w wyniku spadku ciśnienia może być dokonana za pomocą bardziej zaawansowanych obliczeń na podstawie kryterium Niyamy w postaci uogólnionej i bezwymiarowej ( $Ny^*$ ) zaproponowanego przez Carlsona i Beckermanna [71]. Sposób obliczania  $Ny^*$  przewiduje dodatkowo uwzględnienie takich cech stopu, jak zależność udziału fazy stałej od temperatury i skurcz krystalizacyjny odlewu. W obliczeniach szybkości spadku ciśnienia w cieczy pod uwagę brana jest przepuszczalność strefy stało-ciekłej, zależna od odległości pomiędzy gałęziami wtórnymi dendrytów. Oznacza to, że stosowanie tego kryterium nie może być zalecone do oceny mikroporowatości stopów o składzie bliskim do składu eutektycznego.

Kształt i pozycja obszarów, wewnątrz których wartość kryterium bezwymiarowego  $Ny^*$  nie przekracza 150 (rys. 8a), są podobne do pokazanych dla klasycznego kryterium Niyamy na rys. 7. Udział objętościowy rzadzizn obliczony na podstawie kryterium bezwymiarowego  $Ny^*$  przedstawiony na rys. 8b różni się istotnie od rozkładu wad skurczowych obliczonego metodą bilansu objętości (rys. 3).

Możliwość zastosowania bezwymiarowego kryterium Niyamy do prognozowania poziomu porowatości w odlewie z nadstopu na bazie Ni przedstawiono w [72]. W pracy tej zauważono, że kryterium bezwymiarowe umożliwia w miarę dobre prognozowanie poziomu porowatości w strefie stało-ciekłej, lecz nie należy stosować go dla oceny porowatości w węzłach cieplnych. Potwierdza to porównanie wyników przestawionych na rys. 3 i 8b.

Bardziej dokładne wyniki symulacji rozkładu przestrzennego porowatości uzyskać można na drodze sumowania wyników przedstawionych na rys. 3 (metoda bilansu objętości) i 8b (metoda kryterialna z zastosowaniem kryterium *Ny*\*). Przykład takiego sumowania pokazano na rys. 9.

Do prognozowania objętości wad skurczowych w węzłach cieplnych należy stosować metodę bilansu objętości na podstawie objętości izolowanej fazy ciekłej oraz różnicy gęstości cieczy i produktów krystalizacji. Metoda ta nie jest w stanie wyznaczyć objętości wad skurczowych powstających w strefie stało-ciekłej w wyniku utrudnionej filtracji. Prognozowanie wad za pomocą kryterium bezwymiarowego *Ny*<sup>\*</sup> daje możliwość oceny objętości wad skurczowych w tej strefie. Należy podkreślić, że ocena ta nie uwzględnia jednak wielkości ciśnienia metalostatycznego w pozycji DCP, kierunku zasilania w stosunku do kierunku grawitacji, a także wpływu zanieczyszczenia stopu składnikami gazotwórczymi na poziom ciśnienia krytycznego powstawania porowatości.



*Rys. 8. Obszary odlewu, które cechują się małym poziomem kryterium bezwymiarowego*  $Ny^* < 150$  (*a*) *i objętość wad skurczowych oszacowana na podstawie*  $Ny^*$  (*b*)

W celu eliminacji wad skurczowych wyznaczonych na podstawie bilansu objętości (rys. 3) zapewnić należy właściwe zasilanie węzłów cieplnych zarówno ze względu na ilość metalu, który trzeba doprowadzić do węzła, jak i ze względu na czas, w ciągu którego powinna być zachowana drożność drogi zasilania. Część węzłów cieplnych może być wyeliminowana za pomocą montowania ochładzalników lub dodania do odlewu naddatku w postaci cienkiego żebra chłodzącego (tzw. ochładzalnik przylany).

Kryterium Niyamy najczęściej wskazuje natomiast obszary krytyczne w osi smukłych ścianek odlewów. Jednym z rozwiązań, które można zalecić w tym przypadku, jest zwiększenie gradientu temperatury w kierunku równoległym do tej osi. Można to uzyskać, zwiększając zbieżność ścianki w kierunku od miejsca zasilania lub dobierając usytuowanie

i wielkości ochładzalników. Oczywiście rozwiązanie polegające na ingerencji w geometrię odlewu wymaga uzgodnienia z odbiorcą lub zastosowania dodatkowej obróbki mechanicznej.



*Rys. 9. Połączona mapa rozkładu objętości wad skurczowych w odlewie staliwnym otrzymana przez zestawienie wyników metody bilansu objętości (rys. 3) i metody kryterium bezwymiarowego Ny\* (rys. 8b).* 

#### 4. Modelowanie mikrostruktury

W modelach przedstawionych w poprzednich rozdziałach do obliczenia szybkości wydzielania się ciepła krystalizacji za pomocą równania (3) przyjmuje się, że zmiany udziału fazy stałej  $f_s$  ze zmianami temperatury opisuje z góry założona jednoznaczna funkcja  $f_s(T)$ . Wyznaczenie jej za pomocą metody obliczeniowej CALPHAD [73, 74] przy założeniu warunków równowagowych lub dla zadanej z góry stałej szybkości stygnięcia jest dziś metodą stosowaną najczęściej. Modele tego typu zgodnie z [75] nazywane są modelami typu "makrotransport" lub "makro" (chodzi tu o makro-skalę analizy transportu ciepła w całym odlewie lub wlewku oraz w formie, wlewnicy lub w krystalizatorze instalacji do odlewania ciągłego).

Pierwszy model komputerowy, w którym odstąpiono od tej zasady, został przedstawiony przez Oldfielda w 1966 r. [76]. W modelu tym szybkość wydzielania się ciepła krystalizacji żeliwa została powiązana z udziałem objętościowym produktów krystalizacji. Objętość ta została obliczona, biorąc pod uwagę szybkość zarodkowania ziaren eutektycznych, a więc i ich liczbę, oraz szybkość wzrostu, na podstawie całkowania której po czasie wyznaczono sumaryczną objętość ziaren fazy stałej. Faktyczna objętość produktów krystalizacji obliczana

na podstawie tych danych była następnie korygowana ze względu na blokowanie swobodnego wzrostu ziaren przez kontakty z sąsiednimi ziarnami [77].

Rozwój modeli matematycznych opisujących wzrost ziaren dendrytycznych przedstawiono w pracy [78]. Z kolei przegląd modeli przeznaczonych do symulacji krystalizacji eutektycznej w żeliwie opublikowano w [79, 80], a rozwój metod modelowania krystalizacji żeliwa można prześledzić w publikacjach [81, 82].

Tak duże zainteresowanie tym gatunkiem stopów odlewniczych można wytłumaczyć z jednej strony ich wysokim udziałem w światowej produkcji odlewów (ok. 69.5% w 2018 r. [83]). Z drugiej strony natomiast tym, że w modelach typu makro nie ma możliwości przewidzenia i opisu zjawiska rekalescencji, czyli okresowego wzrostu temperatury stopu podczas krystalizacji, które praktycznie zawsze występuje w odlewach żeliwnych w okresie wydzielania się eutektyki (rys. 10). Zachowania się żeliwa, a przede wszystkim – żeliwa z grafitem sferoidalnym, podczas krystalizacji nie można założyć z góry. Zależnie od stanu fizykochemicznego ciekłego stopu i warunków odprowadzania ciepła do formy żeliwo tego typu może krystalizować się zarówno ze zwiększeniem gęstości (skurcz), jak i z jej zmnieszeniem (rozszerzalność).

Z praktyki odlewniczej wiadomo, że o występowaniu wad skurczowych w odlewach z żeliwa sferoidalnego o tym samym składzie chemicznym decyduje grubości ścianki [84]. Do źródeł zjawisk skurczowych należą: zwiększenie gęstości poszczególnych faz (cieczy, austenitu i grafitu) związane ze zmniejszeniem temperatury oraz różnica gęstości zanikającej fazy ciekłej i krystalizującego austenitu. Wśród źródeł rozszerzalności wymienić należy wydzielanie się grafitu, którego gęstość jest ponad 2.5 razy mniejsza od gęstości pozostałych faz, oraz zmniejszenie gęstości wszystkich faz ze wzrostem temperatury w okresie rekalescencji [64, 85-87].



Rys. 10. Fragment typowego doświadczalnego wykresu zmiany temperatury podczas krystalizacji i stygnięcia podeutektycznego żeliwa szarego [19]

W modelowaniu mikrostruktury analiza pola temperatury w skali makro jest sprzężona z analizą kinetyki przemian fazowych w skali mikrostruktury. Dlatego zgodnie z klasyfikacją Stefanescu [75] modele tego typu otrzymały nazwę mikro-makro (pełna nazwa w języku angielskim "*macro transport – transformation kinetics*").

Intensywność zarodkowania ziaren i szybkość ich wzrostu zależą od różnicy energii Gibbsa fazy zanikającej i fazy stałej, która z niej się wydziela. Ze zwiększeniem przechłodzenia poniżej temperatury równowagi fazowej termodynamiczna siła pędna tych procesów zwiększa się. Dlatego w modelach "mikro-makro" stosowane są zależności tych zmiennych od przechłodzenia. Tak, na przykład, Nastac i Stefanescu [88] udowodnili, że szybkość krystalizacji na wierzchołku dendrytu jest bezpośrednio związana z przechłodzeniem objętościowym cieczy poniżej temperatury likwidus, co opisuje równanie:

$$u_d = \mu_d \cdot \Delta T^2 \tag{11}$$

gdzie  $\mu_d$  - kinetyczny współczynnik zależny od składu chemicznego cieczy oraz m.in. od

współczynnika przewodzenia ciepła fazy ciekłej i współczynników dyfuzji składników w tej fazie [88].

Podobne równanie zaproponowano w pracy [89] do obliczenia prędkości migracji granicy podczas sprzężonego wzrostu eutektycznego w zależności średniego przechłodzenia objętościowego:

$$u_{eut} = \mu_{eut} \cdot \Delta \overline{T}^2 \tag{12}$$

gdzie  $\mu_{eut}$  - kinetyczny współczynnik wzrostu – stała materiałowa obliczana na podstawie

parametrów termodynamicznych stopu.

Zarodkowanie ziaren w stopach technicznych ma charakter heterogeniczny. Na tej podstawie zależność liczby aktywowanych zarodków, na których odbywa się wzrost ziaren, od przechłodzenia jest przez wielu autorów opisywana za pomocą równań gęstości prawdopodobieństwa rozkładu statystycznego wielkości obecnych w cieczy cząstek, które mogą pełnić funkcje podkładek dla zarodkowania. W publikacjach [90, 91] w tym celu zastosowano rozkład normalny:

$$N(\Delta T) = \frac{N_0}{\sigma_T \sqrt{2\pi}} \int_0^{\Delta T} \exp\left(-\frac{(x - m_T)^2}{\sigma_T^2}\right) dx$$
(13)

gdzie N<sub>0</sub> – ogólna liczba substratów zarodkowania (na jednostkę objętości fazy ciekłej dla zarodkowania objętościowego lub na jednostkę powierzchni w przypadku zarodkowania powierzchniowego);

 $m_T$  i  $\sigma_T$  - parametry rozkładu normalnego: wartość średnia  $\Delta T$  i odchylenie standardowe.

Znane są także modele, w których są stosowane dystrybuanty innych rozkładów statystycznych: logarytmicznie-normalnego [92, 93] lub Weibulla [94] oraz rozkładu normalnego odwrotności przechłodzenia [95].

Na podstawie zmiennej w czasie ilości rosnących ziaren i prędkości ich wzrostu można na podstawie relacji geometrycznych obliczyć tzw. objętość geometryczną (*extended volume*). Jest ona równa względnej sumarycznej objętości ziaren produktów krystalizacji przy założeniu zachowania idealnego kształtu geometrycznego ziaren. Sposób uwzględnienia wpływu kontaktów pomiędzy sąsiadującymi ziarnami na wartość faktycznego udziału fazy stałej  $f_s(\tau)$  podczas krystalizacji został opisany w pracy [96] wzorem:

$$f_{s}(\tau) = 1 - \exp[-\Omega(\tau)]$$
(14)

gdzie  $\Omega(\tau)$  - objętość geometryczna produktów krystalizacji w momencie czasu  $\tau$ .

W publikacji [96] przedstawiono ogólne rozwiązanie analityczne do obliczenia  $\Omega$  oraz rozwiązania szczególne otrzymane przy założeniu stałej prędkości migracji granicy

międzyfazowej dla przypadków zarodkowania natychmiastowego oraz zarodkowania ciągłego ze stałą szybkością pojawiania się nowych ziaren. Propozycję sposobu obliczania numerycznego objętości rozszerzonej w modelu komputerowym dla wzrostu ze zmienną prędkością dla zarodkowania ciągłego ze zmienną szybkością opisano w pracy [97].

Wynikiem symulacji w skali mikro są parametry statystyczne mikrostruktury, takie jak udział objętościowy składników, gęstość ziaren i rozkład statystyczny ich wymiarów, średnia odległość międzypłytkowa w eutektyce, odległość pomiędzy gałęziami wtórnymi dendrytów dla fazy pierwotnej. Na podstawie takich danych możliwe jest prognozowanie właściwości mechanicznych dokonane w pracy [98].

Na podstawie zarejestrowanej historii zmian szybkości zarodkowania nowych ziaren i prędkości migracji frontu krystalizacji możliwe jest odtworzenie zmian mikrostruktury żeliwa podczas krystalizacji [98, 99]. Przykład takiej rekonstrukcji struktury wirtualnej w zestawieniu z mikrostrukturą doświadczalną pokazano na rys. 11.

Nowoczesne oprogramowanie CAST CAE wyposażone w moduły do przeprowadzenia symulacji w skali mikro i termodynamiczną bazę danych CALPHAD umożliwia prognozowanie rozkładu przestrzennego właściwości mechanicznych stopu w objętości odlewów z uwzględnieniem niejednorodności mikrostruktury [100]. Przykład rozkładu przestrzennego twardości w przekroju osiowym odlewu żeliwnego w stanie po odlaniu pokazano na rys. 12.



Rys. 11. Porównanie zmian mikrostruktury "wirtualnego" odlewu żeliwnego (a-c) w czasie krystalizacji i "wirtualnej" mikrostruktury końcowej (d) z mikrostrukturą próbek żeliwa zamrożonych ze stanu ciekło-stałego (e-g) i mikrostrukturą końcową (h): e-g) trawienie Nitalem; h) trawienie odczynnikiem Steada [99].

W odróżnieniu od modelowania makro, w modelach typu mikro możliwe jest uwzględnienie wpływu zjawiska rozszerzalności na objętość rzadzizn. Przykład porównania wyników prognozowania tworzenia się porowatości za pomocą modeli makro i mikro z faktycznym rozmieszczeniem obszarów rzadzizn w odlewie żeliwnym pokazano na rys. 13 [101].



Rys. 12. Przykład oceny rozkładu przestrzennego dla twardości Brinella w przekroju osiowym odlewu wykonanego z żeliwa z grafitem kulkowym [101]



Rys. 13. Przykład prognozowania porowatości odlewu z żeliwa z grafitem kulkowym: a i b) przekrój osiowy wraz z wynikami prześwietlenia wirtualnego połowy odlewu dla modelowanie makro (a) i mikro (b); c) przekrój osiowy odlewu [101]

## 5. Automaty komórkowe w modelowaniu mikrostruktury

Modelowanie w skali mikro wymaga, aby kształt obwiedni ziaren poszczególnych składników mikrostruktury, które mogą wydzielać się podczas krystalizacji (jak również

i podczas przemian fazowych w stanie stałym w czasie dalszego chłodzenia stopu), był określony z góry. Z reguły dla ziaren eutektycznych przyjmuje się kształt kulisty, a dla dendrytów kształt wielościanu, odpowiadającego symetrii siatki krystalicznej właściwej fazy.

Modelowanie kształtu rosnących ziaren umożliwiła technika automatów komórkowych (AK). Technikę AK zastosowano najpierw dla analizy ruchu frontu płaskiego w układzie jednowymiarowym [102], a następnie do modelowania kształtu w zadaniach dwuwymiarowego wzrostu dendrytycznego [103-105]. Nieco później technikę AK zaaplikowano do symulacji zarodkowania i wzrostu ziaren w procesie rekrystalizacji [106]. Model przewidujący kształt obwiedni dendrytu w niejednorodnym polu temperatury przedstawiono w [107]. Autorzy tej publikacji połączyli technikę AK z analizą pola temperatury za pomocą metody elementów skończonych.

Pierwszy model wykorzystujący technikę AK dla żeliwa opracowali Charbon i Rappaz [108]. Sprzężony wzrost kompozytowej struktury dwufazowej przedstawił Brown [109]. W tym modelu zastosowano połączenie AK z symulacją pola temperatury w skali makro metodą różnic skończonych.

Przykłady zastosowania AK do prognozowania mikrostruktury krystalizacji jednofazowej z uwzględnieniem struktury wewnętrznej dendrytu, w których uzyskano wyniki niezależne od symetrii stosowanej siatki automatu komórkowego, opisano w [110], a dla modelowania krystalizacji żeliwa w [82].

Moduł obliczeniowy przeznaczony dla prognozowania struktury odlewów i wlewków metodą AK zaimplementowano w komercyjnym oprogramowaniu symulacyjnym ProCAST, ESI Group<sup>®</sup> [111]. Nazwa tego modelu – CAFE – pochodzi z połączenia techniki automatu komórkowego (CA – od ang. *Cellular Automata*) i metody elementów skończonych (FE – od ang. *Finite Elements method*) zastosowanej do analizy zmian pola temperatury.

Ponieważ wprowadzenie dodatkowych obliczeń modelowych w celu symulacji procesu tworzenia się mikrostruktury znacznie zwiększa obciążenie sprzętu komputerowego, ten rodzaj modelowania jest stosowany w sytuacjach specjalnych. Jako przykład, można tu wymienić prognozowanie szerokości stref kryształów kolumnowych i równoosiowych w przekroju wlewków ciągłych. Wyniki zastosowania modułu CAFE do celów analizy struktury wlewków płaskich o przekroju 225×1300 mm ze stali gatunków A i S890QL wytwarzanych metodą odlewania ciągłego w warunkach ISD Huta Częstochowa przedstawiono na rys. 14 [112]. Na rys. 14 a i b pokazno strukturę ziaren dla połowy szerokości wlewków. Porównanie struktury doświadczalnej uzyskanej metodą głębokiego trawienia (rys. 14.c) z wynikami

symulacji dla strony czołowej wlewka na rys. 14.b potwierdza skuteczność modelowania CAFE.

Podobną zgodność pomiędzy wynikami symulacji a strukturą doświadczalną uzyskano w badaniach [113] dla wlewka ciąglego o przekroju 160×160 mm ze stali gatunku S235JR odlewanego w instalacji CELSA HUTA OSTROWIEC (rys. 15).

Ze względu na wysokie wymagania dotyczące zasobów sprzętowych, niezbędnych dla modelowania CAFE (ilość pamięci operacyjnej komputera i czas obliczeń symulacyjnych), model ten w przypadku odlewów masywnych nie jest z reguły stosowany do prognozowania struktury w całym odlewie. Prognoza taka jednak może być wykonana dla wybranego fragmentu analizowanej bryły. Wyniki przedstawione na rys. 14 i 15 są przykładami modelowania CAFE dla odpowiednich wycinków pasma odlewanego w sposób ciągły. Podobne "okno" może być wybrane nie tylko w przypadku odlewania ciągłego. Przykład analizy makrostruktury we fragmencie odlewu grawitacyjnego pokazanego wcześniej na rys. 1-5 i 7-9 przedstawia rys. 16.

Symulacja z zastosowaniem metody CAFE jest narzędziem często wybieranym do symulacji w przypadku analizy struktury nierównoosiowej, a szczególnie do prognozowania konkurencyjnego wzrostu ziaren i selekcji zarodków w celu uzyskiwania odlewów monokrystalicznych łopatek turbinowych z nadstopów [114-118].

Na rys. 17 a-d pokazane są wyniki analizy struktury ziaren w czterech przekrojach na wysokości odlewu kierunkowego pręta okrągłego o średnicy 12.5 mm wykonanego ze stopu CMSX-4 w instalacji Bridgmana [119]. Wyniki symulacji struktury otrzymane w obliczeniach symulacyjnych wykonanych z zastosowaniem modułu ProCAST CAFE, przedstawione dla przekrojów na analogicznej wysokości odlewu, potwierdzają zarówno poprawność założeń modelowych, jak i parametrów opisujących prawa zarodkowania i wzrostu ziaren tego nadstopu.

# 6. Analiza innych zjawisk fizycznych

Analiza zmian pola temperatury wraz z symulacją procesów kształtowania się struktury odlewów i wlewków stanowią podstawę kompleksowych badań symulacyjnych wykonywanych, jak już zostało przedstawione, w różnej skali wymiarowej. Nie wyczerpuje to jednak listy zjawisk fizycznych, których uwzględnienie, w zależności od specyfiki stosowanej technologii, jest niezbędne dla właściwej oceny poprawności procesu technologicznego, zanim z przestrzeni wirtualnej zostanie przeniesiony do rzeczywistości niewirtualnej.

W symulacji wprowadzenia ciekłego stopu do wnęki formy lub wlewnicy metodami komputerowej mechaniki płynu rozwiązywane są równania Naviera-Stokesa Z uwzględnieniem bilansu masy za pomocą równania ciągłości strugi. Ten sam aparat matematyczny jest stosowany dla analizy ruchu konwekcyjnego cieczy oraz substancji dwufazowej w strefie ciekło-stałej po wyhamowaniu przepływów wymuszonych przez zalewanie. Ruch cieczy o niejednorodnej temperaturze wywiera wpływ, zmieniając pole temperatury, co należy uwzględniać w analizie przepływu ciepła [120].



a)

Rys. 14. Struktura w przekroju poprzecznym wlewków ciągłych o wymiarach 225x1300 mm; wyniki symulacji (ProCAST, moduł CAFE) dla stali: a) gatunku S890QL, b) gatunku A; c) głębokie trawienie fragmentu narożnego (wymiary 225x253 mm) w przekroju wlewka ze stali gatunku A [112]





Rys. 15. Struktura w przekroju poprzecznym wlewka ciąglego o wymiarach 160×160 mm ze stali gatunku S235JR: a) wyniki symulacji ProCAST, modul CAFE; b) głębokie trawienie [112]



Rys. 16. Pozycja "okna" wybranego do analizy struktury ziaren za pomocą modelu CAFE (a) i wyniki symulacji dla przekroju odlewu (b)



Fig. 17. Mikrostruktura rzeczywista (a-d) i prognozowana (e-h – wyniki symulacji, moduł CAFE oprogramowania ProCAST) w przekroju odlewu walcowego chłodzonego kierunkowo w różnej odległości od chłodzonego czoła [119]

Ciekawe wyniki uzyskał Hawranek, analizując przepływ dwufazowy "stop – wtrącenia żużla" przez filtr piankowy [9]. Dla mniejszej prędkości ruchu cieczy wtrącenia żużla są zatrzymywane w wyniku adhezji przy ściankach filtra piankowego (rys. 18.a). Skutkiem zwiększenia prędkości przepływu do 1 m/s jest zmiana mechanizmu działania filtrów. Krople żużla, które mają wyraźnie mniejszą gęstość niż stop, są zatrzymywanie wewnątrz wirów powstających w strudze. Cząstki te, jak widać z rys. 18.b nie mają kontaktu ze ściankami filtru piankowego.



*Rys. 18. Pozycje wtrąceń żużla (kolor granatowy) w filtrze piankowym dla prędkości przepływu fazy ciekłej: a) 0.5 m/s; b) 1 m/s; kolor czerwony – ciekły stop; kolor czarny – ścianki filtra piankowego [9]* 

Wymiary liniowe stopów metalicznych w stanie stałym podczas obniżenia temperatury zmniejszają się. Skurcz odlewów o kształcie złożonym może być hamowany przez materiał formy, co wytwarza w odlewie naprężenia, których poziom może przekroczyć granicę plastyczności, a nawet granicę wytrzymałości materiału. Naprężenia w odlewach powstają nawet wtedy, gdy skurcz nie jest hamowany, dlatego, że w momencie zakończenia krystalizacji pole temperatury w odlewie nie jest jednorodne. Analiza zjawisk termomechanicznych stanowi ważny element kompleksowej symulacji komputerowych przede wszystkim dla odlewów o stosunkowo małej grubości ścianki w odniesieniu do ich wymiarów gabarytowych. Oprogramowanie komercyjne ma możliwości analizy zjawisk termomechanicznych. Przykład wyników symulacji zmian wymiarów odlewu ciśnieniowego przedstawia rys. 19.



Rys. 19. Skala przemieszczeń dla bryły odlewu ciśnieniowego (cm) po schłodzeniu do temperatury otoczenia [121]

# 7. Podsumowanie

Modelowanie matematyczne jest coraz częściej stosowane w odlewnictwie i metalurgii do analizy procesów krystalizacji oraz zjawisk towarzyszących krystalizacji w procesach wykonywania odlewów i wlewków. Jest to związane z jednej strony z rosnącym zapotrzebowaniem specjalistów odlewni i stalowni na narzędzia symulacyjne, które pozwalają "zobaczyć", co się dzieję wewnątrz formy odlewniczej lub wlewnicy wypełnianej ciekłym stopem. Z drugiej strony istnieje aktualnie korzystna sytuacja w zakresie podaży zarówno narzędzi symulacyjnych, które te zadania potrafią wykonać za pomocą obliczeń numerycznych, jak i dostępnego sprzętu komputerowego niezbędnego dla takiego oprogramowania.

Historia modelowania matematycznego procesów krystalizacji liczy ok. 130 lat. Pierwsza analiza przedstawiona przez Stefana dotyczyła co prawda migracji granicy pomiędzy warstwami zamrożonej i rozmrożonej gleby, nie była więc zadaniem odlewniczym. Wpływ materiału formy na ruch granicy międzyfazowej w procesie krystalizacji uwzględnił Schwarz ok. 40 lat później. W obu tych przypadkach zastosowano rozwiązanie analityczne równania

Fouriera, opisującego przepływ ciepła w niejednorodnym polu temperatury. Również na podstawie rozwiązania analitycznego Chvorinov wyprowadził równanie łączące zależnością liniową czas krystalizacji z podniesionym do kwadratu modułem geometrycznym odlewu, czyli tzw. sprowadzoną grubością ścianki odlewu.

Rozwiązania analityczne były obarczone dużymi uproszczeniami odnośnie do geometrii analizowanych zadań. Przejście do rozwiązań numerycznych jest związane z rokiem 1965, kiedy to Henzel i Keverian opisali możliwość zastosowania oprogramowania komputerowego do symulacji krystalizacji masywnego odlewu stalowego. Zadanie symulacyjne zostało wówczas wykonane za pomocą rozwiązania numerycznego równania Fouriera.

Jakościowe zmiany narzędzi symulacyjnych zaczynają się w latach 70. ubiegłego stulecia. Ich stosowanie oprócz analizy przepływu ciepła umożliwia branie pod uwagę także innych zjawisk fizycznych. Wśród nich wymienić należy w pierwszej kolejności ruch fazy ciekłej, procesy zarodkowania i wzrostu ziaren składników struktury stopu oraz zjawiska termomechaniczne. Modele tego typu, uwzględniające różnorodne zjawiska fizyczne różniące się skalą wymiarową w specjalistycznej literaturze angielskojęzycznej uzyskały nazwę *"multiscale and multiphysics"*.

Wyniki sprzężonej analizy różnych zjawisk fizycznych umożliwia technologowi sprawdzenie procesu technologicznego w "przestrzeni wirtualnej" i świadome wprowadzenie na ich podstawie odpowiednich zmian celem eliminacji ewentualnych wad, zapewnienia wymaganej jakości wyrobów przed wdrożeniem praktycznym i optymalizacji procesów.

Wyeksponowane w artykule możliwości praktycznego zastosowania modelowania matematycznego obejmują analizę symulacyjną przepływu ciepła oraz procesów tworzenia się struktury odlewów i mikrostruktury stopów podczas krystalizacji. Prócz tych zjawisk oraz wspomnianych w tekście możliwości symulacji komputerowej mechaniki płynów i stanu termomechanicznego na podstawie modelowania matematycznego z zastosowaniem narzędzi komputerowych mogą być prognozowane inne zjawiska i procesy technologii odlewniczej. Wśród nich wymienić można optymalizację technik wytwarzania form i rdzeni, szybkie prototypowanie, sterowanie przebiegiem procesów i in. Są to jednak zagadnienia na tyle odrębne, że do ich rozwiązania są stosowane odpowiednie dedykowane narzędzia symulacyjne.

# Podziękowania

Praca jest wynikiem realizacji tematu badawczego finansowanego ze środków subwencji na utrzymanie potencjału badawczego w Katedrze Inżynierii Stopów i Kompozytów Odlewanych w Wydziale Odlewnictwa AGH w Krakowie.

Autor wyraża podziękowania firmie VPI Polska Sp. z o.o., dystrybutorowi oprogramowania ESI Group za umożliwienie zastosowania oprogramowania ProCAST / Visual-Environment dla celów przygotowania niniejszej publikacji.

## Literatura

- DISQUS, (2020-03-12 17:01). Ranking procesorów. Retrieved July 11, 2020, from https://www.jakiprocesor.pl/
- [2] Rollett, A.D. & Lewis, H.D. (1986). Casting Simulation in Vacuum Induction Melting. *Transactions of the American Foundrymen's Society*. 94, 349-372.
- [3] Drezet, J.M. & Rappaz, M. (1996). Modeling of ingot distortions during direct chill casting of aluminum alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 27A(10), 3214-3225.
- [4] Warmuzek, M., Kluska-Nawarecka, S., Połcik, H., Bieniasz, S. & Rabczak, K. (2003). Physical models and simulating the formation of the microstructure of an Al-Si alloy. *Fonderie Fondeur d'Aujourd'hui*. 223(3), 26-37.
- [5] Koric, S. & Thomas, B.G. (2006). Efficient Thermo-Mechanical Model for Solidification Processes. *Int. Journal for Numerical Methods in Engineering*. 66(12), 1955-1989. DOI: 10.1002/nme.1614.
- [6] Piekarska, W., Kubiak, M. & Saternus, Z. (2011). Numerical modelling of thermal phenomena in laser beam and hybrid welding processes using Abaqus FEA. Arch. of Foundry Eng. 11(2), 185-190.
- [7] Tang, J., Han, Z., Wang, F., Sun, J. & Xu, S. (2015). A coupled thermo-mechanical simulation on squeeze casting solidification process of three-dimensional geometrically complex components. In Advances in the Science and Engineering of Casting Solidification. 15-19 March 2015 (pp. 113-120). Orlando, Florida, USA: TMS (The Minerals, Metals & Materials Society).
- [8] Wróbel, T., Szajnar, J., Bartocha, D. & Stawarz M. (2013). The Stand of Horizontal Continuous Casting of Al and its Alloys. *Archives of Foundry Engineering*. 13(3). 113-118. DOI: 10.2478/afe-2013-0071.
- [9] Hawranek, R. (2015). Numeryczne ujęcie mechanizmu filtracji wtrąceń niemetalicznych w procesie przepływu cieczy wielofazowej w wysokich temperaturach. Niepublikowana praca doktorska, Politechnika Wrocławska, Wrocław.
- [10] Bartocha, D., Wróbel, T., Szajnar, J., Adamczyk, W., Jamrozik, W. & Dojka, M. (2017). The Influence of Casting Velocity on Structure of Al Continuous Ingots. *Archives of Foundry Engineering*. 62(3). 1609-1613. DOI: 10.2478/afe-2013-0071.
- [11] Funk, G., Boehmer, J.R. & Fett, F.N. (1994). Coupled FDM/FEM model for the continuous casting process. Int. Journ. of Computer Application in Technology. 7(3-6), 214-228.
- [12] Rejszek, R., Macioł, P. & Wypartowicz, J. (2005). Mathematical modelling of solidification of iron containing oxygen with the contribution of surface convection. *Archives of Metallurgy and Materials*. 50(4), 963-975.
- [13] Haug, E., Mo, A. & Thevik H.J. (1995). Macrosegregation near a cast surface caused by exudation and solidification shrinkage. *Int. Journ. of Heat and Mass Transfer.* 38(9), 1553-1563. https://doi.org/10.1016/0017-9310(94)00286-5.
- [14] Górny, M. (2010). Solidification of thin wall ductile iron castings with hypereutectic composition. ISIJ International. 50(6), 847-853. https://doi.org/10.2355/isijinternational.50.847.
- [15] Hellström, K., Svidró, P., Diaconu, L. & Diószegi, A. (2018). Density variations during solidification of grey cast iron. *Materials Science Forum*. 925, 155-162. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.925.155.
- [16] Meng, Y. & Thomas B.G. (2003). Heat-transfer and solidification model of continuous slab casting: CON1D. *Metallurgical and Materials Transaction B*, 34(10), 685-705. https://doi.org/10.1007/s11663-003-0040-y.

- [17] Li, C. & Thomas, B. (2004). Thermomechanical finite-element model of shell behavior in continuous casting of steel. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 35B(6), 1151-1172.
- [18] Fackeldey, M., Diemer, M., Ter Vehn, M.M. & Sahm, P.R. (1997). Recent Advances in the Application of a Combined Heat, Stress and Microstructure Simulation on the Casting Process of a Single Crystal Turbine Blade. In 4th Decennial International Conference on Solidification Processing. 7-10 July 1997 (pp. 41-44), Sheffield., UK.
- [19] Burbelko A. (2004). Mezomodelowanie krystalizacji metodą automatu komórkowego. Seria Rozprawy Monografie, nr 135, Kraków, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne.
- [20] Zhu, M.F. & Stefanescu, D.M. (2007). Virtual front tracking model for the quantitative modeling of dendritic growth in solidification of alloys. Acta Materialia. 55(5), 1741-1755.
- [21] Telejko, T., Malinowski, Z. & Rywotycki, M. (2009). Analysis of heat transfer and fluid flow in continuous steel casting. *Archives of Metallurgy and Materials*. 54(3), 837-844.
- [22] Karlinski de Barcellos, V., Lopes da Silva Gschwenter. V, Kytonen, H., Alexandre dos Santos, C., Alvares Spim, J., Louhenkilpi, S. & Miettinen, J. (2010). Modelling of Heat Transfer, Dendrite Microstructure and Grain Size in Continuous Casting of Steels. *Steel Research International*. 81(6), 461-471.
- [23] Burbelko, A.A., Gurgul, D., Kapturkiewicz, W. & Górny M. (2012). Cellular automaton modelling of ductile iron microstructure in the thin wall casting. In MCWASP XIII: International Conference on Modeling of Casting, Welding and Advanced Solidification Processes, 17-22 June 2012, (pp. 012083, 1-9). Schladming, Austria. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 33.
- [24] Bjerre, M., Tiedje, N S., Thorborg, J. & Hattel, J H. (2015). Modelling the solidification of ductile cast iron parts with varying wall thicknesses. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 84. DOI:10.1088/1757-899X/84/1/012038.
- [25] Zhu, M.F., Zhang, L., Zhaoa, H. & Stefanescu, D.M. (2015). Modeling of microstructural evolution during divorced eutectic solidification of spheroidal graphite irons. *Acta Materialia*, 84(2), 413-425. DOI:10.1016/ j.actamat.2014.10.057.
- [26] Stefan J. (1889). Über einige probleme der theorie der wärmeleitung. *Sitzungsber. Math. Naturw.* Wien. Akad. Wiss. 98(11a), 473-484.
- [27] Stefan J. (1891). Über die theorie der eisbildung, inbesondere uber die eisbidung im polarmeer. *Annales de chimie et de physique*. 42, 269-286.
- [28] Schwarz C. (1931). Die rechnerische Behandlung der Abkühlungs- und Erstarrungsvorgänge bei flüssingem Metall. *Archiv für das Eisenhüttenwessen*. 5, 139-177.
- [29] Lessiter. M.J. & Kotzin, E.L. (2002). Timeline of casting technology. Modern Casting. 92(11), 43-51.
- [30] Chvorinov, N. (1940). Theorie der Erstarrung von Gußstücken. *Giesserei*, 27(10-12), 177-186, 201-208, 222-225.
- [31] Henzel, J.G. & Keverian J. (1964). Predicting casting solidification patterns with a computer, *Foundry*, 50-53.
- [32] Henzel, J.G. & Keverian J. (1965). Comparison of calculated and measured solidification patterns in a variety of steel casting. *AFS Transactions*, 73, 661-679.
- [33] Henzel, J.G. & Keverian, J. (1965). The theory and application of a digital computer in predicting solidification patterns. JOM. 17, 561–568. https://doi.org/10.1007/BF03378361
- [34] Mathew, J. & Brody, H.D. (1976). Analysis of Heat Transfer in Continuous Casting Using Finite Element Method. In R.J. Arsenault, J.R. Beeler & J.A. Simmons (Eds.), *Computer Simulation for Materials Applications, Nuclear Metallurgy* (pp. 1138–1150).
- [35] Mathew, J. & Brody, H.D. (1976). Simulation of Thermal Stresses in Continuous Casting Using a Finite Element Method. In R.J. Arsenault, J.R. Beeler & J.A. Simmons (Eds.), *Computer Simulation for Materials Applications, Nuclear Metallurgy* (pp. 978-990).
- [36] Brody, H.D. Simulation of solidification processes. In Materials and Processing Congress, 1978-1979, (1980). Retrieved July 18, 2020, from https://apps.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/a077430.pdf.
- [37] Brown, R.A. (1981). Modeling of the float zone process. In Marshall Space Flight Center Float Zone Workshop. (pp. 175-199). United States: NASA.

- [38] Kapturkiewicz, W. (1988). *Model i numeryczna symulacja krystalizacji odlewów*. Zeszyty Naukowe AGH, seria Metalurgia i Odlewnictwo, Kraków, z. 119.
- [39] Parkitny, R. & Sczygiol, N. (1989). Role of grain-structure in the solidification thermomechanics of castings. Zeitschrift fur Angewandte Mathematik und Mechanik. 69(5), T514-T515.
- [40] Fraś, E., Kapturkiewicz, W. & Lopez, H.F. (1992). Macro and micro modeling of the solidification kinetics of cast iron. *Transaction AFS*, 100, 583-591.
- [41] Mochnacki, B. & Suchy, J. (1993). Modelling and Simulation of Castings Solidification, PWN, Warsaw
- [42] Majchrzak, E. & Mochnacki, B. (1995). Application of the BEM in the thermal theory of foundry. Engineering Analysis with Boundary Elements. 16(2), 99-121. doi: 10.1016/0955-7997(95)00049-6.
- [43] Fraś, E., Kapturkiewicz, W. & Burbelko, A. (1995). Micro-macro modeling of casting solidification controlled by transient diffusion and undercooling. In Modeling of Casting, Welding and Advanced Solidification Processes VII. (pp. 679-686). London, England.
- [44] Majchrzak, E., Mochnacki, B. & Suchy, J. (1999). Computer simulation of heat transfer between the particles and metal matrix during the solidification of a cast composite. *Int. Journ. of Cast Metals Research*, 12(4), 241-249.
- [45] Kapturkiewicz, W. (2003). Modelowanie krystalizacji odlewów żeliwnych. Seria Monografie. Akapit, Kraków.
- [46] Burbelko, A.A. (2018). *Modelowanie komputerowe krystalizacji odlewów w skali makro i mikro*. Katowice-Gliwice: Wydawnictwo Komisji Odlewnictwa PAN, Katowice.
- [47] Bridgman, P.W. (1925). Certain Physical Properties of Single Crystals of Tungsten, Antimony, Bismuth, Tellurium, Cadmium, Zinc, and Tin. *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*, 60(10), 305-383.
- [48] Stockbarger, D.C. (1936). The Production of Large Single Crystals of Lithium Fluoride. Review of Scientific Instruments. 7, 133-136, https://doi.org/10.1063/1.1752094
- [49] Popov, D.I., Regel, L.L. & Wilcox, W.R. (1997). Detached solidification. 2. Stability. *Journal of Materials Synthesis and Processing*. 5(4), 299-311.
- [50] Duffar, T. & Nadri, A. (2010). On the twinning occurrence in bulk semiconductor crystal growth. Scripta Materialia. 62(12), 955-960. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.02.034.
- [51] Mullins, W.W. & Sekerka, F.R. (1963). Morphological stability of a particle growing by diffusion or heat flow. *Journal of Applied Physics*. 34(2), 323. DOI: 10.1063/1.1702607.
- [52] Mullins, W.W. & Sekerka, F.R. (1964). Stability of planar interface during solidification of dilute binary alloy. *Journal of Applied Physics*. 35(2), 444. DOI: 10.1063/1.1713333.
- [53] Trivedi, R. & Kurz, W. (1985). Morphological stability of a planar interface under rapid solidification conditions. *Acta Metallurgica*. 34(8), 1663-1670. https://doi.org/10.1016/0001-6160(86)90112-4.
- [54] Nadella, R., Eskin, D.G., Du, Q. & Katgerman, L. (2008). Macrosegregation in direct-chill casting of aluminium alloys. *Progress in Materials Science*. 53, 421-480.
- [55] Chávez-Zamarripa, R., Ramos-Salas, J.A., Talamantes-Silva, J., Valtierra, S. & Colás, R. (2007). Determination of the dendrite coherency point during solidification by means of thermal diffusivity analysis. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 38A(8), 1875-1879.
- [56] Gómez, I.V., Viteri, E.V., Montero, J., Djurdjevic, M. & Huber, G. (2018). The determination of dendrite coherency point characteristics using three new methods for aluminum alloys. *Applied Science*. 8, 1236, 1-4. DOI:10.3390/app8081236.
- [57] Chai, G., Baeckerud, L., Roelland, T. & Arnberg, L. (1995). Dendrite coherency during equiaxed solidification in binary aluminum alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 26A(4), 965-970.
- [58] Rappaz, M., Drezet, J.-M. & Gremaud, M. (1999). A new hot-tearing criterion. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 30A(2), 449-455.
- [59] Stefanescu, D.M. (2002). *Science and engineering of casting solidification*. New York: Kluwer Academic Plenum Publishers.
- [60] Vlasceanu, M. (2011). *Effect of grain refinement on the microstructure, dendrite coherency and porosity of AZ91E magnesium alloy.* Doctoral dissertations. Paper 689, Ryerson University, Toronto, Ontario, Canada.

- [61] El-Bealy, M.O. (2011). A mathematical model of interdendritic thermometallurgical strain for dendritic solidification processes. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 42B(6) (pp. 1280-1296). DOI: 10.1007/-010-9464-3.
- [62] El-Bealy, M.O. (2012). On the formation of interdendritic internal cracks during dendritic solidification of continuously cast steel slabs. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 43B(12), 1488-1516. DOI: 10. /s11663-012-9650-6.
- [63] Khalajazadeh, V. & Beckermann, C. (2020). Simulation of shrinkage porosity formation during alloy solidification. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 51A, 2020-2239. https://doi.org/10.1007/s11661-020-05699-z
- [64] Campbell, J. (1991). Castings. Butterworth-Heinemann, Oxford, United Kingdom.
- [65] Burbelko, A.A., Gurgul, D., Kapturkiewicz, W., Początek, J. & Wróbel M. (2011). Cellular automaton modeling of ductile iron microstructure in the thin wall. *Archives of Foundry Engineering*. 11(4), 13-18.
- [66] Burbiełko, A. & Kapturkiewicz W. (1995). Model tworzenia porowatości na przykładzie odlewów żeliwnych. *Solidification of Metals and Alloys*, 22, 28-33.
- [67] Niyama, E., Uchida, T., Morikawa, M. & Saito, S. (1982). A Method of shrinkage prediction and its application to steel casting practice. *Int. Cast Met. J.*, 7(3), 52-63.
- [68] Ignaszak. Z. (2017). Discussion on usability of the Niyama criterion for porosity predicting in cast iron castings. *Archives of Foundry Engineering*. 17(3), 196-204.
- [69] Bernat, Ł., Hajkowski, J. & Hajkowski, M. (2006). Struktura i porowatość odlewów ze stopu aluminium a właściwości mechaniczne. *Archiwum Odlewnictwa*. 6(22), 41-48.
- [70] Pickering, E.D. (2013). Macrosegregation in steel ingots: the applicability of modelling and characterisation techniques. *ISIJ International.* 53(6), 935-949. DOI: http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational.53.935.
- [71] Carlson, K.D. & Beckermann C. (2009). Prediction of shrinkage pore volume fraction using a dimensionless Niyama criterion. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 40A(1), 163-175. DOI: 10.1007/s11661-008-9715-y.
- [72] Kang, M., Gao, H., Wang, J., Ling, L. & Sun, B. (2013). Prediction of microporosity in complex thin-wall castings with the dimensionless Niyama criterion. *Materials*. 6, 1789-1802. doi:10.3390/ma6051789.
- [73] Kaufman, L. & Bernstein, H. (1970). Computer Calculation of Phase Diagrams, New-York: Academic Press.
- [74] Saunders, N. & Miodownik, A.P. (1998). *CALPHAD Calculation of Phase Diagrams: A Comprehensive Guide*, Pergamon.
- [75] Stefanescu D.M. (1993). Critical review of the second generation of solidification models for castings: macro transport – transformation kinetics codes. In *Modeling of Casting, In Welding and Advanced Solidification Processes VI*, March 21-26 (pp. 3-20). USA. Minerals, Metals & Materials Society.
- [76] Oldfield, W.A. (1966). Quantitative approach to casting solidification: freezing of cast iron. *Trans. of ASM*. 59, 945–961.
- [77] Johnson, W.A. & Mehl, R.F. (1939). Reaction kinetics in processes of nucleation and growth. *Trans. Metall. Soc. AIME*. 135, 416–442.
- [78] Trivedi, R. & Kurz, W. (1994). Dendritic growth. Int. Mater. Review. 39(2), 49-74. https://doi.org/10.1179/ imr.1994.39.2.49.
- [79] Stefanescu, D.M. (2005). Solidification and modeling of cast iron a short history of the defining moments, *Mater. Sci. Eng.* A, 413–414, 322–333. https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.08.180.
- [80] Stefanescu D.M. (2006). State of the Art in Solidification Modeling of Cast Iron. In Proc. Science and Processing of Cast Iron VIII (pp. 32–41). Beijing, China: Tsinghua University Press.
- [81] Stefanescu, D.M. (2001). Computational Modeling of Microstructure Evolution during Casting Solidification – Science and Engineering. In Proceedings of the 7th Asian Foundry Congress (pp. 13-24). Taipei, Taiwan.
- [82] Catalina, A.V, Burbelko, A.A., Kapturkiewicz, W. & Zhu M. (2017). Computational Models for Prediction of Solidification Microstructure. In D.M. Stefanescu (Ed.), ASM Handbook, Volume 1A, Cast Iron Science and Technology. (pp. 94-105). USA: ASM International.

- [83] A Modern Casting Staff Report (2019). Census of world casting production. *Modern Casting*. December 2019, 22-25.
- [84] Ohnaka, I., Sato, A., Sugiyama, A. & Kinoshita, F. (2008). Mechanism and Estimation of Porosity Defects in Ductile Cast Iron. *International Journal of Cast Metals Research*, 21(1-4), 11-16.
- [85] Perzyk, M. & Witemberg-Perzyk, D. (2007) Mechanisms and mechanics of porosity formation in ductile iron castings. Arch. of Foundry Engineering. 7(4), 147-150.
- [86] Burbelko, A.A., Gurgul, D., Królikowski, M. & Wróbel M. (2013). Cellular Automaton Modeling of Ductile Iron Density Changes at the Solidification Time, *Arch. of Foundry Engineering*, 13(4), 9-14.
- [87] Wróbel, M., Burbelko, A. & Gurgul D. (2015) Modelling of Change in Density of Nodular Cast Iron During Solidification Using Cellular Automaton. *Arch. of Metallurgy and Materials*, 60(4), 2709-2713. DOI: 10.1515/amm-2015-0436.
- [88] Nastac, L. & Stefanescu, D.M. (1996). Macrotransport-Solidification Kinetics Modeling of Equiaxed Dendritic Growth, Part I: Model Development and Discussion. *Metall. Mater. Trans. A*, 27, 4061-4074. https://doi.org/10.1007/BF02595655.
- [89] Catalina, A.V. & Stefanescu, D.M. (2010). A Model for Growth Behavior and Spacing Selection Mechanism of Lamellar Irregular Eutectics. In Proc. of the Eighth Pacific Rim International Conference on Modeling of Casting and Solidification Processes (MCSP8), April 2010 (pp. 125-132). Incheon: Korea.
- [90] Rappaz, M. & Gandin C.-A. (1993). Probabilistic Modelling of Microstructure Formation in Solidification Processes, *Acta Metall.Mater.* 41(2), 345–360. https://doi.org/10.1016/0956-7151(93)90065-Z.
- [91] Thevoz, P., Desbiolles, J.L. & Rappaz, M. (1989). Modelling of Equiaxed Microstructure Formation in Casting. *Metall. Trans. A.* 20, 311–322. https://doi.org/10.1007/BF02670257.
- [92] Greer, A.L., Bunn, A.M., Tronche, A., Evans, P.V. & Bristow, D.J. (2000). Modelling of Inoculation of Metallic Melts: Application to Grain Refinement of Aluminium by Al-Ti-B, *Acta Mater.* 48(11), 2823-2835. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00094-X.
- [93] Fras, E., Wiencek, K., Burbelko, A.A. & Górny, M. (2006). The Application of Some Probability Density Function for Heterogeneous Nucleation. *Mater. Sci. Forum.* 508, 425–430. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.508.425.
- [94] Fraś, E., Wiencek, K., Górny, M. & Lopez, H. (2003). Theoretical Model for Heterogeneous Nucleation of Grains during Solidification. *Mater. Sci. Technol.* 19, 1653–1660. https://doi.org/10.1179/ 026708303225004585
- [95] Mampaey, F. (1991). Modelling of nucleation in lamellar and spheroidal graphite cast iron. In "58 World Foundry Congress", CIATF, Kraków, Official Exchange Paper 21.
- [96] Kolmogorov, A.N. (1927). К статистической теории кристаллизации металлов. Izv. AN SSSR. Seria Mat. 1(3), 355–359 // English translation by G. Lindquist (1992) On the statistical theory of metal crystallization. In: Selected Works of A.N. Kolmogorov. Volume II: Probability Theory and Mathematical Statistics. A.N. Shiryayev, ed., Springer-Science+Business Media, B.V. 188-192.
- [97] Kapturkiewicz, W., Fraś, E. & Burbelko A.A. (2005). Computer simulation of the austenitizing process in cast iron with pearlitic matrix. *Materials Science and Engineering A*. 413-414, 352-357. DOI: 10.1016/j.msea.2005.08.163.
- [98] Leube, B. & Arnberg, L. (1999). Modeling gray iron solidification microstructure for prediction of mechanical properties. *International Journal of Cast Metals Research*. 11(6), 507-514, DOI: 10.1080/13640461. 1999.11819325.
- [99] Fraś, E., Kapturkiewicz, W. & Burbelko, A.A. (1997). Modeling of Structure of Eutectic Cast Iron Casting. Zeszyty Naukowe Politechniki Poznańskiej. Mechanika. Modelling of Casting and Foundry Processes: Material properties, Phenomena & Experiments. Poznań, Poland. 43, 43-52.
- [100] Królikowski, M., Kolda, V. & Białek, K. (2018). Benefits of using ProCAST simulation software to solve casting defects in Odlewnie Polskie S.A. In The 73<sup>rd</sup> World Foundry Congress "Creative Foundry", 23-27 September 2018 (pp. 509-510). Kraków, Poland: Polish Foundrymen's Association, World Foundry Organization.
- [101] Królikowski, M. Materiały niepublikowane.

- [102] Umantsev, R.A. (1985) Ruch płaskiego frontu podczas krystalizacji. *Krystalografia*. 30(1). 153-160. In Russian: Уманцев Р.А.: Движение плоского фронта при кристаллизации. *Кристаллография*.
- [103] Umantsev, R.A., Vinogradov, V.V. & Borisov, V.T. (1985). Modelowanie matematyczne wzrostu dendrytów w przechłodzonym stopie. *Krystalografia*. 30(3), 455-460. In Russian: Уманцев Р.А., Виноградов В.В, Борисов В.Т.: Математическое моделирование роста дендритов в переохлаждённом расплаве. *Кристаллография*.
- [104] Umantsev, R.A., Vinogradov, V.V. & Borisov, V.T. (1986). Modelowanie matematyczne procesu kształtowania się struktury dendrytycznej podczas krystalizacji przechłodzonego stopu. Zawodskaja Laboratoria. 7, 46-48. In Russian: Уманцев Р.А., Виноградов В.В., Борисов В.Т.: Математическое моделирование процесса формирования дендритной структуры при кристаллизации переохлаждённого расплава. Заводская лаборатория.
- [105] Umantsev, R.A., Vinogradov, V.V. & Borisov, V.T. (1985). Modelowanie ewolucji struktury dendrytycznej. *Krystalografia*. 31(5), 1002-1008. In Russian: Уманцев Р.А., Виноградов В.В, Борисов В.Т.: Моделирование эволюции дендритной структуры. *Кристаллография*.
- [106] Hesselbarth, H.W. & Gobel, I.R. (1991). Simulation of recrystallization by cellular automata. Acta Metall. Mater., 39(9), 2135–2143.
- [107] Gandin, Ch.-A., Schaefer, R.J. & Rappaz. (1996). Analytical and numerical predictions of dendritic grain envelopes. Acta Materialia. 44(8), 3339-3347.
- [108] Gandin, C.H.-A., Charbon, C.H. & Rappaz, M (1993). Probabilistic modeling of grain information in solidification processes. In Modeling of Casting, Welding and Advanced Solidification Processes. VI, 21-26 March 1993, (pp. 21-28). Palm Coast, Florida, USA: The Minerals, Metals & Materials Society.
- [109] Brown, S.G.R. (1998). Simulation of diffusional composite growth using the cellular automaton finite difference (CAFD) method. *Journal of Materials Science*. 33, 4769-4773.
- [110] Burbelko, A. (2006). Cellular Automaton in the Microstructure and Phase Transformation Modeling. In Research in Polish Metallurgy at the Beginning of XXI Century. Committee of Metallurgy of the Polish Academy of Science, 199-217.
- [111] ESI Group (2020). Simulate the complete casting process for defect-free parts every time with a single tool. Retrived Jule 6, 2020, from https://www.esi-group.com/products/casting.
- [112] Janik, M., Dyja, H., Burbelko, A. & Kapturkiewicz, W. (2012). Modelling of the grain structure of continuous ingot with PROCAST software. In Инновационные технологии в металлургии и машиностроении. Zeszyt Prac Naukowych (pp. 249-252). Ekaterinburg, Wydawnictwo Uniwersytetu Uralskiego.
- [113] Burbelko, A., Falkus, J., Kapturkiewicz, W., Sołek, K., Drożdż, P. & Wróbel M. (2012). Modeling of the Grain Structure Formation in the Steel Continuous Ingot by CAFE Method. *Archives of Metallurgy and Materials*. 57(1), 379-384.
- [114] Rappaz, M., Gandin, C H-A., Desbiolles, J-L. & Thevoz, P H. (1996). Prediction of grain structures in various solidification processes. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 27A(3), 695-705.
- [115] Gandin, Ch-A., Desbiolles, J-L., Rappaz, M. & Thévoz, Ph. (1999). A three-dimensional cellular automaton-finite element model for the prediction of solidification grain structures. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 30A(12), 3153-3165.
- [116] Kermanpur, A., Varahram, N., Davami, P. & Rappaz, M. (2000). Thermal and grain-structure simulation in a land-based turbine blade directionally solidified with the liquid metal cooling process. *Metallurgical* and Materials Transactions B. 31B(6), 1293-1304.
- [117] Dai, H.J., Gebelin, J.C., Newell, M., Reed, R.C., Souza, N.D., Brown, P.D. & Dong, H.B. (2009). Grain selection during solidification in spiral grain selector. In Superalloys 2008, Eleventh International Symposium on Superalloys, 14-18 Sept. 2009, (pp. 14-18). Seven Springs, PA., USA: Minerals, Metals and Materials Society (TMS).
- [118] Seong-Moon, S., In-Soo. K., Je-Hyun, L., Chang-Yong, J., Hirofumi, M. & Keisaku, O. (2009). Grain structure and texture evolutions during single crystal casting of the Ni-base superalloy CMSX-4. *Metals* and Materials International. 15(3), 391-398. DOI:10.1007/s12540-009-0391-2.

- [119] Szeliga, D., Kubiak, K., Burbelko, A., Motyka, M. & Sieniawski, J. (2014). Modeling of directional solidification of columnar grain structure in CMSX-4 nickel-based superalloy castings. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 23(3), 1088-1095.
- [120] Sowa, L., Skrzypczak, T. & Kwiatoń, P. (2019). The effect of metal pouring conditions on the formation of defects in the casting. *Archives of Foundry Engineering*. 2020(2), 31-36. DOI: 10.24425/afe.2020.131298.
- [121] Wacławek D. (2020). Analiza symulacyjna naprężeń i odkształceń w odlewie ciśnieniowym dla przemysłu motoryzacyjnego za pomocą metody elementów skończonych. Niepublikowana rozprawa magisterska. Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica w Krakowie, Polska.

# NUMERICAL MODELLING OF PHYSICAL PHENOMENA IN FOUNDRY ENGINEERING

#### Abstract

Mathematical modeling is widely used today to develop, test or optimize technological processes. This did not bypass the metallurgical and foundry industry. To obtain valuable simulation results, models are needed based on the multitude of physical phenomena occurring during alloy crystallization. The varying range of dimensional scales of these phenomena should also be taken into account.

A wide range of software is currently available supporting the work of the foundry technologist. The article presents an outline of the history of development and today's possibilities of mathematical models applying for the analysis of castings and ingots making processes. Examples of possibilities of existing numerical models and simulation tools are shown. The most important principles of their practical application are presented. Particular attention was paid to the possibilities of modeling the microstructure of alloys formed during crystallization. *Keywords: Solidification, computer modeling, multiscale and multiphysics simulation* 

# ZASTOSOWANIE WĘGLIKA KRZEMU W PROCESIE WYTAPIANIA ŻELIWA W PIECACH ELEKTRYCZNYCH

KRZYSZTOF JANERKA<sup>1</sup>\*, ŁUKASZ KOSTRZEWSKI<sup>2</sup>, MARCIN STAWARZ<sup>1</sup>, JAN JEZIERSKI<sup>1</sup>, JAN SZAJNAR<sup>1</sup>

> <sup>1</sup> Katedra Odlewnictwa, Politechnika Śląska ul. Towarowa 7, 44-100 Gliwice,
>  <sup>2</sup> Leszczyńska Fabryka Pomp ul. Fabryczna 15, 64-100 Leszno,
>  \*Kontakt korespondencyjny: <u>krzysztof.janerka@polsl.pl</u>

#### Streszczenie

W rozdziale omówiono metody wytwarzania metalurgicznego węglika krzemu, jego właściwości i wpływ jako dodatku na jakość ciekłego metalu. Przedstawiono zagadnienia wytapiania żeliwa szarego i żeliwa sferoidalnego przy różnych namiarach wsadowych ze zmienną ilością udziału surówki we wsadzie oraz wprowadzaniu do stałego wsadu węglika krzemu lub żelazokrzemu. Wytopy prowadzono w piecach elektrycznych indukcyjnych w warunkach laboratoryjnych i przemysłowych. Przeprowadzono analizę skuteczności nawęglania i wzrostu zawartości oraz wpływu węglika krzemu na właściwości wytapianego żeliwa i jego mikrostrukturę.

Słowa kluczowe: żeliwo szare, żeliwo sferoidalne, węglik krzemu, wytapianie żeliwa

# 1. Wprowadzenie

W 2018 roku światowa produkcja odlewów wyniosła ponad 112,7 mln ton [1]. Zdecydowaną większość tej produkcji (77,57 mln ton) stanowiły odlewy z żeliwa. Mimo głównej wady, którą ma żeliwo szare (niska wytrzymałość), do jego niewątpliwych zalet należy tłumienie drgań oraz niska cena. Można generalnie zaobserwować, w tym również w kraju, stały wzrost produkcji odlewów z żeliwa z grafitem kulkowym. Korzyści wypływające z krystalizacji grafitu w postaci kulkowej (sferoidalnej), takie jak zwiększenie wytrzymałości odlewu oraz wydłużenia, dają konstruktorom możliwość zmniejszenia masy odlewu. Ważnym aspektem konkurencyjności jest dążenie do ciągłej poprawy jakości odlewów wraz z jednoczesnym obniżeniem kosztów. Drugi aspekt wzrostu konkurencyjności

produkcji wynika ze zmiany proporcji stosowanych materiałów wsadowych w tym ograniczenia lub wyeliminowania surówki we wsadzie i zastąpienie jej znacznie tańszym złomem stalowym. Wiaże się to jednak z koniecznością uzupełnienia niedoboru wegla i krzemu w składzie chemicznym wytapianego żeliwa. Analiza literatury [2,3] potwierdza możliwość wyprodukowania wysokiej klasy żeliwa sferoidalnego, bez udziału surówki przy odpowiednim doborze naweglacza oraz metody naweglania [4]. Zostało wykazane, że materiał nawęglający ma istotny wpływ zarówno na właściwości i strukturę wytapianego żeliwa jak również na efektywność nawęglania, a w konsekwencji na zużycie nawęglacza [5,6]. Uzupełnienie składu ciekłego żeliwa w węgiel i krzem, wynikające z ograniczenia udziału surówki we wsadzie może być realizowane przez nawęglanie i dokrzemianie odpowiednimi dodatkami, lub występować równolegle z dodawaniem metalurgicznego weglika krzemu [7]. Weglik krzemu jest używany jako premodyfikator dla żeliwa wytapianego w żeliwiaku, ale również dla żeliwa wytapianego w piecach indukcyjnych. Według badań [8,9], weglik krzemu (SiC) wykazuje pewne zalety w porównaniu z typowymi naweglaczami oraz z żelazokrzemem. Dodatek ten wpływa na podniesienie temperatury solidus i liquidus. Dodatkowo powoduje zwiększenie liczby ziaren eutektycznych i jednocześnie zmniejsza prawdopodobieństwo wystąpienia węglików w strukturze odlewu, a także prawdopodobieństwo wystąpienia mikroporowatości w odlewie [7,8]. Z analizy literatury wynika również spostrzeżenie, że żeliwo wytapiane na bazie złomu stalowego, połaczone z odpowiednio dobranymi materiałami naweglającymi oraz nakrzemiającymi wprowadzanymi do kąpieli metalowej, wykazuje znacznie mniej zanieczyszczeń w porównaniu z żeliwem wytopionym z użyciem surówki. Żeliwo to zawiera przy tym znacznie mniejszą zawartość siarki i fosforu [4,5].

# 2. Węglik krzemu, odmiany i właściwości, metody wytwarzania metalurgicznego węglika krzemu, wpływ na jakość ciekłego żeliwa

Węglik krzemu występuje w przyrodzie jako bardzo rzadki minerał (moissanit), lub jest otrzymywany syntetycznie (karborund). Jest to materiał o dużej twardości 9,5 w skali Mohsa, wysokich własnościach wytrzymałościowych, a ponadto jest nietopliwy w warunkach ciśnienia normalnego.

## 2.1. Odmiany i właściwości węglika krzemu

Występują trzy wyodrębnione rodzaje węglika krzemu, obejmujące odmiany: zieloną, czarną i metalurgiczną. Syntetyczny węglik krzemu został uzyskany w roku 1890 przez Edwarda G. Achesona, w wyniku procesu przepływu prądu elektrycznego przez mieszaninę gliny oraz węgla. Uzyskany produkt został przez twórcę nazwany karborundem, a sam proces został opatentowany w 1893r. Syntetyczny karborund może występować w dwóch odmianach krystalicznych  $\alpha$  i  $\beta$ . Zupełnie czysty węglik krzemu jest materiałem bardzo twardym, który znalazł zastosowanie jako materiał ścierny do obróbki tworzyw o dużej twardości i małej wytrzymałości na rozciąganie [16]. Duża odporność na działanie czynników chemicznych oraz na wysoką temperaturę i jednoczesna zdolność do przewodzenia prądu elektrycznego spowodowała, że karborund znalazł zastosowanie do wyrobu tygli i rur ogniotrwałych oraz elementów grzewczych do pieców elektrycznych. W odlewnictwie węglik krzemu jest stosowany jako ważny dodatek lub modyfikator w procesie wytapiania żeliwa.

Aktualnie, w produkcji węglika krzemu wykorzystuje się tę samą, co pierwotnie reakcję syntezy, która zachodzi w bardzo wysokiej temperaturze:

$$SiO_2 + 3C \rightarrow SiC + 2CO\uparrow + 500 \text{ kJ}$$
 (1)

Surowcami do otrzymania węglika krzemu są piasek kwarcowy lub mielony kwarcyt, o zawartości 98,5 - 99,9 % SiO<sub>2</sub> oraz materiały węglowe o niskiej zawartości popiołu (koks naftowy, koks pakowy, antracyt). Kolejne odmiany węglika krzemu wykazują następujące cechy:

*Węglik krzemu zielony*, oznaczany jest jako 99C z powodu zawartości SiC wynoszącej ponad 99% oraz małej ilości domieszek w składzie. Ma zieloną barwę, a jego przykładowy skład chemiczny przedstawiono w tabeli 1. Ze względu na wysoką czystość, co jest związane z kosztownym procesem produkcyjnym, jest używany jako wyselekcjonowany materiał ścierny, przeznaczony dla materiałów twardych i trudnoobrabialnych, takich jak np.: stale szybkotnące, węgliki spiekane, ceramika i kamienie szlachetne [11].

*Węglik krzemu czarny*, oznaczany jest jako 98C, co także odnosi się do zawartości SiC w składzie (ponad 98%). Ma czarną barwę i zawiera więcej niż odmiana zielona takich domieszek jak Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, SiO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>. Jego skład chemiczny zamieszczono również w tabeli 1. W charakterze ścierniwa znajduje zastosowanie do materiałów o mniejszej twardości, np.: żeliwa, metali nieżelaznych czy tworzyw sztucznych [11].

*Węglik krzemu metalurgiczny*, ma szarą połyskującą barwę. Spośród wymienionych trzech odmian zawiera najmniejszą ilość SiC (min. 88%, por. tab. 1). W tej odmianie znajduje zastosowanie jako dodatek, modyfikator oraz nawęglacz w metalurgii żeliwa. Dostarczany jest w postaci brykietów, nieregularnych kawałków bądź granulatu o różnej ziarnistości (0-80 mm) [12,13].

Właściwości	SiC	SiC	SiC
wiasciwosci	zielony	czarny	metalurgiczny
Minimalna zawartość SiC [%]	99	98	88
Maksymalna zawartość Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	1,0	1,0	1,0
Maksymalna zawartość C [%]	0,2	0,3	0,3
Maksymalna frakcja magnetyczna [%]	0,4	0,4	0,5
Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]	3,1-3,2	3,1-3,2	3,1-3,2

Tabela 1. Właściwości węglika krzemu [3]

W zależności od różnych metod separacji węglika krzemu uzyskiwanego w metalurgicznym procesie Achesona, minimalna zawartość SiC może wynosić od 88% do nawet 92 %. Metalurgiczny węglik krzemu zawiera zanieczyszczenia w postaci częściowo nieprzereagowanego SiO<sub>2</sub>, jak również przereagowany wolny węgiel i krzem. Związki chemiczne SiC zawierają 70% krzemu oraz 30% węgla. Dokładny skład chemiczny metalurgicznego węglika krzemu pokazano w tabeli 2.

Pierwiastek	Typowa	Zakres	Pierwiastek	Typowa	Zakres
lub związek	zawartość		lub związek	zawartość	
SiC	90	88 - 92	Cu	<0,01	-
C – wolny	4	2 - 5	Н	0,01	-
Si – wolny	0,1	0,1-0,3	Мо	< 0,02	-
Al	0,2	0, 1 - 0, 3	Mn	0,01	-
Fe	0,3	0,2-0,5	Ν	0,03	-
CaO	0,3	0,1-0,5	Ni	0,05	-
MgO	0,1	0,05 - 0,2	Р	0,002	-
$Al_2O_3$	0,5	0, 1 - 1	S	0,07	-
SiO <sub>2</sub>	2,5	2 - 3	Sb	< 0,001	-
As	< 0,002	-	Te	< 0,0001	-
Cd	0,005	-	Ti	0,05	-
Cr	0,005	-	V	0,05	-

 Tabela 2. Analiza składu chemicznego metalurgicznego węglika krzemu [14]

# 2.2. Metody otrzymywania węglika krzemu

Metoda Achesona. Jest to najczęściej stosowana metoda wytwarzania węglika krzemu. Proces ten prowadzony jest w piecu oporowym Achesona. Schemat i zdjęcie pieca przedstawiono na rysunkach 1 i 2. Materiały wsadowe w tym procesie stanowią: koks naftowy o zawartości pyłu nie większej niż 1%, piasek kwarcowy o zawartości SiO<sub>2</sub> wynoszącej 98%, trociny drzewne oraz katalizator (NaCl, NaF). Materiały te, w stanie rozdrobnionym (granulacja od 0,5-2mm), po uprzednim wysuszeniu umieszcza się w osi pieca wokół rdzenia grzewczego, do którego doprowadza się prąd elektryczny przez elektrody zabudowane w bocznych ścianach poziomego pieca. Długości używanych pieców wahają się w granicach 10-20 m, a szerokość koryta wynosi około 2-3 m (por. rys. 1).

Proces ten przebiega w bardzo wysokich temperaturach (1900-2000°C). Zwykle proces nagrzewania pieca jest prowadzony w czasie ponad 24h, niezbędnym do osiągnięcia temperatury 2000°C. Maksymalna temperatura osiągana w najgorętszych obszarach pieca dochodzi do 2700°C [10].



*Rys. 1. Schemat pieca Achesona. 1 – rdzeń grzewczy, 2 – wsad reakcyjny, 3 – elektrody grafitowe, 4 – ściany czołowe, 5 – ściany amorfowe, 6 – ściany boczne* [10]



Rys. 2. Widok pieca Achesona podczas syntezy węglika krzemu [15]

Ze względu na małą przewodność wsadu pieca, występującą w zakresie niskich temperatur, w osi elektrod wzdłuż pieca tworzy się rdzeń przewodzący z pokruszonego grafitu elektrodowego. Na skutek ogrzewania, znajdujące się w składzie wsadu trociny

ulegają zwęgleniu, co pozwala na usunięcie części lotnych powstających w piecu. Dzięki tej reakcji i obecności katalizatora (chlorku sodu) z Fe i Al otrzymuje się SiC o bardzo dużej czystości. Węglik krzemu w tym procesie osadza się na grafitowym rdzeniu, przy czym najbliżej rdzenia otrzymuje się najczystszą odmianę grubokrystalicznej odmiany  $\alpha$ -SiC. Drugą warstwę stanowi drobnokrystaliczna odmiana  $\beta$ -SiC, będąca metalurgicznym gatunkiem węglika krzemu, a kolejna trzecia warstwa pozostaje nieprzereagowanym materiałem, jako tzw. siloksykon. Schemat przekroju poprzecznego uzyskiwanego bloku przedstawiono na rysunku 3 [16]. Niezależnie od korzyści technicznych, cechą opisanego procesu jest negatywny wpływ na środowisko naturalne, spowodowany wydzielaniem się bardzo dużej ilość tlenku węgla.



Rys. 3. Przekrój bloku produktów spieczonych w procesie wytwarzania SiC metodą Achesona [16]

Grubokrystaliczny węglik krzemu (α-SiC) podlega procesowi wzbogacania przez usunięcie AlSi i FeSi przy użyciu kwasu siarkowego oraz za pomocą elektromagnesów. Zabarwienie węglika krzemu jest uzależnione od ilości i rodzaju zanieczyszczeń.

*Metoda ESK.* Ze względu na konieczność ograniczenia zanieczyszczenia środowiska naturalnego, została opracowana zmodyfikowana metoda produkcji SiC, która opiera się na założeniach i zasadach procesu Achesona. W metodzie tej wprowadzono szereg zmian w budowie pieca, które mają za zadanie ograniczyć wydzielanie się tlenku węgla do atmosfery. W tym celu piec został uszczelniony specjalnymi powłokami z tworzyw sztucznych oraz wyposażony w instalację do odprowadzania gazów z pieca. Schemat produkcji SiC według metody ESK przedstawiono na rysunku 4 [14].



Rys. 4. Schemat budowy pieca w metodzie ESK, 1 - rdzeń grzewczy,  $2 - wsad reakcyjny, <math>3 - \alpha$  SiC grubokrystaliczny,  $4 - \beta$  SiC drobnokrystaliczny, 5 - zasilanie elektryczne, 6 - plastikowe przykrycie, <math>7 - gazy odlotowe, 8 - przepuszczalne dla gazów dno pieca [14]

*Metoda SHS*. Innym rozwiązanie wytwarzania węglika krzemu jest metoda syntezy wysokotemperaturowej o akronimie SHS. W tej metodzie uzyskuje się wprawdzie mniejsze ilości produktu ale o znacznie lepszej jakości w stosunku do opisanych. Zasada procesu wytwarzania SiC polega na wywołaniu w mieszaninie rozdrobnionego węgla i piasku samorozwijającej się syntezy wysokotemperaturowej, zachodzącej sposób praktycznie autonomiczny, która przebiega według następującej reakcji chemicznej

$$Si + C \rightarrow SiC + 73 \text{ kJ/mol}$$
 (2)

Syntezę SiC przeprowadza się w reaktorze przedstawionym schematycznie na rysunku 5. Reaktor ma wewnętrzną wykładzinę grafitową i jest wyposażony w system uzyskiwania próżni oraz w układ napełniania gazem przestrzeni roboczej. Zazwyczaj jest to grubościenny cylinder ze stali nierdzewnej o pojemności do 30 litrów chłodzony wodą. Umieszczony w środku zapalnik dzieli wnętrze cylindra na dwa obszary. Jeden przed zapalnikiem, w którym znajdują się materiały wsadowe oraz drugi za zapalnikiem, gdzie znajdują się gotowe produkty. Jako zapalnik używana jest cewka lub gorący drut wolframowy. Istnieje także odmiana tej metody VCS (Volume Combustion Synthesis), gdzie nagrzewanie materiału zachodzi w całej jego objętości, a nie miejscowo jak w SHS [17].

Proces produkcji składa się następujących etapów: suszenie uprzednio sproszkowanego węgla i krzemu, naważanie składników, mieszanie na mokro składników w celu uzyskania jednorodnej mieszaniny, umieszczenie mieszaniny w reaktorze, który następnie zostaje szczelnie zamknięty a w jego wnętrzu wytwarza się próżnię. Kolejnym etapem jest
napełnienie reaktora gazem obojętnym (Ar, N<sub>2</sub>) lub powietrzem, a następnie rozpoczyna się synteza w wysokiej temperaturze. Metoda ta jest również przedmiotem krajowego patentu PL 183937 "Sposób wytwarzania proszku węglika krzemu".



Rys. 5. Schemat reaktora do realizacji metody SHS. 1- murowana okładzina grafitowa, 2 – płaszcz wodny, 3 – składniki reakcji, 4 – zapalnik, 5 – SiC, 6 – wlot wody, 7 – wylot wody, 8 – wlot gazu, 9 – pompa próżniowa, 10 wylot gazu, 11 – manometr, 12 - zawór [17]

#### 2.3. Metalurgiczny węglik krzemu w procesie wytapiania żeliwa

Metalurgiczny węglik krzemu ma szereg właściwości, które z punktu widzenia metalurgii oraz jakości wytapianego żeliwa są bardzo pożądane. Należą do nich:

- bardzo mała zawartość szkodliwych pierwiastków śladowych co jest bardzo istotne w przypadku stosowania SiC jako nośnika węgla i krzemu (tab. 3). Niska zawartość zanieczyszczeń w węgliku krzemu, w porównaniu z tradycyjnymi dodatkami nawęglającymi oraz nośnikami krzemu, daje możliwość ograniczenia szkodliwych pierwiastków w składzie chemicznym produkowanego żeliwa. Stanowi to podstawowy argument uzasadniający zwiększenia udziału złomu stalowego w kompozycji wsadowej pieca [14,18].
- bardzo niska zawartość siarki, azotu oraz wodoru, co ilustrują dane zawarte w tabeli 5
   [18]. Z badań zawartych w literaturze wynika, iż użycie węglika krzemu w porównaniu z tradycyjnymi metodami nawęglania pozwala ograniczyć prawdopodobieństwo powstania nakłuć, dzięki ograniczeniu zawartości azotu i wodoru w żeliwie nawet przy ciągłym wzroście proporcji złomu stalowego w kompozycji wsadowej pieca [14].
- zwiększona odporność na działanie wilgoci, dzięki czemu reakcja absorpcja wodoru w porównaniu z innymi żelazostopami jest zahamowana [14].

