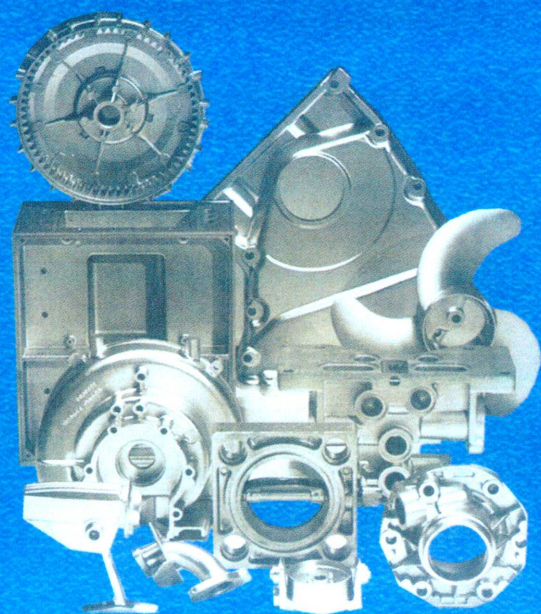


Zbigniew Górny, Jerzy Sobczak

# Nowoczesne tworzywa odlewnicze na bazie metali nieżelaznych



Kraków 2005



Zbigniew Górny • Jerzy Sobczak

**NOWOCZESNE TWORZYWA ODLEWNICZE  
NA BAZIE METALI NIEŻELAZNYCH**

Recenzenci: dr hab. inż. Z. Bonderek, prof. AGH (recenzent konspektu)  
prof. dr inż. J. Gawroński (recenzent konspektu i całości książki)  
prof. dr hab. inż. M. Szweycer (recenzent konspektu i całości książki)

Projekt okładki: ENTER GRAF, Kraków

Redakcja i korekta: Autorzy

© Copyright by Zbigniew Górny i Jerzy Sobczak, Kraków 2005  
© Copyright by ZA-PIS, Kraków 2005

Publikacja dofinansowana przez Ministerstwo Edukacji i Nauki

ISBN 83-918918-1-X

Kraków 2005

Wydanie I

ZA-PIS  
31-422 Kraków  
ul. Nuzkiewicza 4/15  
tel./fax (12) 413-74-15

Druk i oprawa: Technet Sp. z o.o., Kraków

## Nowoczesne tworzywa odlewnicze na bazie metali nieżelaznych

### Streszczenie

Publikacja obejmuje całokształt zagadnień związanych z teorią i praktyką nowoczesnych materiałów odlewanych na bazie metali nieżelaznych, zarówno monolitycznych jak i heterogenicznych. Obejmuje całokształt zagadnień związanych z przygotowaniem ciekłych metali i stopów, topieniem i urządzeniami do topienia, krzepnięcie i krystalizację wraz z kompleksem zagadnień dotyczących właściwości odlewów, począwszy od podstaw syntezy stopów i ich klasyfikacji. Przedstawia również historię i stan aktualny odlewanych kompozytów metalowych, materiałów wysokoporowatych (pian metalowych monolitycznych, kompozytowych, syntaktycznych i gazarów) i nanomateriałów. W szerokim zakresie przedstawiono sposoby wytwarzania, właściwości, zastosowanie a także wybrane aspekty topienia i odlewania nowych materiałów, zwłaszcza kompozytów aluminiowych. Istotnym novum, stanowiącym poznawczy, źródłowy i dydaktyczny dodatek do książki jest CD-ROM, zawierający zbiór danych o właściwościach wszystkich pierwiastków układu okresowego oraz punktach charakterystycznych wykresów równowagi fazowej większości stopów podwójnych, wraz z nowymi wykresami klasyfikacyjnymi (pozwalającymi m.in. na identyfikację głównych i pomocniczych dodatków stopowych oraz domieszek szkodliwych). Z założenia książka przeznaczona jest dla studentów i doktorantów wydziałów metalurgicznych i mechanicznych (budowy maszyn) o specjalności „odlewnictwo”, mogąc służyć również jako podręcznik dla studentów innych specjalności z zakresu inżynierii materiałowej, pracowników naukowych technicznych jednostek badawczo-rozwojowych oraz jako pomoc w podnoszeniu kwalifikacji inżynierów i techników pracujących w gospodarce narodowej.

## Non-ferrous metals based novel materials in foundry practice

### Abstract

The study covers the whole vast realm of problems related with the theory and practice of modern cast materials based on non-ferrous metals, both monolithic and heterogeneous. Various problems have been discussed regarding processing of liquid metals and alloys, melting techniques and melting units, solidification and crystallization, as well as a complex issue of the casting properties, starting with some fundamental notions of alloy synthesis and classification. The history and the present state of the art in cast metal matrix composites, metallic media (monolithic, composite, and syntactic foams, and gasars as well as nanomaterials have also been outlined. The techniques of fabrication, properties, applications, and some selected aspects of melting and casting of these novel materials, specially of aluminum matrix composites, have been presented in a wide range of different aspects. An important *novum* of cognitive, reference and didactic nature is a supplement to the book available on CD-ROM with a set of data on the properties of all the elements included in the periodic table and on some characteristic features of the phase equilibrium diagrams of binary alloys, enriched with new classification diagrams (which enable, among others, an easy identification of the basic and additional alloying elements, neutral and noxious additives). The book is mainly addressed to students and doctoral candidates in metallurgy and mechanical engineering, including foundry topics, but it may also serve as a guide and manual to those studying other branches of materials engineering and to the technical research staff in R&D centers. It is a valuable tool helping engineers and technicians employed by various sectors of the national economy to raise their skills and competence.



*Autorzy serdecznie dziękują dyrekcjom:*  
– *Instytutu Odlewnictwa w Krakowie*  
– *Teksid Aluminium Poland w Bielsku Białej*  
– *Odlewni Polskich S.A. w Starachowicach*  
*za cenną pomoc w realizacji wydania książki.*

*Zbigniew Górny*

*Jerzy Sobczak*

# Spis treści

Wykaz ważniejszych oznaczeń .....	13
Przedmowa .....	15
Wprowadzenie .....	17
<b>1. Podstawy procesów metalurgicznych przygotowania ciekłych metali i stopów .....</b>	<b>19</b>
1.1. Pojęcia wstępne .....	19
1.2. Struktura ciekłych metali .....	19
1.3. Właściwości fizyczne ciekłych metali i stopów .....	21
1.3.1. Gęstość .....	21
1.3.2. Rozszerzalność cieplna .....	21
1.3.3. Napięcie powierzchniowe .....	21
1.3.4. Lepkość i zawiesistość .....	22
1.3.5. Temperatura i ciepło topnienia .....	23
1.3.6. Temperatura wrzenia i ciepło parowania .....	24
1.3.7. Ciepło właściwe .....	24
1.3.8. Przewodnictwo cieplne i elektryczne .....	25
1.4. Procesy metalurgiczne w odlewnictwie .....	25
1.4.1. Pojęcia podstawowe termodynamiki w metalurgii odlewniczej .....	25
1.4.1.1. Potencjały termodynamiczne (funkcje stanu) .....	25
1.4.1.2. Ciepło reakcji .....	27
1.4.1.3. Entropia .....	27
1.4.1.4. Równowaga w procesach metalurgicznych .....	27
1.4.2. Zjawiska występujące w metalurgicznych procesach topienia .....	27
1.4.3. Procesy fizykochemiczne zachodzące podczas topienia metali .....	28
1.4.3.1. Absorpcja .....	28
1.4.3.2. Dyfuzja .....	28
1.4.3.3. Desorpcja .....	30
1.4.4. Zanieczyszczenia metali i stopów odlewniczych .....	30
1.4.4.1. Źródła zanieczyszczeń .....	30
1.4.4.2. Mechanizm oddziaływania zanieczyszczeń .....	31
1.4.4.2.1. Gazy w metalach (zanieczyszczenia gazowe) .....	31
1.4.4.2.2. Desorpcja gazów z metali .....	35
1.4.4.2.3. Zanieczyszczenia niegazowe .....	36
1.4.5. Metody rafinacji przy topieniu metali nieżelaznych .....	37
1.4.5.1. Fizyczne metody rafinacji .....	37
1.4.5.1.1. Metoda segregacyjna i termiczna .....	37
1.4.5.1.2. Metody ekstrakcyjne .....	38
1.4.5.1.3. Metody ekstrakcji próżniowej .....	38
1.4.5.1.4. Rafinacja fizyczna sprężonymi gazami .....	39
1.4.5.1.5. Rafinacja mechaniczna. Filtrowanie .....	40
1.4.5.2. Chemiczne metody rafinacji .....	44
1.4.5.2.1. Metoda żużłowa .....	44
1.4.5.2.2. Rafinacja chemiczna gazowa .....	47
1.4.5.2.3. Rafinacja chemiczna żużłowo-gazowa .....	47
1.4.5.2.4. Procesy złożone .....	47



