

**BADANIA KORELACJI POMIĘDZY RODZAJEM I ILOŚCIĄ MODYFIKATORA  
A PRZEMIANAMI WYSOKOTEMPERATUROWYMI I WYTRZYMAŁOŚCIĄ  
RESZTKOWĄ MAS Z UDZIAŁEM MODYFIKOWANYCH KRZEMIANÓW SODU**

**INVESTIGATIONS OF A CORRELATION BETWEEN THE TYPE AND AMOUNT  
OF MODIFIER, HIGH-TEMPERATURE TRANSFORMATIONS AND RESIDUAL  
STRENGTH OF SANDS WITH MODIFIED SODIUM SILICATES**

*Irena Izdebska-Szanda\**

*\* Instytut Odlewnictwa, ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków, Polska*

**Streszczenie**

*W artykule przedstawiono wyniki badań wysokotemperaturowych modyfikowanych próbek uwodnionego krzemianu sodu i mas z jego udziałem. Określony został wpływ dodatków morfoaktywnych jako modyfikatorów uwodnionego krzemianu sodu, na właściwości (kohezyjno-adhezyjne) technologiczne mas formierskich wykonanych z udziałem tego spoiwa, określone w podwyższonych temperaturach, w aspekcie poprawy wybijałości tych mas z odlewu. W wyniku badań wytypowany został najkorzystniejszy pod tym względem dodatek morfoaktywny.*

*Słowa kluczowe: uwodniony krzemian sodu, modyfikacja, przemiany temperaturowe i fazowe, wytrzymałość resztkowa*

**Abstract**

*The article presents the results of high-temperature investigations of the modified samples of hydrated sodium silicate and of the sand mixtures with an addition of this compound. To improve the knocking out properties of these sands when poured with molten metal, the effect of morphotoactive additives used as modifiers of the hydrated sodium silicate on the high-temperature technological (cohesive-adhesive) properties of moulding sands prepared with an addition of this binder was determined. As a result of the investigations, an optimum addition of the morphotoactive agent was selected.*

*Key words: hydrated sodium silicate, modification, temperature and phase transformations, residual strength*

## Wstęp

Rosnące wymagania ekologiczne i względy ekonomiczne powodują, że po latach wypierania spoiw nieorganicznych (których głównym przedstawicielem jest szkło wodne sodowe) przez żywice syntetyczne, wzrasta zainteresowanie przemysłu odlewniczego tymi spoiwami, jako materiałami tanimi i nietoksycznymi. Ograniczeniem przy szerokim stosowaniu spoiw nieorganicznych jest gorsza wybijalność mas z ich udziałem, mała podatność i związana z tym gorsza regenerowalność. Dlatego wiele ośrodków naukowo-badawczych prowadzi prace nad modyfikacją chemiczną uwodnionego krzemianu sodu (szkła wodnego), ukierunkowane między innymi na poprawę ich wybijalności i obniżenie udziału w masie.

Wiadomo, że lepsze właściwości wiążące spoiw organicznych wynikają z obecności w nich grup funkcyjnych. Dlatego w Instytucie Odlewnictwa do badań nad modyfikacją szkła wodnego zastosowano dodatki organofunkcyjne typu polimerów i kopolimerów akrylowych, polialkoholi winylu, regulujące morfologię produktu końcowego, które mają zapewnić zarówno lepsze właściwości technologiczne mas, jak i pozwolić na obniżenie udziału spoiwa w masie [1,2].

Modyfikatory przyspieszają proces roztwarzania szkliva, sprzyjają powstawaniu silniejszych wiązań adhezyjnych, zwiększają wytrzymałość kohezyjną i zmniejszają kruchość powstałej masy. Ich wprowadzenie do uwodnionego krzemianu sodu może zwiększyć skuteczność jego działania jako spoiwa i zmniejszyć jego zużycie [3,4].

Jednym z problemów dotyczących modyfikacji szkła wodnego jest jego zachowanie się w podwyższonych temperaturach. Ma to istotne znaczenie przy wybijaniu mas formierskich – zbyt wysoka wytrzymałość masy, tzw. wytrzymałość resztkowa, po jej ochłodzeniu do temperatury usuwania odlewów z formy i rdzeni z odlewów utrudnia wykonywanie tych operacji technologicznych. Wybijalność mas formierskich jest z kolei istotnym czynnikiem warunkującym możliwości regeneracji.