Naźnik wagla	Zawartość poszczególnych pierwiastków					
NOSHIK węgia	C [%]	S [%]	N [ppm]	H [ppm]		
Elektrody grafitowe	99	0,05	150	100		
Kalcynowany koks naftowy	98	1,5	6000	15000		
Koks pakowy	98	0,4	7000	2000		
Metalurgiczny SiC	31	0,07	300	100		

Tabela 3. Zawartość siarki, wodoru i azotu w poszczególnych nośnikach węgla [14]

 praktyczna blokada powstanie fajalitu przez dodatek węglika krzemu w ilości około 2,5-5 kg na tonę wsadu na skutek silnej reakcję z tlenkiem żelaza, która ma postać:

$$SiC + FeO = Fe + Si + CO$$
 (3)

Fajalit, będący krzemianem żelaza  $Fe_2SiO_4$ , powstaje podczas wytopu żeliwa na skutek reakcji krzemionki SiO<sub>2</sub> z tlenkiem żelaza. Fajalit wywołuje niekorzystne zmniejszenie średnicy pieca, poprzez tworzenie bardzo trudnych narośli na jego ściankach [19,20].

- jest trwałym i stabilnym związkiem w atmosferze utleniającej, nawet powyżej 1500°C,
   dzięki warstwie SiO<sub>2</sub> na powierzchni węglika krzemu. Przekłada się to praktycznie na brak strat podczas używania go w procesie wytapiania żeliwa [18].
- węglik krzemu używany do produkcji żeliwa wytapianego w piecu elektrycznym lub żeliwiaku działa jako premodyfikator, wywołując wstępny efekt modyfikacji żeliwa. Bardzo ważnym aspektem jest powolne tempo zanikania efektu zarodkowania wywołanego dodatkiem SiC i zdecydowanie dłuższy czas działania w porównaniu do modyfikatorów na bazie żelazokrzemu [19].
- węglik krzemu według schematu fazowego w warunkach normalnego ciśnienia atmosferycznego nie topi się. W temperaturze powyżej 2760°C rozkłada się na parę krzemową oraz grafitową. W ciekłym stopie SiC jest powolnie rozpuszczany, co jest warunkiem efektu odtleniania [18].

Z analizy literatury wynika także, że węglik krzemu ma wpływ na strukturę żeliwa. Stwierdzono, że SiC jest źródłem bardzo dużej liczby zarodków krystalizacji [21,22,23]. Trwałość tych zarodków jest znacznie większa niż FeSi, gdyż węglik krzemu rozpuszcza się znacznie wolniej. Jest to bardzo ważny aspekt szczególnie w przypadku wytopu żeliwa na bazie złomu stalowego, gdzie zarodkowanie jest utrudnione. Mechanizm działania tego procesu nie jest jeszcze do końca wyjaśniony, chociaż stwierdzono formowanie się klastrów grafitowych wokół cząstek SiC, zachodzące podczas ich rozpuszczania w żeliwie, jako wynik lokalnego przesycenia kąpieli w węgiel i krzem. Klastry grafitowe odgrywają znaczącą rolę w procesie zarodkowania i tworzenia grafitu eutektycznego. Ich powstawanie ma również miejsce podczas rozpuszczania żelazokrzemu, ale ze względu na jego większą prędkość rozpuszczania, klastry te pozostają stabilne przez krótki okres. Podczas stosowania SiC powstałe klastry grafitowe utrzymują się znacznie dłużej, co pozwala na znaczne wydłużenie działania modyfikacji [22].

Powstanie grafitu wokół wielu klastrów cząstek SiC znacznie zmniejsza zawartość węgla w pozostałej kąpieli metalowej, co powoduje podniesienie temperatury likwidus i podniesienie temperatury, w której występuje zarodkowanie (obniżenie przechłodzenia). W konsekwencji sprzyja to powstaniu większej liczby komórek eutektycznych oraz ma wpływ na dopasowanie sieci krystalicznej węglika krzemu i ciekłego żelaza [24].

Na podstawie wielu badań można stwierdzić, że metalurgiczny węglik krzemu jest często dodawany jako premodyfikator wraz ze wsadem do pieca, nie tylko w celu zwiększenia liczby wydzieleń grafitu, ale również w celu ulepszenia kształtu i poprawy dystrybucji tych wydzieleń. Stwierdzono ponadto, że SiC, dzięki obniżeniu rekalescencji, zapobiega powstaniu zabieleń w strukturze odlewów cienkościennych [8,21,24,25]. Wpływa też pozytywnie na właściwości mechaniczne zwłaszcza w wytopach z dużym udziałem złomu stalowego w porównaniu z żelazokrzemem.

W badaniach przedstawionych w pracy [26] stwierdzono wpływ temperatury zalewania na płynność ciekłego metalu, zdolność do zabieleń jak i na twardość stopu. Przeprowadzone badania obejmowały dwie serie wytopów żeliwa szarego, do których wykorzystano taki sam procentowy udział materiałów wsadowych. Skład chemiczny i równoważnik weglowy (CE= 4,057 – 4,127%) w obu seriach wytopów był zbliżony. W pierwszej serii wytopów, do wsadu wprowadzano dodatek SiC, a w drugiej dodatek FeSi. Wytopy prowadzono w piecu elektrycznym indukcyjnym o pojemności 25 kg, przy różnych temperaturach zalewania (1350–1500°C). Na podstawie przeprowadzonych badań i obliczeń stwierdzono, że zarówno w wytopach z dodatkiem SiC jak i FeSi, wraz ze wzrostem temperatury rosła zdolność do zabielenia oraz następowało zdecydowane zwiększenie płynności ciekłego metalu i nieznaczne zwiększenie twardości (por. rys. 6) [26]. Jednocześnie wykazano, że przez wprowadzenie do wsadu węglika krzemu wytapiane żeliwo wykazuje się lepszą płynnością, mniejszą zdolnością do zabieleń, oraz niższą twardością w całym zakresie badanych temperatur, w porównaniu z wytopami wykonanymi z dodatkiem FeSi. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono również, że żeliwo szare z dodatkiem SiC ma średnio o 25% większą ilość grafitu płatkowego typu A w całym zakresie badanych temperatur zalewania, który jest bardziej równomiernie rozmieszczony niż w żeliwie z dodatkiem FeSi.



Rys. 6. Porównanie wpływu dodatku SiC i FeSi na (a) płynność; (b) zdolność żeliwa do zabieleń; (c) twardość żeliwa szarego zalewanego w różnych temperaturach [26]

W pracach [7,25,27] przedstawiono opisy i wyniki badań dwóch serii wytopów żeliwa sferoidalnego o zbliżonym składzie chemicznym, mających różny udział materiałów wsadowych. W każdym wytopie użyto innego udziału surówki i złomu stalowego oraz dodatku SiC lub FeSi. Badania prowadzono w piecu elektrycznym indukcyjnym o pojemności 30 kg. Podstawowym celem badań była ocena wpływu zastosowanych materiałów wsadowych na strukturę wytapianego żeliwa sferoidalnego. Na podstawie tych badań stwierdzono większą zawartość ferrytu w strukturze wytapianego żeliwa z dodatkiem SiC w porównaniu z FeSi (rys.7a). Podobna sytuacja dotyczyła także wydzieleń grafitu, gdzie odnotowano zdecydowany wzrost ich liczby w przypadku żeliwa sferoidalnego z dodatkiem węglika krzemu w obu seriach prowadzonych wytopów (rys. 7b).

Przy porównywalnym, względnie dużym udziale złomu stalowego we wsadzie, bardziej widoczną poprawę właściwości wytrzymałościowych uzyskano w żeliwie z dodatkiem SiC.



Rys. 7. Porównanie wyników badań ilościowej oceny mikrostruktury odlanych próbek żeliwa sferoidalnego z udziałem we wsadzie SiC oraz FeSi. Oznaczenia: (a) zawartość ferrytu w strukturze, (b) zawartość wydzieleń grafitu [27]

#### 3. Stopień przyswajania węgla i krzemu z SiC przez ciekły metal

Stopień (efektywność) przyswajania węgla i krzemu z SiC przez ciekły metal w procesie wytapiania stopu jest istotnym wskaźnikiem charakteryzującym proces wprowadzania dodatków stopowych w celu uzyskania zamierzonego składu chemicznego wytapianego żeliwa, zarówno z technologicznego jak i ekonomicznego punktu widzenia. Zarówno sprawność nawęglania (E<sub>C</sub>) oraz przyswajania przez ciekły metal krzemu (E<sub>Si</sub>) można określić zależnością ogólną w postaci[3,28]:

$$E_c = M_m \cdot \frac{\Delta C}{M_c} \cdot 100\%$$
<sup>(4)</sup>

gdzie: EC (ESi)– sprawność nawęglania lub przyswojenia krzemu w odniesieniu do czystego węgla lub krzemu wprowadzonego w postaci SiC,  $M_m$  – masa metalu,  $\Delta C$  ( $\Delta Si$ ) – przyrost odpowiednio: węgla lub krzemu w ciekłym metalu,  $M_C$  ( $M_{Si}$ ) – przeliczona masa czystego węgla lub krzemu wprowadzonego do wsadu.

Zależność ta pozwala na określenie efektywności nawęglania oraz przyswajalności krzemu, a w konsekwencji na określenie efektywności wprowadzania węglika krzemu. Stopień przyswajania zależy od temperatury żeliwa, rodzaju dodatku i równoważnika węglowego żeliwa wyjściowego oraz od wielkości ziaren. Osiągane wartości tego parametru są uzależnione także od specyfiki prowadzenia wytopu w danej odlewni, gdyż wprowadzenie samego węglika krzemu nie zapewnia odpowiedniej zawartości węgla. Dlatego w procesie wytopu żeliwa ze zmniejszoną ilością surówki we wsadzie należy również wprowadzić

nawęglacz. Dobór odpowiednich nawęglaczy stosowanych przy wytapianiu żeliwa w piecach indukcyjnych jest opisany w literaturze [4,5,28].

W Katedrze Odlewnictwa Politechniki Śląskiej prowadzono badania mające na celu określenie stopnia przyswojenia węgla i krzemu z SiC, przy jego wprowadzaniu do stałego wsadu oraz na powierzchnię ciekłego metalu, wyniki których zamieszczono w tabeli 4. W trakcie realizacji badań przeprowadzono wytopy żeliwa szarego gatunku GJL 200 i GJL 250 na bazie złomu stalowego (bez udziału surówki) o różnym składzie chemicznym. We wszystkich wytopach uzupełniano zawartość krzemu dodając węglik krzemu do stałego wsadu lub na powierzchnię ciekłego metalu (SiC\_m1\_pow). W badaniach zastosowano czarny SiC\_cz i metalurgiczny węglik krzemu (SiC\_m1 i SiC\_m2). Przewidywany niedobór węgla korygowano grafitem syntetycznym. Wytopy realizowano w piecu indukcyjnym tyglowym wysokiej częstotliwości o pojemności 20kg [29].

 Tabela 4. Efektywność nawęglania i przyswojenia krzemu przy wprowadzaniu SiC do stałego wsadu i na powierzchnię ciekłego metalu [29]

Rodz	zaj M <sub>m</sub>	$M_{SiC}$	$\Delta C$	ΔSi	$E_{Si}$	E <sub>C</sub>
SiC	C kg	[g]	[%]	[%]	[%]	[%]
SiC_m1	10,2	0,82	1,700	4,32	94,77	87,02
SiC_m1	10,2	0,40	0,793	1,97	88,60	83,22
SiC_m2	10,2	0,35	0,910	1,14	58,59	98,22
SiC_m2	10,0	0,35	0,918	1,05	52,91	97,14
SiC_cz	10,2	0,34	0,932	1,92	85,71	97,08
SiC_m1	pow 9,3	0,32	0,325	0,80	41,01	34,98

Z przeprowadzonych badań wynika, że znacznie większą skutecznością wprowadzania węglika krzemu charakteryzuje się sposób jego dozowania do stałego wsadu w porównaniu z wprowadzaniem na powierzchnię metalu (kolejne pięć wierszy tabeli pomiarów). Potwierdzają to wszystkie wartości stopni przyswojenia węgla i krzemu, uzyskane przy dozowaniu tych dodatków do wsadu, jak również brak nieprzereagowanego SiC na powierzchni ciekłego metalu po roztopieniu wsadu. Przy wprowadzaniu SiC na powierzchnię ciekłego metalu uzyskiwana efektywność wykorzystania węgla i krzemu jest dwukrotnie mniejsza, a jej wizualnym przejawem jest znaczna część nieprzereagowanego węglika krzemu pozostająca na powierzchni kąpieli metalowej pomimo dodatkowego jej mieszania przez 10 min.

#### 4. Zastosowanie węglika krzemu przy wytapianiu żeliwa sferoidalnego

W ramach realizacji badań wykonano wytopy dwóch gatunków żeliwa sferoidalnego; GJS 400–15 oraz GJS 500–7. Wytopy prowadzono przy różnych udziałach materiałów wsadowych (surówka, złom stalowy i złom obiegowy). Niedobór krzemu uzupełniano przez wprowadzenie żelazokrzemu FeSi75 lub metalurgicznego węglika krzemu SiC. Deficyt węgla wynikający ze zmniejszenia udziału surówki odlewniczej i zastąpienia go złomem stalowym korygowano grafitem syntetycznym. Wytopy prowadzono w piecu elektrycznym indukcyjnym sieciowej częstotliwości o pojemności tygla umożliwiającej wytapianie do 2300 kg ciekłego żeliwa. Zestawienie materiałów wsadowych wybranych wytopów zamieszczono w tabeli 5 [29].

		Materiał wsadowy			Dodatki				
III waat	Gatunek	Sur. sp.	Zs1	Zs2	Zob.	Naw.	FeSi	SiC	Cu
wyt.		[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg	[kg]
1	CIS 400	1200	200	-	700	-	-	-	0
2	- 015 400-	200	-	900	1100	40	8	10	0
3	13	-	-	1200	1000	45	-	20	0
4	C IS 500	500	800	-	900	40	-	-	5
5	- 035 300- 7	200	800	300	900	50	8	10	5
6	- /		800	500	900	50	-	20	5

Tabela 5. Zestawienie materiałów wsadowych dla żeliwa GJS 500 – 7 [29]

Do wytopów zastosowano: surówkę specjalną (Sur. sp.) o zawartości: 3,5-4,5% C, 0,5-1,0% Si, 0,05% Mn, 0,05%P oraz 0,02%S, złom szyn kolejowych (Zs1) o składzie chemicznym: 0,62-0,80%C, 0,15-0,58% Si, 0,70-1,20% Mn, 0,008-0,025% S, 0,025% P, odpady blach głębokotłocznych (Zs2) o zawartości: 0,028% C, 0,009% Si, 0,025% Mn, 0,020% S, 0,020% P. Złom obiegowy (Zob) stanowił własny złom żeliwa sferoidalnego odpowiedniego gatunku (GJS 400-15 lub GJS 500-7).

Zastosowany w wytopach metalurgiczny węglik krzemu zawierał: 85% SiC, 1,5-2,5% C, 4,58% Si, 1-2% Fe, 3-6% SiO<sub>2</sub>, a żelazokrzem posiadał następujący skład chemiczny: 75,09% Si, 1,49% Al, 0,145%C, 0,026% P, 0,007% S, 0,77% Ca.

Do nawęglania zastosowano grafit syntetyczny o zawartości:  $C_{min} - 94\%$ ,  $S_{max} - 0,1\%$ , max. zaw. popiołu – 2%, max. wilgotność – 1%, max. ilość części lotnych - 1%.

Po roztopieniu wsadu i uzupełnieniu wymaganych pierwiastków stopowych odlewano próbkę do badania składu chemicznego. Następnie metal z pieca przelewano porcjami do kadzi zabiegowej, w której prowadzano proces sferoidyzacji oraz modyfikacji. Sferoidyzację

prowadzano metodą Sandwich przy zastosowaniu zaprawy FeSiMg6Cer, a modyfikację poprzez wprowadzenie podczas przelewania ciekłego metalu z kadzi reakcyjnej po zabiegu sferoidyzacji do kadzi zalewowej, modyfikatora SB5.

Wyniki analizy chemicznej żeliwa przed procesem sferoidyzacji przedstawiono w tabeli 6 (żeliwo wejściowe) i tabeli 7 (żeliwo wyjściowe).

Tubela 0. Wyni	ĸi unuii∠y che	micznej zeliwa	wejsciowego	(przeu procese	m sjeroiuy2uc	[1] [2]	
nr	С	Si	Mn	Р	S	Cr	Cu
wytopu	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
1	3,85	1,54	0,26	0,027	0,020	0,027	0,05
2	3,84	1,54	0,28	0,026	0,018	0,034	0,12
3	3,90	1,34	0,18	0,020	0,018	0,027	0,03
4	3,89	1,35	0,41	0,036	0,018	0,042	0,28
5	3,78	1,38	0,45	0,033	0,026	0,042	0,32
6	3,83	1,63	0,48	0,024	0,023	0,040	0,39

Tabala 6 Wyniki analizy chamicznaj żaliwa wajściowago (przed procesam starojdyzacji) [20]

Tabela 7. Wyniki analizy chemicznej żeliwa wyjściowego (po procesie sferoidyzacji) [29]								
nr wytopu	C [%]	Si [%]	Mn [%]	P [%]	S [%]	Cr [%]	Cu [%]	Mg [%]
1	3,48	2,53	0,25	0,028	0,011	0,031	0,06	0,052
2	3,68	2,66	0,28	0,027	0,012	0,035	0,12	0,058
3	3,72	2,55	0,18	0,020	0,010	0,028	0,03	0,058
4	3,66	2,45	0,40	0,032	0,014	0,045	0,28	0,042
5	3,50	2,47	0,44	0,028	0,015	0,042	0,32	0,046
6	3,64	2,46	0,48	0,024	0,016	0,041	0,39	0,044

Analizując skład żeliwa sferoidalnego przedstawiony w tabelach 6 i 7 można stwierdzić, że w porównaniu do żeliwa wyjściowego nastąpił spadek zawartości wegla w zakresie 0,16 -0,37%, wynikający z wypalania tego pierwiastka. W trakcie sferoidyzacji uległa zwiększeniu zawartość krzemu w zakresie 0,8 - 1,21%, będąca konsekwencją dużej, bo wynoszącej 40-45% zawartości Si w zaprawie magnezowej oraz w modyfikatorze (ok. 75% Si). We wszystkich wytopach zawartość magnezu zmieniała się w zakresie 0,042-0,058%.

#### 4.1. Właściwości mechaniczne

Pomiary wytrzymałości na rozciąganie oraz pomiary twardości przeprowadzono na próbkach o średnicy 14 mm i długości 84 mm, z uchwytami gwintowanymi, wyciętych z wlewków próbnych oddzielnie odlanych w formach piaskowych w kształcie litery Y.

nr	<u>i mechaniczne wytopic</u> Rm	<u>nego zeliwa sjerolaali</u> A5	Rp <sub>0.2</sub>	HB
wytopu	MPa	%	MPa	-
1	474	23,5	336	171
2	470	23	329	170
3	441	18	306	161
4	542	16,5	359	187
5	509	8	365	191
6	551	16	380	191

Pomiary twardości wykonano metodą Brinella. Uzyskane wyniki pomiarów przedstawiono w tabeli 8.

#### 4.2. Badania mikrostrukturalne

Niezwykle ważnym zagadnieniem w procesie oceny żeliwa sferoidalnego jest analiza jego struktury. Dotyczy to zarówno wydzieleń grafitu jak również osnowy. Konsekwencją ilości wydzieleń grafitu i ich kształtu oraz różnej ilości ferrytu i perlitu w strukturze są określone właściwości wytrzymałościowe. O strukturze decydują oprócz składu chemicznego wytapianego żeliwa warunki odprowadzania ciepła, zależne od kształtu odlewu i zastosowanej masy formierskiej.

Dla części wytopów z różną zawartością SiC we wsadzie przeprowadzono obserwacje przełomów próbek na mikroskopie elektronowym skaningowym. Obrazy przełomów przedstawiono na rys. 8 - 11.



Rys. 8. Obrazy przełomów próbki 1



Rys. 9. Obrazy przełomów próbki 3





Rys. 10. Obrazy przełomów próbki 4



Rys. 11. Obrazy przełomów próbki 6

Analiza przełomów wybranych próbek wnosi szereg informacji na temat uzyskanej morfologii powierzchni wydzieleń grafitu. W próbkach analizowanych na zdjęciach rys. 8-9, pobranych z żeliwa gatunku GJS 400-15, można zauważyć podobne cechy morfologiczne wydzieleń grafitu. Kolejne przyrastające warstwy są stosunkowo duże, czyniąc obserwowaną powierzchnię grafitu "gładką". Zaobserwowano nieciągłości pomiędzy warstwami mają postać głębokich pęknięć. Jednak nie można jednoznacznie stwierdzić czy obserwowane nieciągłości są efektem procesu krystalizacji grafitu (procesu wzrostu wydzielenia jak i hamowania wzrostu poprzez wbudowywanie w sieć krystalograficzną pierwiastków sprzyjających sferoidyzacji) czy są one efektem uszkodzenia mechanicznego grafitu podczas przygotowania przełomu próbki.

Morfologia powierzchni wydzieleń grafitu dla próbek żeliwa GJS 500-7 jest odmienna. Widoczne są drobne warstwy krystalizującego grafitu (rys. 10-11). Przyrastające warstwy mają stosunkowo małe rozmiary, tworzą na powierzchni wydzielenia sferoidalnego swoisty łuskowaty pancerz. Powodem takiej budowy może być wpływ materiałów wsadowych, dodatków stopowych, które przekładają się na parametry wzrostu wydzielenia z jednoczesnym uwzględnieniem procesów wzrostu i hamowania dla głównych kierunków krystalograficznych grafitu.

Dokładna analiza tak złożonych procesów jest jednak trudna do interpretacji, zwłaszcza w odniesieniu do wyników badań uzyskanych z eksperymentu prowadzonego w warunkach przemysłowych. Przeprowadzone badania metalograficzne z zastosowaniem mikroskopii skaningowej potwierdziły wysoki udział sferoidalnych wydzieleń grafitu w analizowanych wytopach.

#### 5. Podsumowanie i wnioski

W analizowanych badaniach prowadzono wytopy żeliwa ferrytycznego (GJS 400 – 15) i perlityczno-ferrytycznego (GJS 500 – 7) bez udziału surówki specjalnej we wsadzie oraz z jej zmiennym udziałem. Badania właściwości wytrzymałościowych i struktury wykazały, że we wszystkich wytopach uzyskano żeliwo sferoidalne spełniające zakładane wymagania normy.

Skład chemiczny wytapianego żeliwa, niezależnie od różnych proporcji składników wsadu, charakteryzuje się bardzo małym zakresem zmienności poszczególnych pierwiastków. Uzyskano bardzo niską zawartość siarki i fosforu we wszystkich wytopach, co jest konsekwencją również niskiej zawartości tych pierwiastków zarówno w surówce jaki i złomie

stalowym. Analizując zawartość pierwiastków "śladowych" B, Cr, V, Ti, As, nie ujętych w tabelach, a mogących pojawić się w wytopie np. w wyniku wprowadzenia SiC nie stwierdzono ich wzrostu w porównaniu do wytopu realizowanego na bazie surówki. W przypadku żeliwa ferrytycznego szczególne znaczenie posiada złom stalowy, który musi charakteryzować się bardzo małą zawartością manganu. Badania wykazały, że odpowiedni złom i jego właściwa selekcja pozwalają na uzyskanie zawartości Mn w wytopie nawet poniżej 0,3%, co w połączeniu z niską zawartością Cu, Sb, Ni i odpowiednią zawartością Mg zapewnia uzyskanie struktury ferrytycznej.

Zawartość magnezu w wytopie zmieniająca się w zakresie 0,042 – 0,058% zapewniła uzyskanie bardzo wysokiej jakości żeliwa sferoidalnego. O stabilności składu chemicznego świadczy również współczynnik nasycenia eutektycznego, który zmieniał się w bardzo wąskim zakresie 0,977 – 1,045, co oznacza, że wytopione żeliwo miało skład okołoeutektyczny, zapewniający uzyskanie dobrej jakości odlewów. W przeprowadzonych wytopach nie stwierdzono wpływu różnej zawartości materiałów wsadowych jak i SiC na skład chemiczny wytopionego żeliwa.

Bardzo ważnym zagadnieniem w procesie wytwarzania odlewów jest uzyskanie odpowiednich właściwości mechanicznych. W trakcie badań wytapiano żeliwo gatunku GJS 400–15 i GJS 500–7. Analizując właściwości żeliwa należy stwierdzić, że otrzymana wytrzymałość na rozciąganie (HB = 154 - 174), osiągnięta we wszystkich wytopach przewyższa wymagania określone w normie [30]. Dotyczy to również umownej granicy plastyczności, wydłużenia i twardości.

W przeprowadzonych wytopach nie stwierdzono wpływu zmiany proporcji udziału surówki i złomu stalowego oraz SiC w materiałach wsadowych na uzyskane wartości właściwości wytrzymałościowych.

Przeprowadzone badania mikrostruktury pozwoliły na podstawie obrazów struktur uzyskanych na mikroskopie świetlnym i skaningowym stwierdzić, że we wszystkich przypadkach otrzymano wydzielenia grafitu w postaci kulistej, równomiernie rozmieszczonej w próbce. Osnowa dla żeliwa GJS 400 -15 jest ferrytyczna, natomiast dla żeliwa GJS 500 – 7 ferrytyczno–perlityczna.

Podobne cechy morfologiczne wydzieleń grafitu stwierdzono przy analizie przełomów wybranych próbek na mikroskopie skaningowym. Kolejne warstwy przyrastających płatków grafitu są stosunkowo duże, co powoduje że powierzchnia kulek jest gładka. Dla próbki 6 przyrastające warstwy płatków grafitu są większe, tworząc na powierzchni wydzielenia sferoidalnego "popękaną" powierzchnię. Powodem tej budowy może być wpływ SiC, którego

większy udział może powodować zmianę parametrów wzrostu i hamowania dla głównych kierunków krystalograficznych grafitu.

Na podstawie przeprowadzonych badań, obliczeń i analiz otrzymanych wyników wysnuto następujące wnioski:

- Można prowadzić wytop żeliwa sferoidalnego ferrytycznego i perlityczno-ferrytycznego bez udziału surówki we wsadzie zapewniając uzyskanie wysokich właściwości mechanicznych i odpowiednią strukturę tych stopów.
- 2. Wprowadzenie do wytopu SiC w badanym zakresie (do 0,91%) umożliwia zwiększenie zawartości węgla i krzemu nie powodując wzrostu zanieczyszczeń w stopie.
- Przez zwiększenie dodatku SiC do wsadu można powodować zwiększenie ilości i wielkości wydzieleń grafitu, a także wpływać na zmianę charakteru krzepnięcia stopu, mechanizm wzrostu sferoidów grafitu oraz ciągłość ich powierzchni.
- 4. Wpływ dodatku SiC i wyeliminowanie surówki we wsadzie wpływa korzystnie na zmniejszenie kosztów wytopu ciekłego metalu, przy zachowaniu bardzo wysokich właściwości mechanicznych oraz stałym zużyciu energii elektrycznej i stałym czasie wytopu [29].

Na podstawie całościowych wyników badań można stwierdzić, że zaznaczone w tytule opracowania monograficznego zastosowanie węglika krzemu w procesie wytapiania żeliwa w piecach elektrycznych wpłynęło pozytywnie na badane stopy pod względem technologicznym i ekonomicznym.

#### Literatura

- Census of World Casting Production, Total Casting Tons Hits 112 Million, Worldwide casting production growth slowed but still reported a 2.6% increase in 2018, Modern Casting Staff Report, Modern Casting, December 2019, https://www.moderncasting.com/issues/december-2019 (21.04.2020)
- [2] Janerka, K., Bartocha, D. & Szajnar, J. (2009). Quality of carburizer and its influence of carburization process. *Archives of Foundry Engineering*. 9(3), p. 249-254.
- [3] Stojczew, A., Janerka, K., Jezierski, J., Szajnar, J. & Pawlyta, M., (2014). Wytapianie żeliwa syntetycznego z wykorzystaniem węglika krzemu. *Archives of Foundry Engineering*. Wyd. PAN Katowice, 1(3), 77-82.
- [4] Janerka, K. (2013). Oddzaływanie nawęglaczy na strukturę i właściwości żeliwa. Wydawnictwo Archives of Foundry Engineering. Katowice-Gliwice 2013.
- [5] Janerka, K., Pawlyta, M., Jezierski, J., Szajnar, J. & Bartocha, D. (2014). Carburizers properties transfer into a structure of melted cast iron. *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 214, p. 794-801.
- [6] Janerka, K., Jezierski, J., Bartocha, D. & Szajnar J. (2013). Heredity of the Structure and Properties of Grey Iron Melted on Basis of Steel Scrap. Advanced Materials Research. Vol 622-623, p. 685-689.
- [7] Vaśko, A. (2010). Microstructure and mechanical properties of synthetic nodular cast iron. *Archives of Foundry Engineering*. 10(1)/2010, p. 93-98.
- [8] Onsoien, M.I., Skaland, T. (2001). Preconditioning of Gray Iron Melts using Ferrosilicon or Silicon Carbon American Foundry Society.
- [9] Benecke, T., Ta,, A.T., Kahar,, G., Schubert, W.D. & Lux, B. (1987). Auflosenverhalten und vorimpfeffekt von SiC in Gusseinsenschmeltzen", *Giesserei*, vol. 74, no. 10, pp 301-306.

- [10] Piech, J. (2001). *Piece ceramiczne i szklarskie*, Wydanie drugie poszerzone i poprawione, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, Kraków.
- [11] http://www.fram.net.pl/produkty/proszki-scierne/wglik-krzemu.html (21.04.2020)
- [12] Dudyk, M. (2000). Zastosowanie węglika krzemu do wytopu żeliwa szarego w żeliwiaku, Solidification of Metals and Alloys, Wyd. PAN Katowice, vol. 2, no. 42/2000.
- [13] https://www.fiven.com/products/sikar-metallurgical/ (21.04.2020)
- [14] Benecke, T. (1981). Metallurgical silicon carbide in electric furnace and cupola furnace. *Giesserei* 68, Nr. 12 p. 344-349.
- [15] Niżankowski, C. & Kazimierski, P. (2015). Trendy rozwojowe ścierniw z węglika krzemu, Mechanik, nr 8-9, s. 237-243.
- [16] Schmidt-Szałowski, K., Szafran, M., Sentek, J., Bobryk, E. (2013). *Technologia chemiczna*, Wyd. Nauk PWN.
- [17] Mukasyan, A.S. Combustion Synthesis of Silicon Carbide, https://www.researchgate.net/publication/ 221911715\_Combustion\_Synthesis\_of\_Silicon\_Carbide (21.04.2020)
- [18] Benecke, T. (1981). Deoxidation of steel melts with metallurgical silicon carbide. Metallurgical Plant and Technology Nr. 5.
- [19] Cabanne, P.M. Use of silicon carbide in the induction furnace. Sorelmetal. www.sorelmetal.com/en/publi/PDF/099\_(2006).pdf., dostęp 10.10.2017.
- [20] Jacob K.T., Kale G.M. & Iyengar G.N.K. (1989). Chemical Potentials of Oxygen for Fayalite Quartz-Iron and Fayalite-Quartz-Magnetite Equilibria. *Metallurgical Transactions B*, vol 20B. October 1989.
- [21] Vaśko, A. (2010). Microstructure and mechanical properties of synthetic nodular cast iron. *Archives of Foundry Engineering*. 10(1), p. 93-98.
- [22] Yunes Rubio, R., Hong L., Saha-Chaudhury N. & Bush, R. (2006). Dynamic Wetting of Graphite and SiC by Ferrosilicon Alloys and Silicon at 1550°C. *ISIJ International*, 46(11), p.1570-1576.
- [23] Perzyk, M., Waszkiewicz, S., Kaczorowski, M., Jopkiewicz, A. (2004). Odlewnictwo. Wydawnictwo WNT Warszawa.
- [24] Riposan, I., Chisamera, M. & Stan, S. (2013). Enhanced Quality in Electric Melt Iron. ISIJ International, 53(10), pp. 1683-1695.
- [25] Vaśko, A. (2008). Influence of SiC Additive on Microstructure and Mechanical Properties of Nodular Cast Iron. *Materials Science*, 14(4), ISSN 1392 – 1320.
- [26] Edalati, K., Akhlaghi, F. & Nili-Ahmadabadi, M. (2005). Influence of SiC and FeSi addition on the characteristics of gray cast iron melts poured at different temperatures. *Journal of Materials Processing Technology*. 160, 183-187.
- [27] Vaśko, A. (2012). Influence of Charge Composition on Microstructure of Nodular Cast Irons after Heat Treatment. *Transfer inovacii* 22.
- [28] Janerka, K., Jezierski, J., Szajnar, J. & Bartocha, D. (2012). Wytapianie żeliwa szarego i sferoidalnego bez surówki. Archives of Foundry Engineering. 12(SI 1)
- [29]Kostrzewski, Ł. (2018). Rola węglika krzemu w procesie wytwarzania żeliwa sferoidalnego z wykorzystaniem pieca indukcyjnego, Praca doktorska, AGH Kraków.
- [30] Polska Norma: PN-EN 1563, Odlewnictwo, Żeliwo Sferoidalne. PKN Warszawa 2014.

#### **USE OF THE SILICON CARBIDE IN PROCESS**

#### **OF CAST IRON MELTING IN ELECTRIC FURNACES**

#### Abstract

The chapter presents the methods of the metallurgical silicon carbide production, its properties, and the influence of its addition on the liquid alloy quality. The issues of grey and ductile cast iron based on various charging materials composition with a different share of the pig iron and silicon carbide or ferrosilicon addition were presented. The melts were conducted in the electric induction furnaces in the laboratory and industrial conditions. The analysis of the carburization efficiency and silicon increase was carried out as well as the influence of the silicon carbide on the properties and microstructure of the manufactured cast iron.

Keywords: grey iron, ductile iron, silicon carbide, cast iron melting

### BIEŻĄCA OCENA STOPNIA ZREGENEROWANIA MASY ZUŻYTEJ ZE SPOIWEM ORGANICZNYM W PROCESIE REGENERACJI MECHANICZNEJ

#### RAFAŁ DAŃKO<sup>1</sup>\*, ADAM PIETRZAK<sup>2</sup>

<sup>1</sup> AGH Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, <sup>2</sup> Hüttenes-Albertus Polska Sp. z o.o., ul. Metalurgiczna 15F, 20-234 Lublin \*Kontakt korespondencyjny: <u>rd@agh.edu.pl</u>

#### Streszczenie

W rozdziale przedstawiono metodę bieżącej oceny jakości regeneratu z procesu regeneracji mechanicznej, z zastosowaniem tryboelektrycznego systemu pomiaru ilości pyłów w przewodzie odpylającym urządzenie do regeneracji. Na podstawie przeprowadzonego on-line pomiaru ilości pyłów generowanych w każdym cyklu procesu regeneracji masy zużytej oraz post-procesowego określenia strat prażenia i struktury ziarnowej usuniętych pyłów uzupełniano dane zgromadzone dla danego rodzaju masy w szerokim zakresie kontrolowanych parametrów obróbki procesowej. Jako główne kryterium pozytywnej oceny przebiegu procesu przyjęto nieprzekroczenie dopuszczalnej wartości strat prażenia oraz zbliżoną do świeżego piasku frakcję główną zregenerowanej osnowy (regeneratu). W ramach prezentowanych badań opracowano urządzenie do regeneracji mechanicznej-wirnikowej, pracujące w systemie okresowym, w którym zastosowano możliwość zmiany intensywności i czasu obróbki regeneracyjnej oraz tryboelektryczny system pomiaru ilości pyłów. Badania przeprowadzono stosując zużytą masę formierską z żywicą fenolowo rezolową Carbophen 5692, utwardzaną CO<sub>2</sub>, będącą reprezentantem grupy mas o mniej szkodliwym oddziaływaniu na otoczenie, dla których odzyskiwanie osnowy kwarcowej przez regenerację jest trudniejsze, a ponadto wymaga większej dbałości o kontrolę parametrów procesu obróbki regeneracyjnej i jakości regeneratu.

*Słowa kluczowe:* recycling, masa formierska, gospodarka obiegu zamkniętego

#### 1. Wprowadzenie

W procesie wykonywania odlewów w formach piaskowych, z wykorzystaniem mas jednorazowego użytku, których spoiwem są utwardzane chemicznie żywice różnego rodzaju, pojawia się pojęcie recyklingu osnowy mas formierskich. Recykling osnowy jest ważnym zagadnieniem dla racjonalnej gospodarki piaskiem formierskim, jako głównym tworzywem mas formierskich i rdzeniowych ze spoiwami chemicznymi.

nazywany dalej jako proces recyklingu osnowy, którego schemat można zilustrować jak na rysunku 1. Symbolami I-IV zaznaczono etapy recyklingu osnowy, kluczowe dla prowadzenia procesów technologicznych w odlewni, związanych z jakością odlewów i prawidłową gospodarką materiałami formierskimi [5].



Rys. 1. Schemat procesu recyklingu osnowy mas formierskich z żywicami: I – przygotowanie masy formierskiej i rdzeniowej, osnowa: świeży piasek formierski i/lub mieszanina piasku świeżego i po regeneracji, spoiwo: żywice chemoutwardzalne; II – podstawowe operacje technologiczne: wykonanie form i rdzeni, zalewanie, krzepnięcie i stygnięcie odlewów, wybijanie masy i odlewów, III - rozbrylanie i przygotowanie masy zużytej do procesu regeneracji osnowy, IV – proces regeneracji osnowy, odpylanie i wyodrębnienie klas ziarnowych użytecznych technologicznie. Inne oznaczenia: MF – masa formierska, MR – masa rdzeniowa, R – regenerat, W – odpad [5]

Regeneracja zużytej osnowy, polegająca na jej uwolnieniu z zużytego materiału wiążącego, stanowi w procesie recyklingu etap decydujący o właściwościach odzyskanej osnowy (regeneratu), stosowanej jako pełny lub częściowy substytut świeżego piasku kwarcowego w masach formierskich ze spoiwem żywicznym. Ze względów ekonomicznych, najczęściej stosowaną w praktyce odmianą regeneracji jest metoda mechaniczna, w której następuje usunięcie z powierzchni ziarna części zużytego materiału wiążącego jako wynik zachodzących w danym urządzeniu elementarnych procesów ocierania, ścierania i kruszenia.

W literaturze publikacje D. Boenischa [1], Polzina i Tilcha [16], Leidela 10,11], J. i R. Dańko wraz ze współautorami [3-5], Łucarza [13] oraz innych [2,6-8,12,14-19], traktują procesy regeneracji jako swoiste odmiany sposobu uwalniania osnowy masy z otoczki zużytego materiału wiążącego, które zachodzą niezależnie od rodzaju obróbki regeneracyjnej. Z uwagi na różne możliwości realizacji uwalniania osnowy mogące zachodzić w środowisku suchym lub mokrym, w temperaturze otoczenia lub znacznie od niej odmiennej, zarówno w górę (regeneracja termiczna) albo w dół (regeneracja kriogeniczna), praktycznie do chwili obecnej nie został opracowany uniwersalny model obejmujący ilościowy opis wszystkich zjawisk wykorzystywanych w znanych procesach regeneracji. Dotyczy to zarówno wcześniejszych prac własnych [3-5], jak również innych prac [10-12], w których przedstawiono badania procesu uwalniania osnowy z otoczki zużytego materiału wiążącego, w tym wykorzystanie pomiaru ilości pyłów generowanych w procesie regeneracji do opracowania metod oceny stopnia uwolnienia i oczyszczenia regeneratu. Opisane metody stanowią uzupełnienie metod instrumentalnych służących do oceny jakości regeneratu. Pozwalają, z wystarczająca dla praktyki dokładnością określić stopień zregenerowania mas zużytych z lepiszczem oraz ocenić skuteczność urządzeń regenerujących. Warto odnotować badania modelowe wytrzymałości masy z lepiszczem oraz innymi materiałami wiążącymi prowadzone przez autorów prac [13,17], których badania nie dotyczyły bezpośrednio mechanizmu uwalniania ziaren osnowy z otoczek zużytego materiału wiążącego, to jednak stanowią ważny element dyskusji teoretycznej nad mechanizmami destrukcji zachodzącymi w procesach regeneracji mechanicznej i termicznej.

Wykazano, że w procesie regeneracji mechanicznej mas zużytych ze spoiwem organicznym nie uzyskuje się całkowitego oczyszczenia osnowy z pozostałości spoiwa, jak to ma miejsce przy regeneracji termicznej tych mas. W pewnym stopniu ogranicza to zastosowanie regeneratu, głównie do sporządzania nowych mas formierskich lub rdzeniowych z takim samym rodzajem spoiwa jakie było w masie zużytej. Argumentem, który przemawia za stosowaniem tego sposobu obróbki regeneracyjnej osnowy kwarcowej są stosunkowo niskie koszty tej metody oraz możliwość jej aplikacji praktycznie do każdego rodzaju masy zużyte.

Oferowane aktualnie rozwiązania systemów regeneracji nie stwarzają możliwości monitorowania *on line* jakości odzyskiwanej osnowy w ramach następujących po sobie cykli roboczych. Nowe podejście do tego zagadnienia, w odniesieniu do mas zużytych ze spoiwem organicznym, zaproponował R. Dańko w pracy [5], gdzie przedstawił stanowisko z pomiarem online ilości pyłów powstających w danym cyklu regeneracji, przy określonych parametrach mechanicznej obróbki regeneracyjnej (intensywność oddziaływania na osnowę, prędkość przedmuchiwania odpylającego), z powiązaniem tych wielkości z prognozowanymi

stratami prażenia zregenerowanej osnowy, zaczerpniętym z bazy danych zgromadzonych dla danego rodzaju masy w szerokim zakresie kontrolowanych parametrów obróbki procesowej.. Przydatność metody oceny procesu regeneracji z zastosowaniem tryboelektrycznego systemu pomiaru ilości pyłów w przewodzie została na razie pozytywnie zweryfikowana dla masy zużytej z żywicą Kaltharz U404. W wielu zakładach odlewniczych masy z żywicami furanowymi są wypierane przez masy z żywicą fenolowo-rezolową, o mniej szkodliwym oddziaływaniu na otoczenie, co zostało opisane w monografii M. Holtzera i A. Kmity [9]. Odzyskiwanie osnowy kwarcowej przez regenerację jest w tym przypadku trudniejsze i wymaga większej dbałości o kontrolę parametrów procesu obróbki regeneracyjnej i jakości regeneratu. W tym celu w niniejszym artykule przedstawiono badania zmierzające do weryfikacji opracowanej metody dla masy zużytej z żywicą fenolowo-rezolową (Carbophen 5692).

#### 2. Badania wstępne

Badaniom wstępnym poddano masę zużytą z żywicą fenolowo-rezolową z jednej z krajowych odlewni. Przygotowanie masy obejmowało: oddzielenie zanieczyszczeń metalowych, pokruszenie brył i przesianie przez sito 3 mm. Skład masy w stanie świeżym, zakładał 2,9% udział żywicy Carbophen 5692 w stosunku do ilości osnowy piaskowej, natomiast strata prażenia w ujednorodnionej próbie masy zużytej w stanie przygotowanym do prób wynosiła 2,73%.

Masa zużyta z żywicą Carbophen 5692 po przygotowaniu poddawana była obróbce w aparacie testowym AT-2 o działaniu ścierająco-kruszącym (rys. 2), stanowiącym zredukowany wymiarowo model wirnikowego regeneratora odśrodkowego. Zakres zmienności prędkości obrotowych wirnika, decydujących o intensywności oddziaływania ścierająco-kruszącego i czasów obróbki regeneracyjnej porcji o masie 2 kg przedstawiono schematycznie na rysunku 3.

Celem badań wstępnych było stwierdzenie, czy dla masy zużytej z żywicą Carbophen 5692, poddanej obróbce występuje liniowa zależność pomiędzy stratami prażenia od zawartości pyłów dla całego, zamieszczonego na rys. 3 zakresu parametrów obróbki regeneracyjnej masy z żywicą Carbophen 5692.

Szczegółowy program badań obejmował realizację obróbki regeneracyjnej przygotowanych prób masy zużytej i określenie:

- strat prażenia osnowy po procesie obróbki regeneracyjnej,

- zawartości pyłów w regeneracie,
- strat prażenia pyłów poregeneracyjnych,
- granulometrii składu ziarnowego pyłów poregeneracyjnych określanego metodą dyfrakcji laserowej,
- morfologii powierzchni osnowy bezpośrednio po obróbce regeneracyjnej i następującej po niej klasyfikacji pneumatycznej.



Rys. 2. (a) - schemat ogólny wirnikowego aparatu testowego AT-2 o działaniu ścierająco-kruszącym: 1 – podstawa, 2 –pojemnik na regenerowaną masę zużytą, 3 – wirnik zespołu udarowo-ściernego, 4 – silnik, (b) – widok aparatu [5]



*Rys. 3. Zestawienie zakresu zmienności parametrów obróbki regeneracyjnej masy zużytej z żywicą Carbophen* 5692

Ocena stopnia zregenerowania zużytej masy formierskiej o znanej stracie prażenia przed regeneracją może być określana bezpośrednio przez określenie strat prażenia zregenerowanej w danych warunkach próbki lub pośrednio, na podstawie dokonanej prognozy straty prażenia gotowego regeneratu, zweryfikowanej w oparciu o pomiar ilości pyłów generowanych w

a)

czasie trwania procesu i określenia zawartości materiału organicznego (żywicy) w pyłach odciąganych z regeneratora.

W tym drugim przypadku do określenia prognozowanej, poprocesowej straty prażenia regeneratu SP<sub>(R)</sub> służy wzór (1):

$$SP_{(R)} = SP_{(mz)} - 0.01 \cdot SP_{(P)} \cdot P_{R}.$$
(1)

gdzie:

SP<sub>(mz)</sub> – strata prażenia masy zużytej przed regeneracją, %,

SP<sub>(P)</sub> – średnia strata prażenia pyłów, %

 $P_R$  - ilość pyłów odciąganych z regeneratora (% w stosunku do ilości masy w regeneratorze),

Wyniki przeprowadzonych badań strat prażenia osnowy otrzymanej przez obróbkę zużytej masy z żywicą fenolowo-rezolową (Carbophen 5692), w szerokim zakresie zmienności parametrów obróbki regeneracyjnej (vide rys. 3) w aparacie AT-2 po klasyfikacji pneumatycznej przedstawiono graficznie na rysunku 4. Odpylanie zregenerowanej osnowy przeprowadzono w kolumnie fluidyzacyjnej przy prędkości przepływu powietrza przez złoże równej 1 m/s w czasie  $\tau = 4$ s w celu usunięcia pyłów poregeneracyjnych i frakcji ziarnowej poniżej 0,1 mm.



Rys. 4. Wpływ czasu obróbki regeneracyjnej i prędkości obrotowej zespołu wirnika regeneratora na stratę prażenia regeneratów uzyskanych przez obróbkę zużytej masy z żywicą Carbophen 5692 w aparacie testowym AT-2 i podprocesowej klasyfikacji pneumatycznej

# 2.1. Badania wpływu czasu obróbki regeneracyjnej na morfologię powierzchni ziaren oraz ilość pyłów poregeneracyjnych

Analiza danych pozwala zauważyć, że zwiększenie czasu oraz intensywności oddziaływania regeneracyjnego (zmiana prędkości obrotowej zespołu wirnika regeneratora) powoduje spadek wartości strat prażenia uzyskanych regeneratów, czyli pełniejsze uwolnienie osnowy z otoczek zużytego spoiwa. Największy efekt oczyszczenia osnowy uzyskano dla przy najbardziej intensywnej obróbce regeneracyjnej (n=560 obr/min) i czasie regeneracji wynoszącym 30 min. W oparciu o wartość strat prażenia można jednak wykazać, że w przypadku masy z żywicą Carbophen 5692 - w całym badanym zakresie parametrów obróbki regeneracyjnej w aparacie testowym - stopień uwolnienia osnowy z zużytego spoiwa wynosi 22-44% i jest mniejszy średnio o 15% od analogicznych wartości uzyskanych wcześniej dla masy zużytej z żywicą Kaltharz U404 [5].

Uwidoczniona na rysunku 5 morfologia powierzchni ziaren masy zużytej oraz regeneratu uzyskanego z masy zużytej z żywicą Carbophen 5692 pozwala zauważyć odciski po zniszczonych połączeniach międzyziarnowych, które nastąpiły podczas wstępnego kruszenia połączeń międzyziarnowych (rys. 5a) oraz ledwie widoczne ślady tych połączeń, które zostały zatarte podczas przebiegu regeneracji właściwej osnowy (rys. 5b).



Rys. 5. Morfologia powierzchni ziaren osnowy masy z żywicą Carbophen 5692: a) masa zużyta – powiększenie 600x, b) osnowa po obróbce regeneracyjnej w aparacie AT-2 i odpyleniu w kolumnie fluidyzacyjnej. Obroty wirnika n=560 obr/min, czas  $\tau = 30$  min. Powiększenie 400x

Na rysunku 6 przedstawiono zależność ilości pyłów generowanych w procesie obróbki regeneracyjnej badanej masy zużytej od czasu regeneracji, przy trzech badanych prędkościach obrotowych zespołu wirnika regeneratora. Można zauważyć, że zwiększenie czasu obróbki regeneracyjnej oraz prędkości obrotowej wirnika wywołuje wzrost zawartości pyłów

a)

w regeneracie, które są produktami sumarycznego oddziaływania elementarnych operacji (ocieranie, ścieranie i kruszenie), występujących podczas suchej regeneracji mechanicznej.



Rys. 6. Zależność ilości pyłów generowanych w procesie obróbki regeneracyjnej badanej masy zużytej od czasu regeneracji i prędkości obrotowej zespołu wirnika aparatu AT-2

Morfologia powierzchni pyłów generowanych w procesie regeneracji została przedstawiona na rysunku 7.



Rys. 7. Morfologia powierzchni pyłów generowanych w procesie regeneracji mechanicznej badanej masy zużytej. Prędkość obrotowa zespołu wirnika aparatu AT-2 420 obr/min, czas regeneracji 15 min, standardowe warunki klasyfikacji pneumatycznej. Powiększenie 350x (lewa strona) oraz 1000x (prawa strona)

## 2.2. Charakterystyka prognozowanej wartości strat prażenia regeneratu w oparciu o ilość generowanych pyłów

Wspólne zestawienie na jednym skumulowanym wykresie wyników badan oraz ich liniową aproksymację przedstawiono na rysunku 8. W celu dokonania aproksymacji w trakcie badania określano wartość straty prażenia pyłu powstającego w procesie odzysku, której średnia wartość wyniosła 29,27%. Przykładową krzywą składu ziarnowego pyłu, wykonaną z zastosowaniem laserowego miernika wielkości cząstki Analyssette 22 NanoTec przedstawiono na rysunku 9.



Rys. 8. Skumulowana (zbiorcza) zależność strat prażenia zregenerowanej osnowy po klasyfikacji pneumatycznej od zawartości pyłów generowanych w czasie obróbki regeneracyjnej w aparacie testowym AT-2



Rys. 9. Charakterystyka ziarnowa pyłów poregeneacyjnych z procesu regeneracji mechanicznej masy zużytej Carbophen 5692

Przeprowadzone badania wskazują na zachowanie liniowej zależności straty prażenia od zawartości pyłów dla całego zakresu parametrów obróbki regeneracyjnej, niezależnie od

intensywności obróbki i czasu jej realizacji. Wynika stąd spostrzeżenie, że zawartość pyłów generowanych podczas procesu jest czynnikiem scalającym wpływy poszczególnych badanych wielkości na sumaryczny efekt uwolnienia ziaren osnowy z otoczek zużytego spoiwa i reprezentuje ogólny potencjał stopnia oczyszczenia osnowy, z zużytego materiału wiążącego. Wyniki przedstawione na rysunku 8 potwierdzają słuszność postawionej tezy badawczej sformułowanej wzorem (1) i mogą stanowić podstawę do prognozowania strat prażenia regeneratów z mas ze spoiwem organicznym na podstawie znajomości określonej dla nich w bazie ilości pyłów generowanych w czasie procesu, przy jednoczesnym dostępie do danych dotyczących wyjściowych strat prażenia masy zużytej oraz średniej wartości strat prażenia pyłów odciąganych z przestrzeni roboczej regeneratora.

## **3.** Stanowisko pomiarowe do realizacji badań z zastosowaniem tryboelektrycznego systemu pomiaru w doświadczalnym regeneratorze mechanicznym RD-6

Pozytywne wyniki prób wstępnych stworzyły podstawę do wykorzystania stanowiska regeneracji mechanicznej, wyposażonego w doświadczalny moduł pomiarowy, umożliwiający bieżącą kontrolę jakości regeneratu na podstawie pomiaru ilości generowanych w procesie obróbki pyłów. Obiekt badań stanowił zaprojektowany i wykonano doświadczalny regenerator mechaniczny RD-6, wyposażony w wirnikowy zespół ścierająco-kruszący i w elektroniczny system do pomiaru ilości pyłów emitowanych w procesie regeneracji. Schemat doświadczalnego regeneratora mechanicznego RD-6 z układem do pomiaru ilości pyłów przedstawiono na rysunku 10.

Integralnym elementem systemu był układ do pomiaru prędkości przepływu powietrza w układzie odpylania.

Układ pomiaru ilości pyłów generowanych w procesie regeneracji mechanicznej zawiera dwa niezależne tory pomiarowe:

- Pyłomierz tryboelektryczny PM 103 do monitoringu koncentracji pyłów w układzie odpylania regeneratora doświadczalnego,
- System ASG do monitoringu prędkości strumienia powietrza w układzie odpylania regeneratora doświadczalnego.

Obie monitorowane wielkości pozwalają wyznaczyć natężene przepływu, a następnie masę pyłu zebranego w czasie cyklu procesu regeneracji określonej ilości masy zużytej.

W skład systemu wchodzi również przetwornik temperatury z czujnikiem PT100, o wyjściu analogowym 4-20mA i zakresie pomiaru temperatury od 0 do 100°C, konwerter sygnału 4-20mA na protokół ModbusRTU oraz konwerter RS232/RS485.

Przetworniki pomiarowe korzystają z metody pomiaru ilości i prędkości pyłu, polegającej na przetwarzaniu prądu elektrycznego powstałego na skutek uderzania i pocierania sond pomiarowych przez cząstki pyłu transportowanego w kanale przewodu odpylającego. Sygnały docierające do przetworników z sond są przeliczane na stężenie (wartość TrueRMS prądu elektrycznego) i prędkość korzystając z przesunięcia czasowego pomiędzy sygnałami występującymi na dwóch sondach. Na dokładność pomiaru wpływa zarówno szybkość próbkowania sygnałów, jak i czas trwania pojedynczego pomiaru, proporcjonalny do ilości próbek biorących udział w obliczeniach.

Schemat układu pomiarowego przy wykorzystaniu jedynie przetwornika pomiaru prędkości ASG przedstawiono na rysunku 11. Sondy są zamontowane równolegle do siebie i prostopadle do kierunku przepływu. Sygnały z nich są mierzone przez przetwornik, a następnie za pomocą algorytmów DSP jest wyznaczane ich przesunięcie oraz wartość TrueRMS, które przekładają się na prędkość i stężenie pyłu.



Rys. 10. Schemat doświadczalnego regeneratora RD-6 wyposażonego wirnikowego w układ tryboelektrycznego pyłomierza do automatycznego pomiaru on-line ilości pyłów generowanych w procesie obróbki ścierająco-kruszącej osnowy oraz prędkości przepływu powietrza w układzie odpylania; 1-podstawa urządzenia, 2-silnik napędowy, 3-przekładnia pasowa, 4-pierścień misy regeneratora, 5-wirnik z elementami ścierająco-kruszącymi, 6-kierownica powietrza, 7-obudowa komorv odpylającej, 8-drzwi rewizyjne, 9-klapa zasypu, 10-teleskopowy przewód odpylający, 11*pyłomierz tryboelektryczny* z układem pomiaru prędkości w układzie odpylającym, 12-przetwornik sygnałów czujników Ztryboelektrycznych, 13-odbiór pyłów, 14-cyklon, 15-wentylator odciagowy [5]



Rys. 11. Schemat układu do pomiaru prędkości pyłu z przetwornikiem pomiarowym ASG (w stanowisku układ pracuje w położeniu pionowym)

#### 4. Badania doświadczalne przeprowadzone w regeneratorze RD-6

Badania procesu recyklingu osnowy przeprowadzono dla masy zużytej z żywicą Carbophen 5692, takiej samej jaką stosowano w badaniach wstępnych. Wprowadzana do misy regeneratora porcja masy zużytej wynosiła każdorazowo 6 kg.

Celem badań doświadczalnych było stwierdzenie na obiekcie o większej pojemności, czy metoda pomiarów ilości pyłów generowanych podczas obróbki regeneracyjnej jednej z grupy mas z żywicą fenolowo-rezolową może być stosowana do prognozowania jakości regeneratu uzyskanego w urządzeniu do mechanicznej regeneracji o działaniu okresowym i realizacji procesu za pomocą wirnika. W przypadku urządzenia RD-6 przeprowadzono pięć cykli pomiarowych, podczas których określana była ilość pyłów generowanych w procesie z załadowanej każdorazowo porcji masy wynoszącej 6 kg. Na tej podstawie, przy znajomości początkowej straty prażenia msay zużytej oraz straty prażenia pyłów, określonych w badaniach wstępnych określano bieażącą-prognozowaną wartość straty prażenia regeneratu. Ta wartość była weryfikowana badaniami doświadczalnymi, polegającymi na wykonaniu bezpośredniego pomiaru strat prażenia próbek po czasie regeneracji wynoszącym 1 min, 5 min, 10 min oraz 15 min.

Badania procesu recyklingu osnowy przeprowadzono stosując następujące zróżnicowanie parametrów pracy regeneratora doświadczalnego:

SPOSÓB I –prędkość obrotowa zespołu wirnika n = 280 obr./min, czas obróbki  $\tau_{reg}$  =15 min, prędkość powietrza w układzie odpylającym  $v_{odp}$  = 8,5 m/s.

SPOSÓB II – n = 420 obr./min,  $\tau_{reg}$  =15 min,  $v_{odp}$  = 8,5 m/s.

SPOSÓB III – n = 560 obr./min,  $\tau_{reg}$  =15 min,  $v_{odp}$  = 8,5 m/s.

SPOSÓB IV – prędkość wirnika n podlegająca zmianie w trakcie obróbki regeneracyjnej:

- cykl 1:  $\tau_{1reg} = 0$  -1 min,  $n_1 = 280$  obr./min,
- cykl 2:  $\tau_{2reg} = 1 10 \text{ min}, n_2 = 420 \text{ obr./min},$
- cykl 3:  $\tau_{3reg} = 10 15 \text{ min}, n_3 = 560 \text{ obr./min}.$

Całkowity czas obróbki  $\tau_{reg} = 15 \text{ min}$ , prędkość powietrza w układzie odpylającym  $v_{odp} = 8,5 \text{ m/s}$ .

SPOSÓB V – prędkość wirnika n podlegająca zmianie w trakcie obróbki regeneracyjnej:

- cykl 1:  $\tau_{1reg} = 0$  -1 min,  $n_1 = 280$  obr./min,
- cykl 2:  $\tau_{2reg} = 1 5 \min_{n_2} n_2 = 420 \text{ obr./min},$
- cykl 3:  $\tau_{3reg} = 5 15 \text{ min}, n_3 = 560 \text{ obr./min}.$

Całkowity czas obróbki  $\tau_{reg} = 15$  min, prędkość powietrza w układzie odpylającym  $v_{odp} = 8,5$  m/s.

Na rysunku 12 przedstawiono w formie graficznej wyniki obrazujące zmiany wymiarów geometrycznych osnowy reprezentowanych przez średnią średnicę arytmetyczną d<sub>a</sub> ziaren regeneratów odzyskanych w procesie recyklingu realizowanego według podanych sposobów I-V w regeneratorze doświadczalnym RD-6.

Dla porównania na wykresie zaznaczono wartość średniej średnicy arytmetycznej ziaren d<sub>a</sub>, dla świeżego piasku, która rozgranicza dwa obszary rzutujące na racjonalne prowadzenie procesu recyklingu. Zbiór parametrów procesu, który leży powyżej średnicy d<sub>a</sub> zaznaczonej linią poziomą, wyznacza akceptowalny w ramach analizowanych sposobów I-V zakres parametrów obróbki regeneracyjnej, w wyniku którego następuje uwalnianie osnowy z otoczek zużytego spoiwa. Zbiór parametrów procesu znajdujący się poniżej tej linii prowadzi równocześnie z oczyszczaniem ziaren także do degradacji ziaren osnowy wpływając niekorzystnie na uzysk procesu recyklingu.



*Rys. 12. Zestawienie wyników określenia średniej średnicy arytmetycznej da ziaren regeneratów uzyskanych w trakcie prowadzenia odzysku sposobami I-V* 

Monitoring on-line ilości pyłów ewakuowanych z regeneratora w strumieniu powietrza do cyklonu w funkcji czasu umożliwiał określenie zmiany ich ilości w trakcie trwania obróbki regeneracyjnej masy zużytej danym sposobem. Na rysunku 13 przedstawiono skumulowane na jednym wykresie czasowe przebiegi ilości pyłów zmierzone za pomocą pyłomierza tryboelektrycznego PM 103D dla opisanych sposobów I-V realizacji recyklingu.



Rys. 13. Skumulowany wykres ilości pyłów w powietrzu odciąganym z regeneratora doświadczalnego sporządzony na podstawie monitoringu on-line recyklingu osnowy sposobami I-V za pomocą pyłomierza tryboelektrycznego PM 103

W tabeli 1 przedstawiono przykładowo dla sposobów regeneracji I oraz V graficzne zestawienie straty prażenia regeneratu, określonego na podstawie pomiaru ilości pyłów zmierzonych w systemie odpylającym i przeliczenia zgodnie ze wzorem (1) z wartością straty prażenia regeneratu określonego na podstawie bezpośrednich doświadczalnych pomiarów realizowanych na próbkach regeneratów pobranych z urządzenia regenerującego. Można zauważyć bardzo dobrą korelację tych wyników.

Czas regeneracji	Czas regeneracji Strata prażenia- pomiar pośredni		Różnica/błąd prognozy					
min	%	%	%					
SPOSÓB REGENERACJI I								
1	2.59	2.57	0.02 / 0.77					
5	2.47	2.43	0.04 / 1.65					
10	2.42	2.36	0.06 / 2.54					
15	2.39	2.34	0.05 / 2.14					
	SPOSÓB REG	ENERACJI II						
1	2.53	2.52	0.02 / 0.80					
5	2.23	2.23	0.01 / 0.45					
10	2.13	2.10	0.03 / 1.43					
15	2.10	1.06	0.04 / 1.94					
SPOSÓB REGENERACJI III								
1	2.51	2.48	0.03 / 1.21					
5	2.18	2.17	0.01 / 0.46					
10	2.02	2.00	0.02 / 1.00					
15	1.96	1.98	-0.02 / 1.01					
	SPOSÓB REG	ENERACJI IV						
1	2.62	2.60	0.02 / 0.76					
5	2.37	2.36	0.01 / 0.42					
10	2.27	2.25	0.02 / 089					
15	2.07	2.09	-0.02 / 0.95					
SPOSÓB REGENERACJI IV								
1	2.60	2.57	0.03 / 1.17					
5	2.34	2.33	0.01 / 0.43					
10	2.08	2.06	0.02 / 0.97					
15	2.03	2.05	-0.02 / 0.98					

Tabela 1. Zestawienie danych dotyczących straty prażenia regeneratów określonych na podstawie pomiaru pośredniego ilości pyłów zmierzonych w systemie odpylającym oraz bezpośrednich pomiarów doświadczalnych

Dane zestawione w tabeli 1 wykazują zbliżone wartości dokonanej prognozy straty prażenia regeneratu, określonej na podstawie pomiaru ilości pyłów usuwanych w procesie klasyfikacji z urządzenia (pomiar pośredni) z pomiarem weryfikującym (pomiar bezpośredni). W przeważającej ilości przypadków wartość pomiaru rzeczywistego jest nieco niższa od określonej na podstawie pomiaru pośredniego. Odwrotną sytuację zanotowano tylko w trzech

przypadkach – po czasie regeneracji wynoszącym 15 minut i sposobach regeneracji III, IV, V. Hipotetyczną przyczyną takiego stanu rzeczy może być postępujące po tym czasie niekorzystne zjawisko kruszenia ziaren osnowy, wpływające na wartość straty prażenia pyłów odciąganych w procesie klasyfikacji. Hipoteza ta poddanie zostaną weryfikacji w kolejnych planowanych badaniach w ramach realizowanego doktoratu przemysłowego współautora publikacji.

#### 5. Podsumowanie i wnioski

Idea monitoringu pyłów w procesie regeneracji w urządzeniu wirnikowym i jego wykorzystanie do sterowania intensywnością regeneracji w obrębie danego cyklu została opatentowana przez D. Boenischa [1]. Aplikacja tego patentu przez firmę Vogel & Schemmann polegała na wykorzystaniu fotoelektrycznego pomiaru ilości pyłów w układzie odpylania regeneratora wirnikowego o działaniu okresowym do zróżnicowania intensywności obróbki regeneracyjnej w ramach danego cyklu. W danym przypadku monitoring pyłów był wykorzystany do odzysku bentonitu i pyłu węglowego z zużytej masy formierskiej podczas pierwszej fazy procesu, realizowanej przy małej intensywności regeneracji sterowanej przez niskie obroty silnika napędowego.

Przedstawiona w publikacji koncepcja korelacji straty prażenia w masie zużytej po wybiciu odlewu z monitoringiem emitowanych pyłów pod kątem ich wykorzystania do prognozowania i kontroli stopnia oczyszczenia osnowy w określonych rozwiązaniach regeneracji mechanicznej jest oryginalna i nie ma odniesień literaturowych poza pracami własnymi R. Dańko.

Układ regeneratora doświadczalnego RD-6 wykorzystany w badaniach własnych, różni się konstrukcją członu regenerującego i odpylania, sposobem pomiaru ilości emitowanych pyłów oraz konwersją sygnału sterującego na intensywność realizacji recyklingu obróbki osnowy piaskowej. W docelowej, przemysłowej wersji rozwiązania zakłada się programowe wyszukiwanie w bazie wartości, lub zakresu wartości strat prażenia dokonanemu online pomiarowi ilości generowanych w danych warunkach procesowych.

W artykule wykorzystano wyniki wcześniejszych badań własnych R. Dańko [5] o korelacji strat prażnia zregenerowanej osnowy kwarcowej z i ilością pyłów generowanych w czasie procesu regeneracji zużytych, jednolitych samoutwardzalnych mas formierskich z żywicami syntetycznymi. Umożliwiło opracowanie koncepcji i wstępnej realizacji systemu

do kontroli on-line przebiegu procesu recyklingu osnowy z tych mas, co znalazło odzwierciedlenie w autorskiej monografii [5].

Wyniki badań zamieszczone w publikacji pozwalają stwierdzić, że zastosowana metoda pomiarów ilości pyłów generowanych podczas obróbki regeneracyjnej masy zużytej z żywicą Carbophen 5692, należącej do grupy mas z żywicą fenolowo-rezolową może być stosowana do prognozowania jakości regeneratu uzyskanego w urządzeniu do mechanicznej regeneracji o działaniu okresowym i realizacji procesu za pomocą wirnika. Korelacja ilości pyłów z określeniem potencjalnej wartości strat prażenia w masie zużytej po wybiciu odlewu za pomocą symulacji rozkładu pól temperatury w formie i danych dotyczących degradacji spoiwa organicznego w funkcji temperatury termicznej stwarza podstawy do prognozowania przebiegu i finalnego stopnia oczyszczenia ziaren osnowy polidyspersyjnej z pozostałości organicznego spoiwa.

#### Literatura

- Boenisch, D. (1990). Reclamation of spent sands containing bentonite. Guidelines for an economical leading to minimized waste. Giesserei 77, No 19, 602-609. ibid. AFS Interational Sand Reclamation Conference, Conference Proceedings, Novi/MI, March 1991, 211
- [2] Cruz, N., Briens, C., Barruti, F. (2009). Green sand reclamation using a fluidized with an attrition nozzle. *Resources, Conservation and Recycling* 54, 45-52.
- [3] Dańko, J., Dańko, R., Łucarz, M. (2007). Procesy i urządzenia do regeneracji osnowy zużytych mas formierskich. Wydawnictwo Naukowe "AKAPIT" Kraków, ISBN 978-83-89541-88-8, s. 291.
- [4] Dańko, R. (2007). Development of energetic model for dry mechanical reclamation process of used foundry sands. *International Journal of Cast Metals Research*. vol. 20 no. 4, s. 228-232.
- [5] Dańko, R. (2012). Model wytrzymałości samoutwardzalnych mas formierskich z żywicami syntetycznymi w aspekcie zintegrowanego procesu recyklingu osnowy. Rozprawa habilitacyjna. Archives of Foundry Engineering. ISBN 978-83-929266-6-5, Katowice-Gliwice. s. 193.
- [6] Dungan, R.S., Huwe, J., Chaney, R. (2009). Concentration of PCDD/PCDFs and PCBs in spent foundry sands. *Chemosphere* 75, 1232-1235.
- [7] Fan, Z, Liu, F, Long, W, Li, G. (2014). A new low-cost method of reclaiming mixed foundry waste sand based on wet-thermal composite reclamation. *China Foundry*. 11(5),402.
- [8] Ghormley, S., Williams, R., Dvorak, B. (2020). Foundry Sand Source Reduction Options: Life Cycle Assessment Evaluation. *Environments*, 7, 66; doi:10.3390/environments7090066.
- [9] Holtzer, M., Kmita, A. (2020). *Mold and core sands in metalcasting: chemistry and ecology : sustainable development*. Springer, s. 359. ISBN: 978-3-030-53209-3.
- [10] Leidel, D.S. Pollution prevention in foundries. Industrial pollution prevention handbook, rozdz.41, 667 683.
- [11] Leidel D.S. (1993). Low temperature sand reclamation for dramatically improved quality and reduced cost. *Transation of the Japan Foundrymen's Society*, vol 12, October.
- [12] Lewandowski, J.L. (1997). Tworzywa na formy odlewnicze. Wydawnictwo "Akapit", Kraków 1997
- [13] Łucarz, M. & Dereń, M. (2017). Conditions of thermal reclamation process realization on a sample of spent moulding sand from an aluminum alloy foundry plant. *Archives of Foundry Engineering*. vol. 17 iss. 2, s. 197–201.
- [14] Siddique, R., Kaur, G., & Rajor, A. (2010). Waste foundry sand and its leachate characteristics. *Resources, Conservation and Recycling* 54, 1027-1036.
- [15] Svidro, J.T. (2010). The effect of sulphur content in chemical bonded sand moulds on the mechanism of penetration. *International Foundry Research* 62, No.4.

- [16] Polzin, H., Nitsch, U., Tilch, W. & Flemming, E. (1997). Regenerierung anorganisch gebundener Altsande mit einer mechanisch arbeitender Pilotanlage. *Gieserei-Praxis* nr 23/24, 1997, 500-507.
- [17] Vijayakumar, S., Srinivasan, M.V. Govindaraju M. (2020). Reduction of waste in furan molding process from cast iron foundry. Materials Today: Proceedings.
- [18] Wang, J.N. & Fan Z.T. (2010). "Freezing Mechanical" reclamation of used sodium silicate sands. *International Journal of Cast Research*. Volume 23. nr 5, Oct., 257-263.
- [19] Wang, L., Jiang, W., Gong, X., Liu, F., &Fan Z. (2019). Recycling water glass from wet reclamation sewage of waste sodium silicate-bonded sand. *China Foundry*, 16(3), s. 198-203.

### ONLINE ASSESSMENT OF THE DEGREE OF THE REGENERATION OF MASS USED WITH ORGANIC BINDING IN THE MECHANICAL RECLAMATION PROCESS

#### Abstract

The method of the online assessment of the reclaim quality originated from the mechanical reclamation process, in which the triboelectric system of measuring amounts of dusts in the dedusting part of the reclamation device was applied, is described in the hereby chapter. On the basis of the on-line measurements of amounts of dusts generated in each cycle of the spent sand reclamation process and post-process determinations of ignition losses and granular structures of removed dusts, the proper work parameters of the experimental reclaimer were selected. Non-extending the allowable value of ignition losses as well as the main fraction of the reclaimed matrix being similar to the fresh sand, were assumed as the main criteria of the positive assessment of the process. Within the presented investigations the periodically operating device for the rotor-mechanical reclamation, was developed. The possibility of changing the intensity and time of the reclamation treatment as well as the triboelectric system of dust amounts measuring were in this device applied. Tests were performed for the spent molding sand with phenol-resol resin Carbophen 5692, hardened by  $CO_2$ . This sand is representing the molding sands group of less harmful influence on surroundings, for which the recovery of quartz matrix by means of the reclamation requires more strict control of parameters of the reclamation process and reclaim quality.

Keywords: recycling, molding sand, circular economy

### WPŁYW OBRÓBKI CIEPLNEJ NA MIKROSTRUKTURĘ I WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE STALI MARAGING OTRZYMANEJ W PROCESIE "SELECTIVE LASER MELTING" PRZEZNACZONEJ DO WYKONANIA CZĘŚCI FORMY CIŚNIENIOWEJ

JAROSŁAW PIEKŁO \*, ALDONA GARBACZ-KLEMPKA

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Wydział Odlewnictwa ul. Reymonta 23, Kraków \* Kontakt korespondencyjny: jarekp60@agh.edu.pl

#### Streszczenie

W artykule przedstawiono wyniki badań mechanicznych i metalograficznych stali X3NiCoTi18-9-5 (1.2709), otrzymanej metodą SLM (Selective Laser Melting), przeznaczonej na części oprzyrządowania ciśnieniowej formy do odlewania stopów Al-Si. Zastosowanie metody druku SLM umożliwia wykonanie konformalnego układu kanałów chłodzenia rdzeni i wkładek formy, dzięki czemu można optymalizować bilans cieplny formy. Badania miały na celu określenie wpływu parametrów obróbki cieplnej na wybrane właściwości mechaniczne stali. Wykonane zostały próby statycznego rozciągania w temperaturze otoczenia oraz badania twardości i udarności w zakresie temperatury od 20 do 500°C. Przeprowadzono również badania mikrostruktury stali X3NiCoTi18-9-5 z wykorzystaniem mikroskopu skaningowego, poddanej trzem różnym wariantom obróbki cieplnej. Stwierdzono zależność pomiędzy obrazem mikrostruktury, wariantem obróbki cieplnej oraz wytrzymałością na rozciąganie R<sub>m</sub>, granicą plastyczności R<sub>p0,2</sub>, pracą łamania i twardością. Na podstawie analizy rezultatów badań określono optymalny sposób obróbki cieplnej ze względu na przeznaczenie stali. Badania stanowiły część projektu dotyczącego wdrożenia elementów wykonanych ze stali X3NiCoTi18-9-5 otrzymanej w procesie SLM do wytwarzania form ciśnieniowych.

