



**Jacek Jackowski\*, Dorota Nagolska, Michał Szweyca, Paweł Szymański<sup>3</sup>**

*Politechnika Poznańska, Instytut Technologii Materiałów, ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań, Poland*

*e-mail: \*office\_mat@put.poznan.pl*

Otrzymano (Received) 30.01.2007

## MOŻLIWOŚCI RECYKLINGU METALOWYCH ODLEWÓW KOMPOZYTOWYCH

Wszystkie materiały i wyroby używane przez człowieka tak w przeszłości, jak i obecnie posiadają wspólną cechę, jaką jest pętla obrazująca etapy ich istnienia. Rozpoczyna się ona projektowaniem, a poprzez wytwarzanie, stosowanie i złomowanie kończy się na recyklingu. Cykl taki dotyczy także metalowych materiałów kompozytowych. Złom metalowych materiałów kompozytowych powstaje w całym okresie mieszczącym się od momentu ich tworzenia do chwili złomowania wyrobów wytworzonych z ich udziałem. Specyfika tych materiałów sprawia, że ich recykling różni się od stosowanego dla konwencjonalnych tworzyw metalowych. Jest on trudniejszy z powodu zróżnicowanych faz tworzących materiał, a także koniecznego często ich rozdzielania w procesie recyklingu. Rosnący obszar stosowania metalowych wyrobów kompozytowych sprawia, że rośnie również zakres i znaczenie ich recyklingu. Studia i badania własne autorów skoncentrowane były i są na metalowych tworzywach kompozytowych wytwarzanych metodami odlewniczymi zarówno zbrojonych cząstkami, jak i z nasycanym zbrojeniem. Potwierdziły i wykazały one, że istnieją odlewane tworzywa metalowe (zarówno zbrojone cząstkami, jak i z nasycanym zbrojeniem), których recykling nie został opanowany, co skutkuje koniecznością dalszych badań. Studia, a także wyniki badań własnych pozwoliły na określenie kierunków działań zmierzających do skutecznego recyklingu tych tworzyw. Autorzy uznali, że wyniki dotychczasowych prac związanych z recyklingiem odlewanych materiałów kompozytowych mogą stanowić dostatecznie ciekawy materiał dla specjalistów związanych z technologią metalowych odlewów kompozytowych spotykających się na seminarium, w tytule którego występuje skojarzenie teorii z praktyką technologii tych tworzyw.

**Słowa kluczowe:** odlewy kompozytowe, recykling

## POSSIBILITY OF RECYCLING OF METAL COMPOSITE CASTS

Any materials and goods used by a man, both in the past and to-day, are characterized by an important feature, namely a loop depicting particular stages of their existence. The loop starts from the stage of design, and passing through the stages of manufacturing, the use, and scrapping, ends at the recycling procedure. The same cycle undergoes in the case of metal composite materials. The scrap of metal composite materials forms within the whole period from the time of their manufacture until scrapping the goods made with their use. Specific features of the materials cause their recycling to be different as compared to the one used in case of conventional metal goods. The process is more difficult due to differentiation of the phases present in the material and the need of their separating in the course of the recycling process. Increasing extent of the use of metal composite materials is conducive to the growth of recycling range and meaning. The studies and own research of the authors are focused at the metal composite materials manufactured with casting methods, both with particle and saturated reinforcement. The work confirmed and indicated that for some of casted metal materials (both with particle or saturated reinforcement) the recycling process is not properly mastered, that induces the need for further research. The studies and the results of own research enabled defining the lines aimed at efficient recycling of the materials. The authors found that the results obtained hitherto and related to recycling of the casted composite materials may be a sufficiently interesting subject for the specialists dealing with the technology of metal composite casts, who meet at the seminar devoted to coordination of the theory and practice of the technology related to these materials.