Dlatego jednym z celów, jakie musi spełnić modyfikowane spoiwo jest zapewnienie mniejszej wytrzymałości resztkowej form i rdzeni w zakresie temperatur 300÷1200°C w celu zmniejszenia wartości pracy związanej z usuwaniem masy formierskiej i rdzeniowej z wykonanych odlewów.

Masa formierska zawierająca spoiwo krzemianowe o korzystnej charakterystyce przemian fazowych i termicznych pozwoli na poprawę efektywności procesu regeneracji osnowy ziarnowej oraz zmniejszenie ilości odpadów poregeneracyjnych.

Dotychczasowe badania parametrów wytrzymałościowych mas z udziałem szkła wodnego potwierdzają zasadność jego modyfikacji chemicznej dodatkami organofunkcyjnymi [5,6].

## Materiały stosowane w badaniach

Do badań wysokotemperaturowych żeli krzemionkowych i mas z udziałem modyfikowanych spoiw wytypowano trzy rodzaje modyfikowanego krzemianu sodu.

Jako modyfikatory zastosowane zostały:

- polialkohol winylowy – Winakol (alkohol poliwinylowy w postaci stałej),
- polioctan winylu – Winacet DP 50/00
- osakryl VA (dyspersja wodna kopolimeru octanu winylu z estrem winylowym).

Wytwarzanie szkła wodnego odbywało się poprzez rozpuszczanie szklwiwa w procesie autoklawizacji (z późniejszą korektą modułu) i następnie jego zatężanie do uzyskania odpowiedniej gęstości. Modyfikację prowadzono przed etapem zatężania, wprowadzając do uśrednionego roztworu szkła wodnego, o skorygowanym module na poziomie 2,0, czynniki morfoaktywne w ilościach: 0,1, 0,5 i 1,0% w stosunku do sumy tlenków ( $\text{Na}_2\text{O} + \text{SiO}_2$ ).

W wyniku przeprowadzonej modyfikacji uzyskano dziewięć próbek spoiw modyfikowanych oznaczonych kolejno symbolami: C1-0,1, C1-0,5, C1-1,0, C3-0,1, C3-0,5, C3-1,0, C6-0,1, C6-0,5 i C6-1,0. W badaniach stosowano również niemodyfikowany chemicznie krzemian sodu SR.

Jako czynnik wiążący przy tworzeniu żeli krzemionkowych do badań wysokotemperaturowych i do sporządzania mas formierskich stosowany był dwuocian glikolu etylenowego znany pod handlową nazwą flodur 1.

Przy wykonywaniu mas formierskich z udziałem modyfikowanych krzemianów sodu stosowano piasek kwarcowy „Szcakowa” 1K, o frakcji głównej 0,20/0,40/0,32 i zawartości lepiszcza 0,02%.

## Badania przemian fazowych i temperaturowych żeli krzemionkowych

Dla określenia charakteru oddziaływania modyfikatora na przemiany temperaturowe i fazowe żeli krzemionkowych wykonywane były w temperaturze otoczenia próbki żeli uzyskane w wyniku reakcji dwuocianu glikolu etylenowego (flodur-1) z modyfikowanymi chemicznie uwodnionymi krzemianami sodu C1-0,1, C1-0,5, C1-1,0, C3-0,1, C3-0,5, C3-1,0, C6-0,1, C6-0,5 i C6-1,0 oraz niemodyfikowanym chemicznie uwodnionym krzemianem sodu SR.

Przy przygotowywaniu próbek niezbędne było usunięcie wody wolnej i zewnętrznie związanej. Dla uzyskania niezakłóconego obrazu przemian fazowych zachodzących w kompozycji wiążącej, przy przygotowywaniu próbek do badań niezbędne było usunięcie, poprzez obróbkę termiczną w temperaturze 300°C, wody wolnej i zewnętrznie związanej [7].

