

Dorota Nagolska¹, Michał Szweycer²

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

PRÓBY RECYKLINGU KOMPOZYTÓW Z NASYCANYM ZBROJENIEM GRAFITOWYM I OSNOWĄ ZE STOPU OT7

Przebieg recyklingu kompozytów metalowych z nasycanym zbrojeniem drogą rozdzielania składników zależy między innymi od właściwości powierzchniowych układu: zbrojenie - ciekła osnowa - ośrodek oraz struktury zbrojenia kompozytu. W pracy przedstawiono wyniki analizy warunków wypływania ciekłego metalu osnowy z porów zbrojenia (rys. 3). Stwierdzono, iż z powodu skomplikowanej budowy porów zbrojenia kompozytowego wartości ciśnienia działającego na metal osnowy są zmienne (rys. 4). Może to doprowadzić do lokalnego zatrzymania procesu wypływania ciekłej osnowy ze zbrojenia kompozytu (rys. 5). Matematyczny opis geometrii zbrojenia jest bardzo trudny, a niekiedy nawet niemożliwy, wobec tego postanowiono eksperymentalnie zbadać przebieg wypływania osnowy metalowej z dwóch kształtek zbrojenia wykonanych z tego samego materiału, ale wyraźnie różniących się strukturą. Do badań wytypowano kompozyt o osnowie ze stopu ołowiu z antymonem OT7 zbrojony kształtkami grafitowymi w postaci spieku i prasowanych włókien (tab. 1 i rys. 6), które różni zarówno kształt, jak i wymiary porów. Kompozyty te poddano recyklingowi w dwóch ośrodkach: powietrzu i mieszanec stopionych soli (tab. 2). W przypadku kompozytu zbrojonego spiekami grafitowymi poddanego recyklingowi w powietrzu uzysk był nieznaczny, niewiele przekraczający 5%, natomiast w ośrodku stopionych soli zaobserwowano uzysk rzędu 35%. Uzysk metalu z kompozytu zbrojonego włókniną grafitową w powietrzu wynosił również niewiele (ok. 9%), natomiast w ośrodku stopionych soli wyniósł ponad 90%. Uzyskane wyniki potwierdziły, iż na proces wypływania ciekłej osnowy metalowej z porów zbrojenia mają wpływ właściwości powierzchniowe. Otrzymane wyniki obliczeń oraz przeprowadzone badania wskazują jednak, iż na proces recyklingu ma duży wpływ również struktura zbrojenia. Przy identycznych właściwościach powierzchniowych układu i różnej strukturze zbrojenia otrzymujemy bowiem znaczne różnice w uzysku metalu (rys. 7). Przeprowadzona analiza wskazuje, iż strukturę zbrojenia charakteryzują kąty rozwarcia kapilary α oraz wartości średnic d_1 i d_2 , a także stosunek tych wartości. Zaprezentowana w niniejszym artykule analiza jakościowa nie jest wystarczająca do określenia wpływu zmienności parametrów struktury na uzysk metalu. Aby możliwe było określenie zależności uzysku metalu od tych parametrów, konieczne jest przeprowadzenie analizy ilościowej, co wszakże utrudnia lub nawet uniemożliwia brak możliwości opisu matematycznego struktury. Wykonane doświadczenia dotyczące kompozytu: stop OT7 - zbrojenie grafitowe umożliwiły jednak określenie, które z badanych zbrojeń posiada lepszą strukturę z punktu widzenia recyklingu. Wynika z nich, iż parametry struktury zbrojenia w postaci włókien są znacznie korzystniejsze niż zbrojenia w postaci spieku.

