

KONCEPCJA OKREŚLANIA WYTRZYMAŁOŚCI KOHEZYJNEJ SZKŁA WODNEGO

Barbara HUTERA*, Krzysztof SMYKSY*, Andrzej BALIŃSKI**, Barbara WILKOSZ**

*Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Wydział Odlewnictwa

** Instytut Odlewnictwa w Krakowie

1. Wprowadzenie

Szkło wodne jest tanim spoiwem nieorganicznym stosowanym w kraju i za granicą. Dodatkową jego zaletą jest mała szkodliwość masy dla otoczenia, wadą – zła wybijalność masy oraz duża zasadowość mas wywożonych na składowisko.

Z chemicznego punktu widzenia szkło wodne jest roztworem wodnym soli sodowej lub potasowej [1, 2, 3] kwasu ortokrzemowego. W odlewnictwie stosowane jest prawie wyłącznie szkło sodowe zawierające zwykle niewielkie ilości szkła potasowego. Spośród gatunków szkła wodnego produkowanego w Polsce dobór tego materiału, jako spoiwa do mas, dokonywany był w oparciu o wyniki badań technologicznych mas, a modyfikacje jego właściwości przeprowadzano pod kątem dodatków poprawiających wybijalność mas [5]. Należy zaznaczyć, że wybijalność masy polepsza się także wraz ze zmniejszeniem dodatku szkła. Stąd też podstawowym zadaniem, zmierzającym do zmniejszenia wad odlewów sporządzanych w masach ze szkłem wodnym, powinno być zmniejszenie jego zawartości w masie. Postulat ten może być zrealizowany przez lepsze wykorzystanie właściwości wiążących tego spoiwa w oparciu o wnikliwe studia nad jego strukturą.

Poglądy dotyczące budowy szkła wodnego, zawarte w pracach [1, 4], podkreślają złożoność jego struktury. Zgodnie z nimi szkło wodne stanowi układ koloidalny, w którym fazą rozproszoną jest uwodniona micela, a fazą rozpraszającą roztwór elektrolitu zawierający jony różnego rodzaju [1, 4].

Zdolność wiązania ziarn osnowy piaskowej ma żel krzemionkowy, będący produktem reakcji szkła wodnego z utwardzaczem [1]. Właściwości mechaniczne żelu krzemionkowego zależą nie tylko od parametrów szkła wodnego takich, jak np. moduł, gęstość, lepkość, dodatek elektrolitu, ale również od czynników zewnętrznych tj. temperatury i wilgotności otoczenia.

W zależności od wymienionych czynników zewnętrznych układu ulega zmianie ścieżenie żelu co wpływa na jego właściwości reologiczne. Właściwości żelu przechodzą

od właściwości odpowiadających ciałom lepkosprężystoplastycznym do właściwości charakteryzujących ciała kruche.

Biorąc pod uwagę powyższe dane należy położyć szczególny nacisk na zachowanie stałości temperatury i wilgotności otoczenia podczas oznaczania właściwości mechanicznych oraz na optymalny czas utwardzania.

Badania przedstawione w niniejszej pracy obejmują wyniki badań kinetyki ubytku masy tężejącego spoiwa dla dwóch spoiw, na podstawie którego wyznaczony został optymalny czas badania oraz wyniki badań wytrzymałości kohezijnej σ_K z uwzględnieniem grubości warstewki utwardzonego spoiwa.

2. Część badawcza

2.1. Materiały do badań

Badania wytrzymałości kohezijnej prowadzono na spoiwach składających się ze 100 części wagowych szkła wodnego, modyfikowanego lub wytapianego, o różnych wartościach modułu M i gęstości ρ oraz z 15 części wagowych floduru 1 (utwardzacz):

- spoiwo I – szkło wodne modyfikowane; $M = 1,95$; $\rho = 1500 \text{ kg/m}^3 + \text{flodur 1}$,
- spoiwo II – szkło wodne wytapiane; $M = 2,30$; $\rho = 1500 \text{ kg/m}^3 + \text{flodur 1}$,

2.2. Metodyka badań wytrzymałości kohezijnej σ_K

2.2.1. Metodyka sporządzania próbek do badań σ_K

Z uwagi na specyfikę badanego spoiwa nie można było zaadaptować metodyki sporządzania próbek opracowanej dla spoiw żywicznych [6].

Próbki do tego typu badań odznaczać się powinny jednorodną strukturą pozbawioną makronieciągłości oraz defektów. Badane spoiwo wykazywało po utwardzeniu nie tylko defekty strukturalne takie, jak pęcherzyki gazu i karby spowodowane znacznym skurczem materiału, lecz także wydzielaniem się fazy ciekłej, co komplikowało sporządzanie próbki. Zastosowana wstępnie metodyka odlewania spoiwa do foremek teflonowych nie dawała zadowalających rezultatów, z uwagi na wyraźny rozdział faz.