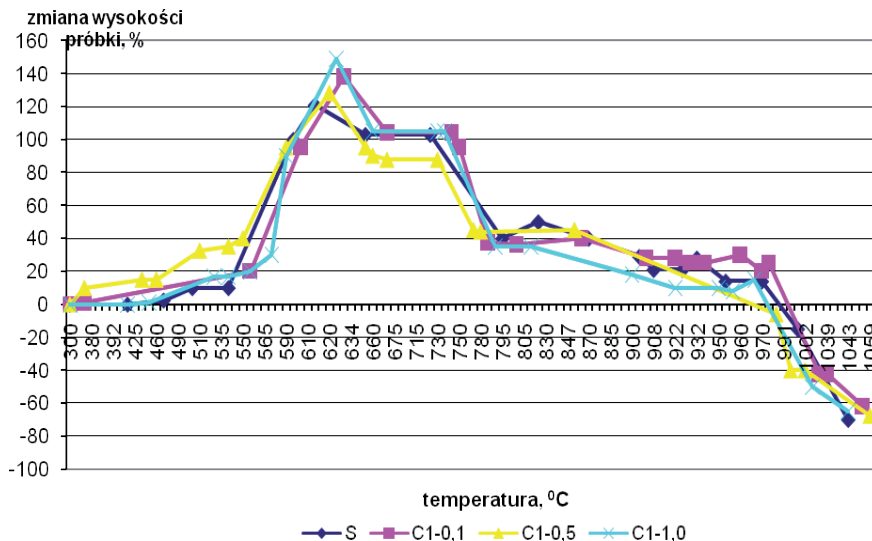
Po wystudzeniu i rozdrobieniu żeli w moździercu ceramicznym wykonywano próbki o wymiarach  $\varnothing 3,0 \times 3,0$  mm. Tak przygotowane próbki poddawane były działaniu wysokich temperatur i oznaczane były ich zmiany objętościowe w funkcji temperatury.

Dla określenia charakterystycznych temperatur przemian fazowych badanych żeli zastosowano urządzenie PR-25/1750, zwane mikroskopem wysokotemperaturowym, będące skomputeryzowanym stanowiskiem pomiarowo-badawczym do automatycznego określania charakterystycznych przemian fazowych popiołów, nie mających ściślego odniesienia do badanego materiału, jakim jest żel uwodnionego krzemianu sodu. W związku z tym zastosowano odmienną interpretację uzyskanych wyników badań przemian fazowych zachodzących w żelu uwodnionego krzemianu sodu.

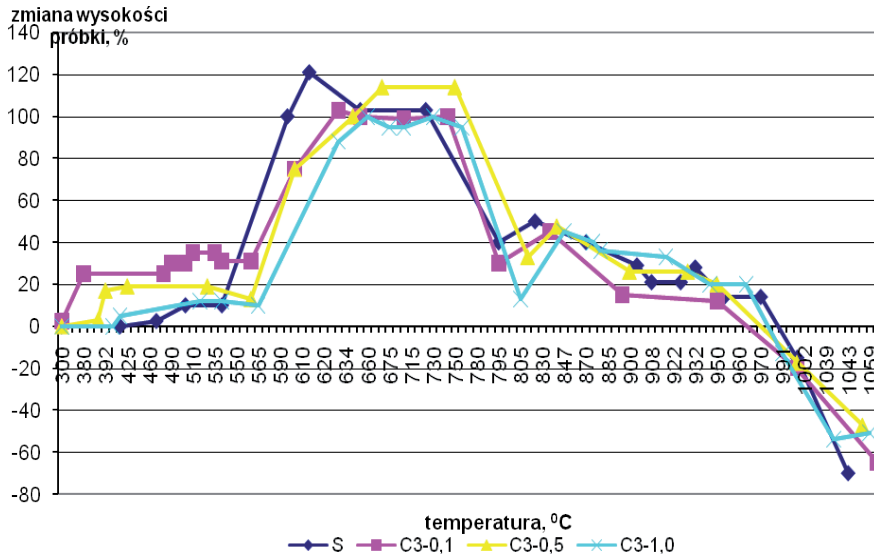
W badaniach zastosowano prędkość grzania próbek wynoszącą  $5^{\circ}\text{C}/\text{minutę}$  oraz rejestrację obrazu co  $1,5^{\circ}\text{C}$ .

Wyniki pomiarów rejestrowane były w komputerze i w formie wydruków, przedstawiających wpływ temperatury nagrzewania próbki żelu krzemionkowego na zmianę jej wysokości i ilustrujących zmiany kształtu próbki żelu krzemionkowego w temperaturze zbliżonej do temperatury charakterystycznych przemian temperaturowych i fazowych żelu krzemionkowego.