Słowa kluczowe: kompozyty metalowe, recykling

THE ATTEMPTS OF RECYCLING OF COMPOSITES WITH SATURATED GRAPHITE REINFORCEMENT AND AN OT7-ALLOY MATRIX

Recycling of metal composites with saturated reinforcement by separation of the components depends, among others, on surface properties of the reinforcement - liquid matrix - environment system, and the structure of composite reinforcement. The paper presents the results of the analysis of conditions of liquid matrix metal outflow from the reinforcement pores (Fig. 3). It was found that due to complicated structure of the composite reinforcement pores the values of the pressure acting on the matrix metal vary (Fig. 4). This might be conducive to local stoppage of the process of liquid matrix outflow from the composite reinforcement (Fig. 5). Mathematical description of the matrix geometry is very difficult or sometimes even impossible. In consequence, the course of metal matrix outflow from two reinforcement profiles made of the same material of clearly different structures were investigated experimentally. For the investigation purposes a composite of the lead - antimony alloy (OT7) was selected, reinforced with graphite profiles in the form of a sinter and pressed fibers (Table 1 and Fig. 6), of different shapes and pore sizes. The composites have been recycled in two surroundings: air and a mixture of molten salts (Table 2). In case of the graphite sinter reinforced composite recycled in air the yield was insignificant, barely exceeding 5 per cent. On the other hand, in the case of molten salts the yield of 35 per cent was achieved. The metal yield obtained from a graphite fiber reinforced composite was also small, amounting to 9 per cent, reaching 90 per cent for the case of the environment of molten was. The results so obtained confirmed that the process of liquid metal matrix outflow from the reinforcement pores is affected by the surface properties. Results of the calculation and the research indicate that the recycling process is also highly affected by the reinforcement structure. In case of identical surface properties of the system and different reinforcement structures the differences in metal yield values are significant (Fig. 7). The analysis shows that the reinforcement structure is characterized by the angles of flare of the capillaries α , the diameters d_1 and d_2 , and ratios of these values. The quantitative carried out in the present paper is insufficient for purposes of determining the effect of variability of the structure parameters on the metal yield. In order to enable determining influence of these parameters on the metal yield a qualitative analysis must be performed that may be difficult or even unfeasible because of impossibility of mathematical description of the structure. Nevertheless, the experiments related to the OT7 alloy - graphite reinforcement composite enabled answering the question which of the reinforcement types subject to the study has better structure from the recycling point of view. They show that parameters of the reinforcement structure in the form of fibers are more advantageous than for sinter reinforcement.

Keywords: metal-matrix composites, recycling

¹ dr inż., ² prof. dr hab. inż.

WSTĘP

W pracach [1, 2] wykazano, że przebieg recyklingu kompozytów z nasycanym zbrojeniem drogą rozdzielania składników zależy od wielu czynników, są nimi:

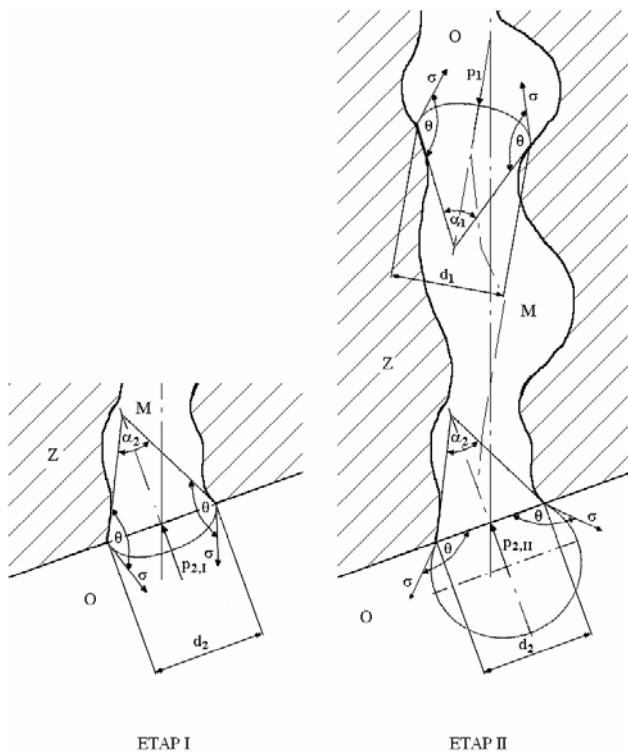
- właściwości powierzchniowe układu: zbrojenie - ciekła osnowa - ośrodek, na które można wpływać:
 - ❖ drogą doboru ośrodka,
 - ❖ drogą doboru temperatury,
- struktura zbrojenia kompozytu.

W niniejszej pracy postanowiono zbadać przebieg procesu recyklingu kompozytów z nasycanym zbrojeniem różniącym się tylko pod względem struktury. Badania kompozytów o takich samych materiałach zbrojenia i osnowy postanowiono przeprowadzić w dwóch różnych ośrodkach.