1.4.6. Specjalne sposoby wytapiania	48
1.4.6.1. Topienie lewitacyjne	48
1.4.6.2. Zastosowanie plazmy do topienia	49
1.4.6.3. Topienie w piecach elektronowych próżniowych	50
1.4.6.4. Topienie próżniowe	50
1.4.6.5. Topienie strefowe	51
1.4.6.6. Przetapianie elektrożużłowe	51
1.4.6.7. Topienie zawieszinowe	52
<b>2. Urządzenia do topienia metali i stopów (piece topialne i podgrzewcze)</b>	<b>53</b>
2.1. Klasyfikacja pieców. Dane ogólne	53
2.2. Energochłonność procesu topienia. Sprawność cieplna. Oceny porównawcze	54
2.2.1. Kryteria doboru urządzeń topialnych	55
2.2.2. Przegląd pieców do topienia i podgrzewania metali nieżelaznych i ich stopów	56
2.2.2.1. Piece tyglowe na paliwo ciekłe i gazowe	56
2.2.2.1.1. Palniki na paliwo ciekłe i gazowe	61
2.2.2.1.2. Tygle i kociołki w piecach paliwowych i oporowych	66
2.2.2.2. Piece płomienne	69
2.2.2.3. Piece elektryczne	72
2.2.2.3.1. Piece łukowe	73
2.2.2.3.2. Piece oporowe	74
2.2.2.3.3. Piece indukcyjne	77
2.2.2.3.4. Materiały ogniotrwałe do budowy pieców płomiennych i elektrycznych	82
2.2.2.3.5. Pomocniczy osprzęt elektryczny	87
2.2.2.3.6. Chłodzenie wodne pieców elektrycznych	88
2.2.3. Urządzenia do sprężania powietrza	88
2.2.4. Wyciągi oparów piecowych	90
2.2.5. Piece niekonwencjonalne	90
2.2.5.1. Piece próżniowe	90
2.2.5.1.1. Piece próżniowe indukcyjne	90
2.2.5.1.2. Piece próżniowe oporowe	92
2.2.5.1.3. Piece próżniowe łukowe	93
2.2.5.2. Piece elektronowe	94
2.2.5.3. Piece plazmowe	97
2.2.5.4. Urządzenia do topienia elektrożużłowego	98
2.2.5.5. Urządzenie do topienia strefowego	99
<b>3. Przygotowanie ciekłego metalu. Ocena jakości.</b>	<b>101</b>
3.1. Materiały wsadowe. Przygotowanie wsadu	101
3.1.1. Zgar metali	103
3.1.2. Wsad ciekły	105
3.2. Topienie i rafinacja ciekłego metalu	106
3.2.1. Przygotowanie pieców do topienia. Ogólne wytyczne topienia	115
3.3. Kontrola procesu topienia. Ocena jakości ciekłego metalu	116
3.3.1. Pomiar temperatury ciekłych stopów, a szczególnie miedzi oraz aluminium	118
3.3.2. Ocena stopnia zagazowania	119
3.3.3. Szybka analiza chemiczna	126
3.3.4. Analiza termiczna	127
3.3.5. Lejność i zdolność do wypełnienia formy	129
3.3.6. Skurcz liniowy	133
3.3.7. Skłonność do pękania na gorąco	133
3.3.8. Skłonność do tworzenia porowatości skurczowej	135
3.3.9. Próby specjalne oceny ciekłego metalu	138

<b>4. Krzepnięcie i tworzenie struktur</b> .....	<b>139</b>
4.1. Krzepnięcie odlewów .....	139
4.1.1. Model matematyczny krzepnięcia odlewu .....	139
4.1.2. Uproszczenia modelu matematycznego .....	140
4.1.3. Matematyczne symulowanie i modelowanie przebiegu krzepnięcia odlewów kształtowych .....	144
4.2. Krzepnięcie a krystalizacja .....	147
4.3. Krystalizacja .....	149
4.3.1. Zarodkowanie. Wielkość ziarna .....	150
4.3.1.1. Zarodkowanie samorzutne (homogeniczne) .....	151
4.3.1.2. Zarodkowanie heterogeniczne .....	152
4.3.1.3. Zarodkowanie dynamiczne .....	153
4.3.2. Wzrost kryształów .....	158
4.3.2.1. Czyste metale .....	158
4.3.2.2. Stopy jednofazowe .....	159
4.3.2.2.1. Struktura komórkowa powierzchni rozdziału .....	160
4.3.2.2.2. Tworzenie dendrytów .....	161
4.3.2.3. Stopy eutektyczne .....	161
4.3.2.4. Stopy krzepnące w zakresie temperatur. Mikro- i makrosegregacja .....	162
4.3.3. Wybrane przypadki powstawania struktury komórkowej i dendrytycznej .....	162
4.3.4. Segregacja .....	163
4.3.4.1. Segregacja w stanie ciekłym .....	164
4.3.4.2. Segregacja dendrytyczna .....	164
4.3.4.3. Segregacja wlewkowa (makrosegregacja) .....	165
4.3.5. Modyfikacja .....	167
4.3.5.1. Modyfikowanie stopów Al-Si .....	168
4.3.5.2. Modyfikowanie stopów miedzi .....	170
4.3.5.3. Modyfikowanie innych metali i stopów .....	172
4.3.6. Krystalizacja kierunkowa .....	172
4.3.6.1. Uzyskiwanie odlewów monokrystalicznych .....	174
4.3.7. Krystalizacja i właściwości .....	177
4.4. Struktury amorficzne .....	179
4.4.1. Krzepnięcie w warunkach bardzo szybkiego chłodzenia .....	181
4.4.2. Granulaty metalowe .....	183
4.5. Wiskery .....	183
<b>5. Odlewnicze stopy metali nieżelaznych</b> .....	<b>185</b>
5.1. Stopy metali lekkich .....	185
5.1.1. Stopy aluminium .....	185
5.1.1.1. Wstęp do syntezy stopów aluminium .....	186
5.1.1.2. Podstawy modyfikacji stopów aluminium .....	192
5.1.1.3. Z praktyki odlewniczych stopów aluminium .....	195
5.1.1.3.1. Znormalizowane odlewnicze stopy aluminium .....	196
5.1.1.3.2. Metalurgiczne aspekty ciekłych stopów aluminium .....	203
5.1.1.4. Wybrane przykłady stopów .....	209
5.1.2. Stopy magnezu .....	220
5.1.2.1. Wstęp do syntezy stopów magnezu .....	222
5.1.2.2. Znormalizowane odlewnicze stopy magnezu .....	227
5.1.2.3. Metalurgiczne aspekty ciekłych stopów magnezu .....	230
5.1.2.4. Wybrane przykłady stopów Mg .....	236
5.1.3. Stopy tytanu .....	245
5.1.3.1. Wstęp do syntezy stopów tytanu .....	245
5.1.3.2. Znormalizowane odlewnicze stopy tytanu .....	247
5.1.3.3. Metalurgiczne aspekty ciekłych stopów tytanu .....	247
5.1.3.4. Wybrane przykłady stopów Ti .....	251



5.2. Metale ciężkie i ich stopy odlewnicze .....	253
5.2.1. Miedź i jej stopy odlewnicze .....	253
5.2.1.1. Odlewy z miedzi .....	255
5.2.1.2. Klasyfikacja odlewniczych stopów Cu .....	257
5.2.1.3. Brązy .....	261
5.2.1.3.1. Brązy cynowe i pochodne .....	261
5.2.1.3.2. Brązy ołowiowe .....	273
5.2.1.3.3. Brązy aluminiowe (brązale) .....	276
5.2.1.3.4. Brązy krzemowe .....	282
5.2.1.3.5. Brązy niklowe .....	284
5.2.1.3.6. Brązy manganowe .....	287
5.2.1.3.7. Brązy berylowe .....	288
5.2.1.3.8. Brązy chromowe .....	290
5.2.1.3.9. Brązy antymonowe .....	291
5.2.1.3.10. Brązy cyrkonowe .....	291
5.2.1.3.11. Brązy tytanowe .....	291
5.2.1.3.12. Stopy Cu-B .....	292
5.2.1.3.13. Inne stopy z miedzią .....	292
5.2.1.4. Mosiądze .....	292
5.2.1.4.1. Mosiądze ołowiowe .....	295
5.2.1.4.2. Mosiądze cynowe .....	296
5.2.1.4.3. Mosiądze aluminiowe .....	296
5.2.1.4.4. Mosiądze niklowe .....	297
5.2.1.4.5. Mosiądze żelazowe .....	297
5.2.1.4.6. Mosiądze krzemowe .....	298
5.2.1.4.7. Mosiądze manganowe .....	299
5.2.1.4.8. Topienie mosiądźców .....	302
5.2.2. Cynk i jego stopy odlewnicze .....	302
5.2.2.1. Stopy Zn-Al(Cu) .....	303
5.2.2.2. Stopy Zn-Cu .....	308
5.2.2.3. Inne stopy Zn .....	310
5.2.2.4. Topienie stopów cynku .....	310
5.2.3. Nikiel i jego stopy odlewnicze .....	311
5.2.3.1. Klasyfikacja stopów Ni .....	311
5.2.3.1.1. Stopy Ni-Cu, Ni-Cu-Si, Ni-Cu-Sn i Ni-Cu-Mn .....	312
5.2.3.1.2. Stopy Ni-Cr, Ni-Cr-Fe i Ni-Cr-Co .....	313
5.2.3.1.3. Stopy Ni-Mo-Fe, Ni-Mo-Cr-Fe oraz Ni-Mo-Al .....	318
5.2.3.1.4. Stopy Ni-Fe, Ni-Fe-Co i Ni-Co .....	319
5.2.3.1.5. Stopy Ni-Si, Ni-Ti i Ni-Ti-Al .....	320
5.2.3.1.6. Stopy Ni-Al i Ni-Al-Ti .....	320
5.2.3.1.7. Stopy Ni-Be i Ni-Be-Co .....	320
5.2.3.2. Przygotowanie ciekłych stopów Ni .....	321
5.2.4. Cyna i jej stopy .....	322
5.2.4.1. Stopy Sn .....	322
5.2.4.1.1. Stopy łożyskowe .....	323
5.2.4.1.2. Spoiwa miękkie .....	324
5.2.4.1.3. Inne stopy Sn .....	325
5.2.4.2. Przygotowanie ciekłych stopów Sn .....	325
5.2.5. Ołów i jego stopy odlewnicze .....	325
5.2.5.1. Stopy odlewnicze Pb .....	327
5.2.5.1.1. Stopy Pb-Sb i Pb-Ca(Pb-Sr) na akumulatory i odlewy w przemyśle chemicznym .....	327
5.2.5.1.2. Stopy drukarskie (Pb-Sn-Sb) .....	329
5.2.5.1.3. Łożyskowe stopy Pb .....	329
5.2.5.1.4. Inne stopy Pb .....	330
5.2.5.2. Topienie stopów Pb .....	330
5.2.5.3. Stopy łatwotopliwe .....	330