**Keywords:** composite casts, recycling

## WSTĘP

Metale i ich stopy, w tym w postaci odlewów, mają istotną cechę, która często umyka uwadze. Jest nią możliwość łatwego i prawie nieograniczonego recyklingu, który stosowany jest od czasu, gdy człowiek zaczął wytwarzać i użytkować wyroby metalowe. Obecnie, wobec dużego nasycenia świata tymi wyrobami, rośnie

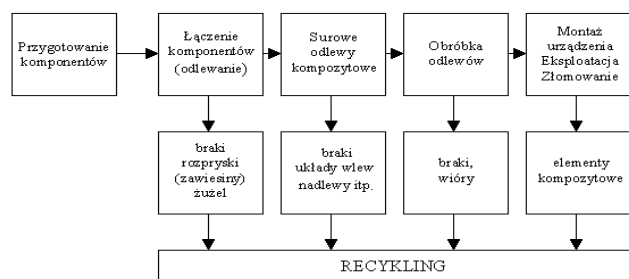
rola recyklingu, co wyraża się wzrostem udziału metali pochodzących z recyklingu w stosunku do metali pierwotnych. W 2004 roku łączna światowa produkcja stali i żeliwa wynosiła ok. 820 mln ton, podczas gdy produkcja surowki 510 mln ton. Można stąd wnioskować, że 37,8% stali i żeliwa powstaje w wyniku recyklingu.

W przypadku aluminium udział ten w skali światowej wynosi ok. 26%, a w USA ok. 52% [1].

W II połowie XX wieku nastąpił rozwój zastosowania metalowych materiałów kompozytowych lub kompozytów, w których metale i stopy stanowią osnowę. Tworzywa te pozbawione są wyżej opisanej cechy materiałów metalowych z uwagi na trudności związane z ich recyklingiem. Trudności te występują z powodu:

- powstawania w wyniku przetopienia kompozytu stopów nieprzydatnych technicznie o składnikach trudnych do rozdzielenia metodami metalurgicznymi,
- reakcji zachodzących między składnikami kompozytu, prowadzących do powstania zanieczyszczeń trudno usuwalnych z przetopionego materiału lub osnowy odzyskanej wskutek rozdzielenia tych składników,
- trudności występujących podczas prób rozdzielenia składników kompozytu.

Trudności powyższe dotyczą także recyklingu odlewów z kompozytów metalowych pochodzących zarówno z odpadów produkcyjnych, jak i poeksploatacyjnych (rys. 1).



Rys. 1. Powstawanie, postać odpadów i złomu materiałów kompozytowych

Fig. 1. Formation and forms of scrap of composite materials

Wobec konieczności podjęcia działań recyklingowych stoją więc zarówno producenci odlewów (układy wlewowe, nadlewy, odlewy wadliwe, wióry, opiłki), jak i ich użytkownicy (złom). Przedstawiona niżej ocena możliwości recyklingu metalowych odlewów kompozytowych powstała jako efekt dotychczasowych studiów autorów, a także kilkuletnich badań, jakie prowadzili głównie z użyciem materiałów kompozytowych zbrojonych cząstkami oraz z nasycanym zbrojeniem [2-5].

## MOŻLIWOŚCI RECYKLINGU ODLEWÓW Z KOMPOZYTÓW METALOWYCH

O sposobie recyklingu, jakiemu mogą być poddane odlewy kompozytowe, decyduje rodzaj kompozytu. Można zatem wyróżnić [6-9]:

- kompozyty zbrojone cząstkami, powstałe na skutek połączenia ciekłej metalowej osnowy i stałego zbrojenia w postaci cząstek, krótkich włókien, a także wiskersów [9-12],

- kompozyty z nasycanym zbrojeniem, w których ciekłą osnową nasycone zostało porowate zbrojenie w postaci włókien ciągłych, kształtek z prasowanych włókien krótkich, wiskersów, struktur komórkowych lub spieczonych cząstek [13, 14],
- kompozyty *in situ* utworzone dwoma drogami:
  - przez sterowane krzepnięcie odlewów, powodujące powstanie pożądanego postaci faz wydzielanych podczas krystalizacji (np. eutektyka włókniasta) [15, 16],
  - uzyskane drogą reakcji wprowadzonego reagenta z metalem osnowy [17-19].