ROZWAŻANIA TEORETYCZNE

Skomplikowany kształt kapilar występujących w porowatym zbrojeniu kompozytu można schematycznie przedstawić w sposób pokazany na rysunku 1. Samoczynne wypływanie osnowy ze zbrojenia nastąpi przy założeniu, że dodatni kierunek wektora ciśnienia jest przeciwny do kierunku działania siły grawitacji, gdy

$$p = p_1 + p_2 < 0 \text{ lub } p_1 < -p_2 \quad (1)$$



Rys. 1. Etapy wypływania metalu z kapilary zbrojenia kompozytu

Fig. 1. The stages of metal outflow from the capillary of the composite reinforcement

przy czym zgodnie z rysunkiem 1

$$p_1 = \frac{k \cdot \sigma}{d_1} \cos\left(\theta - \frac{\alpha_1}{2}\right) \quad (2)$$

natomiast w pierwszej fazie procesu

$$p_{2,I} = \frac{k \cdot \sigma}{d_2} \cos\left(\theta - \frac{\alpha_2}{2}\right) \quad (3)$$

a w drugiej

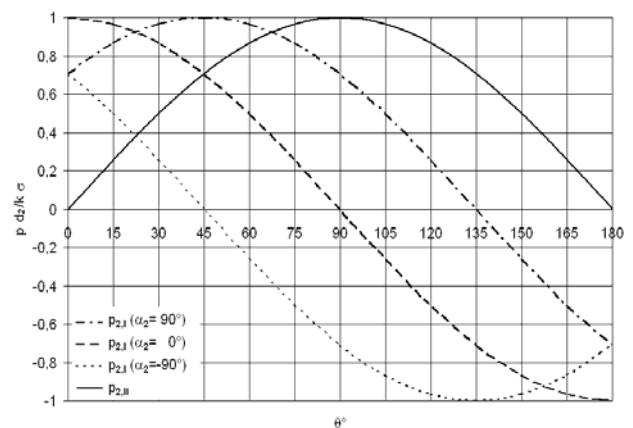
$$p_{2,II} = \frac{k \cdot \sigma}{d_2} \cos\left(\theta - \frac{180}{2}\right) \quad (4)$$

gdzie:

k - współczynnik kształtu przekroju szczeliny wynoszący od 4 dla przekroju kołowego do 2 dla szczeliny o nieograniczonej długości,

$\alpha_{1,2}$ - zawarte w granicach od -180° do 180° ($\alpha_2 = 180^\circ$ dla drugiej fazy procesu).

Z wykresów przedstawionych na rysunku 2, obliczonych z zależności 2 oraz prostej (rys. 3), wyliczonej z równań (1), (2) i (4), wynika, że dla większości układów występujących podczas wypływania ciekłej osnowy z porów zbrojenia, w których kąt zwilżania θ materiału zbrojenia przez ciekłą osnowę w ośrodku ciekłych soli może wynosić powyżej 170° , decydujące znaczenie ma drugi etap wypływania przedstawiony na rysunku 1.

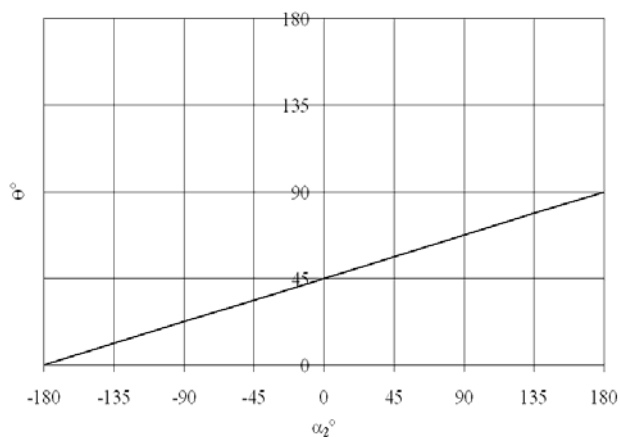


Rys. 2. Zależność wartości $p_{2,I}$ i $p_{2,II}$ dla stałych wartości k , σ , d i α od wartości kąta zwilżania θ

Fig. 2. Dependence of the $p_{2,I}$ i $p_{2,II}$ values on the wetting angle θ for constant values k , σ , d and α

