

Jacek Jackowski¹, Michał Szweyca², Paweł Szymański³
Politechnika Poznańska, Instytut Technologii Materiałów, ul. Piotrowo 3, 61-138 Poznań

OCENA WŁAŚCIWOŚCI POWIERZCHNIOWYCH CIEKŁYCH METALI I STOPÓW W OŚRODKACH CIEKŁYCH

Skuteczny recykling metalowych odlewanych materiałów kompozytowych zarówno zawieszonych, jak i z nasycanym zbrojeniem jest często możliwy do przeprowadzenia tylko w ciekłym ośrodku powstałym ze stopienia mieszaniny soli. W takim przypadku niemożliwe jest wyznaczenie takich wartości, jak napięcie powierzchniowe na granicy ciekły metal-ciekły ośrodek lub kąt zwilżania materiału fazy stałej (zbrojenia) przez ciekły metal osnowy w ciekłym ośrodku, poprzez bezpośrednie pomiary. Znajomość tych wartości jest niezbędna do analizy procesu recyklingu, interpretacji wyników doświadczeń laboratoryjnych, projektowania i weryfikacji warunków procesu. Dokonanie pomiarów kształtu leżącej kropli metalu w otoczeniu ciekłego ośrodka byłoby możliwe po jej zakrzepnięciu i usunięciu ośrodka. W artykule przedstawiono wyniki badań napięcia powierzchniowego oraz kątów zwilżania dwóch stopów w oparciu o pomiary i analizę zmian kształtu kropli ciekłego metalu spowodowanej jej krzepnięciem. Przebadano niskotopliwy stop Wooda oraz techniczny stop ołowiu z antymonem (stop OT7). Obserwacje zmian zachowania się kropli przeprowadzono zgodnie ze schematem pokazanym na rysunku 1 za pomocą specjalnego aparatu przedstawionego na rysunku 2. Aparat umożliwiał ciągłą obserwację i rejestrację profilu kropli ciekłego metalu umieszczonej na podłożu wykonanym z materiału zbrojenia kompozytu. Badania polegały na obserwacji i pomiarach geometrii kropli ocenianych na znacznie powiększonych konturach kropli zarejestrowanych przez kamerę cyfrową. Stabilizację temperatury układu podłoże-kropla zapewnia grzałka z termostatem zainstalowana w cokole aparatu pomiarowego. Przykładowe zdjęcie ciekłej kropli metalu zarejestrowane za pomocą aparatu i obróbrane z wykorzystaniem programu komputerowego przedstawiono na rysunku 3. Profile ciekłej kropli stopu OT7 oraz jej profil po zakrzepnięciu pokazuje rysunek 4. Efekty wykonanych pomiarów i obliczeń zostały zestawione w tabelach 2 i 3. Wykazano, że w układach będących przedmiotem badań wpływ nieuchronnej deformacji kształtu kropli metalu zachodzącej podczas jej krzepnięcia na wartości wyników badań właściwości międzyfazowych tych układów jest mało istotny. Stwierdzone różnice wartości napięcia powierzchniowego obliczone dla stałych i ciekłych kropli metalu nie są większe od spotykanych w literaturze specjalistycznej. Wartości te mogą być wykorzystane do analizy procesów prowadzących do rozdzielania składników kompozytów, a przeprowadzanych w ciekłych ośrodkach, w których bezpośredni pomiar właściwości powierzchniowych w układach jest niemożliwy.