Jednocześnie można wyróżnić dwa sposoby recyklingu odlewów z kompozytów o osnowie metalowej [19]:

- przetapianie kompozytu i powtórne wprowadzanie go do procesu technologicznego w odlewni lub zakładzie produkującym gąski kompozytowe,
- rozdzielenie składników kompozytu, mające na celu przede wszystkim odzyskanie metalu osnowy, co umożliwia jego powtórne wykorzystanie po zastosowaniu zabiegów rafinacyjnych.

Doniesień literaturowych na temat recyklingu odlewów z kompozytów metalowych jest bardzo mało [8] i dotyczą przede wszystkim kompozytów zbrojonych cząstkami o osnowie ze stopów aluminium. Stosowane są tu dwa sposoby:

- Przetapianie złomu, którego dodaje się w ilości 25÷30% do świeżo sporządzonej zawiesziny kompozytowej. Sposób ten może być jednak niewystarczający dla zagospodarowania całej ilości złomu. Uzysk tworzywa podczas wytwarzania odlewów kompozytowych może być bowiem mniejszy od 70%, a trzeba jeszcze uwzględnić złom poamortyzacyjny. Ponadto możliwość rafinacji osnowy kompozytu jest ograniczona, a jakość kompozytu ulega pogorszeniu po kolejnych zabiegach recyklingu [20]. Nie można poddać recyklingowi kompozytu zanieczyszczonego np. produktami reakcji na granicy metal-zbrojenie [5].

- Drugi sposób polega na ekstrakcji cząstek zbrojenia sposobami stosowanymi w rafinacji klasycznych stopów odlewniczych, przede wszystkim za pomocą żużli powstałych ze stopienia mieszanek solnych.

Oba sposoby (przetapianie i ekstrakcja) zostały zwerifikowane doświadczalnie dla kompozytów aluminiowych zbrojonych cząstkami  $Al_2O_3$  i SiC. Rozdzielenie kompozytu zbrojonego cząstkami  $Al_2O_3$  dało lepsze wyniki w postaci uzysku metalu w stosunku do jego zawartości w kompozycie w porównaniu z kompozytem zbrojonym cząstkami SiC [21].

Badania własne autorów wykazały, że skuteczny recykling materiału kompozytowego, którego osnową był stop aluminium, a fazą zbrojącą cząstki  $Al_2O_3$ , jest możliwy drogą rozdzielenia składników zawiesziny kompozytowej, ale pod warunkiem dobrania odpowiedniego ciekłego ośrodka, w którym zabieg recyklin-

gu jest przeprowadzany [5]. Ośrodek ten powinien być dobrany tak, aby zapewniał możliwie najkorzystniejszą zwilżalność materiału zbrojenia przez ciekłą osnowę (kąt zwilżania  $\theta > 90^\circ$ ). Skutecznym ośrodkiem okazała się stopiona mieszanina soli. Drugim warunkiem rozdzielenia składników zawiesiny kompozytowej jest intensywne mieszanie recyklowanej zawiesiny z ciekłym ośrodkiem. W układzie złożonym z kropli zawiesiny kompozytowej w ciekłym ośrodku cząstki fazy zbrojącej ( $Al_2O_3$ ) przechodzą z ciekłego metalu (osnowy) do ośrodka, skutkiem czego uzyskuje się pozbawioną cząstek zbrojenia osnowę, a zatem skuteczne rozdzielenie składników recyklowanego materiału kompozytowego.

Badania metalograficzne oraz składu chemicznego wykazały, że jakość odzyskanej osnowy kompozytowej nie jest gorsza od jakości metalu użytego do sporządzenia zawiesiny kompozytowej.