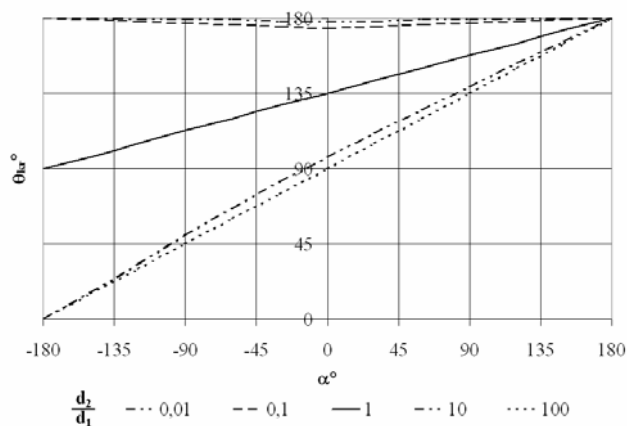
Pęk krzywych, wyliczonych z tych samych równań co prosta na rysunku 3, przedstawiony na rysunku 4 wskazuje, że w skomplikowanym układzie porów zbrojenia zawsze istnieją obszary, z których metal nie może wypłynąć samoczynnie. Ma to miejsce w przypadku wysokich kątów α_2 i niskich wartości współczynnika d_2/d_1 . Przypadek ten nie występuje jednak zbyt często,

wobec tego brak warunków wypływania osnowy może występować jedynie lokalnie i mieć wpływ na wartość uzysku metalu podczas recyklingu odlewów kompozytowych.



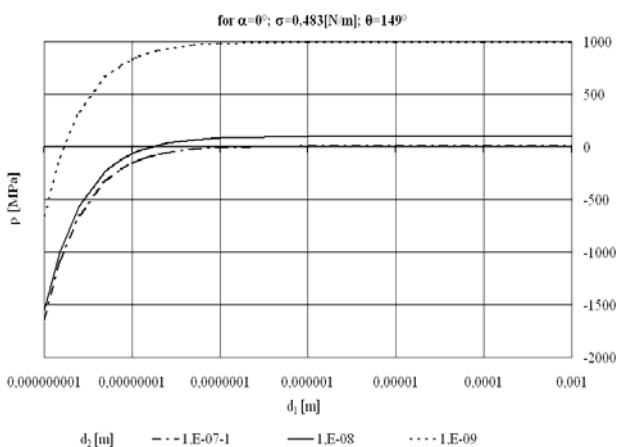
Rys. 3. Wartości kąta θ , powyżej których ciśnienie $p_{2,II} > p_{2,I}$ decyduje o wypływności metalu ze zbrojenia

Fig. 3. Threshold values of the θ angle above which the pressure $p_{2,II} > p_{2,I}$ is decisive for the metal outflow from the reinforcement



Rys. 4. Zależność wartości krytycznego kąta zwilżania θ_{cr} od wartości kąta rozwarcia kapilary α oraz stosunku d_2/d_1

Fig. 4. Dependence of critical wetting angle θ_{cr} on the angle α of flare of the capillary and the d_2/d_1 ratio



Rys. 5. Zależność wartości ciśnienia p od wartości wymiaru d_1 i d_2

Fig. 5. Dependence of the pressure p on the d_1 and d_2 dimensions

Na rysunku 5 przedstawiono zależności ciśnienia p od wartości wymiarów d_1 i d_2 , obliczone z zależności (1), (2) i (4) dla stałych wartości $\alpha_1 = 0^\circ$, $\sigma = 0,483 \text{ N/m}$, $\theta = 149^\circ$. Otrzymany pęk krzywych umożliwia wyznaczenie prostej dla współrzędnych d_1 i d_2 łączącej punkty, w których wartość ciśnienia $p = 0$. Powyżej prostej wartość $p > 0$ zatem nie może zajść wypływanie metalu osnowy z porów zbrojenia, poniżej $p < 0$ proces ten może zachodzić. Jak wynika z powyższych rozważań, decydujące znaczenie dla przebiegu procesu recyklingu zgodnie z rysunkiem 1 ma chwilowa wartość kątów α , wartości d_1 i d_2 oraz stosunek tych wartości.

W czasie recyklingu powyższe wartości ulegają niestannym zmianom, mogą one doprowadzić do lokalnego zatrzymania procesu wypływania ciekłej osnowy ze zbrojenia kompozytu. Matematyczny opis geometrii zbrojenia jest bardzo trudny, a niekiedy nawet niemożliwy, wobec tego postanowiono eksperymentalnie zbadać przebieg wypływania osnowy metalowej z dwóch kształtek zbrojących wykonanych z tego samego materiału, ale wyraźnie różniących się strukturą.

