

Dorota Nagolska¹, Michał Szweycer²

Politechnika Poznańska, Instytut Technologii Materiałów, ul. Piotrowo 3, 61-138 Poznań

DOBÓR OŚRODKA DO RECYKLINGU ODLEWÓW Z METALOWYCH KOMPOZYTÓW NASYCANYCH

Jedynym sposobem recyklingu odlewów z metalowych kompozytów nasycanych, w przeciwieństwie do innych typów metalowych kompozytów odlewanych, jest rozdzielanie składników. W artykule przedstawiono różnicę pomiędzy układami, w jakich zachodzi proces nasycania i recyklingu tych kompozytów (rys. 1). Na podstawie przeprowadzanej analizy teoretycznej przedstawiono warunek (2) (rys. 2), jaki powinien spełniać ośrodek, aby w trójfazowym układzie metal osnowy-zbrojenie-jednofazowy ośrodek proces wypływania osnowy metalowej z porów zbrojenia przebiegał samoczynnie. Z warunku tego wynika, że dla większości kompozytów rozdzielanie składników w atmosferze powietrza jest niemożliwe. Możliwe jest to jednak w innym ośrodku. Określono zatem wymagania stawiane ośrodkowi, których spełnienie zapewni dobrą jakość odzyskanego metalu osnowy oraz niskie koszty procesu. Wymagania te są następujące:

- kąt zwilżania przez metal osnowy w ośrodku zbliżony do 180°,
- temperatura topnienia ośrodka jak najbardziej zbliżona do temperatury topnienia metalu osnowy kompozytu,
- gęstość ośrodka mniejsza niż ciekłego metalu,
- mała reaktywność ośrodka z metalem osnowy i zbrojeniem kompozytu, jak również z materiałami ogniotrwałymi użytymi w procesie recyklingu,
- brak skłonności ośrodka do rozkładu i parowania w warunkach recyklingu,
- łatwość oddzielania ośrodka od metalu osnowy i materiału zbrojenia,
- niska cena w stosunku do ceny metalu osnowy.

Przedstawione zasady doboru ośrodka zweryfikowano doświadczalnie na przykładzie wybranego kompozytu (AlSi11-SIBRAL) i ośrodka, którym była stopiona mieszanka soli o składzie 50% NaCl i 50% KCl. Ponadto uzyskane wyniki pozwalają na stwierdzenie, że badany proces recyklingu spełnia warunki umożliwiające jego przemysłowe zastosowanie.

Słowa kluczowe: odlewy z metalowych kompozytów nasycanych, recykling

SELECTION OF RECYCLING MEDIUM FOR SATURATED METAL-MATRIX CAST COMPOSITES

One of the ways of recycling of saturated metal-matrix cast composites, as opposed to the other types of casted metal composites, consists in separation of its components. The paper presents the difference between the systems used for recycling and saturating of these composites (Fig. 1). Theoretical analysis enabled formulating of a condition (2) (Fig. 2) to be met by the medium in order to allow spontaneous course of the process of metallic matrix outflow from reinforcement pores in the three-phase system including metal matrix-reinforcement-single-phase medium. This means that separation of the components in the air atmosphere is unfeasible for most of the composites. However, this becomes possible in another medium. Therefore, the requirements to be met by the medium were defined, as to ensure good quality of recovered matrix metal and low cost of the process. The requirements are as follows:

- reinforcement wetting angle by the matrix metal in the medium - near 180°;
- melting temperature of the medium possibly approximating the melting temperature of the composite matrix metal;
- density of the medium lower than that of the liquid metal;
- low reactivity of the medium with the matrix metal and composite reinforcement, as well as with refractory materials used for purposes of the recycling process;
- no tendency for decomposition and evaporation of the medium under the recycling conditions;
- easy separation of the medium from the matrix metal and reinforcing material;
- low price as compared to that of the matrix metal.

The above specified principles of the medium selection were experimentally verified on the example of a selected composite (AlSi11-SIBRAL) and the medium composed of the mixture of melted salts: 50% NaCl and 50% KCl. Moreover, the results obtained allow to state that the recycling process meets the conditions enabling its application in the industry.