*Słowa kluczowe:* metoda SLM, stal maraging, właściwości mechaniczne, badania metalograficzne, odlewnictwo ciśnieniowe, obróbka cieplna

#### 1. Wprowadzenie

Optymalizacja procesu odlewania ciśnieniowego dotyczy zarówno wzrostu wydajności procesu jak i jakości odlewu, poprzez skrócenie czasu cyklu pracy maszyny ciśnieniowej, wyeliminowanie porowatości, mikroporowatości, wzrost właściwości mechanicznych stopu

oraz wpływ na strukturę powierzchni odlewu. Jakość odlewu w dużej mierze zależy od konstrukcji formy, w tym układu chłodzenia, który ma wpływ na bilans cieplny formy. Tradycyjna konstrukcja układu kanałów chłodzenia jest podporządkowana technologii wykonania metodami ubytkowymi i z tej przyczyny zazwyczaj nie spełnia warunku optymalnego odprowadzania ciepła z powierzchni wnęki formy oraz części układu wlewowego. Wykorzystanie do wytwarzania części oprzyrządowania form ciśnieniowych obecnie dynamicznie rozwijających się technologii przyrostowych AM (Additive Manufacturing), daje możliwość poszerzenia przestrzeni rozwiązań konstrukcyjnych, które są technologicznie poprawne i mogą zostać zrealizowane. Dzięki zastosowaniu metod przyrostowych do wykonania oprzyrządowania formy, projektowany kształt i rozmieszczenie kanałów chłodzenia pozwalają zwiększyć intensywność wymiany ciepła pomiędzy metalem, a formą oraz obniżyć średnią temperaturę pracy poszczególnych jej części [1-6]. Projektując układ chłodzenia formy, która ma być wykonana metodą SLM należy brać pod uwagę fakt, że zastosowanie tej technologii wytwarzania, ma jednak swoje ograniczenia. Ograniczenia te dotyczą zarówno samego kształtu drukowanej części, jak i właściwości wytrzymałościowych, mechanicznych i użytkowych otrzymanego metodą SLM materiału. Pomimo wspomnianych powyżej trudności w wykonaniu w pełni przydatnych, użytkowych części metodami druku przyrostowego, obserwuje się wzrost liczby zastosowań tego rodzaju technologii w wytwarzaniu części stanowiących system chłodzenia form, a zwłaszcza form przeznaczonych do produkcji elementów z tworzyw sztucznych [7,8]. wtryskowych, Stosowany jest w takim przypadku układ kanałów chłodzenia nazwany "konformalnym", ze względu na dopasowanie jego położenia i kształtu do powierzchni, z której odprowadzane jest ciepło. Zastosowanie chłodzenia konformalnego do odlewania stopów w formach ciśnieniowych, ze względu na znacząco wyższy przedział temperatury pracy formy, duże ciśnienie wywierane na stop oraz erozję formy, stwarza znacznie większe problemy badawczo - konstrukcyjne, niż te które występują w przypadku form wtryskowych. Biorąc pod uwagę powyżej wymienione uwarunkowania ważnym zagadnieniem ze względu na trwałość formy jest wybór właściwego gatunku stali, parametrów procesu SLM oraz obróbki cieplnej otrzymanego stopu.

Proces SLM jest jedną z metod przyrostowych AM wytwarzania detalu w wyniku łączenia, przez topienie materiału przetworzonego do postaci sproszkowanej, wypełniającego komorę roboczą, tym samym należąc do grupy procesów PBD (Powder Bed Fusion) [8-10]. Według klasyfikacji dokonanej na podstawie normy ASTM F2792 przez "The Additive Manufacturing Special Interest Group (AM-SIG)" do PBD należą również procesy DMLS

(Directe Metal Laser Sintering), EBS (Electron Beam Melting), SLS (Selective Laser Sintering), SHS (Selective Heat Sintering), SMS (Selective Mask Sintering), HSS (High Speed Sintering) oraz SLP (Selective Laser Printing). Materiałami przetwarzanymi w tych procesach są proszki metali, proszki ceramiczne oraz polimery. Do najbardziej znanych producentów profesjonalnych urządzeń, bazujących na procesie SLM, w którym przetwarza sie proszki stali nierdzewnej, stali narzedziowej, stopów tytanu, stopów kobaltu oraz stopów aluminium, należą niemieckie firmy EOS i Concept Laser oraz francuska Phoenix. Ze względu na przebieg procesu, powszechność stosowania, dokładność wymiarową, wytrzymałość oraz strukturę powierzchni wykonanej części, metoda SLM wydaje się być najodpowiedniejszą do drukowania części oprzyrządowania. Większość komercyjnych urządzeń wykorzystujących powyższą metodę do topienia proszku wykorzystuje zogniskowana wiązke lasera o bardzo dużej mocy. Podłożem może być albo płaska płyta, na której warstwa po warstwie powstaje model, albo w niektórych przypadkach powierzchnia istniejącej już części, na której metoda addytywną dobudowywany jest nowy fragment konstrukcji. Wytrzymałość tego rodzaju połączeń niewiele się różni od wytrzymałości drukowanej metodą SLM całej części [11,12]. Metoda ta może być wykorzystywana do naprawy uszkodzonych części, wykonywania zespołów części wielomateriałowych lub oprzyrządowania hybrydowego. W przeciwieństwie do innych urządzeń AM, które dają użytkownikowi niewielkie możliwości ingerencji w przebieg procesu sterowania, maszyny wykorzystujące metodę SLM sa znacznie bardziej elastyczne w programowaniu parametrów pracy. Parametry, od których zależy przebieg procesu można podzielić na cztery kategorie:

- związane z samym sterowaniem laserem (moc wiązki lasera, średnica wiązki, czas trwania impulsu),
- (2) związane z sposobem skanowania (prędkość skanowania, odległości pomiędzy ścieżkami skanowania, strategia prowadzenia wiązki),
- (3) związane z właściwościami proszku metalu (kształt cząstek, wielkość cząstek, gęstość proszku w złożu, grubość nanoszonej warstwy, właściwości fizyko-chemiczne metalu),
- (4) zależne od temperatury (temperatura złoża, temperatura dostarczanego proszku, temperatura w obszarze topienia).

Parametry te są ze sobą powiązane i tak np. zwiększenie ilości materiału dostarczanego w jednostce czasu powoduje podobny efekt, jak obniżenie mocy wiązki promieniowania. Z kolei wzrost mocy lasera lub spadek prędkości skanowania, powodują przyrost grubości topionej warstwy materiału. Analizując ilość dostarczanej energii do miejsca przetapiania proszku można stwierdzić, że w przypadku gdy rośnie prędkość skanowania, to maleje ilość

energii w każdym skanowanym punkcie, a w rezultacie objętość jeziorka w miejscu przetapiania proszku jest mniejsza, czego z kolei następstwem jest gwałtowny proces odprowadzania ciepła. Prędkość odprowadzania ciepła ma wpływ na strukturę metalograficzną otrzymanego stopu oraz wielkość powstających naprężeń w drukowanym materiale. Ważną rolę odgrywa również ustalenie przebiegu ścieżek skanowania, który powinien zmieniać się w kolejnych warstwach. Szerokość ścieżki w warstwie musi być tak dobrana, aby przylegające do siebie warstwy topionego proszku nakładały się na siebie tworząc tzw. zakładki. W przeciwnym razie może wystąpić nieciągłość struktury drukowanego stopu. Natomiast grubość warstwy należy tak dobrać, aby była mniejsza od głębokości tworzącego się jeziorka, albowiem tylko wtedy model nie będzie miał porowatości. Konieczne jest monitorowanie wymiarów jeziorka, jego kształtu oraz temperatury topionego metalu, aby w czasie rzeczywistym można było korygować te wielkości. Właściwości mechaniczne części otrzymanej metodą SLM zależą w dużej mierze od prawidłowo przeprowadzonego procesu łączenia ze sobą ziaren proszku oraz zespolenia sąsiadujących ze sobą warstw metodą przetapiania wiązką lasera. Bardzo istotną w ustalaniu parametrów procesu drukowania jest ilość energii E<sub>SLM</sub>, dostarczanej do miejsca topienia proszku w obszarze jeziorka, jako funkcji mocy lasera PSLM, prędkości skanowania VSLM, grubości warstwy t<sub>SLM</sub> oraz odległości między ścieżkami skanowania h<sub>SLM</sub>, co określa równanie (1) [13].

$$E_{SLM} = \frac{P_{SLM}}{h_{SLM} \cdot V_{SLM} \cdot t_{SLM}}$$
(1)

Chociaż równanie (1) nie zawiera członów związanych ze zdolnością proszku do absorbcji promieniowania ani średnicy wiązki, to stanowi proste analityczne podejście do optymalizacji ustawień maszyny. Wyznaczenie minimalnej ilość energii potrzebnej do prawidłowego zespolenia danego rodzaju proszku wykonuje się zazwyczaj za pomocą serii doświadczeń. Typowe urządzenia SLM posiadają dwa kierunki posuwu głowicy lasera w osiach: x i y wyznaczających płaszczyznę prostopadłą do kierunku przyrostu drukowanych warstw materiału, którą stanowi oś z.

Strategia skanowania polega na przejściu ścieżki tworzącej kontur zewnętrzny, a następnie skanowaniu obszaru wewnątrz konturu. Skanowanie konturu zewnętrznego poprawia jakość wykończenia powierzchni. Środek przekroju skanowany jest w taki sposób, że przesuw wzdłuż jednej osi odbywa się krokowo, o określony przyrost długości, natomiast skanowanie
wzdłuż drugiej osi przebiega tam i z powrotem. W niektórych przypadkach obszar skanowania podzielony jest na kwadraty, których środek skanowany jest w losowo wybranym kierunku. Niewatpliwą zaletą losowego skanowania jest możliwość generowania jednorodnego pola naprężeń w modelu. Dzięki tej metodzie można uniknąć powstania naprężeń o dużej wartości, których wektory są położone tylko w jednym kierunku. Strategia skanowania losowego jest wykorzystywana głównie w przypadku przetwarzania proszków metali. Dodatkowo podczas spajania proszków metali stosowany jest losowy wybór kierunku ścieżek wewnątrz zarysu tzw. "wysp" [14]. Kształt ziaren proszku, ich wymiary oraz rozmieszczenie, jak również gęstość warstwy silnie wpływają na zdolność do absorbcji energii promieniowania. Drobne cząstki, w porównaniu z dużymi, lepiej absorbują promieniowanie, ze względu na większą powierzchnię. Temperatura warstwy, moc lasera predkość i rozdzielczość skanowania muszą być tak dobrane, aby model cechowała wysoka dokładność wymiarowa, dobra jakość powierzchni i wymagane właściwości mechaniczne. Rozkład temperatury w warstwie powinien być jednorodny i stały, tak aby zapewnić powtarzalność właściwości w całej objętości modelu. Zazwyczaj zastosowanie lasera o dużej mocy w połączeniu z wysoką temperaturą warstwy powoduje, że gestość wykonanej części jest duża, jednak odbywa się to kosztem dokładności wymiarowej, większej czasochłonności koniecznością oczyszczenia warstwy oraz zmniejszeniem operacji, przydatności nadmiarowego proszku do recyklingu. Z drugiej strony zastosowanie lasera o małej mocy i utrzymywanie niskiej temperatury w warstwie, zwiększają dokładność wymiarową, lecz obniżają gęstość materiału i przyczyniają się do występowania rozwarstwień. Z kolei zastosowanie wysokiej mocy lasera i niskiej temperatury warstwy, wywołuje niejednorodny skurcz tworzonej części i powstanie naprężeń wewnętrznych, skutkujących odchyłkami kształtu [15,16].

Istotnym problemem, związanym z wytwarzaniem części drukowanych metodą SLM, jest skłonność do powstawania w nich naprężeń w trakcie topienia proszku i spajania ze sobą kolejnych warstw materiału. Wielkość tych naprężeń oraz skutki wywołane ich relaksacją, w pewnych przypadkach, powodują pęknięcia wewnątrz materiału oraz zmiany kształtu drukowanej części nieakceptowalne dla jej praktycznego zastosowania. Należy przy tym rozróżnić naprężenia chwilowe, powstające podczas topienia i krzepnięcia proszku oraz naprężenia własne lub resztkowe, które pozostają w drukowanym materiale po usunięciu przyczyny, która je wywołała, czyli po zakończeniu procesu drukowania części i ujednorodnieniu pola temperatury wewnątrz materiału. Specyfika procesu SLM powoduje, że generowane w materiale naprężenia własne, zarówno w całej części, jak i w podobszarach,

nie ulegają naturalnej relaksacji w czasie trwania procesu drukowania, jak to ma miejsce w przypadku większości odmian technologii przyrostowych. Naprężenia własne mogą spowodować w przypadku małych części rozwarstwienia łączonych warstw przetopionego proszku oraz inicjować powstanie pęknięć i ich propagację. Wspomniane wyżej wady wpływają w dużym stopniu na obniżenie trwałości zmęczeniowej drukowanych stopów oraz zmniejszają odporność na pękanie. Wytrzymałość zmęczeniowa drukowanego stopu może być w takim przypadku nawet dziesięciokrotnie mniejsza w porównaniu z wartościami jakie uzyskuje on gdy jest przerabiany plastycznie. Problem powstawania dużych naprężeń własnych dotyczy szczególnie tych części drukowanego modelu, które są wystające lub przewieszone. Mogą one ulec odłamaniu lub naderwaniu już w trakcie procesu drukowania części. Aby wzmocnić wystające części i zapobiec ewentualnym pęknięciom, można zaprojektować i wykonać system podpór, jednak ich poprocesowe usunięcie z wyrobu, stwarza zazwyczaj duże problemy albo wręcz jest niewykonalne, niezależnie od tego, że powoduje wzrost kosztów wytwarzania.

Główną przyczyną powstawania naprężeń własnych są wielokrotne zmiany temperatury w tych samych obszarach drukowanej części spowodowane specyfiką strategii skanowania. Newralgicznymi obszarami są przy tym górne, aktualnie drukowane warstwy oraz warstwy związane bezpośrednio, dospawane do płyty startowej, albowiem w tych obszarach naprężenia są największe. Wstępne podgrzanie płyty startowej oraz dobór materiału płyty o takich samych lub podobnych właściwościach cieplno-mechanicznych, zapobiega deformacji kształtu drukowanych elementów, czyli eliminuje ich przyczynę, którą są generowane naprężenia na powierzchni kontaktu pomiędzy płytą startową, a drukowaną częścią.

#### 2. Metody badań

Próbki do badań zostały wykonane metodą SLM z proszku stali maraging o symbolu CL50WS otrzymanego metodą atomizacji gazowej rekomendowanego przez firmę Concept Laser GE Additive Company GmbH. Skład chemiczny proszku odpowiada stali oznaczonej symbolem X3NiCoTi18-9-5, która jest wysokowytrzymałą stalą martenzytyczną przeznaczoną do pracy w podwyższonej temperaturze, umacnianą poprzez starzenie. Skład chemiczny proszku określony podczas badań zamieszczono w tabeli nr 1.

Tabela 1. Skład chemiczny proszku stali X3NiCoTi18-9-5 (%)

uberu 1. Skruu chemiezhy proszku siuri ASWCO1110-7-5 (70)										
Ni	Мо	Co	Ti	Fe						
18,0	5,0	9,7	1,1	reszta						

Na rysunku 1 przedstawiono morfologię proszku stali X3NiCoTi18-9-5 natomiast rysunek 2 przedstawia typowy rozkład wielkości ziaren proszku zmierzony za pomocą laserowego analizatora wielkości cząstek Fritsch Analysette22 NanoTech. W badaniach zastosowano proszek, który był już uprzednio wykorzystany do drukowania metodą SLM.



Rys. 1. Morfologia proszku stali X3NiCoTi18-9-5, mikroskop skaningowy



Rys. 2. Typowy rozkład wielkości ziaren proszku stali X3NiCoTi18-9-5 [2]

Określony podczas badań średni wymiar ziaren proszku stali X3NiCoTi18-9-5 D<sub>m</sub> wynosi 23,17  $\mu$ m. Największe ziarna proszku o kształcie sferycznym lub zbliżonym do niego nie przekraczają 70  $\mu$ m. Sferyczny kształt cząstek proszku umożliwia ich równomierny przepływ i deponowanie w złożu. Próbki przeznaczone do badań wykonane zostały na urządzeniu M2 Concept Laser Cusing. Materiał był drukowany w atmosferze argonu wiązką lasera o mocy P = 180 W. Grubość warstwy proszku wynosiła 1 = 25  $\mu$ m. Prędkość skanowania plamką lasera o średnicy d = 100  $\mu$ m wzdłuż ścieżek o szerokości h = 90  $\mu$ m była równa V =1100 mm/s. Gęstość energii przypadająca na jednostkę objętości topionego proszku wynosiła

 $E_{SLM} = 72,7 \text{ J/mm}^3$ . W celu redukcji naprężeń termicznych zastosowano odpowiedni proces skanowania dzieląc powierzchnię skanowanej warstwy na tzw. wyspy o wymiarach 5x5 mm. Kierunek skanowania każdej z wysp był wybierany w sposób losowy, natomiast kierunek skanowania sąsiednich wysp zmieniał się o kąt 90°.

Gęstość względna  $\rho_r$  stopu z którego wykonano próbki została określona za pomocą zależności  $\rho_r = (m_0\rho_1)/(m_0\rho_0-m_1\rho_0)$ , gdzie  $m_0$ ,  $\rho_0$ ,  $m_1$ ,  $\rho_1$  to w kolejności występowania: masa teoretyczna, gęstość teoretyczna (8,89 g/cm<sup>3</sup>),  $m_1$  - masa po zanurzeniu w wodzie,  $\rho_1$ - gęstość wody. Zmierzona gęstość względna drukowanej stali wynosiła 99,85%.

Statyczną próbę rozciągania przeprowadzono na maszynie wytrzymałościowej MTS 810, stosując próbki wykonane metodą SLM o długości części pomiarowej 30 mm i średnicy 5 mm. Widok próbki przedstawia rysunek 3.



Rys. 3. Próbka do badań statycznej wytrzymałości na rozciąganie

W trakcie druku osie każdej z próbek były usytuowane prostopadle do płaszczyzny platformy roboczej urządzenia SLM. Takie położenie części drukowanej względem płyty startowej jest zwykle najmniej korzystne pod względem właściwości wytrzymałościowych otrzymanego materiału. W przypadku stali X3NiCoTi18-9-5 położenie osi próbki względem płyty startowej nie ma większego wpływu na jej wytrzymałość natomiast większe różnice występują w wartościach wydłużenia. Do pomiaru wydłużenia zastosowano ekstensometr firmy MTS o bazie 20 mm. Statyczną próbę rozciągania przeprowadzono w temperaturze otoczenia. Do badań wytrzymałości stosowano po cztery próbki dla każdego wariantu przeprowadzonej obróbki cieplnej oraz stopu w stanie wyjściowym. Kształt i wymiary próbki do prób udarności pokazano na rysunku 4. Wszystkie powierzchnie próbek udarnościowych były obrobione mechanicznie z wyjątkiem karbu, który miał oryginalną strukturę powierzchni otrzymaną w procesie SLM. Badania przeprowadzono na młocie udarnościowym Charpy'ego o energii 150 J. Twardość stali otrzymanej metodą SLM oznaczono w skali Vickersa na próbkach po procesie starzenia w temperaturze 20, 250 i 500°C stosując twardościomierz

Vickers-Brinell typ HPO-250. Łączny czas nagrzewania próbek i stabilizacji temperatury wynosił 1 godzinę.



Rys. 4. Kształt i wymiary próbki do badań udarności

Badania metalograficzne zgładów i przełomów wykonano z wykorzystaniem SMZ stereoskopowego mikroskopu optycznego NIKON 745T, mikroskopu metalograficznego NIKON ECLIPSE z kamerą DsFi1, umożliwiającą cyfrową analizę obrazu oraz skaningowego mikroskopu elektronowego HITACHI S-3400N z systemem spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii (ang. Energy Dispersive X- ray Spectroscopy) Thermo Noran. Badania składu chemicznego przeprowadzono również z udziałem spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii (ED-XRF) z wykorzystaniem spektrometru SPECTRO MIDEX. Badania metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej przeprowadzono za pomocą urządzenia SDT Q 600 firmy Thermal Analysis Instruments z prędkością nagrzewania 10 °C/min w przedziale temperatury 20 – 800°C. Obróbka cieplna wykonanych metodą druku SLM próbek polegała na starzeniu w trzech różnych temperaturach: 490°C, 540°C, 585°C w ciągu 6 godzin. Nagrzewanie następowało z prędkością 100°C/h, a chłodzenie razem ze stygnącym piecem. Na podstawie wyników prób statycznego rozciągania materiału wybrane zostały takie parametry obróbki cieplnej, które nadają stopowi optymalny stosunek wytrzymałości oraz twardości do plastyczności.

#### 3. Wyniki badań

#### 3.1. Mikrostruktura surowego stopu po wydruku

Na próbkach ze stopu otrzymanego w procesie SLM wykonano badania metalograficzne struktury i określono skład chemiczny. Rysunek 5 przedstawia mikrostrukturę drukowanego stopu w widoku prostopadłym do kierunku przyrostu warstw. Zdjęcia wykonano

mikroskopem optycznym, próbki trawiono Nitalem. Na zdjęciach widoczne są zarysy stref topionego proszku, tworzące charakterystyczny wzór "rybiej łuski". Półkolisty kształt jest wynikiem tworzenia się "jeziorka" w miejscu topienia proszku wiązką lasera, które następnie krzepnie przyjmując ten charakterystyczny kształt. Z kolei na rysunku 6 pokazano mikrostrukturę stopu w widoku z góry na drukowaną warstwę. Na zdjęciach widoczne są zarysy i szerokość ścieżek skanowania laserem oraz ich wzajemne położenie. Nakładanie się na siebie ścieżek skanowania ma zapobiec ewentualnemu powstawaniu nieciągłości stopu w obszarze pomiędzy nimi.

Przyrost warstw





a Rys. 5. Mikrostruktura stali X3NiCoTi18-9-5 otrzymanej w procesie SLM; widok prostopadły do przyrostu warstw, mikroskop świetlny, zgład trawiony Nitalem





a b Rys. 6. Mikrostruktura stali X3NiCoTi18-9-5 otrzymanej w procesie SLM; widok z góry na drukowaną warstwę, mikroskop świetlny, zgład trawiony Nitalem

Na rysunku 7 widoczna jest dendrytyczna oraz komórkowa struktura stopu. Przedstawiona na rysunku 7 struktura tworzy się podczas bardzo szybkiego odprowadzania ciepła jakie zachodzi w procesie SLM podczas krzepnięcia "jeziorka". Objętość stopionego metalu w "jeziorku" jest niewielka i porównywalna ze średnicą plamki lasera. Niezwykle duża różnica pomiędzy objętością stopionego metalu, a otaczającym ją proszkiem lub zakrzepłym

stopem sprzyja dobremu przewodzeniu ciepła. Duży gradient temperatury występujący w procesie SLM powoduje powstanie drobnoziarnistej struktury. Na zdjęciach z mikroskopu skaningowego struktura stopu powstająca podczas krzepnięcia jest wyraźnie widoczna jako złożona z różnej wielkości komórek, w której często występują wydzielenia zawierające głównie Ti. Na rysunku 7 widoczny jest również tzw. epitaksjalny wzrost komórek, który powiela istniejący układ sieci krystalicznej pomiędzy dwoma ścieżkami skanowania.



*Rys. 7. Mikrostruktura stali X3NiCoTi18-9-5 otrzymanej w procesie SLM, mikroskop skaningowy, zgład trawiony roztworem kwasu pikrynowego* 

#### 3.2. Mikrostruktura stopu po obróbce cieplnej

W wyniku bardzo szybkiego odprowadzenia ciepła ze strefy krzepnięcia czyli z tzw. jeziorka, zachodzącego podczas procesu drukowania przyrostowego, otrzymuje się strukturę martenzytyczną stopu. W związku z tym nie przeprowadza się zazwyczaj dodatkowej operacji hartowania stopu. Przedziały temperatury przemian strukturalnych oraz temperatury wydzielania się faz umacniających drukowany stop, które ma miejsce podczas obróbki cieplnej, określone zostały za pomocą metody różnicowej kalorymetrii skaningowej na podstawie tzw. krzywej termicznej DSC (ang. Differential Scanning Calorimetry). Celem przeprowadzonej obróbki cieplnej było umocnienie stopu, które zachodzi głównie poprzez

wydzielenie się faz międzymetalicznych  $Ni_2(Ti,Mo)$ ,  $Fe_xMo$  [17], w przedziale temperatury związanym z drugim ekstremum egzotermicznym występującym na krzywej DSC, widocznym na rysunku 8.



Rys. 8. Doświadczalnie wyznaczona krzywa DSC dla stali X3NiCoTi18-9-5 otrzymanej metodą SLM

Na podstawie przebiegu krzywej DSC pokazanej na rysunku 8 można stwierdzić, że proces wydzielania się faz międzymetalicznych mający największy wpływ na umocnienie drukowanego stopu, rozpoczyna się w temperaturze około 500°C, osiągając maksimum (drugie ekstremum egzotermiczne) w temperaturze 589°C. Mniejsze znaczenie dla umocnienia stopu ma pierwsze ekstremum egzotermiczne w temperaturze 476°C, kiedy powstają fazy weglikowe. Wzrost temperatury powyżej drugiego ekstremum na krzywej DSC może doprowadzić do następujących po sobie niekorzystnych przemian ze względu na właściwości mechaniczne stopu, z których pierwsza to przemiana martenzytu w austenit na drodze dyfuzji, której maksymalna intensywność związana jest z wystąpieniem pierwszego ekstremum endotermicznego w temperaturze 692°C. Proces starzenia powoduje nukleację oraz wzrost austenitu na granicach komórek, a jego udział jest coraz większy w miarę jak rośnie temperatura i czas starzenia. W przypadku tzw. przestarzenia stopu pierwotna struktura jest już prawie niewidoczna. Ten krańcowy przypadek przedstawia rysunek 9. Austenit wtórny widoczny jest w postaci jasnych prażków, które w niektórych obszarach tworza jeszcze zarys pierwotnej struktury komórkowej. Otrzymane rezultaty korespondują z wynikami badań innych Autorów, według których wzrost wydzieleń austenitu wtórnego rozpoczyna się na płytkach martenzytu, a jego udział wzrasta wraz temperatura starzenia [1820]. Na zamieszczonych poniżej rysunkach 9 – 11 przedstawiono zmiany obrazu struktury drukowanego stopu w zależności od zastosowanych parametrów obróbki cieplnej.



Rys. 9. Mikrostruktura stali X3NiCoTi18-9-5 otrzymanej metodą SLM po obróbce cieplnej polegającej na starzeniu przez 6 godzin w temperaturze 490 °C, mikroskop skaningowy, zgład trawiony roztworem kwasu pikrynowego



Rys. 10. Mikrostruktura stali X3NiCoTi18-9-5 otrzymanej metodą SLM po obróbce cieplnej polegającej na starzeniu przez 6 godzin w temperaturze 540 °C, mikroskop skaningowy, zgład trawiony roztworem kwasu pikrynowego



Rys. 11. Mikrostruktura stali X3NiCoTi18-9-5 otrzymanej metodą SLM po obróbce cieplnej polegającej na starzeniu przez 6 godzin w temperaturze 585 °C, mikroskop skaningowy, zgład trawiony roztworem kwasu pikrynowego

#### 3.3. Wyniki badań właściwości mechanicznych

Pomiary twardości oraz próby udarności stali X3NiCoTi18-9-5 otrzymanej metodą SLM zostały przeprowadzone w temperaturach: 20, 250 i 500°C. Wyniki badań twardości przedstawia rysunek 12. Z badań wynika, że w miarę wzrostu temperatury obróbki cieplnej maleje twardość. Natomiast temperatura, w której przeprowadza się pomiary ma mniejszy wpływ na zmiany twardości. Twardość stali X3NiCoTi18-9-5 otrzymanej metodą SLM w stanie wyjściowym w temperaturze próby 20°C zawiera się w przedziale wartości od 37 do 39 HRC.



Rys. 12. Zmiany twardości w funkcji temperatury badania dla trzech typów obróbki cieplnej stali X3NiCoTi18-9-5 otrzymanej metodą SLM: 1 – 490°C/6godz., 2 - 540°C/6godz., 3 - 585°C/6godz

Z kolei plastyczność stali X3NiCoTi18-9-5 rośnie w miarę wzrostu temperatury obróbki cieplnej. Rysunek 13 przedstawia zmiany pracy łamania dla trzech rodzajów obróbki cieplnej. Temperatura, w której przeprowadzano próbę udarności, ma również wpływ na energię łamania próbki. Razem ze wzrostem temperatury próby rośnie udarność stali. Natomiast udarność stali X3NiCoTi18-9-5 otrzymanej metodą SLM w stanie surowym w temperaturze próby 20°C wynosi od 65 do 67,7 J i obniża się do wartości poniżej 8 J w temperaturze próby wynoszącej 500°C.



Rys. 13. Zmiany pracy łamania w funkcji temperatury badania dla trzech typów obróbki cieplnej stali X3NiCoTi18-9-5 otrzymanej metodą SLM: 1 – 490°C/6godz., 2 - 540°C/6godz., 3 - 585°C/6godz



Rys.14. Zmiany granicy wytrzymałości R<sub>m</sub> – krzywa 1 i umownej granicy plastyczności R<sub>p0,2</sub> - krzywa 2 stali X3NiCoTi18-9-5 otrzymanej metodą SLM w funkcji temperatury starzenia; czas obróbki cieplnej wynosił 6 godzin

Wzrost temperatury starzenia stali X3NiCoTi18-9-5 otrzymanej metodą SLM powoduje obniżenie jej wytrzymałości. Na rysunku 14 widoczna jest również niewielka różnica pomiędzy granicą wytrzymałości na rozciąganie  $R_m$  oraz granicy plastyczności  $R_{p0,2}$  charakterystyczna dla tego gatunku stali. Średnie wartości granicy wytrzymałości na rozciąganie  $R_m$  oraz granicy plastyczności  $R_{p0,2}$  stali X3NiCoTi18-9-5 otrzymanej metodą SLM w stanie surowym w temperaturze próby 20°C wynoszą odpowiednio 1170 i 1084 MPa.

#### 4. Analiza otrzymanych wyników

Przedmiotem badań była stal X3NiCoTi18-9-5 otrzymana metodą SLM z proszku o symbolu CL50WS, którego skład chemiczny określony w trakcie badań zamieszczono w tabeli 1, a typowy rozkład wielkości ziaren przedstawia rysunek 2. Średnia wielkość ziaren proszku wynosiła 23,17  $\mu$ m natomiast największe z nich nie przekraczały 60  $\mu$ m. Proces SLM prowadzony był w atmosferze ochronnej argonu. W wyniku przyjęcia odpowiednich parametrów przeprowadzenia procesu SLM, podanych w części "Materiał i metody badawcze" otrzymano materiał o gęstości 99,89 % bez znaczącego udziału porowatości, pęknięć i stref nieprzetopionego proszku. W wyniku porównania z poprzednimi pracami Autorów [1-2] stwierdzono, że na redukcję ilości wad materiału duży wpływ ma grubość nanoszonej warstwy proszku, która w tym przypadku wynosiła 25  $\mu$ m. Stwierdzono szczególnie pozytywny wpływ wzrostu gęstości materiału na wartość wydłużenia w chwili zerwania próbek, które w porównaniu z nanoszoną warstwą o grubości 50  $\mu$ m zwiększyło się dwukrotnie, przy niewielkich różnicach w wartościach granicy wytrzymałości na rozciąganie R<sub>m</sub> i granicy plastyczności R<sub>p0,2</sub>.

Wymagane właściwości wytrzymałościowe stali X3NiCoTi18-9-5 otrzymanej metodą SLM uzyskuje się po przeprowadzeniu obróbki cieplnej polegającej na starzeniu stopu. Pomija się przy tym proces hartowania, który zachodzi podczas drukowania stopu bezpośrednio w trakcie procesu SLM. Podczas starzenia stopu w przedziale temperatury od około 400°C do prawie 800°C zachodzą cztery przemiany, z których najważniejsza ze względu na umocnienie struktury stopu i wzrost wytrzymałości jest druga przemiana egzotermiczna powiązana z wydzieleniem się faz międzymetalicznych. Zakresy wartości temperatury przemian można odczytać z przebiegu krzywej DSC przedstawionej na rysunku 8. Składnikami strukturalnymi widocznymi na rysunkach 9 - 11 są martenzyt i austenit. Związki międzymetaliczne umacniające strukturę o wymiarach od 5 nm do około 40 nm nie są widoczne na zdjęciach skaningowych. Trawienie powierzchni zgładów roztworem kwasu pikrynowego powoduje jasne zabarwienie austenitu i ciemniejsze martenzytu. Nukleacja austenitu następuje na granicy komórek. Przyczyną jest obecność na granicach komórek austenitu szczątkowego powstającego podczas przemiany martenzytycznej podczas procesu SLM oraz segregacja pierwiastków na granicach komórek, będąca przyczyną obniżenia w tych obszarach temperatury początku rewersji austenitu. Wzrost temperatury starzenia oraz wydłużenie czasu obróbki cieplnej powodują widoczne na rysunkach 9-11 zwiększenie

udziału austenitu na granicach ziaren. Podczas starzenia w temperaturze 585°C rewersja austenitu następuje nawet wewnątrz komórek i pierwotna struktura komórek jest już trudna do zaobserwowania. Jak wspomniano powyżej wraz ze zmianami w strukturze stopu, postępującymi w miarę wzrostu temperatury starzenia, zwiększa się wytrzymałość stali X3NiCoTi18-9-5, a obniżeniu ulegają właściwości plastyczne oraz wydłużenie w chwili zerwania. Materiał surowy po procesie SLM posiada wytrzymałość na rozciąganie R<sub>m</sub> około 1170 MPa natomiast po starzeniu w temperaturze 490°C w ciągu 6 godzin wartość ta wzrasta do około 2000 MPa. Maleją natomiast właściwości plastyczne stali w tym udarność z KV150 = 66 J w stanie surowym do około 7 J w przypadku starzenia w temperaturze 490°C przez 6 godzin. Biorąc pod uwagę przeznaczenie stali X3NiCoTi18-9-5 jako materiału, z którego mają być wykonane części formy ciśnieniowej obróbka cieplna powinna nadać stali lepsze własności plastyczne kosztem zmniejszenia wytrzymałości. Dobre rezultaty dała w tym przypadku obróbka cieplna polegająca na starzeniu w temperaturze 540°C przez okres 6 godzin w wyniku której stal X3NiCoTi18-9-5 uzyskała wytrzymałość na rozciąganie R<sub>m</sub> około 1750 MPa, umowną granicę plastyczności  $R_{p0,2} = 1690$  MPa jednocześnie wykazując udarność 13,5 J w temperaturze otoczenia, której wartość wzrosła do około 16 J w temperaturze próby wynoszącej 500°C.

#### 5. Podsumowanie

Jak stwierdzono wcześniej wybór stali maraging X3NiCoTi18-9-5 do wykonania części formy ciśnieniowej przeznaczonej do odlewania stopów Al-Si podyktowany jest jej dobrymi właściwościami mechanicznymi wymaganymi dla części oprzyrządowania ciśnieniowych form odlewniczych oraz tymi właściwościami, które powodują, że proszki tej stali mogą być stosowane w technologii przyrostowej SLM. Sprzyja temu niska, w porównaniu ze stalą X40CRMOV5-1 (wg ASTM A681 H13), zawartość węgla, a tym samym dobra spawalność stali, przejawiająca się brakiem pęknięć w trakcie procesu SLM. Ważnym atutem takiego podejścia jest też doświadczenie firm stosujących technologię SLM z zastosowaniem tego gatunku proszku stali. Wymagane właściwości wytrzymałościowe stali uzyskuje się po przeprowadzeniu obróbki cieplnej polegającej na starzeniu stopu. Wybór parametrów procesu druku metodą SLM jak również parametrów obróbki cieplnej ma decydujące znaczenie w uzyskaniu materiału o odpowiednio wysokiej gęstości, nie posiadających wad oraz optymalnym ze względu na jego zastosowanie stosunku właściwości wytrzymałościowych i plastycznych.

#### Podziękowania

Badania były wspierane przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach "Ścieżki dla Mazowsza". Program ten jest realizowany w ramach projektu "Opracowanie i uruchomienie innowacyjnej technologii odlewania ciśnieniowego z zastosowaniem krystalizacji celowanej służącej poprawie jakości struktury i powierzchni detali małogabarytowych" nr. MAZOWSZE/0011/19.

Podziękowania dla firm RCiT z Radomia oraz Bibus Menos z Gdańska za współpracę i dostarczenie materiału niezbędnego do realizacji badań.

#### Literatura

- [1] Piekło, J.(2019). Zastosowanie metody przyrostowej SLM do wykonania wybranych elementów układu chłodzenia form ciśnieniowych. Kraków: Wydawnictwo Naukowe "Akapit".
- [2] Piekło, J. & Garbacz-Klempka, A. (2020). Use of maraging steel 1.2709 for implementing parts of pressure mold devices with conformal cooling system. *Materials*. *13* (23), 5533. DOI: 10.3390/ma13235533.
- [3] Kurtulus, K., Bolatturk, A., Coskun, A. & Gürel, B. (2021). An experimental investigation of the cooling and heating performance of a gravity die casting mold with conformal cooling channels, *Applied Thermal Engineering*. *194*, 117105. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2021.117105.
- [4] Feng, S., Kamat, A.M. & Pei, Y. (2021). Design and fabrication of conformal cooling channels in molds: Review and progress updates. *International Journal of Heat and Mass Transfer.* 171, 121082. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2021.121082.
- [5] Shinde, M.S. & Ashtankar, K.M. (2017). Additive manufacturing-assisted conformal cooling channels in mold manufacturing processes. Advances in Mechanical Engineering. 9 (5) 1–14. DOI:10.1177/1687814017699764.
- [6] Armillotta, A., Baraggi, R, & Fasoli, S. (2014). SLM tooling for die casting with conformal cooling channels. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 71, 573–583. DOI 10.1007/s00170-013-5523-7.
- [7] Reggiani, B. & Todaro, I. (2019). Investigation on the design of a novel selective laser melted insert for extrusion dies with conformal cooling channels. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. *104*, 815–830, DOI: 10.1007/s00170-019-03879-9.
- [8] Herzog, D., Seyda, V., Wycisk, E. & Emmelmann, C. (2016). Additive manufacturing of metals. Acta Materialia. 117, 371–392, DOI:10.1016/j.actamat.2016.07.019.
- [9] Olakanmi, E.O., Cochrane, R.F. & Dalgarno K,W. (2015). A review on selective laser sintering/melting (SLS/SLM) of aluminium alloy powders: processing, microstructure, and properties. *Progress in Materials Science*. 74, 401–477. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2015.03.002.
- [10] Yap, C.Y., Chua, C.K., Dong, Z.L., Liu, Z.H., Zhang, D.Q., Loh, L.E. & Sing, S.L. (2015). Review of selective laser melting: Materials and applications. *Applied Physics Reviews*. 2, 041101. DOI: 10.1063/1.4935926.
- [11] Santos, L.M.S., De Jesus, J., Borrego, L., Ferreira, J.M., Fernandes R.F., Costa, J.D. & Capela, C. (2021). Fatigue Behavior of Hybrid Components Containing Maraging Steel Parts Produced by Laser Powder Bed Fusion. *Metals*, 11, 835. DOI: 10.3390/met11050835.
- [12] Trevisan, F., Calignano, F., Lorusso, M., Pakkanen, J., Aversa, A., Ambrosio, E.P., Lombardi, M., Fino P. & Manfredi, D. (2017). On the Selective Laser Melting (SLM) of the AlSi10Mg Alloy: Process, Microstructure and Mechanical Properties. *Materials*. 10, 76. DOI: 10.3390/ma10010076.
- [13] Rivalta, F., Ceschini, L., Anders, E.W., Jarfors, A.E.W. & Stolt, R. (2021). Effect of scanning strategy in the SLM process of 18Ni300 maraging steel. *Metals.* 11 (5). 826. DOI: 10.3390/met11050826.
- [14] Mugwagwa, L., Yadroitsev, I., Matope, S. (2019). Effect of Process Parameters on Residual Stresses, Distortions, and Porosity in Selective Laser Melting of Maraging Steel 300. *Metals.* 9 (10), 1042. DOI:10.3390/met9101042.
- [15] Wang, L., Jiang, X., Zhu, Y., Ding, Z., Zhu, X., Sun, J., Yan, B. (2018). Investigation of Performance and Residual Stress Generation of AlSi10Mg Processed by Selective Laser Melting. *Advances in Materials Science and Engineering*. DOI: 10.1155/2018/7814039.
- [16] Yasa, E., Kempen, K., Thijs, L., Kruth, J. (2010). Microstructure and mechanical properties of maraging steel 300 after selective laser melting. In Proceedings of the 21st Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium–An Additive Manufacturing Conference, Austin, USA, 12 August, 2010, pp. 383– 396. Available online: https://sffsymposium.engr.utexas.edu/Manuscripts/2010/2010-32-Yasa.pdf (accessed on 29 July 2020).

- [17] Jägle, E.A., Choi, P., Van Humbeeck, J. & Rabbe, D. (2014). Precipitation and austenite reversion behavior of maraging steel produced by selective laser melting. *Journal of Materials Research*. 29 (17), 239–242. DOI: 10.1557/jmr.2014.204.
- [18] Tan, C., Zhou, K., Kuang, M., Ma, W. & Kuang, T. (2018). Microstructural characterization and properties of selective laser melted maraging steel with different build directions. *Science and Technology of Advanced Materials*. 19 (1), 746–758. DOI: 10.1080/14686996.2018.1527645.
- [19] Kucerova, L. & Zetkova, I. (2016). Metallography of 3D printed 1.2709 tool steel. *Manufacturing Technology*. 16 (1), 140–145. DOI: 10.21062/ujep/x.2016/a/1213-2489/MT/16/1/140.

## EFFECT OF HEAT TREATMENT ON THE MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF THE MARAGING STEEL PRODUCED BY SELECTIVE LASER MELTING PROCESS INTENDED TO MAKE PARTS OF A DIE CASTING DIE

#### Abstract

The article presents the results of mechanical and metallographic tests of X3NiCoTi18-9-5 steel produced by the SLM (Selective Laser Melting) method for die casting mold components for casting Al-Si alloys. The use of the SLM printing method allows for the conformal arrangement of the cooling channels of the mold cores and inserts, thanks to which the heat balance of the mold can be optimized. The conducted tests were aimed at determining the influence of heat treatment parameters on the mechanical properties of steel. Static tensile tests at ambient temperature as well as hardness and impact tests in the temperature range from 20 to 500°C were performed. The microstructure of X3NiCoTi18-9-5 steel subjected to three different variants of heat treatment with the use of a scanning microscope was also carried out. A relationship was found between the image of the structure, the variant of heat treatment as well as strength, Charpy impact behavior and hardness. Based on the analysis of the test results, the optimal method of heat treatment with regard to the intended use of the steel was determined. The research was part of the project concerning the implementation of elements made of X3NiCoTi18-9-5 steel obtained in the SLM process for the production of die casting die.

*Keywords:* Selective Laser Melting, maraging steel, mechanical properties, metallographic tests, die casting, heat treatment

## DOBÓR TWORZYW ODLEWNICZYCH NA ELEMENTY ROBOCZE MASZYN NARAŻONYCH NA ZUŻYCIE ABRAZYJNE

## ZENON PIROWSKI<sup>1</sup>\*, ADAM BITKA<sup>1</sup>, MAŁGORZATA GRUDZIEŃ-RAKOCZY<sup>1</sup>, MARCIN MAŁYSZA<sup>1</sup>, DOROTA WILK-KOŁODZIEJCZYK<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Sieć Badawcza Łukasiewicz – Krakowski Instytut Technologiczny 30-418 Kraków, ul Zakopiańska 73 <sup>2</sup>AGH Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie 30-059 Kraków, al. A. Mickiewicza 30 \*Kontakt korespondencyjny: <u>zenon.pirowski@kit.lukasiewicz.gov.pl</u>

#### Streszczenie

Artykuł powstał w wyniku prowadzonych prac w ramach projektów realizowanych w Łukasiewicz – Krakowski Instytut Technologiczny.

W artykule omówiono sposób postępowania przy doborze tworzyw odlewniczych mogących sprostać wysokim wymogom eksploatacyjnym stawianym narzędziom roboczym maszyn mulczujących: przenoszenie wysokich obciążeń statycznych i dynamicznych, odporność na zużycie tribologiczne, odporność korozyjna w różnym środowisku. Opisano pokrótce tak zwany proces mulczowania, następnie wytypowano stopy do badań eksperymentalnych, wykonano stopy modelowe i przeprowadzono ich badania materiałowe pod kątem właściwości użytkowych i technologicznych. Uzyskane wyniki pozwoliły wybrać stop, z którego wykonano i przetestowano odlewy partii pilotażowych bijaków płotkowych.

*Słowa kluczowe:* mulczowanie, narzędzia leśne, zużycie tribologiczne, staliwo odporne na ścieranie, napawanie powierzchniowe

#### 1. Wprowadzenie

Według przyjętych standardów międzynarodowych powierzchnia lasów w Polsce wynosi ponad 9,35 mln ha. W ostatnich latach zwiększa się zarówno w Polsce jak i krajach Unii Europejskiej potrzeba nowego zalesiania jak i procesów rekultywacji nieużytków. Wynika to z konieczności dbania o środowisko naturalne, zmniejszenia efektu cieplarnianego, jak również z dalszej konieczności poprawy życia, szczególnie w rejonach zurbanizowanych [2].

Odpowiednia gospodarka zasobami leśnymi wymaga wykorzystania specjalistycznego sprzętu i urządzeń o trwałości eksploatacyjnej znacznie przekraczającej standardy dla innych maszyn. Szczególnie konieczne jest tu znaczne zwiększenie jakości i trwałości elementów roboczych tych urządzeń. Narzędzia sektora leśnego powinny charakteryzować się wysokimi parametrami wytrzymałościowymi i plastycznymi, zwłaszcza wysoką udarnością oraz znakomitymi właściwościami trybologicznymi i odpornością korozyjną.

Celem realizowanego projektu jest wykorzystanie technologii odlewania w połączeniu z technologią napawania warstwy roboczej w produkcji narzędzi dla sektora leśnego. Jedną z ważniejszych prac leśnych jest mulczowanie. Mulczowanie to zabieg konserwujący mający na celu ochronę gleby przed degradacją oraz zachowanie jej produktywności przez wytworzenie tzw. mulczu, czyli pokrywy ochronnej gleby, umieszczanej na jej powierzchni w celu ograniczenia niekorzystnego oddziaływania czynników klimatycznych [2].

W niniejszym artykule omówiono wytypowane stopy odlewnicze przeznaczone na wdrażane w projekcie nowej konstrukcji narzędzia do kosiarek bijakowych (mulczarek i mulczerów). Narzędzia te, to między innymi bijaki młotkowe do mulczarek łąkowych, przyleśnych oraz przydrożnych, a także bijaki młotkowe do mulczerów leśnych. Przykładowe maszyny mulczujące przedstawiono na rysunkach 1 - 3.



Rys. 1. Mulczarka do mulczowania łąk



Rys. 2. Mulczarka do mulczowania obszarów przyleśnych



Rys. 3. Mulczer do mulczowania obszarów leśnych

#### Dlaczego stopy odlewnicze?

Technologia odlewania pozwala znacznie łatwiej modelować i konstruować elementy nawet o bardzo skomplikowanych kształtach. Taka konwersja materiałowo-technologiczna pozwala na:

- potanienie technologii wykonania, (zastąpienie elementów spawanych i kutych tańszymi odlewami),
- zwiększenie trwałości i jakości,
- wzrost nowoczesności i konkurencyjności krajowych wyrobów na rynku europejskim,
- obniżenie kosztów eksploatacji maszyn i urządzeń przez podniesienie jakości produktu finalnego, czyniąc go bardziej konkurencyjnym.

Przykłady tej konwersji konstrukcyjnej i materiałowo-technologicznej opisano w szeregu publikacjach, np. [3, 4, 5, 6, 7], będących efektem współpracy konstruktorów Przemysłowego Instytutu Maszyn Rolniczych w Poznaniu (obecnie Sieć Badawcza Łukasiewicz – Przemysłowy Instytut Maszyn Rolniczych) i technologów Instytutu Odlewnictwa (obecnie Sieć Badawcza Łukasiewicz – Krakowski Instytut Technologiczny) w ramach realizacji wspólnych projektów badawczo-rozwojowych

Opisane w niniejszym artykule prace polegały na wytypowaniu, wykonaniu i przebadaniu nowoczesnych materiałów odlewniczych pod kątem optymalizacji ich właściwości technologicznych i użytkowych. Uzyskanie stopu odlewniczego w aspekcie jego zastosowania na wdrażane w projekcie nowe narzędzia wymagało na wstępnym etapie realizacji przeprowadzenia rozeznania stopów dotychczas stosowanych na tego typu narzędzia.

#### 2. Wytypowanie stopów do prób

Dobór tworzywa odlewniczego na elementy różnych maszyn i urządzeń jest przedmiotem prac badawczych realizowanych od szeregu lat w Łukasiewicz - Krakowski Instytut Technologiczny (dawniej Instytut Odlewnictwa). Przykłady takich działań powiązanych z konwersją konstrukcyjną i materiałowo-technologiczną opisano między innymi dla stopów na elementy pracujące w warunkach zużycia wysokotemperaturowego w publikacjach [12 -16], a dla narażonych na zużycie tribologiczne stopów, będących przedmiotem badań realizowanego projektu INNOBIOLAS, w pracach [1, 3-7]. Realizując projekt, przeanalizowano właściwości mechaniczne 15 różnych gatunków stali odpornych na zużycie tribologiczne z najbardziej rozpowszechnionych grup stopów tego przeznaczenia: Raex, Hardox i SAAB Boner. Poszczególnym normatywnym właściwościom mechanicznym tych tworzyw (umowna granica plastyczności, wydłużenie, twardość i udarność) przypisano proporcjonalnie wartość punktowa przyjmując maksimum 10 punktów dla stopu charakteryzującego się największą wartością danej cechy. W wyniku tak przeprowadzonego rankingu stwierdzono, że najkorzystniejsze parametry do pracy w udarowych warunkach zużycia ściernego posiada stal Hardox 450 [1], którą przyjęto, jako referencyjną (punkt odniesienia) dla doboru odpowiednich gatunków stopów odlewanych.

Zgodnie z zamierzeniami i celem projektu opracowywane narzędzia to narzędzia odlewane. Analizując stosowne polskie i europejskie normy gatunków staliwa odpornego na ścieranie wybrano do oceny ich właściwości 11 takich stopów. Przeprowadzając ocenę tych tworzyw podobną do opisanej dla znormalizowanych gatunków stali, wybrano, jako stopy do prób eksperymentalnych dwa gatunki staliwa spełniające przyjęte konstrukcyjnie kryterium właściwości mechanicznych ( $R_{p0,2} \ge 800$  MPa,  $A \ge 7\%$ ), dla których wyznaczono wartość punktową wyższą od wcześniej określonej wartości punktowej stali **Hardox 450** (32,22 przypisane punkty). Są to staliwa z normy francuskiej [8]: **30MCDB64-M-I** i **30NSCDV86 M-I** o wyznaczonej wartości punktowej odpowiednio **33,50** i **34,25**. Normatywny skład chemiczny tych stopów zestawiono w tabeli 1.

Stop	Zawartość dodatków stopowych; % wag.										
	С	Si	Mn	Р	S	Cr	Ni	Mo	V	B	
30MCDB64-M-I	0,23	max.	1,30	max.	max.	0,40		0,40		0,003	
	0,33	0,60	1,80	0,040	0,035	1,00	-	0,60	-	0,006	
30NSCDV86-M-I	0,26	1,45	0,60	max.	max.	0,65	1,65	0,30	0,05		
	0,33	1,80	1,00	0,040	0,035	0,90	2,00	0,45	0,15	-	

Tabela 1. Normatywny skład chemiczny wytypowanych do prób gatunków staliwa [8]

Ponieważ w założeniach projektowych wdrażane narzędzia odlewane muszą pod względem wytrzymałościowym i użytkowym, co najmniej dorównywać dotychczas stosowanym narzędziom kutym i spawanym, do porównawczych badań materiałowych i eksploatacyjnych zakupiono u wiodących obecnie na rynku krajowym dystrybutorów: Mader Serwis – Wrocław, AGROMAREK – Skrzyszów, GRANIT PARTS – Poznań i PHU P. CZYŻ – Łubowo, ponad 30 egzemplarzy różnego typu narzędzi (bijaków młotkowych) dla sektora leśnego. Zanalizowano ich skład chemiczny za pomocą urządzenia NITON XL3t 900S GOLDD firmy Thermo Scientyific, a uzyskane średnie wyniki tej analizy zestawiono w tabelach 2 i 3.

Parametr	Zawartość dodatków stopowych; % wag.									
	С	Si	Mn	Cr	В					
średnia	0,35	0,41	1,23	0,34	0,004					
minimum	0,28	0,21	0,70	0,07	0,000					
maksimum	0,57	0,82	1,36	0,54	0,006					
odch. std.	0,080	0,162	0,168	0,094	0,0017					

Tabela 2. Średnia zawartość dodatków stopowych w zakupionych narzędziach referencyjnych

Parametr	Zawartość domieszek; % wag.									
	Cu	Ni	V	Mo	Ti	Nb	Zr	Zn	Sn	
średnia	0,115	0,044	0,005	0,018	0,031	0,000	0,001	0,005	0,002	
minimum	0,000	0,000	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
maksimum	0,249	0,117	0,009	0,151	0,058	0,006	0,003	0,029	0,019	
odch. std.	0,079	0,049	0,003	0,025	0,020	0,001	0,001	0,007	0,006	

Tabela 3. Średnia zawartość domieszek w zakupionych narzędziach referencyjnych

#### 3. Badania materiałowe

W toku dalszej realizacji prac wykonano w warunkach laboratoryjnych wytopy modelowe wybranych stopów do badań. Wytopy te prowadzono w otwartym piecu indukcyjnym firmy RADYNE o pojemności tygla 40 kg wsadu metalowego i obojętnym wyłożeniu tygla. Otrzymany skład chemiczny przeprowadzonych wytopów zestawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Uzyskany skład chemiczny wykonanych stopów modelowych

Stop	Zawartość dodatków stopowych; % wag.									
	С	Si	Mn	Р	S	Cr	Ni	Mo	V	В
30MCDB64-M-I	0,25	0,37	1,41	0,023	0,023	1,54	0,05	0,440	-	0,007
30NSCDV86-M-I	0,47	1,76	0,72	0,017	0,012	0,94	1,740	0,570	0,140	-

Odrębnym zagadnieniem badawczym było opracowanie (dobór) parametrów temperaturowo-czasowych zabiegów cieplnych dla wykonanych stopów modelowych umożliwiających uzyskanie wymaganych konstrukcyjnie właściwości, jak również dobrej jakości połączenia z warstwą napawaną powierzchni roboczych, co szerzej omówiono w pracy [10].

Badane stopy poddano wielowariantowym zabiegom cieplnym. Zabiegi wyżarzania prowadzono w elektrycznym piecu oporowym POK73.1. Zabiegi austenityzacji prowadzono w elektrycznym piecu oporowym Multitherm N41/M w atmosferze argonu. Zabiegi odpuszczania prowadzono w elektrycznym piecu oporowym Multitherm N41/M (dla temperatury 600°C w atmosferze argonu, a dla niższej temperatury w atmosferze powietrza). Dla poszczególnych stopów zastosowano następujące zabiegi cieplne:

staliwo 30MCDB64-M (oznaczenie stanu odlewanego nie uwzględniające normatywnych zabiegów cieplnych):

wariant 1.: hartowanie w wodzie; odpuszczanie niskie,

wariant 2.: hartowanie w wodzie; odpuszczanie wysokie,

staliwo 30NSCDV86-M (oznaczenie stanu odlewanego nie uwzględniające normatywnych zabiegów cieplnych):

wariant 1.: hartowanie w wodzie; odpuszczanie,

wariant 2.: wyżarzanie wstępne; hartowanie w wodzie; odpuszczanie podwójne,

wariant 3.: wyżarzanie wstępne; hartowanie w oleju; odpuszczanie podwójne,

Tak obrobione cieplnie stopy modelowe poddano statycznej próbie rozciągania, pomiarom udarności, twardości oraz pomiarom gęstości. Uzyskane średnie z trzech próbek wyniki tych badań przedstawiono w tabeli 5.

Stop	R <sub>m</sub> [MPa]	R <sub>p0,2</sub> [MPa]	A [%]	Z [%]	HB [-]	KV -40°C [J]	E [GPa]	ν [-]	ρ [g/cm <sup>3</sup> ]	Obróbka cieplna
30MCDB64-M	1514	1415	8,4	25,1	409	15,3	188	0,27	7,81	hartowanie w wodzie odpuszcza- nie niskie
	965	861	13,4	47,1	299	20,5	-	-	7,80	hartowanie w wodzie odpuszcza- nie wysokie
	(prób	stop kı oki pęka bada	ruchy iją pod ań)	czas	586	2,9	- 7,66		hartowanie w wodzie odpuszcza- nie	
30NSCDV86-M	1674	1486	0,8	0,5	362	6,2	202	0,29	7,68	wyżarzanie wstępne hartowanie w wodzie odpuszcza- nie po- dwójne
	1683	1537	2,5	4,4	349	7,8	197	0,27	7,67	wyżarzanie wstępne hartowanie w oleju odpuszcza- nie po- dwójne

Tabela 5. Właściwości mechaniczne i gęstość wykonanych stopów modelowych

Badaniom właściwości mechanicznych poddano także referencyjny materiał pobrany z zakupionych młotków bijakowych mulczarek, a uzyskane średnie z trzech prób wyniki zestawiono w tabeli 6.

	Wyznaczony parametr										
Materiał	<b>R</b> <sub>m</sub> [MPa]	<b>R</b> <sub>p0,2</sub> [MPa]	A [%]	<b>Z</b> [%]	HRC [-]	HB [-]	KV -40°C [J]				
stal typu Hardox 450	1282	1120	8,6	43,6	35,0	325	15,8				

Tabela 6. Wyniki badań właściwości mechanicznych materiału kutych bijaków handlowych (referencyjnych)

Wykonane stopy poddano laboratoryjnym badaniom korozyjnym i tribologicznym oraz sporządzono charakterystyki termiczne właściwości termofizycznych [9] niezbędnych do przeprowadzenia analizy numerycznej procesów zalewania i krzepnięcia przy wirtualnym opracowywaniu technologii odlewania wdrażanych narzędzi.

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań laboratoryjnych do prób technologicznych wytypowano staliwo 30MCDB64-M-I.

#### 4. Analiza numeryczna

W ramach realizowanego projektu opracowano konstrukcję wielu typów młotków bijakowych do mulczerów i mulczarek dla sektora leśnego. Do realizacji i wdrożenia wybrano sześć z nich, które przedstawiono na rysunku 4.



Rys. 4. Rysunki CAD opracowanych konstrukcji wybranych do realizacji młotków bijakowych

Dla wdrażanych do produkcji narzędzi opracowano metodami analizy numerycznej odlewniczą technologię ich wykonywania. W niniejszym artykule omówiono tylko przykładowe aspekty postępowania procesowego.

Na podstawie geometrii skonstruowanego narzędzia zaproponowane zostały koncepcje technologii odlewniczej, które następnie zostały wykorzystane w symulacji komputerowej w celu określenia obszaru występowania możliwych porowatości skurczowych.

Przykłady różnych koncepcji usytuowania woskowego modelu bijaka RM806 względem układu wlewowego oraz ocena wpływu na porowatość skurczową zmiany tej orientacji w zestawie model – układ wlewowy zostały przedstawione na rysunku 5.



Rys. 5. Analiza różnych wariantów ułożenia modelu bijaka RM806

Przeprowadzona analiza numeryczna procesu krzepnięcia pokazała, że w tym przypadku orientacja modelu nie ma istotnego wpływu na możliwość pojawienia się wad skurczowych. Jest to spowodowane dużo większym węzłem cieplnym układu wlewowego niż odlewu.

Konstrukcję bijaka RM806 szczegółowo omówiono w zgłoszeniu patentowym pod nazwą "Bijak młotkowy mulczarki i sposób jego wykonania" z dn. 25.10.2019 r. Zgłoszenie patentowe oznaczono numerem: P.431587 [11].

W przypadku bijaka RM4 analizowane były dwie koncepcje technologiczne, dla trzech oraz czterech modeli w zestawie ukazane w dalszej części artykułu na rysunku 9. Oba przypadki dają pozytywne rezultaty w postaci odlewów o zwartej strukturze. Wybrana została koncepcja czteroelementowa, a co za tym idzie bardziej ekonomiczna. Ze względu na bardzo podobne kształty pozostałych narzędzi, zastosowano dla nich zbliżony opracowania projektu technologii odlewniczej.

Metodą analizy numerycznej dokonano próby wirtualnej oceny mikrostruktury odlewu bijaka typu RM4 i oszacowania podstawowych właściwości mechanicznych odlanego stopu. Staliwo 30MCDB64-M-I przewidziane do wykonywania odlewów wdrażanych narzędzi charakteryzuje się bardzo dużą wytrzymałością na rozciąganie ( $R_m > 1500$  MPa) jak również wysoką granicą plastyczności ( $R_{p0,2} > 1500$  MPa).

Wirtualne krzywe krzepnięcia tego stopu, przykładowo przedstawione na rysunku 6, w grubszej oraz cieńszej ściance odlewu bijaka pokazują, że szybkość krzepnięcia w tych punktach jest znacznie zróżnicowana, co wpływa na zróżnicowanie końcowych właściwości wytrzymałościowych. Wytrzymałość na rozciąganie (R<sub>m</sub>), w zależności od grubości ścianki może zmieniać się w zakresie od 600 do 800 MPa.



Rys. 6. Analiza numeryczna procesu krzepnięcia bijaka typu RM4: a) chwilowy rozkład temperaturowy i miejsca analizowanych numerycznie zmian temperatury w czasie krystalizacji odlewu, b) symulacja kinetyki zmian temperatury w procesie krzepnięcia w punktach odlewu oznaczonych na rysunku 6b, c) predykcja uzyskiwanej w stanie odlanym wytrzymałości na rozciąganie stopu w różnych punktach odlewu

W końcowej (cienkościennej) strefie występuje tendencja do tworzenia zwiększonej ilości perlitu, co pokazano na rysunku 7. Ostrze bijaka ma bardzo cienką ściankę na samym końcu narzędzia. Może to powodować powstawanie węglików, które bardzo mocno zwiększą wy-trzymałość, jednak zdecydowanie obniżą plastyczność. Obróbka cieplna wyrównuje tak duże różnice właściwości w przekroju odlewu.



Rys. 7. Wirtualna ocena ilości perlitu w przekroju odlewu bijaka typu RM4

Przeprowadzona analiza numeryczna na przykładzie odlewu bijaka RM4 pozwoliła również dokonać wirtualnej oceny wielkości i rozłożenia naprężeń własnych powstających w procesie krzepnięcia i stygnięcia tego odlewu. Do tego celu wykorzystane zostały bryły CAD utworzone w programie SolidWorks, które również posłużyły do przygotowania koncepcji technologii odlewania oraz oceny porowatości. Do oceny wielkości oraz rozłożenia naprężeń wykorzystano oprogramowanie MAGMASoft. Przeanalizowane zostały założenia technologiczne przygotowane do odlewania precyzyjnego. W iteracji obliczeniowej ujęto właściwości masy ceramicznej, która stanowi warstwową formę odlewniczą, zawierającą układ wlewowozasilający oraz odlewy. Celem tej analizy była wirtualna ocena wielkości i rozłożenia naprężeń własnych wytypowanego gatunku staliwa (30MCDB64-M-I) dla zakrzepniętego odlewu na przykładzie bijaka typu RM4.

Na rysunku 8. zilustrowano odpowiednio: wytypowane narzędzie, koncepcję technologiczną oraz wirtualną warstwową formę ceramiczną dla jednego z analizowanych wariantów technologicznych.





model CAD wariant technologiczny wirtualna forma Rys. 8. Bijak typu RM4 wybrany do analizy numerycznej naprężeń własnych odlewów

Na podstawie geometrii skonstruowanego narzędzia zaproponowane zostały wcześniej wspomniane dwie koncepcje technologii odlewniczej, które zostały wykorzystane do oceny wielkości i rozłożenia naprężeń własnych, które wynikają z procesu wytwarzania przez odlewanie. Zaletą zastosowania programów komputerowych do symulacji procesów technologicznych jest możliwość predykcji naprężeń powstających w trakcie krzepnięcia, które mogą powodować odkształcanie się lub pękanie odlewów. Na przykładzie bijaka RM4 przeanalizowany został wpływ zmiany orientacji odlewu w zestawie model-układ wlewowy, co porównawczo przedstawiono na rysunkach 9 i 10.



Rys. 9. Zestaw z trzema modelami bijaka RM4 oraz wizualizacja wyników symulacji naprężeń: A – wariant połączenia modeli z układem wlewowo-zasilającym, A1 – naprężenie zredukowane wg hipotezy Hubera-Misesa (HM), A2 – naprężenia rozciągające w chwili zakrzepnięcia metalu



Rys. 10. Zestaw z czterema modelami bijaka RM4 oraz wizualizacja wyników symulacji naprężeń: B – wariant połączenia modeli z układem wlewowo-zasilającym, B1 – naprężenie zredukowane wg hipotezy Hubera-Misesa (HM), B2 – naprężenia rozciągające w chwili zakrzepnięcia metalu

Wizualizacja wyników symulacji oceny naprężeń, które zostały wyznaczone dla temperatury otoczenia pokazuje obszary narażone na nadmierną ich koncentrację. Symulacje A1 oraz B1 ukazują obraz naprężeń zredukowanych (HM) dla dwóch koncepcji technologicznych. W przypadku koncepcji A naprężenia te nie przekraczają 37 MPa, co dla analizowanego stopu jest znacznie poniżej jego wytrzymałości na rozciąganie. Dla koncepcji B wartość ta osiąga dużo wyższą wartość, bo 100 MPa, jednak nadal nie wpływa to na powstawanie pęknięć, gdyż nadal nieprzekroczona zostaje wartość R<sub>m</sub>, która określona w wyniku przeprowadzonych badań laboratoryjnych dla zastosowanego stopu wynosi 1514 MPa.

Kolejną cechą przedstawioną na rysunkach 9 i 10 jest rozkład naprężeń rozciągających w początkowym etapie po zakrzepnięciu metalu (Initial Tensile Strength) - symulacje A2 oraz B2. Przedstawiają one, w których obszarach może dochodzić do powstawania odkształceń w procesie stygnięcia odlewu. Dla koncepcji technologicznej A, niebezpieczeństwo odkształcenia powstaje na końcach narzędzia, gdzie naprężenia zredukowane osiągają wartość maksymalną około 57 MPa. Podobna sytuacja jest dla koncepcji B. Dla takiego rozmieszczenia odlewów w formie wartość ta osiąga około 64 MPa i również zlokalizowana jest na wystających elementach narzędzia. Taka lokalizacja dla tego narzędzia jest spowodowana jego geometrią, gdyż występuje tu znaczne zróżnicowanie przekroju w sąsiadujących ze sobą obszarach odlewu (najmniejszy przekrój przechodzący ze znacznie większego). Z charakterystyki materiałowej stopu wg bazy programu obliczeniowego wynika, iż takie naprężenia nie spowodują odkształceń większych niż 0,5 mm. Odkształcenia takie są nieistotne z użytkowego punktu widzenia.

Przeprowadzenie operacji usunięcia układu wlewowego skutkuje obniżeniem wartości naprężeń resztkowych, czyli tych, które powstają w procesie technologicznym krzepnięcia i stygnięcia odlewu. Zastosowanie obróbki cieplnej powoduje odprężenie oraz eliminację naprężeń powstających po procesie krzepnięcia odlewu (naprężenia wynikające z istoty procesu krystalizacji i oporu masy formierskiej)

Odlewy kontrolne (rys. 11.) wykonane według opracowanej technologii poddano, przy zastosowaniu skanera 3D, ocenie pod względem zgodności ich wymiarów z konstrukcyjnymi rysunkami CAD, co przykładowo przedstawiono na rysunku12.



Rys. 11. Wykonane odlewy bijaków typu RM4



Rys. 12. Pomiary odchyłek wymiarowych wykonanych odlewów bijaka RM4 oraz dopasowanie skanu odlewu do modelu CAD metodą best fit

Stwierdzone niewielkie odstępstwa wymiarowe w miejscach istotnych z eksploatacyjnego punktu widzenia, które wykazały przeprowadzone pomiary nie mają istotnego wpływu na cechy użytkowe narzędzia.

Wykonane i napawane na roboczej powierzchni narzędzia odlewy testowe bijaków typu RM4 (rys. 13) poddano badaniom eksploatacyjnym w różnym środowisku ściernym (pole kukurydzy, obszar łąkowy, areał zakrzewiony). Narzędzia te pracowały 14 godzin rekultywując teren o powierzchni 38 ha.



Rys. 13. Napawane powierzchnie robocze wykonanych bijaków młotkowych typu RM4 oraz obraz prowadzonych testów eksploatacyjnych

Ocena stopnia zużycia testowanych tych bijaków młotkowych wykazała większą trwałość eksploatacyjną opracowanych bijaków odlewanych w porównaniu do stosowanych obecnie handlowych bijaków kutych i spawanych. Trwałość tę dodatkowo zwiększyło napawanie powierzchni roboczych trudnościeralnym materiałem kompozytowym, opartym na stopie typu Inconel, co pokazano na rysunku 14.



#### 5. Wnioski

- 1. Realizując opisane w artykule prace projektowe osiągnięto w tym zakresie postawione główne cele, a mianowicie:
  - przeprowadzono analizę wymogów konstrukcyjnych i eksploatacyjnych stawianych tworzywom odlewniczym przeznaczonym do wykonywania opracowywanych w ramach realizowanego projektu nowych narzędzi dla sektora leśnego,
  - wyznaczono dla wytypowanych stopów odlewniczych ich właściwości niezbędne do opracowania wirtualnej i rzeczywistej technologii odlewania,

- określono parametry temperaturowo-czasowe zabiegów cieplnych w celu optymalizacji właściwości mechanicznych i użytkowych stopów rekomendowanych na nowe, odlewane elementy robocze maszyn i urządzeń stosowanych w leśnictwie.
- 2. Porównując uzyskiwane wyniki przeprowadzonych laboratoryjnych badań materiałowych stwierdzono, że staliwo 30MCDB64-M-I po odpowiednio dobranym procesie obróbki cieplnej nie odbiega swymi właściwościami od kutej stali narzędzi referencyjnych, a proces technologiczny jego wytwarzania jest mniej kosztowny niż drugiego z wytypowanych do prób gatunków staliwa (30NSCDV86-M), który to stop poza dobrą odpornością tribologiczną i wysokimi parametrami wytrzymałościowymi nie spełnia innych wymogów konstrukcyjnych (wysoka kruchość). Do dalszych prac wytypowano, zatem staliwo 30MCDB64-M-I.
- 3. W celu uzyskania odpowiedniego balansu wytrzymałości i plastyczności zmodyfikowano w niewielkim zakresie jego skład chemiczny i parametry technologiczne niezbędnych zabiegów cieplnych nieco odmienne od podawanych w stosownych normach, co oprócz samej konstrukcji bijaka młotkowego zostało zawarte w przedłożonym zgłoszeniu patentowym [11].
- 4. Symulacja komputerowa technologii odlewania wybranych bijaków młotkowych wykazała, że naprężenia, jakie powstają w trakcie procesu krzepnięcia i stygnięcia dla analizowanych koncepcji wytwarzania wdrażanych narzędzi znajdują się poniżej granicy plastyczności zastosowanego materiału i nie powodują jego deformacji.
- Ocena jakości, w tym brak znaczących odchyłek wymiarowych w istotnych, z konstrukcyjnego punktu widzenia, strefach wykonanych odlewów bijaków potwierdziła rezultaty przeprowadzonej analizy numerycznej w zakresie poprawności wirtualnego opracowania technologii odlewniczej.
- 6. Wykonane partie testowe bijaków młotkowych (3 typów, ponad 250 egzemplarzy), po napawaniu laserowym przez Konsorcjanta projektu (SBŁ-PIMR) warstw roboczych opracowanymi specjalnymi mieszaninami proszków metaliczno-ceramicznych, przekazano do badań eksploatacyjnych, jako części zamienne stosowanych w kraju maszyn sektora leśnego. Badania te wykazały, że opracowane i wykonane odlewane bijaki młotkowe do mulczerów i mulczarek cechuje większa trwałość eksploatacyjna niż dotychczas stosowanych analogicznych typów handlowych bijaków kutych i spawanych. Trwałość tę dodatkowo podnosi proces laserowego napawania powierzchni roboczych proszkami trudnościeralnych materiałów kompozytowych.

#### Podziękowania

Artykuł powstał w wyniku realizowanych prac projektu o akronimie KOMTRACK pod tytułem "Nowej generacji system posuwu wysokowydajnych kompleksów ścianowych"; umowa nr POIR.04.01.04-00-068/17-00 oraz programu "Nowoczesne technologie materiałowe" TECHMATSTRATEG 1 w ramach projektu o akronimie INNOBIOLAS zatytułowanego "Opracowanie innowacyjnych elementów roboczych maszyn sektora leśnego i przetwórstwa biomasy w oparciu o wysokoenergetyczne technologie powierzchniowej modyfikacji warstwy wierzchniej elementów odlewanych"; umowa nr TECHMATSTRATEG1/348072/2/ NCBR/2017.

Autorzy artykułu dziękują współrealizatorom prac a zwłaszcza E. Pieczorze, K. Kalicie, M. Gościańskiemu i D. Kapcińskiej-Popowskiej oraz współpracownikom z SBŁ-KIT za pomoc w jego realizacji, w szczególności M. Warmuzek, P. Turalskiej, I. Krzak, Ł. Boroniowi i M. Wójcickiemu.

#### Literatura

- [1] Grudzień, M. (2018). Dobór wielofazowych tworzyw odlewniczych umożliwiających przenoszenie wysokich obciążeń w warunkach zużycia trybologicznego narzędzi sektora leśnego; Konferencja "Materiały konstrukcyjne i powłoki ochronne maszyn rolniczych, leśnych i spożywczych"; Poznań, 5.06.2018 r.
- [2] Kęsik, T., Konopiński, M. & Błażewicz-Woźniak, M. (2006). Wpływ uprawy przedzimowej i mulczu z roślin okrywających na retencję wody, zagęszczenie i porowatość dyferencyjną gleby po przezimowaniu. *Acta Agrophys.*7(4), 135, 915–926.
- [3] Pirowski, Z. & Gościański, M. (2013). Casting Alloys for Agricultural Tools Operating under the Harsh Conditions of Abrasive Wear, *Teka Commission Of Motorization And Energetics In Agriculture*. 13(1), 119–126, ISSN 1641-7739.
- [4] Pirowski, Z., Gwiżdż, A., Kranc, M. (2012). Cast Agricultural Tools Operating in Soil, Naukovij Visnik Nacional'nogo Universitetu Bioresursiv i Prirodokoristuvannja Ukraini, Serija: Tekhnika ta energetika APK, 170(1), 378–385, ISSN 2222-8618.
- [5] Gościański M. & Pirowski Z. (2009). Construction and Technology of Production of Casted Shares for Rotating and Field Ploughs, *Teka Komisji Motoryzacji i Energetyki Rolnictwa* O.L. PAN, 9(9), 231–239, ISSN 1641-7739.
- [6] Pirowski, Z., Olszyński, J., Turzyński, J. & Gościański, M. (2006). Elementy maszyn rolniczych pracujących w glebie wykonane z nowoczesnych tworzyw odlewniczych; *Motrol. Motoryzacja i Energetyka Rolnictwa*; 8, 169–180.
- [7] Małysza, M, Wieliczko, P, Dziedzic, S. (2019). Aspekty technologiczne wytwarzania odlewów wybranych narzędzi dla sektora leśnego; Konferencja "Materiały konstrukcyjne i powłoki ochronne maszyn rolniczych, leśnych i spożywczych"; Poznań, 24.10. 2019 r.
- [8] NF A 32-058/1984: Produits de Founderie Aciers et Fontes Blanches Moules Resistant a L'usure Par Abrasion
- [9] Homa, M., Pirowski, Z., Turalska, P., Bitka, A. & Jaśkowiec, K. (2019). Właściwości termofizyczne staliwa 30MCDB64-M oraz 30NSCDV86-M w stanie odlewanym; *Journal of Applied Materials Engineering*; 59(2); DOI: 10.7356/iod.2019.06.
- [10] Kapcińska-Popowska, D., Gościański, M., Drozd, M. (2019). Badanie wybranych właściwości użytkowych napoin kompozytowych na bazie proszków stopu Ni-WC; Konferencja "Materiały konstrukcyjne i powłoki ochronne maszyn rolniczych, leśnych i spożywczych"; Poznań, 24.10. 2019 r.
- [11] Zgłoszenie patentowe: "Bijak młotkowy mulczarki i sposób jego wykonania"; Numer zgłoszenia: P.431587; Data zgłoszenia: 25.10.2019 r.
- [12] Pirowski, Z. (2015). Thermal analysis in the technological "Step" Test of H282 nickel alloy; Archives of Foundry Engineering. 15(1), 87-92.
- [13] Pirowski, Z., Warmuzek, M., Radzikowska, J. (2012). Test casting Inconel 740 alloy; 70th World Foundry Congress 2012, WFC 20122012, Pages 560-56570th World Foundry Congress 2012, WFC 2012; Monterrey; Mexico; 25 April 2012 through 27 April 2012 (Conference Paper).
- [14] Sobczak, J.J., Purgert, R.M., Pysz, S., Malysza, M., Sobczak, N., Pirowski, Z., Uhl, W., Jaskowiec, K. (2014). Numerical analysis of the casting process of H282 alloy; 71st World Foundry Congress: Advanced Sustainable Foundry, WFC 2014201471st World Foundry Congress: Advanced Sustainable Foundry, WFC 2014; Palacio Euskalduna Bilbao; Spain; 19 May 2014 through 21 May 2014 (Conference Paper).
- [15] Pirowski, Z., Jaśkowiec, K., Tchórz, A., Krzak, I., Sobczak, J.J., Purgert, R.M. (2016). Technological conversion applicable for manufacturing elements from Nickel superalloy H282; 72nd World Foundry Congress, WFC 20162016, Pages 223-22472nd World Foundry Congress, WFC 2016; Nagoya; Japan; 21 May 2016 through 25 May 2016 (Conference Paper).