5.2.6. Kadm i jego stopy . . . . .	332
5.2.6.1. Stopy Cd . . . . .	332
5.2.6.2. Topienie Cd . . . . .	333
5.3. Metale szlachetne i ich stopy . . . . .	333
5.3.1. Złoto i jego stopy odlewnicze . . . . .	333
5.3.1.1. Stopy dentystyczne . . . . .	334
5.3.1.2. Topienie stopów Au . . . . .	335
5.3.2. Srebro i jego stopy . . . . .	335
5.3.3. Platyna i jej stopy . . . . .	336
5.3.4. Inne platynowce . . . . .	337
5.4. Inne wybrane metale nieżelazne i ich stopy . . . . .	338
5.4.1. Kobalt i jego stopy . . . . .	338
5.4.1.1. Stopy żarowytrzymałe . . . . .	338
5.4.1.2. Stopy na magnesy trwałe . . . . .	340
5.4.1.3. Stopy odporne na ścieranie . . . . .	341
5.4.1.4. Zastosowanie stopów Co w medycynie . . . . .	342
5.4.2. Chrom i jego stopy . . . . .	342
5.4.3. Molibden i jego stopy . . . . .	346
5.4.4. Wolfram i jego stopy . . . . .	350
5.4.5. Cyrkon i jego stopy . . . . .	354
5.4.6. Mangan i jego stopy . . . . .	355
5.4.7. Uran i jego stopy . . . . .	355
5.4.8. Dodatki do stopów odlewniczych . . . . .	356
5.4.8.1. Beryl . . . . .	356
5.4.8.2. Wanad . . . . .	356
5.4.8.3. Tantal . . . . .	357
5.4.8.4. Niob . . . . .	357
5.4.8.5. Metale ziem rzadkich (mischmetale) . . . . .	358
5.4.7.6. Inne metale nieżelazne . . . . .	359
5.4.7.6.1. Bizmut . . . . .	359
5.4.7.6.2. Europ . . . . .	359
5.4.7.6.3. Hafn . . . . .	359
5.4.7.6.4. Tor . . . . .	359
5.4.7.6.5. Lit . . . . .	359
<b>6. Metalowe materiały kompozytowe . . . . .</b>	<b>361</b>
6.1. Wprowadzenie . . . . .	361
6.2. Definicja kompozytu i klasyfikacja kompozytów metalowych . . . . .	363
6.2.1. Pojęcia tradycyjne . . . . .	363
6.2.2. Klasyfikacja kompozytów . . . . .	364
6.2.3. Interpretacja pojęcia kompozytu z zastosowaniem teorii systemów . . . . .	365
6.3. Kryteria doboru komponentów kompozytu . . . . .	369
6.3.1. Dobór osnowy kompozytu . . . . .	369
6.3.2. Wybór kombinacji komponentów kompozytu . . . . .	370
6.3.2.1. Wskaźniki funkcjonalności . . . . .	370
6.3.2.2. Wykresy doboru materiałów . . . . .	370
6.3.2.3. „Pola okalające” właściwości dla kompozytów . . . . .	371
6.3.2.4. Projektowanie kompozytów . . . . .	372
6.3.2.5. Przykłady zastosowań praktycznych . . . . .	375
6.4. Wybrane aspekty procesu krystalizacji i krzepnięcia kompozytów . . . . .	377
6.4.1. Specyfika procesów krystalizacji i krzepnięcia . . . . .	377
6.4.2. Rola powierzchni rozdziału (międzyfazowej) . . . . .	378
6.4.3. Aktywacja ciśnieniowa . . . . .	380
6.4.4. Aktywacja elektromagnetyczna . . . . .	381
6.4.5. Aktywacja ultradźwiękowa . . . . .	382



6.4.6. Aglomeracja fazy zbrojącej .....	382
6.4.6.1. Klasyfikacja typów aglomeratów .....	382
6.4.6.2. Deaglomeracja fazy zbrojącej .....	386
6.5. Wytwarzanie kompozytów metalowych .....	387
6.5.1. Kompozyty <i>in vitro</i> .....	387
6.5.1.1. Odlewanie zawiesinowe (slurry casting) .....	387
6.5.1.2. Sposoby odlewania z zastosowaniem ciśnienia zewnętrznego .....	391
6.5.1.3. Inne sposoby wytwarzania .....	395
6.5.2. Kompozyty <i>in situ</i> .....	399
6.5.3. Kompozyty wytwarzane metodami metalurgii proszków .....	402
6.6. Metalurgiczne aspekty kompozytów metalowych .....	404
6.6.1. Topienie i odlewanie .....	404
6.6.2. Oczyszczanie, obróbka wykańczająca i obróbka cieplna .....	408
6.7. Właściwości kompozytów aluminiowych .....	409
6.8. Utylizacja, jakość i bariery wdrożeniowe kompozytów metalowych .....	418
6.9. Stan aktualny, zastosowanie i perspektywy rozwoju kompozytów metalowych .....	423
<b>7. Materiały wysokoporowate .....</b>	<b>431</b>
7.1. Piany monolityczne .....	432
7.2. Piany kompozytowe .....	435
7.2.1. Piany zbrojone cząsteczkami .....	435
7.2.2. Piany zbrojone gazem .....	436
7.3. Piany syntaktyczne .....	439
<b>8. Nanomateriały .....</b>	<b>443</b>
8.1. Stan zagadnienia .....	443
8.2. Klasyfikacja nanomateriałów .....	445
8.3. Wytwarzanie i właściwości nanoproszków .....	446
8.4. Wybrane materiały zawierające fazy nanokrystaliczne .....	449
8.5. Zastosowanie nanomateriałów .....	455
Literatura .....	459
O programie SYNTEZA .....	475

## Przedmowa

**P**roblematykę odlewniczych stopów metali nieżelaznych podejmuję po raz trzeci. W końcowych latach pięćdziesiątych przygotowana została i wydana przez WNT w 1963 roku książka pod tytułem „Odlewnicze stopy metali nieżelaznych. Technologia topienia i odlewania”, której byłem współautorem i koordynatorem, a współautorami nieżyjący już Zbigniew Lech, Krzysztof Rutkowski, Zbigniew Strojny i Tadeusz Welkens. Było to ówczesnie kompleksowe ujęcie odlewnictwa metali nieżelaznych, w którym znaczącą rolę odgrywało metaloznawstwo odlewniczych stopów metali nieżelaznych – eksponowane w tytule.

Przez wiele lat ta książka służyła Czytelnikom pomimo rosnącej z czasem jej deaktualizacji, która stała się przyczyną powtórnego sięgnięcia do części tej tematyki, a mianowicie podjąłem opracowanie książki wydanej przez WNT w 1992 r. pt. „Odlewnicze stopy metali nieżelaznych. Przygotowanie ciekłego metalu. Struktura i właściwości odlewów”, a więc o zawężonym zakresie w stosunku do pierwszej książki. Ograniczenie tej publikacji – w zasadzie – do problematyki metaloznawczej z dwoma częściami komplementarnymi w postaci procesów metalurgicznych, występujących w przygotowaniu ciekłego metalu oraz krzepnięcia i krystalizacji jako podstawy uzyskiwania właściwości odlewów, było podyktowane ukazaniem się szeregu publikacji dotyczących metod odlewania metali nieżelaznych i ich stopów. Były to książki J. Jemielewskiego „Odlewnictwo metali nieżelaznych” – WNT 1970, obejmująca m.in. problematykę odlewania do form piaskowych, „Odlewanie w formach wirujących” (Z. Górny – WNT 1966), „Odlewanie kokilowe stopów metali nieżelaznych” (Z. Górny i Z. Lech – WNT 1975), „Odlewnictwo ciśnieniowe” (Z. Strojny – PWT 1959), „Odlewnictwo ciśnieniowe. Konstrukcja, wykonanie i eksploatacja” (A. Biało-brzeski – WNT 1983), „Kokile i formy ciśnieniowe” (S. Waszkiewicz, M. Fic, M. Perzyk, J. Szczepanik – WNT 1963, a później wydanie drugie) oraz ukazały się dwa „Poradniki inżyniera. Odlewnictwo” (WNT 1972 i 1986) z udziałem również specjalnych metod odlewania (kokilowe, odśrodkowe, ciśnieniowe, ciągłe, artystyczne, precyzyjne), dotyczące przede wszystkim odlewania metali nieżelaznych. Ponadto ukaza-

ły się skrypty: „Proces niskociśnieniowy w odlewnictwie metali” (Z. Górny – ZPWO-STOP, dwa tomy, 1976 i 1977), „Nowoczesne metody odlewania stopów żelaza i metali nieżelaznych w formach wirujących (Z. Górny – ZPWO-STOP, 3 tomy w roku 1972), „Konstrukcja form ciśnieniowych” (Z. Kanikuła – Instytut Odlewnictwa 1983), „Odlewanie ciśnieniowe. Maszyny ciśnieniowe, technologia odlewania, konstrukcja form” (A. Biało-brzeski, Z. Kanikuła – Instytut Odlewnictwa 1991). W ostatnich latach również z problematyki odlewania stopów metali nieżelaznych ukazały się książki „Technologie specjalne odlewania ciśnieniowego” (A. Biało-brzeski – Instytut Odlewnictwa 1998) oraz „Maszyny i urządzenia do odlewania pod ciśnieniem. Podstawy teorii, konstrukcja, pomiary i eksploatacja” (J. Dańko – Wyd. AGH 2000).

Moja książka z 1992 roku miała relatywnie krótki okres dostępności, spowodowany ograniczonym nakładem i zbyt krótkim okresem tzw. „rotowania”. Z tego powodu oraz również dlatego, że około 15-letni okres od jej napisania – przy obecnym tempie rozwoju – to stosunkowo długi okres i pokazało się szereg nowych informacji wartych ich uwzględnienia. Postanowiłem dlatego wrócić do obszaru tematycznego odlewniczych stopów metali nieżelaznych i ich przygotowania do odlewania oraz sięgnąć do współczesnych nowoczesnych tworzyw odlewniczych na bazie stopów metali nieżelaznych, takich jak odlewane kompozyty metalowe, piany metalowe, gazary oraz tworzywa dla skali nano. Jest to już spory udział w całości książki, która w tej postaci i zakresie jest pionierską i mam nadzieję, że będzie przydatna Czytelnikowi.

