

RACJONALNE ZASADY RAFINACJI STOPÓW MIEDZI

Adam Wojciech BYDAŁEK*, Andrzej BYDAŁEK*, Marek CZYŻ**

*Politechnika Zielonogórska, ul. Szafrana 2, 65-016 Zielona Góra

**PW METKOL - Andrzej Krupa, Kowale, ul Wieluńska 3, 46-320 Praszka

1. Wstęp

Materiały badawcze opisujące odlewnicze procesy rafinacji miedzi i jej stopów przedstawiają się, w odróżnieniu do metalurgii stopów żelaza i aluminium, nadzwyczaj skromnie. Podczas gdy w stalownictwie wyjaśnione zostały wszystkie podstawowe zagadnienia związane z obróbką w stanie ciekłym, tu nie doczekały się nawet rozstrzygnięcia rozbieżności poglądów dotyczących podstawowego ustalenia - stosowania utleniających czy redukujących warunków topienia. Nie wykorzystane prawie, a wynikające z wymienionej wątpliwości, drogi optymalizowania zdolności rafinowania od zanieczyszczeń niemetalicznych powinny być rozpatrywane w powiązaniu z możliwością równoczesnego modyfikowania tak metalicznych jak i niemetalicznych składników struktury pierwotnej.

2. Rafinacja żużlowa

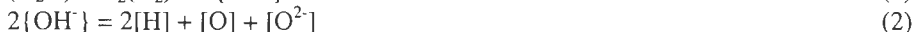
Rozpatrywanie efektywności żużlowej rafinacji wyłącznie w oparciu o zasadę ekstrakcji fizycznej przedstawia się mało przekonująco. Wynika to między innymi z podawanych [1–7] wartości stosunku strat topienia do ilości stosowanych mieszanek żużlowych, co wymusza konieczność np. trzykrotnego zwiększania ilości żużla w celu zapewnienia odpowiedniej zdolności adsorbowania i rozpuszczania składników zgaru. Jako jedynie racjonalna pozostaje więc koncepcja chemicznego zwiększania zdolności ekstrakcyjnej żużla na drodze utleniającej [1, 3, 11–23] lub redukującej [2–5, 8–14, 24–32].

2.1. Warunki utleniające

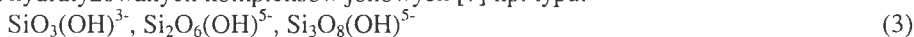
Mimo zakładania ekstrakcyjnego oddziaływania żużla w stosunku do niemetalicznych zanieczyszczeń (głównie tlenkowych), w większości opracowań dotyczących odlewniczych procesów przetapiania stopów miedzi dominuje zasada stosowania warunków utleniających z celowym wprowadzaniem silnych utleniaczy jak CuO , MnO_2

[11–16]. Uzasadniano to potrzebą zapobiegania rozpuszczaniu się wodoru w ciekłym metalu. Osiąganie w ten sposób zwiększenia w żuźlach koncentracji jonów O^{2-} powoduje jednak, zgodnie z teorią podwójnej warstwy elektrycznej, wzrost ładunku dodatniego od strony żuźła co nie tylko spowalnia zachodzące procesy ekstrakcyjne, ale wręcz stwarza możliwość odwrócenia kierunku zachodzących przemian.

Nie analizowano przy tym przeważnie roli atmosfery lub zakładano przebieg procesu w warunkach izolacji od niej wskutek szczelności samej powłoki żuźlowej. Pomijano w ten sposób rolę aktywnych chemicznie składników atmosfery, eliminując też z góry wszelkie możliwości korzystnego wpływu jej na przebieg rafinowania. Sam warunek szczelności powłoki żuźlowej nie mógł zostać w dodatku spełniony z powodu trudności utrzymania jednakowych właściwości izolacyjnych żuźła w całym okresie trwania procesu rafinacji. Zbyt słabo również podkreślana była przeważnie negatywna rola obecności pary wodnej, głównie w uwodnionych składnikach rafinatorów jak i w atmosferze powietrza. Para wodna, dysocjując i rozpuszczając się w żuźlu, może bowiem reagować z pochodzącym z atmosfery tlenem [15] w myśl reakcji 1. Następnie, jak podają Eyrling i Palyonyj [17], jon OH^- ulega rozkładowi w myśl reakcji 2, przyczyniając się w ten sposób do równoczesnego utleniania i nasycania wodorem stopu.