[16] Grudzien-Rakoczy M., Rakoczy Ł., Cygan R., Pirowski Z. i inni (2020). Fabrication and Characterization of the Newly Developed Superalloys Based on Inconel 740; *Materials*; Volume: 13; Issue: 10 Article Number: 2362; Published: MAY.

### SELECTION OF CASTING MATERIALS FOR WORKING PARTS OF MACHINES FOR THE FORESTRY SECTOR

#### Abstract

The article was created as a result of work carried out as part of several projects carried out in Łukasiewicz - Krakowski Instytut Technologiczny.

The article discusses the procedure for selecting casting materials that can meet the high operational requirements of working tools of mulching machines: transfer of high static and dynamic loads, resistance to tribological wear, corrosion resistance in various environments. The mulching process was briefly described, then the alloys were selected for experimental tests, model alloys were made and their material tests were carried out in terms of functional and technological properties.

The obtained results made it possible to select the alloy from which the hammer beaters' castings were made and tested a pilot batch.

Keywords: mulching, forestry tools, tribological wear, abrasion-resistant cast steel, hardfacing surface

# OPRACOWANIE NARZĘDZI INFORMATYCZNYCH WSPOMAGAJĄCYCH PROCES KONWERSJI MATERIAŁOWO-TECHNOLOGICZNEJ STOPÓW ODLEWNICZYCH

## DOROTA WILK-KOŁODZIEJCZYK<sup>1,2</sup>\*, KRZYSZTOF JAŚKOWIEC<sup>1</sup>, ADAM BITKA<sup>1</sup>, Zenon Pirowski<sup>1</sup>, Małgorzata Grudzień-Rakoczy<sup>1</sup>, Konrad Chrzan<sup>1</sup>, Marcin Małysza<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Sieć Badawcza Łukasiewicz-Krakowski Instytut Technologiczny, ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków

<sup>2</sup>AGH Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej, ul. Czarnowiejska 66, 30-054 Kraków

\* Kontakt korespondencyjny: dorota.wilk@kit.lukasiewicz.gov.pl, dwilk@agh.edu.pl

#### Streszczenie

W artykule przedstawiono przegląd opracowanych rozwiązań informatycznych wspomagających proces konwersji materiałowo-technologicznej w zakresie możliwości zastosowania technologii odlewania wybranych stopów odlewniczych do wytworzenia wyrobów wytwarzanych wcześniej z zastosowaniem innych metod i materiałów. Zaprezentowane rozwiązania oparte są na metodach sztucznej inteligencji, uczenia maszynowego oraz metodach statystycznych. W wyniku realizacji prac powstał moduł decyzyjny, którego wyniki działania zostały zastosowane w trakcie prac projektowych oraz potwierdzone badaniami eksperymentalnymi.

*Słowa kluczowe:* konwersja materiałowo-technologiczna, predykcja własności, sztuczna inteligencja, uczenie maszynowe.

#### 1. Wprowadzenie

Prowadzone badania miały na celu opracowanie metodyki konstruowania bazy wiedzy dziedzinowej i procedur wnioskowania wspomagających proces konwersji materiałowotechnologicznej oraz opracowanie metod pozwalajacych na wspomaganie doboru parametrów wytwarzania stopów odlewniczych stosowanych w tym procesie. Prototypowy moduł systemu informacyjno-decyzyjnego pozwala na wstępną ocenę możliwosci wykonania tego typu zabiegu. W tradycyjnym podejściu, wybór metody wytwarzania produktu odbywa się na podstawie wiedzy i doświadczenia technologa i konstruktora. W opisywanym podejściu proces ten jest wspomagany przez autorski moduł systemu informacyjno-decyzyjnego, który w oparciu o zgromadzoną wiedzę pozwala na wstępną ocenę możliwości wykonania wybranego elementu w danej technologii.

Zastosowane rozwiązanie umożliwia dokonywanie zmian w bazie wiedzy, w kontekście rozbudowy jej o nowe parametry danych wejściowych, w tym np. składu chemicznego i/lub procesu. Umożliwia uwzględnienie dużej liczby czynników o charakterze *intuicyjnym*, a także zapis wiedzy eksperckiej z zastosowaniem języków formalnych. Dodatkowo, należy uwzględnić możliwość wyszukiwania i gromadzenia danych o innowacyjnych rozwiązaniach, zasilających bazę wiedzy. Opracowane i zastosowane modele powinny pozwalać na efektywne wykorzystanie i reprezentację wiedzy wyrażonej w formie lingwistycznej.

W opracowywanym rozwiązaniu, istotne jest także zastosowanie metod pozwalajacych na wspomaganie dobóru parametrów wytwarzania stopów odlewniczych. Wrażliwość, rodzaj, liczba i charakterystyka danych będacych podstawą do opracowania rozwiązania mają wpływ na skuteczność rozwiązań w zakresie klasyfikacji i predykcji danych oraz wykrytych zależności. Zaprezentowane badania prezentują wypracowanie metod i rozwiązań służących do wspomagania procesów decyzyjnych w inżynierii materiałowej (specjalizacja: odlewnictwo). Obok rezultatów o charakterze poznawczym, zamierzonym efektem prowadzonych prac była realizacja rozwiązań informatycznych w postaci prototypowych modułów dedykowanych dla odpowiedniej klasy problemów decyzyjnych.

Proces produkcji wyrobów metalowych związany jest z wieloma aspektami, mającymi wpływ na wyrób końcowy. Dla technologów, nadzorujących i planujących produkcję, ważne są m.in. aspekty związane, z pozyskiwaniem i integracją wiedzy pochodzącej z rozproszonych źródeł, która udostępniona w odpowiedni sposób może stanowić wsparcie w doskonaleniu procesów produkcyjnych. Drugi aspekt, to wybór wariantów produkcji, szczególnie w kontekście tworzenia nowych wyrobów lub poprawienia właściwości już wdrożonych wcześniej do produkcji.

W wymienionych obszarach tematycznych, istotną formą wsparcia, dla technologów, są systemy informatyczne (informacyjno-decyzyjne), posiadające zaimplementowane modele predykcyjne mające w swojej funkcjonalności możliwości przetwarzania wiedzy, oparte na metodach sztucznej inteligencji oraz eksploracji danych.

Rozważany obszar problemowy obejmował kolejne fazy badań, które składają się na określenie metodyki tworzenia systemów informatycznych, opartych na wiedzy, wspomagających doskonalenie procesu wytwarzania wyrobów metalowych.

Budowa systemu informacyjno-decyzyjnego realizującego tak ogólne sformułowane zadania wymaga prowadzenia prac w pewnej sekwencji, która umożliwia określenie funkcjonalności poszczególnych modułów systemu i wybór środków niezbędnych do ich uzyskania. W postępowaniu takim można wskazać następujące etapy:

- określenie w procesie technologicznym obszarów, wymagających wspomagania ze strony systemów informatycznych;
- pozyskiwanie i integracja informacji pochodzących z dostępnych heterogenicznych źródeł;
- wybór formalizmów reprezentacji wiedzy zapewniających jej efektywne wykorzystanie;
- opracowanie rozwiązań strukturalnych i algorytmicznych umożliwiających uzyskanie wymaganych funkcjonalności systemu.

# 2. Opracowanie narzędzi informatycznych wspomagających proces konwersji materiałowo-technologicznej.

W rozwiązaniu opisanym w publikacji [1] założono, że reprezentacja wiedzy ma dwa typy reguł wnioskowania: proste (takie jak Modus Ponens) i złożone. Złożone reguły są używane w łańcuchu wnioskowania, w przypadku kiedy nie ma możliwości kontynuacji klasycznego rozumowania. Dane treningowe składają się z faktów przechowywanych w bazie wiedzy. Nowa wiedza może być wykorzystana w tym samym łańcuchu wnioskowania, w celu podjęcia decyzji. Proponowane rozwiązanie sformułowane jest jako wielowymiarowy system wnioskowania i uczenia się (ang. *Multi-strategy Inference and Learning System*, w skrócie MILS). Idea ta opiera się na Inferencyjnej Teorii Uczenia [11], w której uczenie i wnioskowanie przedstawić można jako celowe badanie przestrzeni wiedzy za pomocą operatorów nazywanych transmutacjami wiedzy. W badaniach używano złożonej formuły wiedzy i formalizmu rozumowania. W rezultacie algorytm ten pozwala na łączenie wielu technik. Jest w stanie wykorzystać wiedzę podstawową, proste reguły sprawdzające (takie jak Modus Ponens) lub złożone (algorytmy uczenia się lub wyszukiwania maszynowego) do wnioskowania o decyzji. Algorytm wnioskowania zakłada, że metoda reprezentacji wiedzy i rozumowania może być sformalizowana jako system dedukcyjny (ang. *labeled deductive* 

system, w skrócie LDS) [12]. W rozwiązaniu takim wiedza jest reprezentowana przez formuły oznaczane jako f, które mogą być niepewne. Aby modelować niepewność, można użyć algebry etykiet. Skończony zestaw etykietowanych formuł można uznać za bazę wiedzy. Funkcje  $\mathbf{f}_{\mathbf{n}}$  są używane do obliczania etykiet wyniku rozumowania. Wzorce wnioskowania powinny być zdefiniowane jako reguły dowodowe. Każda reguła  $\mathbf{r}_{\mathbf{i}}$  ma ciąg przesłanek o długości  $\mathbf{n}_{\mathbf{i}}$  oraz konkluzję  $\alpha$ . MILS dodaje do podstawowego systemu dedukcyjnego bardziej ogólne zasady sprawdzające nazywane transmutacjami wiedzy. W rezultacie mamy następujące typy:

• proste, oparte na operacjach składniowych (np. Modus Ponens);

• złożone, w oparciu o wykonanie procedury (np. algorytmy wywoływania reguł, tworzenie klastrów, metody formalizacji wiedzy, bazy danych lub wyszukiwanie w Internecie); Zastosowane wnioskowanie, jest adaptacją algorytmu opisanego w pracy [13], gdzie reguły dowodzenia zastępowane są przez bardziej ogólne transmutacje wiedzy. Algorytm ten opiera się na systemie AUTOLOGIC opracowanym przez Morgana [14]. W celu ograniczenia liczby wezłów i wygenerowania optymalnych łańcuchów wnioskowania, stosuje się algorytm A\*. Wokół hipotezy, traktowanej jako dane wejściowe, konstruuje się drzewo logiczne, w którym węzły są listami formuł wybranego formalizmu. Drzewo na początku rozumowania T zawiera pojedynczy wierzchołek z przyjętą hipotezą. Jest on dodawany do początkowo pustej kolejki OPEN, porządkuje wierzchołki ze względu na ich zaufanie - zmniejszone o koszt już zbudowanego dowodu. Jeśli etykieta (lista wzorów) wezła jest pusta, ścieżka "od hipotezy do bieżącego węzła" jest dodawana do listy prób, a jej etykieta-reprezentująca niepewność-jest obliczana. W przeciwnym razie, nowe węzły generowane są przez zastosowanie reguł rozumowania i ujednolicenie formuł z bazą wiedzy. Nowo utworzone węzły filtrowane są za pomocą algorytmu wykrywania pętli (w celu uniknięcia nieskończonych pętli) i wstawiane do OPEN. Wszystkie możliwe dowody znajdują się, gdy kolejka jest pusta. Wielkość drzewa jest dodatkowo ograniczona przez parametr określający maksymalną dopuszczalną głębokość. Ścieżka od korzenia (hipotezy) do pustego liścia w drzewie reprezentuje pojedynczy dowód. Dla jednej hipotezy możliwe jest utworzenie wielu dowodów. Dane wejściowe, dla algorytmu wnioskowania, obejmują bazę wiedzy i hipotezę weryfikacji. Zadaniem algorytmu wnioskowania jest budowanie drzewa próbnego. Podstawa tego drzewa sa hipotezy podane przez użytkownika. Dopóki hipoteza nie zostanie udowodniona lub przekroczona zostanie maksymalna dopuszczalna głębokość drzewa-powstają nowe wierzchołki. Do wierzchołka dołączony jest potomek, wówczas kiedy możliwe jest zunifikowanie jednej z formuł za
pomocą formuły z bazy wiedzy lub jedna z formuł może zostać ujednolicona z jakąś regułą dowodową. W pierwszym przypadku, nowy wierzchołek składa się z tych samych formuł, co jego element macierzysty z wyjątkiem jednej. W drugim przypadku, oprócz zastosowania unifikacji, do listy formuł dodawane są przesłanki reguł wnioskowania aplikacji unifikującej. Formuła zunifikowana znika z wierzchołka potomka. W przypadku kiedy można wygenerować pusty wierzchołek, zakłada się że hipoteza została udowodniona. Ścieżka od korzenia do pustego wierzchołka interpretowana jest jako dowód. Wykonanie algorytmu może być kontynuowane, aż do uzyskania maksymalnej dopuszczalnej głębokości drzewa, w celu znalezienia wszystkich dowodów. Jeśli drzewo osiągnęło największy dopuszczalny rozmiar, a próba znalezienia pustego wierzchołka zakończyła się niepowodzeniem, oznacza to że hipoteza nie została udowodniona.

zastosowanego algorytmu dodano parametr STRATEGY, który kontroluje Do wyszukiwanie drzewa prób. Wdrożono różne strategie wyszukiwania. Pierwsza, używana w poprzednich wersjach systemu, jest wyczerpująca i wszystkie dowody na drzewo logiczne o ograniczonej maksymalnej głębokości są znalezione i zwrócone. W iteracyjnym wariancie węzły uporządkowane są według pewności dowodu, a algorytm zwraca pierwszy najlepszy wynik. Użytkownik może kontynuować wnioskowanie, a drzewo można rozszerzyć, przynosząc pozostałe dowody posortowane według ustalonych zasad. Kryterium drugiego rzędu uwzględnia głębokość dowodu. Opracowana została baza wiedzy, w której wiedzę zapisano z zastosowaniem zmodyfikowanego formalizmu logiki wiarygodnego rozumowania. W celu weryfikacji opracowanych rozwiązań, zaimplementowano moduł prototypowego systemu informatycznego. Przeprowadzono eksperymenty w celu sprawdzenia przebiegu procesu wnioskowania. Sprawdzono czy wynik wnioskowania, w zakresie wsparcia decyzji wyboru technologii, pozwala na zmniejszenie kosztów produkcji elementu metalowego. Opracowane zostały również scenariusze użycia systemu, odnoszące się do realnych przypadków, na podstawie których zweryfikowano jego działanie. Przeprowadzono wnioskowanie dla różnych przypadków. Podczas testów, używano zmienne reguły wnioskowania. Wynik wnioskowania, inaczej wskazywany też jako wyniki działania systemu, wskazywał rodzaj materiału jaki może zostać użyty do wykonania określonego elementu w technologi odlewania. Na tym etapie zweryfikowana została poprawność działania opracowanych narzędzi informatycznych. Wykazano, iż sposób konstrukcji bazy wiedzy oraz zastosowane modele i algorytmy wnioskowania, pozalają na przeprowadzenie poprawnego procesu wnioskowania z użyciem opracowanego modułu systemu informatycznego.

Zastosowanie określonego typu technologii lub jej konwersji przy wytwarzaniu wyrobów metalowych, wymaga uwzględnienia dużej liczby czynników także o charakterze intuicyjnym, trudnych do wprowadzenia ocen ilościowych. Decyduje tutaj często głównie doświadczenie i wiedza konstruktora projektującego dany element oraz inne okoliczności, które trudne są do wyrażenia za pomocą języków formalnych. Z wyborem technologii wytwarzania wyrobu metalowego związany jest także dostęp do danych dotyczących innowacji, które mogą wskazywać na nowe rozwiązania powstające w wyniku realizacji projektów badawczych, patentów oraz informacji umieszczonych na stronach internetowych. Model wyszukiwania dokumentów, z zastosowaniem bazy metawiedzy, zaprezentowany został w artykule [2]. Przedstawione w nim rozwiązanie dotyczy pozyskiwania informacji z zakresu innowacyjnych technologii odlewniczych. Metodyka tworzenia bazy wiedzy oraz procedury jej wykorzystywania posiadają charakter uniwersalny i moga być odniesione do dowolnego obszaru problemowego. Zaprezentowano koncepcję rozwiązania, w którym wyszukiwanie dokumentów prowadzone jest z wykorzystaniem bazy metawiedzy skonstruowanej przy użyciu wybranego formalizmu. Wykorzystanie tego formalizmu wydaje się uzasadnione ze względu na jego intuicyjny charakter oraz możliwości oceny stopnia pewności otrzymywanych rezultatów. Pomysł tworzenia metawiedzy, ułatwiającej wyszukiwanie dokumentów problemowo zorientowanych jest w pełni oryginalny, gdyż w literaturze dotyczącej zastosowanego formalizmu nie znaleziono odniesień o stosowaniu struktur hierarchicznych. Istotne jest tutaj zaproponowanie zastosowania podejścia w odniesieniu do wiedzy technologicznej. Sprawdzenie efektywności danego rozwiązania dokonywane jest przy użyciu prototypowej wersji autorskiego systemu informatycznego, który swoją funkcjonalnością obejmuje zarówno tworzenie metawiedzy, jak też problemowo zorientowanej bazy wiedzy technologicznej oraz procedury decyzyjne.

Przedstawione w pracy [3] metody eksploracji danych poparte algorytmami indukcji reguł w oparciu o teorię zbiorów przybliżonych, czy drzew decyzyjnych pozwalają na budowę bazy wiedzy w postaci zbioru reguł umożliwiających wnioskowanie dotyczące scenariuszy obróbki cieplnej dla stopu. W oparciu o otrzymane reguły dokonać można poprawnej klasyfikacji wariantów tej obróbki. Problem klasyfikacji, choć znany w zastosowaniach przemysłowych, nie zawsze jest skutecznie rozwiązywany ze względu na wrażliwość na rodzaj, liczbę i charakterystykę danych uczących. W tym przypadku, testowanie prowadzono w oparciu o zgromadzone dane eksperymentalne. Skonstruowane algorytmy posiadają tą zaletę, że są dobrze skalowalne i zapewniają możliwość automatycznego generowania reguł. Model reprezentacji i wykorzystanie wiedzy wyrażonej w formie lingwistycznej różni się w istotny

sposób od sytuacji, gdy dane i wiedza pozyskiwane są na drodze eksperymentu fizycznego czy posiadają postać numeryczną. Istotnym etapem budowy modelu jest wybór i wdrożenie odpowiedniego formalizmu reprezentacji wiedzy pozwalającego na jej efektywne wykorzystanie. Szczególnie, dzieje się tak w przypadku wiedzy niepełnej i/lub niepewnej.

W artykule [4] opisano model wiedzy zgromadzonej w postaci tablicy atrybutowej. wykorzytywanej w odniesieniu do hybrydowego połączenia, formalizmu logiki rozmytej i zbiorów przybliżonych. W danym przypadku, źródłem informacji jest sformułowany przez eksperta wynik monitoringu wizyjnego, określający wartość atrybutów reprezentujących cechy badanego odlewu. W perspektywie taki monitoring może być prowadzony w sposób zautomatyzowany, poprzez zastosowanie metod rozpoznawania obrazów. Kluczowym etapem rozważanego procesu jest wykorzystanie tablicy atrybutowej do identyfikacji wady. Postać tej z istoty modelu systemu informacyjnego. tablicy wynika Weryfikacja modelu przeprowadzona została z zastosowaniem opracowanego, dedykowanego modułu informatycznego.

Opracowanie bazy wiedzy dziedzinowej, dotyczącej wad odlewów, zaprezentowane zostało w publikacji [5]. Skupiono się tutaj szczegółowo na problemie dotyczącym wad odlewów, a w szczególności na metodyce zapisu wiedzy dotyczącej przyczyn powstawania wad odlewów, oraz opracowaniu rozwiazania, które umożliwi wspomaganie sposobu zapobiegania wadom. Wiedza, umożliwiająca uniknięcie powstania wady w procesie produkcyjnym jest bardzo istotna przy opracowaniu nowej technologi i/lub zastosowaniu nowego materiału do wytworzenia danego elementu konstrukcyjnego. Wprowadzenie takiej wiedzy do systemu wymaga działań, obejmujących:

- a) rozpoznanie rodzaju (nazwy) wady;
- b) identyfikację przyczyny wystąpienia wady, z zastosowaniem metod reprezentacji wiedzy uwzględniającej jej niepełny i niepewny charakter;
- c) wskazanie sposobów zapobiegania wadom, wykorzystujące wiedzą pozyskaną z rozproszonych i heterogenicznych źródeł.

Punktem wyjścia do rozpoczęcia działań diagnostycznych jest identyfikacja rodzaju (nazwy) wady. Jeżeli użytkownik deklaruje znajomość nazwy wad to wówczas następuje przejście do określenia przyczyn jej powstawania. Możliwe są tutaj trzy warianty:

1) Użytkownik posiada wystarczająco precyzyjne informacje o parametrach procesu technologicznego, co umożliwia bezpośrednie połączenie przyczyn powstania wady ze sposobami zapobiegania jej powstaniu.

2) Wiedza użytkownika o parametrach technologicznych posiada charakter przybliżony i niepewny. Wówczas rekomenduje się zastosowanie rozwiązań, wynikiem których jest określenie przypuszczalnych przyczyn wady lub rankingu możliwych przyczyn.

3) Wiedza użytkownika posiada charakter intuicyjny i dotyczy raczej pewnych relacji i powiązań istniejących w procesie technologicznym, a nie konkretnych wartości poszczególnych parametrów.

4) Ostatnia faza postępowania diagnostycznego stanowi wskazanie środków zapobiegania wystąpienia danego rodzaju wady. Działanie to może być poprzedzone wskazaniem przyczyny powstania wady.

Przy poszukiwaniu nowej technologii pamiętać należy, że nowy rodzaj materiału musi zapewnić co najmniej takie same parametry mechaniczne i użytkowe jak materiał pierwotny. Na wybór zastosowanej metody wytwarzania ma wpływ wielkość serii, dokładność wymiarowa, wielkość i stopień skomplikowania, rodzaj koniecznej obróbki mechanicznej, cieplnej itp. Czynniki te kreują również ostateczne koszty wyrobu. W tej sytuacji problem decyzyjny stojący przed projektantem konkretnego wyrobu (części maszyny), polega na wyborze materiału i technologii jego wytwarzania, które zapewniają spełnienie określonych wymagań technicznych, pozwalając równocześnie na minimalizacje kosztów wytwarzania. W pracy [6] zestawiono dane pozwalające na porównanie grupy wyrobów produkowanych w technologii odlewania z żeliwa ADI z innymi technologiami i materiałami stosowanymi do ich produkcji. Dane te przyjęto za podstawę do stworzenia bazy wiedzy wyrażonej w kategoriach logiki wiarygodnego rozumowania (LPR), z uwzględnieniem wiedzy pozyskanej od ekspertów. W zaprezentowanym rozwiązaniu uwzględniono fakt iż jego podstawę stanowi możliwość gromadzenia i udostępniania wiedzy niepełnej i/lub niepewnej, ponieważ wiele przesłanek w zakresie technologii odlewniczych posiada charakter intuicyjny. Zastosowanie LPR w tych warunkach stanowi podejście innowacyjne, dające możliwość odwzorowania rozumowania ludzkiego. Proces produkcji wyrobów metalowych związany jest z wieloma aspektami, mającymi wpływ na wyrób końcowy. Dla technologów nadzorujących i planujących produkcję ważne są m.in. aspekty związane z pozyskiwaniem i integracją wiedzy pochodzącej z rozproszonych źródeł, która w odpowiedni sposób udostępniona stanowić może wsparcie w doskonaleniu procesów produkcyjnych. Aspekt drugi, to wybór wariantów produkcji, szczególnie w kontekście tworzenia nowych wyrobów lub poprawienia właściwości już wcześniej wdrożonych do produkcji. W wymienionych obszarach tematycznych istotną formą wsparcia dla technologów, są systemy informatyczne mające w swojej funkcjonalności możliwości przetwarzania wiedzy oparte na metodach sztucznej inteligencji. Nowy rodzaj materiału zapewniać musi co najmniej takie same jak oryginalny właściwości mechaniczne i niezawodność. Na wybór metody produkcji wpływ ma: wielkość partii, dokładność wymiarowa, wymiary, złożoność, rodzaj niezbędnej obróbki ubytkowej i obróbki cieplnej. Wszystkie te czynniki również wchodzą w skład kosztów produkcji. W tej sytuacji problem, z którym musi się zmierzyć projektant i technolog danego produktu (części maszyny), polega na wyborze materiału i sposobu jego produkcji, co zapewni spełnienie określonych wymagań technicznych, a jednocześnie pozwoli na maksymalne obniżenie kosztów wytworzenia. Przy zastosowaniu rozważanego tutaj autorskiego systemu LIIS (ang. LPR Intelligent Information System) bardzo ważne jest wskazanie odpowiedniego materiału, który mógłby zastąpić materiały tradycyjne (stal kuta, staliwo). Materiałem tym może być również ulepszane cieplnie żeliwo sferoidalne (ADI), które ma korzystny związek pomiędzy wytrzymałościa na rozciaganie ( $R_m$ ) a wydłużeniem (A<sub>5</sub>), oferując jednocześnie znacznie niższe koszty produkcji (oszczędności ok. 20%). Decyzja o ewentualnym zastosowaniu żeliwa ADI musi jednak opierać się na bardziej szczegółowej analizie wymagań nałożonych na dany produkt i jego właściwości, aby wymienić chociażby przykładowo zdolność do tłumienia, odporność na korozję, wymiary, wielkość partii czy wagę pojedynczego przedmiotu. Podstawą bazy wiedzy są hierarchie, które zdefiniowane zostały podczas konsultacji z ekspertami. W celu pokazania przebiegu procesu doboru odpowiedniej technologii oraz materiału opracowano scenariusze, pokazujące w jaki sposób może przebiegać np. dialog między systemem wspomagającym taki proces a człowiekiem odpowiedzialnym za dobór materiału. Warto zwrócić uwagę, iż cały proces opiera się o informacje pochodzące od eksperta (najczęściej projektanta). Ważne jest tutaj to, iż jest to przekaz słowny. Nie istnieje wzór, metoda, algorytm, który pozwoli na dokonane konwersji.

W przypadku całego procesu można jedynie określić jego ramy. Scenariusze mają na celu pokazanie przykładowego uproszczonego schematu postępowania w przypadku poszukiwania odpowiedniego materiału i/lub technologii, które należy zastosować w procesie konwersji. W scenariuszach pokazano przykładowe zdarzenia, gdzie istnieje mała ilość informacji (przesłanek) zewnętrznych, które pozwolą na wskazanie odpowiedniego rozwiązania. Uzyskuje się je w wyniku przeprowadzanego rozumowania człowieka lub systemu, na podstawie zgromadzonej wiedzy. Wiedza ta nie pochodzi z jednego źródła, lecz z wielu heterogenicznych źródeł. Proces wnioskowania wymaga umiejętności kojarzenia, nawet pozornie nie związanych ze sobą faktów, uwzględniania ponadto niepewności kontekstu, z zastosowaniem LPR. Działanie opisanego rozwiązania sprawdzone zostało na podstawie opracowanych scenriuszy. W danym Zakładzie Żeliwa Instytutu Odlewnictwa w Krakowie, obecnie Centrum Technologii Odlewania- Sieć Badawcza Łukasiewicz Krakowski Instytut Technologiczny, wykonano próbne serie odlewów. Materiał i technologia użyta do wykonania tych narzędzi jest potwierdzeniem działania scenariuszy, użytych do weryfikacji opracowanej bazy wiedzy i systemu wnioskowania.

# 3. Opracowanie metod pozwalających na wspomaganie doboru parametrów wytwarzania stopów odlewniczych stosowanych w konwersji materiałowotechnologicznej.

W publikacji [7] przedstawiono wpływ analizy parametrów hartowania z przemianą izotermiczną na udarność niestopowego żeliwa z grafitem kulkowym. Do badań przyjęto żeliwo z trzech różnych wytopów o składach chemicznych (W1, W2, W3). zaprezentowanych w tabeli 1.

Oznaczenie wytopu	С	Si	Mn	Р	S	Mg	Cu	Ni
W1	3,65	2,59	0,18	0,052	0,014	0,06 0	-	-
W2	3,41	2,62	0,30	0,046	0,016	0,05 6	0,48	-
W3	3,39	2,62	0,29	0,042	0,010	0,03 6	0,51	0,72

Tabela 1 Skład chemiczny żeliwa, % mas

Została dylatometrycznie wyznaczona wartość temperatur krytycznych podczas ciągłego nagrzewania i chłodzenia ze stałą prędkością (0,019 K/s). Zbadano mikrostrukturę wytopów żeliwa w stanie odlanym. Wyznaczono właściwości mechaniczne badanych odlewów. Przeprowadzono próbę udarności na młocie Charpy'ego typ PSW 300 o maksymalnej energii uderzenia 300 J. Dane eksperymentalne dotyczyły wytwarzania żeliwa ADI w dwóch wariantach obróbki cieplnej oraz trzech wytopach o zróżnicowanych składach chemicznych. Dodatkowo dla każdego przypadku badano trzy odrębne próbki. Otrzymane wyniki poddano analizie. Pierwszy etap polegał na wyznaczniu zmiennych jakościowych i ilościowych. Następnie sprawdzono korelacje, z zastosowaniem liniowego współczynnika korelacji Pearsona. Na podstawie przeprowadzonej analizy można stwierdzić że, wyznaczone współczynniki korelacji wskazują wyraźnie na silną zależność udarności od temperatury ausferrytyzacji. Temperatura austenityzacji, jak również temperatura austenityzowania po podchładzaniu mają znacznie słabszy wpływ na udarność. Przeprowadzona analiza wykazała, że czas ausferrytyzacji nie ma wpływu na otrzymane wartości mierzonej udarności. W odniesieniu do zmiennych jakościowych, można stwierdzić że zmienna *wariant* ma wpływ na udarność, podobnie jak zmienna *wytop* (skład chemiczny). Przeprowadzona analiza potwierdziła, że zmienna *oznaczenie próbki* nie ma wpływu na udarność. Na podstawie przeprowadzonej analizy, można stwierdzić również, że wpływ składu chemicznego jest mniejszy, aniżeli parametrów obróbki cieplnej. Kolejnym krokiem było zastosowanie równanie regresji w postaci zaprezentowanej poniżej:

$$KV = 0,065815 * T_{AF} + 0,004086 * T_{A2} - 0,014061 * T_A$$

gdzie:

 $T_A(t_{\gamma})$ : nominalna temperatura austenityzowania, domena: <830,950> [°C]

 $T_{A2}$  (t<sub>y</sub>) : temperatura austenityzowania po podchładzaniu, domena: {830; 860; 900; null?} [°C] (brak wartości dla procesów bez podchałdzania — wariant V1) — zmienna może być traktowana również jako zmienna jakościowa w zależności od stosowanej metody obliczeniowej.

 $T_{AF}(t_{pi})$ : temperatura ausferrytyzacji, domena: {300; 400} [°C] — zmienna ta przyjmuje jedynie dwie możliwe wartości; może być traktowana również jako zmienna jakościowa w zależności od stosowanej metody obliczeniowej.

KV: wartość energii łamania KV, J; domena: <5,4; 19,9> [J]

Przeprowadzone analizy wykazały, że regresja liniowa nie pozwala na uwzględnienie wpływu predyktorów jakościowych. Określić można natomiast, jak zmienne jakościowe wpływają na KV. Stwierdzono, ponadto że wariant II obróbki cieplnej (z podchładzaniem) podnosi średnie wartości udarności. Zauważyć można jednocześnie że, wytopy 2 i 3 mają wyższe wartości KV, co oznacza że, dodatek Cu i Ni podnosi udarność, podobnie jak podchładzanie. W kolejnych etapach pracy, analizowano dane z zastosowaniem metod aproksymacji pozwalających na wykorzystanie zarówno zmiennych ilościowych, jak i jakościowych. Każda z tych metod oferuje inny sposób uzyskiwania prognoz, które zapewniają różne funkcje. W opracowanym podejściu, metody z wykorzystaniem drzew decyzyjnych uzyskano najbardziej precyzyjne i dokładne wyniki, szczególnie

z zastosowaniem indukcji drzew decyzyjnych CART (ang. *Classification and Regression*. *Tree*). Ocena taka spowodowana jest nie tylko wysokiej jakości uzyskanym przybliżeniem, ale taże łatwą interpretacją uzyskanych wyników przez człowieka. Ostania cecha w przedstawionym podejściu jest istotna w konteście adaptacji opracowanych rozwiązań w systemach wspomagajacych proces konwersji materiałowo-technologicznej. Z doświadczenia uzyskanego w procesie budowania systemów wynika, że zastosowanie metody analizy danych, pozwalające na ich łatwą interepretację, zapewnia funkcjonalność w oczach technologów. Wszystkie wyniki uzyskane w procesie analizy danych, zweryfikowane zostały eksperymentalnie w warunkach laboratoryjnych.

W publikacji [8] analizowano wpływ dodatków stopowych i grubości ścianki na składniki mikrostruktury. Prace oparto na badaniach eksperymentalnych, dotyczących żeliwa o określonym składzie chemicznym i ustalonym procesie technologicznym wytopu. Metal topiono w piecu elektrycznym indukcyjnym średniej częstotliwości, o pojemności tygla 30 kg. Wermikularyzacji żeliwa dokonano metodą Inmold (metoda ta oznacza przeprowadzenie procesu modyfikacji we wnęce formy odlewniczej). Wsad do pieca składał się z: surówki specjalnej o stężeniu siarki 0,01%,; żelazokrzemu FeSi75; żelazomanganu FeMn75 oraz technicznie czystych Mo, Cu, Ni i Cr. Żeliwo o temperaturze około 1480°C zalewano do form piaskowych. W układzie wlewowym znajdowała się komora reakcyjna w kształcie kuli o średnicy 85 mm. Umieszczano w niej zaprawę magnezową typu Lamet® 5504 (norweskiej firmy Elkem) o składzie chemicznym zaprezentowanym w tabeli 2. Za komorą reakcyjną znajdowała się komora mieszania zapewniająca dokładne rozpuszczenie zaprawy oraz komora kontrolna gdzie rejestrowano proces stygnięcia i krystalizacji żeliwa. Odlew próbny posiadał kształt schodka o grubości ściany 3, 6, 12 i 24 mm. Zakres składu chemicznego użytego do badań żeliwa przedstawiono w tabeli 3.

Si	Mg	Ca	La	Al	Fe
$44 \div 48$	5 ÷ 6	0,4 ÷ 0,6	0,25 ÷ 0,40	0,8 - 1,2	pozostałe

Tabela 2. Skład chemiczny zaprawy magnezowej, %mas.

Tabela 3. Skład chemiczny żeliwa użytego do badań, %mas.

С	Si	Mn	Mg	Mo	Cu	Ni	Cr	
2,91 ÷ 3.82	$2.28 \div 2.71$	0.03 ÷ 1.31	$0.015 \div 0.023$	0 ÷ 2.44	0 ÷ 3.80	0 ÷ 21.04	0 ÷ 2,81	

Dyskusja danych została przeprowadzona z wykorzystaniem różnych metod analitycznych. Wykazano, że satysfakcjonujące wyniki można uzyskać z użyciem sieci neuronowych. W danym przypadku, do przeprowadzenia analizy wybrano sieć MLP 6-11-6. Zapis ten określa architekturę sieci: 6 neuronów wejściowych (dla każdej zmiennej jeden sygnał); 11 neuronów w warstwie ukrytej oraz 6 neuronów na wyjściu określających udział poszczególnych składników fazowych. Tak zaprojektowana sieć odzwierciedla dane wejściowe z korelacją wachającą się od 0,87 dla ausferrytu do 0,99 dla austenitu i martenzytu jest to bardzo dobry wynik. Z dokonanej analizy wynika ponadto, że sieć nauczona na podstawie wszystkich składników nie sprawdza się w przypadku prognozy zawartości ausferrytu. Taki wynik wskazuje, że zależności kierujące tym składnikiem są inne niż w przypadku pozostałych składników. Z pozostałych danych stwierdzić można, że najlepsze efekty w aproksymacji uzyskuje się stosując model hybrydowy. Otrzymane wyniki analizy obliczonych danych zweryfikowano eksperymentalnie w warunkach laboratoryjnych.

Odporność na zużycie, będące ważnym czynnikiem w procesie wyboru materiału konstrukcyjnego, jest jednym z wielu aspektów materiałowych. Przy projektowaniu wyrobów technolog musi uwzględnić wiele kryteriów określonych w kontekście wymagań technicznych. Niektóre materiały, choć istotnie różne od siebie pod względem np. gęstości, mogą mieć zbliżone parametry właściwości mechanicznych, dzięki czemu mogą być zamiennie brane pod uwage w procesie projektowania wyrobów. Każdy produkt musi spełniać inne wymagania, czasem decydująca okazuje się odpowiednia zdolność do tłumienia drgań, w innym przypadku odporność na zużycie. W publikacji [9] odniesiono się do problemu klasyfikacji materiału, w kontekście podobieństwa właściwości mechanicznych oraz mających wpływ na ich zmianę określonych dodatków stopowych. Na podstawie analizy dotychczasowych rozwiązań stwierdzono, że wraz ze wzrostem liczby atrybutów i liczby analizowanych materiałów rozwiązanie staje się bardzo problematyczne ze względu na brak odpowiednich modeli matematycznych pozwalających uwzlędnić wszytkie czynniki. Analiza danych została przeprowadzona i zweryfikowana na podstawie przeprowadzonych badań laboratoryjnych. Podczas wykonanych eksperymentów badano wpływ poszczególnych dodatków stopowych na zmiane mikrostruktury materiału (tworzywa), a w efekcie na własności mechaniczne. W opracowanym podejściu zastosowano metodę analizy skupień. Każdy z badanych materiałów przypisany został do jednego z czterech klastrów utworzonych na podstawie właściwości mechanicznych. Rozwiązanie takie także pozwala na rozpatrzenie problemu klasyfikacyjnego w kontekście wskazania grupy materiałów podobnych. Podejście takie pozwala na uniknięcie błędu wynikającego z nakładających się właściwości materiałów oraz błędu związanego z różnicami właściwości dla różnych próbek z tej samej klasy. Tak sklasyfikowne dane zostały następnie poddane dalszej analizie umożliwiającej sprawdzenie

468

działania modeli klasyfikujących. Zastosowanie tej metody, pozwala na wskazanie podobieństwa między materiałami oraz połączenie ich w klastry. Błędy w klasyfikacji algorytmu pozwalają również podkreślić subtelność różnic właściwości materiałów w poszczególnych grupach. Opracowana metoda analizy porównawczej nie może być jedynym kryterium doboru materiału ze względu na fakt, że nie bierze pod uwagę wszystkich właściwości materiałów. Opracowane metody można z powodzeniem zastosować na znacznie bardziej rozbudowanych wektorach wejściowych, a tym samym w aplikacjach mogących wspomagać szczegółowy proces projektowania wyrobów przez technologów.

W publikacji [10] zaprezentowano badania eksperymentalne, określające właściwości fizyczne stopu BA1044 poddanego czterem rodzajom ulepszania cieplnego z zastosowanim sześciu wariantów modyfikacji. Jako parametry reprezentujące właściwości mechaniczne metalu przyjęto: wytrzymałość ( $R_m$ ), granicę plastyczności ( $R_{p0,2}$ ), wydłużenie ( $A_5$ ). Celem eksperymentów było określenie, które z wykonanych zabiegów technologicznych posiadają największy wpływ na wartości badanych parametrów metalu oraz w jaki sposób należy dobierać te zabiegi (rodzaje ulepszania i modyfikacje) aby uzyskać metal o pożądanych parametrach. W analizowanym przypadku oparto się na badaniach eksperymentalnych. Ten rodzaj zależności charakteryzuje się brakiem modeli matematycznych opisujących przemiany zachodzące w metalu, przy poddaniu go różnym zabiegom ulepszającym. Zastosowano tutaj konstruowania heurystycznych, metodykę modeli które umożliwiają znalezienie (oszacowanie) powiązań pomiędzy parametrami fizycznymi stopu, a zastosowanymi wariantami zabiegów ulepszających. W pracy zaproponowano podejście wykorzystujące drzewa klasyfikujące oraz zasady logiki rozmytej, odniesione do przypadku badania efektów działań ulepszających, zastosowanych dla stopu BA1044. Wyniki opracowanych modeli zostały zweryfikowane w warunkach badań laboratowyjnych.

#### 4. Podsumowanie

W artykule [1] przedsatwiono, dedykowany algorytm wnioskowania, będący częścią modułu informacyjno-decyzyjnego z bazą wiedzy, oraz zaprezentowano wprowadzoną modyfikację formalizmu, umożliwiającą zapis wiedzy dziedzinowej. W artykule [2] zaprezentowano rozwiązanie, dotyczące pozyskiwania informacji o innowacyjnych technologiach odlewniczych, w zakresie tworzenie metawiedzy, jak też problemowo zorientowanej bazy wiedzy technologicznej, a także metod podejmowania decyzji

w systemach informatycznych. W artykule [3] przedstawiono metodologię budowy bazy wiedzy, z zastosowaniem zbiorów przybliżonych. W artykule [4] przedstawiono opracowanie modelu wiedzy w postaci tablicy atrybutowej, stanowiącego hybrydowe połączenia formalizmu logiki rozmytej oraz zbiorów przybliżonych. W artykule [5] przedstawiono opracowane rozwiązanie w zakresie wybóru metod reprezentacji wiedzy z zastosowaniem formalizmów, wspomagających proces diagnostyk wad odlewów. Dopełnienie tej części cyklu stanowią prace zaprezentowane w artykule [6], prezentującym zastosowanie opracowanych i sprawdzonych rozwiązań w procesie konwersji materiałowo technologicznej. Rowiązania te zostały potwierdzone doświadczalnie. Jak stwierdzono w procesie tworzenia tej klasy rozwiązań, systemy decyzyjne wymagają dużej ilości danych. Problemem jest, pozyskanie wystarczającej liczby danych na drodze eksperymentu fizycznego. Kolejne prace związane są z opracowaniem metod pozwalających na wspomaganie dobóru parametrów wytwarzania stopów odlewniczych. Artykuł [7] prezentuje metody, pozwalające na uzupełnienie bazy wiedzy o dane w zakresie doboru wartości parametrów obróbki cieplnej dla uzyskania żeliwa sferoidalnego ausferrytycznego o odpowiedniej udarności KV z zastosowaniem metod uczenia maszynowego, maszyny wetorów nośnych, drzew decyzyjnych, sieci neuronowych. W artykule [8] opracowano metodę doboru materiału do zadanych właściwości mechanicznych z zastosowaniem narzędzi uczenia maszynowego w analizie porównawczej parametrów wybranych materiałów w szczególności żeliwa ADI oraz żeliwa sferoidalnego z weglikami (nodular cast iron with carbides). W artyklule [9] przedstawiono prace dotyczące analizy danych eksperymentalnych z zastsowaniem inteligentncyh technik obliczeniowych, dotyczących wpływu pierwiastków stopowych na mikrostrukturę, a tym samym na właściwości żeliwa wermikularnego. z zastosowaniem inteligentnych technik obliczeniowych. W artykule [10] pokazano opracowanie oraz dobór parametrów procesu hartowania stopu BA1044 na podstawie wyników eksperymentów fizycznych z zastosowaniem logiki rozmytej oraz drzew decyzyjnych. Uzyskane wyniki prac zostały zostały potwierdzone doświadczalnie.

Wyniki zaprezentowane w ramach publikacji zostały zastosowane w ramach projektów: "Innowacyjny proces produkcji odlewów żeliwnych z zastosowaniem inteligentnego systemu informacyjno-decyzyjnego." Zadanie 2. "Infrastruktura sieci przemysłowej" w ramach Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój na lata 2014-2020, Program sektorowy INNOMOTO, POIR.01.02.00-00-0248/1, realizowanego w okresie 01.09.2017–31.03.2018, finansowanego przez Narodowe Centrum Badan i Rozwoju, oraz w projekcie LIDER/028/593/L-4/12/NCBR/2013, System informacyjno-decyzyjny wspomagający *produkcje żeliwa ADI*, realizowanego w okresie 01.12.2013–30.09.2017, finansowanego przez Narodowe Centrum Badan i Rozwoju.

Zastosowanie narzędzi informatycznych W procesie konwersji materiałowotechnologicznej stopów odlewniczych umożliwia wstępną ocenę możliwości wykonania danego Zaprezentowane autorskie rozwiązania w zakresie algorytmów procesu. wnioskowania, formalizmów zapisu wiedzy dziedzinowej oraz konstrukcji baz wiedzy, a także wspomagania doboru składu chemicznego oraz parametrów procesu technologicznego pozwalają na ograniczenie ilości wykonywania eksperymetów fizycznych w warunkach laboratoryjnych lub przemysłowych, a w przypadku ich wykonania na bardziej precyzyjne zaplanowanie prac. Zaprezentowane rozwiązanie jest narzędziem wspierającym technologie wytwarzania konkretnych produktów. Rozwiązanie to zostało sprawdzone w kontekście procesu produkcji elementów maszyn sektora leśnego W ramach projektu TECHMATSTRATEG 1 w ramach projektu o akronimie INNOBIOLAS zatytułowanego "Opracowanie innowacyjnych elementów roboczych maszyn sektora leśnego i przetwórstwa biomasy w oparciu o wysokoenergetyczne technologie powierzchniowej modyfikacji warstwy wierzchniej odlewanych"; elementów umowa nr TECHMATSTRATEG1/348072/2/NCBR/2017. Opracowane metody otwierają możliwość zwiększenia efektywności wspomagania procesów odlewniczych poprzez wprowadzenie rozwiązań opartych na sztucznej inteligencji oraz analizie danych, których użycie do konstruowania systemów, pozwala na objęcie obszarem tematycznym znacznie większego zakresu danych, do tej pory pomijanych ze względu na ich niepełność, niepewność, heterogeniczność oraz fakt, że wiele przesłanek w zakresie technologii odlewniczych ma charakter intuicyjny. Opracowane algorytmy predykcyjne oraz metody uczenia maszynowego były podstawą do kontynuacji prac w ramach projektu POIR.04.01.04-00-0027/18-00 Opracowanie innowacyjnych rozwiązań techniczno-materiałowych zastosowano w budowie autonomicznego agrorobota w ramach Działania 4.1 Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój 2014-2020 współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego

W szczególności, jako istotne składowe prezentowanych dokonań należy wskazać:

- 1. Wspomaganie innowacyjnych technologii produkcji na podstawie danych eksperymentalnych z zastosowaniem metod sztucznej inteligencji;
- Formalizacja i przetwarzanie wiedzy dziedzinowej, w celu dostosowania jej do realizowanych procedur decyzyjnych;

- 3. Model wyszukiwania dokumentów, z zastosowaniem bazy metawiedzy.
- 4. Opracowanie metodyki konstruowania modeli heurystycznych, które umożliwiają znalezienie (oszacowanie) powiązań pomiędzy istotnymi parametrami procesu;
- Wyszukiwanie wiedzy dziedzinowej z użyciem dedykowanych narzędzi programistycznych;
- 6. Wspomaganie konwersji technologicznej, przy zastosowaniu formalizmów sztucznej inteligencji
- Opracowanie koncepcji i implementacja autorskich prototypowych rozwiązań, wspomagających procesy produkcyjne odlewów.

Prototypowe rozwiązania, testowano przy wykorzystaniu dostępnych danych eksperymentalnych.

### Podziękowania

Prace byly finansowane w ramach projektu TECHMATSTRATEG 1 o akronimie INNOBIOLAS zatytułowanego "Opracowanie innowacyjnych elementów roboczych maszyn sektora leśnego i przetwórstwa biomasy w oparciu o wysokoenergetyczne technologie powierzchniowej modyfikacji warstwy wierzchniej elementów odlewanych"; umowa nr TECHMATSTRATEG1/348072/2/NCBR/2017 oraz POIR.04.01.04-00-0027/18-00 Opracowanie innowacyjnych rozwiązań techniczno- materiałowych w budowie autonomicznego agrorobota w ramach Działania 4.1 Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój 2014-2020 współfinansowanego środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego ze oraz TANGO2/340100/NCBR/2017.

#### Literatura

- Wilk-Kołodziejczyk, D., (2017). Reasoning algorithm for creative decision support system integrating inference and machine learning, Computer Science-AGH, Volume: 18, Issue: 3, pp. 317–338, DOI: 10.7494/csci.2017.18.3.2364.
- [2] Kluska-Nawarecka, S., Śnieżyński, B., Parada, W, Lustofin, M. & Wilk-Kołodziejczyk, D., (2014). The use of LPR (logic of plausible reasoning) to obtain information on innovative casting technologies, *Archives of Civil and Mechanical Engineering* Volume 14, Issue 1, pp. 25-31.
- [3] Gorny, Z., Kluska-Nawarecka, S., Wilk-Kołodziejczyk, D. & Regulski, K. (2015). Methodology for the Construction of a Rule-Based Knowledge Base Enabling the Selection of Appropriate Bronze Heat Treatment Parameters Using Rough Sets, *Archives of Metallurgy and Materials*, Volume: 60, Issue: 1, pp. 309–312, DOI:10.1515/amm-2015-0050.
- [4] David, J., Svec, P., Garzinov'a, R., Kluska-Nawarecka, S., Wilk-Kołodziejczyk, D. & Regulski, K., Heuristic modeling of casting processes under the conditions uncertainty, *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, 2016, 2, 179-185
- [5] Wilk-Kołodziejczyk, D., Supporting the Manufacturing Process of Metal Products with the Methods of Artificial Intelligence, Archives of Metallurgy and Materials. Volume/Issue: Volume 61: Issue 4, pp. 1995-1998, 2016
- [6] Wilk-Kołodziejczyk, D., Kluska-Nawarecka, S., Nawarecki, E., Śnieżyński, B., Jaśkowiec, K. & Legień, G. (2017). The Heuristic Model Based on LPR in the Context of Material Conversion, *Archives of Metallurgy and Materials*, Volume 62: Issue 3, pp. 1603–1607, DOI:https://doi.org/10.1515/amm-2017-0245.
- [7] Wilk-Kołodziejczyk, D., Regulski, K., Giętka, T., Gumienny, G., Jaśkowiec, K. & Kluska-Nawarecka, S. (2018). The Selection of Heat Treatment Parameters to Obtain Austempered Ductile Iron with the Required Impact Strength, *Journal of Materials Engineering and Performance*, November, Volume 27, Issue 11, pp 5865–5878.

- [8] Wilk-Kolodziejczyk, D., Regulski, K., Gumienny, G., Kacprzyk, B., Kluska-Nawarecka, S. & Jaskowiec, K. (2016). Data mining tools in identifying the components of the microstructure of compacted graphite iron based on the content of alloying elements, *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, Volume: 95, Issue: 9–12, pp. 3127–3139, DOI: 10.1007/s00170-017-1430-7, 2016,
- [9] Wilk-Kolodziejczyk, D.; Regulski, K. & Gumienny, G. (2016). Comparative analysis of the properties of the nodular cast iron with carbides and the austempered ductile iron with use of the machine learning and the support vector machine, *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, Volume: 87, Issue: 1–4, pp.: 1077–1093, DOI: 10.1007/s00170-016-8510-y.
- [10] Górny, Z., Kluska-Nawarecka, S. & Wilk-Kołodziejczyk, D. (2013). Heuristic models of the toughening process to improve the properties of non-ferrous metal alloys, *Archives of Metallurgy and Materials*, Volume: 58, Issue: 3, pp. 849–852, DOI: 10.2478/amm-2013-0085
- [11] Czekaj, E., Pysz, S., Garbacz-Klempka, A., Żuczek, R. (2015). Wprowadzenie do zagadnień konwersji elementów konstrukcyjnych – w tym wytwarzanych poprzez odlewanie, XVIII Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna Odlewnictwa Metali Nieżelaznych Nauka i Technologia. Monografia. Odlewnictwo Metali Nieżelaznych, Wydawnictwo Naukowe "Akapit", Kraków 2015, 45–62, ISBN 978-83-63663-61-2.
- [12] Kowalski, R. (2002). Logic for Problem Solving. Oxford, New York, 2002.
- [13] Collins, A. & Michalski, R.S.: The Logic of Plausible Reasoning: A Core Theory, *Cognitive Science*, Vol. 13, pp. 1–49, 1989.
- [14] Quinlan J.R.: C4.5: Programs for Machine Learning, Morgan Kaufmann, USA, 1993.
- [15] Michalski R.S.: Inferential Theory of Learning: Developing Foundations for Multistrategy Learning. Morgan Kaufmann Publishers, 1994.

## DEVELOPMENT OF IT TOOLS SUPPORTING THE PROCESS OF MATERIAL AND TECHNOLOGICAL CONVERSION OF CASTING ALLOYS

#### Abstract

The article presents an overview of the developed IT solutions supporting the material and technological conversion process in terms of the possibility of using the technology of casting selected casting alloys to produce products previously manufactured with the use of other methods and materials. The presented solutions are based on the methods of artificial intelligence, machine learning and statistical methods. As a result of the work, a decision module was created, the results of which were used during the design work and confirmed by experimental research.

Keywords: material and technological conversion, property prediction, artificial intelligence, machine learning

## ZASTOSOWANIE OPTYCZNEGO SKANOWANIA 3D DO OCENY JAKOŚCI PROCESÓW WYTWARZANIA KOMPONENTÓW SILNIKÓW STATKÓW POWIETRZNYCH

KRZYSZTOF ŻABA \*, SANDRA PUCHLERSKA, MACIEJ BALCERZAK

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, \*Kontakt korespondencyjny: <u>krzyzaba@agh.edu.pl</u>

#### Streszczenie

W ostatnim czasie można zaobserwować bardzo szybki rozwój optycznych metod skanowania 3D. Jest to spowodowane rozwojem techniki komputerowej i układów optycznych, których dokładność staje się coraz bardziej konkurencyjna w porównaniu z innymi metodami pomiarowymi. Przedmiotem badań są modele woskowe i formy ceramiczne stosowane do odlewania krytycznych części silników lotniczych. W pracy przedstawiono innowacyjną metodykę, która przy wykorzystaniu optycznej metody skanowania 3D pozwala ocenić jakość formy ceramicznej i zestawu modeli woskowych oraz grubość formy w każdym punkcie. Do badań wykorzystano wysokiej jakości skaner światła strukturalnego 3D. Zamieszczone badania są fragmentem większej całości skupiającej się na doskonaleniu procesu odlewania metodą traconego wosku w aspekcie wykorzystania skanowania 3D do minimalizacji odchyłek odlewów, stanowiących komponenty silników statków powietrznych oraz kompleksowego systemu prognozowania i oceny jakości procesu odlewania precyzyjnego.

Słowa kluczowe: skanowanie 3D, formy ceramiczne, krytyczne części silników lotniczych.

### 1. Wprowadzenie

Jednym z najczęściej stosowanych sposobów odlewania precyzyjnego krytycznych części silników lotniczych jest metoda traconego wosku. Polega na wykonaniu modelu woskowego, zestawu modeli woskowych, wielowarstwowej formy ceramicznej, wytopieniu wosku, wypaleniu formy, wygrzaniu formy, odlewaniu, końcowej obróbce mechanicznej i cieplnej oraz szczegółowej ocenie jakości. Łopatki wykonywane są z żaroodpornych i żarowytrzymałych stopów niklu i kobaltu. Jednym z nich jest Inconel 713C. Jest to superstop niklu, który może pracować w temperaturach powyżej 816°C. Jego wykorzystanie jest spowodowane warunkami, w jakich muszą pracować łopatki stosowane

w silnikach lotniczych [1-3]. Jednostkowe procesy wytwarzania modeli woskowych, wielowarstwowych form ceramicznych oraz odlewów podlegają szczegółowej ocenie jakości wykonywanej metodami nieniszczącymi i niszczącymi. Jedną z nowoczesnych metod o bardzo dużej dokładności, która można być wykorzystana do szczegółowej oceny kształtu i wymiarów jest optyczne skanowanie 3D. Ogólne zastosowanie tej metody to kontrola jakości, inżynieria odwrotna i szybkie prototypowanie [4-5]. Metoda skanowania 3D znalazła zastosowanie przede wszystkim w przemyśle motoryzacyjnym, kosmicznym i lotniczym. Może być również stosowana w innych obszarach. Udowodniono, że możliwość digitalizacji istniejących obiektów jest wielką szansą dla archeologii. Dzięki zastosowaniu bardzo precyzyjnych skanerów możliwe jest przeniesienie istniejących rzeźb i obiektów do wirtualnej rzeczywistości. Realizacja precyzyjnych modeli 3D pozwoli na rekonstrukcje obiektów, a nawet całych budynków z bardzo duża dokładnościa i zachowaniem wszystkich szczegółów [6-9]. Medycyna jest kolejnym równie ważnym obszarem, w którym można zastosować tę metodę. Skanowanie ludzkiego ciała może znacząco pomóc w diagnozowaniu różnego rodzaju schorzeń i ułatwić zdalne konsultacje medyczne. Oprócz obrazów można wykorzystywać modele 3D [10]. Ciekawym przykładem, są badania ruchomości stopy podczas chodzenia i ustalenie na podstawie wyników przyczyn występowania poszczególnych chorób. Zastosowanie urządzeń digitalizujących poszczególne etapy chodzenia znacznie upraszcza proces dochodzenia do właściwej diagnozy.[11] Metoda ta jest jeszcze szerzej stosowana w protetyce. Skanowanie 3D znacznie ułatwia proces tworzenia protez. Dzięki bardzo dokładnemu modelowi 3D wykonana proteza lub sztuczna kończyna może być bardzo dokładnie dopasowana do wymagań i budowy ciała pacjenta [12-14]. Co więcej, wykorzystanie skanowania 3D w procesie identyfikacji twarzy pozwala zebrać więcej danych w krótszym czasie. Inną dziedziną, w której można zastosować skanowanie, jest kryminalistyka. Dzięki tej metodzie możliwe jest dokładniejsze zebranie dowodów pozostawionych na miejscu zbrodni, m. in rekonstrukcję odcisków obuwia można przeprowadzić w dokładniejszy i szybszy sposób. Ponadto cyfrowa wersja zeskanowanego śladu może być przydatna do stworzenia bazy danych [15]. Innym ciekawym zastosowaniem skanowania 3D jest digitalizacja zwłok ludzkich w celu uzyskania prostszej i dokładniejszej analizy przyczyn śmierci [16].

Metody skanowania działają w oparciu o źródło światła i układy optyczne. Można wyróżnić skanowanie z wykorzystaniem światła laserowego, światła strukturalnego lub fotogrametrii wykorzystującej światło słoneczne. Metody te są trudne do porównania ze

względu na to, że są przystosowane do digitalizacji różnego rodzaju obiektów w różnych warunkach [17-18].

Skanowanie 3D stanowi jeden z elementów modułowego, kompleksowego systemu prognozowania i oceny jakości procesu odlewania precyzyjnego, w skład którego wchodzą m. in. inne metody NDT – wizyjna, termografia, tomografia i profilometria (rys. 2).



Rys. 1. Schemat blokowy systemu obejmujących moduły badań NDT

Poza tym w skład systemu wchodzą moduły badań niszczących, symulacji komputerowych, akwizycji danych pomiarowych pochodzących z jednostkowych procesów oraz automatyzacji i przetwarzania danych [19].

#### 2. Metodyka badań

W ramach prac badawczych zrealizowano pomiary kształtu i wymiarów modeli woskowych oraz wielowarstwowych form ceramicznych, w szczególności określono grubość form w każdym punkcie i przekroju. Badania realizowano na stanowisku wyposażonym m. in. w optyczny skaner 3D, wykorzystujący światło strukturalne, będący częścią kompleksowego

laboratoryjnego stanowiska do badań modeli woskowych, wielowarstwowych form ceramicznych oraz odlewów precyzyjnych (rys. 2b). Badania te stanowią etap badań skupiających się na doskonaleniu procesu odlewania metodą traconego wosku w aspekcie wykorzystania skanowania 3D do minimalizacji odchyłek odlewów oraz kompleksowego systemu prognozowania i oceny jakości procesu odlewania precyzyjnego.



Rys. 2. Elementy stanowiska badawczego (a), optyczny skaner 3D (b)

Podstawowym urządzeniem, które zostało użyte do badań był skaner 3D Atos Core 200 firmy GOM (rys. 2b). Urządzenie to, wyposażone w 2 kamery o rozdzielczości 5 Mpix, charakteryzuje się dokładnością 0,0185 mm wg normy VDI 2634 part 3, polem pomiarowym o wymiarach 20x15x15 cm, oświetleniem LED koloru niebieskiego oraz możliwością wykonania pojedynczego skanu w czasie poniżej 2 sekund. Procedura skanowania została przeprowadzona poprzez digitalizację powierzchni formy w kilkudziesięciu skanach tak, aby otrzymany model charakteryzował się bardzo dużą dokładnością i brakiem fragmentów niezdigitalizowanych. W celu zwiększenia dokładności tworzenia modelu na podstawie kolejnych skanów na powierzchni formy naklejono punkty odniesienia. Oprogramowanie wykorzystuje te punkty do zorientowania przedmiotu w przestrzeni trójwymiarowej i służy znacznie dokładniejszemu dopasowaniu pojedynczych skanów wykonywanych z różnych perspektyw w całościowy model 3D. Podczas skanowania elementu ważnym wymogiem jest to, aby przynajmniej trzy punkty odniesienia zebrane podczas wcześniejszych skanów były widoczne na ekranie w momencie wykonywania kolejnego pojedynczego skanu. Pełny model 3D, który podczas skanowania jest digitalizowany jako chmura punktów zebranych przez skaner, w procesie triangulacji zostaje przetworzony do pliku w postaci siatki trójkątów. Taki plik możne zostać wyeksportowany z program używanego do obsługi skanera i wykorzystany do pomiarów w programie GOM Inspect.

Aby zachować dokładność pomiarów na poziomie kilku setnych milimetra, konieczna jest kalibracja urządzenia. W przypadku optycznych przyrządów pomiarowych zastosowana norma VDI/VDE 2634 przewiduje wyznaczenie trzech parametrów: błędu układu głowicy optycznej, który sprawdza się za pomocą szablonu widocznego na rys. 3a), błędu wskazania długości-szablon widoczny na rys. 3b) i błędu płaskości-sprawdzany przez element widoczny na rys. 3c).



Rys. 3. Wzór testowy i błąd układu głowicy obiektu pomiarowego (a) błąd wskazania długości (b) błąd płaskości (c) [20]

Błąd głowicy pomiarowej jest bardzo ważnym parametrem w przypadku optycznych systemów pomiarowych. Wyznacza się go mierząc specjalny szablon w kształcie kuli, w co najmniej 10 miejscach w obszarze pomiarowym. Następnie w każdej pozycji za pomocą funkcji, najlepszego dopasowania określa się średnicę kuli. Kolejno otrzymane wyniki porównuje się z rzeczywistą średnicą kuli i oblicza różnice pomiędzy nimi. Wszystkie wyniki zostają zapisane. Test można uznać za pozytywny, jeśli żaden z rezultatów nie przekracza ustalonego limitu, a największy wynik jest uważany za niepewność pomiaru. Błąd wskazania długości to kolejny bardzo ważny parametr podczas pomiaru. Ta wartość jest mierzona za pomocą szablonu zwanego "ball-bar". Tak samo jak dla średnicy kulki, błąd wskazania obliczany jest w taki sposób, że rzeczywista długość pomiędzy elementami odejmowana jest

od długości zmierzonej przez system optyczny. Następnie wykonywany jest pomiar płaskości. Służy do tego szablon, którego szerokość nie może być mniejsza niż 50 mm. W celu określenia błędu płaskości konieczne jest wykonanie pomiaru w 6 pozycjach. Następnie, wykorzystując funkcję najlepszego dopasowania, obliczony zostaje próg niepewności dla każdej pozycji i różnice pomiędzy wartością odniesienia a wartością otrzymaną. Podobnie jak w przypadku poprzednich pomiarów, jako niepewność wybierana jest najwyższa wartość [20].

W przypadku urządzeń, które przeszły profesjonalną kalibrację, konieczne jest wykonywanie przez użytkownika jedynie uproszczonej wersji kalibracji, w momencie gdy okazuje się to konieczne. Dla pewności operacja ta może być wykonana przy każdej serii pomiarów i musi zostać wykonana wówczas, gdy oprogramowanie poinformuje o konieczności kalibracji. Proces kalibracji odbywa się za pomocą specjalnej płytki kalibracyjnej (rys. 4), posiadającej numer, który należy podać podczas procesu kalibracji. Składa się ona z specjalnie opracowanego wzoru w postaci kropek, o bardzo wysokiej dokładności wykonania, aby zachować przejścia kolorów i odległości między kolejnymi punktami. Proces kalibracji składa się z 18 kroków, w których zmieniana jest odległość płytki kalibracyjnej od skanera a także kąt płytki w stosunku do kamer urządzenia oraz orientacja elementu.



Rys. 4. Zdjęcie płytki kalibracyjnej

Podczas kalibracji konieczne jest kontrolowanie temperatury w pomieszczeniu, w którym są dokonywane pomiary. Wpływa ona na proces kalibracji skanera i musi zostać podana jako jeden z parametrów. Podczas pomiarów w pomieszczeniu, w którym przeprowadzane są badania, temperatura musi być stała, zbliżona do 25°C. Wahania temperatury są niekorzystne, ze względu na rozszerzalność cieplną materiałów, przez co wymiary badanego elementu i mocowań kamery mogą ulegać nieznacznym zmianom.

Pierwszym etapem całego procesu określania grubości danej powłoki jest wykonanie skanu modelu bez pokrycia. Bardzo ważne jest zeskanowanie całości modelu, ponieważ każdy detal, który jest charakterystyczny dla danego obszaru, może znacząco poprawić dokładność dopasowania. Metodyka określania grubości została przedstawiona na przykładzie bardzo prostego modelu w postaci walca. Taki sposób prezentacji ma na celu ułatwienie zrozumienia całej złożonej metodyki, charakteryzującej zestawy modeli i form oraz sposoby ich dopasowania. W celu określenia grubości, forma bądź powłoka nie może być nakładana na całą powierzchnię przedmiotu. Konieczne jest pozostawienie niepokrytych obszarów, aby możliwe było wykorzystanie ich do dopasowania skanów w postaci plików .stl. Na rys. 5a przedstawiono model walca, natomiast na rys. 5b zaprezentowano walec z grubszą częścią, która reprezentuje formę ceramiczną. Wykorzystując opisane wcześniej modele, na rys. 5c przedstawiono dopasowanie dwóch modeli przy użyciu funkcji lokalnego najlepszego dopasowania. Funkcja ta pozwala na bazowanie modeli na podstawie podobieństwa geometrii, ale opiera się tylko na zaznaczonym obszarze. Ze względu na to, że obszar używany do bazowania jest relatywnie mały w porównaniu do całej bryły, należy bardzo dokładnie dobierać fragment modelu, wykorzystywany do dopasowania.

a)

b)

c)



*Rys. 5. Model walca (a), walec z grubszą częścią, która reprezentuje model formy ceramicznej, dopasowanie dwóch modeli przy użyciu funkcji lokalnego najlepszego dopasowania (c)* 

Jak wynika z rysunku 5c, w przypadku prostej geometrii, proces dopasowania przebiegł pomyślnie. Dla bardziej skomplikowanych brył niezbędne jest występowanie charakterystycznych elementów geometrii lub obszarów, które pozwolą znacznie dokładniej dopasować do siebie dwa modele. W przypadku, w którym niepokryta część jest mocno zróżnicowana, nie wymaga to tworzenia dodatkowych elementów. Jeśli jednak pozbawiony powłoki obszar jest bardzo prostą bryłą geometryczną, należy na niej zaznaczyć odpowiednio dobrane elementy tak, aby późniejsze dopasowanie było dokładniejsze. Kształt oznaczeń nie ma znaczenia, muszą być one jednak na tyle charakterystyczne, aby oprogramowanie na ich podstawie mogło dopasować modele z bardzo wysoką dokładnością. Również muszą być one skonstruowane w taki sposób, aby jednoznacznie uniemożliwić dokładne dopasowanie, które ze względu na nieodpowiednie przekrzywienie lub obrócenie modelu może okazać się nieodpowiednie. Ważne jest również, aby elementy lub obszary służące do bazowania nie były zbyt cienkie lub niewystarczająco mocno przymocowane. Każda deformacja, przemieszczenie lub zniszczenie takich fragmentów znacząco utrudnia dalsze etapy przetwarzania plików. Na rys. 6 przedstawiono przykładowe elementy, dzięki którym można z całkowitą pewnością poprawnie zestawić ze sobą dwa modele.



Rys. 6. Przykład elementu ułatwiającego bazowanie

Następnie, po odpowiednim zabazowaniu ze sobą dwóch modeli należy przejść do etapu, w którym określona jest grubość pokrycia lub formy. Używana jest do tego specjalna funkcja programu, która pozwala przekształcić pustą przestrzeń pomiędzy dwoma modelami w grubość formy lub pokrycia. Wynik prezentowany jest w postaci kolorowej mapy grubości, do której dołączona jest skala, pozwalająca na szybkie odczytanie grubości w każdym punkcie. Dodatkowo, od razu widoczne są obszary, na których grubość znacząco się różni od pozostałej części modelu. Zostało to przedstawione na rys. 7.



Rys. 7. Prezentacja określania grubości formy lub powłoki

Model 3D uzyskany po procesie skanowania może być przedmiotem bardzo dokładnej analizy geometrycznej w programie GOM Inspect. Podstawową metodą analizy formy ceramicznej i modelu woskowego jest kontrola wizualna. Może ona zostać wykonana na rzeczywistym elemencie lecz w przypadku analizowania skanu 3D możliwe jest znacznie szybsza i dokładniejsza analiza wymaganych wymiarów. Program GOM Incpect jest przystosowany do pomiarów modeli trójwymiarowych co sprawa, że ergonomia pracy ze skanami 3D form ceramicznych jest na wysokim poziomie. Bardzo ważnym aspektem w przypadku pomiarów tak kruchych elementów jak woskowe zestawy modelowe jest możliwość szczegółowych pomiarów geometrii bez ryzyka uszkodzenia elementu. Aby możliwe było określenie grubości formy ceramicznej konieczne jest przeprowadzenie dwuetapowego procesu skanowania. W pierwszym etapie skanowany jest woskowy zestaw modelowy. Kolejny etap zakłada skanowanie tego samego modelu po nałożeniu na niego odpowiedniej ilości warstw formy ceramicznej. Aby możliwe było określenie grubości formy powłoka ceramiczna nie może w całości pokrywać modelu woskowego. W momencie gdy zeskanowane zostana obydwa warianty możliwe jest określenie grubości formy. Do programu GOM Inspect importowane są dwa modele pierwszy to skan zestawu modeli woskowych, a drugi to model formy ceramicznej, która została umieszczona na wosku. Wykorzystując dostępne opcje bazowania elementów dwa modele są do siebie dopasowywane. Dokładne dopasowanie możliwe jest dzięki fragmentowi woskowego zestawu, który nie jest pokryty formą ceramiczną. Fragment ten jest taki sam dla obu modeli i staje się obszarem miejscowego dopasowania. Dokładność dopasowania obu modeli oscyluje wokół ±0,03 mm. Na rys. 8 przedstawiono flagę odchylenia punktowego pokazującą dokładność dopasowania dwóch modeli.



Rys. 8. Flagi punktowe odchyleń pokazujące dokładność dopasowania dwóch modeli

Dokładność dopasowania modeli jest na bardzo wysokim poziomie dzięki czemu otrzymana grubość formy jest zgodna z rzeczywistą. Pomimo tego, że wartości grubości formy dochodzą do kilku milimetrów dokładność dopasowania jest bardzo ważna ponieważ do jego przeprowadzenia wykorzystany jest jedynie fragment woskowego zestawu modelowego znajdujący się po stronie wlewu metalu do formy ceramicznej. Zbyt mała dokładność dopasowania sprawiłaby, że wyniki były by niezgodne z rzeczywistą grubością formy. Grubość formy ceramicznej, która przedstawiona zaprezentowana-jest na rys. 9, jest to odległość pomiędzy powierzchnią skanu woskowego zestawu modelowego oraz powierzchnią skanu woskowego zestawu modelowego znajest w każdym punkcie za pomocą kolorowej mapy odchyłek. Jest to bardzo wygodny sposób prezentacji, ponieważ możliwa jest szybka analiza rozkładu grubości formy.



Rys. 9. Przykład prezentacji grubości formy wraz z nałożonymi punktowymi chorągiewkami odchyłek

W celu dokładniejszej analizy możliwe jest wykorzystanie chorągiewek odchyłek, które nanoszone są w dowolnych punkach na powierzchni modelu. Służą one do prezentowania bardzo precyzyjnej, liczbowej wartości grubości w wybranym punkcie. Możliwe jest wybranie dowolnej liczby takich flag, a następnie wyeksportowanie wszystkich wartości z programu w postaci arkusza kalkulacyjnego. Dodatkowo możliwe jest również tworzenie takich danych jak wartość średnia, minimum, maksimum, zakres wartości oraz odchylenie standardowe dla dowolnego obszaru wybranego na powierzchni modelu. Dzięki temu forma może zostać podzielona na obszary, które mogą posłużyć do porównania poszczególnych fragmentów formy lub mogą być analizowane oddzielnie. Podstawową analizą dla form było porównanie średniej grubości formy na każdej z łopatek. Można również eksportować wartości danych z różnych obszarów. Przykład takiego obszaru z możliwymi wartościami, które mogą zostać określone zaprezentowano na rys. 10.