Cennym uzupełnieniem publikacji jest autorski program komputerowy SYNTEZA, przeznaczony do mono- i bilateralnej analizy pierwiastków układu okresowego oraz wizualizacji klasyfikacji dodatków i domieszek dla wybranych stopów metali nieżelaznych.

Do współpracy zaprosiłem Jerzego Sobczaka, mojego Kolegę i wybitnego specjalistę w zakresie nowoczesnych tworzyw i metod ich wytwarzania.



# Wprowadzenie

**M**etale jako pierwiastki elektrododatnie w reakcjach chemicznych wykazują tendencje do oddawania elektronów. Odznaczają się zespołem cech, z których do najbardziej charakterystycznych należą: metaliczny połysk, duża przewodność elektryczna, dobra przewodność cieplna, plastyczność, nieprzezroczystość oraz zdolność odbijania światła (połysk metaliczny).

Podstawą klasyfikacji metali może być układ okresowy pierwiastków, który spośród 118 znanych w 2004 roku wyróżnia 26 niemetalów, w tym tzw. „półmetale” (B, Te, Sb, P, Si, As i Se), zaliczanych czasem do metali ze względu na ich niektóre właściwości – typowe dla metali.

W temperaturze pokojowej w stanie gazowym znajdują się: H, N, O, F, Cl, He, Ne, Ar, Kr, Xe i Rd, w stanie ciekłym Br i Hg oraz pozostałe w stanie stałym.

Do niemetalów – obok gazów – zalicza się również: C, Si, P, S, Br, J, At.

**Pierwiastki przejściowe** nazywane również **metalami przejściowymi** dzielą się na zewnętrzno-przejściowe, w którym pod powłokami d (w drugiej od zewnątrz powłoce elektronowej atomu) jest tylko częściowe wypełnienie elektronami oraz pierwiastki wewnętrzno-przejściowe o częściowym wypełnieniu elektronami powłoki f (trzeciej od zewnątrz), które cechują małe różnice właściwości chemicznych.

Istnieje wiele podziałów uwzględniających różnorodne kryteria klasyfikacyjne. Oprócz podziałów związanych z cechami wynikającymi z budowy atomu, konfiguracji elektronowej oraz klasyfikacji – będącej konsekwencją położenia danego pierwiastka w układzie okresowym (grupy, okresy, rzędy) – można wyodrębnić również klasyfikacje obejmujące tylko pewne grupy metali, jak np.: 1) **metale reprezentatywne**, tj. należące do rodzin głównych, a więc alkaliczne czyli litowce (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr), ziem alkalicznych czyli berylowce (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) oraz niektóre pierwiastki z grup 3A i 4A (Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb), 2) **metale zewnętrzno-przejściowe**, tj. należące do rodzin dodatkowych (pobocznych), a więc skandowce (Sc, Y, La, Ac), tytanowce (Ti, Zr, Hf), wanadowce (V, Nb, Ta), chromowce (Cr, Mo, W), manganowce (Mn, Tc, Re), żelazowce (Fe, Ru, Os), kobaltowce (Co, Rh, Ir), niklowce (Ni, Pd, Pt), miedziowce (Cu, Ag, Au) i cynkowce (Zn, Cd, Hg) oraz 3) **metale wewnętrzno-przejściowe**, tj. należące do szeregu lantanowców (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb i Lu) i aktynowców (Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr).

Do pierwiastków syntetycznych należą: Tc, Pm, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr.

Do grupy metali nieżelaznych zalicza się wszystkie metale z wyjątkiem Fe.

Z punktu zastosowania praktycznego rozróżnia się metale nieżelazne **podstawowe** (Al, Cu, Ni, Mg, Zn, Sn, Pb, Co, Cd, Ti) oraz metale nieżelazne **pomocnicze**, będące przeważnie składnikami stopowymi lub domieszkami (Bi, Fe, Mn, P, Sb, Si, As, Be, B, Ca, Cr, Hg, K, Li, Na, Te, Zr)<sup>1)</sup>.

Właściwości fizyko-chemiczne są również podstawą podziałów klasyfikacyjnych metali (np. gęstość, temperatura topnienia, ciepło topnienia itp.). Uwzględniając powyższe kryteria rozróżnia się grupy metali: **lekkich** (np. Al, Mg, Ti), **ciężkich** (np. Cu, Pb, Sn, Zn), **niskotopliwych** (np. Sn, Pb, Cd, In), **wysokotopliwych** (np. Cu, Ni, Ti, U) i **bardzo wysokotopliwych** (np. Mo, W, Nb, Rh).

Istnieją określone korelacje między właściwościami a liczbą atomową pierwiastków. W zależności od liczby atomowej uzyskuje się **korelacje okresowe** (periodyczne): liniowe (np. wartościowość, potencjał jonizacji, skurcz objętościowy przy krzepnięciu), styczne (np. przewodnictwo elektryczne i cieplne, wytrzymałość na rozciąganie, odporność na korozję, ciepło tworzenia związków chemicznych, rozpuszczalność, odporność na pełzanie), sinusoidalne (np. temperatury topnienia i wrzenia, ciepło topnienia i wrzenia, współczynnik sprężystości przy rozciąganiu i ścinaniu, spęczanie, gęstość, objętość atomowa i jonowa, napięcie powierzchniowe, praca wyjścia elektronu, zdolność odbijania fal). **Zależności nieokresowe** mają rozkład: nieregularny (np. nasycenie magnesowania, nadprzewodnictwo, okres rozpadu połowicznego, polimorfizm, typ sieci, kolor), złożony (występowanie w skorupie ziemskiej, wielkość produkcji, ceny) oraz regularny prosty (np. ciężar atomowy, pojemność cieplna, występowanie w kosmosie, długość fali promieniowania rentgenowskiego).

Przeważnie poszczególne pierwiastki charakteryzowane są w układzie okresowym pierwiastków przez: liczbę atomową, masę atomową, stopień utleniania, symbol, konfigurację elektronową, nazwę, gęstość, temperatury topnienia i wrzenia.

W miarę rozwoju zastosowania metali i ich stopów pojawiają się różnorodne, coraz to wyższe, wymagania dotyczące ich właściwości. Znajomość korelacji między zawartością podstawowych i pomocniczych składników stopowych oraz domieszek, a poszczególnymi właściwościami pozwala współcześnie na tzw. „projektowanie” stopu, tzn. zaproponowanie składu chemicznego, techniki wytwarzania (np. odlewania) oraz ewentualnej obróbki wykańczającej (np. cieplnej) dla uzyskania potrzebnych właściwości użytkowych wykonywanego elementu. Te elementy inżynierii materiałowej, zaproponowane w roku 1968 przez B. B. Gulajewa [408], są często identyfikowane jako podstawy syntezy stopów.

<sup>1)</sup> Spotykane są również, jakkolwiek bardzo rzadko stopy Bi, Mn, Cr czy U.

Rozwój przemysłu XIX i XX wieku spowodował znaczny wzrost zapotrzebowania na metale nieżelazne i ich stopy. W stosunku do 1800 roku łączna produkcja Cu, Al, Zn, Pb i Sn zwiększyła się do 1955 roku prawie 240-krotnie i wynosiła 12.3 mln t.

Pomijając odlewnictwo przedhistoryczne, starożytne czy wieków średnich, a sięgając tylko do ostatnich dwóch stuleci – znamiennych dla okresu rozwoju przemysłowego, można dostrzec tendencje do wykorzystywania różnych metali nieżelaznych w poszczególnych gałęziach przemysłu. Przykładowo, ołów dominujący jeszcze w latach 1901–1910 (39.8% ogólnej produkcji), dziś ustępuje metalom ery motoryzacji i energetyki, jakimi są Al i Cu.

Produkcja i zużycie Sn, mimo wielokrotnego wzrostu w porównaniu do lat ubiegłych, spadły do roli marginalnej. Należy natomiast podkreślić nadal znaczenie produkcji Zn.

Stosunkowo niewielka jest produkcja i zużycie Ni.

Światowa produkcja odlewów ogółem (stopy żelaza i nieżelazne) ulega w ostatnim 10-leciu niewielkim zmianom oscylując wokół liczby 70 mln t/rok przy statystyce niepełnej, tzn. obliczonej z produkcji 35 do 41 krajów. Zmienia się natomiast w sposób wyraźny udział odlewów ze stopów metali nieżelaznych, przykładowo od 12.14% w 1995 roku do 15.7% w 2001.

W 2001 roku udział odlewów z poszczególnych stopów wynosił 12.2% – dla stopów Al, 1.6% dla Cu, 1.2% dla Zn, 0.2% dla Mg i 0.5% dla innych stopów (np. Ti, Pb, Sn, Ni).

Optymistycznym znakiem naszych czasów jest wzrastający udział w światowej produkcji odlewów z kompozytów metalowych, zwłaszcza na bazie aluminium, oraz wyrobów z tak unikatowych tworzyw jak materiały wysokoporowate czy nanomateriały.



# 1. Podstawy procesów metalurgicznych przygotowania ciekłych metali i stopów

## 1.1. Pojęcia wstępne

**Topnienie** określa fizyczną zmianę stałego stanu skupienia w ciekły, podczas której zachodzi zniszczenie struktury krystalicznej i której towarzyszą zmiany niektórych właściwości metali.

Przez **topnienie** natomiast rozumie się zespół zabiegów mających na celu, oprócz zmiany stałego stanu skupienia w ciekły, uzyskanie odpowiednich właściwości roztopionego metalu.

Występowanie metali w przyrodzie w różnych stanach skupienia (stały, ciekły, gazowy) jest uzależnione od warunków termodynamicznych, a zwłaszcza od temperatury i ciśnienia (rys. 1.1). Zakresy poszczególnych stanów skupienia rozdzielone są krzywymi krytycznymi: sublimacji (CA), topnienia (AD) i wrzenia (AB). Przedłużenie krzywej wrzenia poza punkt krytyczny B prowadzi do wytwarzania plazmy, a przypadek obniżenia temperatury ze wzrostem ciśnienia reprezentuje krzywa AD'. Krzywe są wspólne dla dwóch stanów skupienia, a punkt potrójny A jest wspólny dla trzech stanów skupienia.