Niepowodzeniem zakończyły się dotychczasowe próby recyklingu materiału kompozytowego zbrojonego cząstkami SiC, co jest zgodne z danymi zawartymi w literaturze [21]. Ośrodek pozwalający na skuteczne rozdzielenie składników zawiesiny zawierającej  $Al_2O_3$  w przypadku cząstek SiC okazał się nieskuteczny [5]. Wyjaśnienie przyczyny tego niepowodzenia wymaga dalszych badań.

Recykling odlewów z kompozytów z nasycanym zbrojeniem może być dokonany jedynie drogą rozdzielania składników. Autorom nie udało się znaleźć w literaturze technicznej żadnych doniesień na ten temat. Rozdzielenie składników kompozytu zbrojonego kształtkami z materiału SIBRAL, wykonanego z prasowanych włókien glinokrzemianowych nasycanych stopem AlSi12(b) oraz stopem Wooda, było przedmiotem wcześniejszych badań niektórych autorów [3, 22]. Przez wygrzewanie kompozytu w ośrodku dobranym na podstawie analizy właściwości powierzchniowych układu stałe zbrojenie-ciekła osnowa-ciekły ośrodek udało się rozdzielić składniki kompozytu na poziomie uzysku ciekłego metalu ponad 90%.

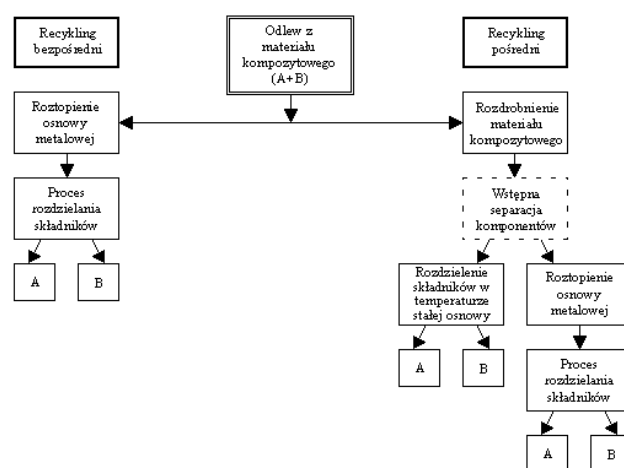
Późniejsze eksperymenty prowadzone były z użyciem obszerniejszego materiału badawczego [5]. Oprócz już podanych, zostały użyte komponenty w postaci grafitowych materiałów włóknistych i spiekanych (w charakterze zbrojenia) oraz stopów technicznych aluminium, ołowiu i antymonu. Przebadany materiał kompozytowy charakteryzował się znacznym zróżnicowaniem zarówno właściwości osnowy, jak i charakterem i geometrią porów nasycanych kształtek zbrojenia.

Rozważania teoretyczne i badania wykazały, że, podobnie jak w przypadku recyklingu materiałów kompozytowych zbrojonych cząstkami, recykling odlewów kompozytowych z nasycanym zbrojeniem jest możliwy tylko w odpowiednio dobranych ośrodkach, zapewniających kąt zwilżania materiału zbrojenia ciekłą osnową większy od  $\theta = 120^\circ$ , przy czym minimalna wartość

tego kąta jest zależna od kształtu porów zbrojenia kompozytu. Skuteczność wypływania osnowy kompozytowej (w ośrodku) z kształtek zbrojenia uformowanych z materiałów włóknistych okazała się zadowalająca, natomiast niedostateczna w przypadku kształtek spiekanych z materiałów ziarnistych. Wnioskować można, że koniecznym etapem recyklingu takich materiałów kompozytowych będzie ich wstępne rozdrabnianie. Podobnie jak w przypadku materiałów kompozytowych zbrojonych cząstkami  $Al_2O_3$ , jakość metalu odzyskanej osnowy kompozytowej nie ustępowała jakości osnowy użytej do wykonania materiałów kompozytowych. Wykonane badania porównawcze wykazały, że metal odzyskanej osnowy posiada mniejszą zawartość wtrąceń niż metal wyjściowy, co świadczy o filtracyjnym działaniu kształtek porowatego zbrojenia.