Rys. 10. Przykład wybranego obszaru wraz z możliwościami programu

Możliwe jest również wykorzystanie przekrojów inspekcyjnych, w celu dokładniejszej analizy grubości formy na poszczególnych łopatkach wchodzących w skład całego zestawu. Są one tworzone z wykorzystaniem płaszczyzny. której orientacja może być dowolna. W przypadku pomiarów grubości formy najbardziej uzasadnione jest tworzenie płaszczyzn równoległych do powierzchni układu wlewowego. Mogą być one używane na dwa sposoby, aby ułatwić wizualną ocenę trudnodostępnych miejsc w momencie gdy przekroje wykorzystane są jako przecięcie modelu, który pozwala na wizualizację tylko jednej części formy, lub stworzyć specjalną analizę grubości w danej płaszczyźnie poprzez tworzenie

krzywych pomiarowych na płaszczyźnie przekroju. Rys. 11 przedstawia przykładowy przekrój inspekcyjny, na którym widoczne są krzywe pomiarowe z zaznaczonymi flagami grubości. Flagi odnoszą się tylko do przekrojów.



Rys. 11. Sekcje inspekcyjne z zaznaczonymi flagami grubości

Istnieje również możliwość ingerencji w zeskanowany model. Możliwe jest np. wycięcie jego fragmentów, co w przypadku zestawów modeli woskowych służy do analizy pojedynczych łopatek wchodzących w skład całego zestawu. Porównanie całego zestawu woskowego do modelu CAD jest bardzo trudne i czasochłonne ze względu na fakt, że pojedyncze modele łopatek są ręcznie mocowane do układu wlewowego, co nie gwarantuje powtarzalności ułożenia łopatek w kolejnych zestawach. Oznacza to, że dla każdego zestawu należałoby stworzyć osobny model CAD, dokładnie odwzorowującego miejsce mocowania poszczególnych łopatek, którego układ jest unikalny i spowodowany ludzka niedokładnościa, w wyniku ręcznego łączenia. Biorąc pod uwagę, że w tym przypadku najważniejsza jest geometria samej łopatki woskowej, przeprowadzono porównanie pojedynczej łopatki do jej modelu CAD, który w tym przypadku jest odwzorowaniem oczekiwanej geometrii. Aby usprawnić proces analizy zdecydowano. że łopatki nie będą skanowane pojedynczo przed etapem łączenia ich w cały zestaw, lecz zostaną zeskanowane łącznie, a następnie z wykorzystaniem oprogramowania oddzielone od zestawu. Pozwoliło to na oszczędność czasu oraz na zmniejszenie ryzyka uszkodzenia modeli łopatek podczas transportu przy jednoczesnym braku strat w dokładności pomiaru. Przedstawiony na rys. 12 model CAD łopatki oznaczony jest literą a, natomiast b pokazuje dopasowanie modelu CAD do woskowego skanu łopatki wyciętej ze skanu całego zestawu woskowego wraz z rozkładem wartości odchyleń, zaznaczonych na skali barw.



*Rys. 12. Model CAD lopatki (a), porównanie dopasowania modelu CAD ze skanem lopatki wyciętym ze skanu całego zestawu woskowego(b)* 

### 3. Wyniki badań

Wyniki przedstawione w publikacji opierają się na analizie grubości, specjalnie do tego celu przygotowanej formy, która różniła się ilością warstw na poszczególnych łopatkach wchodzących w skład zestawu. Badaną formę wykonano na zestawie modelowym składającym się z czterech łopatek (rys. 13). Forma ceramiczna na pierwszej łopatce składała się z jednej warstwy, na drugiej z trzech, na trzeciej z pięciu a na czwartej z siedmiu warstw (rys. 14). Skanowanie formy pozwoliło określić rozkład grubości na każdej z łopatek oraz określić, jaki wpływ na całkowitą grubość formy mają poszczególne warstwy ceramiki.





Rys. 14. Forma ceramiczna o zróżnicowanej ilości warstw na poszczególnych modelach woskowych

Na rys. 15 zaprezentowano gotowe skany wykorzystane do analizy grubości formy. Na rys. 15a widoczny jest skan woskowego zestawu modelowego, natomiast na rys. 15b skan woskowego zestawu wraz z nałożoną formą ceramiczną. Skany zostały wykonane z bardzo wysoką precyzją, co możliwe jest do zaobserwowania na rysunku. Brakująca część pokrycia, widoczna w dolnej części modelu spowodowana jest minimalizacją ryzyka uszkodzenia zestawu podczas skanowania. Dolna część zestawu nie jest kluczowa z punktu widzenia badań grubości formy na powierzchni łopatek, a próba jej zeskanowania znacząco zwiększa prawdopodobieństwo uszkodzenia kluczowych fragmentów formy lub zestawu woskowego.

Skany te zostały do siebie dopasowane poprzez wykorzystanie funkcji lokalnego bazowania uwzględniając początkową część układu wlewowego. Ze względu na fakt, że układ wlewowy jest symetryczny i nie posiada charakterystycznych punktów, które ułatwiają bazowanie, przed zeskanowaniem woskowego zestawu naniesione zostały specjalne znaczniki, które widoczne były na modelu trójwymiarowym, dzięki czemu możliwe było bardzo dokładnie dopasowanie obu modeli.





Rys. 15. Skan woskowego zestawu modelowego (a) i skan woskowego zestawu modelowego z nałożoną formą ceramiczną (b)

Każda z łopatek została porównana ze swoim modelem CAD, który został wykonany na podstawie dokumentacji technicznej elementu. Wyniki tej analizy zostały przedstawione na rys. 16. Łopatki zostały ponumerowane zgodnie z numeracją widoczną na rys. 14. Żadna z łopatek nie wykazuje znacząco większej deformacji a rozkład wymiarów na powierzchni jest podobny. W znaczącej większości modelu odchyłki wymiarowe nie przekraczają wartości 0,4 mm, natomiast na fragmentach najbardziej narażonych na deformację wartości odchyłek dochodzą do 0,8 mm. Określenie zgodności wymiarowej woskowych modeli łopatek jest bardzo ważne z punktu widzenia grubości formy ponieważ każda deformacja ma wpływ na powstawanie miejscowych różnic grubości ceramiki.



Rys. 16. Porównanie woskowych skanów łopatek z ich modelami CAD

Po określeniu zgodności wymiarowej poszczególnych łopatek woskowych utworzona została kolorowa mapa grubości formy. Do jej utworzenia wykorzystane zostały modele widoczne na rys. 15. Po wykorzystaniu funkcji lokalnego bazowania została sprawdzona jego dokładność w wyniku weryfikacji odchyłek wymiarowych w miejscu bazowania. Po weryfikacji zgodności bazowania utworzona została kolorowa mapa grubości, która widoczna jest na rys. 17. Skala zamieszczona po prawej stronie obrazka została dobrana w taki sposób, aby ułatwić analizę grubości w poszczególnych obszarach. Można zauważyć, że w miarę zwiększania się grubości formy wzrasta rozbieżność wyników. Dla pierwszej łopatki, gdzie grubość oscyluje w granicach 0,4 mm i jest ona dość równomiernie rozłożona na całej

powierzchni. Wraz ze wzrostem grubości różnice zaczynają się zwiększać, co jest spowodowane spływaniem mokrej formy wraz ze zwiększaniem się jej ilości.



Rys. 17. Prezentacja rozkładu grubości formy

Dla każdej łopatki wyznaczono takie parametry jak średnia arytmetyczna grubości, odchylenie standardowe i zakres grubości. Wyniki zostały przedstawione w postaci tabeli 1 w celu ułatwienia analizy i umożliwienia szybkiego porównania wyników. Wszystkie wyniki odnoszą się do wartości podanych w milimetrach.

 Tabela 1. Wartości grubości dla poszczególnych lopatek [mm]

Numer łopatki	1.	2.	3.	4.
Średnia wartość grubości	0.401	2.513	5.331	7.830
Odchylenie standardowe	0.280	0.833	1.617	1.596

Dla najważniejszego parametru, jakim jest średnia grubość formy na poszczególnych łopatkach, sporządzono wykres udziału procentowego kolejnych warstw w grubości całkowitej (rys. 18). Jak widać, największy udział w całej grubości formy mają warstwy 4 i 5.



Rys. 18. Procentowy udział poszczególnych warstw w grubości formy

W celu weryfikacji poprawności otrzymanych wyników wytypowany został dodatkowy woskowy zestaw modelowy różniący się kształtem łopatek. Procedura tworzenia powłoki ceramicznej była taka sama jak w przypadku wcześniej prezentowanej formy. Na kolejnych łopatkach znajdowała się różna ilość warstw formy ceramicznej. Na rys. 19 widoczny jest model trójwymiarowy z nałożoną kolorową mapą odchyłek, na którym zaznaczona jest tylko ta część formy, która znajduje na łopatkach. Skala kolorów zawiera także wartości ujemne. Jest to spowodowane niewielkimi ubytkami modelu na łopatkach, ale jak widać na histogramie, stanowi znikomą część wyników. Histogram pokazuje również skoki, których zróżnicowanie jest spowodowane tym, że każda łopatka ma różną grubość formy. Nie są one jednak bardzo wyraźnie, gdyż zakres grubości dla każdej łopatki jest dość duży. Widoczne na obrazie skanu dane przedstawiają średnie wartości grubości podane w milimetrach dla każdej z łopatek.



Rys. 19. Kolorowa mapa grubości formy wraz z średnimi wartościami dla poszczególnych łopatek)

Średnie wartości grubości zostały zamieszczone w tabeli 2. Są one bardzo zbliżone do wartości uzyskanych dla wcześniej analizowanej formy. Największa różnica, wynosząca 0,4 mm. występuje w przypadku warstw 6 i 7. Dla pozostałych łopatek różnica zawiera się w zakresie od 0,023 do 0,092 mm. Są to tak małe wartości, że można uznać je za niemierzalne ze względu na dokładność pomiarową skanera. Oznacza to, że otrzymane wyniki są prawidłowe ze względu na ich powtarzalność bez względu na kształt łopatek wykorzystanych do badań.

Tabela 2. Wartości średnie grubości dla poszczególnych łopatek						
Numer lopatki	1.	2.	3.	4.		
Średnia wartość grubości	0.493	2.589	5.308	8.249		
Odchylenie standardowe	0.370	0.644	1.323	1.425		

Dokładność wyników z znacznej mierze zależy od sposobu bazowania i wykorzystanego do tego celu fragmentu formy. Jednak w przypadku obydwu form otrzymane rezultaty są zadowalające, a dokładność pomiarów jest wystarczająca do określenia grubości formy ceramicznej.

#### 3. Wnioski

Analiza wyników badań prowadzi do wniosku, że zastosowanie metody skanowania 3D umożliwia szybkie uzyskanie szczegółowych informacji ilościowych o grubości formy. Dzięki temu, że grubość jest wyznaczana w każdym punkcie formy i prezentowana w postaci kolorowej mapy odchyleń, bardzo szybko można dokonać szczegółowej analizy. Efektem przeprowadzonych badań jest model 3D wraz z rozkładem grubości formy z różną liczbą warstw na każdej z łopatek. Badania polegające na porównaniu woskowych modeli łopatek z ich modelami CAD zapewniają, że forma została nałożona na model spełniający oczekiwania tolerancji wymiarowych. Wyniki pokazują, że największy procentowy udział w całkowitej grubości formy ma czwarta i piąta warstwa. Z wykresu można również wywnioskować, że znacząca różnica grubości występuje tylko w pierwszej powłoce.

Zastosowanie optycznego skanowania 3D w warunkach przemysłowych jest możliwe do kontroli całkowitej grubości formy, dając informacje o ewentualnych odchyleniach od przyjętego zakresu dla formy o akceptowalnej grubości warstwy ceramicznej z uwzględnieniem charakterystycznych wymiarów w strefie pióra, półki i zamka. Skanowanie może być również zastosowane na etapie wprowadzania nowego asortymentu i określania

wzorca jakości dla modelu woskowego, zestawu modelowego, formy ceramicznej, zarówno dla pojedynczej warstwy, jak i grubości całkowitej formy oraz łopatki.

Opracowana metoda wykorzystująca skanowanie 3D stanowi dobrą podstawę do dalszych badań, mających na celu minimalizację odchyłek wymiarowych, kształtowych i ciężarowych odlewów precyzyjnych, stanowiących komponenty silników statków powietrznych oraz do wdrożenia kompleksowego systemu prognozowania i oceny jakości procesu odlewania precyzyjnego.

#### Literatura

- [1] Sińczak, J., Łukaszek-Sołek, A. & Chyła, P. (2010). The forging process of aircraft turbine blades. *Metallurgy and foundry engineering*, Vol. 36, No.2, 83-91, DOI:10.7494/mafe.2010.36.2.83.
- [2] Wang, D., Dong, A., Zhu, G., Shu, D. & Li, F. (2018), The propagation and accumulation of dimensional shrinkage for ring-to-ring structure in investment casting, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, Vol. 96, 623-629, DOI: 10.1007/s00170-018-1631-8.
- [3] Cygan, R. (2010). Przyczyny powstawania niedolewów w super cienkościennych elementach odlewanych z nadstopów na osnowie niklu, Rozprawa doktorska, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie.
- [4] Szelewski, M. & Wieczorkowski, M. (2015). Reverse engineering and discretization methods of physical objects, *Mechanik*, Vol. 12, 183-188, DOI: 10.17814/mechanik.2015.12.584.
- [5] Willis, A., Speicher, J. & Cooper, D.B. (2007). Rapid prototyping 3D objects from scanned measurement data, *Image and Vision Computing*, Vol. 25, 1174-1184, DOI: 10.1016/j.imavis.2006.06.011.
- [6] Karasik, A. & Smilansky, U. (2008). 3D scanning technology as a standard archeological tool for pottery analysis: practice and theory, *Journal of Archaeological Science*, Vol. 35, 1148-1168, DOI: 10.1016/j.jas.2007.08.008.
- [7] Barreau, J-B., Nicolas, T., Bruniaux, G., Petit, E., Petit, Q., Bernard, Y., Gaugne, R., Gouranton, V. (2014). Ceramics fragments digitization by photogrammetry, reconstructions and applications, International Conference on Culturage Heritage, Listopad 2014, https://arxiv.org/abs/1412.1330.
- [8] Xu, J., Ding, L. & Love, P.E.D. (2017). Digital reproduction of historical building ornamental components: From 3D scanning to 3D printing, *Automatic in Constructions*, Vol. 76, 85-96, DOI: 10.1016/j.autcon.2017.01.010.
- [9] Balsa-Barreiro, J. & Fritsch, D. (2017). Generation of visually aesthetic and detailed 3D models of historical cities by using laser scanning and digital photogrammetry, *Digital Applications in Archaeology and Cultural Heritage*, DOI: 10.1016/j.daach.2017.12.001.
- [10] Shamata, A. & Thompson, T. (2018). Using structured light three-dimensional surface scanning on living individuals: Key considerations and best practice for forensic medicine, *Journal of Forensic and Legal Medicine*, Vol. 55, 58-64, DOI: 10.1016/j.jflm.2018.02.017.
- [11] Van den Herrewegen, I., Cuppens, K., Broeckx, M., Barisch-Fritz, B., Sloten, J.V., Leardini, A. & Peeraer, L. (2014). Dynamic 3D scanning as a markerless method to calculate multi-segment foot kinematics during stance phase: Methodology and first application, *Journal of Biomechanics*, Vol. 47, 2531-2539, DOI: 10.1016/j.jbiomech.2014.06.010.
- [12] Javaid, M., Haleem, A. & Kumar, L. (2018). Current status and applications of 3D scanning in dentistry, *Clinical Epidemiology and Global Health*, DOI: 10.1016/j.cegh.2018.07.005.
- [13] Gołaszewski, M., Grygoruk, R. & Bissenik, I. (2015). 3D printing and 3D scanning processes applied to design and to produce artificial limb for animal, *Mechanik*, Vol. 8, 682-684, DOI: 10.17814/mechanik.2015.8-9.498.
- [14] Berretti, S., Werghi, N., del Bimbo, A. & Pala, P. (2013). Matching 3D face scans using interest points and local histogram descriptors, *Computers & Graphics*, Vol. 37, 509-525, DOI: 10.1016/j.cag.2013.04.001.
- [15] Thompson, T.J.U. & Norris, P. (2018). A new method for the recovery and evidential comparison of footwear impressions using 3D structured light scanning, *Science & Justice*, Vol.58, 237-243, DOI: 10.1016/j.scijus.2018.02.001.
- [16] Villa, C., Flies, M.J. & Jacobsen, C. (2019). Forensic 3D documentation of bodies: Simple and fast procedure for combining CT scanning with external photogrammetry data, *Journal of Forensic Radiology and Imaging*, DOI:10.1016/j.jofri.2017.11.003.

- [17] Liu, J., Zhang, Q., Wu, J. & Zhao, Y. (2018). Dimensional accuracy and structural performance assessment of spatial structure components using 3D laser scanning, *Automation in Construction*, Vol. 96, 324-336, DOI: 10.1016/j.autcon.2018.09.026.
- [18] Derejczyk, K. & Siemiński, P. (2016). Optical 3D scanning accuracy check, *Mechanik*, Vol. 4, 312-313, DOI: 10.17814/mechanik.2016.4.41
- [19] Żaba, K. (1019). Modułowy system prognozowania jakości w procesie odlewania precyzyjnego, Kraków: Wydawnictwo Naukowe Akapit.
- [20] Gębarski, K., Jasiński, D. (2013). Dokładność metrologiczna bezdotykowego skanera 3D wg Normy VDI/VDE 2634 –przykłady pomiarów, certyfikowanym, polskim skanerem 3D firmy SMARTTECH, XII Forum Inżynierskie ProCAx, vol. II Kraków.
- [21] http://www.mechanik.media.pl/pliki/do\_pobrania/artykuly/2/5307\_14\_gebarski\_jasinski\_dokladnosc\_metr ologiczna.pdf.

## APPLICATION OF OPTICAL 3D SCANNING TO ASSESS THE QUALITY OF THE MANUFACTURING PROCESSES OF AIRCRAFT ENGINES COMPONENTS

#### Abstract

Recently, it is possible to observe a very fast development of optical 3D scanning methods. It is caused by the development of computer technology and optical systems whose accuracy is becoming more and more competitive in comparison to other measuring methods. The subject of the research are wax model kits and ceramic molds used for casting critical parts of aircraft engines. The paper presents an innovative methodology which, using the 3D scanning method, allows to assess the quality of the ceramic mold and the wax model kit as well as the thickness of the mold at each point. A high quality 3D structural light scanner was used to perform the tests.

Keywords: 3D scanning, ceramic molds, critical parts of aircraft engines.

Podstawy Technologii
# MIKROSTRUKTURALNE ASPEKTY TRWAŁOŚCI EKSPLOATACYJNEJ ELEKTROD NASADKOWYCH STOSOWANYCH DO ZGRZEWANIA, STALOWYCH OCYNKOWANYCH BLACH KAROSERYJNYCH

WOJCIECH GŁUCHOWSKI<sup>1</sup>\*, ZBIGNIEW RDZAWSKI<sup>1</sup>, PAWEŁ KWAŚNIEWSKI<sup>2</sup>,

MARCIN MALETA<sup>1</sup>,

 <sup>1</sup> Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych, ul. Sowińskiego 5, 44-100 Gliwice,
<sup>2</sup> AGH Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
\* Kontakt korespondencyjny: wojciech.gluchowski@imn.gliwice.pl

#### Streszczenie

W opracowaniu zawarto wybrane informacje dotyczące grupy stopów miedzi charakteryzujących się wysokimi własnościami mechanicznymi oraz wysokim poziomem konduktywności elektrycznej i cieplnej oraz stabilnością w zmiennych warunkach obciążenia prądowego, cieplnego i mechanicznego. Zamieszczono podstawowe dane o zmianach mikrostruktury zachodzących w obszarach roboczych zarówno elektrod nasadkowych wykonanych ze stopu CuCrZr jak też w zgrzeinie blach i jej otoczeniu. Otrzymane wyniki przybliżają pełniejsze poznanie zjawisk zachodzących w procesie zgrzewania oporowego blach stalowych ocynkowanych. W oparciu o otrzymane wyniki badań oraz ich analizę, pewną drogę zmierzającą do zwiększonej trwałości eksploatacyjnej elektrod upatrywać można we wprowadzeniu do stopu niewielkiego stężenia dodatków stopowych ograniczających względnie spowalniających dyfuzję cynku do miedzianej osnowy elektrody.

Słowa kluczowe: mikrostruktura, stop CuCrZ, zgrzewanie oporowe, mikroanaliza, SEM

#### 1. Wprowadzenie

Proces zgrzewania elementów karoserii realizowany jest w odpowiednio zrobotyzowanych, zautomatyzowanych i zmechanizowanych liniach technologicznych. Proces ten obejmuje wykonanie dla jednostkowej karoserii, od kilku do kilkunastu tysięcy zgrzein w zależności od wielkości samochodu oraz jego standardu.

Niezwykle istotnymi elementami tego procesu są elektrody nasadkowe, używane w procesie zgrzewania karoseryjnych, ocynkowanych blach stalowych. Elektrody nasadkowe

wykonywane są, w zależności od stopnia skomplikowania konstrukcji zgrzewanej, głównie z umacnianych stopów miedzi, charakteryzujących się odpowiednio wysokimi, stabilnymi własnościami mechanicznymi oraz wysoką konduktywnością elektryczną. Ponad to, także dużą odpornością na zmienne obciążenia prądowe, cieplne i naprężeniowe, jak też odpowiednią trwałością eksploatacyjną.

Najbardziej powszechnie stosowanym stopem do wytwarzania elektrod nasadkowych jest miedź chromowo-cyrkonowa (CuCrZr) o zawartości, dla przykładu: chromu około 0,8 % mas oraz cyrkonu około 0,15 %mas, reszta miedź oraz dopuszczalny poziom zanieczyszczeń. Proces technologiczny wytwarzania elektrod nasadkowych z tego stopu wymaga szczególnej troski w trakcie metalurgicznej syntezy stopu, przeróbki plastycznej na gorąco i na zimno, obróbki cieplnej oraz procesu kucia.

#### 2. Wprowadzenie do zagadnienia

Poznanie zjawisk zachodzących w zgrzewanych elementach oraz w elektrodach nasadkowych powinno sprzyjać ukierunkowaniu badań materiałowych obejmujących skład chemiczny elektrod, zdolność stopów do umacniania odkształceniowego, dyspersyjnego, wydzieleniowego, mikrostrukturę, własności mechaniczne, konduktywność elektryczną i cieplną, temperaturę mięknięcia stopu, odporność na pełzanie, odporność na utlenianie, stabilność własności dla zmiennych warunków obciążeń cieplnych, prądowych i naprężeniowych, a więc czynników wpływających na trwałość eksploatacyjną elektrod nasadkowych.

Odpowiednie, duże znaczenie posiada skład chemiczny i własności mechaniczne zgrzewanych blach stalowych, ich grubość, jakość powierzchni ocynkowanej oraz grubość warstwy cynkowej. Jeśli na te cechy nałożone zostaną parametry zgrzewania jak gęstość prądu, obciążenie cieplne, dynamika ich zmian, warunki chłodzenia elektrod nasadkowych oraz zjawiska zachodzące na powierzchni i w objętości zarówno zgrzewanych blach jak też na powierzchni roboczej elektrody, to bardziej wyraźniej uwidacznia się złożoność zagadnienia niezawodności i trwałości eksploatacyjnej elektrod.

Mając wymienione względy na uwadze autorzy opracowania [1] wykonali szereg zgrzein punktowych na arkuszach blach stalowych nie powlekanych oraz ocynkowanych. Do badań wykorzystano przemysłową zgrzewarkę punktową stosując te same co w warunkach produkcyjnych parametry zgrzewania. W prowadzonych eksperymentach starano się uchwycić zależności, pomiędzy siłą nacisku na elektrodę a jej trwałością eksploatacyjną.

Testy zdzierania (*peeling*) przeprowadzono na zgrzeinach w celu pomiaru średnicy zgrzeiny i wygenerowania krzywych wzrostu zgrzeiny. Do symulacji procesu zgrzewania wykorzystano program *SOPRAS*, który w oparciu o metodę elementów skończonych (FEM) w powiązaniu z parametrami zgrzewania (prąd, siła nacisku, rodzaj elektrody, rodzaj i grubość zgrzewanych blach, etc.) posłużyły do oceny wielkości zgrzeiny jak też rozkładu temperatury w obszarze zgrzeiny oraz w elektrodzie nasadkowej. Wykazano zadawalającą zgodność pomiędzy zależnościami otrzymanymi w badaniach eksperymentalnych z wynikami badań symulacyjnych z wykorzystaniem programu *SOPRAS*, dzięki którym starano się powiązać także rolę natężenia prądu z wielkością strefy wpływu ciepła (HAZ, *heat affected zone*) oraz możliwością wystąpienia rozprysku (*splash*).

Zasygnalizowana, wielowątkowa problematyka trwałości eksploatacyjnej elektrod nasadkowych, szczególnie w procesach zgrzewania karoseryjnych, ocynkowanych blach stalowych rzutuje na bardzo rozległy obszar eksperymentalno-badawczy. Jako jeden z przykładów mogą posłużyć wyniki badań zawarte w opracowaniu [2] gdzie zwrócono szczególną uwagę na zmiany kształtu powierzchni blach w otoczeniu zgrzeiny jak też wymiarów zewnętrznych zgrzeiny oraz wymiarów i kształtu wewnętrznego jądra zgrzeiny w zależności od rodzaju, kształtu elektrod oraz parametrów zgrzewania.

Jak można zauważyć bardzo wiele czynników wpływa na trwałość eksploatacyjną elektrod nasadkowych. Autorzy opracowania [3] dokonali oceny wpływu wybranych czynników na proces zgrzewania przy określonych parametrach roboczych. Wykonaną ocenę oparto o wyniki analizy dokonanej w oparciu program SORPAS, który użyto do obliczeń związanych z rezystancyjnym zgrzewaniem punktowym (RSW *resistance spot welding*).

Obliczenia wykonano dla dwóch par grubości blach 1mm+1mm oraz 2mm+2mm ze stali DX52 oraz elektrod nasadkowych ze stopu CuCrZr w stanie A2/2 wg ISO 5182 o płaskiej powierzchni roboczej dla średnicy zewnętrznej 13mm, 16mm i 20mm oraz o kątach zukosowania 60<sup>0</sup> i 120<sup>0</sup>, a w przypadku elektrod o końcówce sferycznej o promieniu 50mm. Testy dotyczyły także wpływu odległości obszaru roboczego elektrody nasadkowej obejmującego odległość kanału chłodzącego 10,5mm i 3,0mm na rozkład temperatury w elektrodzie. Wartości temperatury określano w miejscu kontaktu elektrody z zgrzewanymi blachami, w odległości 0,25mm, 0,5mm, 1,0mm, 2,0mm, 5,0mm oraz 10,0mm od miejsca styku.

Obliczone wartości temperatury na powierzchni styku elektrody nie przekraczały temperatury 800<sup>0</sup> C dla "miękkich" warunków zgrzewania oraz 900<sup>0</sup> C; dla "ostrych" warunków zgrzewania. Głębokość obszaru zmiękczania (HAZ) wynosiła odpowiednio ok. 1,2

mm i 1,8 mm, a temperatura mięknięcia elektrody wynosiła 485<sup>°</sup> C. Średnicę zgrzeiny 4mm dla "miękkiego" zgrzewania osiągnięto po 500ms, zaś dla warunków "ostrego" zgrzewania, średnicę zgrzeiny o wartości 5mm osiągnięto po 220ms zgrzewania. Z badań symulacyjnych przy użyciu programu SOPRAS wynikało, iż w jądrze zgrzeiny może wystąpić lokalnie temperatura zbliżona do około 2000<sup>°</sup> C.

Rozważane było także zagadnienie wpływu grubości warstwy cynkowej na zgrzewanych rezystancyjnie blachach stalowych, a wyniki tych prac zawarte zostały w opracowaniu [4]. W pracy tej przedstawiono wyniki badań parametrów zgrzewania punktowego rezystancyjnego dla niepowleczonej próbki stali miękkiej oraz dla próbek stali ocynkowanej ogniowo o różnych grubościach warstw cynku. Uwzględniono dwa schematy zgrzewania: schemat jednoetapowy bez etapu podgrzewania wstępnego i schemat dwuetapowy obejmujący etap wstępnego podgrzewania, po którym następował główny etap zgrzewania. Wytrzymałość i zgrzewalność łączonych elementów była oceniana za pomocą testów peelingu (zrywania, złuszczania), testów krzyżowych napreżeń obrazów oraz metalograficznych zgrzeiny dla prądu zgrzewania w zakresie od 5 do 12 kA i czasów zgrzewania od140 do 410 ms. Stwierdzono, że optymalny czas zgrzewania wynosił 270 ms. Zwrócono także uwagę na niekorzystne zjawisko "rozprysku" (splash, expulsion) jakie może wystąpić podczas zgrzewania. Podkreślono, że rozprysk może nastąpić między elektrodami i próbką lub między powierzchniami zgrzewanych blach. W pierwszym przypadku rozprysk może być spowodowany nadmierną grubością zgrzeiny. W przeciwieństwie do tego, rozprysk między powierzchniami blach może być spowodowany nadmierną średnicą zgrzeiny. Kiedy pojawia się rozprysk, defekt może być generowany wewnątrz zgrzeiny lub elektroda może przykleić się do powierzchni próbki. W tym ostatnim przypadku elektroda ulega stopowaniu i może ulec przyspieszonej awaryjności.

Przytoczone wyniki badań oraz dokonany przegląd literatury dotyczący trwałości eksploatacyjnej elektrod nasadkowych wykorzystywanych do rezystancyjnego, punktowego zgrzewania ocynkowanych, karoseryjnych blach stalowych dotyczą głównie najistotniejszych parametrów procesu zgrzewania jak np. siła nacisku, natężenie prądu, czas zgrzewania, intensywność chłodzenia, gatunek i grubość blach stalowych, grubość warstwy cynkowej, typ i rodzaj elektrody nasadkowej oraz ich wpływ na jakość i średnicę zgrzein. Brakuje natomiast szerszych informacji o zmianach mikrostruktury zachodzących w obszarach roboczych zarówno elektrod nasadkowych jak też w zgrzeinie blach i jej otoczeniu. Uzupełnienie tych danych zawarto w niniejszym opracowaniu, obejmującym omówienie wybranych wyników badań zmian mikrostruktury zgrzein łączonych blach stalowych

ocynkowanych, jak też mikrostruktury elektrod nasadkowych przed i po zakończeniu eksploatacji. Istotnym elementem jest także zjawisko dyfuzji pierwiastków do materiału elektrody, przed wszystkim dyfuzji cynku pochodzącego z powłok znajdujących się na zgrzewanych taśmach stalowych. Efektem tego zjawiska jest tworzenie się w części roboczej elektrody warstw stopowych Cu-Zn, cechujących się obniżoną konduktywnością elektryczną. Ich obecność istotnie wpływa na powstawanie niekorzystnych warunków pracy i zwiększone zużycie eksploatacyjne elektrod.

#### 3. Materiał i wyniki badań

Materiał do badań laboratoryjnych stanowiły komercyjne elektrody o średnicy 16 mm wykonane ze stopu CuCrZr, charakteryzujące się zmienną, w dopuszczonych normą zakresie, zawartością dodatków stopowych. Do badań wybrano powszechnie stosowane elektrody o typu "F" zgodnie z normą DIN EN ISO 58 21 pochodzące od dwóch dostawców. W pierwszej fazie prac na komercyjnych elektrodach przeprowadzono pomiary twardości oraz konduktywności elektrycznej dla poszczególnych obszarów przekroju poprzecznego, a także badania makro i mikrostruktury przy użyciu mikroskopii świetlnej oraz skaningowej mikroskopii elektronowej. W drugiej fazie prac komercyjne elektrody przetestowano na linii do punktowego zgrzewania oporowego blach stalowych utworzonej na Wydziale Metali Nieżelaznych AGH w Krakowie. Zgrzewaniu poddano ocynkowane taśmy stalowe w gatunku DX53D o grubości 0,8 mm i szerokości 30 mm. Po przeprowadzeniu wstępnych prób, badaniom makro i mikrostruktury poddano zgrzeiny punktowe oraz komercyjne elektrody po wykonaniu 1, 10, 50, 100 i 500 cykli zgrzewania.

# 3.1. Wyniki badań makro i mikrostruktury oraz własności mechanicznych i elektrycznych elektrod do zgrzewania oporowego

Elektrody wytypowane do badań różniły się istotnie makro i mikrostrukturą. Wskazuje to na całkowicie różny proces technologiczny zastosowany przy ich wytwarzaniu, uwzględniający przeróbkę plastyczną na gorąco i na zimno powiązane z operacjami obróbki cieplnej, a także finalne kucie matrycowe nadające ostateczny kształt obrabianym elementom. Jakkolwiek dla obu przypadków konduktywność elektryczna i twardość na przekroju poprzecznym elektrod pozostawała na tym samym, korzystnym poziomie. Makrostrukturę przekroju elektrody komercyjnej nr 1 wraz obszarami w których dokonano pomiarów twardości metodą Vickersa przedstawiono na rys. 1, natomiast dla elektrody nr 2 na rys 2.

Mikrostrukturę ukazującą rozkład ziaren w poszczególnych miejscach elektrody nr 1 ukazano na rys. 3, natomiast dokładniejsze zdjęcia mikrostruktury wykonane przy pomocy skaningowej mikroskopii elektronowej wraz z analizami składu chemicznego przedstawiono na rys. 7 – 11. Dla elektrody nr 2 obrazy z mikroskopii świetlnej zamieszczono na rys. 4, natomiast ze skaningowej mikroskopii elektronowej na rys. 12 – 16.

Makrostruktura elektrody nr 1 charakteryzuje się drobniejszymi ziarnami w porównaniu do elektrody nr 2. Występujące różnice świadczą o tym, że obie elektrody zostały wykonane przy użyciu odmiennych technologii.



*Rys. 1. Makrostruktura komercyjnej elektrody nasadkowej nr 1 wraz z oznaczonymi miejscami pomiaru twardości Vickersa* 

Średnia twardość elektrody nr 1 zmierzona na całym przekroju wyniosła 171 HV1. W najważniejszej jej części, czyli części roboczej oznaczonej obszarami nr 2, 3, 4, która ma bezpośredni kontakt z materiałem zgrzewanym, wartość twardości uplasowała się na tym samym poziomie co średnia z całego przekroju. Twardość w tych obszarach jest nieco wyższa w porównaniu do centralnej części elektrody oznaczonej numerami 6 i 7. Najwyższe wartości twardości znajdują się w obszarach 8 i 11, odpowiednio 180HV1 i 177HV1. Zmierzona konduktywność elektryczna wyniosła 48 MS/m. Dla elektrody nr 2 średnia twardość z całego przekroju wyniosła 169 HV1. W obszarze roboczym zmierzone twardości uplasowały się na podobnym poziomie jak w przypadku elektrody nr 1.



*Rys. 2. Makrostruktura komercyjnej elektrody nasadkowej nr 2 wraz z oznaczonymi miejscami pomiaru twardości Vickersa* 



Rys. 3. Mikrostruktura komercyjnej elektrody nasadkowej nr 1, pow. 50x: a) góra elektrody 50x; b) górny prawy bok; c) dół elektrody; d) dolny prawy bok;



*Rys.4. Mikrostruktura komercyjnej elektrody nasadkowej nr 2, pow. 50x: a) góra elektrody; b) górny prawy bok; c) dół elektrody; d) dolny prawy bok;* 

Górna, robocza część elektrody nr 1 (Rys. 3a) charakteryzuje się drobnoziarnistą mikrostrukturą. Podobną mikrostrukturę zaobserwowano w dolnej części elektrody (Rys. 3b). W centralnej częsci mikrostruktura charakteryzuje się drobnym, wydłużionym ziarnem w kierunku powierzchni zgodnie z kierunkiem osi elektrody. W obszarach zlokalizowanych na krawędziach kontaktu materiał – trzpień (Rys. 3c, 3d), ziarna również są wydłużone w kierunku osi elektrody, ukazując linie płynięcia podczas odkształcenia. W mikrostrukturze elektrody nr 2 także zaobserowano występowanie wydłużonych ziaren zarówno w obszarach centralnych jak i na kontakcie materiał – trzpień, lecz o większym rozmiarze.

Na obrazach mikrostruktury (rys 5 i 6) otrzymanych w wyniku badań przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej dla badanych elektrod zaobserwowano występowanie wydzieleń pierwotnych w postaci cząsteczek chromu wzbogaconych w cyrkon. Średnia długość cięciwy występujących cząsteczek zawierały się w zakresie od 1µm do 3 µm. Stwierdzono także obecność cyrkonu w postaci rozpuszczonej w osnowie miedzianej. Przeprowadzone metodą EDS powierzchniowe analizy składu chemicznego w

mikroobszarach o zróżnicowanej wielkości i w różnych lokalizacjach dla elektrody nr 1 wykazały zawartość chromu w zakresie od 1,1 do 1,2% masowych, cyrkonu do 0,2% masowych, natomiast dla elektrody nr 2 zawartość chromu w zakresie od 0,5 do 0,8% masowych oraz cyrkonu w zakresie do 0,5% masowych.



*Rys. 5. Mikrostruktura (SEM) oraz punktowa analiza składu chemicznego (EDS) komercyjnej elektrody nasadkowej nr 1, pow. 5 000x* 



*Rys. 6. Mikrostruktura (SEM) oraz punktowa analiza składu chemicznego (EDS) komercyjnej elektrody nasadkowej nr 2, pow. 10 000x* 

#### 3.2. Wyniki badań makro i mikrostruktury zgrzein punktowych po próbach zgrzewania

Próby zgrzewania prowadzono z wykorzystaniem elektrod nr 1. Obrazy makroskopowe utworzonych zgrzein punktowych przy użyciu nasadkowych elektrod komercyjnych po poszczególnych cyklach, wstępnych prób zgrzewania przedstawiono na rys. 7. Dokładniejsze obserwacje wykonano na przekrojach zgrzein punktowych przy wykorzystaniu mikroskopii świetlnej. Pomiary charakterystycznych wymiarów oraz ocenę mikrostrukturalną w poszczególnych obszarach przeprowadzono na trawionych zgładach metalograficznych. Wyniki przeprowadzonych badań zestawiono na rys. 8 – 11.



*Rys. 7. Widok utworzonych zgrzein punktowych po wykonaniu: a) 1 cyklu zgrzewania, b) 50 cykli zgrzewania, c)* 100 cykli zgrzewania, d) 500 cykli zgrzewania,



*Rys. 8. Makrostruktura zgrzeiny punktowej w przekroju poprzecznym po wykonaniu 1 cyklu zgrzewania wraz z naniesionymi wymiarami* 



Rys. 9. Obrazy mikrostruktury zgrzeiny punktowej w przekroju poprzecznym po wykonaniu 1 cyklu zgrzewania: lewa strona próbki a) pow. 100x, b) pow. 400x, środek próbki c) pow. 100x, d) pow. 400x



*Rys. 10. Makrostruktura zgrzeiny punktowej w przekroju poprzecznym po wykonaniu 500 cykli zgrzewania wraz z naniesionymi wymiarami* 



*Rys.* 11. Obrazy mikrostruktury zgrzeiny punktowej w przekroju poprzecznym po wykonaniu 500 cykli zgrzewania: lewa strona próbki a) pow. 100x, b) pow. 400x, środek próbki c) pow. 100x, d) pow. 400x

Po wykonaniu 1 cyklu zgrzewania średnica utworzonego odcisku zgrzeiny punktowej wyniosła około 3,8 mm. Połączenie dwóch blach utworzone zostało na długości około 2,5 mm. Wewnątrz przekroju nie zaobserwowano wyraźnych granic jądra zgrzeiny, natomiast

zauważono wpływ ciepła w postaci rozrostu ziaren zarówno w obszarze utworzonego połączenia jak i jego okolicach. Po 500 cyklach zgrzewania zaobserwowano wyraźne spłycenie utworzonych odcisków. Średnica jądra zgrzeiny wyniosła około 2,6 mm, górnego odcisku 4,2 mm, natomiast dolnego około 3,8 mm. Strefa wpływu ciepła zauważalna jest na długości około 4,4 mm utworzonego połączenia.

Proces zgrzewania wywołuje zmiany mikrostruktury w jądrze jak też w przyległym do jądra obszarze zgrzeiny. W jądrze zgrzeiny obserwowano drobnoziarnistą mikrostrukturę, zaś w bliskim jej otoczeniu, wydłużone zostały ziarna w kierunku równoległym do kierunku odprowadzania ciepła. Cienka warstewka cynku (o grubości około 8 µm) na skutek zgrzewania może być zniesiona z zewnętrznych warstw stykających się z powierzchnią "czołową" elektrody nasadkowej, podobnie z powierzchni wewnętrznej, w obszarze jądra zgrzeiny.

W trakcie niezwykle krótkiego cyklu zgrzewania (około 200ms) występuje wystarczająca temperatura i wielkość ciepła wymagana do stopienia cynku (temp. topienia cynku wynosi 419<sup>o</sup>C), jak też do jego odparowania (temp. wrzenia Zn wynosi 907<sup>o</sup>C). Wywołany nacisk w trakcie zgrzewania na elektrody nasadkowe sprzyja także zmianom koncentracji cynku na powierzchni oraz na obrzeżach wewnętrznej zgrzeiny. Krótkotrwała obecność ciekłego cynku i jego par wchodzi w reakcję z materiałem elektrod nasadkowych, które wykonywane są ze stopów na osnowie miedzi, w tym umacnianych między innymi przez odkształcania na zimno, wydzieleniowo oraz dyspersyjnie.

#### 4. Wyniki badań makroskopowych elektrod po próbach zgrzewania oporowego

Badaniu poddano elektrody po wykonaniu prób zgrzewania oporowego. Obrazy makroskopowe powierzchni roboczych dla poszczególnych cyklów zgrzewania przedstawiono na rys. 12.





Rys. 12. Widok części roboczej elektrody ze stopu CuCrZr po wykonaniu: a) 1 cyklu zgrzewania, b) 50 cykli zgrzewania, c) 100 cykli zgrzewania, d) 500 cykli zgrzewania,

Używając makroskopowej analizy powierzchni roboczej elektrod zaobserwowano tworzenie się warstwy narostowej oraz zmianę koloru materiału elektrody w przestrzeni roboczej. W kontakcie z warstwą cynku naniesioną na zgrzewaną blachę doszło do osadzania tego metalu na powierzchni elektrody co widoczne jest już po wykonaniu 1 cyklu zgrzewania (rys. 12a). Wraz ze wzrostem cykli zgrzewania zaobserwowano tworzenie się coraz grubszej narostowej warstwy cynku co dobrze zobrazowane zostało dla próbki po wykonaniu 100 cykli zgrzewania (rys. 12c). Po przeprowadzeniu 500 cykli zgrzewania zauważono lokalne odrywanie się warstwy cynkowej o zwiększonej grubości.

# 4.1. Wyniki badań makro i mikrostruktury oraz własności użytkowych elektrody po wykonaniu 500 cykli zgrzewania

Elektrodę po wykonaniu 500 cykli zgrzewania poddano badaniom makro i mikrostruktury. Obraz makrostruktury w przekroju wraz z oznaczonymi miejscami wykonanych pomiarów twardości Vickersa przedstawiono na rys. 13. Obserwacje mikrostruktury badanej elektrody zrealizowane przy użyciu mikroskopii świetlnej pokazano na rys. 14.



Rys. 13. Makrostruktura elektrody CuCrZr po próbach zgrzewania (500 cykli) na linii testowej.

Makrostruktura elektrody po wykonaniu 500 cykli zgrzewania w większości przekroju charakteryzuje się drobnymi ziarnami, tak jak w stanie wyjściowym. W obszarze wyznaczonym przez punkty 2, 7 i 4 zaobserwowano występowanie strefy charakteryzującej się odmiennym kontrastem w stosunku do pozostałych. W części tej zauważono również obecność powiększonych, wydłużonych ziaren rozciągających się od dolnej części elektrody chłodzonej wodą do górnej części roboczej stykającej się cyklicznie z materiałem zgrzewanym. Przeprowadzone pomiary w tym obszarze (2, 3, 4) wykazały średnią wartość twardości na poziomie 111HV1. W porównaniu do średniej wartości twardości elektrody w stanie wyjściowym (171HV1) po wykonaniu 500 cykli zgrzewania odnotowano spadek o 60 jednostek. Twardość w obszarach zlokalizowanych bliżej centralnej części elektrody (6, 7) również uległa obniżeniu z poziomu około 166 HV1 do 154 HV1. Zmierzona średnia wartość konduktywności elektrycznej na przekroju elektrody wyniosła 51,2 MS/m (wartość wyjściowa wynosiła 48 MS/m).



Rys. 14. Mikrostruktura elektrody komercyjnej w przekroju poprzecznym po 500 cyklach zgrzewania: a) środek części roboczej, b) prawa strona części roboczej, c) dolna część elektrody, e) środek elektrody

Miękniecie elektrody spowodowane jest występowaniem cyklicznych obciążeń cieplnych oraz dyfuzją składników i dodatków stopowych na skutek występowania dużego gradientu temperatury pomiędzy powierzchnią roboczą, a dolną częścią elektrody chłodzonej wodą w trakcie procesu zgrzewania. Na obrazach mikrostruktury zlokalizowano powiększone ziarna w centralnej części, stanowiące prawdopodobnie swoistego rodzaju "ścieżkę" dyfuzji.

Wskutek przemieszczania się pierwiastków stopowych do ośrodka o wyższej temperaturze, degradacji ulegał stopień umocnienia wydzieleniowego, szczególnie w obszarze przypowierzchniowym. Zjawisko to potwierdza również wzrost konduktywności elektrycznej świadczący o usuwaniu pierwiastków stopowych z osnowy miedzianej. Tworząca się warstwa cynku oraz mosiądzu na powierzchni elektrody powodowała pogorszenie warunków przepływu prądu w procesie zgrzewania. Obserwacje przekrojów warstw utworzonych na powierzchni roboczej elektrody po 500 cyklach zgrzewania przy użyciu mikroskopii świetlnej przedstawiono na rys. 15, natomiast badania mikrostruktury oraz analizy składu chemicznego w mikroobszarach przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej wraz z detektorem EDS przedstawiono na rys. 16 - 19.



*Rys. 15. Obrazy z mikroskopii świetlnej powierzchniowego obszaru elektrody w przekroju poprzecznym po wykonaniu 500 cykli zgrzewania, środek części roboczej, pow. 1 000x* 



*Rys. 17. Obrazy ze skaningowej mikroskopii elektronowej powierzchniowego obszaru elektrody w przekroju poprzecznym po wykonaniu 500 cykli zgrzewania, część robocza, pow. 3 000x* 



*Rys. 18 Punktowa analiza składu chemicznego (EDS) w mikroobszarze elektrody po wykonaniu 500 cykli zgrzewania, lewa strona części roboczej, % mas.:* 

1	Cu = 0,77	O = 26,24	Zn = 71,32	Fe = 1,67	
2	Cu = 26,43	O = 12,63	Zn = 47,91	Fe = 13,02	
3	Cu = 17, 12	O = 12,46	Zn = 62,75	Fe = 7,68	
4	Cu = 29,24	O = 5,19	Zn = 34,68	Fe = 30,89	
5	Cu = 43,63	Zn = 55, 11	Fe = 1,26		
6	Cu = 41,94	Zn = 58,06			
7	Cu = 51, 61	Zn = 47,76	Fe = 0,17	Cr = 0,46	
8	Cu = 55,01	Zn = 44,99			
9	Cu = 53,78	<i>O</i> = 1,66	Zn = 41,61	Fe = 0,72	Cr = 2,23
10	Cu = 99,23	Zn = 0,77			
11	Cu = 1,35	<i>O</i> = <i>19</i> , <i>34</i>	Zn = 78,37	Fe = 0,94	
12	Cu = 16,50	<i>O</i> = <i>4</i> , <i>61</i>	Zn = 28,72	Fe = 49,01	<i>Cr</i> = 1,16
13	Cu = 21,08	<i>O</i> = <i>13,37</i>	Zn = 41,36	Fe = 23,45	Cr = 0,74
14	Cu = 48,56	O = 4,57	Zn = 46,87		
15	Cu = 27,53	<i>O</i> = <i>8</i> , <i>89</i>	Zn = 48,26	Fe = 14,82	Cr = 0,50

Mikrostrukturalne aspekty trwałości eksploatacyjnej elektrod nasadkowych stosowanych do zgrzewania, stalowych ocynkowanych blach karoseryjnych 515



*Rys. 19. Mapa rozkładu pierwiastków w mikroobszarze elektrody po 500 cyklach zgrzewania, lewa strona części roboczej* 

Gromadząca się warstwa cynku w bocznych obszarach powierzchni roboczej charakteryzuje się grubością w zakresie od około 27 do 38 µm. Przeprowadzone analizy składu chemicznego w mikroobszarach wykazała występowanie cynku, przy czym na powierzchni w postaci tlenków. Wewnątrz utworzonej warstwy zaobserwowano liczne drobne cząsteczki, w których punktowa analiza składu chemicznego wskazała na podwyższoną zawartość żelaza. W poszczególnych punktach odnotowano również podwyższone zawartości chromu stanowiącego pierwiastek stopowy elektrody. Średnia grubość warstwy mosiądzu w badanym obszarze wyniosła około 20 µm. W centralnej części

roboczej elektrody zaobserwowano lokalne gromadzenie się cynku, a także warstwę utworzonego mosiądzu. Średnia grubość warstwy w tym obszarze wyniosła około 10 μm. Najgrubszą warstwę mosiądzu (około 78 μm) zaobserwowano w prawej stronie przekroju części roboczej.

#### 5. Podsumowanie

Wykonane badania mikrostruktury zgrzein oraz mikrostruktury elektrod nasadkowych po zakończeniu ich eksploatacji pozwalają stwierdzić, że w trakcie procesu zgrzewania ocynkowanych, stalowych blach karoseryjnych następuję stopniowe "wypłaszczanie" przekroju zgrzeiny oraz zmiana wymiarów "jądra" zgrzewania.

Otrzymana na przekroju wzdłużnym mikrostruktura elektrody nasadkowej przed eksploatacją wskazywała na technologię kucia matrycowego powiązaną z odpowiednimi zabiegami obróbki cieplnej oraz przeróbki plastyczne na gorąco i na zimno.

Wycofane z eksploatacji elektrody nasadkowe charakteryzowały się znacznym zużyciem i zanieczyszczeniem części roboczej elektrody nasadkowej, jak też powierzchni bocznych. Na powierzchni roboczej wyeksploatowanej nasadki występowały strefy nadtopienia, cząstki tlenków składników stopowych elektrody oraz cynku i żelaza.

W mikroobszarach powierzchni roboczej elektrody nasadkowej, poza miedzią stwierdzono występowanie w niektórych obszarach znacznego stężenia cynku, żelaza, chromu, cyrkonu oraz ich tlenków.

Na powierzchni roboczej elektrod nasadkowych występowały także inkluzje cząstek żelaza, wżery, termiczne wytrawienia granic ziaren.

Na zgładach wykonanych na przekroju wzdłużnym elektrody nasadkowej (mikroskopia świetlna) występowała przypowierzchniowa warstwa mosiądzu o grubości około 40 mikrometrów.

Cynk użyty do powlekania karoseryjnych blach stalowych podczas zgrzewania dyfunduje do powierzchni roboczej elektrody oraz sprzyja tworzeniu narostów na i wokół powierzchni roboczej elektrody. Pojawiające się zanieczyszczenia powierzchni, zarówno elektrody jak też zgrzewanych blach prowadzą do wzrostu rezystywności kontaktu a w konsekwencji do niejednorodnej lokalizacji temperatury pomiędzy elektrodą a zgrzewanymi blachami. Efektem tego bywa pogorszenie jakości spoiny oraz możliwość pojawienia się "rozprysku" (*splash, expulsion*) ciekłego metalu, powodującego nadtopienia oraz kratery w powierzchni roboczej elektrody pogarszające jej trwałość eksploatacyjną.

Podobnie, ze wzrostem ilości zgrzein dyfundują do powierzchni roboczej w miejscu styku elektrody z zgrzewanym materiałem także składniki stopowe osłabiając w ten sposób własności eksploatacyjne elektrody (rozrost ziaren i mięknięcie rdzenia elektrody). Taką tendencję potwierdzają tez wyniki badań zawarte w pracy [5].

Średnica zgrzeiny jest ważnym parametrem ze względu na wymagania wytrzymałościowe zgrzewanych połączeń punktowych i związaną z tym strukturalną integralnością nadwozia. Jej wielkość bezpośrednio zależy od parametrów procesu zgrzewania takich jak natężenie prądu zgrzewania, czasu zgrzewania a także od siły nacisku na elektrody, a pośrednio od ilości wykonanych zgrzein przez elektrode. Jest to związane z postępującym wzrostem powierzchni roboczej elektrody. Stąd dokonuje się okresowej regeneracji powierzchni elektrod, a częstotliwość tych zabiegów zależy również od geometrii elektrody i wydajności jej chłodzenia.

W oparciu o otrzymane wyniki badań oraz ich analize, pewną drogę zmierzającą do zwiększonej trwałości eksploatacyjnej elektrod upatrywać można we wprowadzeniu do stopu niewielkiego stężenia dodatków stopowych ograniczających względnie spowalniających dyfuzję cynku do miedzianej osnowy elektrody. Otrzymane rezultaty mogą być wykorzystane do nowelizacji stosowanych procesów technologicznych. Badania w tym zakresie są prowadzone, lecz ich wyniki nie są rozpowszechniane. Dostępne są natomiast komercjalnie elektrody nasadkowe o uszlachetnionej powierzchni roboczej.

#### Podziękowania

Opracowanie wykonane zostało w ramach: Strategicznego programu badań naukowych i prac rozwojowych "Nowoczesne technologie materiałowe" TECHMATSTRATEG Nr. 1/347960/6/NCBR/2017.

#### Literatura

- [1] Athi, N., Cullen, J.D., Al-Jader, M., Wylie, S.R, Al-Shamma'a, A.I., Shaw, A. & Hyde, M. (2009). Experimental and theoretical investigations to the effects of zinc coatings and splash on electrode cap wear. Measurement 42 944-953.
- [2] Mazur, W., Kyriakopoulos, A., Bott, N. & West, D. (2016). Use of modified electrode caps for surface quality welds in resistance spot welding. Journal of Manufacture Processes 22 60-73.
- [3] Mikno, Z. & Bartnik, Z. (2016). Heating of electrodes during spot resistance welding in FEM calculations. Archives of Civil and Mechanical Engineering 16 86-100.
- [4] Lin, H.C., Hsu, C.A., Lee, C.S., Kuo, T.Y. & Jeng, S.L. (2018). Effects of zinc layer thickness on resistance spot welding of galvanized mild steel. Journal of Materials Processing Materials Technology 251 205-213.
- [5] Korzeniowski, M., Białobrzeska, B. & Kowal, A. (2017), Assessment of Electrode Consumption in Resistance Welding. Biuletvn Instytutu Spawalnictwa Nr 5 33-41.

### MICROSTRUCTURAL ASPECTS OF THE SERVICE LIFE OF ELECTRODES USED FOR WELDING OF GALVANIZED STEEL CAR BODY SHEETS

#### Abstract

The study contains selected information on the group of copper alloys characterized by high mechanical properties and a high level of electrical and thermal conductivity as well as stability under changing current, thermal and mechanical load conditions. Basic data on changes in the microstructure occurring in the working areas of both tip electrodes made of CuCrZr alloy as well as in the sheet weld and its surroundings are presented. The obtained results provide a more complete understanding of the phenomena occurring in the process of resistance welding of galvanized steel sheets. Basing on the obtained test results and analysis, a certain path leading to increased service life of the electrodes can be seen in the introduction of a small concentration of alloying additives into the alloy limiting or slowing down the diffusion of zinc into the copper matrix of the electrode.

Keywords: microstructure, CuCrZr alloy, resistance welding, microanalysis, SEM

# IMPLEMENTACJA METODYKI WYZNACZANIA GĘSTOŚCI I NAPIĘCIA POWIERZCHNIOWEGO CIEKŁEGO METALU W TRAKCIE BADAŃ WYSOKOTEMPERATUROWYCH

## EUGENIUSZ ZIÓŁKOWSKI<sup>1</sup>\*, JERZY J. SOBCZAK<sup>1</sup>, Przemysław Fima<sup>2</sup>, Natalia Sobczak<sup>2</sup>

<sup>1</sup> AGH Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Wydział Odlewnictwa, ul. Reymonta 23, 30-059 Kraków
<sup>2</sup> Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. A. Krupowskiego PAN, ul. Reymonta 25, 30-059 Kraków
\* Kontakt korespondencyjny: <u>ez@agh.edu.pl</u>

#### Streszczenie

Wiedza o termofizycznych właściwościach ciekłych metali (i stopów), w tym o gęstości i napięciu powierzchniowym, ma istotne znaczenie nie tylko dla wyjaśnienia wielu zjawisk wysokotemperaturowych (zarodkowanie i wzrost faz, krystalizacja, infiltracja, powstawanie połączeń różnorodnych materiałów) lecz również stanowi ważną informację przydatną do komputerowego wspomagania i optymalizacji wielu procesów metalurgicznych z udziałem fazy ciekłej (procesy odlewania, wytwarzania materiałów kompozytowych metodami ciekło-fazowymi, łączenia i in.).

W niniejszej pracy przedstawiono koncepcję programu komputerowego, który wykorzystując wyniki wysokotemperaturowych badań oddziaływania wzajemnego w układzie ciekły metal/ciało stałe metodą kropli leżącej (*sessile drop*), pozwala na: odczyt obrazu kropli z pliku i jego przetworzenie, automatyczne wyskalowanie obrazu, wyznaczenie obrysu kropli, obliczenie miary kątów zwilżania (lewego i prawego), wysokości, maksymalnej średnicy i objętości kropli, co umożliwia wyznaczenie jej gęstości. Dla tak oszacowanej gęstości obliczana jest wartość napięcia powierzchniowego ciekłego metalu metodą Rotenberga.

*Słowa kluczowe:* automatyczne wyznaczanie, metoda Rotenberga, metoda kropli leżącej, gęstość, napięcie powierzchniowe, badania wysokotemperaturowe, ciekły metal

#### 1. Wprowadzenie

Wartość napięcia powierzchniowego, miara kąta zwilżania oraz wartości maksymalnej średnicy i wysokości należą do najczęściej wyznaczanych parametrów kropli leżącej na stałym podłożu w wysokotemperaturowych badaniach jego zwilżalności ciekłym metalem (lub stopem). Zastosowanie procedur przetwarzania cyfrowych obrazów kropli leżącej wraz z algorytmami numerycznymi wyznaczania gęstości i napięcia powierzchniowego umożliwiły

opracowanie programu automatycznego gromadzenia uzyskanych wyników obliczeń. Program ten został stworzony w środowisku RAD Studio 10.4.2 firmy Embarcadero [1] i jest 64-bitową aplikacją przeznaczoną do pracy w środowisku MS Windows firmy Microsoft. Poniżej opisano poszczególne etapy działania tego programu.

#### 2. Przetwarzanie obrazu kropli

Na rysunku 1 pokazano przykładowe zdjęcie kropli uzyskanej w wyniku stopienia żeliwa wysokochromowego (27,20 Cr; 2,92 C, 1,14 Mn; 0,70 Ni; 0,58 Si; 0,38 Mo; 0,25 W; 0,12 V; 0,05 Cu; 0,0037 Pb, 0,0046 P; 0,0040 S; Fe reszta, % wag.) w temperaturze 1450°C, wyciśniętej z kapilary na podłoże z monokryształu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, w atmosferze ochronnej argonu 5N, przy podciśnieniu 0,9 MPa Zdjęcie pochodzi z serii obrazów wykonanych podczas przeprowadzonego badania oddziaływania wysokotemperaturowego w układzie ciekły metal/ciało stałe. Kropla miała masę 0,2246 g, natomiast średnica kapilary wynosiła 2,7528 mm. Zdjęcia z tego zbioru posłużyły jako dane wejściowe do procedur przetwarzania obrazu i wyznaczania wartości parametrów kropli. Obrazy były zapisane w bezstratnym formacie TIFF, w rozdzielczości 1024×768 pikseli oraz w 8-bitowej głębi tonalnej (256 odcieni szarości). Rysunek 2 przedstawia efekt binaryzacji zdjęcia z rysunku 1, poprzez konwersję obrazu z 256 odcieni szarości na obraz monochromatyczny, z jednoczesną zamianą koloru czarnego na niebieski.



Rys. 1. Przykładowe zdjęcie ciekłej kropli (opis w tekście)



Rys. 2. Efekt binaryzacji zdjęcia z rys. 1

Informacjami dołączanymi do pliku danego obrazu kropli są: rodzaj (skład chemiczny) metalu (stopu), masa ciekłej kropli (w gramach) i jej temperatura oraz czas wykonania zdjęcia. Podawana jest również średnica zewnętrzna rurki kapilarnej (w mm), służąca do

skalowania kształtu kropli. Przetworzony obraz jest zapisywany w pliku wynikowym TIFF o tej samej rozdzielczości co plik wejściowy. Dany plik służy do skalowania obrazu oraz wyznaczania parametrów charakteryzujących geometrię ciekłej kropli.

#### 3. Wyznaczanie obrysu kształtu kropli oraz skalowanie obrazu

Zdjęcie po binaryzacji wymaga wykonania przez opracowany program komputerowy następujących procedur:

- wyznaczenia (w pikselach) średnicy zewnętrznej kapilary, w celu zastosowania do skalowania wymiarów rzeczywistych kropli. Jest tutaj uwzględniona możliwość odchylonego od pionu położenia kapilary;
- określenie współrzędnych poziomu niereaktywnego podłoża, na którym umieszczona jest kropla;
- wykadrowanie, czyli wyznaczenie obszaru, w którym znajduje się obraz samej kropli;
- wyznaczenie ścieżki obrysu kształtu kropli.

Powyższe procedury zostały zaprogramowane dla dowolnych rozdzielczości analizowanych plików bitmapowych, z uwzględnieniem możliwości usytuowania kropli w dowolnym miejscu na podłożu. Podczas wykonywania poszczególnych kroków tworzone są pomocnicze punkty i odcinki linii prostych, nakładane na analizowany obraz. Efekt realizacji powyższych procedur wraz z niektórymi liniami pomocniczymi i wyznaczonym finalnie obrysem kształtu kropli pokazano na rysunku 3.



*Rys. 3. Widok okienka programu zawierającego etapy przetwarzania obrazu i wyznaczony obrys kształtu ciekłej kropli* 

Wyznaczona ścieżka obrysu kształtu kropli pozwala na wyznaczenie jej parametrów geometrycznych oraz wartości napięcia powierzchniowego.

#### 4. Parametry geometryczne obrysu kształtu kropli

Zastosowane w środowisku programistycznym RAD Studio standardowe komponenty graficzne posiadają procedury i funkcje obsługi bitmap, które umożliwiają zaprogramowanie wyznaczania takich parametrów, jak: maksymalna średnica i wysokość kropli, miary kątów zwilżania ("styku") lewego i prawego (z pomocą stycznych do obrysu kropli przy podłożu) oraz objętość badanej kropli.

#### 4.1. Wymiary kropli

Każde zdjęcie bitmapowe kropli wymaga przeprowadzenia skalowania w celu zamiany podstawowych parametrów geometrycznych z pikseli na przyjęte jednostki długości. Wynika to z faktu doboru parametrów obiektywu w aparacie fotograficznym oraz ustalonej rozdzielczości wykonywanych zdjęć. Znanym dla posiadanego zbioru zdjęć parametrem była zewnętrzna średnica kapilary, wynosząca 2,7528 mm. Na jej podstawie oraz wyznaczonych w pikselach poszczególnych odcinkach geometrycznych wyznaczono rzeczywiste wartości maksymalnej średnicy i wysokości kropli (patrz rys. 4).



Średnica zewnętrzna kapilary	144 pikseli	2,7528 mm
Maksymalna średnica kropli	234 pikseli	4,18 mm
Wysokość kropli	150 pikseli	2.68 mm
Kąt zwilżania lewy φ <sub>L</sub>	109°	
Kąt zwilżania prawy $\phi_P$	143°	

Rys. 4. Podstawowe parametry geometryczne kropli z rys. 1

Kropla, której obraz był analizowany, wykazywała cechę asymetrii, stąd wystąpiło zróżnicowanie miar kątów zwilżania lewego i prawego. Taka sytuacja może być także wynikiem drgań podłoża, na którym leży kropla i ewentualnego jej przemieszczania względem podłoża. W przypadku kropli pokazanej na rysunku 1 można zauważyć, że kropla w chwili wykonania zdjęcia, nie znajduje się pod kapilarą, lecz niemal przy prawym końcu podłoża. Może to być również wynikiem niewielkiego odchylenia kapilary względem pionowej osi symetrii. Oznacza to także niesymetryczny kształt obrysu kropli. Do dalszych analiz zwilżalności badanego ciekłego metalu lub stopu stosuje się średnią z obu wyznaczonych miar kątów.

#### 4.2. Wyznaczenie objętości i gęstości kropli

Do obliczenia wartości napięcia powierzchniowego metodą Rotenberga konieczne jest wyznaczenie gęstości kropli o obwiedni podanej w postaci zbioru punktów. Ilustrację sposobu obliczania objętości kropli ilustruje rysunek 5.



Rys. 5. Interpretacja graficzna przyjętego sposobu obliczania objętości kropli

Objętość całkowita kropli jest tutaj sumą objętości stożków obrotowych ściętych według zależności:

$$\begin{cases} D_{i} = x'_{i} - x_{i} \\ d_{i} = x'_{i+1} - x_{i+1} \\ h_{i} = |y_{i+1} - y_{i}| \\ V = \frac{\pi}{12} \sum_{i=1}^{N/2} h_{i} \left( D_{i}^{2} + D_{i} d_{i} + d_{i}^{2} \right) \end{cases}$$
(1)

gdzie:

- $D_i, d_i$  średnica odpowiednio dolnej i górnej podstawy stożka ściętego, cm
- *x<sub>i</sub>*, *x*'<sub>*i*</sub> współrzędna pozioma *i*-tego punktu odpowiednio lewej i prawej części obwiedni kropli, cm

- $x_{i+1}$ ,  $x'_{i+1}$  współrzędna pozioma (i+1) -tego punktu odpowiednio lewej i prawej części obwiedni kropli, cm
  - hi wysokość i-tego stożka ściętego, cm
  - $y_i, y_{i+1}$  współrzędna pionowa punktów odpowiednio dolnej i górnej podstawy stożka ściętego, cm
    - V objętość całkowita kropli, cm<sup>3</sup>
    - N liczba symetrycznie rozmieszczonych względem osi obrotu punktów obwiedni kropli.

Ponieważ objętość obliczana według zależności (1) jest efektem linearyzacji nieliniowej obwiedni kropli, stąd jej wartość zazwyczaj jest niedoszacowana. W celu minimalizacji błędu oszacowania objętości należy odpowiednio dobrać liczbę i rozmieszczenie punktów obwiedni kropli. O znaczeniu takiego doboru może świadczyć przykład obliczania objętości półkuli o promieniu *r*=0,5 cm. Teoretyczna wartość objętości tej półkuli wynosi:

$$V_t = \frac{2\pi r^3}{3} = \frac{2\pi \cdot 0.5^3}{3} = 0,2618 \ cm^3 \tag{2}$$

Na rysunku 6 przedstawiono przykłady rozmieszczenia punktów obwiedni takiej półkuli przyjętych do obliczeń według zależności (1). Ocenę odstępstwa rzeczywistej wartości objętości  $V_{rz}$  obliczonej według zależności (1) od wartości teoretycznej  $V_t$  obliczonej według (2), wyrażoną w procentach, określa wzór:

$$\Delta = \frac{|V_t - V_{rz}|}{V_t} \cdot 100\% \tag{3}$$

Z analizy danych zawartych na rysunku 6 wynika, że błąd  $\Delta$  jest uzależniony od równomierności rozmieszczenia i liczby punktów. Dla przykładu, porównując wyniki zawarte na rysunkach 6d i 6e można zauważyć, że dla mniejszej liczby punktów, bardziej równomiernie rozłożonych, błąd objętości będzie mniejszy. Również dla tej samej liczby punktów, lecz różnie rozmieszczonych uzyskuje się różne wartości błędu  $\Delta$  (patrz rysunki 6b i 6c dla 21 punktów oraz rysunki 6f, 6g i 6h dla 51 punktów).

W opracowanym programie komputerowym, każde sąsiednie punkty tworzące obwiednię kropli mają współrzędne pionowe odległe co najwyżej o 1 piksel. Przy odpowiednio dużej

rozdzielczości obrazu i wymiarach kropli, pozwala to na uzyskanie akceptowalnej dokładności obliczania wartości objętości analizowanej kropli.

Na rysunku 7 pokazano widok okienka zawierającego wartości przeprowadzonych obliczeń. W okienku podano wyniki obliczeń wysokości H, maksymalnej średnicy W, objętości kropli V (wyznaczonej odpowiednią procedurą numeryczną dla całego obrysu kropli) oraz miary kątów lewego i prawego przy podłożu dla tej kropli. Wyznaczone wartości są efektem przeprowadzonego skalowania obrazu ze współrzędnych podanych w pikselach do jednostek długości i objętości wyrażonych odpowiednio w mm i cm<sup>3</sup>.

Dla wprowadzonej wartości masy i wyliczonej objętości *V* tej kropli obliczana jest gęstość kropli ciekłego metalu.



Rys. 6. Błąd wartości objętości ∆ w zależności od liczby punktów N i ich rozmieszczenia na obwiedni półkuli

#### 5. Obliczanie wartości napięcia powierzchniowego

Do obliczeń wartości napięcia powierzchniowego zastosowano zaimplementowaną w języku Object Pascal (środowisko RAD Studio) metodę Rotenberga. Szczegółowy opis tej metody można znaleźć między innymi w pracach [2, 3]. Przed użyciem procedury realizującej metodę Rotenberga należy utworzyć zbiór punktów kontrolnych, które są podzbiorem zestawu współrzędnych ścieżki obrysu kropli, wyznaczonego podczas przetwarzania analizowanego obrazu.



Rys. 7. Widok okienka z wykadrowanym obrysem kształtu kropli oraz wynikami przeprowadzonych obliczeń

Na rysunku 7 można zaobserwować na wykresie przyjęte punkty kontrolne, których współrzędne posłużyły do wyznaczenia metodą Rotenberga wartości napięcia powierzchniowego. Oprócz tego zbioru punktów, konieczne jest także podanie wartości gęstości kropli, wyznaczonej w poprzednim etapie pracy programu. Opracowana procedura wyznaczania napięcia powierzchniowego została zmodyfikowana tak, aby mogła realizować obliczenia dla dowolnej liczby punktów kontrolnych, co osiągnięto poprzez zastosowanie dynamicznych tablic i wektorów, których rozmiary mogą być ustalane w trakcie pracy programu. Zaproponowaną procedurę będzie można stosować także podczas analizy obrazów o znacznie wyższej rozdzielczości niż te, dla których przeprowadzono obliczenia. Weryfikację poprawności funkcjonowania procedury wykonano dla danych liczbowych i wyników obliczeń zawartych między innymi w pracy [4]. Należy zaznaczyć, że w wyniku realizacji obliczeń metodą Rotenberga otrzymuje się, oprócz wartości napięcia powierzchniowego  $\sigma$  także wartość promienia  $R_0$ . Pozwala to między innymi, na porównanie rzeczywistego (zapisanego w wejściowym pliku graficznym) oraz teoretycznego (będącego rozwiązaniem równania Younga-Laplace'a) obrysów kształtów kropli.

#### 6. Rzeczywisty i teoretyczny obrys kształtu kropli

Związek pomiędzy parametrami zjawiska zwilżalności ciała stałego przez ciekły metal opisuje równanie Younga-Laplace'a [2]:

$$\gamma\left(\frac{1}{R_1} + \frac{\sin\varphi}{x}\right) = \frac{2\gamma}{R_0} + (\Delta\rho)gz \tag{4}$$

gdzie:

- $\gamma$  napięcie międzyfazowe, mJ/m<sup>2</sup>
- $R_1$  główny promień krzywizny, równoległy do płaszczyzny obrysu kropli, m
- $\phi$  kąt zwilżania, ° (stopnie)
- x współrzędna pozioma obrysu kropli, m
- $R_0$  promień krzywizny od początku układu współrzędnych, m
- $\Delta \rho$  różnica gęstości właściwych dwóch faz objętościowych, g/cm<sup>3</sup>
  - g przyspieszenie ziemskie, g = 9,80665 m/s<sup>2</sup>
  - z współrzędna pionowa obrysu kropli, m.

Dysponując wyznaczonymi uprzednio wartościami gęstości  $\rho$  *i* kąta zwilżania  $\phi$  oraz wartości napięcia powierzchniowego  $\gamma$  i promienia  $R_0$ , aby obliczyć współrzędne *x* i *z* punktów obrysu kształtu kropli, należy dla zdefiniowanej zależnością:

$$ds = \sqrt{dx^2 + dy^2} \tag{5}$$

wartości przyrostu długości łuku (gdzie *y* oznacza współrzędną poziomą prostopadłą do płaszczyzny obrysu kropli), przekształcić równanie (4) do postaci poniższego układu równań różniczkowych:

$$\begin{cases} \frac{dx}{ds} = \cos\varphi \\ \frac{dy}{ds} = \sin\varphi \\ \frac{d\varphi}{ds} = \frac{2}{R_0} + \frac{\Delta\rho gz}{\gamma} - \frac{\sin\varphi}{x} \\ \frac{dV}{ds} = \pi x^2 \sin\varphi \end{cases}$$
(6)

Do rozwiązania układu (6) w opracowanym programie komputerowym zastosowano procedurę numerycznego rozwiązywania układów równań różniczkowych nieliniowych z metodą sztywno stabilnych algorytmów Geara [5], szczegółowo opisaną w [6]. Procedura ta automatycznie dobiera rząd i krok metody numerycznej, aby zagwarantować założoną dokładność rozwiązania układu równań.

W opracowanym programie istnieje możliwość nałożenia na siebie obrysów rzeczywistego oraz teoretycznego, wynikającego z obliczeń układu (6). Przykładowy widok okienka z wynikami obliczeń przedstawiono na rysunku 8. Wizualne porównanie obu kształtów pozwala na ocenę poprawności obliczeń metodą Rotenberga oraz analizę symetrii rzeczywistego kształtu kropli wraz z ewentualnym zróżnicowaniem miar kątów zwilżania lewego i prawego tej kropli.



Rys. 8. Widok okienka z nałożonymi obrysami kształtu kropli rzeczywistym i teoretycznym

#### 7. Podsumowanie

Zaprojektowany i wykonany program komputerowy umożliwia automatyczną analizę obrazów kropli leżącej ciekłego metalu wraz z wyznaczaniem parametrów geometrycznych i wartości napięcia powierzchniowego tej kropli. Zaprezentowana aplikacja realizuje poszczególne procedury dla wybranego pliku obrazu, zapisanego w pamięci masowej komputera. Planowane jest zaprojektowanie relacyjnej bazy danych, która będzie gromadziła zbiór plików obrazów oraz ustalonych istotnych parametrów charakteryzujących daną serię badań. Pozwoli to na pozyskiwanie danych do określania przyjętych zależności funkcyjnych pomiędzy tymi parametrami oraz wynikami obliczeń parametrów ciekłej kropli metalu. Zaproponowany sposób postępowania może znaleźć zastosowanie także w przypadku wysokotemperaturowych badań ciekłych stopów, soli stopionych i żużli.

Przewiduje się podjęcie dalszych prac nad zastosowaniem przyjętej procedury obliczeń do oszacowań *in situ* gęstości i napięcia powierzchniowego ciekłego metalu bezpośrednio w trakcie badań wysokotemperaturowego oddziaływania wzajemnego w układzie ciekły metal/ciało stałe metoda kropli leżącej.

#### Podziękowania

Niniejsza praca powstała w ramach realizacji projektu "Teoretyczne i metodologiczne aspekty oddziaływania wzajemnego w układzie metal-gaz w syntezie i umacnianiu wysokoporowatych ukierunkowanych struktur metalowych wytwarzanych metodami ciekło-fazowymi", finansowanej przez Narodowe Centrum Nauki na lata 2019-2022 w ramach Programu OPUS16 (Nr UMO-2018/31/B/ST8/01172) 18.18.170.06640).