Key words: saturated metal-matrix cast composites, recycling

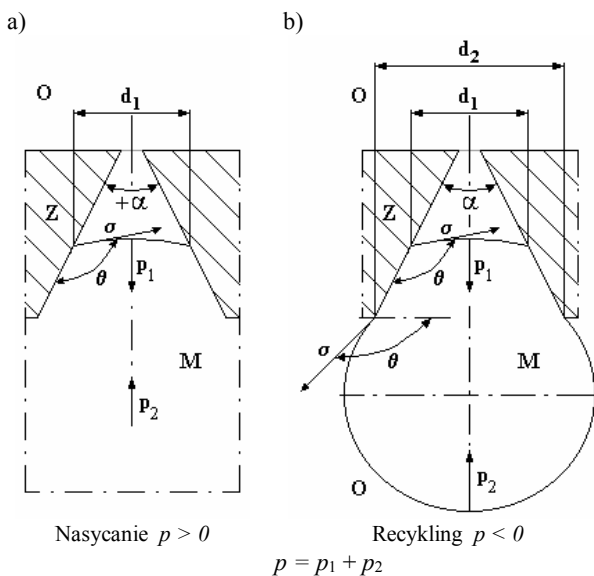
WSTĘP

Metalowe kompozyty nasycane powstają przez ciśnieniowe nasycenie porowatego zbrojenia ciekłym metalem osnowy. W przeciwieństwie do odlewów z kompozytów *in situ* i zawieszinowych nie można tych odlewów ponownie przetopić.

Recykling odlewów z metalowych kompozytów nasycanych nie jest procesem odwrotnym do procesu nasycania, ponieważ układy, w których zachodzą te procesy nie są jednakowe, co pokazano na rysunku 1. Przedstawione na tym rysunku schematy kapilar są tylko uprosz-

¹ dr inż., ² prof. dr hab. inż.

czonym modelem, gdyż rzeczywiste pory zbrojenia stanowią kapilary o kształtach trudnych do opisanie [1].



Rys. 1. Ciśnienia działające na metal osnowy podczas: a) procesu nasycenia, b) procesu recyklingu; p_1, p_2 - ciśnienie; α - kąt rozwarcia kapilary; d_1, d_2 - umowna średnica kapilary; σ - napięcie powierzchniowe na granicy metal M-środek O; θ - kąt zwilżania kapilary (zbrojenia Z) przez metal

Fig. 1. Pressure exerted on the matrix metal during: a) the saturating process; b) the recycling process; p_1, p_2 - pressures; α - capillary divergence angle; d_1, d_2 - apparent capillary diameters; σ - surface tension at the metal (M) - medium (O) border; θ - wetting angle of the capillary (reinforcement Z) by the metal

W przypadku układu przedstawionego na rysunku 1a ciśnienie działające na metal jest sumą ciśnienia nasycenia p_2 i ciśnienia kapilarnego p_1 . W przypadku układu widocznego na rysunku 1b na metal działa suma dwóch ciśnień kapilarnych p_1 i p_2 po dwóch stronach kapilary.

W poprzednich publikacjach [2-4] przedstawiono zależności określające warunki samoczynnego wypływanego ciekłego metalu z porów stałego zbrojenia. W przypadku kiedy proces ten zachodzi w jednym ośrodku, przyjmując kierunek działania siły grawitacji za ujemny oraz oznaczenia z rysunku 1b, warunek ten będzie miał postać

$$p = p_1 + p_2 = \frac{4\sigma}{d_1} \cos\left(\theta - \frac{\alpha}{2}\right) + \frac{4\sigma}{x \cdot d_1} \sin\theta < 0 \quad (1)$$

gdzie $x = d_2/d_1$.