Z. Joczowi udało się ustalić [17], że stosunek $[O]$ do $[H]$ w ciekłej miedzi nie odpowiada proporcji tych składników w parze wodnej. Stąd główną rolę w procesie równoczesnego rozpuszczania się tlenu i wodoru w tworzących się warunkach quasi-równowagowych przypisywał reakcji utleniania a nie rozpuszczania wodoru. Jako przyczynę autor ten podał metastabilność procesu w układzie $Cu-H_2O-O$ a nie $Cu-H-O$. Wynikało z tego, że utleniające warunki topienia miedzi i jej stopów nie mogą zapewniać skutecznego odwodorowania. Mogą się natomiast stać przyczyną powstawania hydratyzowanych kompleksów jonowych [7] np. typu:



czy jeszcze bardziej złożonych struktur w żuźlu typu;



Tworzenie się zaś tego typu struktur sprzyja obecności w żuźlu wolnych jonów tlenowych. Zawarte zazwyczaj w żuźlach składniki zasadowe zwiększają ich ilość, przyczyniając się w ten sposób do dalszego wzrostu rozpuszczalności wodoru w żuźlu.

Zdumieniem, na tym tle, napawa modyfikacja metody utleniającej polegająca na stosowaniu utleniaczy wraz z reduktorami, w dodatku o dużym przeważnie uwodnieniu lub nasiarczeniu [18, 19]. Wprowadzenie np. węgla drzewnego lub koksu z średnią zawartością ok. 5% H_2O i 3% S powoduje bowiem powstawanie tzw. gazu wodnego [20] wraz z równoczesnym nasiarczeniem rafinowanego stopu.

Napotkano również w literaturze [21–23] podobnie kontrowersyjne zalecenia w postaci rafinacji azotem, oraz odtleniania reagentami metalicznymi jak Al, Mg, Ca, B, P, Be, Li LiB, CaB itp. z równoczesnym wprowadzaniem reagentów o charakterze utleniającym do żuźli. Efektem takich oddziaływań musiało być zanieczyszczenie stopu produktami reagowania z tlenem i azotem wprowadzanych reagentów. Stwarzało to

konieczność przeprowadzania dodatkowych zabiegów rafinacyjnych jak np. flotację gazową.

Bardzo poważne wątpliwości budzić również mogą składy osnowy żużlowej. Stosowano bowiem mieszanki zawierające wiele składników czasami o zupełnie przeciwnych właściwościach fizykochemicznych. Większość tlenków, węglanów, chlorków i fluorków metali alkalicznych zalicza się w dodatku bądź do czynników tlenonośnych lub wodoronośnych. Dysocjacja głównych składników np. utleniających odbywa się często w temperaturach niższych niż temperatura topnienia rafinowanego stopu. Mało realne staje się wówczas nawet twierdzenie o buforowym oddziaływaniu tlenu w atmosferze topienia w stosunku do powstającego z dysocjacji tych składników wodoru lub węglowodorów.

2.2. Żużlowa rafinacja w redukcyjnym środowisku

Warunki redukujące prowadzą zawsze do uzyskiwania znacznie mniejszych strat topienia niż podczas utleniania. Stosowane metody redukujące różnią się jednak zasadniczo i nie zawsze prowadzą do uzyskiwania optymalnych efektów technologicznych.

Najpopularniejszym zabiegiem technologicznym, prowadzącym do ustalenia się redukujących warunków rafinacyjnych, jest topienie miedzi i jej stopów pod warstwą węgla drzewnego [1, 3, 5, 13, 14]. Materiał ten jednak zawiera znaczną ilość siarki i wilgoci, co często sprzyja wprowadzaniu dodatkowych zanieczyszczeń. Węgiel w tej postaci jest nierozpuszczalny w żużlu, przez co jego oddziaływanie w układzie A-Ż-M ogranicza się wyłącznie do wpływu na skład atmosfery (A) [29].

Inne wspomniane już ukierunkowanie, często powiązane z poprzedzającym je zabiegiem o utleniającej charakterystyce, polega na wprowadzeniu bezpośrednio do rafinowanego stopu reagenta chemicznego zazwyczaj w postaci innego metalu. Zabieg ten jest jednak nie tylko kosztowny i skomplikowany, często nawet niebezpieczny w zastosowaniu, ale można go uznać wręcz za niekorzystny. Zawsze bowiem, po przeprowadzonej w ten sposób rafinacji, pozostaje w rafinowanym stopie pewna ilość zarówno nie przereagowanego reagenta jak również produktów jego reakcji z ekstrahowanymi zanieczyszczeniami niemetalicznymi.