#### Literatura

- [1] RAD Studio 10.4.2. Retrieved June 28, 2021, from https://www.embarcadero.com/products/rad-studio.
- [2] Rotenberg, Y., Boruvka, L. & Neumann, A.W. (1983). Determination of Surface Tension and Contact Angle from the Shapes of Axisymmetric Fluid Interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol. 93, No. 1, 169-183.
- [3] Del Rio, O.I. & Neumann, A.W. (1997). Axisymmetric Drop Shape Analysis: Computational Methods for the Measurement of Interfacial Properties from the Shape and Dimensions of Pendant and Sessile Drops. *Journal of Colloid and Interface Science*. 196, 136-147.
- [4] Krylov, A.S., Vvedensky, A.V. Katsnelson, A.M. & Tugovikov, A.E. (1993). Software package for determination of surface tension of liquid metals. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 156-158, 845-848.
- [5] Gear, C.W. (1971). Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations. Prentice-Hall, Inc., New York.
- [6] Baron, B, Marcol, A., Pawlikowski, S. (1999). Metody numeryczne w Delphi 4. HELION, Gliwice.

## IMPLEMENTATION OF THE METHODOLOGY FOR DETERMINATION OF DENSITY AND SURFACE TENSION OF LIQUID METAL DURING HIGH-TEMPERATURE TESTS

#### Abstract

The knowledge of thermophysical properties of liquid metals and alloys, especially regarding about density and surface tension, is not only important for the explanation of many high-temperature phenomena (nucleation and phase growth, crystallization, infiltration, joining of different materials) but also constitutes important information for computer-aided design and optimization of liquid assisted metallurgical processes (casting, synthesis of composite materials by using liquid-phase methods, joining, etc.).

In this publication, the concept of a computer program is presented which, using the results of high-temperature studies of the interaction in the liquid-metal/solid-solid system using the sessile drop method, allows the following to be done: reading of a droplet image from a file and its appropriate processing, automatic scaling of the image, determination of the outline of the droplet, calculation of wetting angles (left and right), height, maximum diameter and volume of the drop, which makes it possible to determine its density. For such an estimated density, the value of the surface tension of the liquid metal is calculated using the Rotenberg method.

*Keywords:* automatic determination, Rotenberg method, sessile drop method, surface tension, density, high temperature investigations, liquid metal

# ANALIZA TERMODYNAMICZNA WPŁYWU CIŚNIENIA NA WARUNKI RÓWNOWAGI TRÓJFAZOWEJ "CIECZ-HCP-GAZ" W UKŁADZIE Mg-H

### ANDRIY A. BURBELKO<sup>1</sup>\*, GRZEGORZ GARZEŁ<sup>2</sup>, JERZY J. SOBCZAK<sup>1</sup>

<sup>1</sup> AGH Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Wydział Odlewnictwa, ul. Reymonta 23, 30-059 Kraków
<sup>2</sup> Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. A. Krupowskiego PAN, ul. Reymonta 25, 30-059 Kraków
\* Kontakt korespondencyjny: <u>abur@agh.edu.pl</u>

#### Streszczenie

W pracy przedstawiono możliwości zastosowania obliczeń funkcji termodynamicznych do wyznaczenia granic rozpuszczalności wodoru w zależności od temperatury i ciśnienia dla zakresu stężenia w okolicach punktu potrójnego w układzie Mg-H "wodór gazowy + roztwór ciekły wodoru w magnezie + roztwór stały wodoru w magnezie (faza HCP)".

Na podstawie dostępnych danych literaturowych, opisów termodynamicznych i wyników eksperymentalnych przeprowadzono re-optymalizację opisu termodynamicznego układu Mg-H metodą CALPHAD. Opracowany wykres termodynamiczny fragmentu układu podwójnego Mg-H dla ciśnienia 0,1 MPa jest zgodny z przedstawionym wcześniej wynikami innych autorów.

Obliczona została rozpuszczalność wodoru w roztworze ciekłym i stałym na bazie magnezu dla ciśnienia 1, 10 i 100 MPa. Przeanalizowano wpływ ciśnienia na warunki równowagi trójfazowej "roztwór ciekły ↔ gaz + roztwór stały" w tym układzie. Wyznaczono zawartość wodoru w fazie ciekłej i stałej w warunkach równowagi gazowo-eutektycznej.

Słowa kluczowe: gazary, układ Mg-H, reakcja gazowo-eutektyczna, CALPHAD

#### 1. Wprowadzenie

Obecność gazów w ciekłych metalach i stopach do tej pory tradycyjne była kojarzona z występowaniem wad w wyrobach przemysłu odlewniczego i metalurgicznego. Po zakończeniu krystalizacji gazy rozpuszczone lub okludowane stanowią bowiem główną przyczynę szeregu wad materiału, takich jak porowatość gazowo-skurczowa, flokeny, niespawy czy tlenki. Wyjątkiem z tej reguły była produkcja wlewków z tzw. stali "nieuspokojonej", gdzie wydzielanie się tlenku węgla podczas krystalizacji skutkowało wyraźnym zmniejszeniem ob-
jętości jamy skurczowej lub jej całkowitym wyeliminowaniem, co skutkowało wszelako otrzymaniem zwartej struktury końcowej.

Sytuacja zmieniła się w latach 80. ubiegłego stulecia, gdy Shapovalov i Serdiuk [1] opisali mechanizm sprzężonego wzrostu kryształu metalowego i pęcherza gazu z fazy ciekłej podczas chłodzenia w układzie miedź-wodór pod wpływem ciśnienia zewnętrznego. Z powodu podobieństwa mechanizmu tej przemiany do mechanizmu dwufazowego wzrostu podczas krystalizacji eutektycznej, zaproponowano zastosować dla tego typu przemian fazowych nazwę "reakcja gazowo-eutektyczna", a powstałą materiał określić mianem gazaru [2].

Dzisiaj materiały dwufazowe typu "metal-gaz" rozwijane są jako nowa innowacyjna grupa materiałowa, stosowana jako filtry i elementy pochłaniające energię, części zespołów wymienników ciepła, ogniw elektrolitycznych, separatory cieczy (w tym rozpylacze paliwa w rakietach) i in. [3]. W monografii [3] przedstawiono obszerny przegląd sposobów wytwarzania tych materiałów, rodzajów struktury i mechanizmów ich kształtowania oraz wpływu zawartości i kształtu porów na właściwości gazarów.

Jedną z metod otrzymywania materiałów z metali i stopów z regularnym układem obszarów porowatości gazowej w ich strukturze jest odlewanie w warunkach zapewniających występowanie reakcji gazowo-eutektycznej, czyli wzrostu sprzężonego wg schematu "faza ciekła  $\rightarrow$  faza stała + faza gazowa".

Tematem niniejszej publikacji jest przedstawienie możliwości zastosowania obliczeń funkcji termodynamicznych do wyznaczenia granic rozpuszczalności wodoru na przykładzie magnezu w zależności od temperatury i ciśnienia dla zakresu stężenia wodoru w okolicach punktu potrójnego "wodór gazowy + roztwór ciekły wodoru w magnezie + roztwór stały wodoru w magnezie (faza HCP)".

## 2. Rozpuszczalność wodoru w metalach

Zgodnie z prawem Sievertsa [4], rozpuszczalność gazu w fazie ciekłej i fazie stałej jest proporcjonalna do pierwiastka kwadratowego z ciśnienia cząstkowego gazu na powierzchni kontaktu gazu z fazą skondensowaną:

$$C = K \sqrt{P_{g}} \tag{1}$$

gdzie C – stężenie,  $P_{g}$  – ciśnienie gazu na powierzchni metalu, K – stała równowagi określana równaniem [5]

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \tag{2}$$

gdzie  $\Delta G$  – zmiany energii swobodnej Gibbsa dla rozpuszczania gazu, R – stała gazowa (8.31442 J/mol/K), T – absolutna temperatura.

Empiryczna granica rozpuszczalności wodoru w ciekłym Mg w ml/100 g zgodnie z [6] wynosi

$$[C_{\rm H}]_{\frac{\rm ml}{100 \, \rm g}} = 0.03503 \exp\left(-\frac{700}{T}\right) \cdot \sqrt{P_{\rm H_2}}$$
(3)

Jednostka zastosowana w równaniu (3) ma charakter praktyczny. Oznacza objętość wodoru w centymetrach sześciennych, która powinna wydzielić się w stanie gazowym ze 100 g roztworu w warunkach normalnych.

Zastosowanie obliczeń termodynamicznych daje możliwość oceny rozpuszczalności wodoru w poszczególnych fazach układu w zależności od temperatury i ciśnienia. Prócz tego model termodynamiczny może być w przyszłości zastosowany do prognozowania kinetyki przemian fazowych w celu wyznaczenia termodynamicznej siły pędnej tych przemian.

#### 3. Opis termodynamiczny faz układu Mg-H

W obszernym przeglądzie literatury, opublikowanej przed rokiem 1985 [7], podkreślono, że w tym okresie nie został przedstawiony kompletny diagram fazowy dla układu Mg-H. Zeng i in. [8] przeanalizowali krytycznie dane doświadczalne dotyczące układu Mg-H i przedstawili wyniki modelowania termodynamicznego układu Mg-H. Obliczona została energia swobodna Gibbsa dla faz występujących w tym układzie w funkcji temperatury i ciśnienia gazu.

Wyniki badań i modelowania układów termodynamicznych metal-wodór za pomocą metody CALPHAD [9] przedstawił Joubert [10]. Praktycznie wszystkie dwuskładnikowe układy termodynamiczne metal-wodór dostępne w literaturze przed rokiem 2013 przedstawione zostały w monografii Shapovalova [11]. Przegląd analizy wyników badań układów Mg-Na-H, a w tym układu dwuskładnikowego Mg-H przedstawiono w publikacji [12]. W układzie równowagi Mg-H pod ciśnieniem 25 MPa, w zależności od temperatury, w stanie stabilnym może występować faza gazowa, faza ciekła, międzywęzłowy roztwór stały wodoru w magnezie krystalicznym o sieci krystalograficznej heksagonalnej zwartej, nazywanej w literaturze HCP (Hexagonal Close Packing) oraz wodorek magnezu MgH<sub>2</sub> z tetragonalną siecią krystalograficzną [7]. Pod wyższym ciśnieniem (powyżej ok. 1 GPa), wodorek magnezu może zmieniać strukturę krystalograficzną. Na podstawie danych [13] sporządzono wykres, prezentujący obszary występowania tych faz w zależności od temperatury i ciśnienia [14]. Wodorek magnezu jest stabilny pod ciśnieniem 100 MPa do temperatury 853 K [11]. Dalszy wzrost temperatury powoduje rozpad związku na roztwór stały i fazę gazową. Zgodnie z [11] faza MgH<sub>2</sub> pod ciśnieniem 10 MPa w stanie stabilnym nie występuje.

Na podstawie dostępnych danych literaturowych, opisów termodynamicznych i wyników eksperymentalnych w niniejszej pracy przeprowadzono re-optymalizację opisu termodynamicznego układu Mg-H metodą CALPHAD. Otrzymane zależności pozwoliły na analizę warunków występowania poszczególnych faz w początkowej części układu Mg-H. Zależności energii swobodnych Gibbsa wykorzystane w przedstawionych obliczaniach były wyznaczone w odniesieniu do wartości entalpii fazy stabilnej (HCP dla magnezu i gazu ½ H<sub>2</sub> dla wodoru) czystego składnika w temperaturze 298,15K i pod ciśnieniem 1 bara.

#### Faza ciekła

Względem fazy ciekłej zastosowano model roztworu substytucyjnego wodoru w ciekłym metalu. Ze względu na małą rozpuszczalność wodoru w fazie ciekłej w warunkach ciśnienia normalnego, w opisie nie uwzględniono parametru opisującego oddziaływanie pomiędzy atomami H i Mg, traktując ten roztwór jako roztwór idealny. Stąd też energia swobodna Gibbsa fazy ciekłej w stopie dwuskładnikowym Mg-H w prezentowanym modelu może być opisana równaniem:

$$G^{\text{liq}} = x_{\text{H}} G_{\text{H}}^{\text{liq}} + x_{\text{Mg}} G_{\text{Mg}}^{\text{liq}} + RT \left( x_{\text{H}} \ln x_{\text{H}} + x_{\text{Mg}} \ln x_{\text{Mg}} \right)$$
(4)

gdzie  $x_{H/Mg}$  – stężenie poszczególnych pierwiastków w stopie w ułamkach atomowych.

W równaniu (4) zastosowano zależności energii swobodnej czystych składników w fazie ciekłej od temperatury w formie wielomianów:

$$G_{Mg}^{liq} = -1.6510 \cdot 10^{2} + 1.348409450 \cdot 10^{2} \cdot T + 4.8580 \cdot 10^{-4} \cdot T^{2} - -1.3936690 \cdot 10^{-6} \cdot T^{3} - 8.017590 \cdot 10^{-20} \cdot T^{7} + (5) + 7.8950 \cdot 10^{4} \cdot T^{-1} - 26.18497820T \ln(T)$$

$$G_{\rm H}^{\rm liq} = 24031.91295 + 66.17249395 \cdot T + +1.379496 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 3.73195 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 + +2.829115 \cdot 10^4 \cdot T^{-1} - 15.678535 \cdot T \ln(T)$$
(6)

Zależność temperaturowa energii swobodnej czystego magnezu w fazie ciekłej  $G_{Mg}^{iiq}$  (5) pochodzi z literatury [15], natomiast hipotetyczna zależność energii swobodnej od temperatury dla wodoru  $G_{H}^{liq}$  (6), została wyznaczona w procesie optymalizacji [9]. Należy zaznaczyć, że równanie (6) dotyczy stanu niestabilnego, czyli czystego wodoru w stanie ciekłym w podwyższonej temperaturze. Równanie (5) można stosować w zakresie temperatury do 1200 K. Zmiany energii swobodnej Gibbsa Mg i H w stanie ciekłym wraz ze zmianą temperatury obliczone na podstawie równań (5) i (6) przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Zmiany energii swobodnej Gibbsa ciekłego magnezu i wodoru w funkcji temperatury

## Faza gazowa

Jeśli wyeliminować zmienną opisującą wpływ stężenia Mg w układzie dwuskładnikowym  $x_{Mg} = 1 - x_{H}$  oraz zastąpić logarytmy funkcji wymiernych logarytmami wielomianów stopnia pierwszego, z równania gazu idealnego [9] otrzymujemy:

$$G^{\text{gas}} = 0.5x_{\text{H}}G^{\text{gas}}_{\text{H}_{2}} + (1 - x_{\text{H}})G^{\text{gas}}_{\text{Mg}} + RT \times (0.5x_{\text{H}}\ln(0.5x_{\text{H}}) + (1 - x_{\text{H}})\ln(1 - x_{\text{H}}) - (1 - 0.5x_{\text{H}})\ln(1 - 0.5x_{\text{H}}))$$
(7)

W powyższym równaniu energię swobodną wodoru i magnezu w stanie gazowym wyznaczają wielomiany pochodzące z danych literaturowych [15, 16]

$$G_{\rm H_2}^{\rm gas} = -9522.9741 + 78.5273879T - 31.35707T \ln T + +2.7589925 \cdot 10^{-3}T^2 - 7.46390667 \cdot 10^{-7}T^3 + +5.65823 \cdot 10^4 T^{-1} + RT \ln (9.8692327 \cdot 10^{-6} P)$$
(8)

$$G_{Mg}^{gas} = 141418.325 - 9.33174054 \cdot T - -20.786112 \cdot T \cdot \ln(T) + R \cdot T \cdot \ln(9.8692327 \cdot 10^{-6} \cdot P)$$
<sup>(9)</sup>

Zmiany energii swobodnej Gibbsa Mg i H w stanie gazowym wraz ze zmianą temperatury dla kilku poziomów ciśnienia, obliczone za pomocą tych równań, przedstawiono na rysunku 2.



*Rys. 2. Zmiany energii swobodnej Gibbsa magnezu i wodoru w stanie gazowym w funkcji temperatury i ciśnienia* 

Porównanie danych rys. 1 i rys. 2 potwierdza znany fakt niestabilność wodoru w stanie ciekłym i magnezu w stanie gazowym w analizowanym zakresie ciśnienia i temperatury.

#### Fazy stałe

Faza graniczna HCP-Mg została opisana modelem roztworu międzywęzłowego za pomocą dwóch podsieci [17], w której jedna reprezentuje pozycje węzłowe, a druga międzywęzłowe. Pierwsza podsieć została w pełni obsadzona przez magnez, natomiast w drugiej znajdują się atomy wodoru i wakanse (Mg)(H,Va)<sub>0.5</sub>. Energia swobodna Gibbsa fazy HCP może być opisana równaniem:

$$G^{\text{HCP}} = (1 - x_{\text{H}}) \left( \frac{2x_{\text{H}}}{1 - x_{\text{H}}} G^{\text{HCP}}_{\text{MgH}} + \left( 1 - \frac{2x_{\text{H}}}{1 - x_{\text{H}}} \right) G^{\text{HCP}}_{\text{Mg}} \right) + (1 - x_{\text{H}}) \frac{RT}{2} \left( \frac{2x_{\text{H}}}{1 - x_{\text{H}}} \ln \left( \frac{2x_{\text{H}}}{1 - x_{\text{H}}} \right) + \left( 1 - \frac{2x_{\text{H}}}{1 - x_{\text{H}}} \right) \ln \left( 1 - \frac{2x_{\text{H}}}{1 - x_{\text{H}}} \right) \right)$$
(10)

lub po uproszczeniu na zasadach opisanych wyżej:

$$G^{\text{HCP}} = 2x_{\text{H}}G^{\text{HCP}}_{\text{MgH}} + (1 - 3x_{\text{H}})G^{\text{HCP}}_{\text{Mg}} + \frac{RT}{2}(2x_{\text{H}}\ln(2x_{\text{H}}) + (1 - 3x_{\text{H}})\ln(1 - 3x_{\text{H}}) - (1 - x_{\text{H}})\ln(1 - x_{\text{H}}))$$
(11)

W tym równaniu standardową energię swobodną Gibbsa Mg w stanie krystalicznym o strukturze (HCP) wyznacza wielomian:

$$G_{Mg}^{HCP} = -8367.34 + 143.677875 \cdot T - -26.1849782 \cdot T \cdot \ln(T) + 4.858 \cdot 10^{-4} \cdot T^{2} - -1.393669 \cdot 10^{-6} \cdot T^{3} + 7.8950 \cdot 10^{4} \cdot T^{-1}$$
(12)

którego wykorzystane w obliczeniach parametry pochodzą z literatury [15].

Część opisu termodynamicznego fazy HCP oznaczona jako  $G_{\rm MgH}^{\rm HCP}$  i wyznaczana według równania

$$G_{\rm MgH}^{\rm HCP} = 10065.05 + 16.32765 \cdot T + G_{\rm Mg}^{\rm HCP} + 0.25 \cdot \left(G_{\rm H_2}^{\rm gas} - R \cdot T \cdot \ln\left(9.8692327 \cdot 10^{-6} \cdot P\right)\right) (13)$$

jest elementem modelu fazy międzywęzłowej HCP bazującym się na modelu CEF [17]. Elementy liczbowe tego równania zostały wyznaczone w procesie optymalizacji. Przykłady wykresów energii swobodnej Gibbsa przygotowanych na podstawie równań (12) i (13) przedstawiono na rys. 3. W przypadku wartości granicznych stężeń w równaniach (7) i (11) uwzględniono, że  $\lim_{x\to 0^+} (x \ln(x)) = 0$ .

Przykładowy wykres zależności od stężenia energii swobodnej Gibbsa dla faz występujących w układzie dwuskładnikowym Mg-H w temperaturze 919 K pod ciśnieniem 100 MPa przedstawia rys. 4. Dane do tego wykresu otrzymano na podstawie równań (4), (7) i (11). Zaznaczony kółkiem fragment wykresu na rys. 4 jest pokazany w powiększeniu na rys. 5.

Na rys. 5 a i b pokazano sposób wyznaczenia granic obszarów jednofazowych w analizowanym układzie dla zadanych warunków metodą termodynamiki geometrycznej [18, 19]. Granice rozpuszczalności dla zadanej temperatury wyznaczane są przez punkty styczności wspólnych linii stycznych dla par odpowiednich wykresów zależności stężeniowej energii swobodnej Gibbsa poszczególnych faz od stężenia w tej temperaturze. Jak wynika z rys. 5.a, maksymalna rozpuszczalność wodoru w stałym magnezie dla zadanych warunków (919 K, 100 MPa) wynosi ok. 1.5% at. Faza ciekła w tych warunkach może zawierać od ok. 2 do ok. 3% at. wodoru.



Rys. 3. Zmiany energii swobodnej Gibbsa składników układu Mg-H: HCPMG – równanie (12), HCPMGH – równanie (13)



Rys. 4. Zależność od stężenia wodoru energii swobodnej Gibbsa faz dla układu podwójnego Mg-H w temperaturze 919 K pod ciśnieniem 100 MPa: L – roztwór ciekły, G – faza gazowa





Rys. 5. Energia swobodna Gibbsa w układzie Mg-H dla fazy ciekłej (L), roztworu stałego HCP i fazy MgH<sub>2</sub> w temperaturze 919 K pod ciśnieniem 100 MPa. Wyznaczenie granic stref dwufazowych metodą termodynamiki geometrycznej: a) dla układu "gaz – ciecz – HCP"; b) dla układu "HCP – MgH<sub>2</sub> – gaz"

Jak wynika z porównana zależności, przedstawionych na rys. 5 a i b, stop o składzie dwufazowym HCP + MgH<sub>2</sub> w obszarze zaznaczonym poziomą strzałką na rys. 5.b, charakteryzuje się mniejszą energią swobodną Gibbsa w porównaniu do stopów jednofazowych w stanie ciekłym (jak zaznaczono na rys. 5.a) lub stopów w stanie dwufazowym: ciecz + HCP i ciecz +  $H_2$ .

Oznacza to, że dla analizowanych warunków stanem stabilnym będzie stan dwufazowy HCP + MgH<sub>2</sub>. W obecności wodorku magnezu zakres stabilnego występowania roztworu stałego, wyznaczony granicą rozpuszczalności wodoru w HCP, również jest mniejszy o ok. 2.5% at. w porównaniu ze stanem równowagi HCP – roztwór ciekły. Stechiometryczna zawartość wodoru w wodorku magnezu wynosi 7.66% at. W stopach o wyższej zawartości wodoru w analizowanych warunkach w stanie stabilnym mogą występować fazy MgH<sub>2</sub> + gaz, co pozostaje w zgodności z danymi [11].

## 4. Potencjały chemiczne składników w fazach układu

Zgodnie z definicją potencjał chemiczny pierwiastka *i* w danej fazie jest obliczany jako pochodna cząstkowa jej energii swobodnej Gibbsa po liczbie moli pierwiastka w tej fazie  $(n_i)$ .

Ponieważ we wzorach (4), (7) i (11) stężenie jest podane w ułamkach atomowych, należy w obliczeniach potencjałów chemicznych wziąć pod uwagę, że:

$$\mu_i = \frac{\partial G}{\partial n_i} = \frac{\partial G}{\partial x_i} \frac{\partial x_i}{\partial n_i}$$
(14)

W układach dwuskładnikowych ze względu na normalizację stężenia,  $x_1 + x_2 = 1$ , potencjały chemiczne składników wyznacza się następująco [18]:

$$\mu_1^{\alpha} = G^{\alpha} - x_2^{\alpha} \frac{\partial G^{\alpha}}{\partial x_2^{\alpha}} \quad \mu_2^{\alpha} = G^{\alpha} + x_1^{\alpha} \frac{\partial G^{\alpha}}{\partial x_2^{\alpha}}$$
(15)

gdzie indeks górny oznacza poszczególne fazy, a indeks dolny oznacza jej składniki. W rozpatrywanym dalej przykładzie przyjęto, że składnikiem 1 jest magnez, a składnikiem 2 wodór.

Warunkiem równowagi pomiędzy dwoma fazami  $\alpha$  i  $\beta$  jest równość potencjałów chemicznych ich poszczególnych składników *i*:

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta} \tag{16}$$

Dla fazy ciekłej pochodna molowej energii swobodnej Gibbsa po zawartości wodoru wynosi:

$$\frac{\partial G^{\text{liq}}}{\partial x_{\text{H}}} = G_{\text{H}}^{\text{liq}} - G_{\text{Mg}}^{\text{liq}} + RT \left( \ln x_{\text{H}}^{\text{liq}} - \ln x_{\text{Mg}}^{\text{liq}} \right)$$
(17)

więc zgodnie z równaniami (4) i (15) potencjały chemiczne magnezu i wodoru w fazie ciekłej dla układu dwuskładnikowego będą odpowiednio równe:

$$\mu_{Mg}^{liq} = G_{Mg}^{liq} + RT \ln\left(1 - x_{H}^{liq}\right)$$
(18)

$$\mu_{\rm H}^{\rm liq} = G_{\rm H}^{\rm liq} + RT \ln x_{\rm H}^{\rm liq}$$
<sup>(19)</sup>

Dla fazy gazowej pochodna molowej energii swobodnej Gibbsa po zawartości wodoru stanowi:

$$\frac{\partial G^{\text{gas}}}{\partial x_{\text{H}}^{\text{gas}}} = 0.5G_{\text{H}_2}^{\text{gas}} - G_{\text{Mg}}^{\text{gas}} + \frac{RT}{2} \left( \ln\left(\frac{0.5x_{\text{H}}^{\text{gas}}}{x_{\text{Mg}}}\right) + \ln\left(\frac{1 - 0.5x_{\text{H}}^{\text{gas}}}{x_{\text{Mg}}}\right) \right) \quad (20)$$

Na podstawie równań (7) i (15) wyznaczyć można potencjały chemiczne magnezu i wodoru w fazie gazowej:

$$\mu_{Mg}^{gas} = G_{Mg}^{gas} + RT \left( \ln \left( 1 - x_{H}^{gas} \right) - \ln \left( 1 - 0.5 x_{H}^{gas} \right) \right) = G_{Mg}^{gas} + RT \ln \left( \frac{1 - x_{H}^{gas}}{1 - 0.5 x_{H}^{gas}} \right)$$
(21)

$$\mu_{\rm H}^{\rm gas} = 0.5G_{\rm H_2}^{\rm gas} + RT \left( 0.5\ln\left(0.5x_{\rm H}^{\rm gas}\right) - 0.5\ln\left(1 - 0.5x_{\rm H}^{\rm gas}\right) \right) = 0.5G_{\rm H_2}^{\rm gas} + 0.5RT\ln\left(\frac{0.5x_{\rm H}^{\rm gas}}{1 - 0.5x_{\rm H}^{\rm gas}}\right)$$
(22)

Dla roztworu stałego wodoru w magnezie o strukturze krystalicznej HCP pochodna energii swobodnej Gibbsa po zawartości wodoru:

$$\frac{\partial G^{\rm HCP}}{\partial x_{\rm H}} = 2G^{\rm HCP}_{\rm MgH} - 3G^{\rm HCP}_{\rm Mg} + \frac{RT}{2} \left( 2\ln\left(2x^{\rm HCP}_{\rm H}\right) - 3\ln\left(1 - 3x^{\rm HCP}_{\rm H}\right) + \ln\left(1 - x^{\rm HCP}_{\rm H}\right) \right)$$
(23)

więc zgodnie z równaniami (11) i (15) potencjały chemiczne magnezu i wodoru w fazie ciekłej będą równe odpowiednio:

$$\mu_{Mg}^{HCP} = G_{Mg}^{HCP} + \frac{RT}{2} \left( \ln \left( 1 - 3x_{H}^{HCP} \right) - \ln \left( 1 - x_{H}^{HCP} \right) \right) = G_{Mg}^{HCP} + \frac{RT}{2} \ln \left( \frac{1 - 3x_{H}^{HCP}}{1 - x_{H}^{HCP}} \right)$$
(24)

$$\mu_{\rm H}^{\rm HCP} = 2G_{\rm MgH}^{\rm HCP} - 2G_{\rm Mg}^{\rm HCP} + RT \left( \ln \left( 2x_{\rm H}^{\rm HCP} \right) - \ln \left( 1 - 3x_{\rm H}^{\rm HCP} \right) \right) = = 2 \left( G_{\rm MgH}^{\rm HCP} - G_{\rm Mg}^{\rm HCP} \right) + RT \ln \left( \frac{2x_{\rm H}^{\rm HCP}}{1 - 3x_{\rm H}^{\rm HCP}} \right)$$
(25)

## 5. Wyznaczenie granic rozpuszczalności wodoru

Dla wyznaczenia granic rozpuszczalności wodoru w fazie ciekłej w zależności od temperatury i ciśnienia należy rozwiązać układ równań dla wybranych warunków (temperatury i ciśnienia):

$$\begin{cases} \mu_{\rm H}^{\rm gas}(T,P) = \mu_{\rm H}^{\rm liq}(T,P) \\ \mu_{\rm Mg}^{\rm gas}(T,P) = \mu_{\rm Mg}^{\rm liq}(T,P) \end{cases}$$
(26)

Wyniki wyznaczenia zależności rozpuszczalności wodoru w ciekłym magnezie od temperatury dla ciśnienia 1, 10 i 100 MPa za pomocą rozwiązania numerycznego układu równań (26) z uwzględnieniem sposobów obliczenia potencjałów chemicznych (18), (19), (21) i (22) przedstawiono na rys. 66.

Granice rozpuszczalności wodoru w roztworze stałym (HCP) w zależności od temperatury i ciśnienia wyznaczamy, rozwiązując układ równań dla wybranych warunków *T* i *P*:

$$\begin{cases} \mu_{\rm H}^{\rm gas}\left(T,P\right) = \mu_{\rm H}^{\rm HCP}\left(T,P\right) \\ \mu_{\rm Mg}^{\rm gas}\left(T,P\right) = \mu_{\rm Mg}^{\rm HCP}\left(T,P\right) \end{cases}$$
(27)

Wyniki wyznaczenia zależności rozpuszczalności wodoru w roztworze stałym na bazie magnezu o strukturze krystalicznej HCP od temperatury dla ciśnienia 1, 10 i 100 MPa za pomocą rozwiązania numerycznego układu równań (27) z uwzględnieniem sposobów obliczenia potencjałów chemicznych (21), (22), (24) i (25) przedstawiono na rys. 7.

Dla ustalenia warunków równowagi fazowej pomiędzy roztworem ciekłym a roztworem stałym (HCP) wodoru w magnezie zależnie od temperatury należy rozwiązać układ równań:

$$\begin{cases} \mu_{\rm H}^{\rm HCP}(T) = \mu_{\rm H}^{\rm liq}(T) \\ \mu_{\rm Mg}^{\rm HCP}(T) = \mu_{\rm Mg}^{\rm liq}(T) \end{cases}$$
(28)

Sposoby obliczenia potencjałów chemicznych w tym układzie opisane są równaniami (18), (19), (24) i (25). Wyniki rozwiązania dla analizowanego zakresu stężenia przedstawiono na rys.8. Jak wynika z tego rozwiązania, temperatura krystalizacji czystego magnezu jest równa 923.0 K.



*Rys. 6. Równowagowa rozpuszczalność wodoru w ciekłym magnezie w zależności od temperatury i ciśnienia (wykres obejmuje zakres temperatury cieczy metastabilnej)* 



*Rys. 7. Równowagowa rozpuszczalność wodoru w roztworze stałym na bazie magnezu HCP w zależności od temperatury i ciśnienia (wykres obejmuje zakres temperatury metastabilnej fazy HCP)* 



Rys. 8. Przebieg temperatury likwidus i solidus w układzie dwuskładnikowym Mg-H (wykres zawiera zakres równowagi metastabilnej – poniżej temperatury równowagi eutektycznej)

Przykład obliczeń fragmentu diagramu fazowego układu Mg-H dla ciśnienia 0,1 MPa od strony bogatej w Mg za pomocą oprogramowania Pandat w wersji 2020 w zestawieniu z publikowanymi danymi eksperymentalnymi pokazano na rys. 9.



Rys. 9. Przykład fragmentu diagramu fazowego układu Mg-H od strony bogatej w Mg dla ciśnienia 0,1 MPa w zestawieniu z literaturowymi danymi eksperymentalnymi: • [20], ◆ [21], ■ [22], \* [23]

#### 6. Analiza wyników

Jak wynika z rys. 9, fragment diagramu fazowego układu podwójnego Mg-H od strony bogatej w magnez, obliczony dla ciśnienia 1 bara na podstawie danych otrzymanych w wyniku przeprowadzonej re-optymalizacji opisu termodynamicznego układu Mg-H, jest zgodny ze znanymi wynikami literaturowymi i danymi doświadczalnymi.

Na podstawie wyników wyznaczania granic rozpuszczalności wodoru w fazach skondensowanych w układzie Mg-H, przedstawionych na rys. 6 - rys.8, opracowano fragmenty diagramu fazowego, zawierające obszar trójfazowej równowagi niezmiennej "ciecz  $\leftrightarrow$  HCP + gaz" w układzie Mg-H dla ciśnienia 1, 10 i 100 MPa. Równowagę tego typu, wzorując się na źródłach literaturowych, nazwano gazowo-eutektyczną (gazo-eutektyczną) ze względu na podobieństwo mechanizmu tworzenia się struktury gazarów do mechanizmu krystalizacji eutektycznej [11, 24]. Wyniki obliczeń przedstawiono na rys. 10. Współrzędne punktów potrójnych dla tych warunków zestawiono w tabeli 1.



Rys. 10. Diagramy równowagi trójfazowej "roztwór ciekły (L)  $\leftrightarrow$  gaz (G) + roztwór stały (HCP)" w układzie Mg-H: równowaga stabilna dla ciśnienia 1 MPa (a) i 10 MPa (b) oraz równowaga metastabilna dla 100 MPa (c)

Ciśnienie,	Temperatura,	Max. rozpuszczalność wo-	Stężenie wodoru w punk-		
MPa	K	doru w HCP-Mg, % at.	cie potrójnym, % at.		
1	922.4	0.22	0.29		
10	921.2	0.69	0.91		
100	917.0	2.07	2.83		

Tabela 1 Wpływ ciśnienia na warunki równowagi trójfazowej " $L \leftrightarrow HCP + gaz$ "

Dla ciśnienia 100 MPa, jak było zaznaczone w rozdziale 3, równowaga trójfazowa ma charakter metastabilny, ponieważ już w temperaturze 919 K stop o stężeniu wodoru na poziomie 2.83% at. w stanie stabilnym będzie składał się z roztworu stałego HCP i wodorku magnezu MgH<sub>2</sub>.

## 7. Wnioski końcowe

Na podstawie dostępnych danych literaturowych, opisów termodynamicznych i wyników eksperymentalnych przeprowadzono re-optymalizację opisu termodynamicznego układu Mg-H metodą CALPHAD. Na podstawie uzyskanego opisu termodynamicznego przygotowano wykres termodynamiczny fragmentu układu podwójnego Mg-H od strony bogatej w Mg dla ciśnienia 0,1 MPa. Proponowany wykres jest zgodny z przedstawionym wcześniej wynikami innych autorów.

Za pomocą techniki CALPHAD przeprowadzono prognozowanie granic rozpuszczalności wodoru w roztworze ciekłym Mg-H i w roztworze stałym na bazie HCP-magnezu dla ciśnienia 1, 10 i 100 MPa dla stanu stabilnego i metastabilnego.

Przeanalizowano wpływ ciśnienia na warunki równowagi trójfazowej "roztwór ciekły ↔ gaz + roztwór stały (HCP)" w tym układzie. Wyznaczono zawartość wodoru w roztworze stałym i roztworze ciekłym w warunkach równowagi trzech faz.

Jak wskazują wyniki tej symulacji, dla ciśnienia 100 MPa powyższa równowaga trójfazowa ma charakter metastabilny, a w układzie stabilnym w tym warunkach występują dwie fazy stałe: roztwór stały wodoru w magnezie HCP i wodorek magnezu MgH<sub>2</sub>.

## Podziękowanie

Niniejsza praca powstała w ramach realizacji projektu "Teoretyczne i metodologiczne aspekty oddziaływania wzajemnego w układzie metal-gaz w syntezie i umacnianiu wysokoporowatych ukierunkowanych struktur metalowych wytwarzanych metodami ciekło-fazowymi", finansowanej przez Narodowe Centrum Nauki na lata 2019-2022 w ramach Programu OPUS16 (Nr UMO-2018/31/B/ST8/01172) 18.18.170.06640.

#### Literatura

- [1] Shapovalov, V.I. & Serdiuk, N.P. O diagramme sostoyaniya sistemy mied'-vodorod. *Izvesiya VUZ-ov, Tsvetnaya Metallurgiya*, nr 2, pp. 90-93.
- [2] Shapovalov, V.I. Gazoarmirovannye materialy (gazary) 30-letnij put' problem i progressa. *Metall i lit'e Ukrainy*, 2011, No 3 (214), pp. 3-11.
- [3] Drenchev, L., Sobczak, J.J. Gasars. A specific class of porous materials (Advanced porous materials by knowledge-based design). Warsaw, Motor Transport Institute, Krakow, Foundry Research Institute. 2009. 98 str.
- [4] Sieverts, A. Absorption of Gases by Metals, Zeitschrift für Metallkunde, Vol. 21, 1929, pp. 37-46.
- [5] Nakajima, H. (2007). Fabrication, properties and application of porous metals with directional pores. Progress in Materials Science. Vol. 52, pp. 1091-1173, doi:10.1016/j.pmatsci.2006.09.001
- [6] Shapovalov, V.I., Semik, A.P. & Timchenko, A.G. (1993). On the solubility of hydrogen in liquid magnesium. *Izvestia Akademii nauk SSSR. Metally.* No. 3, p. 25-28
- [7] San-Martin, A. & Manchester F.D. (1987). The H-Mg (Hydrogen-Magnesium) System. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, Vol. 8, No, 5, p. 431-437.
- [8] Zeng, K., Klassen, T., Oelirich, W. & Bormann, R. (1999). Critical assessment and thermodynamic modeling of the Mg-H system. *International Journal of Hydrogen Energy*, 24, pp. 989-1004.
- [9] Lukas, H., Fries, S.G., Sundman, B. (2007). Computational Thermodynamics. The Calphad Method, Cambridge University Press, ISBN 0521868114, 9780521868112.
- [10] Joubert, J.-M. (2012). CALPHAD Modeling of Metal–Hydrogen Systems: A Review. JOM, Vol. 64, No 12, p. 1438-1447.
- [11] Shapovalov, V.I. Legirovanie vodorodom. Dnepropetrovsk, Żurfond, 2013, 385 s. (w języku rosyjskim).
- [12] Abdessameud, S., Mezbahul-Islam, M., Medraj, M. Thermodynamic Modeling of Hydrogen Storage Capacity in Mg-Na Alloys. 2014, ID 190320, p. 1-16, DOI: 10.1155/2014/190320
- [13] Ellinger, F.H., Holley Jr., C.E., McInteer, B.B., Pavone, D., Potter, R.M., Staritzky, E. & Zachariasen, W.H. (1955). The Preparation and Some Properties of Magnesium Hydride, *J. Am. Chem. Soc.*, 77(9), p. 2647-2648. DOI: doi.org/10.1021/ja01614a094.
- [14] Baran, A., & Polański, M. (2020). Magnesium-Based Materials for Hydrogen Storage—A Scope Review, Materials, 13, 3993, p. 1-55. DOI: 10.3390/ma13183993.
- [15] Dinsdale, A.T. (1991). SGTE data for pure elements, *Calphad.*, 15(4), pp. 317-425. DOI: 10.1016/0364-5916(91)90030-N.
- [16] Hallstedt, B. (1993). The Magnesium Oxygen system, *Calphad*, 17(3), pp. 281-286. DOI: 10.1016/0364-5916(93)90006-W
- [17] Hillert, M. (2001). The compound energy formalism, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 320, Issue 2, p. 161-176, DOI: 10.1016/S0925-8388(00)01481-X.
- [18] Glazov, V.M., Pavlova, L.M. (1988). Chimiceskaja termodinamika i fazowyje rawnowesia. Moskva, Metallurgia, 560 s. (w języku rosyjskim).
- [19] Zaharov, A.M. (1990). Diagrammy sostojania dvojnych i trojnych system. Moskva, Metallurgia, (w języku rosyjskim).
- [20] Koeneman, J., Metcalfe, A.G. (1959). The Solubility of Hydrogen in Magnesium, Trans. ASM, 51, p. 1072–1082.
- [21] Huang, Y.C., Watanabe, T., Komatsu, R. (1973). Hydrogen in Magnesium and its Alloys, In: Proc. 4th Inter. Conf. Vacuum Metallurgy, Tokyo, p. 176-179.
- [22] Popovic, Z.D., Piercy, G.R. (1975). Measurement of the solubility of hydrogen in solid magnesium. Metallurgical Transactions A, 6 (10), pp. 1915-1917. DOI: 10.1007/BF02646856.
- [23] Shapovalov, V., Serdyuk, N., Semik A. (1981). Magnesium-hydrogen and aluminum-hydrogen phase diagrams, Dopovidi Akademii Nauk Ukrains'koi RSR Seriya A: Fiziko-Matematichni ta Tekhnichni Nauki, vol. 6, pp. 99–101.
- [24] Sobczak, J.J, Sobczak N., Drenchev, L. (2020). Metale o ukierunkowanej porowatości. Kraków, Wydawnictwa AGH. 106 str.

## THERMODYNAMIC ANALYSIS OF THE EFFECT OF PRESSURE ON THREE-PHASE EQUILIBRIUM "LIQUID-HCP-GAS" IN THE Mg-H SYSTEM

#### Abstract

The possibility of using thermodynamic functions to determine hydrogen solubility limits for a range of concentrations close to the triple point in the Mg-H system is presented. Based on available literature data and our own calculations, re-optimization of the thermodynamic description of the Mg-H system has been carried out by the CALPHAD method. The developed thermodynamic scheme of the magnesium-rich part of the binary system Mg-H for the pressure of 0.1 MPa is in agreement with the available literature data. Furthermore, solubility of hydrogen in the Mg-H system for pressures of 1, 10 and 100 MPa was calculated. The influence of pressure on three-phase equilibrium conditions "liquid solution  $\leftrightarrow$  gas + solid solution" has been analyzed. Finally, the hydrogen content in the liquid and solid phases under gas-eutectic equilibrium conditions was determined.

Keywords: gasars, Mg-H system, gas-eutectic reaction, CALPHAD

# PROJEKTOWANIE PROCESU KSZTAŁTOWANIA OBROTOWEGO BLACH Z SUPERSTOPÓW NIKLU

SANDRA PUCHLERSKA<sup>1</sup>\*, KRZYSZTOF ŻABA<sup>1</sup>, TOMASZ PIEJA<sup>2</sup>, JAROSŁAW PYZIK<sup>3</sup>

<sup>1</sup> AGH Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
 <sup>2</sup> Pratt & Whitney Rzeszów, ul. Hetmańska 12, 035-078 Rzeszów
 <sup>3</sup> Sabre Polska, ul. Księdza Józefa Tischnera 8, 30-418 Kraków
 \* Kontakt korespondencyjny: <u>spuchler@agh.edu.pl</u>

#### Streszczenie

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań procesu kształtowania obrotowego, wspomaganego nagrzewaniem, elementów osiowosymetrycznych wykonanych ze stopu niklu Inconel 625. Zrealizowano badania materiału wsadowego, próby technologiczne procesu kształtowania obrotowego wspomaganego nagrzewaniem, badania geometrii produktów metodą skanowania 3D, właściwości mechanicznych oraz struktury produktów po próbach technologicznych. Wykorzystując metodologię planowania eksperymentów DoE wytypowano szereg parametrów kształtowania obrotowego, wspomaganego strefowym nagrzewaniem laserowym, determinujących uzyskanie wyrobu o wymaganej jakości w zakresie kształtu, wymiarów i powierzchni. Każdy wyrób został poddany ocenie jakościowej i ilościowej. Do oceny kształtu i wymiarów zastosowano metodę skanowania 3D z użyciem skanera Atos Core 300 firmy GOM oraz specjalistycznego oprogramowania Gom Inspect do analizy wyników pomiarów i porównań z modelem CAD.

Slowa kluczowe: Stopy Niklu, DoE, Flow Forming, Shear Forming, Skanowanie 3D

## 1. Wprowadzenie

#### 1.1. Charakterystyka procesu kształtowania obrotowego

Kształtowanie obrotowe znane jest od czasów starożytnego Egipcie gdzie rozwijano sztukę garncarstwa przy użyciu koła garncarskiego. Na początku XX wieku proces silnie ewoluował, lecz wciąż był uznawany za swoistego rodzaju sztukę. Dopiero w połowie XX wieku wzrastające zapotrzebowania przemysłu lotniczego na skrócenie czasu produkcji i elementy o wąskich tolerancjach wymiarowych, przyniosło znaczące usprawnienia w procesie, w tym automatyzację, czy zwiększoną moc maszyn formujących. Chociaż wspomniane zmiany przyniosły znaczną poprawę jakości produkowanych części, proces do niedawna nie przynosił jakiejkolwiek lub niewielką zmianę w stosunku do pierwotnej konfiguracji. Jednak

w ostatnim dziesięcioleciu pojawiły się unowocześnienia procesu technologicznego. Są to między innymi elastyczne metody kształtowania obrotowego, asymetryczne oraz na gorąco. Podjęto również próby robotyzacji stanowisk w celu zwiększenia wydajności procesu [1].

Kształtowanie obrotowe odnosi się do grupy procesów formowania, które pozwalają na osiowosymetrycznych wytwarzanie cienkościennych, komponentów metalicznych. Podstawowa technika kształtowania obrotowego, wspólna dla tej grupy procesów, polega na zaciśnięciu półwyrobu z blachy na wzorniku i stopniowym formowaniu półwyrobu za pomocą narzędzia w pojedynczym etapie lub w kilku krokach. Sprzęt do formowania obrotowego oparty jest na technologii tokarki z niewielkimi modyfikacjami. Narzędzia to często różne typy rolek sterowanych ręcznie lub hydraulicznie. Kształtowanie obrotowe zazwyczaj realizuje się w temperaturze pokojowej, jednakże proces w podwyższonej temperaturze wykonuje się w przypadku elementów o grubym przekroju lub stopów o niskiej plastyczności. Kształtowanie obrotowe ma zastosowanie do wytwarzania skomplikowanych kształtów, ekonomicznie nieuzasadnionych za pomocą innych technik. Proces jest przeważnie stosowany w produkcji jednostkowej lub małoseryjnej [2], [3].

Termin kształtowanie obrotowe odnosi się do dwóch głównych procesów: konwencjonalnego wyoblania (rys. 1a) oraz zgniatania obrotowego (rys. 1b). Wspólną cechą tych procesów jest możliwość wytwarzania cienkościennych, osiowosymetrycznych części. ścianki uformowanej Natomiast główna różnica wynika Z grubości części. W konwencjonalnym wyoblaniu, grubość ścianki pozostaje niezmienna<sup>1</sup> w całym procesie, a zatem końcowa grubość ścianki uformowanej części jest równa grubości półfabrykatu. Podczas zgniatania obrotowego grubość ścianki ulega redukcji.



*Rys. 1. Wyoblanie (a), kolorem czarnym oznaczona blacha wsadowa, kolorem niebieskim produkt. Zgniatanie obrotowe (b), kolorem czarnym oznaczona blacha wsadowa, kolorem szarym produkt [2]* 

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> W przybliżeniu. Podczas procesu może pojawić się mała, niezamierzona zmiana grubości ścianki.

Klasyfikacja trzech głównych procesów określanych mianem kształtowania obrotowego jest powszechnie akceptowalna. Jedyną zestandaryzowaną nomenklaturę uwzględnia niemiecka forma DIN 8582, w której procesy są klasyfikowane ze względu na chwilowe naprężenia wewnętrzne, które powodują uplastycznienie materiału. Zgodnie z tym standardem, Lange [4] opisał konwencjonalne wyoblanie jako proces o stanie naprężeń rozciągająco – ściskających, zaliczając go do grupy wraz z procesami gięcia, czy głębokiego tłoczenia. Z drugiej strony zgniatanie obrotowe określane jest jako proces o stanie naprężeń ściskających wraz z procesem walcowania. Kalakjian [5] sklasyfikował ogólnie wszystkie procesy formowania i umieścił zarówno wyoblanie, jak i zgniatanie obrotowe w grupie procesów formowania blach metalicznych wraz ze zginaniem i głębokim tłoczeniem.

W literaturze związanej z kształtowaniem obrotowym trudno o publikację, która wyraźnie porównywałaby mechanizmy konwencjonalnego wyoblania i zgniatania obrotowego. W wielu przypadkach, można jednak znaleźć doniesienia na temat mechaniki obu procesów. Na tej podstawie, stwierdzono, że trudno jest zdefiniować jednoznaczny podział ze względu na mechaniką obydwu procesów. Po raz pierwszy zauważyli to Avitzur i Yang [6]. Zaobserwowali, że mechanizm odkształcenia w zgniataniu obrotowym nie jest czystym ścinaniem, lecz kombinacją ścinania i gięcia. Deformacja przy dużych kątach ścianek jest bliższa czystemu zginaniu niż ścinaniu, lecz dla małych kątów jest bliższa czystemu ścinaniu. Sortais wraz z zespołem [7] również wskazali, że mechanika tych dwóch procesów jest podobna. Prowadzili badania nad kształtowaniem obrotowym w różnych warunkach, ukierunkowane na poznanie mechaniki konwencjonalnego wyoblania. Quigley i Monaghan [8] przedstawili w swej pracy, że pierwsze przejście podczas wyoblania jest w rzeczywistości procesem zgniatania obrotowego. Swoje wnioski oparli na eksperymentach, modelach analitycznych oraz numerycznych. Kawai i Hayama [9] wykazali, że w procesie wyoblania geometria ścieżki narzędzia wpływa na ostateczną grubość produktu.

Slater [10] badał modele eksperymentalne i analityczne procesu, wykorzystywane do przewidywania sił formowania, odkształcalności granicznej, fałdowania i jakości powierzchni. Spur [11] i Lange [4] opisali niemiecka literaturę procesu, narzędzia i maszyny. Hagan oraz Jeswiet [12] przedstawili przegląd prac dotyczących wyoblania oraz zgniatania obrotowego. Zaprezentowali badania dokonane w tej dziedzinie jako tło do procesów przyrostowego formowania blach. Wong [13] przedstawił zasady procesu kształtowania obrotowego i opisał szczegółowo narzędzia oraz wyposażenie. Music z zespołem [2] skupili się na mechanice procesu kształtowania obrotowego.

Podczas formowania blachy stosuje się trzy rodzaje sterowania komputerowego. Komputerowe systemy sterowania numerycznego (ang. CNC – computer numerical control) i sterowania numerycznego (ang. NC – numerical control), które eliminują konieczność ręcznego obsługiwania procesu. Ścieżkę narzędzia można zaprogramować tak, aby dokładnie podążała drogą o określonej geometrii. Trzeci typ sterowania, programowalna kontrola numeryczna (ang. PNC – programmable numerical control) wykorzystuje technologię odtwarzania. W przypadku wyoblania, część można formować metodą tradycyjną (ręcznie). Ruchy operatora są rejestrowane, a następnie odtwarzane w celu utworzenia kolejnych elementów. Metoda ta wykorzystuje umiejętność wyszkolonego profesjonalisty oraz powtarzalność uzyskaną dzięki sterowaniu komputerowemu w celu szybszej produkcji [12].

Elementy wytwarzane na drodze kształtowania obrotowego obejmują części dla przemysłu motoryzacyjnego i lotniczego, przedmioty artystyczne, instrumenty muzyczne oraz naczynia. Są to również komponenty do silników odrzutowych oraz turbin wysokiego ciśnienia. Proces kształtowania obrotowego pozwala na wykonywania przedmiotów o średnicy od 3 mm do 10 m oraz o grubości od 0,4 do 25 mm [14].

Tłoczenie jest również wykorzystywane do wykonywania elementów osiowosymetrycznych, lecz proces kształtowania obrotowego posiada wiele zalet. Niewielka deformacja materiału pod rolką wymaga niskich sił formujących. Ponadto proste i niededykowane oprzyrządowanie zapewnia elastyczność i wykazuje potencjał do kształtowania wyrobów o dużej dokładności. Wreszcie, kształtowane obrotowo komponenty posiadają wysokiej jakości powierzchnię i zwiększoną wytrzymałość mechaniczną.

## 1.1.1. Wyoblanie

W konwencjonalnym procesie wyoblania arkusz blachy formowany jest w pożądany sposób bez zmiany grubości ścianki i z celowym zmniejszeniem średnicy na całej długości lub w określonych obszarach (rys. 2). Proces ten przeprowadza się za pomocą tylko jednej rolki lub innego narzędzia kształtującego. Jednakże w sytuacji, gdy obrabiany jest metal o wysokiej wytrzymałości, powstaje niepożądane, jednostronne obciążenie. W takich przypadkach muszą być zastosowane dwa narzędzia robocze, które są rozmieszczone przeciwstawnie, aby zrównoważyć obciążenie [3].



Wyoblanie realizuje się w jednym lub w wielu krokach, które stopniowo deformują arkusz blachy. Gdy blacha jest deformowana przez rolkę, w materiale generowane są naprężenia wewnętrzne (rys. 3).



Rys. 3. Naprężenia strefy roboczej w konwencjonalnym wyoblaniu [4]

Model tych naprężeń różni się w zależności od kierunku ruchu narzędzia (najczęściej rolki formującej), który przebiega albo w kierunku krawędzi półwyrobu, albo w kierunku wzornika. Gdy rolka porusza w kierunku krawędzi półwyrobu, generowane są naprężenia rozciągające promieniowe i ściskające obwodowe. Same naprężenia promieniowe spowodowałyby zmniejszenie grubości, ale są zrównoważone przez naprężenia obwodowe, prowadzące do stanu naprężeń, zbliżonego do czystego ścinania. W związku z tym, grubość jest utrzymywana na prawie stałym poziomie. W przypadku ruchu rolki formującej w kierunku wzornika, materiał gromadzi się przed narzędziem, wytwarzając ściskające naprężenia promieniowe i rozciągające naprężenia obwodowe [4].

Najczęstszymi defektami w procesie wyoblania są fałdowanie krawędzi, pęknięcia obwodowe oraz promieniowe. Fałdowanie krawędzi powodowane jest zbyt wysokimi

naprężeniami obwodowymi, ściskającymi kołnierz. W celu uniknięcia tego typu defektów należy stopniowo wprowadzać kombinację naprężeń rozciągających i ściskających. Runge [15] stwierdził, że tradycyjne wyoblanie musi być realizowane w kilku przejściach w celu wytworzenia części pozbawionej wady w postaci fałdowania krawędzi swobodnej. Ponadto, niepożądany jest również intensywny nacisk w dowolnym kierunku. Rozciągające naprężenia promieniowe o dużej wartości powodują pęknięcia obwodowe. Pęknięcia promieniowe mogą natomiast powstawać na skutek obwodowych naprężeń rozciągających lub przez kombinację obwodowych naprężeń ściskających i zginających.

#### 1.1.2. Zgniatanie obrotowe

W przeciwieństwie do konwencjonalnego wyoblania, zgniatanie obrotowe powoduje celową zmianę grubości ścianki półfabrykatu, podczas gdy średnica pozostaje stała, równa średnicy półfabrykatu (rys. 4).



Rys. 4. Schemat procesu kształtowania obrotowego [2]

Proces zgniatania obrotowego ewoluował ze względu na potrzebę zwiększenia mocy przy formowaniu grubszych i sztywniejszych materiałów [16]. Narzędzie w procesie ma kształt rolki, a ruch jest programowany tak, aby podążał za profilem powierzchni kształtowanej części [12]. Naprężenie styczne traci na znaczeniu w obszarze kołnierza, ponieważ odkształcenie pod powierzchnią narzędzia, ma w przeważającym stopniu postać ścinającą. W idealnym procesie formowania nie występuje promieniowe przemieszczenie materiału [17]. W rezultacie kołnierz pozostaje równoległy do pierwotnej powierzchni krążka wsadowego, a zewnętrzna średnica pozostaje niezmieniona. Wyjątkiem od tej idealnej sytuacji są warunki under – spinning i over – spinning [12].

Ponieważ rolka śledzi kształt wzornika w ustalonej odległości, początkowa grubość półfabrykatu  $t_0$  jest zmniejszony do grubości  $t_1$ , przy czym końcowa grubość  $t_1$  jest związana z kątem ściany  $\alpha$  półproduktu, przez powszechnie znane twierdzenie sinusów<sup>2</sup>.

Materiał wsadowy do procesu może być płaskim, okrągłym lub kwadratowym arkuszem lub też wstępnie uformowanym w innym procesie półwyrobem. Formowanie jest realizowane w pojedynczym przejściu, często za pomocą jednej rolki, lub więcej w zależności od konfiguracji procesu i plastyczności obrabianego materiału. Dwie rolki instalowane naprzeciwko są sporadycznie stosowane do formowania materiałów o wysokiej wytrzymałości i dużej grubości. W podstawowej konfiguracji, środkowa sekcja arkusza blachy jest płaska, aby umożliwić zaciśnięcie blachy pomiędzy wzornik, a dociskacz.

W zgniataniu obrotowym, do wartości grubości, podyktowanej twierdzeniem sinusów (określanym jako zgniatanie obrotowe z przypadkiem czystego ścinania), blacha o dowolnym rozmiarze może być kształtowana bez tworzenia się defektów w postaci fałdowania, marszczenia i zginania kołnierza. Dzieje się tak, ze względu na stan czystego ścinania. Naprężenia wewnętrzne są ograniczone do strefy pod rolką, a kołnierz pozostaje praktycznie bez naprężeń. Odchylenie od twierdzenia sinusów poskutkuje pojawieniem się wad. W przypadku, gdy  $t_1 > t_0 sin\alpha$  (under – spinning) materiał w kołnierzu jest wciągany do wewnątrz. W ten sposób, kołnierz zagina się w kierunku rolki i może powodować marszczenie materiału. Natomiast, w przypadku, gdy  $t_1 < t_0 sin\alpha$  (over – spinning), materiał gromadzi się przed rolką, powodując wygięcie kołnierza w stosunku do rolki.

### 1.1.3. Alternatywne konfiguracje procesu kształtowania obrotowego

Konwencjonalne procesy kształtowania obrotowego są przeważnie realizowane na zimno, lecz w przypadku elementów o zwiększonej grubości lub materiałów o wysokiej wytrzymałości, aby zwiększyć ich odkształcalność, stosuje się nagrzewanie. Prowizoryczne podejście do kształtowania obrotowego na gorąco jest szeroko rozpowszechnione w przemyśle. W procesie nagrzewania blachy podczas kształtowania, wysoką temperaturę uzyskuje się stosując ręczne palniki acetylenowe. Taka metoda ma dużo wad. Temperatura obrabianego przedmiotu nie może być dokładnie kontrolowana, struktura może ulec niemonitorowanym transformacjom, a sam materiał może wejść w nieprzewidziane reakcje z atmosferą. Ponadto uformowana część musi być wielokrotnie mocowana, wyżarzana i

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> W dowolnym trójkącie iloraz długości dowolnego boku i sinusa kąta naprzeciw tego boku jest stały i równy długości średnicy okręgu opisanego na trójkącie,  $\frac{\alpha}{sin\alpha} = \frac{b}{sin\beta} = \frac{c}{sin\gamma} = 2R$ , gdzie *a*, *b* i *c* to boki trójkąta, a  $\alpha, \beta, \gamma$  to kąty naprzeciw danego boku trójkąta.

ponownie instalowana podczas procesu. Aby wyeliminować potrzebę ponownej instalacji elementu i uniknąć ryzyka związanego z nieprzewidzianymi zmianami materiałowymi, stosuje się metodę, z użyciem lasera oraz powietrza o temperaturze około 1700°C (rys. 5).



*Rys. 5. Formowanie obrotowe wspierane nagrzewaniem laserowym (a) [18], formowanie obrotowe wspierane gorącym powietrzem (b) [19]* 

Miejscowe nagrzewanie blachy za pomocą lasera, zapewniając kontrolowaną, zlokalizowaną metodę nagrzewania, zaproponowali Klocke i Wehrmeister [18] (rys. 5a). W tej konfiguracji punkt ogniskowej wiązki lasera przesuwa się po arkuszu, ogrzewając go tuż przed zetknięciem z rolką. Celem jest wytworzenie idealnego pola temperatury dla materiału, ukierunkowanego na zmniejszenie zarówno granicy plastyczności, jak i stopnia utwardzenia odkształceniowego, występującego podczas procesu formowania. Dlatego też, półfabrykat jest wstępnie nagrzewany za pomocą lasera w celu zmniejszenia gradientów temperatury w komponencie. Podczas odkształcania parametry procesu (prędkość obrotowa, posuw) i położenie plamki lasera w stosunku do rolki formującej, są skonfigurowane w taki sposób, że w strefie formowania zapewnione jest równomierne ogrzewanie przez całą grubość materiału. Poprawia to odkształcalność, która jest kluczowa dla pozostałych etapów operacji formowania.

Wysoka gęstość mocy lasera sprawia, że jest to urządzenie szczególnie właściwe do szybkiego i precyzyjnego dostarczania ciepła. Główną zaletą w stosunku do konwencjonalnych wariantów procesu jest ciepło stosowane krótko na obszarze, w którym jest potrzebne. W rezultacie obrabiany półfabrykat pozostaje praktycznie wolny od obciążenia termicznego. Sterowanie generowanej przez laser temperatury w obiegu zamkniętym, umożliwia generowanie określonego pola temperatury w strefie formowania z dobrą regularnością poziomu dostarczanego ciepła. Powyższe aspekty tłumią negatywne skutki wpływające na strukturę materiału, zapewniając jednolitą jakość elementu. Obiecujące wyniki

osiągnięto również w procesach przeróbki z nagrzewaniem laserowym stopu tytanu (TiAl<sub>6</sub>V<sub>4</sub>), poprzez zmniejszenie maksymalnej siły formowania o 20% [18], [20].

Autorzy [18] stwierdzili, że dzięki zastosowaniu nagrzewania laserowego, skuteczne staje się formowanie materiałów trudno odkształcalnych, takich jak tytan, stal nierdzewna i nikiel. Stal nierdzewną formowano z powodzeniem, ze wzrostem odkształcalności o 15 – 25% i redukcją umocnienia odkształceniowego do 40%. Uzyskano również wysoką jakość powierzchni. Autorzy nie wspominają o wadach tego procesu, jednak intensywne gradienty cieplne spowodowane miejscowym ogrzewaniem mogą potencjalnie powodować generację wysokich naprężeń szczątkowych i wynikowo wpływać na geometrię produktu, zarówno w trakcie procesu jak i po zakończeniu formowania. Kontrolowanie temperatury przedmiotu obrabianego jest zadaniem niełatwym, przy zlokalizowanym ogrzewaniu i skomplikowanych stanach nieustalonych termicznie.

Potencjał technologii formowania obrotowego z nagrzewaniem laserowym został potwierdzony przez Romero z zespołem [21] podczas badań realizowanych na stali o wysokiej wytrzymałości. Dzięki procesowi wspieranego nagrzewaniem laserowym, siły formowania zmniejszono maksymalnie o 20%. Podczas badań eksperymentalnych, zespół Romero dowiódł, że położenie ogniska lasera względem rolki kształtującej jest kluczowe dla skutecznego i efektywnego wykorzystania zalet tego sposobu nagrzewania [22].

W innej pracy [21] autorzy zasugerowali również stosowanie ognisk laserowych na większą skalę, aby ogrzać całą strefę formowania podczas procesu lub dobierać niskie prędkości procesu, wykorzystując w ten sposób przewodzenie ciepła w obrabianym przedmiocie. Metoda ta ma wady: konieczność stosowania długiego czasu nagrzewania oraz wpływ temperatury na mikrostrukturę materiału [22].

W wyniku prac Romero i zespołu powstało alternatywne rozwiązanie [22], w którym plamka lasera śledzi miejsce formowania w zależności od wykonywanej obróbki. To podejście jest przedmiotem ostatnich prac mających na celu wyeliminowanie wad. Oczekuje się zatem, że można wykorzystać pełną wydajność procesu wieloetapowego formowania obrotowego wspomaganego laserem przy ograniczeniu wprowadzanej ilości ciepła do minimum.

Inne podejście zaproponował Mori wraz z zespołem [19] w którym zamknął układ kształtowania obrotowego w komorze i użył gorącego powietrza do nagrzewania aluminium. Taka konfiguracja procesu została opracowana specjalnie do formowania elementów wsadowych wykonanych z odlewniczych stopów aluminium, które ze względu na strukturę i powierzchniowe wady odlewnicze są materiałami trudnymi do przetwarzania. Autorzy

twierdzą, że stosowanie zgniatania obrotowego w połączeniu z podgrzewaniem do wysokiej temperatury eliminuje wszelkie wady powierzchni formowanego obiektu.

#### 2. Metody badań

Procedurę badawczą przyjętą w pracy podzielono na: badania materiału wsadowego, badania procesu kształtowania obrotowego, badania wyrobów po procesie kształtowania obrotowego oraz analizę wyników badań eksperymentalnych.

#### 2.1. Badania materiału wsadowego

Materiał do badań stanowił superstop Inconel 625 dostarczony w postaci blach o grubości 3,7 mm. W ramach badań materiału wsadowego wykonano analizę składu chemicznego metodą atomowej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzaniem plazmowym ICP.

Następnie zrealizowano statyczną próbę jednoosiowego rozciągania na maszynie wytrzymałościowej Zwick/Roell Z050 według normy PN-EN ISO 6892-1:2020-05. Próbki rozciągano w trzech kierunkach 0°, 45° oraz 90° względem kierunku walcowania blachy w celu określenia anizotropii materiału. Do rejestracji i analizy wyników posłużył program testXpert II. Dane wprowadzono do programu Excel. Wygenerowano krzywe rozciągania naprężenie – odkształcenie materiału wsadowego dla trzech kierunków rozciągania względem kierunku walcowania blachy oraz wykresy słupkowe wyników.

Badania strukturalne materiału wsadowego zrealizowano według standardowej procedury wykonywania zgładów metalograficznych przeznaczonych do badań za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego. Próbki wycięto z blachy za pomocą przecinarki laboratoryjnej Struers, szlifowano, zatopiono w żywicy, polerowano i obserwowano przekroje poprzeczy oraz równoległy. Oględzin dokonano za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego Hitachi SU – 70. Zdjęcia struktury zarejestrowano, a następnie poddano obróbce i interpretacji w autorskim programie Structure Processor, przeznaczonym do przetwarzania i analizy obrazów, w szczególności zdjęć struktur materiałów metalicznych. Wygenerowano raporty zawierające informacje o geometrii obiektów w formacie .csv. Określono wielkość ziaren. Wyniki przedstawiono w postaci wykresów pudełkowych w programie Excel.

## 2.2. Badania procesu kształtowania obrotowego

Proces wytwarzania docelowego elementu podczas prób technologicznych był realizowany w warunkach przemysłowych, w trzech etapach, na urządzeniu firmy Leifeld, będącym na wyposażeniu P&W Rzeszów, przeznaczonym do kształtowania obrotowego części osiowosymetrycznych. Pierwszy z etapów to wyoblanie, wykonywane na powierzchni stożkowej, drugi to zagniatanie obrotowe, a więc formowanie materiału do powierzchni walcowej (pionowej w opisywanym przypadku), natomiast trzeci to wygładzanie, czyli etap zakańczający proces, ukierunkowany na uzyskanie odpowiedniej powierzchni i przyleganie materiału do wzornika.

Ze względu na brak satysfakcjonujących wyników kształtowania obrotowego na zimno podjęto próbę formowania wspomaganego nagrzewaniem. Po ustaleniu optymalnej temperatury kształtowania na podstawie dotychczasowych doświadczeń oraz analizy literaturowej, przeprowadzono testy różnych metod nagrzewania materiału podczas formowania. Do rozważań wytypowano i przyjęto: kształtowanie krążków blachy z nagrzewaniem laserowym oraz kształtowanie płaskich krążków blachy z nagrzewaniem indukcyjnym.

Materiał wsadowy stanowiły wytłoczki o średnicy zewnętrznej równej 400 mm, średnicy wewnętrznej równej 212,5 mm, wysokości równej 93,9 mm, wytworzone na prasie hydraulicznej SMG – 260 o maksymalnej sile docisku 100 T. W kolejnym kroku wyznaczono strategię formowania obrotowego wstępnie przetłoczonego półproduktu, na podstawie matematycznego modelowania z wykorzystaniem oprogramowania Impetus. Próby kształtowania półproduktów z nagrzewaniem laserowym realizowano w warunkach przemysłowych na wyposażonym w laser półprzewodnikowy firmy Laserline GmbH (rys. 6). Kąt padania promienia lasera wynosił 135°, natomiast obszar plamki lasera miał kształt prostokąta o szerokości od 10 do 40 mm.



*Rys. 6. Rysunek techniczny wytłoczki (a), stanowisko do kształtowania obrotowego wsadu z nagrzewaniem laserowym (b)* 

Zaprojektowano eksperyment weryfikujący optymalne parametry kształtowania obrotowego wytłoczki ze stopu Inconel 625, wspomaganego nagrzewaniem laserowym, w celu uzyskania osiowosymetrycznego produktu o zróżnicowanej grubości. Bazując na wynikach obszernych badań kształtowania obrotowego na zimno i z nagrzewaniem laserowym, które, co prawda, nie przyniosły oczekiwanych rezultatów, ale umożliwiły określenie warunków brzegowych oraz wytypowanie kluczowych parametrów procesu, zdecydowano się przeprowadzić eksperyment dla trzech czynników na ustalonych dwóch poziomach. Jako czynniki wybrano prędkość obrotową wzornika (R), prędkość posuwu rolki (S) i nagrzewanie materiału (H). Zaplanowano eksperyment  $2_{III}^{3-1}$ . Jako wartość wyjściową dla ustalania poziomów parametrów przyjęto parametry próby referencyjnej P<sub>0</sub> jako:  $R_0 = 220 \ obr/min \ i \ S_0 = 20 \ mm/min, H_0 = 0$ . Do planu eksperymentu przyjęto poziomy zwiększone w stosunku do wartości referencyjnych o 15% dla prędkości obrotowej i 20% dla posuwu oraz zwiększone o 50% zarówno dla prędkości obrotowej jak i dla posuwu. Zróżnicowany przyrost dla wartości pierwszego poziomu wynika z potrzeby zbadania wpływu współczynnika posuwu (f), definiowanego jako stosunek posuwu do prędkości obrotowej. Przy równych procentowych przyrostach wartości dla poziomów referencyjnych, wartość współczynnika posuwu w trzech przypadkach wyniosłaby tyle samo. Czynnik nagrzewania występuje na dwóch poziomach – zastosowanie nagrzewania (1) lub jego brak (0). Parametry nagrzewania laserowego były następujące: kąt padania promienia lasera, kształt plamki lasera i moc lasera. Poziomy czynników przedstawiono w tabeli 1. Plan prób oraz próbę referencyjną przedstawiono w tabeli 2.

Czynnik	Poziom 1	Poziom 2				
S	$S_1 = 1, 2S_0 = 36 \text{ mm/min}$	$S_2 = 1, 5S_0 = 45 \text{ mm/min}$				
R	$R_1 = 1,15R_0 = 253 \text{ obr/min}$	$R_1 = 1, 5R_0 = 330 \text{ obr/min}$				
Н	1	0				

Tabela 1. Poziomy czynników

Tabela 2. Plan prób i próba referencyjna

Próba	S (mm/min)	R (obr/min)	Н	f (S/R) (mm/obr)
P <sub>0</sub>	30	220	0	0, 136
P <sub>1</sub>	36	253	0	0, 142
P <sub>2</sub>	36	330	1	0, 109
P <sub>3</sub>	45	253	1	0, 177
P <sub>4</sub>	45	330	0	0, 136

Po zrealizowaniu prób, produkty poddano kontroli wymiarów i geometrii.

## 2.3. Badania wyrobów po próbach technologicznych

Zrealizowano badania kształtu i wymiarów wyrobów. Do kontroli kształtu i wymiarów, w tym wyznaczenia rozkładu grubości detalu wykorzystywano techniki optycznego, przestrzennego skanowania 3D. Analizy geometrii produktów zostały wykonane za pomocą skanera 3D GOM Atos Core 300 z dokładnością 0,018 mm, deklarowaną przez producenta. Na rys. 7 przedstawiono schemat stanowiska pomiarowego oraz przykładowy pomiar geometrii.



Rys. 7. Stanowisko przeznaczone do skanowania przestrzennego (a), przykładowy pomiar geometrii wyrobu (b)

Pliki w postaci chmury punktów, otrzymane po skanowaniu 3D poddano triangulacji, dla każdego wygenerowano siatkę 3D i utworzono pliki w formacie STL, za pomocą programu GOM Scan. W kolejnym etapie analiz skany produktów po próbach technologicznych

porównywano z plikiem CAD w celu weryfikacji odchyleń geometrii produktów od wartości nominalnych. W tym celu wykorzystano komercyjne oprogramowanie GOM Inspect. Skany produktów po badaniach przemysłowych analizowano pod względem odchyleń powierzchni i grubości od wartości nominalnych. Otrzymano wyniki w postaci kolorowych map odchyleń od wymaganych wartości. W przypadku globalnych porównań powierzchni skanów 3D z modelem CAD wygenerowano następujące parametry produktów: maksymalne dodatnie odchylenie powierzchni, maksymalne ujemne odchylenie powierzchni, średnie odchylenie powierzchni, średniokwadratowe odchylenie powierzchni. Dane interpretowano w zakresie  $2\sigma$ . W przypadku globalnych porównań grubości skanów 3D z modelem CAD wygenerowano: maksymalne dodatnie największe odchylenie grubości, maksymalne ujemne odchylenie grubości, średnie odchylenie grubości, średniokwadratowe odchylenie grubości oraz procentowy wskaźnik pomiarów poza tolerancją. Dane interpretowano w zakresie  $2\sigma$ . W kolejnym kroku wyznaczono pięć stref produktu (Z1 – Z5), charakteryzującymi się różnymi tolerancjami wymiarowymi dla określonych grubości nominalnych produktu. Tolerancje określono na podstawie rysunku technicznego produktu. Na rys. 8a przedstawiono charakterystyczne obszary tolerancji. Dla każdej ze stref wyznaczono kolorowe mapy odchyleń od grubości, uwzględniające tolerancje. Następnie wygenerowano dane dla każdej ze stref: maksymalne dodatnie największe odchylenie grubości, maksymalne ujemne odchylenie grubości, średnie odchylenie grubości, średniokwadratowe odchylenie grubości oraz procentowy wskaźnik pomiarów poza tolerancją. Dane interpretowano w zakresie  $2\sigma$ .

Potem wyznaczono dwie strefy produktu, Z1 (rys. 8a) i Z6 (wewnętrzna powierzchnia produktu), charakteryzujące się różnymi tolerancjami powierzchni, zdefiniowanymi wymaganiami dotyczącymi średnicy. W kolejnym etapie, dla każdej ze stref wygenerowano dane: maksymalne dodatnie odchylenie powierzchni, maksymalne ujemne odchylenie powierzchni, średnio dchylenie powierzchni, średniokwadratowe odchylenie powierzchni. Dane interpretowano w zakresie  $2\sigma$ .

Otrzymane w wyniku kształtowania obrotowego wyroby poddano także badaniom właściwości mechanicznych oraz obserwacjom mikroskopowym na próbkach pobranych z trzech stref zaznaczonych na schemacie (rys. 8b).



Rys. 8. Charakterystyczne strefy wyrobu o określonej grubości i zróżnicowanej tolerancji (a), miejsca poboru próbek do badań mechanicznych (b)

Próbki przeznaczone do badań struktury przygotowano według metodyki jak dla próbek wykonanych z materiału wsadowego.

Ze względu na geometrię produktu i brak możliwości przygotowania znormalizowanych próbek do badań właściwości mechanicznych, próbki wykonano według metodyki przedstawionej w pracy [23]. Sporządzono płaskie próbki o długości całkowitej 47 mm, długości bazy 9,5 mm oraz szerokości 6 mm przeznaczone do rozciągania w maszynie wytrzymałościowej, wyposażonej w odpowiednio przystosowane szczęki. Do rejestracji i analizy wyników posłużył program testXpert II. Następnie dane wprowadzono do programu Excel. Wygenerowano wykresy słupkowe średnich wyników.