Nie udało się także dotrzeć do żadnych informacji na temat recyklingu kompozytów *in situ*. Autorzy uważają, że kompozyty *in situ*, powstałe w drodze sterowanej krystalizacji, mogą być przetwarzane tak samo jak klasyczne stopy metali. Tworzą one bowiem po roztopieniu roztwór, który może być poddany powszechnie stosowanym zabiegom rafinacyjnym lub innej obróbce metalurgicznej. Natomiast kompozyty, w których faza zbrojąca powstaje w wyniku reakcji metalurgicznych i nie rozpuszcza się w stopionym metalu osnowy, mogą być poddane recyklingowi na drodze ekstrakcji wtrąceń, podobnie jak kompozyty zbrojone cząstkami (zawiesinowe).

Na rysunku 2 przedstawiony został schemat działań związanych z recyklingiem odlewanych materiałów kompozytowych (zbrojonych cząstkami i z nasycanym zbrojeniem) polegającym na rozdzieleniu składników.



Rys. 2. Schemat działań zmierzających do rozdzielenia składników odlewanych materiałów kompozytowych [23]

Fig. 2. Scheme of separation processes element of components of cast composite materials

## WNIOSKI

Przedstawione rozważania pozwalają na sformułowanie następujących ogólnych wniosków:

- recykling odlewów kompozytowych jest niedostatecznie rozpoznany zarówno od strony teoretycznej, jak i doświadczeń praktycznych,
- stosunkowo najwięcej danych literaturowych dotyczy kompozytów zbrojonych cząstkami, na temat pozostałych praktycznie brak jest informacji.

Wynika stąd, że brak metod recyklingu odlewów z kompozytów metalowych może stać się barierą ich zastosowania, wynikającą z braku możliwości zagospodarowania odpadów produkcyjnych (układy wlewowe, nadlewy, wióry itp.) oraz odlewów poamortyzacyjnych.

Przegląd stanu badań oraz doświadczenie autorów dotyczące recyklingu odlewów kompozytowych wykazały, że:

- recykling odlewów z kompozytów zbrojonych cząstkami drogą przetapiania jest możliwy, jednak na skutek kolejnych zabiegów obniżają się właściwości kompozytu,
- próby rozdzielania składników kompozytów zbrojonych cząstkami drogą ekstrakcji potwierdziły możliwość stosowania tego sposobu. Są one jednak (wyniki prób) w dalszym ciągu fragmentaryczne i wymagają potwierdzenia dla kompozytów o różnych rodzajach zbrojenia, a szczególnej uwagi wymagają kompozyty zbrojone cząstkami SiC,
- rozdzielanie składników kompozytów z nasycanym zbrojeniem drogą wyptywania osnowy z porów zbrojenia jest możliwe pod warunkiem dobrania odpowiedniego ośrodka, ale tylko dla kompozytów ze zbrojeniem włóknistym,
- rozdzielanie składników kompozytów z nasycanym zbrojeniem spiekaniem wymaga dalszych badań, bo według istniejącego stanu wiedzy musi ono być poprzedzone rozdrabnianiem recyklowanego materiału.

*Pracę wykonano w ramach grantów:*

1. *Recykling odlewów z kompozytów metalowych zawieszinowych i z nasycanym zbrojeniem - Grant nr 3T08B 022-26.*
2. *Określenie warunków recyklingu odlewów i odpadów kompozytowych (zad. II.5.6 PBZ-KBN-114/T08/2004).*