W innych pracach jako rafinacyjne środki o charakterze redukującym uznawane były węglany głównie NaCO_3 , K_2CO_3 [11,12] np.:



T.Nakumura, F.Naguchi i Y.Ueda wykazali jednak [12] dużą stabilność węglanów w zakresie temperatur topienia stopów miedzi. Badania własne autora [28] doprowadziły, wbrew cytowanym powyżej wynikom, do stwierdzenia w warunkach odpowiadających topieniu miedzi i jej stopów dużego stopnia zdysocjowania węglanu sodu. Ustalono ponadto, że wymieniony preparat nie powinien wspomagać oddziaływań redukujących, intensywnie uczestnicząc raczej w zabiegach o charakterze utleniającym.

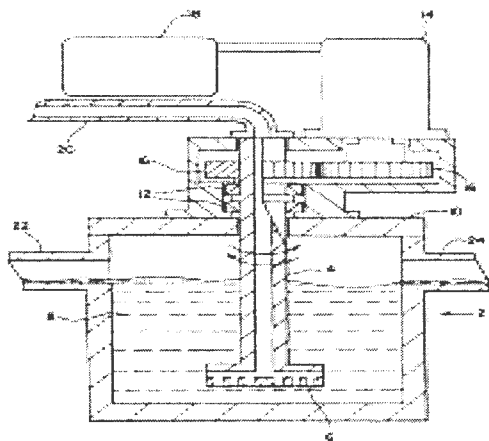
Zapewnienie możliwie najmniejszego udziału tlenu w warunkach topienia miedzi i jej stopów uznane zostały za najważniejszy kierunek w pracach między innymi A. Bydałka, F. Romankiewicza, Z. Jocza i M. Brzózki [2, 6–12, 24–27]. Zaproponowany

przez A. Bydalka zabieg aktywizowania ekstrakcyjnych właściwości żużli w procesach topienia miedzi i jej stopów za pomocą technicznego karbidu wyróżniał się nie tylko rodzajem zastosowanego reagenta ale przede wszystkim jego oddziaływaniem w układzie A-Ż-M. Węglík wapnia, będący głównym składnikiem technicznego karbidu rozpuszcza się bowiem w żużlach, co jest wstępnym etapem do dysocjacji tego związku. Efektem takiego procesu, na którego efektywność można wpływać poprzez wprowadzanie dodatków o stymulującym oddziaływaniu, jest rozpuszczanie się w żużlu jonów węgla i wapnia, a następnie ich reagowaniu z innymi, przechodzącymi przez podwójną warstwę elektryczną z metalu do żużla jonami np. tlenu, wodoru siarki itp.

Rozwinięcie tej koncepcji [31] polegało na wprowadzaniu do żużla złożonych układów zawierających węgliki, metale węglíkotwórcze, węgiel i odpowiednie stymulatory reakcji. Możliwe okazało się wówczas oddziaływanie podlegających rozpuszczeniu w żużlu tworzących się węglíków takich metali, prowadząc do. znacznego podwyższenia zdolności rafinacyjnej w całym obszarze reagowania metalurgicznego.