### 3. Wyniki badań

## 3.1. Wyniki badań materiału wsadowego i ich analiza

Skład chemiczny materiału przeznaczonego do badań, superstopu Inconel 625, przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Skład chemiczny stopu Inconel 625											
Ni	Cr	F	Mo	Nb	С	Mg	Si	Р	Al	Ti	Co
59,0	21,0	4,95	8,85	3,15	0,1	0,45	0,15	0,001	0,40	0,38	1,0

Skład chemiczny materiału nie odbiegał od nominalnego ujętego w normie UNS N06625. Na rys. 9 zestawiono porównanie wyników właściwości mechanicznych materiału wsadowego.



Rys. 9. Granica wytrzymałości na rozciąganie materiału w zależności od kierunku rozciągania (a), granica plastyczności materiału w zależności od kierunku rozciągania (b), maksymalne wydłużenie materiału w zależności od kierunku rozciągania (c)

Na rys. 10 przedstawiono wybrane zdjęcia wykonane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego.



Rys. 10. Zdjęcia SEM materiału. Przekrój poprzeczny (a-b), przekrój równoległy (c-d)



Na rys. 11 przedstawiono wykresy zawierające dane charakterystycznych parametrów ziaren struktury materiału wsadowego, określone w programie Structure Processor.

Rys. 11. Przybliżona wielkość ziarna (a) oraz średnie pole ziarna (b) dla materiału wsadowego, w zależności od kierunku obserwacji próbek

Analizując wyniki badań mikrostruktury materiału wsadowego stwierdzono, że średnie pole ziaren zarówno w przypadku próbek pobranych w kierunku równoległym, jak i prostopadłym różni się od siebie w minimalnym stopniu. Średnia wielkość ziaren w przypadku próbek pobranych w kierunku prostopadłym jest mniejsza o 1,15% od średniej wielkości ziaren próbek pobranych w kierunku równoległym. Natomiast przybliżona średnica ziaren jest w przypadku próbek pobranych w kierunku prostopadłym o 1% większa, niż w przypadku próbek pobranych w kierunku równoległym. W strukturze można rozróżnić bliźniaki wyżarzania. Jest to charakterystyczny element struktury stopów o budowie austenitycznej. Charakteryzuje je sieć o małej energii błędu ułożenia, co skutkuje dużą częstotliwością występowania błędów ułożenia, a tym samym opornością na odkształcenie plastyczne.

## 3.2. Wyniki badań wyrobów po próbach technologicznych i ich analiza

Na rys. 12 przestawiono mapy obszarów produktów spełniających tolerancje (kolor zielony) oraz te, nie mieszczące się w granicach dopuszczalnej tolerancji (kolor czerwony) z prób z tabeli 2.



Rys. 12. Obszary produktów po próbach technologicznych mieszczące się w zadanych tolerancjach

Analizując mapę odchleń geometrii od nominalnej (rys. 12) można zauważyć, że parametry prób  $P_2$  oraz  $P_3$  dały wyniki najbardziej zgodne z założoną tolerancją nominalną. Próba  $P_1$  okazała się być próbą o najmniej korzystnych parametrach procesu, sądząc po najmniejszej zgodności produktu z założoną tolerancją wymiarową.

## 3.3. Wyniki badań materiału po próbach technologicznych i ich analiza

Po zrealizowaniu badań nieniszczących na produktach po próbach technologicznych, a więc wizualnej kontroli jakości oraz geometrycznej kontroli jakości, wykonano testy właściwości mechanicznych oraz badania struktury.

Na rys. 13 zestawiono porównanie średnich wyników właściwości mechanicznych materiału dla wszystkich prób po odkształceniu plastycznym w zależności od stopnia odkształcenia produktu.


*Rys. 13. Granica wytrzymałości na rozciąganie materiału w zależności od stopnia odkształcenia (a), granica plastyczności materiału w zależności od stopnia odkształcenia (b)* 

Próbki do badań pobrano z trzech stref reprezentatywnego produktu (rys. 8b). Każda ze stref charakteryzowała się różnym stopniem odkształcenia. Co oczywiste, wartości granicy wytrzymałości na rozciąganie oraz granicy plastyczności wzrastały wraz ze stopniem odkształcenia. Inconel 625 jest materiałem wysoce wrażliwym na umocnienie odkształceniowe. Maksymalna granica plastyczności wzrosła ponad dwukrotnie po odkształceniu w stosunku do blachy wsadowej dla strefy o najwyższym stopniu odkształcenia. Należy zauważyć, że istotnym etapem kształtowania produktów jest etap formowania cylindrycznej ścianki. Ze względu na duży stopień odkształcenia, w materiale występują naprężenia, utrudniające kolejny, newralgiczny etap kształtowania elementu – formowanie pogrubionej ścianki. Dlatego na tym etapie procesu, należy szczególnie zadbać o zapewnienie odpowiedniej temperatury procesu, umożliwiającej odprężenie intensywnie odkształcanego materiału.

Na rys. 14 przedstawiono wybrane zdjęcia wykonane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego.



Rys. 14. Wyniki badań materiału po próbie P<sub>2</sub>. Zdjęcia SEM materiału pobranego ze strefy 1, przekrój poprzeczny (a-b); zdjęcia SEM materiału pobranego ze strefy 2, przekrój poprzeczny (c-d); zdjęcia SEM materiału pobranego ze strefy 3, przekrój poprzeczny (e-f)



Na rys. 15 przedstawiono wykresy zawierające dane charakterystycznych parametrów ziaren struktury materiału po odkształceniu, określone w programie Structure Processor.

*Rys. 15. Przybliżona wielkość ziarna (a) oraz średnie pole ziarna (b) dla materiału wsadowego, w zależności od strefy poboru próbek* 

Zdjęcie SEM materiału po odkształceniu plastycznym przedstawiają strukturę charakterystyczną dla materiału po intensywnej deformacji. Ziarna są wydłużone, granice ziaren nie są wyraźne. Na zdjęciach można rozróżnić pasma, wzdłuż których następowało odkształcenie plastyczne. Uwidoczniły się również wydzielenia, przypuszczalnie węgliki metali ciężkich (rys. 14b, 14d).

Średnie pole ziaren dla strefy 1. (odkształcenie 40%) dla materiału zdeformowanego jest mniejsze średnio o 46,59% w porównaniu do średniego pola ziaren dla materiału wsadowego, dla strefy 2. (odkształcenie 60%) o 73,94%, natomiast dla strefy 3. (odkształcenie 10%) o 39,47%. Przybliżona średnica ziarna dla strefy 1. (odkształcenie 40%) dla materiału zdeformowanego jest mniejsza średnio o 24% w porównaniu do średniego pola ziaren dla materiału wsadowego, dla strefy 2. (odkształcenie 60%) o 44%, natomiast dla strefy 3. (odkształcenie 10%) o 19,5%.

#### 4. Podsumowanie

Wyniki badań materiału wsadowego wskazują na wysokie właściwości wytrzymałościowe, niską plastyczność oraz dużą anizotropię superstopu Inconel 625.

Badania mikrostruktury materiału wsadowego wykazały, że ziarna są regularne i nie różnią się geometrią i wielkością w zależności od kierunku pobierania próbek (przekrój równoległy oraz prostopadły). Struktura posiada charakterystyczne elementy dla tego typu materiału, między innymi bliźniaki wyżarzania. Są to składniki typowe dla struktury austenitycznej.

Charakteryzuje je sieć o małej energii błędu ułożenia, co skutkuje dużą częstotliwością występowania błędów ułożenia, a tym samym opornością na odkształcenie plastyczne.

Rozległe badania różnych procesu kształtowania obrotowego skutkowały wytypowaniem optymalnego sposobu wykonania elementów osiowosymetrycznych poprzez kształtowanie na gorąco z nagrzewaniem laserowym wstępnie przetłoczonej wytłoczki. Metoda umożliwiła odpowiednią kontrolę płynięcia materiału podczas formowania. Nagrzewanie laserowe zapewniło sterowalność temperatury, czasu i miejsca nagrzewania. Nagrzewanie materiału jest procesem koniecznym podczas formowania materiału typu superstopy niklu, ponieważ redukuje w znaczny sposób naprężenia gromadzące się w materiale. Jednocześnie należy zadbać o odpowiednią temperaturę nagrzewania. Intensywne strefowe, laserowe nagrzewanie może doprowadzić do osiągnięcia zbyt wysokiej temperatury na powierzchni kształtowanego materiału, a w efekcie do nadtopienia materiału oraz uszkodzenia narzędzia kształtującego.

Założony plan badawczy i metodyka analizy wyników pozwoliła na wytworzenie osiowosymetrycznego wyrobu o zróżnicowanej grubości ścianki z superstopu Inconel 625 na drodze kształtowania obrotowego z nagrzewaniem laserowym.

#### Literatura

- [1] A. Hirohiko, A. (2012). Spinning process using robot technology, *Field-based bricolage of manufacturing technology*, tom 5, nr 2, pp. 126-134.
- [2] Music, O., Allwood i J.M. & Kawai, K. (2010). A review of the mechanics of metal spinning, *Journal of Materials Processing Technology*, nr 210, pp. 3-23.
- [3] Piljek, P., Keran Z. & Math, M. (2012). An analysis of single-pass conventional spinning process, w International Conference on Innovative Technologies, *IN*□*TECH 2012*, Rijeka.
- [4] Lange, K. (1985). Handbook of Metal Forming, SME publications.
- [5] Kalpakjian, S. (1989). Manufacturing engineering and technology. McGraw-Hill.
- [6] B. Avitzur, B. & Yang, C.T. (1960). Analysis of power spinning of cones, *Journal of Engineering for Industry-Transactions of the ASME*, nr 82, pp. 231-245.
- [7] Sortais, H.C., Kobayashi S. & Thomsen, E.G. (1963). Mechanics of conventional spinning, Journal of Engineering for Industry–Transactions of the ASME, nr 85, pp. 346-350.
- [8] Quigley E. & Monaghan, J. (2001). Using a finite element model to study plastic strains in metal spinning, w 9th International Conference on Sheet Metal, Leuven Belgium.
- [9] Kawai H. & Hayama, M. (1987). Roller pass programming in conventional spinning by NC spinning machine, w *Advanced Technology of Plasticity*, 2.
- [10] Slater, R.A.C. (1979). A review of analytical and experimental investigations of the spin-forging of sheet metal cones, w 1st International Conference on Rotary Metal-working Processes.
- [11] G. Spur, G., Stöferle, T. (1986). Handbuch der Fertigungstechnik, Carl Hanser Verlag.
- [12] E.Hagan, E. & Jeswiet, J. (2003). A review of conventional and modern single-point incremental sheet metal forming methods, w *Proceedings of the IMechE*.
- [13] Wong, C. C., Dean T.A. & Lin, J. (2003). A review of spinning, shear forming and flow forming processes, w *International Journal of Machine Tools & Manufacture*.
- [14] Brown, J. (1998). Advanced Machining Technology Handbook, w Advanced Machining Technology Handbook, McGraw-Hill.
- [15] Runge, M. (1994). "Spinning and Flow Forming".
- [16] Reagan J., Smith, E. (1991). Metal Spinning, Bradley, IL, Lindsay Publications, 1991.

- [17] Kobayashi, S., Hall, I.K. & Thomsen, E.G. (1961). A theory of shear spinning of cones, Journal of Engineering for Industry–Transactions of the ASME, nr 83, pp. 485-495.
- [18] Klocke F., Wehrmeister, T. (2003). "Laser-assisted metal spinning of advanced materials," w 4th Lane Conference, Erlangen, Niemcy.
- [19] Mori, K., Ishiguro M. & Isomura, Y. (2008). Hot shear spinning of cast aluminium alloy parts, *Journal of Materials Processing Technology*, tom 209, nr 7, pp. 3621-3627.
- [20] Wehrmeister T. & Kutschera, M. (2003). Laserunterstütztes Metalldrücken, Werkstattstechnik, nr 6, pp. 452-455.
- [21] Romero, P., Otero, N., Cabrera J.M. & Masagué, D. (2010). Laser Assisted Conical Spin Forming of Dual Phase Automotive Steel. Experimental demonstration of Work Hardening Reduction and Forming Limit Extension, *Physics Procedia*, nr 5, pp. 215-225.
- [22] Klocke F. & Brummerb, C.M. (2014). Laser-assisted metal spinning of challenging materials, *Procedia Engineering 81*, tom 81, pp. 2385-2390.
- [23] Kumar, K., Pooleery, A., Madhusoodanan, K., Singh, R.N., Chakravartty, J.K., Dutta, B.K. & Sinha, R.K. (2014). Use of Miniature Tensile Specimen for Measurement of Mechanical Properties, *Procedia Engineering*, nr 86, pp. 899-909.
- [24] Hightempmetals, "http://www.hightempmetals.com," [Online]. Available: http://www.hightempmetals.com/techdata/hitempInconel625data.php. [Data uzyskania dostępu: 01 07 2018].

#### PROCESS DESIGN FOR NICKEL SUPERALLOY SHEET ROTARY FORMING

#### Abstract

This paper presents the results of the research on the rotary forming process with heating. The final products was the axisymmetric elements made of Inconel 625 nickel alloy.

The research of the batch material, technological tests of the rotary forming process assisted with heating, tests of product geometry realised by 3D scanning, mechanical properties and product structure after technological tests were carried out. Using the DoE, a number of parameters of rotary forming, assisted by zone laser heating, were selected, determining the obtaining of a product with the required quality in terms of shape, dimensions and surface. Each product has been subjected to qualitative and quantitative assessment. The 3D scanning method was used to assess the shape and dimensions using the GOM Atos Core 300 scanner and the specialized Gom Inspect software for the analysis of measurement results and comparisons with the CAD model.

Keywords: Nickel Alloys, DoE, Flow Forming, Shear Forming, 3D Scanning

# WYSOKOTEMPERATUROWE ODDZIAŁYWANIE ŻELIWA Z TLENKAMI METALI

## NATALIA SOBCZAK<sup>1</sup>\*, PAWEŁ ZIĘBA<sup>1</sup>, EDWARD GUZIK<sup>2</sup>, LUDMIŁ DRENCHEV<sup>3</sup>, JERZY J. SOBCZAK<sup>2, 3</sup>

<sup>1</sup> Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. A. Krupkowskiego PAN, ul. Reymonta 25, 30-059 Kraków
 <sup>2</sup> AGH Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Wydział Odlewnictwa, ul. Reymonta 23, 30-059 Kraków
 <sup>3</sup> Bulgarian Academy of Sciences, Institute of Metal Science, Equipment, and Technologies, 67 Shipchensky

Prohod St., 1574 Sofia, Bulgaria

\*Kontakt korespondencyjny: n.sobczak@imim.pl

#### Streszczenie

Przedstawiono aktualny stanu wiedzy na temat oddziaływania wysokotemperaturowego wybranych gatunków żeliwa w kontakcie z tlenkami metali. Analizie poddano wyniki eksperymentalne własne, uzyskane metodą kropli leżącej w atmosferze gazu ochronnego (Ar) dla 5 gatunków żeliwa (w tym trzy żeliwa wermikularne, żeliwo wysokochromowe i żeliwo szare) podczas ich kontaktowego nagrzewania, topienia, wygrzewania w 1723 K i chłodzenia na podłożach tlenkowych (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, SiO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; ZrO<sub>2</sub>+MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>). Schłodzone pary materiałów *żeliwo/tlenek* poddano analizie strukturalnej w celu wyjaśnienia relacji pomiędzy kinetyką zwilżania a reaktywnością wybranych par materiałów oraz zjawisk towarzyszących, takich jak: 1) rozpuszczanie się podłoża tlenkowego w ciekłym stopie; 2) reakcje chemiczne pomiędzy składnikami podłoża prowadzące do zmian strukturalnych obydwu materiałów; 3) zjawisko tańczącej kropli podczas testu w 1723 K; 4) heterogeniczne zarodkowanie grafitu na podłożu tlenkowym i na powierzchni kropli; 5) powstawanie kropelek-córek na powierzchni kropli-matki podczas jej krzepnięcia.

Słowa kluczowe: żeliwo szare, żeliwo wermikularne, żeliwo wysokochromowe, tlenki metali, badania wysokotemperaturowe, oddziaływanie wzajemne w układzie ciekły metal/ceramika, topienie, krzepnięcie, zwilżalność, reaktywność, zmiany strukturalne, zjawisko rozszerzalności przedskurczowej

#### 1. Wprowadzenie

Trudno wyobrazić sobie rozwój współczesnej inżynierii materiałowej w zakresie syntezy stopów (ogólnie substancji metalowych i niemetalowych) metodami metalurgii ciekło-fazowej bez pogłębionych wysokotemperaturowych badań stanu ciekłego, w tym zwłaszcza

oddziaływania wzajemnego cieczy metalowej z materiałami w stanie stałym. W zakresie odlewnictwa te "materiały w stanie stałym" to nie tylko materiały tygla i formy odlewniczej, oprzyrządowanie odlewnicze (praktycznie zawsze z naniesionym nań pokryciem technologiczno-ochronnym), ale także szeroka paleta związków chemicznych typu tlenków, węglików, azotków, siarczków etc., prostych i złożonych (w tym stosowanych jako faza zbrojąca w kompozytach metalowych) oraz całym szeregiem materiałów ceramicznych. Zapoczątkowanie oddziaływania w układzie ciekły metal/ciało stałe, skutkuje pojawieniem się faz i wydzieleń oraz dalszymi przemianami strukturalnymi, zachodzącymi podczas całego procesu krystalizacji, a w konsekwencji kształtują ostateczną jakość wyrobu finalnego [1-7].

Rzetelne pojmowanie istotności stanu ciekłego w procesach wytwarzania leży u podstaw filozofii LME - Liquid Metal Engineering, nowoczesnego kierunku badawczego, rozwijanego w ostatnim okresie w wiodących laboratoriach Europy i świata [8,9]. Jednym z obszarów LME jest odlewnictwo metali, które nie tylko historycznie odegrało kluczowa rolę w rozwoju cywilizacji, ale i dzisiaj uważane jest – w ilościowym i jakościowym ujęciu jako produkcja odlewów - za kluczowy czynnik wpływający na koniunkturę gospodarki światowej. Dalszy rozwój sektora odlewnictwa metali w dobie gwałtownej globalizacji stoi przed bezprecedensowymi wyzwaniami. Coraz powszechniej uważa się, że świadome sterowanie procesami wysokotemperaturowymi jest wręcz niezbędne w poszukiwaniach nowych i oryginalnych rozwiązań materiałowych, mających na celu wytworzenie i wdrożenie odlewów o wysokich parametrach użytkowych (high performance advanced castings) zgodnie z koncepcja from Lab-to Fab-to App [10]. Stąd też prowadzenie badań podstawowych i transfer nowej wiedzy do przemysłu są niezbędnym elementem globalnego postępu technicznego, w tym dla opracowania i wdrożenia nowej generacji odlewów z wykorzystaniem wszystkich osiągnięć badań podstawowych w metalurgii i inżynierii materiałowej. Jednym z czynników stymulujących rozwój badań podstawowych w zakresie LME jest zaawansowane projektowanie i prototypowanie, wspomagane symulacją komputerową stanowiące potężne, szybkie i ekonomicznie uzasadnione narzędzie do produkcji wysokiej jakości wyrobów o wymaganych właściwościach. Wszelako niezawodne, rzetelne symulacje numeryczne procesów metalurgicznych oraz zachowania się materiałów w warunkach ich wytwarzania i użytkowania wymagają wiarygodnych informacji o termofizycznych właściwościach materiałów. Uzasadnia to ukierunkowanie wysiłków naukowców w wielu krajach na systematyczne badanie i gromadzenie danych o charakterystykach materiałowych. Jeden z dobitnych przykładów stanowi tutaj inicjatywa Materials Genome Initiative (MGI), realizowana przez National Institute of Standards and Technology (NIST), której celem jest umożliwienie przemysłowi amerykańskiemu szybszego i efektywnego opracowywania i wdrażania zaawansowanych materiałów [11].

Kierunek wskazany przez NIST jest aktualnie kontynuowany na szeroką skalę i rozwijany również w innych krajach, w tym w ramach wysokonakładowych projektów badawczych. Przykładem jednego z takich przedsięwzięć badawczych jest pilotażowy projekt ACCMET [12], finansowany przez Komisję Europejską i mający na celu "wyjaśnienie tajemnic" stopów metali i "odkodowanie" ich genomu. Rozwój koncepcji MGI, zwłaszcza pilna potrzeba utworzenia infrastruktury i tzw. ekosystemu cyfrowego wiarygodnych danych materiałowych, przyczynił się do uruchomienia nowej akcji *FAIR Data*, zapoczątkowanej przez reprezentantów środowiska akademickiego, przemysłu, agencji finansujących oraz wydawców naukowych z prawie 50 instytucji światowych [13]. Celem akcji jest opracowanie i wdrażanie dobrych praktyk w zakresie uzyskiwania, gromadzenia, zarządzania i rozpowszechniania danych badań naukowych, do najważniejszych z których należą cztery podstawowe zasady: (1) wyszukiwalność (*Findability*), (2) dostępność (*Accessibility*), (3) interoperacyjność (*Interoperability*) oraz (4) możliwość ponownego wykorzystania (*Reusability*).

Celem niniejszej pracy jest analiza nowych danych doświadczalnych i podsumowanie wiedzy na temat oddziaływania wysokotemperaturowego różnych gatunków żeliwa z ceramikami tlenkowymi. Odgrywa ono istotną rolę w kształtowaniu struktury i właściwości końcowego wyrobu, albowiem podczas wytwarzania odlewów żeliwnych, ciekły metal kontaktuje się z oprzyrządowaniem metalurgicznym wykonanym z ceramiki o osnowie tlenków (wykładzina pieca, tygle, kadzie, łyżki, formy, in.). Ponadto informacja o oddziaływaniu wysokotemperaturowym w układzie *żeliwo/tlenek* jest ważna przy doborze pojemników, tygielków, tzw. holderów i innych elementów aparatury badawczej, stosowanej do wyznaczania termofizycznych właściwości stopów na bazie układu Fe-C, zwłaszcza w stanie ciekłym (w tym analiza termiczna, badania kalorymetryczne, dylatometryczne, badania rozpuszczalności pierwiastków w ciekłych stopach). Ważność tej informacji wynika z faktu, że podczas takiego oddziaływania może dochodzić do reakcji stopu z kontaktująca się ceramiką lub nawet jej rozpuszczanie w ciekłym stopie, co w konsekwencji prowadzi do zmiany składu chemicznego w porównaniu do założonego.

Uzasadnieniem podjęcia tematu jest swego rodzaju paradoks, do którego można dojść na podstawie analizy dostępnej literatury technicznej i naukowej. Żeliwo stanowi jeden z najstarszych materiałów konstrukcyjnych na świecie, które odegrało rewolucyjną rolę w rozwoju ludzkiej cywilizacji i nadal zajmuje wiodącą pozycję w produkcji odlewniczej. Należałoby się więc spodziewać, że żeliwo powinno być również jednym z najbardziej przebadanych materiałów. Tymczasem w literaturze jest mało danych o oddziaływaniu wysokotemperaturowym w układzie żeliwo/ceramika a na dodatek często są to dane rozbieżne lub nawet sprzeczne [4-7].

## 2. Podstawy teoretyczne oraz problemy metodologiczne i naukowe

Spośród różnych metod stosowanych do wyznaczania właściwości metali i stopów w stanie ciekłym największe zastosowanie znalazła metoda kropli leżącej (*sessile drop method*) ze względu na jej uniwersalność i możliwość wyznaczania jednocześnie kilku charakterystyk w jednym teście, w tym napięcia powierzchniowego i gęstości ciekłego metalu oraz bezpośrednią obserwację i badanie takich zjawisk wysokotemperaturowych jak zwilżanie, rozpływanie, infiltracja/penetracja ciekłego metalu do podłoża, powstawanie produktów reakcji chemicznych pomiędzy ciekłym metalem a podłożem stałym lub atmosferą gazową czy skurczu metalu podczas krzepnięcia [1-7].

Zjawisko zwilżania określa zdolność cieczy do wykreowania połączenia dwóch materiałów, znajdujących się w różnych stanach skupienia: ciekłym i stałym. Zwilżalność charakteryzuje kąt zwilżania  $\theta$ , odniesiony do punktu potrójnego (zwanego też linią potrójną TL - *Triple Line*) kontaktu trzech faz, ciekłej (L), stałej (S) i gazowej (G) (rys. 1). Kąt zwilżania stanowi ilościową miarę zwilżania w układzie S/L, wyrażająca się równaniem Younga [1,6,7], opisującym relacje pomiędzy napięciem powierzchniowym w układzie ciało stałe/gaz  $\sigma_{SG}$ , w układzie *ciecz/ciało stałe*  $\sigma_{LG}$  oraz *ciało ciekłe/gaz*  $\sigma_{LG}$ :

$$\sigma_{SG} - \sigma_{LG} = \sigma_{LG} \cos\theta \tag{1}$$

Ponadto kąt zwilżania charakteryzuje także połączenie w układzie ciało *ciecz/stałe*, będąc związany z pracą adhezji [6,7], co wyraża równanie Younga-Dupré:

$$W_a = \sigma_{LG}(1 + \cos\theta) \tag{2}$$



Rys. 1. (a) Schemat ilustrujący procedurę badawczą – pomiaru kąta zwilżania - w metodzie kropli leżącej dla układu niezwilżalnego (θ > 90°); (c) schemat fragmentu urządzenia do badań wysokotemperaturowych (z wyszczególnieniem części ruchomych oraz termoelementów (TC) pozwalające na wyciskanie kropli metalu bezpośrednio w komorze próżniowej [7]; (c) obrazy kropli zarejestrowane podczas wyciskania ciekłego metalu z kroplówki ceramicznej

Jak już uprzednio stwierdzono, w przypadku wielu ciekłych metali i stopów, zwłaszcza komercyjnych, dane o ich podstawowych właściwościach termofizycznych (gęstość, napięcie powierzchniowe, lepkość) oraz ich oddziaływania fizyko-chemicznego w kontakcie z innymi materiałami stałymi często są nie tylko nieznane (niezbadane), ale też dostępne charakterystyki wykazują albo duży rozrzut albo nawet sprzeczność [4-7]. Wiąże się to głównie z metodologicznymi problemami badań w wysokiej temperaturze, wysoką reaktywnością ciekłych metali i stopów, brakiem komercyjnych urządzeń badawczych jak również standardowych metod i procedur pomiarowych oraz niedoskonałością szeroko stosowanych klasycznych procedur [1,4-7]. Dzięki opracowaniu unikatowej infrastruktury badawczej dedykowanej badaniom ciekłych metali i stopów z możliwościa zastosowania nowych procedur, wykonano pionierskie badania wielu stopów i układów, pozwalających na rzucenie nowego światła na termofizyczne właściwości ciekłych metali i stopów oraz ich zachowanie w kontakcie z materiałami stałymi [7,14-18]. Na podstawie analizy uzyskanych wyników badań własnych oraz krytycznej analizy dostępnych danych literaturowych innych grup badawczych, już w 2016 roku w pracy po raz pierwszy sformułowano podstawowe wytyczne dotyczące zasad publikowania danych eksperymentalnych badań wysokotemperaturowych ciekłych metali i stopów, które są zbieżne z aktualnymi koncepcjami MGI i FAIR Data [6]. Poniżej przedstawiono wybrane przykłady znaczenia zastosowania zaawansowanych metod i procedur badawczych wraz z dokładnym opisem badanych materiałów w stanie wyjściowym dla wyjaśnienia skomplikowanych zjawisk wysokotemperaturowych zachodzących w ciekłych metalach i stopach w kontakcie z materiałami ceramicznymi, zwłaszcza wpływu fizycznej i chemicznej niejednorodności kontaktujących się powierzchni (szczegóły zawarto w poprzednich pracach [19-21]).

W poszukiwaniach optymalnych warunków oddziaływania fizyko-chemicznego w układzie ciekły metal/ciało stałe, stosując metodę kropli leżącej w połączeniu z procedurą bezkontaktowego nagrzewania badanej pary materiałów oraz wyciskania kropli ciekłego metalu z kapilary (rys. 1), odkryto spektakularne zjawisko liquofobii [7], czyli totalnego braku zwilżalności ciała stałego przez ciecz metalowa, kiedy wartość kata zwilżania  $\theta >>90^{\circ}$ . Za w pełni potwierdzony doświadczalnie należy uznać fakt zachodzenia wysokiej reaktywności w układzie stop AlTi6/C i związane z tym zjawisko zwilżalności różnych odmian wegla (grafit lub węgieł szklisty [21], oraz włókna węglowe [22]), stwierdzone w temperaturze 1273 K w przypadku ciekłego aluminium z dodatkiem 6 % mas. tytanu. Co więcej, naniesienie nawet cienkiej warstwy wegla na powierzchnię tlenku glinu zmienia niezwilżalny układ AlTi6/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [23] w układ zwilżalny [24]. Jednakże, gdy zastąpić podłoże zwartego wegla/grafitu sprasowanymi nanorurkami węglowymi (CNT - carbon nanotubes), ten sam stop AlTi6 wyciśnięty z kapilary ceramicznej, w tej samej temperaturze wykazuje totalny brak oddziaływania z podłożem, ponieważ spadająca z wysokości 5 mm kropla metalu po dotknięciu podłoża CNT w czasie ok. 0,5 s kilkukrotnie odbija się od niego, po czym tworzy duży kąt zwilżania ok. 140°, który zostaje niezmienny podczas dalszego ok. 5-minutowego kontaktu kropli z podłożem w tej temperaturze [7] (rys. 2). Badania [25] wykazały, że również i w tym przypadku tworzą się wydzielenia TiC, lecz mają one inną morfologię w porównaniu do wydzieleń powstałych na skutek oddziaływania stopu AlTi6 z innymi materiałami weglowymi. Do zadowalającego zrozumienia zaobserwowanego zjawiska, niezbędne jest niestandardowe podejście interpretacyjne z pogranicza "nanonauki", które może okazać się niezmiernie przydatne w opracowaniu nowej generacji materiałów ogniotrwałych, odpornych na agresywny i destrukcyjny wpływ reaktywnych ciekłych stopów.



Rys. 2. Wizualizacja zachowania się kropli ciekłego stopu AlTi6 w temperaturze 1273 K po wyciśnięciu z kapilary z Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na podłoże z CNT w teście kropli leżącej w funkcji czasu. Zdjęcia otrzymano z użyciem wysokorozdzielczej kamery cyfrowej o wysokich prędkościach rejestracji [7]

Wiele niezwykłych i pozornie trudnych do wyjaśnienia zjawisk w praktyce odlewniczej jest spowodowanych chropowatością powierzchni stosowanych materiałów, zwłaszcza wówczas,

gdy ma miejsce ich reaktywne oddziaływanie z ciekłym metalem. Przykładem niech posłuży proces zwilżania grafitu czesto stosowanego jako materiał oprzyrządowania odlewniczego (tygle, formy, mieszadła, i in.). Na podłożu grafitowym bez wstępnego polerowania (chropowatość powierzchni Ra = 150 - 400 µm) przeprowadzono badania zwilżalności przez ciekły stop AlSi22 w temperaturze 1273 K [4] (rys. 3). Wykazały one, że stop AlSi22 nie zwilża podłoża ( $\theta$ >>90°), pomimo zastosowania procedury oczyszczania kropli stopu z pierwotnej powłoki tlenkowej bezpośrednio w komorze próżniowej (capillary purification), która to powłoka stanowi główną przyczynę zawyżonych wartości kątów zwilżania w wielu układach Al/ceramika [4], Co więcej, po czasie 30 s podczas podnoszenia do góry kroplówki z ciekłym stopem połączonej z kropla już znajdującą się na podłożu grafitowym, kropla łatwo oddziela się od podłoża. Ponowne wprowadzenie kropli w kontakt z podłożem poprzez przemieszczenie kroplówki w dół w miejsce dotychczasowego kontaktu z podłożem i ponownym podnoszeniu kroplówki po 30 s kontaktu, nie wykazało istotnych zmian, ponieważ kropla stopu nadal wykazywała słabą przyczepność do podłoża. Tym samym wykazano słabą adhezję ciekłego stopu AlSi22 do grafitu, co skutkuje łatwym oddzieleniem kropli od podłoża wraz z podnoszeniem kroplówki (rys. 3a). Jednakże pozostała na podłożu niewielka część ciekłego stopu, nazwana kroplą "córką" (pokazana w ostatnim kadrze po prawej), wykazuje już dobrą zwilżalność, albowiem tworzy kąt zwilżania  $\theta$ ~60° (rys. 3a).

W kolejnym etapie tego samego testu powtórzono poprzednie działania (rys. 3b): po obróceniu podłoża, osadzeniu drugiej kropli metalu w innym miejscu podłoża, wytrzymaniu badanej pary materiałów przez znacznie dłuższy czas (5 min) i ponownym podnoszeniu kroplówki do góry, stwierdzono, że kropla tym razem wykazuje dobrą przyczepność do podłoża. Świadczy o tym 5-krotnie większa średnica jej kontaktu z podłożem oraz prawie 3-krotnie większa wysokość podnoszenia kroplówki potrzebnej do oderwania od niej kropli.

W konsekwencji, odrywanie kropli okazało się znacznie trudniejsze i większa masa metalu pozostała na podłożu, ale utworzona kropelka "córka" nadal nie zwilżała podłoża ( $\theta$ ~150°), pomimo stwierdzonej silnej przyczepności (rys. 3b). Następnie podłoże obrócono raz jeszcze, a trzecią z kolei umieszczoną kroplę tym razem odessano po 30 sekundach (rys. 3c), przy tym powstała kropelka "córka" utworzyła mały kąt zwilżania ~60°. Kolejną, czwartą kroplę osadzono poprzez bliskie ustawienie kapilary względem podłoża (rys. 3d) i jednoczesnym jego obrotem, rozmazując ciekły metal na podłożu, uzyskując najmniejszy kąt zwilżania ~30°. Następnie piątą, większą kroplę (rys. 3e) osadzono z kapilary usytuowanej wyżej i z takim obrotem podłoża, aby świeżo wytworzona i rozmazana kropla z nienaturalnie niskim kątem zwilżania dotknęła poprzedniej kropli. To spowodowało natychmiastowy rozpad metalu na

dwie krople i zaistnienie sytuacji rewersyjnej, albowiem poprzednia piąta kropla utworzyła układ niezwilżalny, a kropla druga – układ zwilżalny. Nawet po kilku minutach (rys. 3f) obrazy kropel nie wykazywały żadnych znaczących zmian w wartościach kątów zwilżania.

Przedstawione obserwacje wskazują na to, że dla wybranej pary materiałów AlSi22/grafit wartość zmierzonych wartości  $\theta$  zmienia się w szerokim zakresie: od 150° do 30°. Można więc wnioskować, że ten sam stop na identycznym podłożu i w tej samej temperaturze może tworzyć różne kąty zwilżania, pozwalając zaliczyć ten sam układ stop/podłoże zarówno do układów niezwilżalnych ( $\theta$ >90°), jak i układów zwilżalnych ( $\theta$ <90°). W rzeczywistości jednak w opisanych badaniach rejestrowano pozorne kąty zwilżania, wartości których zależne były od poziomu chropowatości, związanej z miejscem lokalizacji kropli ciekłego metalu. Poczynione obserwacje dobitnie ilustrują wpływ fizycznej niejednorodności rzeczywistych powierzchni materiałów stosowanych w przemyśle na proces ich zwilżania i rozprowadzania ciekłego metalu, co skutkuje różną przyczepnością i trwałością połączenia. Jest to jedna z głównych przyczyn przykładów niezgodności pomiędzy praktyką odlewniczą a wnioskami formułowanymi na podstawie danych doświadczalnych, które zgodnie z wymaganiami metody kropli leżącej powinny być otrzymywane na podłożach idealnie gładkich, płaskich i nieodkształcalnych.

Ostatni etap opisanego wyżej testu wykazał dodatkową anomalię zachowania się kropli ciekłego metalu, które może mieć istotne znaczenie o charakterze praktycznym. Podczas chłodzenia, zachodzacego po zakończeniu testów według procedur (e) i (f) obserwowano zjawisko wydłużania się krzepnącej kropli stopu AlSi22 w kierunku pionowym, tj zgodnie z kierunkiem odkształcenia kropli podczas jej rozciągania przy podnoszeniu kroplówki lub podczas odsysania metalu do kroplówki (rys. 3g). Zjawisko to występuje niezależnie od stwierdzanych kątów zwilżania i ma miejsce zarówno w przypadku wszystkich kropli znajdujących się na podłożu grafitowym, jak i kropli wiszącej na końcu kroplówki z tlenku glinu. Powyższe obserwację zinterpretowano w [7] jako przejaw swoistej "pamięci kształtu" ciekłej kropli.



Rys. 3. Wizualizacja zachowania się kropli ciekłego stopu AlSi22, wyciskanego z kapilary ceramicznej (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) na chropowate podłoże grafitowe i poddanego procedurom badawczym w temperaturze 1273 K w teście kropli leżącej (a-f) oraz obrazy krzepnącej kropli (g) po przeprowadzeniu testu według (d) i (e) [7]

Kolejny przykład nietypowego zachowania się kropli metalu na podłożu ceramicznym jest stop Ni-10Cr (% mas.) na podłożu z monokryształu MgO(100) opisane w pracy [7].

W trakcie izotermicznego wytrzymywania badanej pary w temperaturze 1773 K i atmosferze przepływającego argonu o wysokiej czystości (rys. 4), układ początkowo wykazywał brak zwilżalności ( $\theta$ >>90°), natomiast z czasem miało miejsce rozpływanie się kropli wraz ze zmniejszeniem kąta zwilżania do wartości ~70°. Jednak w ciągu 15 min kontaktu układ nie osiągał stabilizacji i po chwili metal ponownie przestawał zwilżać podłoże, a kropla praktycznie powracała do początkowego kształtu z dużym kątem zwilżania ~140°. Ten proces

*zwilżania-niezwilżania* powtarzał się okresowo 5 razy w ciągu 15-minutowego testu. Po jego zakończeniu kropla stopu została przesunięta w temperaturze 1773 K w inne miejsce na podłożu za pomocą popychacza z Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i okazało się, że jest ona przesuwalna i usuwalna z podłoża MgO niezmiernie łatwo. Na podstawie poczynionych obserwacji można stwierdzić, że adhezja stopu NiCr10 do MgO jest słabsza niż do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ale taka interpretacja nie jest szczególnie klarowna i wystarczająca, jeśli wziąć pod uwagę, że układ NiCr10/MgO należy do układu zwilżalnego w przeciwieństwie do niezwilżalnego układu NiCr10/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ze względu na wysoką czułość zjawisk powierzchniowych (w tym zjawiska zwilżania) na jakiekolwiek zmiany powierzchni podłoża MgO podczas testu zwilżalności (MgO stanowił monokryształ o chropowatości badanej powierzchni Ra~0,8 nm, pierwotnie w stanie idealnej jednorodności fizycznej i chemicznej [7]). Zasugerowano, że na oddziaływanie wzajemne podłoża MgO ze stopem NiCr10 silnie wpływa parowanie chromu, który w konsekwencji tworzy na powierzchni podłoża warstwę tlenku chromu, konsumując jednocześnie tlen z podłoża MgO [7].



Rys. 4. Wizualizacja zachowania się kropli cieklego stopu NiCr10 w temperaturze 1273 K na podłożu z monokryształu Mg) (100) w teście kropli leżącej w funkcji czasu [7]

Podobne zachowanie się kropli stwierdzono również z komercyjnym wieloskładnikowym superstopem niklu Haynes 282 (H282), zawierającym 20 % mas. Cr, na podłożu z komercyjnej ceramiki o osnowie polikrystalicznego MgO [26]. Zarówno w układzie Ni-10Cr/MgO(100) jak i w układzie H282/MgO po badaniach zwilżalności stwierdzono występowanie zabarwienia podłoża pod i wokół kropli na kolor zielonkawy, typowy dla związków tlenkowych bogatych w Cr. Uznano to za fakt pośrednio potwierdzający tworzenie się fazy Mg<sub>x</sub>Cr<sub>y</sub>O<sub>z</sub>, przyczyniającej się do periodycznej zmiany kąta zwilżania i towarzyszące temu przejście układu zwilżalnego w układ niezwilżalny. Szczegółowe badania strukturalne przeprowadzone metodami transmisyjnej mikroskopii elektronowej [26] potwierdziły obecność w obszarze granicy rozdziału potrójnego tlenku MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Uzyskane wyniki pozwoliły na zidentyfikowanie dwóch możliwych mechanizmów przemian fazowych w układach *stop bogaty w Cr/podłoże bogate w MgO*, schematycznie pokazanych na rys. 5. Mogą one skutkować periodyczną zmianą kąta

zwilżania, albowiem w warunkach badań z gazem przepływowym i parowania składników układ nie osiąga stanu równowagi fazowej.

Powyższe przykłady dowodzą, że dla zrozumienia specyfiki oddziaływania w układach *ciekły metal/ceramika* nie wystarczają "suche" dane eksperymentalne tylko o wartościach końcowego kąta zwilżania, często podawane w publikacjach z pominięciem szczegółów procedury badawczej oraz warunków pomiaru  $\theta$  (np. bezzasadnie stosuje się pomiar kąta zwilżania na zakrzepłych kroplach), natomiast ważnym źródłem informacji jest obserwacja zachowania się badanego układu w czasie rzeczywistym.



Rys. 5. Schematy ilustrujące możliwe mechanizmy cyklicznej zmiany wielkości kątów zwilżania w układach Stop wzbogacony w Cr/Podłoże bogate w MgO na skutek transferu masy i przemian fazowych zachodzących na granicach rozdziału L/G, L/S, S/G: (a) powstawanie zwilżalnego produktu reakcji (Mg<sub>x</sub>Cr<sub>y</sub>O<sub>z</sub>); w warunkach gazu przepływowego może on ulegać rozpuszczaniu się w kropli ze względu na transfer rozpuszczonego w niej tlenu i jego odprowadzenie z komory wraz z gazem przepływowym; b) parowanie Cr i jego reakcja z podłożem prowadząca do powstawania zwilżalnego produktu (tlenku bogatego w Cr), a następnie zachowanie się zgodnie z etapami II i III w (a)

W praktyce odlewniczej w trakcie topienia wieloskładnikowych stopów w tyglach, wykonanych z materiałów o złożonym składzie ceramiki na bazie tlenków oddziaływanie wzajemne będzie jeszcze bardziej skomplikowane z powodu możliwości parowania wielu pierwiastków stopowych oraz powstawania wiskeropodobnych kryształów nowych tlenków na powierzchni ceramiki w bliskiej odległości od ciekłego metalu. Zjawisko to zachodzi na skutek reakcji chemicznej par składników stopowych ze składnikami ceramiki a jego mechanizm jest podobny do procesu wytwarzania warstw związków chemicznych sposobem CVD. Sytuacja staje się bardziej skomplikowana, jeżeli na historię wykonania stopu wieloskładnikowego stapianie czystych składników nakłada historia badań poprzez się testu

wysokotemperaturowych. W pracy [7] opisano przypadek anomalii zaobserwowanej podczas badań układu Ni-Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, w wyjaśnieniu której pomogła szczegółowa informacja o procedurze i materiałach stosowanych do przygotowania próbek stopu NiAl. Anomalia polegała na "wiskerowaniu" powierzchni podłoża podczas wysokotemperaturowych badań zwilżalności polikrystalicznego podłoża z tlenku glinu ciekłym stopem Ni-Al. Ponieważ stwierdzono, że wiskery tworzą się w bliskiej odległości od kropli, a ich skład chemiczny jest zbliżony do fazy MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> uznano, że wiskerowanie powierzchni jest związane z historią przygotowania próbek stopu Ni-Al, albowiem do jego wytwarzania użyto tygiel o osnowie MgO. Pośrednią przyczyną pozornej anomalii jest oddziaływanie chemiczne pomiędzy tyglem MgO a ciekłym stopem Ni-Al jeszcze na etapie jego wytwarzania. Prowadzi ono do zanieczyszczenia stopu magnezem (powstanie stopu Ni-Al-Mg) na skutek reakcji typu *redox*:

$$4Al + 6MgO = 2Al_2O_3 + Mg$$
(3)

$$2AI + 4MeO = Al_2MeO_4 + 3Mg \qquad (4)$$

Dzięki opracowaniu nowej techniki preparatyki próbek [26], w Instytucie Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN została udowodniona eksperymentalnie możliwość redukcji przez ciekłe Al zarówno MgO [28, 29], jak i innych tlenków metali [30-40]. W odróżnieniu od układów *Metal/Metal* typu Me<sup>1</sup>/Me<sup>2</sup>, którym towarzyszy bezpośrednie rozpuszczanie się podłoża Me<sup>2</sup> w ciekłym stopie Me<sup>1</sup> i jednoczesne powstawanie związków międzymetalicznych typu Me<sup>1</sup><sub>x</sub>Me<sup>2</sup><sub>y</sub> na granicy rozdziału [41], zachodząca reakcja *redox* powoduje nie tylko powstawanie nowej fazy tlenkowej MeO, lecz również przyczynia się do zmiany składu chemicznego metalu na skutek rozpuszczania się produktu reakcji M w badanym metalu. Eksperymentalnie udowodniono również, że tak samo jak w przypadku Cr [26], wysoka reaktywność ciekłego Al w kontakcie z tlenkami, może przejawiać się także ze stopami zawierającymi Al (np. [42]).

Poczynione obserwacje pokazują rangę posiadania i rozumienia informacji o historii topienia, nie tylko stopu, sposobu i historii wykonywania tygla, ale także wpływu pieca topielnego na potencjalne wady odlewów. Niestety, informacja ta jest często pomijana w publikacjach naukowych ze względu na jej *know-how*. Utrudnia to w sposób znaczny wyjaśnienie specyfiki oddziaływania w układach *ciekły stop/ceramika*, zwłaszcza zrozumienie czynników, które skutkują rozbieżnością i nawet sprzecznością danych eksperymentalnych,

a w konsekwencji przyczyniają się do rezygnacji naukowców w publikowaniu cennych, lecz niewyjaśnionych danych eksperymentalnych.

W dostępnej naukowej literaturze odczuwalny jest deficyt danych doświadczalnych z zakresu oddziaływania wzajemnego z udziałem "ciekłego żeliwa". Wyrażenie "ciekłe żeliwo" ujęto w cudzysłów, albowiem przyjęto, że samo żeliwo sensu stricto jest kształtowane podczas procesu krystalizacji poprzez zarodkowanie i wzrost ziaren eutektyki Fe-C, a w etapie wczesnym (poprzedzającym) jest to ciekły stop żelaza z węglem i innymi pierwiastkami. Wynika to zapewne z faktu pewnej rutyny poznawczej, która zakłada, że tak tradycyjne, szeroko stosowane tworzywo odlewnicze, któremu poświęcono mnóstwo prac z teorii i praktyki metalurgicznej oraz odlewniczej, nie wymaga wyszukanych procedur eksperymentalnych in contrario do współczesnych materiałów zaawansowanych, stanowiących, jak się niekiedy mylnie uważa, rzeczywistą spiritus movens nowoczesnej inżynierii materiałowej. Wiedza o interakcji w układzie "ciekłe żeliwo"/tlenkowe materiały ogniotrwałe ma kluczowe znaczenie w syntezie metalowych materiałów kompozytowych na bazie żelaza, zarówno zbrojonych dyspersyjnie (w całej objętości), jak i lokalnie (za pomocą preform), czy to w wariancie in vitro (ex-in situ) czy in situ [42-44]. Jest także istotna dla zrozumienia zachodzenia zależności triadzie: W sposób wytwarzania-mikrostruktura-właściwości na drodze kontrolowanego zarodkowania wydzieleń grafitu w strukturze żeliwa, któremu poświęcono liczne badania krajowe i zagraniczne (np. [45-60]). W poszukiwaniach poparcia tezy o konieczności powrotu badań o charakterze podstawowym do obiektów uznawanych za tradycyjne, autorzy niniejszej pracy postanowili zmierzyć się z rzadko opisywaną problematyką oddziaływania wzajemnego "ciekłego żeliwa" z tlenkami metali na przykładzie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, SiO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> oraz układów złożonych typu A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (mulit) i A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>.

## 3. Materiały i metodyka badań

W niniejszej pracy przedstawiono analizę wysokotemperaturowego oddziaływania wzajemnego pomiędzy wybranymi gatunkami żeliwa oraz podłożami tlenkowymi (częściowo opisanych w pracach [61-66]). Na podstawie badań wykonanych metodą kropli leżącej, stosując procedurę wspólnego nagrzewania badanej pary materiałów (*żeliwo/tlenek*) w gazie obojętnym (Ar) do temperatury badań (1723 K) wraz z ciągłą rejestracją obrazów za pomocą superszybkiej kamery cyfrowej o wysokiej rozdzielczości analizowano przebieg topienia

próbki żeliwa na podłożu tlenkowym, kinetykę zwilżania oraz zachowanie się kropli podczas krzepnięcia i dalszego chłodzenia do temperatury pokojowej.

Badaniom porównawczym poddano 5 gatunków żeliwa (Tabela 1), w tym:

- 1) 3 gatunków żeliwa wermikularnego: 2 stopów zawierających małe zawartości Mo, Cu, V, Sn i Sb (CGI-1 - CGI-2) oraz jeden stop bez tych dodatków (CGI-0);
- jeden gatunek żeliwa szarego (LGI); 2)
- 3) jeden gatunek żeliwa wysokochromowego (HCCI).

Tabela 1. Skład chemiczny badanych stopów (% mas.)														
Stop	С	Si	Mn	Р	S	Mg	Mo	Cu	V	Sn	Sb	Ni	W	Pb
CGI-0	3,70	2,30	0,44	0,054	0,015	0,017	-	-	-	-	-			
CGI-1	3,60	2,35	0,38	0,045	0,015	0,010	0,25	0,33	0,09	0,045	0,031			
CGI-2	3,85	2,07	0,38	0,050	0,020	0,020	0,25	0,83	0,12	0,05	0,032			
LGI	4,1	1,00	0,20	0,04	0,03									
HCCI <sup>*</sup>	2,92	0,58	1,14	0,0046	0,0040	-	0,38	0,05	0,12	-	-	0,70	0,25	0,0037

CGI (Compacted Graphite Iron) - żeliwo wermikularne LGI - (Lammella Graphite Iron) żeliwo szare z grafitem płatkowym; \*HCCI (High Chromium Cast Iron) - żeliwo wysokochromowe (zawartość chromu 27,20 % mas.)

Do badań zastosowano 15 gatunków podłoży tlenkowych polikrystalicznych, wytwarzanych metodą spiekania i monokrystalicznych, w tym:

1) tlenki proste o czystości co najmniej 99,5%:

- A<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – polikrystaliczne podłoża (porowatość <3% obj.)

 $-A_2O_3^{SC}$  – monokrystaliczne podłoża (sc) szafirowe o trzech orientacjach krystalograficznych: A, R, M);

- MgO<sup>SC</sup> – monokrystaliczne podłoża o dwóch orientacjach krystalograficznych: <100>, <110>;

- SiO<sub>2</sub> podłoża z amorficznego tlenku krzemu;
- Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> polikrystaliczne podłoża (porowatość <3% obj.);
- 2) polikrystaliczne podłoża tlenku cyrkonu ZrO<sub>2</sub> zawierające dodatki stabilizujące i aktywujące spiekanie:
  - YSZ (yttria stabilized zirconia) o zawartości 3 % mas. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;
  - MSZ (magnezia stabilized zirconia) o zawartości 3 % mas. MgO;
- 3) polikrystaliczne podłoża tlenku podwójnego układu A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> odpowiadającego fazie Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub> (mulit);
- 4) polikrystaliczne podłoża mieszaniny trzech tlenków A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> o składzie (% mas.): 51.5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+33.8 ZrO<sub>2</sub>+13.3 SiO<sub>2</sub>+1.0 Na<sub>2</sub>O+0.15 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub>+CaO);

 polikrystaliczne podłoże tlenku glinu z warstwą grafitową (C<sub>gr</sub>/A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) naniesioną na badaną powierzchnię podłoża poprzez zarysowanie ołówkiem.



Rys. 6. (a) Profil temperatury stosowany w teście badań zwilżalności metodą kropli leżącej układów żeliwo/ceramika; (b) przykład obrazów badanej pary materiałów CGI-O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>PC</sup> zarejestrowanych podczas topienia, badania kinetyki zwilżania i krzepnięcia kropli: 295 K - temperatura pokojowa przed rozpoczęciem nagrzewania; 1455 K - początek topnienia próbki żeliwa, 1464 K - utworzenie kropli; 1473 K/t=0 - początek wygrzewania izotermicznego; 1723 K/t=15 min - koniec wygrzewania izotermicznego, 1395 K – końcowa temperatura na krzywej kinetyki zwilżania; 1392 K i 1375 K – momenty powstawania kropli "córek" na powierzchni kropli "matki" po jej lewej i prawej stronie kropli; 378 K - koniec testu (zakończenie rejestracji obrazu)

Podłoża monokrystaliczne o chropowatości badanej powierzchni  $R_a < 1$  nm miały wymiary  $10 \times 10 \times 1$  mm. W przypadku podłoży polikrystalicznych stosowano pastylki o średnicy 18 mm i wysokości 5 mm, których badana powierzchnia była wypolerowana do chropowatości  $R_a < 150$  nm. Przed badaniami podłoża oczyszczano ultradźwiękami w izopropanolu i wygrzewano na powietrzu w temperaturze ok. 500 K.

Próbki żeliwa w postaci sześcianów wycinano z odlewów poszczególnych gatunków żeliwa. Bezpośrednio przed umieszczeniem w komorze, podstawa każdej próbki stopu była podcinana w celu ułatwienia poziomowania podłoża, pomiaru kata zwilżania oraz identyfikacji początku i specyfiki topienia stopu. Następnie, po oczyszczeniu powierzchni, próbkę umieszczano na podłożu tlenkowym w komorze próżniowej.

Rys. 6a ilustruje profil temperaturowy przebiegu testu zwilżalności metodą kropli leżącej stosowany dla wszystkich badanych par materiałów żeliwo/ceramika. Po uzyskaniu próżni rzędu 10<sup>-6</sup> mbar, badaną parę materiałów *żeliwo/ceramika* nagrzewano do temperatury badań zwilżalności (1723 K) ze stałą szybkością 15 K/min we wspólnym kontakcie (procedura nagrzewania kontaktowego CH – *contact heating*), przy tym do temperatury 723 K nagrzewanie odbywało się w próżni przy stale pracującej pompie turbomolekularnej,

a następnie do komory pomiarowej wprowadzano przepływający gaz obojętny (argon 99,999%) pod ciśnieniem 870-900 hPa. Po osiągnięciu temperatury 1723 K, badany układ utrzymywano w tej temperaturze przez 15 minut, a potem schładzano z szybkością 20 //min.

W trakcie całego cyklu *grzanie*  $\rightarrow$  *topienie-badanie w 1723 K* $\rightarrow$  *chłodzenie* prowadzono ciągłą rejestrację obrazów kropli za pomocą wysokorozdzielczej kamery cyfrowej. Po zakończeniu badań, zgromadzone obrazy (przykład na rys. 6b) wykorzystywano do analizy procesu topienia i krzepnięcia stopu jak również do pomiarów kątów zwilżania ceramiki przez ciekły metal (zarówno z lewej, jak i z prawej strony) stosując automatyczną analizę obrazu [67] za pomocą oprogramowania ASTRA2 (CNR-IENI, Włochy [68].

Po schłodzeniu, próbki po testach zwilżalności poddawano badaniom strukturalnym za pomocą mikroskopii świetlnej (LM), spektroskopii ramanowskiej oraz skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) w połączeniu z lokalną analizą składu chemicznego (EDS).

#### 4. Wyniki i dyskusja

## Żeliwo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Badania układu Żeliwo/ $A_2O_3$  rozpoczęto od nadeutektycznego żeliwa wermikularnego CGI-0 bez dodatków stopowych [47] o składzie, podanym w Tabeli 2. Badania na podłożu z polikrystalicznego tlenku glinu (rys. 6b, 7a) wykazały brak zwilżalności w układzie CGI-O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>PC</sup>( $\theta$ >90°). Zaraz po stopieniu, które stwierdzonego w temperaturze 1464 K, kropla tworzy symetryczny kształt potwierdzony nieznaczną różnicą lewego i prawego kąta zwilżania (średnia wartość  $\theta_{sr}=(\theta_{lewy}+\theta_{prawy})/2=148\pm1^\circ$ ). Podczas dalszego nagrzewania do temperatury badań 1723 K kąt zwilżania maleje monotonnie do wartości  $\theta_{sr}=131\pm2^\circ$ . W trakcie 15-minutowego wygrzewania w tej temperaturze i następnego chłodzenia zauważono większe (do 4°) odchylenie kąta zwilżania od tej wartości, jednak jego średnia wartość w tym okresie badań pozostaje na tym samym poziomie  $\theta_{sr}\sim131^\circ$ .

Podczas chłodzenia badanej pary materiałów do 1392°C, zauważono występowanie zjawiska, polegającego na powstawaniu niewielkich kropelek "córek" na powierzchni kropli "matki" (rys. 6b), dobrze widocznych w postaci kulistych wydzieleń na zdjęciach zakrzepłej kropli (rys. 7b).



Rys. 7 a) Krzywe kinetyki zwilżania (zmiana wartości lewego, prawego i średniego kąta zwilżania) zarejestrowane podczas nagrzewania do temperatury 1450°C, wytrzymania w niej 15 min i chłodzenia układu CGI-O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>PC</sup>; b) fotografie zakrzepłej kropli po badaniach zwilżalności: widok z góry (lewy obraz) i z boku (prawy obraz)

Zaobserwowane zjawisko wypychania cieczy metalowej na powierzchnię krzepnącej kropli, dotychczas nie analizowane w jakiejkolwiek pracy dotyczącej zwilżalności ceramiki żeliwem lub obserwacji zachowania się kropli żeliwa podczas jej krzepnięcia, prawdopodobnie jest związane ze wzrostem objętości stopu w trakcie jego przechodzenia ze stanu ciekłego do stanu stałego.

Zjawisko podobnej proweniencji (nazwane w konsekwencji zjawiskiem rozszerzalności przedskurczowej) zostało rejestrowano w trakcie studiów nad specyfiką krystalizacji żeliwa [57]. Stefanescu i współautorzy [58] badając zmiany objętościowe podczas krzepnięcia różnych gatunków żeliwa, stwierdzili niewielką różnicę pomiędzy zachowaniem się żeliwa szarego z grafitem płatkowym LGI i żeliwa wermikularnego CGI, która wzrasta znacząco wraz ze stopniem sferoidyzacji grafitu. Przyjmując umowną wartość rozszerzalności żeliwa LGI jako 1, rozszerzalność żeliwa CGI wyniosłą 1,0-1,4, podczas gdy dla żeliwa sferoidalnego ten wskaźnik wzrósł do 4,4.

Badania mechanizmów krystalizacji żeliwa o różnej morfologii grafitu (Alonso i in. [59]) dla trzech równoważników węgla, zapewniających uzyskanie składu podeutektycznego, eutektycznego i nadeutektycznego, pozwoliły na stwierdzenie, że rozszerzalność żeliwa jest związana z powstawaniem fazy grafitowej (*graphite expansion*) i zwiększa się wraz ze wzrostem zawartości węgla i magnezu w następującym szeregu: *żeliwo szare*  $\rightarrow$  *żeliwo wermikularne*  $\rightarrow$  *żeliwo sferoidalne*.

Po zakończeniu testu zwilżalności zakrzepła kropla nie była połączona z podłożem. Obserwacja SEM powierzchni podłoża, która miała kontakt z kroplą, wykazały obecność niewielkiego krateru, sugerującego rozpuszczanie się Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w ciekłym stopie w stosowanych warunkach badań.

Porównawcze badania strukturalne stopu CGI-0 w stanie wyjściowym (rys. 8a,b) oraz poprzecznego przekroju próbki po teście zwilżalności (rys. 8c-k) wykazały, że zakrzepła kropla miała strukturę zbliżoną do pierwotnej struktury żeliwa w stanie lanym tylko w centralnej części kropli. W stanie lanym składała się z perlityczno-ferrytycznej osnowy i jednorodnie rozmieszczonych wydzieleń grafitu, mających kształt robaczkowy i różną długość (10-200 μm), podczas gdy reszta grafitu krystalizuje w postaci kulek o średnicy 10-90 μm.



Rys. 8. Mikrofotografie SEM struktury żeliwa wermikularnego CGI-0 w stanie lanym z widocznymi wydzieleniami grafitu wermikularnego oraz grafitu kulkowego (a,b) oraz poprzecznego przekroju układu CGI-0/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> po badaniach zwilżalności: c) cała kropla, d,e) obszar granicy rozdziału z podłożem; f) centrum kropli; g,h) obszar powierzchni kropli w pobliżu jej kontaktu z podłożem; i-k) obszar górnej powierzchni kropli

Po teście zwilżalności wydzielenia grafitu są niejednorodnie rozproszone na tle osnowy kropli i wykazują inne wymiary i kształt w porównaniu do stanu pierwotnego. Na otwartej powierzchni kropli występują czarne wydzielenia (rys. 8g,i), których analiza EDS wykazuje wysoką zawartość węgla i stanowią one wydzielenia grafitu zarodkujące na granicy rozdziału kropla/atmosfera podczas krzepnięcia kropli. Wydzielenia te odpowiadają ciemnym "plamkom" dobrze widocznym na powierzchni kropli podczas wizualnej obserwacji próbki po teście zwilżalności (rys. 7b). W górnej części kropli, gdzie występują wydzielenia grafitu na samej powierzchni kropli, tworzy się warstwa przypowierzchniowa prawie wolna od grafitu (rys. 8i,j). Z kolei w dolnej części kropli, zarówno w pobliżu kontaktu z podłożem (rys. 8d,i) jak i w obszarze otwartej powierzchni (rys. 8g,h), gdzie krzepnięcie zachodzi później, występują długie wydzielenia grafitu o kształcie płatkowym. Ponadto na granicy rozdziału metal/ceramika stwierdzono fragmenty warstwy przejściowej o grubości 26 µm. Od strony kropli składa się ona głównie z węgla (>85 % at.), natomiast od strony podłoża warstwa przejściowa zawiera Al, O i C.

Uzyskane wyniki, pomimo oddzielenia się kropli od podłoża po teście zwilżalności, któremu towarzyszy zniszczenie warstwy przejściowej, tym samym w sposób znaczny utrudniający wiarygodną charakteryzację granicy rozdziału, prowadzą do wniosku, że wysokotemperaturowe oddziaływanie pomiędzy podłożem z Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a żeliwem o wybranym składzie powoduje zmiany w strukturze i składzie chemicznym nie tylko od strony kropli (metalu), ale również od strony ceramiki, tworząc dwuwarstwowy obszar międzyfazowy.

Poczynione obserwacje strukturalne strefy przejściowej sugerują, że warstwa od strony kropli odpowiada fazie grafitowej zarodkującej na podłożu z tlenku glinu, natomiast warstwa od strony ceramiki może się tworzyć na skutek bezpośredniej reakcji chemicznej pomiędzy Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a ciekłym metalem. Postawiona teza ma istotne znaczenie utylitarne, albowiem pozwala na sformułowanie wytycznych technologicznych do syntezy kompozytów metalowych o zwiększonej odporności na ścieranie poprzez wprowadzenie do osnowy żeliwnej ceramicznego zbrojenia i stworzenie warunków do zarodkowania na nim grafitu [42].

Doskonalenie sposobu powstawania pożądanej warstwy międzyfazowej na ceramice w układzie żeliwo/tlenek glinu wymaga dodatkowych i pogłębionych studiów eksperymentalnych, szczególnie w świetle występowania i stabilności ewentualnych produktów reakcji w układzie potrójnym ciekły metal-tlen-ceramika, opisanych w [69-73], zwłaszcza tlenko-węglików (*oxycarbides*). W przypadku badanego układu nie można wykluczyć możliwość zachodzenia następujących reakcji podczas tworzenia warstwy międzyfazowej od strony podłoża z tlenku glinu:

$$Al_2O_3 + 3C = Al_2OC + 2CO(g)$$
<sup>(4)</sup>

$$2Al_2O_3 + 3C = Al_4O_4C + 2CO(g)$$
(5)

Biorąc pod uwagę wyniki mikroanalizy EDS warstwy przejściowej od strony podłoża (ok. 50 % at. tlenu i ok. 24 % at. węgla oraz stosunek (%Al+%C)/%O jak w przypadku fazy Al<sub>4</sub>O<sub>4</sub>C), wydaje się, że możliwość powstawania fazy Al<sub>4</sub>O<sub>4</sub>C w badanym układzie jest bardziej prawdopodobna niż możliwość powstawania fazy Al<sub>2</sub>OC. Ostatnie stwierdzenie znalazło potwierdzenie zarówno w obliczeniach termodynamicznych [70-73], jak i danych eksperymentalnych zawartych w [55], gdzie stwierdzono wzrost stabilności faz w szeregu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\rightarrow$  Al<sub>2</sub>OC  $\rightarrow$  Al<sub>4</sub>O<sub>4</sub>C.

Badania zwilżalności stopów CGI zawierających dodatki na podłożach zarówno z polikrystalicznego [62] jak i monokrystalicznego [65] tlenku glinu potwierdziły powyższe wyniki uzyskane dla układu CGI-0/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Badania wykonano ze stopami CGI-1 i CGI-2 zawierającymi Mo, V, Sn i Sb w ilościach porównywalnych do żeliwa CGI-0 i o podobnym współczynniku nasycenia Sc>1, ale mających różne zawartości Mg+Cu, tj. 0,01Mg+0,33Cu (CGI-1) i 0,02Mg+0,83Cu (CGI-2). Najbardziej reprezentatywne wyniki przedstawiono na rys. 9-18. Porównanie kinetyki zwilżania wykazuje, że podobnie do stopu CGI-0 ( $\theta$ =131°, rys. 7a), stop CGI-1 gorzej zwilża podłoże niż stop CGI-2, tworząc po 15 min kontaktu kąt  $\theta$ =130° (rys. 9a) vs  $\theta$ =125° dla CGI-2 (rys. 9b). Co więcej w przypadku stopu CGI-2 kat zwilżania ciągle się zmniejsza od momentu utworzenia kropli, nie uzyskując stabilizacji nawet podczas 15 minutowego wytrzymania w temperaturze badań oraz następnego chłodzenia układu a zmierzona wartość na koniec testu wynosiła  $\theta$ =121°. Przyczyną tego zjawiska może być wyższa zawartość Mg w stopie CGI-2, przyczyniająca się do jego zwiększonej reaktywności. Potwierdzają to zmiany strukturalne stwierdzone zarówno w dolnych partiach kropli (rys. 10a, b) jak i w górnych partiach podłoża (rys. 10c,d) oraz prawie dwukrotny wzrost grubości warstwy przejściowej produktów w postaci tlenkowych kompleksów, bogatych w Mg, tj. 6-8 μm (rys. 17) vs 2-4 μm (rys. 13), powstałych na drodze reaktywnego oddziaływania podłoża z kroplą stopu.



*Rys. 9. Krzywe kinetyczne zwilżalności stopów CGI-1 (a) i CGI-2 (b) na podłożu z polikrystalicznego Al*<sub>2</sub> $O_3$  w trakcie nagrzewania do temperatury badań, wytrzymaniu w niej i chłodzeniu badanej pary materiałów [62]



Rys. 10. Fotografii wykonane po badaniach zwilżalności układu CGI-1/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ilustrujące dolną powierzchnię kropli stopu (a) oderwanej od powierzchni podłoża z polikrystalicznego tlenku glinu (c); mikrofotografia (b) pokazuje od spodu fragment kropli "matki" z utworzoną na jej powierzchni kropelką "córką", natomiast obraz 3D-LM (d) ilustruje obszar powierzchni podłoża, który był w kontakcie podczas badań zwilżalności z kroplą "matką" i dwoma kropelkami "córkami" [62]

Porównawcze badania strukturalne żeliwa CGI-1 i CGI-2 w stanie wyjściowym (rys. 11a,b) oraz poprzecznych przekrojów próbek CGI-1/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (rys. 11c-h, rys. 12-14) i CGI-2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (rys. 15, 17) wykazały, że w stanie wyjściowym żeliwo CGI-1 o mniejszej zawartości Mg + Cu ma większą niejednorodność z punktu widzenia udziału wydzieleń grafitu o kształcie robaczkowym i kulkowym, ponieważ ok. 60% wydzieleń w nim stanowią grafit robaczkowy w przeciwieństwie do odpowiednio 80% w żeliwie CGI-2. Podobnie jak we wcześniejszych badaniach SEM układu CGI-0/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> opisanych powyżej, struktura kropli stopów CGI-1 i CGI-2 ulega zmianie podczas badań zwilżalności. W porównaniu do ich stanu wyjściowego, stwierdzono zanikanie wydzieleń grafitu sferoidalnego oraz pojawienie się długich wydzieleń grafitu płatkowego występujących w towarzystwie wydzieleń faz niemetalowych, zwłaszcza w obszarach przypowierzchniowych, zarówno na górze kropli (rys. 11d), jak i w pobliżu linii potrójnej (rys. 11e), lub na powierzchni rozdziału kropla/podłoże (rys. 16c). Analiza EDS tych wydzieleń w różnych obszarach (np. rys. 13) wykazała podobny skład chemiczny i obecność w nich Mo, V, Mn i S, co sugeruje powstawanie złożonych siarczków typu (Mo,V, Mn)S<sub>2</sub>, stanowiących zarodki krystalizacji dla grafitu.



Rys. 11. (a,b) Obrazy LM żeliwa wermikularnego CGI-1 (a) oraz CGI-2 (b) w stanie lanym; (c-h) obrazy SEM poprzecznego przekroju kropli odpadłej od podłoża podczas badań zwilżalności układu CGI-1/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: (c) cała kropla; (d) górna część kropli; (e,h) kropla od strony podłoża w obszarze TL; (f,g) centralna części kropli [62]

Istotne spostrzeżenia poczyniono z badań SEM próbki CGI-1/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pod dużym powiększeniem. Jednoznacznie potwierdziły one obecność warstwy grafitu na powierzchni rozdziału *kropla/podłoże* od strony kropli jako efekt zarodkowania i wzrostu fazy grafitowej na tlenku glinu (rys. 11g,h). Istotnymi okazały się wyniki SEM poprzecznego przekroju kropelki-córki stopu CGI-1 (rys. 12), która powstała na powierzchni kropli-matki, dotykając podłoża i oddzielając się od kropli-matki. W przeciwieństwie od kropli-matki, zostaje ona trwale połączona z podłożem, co jest istotne z punktu widzenia wiarygodności badań granicy rozdziału kropla/podłoże. Pomimo odmiennego składu chemicznego kropelki-córki, ponieważ powstaje ona w końcowym etapie krzepnięcia, również i w tym przypadku występuje warstwa grafitu na granicy z podłożem, przy tym warstwa ta jest cięgła. Powyższe obserwacje potwierdzają rolę wydzieleń tlenkowych o wiązaniach jonowych ułatwiających zarodkowanie grafitu w ciekłych stopach Fe-C.



Rys. 12. (a) Obraz 3D-LM od góry kropelki "córki" utworzonej na powierzchni krzepnącej kropli "matki" żeliwa CGI-1, wykazującej dobre połączenie z podłożem z Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b, c) obrazy SEM struktury poprzecznego przekroju kropelki "córki" utworzonej przy powierzchni rozdziału z podłożem; obraz (b) stanowi powiększoną część przedstawioną na obrazie (c)

W przypadku testów ze stopami CGI-1 i CGI-2 stwierdzono, że na powierzchni rozdziału od strony ceramiki tworzy się warstwa tlenkowa bogata w Mg (rys. 14 i rys. 17). Ponieważ żeliwo GCI-2 zawierało dwukrotnie więcej magnezu, warstwa ta w próbce CGI-2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> charakteryzuje się wyższą zawartością S i P w porównaniu do CGI-1/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Wzrost zawartości tych pierwiastków w warstwie przejściowej może być związany z tworzeniem się siarczków oraz fosforków metali (np. MgS<sub>2</sub> lub siarczków metali bogatych w składniki stopu typu (Mo,V,Mn)S<sub>2</sub>). Badania strukturalne wykazały, że obecność takich wydzieleń sprzyja heterogenicznemu zarodkowaniu wydzieleń grafitu na ich powierzchni. Podobnie zarodkowanie i wzrost fazy grafitowej mają miejsce na powierzchni kropli oraz na granicy jej kontaktu z podłożem tlenkowym. Powyższe obserwacje pozostają w dobrej zgodności z licznymi badaniami mechanizmów zarodkowania grafitu w żeliwie, w których stwierdzono, że tlenki, siarczki i fosforki metali odgrywają istotną rolę w zarodkowaniu grafitu i kształtowaniu jego morfologii w zakrzepłym stopie.



Rys. 13. Mapy rozkładu pierwiastków w przekroju wzdłużnym dolnej części kropli pary CGI-1/Al2O3 po badaniach zwilżalności (SEM/EDS) [62]



Rys. 14. Mapy rozkładu pierwiastków w przekroju powierzchni rozdziału CGI-1/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> po badaniach zwilżalności (SEM/EDS) [62]



Rys. 15. Obrazy SEM układu CGI-2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (widok od góry) [62]: (a) dolna powierzchnia kropli; (b) boczna powierzchni kropli wraz z kropelką-córką; (c,d) powierzchni podłoża, kontaktującej się z kroplą wraz z kropelką-córką pozostałą w trwałym połączeniu z podłożem po schłodzeniu układu, pokazana również na rys. 12a



*Rys. 16. Obrazy SEM lewej (a), centralnej (b) i prawej (c) części poprzecznego przekroju kropli oderwanej od podłoża przy badaniach zwilżalności układu CGI-2/Al*<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



Rys. 17. Mapy rozkładu pierwiastków poprzecznego przekroju podłoża Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oderwanego od kropli podczas badań zwilżalności układu CGI-2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (SEM/EDS) [62]

Tak samo jak w badaniach ze stopem CGI-0, analiza EDS zakrzepłych kropli stopów CGI-1 i CGI-2 wykazała obecność Al, co sugeruje możliwość rozpuszczania się ceramicznego podłoża w ciekłym żeliwie. W celu potwierdzenia tego zjawiska przeprowadzono porównawcze badania zwilżalności z stopem CGI-1 na podłożach z monokrystalicznego tlenku glinu o chropowatości powierzchni Ra<1 nm i różnej orientacji krystalograficznej (płaszczyzny A, R i M) [65]. Wykazały one zachowanie stopu CGI-1 podobne do tego obserwowanego na podłożu polikrystalicznego tlenku glinu (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>SC</sup>, SC - *single crystal*), tj. w obydwu przypadkach zjawisko zwilżalności nie występuje, ale wartości kątów zwilżania są mniejsze w porównaniu do podłoża polikrystalicznego tlenku glinu ( $\theta_{15}$ =129°) i zmieniają się one w następującej kolejności:  $\theta_{15}(R)$ =124° >  $\theta_{15}(A)$ =119° >  $\theta_{15}(M)$ =117° *vs*  $\theta_{f}(A)$ =122° >  $\theta_{f}(M)$ =119° >  $\theta_{f}(R)$ =114°.

Uzyskane wyniki wyjaśniają jedną z głównych przyczyn różnic i rozbieżności literaturowych danych eksperymentalnych dla układów żeliwo/tlenki wynikającą z fizycznej niejednorodności powierzchni badanych podłoży, ponieważ ich chropowatość może różnic się nawet o kilka rzędów wielkości, natomiast ta informacja nie jest podawana w dostępnych publikacjach.

Inną zaletą stosowania podłoży monokrystalicznych charakteryzujących się największą z możliwych jednorodnością fizyczną (perfekcyjna gładkość powierzchni, brak porowatości, brak granic ziaren) oraz chemiczną (brak dodatków aktywujących spiekanie) jest stosunkowo łatwa ocena możliwości rozpuszczania się podłoża w ciekłym metalu podczas badań zwilżalności.