Słowa kluczowe: metale, stopy, kompozyty, właściwości powierzchniowe

ASSESSMENT OF SURFACE PROPERTIES OF LIQUID METALS AND ALLOYS IN LIQUID MEDIA

Recycling of metallic casted composite materials, both suspended and with saturated reinforcement, may be often carried out effectively only in a liquid medium formulated by melting a salt mixture. Such values, like surface tension at the liquid metal - liquid medium interface or angle of wetting the solid phase (reinforcement) with the liquid matrix metal in a liquid medium can not be determined with direct measurement technique. Nevertheless, knowledge of these values is necessary for purposes of analysis of the recycling process, interpretation of the results of laboratory experiments, designing, and verification of the process conditions. The shape of a drop of metal lying in the surrounding of a liquid medium could be measured only upon its solidification and removal of the surrounding. The paper presents the results of investigation of surface tensions and wetting angles of the alloys based on measurement and analysis of changes in the shape of the liquid metal drop, caused by its solidification. The low-melting Wood's alloy and commercial lead-antimony alloy (OT7 alloy) have been investigated. The changes in the drop behaviour have been observed in accordance with the diagram shown in Figure 1, with the help of the device presented in Figure 2. The device enabled continuous observation and recording of the profile of a liquid metal drop located at the bed made of composite reinforcement material. The study included observation and measurement of drop geometry, assessed with the help of considerably magnified drop profiles recorded with a digital camera. Temperature of the bed-drop system was stabilized with a heater provided with a thermostat assembled in the measurement device base. An example picture of a liquid metal recorded with the device and processed with the use of a computer program is shown in Figure 3. Profiles of liquid drops of the OT7 alloy and their after-solidification profiles are shown in Figure 4. Results of the measurements and calculations are specified in Tables 2 and 3. It was shown that in the systems subject to the research the effect of inevitable deformation of the metal drop undergoing during its solidification on the results of inter-phase properties of the systems is so insignificant that they might be used for purposes of analysis of the processes conducive to separation of the composite components. The differences in the values of surface tension calculated for solid and liquid metal drops do not exceed the level provided by specialist literature sources. The values may be used for purposes of analyzing of the processes of separation of the composite components undergoing in liquid environments, where the surface properties can not be directly measured.

Keywords: metals, alloys, composites, surface properties

WPROWADZENIE

¹ dr hab. inż., ² prof. dr hab. inż., ³ mgr inż.

W kompozytach o osnowie metalowej zbrojenie ma najczęściej postać ziaren lub struktur porowatych w postaci kształtek z włókien lub spiekanych ziaren. Podczas wytwarzania tych kompozytów, a także ich recyklingu, polegającym na rozdzieleniu składników, rola zjawisk międzyfazowych jest bardzo istotna [1]. W przypadku kompozytów zbrojonych cząstkami podstawowym zjawiskiem jest przejście cząstki zbrojącej przez granicę faz. Występuje ono w następujących przypadkach:

- podczas wprowadzania cząstek stałych do ciekłego metalu osnowy [2],
- podczas tworzenia się aglomeratów [3],
- podczas ekstrakcji cząstek zbrojenia gazem [1],
- podczas ekstrakcji cząstek żużłem [1].

W przypadku zbrojenia porowatego podstawowymi zjawiskami są zjawiska kapilarne występujące:

- podczas nasycania zbrojenia metalem [4],
- podczas wypływania osnowy z porów zbrojenia [5, 6].

Do analizy procesów ekstrakcji cząstek żużłem, wypływania ciekłej osnowy z porów zbrojenia, a także, w pewnych przypadkach, wprowadzania cząstek stałych do ciekłej osnowy konieczna jest znajomość właściwości powierzchniowych układu: faza stała zbrojenia (S) - ciekły metal (C) - ciekły ośrodek (Oc).

W podanym układzie, z punktu widzenia analizy przebiegu procesów technologicznych, konieczna jest znajomość napięcia międzyfazowego σ_{C-Oc} oraz skrajnego kąta zwilżania fazy stałej przez ciecz w ciekłym ośrodku $\theta_{S-C/Oc}$.

Miarą trudności pomiaru właściwości powierzchniowych omawianych układów mogą być przykładowo wartości odchyłek od wartości średnich napięcia powierzchniowego wybranych metali podawanych przez różnych badaczy. W tabeli 1 przedstawiono wartości tych napięć, przy czym zaznaczyć trzeba, że podane wartości dotyczą identycznych warunków (metoda, temperatura, atmosfera) pomiarów [7].