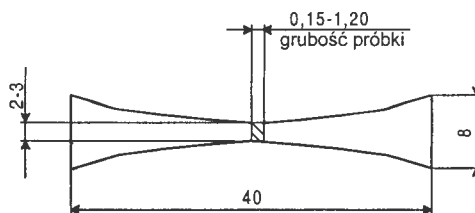
Przyjęta ostatecznie metodyka sporządzania próbki obejmowała dwa etapy:

- w pierwszym, przygotowywano spoiwo w ten sposób, że do odważonego szkła wodnego (z dokładnością $\pm 0,01 \text{ g}$) dodawano porcjami założoną ilość utwardzacza mieszając od 15 do 20 minut (zależnie od gatunku szkła wodnego), aż do utworzenia homogenicznej mieszaniny,
- w drugim etapie uzyskaną mieszaninę wylewano na płaską, gładką płytę teflonową.

Przeprowadzona została również seria doświadczeń zmierzająca do ustalenia optymalnych wymiarów i kształtów badanych próbek, zapewniających ich niszczenie w obszarze pomiarowym, a nie w uchwytach.

Poprzez zróżnicowanie rozproszczenia ciekłego spoiwa na powierzchni płyty uzyskiwano różną grubość utwardzonego materiału. Rozprowadzone spoiwo pozostawiano na powietrzu aż do przejścia ze stanu ciekłego w stan plastyczny, a

następnie wycinano próbki za pomocą wykrojnika odwzorowującego przyjęty kształt próbki. Schemat próbki do badania wytrzymałości σ_K przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Schemat próbki do badań wytrzymałości kohezyjnej σ_K spoiwa
Fig. 1. Schematic representation of sample for the determination of cohesive strength σ_K of the binder

Próbki starano się wyciąć z materiału o najmniejszej ilości widocznych defektów strukturalnych lub (w przypadku pewnych gatunków szkła wodnego) z miejsc, w których porowatość rozłożona była równomiernie w całej objętości materiału. Sporządzone próbki przechowywano w eksykatorze.

2.2.2. Metodyka badania siły rozciągającej F_K

Wytrzymałość kohezyjna σ_K spoiw oznaczana była w oparciu o pomiar siły rozciągającej F_K i powierzchni przełomu S_K .

Przed przystąpieniem do pomiaru siły F_K badano kinetykę ubytku masy Δm (charakteryzującą w przybliżeniu kinetykę utwardzania) dla czterech spoiw. Badanie to miało na celu ustalenie optymalnych czasów utwardzania w danych warunkach pomiarowych (temperatury i wilgotności otoczenia) zapewniających minimalizację rozrzutów pomierzonych wartości F_K . Badania kinetyki ubytku spoiw prowadzono za pomocą wagi analitycznej z dokładnością odczytu $\pm 0,0001$ g. Odczyty Δm prowadzono do czasu, po którym zmiana masy (pomiędzy kolejnymi odczytami) była nie większa niż $\pm 0,003$ g. Do badania użyto specjalnie przygotowanego naczynka teflonowego zapewniającego małą grubość oraz stałą powierzchnię swobodną ($S_W = 3,08 \times 10^{-4}$ m²) tężejącego spoiwa.

Po ustaleniu optymalnego czasu utwardzania próbki poddawano sile rozciągającej F_K za pomocą aparatu do badania sił adhezji i kohezji [6], stosując stałą prędkość przemieszczania ruchomego uchwytu $V = 1$ mm/min. Maksymalna wartość siły F_K odczytywana była ze sterownika aparatu z dokładnością 0,05 N. W przypadku gatunków szkła wodnego o mniejszej wytrzymałości σ_K odczyty dokonywane były ze wskazań elektronicznej wagi laboratoryjnej z dokładnością $\pm 0,1$ g. W celu zwiększenia dokładności odczytu siły niszczącej wykonany został uchwyt do próbki spoczywający nieruchomo na wadze.

Powierzchnię przełomu próbki S_K określano po jej zniszczeniu jako iloczyn:

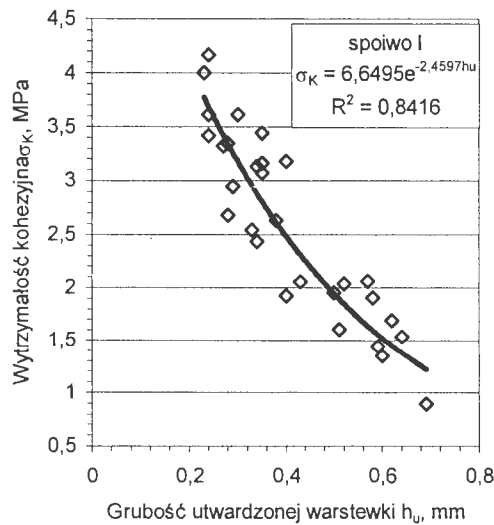
$$S_K = h_u \times d_u$$

gdzie: - h_u jest średnią grubością utwardzonej próbki zmierzona śrubą mikrometryczną z dokładnością $\pm 0,01$ mm,

- d_u jest szerokością przełomu zmierzona suwmiarką z dokładnością $\pm 0,1$ mm.