Obserwacja 3D-LM podłoży po testach zwilżalności Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>SC</sup> ze stopem CGI-1 (rys. 18) wykazała, że niezależnie od orientacji krystalograficznej podłoża, jego powierzchnia ulega zmianie i bezpośrednio pod kroplą, zwłaszcza w obszarze TL, powstaje niewielki, lecz dobrze widoczny krater. Tak samo jak w przypadku podłoży polikrystalicznego tlenku glinu, krople wszystkich badanych stopów oddzielały się od podłoży już podczas chłodzenia próbki, odsłaniając granicę rozdziału kropli z podłożem. W przypadku płaszczyzn R i M na powierzchni podłoży są dobrze widoczne ciemne zabarwienie i odmienna struktura w miejscu, gdzie kropla miała kontakt z podłożem. Pomimo stwierdzonego rozpuszczania się Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w ciekłym stopie, powierzchnia podłoża nadal zachowuje dobrą gładkość, co umożliwia jej zbadanie metodami nieingerencyjnymi, stosując np. spektroskopię ramanowską (badania Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> technikami SEM+EDS wymagają nanoszenia warstwy przewodzącej). Wykazały one,

że we wszystkich przypadkach w obszarach podłoża będących w kontakcie z kroplą występuje grafit, potwierdzając tym samym wyniki badań na polikrystalicznych podłożach tlenku glinu.

Badania porównawcze żeliwa wysokochromowego HCCI na monokrystalicznym podłożu tlenku glinu (rys. 19) wykazały odmienne zachowanie się kropli stopu podczas testu zwilżalności, ale podobnie do stopów niklu zawierających duże ilości Cr (Ni-10Cr, H282), na polikrystalicznym podłożu z tlenku MgO: zaraz po przetopieniu stopu HCCI, kropla nie zwilża podłoża  $Al_2O_3^{SC}$  ( $\theta \sim 130^\circ$ ) i kąt  $\theta$  szybko maleje jeszcze podczas nagrzewania do temperatury badań, natomiast sama kropla nie jest stabilna i przemieszcza się po podłożu, wykazując zjawisko "tańczącej kropli". Efekt ten przejawia się na krzywej kinetyki zwilżania (rys. 19a) cykliczną zmianą wielkości kąta zwilżania, lecz wartości  $\theta$ są znacznie mniejsze w porównaniu do układów Ni-10Cr/MgO i H282/MgO. Może to być związane ze znacznie większą chropowatością stosowanych polikrystalicznych podłoży MgO w badaniach ze stopami Ni. Słuszność tej tezy potwierdzono w teście kontrolnym ze stopem HCCI na polikrystalicznym Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Wykazał on jeszcze bardziej wzmocnione zjawisko tańczącej kropli, którego efekt jest widoczny na rys. 19b jako ciemny ślad pozostawiony po przesuwającej się po powierzchni podłoża kropli.

Zważywszy na występowanie zjawiska tańczącej kropli, zmierzone wartości kątów zwilżania w układzie HCCI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>SC</sup> odpowiadają kątom pozornym, niemniej jednak są one najmniejsze ze wszystkich przebadanych układów żeliwo/tlenek glinu i w końcowym etapie 15 minutowego testu w temperaturze 1723 K stop HCCI osiągany jest kąt zwilżania  $\theta$ <90°, tj przekroczona jest granica, poniżej której układ może być zaliczany do układu zwilżalnego. Jednak podczas chłodzenia kąt zwilżania ponownie wzrasta i w niższej temperaturze układ jest niezwilżalny ( $\theta$ >90°).

Przedstawione obserwacje dotyczące zachowania się wybranych gatunków żeliwa na podłożach z tlenku glinu podczas topienia stopów, ich nagrzewania i izotermicznego wygrzewania w badanej temperaturze 1723 K oraz końcowego etapu chłodzenia i krzepnięcia kropli wskazują na konieczność dalszych badań, zwłaszcza szczegółowej charakteryzacji struktury oraz składu chemicznego i fazowego granicy rozdziału, powstającej na różnych etapach oddziaływania układu *stop/Al*<sub>2</sub>*O*<sub>3</sub>, które pozwolą na wyjaśnienie roli chromu w poprawie zwilżalności tlenku glinu ciekłymi stopami Fe-C.



Rys. 18. Wyniki obserwacji próbek po badaniach zwilżalności monokrystalicznych podłoży  $Al_2O_3^{SC}$  o różnej orientacji krystalograficznej stopem CGI-1: (a-c) płaszczyzna A; (d-f) płaszczyzna R; (g-f) płaszczyzna R; (a,d,g) – zdjęcie – widok od góry; (b,e,h) – obraz LM podłoża w obszarze będącego w kontakcie z kroplą; (c,f,i) obraz 3D-LM w obszarze TL



Rys. 19. (a) Kinetyka zwilżania monokrystalicznego podłoża tlenku glinu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>SC</sup> stopem HCCI; (b,c) zdjęcia porównawcze powierzchni podłoża po badaniach zwilżalności ze stopem HCCI: (b) podłoże polikrystaliczne; (c) podłoże monokrystaliczne

Wyniki uzyskane dla układów żeliwo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mają ważne znaczenie z punktu widzenia wyjaśnienia przyczyn rozrzutu literaturowych danych eksperymentalnych, dotyczących termofizycznych właściwości ciekłych stopów Fe-C, uzyskanych tzw. metodami kontaktowymi, kiedy podczas pomiaru ciekły metal jest w kontakcie z tygielkiem lub

podłożem ceramicznym (*crusible-assisted or substrate-assisted methods*). Najczęściej stosowanym materiałem w tym przypadku jest ceramika o osnowie tlenku glinu. Z dużą dozą prawdopodobieństwa można stwierdzić, że podczas takich pomiarów zachodzi oddziaływanie pomiędzy ciekłym stopem a ceramiką. Prowadzi to do zanieczyszczenia stopu składnikami ceramiki oraz zmiany zawartości reaktywnych dodatków stopowych. W konsekwencji może to spowodować zmiany napięcia powierzchniowego stopu nawet podczas samego testu wysokotemperaturowego (jak pokazano w pracy [74], dotyczącej badań napięcia powierzchniowego dwóch gatunków żeliwa na podłożach z Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> metodą kropli leżącej, zarówno w trybie grzania jak i chłodzenia w tym samym teście).

## Żeliwo/MgO

Badania wykonane z żeliwem CGI-0 i CGI-1 na monokrystalicznych podłożach MgO o dwóch orientacjach krystalograficznych <100> oraz <110> wykazały brak zwilżalności, słabe połączenie kropli z podłożem oraz wpływ składu chemicznego stopu i orientacja krystalograficznej podłoża na kinetykę zwilżania. Najniższą wartość uśrednionej wartości kąta zwilżania po 15 minutach oddziaływania w 1723 K ( $\theta_{15}$ =118°), stwierdzono dla pary CGI-0/MgO<100> natomiast najwyższą ( $\theta_{15}$ =130°) - uzyskano dla pary CGI-1/MgO<100>. Badania porównawcze na przykładzie stopu CGI-0 z podłożami o dwóch orientacjach krystalograficznych wykazały, że stop lepiej zwilża podłoże MgO<100> ( $\theta_{15}$ =118°) niż podłoże MgO<110> ( $\theta_{15}$ =124°). Ponadto stwierdzono, że wstępne wygrzewanie podłoża MgO<110> wpływa na charakter zmian kąta zwilżania w temperaturze 1723 K: w początkowym etapie wygrzewania izotermicznego badanej pary w 1723 K (t=0 min) podłoże wstępnie wygrzewane jest lepiej zwilżalne od podłożą niewygrzewanego ( $\theta_0$ =120° vs  $\theta_0$ =125°) natomiast po 15 min oddziaływania sytuacja się odwraca ( $\theta_{15}$ =129° vs  $\theta_{15}$ =124°).

Tak samo jak w przypadku układów żeliwo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, w układach żeliwo/MgO stwierdzono zjawisko powstawania drobnych kropelek na powierzchni kropli podczas krzepnięcia oraz zmiana struktury powierzchni zarówno podłoża, jak i kropli. Badania topografii powierzchni wykazały obecność małego krateru w podłożu pod kroplą, co wskazuję na rozpuszczanie się MgO w ciekłym stopie.

Analiza strukturalna poprzecznych przekrojów próbek po badaniach zwilżalności (rys. 21, 22) wykazała odmienną strukturę kropli w porównaniu do pozostałych prób wysokotemperaturowych z innymi podłożami. W przypadku układu CGI-0/MgO<100>, przy granicy kontaktu z podłożem tworzy się warstwa pozornie wolna od wydzieleń grafitu (rys. 21

a). Jednak obserwacje przy dużych powiększeniach wykazują obecność drobnych wydzieleń grafitu o kształcie robaczkowym (rys. 21b), natomiast w obszarach TL powstają duże wydzielenia grafitu płatkowego (rys. 21a). Podczas badań obszarów przypowierzchniowych stwierdzono obecność pojedynczych wydzieleń grafitu kulkowego (rys. 21c). W pobliżu ich występują jasne wydzielenia, których analiza EDS wykazała obecność tylko Mn i S, oraz zarodkowanie na ich powierzchni drobnych wydzieleń grafitu. Podobne jasne wydzielenia stwierdzono również w innych obszarach przypowierzchniowych kropli (rys. 21d), w tym zarówno wewnątrz warstwy grafitowej utworzonej na jej powierzchni jak i w samej kropli. W obydwu przypadkach zawierały one głownie Mo i S. Można więc wnioskować, że tak samo jak w układzie CGI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, są to wydzielenia siarczku MoS<sub>2</sub>, na których zachodzi zarodkowanie licznych wydzieleń grafitu (np. rys. 21d).

W przypadku stopu CGI-1 na takim samym podłożu MgO<100> stwierdzono powstawanie ciemnych wydzieleń o zaokrąglonym kształcie w pobliżu granicy rzodziału z podłożem (rys. 22a) oraz na powierzchni kropli (rys. 22b). Podobne wydzielenia w tych samych obszarach kropli stopu CGI-0, niezawierającego dodatki Mo, V i Cu, stwierdzono również po badaniach z podłożem MgO<110> lecz wstępnie wygrzanym w tych samych warunkach jakie stosowane w testach zwilżalności (rys. 22c,d). Analiza EDS tych wydzieleń wykazuje wysoką zawartość węgla, sugerując możliwość powstawania kulkowych wydzieleń grafitu. Należy zauważyć, że na danym etapie badań jednoznaczna interpretacja uzyskanych wyników dla układów żeliwo/MgO jest utrudniona i potrzebne są dalsze systemowe badania strukturalne, zwłaszcza w świetle opisanych poniżej wyników badań z polikrystalicznymi podłożami ZrO<sub>2</sub> zawierających ok. 4 % mas. MgO, jako dodatek aktywujący spiekanie.



Rys. 20. Obrazy SEM poprzecznego przekroju próbki CGI-0/MgO<100>: (a,b) w pobliżu granicy rozdziału; (c,d) przy powierzchni kropli; (c) kulkowe wydzielenie grafitu; (d) jasne duże wydzielenie MoS<sub>2</sub> na którym zarodkują wydzielenia grafitu oraz drobne jasne wydzielenia MnS<sub>2</sub> wewnątrz ciemnej warstwie grafitowej na powierzchni kropli



*Rys. 21. Obrazy SEM poprzecznego przekroju próbek (a,b) CGI-1/MgO<100>; (c,d) CGI-0/MgO<110> (a,c); w pobliżu granicy rozdziału; (b,d) przy powierzchni kropli*
## Żeliwo/SiO<sub>2</sub>

Ponieważ SiO<sub>2</sub> jest powszechnie stosowany w odlewnictwie, wykonano porównawcze badania oddziaływania podłoży z czystego i amorficznego tlenku krzemu z dwoma stopami CGI-0 oraz HCCI. Obydwa stopy nie zwilżają podłoża SiO<sub>2</sub>, natomiast wykazują one zjawisko "tańczącej kropli", przy czym w przypadku stopu CGI-0 kropla raczej wibruje i nieznacznie zmienia swoją pozycję na podłożu. Natomiast kropla stopu HCCI wykazuje ciągłe przemieszczanie się po powierzchni podłoża w trakcie całego testu przy jednoczesnym wzroście wartości kąta zwilżania wraz ze zwiększeniem czasu kontaktu kropli z podłożem. Znamiennym jest fakt, że podczas chłodzenia pary HCCI/SiO<sub>2</sub> po badaniach wysokotemperaturowych cała próbka uległa zniszczeniu, co na zarejestrowanym filmie wygląda na niemal eksplozję próbki. Badania strukturalne wykazały istotny wpływ Cr, jako głównego dodatku stopowego w żeliwie LGI, na odziaływanie z SiO<sub>2</sub>, któremu towarzyszy powstawanie gazowego produktu (prawdopodobnie subtlenku chromu) oraz domieszkowanie kropli w Si.

Dla wyjaśnienia wpływu dodatków stopowych i roli typu podłoża w jego oddziaływaniu wysokotemperaturowym w układzie *żeliwo/tlenek* oraz w celu eliminacji możliwego wpływu warunków eksperymentu, wykonano badania zwilżalności z wykorzystaniem procedury *2in1*, pozwalającej na zbadanie w jednym teście (tj. w identycznych warunkach) jednoczesne dwóch par materiałów. Analizę najbardziej reprezentatywnych wyników przedstawiono poniżej.

## Żeliwo/ZrO<sub>2</sub>+4%MgO vs żeliwo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Rys. 22 ilustruje obrazy zarejestrowane podczas testu 2in1 dwóch par materiałów HCCI/ZrO<sub>2</sub>+4%MgO (lewa próbka) *versus* HCCI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (prawa próbka). Ponieważ wyniki badań różnych układów *żeliwo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, w tym *HCCI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, opisano szczegółowo powyżej, w tej części zostaną omówione wyniki uzyskane ze stopem HCCI na podłożu tlenku cyrkonu zawierającego dodatek MgO. Analiza zarejestrowanych obrazów wykazuje, że naprężenia, które powstają w badanej parze materiałów podczas chłodzenia na skutek znacznych różnic współczynników rozszerzalności cieplnej podłoża i stopu, powodują całkowite oddzielenie się zakrzepłej kropli od podłoża już w temperaturze 823 K i jej przeskoczenie na podłoże sąsiadującej drugiej pary materiałów (w przypadku pary HCCI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – zachodzi tylko częściowe oddzielenie się kropli od podłoża). Stop HCCI nie zwilża podłoża ZrO<sub>2</sub>+MgO (rys. 23a), tworząc zaraz po stopieniu próbki początkowy kąt  $\theta_{\rm f}$ ~115°. W kolejnym etapie testu

zachodzi poprawa zwilżalności i stabilizacja wartości kąta zwilżania, lecz jego końcowa wartość po 15 min testu w 1723 K nadal pozostaje powyżej 90° ( $\theta_{f}$ ~110°).



Rys. 22. Stylizowane fotografie ilustrujące zachowanie się dwóch próbek z żeliwa wysokochromowego HCCI na podłożu z polikrystalicznego tlenku glinu (po lewej) oraz na podłożu z Zr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+4%MgO (po prawej), zarejestrowane podczas badań wysokotemperaturowych

Obserwacja próbki podłoża po teście zwilżalności (rys. 23b) i analiza obrazów 3D-LM (rys. 23c) oraz SEM (rys. 23d-f) jak również badania strukturalne SEM+EDS poprzecznych przekrojów zakrzepłej kropli (rys. 24a-c) i podłoża (rys. 24d-f) wykazały mocne oddziaływanie, które prowadzi w miejscu kontaktu podłoża z kroplą do zmiany jego koloru, powstawania krateru w podłożu oraz strefy przejściowej pomiędzy kroplą a podłożem. Strefa ta jest trwale połączona z podłożem na dużej powierzchni jego kontaktu z kroplą a jej grubość wzrasta w kierunku centrum kropli. Analiza SEM+EDS strefy przejściowej od góry podłoża sugeruje, że ma ona niejednorodną strukturę przypominającą pierścienie różnych faz (rys. 23d-f). Lokalny skład chemiczny tego obszaru wykazał, że głownie są to pierścienie zbudowane z ziaren tlenków o wysokiej zawartości chromu (strefy 1 i 2 na rys. 23d i rys. 24d-f). Wydzielenia o podobnym składzie chemicznym stwierdzono lokalnie również w dużym obszarze będącym w kontakcie z centralną częścią kropli (strefa 3 na rys. 23f).

Biorąc pod uwagę fakt "tańczenia" kropli na podłożu ZrO<sub>2</sub>+MgO, można wnioskować, że strefa przejściowa obserwowana od góry podłoża w obszarze TL, stanowi na przemian pierścienie 1 i 2, zbudowane z fazy powstałej na skutek reakcji, w której bierze bezpośredni udział Cr. Te pierścienie są przedzielone pojedynczym pierścieniem, którego struktura (widok od góry) i skład chemiczny są podobne do tych odpowiadających obszarowi powierzchni podłoża będącego podczas testu w kontakcie z podłożem i otwartego na skutek przemieszczania się kropli w inne miejsce.



Rys. 23. (a) Kinetyka zwilżania w układzie HCCI/ZrO<sub>2</sub>+4%MgO; (b-f) obrazy powierzchni podłoża po teście zwilżalności: (b) zdjęcie; (c) obraz 3D-LM; (d-f) obrazy SEM obszaru pod kroplą, w tym: (d) cały obszar; (e,f) jego powiększone fragmenty w obszarze TL (e) oi w centralnej części kropli (f)

Poczyniono obserwacje strukturalne, które wyjawiły obecność sferycznych wydzieleń (rys. 24) występujących zarówno przy górnej powierzchni kropli, jak i w obszarze jej kontaktu z podłożem ZrO<sub>2</sub>+MgO. Lokalna analiza chemiczna tych obszarów sugeruje, że tak samo jak w przypadku czystego monokrystalicznego podłoża MgO, są to wydzielenia grafitu kulkowego. Na podstawie tych obserwacji można więc wnioskować, że MgO, jako dodatek aktywujący spiekanie, może mieć istotny wpływ na odziaływanie wybranych stopów z ceramiką ZrO<sub>2</sub>. Jednak wyjaśnienie mechanizmu powstawania takich wydzieleń tylko w określonych obszarach kropli wymaga dalszych szczegółowych badań strukturalnych.



Rys. 24 Obrazy SEM poprzecznego przekroju próbki HCCI/ZrO<sub>2</sub>+4%MgO: (a-c) kropli wraz z wynikami analizy EDS rozmieszczenia węgla w badanym przekroju; (d-f) podłoża w obszarze jego kontaktu z kroplą stopu, w tym: (d) w pobliżu TL, (e,f) na poziomie centralnej części kropli

## $\dot{Z}$ eliwo/ $Y_2O_3$ vs $\dot{z}$ eliwo/ $ZrO_2+Y_2O_3$

Badania porównawcze wykonane według procedury *2in1* z dwoma stopami CGI-1 oraz HCCI wykazały najlepszą zwilżalność przez stop CGI-1 na podłożu z czystego tlenku Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\theta$ ~90°) natomiast w tych samych warunkach ten sam stop na podłożu ZrO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oraz stop HCCI na obydwu podłożach tworzą znacznie większe kąty zwilżania ( $\theta$  = 120-135°).

W odróżnieniu od innych podłoży tlenkowych, podczas krzepnięcia kropli CGI-1 po odziaływaniu z podłożem z czystego Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na jej powierzchni nie stwierdzono zjawiska powstawania małych kropelek. W przypadku żeliwa wysokochromowego HCCI nie stwierdzono istotnych różnic w charakterze kinetyki zwilżania obydwu podłoży Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i ZrO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, jak również w wartościach końcowego kąta zwilżania. Ponadto, spośród wszystkich badanych układów, podłoża ZrO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wykazują największą stabilność strukturalną w kontakcie z wybranymi gatunkami żeliwa, zawierające reaktywne dodatki stopowe.

## $\dot{Z}$ eliwo/ $ZrO_2$ +MgO vs $\dot{z}$ eliwo/ $ZrO_2$ + $Y_2O_3$

Badania wykonane według procedury *"2in1*" ze stopami CGI-0 i CGI-1 jednocześnie z dwoma podłożami tlenku cyrkonu różniącymi się dodatkami stabilizującymi i aktywującymi spiekanie wykazały ich podobne zachowanie na podłożu ZrO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Natomiast w przypadku podłoża ZrO<sub>2</sub>+MgO stwierdzono niespodziewany i bardzo mocny efekt "tańczącej kropli", któremu towarzyszy gwałtowne i ciągłe przemieszczenie się kropli stopu CGI-0 oraz stopu CGI-1 wzdłuż powierzchni podłoża. W celu wyjaśnienia tego zjawiska potrzebne są dalsze badania, albowiem nie jest jasne, dlaczego efekt "tańczącej kropli" nie występuje na monokrystalicznych podłożach czystego MgO i to nie zależnie od ich orientacji krystalograficznej.

## Żeliwo/ZrO<sub>2</sub>+MgO vs żeliwo/A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>(mulit)

Zastosowanie procedury *2in1* pozwoliło na spektakularny efekt obserwacji bardzo odmiennego zachowania kropli tego samego gatunku żeliwa (CGI-1) na dwóch podłożach o innym składzie chemicznym i fazowym, skutkujących bardzo odmiennym oddziaływaniem fizyko-chemicznym pomiędzy tym stopem i dwoma tlenkami. Pomimo, że w obydwu przypadkach kropla żeliwa nie zwilża zarówno mulitu jak i podłoża ZrO<sub>2</sub>+MgO, w przypadku podłoża mulitowego kropla jest stabilna i nie zmienia swojego położenia natomiast na podłożu z tlenku cyrkonu stabilizowanego MgO kropla ciągle zmienia swoją pozycje na podłożu, gwałtownie przemieszczając się z miejsca na miejsce. Ten test potwierdził poprzednie obserwacje występowania bardzo gwałtownego efektu tańczącej kropli ze stopami CGI-1 i CGI-0 na podłożu ZrO<sub>2</sub>+MgO. Badania strukturalne również wykazały zmianę struktury i składu chemicznego granicy rozdziału. Wyjaśnienie mechanizmu tych zmian wymaga dalszych szczegółowych badań strukturalnych, zwłaszcza dla zrozumienia przemian fazowych na skutek reakcji chemicznej pomiędzy podłożem mulitowym a reaktywnymi składnikami stopu.

## Żeliwo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>

W porównaniu do pozostałych wybranych ceramik tlenkowych, podłoża Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> charakteryzują się wysoką niejednorodnością chemiczną ze względu na złożony skład fazowy materiału. Biorąc pod uwagę potencjalne aspekty praktyczne, badania porównawcze wykonano z żeliwem szarym LGI oraz wysokochromowym HCCI. W obydwu przypadkach nie stwierdzono występowania zjawiska zwilżalności, natomiast wysoka niejednorodność

chemiczna i strukturalna podłoży skutkowała dużymi różnicami w wartościach lewego i prawego kąta zwilżania (rys. 25a). Ponadto podczas chłodzenia na skutek dużych różnic rozszerzalności cieplnej stopów i ceramiki dochodziło do oddzielenia zakrzepłych kropli od podłoża.



Rys. 25 (a) Kinetyka zwilżania w układzie LGI/AZS; (b) zdjęcie próbki po teście zwilżalności; (c) obraz SEM poprzecznego przekroju próbki (widok ogólny) [63]

Natychmiast po stopieniu, żeliwo zarówno z lewej (l), jak i prawej (p) strony, tworzy duże kąty zwilżania  $\theta_l = \theta_p \sim 145^\circ$ , które następnie zmniejszają się z czasem podczas dalszego ogrzewania oraz rozchodzą coraz bardziej ( $\Delta \theta = \theta_l - \theta_p \gg 0^\circ$ ) aż do punktu pełnego przetopienia próbki stopu (rys. 25a). Można domniemywać, że istnieją trzy przyczyny, powodujące obserwowane zachowanie się badanej pary materiałów: 1) nierównomierny rozkład temperatury w trakcie topienia próbki żeliwa modyfikowanego, 2) nierówność powierzchni (niejednakowa chropowatość) i 3) chemiczna niejednorodność powierzchni ceramicznego podłoża spowodowana występowaniem w nim rozgałęzionych faz o odmiennych właściwościach fizycznych, tj. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, m-ZrO<sub>2</sub> i t-ZrO<sub>2</sub>. W trakcie trwania całego eksperymentu kąt zwilżania był znacznie większy od 90° (min. ~105° w trakcie nagrzewania po ok. 15 min w temp. 1723 K), co oznacza, że badany układ należy do układów niezwilżalnych.

Po pełnym zakrzepnięciu kropla stopu łatwo oddziela się od podłoża, co świadczy o jej słabym połączeniu z ceramiką a także niskiej pracy adhezji (*vide* równanie (2) dla cos  $\theta < 0$ ). Obserwacja wizualna schłodzonych próbek wykazuje niewielkie zabarwienie podłoża wokół kropli w postaci pierścienia, prawdopodobnie na skutek parowania i osadzania pierwiastków z kropli na podłożu ceramicznym (rys. 25b). Stwierdzono również obecność kropelek-córek na powierzchni kropli-matki widocznych także na jej poprzecznym przekroju (rys. 25c). Tak samo jak w poprzednich testach układów *żeliwo/tlenek*, powstawanie kropelek-córek zachodzi

w trakcie chłodzenia, wskutek skurczu i różnicy w wielkościach temperatury topnienia oraz rozszerzalności cieplnej składników strukturalnych badanego żeliwa, występuje zjawisko wyciskania mniejszych kropelek-córek z kropli-matki, co ilustrują rys. 25b,c, 26a oraz 27a,b.

Badania strukturalne wykazały, że pomiędzy kroplą a podłożem istnieje strefa przejściowa (rys. 26a). Jej analiza EDS (rys. 26b) potwierdza powstawanie od strony kropli warstwy grafitowej o grubości <35 μm, co potwierdza formułowane wcześniej przypuszczenia o mechanizmie zarodkowania i wzrostu fazy grafitowej na powierzchni badanych metali. W obszarze granicy rozdziału od strony podłoża stwierdzono również obecność strefy produktów reakcji o grubości ok. 70 μm, powstałej a skutek oddziaływania ciekłego stopu ze składnikami podłoża (głownie SiO<sub>2</sub>). Lokalna analiza osnowy metalowej kropli w pobliżu granicy rozdziału pokazała, że zawiera ona 3,3-3,9 Al; 0,3-0,6 Zr i 0,3-0,6 Na (at. %) bez wydzieleń nowych faz. Świadczy to o tym, że w stosowanych warunkach badań zwilżalności zachodzi rozpuszczanie się podłoża w ciekłym stopie, co skutkuje wzbogaceniem stopu w składniki podłoża (głównie z tlenków Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i ZrO<sub>2</sub>). Skład fazowy samego podłoża po wysokotemperaturowym teście pozostaje taki sam, tzn. zawiera on trzy dwuskładnikowe tlenki: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, m-ZrO<sub>2</sub> i i t-ZrO<sub>2</sub> (rys. 26a), natomiast uszkodzenie połączenia zachodzi wzdłuż granicy *kropla/warstwa grafitowa*.



Rys. 26. Mikrofotografie SEM struktury poprzecznego przekroju badanej pary materiałów LGI/AZS [63]: (a) wygląd ogólny w obszarze TL, (b) środek kropli (dendryty austenitu + eutektyka grafitowa w przestrzeniach międzydendrytycznych) - obszar w pobliżu powierzchni rozdziału stop/ceramika wraz z rozkładem rozkład węgla w danym obszarze

Obserwacja powierzchni zakrzepłej kropli (rys. 27) potwierdza, że tak samo jak w przypadku innych układów *żeliwo/tlenek*, jest ona pokryta płatami grafitu, pomiędzy którymi występują małe krople wyrastające z obszarów koloru białego. Koresponduje on zapewne

z niskotemperaturowymi obszarami kropli, z których są wyciskane kropelki-córki w trakcie krzepnięcia. To zjawisko może być związane z eksperymentalnie potwierdzonym zarodkowaniem i wzrostem grafitu zarówno na powierzchni kropli (rys. 27), jak i na powierzchni rozdziału (rys. 26), co właśnie powoduje zubożenie w grafit wymienionych obszarów.



Rys. 27. Mikrofotografie SEM powierzchni próbki LGI/AZS po badaniach zwilżalności (widok od góry kropli) [63]: (a) widok ogólny z widocznym podłożem; (b-d) wybrane obszary powierzchni zakrzepłej kropli przy różnych powiększeniach

Porównanie otrzymanych wyników z dostępnymi danymi literaturowymi wskazuje, że w przeciwieństwie do czystego żelaza, istnieje jedynie kilka publikacji, poświęconych oddziaływaniu wysokotemperaturowym w układach żeliwo/tlenek, w których wykazano brak zwilżania podłoży Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, oraz glinokrzemianów typu mulit i kaolin (układ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>) [75-77]. W zależności od temperatury, rodzaju atmosfery i chropowatości podłoża kąt zwilżania zawierał się w granicach 105-140° i pod tym względem uzyskane wyniki badań pozostają w pełnej zgodności z danymi literaturowymi.

Otrzymane wyniki dla wybranych układów żeliwo/tlenek sugerują, że w przypadku ciekło-fazowych procesów wytwarzania kompozytów o osnowie żeliwa zbrojonych ceramiką o osnowie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ZrO<sub>2</sub> i MgO lub złożoną ceramiką typu AZS (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>),

niezbędne jest podjęcie dodatkowych badań, zmierzających do poprawy zwilżalności zbrojenia ceramicznego przez ciekły metal poprzez takie zaprojektowanie powierzchni rozdziału, które umożliwi polepszenie fizykochemicznej i termomechanicznej kompatybilności w układzie *osnowa metalowa-zbrojenie*.

## Żeliwo/grafit/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Ze względu na fakt, że wszystkie przebadane pary żeliwo/tlenek wykazały brak zwilżalności niezależnie od typu i ilości stosowanych dodatków stopowych, w tym dodatków reaktywnych, postawiono teze, że jednym z możliwych sposobów uzyskania zwilżania zbrojenia ceramicznego przez ciekła osnowę metalowa (niezbędne do wytwarzania kompozytów metalowo-ceramicznych metodami ciekło-fazowymi) jest zwiększenie zgodności fizyko-chemicznej układu stop/ceramika poprzez zastosowanie warstw technologicznych. W tym celu zastosowano warstwę grafitową nanoszoną na powierzchnię tlenku glinu, natomiast do weryfikacji hipotezy naukowej zastosowano żeliwo wysokochromowe. Badania zwilżalności wykazały, że w porównaniu do podłoża bez pokrycia, kropla metalu zwilża podłoże grafitowane, a zwilżalność zachodzi według mechanizmu roztworowego na skutek rozpuszczania się węgla z pokrycia w ciekłym stopie. Stwierdzono, że zjawisko zwilżania w układzie HCCI/grafit/Al2O3 jest nietrwałe i może zanikać (tj. może mieć miejsce konwersja do układu niezwilżalnego). Ma to miejsce w przypadku dłuższych czasów kontaktu grafitowanego podłoża z ciekła kroplą.

## 5. Podsumowanie i wnioski końcowe

- Przeprowadzono kompleksowe badania wysokotemperaturowe oddziaływania wzajemnego w układzie żeliwo/tlenki metali metodą kropli leżącej. W przypadku wszystkich badanych układów żeliwo wysokojakościowe (modyfikowane, wermikularne i wysokochromowe)/ceramika (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>+MgO, ZrO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>) nie zachodzi zjawisko zwilżania, z wyjątkiem układu żeliwo wermikularne/tlenek itru. W żadnym z wymienionych układzie metal nie łączy się z ceramiką.
- 2. Badania strukturalne wykazały występowanie następujących zjawisk wysokotemperaturowych:
  - rozpuszczanie się podłoża w ciekłej kropli;

- zmiany strukturalne podłoża w warstwie przypowierzchniowej kontaktującej się z kroplą głównie na skutek reakcji chemicznych zachodzących pomiędzy składnikami ciekłego żeliwa a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, przy czym struktura i skład chemiczny tej warstwy zależy od zawartości w stopie takich dodatków jak Mg, Mo, V, Mn oraz Cr;
- segregacje Mg w obszarze kropli i zmniejszenie jego zawartości w warstwie przypowierzchniowej na skutek konsumpcji Mg na reakcje z podłożem tlenkowym;
- odmienny charakter struktury zakrzepłej kropli żeliwa wermikularnego (w warstwie przypowierzchniowej grafit płatkowy, w pozostałych obszarach grafit wermikularny oraz grafit płatkowy) w porównaniu do stanu wyjściowego (grafit wermikularny z niedużą ilością grafitu kulkowego);
- zarodkowanie grafitu na powierzchni kropli w postaci dużych plam, na powierzchni podłoża Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (tworząc warstwę grafitową) oraz na wydzieleniach siarczku (Mo,V,Mn)S<sub>2</sub>;
- utrata trwałości połączenia wszystkich kropli z badanymi podłożami tlenkowymi podczas chłodzenia po zakończeniu testów wysokotemperaturowych;
- w przypadku przeźroczystych podłoży monokrystalicznych nie stwierdzono istotnych śladów kropli lub grafitu w miejscach kontaktu z kroplą, natomiast badania metodami spektroskopii ramanowskiej udowodniły obecność grafitu (w niektórych przypadkach uzyskane spektra ramanowskie sugerowały obecność grafenu), odpowiadającego początkowemu etapowi zarodkowania fazy grafitowej na powierzchni tlenku glinu.
- 3. Uzyskane wyniki pozwalają na wyjaśnienie przyczyny rozbieżności danych literaturowych pomiarów napięcia powierzchniowego ciekłych stopów Fe-C metodą kropli leżącej, spowodowanej zmianą składu chemicznego stopów bezpośrednio podczas testów wysokotemperaturowych, która to zmiana wynika z oddziaływania chemicznego stopów z materiałem podłoża.
- 4. Otrzymane dane eksperymentalne dowodzą, że w celu uzyskania fizykochemicznej zgodności w układzie żeliwo/tlenek, pożądanej w trakcie wytwarzaniu metalowych materiałów kompozytowych lub połączeń żeliwo/tlenek, niezbędna jest aktywacja powierzchni ceramiki, np. poprzez nanoszenie pokryć technologicznych, zapewniających dobrą zwilżalność przez ciekły stop.

## Podziękowania

Praca powstała w wyniku realizacji projektu badawczego (UMO-2015/17/ B/ST8/03391) finansowanego w ramach Programu OPUS ze środków Narodowego Centrum Nauki przy wsparciu finansowym z *European Regional Development Fund* w ramach Programu Operacyjnego w Bułgarii *Science and Education for Smart Growth 2014-2020* dla CoE "*National Center for/of Mechatronics and Clean Technologies*" (No. BG05M2OP001-1.001-0008-C01).

## Literatura

- [1] Sobczak, N. (1994). Some methodological aspects of high temperature capillarity phenomena investigations - Part I. Transactions of the Foundry Research Institute, Krakow, Poland, XLIV (4): 221-238.
- [2] Asthana, R., Sobczak, N. (2000). Wettability, Spreading, and Interfacial Phenomena in High-Temperature Coatings, JOM-e, 52(1), http://www.tms.org/pubs/journals/JOM/0001/Asthana/Asthana-0001.html.
- [3] Sobczak, N., Asthana, R. (2001). The role of wetting phenomenon in the structure and bonding of metal-ceramic interfaces: Some recent developments. Recent Research Developments in Materials Science, Research Signpost (Publisher), 2: 135-160.
- [4] Sobczak, N. (2004). Zjawisko zwilżania jako czynnik kształtujący strukturę i właściwości materiałów metalowo-ceramicznych wytwarzanych metodami ciekło-fazowymi. Instytut Odlewnictwa, Kraków. ISBN 83-88770-17-9.
- [5] Eustathopoulos, N., Sobczak, N., Passerone, A. & Nogi, K. (2005). Measurements of contact angle and work of adhesion at high temperatures. J. Mater. Sci., 40(9/10): 2271-2280.
- [6] Sobczak, N., Singh, M. & Asthana, R. (2005). High-temperature wettability measurements in ceramic-metal systems – some methodological issues. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 9(4-5), 241-253.
- [7] Sobczak, N., Sobczak, J., Asthana, R. & Purgert, R. (2010). The mystery of molten metal, *China Foundry*, 7(4), 425-437.
- [8] Czerwinski, F. (2017). Modern aspects of liquid metal engineering, Metal. Mater. Trans. B, 48(1), 367-393.
- [9] Sobczak, N., Asthana, R., Passerone, A., Purget, R., Sobczak, J. (2018). Liquid metal engineering for creative foundry: from Lab to Fab, Proc. 73rd World Foundry Congress, Cracow, Poland, 23-27 Sept. Krakow, Poland, pp. 291-292.
- [10] LAB-FAB-APP = Investing in the Europe future we want (2017) EC Report, Brussels; doi:102777/477357
- [11] Drosback, M. (2014). Materials Genome Initiative: Advances and Initiatives, JOM 66(3):334-335.
- [12] Project EU: ACCMET (Accelerated metallurgy The accelerated discovery of alloy formulations using combinatorial principles, 2011-2016), https://cordis.europa.eu/article/id/90786-a-genome-project-for-metal-alloys/pl.
- [13] Wilkinson, M., Dumontier, M., Aalbersberg, I. et al. (2016). The FAIR Guiding Principles for scientific data management and stewardship. Sci Data 3, 160018.
- [14] Patent PL-50513, Aparat do badań właściwości powierzchniowych materiałów w stanie ciekłym (Galon, J., Sobczak, N., Ryglicki, R.) 11.01.1993.
- [15] Patent PL-166953, Urządzenie do badania właściwości powierzchniowych ciekłych stopów (Sobczak, N., Schmidt, J., Kazakov, A.) WUP 07/95; 31.07.1995.
- [16] Sobczak N, Nowak R, Radziwill W, et al. (2008). Experimental complex for investigations of high temperature capillarity phenomena. *Materials Science and Engineering A*, 495 (1-2), 43-49.
- [17] Patent P.408159 / 225228, Wysokotemperaturowe stanowisko do badań oddziaływania ciekłych metali i stopów z podłożami ogniotrwałymi w warunkach izotermiznych i nieizotermicznych (Sobczak, N., Nowak, R., Budzioch, J., Glenz, A.), data zgłoszenia: 09.05.2014, data udzielenia: 31.03.2017.
- [18] Patent P.421216, Stanowisko do badań właściwości ciekłego magnezu i jego stopów w kontakcie z podłożami ogniotrwałymi (Budzioch, J., Bruzda, G., Kudyba, A., Nowak, R., Sobczak, N.), data zgłoszenia: 06.04.2017; data udzielenia: 23.09.2019.
- [19] Sobczak, N. (2005). Wettability and Reactivity Between Molten Aluminum and Selected Oxides. In: Bulk and Graded Nanomaterials, K.J. Kurzydlowski and Z. Pakiela (Eds.), Trans Tech Publications Ltd, published in Solid State Phenomena, vols. 101-102, pp. 221-226.
- [20] Sobczak, N, Asthana, R, Radziwill, W, et al. (2007). The role of aluminum oxidation in the wetting-bonding relationship of Al/oxide couples. *Archives of Metallurgy and Materials*, 52(1), 55-65.
- [21] Sobczak, N. (1999). Effect of alloying elements on wettability and interfaces in aluminum-carbon system, Proc. EMRS Conf. Light Alloys and Composites, Zakopane, Poland, pp. 341-350.
- [22] Sobczak, N., Sobczak, J., Seal, S., Morgiel, J. (2003). TEM examination of the effect of titanium on the Al/C interface structure, *Materials Chemistry and Physics*, 81, 319-322.

- [23] Sobczak, N., Asthana, R., Ksiazek, M., Radziwill, W. & Mikulowski, B. (2004). The effect of temperature, matrix alloying, and substrate coatings on the shear strength of Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> couples, *Met. Trans, 35A* (3), 911-923.
- [24] Sobczak, N., Nowak, R., Radziwiłł, W., Kudyba, A., Wojciechowski, A. & Rudnik, D. (2005). Wpływ pokrycia węglowego na zwilżalność i wytrzymałość połączenia Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oraz AlTi6/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Ceramika*, 80, 669-676.
- [25] Homa, M., Sobczak, N., Sobczak, J., Morgiel, J., Seal, S., Nowak, R. & Bruzda, G. (2016). Wetting behaviour and reactivity between AlTi6 alloy and carbon nanotubes, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 25(8), 3317-3329.
- [26] Purgert, R., Sobczak, J.J. Sobczak, N., Nowak, R., Homa, M., Kudyba, A., Asthana, R., Morgiel, J. (2015). Wettability and reactivity of liquid HAYNES 282 alloy with MgO, Proc. EUROMAT.
- [27] Morgiel, J., Major, L., Wojewoda-Budka, J., Grzonka, J., Pomorska, M., Sobczak, N. (2007). Zastosowanie nowej techniki preparatyki FIB do badań materiałów zaawansowanych z wykorzystaniem mikroskopii transmisyjnej, w "Innowacje w odlewnictwie. Część I", pod red. J. Sobczaka, Instytut Odlewnictwa, Kraków, s. 239-246.
- [28] Morgiel, J., Sobczak, N., Pomorska, M., Nowak, R. & Wojewoda-Budka, J. (2013). TEM Investigation of Phases Formed During Aluminium Wetting of MgO at [100], [110] and [111] Orientations, Archives of Metallurgy and Materials, 58(2), 497-500.
- [29] Morgiel, J., Sobczak, N., Pomorska, M. & Nowak, R. (2015). First stage of reaction of molten Al with MgO substrate, *Materials Characterization*, 103, 133-139.
- [30] Morgiel, J., Nowak, R., Sobczak, N., Wojewoda-Budka, J. (2010). Wysokotemperaturowa reaktywność ciekłego aluminium z podłożami tlenkowymi ZnO i Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Polska metalurgia w latach 2006–2010, Wyd. Naukowe "Akapit", Kraków, s. 744–752, ISBN 978-83-60958-64-3.
- [31] Wojewoda-Budka, J., Sobczak, N. & Morgiel, J. (2010). Interactions between molten aluminum and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> studied with TEM techniques, *Journal of Microscopy*, 23(3), 253-257.
- [32] Wojewoda-Budka, J., Sobczak, N., Morgiel, J. & Nowak, R. (2010). Reactivity of molten aluminium with polycrystalline ZnO substrates, *Journal of Materials Science*, 45(16), 4291-4298.
- [33] Morgiel, J., Sobczak, N., Pomorska, M., Radziwill, W., Nowak, R., Kudyba, A. & Wojewoda-Budka, J. (2010). TEM investigation of reaction zone products formed between molten Al and CoO monocrystalline substrate, *Journal of Microscopy*, 237(3), 299–303.
- [34] Wojewoda-Budka, J., Sobczak, N., Morgiel, J. & Nowak, R. (2011). Microstructure characteristics of the reaction product region formed due to the high temperature contact of molten aluminium and ZnO single crystal, *Solid State Phenomena*, 172-174, 1267-1272.
- [35] Wojewoda-Budka, J., Sobczak, N., Litynska-Dobrzynska, L., Onderka, B. & Nowak, R. (2012). Microstructure, chemistry and phase composition of the reactively formed products due to the aluminum high temperature contact with silica substrate, *Journal of Materials Science*, 47(24), 8464-8471.
- [36] Wojewoda-Budka, J., Sobczak, N., Stan, K., & Nowak, R. (2006). Microstructural characterization of the reaction product region formed due to the high temperature interaction of ZnO(0001) single crystal with liquid aluminum, *Archives of Metallurgy and Materials*, 58(2), 351-355.
- [37] Morgiel, J., Pomorska, M., Wojewoda-Budka, J., Nowak, R., & Sobczak, N. (2013). Effect of MgO single crystal orientation on microstructure of reaction products formed in liquid Al/MgO couples, *Inzynieria Materiałowa*, 34, 188-191.
- [38] Wojewoda-Budka, J., Stan, K., Onderka, B., Nowak, R. & Sobczak, N. (2014). Microstructure, chemistry and thermodynamics of Al/NiO couples obtained at 1273 K, *Journal of Alloys and Compounds* 615, S178– S182.
- [39] Wojewoda-Budka, J., Stan, K., Nowak, R. & Sobczak, N. (2016). High-temperature reactivity and wetting characteristics of Al/ZnO system related to the zinc oxide single crystal orientation, *Journal of Materials Science*, 51(4), 1692-1700.
- [40] F. Valenza, S. Sitzia, G. Cacciamani, M.L. Muolo, A. Passerone, J. Wojewoda-Budka, J. Morgiel, & Sobczak, N. (2021). Wetting and interfacial reactivity of Ni–Al alloys with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub> ceramics. *Journal of Materials Science*, 56, 7849–7861.
- [41] Wojewoda-Budka, J., Huber, Z., Lityńska-Dobrzyńska, L., Sobczak, N. & Zięba, P. (2013). Microstructure and chemistry of the SAC/ENIG interconnections, *Materials Chemistry and Physics*, 139, 276-280.
- [42] Hathaway, R.M., Rohatgi, P., Sobczak, N., Sobczak, J. (1998). Ferrous composites: a review. In: N. Eustathopoulos, N. Sobczak (Eds.), Proceedings of 2<sup>nd</sup> Int. Conf. High Temperature Capillarity, 29 June–2 July 1997, Cracow, Poland, Foundry Research Institute 67–276.
- [43] Bay, M., Su, Y., Gong, S-W. (2017). Preparation and properties of high chromium cast iron matrix composites reinforced by zirconium corundum particles, in: Proc. 2nd Int. Conf. Test, Measurement and Computational Method (TMCM-2017), 365-369.

- [44] Dulska A., Studnicki, A. & Szajnar, J. (2017). Reinforcing cast iron with composite insert, Arch. Metall. Met. 62 (1), 355-357.
- [45] Guzik, E., Procesy uszlachetniania żeliwa, wybrane zagadnienia. Archiwum Odlewnictwa, PAN- Odd. Katowice, Monografia nr 1M, 2001, stron 128.
- [46] Guzik, E., Kukułka, K. (2001). Kształtowanie struktury żeliwa sferoidalnego w odlewach płytek o zróżnicowanej grubości. Archiwum Odlewnictwa, PAN- Oddz. Katowice, 1, nr 1 (2/2), 117-125.
- [47] Guzik, E. & Dzik, S. (2006). Możliwości kształtowania struktury i właściwości wysokojakościowego żeliwa wermikularnego, *Inżynieria Materiałowa*, Vol. 27, nr 3, s. 712-715.
- [48] Kopyciński, D. & Guzik, E. (2008). ffective inoculation of low-sulphur cast iron, Archives of Foundry Engineering, 8 (4), 77-80.
- [49] Pytel, A., Guzik, E. (2016). Żeliwo z grafitem wermikularnym jako tworzywo przyszłościowe, Prace Instytutu Odlewnictwa, LVI, 4, s. 3101-319.
- [50] Itofuji, H., Kawano, Y., Inoyama, N., Yamamoto, S., Chang, B. & Nishi, T. (1983). The formation mechanism of compacted/vermicular graphite in cast irons, *AFS Transactions* 91, 831-840
- [51] Riposan, J., Chisamera, M., Stan, C., Hartung, C. & White, D. (2010). Mater. Sci. Techn. 26 (12), 1439-1447.
- [52] Stefanescu, D.M., Alonso, G., Larrañaga, P., De la Fuente, E., & Suarez, R. (2016). Acta Mater. 107, 102-126
- [53] Stefanescu, D.M., Alonso, G., Larrañaga, P., De la Fuente, E., & Suarez, R. (2017). Acta Mater. 139, 109-121.
- [54] Stefanescu, D.M., Alonso, G., Larrañaga, P., De la Fuente, E., & Suarez, R. (2018). Int. J. Metalcast. 12, 722-752.
- [55] de A. Vicente, J.R., Sartori Moreno, T.F., de A. Santos, D.C.R., Espinosa, J.A.S., & Tenório, J. (2019). Alloy Comp. 775, 1230-1234.
- [56] Alonso, G., Stefanescu, D.M., Larrañaga, P., & Suarez, R. (2020). Int. J. Metalcast. https://doi.org/10.1007/s40962-020-00441-2.
- [57] Tadesse, H. Fredriksson, (2017). Int. J. Cast Metals Res. 30 (3), 159-170.
- [58] Stefanescu D.M., Dinescu, L., Craciun, S., Popescu, M. (1979). Production of vermicular graphite cast iron by operative control and correction of graphite shape. In 46th International Foundry Congress, CIATF Madrid, Spain.
- [59] Alonso G., Stefanescu, D.M., Suárez, R., Loizaga, A. & Zarrabeitia, G. (2014). Understanding graphite expansion during the eutectic solidification of cast iron through combined Linear Displacement and Thermal Analysis. *International Foundry Research* 66 (4), 2–12.
- [60] Shi, D., Li, D., Gao, G. & Wang, L. (2008). Fast predicting the graphite shape of cast iron by surface tension. *Kovove Mater.* 46, 59–61.
- [61] Bacior, M., Sobczak, N., Homa, M., Turalska, P., Kudyba, A., Bruzda, G., Nowak, R., Pytel, A. (2017). High-temperature interaction of molten vermicular graphite cast iron with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrate, Transactions of Foundry Research Institute, LVII (4), 375–384.
- [62] Sobczak, N., Bacior, M., Turalska, P., Bruzda, G., Homa, M., Sobczak, J.J. (2020). The influence of alloying additions on high temperature interaction between molten compacted graphite iron and alumina – Archieves of Metallurgy and Materials.
- [63] Sobczak, N., Sobczak, J.J., Kolev, M., Drenchev, L., Turalska, P., Homa, M., Kudyba, A. & Bruzda, G. (2020). High-Temperature Interaction of Molten Gray Cast Iron with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Ceramic, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 29, 2499–2505.
- [64] Kolev, M., Drenchev, L. Sobczak, J.J., Turalska, P., Kudyba, A., Bruzda, G., Sobczak, N. (2018). Wetting behaviour and reactivity of molten high chromium cast iron with ZrO2-Al2O3 ceramic, Proc. 73rd World Foundry Congress, 23-27 Sept. Krakow, Poland, pp. 101-102.
- [65] Sobczak, N., Turalska, P., Bruzda, G., Homa, M., Sobczak, J., Bacior, M. (2019). Effect of substrate orientation on wettability and interfaces between sapphire substrates and molten compacted graphite iron, Book of Abstracts, Int. Conf. eHTC, 22-25.06.2020, Hungary.
- [66] Sobczak, N., Sobczak, J., Turalska, P., Bruzda G. (2019). Effect of chromium on wetting behaviour and reactivity between molten cast iron and MgO single crystalline substrate, Book of Abstracts, Int. Conf. eHTC, 22-25.06.2020, Hungary.
- [67] Liggieri, L. & Passerone, A. (1989). An automatic technique for measuring the surface tension of liquid metals, *High Temperature Technologies* 7(2), 82–86.
- [68] ASTRA Reference Book, IENI, Report, Oct., 2007
- [69] Cox, J.H. & Pidgeon, L.M. (1963). An investigation of the aluminum-oxygen-carbon system. Canadian Journal Chemistry 41(3), 671–683.
- [70] Halmann M., Steinfeld, A., Epstein, M. & Vishnevetsky, I. (2014). Vacuum carbothermic reduction of aluminia. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 35(2), 126–135.

- [71] Sayad-Yaghoubi, Y. (2011). Selection of thermodynamic data for a novel carbothermic smelting process for aluminum. *JOM* 63(5), 30–34.
- [72] Lihrmann, J.M. (2008). Thermodynamics of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> system: I. Thermochemical functions of Al oxide, carbide and oxycarbides between 298 and 2100 K. *Journal of the European Ceramic Society* 28(3), 633–642.
- [73] Yu, Q., Yuan, H., Zhu, F., Zhang, H., Wang, C., Liu, D. & Yang, B. (2012). Carbothermic reduction of alumina with carbon in vacuum. *Journal of Central South University* 19(7), 1813–1816.
- [74] Fima, P., Sobczak, N. (2021). Density and surface tension of molten cast irons, Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy - accepted for publication.
- [75] KIyachko, Y.A. & Kunin, L.L. (1947). Zhurnal Prikladnoy Khimii, 22(7), p. 707-715 (in Russian).
- [76] Popel S.I. (1959). Foundry Theory and Practice Mashgiz, Sverdlovsk, p. 162–187 (in Russian).
- [77] Pitak, N.V., Fedoruk, R.M., Shulyak, R.S. & Khmelenko, T.P. (1978). Wetting of Aluminosilicate Refractories with Cast Iron, *Refractories*, 19(5–6), p. 301–304.

## HIGH TEMPERATURE EFFECT OF CAST IRON WITH METAL OXIDES

#### Abstract

The current state of knowledge on the high-temperature interaction of selected grades of cast iron in contact with metal oxides is presented. Own experimental results obtained by the drop method lying in a protective gas atmosphere (Ar) for 5 types of cast iron (including three vermicular cast irons, high-chromium cast iron and gray cast iron) during their contact heating, melting, heating in 1723 K and cooling on oxide substrates were analyzed. (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, SiO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; ZrO<sub>2</sub> + MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>). The cooled cast iron / oxide material pairs were subjected to structural analysis in order to explain the relationship between the wetting kinetics and the reactivity of selected material pairs, as well as accompanying phenomena such as: 1) dissolution of the oxide substrate in the liquid alloy; 2) chemical reactions between the components of the alloy and the components of the substrate leading to structural changes in both materials; 3) the phenomenon of the dancing drop during the test in 1723 K; 4) heterogeneous graphite nucleation on the oxide substrate and on the drop surface; 5) formation of daughter droplets on the surface of the mother droplet during coagulation.

**Keywords:** gray cast iron, vermicular cast iron, high-chromium cast iron, metal oxides, high-temperature tests, interaction in the liquid metal/ceramics system, melting, solidification, wettability, reactivity, structural changes, pre-shrinkage expansion

# TECHNOLOGICZNA ODKSZTAŁCALNOŚĆ STOPÓW ALUMINIUM SERII 7XXX W TEMPERATURACH KSZTAŁTOWANIA PLASTYCZNEGO NA GORĄCO

KRZYSZTOF ZABOROWSKI, DARIUSZ LEŚNIAK\*, JÓZEF ZASADZIŃSKI

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Wydział Metali Nieżelaznych, al. Adama Mickiewicza 30, 30-059 Kraków \* Kontakt korespondencyjny: <u>dlesniak@agh.edu.pl</u>

#### Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań technologicznej odkształcalności bez-miedziowych stopów AlZnMg w zakresie temperatur 400–575°C. Do wyznaczania technologicznej odkształcalności stopów reprezentowanej przez gniot maksymalny  $G_{max}$ , możliwy do osiągnięcia w danych warunkach temperaturowo-prędkościowych, zastosowano oryginalną metodę polegającą na walcowaniu próbek klinowych. Wyniki badań technologicznej odkształcalności zweryfikowano z odkształcalnością tych stopów, wyznaczoną podczas ściskania próbek na urządzeniu Gleeble 3800. Na postawie przeprowadzonych badań technologicznej odkształcalności wyznaczono rekomendowane zakresy temperatur prowadzenia procesów przeróbki plastycznej tych stopów z uwzględnieniem składu chemicznego stopu. Badaniami technologicznej odkształcalności objęto stopy homogenizowane i niehomogenizowane.

Słowa kluczowe: stopy AlZnMg, odkształcalność, odkształcalność technologiczna, przeróbka plastyczna na gorąco

## 1. Wprowadzenie

Kształtowanie plastyczne na gorąco metali i stopów w takich procesach jak walcowanie, wyciskanie czy kucie stanowi postawę procesów technologicznych otrzymywania wyrobów płaskich, różnorodnych profili, czy odkuwek [1]. Projektując procesy przeróbki plastycznej metali i stopów na gorąco niezbędna jest wiedza na temat odkształcalności materiałów poddawanych kształtowaniu plastycznemu, aby można było przeprowadzić takie kształtowanie plastyczne bez obawy zniszczenia, pęknięcia odkształcanego metalu lub stopu. W praktyce odkształcalność metalu lub stopu najczęściej określa się korzystając z próby rozciągania, ściskania lub skręcania, w których wyznacza się wydłużenie całkowite lub przewężenie. Biorąc pod uwagę wielkość odkształcenia możliwą do zrealizowania w danej próbie w celu określenia odkształcalności danego stopu, najczęściej wykorzystujemy do tego celu próbę ściskania. Miarą odkształcalności metalu lub stopu w próbie ściskania jest tzw. gniot maksymalny  $G_{max}$ , możliwy do osiągnięcia w danych warunkach temperaturowoprędkościowych odkształcenia. W literaturze [2,3] można znaleźć dane na temat  $G_{max}$  w funkcji temperatury i prędkości odkształcenia dla niektórych metali i stopów, zwłaszcza tych z których najczęściej produkuje się różnorodne wyroby. W przypadku nowych stopów z reguły nie dysponujemy bazą danych na temat ich odkształcalności, co w praktyce uniemożliwia opracowanie racjonalnej technologii ich bezpiecznego kształtowania.

Gniot maksymalny najczęściej wyznacza się korzystając z urządzeń, maszyn do prób ściskania, wyposażonych w komory grzewcze, a ostatnio z plastometrów, w tym szczególnie z urządzeń typu Gleeble [4,5].

Celem pracy jest określenie odkształcalności bez-miedziowych stopów AlZnMg w temperaturach kształtowania plastycznego na gorąco, z wykorzystaniem oryginalnej metody opartej o walcowanie próbek w różnych temperaturach. Zaproponowana metoda wyznaczania technologicznej odkształcalności została zweryfikowana wynikami odkształcalności bez-miedziowych stopów AlZnMg w temperaturach kształtowania plastycznego na gorąco z wykorzystaniem urządzenia Gleeble 3800.

Baza danych na temat technologicznej odkształcalności bez-miedziowych stopów AlZnMg będzie wykorzystana w projektowaniu technologii wytwarzania półproduktów ze stopów aluminium serii 7xxx przeznaczonych na elementy nośno-konstrukcyjne baterii pojazdów elektrycznych [6].

## 2. Metodyka badań

Badaniami objęto stopy EN AW-7021 o trzech różnych składach chemicznych zawartych w tabelach 1-3.

Skład chemiczny %											
Gatunek stopu	Oznaczenie wlewka	Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Zr
7021	7021 [5]	reszta	0,09	0,22	0,00	0,00	1,20	0,00	5,27	0,01	0,15

Tabela 1. Skład chemiczny stopu 7021 5

Skład chemiczny %											
Gatunek stopu	Oznaczenie wlewka	Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Zr
7021	7021 [6]	reszta	0,09	0,21	0,00	0,00	2,12	0,00	5,47	0,01	0,15
Tabela 3. Skład chemiczny stopu 7021 7.											
Tabela 3. S.	kład chemiczny s	stopu 702.	1_7.								
Tabela 3. S	kład chemiczny s	stopu 702	<u>1_7.</u>	Skład cl	nemiczi	1y %					
Tabela 3. S. Gatunek stopu	klad chemiczny s Oznaczenie wlewka	stopu 702. Al	1_7. Si	Skład cl Fe	nemiczi Cu	ny % Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Zr

Tabela 2. Skład chemiczny stopu 7021 6

Stopy po odlaniu zostały poddane homogenizacji wg. następującego programu:

- nagrzewanie do temperatury 465°C w czasie 20 godzin i następne przetrzymanie stopu w temperaturze 465°C przez 4 godziny,
- kolejny etap to chłodzenie na powietrzu z temperatury 465°C.

Z homogenizowanych wlewków wykonano próbki do oceny odkształcalności. Odkształcalność badano w procesie walcowania na gorąco w zakresie temperatur 400°C do 575°C. Parametrem reprezentującym odkształcalność był gniot maksymalny G<sub>max</sub>, możliwy do osiągnięcia w danych warunkach temperaturowych procesu walcowania. Walcowanie realizowano z wykorzystaniem próbek klinowych z możliwością odkształcenia na poziomie 70%, 67% w jednym przepuście. Prędkość walcowania wynosiła 4,5 [m/min]. Próbki nagrzewano w piecu oporowym do zadanej temperatury i po ich wytrzymaniu przez około 30 minut w danej temperaturze, poddawano walcowaniu na walcarce kwarto o średnicy walca roboczego wynoszącej 60 mm. Początkowa wysokość próbki klinowej to 6 mm, końcowa wysokość próbki wynosiła 2 mm. Po walcowaniu próbka miała na całej długości 2 mm. Dla każdego wariantu walcowania, walcowane próbki były chłodzone wodą (wrzucane do wody) lub pozostawiane na powietrzu. Walcowaniem objęto 3 stopy, 6 temperatur i 2 warianty chłodzenia po walcowaniu (woda, powietrze). Walcowanie realizowano w temperaturze 400°C, 450°C, 520°C, 550°C i 575°C.

## 3. Metodyka analizy

Technologiczną ocenę odkształcalności wyznaczano na podstawie wielkości gniotu maksymalnego możliwego do osiągnięcia podczas walcowania na gorąco w danej temperaturze. Sposób obliczania  $G_{max}$  polegał na określeniu miejsca na walcowanej próbce klinowej w którym nastąpiło pierwsze pęknięcie w danych warunkach. Znając geometrię (wymiary) próbki i miejsce pierwszego pęknięcia obliczano wartość gniotu maksymalnego

 $G_{max}$ . W przypadku kiedy nie obserwowano pęknięcia próbek po walcowaniu przyjmowano, że wielkość gniotu maksymalnego  $G_{max}$  jest większa od 70 %.

Wartości  $G_{max}$  dla różnych stopów i różnych temperatur zestawiono w tabelach i na wykresach  $G_{max} = f(T)$ . Dane te po ich analizie mogą być podstawą do technologicznej oceny odkształcalności dla badanych stopów i wskazywać na dopuszczalną temperaturę kształtowania plastycznego danego stopu, która będzie bezpieczna i umożliwi prowadzenie procesu przeróbki plastycznej na gorąco bez obawy pękania wyrobu.

## 4. Wyniki badań i ich analiza

Na Rys.1 do 3 przedstawiono próbki po walcowaniu dla 3 badanych stopów, w 6 różnych temperaturach z zakresu 400°C do 575°C i 2 wariantów chłodzenia po walcowaniu (w wodzie i na powietrzu).



*Rys. 1. Próbki z stopu 7021\_5 po walcowaniu w temperaturze: a) 400°C; b) 450°C; c) 500°C; d) 525°C; e) 550°C; f) 575°C* 



*Rys. 2. Próbki z stopu 7021\_6 po walcowaniu w temperaturze: a) 400°C; b) 450°C; c) 500°C; d) 525°C; e) 550°C; f) 575°C* 



*Rys. 3. Próbki z stopu 7021\_6 po walcowaniu w temperaturze: a) 400°C; b) 450°C; c) 500°C; d) 525°C; e) 550°C; f) 575°C* 

Korzystając z próbek klinowych poddanych walcowaniu których obrazy przedstawiono na rysunkach 1 do 3 w tabeli 4 zestawiono oszacowane wartości gniotu maksymalnego G<sub>max</sub> dla wszystkich przypadków stopów oraz temperatur walcowania z zakresu 400-575°C. Obliczanie szacowanej wartości gniotu maksymalnego G<sub>max</sub>, zrealizowano zgodnie z procedurą podaną w pkt. 3 Metodyka analizy. W przypadku stopu 7021\_5 nie stwierdzono pękania próbek podczas walcowania w temperaturach 400°C do 575°C. W przypadku stopu 7021\_6 pierwsze pęknięcie zauważono w temperaturze 550°C (Rys. 2 czerwona strzałka), natomiast dla stopu 7021\_7 pierwsze pęknięcie obserwowano już w temperaturze 525°C (Rys. 3 czerwona strzałka).

Tabela 4. Gi	niot maksymalny	G <sub>max</sub> dla wsz	zystkich stopów	, 7021 w zakre	sie temperatur	·400-575°C	
Stop	Temp. [°C]	400	450	500	525	550	575
7021 [5]	Gniot [%]	67	67	67	67	67	67
Stop	Temp. [°C]	400	450	500	525	550	575
7021 [6]	Gniot [%]	67	67	67	67	50	40
Stop	Temp. [°C]	400	450	500	525	550	575
7021 [7]	Gniot [%]	67	67	67	60	30	25

Rysunek 4 przedstawia zależność  $G_{max} = (f)T$  dla stopu 7021\_5.



Rys. 4. Zależność G<sub>max</sub> od temperatury dla stopu 7021\_5

Kolejne rysunki 5-6 pokazują funkcję  $G_{max} = (f)T$  dla stopu 7021\_6 (rys.5), oraz dla stopu 7021\_7(rys.6).



*Rys.* 5. Zależność  $G_{max}$  od temperatury dla stopu 7021\_6



*Rys.* 6. Zależność  $G_{max}$  od temperatury dla stopu 7021\_7

Zbiorcza zależność  $G_{max} = (f)T$  dla trzech badanych bezmiedziowych stopów na bazie 7021 przedstawiona jest na rysunku 7.



Rys. 7. Zbiorcza zależność  $G_{max}$  od temperatury dla badanych składów 7xxx bez miedzi

Ujęte zbiorczo na rysunku 7 wyniki badań informują, że najbardziej podatnym do odkształcania na gorąco stopem aluminium jest stop 7021\_5, a najtrudniejszym 7021\_7 z podwyższoną do 8% zawartością cynku. W pierwszym przybliżeniu można przyjąć że stopy te można bezpiecznie odkształcać w zakresie temperatur 400-525°C a w przypadku stopu 7021\_5 zakres temperatur może być poszerzony i sięgnąć nawet 575°C. Przytoczone dane mają charakter szacunkowy i wynikają z pewnych uproszczonych założeń. Wyznaczone wartości gniotu maksymalnego uzyskano w warunkach stanu naprężenia towarzyszącego procesowi walcowania, który jest odmienny od warunków stanu naprężenia w procesie wyciskania czy kucia. Dlatego wyznaczona wartość odkształcalności jest traktowana jako technologiczna odkształcalność.

Pozyskane dane na temat technologicznej odkształcalności bez-miedziowych stopów AlZnMg w temperaturach kształtowania plastycznego na gorąco z wykorzystaniem metody walcowania, zostały skonfrontowane z wynikami odkształcalności bez-miedziowych stopów AlZnMg, uzyskanych metodą ściskania z wykorzystaniem urządzenia Gleeble 3800. Opierając się o badania plastomertyczne Gleeble 3800 przeprowadzone przez Politechnikę Częstochowską [7] dla tych samych bez-miedziowych stopów AlZnMg, na Rys.8 pokazano zależność G<sub>max</sub> w funkcji temperatury.



Rys. 8. Zbiorcza zależność G<sub>max</sub> od temperatury dla badanych składów 7xxx bez miedzi (dane z Gleeble 3800)

Rys. 9 ujmuje porównawczo wartości  $G_{max}$  dla badanych składów 7xxx bez miedzi uzyskane z próby walcowania i ściskania z wykorzystaniem urządzenia Gleeble 3800.



Rys. 9. Porównanie G<sub>max</sub> oceniającej Gleeble i w próbie walcowania

Porównując dane zaprezentowane na Rys.9, widzimy dobrą zgodność pomiędzy technologiczną odkształcalnością bez-miedziowych stopów AlZnMg w temperaturach kształtowania plastycznego na gorąco uzyskanych metodą walcowania i odkształcalnością

bez-miedziowych stopów AlZnMg, uzyskanych metodą ściskania z wykorzystaniem urządzenia Gleeble 3800. Zauważalne różnice wskazujące na nieco niższą odkształcalność w funkcji temperatury, identyfikowaną w przypadku wyznaczania odkształcalności metodą walcowania można tłumaczyć wyższą średnią prędkością odkształcenia zastosowaną w próbie walcowania (ok.40 [1/sek]) w stosunku do prędkości odkształcenia zastosowanej podczas wyznaczania odkształcalności metodą Gleeble, która wynosiła 5 [1/sek]. Można zatem stwierdzić, że wyznaczanie technologicznej odkształcalności metodą walcowania przeszło praktyczną weryfikację. Przeprowadzone porównanie daje podstawę do stwierdzenia, że uzyskane wartości  $G_{max}$  w metodzie walcowania mogą być traktowane jako wiarygodna technologiczna odkształcalność badanych stopów i stanowić bazę danych do projektowania procesów kształtowania plastycznego na gorąco wyrobów z bez-miedziowych stopów AlZnMg.

Wykorzystując metodę walcowania do oceny technologicznej odkształcalności stopów przeznaczonych do przeróbki plastycznej na gorąco, na Rys. 10 pokazano technologiczną odkształcalność bez-miedziowych stopów AlZnMg, które nie były homogenizowane w porównaniu z technologiczną odkształcalnością dla stopów po homogenizacji.



*Rys.* 10. Zbiorcza zależność *G*<sub>max</sub> od temperatury dla badanych stopów(linia ciągła stopy niehomogenizowane; linia przerywana stopy homogenizowane)

Analizują dane ujęte na Rys. 10, dotyczące technologicznej odkształcalności bezmiedziowych stopów AlZnMg homogenizowanych i niehomogenizowanych widzimy, że stopy niehomogenizowane charakteryzują się obniżoną odkształcalnością w stosunku do stopów homogenizowanych, zwłaszcza w wyższych temperaturach. Oznacza to, że ich przeróbka plastyczna na gorąco musi być prowadzona w niższych temperaturach w stosunku do stopów homogenizowanych z obawy przed możliwym pękaniem wyrobów. Kształtowanie plastyczne w niższej temperaturze wiąże się z potrzebą użycia większych sił potrzebnych do prowadzenia procesu kształtowania plastycznego.

## 5. Podsumowanie

Przeprowadzone badania pozwoliły na wyznaczenie wartości odkształcalności bezmiedziowych stopów AlZnMg w szerokim zakresie temperatury (400°C do 575°C) przy średniej prędkości odkształcenia na poziomie 40 [1/sek], stwarzając tym samym wartościową bazę danych o podatności do kształtowania plastycznego tych stopów w warunkach przeróbki plastycznej na gorąco.

Zaproponowana metoda wyznaczania gniotu maksymalnego  $G_{max}$  na podstawie walcowania próbek klinowych różnych temperaturach W z różną prędkością walcowania/różną prędkością odkształcenia/ może być rekomendowana dla potrzeb praktyki do wyznaczania technologicznej odkształcalności metali i stopów. Rekomendowana metoda pozytywnie praktyczną weryfikację poprzez przeszła dobrą zgodność wyników odkształcalności bez-miedziowych stopów AlZnMg uzyskanych z wykorzystaniem urządzenia Gleeble z wynikami technologicznej odkształcalności uzyskanymi metodą Główna zaletą proponowanej metody wyznaczania walcowania. technologicznej odkształcalności jest jej prostota oraz niski koszt stanowiska badawczego do przeprowadzenia testu. W praktyce stanowisko do badania technologicznej odkształcalności badanych stopów składa się z pieca do nagrzewania próbek do założonej temperatury oraz walcarki umożliwiającej walcowanie nagrzanych próbek w jednym przepuście z gniotem ok.70 %.

## 6. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań z wykorzystaniem oryginalnej metody wyznaczania technologicznej odkształcalności metodą walcowania próbek klinowych można wyciągnąć następujące wnioski:

- bez-miedziowe stopy AlZnMg nadają się do przeróbki plastycznej na gorąco, a ich odkształcalność zależy od składu chemicznego,
- homogenizowane stopy o niskiej zawartości Mg (1.2%) mogą być bezpiecznie przerabiane plastycznie na gorąco/bez obawy pęknięcia/ w zakresie temperatury 400°C do nawet 575°C,
- homogenizowane stopy z wyższą zawartością Mg (ok.2%) należy przerabiać plastycznie na gorąco w zakresie 400C do 525°C,
- homogenizowane stopy z wyższą zawartością Mg (ok.2 %) oraz nienormowaną wysoką zawartością Zn (ok.8%) można bezpiecznie przerabiać plastycznie na gorąco w zakresie temperatur 400°C do 500°C,
- niehomogenizowane stopy AlZnMg wykazują obniżoną wartość technologicznej odkształcalności w stosunku do stopów homogenizowanych i mogą być przerabiane plastycznie na gorąco w zakresie obniżonej górnej temperatury w stosunku do stopów homogenizowanych.

## Podziękowania

Praca została wykonana w ramach projektu TECHMATSTRATEG2/406439/10/NCBR/2019 "Wyciskanie zgrzewające wysoko-wytrzymałych kształtowników ze stopów aluminium serii 7XXX". Dziękujemy Pracownikom Politechniki Częstochowskiej za skorzystanie z wyników badań zrealizowanych na Plastometrze Gleeble 3800.

## Literatura

- [1] Sińczak, J. (2010). Podstawy przeróbki plastycznej. Kraków. Wydawnictwo Naukowe AKAPIT
- [2] Hansen, J., Barlow, C.Y. (2014). *Plastic Deformation of Metals and Alloys*. (5th ed.). Physical Metallurgy. Elsevier
- [3] Clyne, T., & Campbell, J. (2021). *Testing of the Plastic Deformation of Metals*. Cambridge. Cambridge University Press.
- [4] Grosman, F., Hadasik, E. (2005). *Technologiczna plastyczność metali: badania plastometryczne*. Gliwice. Wydawawnictwo Politechniki Śląskiej
- [5] Dynamic Systems Inc. (2021 April). *Gleeble*® *Systems: A Complete Family of Research Tools to Improve Materials, Optimize Processes & Increase Profits.* Retrieved July 24, 2021, from https://www.gleeble.com/products.html
- [6] Scamans, G. (2010). Electric Vehicles Spike Demand for High Strenght Aluminium Extrusions. *Light Metal Age*. Vol. 76(5), 6-12
- [7] Laber, K., Sawicki, S. (2021). Wyznaczenie krzywych naprężenie plastyczne odkształcenie dla wybranych stopów aluminium serii 7xxx z wykorzystaniem urządzenia Gleeble. Sprawozdanie z realizacji badań zleconych nr BZ-201-6/2020. Częstochowa

## TECHNOLOGICAL FORMABILITY OF 7XXX SERIES ALUMINIUM ALLOYS AT HOT PLASTIC FORMING TEMPERATURES

## Abstract

The paper presents the results of research on technological deformability of copper-free AlZnMg alloys in the temperature range of 400–575 ° C. The original method of rolling wedge specimens was used to determine the technological deformability of alloys represented by the maximum deformation  $G_{max}$ , which could be achieved in the given temperature and speed conditions. The results of technological deformability tests were verified with the deformability of these alloys, determined during the compression of samples on the Gleeble 3800 device. Based on the research on technological deformability, the recommended temperature ranges for plastic forming of these alloys were determined, taking into account the chemical composition of the alloy. The research on technological deformability covered homogenized and non-homogenized AlZnMg alloys.

Keywords: AlZnMg alloy, plastic deformation, technological deformation, hot metal forming

Augustyn, G. 229

Balcerzak M. 474 Bitka A. 439, 456 Burbelko A.A. 344, 531

Chrzan K. 456 Cwudziński A. 71

Dańko R. 402, Drenchev L. 573 Dyrlaga Ł. 326

Fima P. 519

Gajda B. 89 Garbacz-Klempk A. 229, 420 Garzeł G. 531 Głuchowski W. 497 Grudzień-Rakoczy G. 439, 456 Guzik E. 311, 326, 573

Janerka K. 381 Jaśkowiec K. 456 Jezierski J. 381

Karbowniczek M. 196 Kazior J. 261 Kopyciński D. 311, 326 Kostrzewski Ł 381 Kwaśniewski P. 497

Leśniak D. 618

Madej M. 291 Maleta M. 497 Małysza M. 439, 456 Mania I. 30 Merder T. 106 Migas P. 162 Miszczyk M. 30 Morawiec M. 54 Moskal M. 162 Niesler M. 131

Opiela M. 54

Paul H. 3, 30 Pieja T. 550 Piekło J. 420 Pieprzyca J. 106 Pietrzak A. 402 Pirowski Z. 439, 456 Puchlerska S. 474, 550 Pyzik J. 550

Rdzawski Z. 497

Sobczak J.J. 519, 531, 573 Sobczak N. 519, 573 Stawarz M. 381 Szajnar J. 381 Szczęsny A. 311, 326

Ślęzak M. 196

Wardas-Lasoń M. 229 Wilk-Kołodziejczyk D. 439, 456 Wojtacha A. 54

Zaborowski K. 618 Zasadziński J. 618 Zięba P. 573 Ziółkowski E. 519

Żaba K. 474, 550