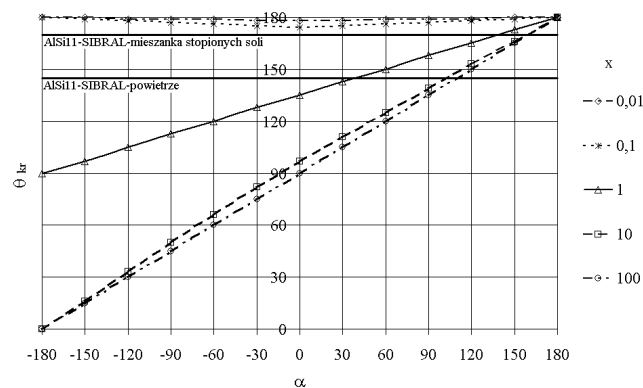
W cytowanych badaniach wykazano, że w ośrodku powietrza warunek samoczynnego wypływanego nie jest spełniony dla większości metalowych kompozytów nasycanych. W niniejszym artykule postanowiono podać zasady doboru ośrodka zapewniającego możliwość przeprowadzenia recyklingu tych kompozytów.

WYMAGANIA STAWIANE OŚRODKOWI

Przyrównanie zależności (1) do 0 umożliwia wyznaczenie krytycznej wartości kąta zwilżania zbrojenia przez metal osnowy θ_{kr} (rys. 2), powyżej której, zgodnie z warunkiem

$$\theta > \theta_{kr} \quad (2)$$

zjawiska powierzchniowe sprzyjają procesowi samoczynnego wypływanego osnowy metalowej z porów zbrojenia.



Rys. 2. Zależność wartości krytycznego kąta zwilżania θ_{kr} od wartości kąta rozwarcia kapilary α oraz parametru x i rzeczywiste wartości kąta θ dla przykładowych układów trójfazowych [3]

Fig. 2. Dependence of critical wetting angle θ_{kr} on the value of capillary divergence angle α and the x parameter. Actual values of the θ angle for exemplary three-phase systems [3]

Wykres (rys. 2) stanowi jednak tylko uogólniony opis, który pozwala porównać warunki wypływanego osnowy metalowej z porów zbrojenia. Natomiast ze względu na brak znajomości rzeczywistej geometrii zbrojenia nie można na podstawie przedstawionej zależności i wykresu określić minimalnej wartości kąta zwilżania θ . Zatem przy doborze ośrodka należy kierować się zasadą, aby kąt zwilżania zbrojenia przez metal w wybranym ośrodku był możliwie najbardziej zbliżony do 180°.

Poza odpowiednimi warunkami zwilżania ośrodek, w którym przeprowadza się recykling, powinien charakteryzować się:

- temperaturą topnienia jak najbardziej zbliżoną do temperatury topnienia metalu osnowy kompozytu,
- gęstością mniejszą niż ciekły metal,
- małą reaktywnością z metalem osnowy i zbrojeniem kompozytu, jak również z materiałami ogniotrwałymi użytymi w procesie recyklingu,
- brakiem skłonności do rozkładu i parowania w warunkach recyklingu,
- łatwością oddzielania od metalu osnowy i materiału zbrojenia,
- niską ceną w stosunku do ceny metalu osnowy.

Spełnienie tych wymagań prowadzi do stworzenia korzystnych warunków recyklingu przez obniżenie temperatury procesu i umożliwienie powtórnego wykorzystania ośrodka.

DOBÓR KOMPOZYTU

Grupą najszerzej stosowanych metalowych nasycanych kompozytów odlewanych są kompozyty o osnowie ze stopów aluminium, dlatego też zdecydowano się podjąć próby recyklingu tych właśnie materiałów. Do badań wytypowano kompozyt o osnowie ze stopu AlSi11 zbrojony krótkim nieuporządkowanym włóknem glinokrzemianowym o handlowej nazwie SIBRAL w postaci sprasowanych kształtek. Tego typu zbrojenia stanowią bowiem bodaj najogólniejszy przykład struktur stosowanych zbrojeń kompozytów nasycanych. Znane są również właściwości badanego kompozytu wykorzystywane podczas doboru parametrów jego recyklingu, takie jak [1, 5]:

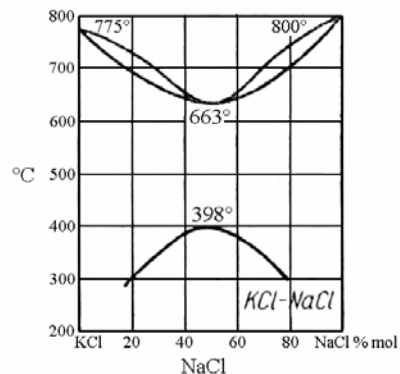
- gęstość właściwa stopu AlSi11 2,65 g/cm³
- temperatura solidus stopu AlSi11 574°C
- temperatura likwidus stopu AlSi11 582°C
- napięcie powierzchniowe stopu AlSi11 w powietrzu 840÷900 mN/m
- gęstość właściwa materiału zbrojenia SIBRAL 2,77 g/cm³
- porowatość zbrojenia 86,66%
- kąt zwilżania glinokrzemianowego zbrojenia przez stop AlSi11 w atmosferze powietrza 145°

DOBÓR OŚRODKA

Doboru ośrodka, w którym zachodziłby recykling wybranego wyżej kompozytu, dokonano na podstawie poprzednio wymienionych wymagań. Większość z tych wymagań powinny spełniać sole wchodzące w skład żużli używanych podczas topienia aluminium i jego stopów. Na podstawie dostępnych danych oraz charakterystyk poszczególnych mieszanek solnych [6, 7] wytypowano mieszanekę o składzie 50% NaCl + 50% KCl, dla której kąt zwilżania glinokrzemianowego zbrojenia θ sięga ponad 170°, a napięcie powierzchniowe metalu σ w tym ośrodku wynosi 750÷810 mN/m [3]. Taki skład mieszaneki zapewnia stosunkowo niską temperaturę topnienia 663°C, co ilustruje zamieszczony wykres równowagi fazowej (rys. 3). Ma ona również znacznie niższą gęstość 1,54 g/cm³ w stanie ciekłym niż badany stop aluminium 2,65 g/cm³, a wysoka temperatura wrzenia poszczególnych składników mieszaneki (NaCl - 1413°C, KCl - subl. 1500°C) zapewnia mały ubytek na skutek parowania.

Wartość energii swobodnej Gibbsa dla reakcji mieszaneki solnej ze składnikami osnowy metalowej kompo-

zytu uniemożliwia samoczynny przebieg tych relacji podczas procesu recyklingu (tab.1). Mieszanka nie reaguje również z Al₂O₃, SiO₂ i C [6, 7], co świadczy o tym, że jest obojętna wobec składników zbrojenia i materiałów ogniotrwałych użytych w procesie recyklingu.



Rys. 3. Wykres równowagi fazowej soli NaCl-KCl [8]

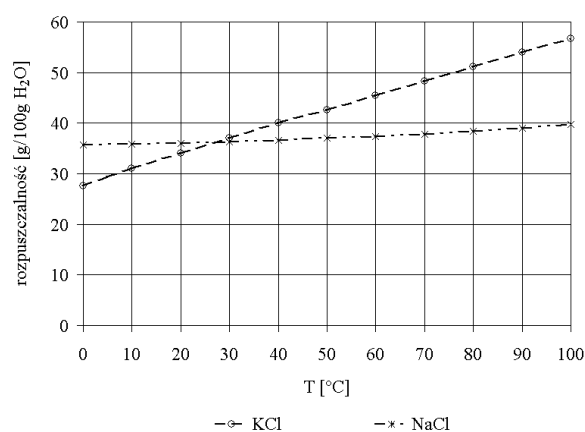
Fig. 3. Phase equilibrium diagram of the salts NaCl-KCl [8]

TABELA 1. Reakcje mogące zachodzić pomiędzy składnikami stopów aluminium i składnikami mieszanki solnej podczas procesu recyklingu oraz odpowiadające im wartości zmiany energii swobodnej Gibbsa w temperaturze 1000 K [9]

TABLE 1. Reactions feasible between the components of aluminum alloys and the components of salt mixture during the recycling process, and the changes in Gibbs free energy in the temperature 1000 K [9] corresponding to them