2.3. Wyniki badań i dyskusja

Wyniki badań wytrzymałości kohezyjnej σ_K spoiw, przedstawiono na przykładzie spoiw zawierających szkło wodne, sporządzone dwoma metodami: szkło wodne modyfikowane o $M = 1,95$ i $\rho = 1500$ kg/m³ (spoiwo I - rys. 2) oraz szkło wodne wytapiane o $M = 2,30$ i $\rho = 1500$ kg/m³ (spoiwo II - rys. 3).



Rys. 2. Wpływ grubości utwardzonej warstwy spoiwa h_u na wytrzymałość kohezyjną σ_K .

Skład spoiwa (w częściach wagowych): szkło wodne modyfikowane – 100; flodur 1 – 15; moduł $M = 1,95$; gęstość $\rho = 1500$ kg/m³; temperatura otoczenia ok. 25°C; prędkość obciążania $V = 1$ mm/min

Fig. 2. Thickness of the hardened binder layer h_u vs cohesive strength σ_K . Binder composition (in parts by weight): modified sodium silicate - 100; flodur 1 - 15; modulus $M = 1.95$; density $\rho = 1500$ kg/m³; ambient temperature of about 25°C; loading rate $V = 1$ mm/min

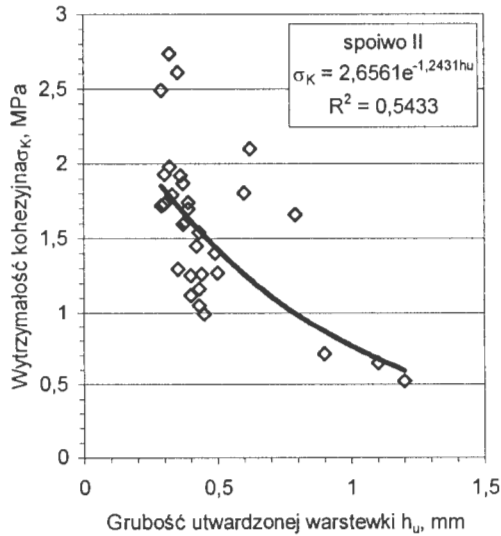
Badania siły rozciągającej F_K przeprowadzono ze stałą prędkością obciążania $V = 1$ mm/min w zakresie wartości siły F_K [0,60–8,00 N], dla utwardzonych próbek o grubości h_u [0,14–1,30 mm]. Łączna liczba przebadanych próbek sporządzonych z czterech spoiw

wynosiła 188, z czego do aproksymacji funkcyjnej wybrano próbki spełniające określone warunki sposobu zniszczenia próbki.

Celem zminimalizowania rozrzutów wyników siły F_K zbadano kinetykę ubytku masy: $\Delta m = f(t)$ dla badanych spoiw.

Stwierdzono, że największy ubytek masy próbki następuje w początkowym okresie utwardzania tj. od 1-2 godz. od momentu połączenia obydwu składników spoiwa. Natomiast całkowity zanik ubytku masy następował dopiero po 72 h i ten czas utwardzania zastosowano podczas sporządzania próbek do badania siły F_K .

Jak wynika z przedstawionych na rysunkach 2 i 3 zależności: $\sigma_K = f(h_u)$, wzrost grubości h_u utwardzanego spoiwa powoduje spadek wytrzymałości kohezyjnej σ_K . Wyniki aproksymowano empiryczną zależnością o formule wykładniczej $\sigma_K = A \cdot e^{-B \cdot h_u}$, spełnioną w badanym zakresie h_u [0,2–1,2 mm].