TABELA 1. Wartości napięć powierzchniowych wybranych metali oznaczonych w identycznych warunkach [7]
TABLE 1. Values of surface tension of selected metals, determined in identical conditions [7]

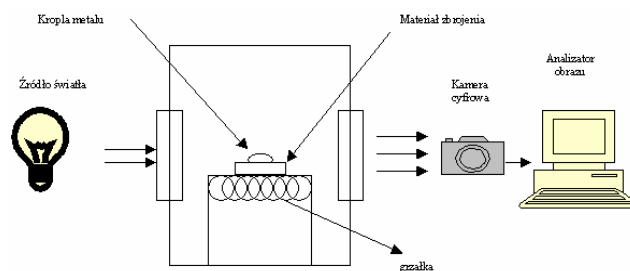
Lp.	Metal	Nap. pow. σ , mN/m	$\sigma_{\min} - \sigma_{\max}$	$\frac{\sigma_{\max} - \sigma_{\min}}{\sigma}$, %
1	Sb	395±20	375÷415	10,1
2	Pb	410±5 560±20	405÷415 540÷580	2,4 7,1
3	Sn	526±10	516÷536	3,8
4	Zn	720±20	700÷740	5,5
5	Al	860±20	840÷880	4,6
6	Cu	1180±40	1140÷1220	6,8
7	Fe	1415±90	1325÷1505	12,7

Jeszcze trudniejszy jest pomiar właściwości powierzchniowych układów, w których zamiast ośrodka gazowego występuje ośrodek ciekły.

Celem niniejszej pracy było zatem sprawdzenie, czy pomiar napięcia międzyfazowego na granicy dwóch faz ciekłych σ_{C-Oc} i skrajnego kąta zwilżania fazy stałej cieczą w ciekłym ośrodku $\theta_{S-C/Oc}$ drogą określania kształtów kropli ciekłej i stałej prowadzi do uzyskania porównywalnych wyników. Ze względu na możliwość jednoczesnego pomiaru ciekłej i stałej kropli badania porównawcze można było przeprowadzić tylko w atmosferze powietrza.

METODYKA BADAŃ

W badaniach postanowiono porównać wartości napięcia powierzchniowego i skrajnego kąta zwilżania uzyskane drogą pomiarów kształtu kropli ciekłej i stałej. Z kilkunastu metod stosowanych do wyznaczania właściwości powierzchniowych ciekłych metali i stopów [7] wybrano metodę leżącej kropli [8]. Do porównawczych badań kształtu ciekłej i zakrzepniętej kropli metalu umieszczanej na podkładce wytypowano dwa metale charakteryzujące się znaczną gęstością i niewielką reaktywnością w atmosferze powietrza. Użyto czteroskładnikowego, niskotopliwego stopu Wooda oraz technicznego stopu ołowiu z antymonem oznaczonego OT7. Gęstość pierwszego z wymienionych stopów wynosiła 9,48, a drugiego 11,06 g/cm³. Krople metalu spoczywały na podkładce grafitowej, wypolerowanej filcem i wypoziomowanej na pulpicie aparatu pomiarowego. Obserwacje kropli prowadzono w atmosferze powietrza. Do obserwacji kształtu kropli wykorzystano specjalnie skonstruowany aparat. Schemat działania aparatu i rejestrowania profilu badanej kropli przedstawia rysunek 1, zaś rysunek 2 jego wygląd zewnętrzny.



Rys. 1. Schemat działania aparatu i rejestracji profilu kropli ciekłego metalu

Fig. 1. Diagram of operation of the device and recording of the profile of a liquid metal drop

Metal topiono w niedużym tygielku umieszczonym w piecu komorowym. Po sprawdzeniu temperatury roztopionego metalu, jak i podkładki kroplę badanego metalu ustawiano na podkładce za pomocą specjalnie przystosowanej łyżeczki. Rejestrowano kształt kropli

w odstępach pięciominutowych w stałej temperaturze, a następnie po jej zakrzepnięciu (po uprzednim wyłączeniu grzałki). Na rysunku 3 przedstawiono przykład zarejestrowanego profilu kropli.