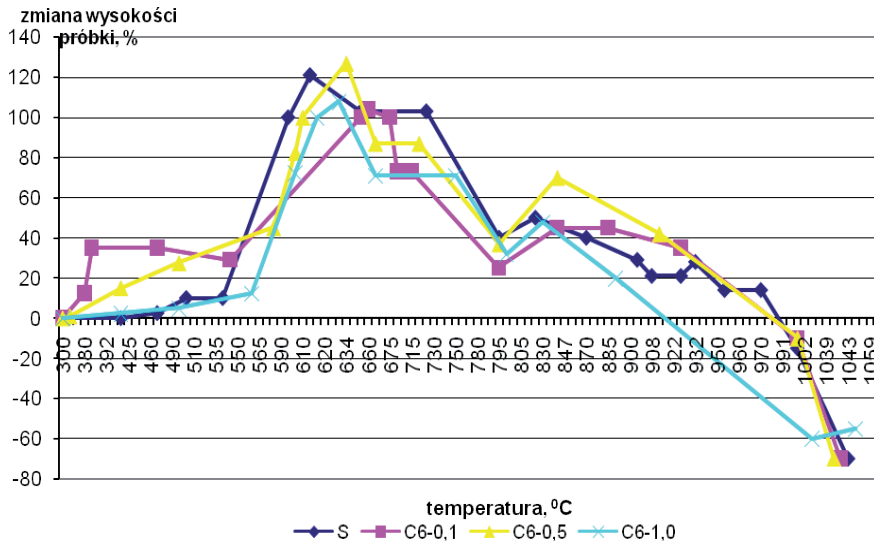
W oparciu o protokoły z badań, dla każdego rodzaju zastosowanego modyfikatora wykonane zostały wykresy (od 1 do 3), przedstawiające wpływ temperatury nagrzewania próbek niemodyfikowanego i modyfikowanych żeli krzemionkowych na zmianę ich wysokości wyrażoną w procentach.



Rys. 1. Wpływ temperatury nagrzewania próbek żelu krzemionkowego niemodyfikowanego SR i żeli modyfikowanych serii C1 na zmianę ich wysokości



Rys. 2. Wpływ temperatury nagrzewania próbek żelu krzemionkowego niemodyfikowanego SR i żeli modyfikowanych serii C3 na zmianę ich wysokości



Rys. 3. Wpływ temperatury nagrzewania próbek żelu krzemionkowego niemodyfikowanego SR i żeli modyfikowanych serii C6 na zmianę ich wysokości

W oparciu o wyniki pomiarów i przedstawione powyżej wykresy, można stwierdzić, że:

- Próbką żelu krzemionkowego, powstałego w wyniku reakcji uwodnionego krzemianu sodu SR i dwuoctanu glikolu etylenowego jest wymiarowo stabilna w zakresie temperatur od 300 do 475°C i tylko nieznacznie wzrasta do temperatury 540°C. Duża sztywność żelu w tym zakresie temperatur wskazuje na możliwość stopniowej relaksacji powstających naprężeń, której efektem jest powstawanie siatki mikropęknięć w całej objętości żelu krzemionkowego.
- Wyraźny wzrost objętości żelu z krzemianem niemodyfikowanym SR następuje w zakresie temperatur od 540 do 615°C osiągając wartość o 121% wyższą od wyjściowej, po czym spada do wartości 103% w temperaturze 650°C i utrzymuje się na niezmiennym poziomie przez około 75°C. Po przekroczeniu temperatury 725°C, wysokość próbki maleje, by ponownie wzrosnąć, ale już tylko o 50% w stosunku do wysokości wyjściowej.
- Podobny przebieg w początkowym zakresie temperatur wykazują żele krzemionkowe zawierające 1,0% modyfikatora C1, C3 i C6. Dla żelu C1-1,0 wysokość próbki pozostaje praktycznie bez zmiany w zakresie temperatur od 300 do 455°C, dla żelu C3-1,0 – do temperatury 395°C, a dla żelu C6-1,0 – do temperatury 400°C.
- Najbardziej burzliwy przebieg przemian temperaturowych objawiających się zmianą objętości (wysokości) próbki w początkowym zakresie mierzonych temperatur wykazują żele krzemionkowe zawierające 0,1 i 0,5% modyfikatora C3 oraz 0,1% modyfikatora C6. Może to być związane z początkiem rozkładu termicznego sieci IPN, przy równoczesnej dużej sztywności żelu.
- Wyraźny wzrost objętości żelu krzemionkowego występuje:
  - dla krzemianu C1-0,1 w zakresie temperatur od 555 do 630°C osiągając wartość o 138% wyższą od wyjściowej, po czym spada do wartości 104% w temperaturze 670°C i utrzymuje się na niezmiennym poziomie przez około 70°C,
  - dla krzemianu C1-0,5 w zakresie temperatur od 560 do 620°C osiągając wartość o 128% wyższą od wyjściowej, po czym spada do wartości ok. 90% w temperaturze 660°C i utrzymuje się na niezmiennym poziomie przez około 70°C,
  - dla krzemianu C1-1,0 w zakresie temperatur od 555 do 628°C osiągając wartość o 149% wyższą od wyjściowej, po czym spada do wartości 103% w temperaturze 650°C i utrzymuje się na niezmiennym poziomie przez około 75°C,
  - dla krzemianu C3-0,1 w zakresie temperatur od 560 do 630°C osiągając wartość o ok. 100% wyższą od wyjściowej i utrzymuje się na niezmiennym poziomie przez około 90°C,
  - dla krzemianu C3-0,5 w zakresie temperatur od 560 do 670°C osiągając wartość o 114% wyższą od wyjściowej i utrzymuje się na niezmiennym poziomie przez około 80°C,
  - dla krzemianu C3-1,0 w zakresie temperatur od 565 do 660°C osiągając wartość o 95-100% wyższą od wyjściowej i utrzymuje się na niezmiennym poziomie przez około 95°C,

- dla krzemianu C6-0,1 w zakresie temperatur od 545 do 660°C osiągając wartość o 104% wyższą od wyjściowej, po czym spada do wartości 73% w temperaturze 695°C i utrzymuje się na niezmiennym poziomie przez około 20°C,
- dla krzemianu C6-0,5 w zakresie temperatur od 570 do 634°C osiągając wartość o 127% wyższą od wyjściowej, po czym spada do wartości 87% w temperaturze 665°C i utrzymuje się na niezmiennym poziomie przez około 55°C,
- dla krzemianu C6-1,0 w zakresie temperatur od 560 do 630°C osiągając wartość o 108% wyższą od wyjściowej, po czym spada do wartości 71% w temperaturze 665°C i utrzymuje się na niezmiennym poziomie przez około 85°C.
- Największy wzrost wysokości próbki obserwuje się dla spoiwa C1-1,0 (wzrost o 149%).
- W przypadku krzemianów modyfikowanych serii C3 nie obserwuje się bardzo wyraźnego pików, a wysokość próbki po osiągnięciu wartości maksymalnej nie ulega zmianie.
- Maksymalny wzrost objętości żelu krzemionkowego pomiędzy około 600 do 750°C dla wszystkich badanych próbek może świadczyć o rozkładzie termicznym związków organicznych pochodzących z modyfikatorów, z reakcji uwodnionego krzemianu sodu i dioctanu glikolu etylenowego (octanu sodu) jak i produktów hydrolizy dwuoctanu glikolu etylenowego, które nie uległy przereagowaniu z uwodnionym krzemianem sodu.
- Najmniejsze procentowo zmniejszenie wysokości próbki, w zakresie temperatur od 780 do 810°C, przed drugim maksimum obserwuje się dla krzemianu niemodyfikowanego SR i krzemianu C1-0,1. Można się spodziewać, że w tym zakresie temperatur będą one miały najwyższą wytrzymałość.
- Wyraźne drugie maksimum występujące po gwałtownym spadku objętości próbek, można zaobserwować dla żeli krzemionkowych zawierających modyfikatory z grupy C3 i C6. Może to być spowodowane dalszym wydzielaniem się gazowych produktów rozkładu termicznego. Zjawisko to prawie nie występuje w przypadku żeli krzemionkowych modyfikowanych serii C1.