BADANIA EKSPERYMENTALNE

Przedmiotem badań eksperymentalnych były próbki wykonane z kompozytu o osnowie ze stopu ołowiu z antymonem: OT7, zbrojone kształtkami grafitowymi. W badaniach wykorzystano zbrojenia grafitowe w postaci spieku oznaczone symbolem R 8500 oraz w postaci płyty z włókniny oznaczone symbolem RFA produkowane przez firmę SGL CARBON GROUP. Charakter porowatości w badanych zbrojeniach określono metodą porozymetrii rtęciowej [3] (tab. 1). Różne struktury zbrojenia przedstawiono na rysunku 6.

TABELA 1. Charakterystyka porowatości zbrojeń badanych kompozytów

TABLE 1. Reinforcement porosity characteristics of examined composites

Zbrojenie	Porowatość %	d_{min} m	d_{max} m	d_{sr} m
Spiek grafitowy R 8500	22	$4,6 \cdot 10^{-9}$	0,00035	0,00000209
Włóknina grafitowa RFA	95	0,000015	0,00030	0,0000663

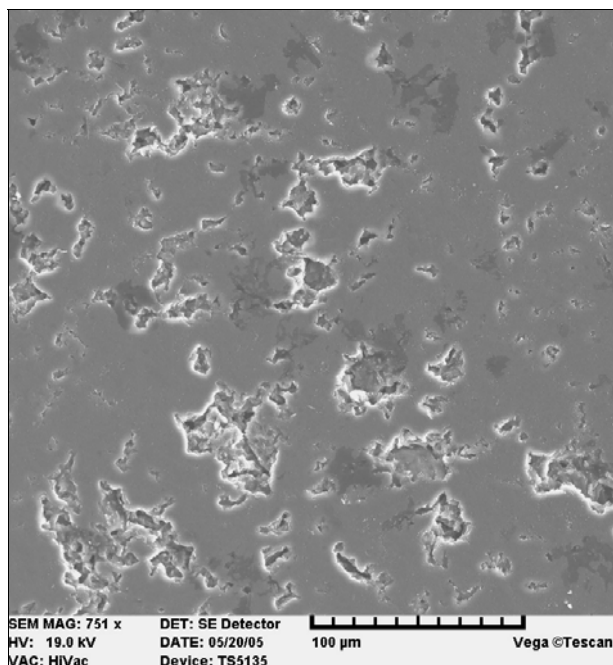
Stop ołowiu OT7 ma zawartość 6÷7% antymonu i następujące właściwości:

- ❖ gęstość stopu ok. $10,05 \text{ g/cm}^3$,
- ❖ temperatura solidus 252°C ,
- ❖ temperatura liquidus $280\div 289^\circ\text{C}$.

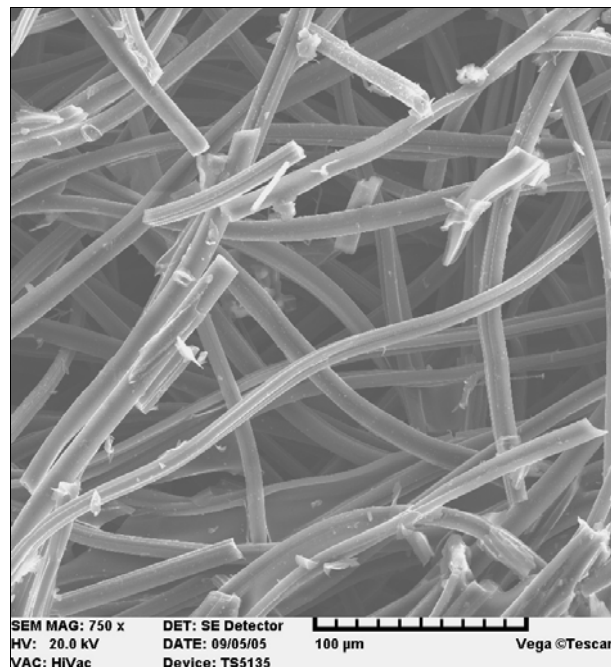
Kompozyty o osnowie ze stopu OT7 zbrojone spiekami grafitowymi są produkowane na skalę przemysłową i wykorzystywane między innymi do produkcji łożysk ślizgowych do pomp głębinowych. Natomiast

wy metalowej z porów zbrojenia. Jednak można zauważyć, iż w przypadku zbrojenia ze spieku grafitowego wyliczone ciśnienia są znacznie większe niż ciśnienia wyliczone dla włókniny grafitowej, a mimo to

a)



b)