Rys. 2. Aparat do rejestracji konturu kropli ciekłego metalu
Fig. 2. The device for recording the shape of a liquid metal drop



Rys. 3. Zdjęcie ciekłej kropli metalu wykonane w urządzeniu i obró-bione z wykorzystaniem graficznego programu komputerowego COREL DRAW

Fig. 3. Picture of a liquid metal drop made with the device and processed with the use of the COREL DRAW Graphic Software

Po dokonanej rejestracji kształtu kropli wyjmowano ją z komory aparatu. Po jej oznakowaniu dokonywano pomiaru dwóch wymiarów kropli: średnicy równikowej, wysokości oraz masy. Zarejestrowany profil zakrzepłej kropli pozwalał na dokonanie porównania relacji między wartościami wymiarów ciekłej kropli zaobserwowanych i zarejestrowanych kamerą oraz kropli stałej zmierzonych bezpośrednio.

Do wyznaczenia napięcia powierzchniowego cieczy można stosować różne wzory [8], zapewniające mniejszą lub większą dokładność wyniku. Jedną z najprostszyc, bazujących na pomiarze rzeczywistej średnicy kropli, ma postać

$$\sigma = A \frac{d^2}{B} \cdot \Delta\delta \cdot g, \frac{\text{N}}{\text{m}} \quad (1)$$

Z konturu lub fotografii kropli określa się średnicę równikową kropli d oraz odległość między średnicą równikową a wierzchołkiem kropli h . Oblicza się stosunek $\frac{d}{2h}$. Stosunek ten stanowi podstawę odczytania

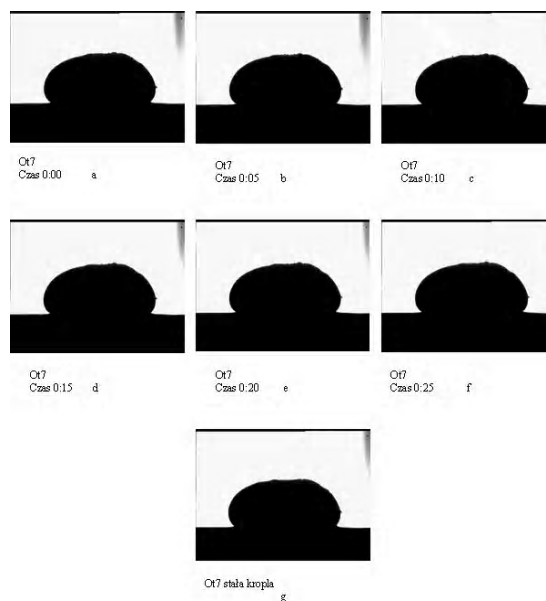
z tablic wartości $\frac{d}{2h} = \frac{1}{B}$.

Znając rzeczywisty wymiar d [cm], różnicę gęstości cieczy i ośrodka $\Delta\delta \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right]$ oraz wartość przyspieszenia ziemskiego $g \left[\frac{\text{cm}}{\text{s}^2} \right]$, można po uwzględnieniu przelicznika A obliczyć wartość $\sigma \left[\frac{\text{N}}{\text{m}} \right]$.

Skrajny kąt zwilżania stałego podłoża kroplą cieczy można obliczyć różnymi metodami i różnym nakładem pracy [8]. Do najprostszyc metod należy sposób oceny kąta na podstawie zarejestrowanego obrazu konturu kropli. Dysponując takim obrazem, można z obu stron kropli wykreślić styczne pozwalające za pomocą kątomierza ocenić kąt zwilżania. Dysponując kilkoma obrazami kropli oraz podwójną ilością danych (prawa i lewa strona kropli), można uzyskać wynik o zadowalającej dokładności.