Reakcje	G, kJ/mol
$3\text{NaCl} + \text{Al} \rightarrow \text{AlCl}_3 + 3\text{Na}$	478,90
$4\text{NaCl} + \text{Si} \rightarrow \text{SiCl}_4 + 4\text{Na}$	864,60
$2\text{NaCl} + \text{Mg} \rightarrow \text{MgCl}_2 + 2\text{Na}$	166,60
$3\text{KCl} + \text{Al} \rightarrow \text{AlCl}_3 + 3\text{K}$	542,00
$4\text{KCl} + \text{Si} \rightarrow \text{SiCl}_4 + 4\text{K}$	956,20
$2\text{KCl} + \text{Mg} \rightarrow \text{MgCl}_2 + 2\text{K}$	210,60

Ze względu na znaczną rozpuszczalność wybranych soli w wodzie (rys. 4) łatwo można je oddzielić zarówno od metalu osnowy, jak i materiału zbrojenia.



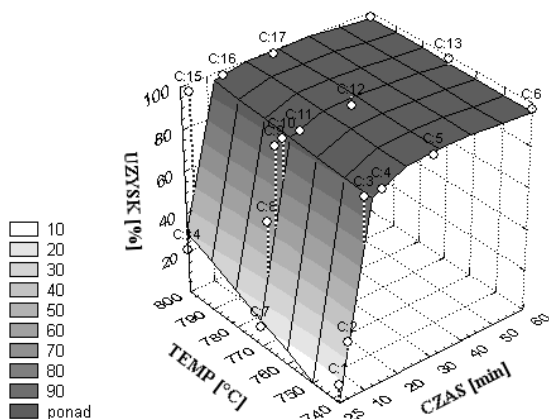
Rys. 4. Rozpuszczalność NaCl i KCl w 100 g wody w zależności od temperatury [10]

Fig. 4. Solubility of NaCl and KCl in 100 g of water vs. temperature [10]

W procesie recyklingu metal osnowy znajdujący się w porach zbrojenia jest zastępowany przez mieszanke solną, zatem do uzyskania 1 kg stopu AlSi11 o wartości ok. 8,30 zł potrzeba 0,58 kg soli o wartości ok. 0,70 zł. Nawet jeśli zaniechalibyśmy oddzielenia zbrojenia od mieszanek solnej, to prawie 12-krotnie niższa cena soli w stosunku do ceny metalu wskazuje, iż wybrany ośrodek spełnia również ostatnie ze stawianych wymagań, tj. niską cenę.

WERYFIKACJA

Przeprowadzone w różnych temperaturach i różnym czasie próby recyklingu kompozytu AlSi11-SIBRAL w ośrodku stopionych soli dały pozytywny efekt, co pokazuje zamieszczony wykres (rys. 5) [11]. Wykres ten wskazuje, iż prowadząc proces w badanym ośrodku, przy odpowiednich parametrach, możliwe jest osiągnięcie nawet 95% uzysku metalu w czasie nieprzekraczającym 25 minut.



Rys. 5. Zależności uzysku metalu od temperatury i czasu jego wytopiania z osnowy [11]

Fig. 5. Dependence of metal yield on the temperature and the time of its smelting from the matrix [11]

Próby te wykazały również, iż wytopiony metal osnowy po wyjęciu zbrojenia pozostał na dnie tygla i zarówno w stanie ciekłym, jak i po ostygnięciu dał się łatwo oddzielić od soli. Przeprowadzone badania składu chemicznego wytopionego metalu oraz badania metalograficzne potwierdziły, że analizowana mieszanka solna nie emulguje i nie miesza się z metalem osnowy [3].

Kolejnym etapem badań było sprawdzenie możliwości oddzielenia pozostałego po procesie recyklingu zbrojenia od zastygłej w jego porach soli. W tym celu zbrojenie rozkruszono, a powstałą mieszanke drobnoziarnistego materiału glinokrzemianowego oraz soli umieszczono w zlewce, zalano 475 cm³ wody i mieszano przez

5 minut w aparacie do odmywania lepiszcza. Po zakończeniu mieszania mieszadło opłukano nad zlewka, aby nie pozostały na nim resztki zbrojenia i sól. Zlewka odstawiła na 15 minut, aby umożliwić opadnięcie zbrojenia na dno. Po upływie okresu odstania zdekantowano wodny roztwór soli znad opadłego na dno zbrojenia. Opisane czynności powtórzone jeszcze dwukrotnie. Następnie pozostała w zlewce woda przesączona przez sączek. Zebrane na nim resztki zbrojenia i te pozostałe w zlewce wysuszono i zważono. Uzyskane wyniki porównano z wyjściową masą zbrojenia (tab. 2).