Rys.3. Wpływ grubości utwardzonej warstewki spoiwa h_u na wytrzymałość kohezyjną σ_K . Skład spoiwa (w częściach wagowych): szkło wodne wytapiane – 100; fiodur I – 15; moduł $M = 2,30$; gęstość $\rho = 1500 \text{ kg/m}^3$; temperatura otoczenia ok. 25°C ; prędkość obciążania $V = 1 \text{ mm/min}$
 Fig.3. Thickness of the hardened binder layer h_u vs cohesive strength σ_K . Binder composition (in parts by weight) : fused sodium silicate - 100; fiodur I - 15; moduł $M = 2,30$; density $\rho = 1500 \text{ kg/m}^3$; ambient temperature of about 25°C ; loading rate $V = 1 \text{ mm/min}$

Szczegółowe zależności empiryczne dla spoiwa I i II są następujące:

$$\sigma_K = 6,6495 \cdot e^{-2,4597 \cdot h_u}, \text{ współczynnik korelacji } R^2 = 0,8416 \text{ (spoiwo I),} \quad (1)$$

$$\sigma_K = 2,6561 \cdot e^{-1,2431 \cdot h_u}, \text{ współczynnik korelacji } R^2 = 0,5433 \text{ (spoiwo II)}, \quad (2)$$

Zgodnie z definicją wytrzymałości kohezyjnej odpowiada ona wytrzymałości niezdefektowanego materiału. Prawdopodobieństwo wystąpienia defektów w strukturze materiału jest mniejsze w próbce o mniejszej objętości [7]. Matematycznie odpowiada ona granicy, do której zmierza funkcja $\sigma_K = f(h_u)$, gdy grubość warstewki h_u zmierza do zera. Można ją zatem utożsamiać z wartością stałej A zależności (1) i (2). Z porównania aproksymowanych zależności (1) i (2) wynika, że większą wytrzymałość σ_K ma modyfikowane szkło wodne o $M = 1,95$ i $\rho = 1500 \text{ kg/m}^3$ w porównaniu ze szkłem wodnym wytapianym o $M = 2,30$ i $\rho = 1500 \text{ kg/m}^3$.

Odstępstwa od teoretycznego przebiegu zależności $\sigma_K = f(h_u)$ spowodowane są:

- defektami strukturalnymi – porowatością próbki spowodowaną zachodzącą reakcją chemiczną,
- naprężeniami skurczowymi wywołanymi znacznym skurczem tężącego materiału (zwłaszcza grubych próbek),
- wpływem warunków otoczenia (temperatury i wilgotności otoczenia).

3. Zasadnicze wnioski

Badania wytrzymałości na rozciąganie (kohezyjnej) (σ_K) utwardzonych próbek szkła wodnego, w skład których wchodziło: 100 części wagowych szkła wodnego (o różnych wartościach modułu (M) i gęstości (ρ)) i 15 części wagowych floduru I, wykazały:

1. Znaczny wpływ warunków utwardzania materiału tj. temperatury (t_{ot}) i wilgotności względnej (W_w) otoczenia oraz czasu utwardzania (τ) na wytrzymałość σ_K . Przy zachowaniu stałości parametrów t_{ot} i W_w wytrzymałość σ_K zależy od czasu utwardzania (τ), charakterystycznego dla danego gatunku szkła wodnego; dla spoiw I i II wynosi on powyżej 72 h.
2. Przeprowadzone badania umożliwiły ustalenie charakteru zależności pomiędzy wytrzymałością σ_K i grubością próbki w stanie utwardzonym (h_u):

$$\sigma_K = A \cdot e^{-B \cdot h_u} \quad (1)$$

Zgodnie z uzyskanymi zależnościami, graniczna wartość σ_K dla spoiwa I zawierającego szkło wodne modyfikowane o $M = 1,95$ i $\rho = 1500 \text{ kg/m}^3$ wynosi ok. 6,65 MPa, natomiast wartość ta dla spoiwa II zawierającego szkło wodne wytapiane o $M = 2,30$ i $\rho = 1500 \text{ kg/m}^3$ wynosi ok. 2,66 MPa.

Literatura

1. Lewandowski J.L.: Tworzywa na formy odlewnicze. Wyd. „Akapit”, Kraków 1997.
2. Gőerlich E.: Chemia krzemianów. Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa 1957.
3. Houwink R., Solomon G.: Adhesion and Adhesives, Elsevier Publishing Company, Amsterdam-London-N.York, vol. 1, 1965.
4. Baliński A.: Charakterystyczne parametry struktury spoiw krzemianowych, Biuletyn Instytutu Odlewnictwa, 1999, nr 1, s. 19–24.

5. Hutera B., Lewandowski J.L., Smyksy K.: Metodyka pomiaru właściwości kohezyjnych spoiw organicznych, podzlecenie Instyt. Odl. praca badawcza AGH nr 1.170.79, Kraków 1994.
6. Lewandowski J.L., Smyksy K., Hutera B.: Opracowanie założeń konstrukcyjnych aparatu do oznaczania sił adhezji i kohezji, praca n-b AGH nr 1.170.140.
7. Bikerman J.J.: The Science of Adhesive Joints, Acad. Press, New York – London 1961.

Praca zrealizowana w ramach projektów badawczych KBN 7 T08B 001 13 oraz 7 T08B 022 14

Recenzował: prof. dr hab. inż. Jan Lech Lewandowski