WYNIKI BADAŃ

Każdy z wykonanych pomiarów przygotowywany był wg takiego samego schematu. Obserwacje i pomiary przeprowadzano przy otwartej komorze urządzenia. Kroplę metalu obserwowano przez ok. 0,5 godziny, rejestrując jej kształt co 5 minut, utrzymując zadaną temperaturę. Określana ona była pośrednio przez pomiar (i regulację) temperatury miedzianego cokołu i wynosiła 100°C w przypadku stopu Wooda i ok. 350°C w przypadku stopu OT7. Temperaturę kontrolowano pirometrem. Po upływie zadanego czasu obserwacji wyłączano grzałkę w komorze urządzenia i czekali do chwili zakrzepnięcia kropli badanego metalu. Czasu upływającego do momentu zakrzepnięcia kropli nie rejestrowano. Cyfrowy obraz kropli rejestrowany był co 5 minut oraz po jej zakrzepnięciu. Obrazy ciekłej i zestalonej kropli stopu OT7 przedstawiono na rysunku 4.



Rys. 4. Profile kropli stopu OT7 obserwowane w komorze urządzenia i rejestrowane w stałych odstępach czasu: a-f) kropla ciekła, g) kropla po zakrzepnięciu

Fig. 4. Profiles of OT7 alloy drops observed in the device chamber and recorded in constant time intervals: a-f) a liquid drop, g) the drop after solidification

W tabeli 2 zestawiono wartości napięcia powierzchniowego wyliczone na podstawie pomiarów zarejestrowanych konturów dwóch kropli (stop Wooda oraz stop OT7). Jeden z konturów odpowiadał kropli ciekłej, drugi - zakrzepniętej. Każdy kontur mierzony był 10 razy.

TABELA 2. Porównanie wartości napięć powierzchniowych stopów Wooda i stopu OT7 wyliczonych na podstawie pomiarów ciekłych kropli oraz po ich zakrzepnięciu, mN/m

TABLE 2. Comparison of surface tension values of Wood's alloys and OT7, calculated on the grounds of measurements of liquid drops and after their solidification, mN/m

Lp.	Stop Wooda		Stop OT7	
	Kropla ciekła	Kropla stała	Kropla ciekła	Kropla stała
1	358	331	484	430
2	368	324	408	395
3	351	324	444	403
4	358	351	425	379
5	312	324	444	424
6	306	331	408	408
7	404	374	433	403
8	379	351	431	385
9	351	337	444	379
10	351	337	409	379
Śr.	354±29	339±16	433±23	399±19

Należy stwierdzić, że w obu przypadkach wartości wyliczone dla kropli stałej są nieco niższe od uzyskanych z pomiarów ciekłej kropli. Podkreślić trzeba, że różnice nie są znaczne. Dla kropli stopu Wooda wartość napięcia powierzchniowego obliczonego w oparciu o pomiar kropli stałej jest o 4,3% mniejsza od określonej na podstawie wymiarów kropli ciekłej. Dla stopu OT7 różnica ta wynosi 7,8%. Różnice te porównane z przedstawionymi w tabeli 1 pozwalają uznać, że wartości napięć powierzchniowych ciekłych metali mogą być oznaczane na podstawie pomiaru konturów zakrzepniętych kropli tego metalu. Wykonane testy serii dla wartości ujętych w tabeli 2 wykazały, że dla obu stopów badanych kropli nie ma podstaw do odrzucenia hipotezy, że wartości oznaczone obu badanymi sposobami należą do jednego zbioru przy poziomie istotności $\alpha = 0,05$.

Zmierzone kąty zwilżania grafitu przez stopy Wooda i OT7 przedstawiono w tabeli 3. Zestawiono w niej kąty określone dla kropli ciekłych oraz stałych. Kropla stopu Wooda w stanie ciekłym obserwowana była 30 minut, a stopu OT7 - 25 minut. Każda kropla pozwalała na po-

miar dwóch wartości kąta (prawa i lewa strona kropli), z których wyliczono średnią. Pomiaru dokonano dwukrotnie. Pierwszy pomiar był wykonywany automatycznie z użyciem standardowego komputerowego programu graficznego COREL. Drugi pomiar wykonywano „ręcznie”, stosując liniał oraz szkolny kątomierz, a także obraz znacznie powiększonego konturu kropli.