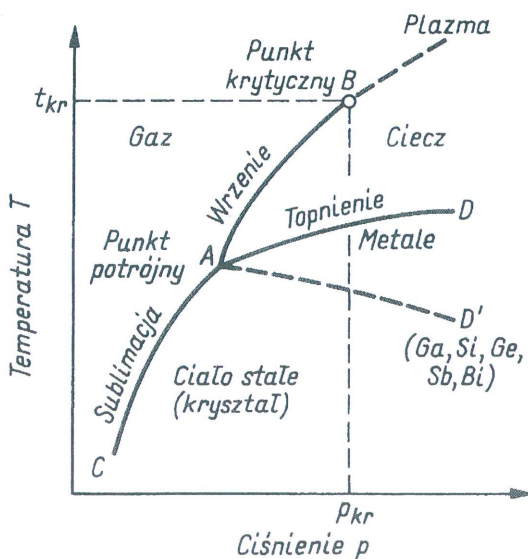
Wpływ ciśnienia na równowagę między stanem stałym i ciekłym jest stosunkowo niewielki. Wzrost temperatury topnienia ze zwiększeniem ciśnienia jest spowodowany zwiększaniem objętości większości metali i stopów podczas topnienia. Decydujący wpływ na równowagę termodynamiczną, na pograniczu stanu stałego

i ciekłego, ma temperatura i dlatego podstawowym i prawie wyłącznym sposobem topienia metali i stopów w skali technicznej jest nagrzewanie, tzn. doprowadzenie ilości ciepła wystarczającej do podgrzania wsadu do temperatury topnienia i do stopienia oraz przegrzania do wymaganej temperatury odlewania lub rafinacji i innych zabiegów przeprowadzanych na ciekłym metalu przed jego odlaniem. Wielkość przegrzania jest określana w stosunku do temperatury topnienia w sposób względny (%) lub bezwzględny (stopień przegrzania, °C).

Większość procesów metalurgicznych przygotowania ciekłego stopu opiera się na procesach rafinacyjnych – analogicznych do stosowanych w hutnictwie metali nieżelaznych, jako końcowych operacji uzyskiwania metali z rud i koncentratów. W metalurgicznych procesach rafinacyjnych można wyodrębnić następujące rodzaje rafinacji z wykorzystaniem metod: **ogniowych** (świeżenie – utlenianie, chlorowanie, nasiarczanie, redukcja, destylowanie, rektyfikacja), **grawitacyjnych** (segregacja, likwacja, rafinacja strefowa, parkesowanie) czy **elektrolizy**.

Utlenianie czy nasiarczanie jest etapem I usuwania zanieczyszczeń przez ich utlenianie lub tworzenie siarczków. Etap II polega na redukcji lub usuwaniu tlenków czy siarczków. Parkesowanie to metoda odsrebrzania ołowiu cynkiem. Czasem występują metody kombinowane.

Spora ich część znajduje, zwykle częściowo, zastosowanie w przygotowaniu ciekłego metalu dla celów odlewniczych, przez użycie różnorodnych środków stałych lub gazowych, działających fizycznie i chemicznie albo w sposób złożony.



Rys. 1.1. Wykres równowagi stanu układu jednoskładnikowego

## 1.2. Struktura ciekłych metali

Metale i stopy metali w normalnych warunkach krzepnięcia mają budowę krystaliczną. Kryształy znamionuje sieć krystaliczna, w której liczba, odległość i wzajemne położenie atomów jest charakterystyczne dla każdego metalu lub stopu w stanie stałym. Atomy drgają wokół węzłów sieci z częstotliwością  $10^{12}$  do  $10^{13}$  Hz; są to drgania cieplne związane z nagromadzoną energią cieplną. Przy wzroście temperatury amplituda drgań atomów wzrasta; w przybliżeniu podwaja się co  $15^{\circ}\text{C}$ . Pod wpływem tego wzrostu następuje rozluźnienie i zwiększenie parametru sieci krystalicznej. W pewnej temperaturze następuje niszczenie budowy krystalicznej



## 2. Urządzenia do topienia metali i stopów (piece topialne i podgrzewcze)

### 2.1. Klasyfikacja pieców. Dane ogólne

Uzyskanie ciekłego metalu lub stopu wymaga dostarczenia odpowiedniej ilości ciepła, większej w przypadku wsadu stałego a mniejszej dla przegrzewania tylko wsadu ciekłego. Źródłem ciepła mogą być paliwa stałe, ciekłe i gazowe, ciepło energii elektrycznej (łuku elektrycznego, opornika, czy też wywołane indukcją elektromagnetyczną) lub źródła niekonwencjonalne (specjalne), jakimi są np. plazma niskotemperaturowa, wiązka elektronów czy lasera.

Rozróżnia się **piece topialne**, których zadaniem jest stopienie wsadu i ewentualnie przegrzewanie go do odpowiedniej temperatury i **piece podgrzewcze** (zwane czasem przegrzewczymi), których celem jest utrzymanie lub nieznaczne tylko podwyższenie temperatury ciekłego metalu. W piecach podgrzewczych możliwa jest dodatkowa rafinacja, modyfikacja (okresowa) i ewentualna korekta składu chemicznego.

Głównymi elementami klasyfikacji pieców są: źródło energii cieplnej, konstrukcja przestrzeni roboczej pieca i komory spalania oraz rodzaj konstrukcji nośnej.

Rozróżnia się **piece stałe** (najczęściej stosowane) lub **ruchome**; te ostatnie bywają **przewoźne** lub **przechyłne, pochylane i obrotowe** (w tym wahliwe).

Koks jest już raczej historycznym **paliwem stałym** w zakresie topienia metali nieżelaznych, natomiast olej opałowy, ropa, olej pogazowy lub mazut stanowią podstawowe **paliwa ciekłe**, a gaz koksowy, czadnicowy, świetlny, ziemny, butan, propan i różne ich mieszaniny stanowią zróżnicowane **paliwa gazowe**. Innymi paliwami stałymi mogą być: drewno, węgiel, pył węglowy; wszystkie obecnie prawie w ogóle nie spotykane już przy topieniu metali nieżelaznych.

Podstawowym rodzajem paliwa zawdzięcza się jeden z podziałów **pieców paliwowych** na: **koksowe, olejowe i gazowe**. Podobnie wśród **pieców elektrycznych** wyróżnia się **lukowe, oporowe i indukcyjne**. Wymienione rodzaje pieców określić można mianem **konwencjonalnych**, o konwencjonalnych źródłach ciepła oraz nieregulowanej, pod względem składu i ciśnienia, atmosferze topienia. Do **pieców niekonwencjonalnych** zaliczyć można zatem piece: **plazmowe, elektronowe** i niedługo chyba również **laserowe**, piece o sterowanej atmosferze topienia (**próżniowe** oraz np. z at-

mosferą ochronną), o regulowanej temperaturze i kierunkowym topieniu (np. topienie **strefowe, elektrożuźlowe**) czy też o unoszonym wsadzie, wskutek zrównoważenia pola ciężenia ziemskiego polem elektromagnetycznym (topienie **lewitacyjne, suspenyjne**) lub w polu **niegrawitacyjnym** czy **mikrograwitacyjnym** (metalurgia kosmiczna).

Istotnym elementem klasyfikacji pieców jest kontakt wsadu, a następnie ciekłego metalu z produktami spalania (spalinami) lub też powodującym **nagrzewanie pośrednie** lub **bezpośrednie**. Wśród pieców paliwowych szczególną grupę stanowią **piece tyglowe i kociołkowe**, w których kontakt ze spalinami jest wyeliminowany, a ciepło do wsadu jest przekazywane za pośrednictwem tygla lub kociołka (grafitowego albo metalowego). Stąd też wspólna ich nazwa jako **pieców naczyniowych**, w odróżnieniu od pieców płomiennych.

W grupie pieców elektrycznych wyróżnia się **piece o łuku pośrednim i bezpośrednim, piece oporowe tyglowe i beztyglowe** (z nagrzewaniem np. od sklepienia z umieszczonymi tam elementami grzewczymi czy też za pośrednictwem grzałek zanurzonych w metalu).

Elementem klasyfikacyjnym może być również konstrukcja pieca, a szczególnie części topialnej. Wyróżnia się **piece szybowe, tyglowe, kanałowe, trzonowe, wannowe** czy też **bębnowe**, przy czym te ostatnie mogą być **wahliwe** lub **obrotowe**. W piecach niekonwencjonalnych można przytoczyć jeszcze inne elementy klasyfikacyjne związane z konstrukcją urządzeń podstawowych lub pomocniczych (np. **pomp próżniowych, strumienia czy działek elektronowych** itp.).

Spaliny, jako produkt spalania paliw stałych, ciekłych i gazowych, zawierać mogą: tlenek i dwutlenek węgla, węglowodory, ewentualnie SO<sub>2</sub> (piece koksowe) oraz parę wodną i pary składników ciekłych metali i substancji rafinujących (żuźli, gazów). Niektóre ze składników spalin są toksyczne i szkodliwe dla człowieka i otoczenia. Z tych względów stosowane są odciągi indywidualne umieszczone między innymi nad piecami oraz układy wentylacji ogólnej – w celu ochrony pracowników odlewni oraz oczyszczanie odciąganych spalin i oparów czy strefy ochronne dla ochrony środowiska naturalnego. Sprostanie rosnącym wymaganiom ekologicznym i bhp prowadzi do hermetyzacji urządzeń topialnych, zautomatyzowania i ich zdalnego sterowania.



## 3. Przygotowanie ciekłego metalu.

### Ocena jakości

Pomimo dużej różnorodności stopów metali nieżelaznych oraz warunków ich topienia można określić ogólne zasady doboru technologii topienia, zapewniającej uzyskanie ciekłego metalu o ściśle określonym składzie chemicznym, dopuszczalnej ilości zanieczyszczeń przy racjonalnym jednocześnie zużyciu materiałów wsadowych (ilość, jakość i cena), energii i czasu. O doborze technologii topienia decydują wymagania stawiane ciekłemu metalowi, dostępne materiały wsadowe, wyposażenie w urządzenia i energię oraz kwalifikacje personelu obsługi.