## LITERATURA

- [1] Rocznik statystyczny RP, Zakład Wyd. Statystycznych GUS, Warszawa 2005.
- [2] Jackowski J., Nagolska D., Szweycer M., Zjawisko sedymentacji w technologii kompozytów zawieszinowych, *Krzepnięcie Metali i Stopów* 2000, 43, 281-290.
- [3] Nagolska D., Recykling odlewów z metalowych kompozytów nasycanych, Praca doktorska, WBMiZ Politechniki Poznańskiej, Poznań 2002 (praca niepublikowana).
- [4] Nagolska D., Szweycer M., Jackowski J., Analysis of recycling mechanism of saturated metal composites, *Archiwum Technologii Maszyn i Automatykacji* 2001, 21, zeszyt specjalny, 145-151.
- [5] Sprawozdanie z grantu pt. Recykling odlewów z kompozytów metalowych zawieszinowych i z nasycanym zbrojeniem, Grant nr 3T08B 022-26, niepublikowane.
- [6] Ashby M.F., Jones D.R.H., *Materiały inżynierskie*, Tom 2, WNT, Warszawa 1996.
- [7] Boczkowska A., Kapuściński J., Lindeman Z., Witemberg-Perzyk D., Wojciechowski S., *Kompozyty*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2003.
- [8] Sobczak J., *Kompozyty odlewane*, Instytut Odlewnictwa, Instytut Transportu Samochodowego, Kraków-Warszawa 2001.
- [9] Śleziona J., *Podstawy technologii kompozytów*, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 1998.
- [10] Cholewa M., Termofizyczny dobór komponentów w odlewach kompozytowych, *Kompozyty (Composites)* 2005, 4, 82-87.
- [11] Ray S., Synthesis of cast metal matrix particulate composites, *Journal of Metal Science* 1993, 28, 5397-5413.
- [12] Śleziona J., Kształtowanie właściwości kompozytów stop Al-cząstki ceramiczne otrzymywanych metodami odlewniczymi, *Hutnictwo* 47, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 1994.
- [13] Grabian J., Nasycanie zbrojenia z ceramicznych włókien nieuporządkowanych podczas wytwarzania odlewów z kompozytów metalowych, Wyd. Wyższej Szkoły Morskiej, Szczecin 2001.
- [14] Jackowski J., Porowatość odlewów kompozytowych wytwarzanych przez nasycenie zbrojenia metalem, Wyd. Politechniki Poznańskiej, Poznań 2004.
- [15] Fraś E., Kompozyty in situ, *Kompozyty odlewane*, CIATF com. 8.1., 1995, 23-28.
- [16] Guzik E., Kopyciński E., Analiza wzrostu eutektycznego kompozytu ( $\alpha$ )Al-Al<sub>3</sub>Fe, *Kompozyty (Composites)* 2003, 3, 110-114.
- [17] Fraś E., Janas A., Wierzbński S., In situ processing of metal matrix composites, *Metallurgy on the turn of 20<sup>th</sup> century*, Komitet Metalurgii PAN, Kraków 2002.
- [18] Śleziona J., Dyzio M., Wieczorek J., Kompozyty zbrojone fazami międzymetalicznymi wytwarzane metodą in situ z wykorzystaniem FeOTiO<sub>2</sub>, *Kompozyty (Composites)* 2003, 3, 402-406.
- [19] Zyska A., Braszczyńska-Malik K.N., Struktura kompozytów Al(TiB<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>p</sub> wytwarzanych metodą in situ, *Kompozyty (Composites)* 2004, 4(11), 336-340.
- [20] Mitko M., Tomczyński S., Zmiany struktury w strefie międzyfazowej cząstka grafitu - stop AlSi6Cu4 w kompozycie metalowym po recyklingu, *Kompozyty (Composites)* 2004, 10, 159-164.
- [21] Górny Z., Sobczak J., *Nowoczesne tworzywa odlewnicze na bazie metali nieżelaznych*, Kraków 2005.
- [22] Patent nr 339023, Sposób recyklingu odlewów z metalowego kompozytu nasyconego.
- [23] Jackowski J., Nagolska D., Szweycer M., Szymański P., Warunki recyklingu rozdrobnionych kompozytów metalowych zbrojonych dyspersyjnie i z nasycanym zbrojeniem, I Sympozjum Naukowe „Innowacje w Odlewnictwie”, Kraków 23-24 X 2006.