3. Rafinacja dynamiczna

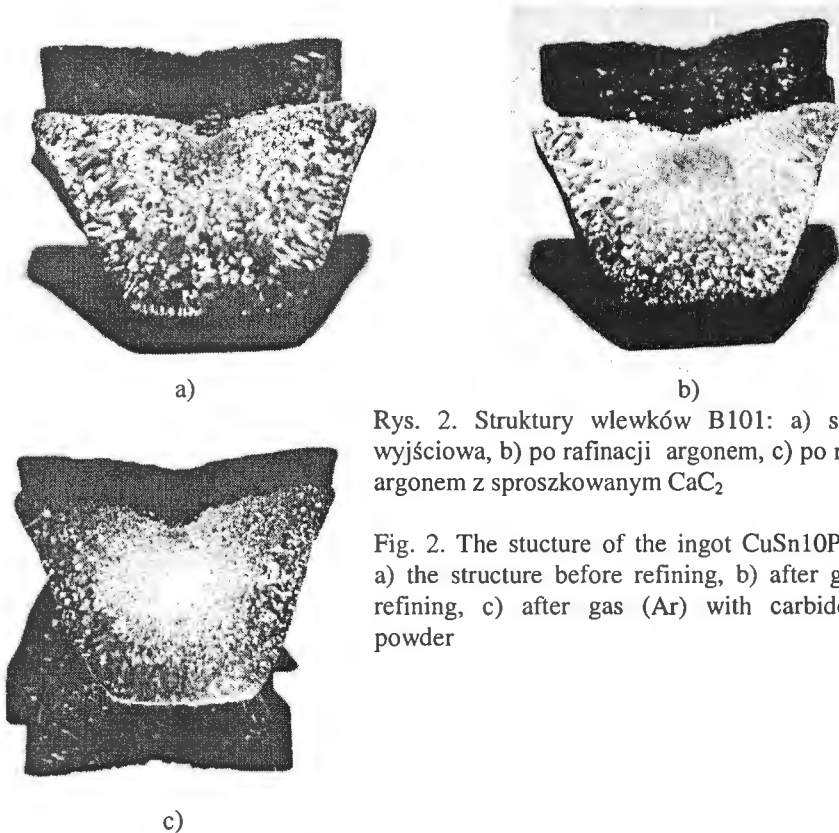
Jedną z alternatyw żużlowych zabiegów rafinacyjnych jest dynamiczna rafinacja. Ten zabieg technologiczny, przeprowadzany z wykorzystaniem specjalnych agregatów umożliwiających równoczesne dozowanie środka rafinacyjnego do metalu i jego mieszania [27, 33–37], może być przeprowadzany zarówno w warunkach utleniających jak i redukujących ze wszystkimi powyżej opisanymi konsekwencjami. Zasadniczą różnicą jest sposób dozowania reagentów , podobnie jak przy tzw. rafinacji osadowej, bezpośrednio do rafinowanego metalu. Obecność pokrywy, będącej nieodłącznym elementem stosowanych agregatów [27, 33, 35, 37] (rysunek 1) jest bardzo korzystne z uwagi na skład kształtującej się atmosfery topienia, o czym wspomiano powyżej.



Rys. 1. Schemat urządzenia ECOLASER [37]

Fig . 1. Scheme of the ECOLASER [37]

Badania nad przystosowaniem tej metody do warunków przetapiania miedzi i jej stopów [27, 36] potwierdziły skuteczność w zakresie oddziaływań na strukturę odlewów, co zostało zilustrowane na rysunku 2, przy jednocześnie jednak występujących wadach (np. stosunkowo duża porowatość w górnej części wlewków). Potwierdza to znane, negatywne oddziaływania wywołane, podobnie jak przy odtlenianiu osadowym, obecnością resztek nie przereagowanych substancji rafinacyjnych. Znamienny był również fakt odnotowywania efektów wytrzymałościowych porównywalnych z uzyskiwanymi po redukującej rafinacji żuźlowej z zastosowaniem kompleksowych reagentów węglkowych. Fakt ten pozwala na stwierdzenie, że z ekonomicznego punktu widzenia metoda rafinacji dynamicznej, z uwagi na niezwykle wysokie koszty aparatury, uciążliwość samego zabiegu i toksyczność par reagujących środków rafinacyjnych, metoda ta będzie miała ograniczone zastosowanie, wyłącznie do stopów drogiej, o specjalnych właściwościach.



Rys. 2. Struktury wlewków B101: a) struktura wyjściowa, b) po rafinacji argonem, c) po rafinacji argonem z sproszkowanym CaC_2

Fig. 2. The structure of the ingot CuSn10P alloys: a) the structure before refining, b) after gas (Ar) refining, c) after gas (Ar) with carbide CaC_2 powder

4. Podsumowanie i wnioski

Przeprowadzona w pracy analiza dokonań z zakresu przetapiania miedzi i jej stopów wykazała daleko idące rozbieżności w poglądach, dotyczących podstawowych właściwości żużli, istoty ich oddziaływania z rafinowanym metalem i atmosferą topienia, jak również niejednoznaczności wyników zabiegów rafinacji dynamicznej. Analiza zagadnienia i wyników badań własnych potwierdziły słuszność stosowania redukujących warunków rafinacji poprzez wprowadzanie do żużla lub gazu nośnego węglkowych reagentów chemicznych. Uwzględnienie roli otoczenia gazowego, wspomaganego celowo dobraćanymi, lotnymi składnikami wspomnianych reagentów, dla tak ustalonych warunków uznano za istotny element uzyskiwania najkorzystniejszych efektów rafinacyjnych.