#### 3.1. Materiały wsadowe. Przygotowanie wsadu

Składniki wsadu metalowego charakteryzują się szeregiem cech jak skład chemiczny, ilość i rodzaj zanieczyszczeń, stan (**stopy pierwotne i wtórne, zaprawy, złom, odpady produkcyjne**), postać (np. gąski, granulki itp.), stopień rozdrobnienia, pochodzenie itp.

W odlewnictwie metali nieżelaznych spotykane są trzy podstawowe sposoby przygotowania ciekłego metalu, z uwagi na dobór wsadu metalowego. Pierwszy polega na przetapianiu wsadu o udziale składników zbliżonym lub prawie identycznym do wymaganego składu dla wykonywanych odlewów (różnice polegają na przewidywanych niewielkich zmianach udziału niektórych składników wskutek przetapiania). Jest to więc przetapianie gąsek, elektrod, granulek, peletów czy wreszcie złomu własnego (w tym wiórów) czyli różnych postaci wsadu o jednakowym, w przybliżeniu, składzie. Drugi sposób polega na stapianiu różnych składników wsadu metalowego, a więc czystych metali, zapraw oraz dodatków stopowych wprowadzanych innymi sposobami dla uzyskania odpowiedniego udziału składników stopowych. Trzecim wreszcie sposobem jest dostarczenie do odlewni ciekłego stopu w izolowanych cieplnie zbiornikach zainstalowanych na samochodach, ewentualnie wagonach. W tym przypadku czynności przygotowawcze w odlewni sprowadzają się do ewentualnej korekty temperatury lub składu stopu oraz zabiegów rafinacyjnych czy modyfikacji.

Składniki wsadu metalowego stałe lub wsad ciekły sporządzane są centralnie w zakładach rafinacyjnych, ze stopów pierwotnych lub wtórnych (z przeróbki złomu).

**Złom obiegowy** czyli własny obejmuje części układu wlewowego i zasilającego, odlewy zabrakowane, a **złom obcy** wyeksplo-

atowane odlewy (często uszkodzone) oraz odpady powstałe przy obróbce odlewów poza odlewnią np. wióry. Wykorzystywanie we wsadzie złomu (szczególnie obcego) wymaga starannej rafinacji, a niekiedy również podwójnego topienia – ze względu na trudne do usunięcia w stanie stałym, zanieczyszczenia i konieczność korekty składu chemicznego.

**Złom** klasyfikuje się pod względem wielkości kawałków na **drobny, średni i gruby**.

Postać odpadów zależy od rodzaju operacji technologicznych, w których powstają, a więc rozróżnia się **odpady** np. **odlewnicze, walcownicze, kuzienne, obróbkowe (wióry)**.

Materiałami niemetalowymi, wchodzącymi może nie tyle w skład wsadu, co stosowanymi przy jego topieniu i przygotowaniu ciekłego metalu, są różnego rodzaju substancje chemiczne, ich mieszaniny oraz gazy sprężone w butlach. Ich jakość tj. skład chemiczny (mineralogiczny), stopień czystości oraz postać, precyzują odpowiednie normy lub atesty firmowe. Wskutek możliwości i skłonności do zmieszania i absorpcji zanieczyszczeń (w tym często zawilgocenia) dobre materiały stają się nieprzydatne wskutek złego opakowania w transporcie czy magazynowania.

**Zaprawami** czyli stopami wstępnymi nazywamy stopy podwójne lub ewentualnie wieloskładnikowe, których przeznaczenie polega na wprowadzaniu do ciekłych metali trudno topliwych lub łatwo utleniających się składników stopowych. Dlatego jest niemal regułą, że skład chemiczny zapraw jest tak dobierany, aby odpowiadały one stopom o możliwie niskiej temperaturze topnienia lub stopom, w których stosunkowo niewielka zawartość składnika łatwo utleniającego się pozwala na jego ochronę (przez składnik podstawowy) przed wpływem atmosfery topienia; czasem stosuje się stopy kruche, łatwe do dzielenia na kawałki. Oczywiście podstawowym składnikiem zaprawy jest metal, którego stopy przygotowujemy, a więc np. miedź przy stopach miedzi czy aluminium przy stopach aluminium. W przypadku stopów miedzi zaprawy nazywamy miedzią z odpowiednim wyróżnikiem, np. niklową (CuNi), fosforową (CuP), krzemową (CuSi) itp.

Popularne zaprawy stosowane w odlewnictwie stopów miedzi i aluminium podaje tabl. 3.1.

Niektóre zaprawy (czy modyfikatory) dodawane do stopów Al są dostarczane w postaci drutu (rys. 3.1); są to np. stopy wstępne: AlTi6, AlB1, AlTiSb1 (drut o średnicy 0.97 cm, rolka o masie 158 kg). Zaprawa w postaci drutu umożliwia automatyczne dozowanie [711].

Drugą, istotną grupą materiałów wsadowych, są **metale podstawowe** oraz takie ze składników stopowych, które można topić



## 4. Krzepnięcie i tworzenie struktur

Zmianie stanu skupienia ciekłego w stały (krzepnięciu) towarzyszy powstawanie struktur krystalicznych lub amorficznych. Dlatego też krzepnięcie nie jest tożsame z krystalizacją (tworzeniem struktur krystalicznych: pierwotnych lub wtórnych – w stanie stałym wskutek rekrytalizacji).

### 4.1. Krzepnięcie odlewów

Zmiana stanu skupienia z ciekłego w stały wiąże się z wymianą ciepła między ciekłym metalem a formą i dlatego proces krzepnięcia zależy od wielu właściwości cieplnych zarówno krzepnącego metalu, jak i formy. Zagadnienie krzepnięcia odlewów było wielokrotnie badane teoretycznie i doświadczalnie, umożliwiając przybliżone określenie szeregu problemów cząstkowych, o dużym niejednokrotnie znaczeniu praktycznym, jak np. pola temperatury w krzepącym odlewie, szybkości krzepnięcia odlewów o różnych kształtach i wielkości, regulowanie szybkości krzepnięcia w sposób naturalny (konstrukcja odlewu i formy, materiał formy) oraz sztuczny (np. stosowanie ochładzalników), przyczyn powstawania porowatości skurczowej odlewów, naprężeń wewnętrznych, zasilania odlewów itp. Obok tego nieustannie są podejmowane próby oceny całego procesu krzepnięcia za pomocą opisu matematycznego, który jednak wymaga istotnych uproszczeń – prowadząc do modeli matematycznych możliwych do rozwiązania, kosztem dokładności i uniwersalności.

Badania procesu krzepnięcia mogą być prowadzone:

- analitycznie (za pomocą analizy matematycznej),
- przez symulację komputerową rozwiązań układu równań różniczkowych,
  - doświadczalnie, z ewentualnym wykorzystaniem analogii właściwości cieplnych oraz elektrycznych lub hydraulicznych,
    - metodą niepełnego odlewu (wylewanie ciekłej pozostałości z wnętrza formy),
      - za pomocą analizy termicznej,
      - za pomocą sondy (mechanicznej) dotykowo – na powierzchni granicznej (rozdziału),
        - ultradźwiękowo, przez określenie powierzchni granicznej (metoda echa),
        - rentgenograficznie, na podstawie różnych współczynników osłabienia w stanie ciekłym i stałym tzw. refleksów rentgenowskich,

- za pomocą szybkiego ochładzania próbki,
- indykatorowo (rozkład np. izotopów radioaktywnych) – przez bezpośrednią obserwację powierzchni ciekłych metali (mikroskopia wysokotemperaturowa),
- modelowo (na substancjach modelowych).

#### 4.1.1. Model matematyczny krzepnięcia odlewu

Podstawowym celem teorii cieplnej procesów odlewniczych (stygnięcia i krzepnięcia) jest uzyskanie sposobu wyznaczenia funkcji pola temperatur, tzn. zmienności temperatury w przestrzeni i czasie, w zakresie od: wiania ciekłego metalu do formy do czasu wyjęcia odlewu z formy. Zwykle nie jest potrzebna ciągła ocena zmian pola, lecz tylko w charakterystycznych momentach stygnięcia, a przede wszystkim krzepnięcia. Znajomość funkcji pola temperatur pozwala na obliczenie: szybkości zmian temperatury w określonym punkcie odlewu (a w konsekwencji struktury oraz ewentualnych naprężeń strukturalnych i cieplnych), procesu tworzenia szczeliny skurczowej itp.

W celu sformułowania modelu krzepnięcia, a właściwie stygnięcia odlewu, w którym krzepnięcie stanowi tylko część procesu, są potrzebne założenia dotyczące: podziału procesu stygnięcia na elementarne i technologiczne okresy stygnięcia, sposobu wyrażenia ciepła, przemian fazowych i warunków granicznych (powierzchni odlewu).

Wyróżnia się następujące okresy stygnięcia:

- od temperatury zalewania do temperatury likwidus (początku krzepnięcia),
- krzepnięcia w zakresie temperatur likwidus i solidus,
- od temperatury solidus (końca krzepnięcia) do temperatury początku przemiany w stanie stałym,
- przemian w stanie stałym (ewentualnie przemian i okresów pomiędzy przemianami),
- od temperatury zakończenia przemiany w stanie stałym do temperatury otoczenia.

Z technologicznego punktu widzenia często wyróżnia się tzw. **okresy technologiczne**, jak np.:

- zapełnianie formy ciekłym metalem,
- od zapełnienia formy ciekłym metalem do usunięcia odlewu z formy,
- od usunięcia odlewu z formy do temperatury otoczenia.



## 5. Odlewnicze stopy metali nieżelaznych

Stopy metali nieżelaznych (zwanymi niewłaściwie „kolorowymi”) można klasyfikować jako stopy metali lekkich, ciężkich, niskotopliwych i wysokotopliwych (rys. 5.1).