TABELA 2. Wyniki prób odmywania żuźla od zbrojenia pozostałego po procesie recyklingu

TABLE 2. Results of slag washing from the reinforcement after the recycling process

Nr próby	Oczekiwana masa zbrojenia M_o , g	Masa zbrojenia uzyskana po odmyciu M_u , g	Różnica mas $M_r = M_o - M_u $ g
1	10,56	10,50	0,06
2	9,60	9,28	0,32
3	9,00	8,40	0,60
Średnia arytmetyczna			0,33
Odchylenie standardowe śred. arytm. σ_s			$\pm 0,20$

Jak wynika z przedstawionej tabeli, różnica między masą oczekiwaną, wynikającą z bilansu masy po wypłynięciu metalu z porów zbrojenia, a rzeczywistą masą zbrojenia, uzyskaną po procesie odmywania, jest niewielka. Otrzymane wyniki należy uznać za zadowalające. Potwierdzają one trafność wyboru ośrodka i wskazują na kierunek dalszych badań związanych z użyciem zbrojenia nasyconego solą, uzyskanego w wyniku recyklingu.

PODSUMOWANIE

Przedstawione rozważania i wyniki badań eksperymentalnych pozwoliły na sprecyzowanie następujących wniosków:

1. Dobór ośrodka w oparciu o wymagania przedstawione w niniejszej pracy umożliwia recykling odlewów z metalowych kompozytów nasyconych.
2. Proces recyklingu prowadzony w dobranym ośrodku spełnia techniczne, ekologiczne i ekonomiczne warunki umożliwiające jego przemysłowe zastosowanie.

LITERATURA

- [1] Grabian J., Nasytanie zbrojenia z ceramicznych włókien nie-uporządkowanych podczas wytwarzania odlewów z kompozytów metalowych, Wyższa Szkoła Morska, Szczecin 2001.
- [2] Jackowski J., Nagolska D., Szweycer M., Recykling odlewów z metalowych kompozytów nasyconych, Mat. Między-

- narodowej Konf. Współpraca 2001, Tatrzńska Łomnica 2001, 93-97.
- [3] Nagolska D., Szweycer M., Analiza mechanizmu recyklingu metalowych kompozytów nasycanych, *Kompozyty* 2001, 1, 1, 35-37.
- [4] Nagolska D., Szweycer M., Jackowski J., Analysis of recycling mechanism of saturated metal composites, *Archiwum Technologii Maszyn i Automatykacji*, Wyd. Komisja Budowy Maszyn PAN Oddz. w Poznaniu, vol. 21, 145-151.
- [5] Szweycer M., Surface phenomena in metal matrix cast composites technology, CIATF Commission 8.1 Cast Composites, Poznań University of Technology, Poznań 1998.
- [6] Górny Z., *Odlewnicze stopy metali nieżelaznych - technologie topienia i odlewania*, WNT, Warszawa 1963.
- [7] Witczak D., Mechanizm zagęszczenia żużla ekstrahującego stałe wtrącenia niemetaliczne z aluminium i jego stopów, Praca doktorska, Politechnika Poznańska, Poznań 1998.
- [8] *Poradnik fizyko-chemiczny*, Praca zbiorowa, WNT, Warszawa 1974.
- [9] Górny Z., *Odlewnicze stopy metali nieżelaznych - przygotowanie ciekłego metalu, struktura i właściwości odlewów*, WNT, Warszawa 1992.
- [10] <http://sulik-zyziek.w.interia.pl/dane/tabela.htm>
- [11] Nagolska D., Szweycer M., Kinetyka recyklingu odlewów z nasycanych kompozytów metalowych, *Archiwum Technologii Maszyn i Automatykacji*, Wyd. Komisja Budowy Maszyn PAN Oddz. w Poznaniu, vol. 22, nr 1, 109-115.

Recenzent
Zbigniew Konopka