Literatura

1. Rządkosz S., Bonderek Z., Kucharski M. "Badanie wpływu żużli ...", VI Konf. "Metale Nieżelazne w Przemśle. Okrętowym", WSM w Szczecinie, (1993), s.253.
2. Jocz Z., Romankiewicz F.: "Topienie brązów krzemowych pod pokryciem...", Konf.. KTBM. PAN w Poznaniu, Zielona Góra (1990), 135.
3. Górny Z. Odlewnicze stopy metali nieżelaznych, WNT, Warszawa 1999
4. Bydałek A.W., Bydałek A.: "Analiza efektywności żużlowego rafinowania mosiądzów", II Międz. Konf. "Metale Nieżelazne 95", AGH, (1995), 112.
5. Mysik R.K., Porucznik J.P., Cuchlanew S.M.: Cwet. Metały, 11, (1989), 88.
6. Bydałek A. Jocz Z.: "Wpływ jakości syntetycznych rafinatorów ...", Konf. "Odlewnicze Metale Nieżelazne", STOP-ZPWO, Kraków (1977), 20.
7. Brzózka M., Bydałek A.: Arch. Techn. Bud. Maszyn, PAN, Z-nr5, (1984), 7.
8. Bydałek A.: Prace Nauk. Inst.Chemii Nieorg. i Metalurgii PWr., nr 17,(1973), 183.
9. Bydałek A.: "Aktywizowanie żużli w trakcie ekstrakcyjnego rafinowania stopów miedzi", Konf. "Odlewnicze Metale Nieżelazne", STOP, Kraków, (1974), 26.
10. Bydałek A.: "Aktywne związki wapnia ...", WSI, Monogr.20, Zielona Góra 1983.
11. Yanagase T., Morinaga K.: Metall. Rev. of M.M.I.J.,vol.1, No 1, march. (1984), 6.
12. Nakamura T., Noguchi F.: Metall, Review of M.M.I.J., vol.3, No 2, (1986), 102.
13. Adamski C., Rządkosz S.,: Przegląd Odlewnictwa, nr 4, tom 43, (1993), 119.
14. Bonderek Z., Rządkosz S., Smozawiński Z.: "Technologiczne i ekologiczne aspekty...", Konf erencja "Nowoczesne Techn. Ochronne", AGH. (1995), 139.
15. Tlieukułow O.M., Szewko W.M.: Cwet. Metall., No 6, (1972), 46.
16. Martinez E., Sano N.: Metall. Trans.B, vol.21B, february (1990), 105.
17. Jocz Z.: Z. Nauk. WSIInż. nr 80, (1987), s.43.
18. Bogacz A., Ziółek B.: Prace IMN, T.VIII, nr 3, 1979,109
19. Takeda Y., Yazawa A.: Trans.J.I.M., vol.29, No 3, (1988), 224.
20. Oishi T., Nanayasu T., Ono K.: Trans.J.I.M., vol.29, No 8, (1988), 665.
21. Primnienow A.M., Gofenšefer L.I., Abramow G.U.: Lit. Proizw., 2, (1983), 34.
22. Fischer W.A., Jahnke D.: Metall. nr 11, (1972), 1123.
23. Zrob M., Kochs J., Maroń J.: Rudy i Metale Nieżelazne, nr 1, (1983), 4.

24. Lis T.: Hutnik - Wiad. Hutnika, nr 8-9, (1994), 270.
25. Oishi T., Kondo Y., Ono K.: Trans.J.I.M. vol.27, No 12, (1986), 976.
26. Czyż M.: "The manufacturing ...", Conf. "Transcom 95", Žilina (1995), 311.
27. Białobrzęski A., Czekaj E., Fajkel A.: Acta Met. Slovaca, 5 (1999), 431
28. Bydałek A.W.: "Analiza oddziaływania żużli węglkowych w procesie rafinacji brązów", Konf. "Met. Nieżelazne w Przemysle Okrętowym", (1996), 24.
29. Bydałek A.W.: Arch. T.M. i A., z. 12, (1993), s. 7.
30. Bydałek A.W.: Krystalizacja Metali i Stopów, nr 24/3, (1995), s.23.
31. Bydałek A.W.: "Żużlowe układy tlenowęglowe ...", Pol. Ziel., Monogr. 86, 1998.
32. Bydałek A.W.: Journal. of Thermal. Analysis., vol.45, (1995), 919-922.
33. Lech Z.: Konf. „Metale Nież. w Przemysle Okrętowym”, Szczecin 1996, 101.
34. Gawroński J. i in.: Solidification of Metals and Alloys, No 24, 1995, 201.
35. Lech Z. i in.: „Nowoczesna technologia rafinacji ...”, Inst. Odł., Kraków, 1994.
36. Czyż M., Bydałek A.W.: Acta Met. Slovaca, 5. (1999), 462.
37. European Patent-EPO753589A1-Melt treatment head, Bulletin 1997/03.