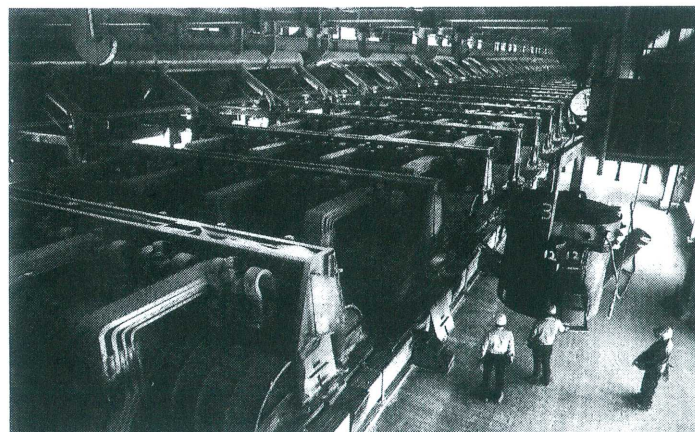
### 5.1. Stopy metali lekkich

Do umownej kategorii metali lekkich (gęstość  $< 5 \text{ g/cm}^3$ ) odnosi się 15 pierwiastków: Li, Be, Na, Mg, Al, K, Ca, Sc, Ti, Rb, Sr, Y, Cs, Ba, Fr, przy czym większość z nich jest niskotopliwa (temperatura topnienia  $< 900^\circ\text{C}$ ); wyjątek stanowią Be, Sc, Ti i Y, zaliczone do metali wysokotopliwych. Największe znaczenie spośród stopów lekkich mają stopy aluminium, magnezu i tytanu.

#### 5.1.1. Stopy aluminium

Aluminium (n.-łac. od łac. *alumen* = alun) stanowi technicznie czysty glin z pewną zawartością zanieczyszczeń, zależną od sposobu wytwarzania. Głównie otrzymywany jest elektrolizą tlenku

glinowego, rozpuszczonego we fluorkach metali alkalicznych (rys. 5.2), przy czym z 1 kg  $\text{Al}_2\text{O}_3$  można otrzymać 0.5 kg aluminium. Uzyskiwanie aluminium z rud jest szczególnie energochłonne (71 500 do 91 000 kWh/t), w tym 2–4% energii przeznaczają się na wydobycie rud (boksytów), 10–15% – na wytwarzanie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 70–80% – na elektrolizę oraz 10–20% – na przetwarzanie półwyrobów, w tym głównie wytwarzanie stopów [970]. Natomiast



Rys. 5.2. Przemysłowe elektrolizery do otrzymywania aluminium [30]

		METALE																NIEMETALE																							
		<ul style="list-style-type: none"> <li>○ - Lekkie (<math>&lt; 5 \text{ g/cm}^3</math>)</li> <li>● - Ciężkie (<math>\geq 5 \text{ g/cm}^3</math>)</li> <li>▽ - Niskotopliwe (<math>&lt; 900^\circ\text{C}</math>)</li> <li>▲ - Wysokotopliwe (<math>\geq 900^\circ\text{C}</math>)</li> </ul>																<ul style="list-style-type: none"> <li>○ - Gazy</li> <li>◐ - Ciała stałe</li> </ul>																							
I Strefa																		1																	2						
																		3	Li	4	Be	5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne								
																		11	Na	12	Mg	13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar								
II Strefa		19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr				
		37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	J	54	Xe				
		55	Cs	56	Ba	57	La	72	Hf	73	Ta	74	W	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt	79	Au	80	Hg	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn				
		87	Fr	88	Ra	89	Ac	104	Rf	105	Ha	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118																	
III Strefa	LANTANOWCE	58	Ce	59	Pr	60	Nd	61	Pm	62	Sm	63	Eu	64	Gd	65	Tb	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm	70	Yb	71	Lu												
	AKTYNOWCE	90	Th	91	Pa	92	U	93	Np	94	Pu	95	Am	96	Cm	97	Bk	98	Cf	99	Es	100	Fm	101	Md	102	No	103	Lr												

Rys. 5.1. Fizyko-chemiczny wariant układu okresowego z podziałem na strefy (I, II i III) oraz naniesieniem niektórych symboli charakteryzujących stan skupienia pierwiastków i poziom ich wybranych właściwości (gęstości i temperatury topnienia) w odniesieniu do temperatury pokojowej [995]

## 6. Metalowe materiały kompozytowe

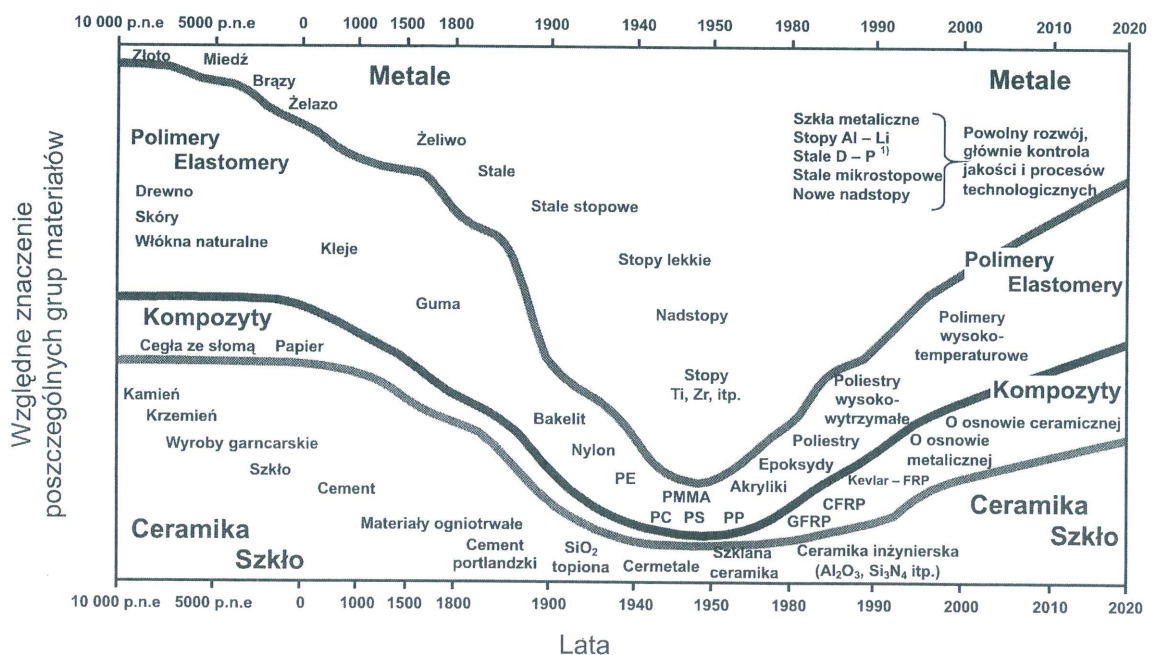
### 6.1. Wprowadzenie

Materiały kompozytowe (według współczesnych określeń „heterogeniczne”), do których intuicyjnie odnoszono materiały złożone, towarzyszyły ludzkości od zarania cywilizacji (rys. 6.1) [94, 226, 340].

Pierwsze kompozyty metalowe znane już były w starożytności [4]. Miedziane szczydła znalezione w *Cayonu* (Turcja), datowane na 7000 lat p.n.e., były wykonane metodą wielokrotnego laminowania (uwarstwiania) i młotkowania, która pozwalała na znaczne podwyższenie poziomu właściwości mechanicznych poprzez rozdrobnienie i ukierunkowanie wtrąceń niemetalowych [392]. Podobnie wytwarzano miecze damasceńskie i samurajskie, o których to niespotykanych właściwościach po dziś dzień krążą legendy.

Do pierwszych badań, mających podłoże naukowe, należy odnieść prace E. Schmidta nad układami metalowymi zbrojonymi dyspersyjnie [690]. W 1924 roku przeprowadził on szereg doświad-

czeń nad wpływem zawartości proszku  $Al_2O_3$  na właściwości sprasowanych aglomeratów  $Al/Al_2O_3$ . U początków rozwoju kompozytów legły więc sposoby metalurgii proszków, które doprowadziły do intensywnego rozwoju badań w latach 50. i 60. zeszłego stulecia. Zjawisko utwardzania wydzieleniowego zostało odkryte ok. 1930 roku i stało się zarzewiem wieku znaczących prac nie tylko o charakterze czysto poznawczym, ale również aplikacyjnym, którym zawdzięczać należy istotny postęp w metalurgii teoretycznej i stosowanej [257]. U podstaw specyfiki wymienionych typów zbrojenia, zarówno utwardzania dyspersyjnego, jak i wydzieleniowego, leży mechanizm umocnienia struktury na drodze blokowania ruchu dyslokacji za pomocą cząsteczek. Materiały umocnione wydzieleniowo charakteryzują się podwyższoną wytrzymałością w temperaturze normalnej. Materiały umocnione dyspersyjnie (w znaczeniu „kompozyty”) przejawiają swoje zalety w temperaturze podwyższonej, co jest, jak się powszechnie uważa, spowodowane stabilnością cieplną cząsteczek fazy zbrojącej (rys. 6.2).



<sup>1)</sup> Stale dwiasto-fazowe (duplex)

Rys. 6.1. Rozwój materiałów inżynierskich na przestrzeni wieków (według M.A.Asbyego [52]). PE – epoksydy, PC – poliwęglany, PMMA – polimetakrylan metylu, PS – polistyren, PP – polipropylen, GFRP – polimery zbrojone włóknami szklanymi, CFRP – polimery zbrojone włóknami węglowymi, FRP- struktury zbrojone włóknami kevlarowymi



## 7. Materiały wysokoporowate

W dostępnych źródłach literaturowych często można spotkać określenie „piana (pianka) metalowa”, które jest stosowane do opisu materiału, który nie jest spieniony w sensie dosłownym [79]. Aby uniknąć niejednoznaczności, materiały o wysokim stopniu nieciągłości strukturalnej, zwłaszcza w skali makro- i mikro- mogą być nazwane „metalowymi materiałami (mediami) wysokoporowatymi”. Takie struktury generują szereg unikalnych właściwości, które z powodzeniem mogą być wykorzystane w projektowaniu technicznym. Ich niska gęstość czyni z nich idealny materiał wypełniający dla paneli typu *sandwich*, ich niska przewodność cieplna zapewnia im zastosowanie w charakterze materiału izolacyjnego, zdolność do tłumienia dźwięku sugeruje ich zastosowanie jako wykładziny tłumiącej, ich skłonność do znacznych deformacji pod wpływem niewielkich obciążeń może być wykorzystana w szeregu opakowań.