Rys. 6. Struktura zbrojenia grafitowego: a) ze spieku R 8500, b) krótkich włókien RFA

Fig. 6. Structure of graphite reinforcement made of: a) R 8500 sinter, b) short fibers RFA

TABELA 2. Zależność wartości ciśnienia p i uzysku od właściwości powierzchniowych dla stałych wartości

$$k = 4, d_1 = d_2 = d_{sr} \text{ i } \alpha_1 = 0$$

TABLE 2. Dependence of p pressure value and the yield on the surface properties for constant values of

$$k = 4, d_1 = d_2 = d_{sr} \text{ and } \alpha_1 = 0$$

Zbrojenie	Metal osnowy	Ośrodek	σ_1 N/m	θ_1 °	d_{sr} m	p kPa	Uzysk %
Spiek grafitowy R 8500	Stop OT7	powietrze	0,453	146	0,00000209	-116,98	5,3
Spiek grafitowy R 8500	Stop OT7	mieszanka stopionych soli	0,483	149	0,00000209	-158,13	35,7
Włóknina grafitowa RFA	Stop OT7	powietrze	0,453	146	0,0000663	-3,69	9,1
Włóknina grafitowa RFA	Stop OT7	mieszanka stopionych soli	0,483	149	0,0000663	-4,98	91,0

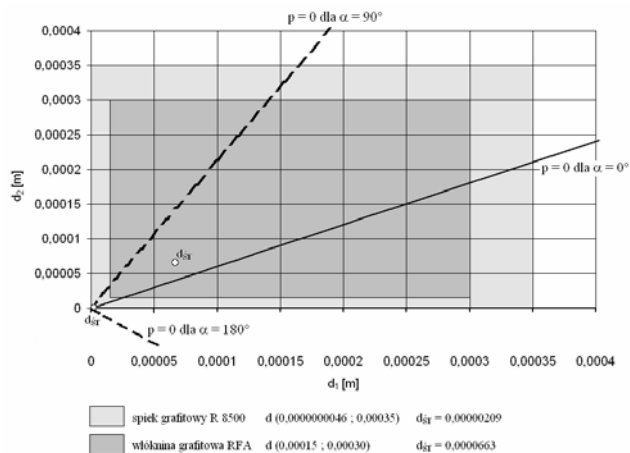
kompozyt zbrojony włóknem grafitowym został wykonany drogą nasycania [4, 5] w celu porównania wpływu parametrów zbrojenia na proces recyklingu.

Recykling prowadzono w ośrodku powietrza i stopionej mieszanki solnej w czasie 30 min i temperaturze, odpowiednio, dla powietrza 400°C i soli 700°C. Za miarę skuteczności procesu przyjęto procentowy stosunek masy uzyskanego metalu do jego masy zawartej w próbce (uzysk). Miały one na celu potwierdzenie wpływu kształtu porów zbrojenia na warunki wypływu osnowy ze zbrojenia. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 2.

Wyniki te potwierdzają, iż właściwości powierzchniowe mają wpływ na proces wypływu ciekłej osno-

uzysk metalu dla tego rodzaju zbrojenia jest znacznie mniejszy, wynika to z różniących się o 2 rzędy wielkości wartości d_{sr} . Fakt ten potwierdza wyniki przeprowadzonej analizy teoretycznej, z której wynika, iż warunki powierzchniowe są tylko jednym z czynników decydujących o procesie samoistnego wypływu ciekłej osnowy. Na proces wypływu ma bowiem duży wpływ struktura zbrojenia. Na rysunku 7 przedstawiono wpływ parametrów struktury zbrojenia: kąta rozwarcia kapilary α i stosunku średnic kapilar d_1 i d_2 na graniczne ciśnienie $p = 0$. Naniesione na wykres szare pola przedstawiają zmienność średnic kapilar dla obu badanych zbrojeń. Widzimy, że znaczna część tych pól znajduje się powyżej granicznej wartości ciśnienia

$p = 0$. Dla kąta rozwarcia kapilary $\alpha = 90^\circ$ jest to część niewielka, ale dla kąta $\alpha = 180^\circ$ cała powierzchnia znajduje się nad wykresem. Ponieważ w obszarach tych warunki wypływanego ciekłej osnowy z porów zbrojenia są niekorzystne, o procesie wypływanego będzie decydować ilość kapilar, w których takie warunki zaistnieją.