Wartości podane w tabelach dowodzą, że ocenę mierzonego napięcia międzyfazowego oraz zwilżalności materiałów zbrojenia kompozytowego przez ciekłe metale i stopy można przeprowadzić z zadowalającą dokładnością przez najprostsze pomiary konturów zakrzepniętych kropli metali.

TABELA 3. Wyniki zautomatyzowanych i ręcznych pomiarów kąta zwilżania podłoża grafitowego przez ciekłe metale (stop Wooda i stop OT7) dokonane na podstawie obserwacji ciekłej i stałej kropli

TABLE 3. Results of automated and manual measurements of the angle of graphite bed wetting with liquid metals (Wood's alloys and OT7) carried out based on the observation of a liquid and solidified drop

Stop	Czas min	Wartość zmierzonych kątów zwilżania					
		pomiar zautomatyzowany			pomiar ręczny		
		str. lewa	str. prawa	średnia	str. lewa	str. prawa	średnia
Stop Wooda	0	121	125	123	122	126	124
	5	119	122	120,5	122	124	123
	10	122	122	122	122	123	122,5
	15	124	119	121,5	125	123	124
	20	120	125	122,5	120	126	123
	25	122	124	123	120	124	122
	30	121	125	123	120	124	122
	kropla stała	114	126	120	120	127	123,5
Stop OT7	0	131	128	129,5	129	127	128
	5	132	130	131,5	132	127	129,5
	10	136	128	132	134	126	130
	15	132	128	130,5	132	123	127,5
	20	133	129	131	135	130	132,5
	25	133	125	127,5	129	127	128
	kropla stała	130	129	129	128	126	127

PODSUMOWANIE

Porównanie wartości napięcia powierzchniowego obliczonego na podstawie pomiarów konturu zestalonej kropli metalu z wartościami cytowanymi w literaturze przedmiotu, a także uzyskanymi z pomiarów ciekłej kropli nie wykazuje znaczących różnic. Badania wykazały, że mimo bardzo dużej wrażliwości badanych układów na obiektywne i subiektywne błędy pomiarów ich charakterystycznych właściwości można uzyskać wiarygodne wyniki. Tym samym pomiary właściwości powierzchniowych ciekłych metali w ośrodkach wykluczających bezpośrednią obserwację (np. w ośrodkach nie-

przeźroczystych) są możliwe przy wykorzystaniu stałej kropli.

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

LITERATURA

- [1] Szweycer M., Zjawiska powierzchniowe w procesach odlewniczych, Wydawnictwo Instytutu Odlewnictwa, Kraków 1996.
- [2] Jackowski J., Bylka C., Szweycer M., Analiza wartości kąta zwilżania stałych cząstek przez ciecz podczas wytwarzania kompozytów, Archiwum Technologii Budowy Maszyn 1993, 11, 41-47.
- [3] Szweycer M., Jackowski J., Aglomeraty wtórne w kompozytach zawieszinowych, Krzepnięcie Metali i Stopów (Gliwice) 1995, 24, 119-124.
- [4] Grabian J., Nasycanie zbrojenia z ceramicznych włókien nieuporządkowanych podczas wytwarzania odlewów z kompozytów metalowych, Wyd. Wyższej Szkoły Morskiej w Szczecinie, Seria Studia nr 5, Szczecin 2001.
- [5] Nagolska D., Szweycer M., Szymański P., Recykling odlewów z kompozytu o osnowie ze stopu AlSi11 zbrojonego włóknem węglowym, Archiwum Technologii Maszyn i Automatykacji 2004, 24, 1 specjalny, Poznań, 173-180.
- [6] Nagolska D., Szweycer M., Szczepanik K., The effect of pre-form structure of a metal composite casting on its recycling course, High Temperature Capillarity HCT - 2004, Sanremo 2004.
- [7] Niżenko W.J., Fłok L.T., Powierzchnostnoje natjażeniye żyd-kich mietalłow i spławow, Sprawoznik, Mietalłurgija, Mos-kwa 1981.
- [8] Missol W., Energia powierzchni rozdziału faz w metalach, Wyd. Śląskie, Katowice 1975.

Recenzent
Józef Gawroński