Nieciągła struktura materiałów wysokoporowatych może być opisana wieloma parametrami. Do najważniejszych, determinowanych sposobami wytwarzania, należą:

- gęstość względna  $\Delta_f = \left( \frac{\rho_f}{\rho_s} \right)$ , czyli stosunek gęstości materiału wysokoporowatego  $\rho_f$  do gęstości materiału  $\rho_s$ , z którego został zrobiony.

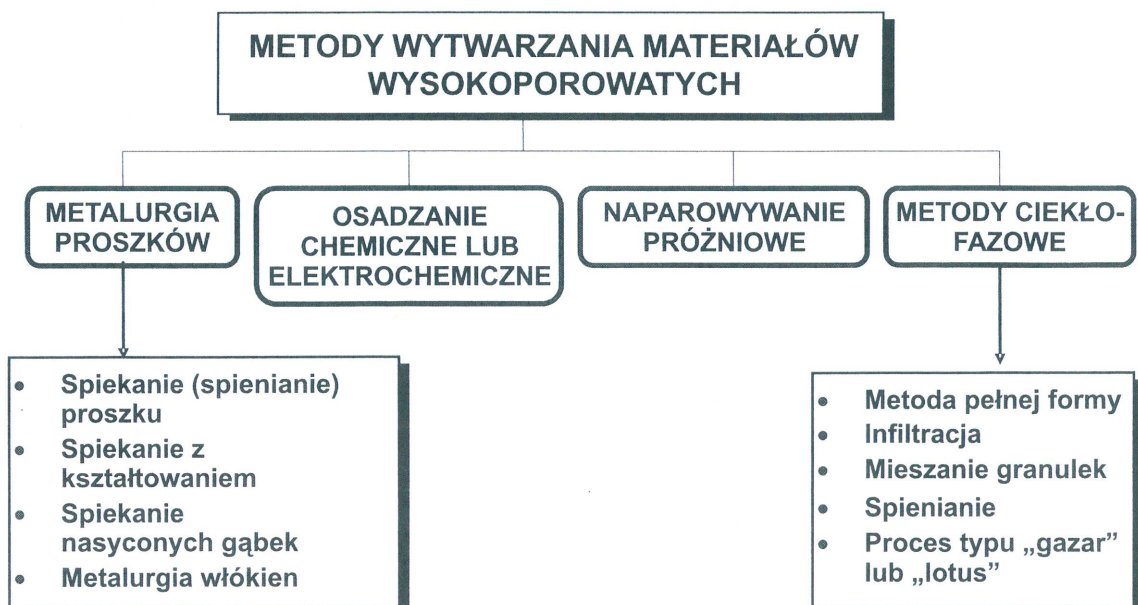
- porowatość (względny udział pęcherzy, czyli por, w całej objętości piany). Porowatość  $P$  można wyrazić prostym wzorem  $(1 - \Delta_f)$
- średni rozmiar pęcherza, jego kształt i orientacja.
- stopień wzajemnego łączenia się pęcherzy.
- rozkład pęcherzy (m.in. ich powierzchnia właściwa).

Metalowe materiały wysokoporowate można umownie podzielić na trzy grupy:

1. Piany „monolityczne” (typowy układ dwufazowy metal – gaz typu materiały komórkowe, gąbki),
2. Piany kompozytowe (włączając układy zbrojone cząsteczkami lub gazem, czyli gazary lub struktury typu „lotus”),
3. Piany syntaktyczne (zawierające puste sfery).

W dostępnej literaturze technicznej wymienione są następujące metody wytwarzania materiałów wysokoporowatych (rys. 7.1) [957]:

1. Metalurgia proszków [31, 81, 241, 287, 618, 1096, 1104, 1105].
2. Osadzanie chemiczne lub elektrochemiczne [1163].
3. Naparowywanie próżniowe [192].
4. Metody ciekło-fazowe (w tym metody wytwarzania gazarów i struktur typu „lotus”)



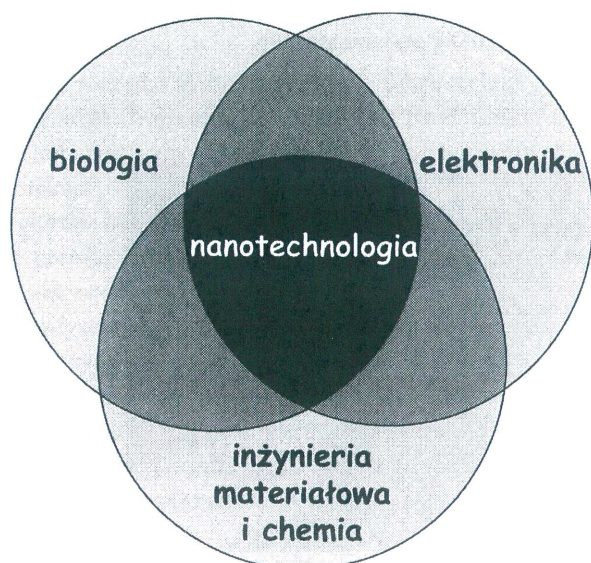
Rys. 7.1. Schemat przedstawiający metody wytwarzania materiałów wysokoporowatych

## 8. Nanomateriały

Termin „nanotechnologia” pochodzi od greckiego *nanos*, czyli karzeł. Jako pierwszy użył tego sformułowania Eric Drexler, naukowiec z *Massachusetts Institute of Technology* w Bostonie.

Powszechnie uważa się, że pionierem nanotechnologii był Richard Feynman, który przewidział istnienie nowych praw, dopiero dzisiaj odkrywanych, które to prawa „nie zabraniają manipulowania pojedynczymi atomami”. Niektórzy za ojca „nanolandu” uważają Alberta Eisteina. W rzeczy samej ta niewyobrażalnie mała wielkość stanowi raptem  $10^{-9}$  metra, czyli 10 atomów wodoru, ułożonych jeden za drugim.

W syntezie stopów (podejściu systemowym do pojęcia struktury) nanopoziom poprzedza najniższy poziom atomowy (por. rozdz. 6.2.3). Do elementów podstawowych nanostruktury zalicza się sieć krystaliczną i jej fragmenty, w tym komórkę elementarną. Elementem nanostruktury ciekłego metalu są m.in. klastry a rozmiar elementów wynosi  $10^{-8}$ – $10^{-10}$  m. Efektywne metalurgiczne środki oddziaływania należą do sposobów obróbki metalu w stanie ciekłym (pole elektromagnetyczne, ultradźwięki i in.). Nanomateriałem przyjęto określać substancję polikrystaliczną, złożoną z ziaren o wymiarze rzędu  $10^{-9}$  metra. Do niedawna utrzymywano, że do kategorii nanomateriałów można zaliczyć te materiały, w których co najmniej jeden ze składników strukturalnych przynajmniej w jednym kierunku posiada wymiar poniżej 100 nm. Obie definicje są dalekie od doskonałości.



Rys. 8.1. Schemat sytuujący nanotechnologię jako naukę interdyscyplinarną [20, 22]

Nanotechnologię definiuje się jako zdolność do pracy na poziomie atomów i cząsteczek, powiązanych z siecią krystaliczną w celu zrozumienia, stworzenia i wykorzystania materiałów oraz urządzeń posiadających nowe cechy, wynikające z ich struktury, odniesionej do nanopoziomu.

Można nanotechnologię określić jako naukę interdyscyplinarną na styku nauk biologicznych (biochemia, biotechnologia, inżynieria genetyczna), elektroniki oraz chemii i inżynierii materiałowej [868, 987, 1059] (rys. 8.1).

Nanonauka leży na pograniczu świata pojedynczych atomów i cząsteczek oraz świata makroskopowego, co nadaje jej niepowtarzalne cechy szczególne. Z jednej strony nie można już zbudować coś jeszcze mniejszego (chyba że na poziomie ultrastrukturalnym, z wykorzystaniem np. kwarków), zaś z drugiej, ta heisenbergowska nieokreśloność wzajemnej relacji pomiędzy położeniem i rozmiarami elementów składowych implikuje sumaryczne właściwości gotowego wyrobu, wyznaczonego zachowaniem się bilionów cząsteczek [237, 238, 849].

Nanostruktury istnieją w przyrodzie od miliardów lat. Wiele zagadnień nanotechnologicznych ma swój początek w przeszłości. Dobrym przykładem obrazującym powyższą tezę jest prosta sadza (cząsteczki węgla o rozmiarach nanometrów), od wieków używana w odlewnictwie jako znakomite pokrycie ochronno-izolacyjne (tzw. kopeć) na formy trwałe (w tym kokile) czy, już nieco później, stosowanie sadzy dodatku zwiększającego wytrzymałość gumy w produkcji opon.

### 8.1. Stan zagadnienia

W rozwoju nanotechnologii można wyodrębnić szereg istotnych wydarzeń, które doprowadziły do współczesnego etapu jej rozwoju. Przyroda pierwsza upomniała się o swoje prawa i ponad 3.5 mld lat temu tworząc żywe komórki stworzyła nanobiomaszyny, służące sterowaniu genami i dostarczania energii dla podtrzymania życia [1066]. W starożytności, 400 lat p.n.e. niepodzielne cząsteczki, „mateczniki” nanoskali, Demokryt określił mianem „atom”. W roku 1905, w jednym z rozdziałów swojej pracy doktorskiej, Albert Einstein przypisał średnicy cząsteczek cukru rozmiar jednego nanometra, a w 1935 Max Knoll i Ernst Ruska skonstruowali mikroskop elektronowy, pozwalający wizualizować obiektu o rozmiarach poniżej  $10^{-9}$  m. W grudniu 1959 Richard Feynman