Rys. 7. Pola zmienności średnic kapilar od d_{\min} do d_{\max} badanych zbrojeń oraz graniczna wartość ciśnienia $p = 0$ w zależności od parametrów struktury: kąta rozwarcia kapilary α i średnicy kapilary d_1 i d_2 , w układzie: zbrojenie grafitowe - stop OT7 - mieszanka stopionych soli, dla którego $\sigma_1 = 0,483$ N/m, $\theta_1 = 149^\circ$

Fig. 7. The fields of capillary diameter variability from d_{\min} to d_{\max} for examined reinforcements, and boundary pressure value $p = 0$, in function of the structure parameters: angle of flare of the capillary α and capillary diameters $d_1 = d_2$, in the system including graphite reinforcement - OT7 alloy - a mixture of molten salts, characterized with $\sigma_1 = 0.483$ N/m, $\theta_1 = 149^\circ$

Wyniki zamieszczone w tabeli 2 sugerują, iż mimo identycznych wartości właściwości powierzchniowych w przypadku zbrojenia ze spieku grafitowego sytuacja lokalnego zatrzymania procesu samoistnego wypływanego ciekłej osnowy metalowej z porów zbrojenia uwarunkowana przez strukturę zbrojenia może pojawiać się znacznie częściej niż w przypadku zbrojenia w postaci sprasowanych włókien.

WNIOSKI

1. Przeprowadzona analiza teoretyczna oraz wyniki badań potwierdzają, iż właściwości powierzchniowe mają znaczący wpływ na proces wypływanego ciekłej osnowy metalowej z porów zbrojenia.
2. Otrzymane wyniki obliczeń oraz przeprowadzone badania wskazują jednak, iż na proces recyklingu duży wpływ ma również struktura zbrojenia. Przy

identycznych właściwościach powierzchniowych układu i różnej strukturze zbrojenia otrzymujemy bowiem znaczne różnice w uzysku metalu.

3. Przeprowadzona analiza wskazuje, iż strukturę zbrojenia charakteryzują kąty rozwarcia kapilary α oraz wartości średnic d_1 i d_2 , a także stosunek tych wartości. Przeprowadzona w niniejszym artykule analiza jakościowa nie jest wystarczająca do określenia wpływu zmienności parametrów struktury na uzysk metalu. Aby możliwe było określenie zależności uzysku metalu od tych parametrów, konieczne jest przeprowadzenie analizy ilościowej, co wszakże utrudnia lub nawet uniemożliwia brak możliwości opisu matematycznego struktury.
4. Przeprowadzone doświadczenia dotyczące kompozytu: stop OT7 - zbrojenie grafitowe umożliwiły jednak określenie, które z badanych zbrojeń posiada lepszą strukturę z punktu widzenia recyklingu. Wynika z nich, iż parametry struktury zbrojenia w postaci włókien są znacznie korzystniejsze niż zbrojenia w postaci spieku.

Niniejszą pracę wykonano w ramach projektu badawczego nr 3 T08 B 022 26 finansowanego przez Komitet Badań Naukowych.

LITERATURA

- [1] Nagolska D., Recykling odlewów z metalowych kompozytów nasycanych, Praca doktorska, Politechnika Poznańska, Poznań 2002.
- [2] Nagolska D., Szweycer M., Szczepaniak K., The Effect of Preform Structure of a Metal Composite Casting on its Recycling Course, Int. Conf. High Temperature Capillarity 2004, San Remo.
- [3] Gawdzińska K., Nagolska D., Pędzich Z., Zych Ł., Mikrostruktura zbrojenia ceramicznego w różnych typach kompozytów na osnowie metalicznej, CERAMIKA/CERAMICS 2005, 91, Papers of The Commission on Ceramic Science, Polish Ceramic Bulletin, Polish Academy of Science - Kraków Division, Polish Ceramic Society.
- [4] Grabian J., Nasycanie zbrojenia z ceramicznych włókien nieuporządkowanych podczas wytwarzania odlewów z kompozytów metalowych, seria Studia nr 35, Wyd. WSM Szczecin, Szczecin 2001.
- [5] Clyne T.W., Manson J.F., The squeeze infiltration process for fabrication of metal-matrix composites, Metall. Trans. 1987, 18 A, August, 1519-1530.

Recenzent
Józef Gawroński