## **Badania wytrzymałości resztkowej mas formierskich z nowymi rodzajami szkła wodnego**

Masy formierskie do badania zmian wytrzymałości w podwyższonych temperaturach wykonywano w oparciu o następujący skład (cz.wag):

osnowa ziarnowa	100
uwodniony krzemian sodu	2,5
dioctan glikolu etylenowego	15% w stosunku do krzemianu sodu

Zarówno materiały, jak i uzyskane próbki masy formierskiej przetrzymywano w stałych warunkach temperatury i wilgotności względnej otoczenia ( $t=18\div 19^{\circ}\text{C}$ ,  $W=35\div 38\%$ ).

Z wykonanej masy formierskiej formowano próbki do badań wytrzymałości resztkowej w podwyższonych temperaturach.

W celu określenia wyjściowych parametrów wytrzymałościowych do badań wysokotemperaturowych, równolegle wykonywano próbki do badań w warunkach otoczenia.

Masy formierskie z udziałem modyfikowanych krzemianów sodu serii C1 i C3 charakteryzują się gorszymi parametrami wytrzymałościowymi w porównaniu z masami opartymi na spoiwie niemodyfikowanym SR. Najmniejszy spadek wytrzymałości na ściskanie wystąpił przy masach ze spoiwami C1-1,0 i C3-1,0 (odpowiednio o 10 i 8%).

W przypadku uwodnionego krzemianu C6-0,5 i C6-1,0 wszystkie właściwości technologiczne wzrastają, co obrazuje wykres poniżej.

I tak:

- dla C6-0,5 wytrzymałość na ściskanie  $R_c$  rośnie o 12%, wytrzymałość na rozciąganie  $R_m$  rośnie o 13%, wytrzymałość na zginanie  $R_g$  rośnie o 30%;
- dla C6-1,0 wytrzymałość na ściskanie  $R_c$  rośnie o 14%, wytrzymałość na rozciąganie  $R_m$  rośnie o 26%, wytrzymałość na zginanie  $R_g$  rośnie o 36%.

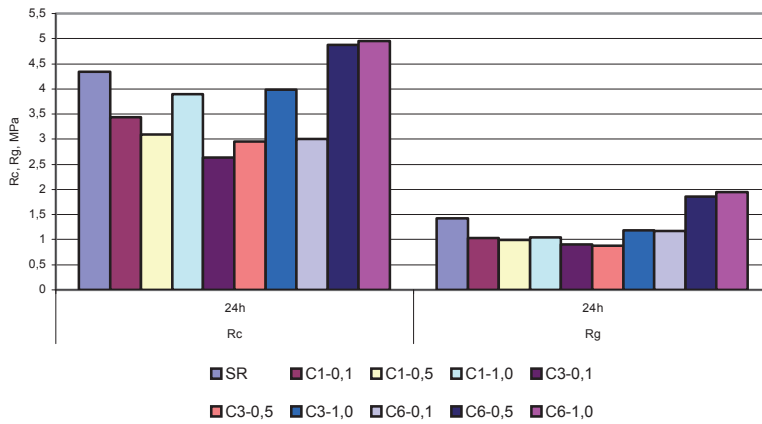
Przepuszczalność wykonywanych mas nie ulega większym zmianom.

Próbki do badań wysokotemperaturowych po upływie 24 godzin od ich wykonania poddawano wygrzewaniu przez 0,5 godziny w temperaturach charakterystycznych, wyznaczonych w trakcie badań przemian temperaturowych żeli krzemionkowych (w zakresie od  $300$  do  $1100^{\circ}\text{C}$ ). Jako urządzenie grzewcze stosowano piec PK-9/1300 wyposażony w mikroprocesorowy regulator temperatury o działaniu ciągłym PRT 911, zapewniający dokładność regulacji temperatury w punkcie  $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ .

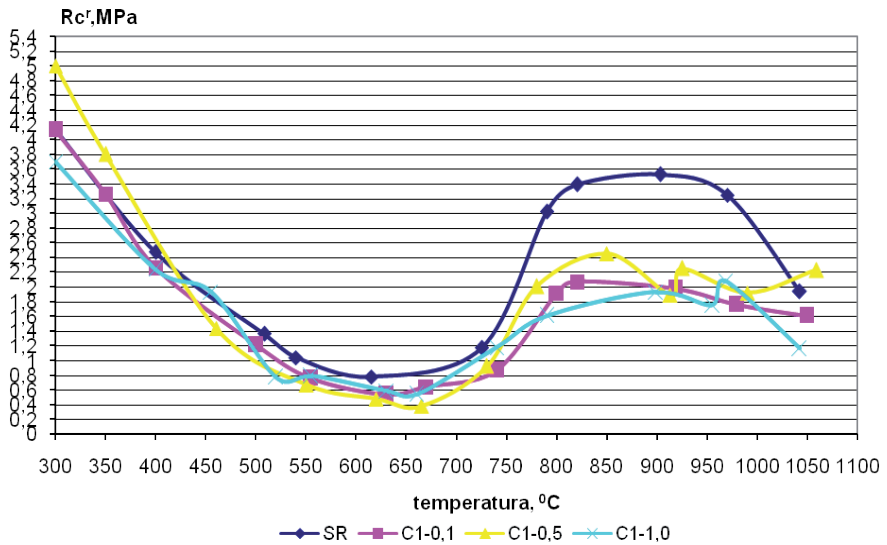
Przyjęty czas wygrzewania próbek zapewniał równomierne przegrzanie próbek w całej objętości.

Po założonym czasie wygrzewania próbki usuwano z komory pieca i studzono do momentu osiągnięcia przez nie temperatury otoczenia, a następnie określano ich wytrzymałość na ściskanie za pomocą aparatu LRuE-2. Zmiany wytrzymałości resztkowej próbek badanych mas przedstawiono na wykresach 4 do 7.

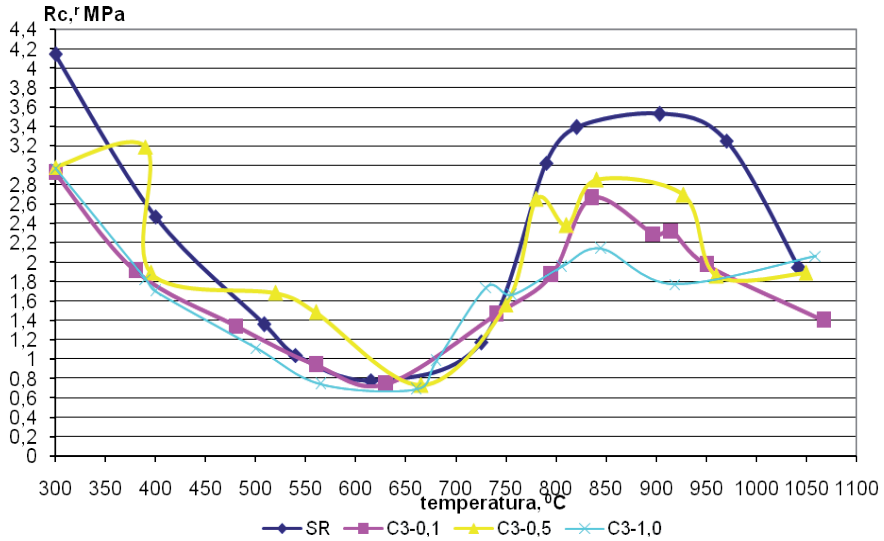




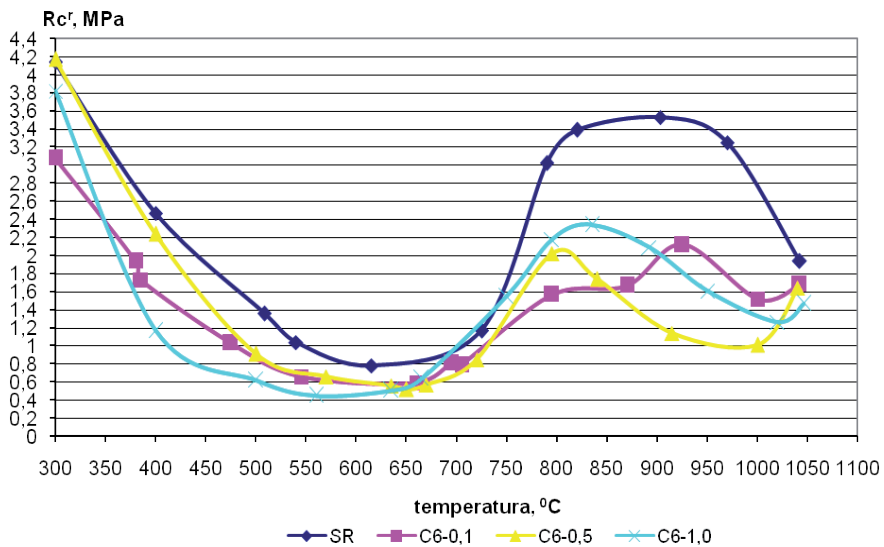
Rys. 4. Parametry wytrzymałościowe mas ze spoiwami modyfikowanymi w warunkach otoczenia



Rys. 5. Wytrzymałość resztkowa mas z udziałem niemodyfikowanego (SR) i modyfikowanych krzemianów serii C1 w wysokich temperaturach

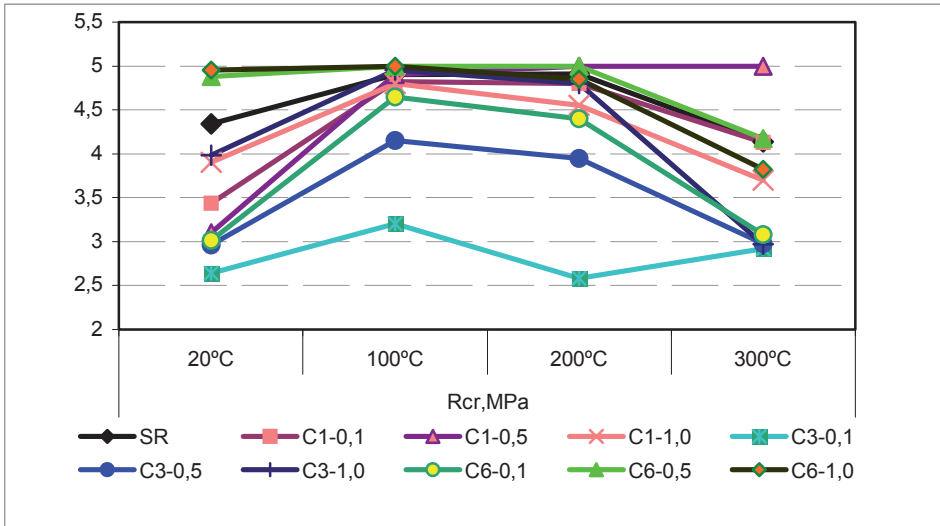


Rys. 6. Wytrzymałość resztkowa mas z udziałem niemodyfikowanego (SR) i modyfikowanych krzemianów serii C3 w wysokich temperaturach



Rys. 7. Wytrzymałość resztkowa mas z udziałem niemodyfikowanego (SR) i modyfikowanych krzemianów serii C6 w wysokich temperaturach

Ponieważ badania żeli krzemionkowych wykonywane były w temperaturach powyżej 300°C, przeprowadzono również badania wytrzymałości badanych mas w temperaturach od 100 do 300°C. Wyniki tych badań przedstawia wykres poniżej.



Rys. 8. Wytrzymałość mas z udziałem niemodyfikowanego (SR) i modyfikowanych krzemianów sodu w temperaturach od 20 do 300°C

W oparciu o wyniki badań można zauważyć, że w zakresie temperatur 100 do 300°C wytrzymałość mas z krzemianami C6-0,5 i C6-1,0 utrzymuje się na prawie niezmiennym poziomie w zakresie temperatur od 20 do 200°C i jest wyższa niż masy ze spoiwem SR. Krzywe dla mas z krzemianami C1-0,1, C1-1,0, C3-0,5, C3-1,0 i C6-0,1 mają taki sam przebieg (charakter zmian) jak krzywa dla masy ze spoiwem niemodyfikowanym – początkowy wzrost wytrzymałości w zakresie od 20 do 100°C, a następnie stopniowy spadek w zakresie od 100 do 300°C. Nietypowy przebieg ma krzywa dla masy ze spoiwem C3-0,1 i masy C1-0,5. Najniższe parametry w całym zakresie temperatur wykazują masy z krzemianami serii C3 przy dodatku modyfikatora 0,1 i 0,5%.

W przypadku badań wysokotemperaturowych (>300°C) wytrzymałość resztkowa próbek mas formierskich osiąga wartość minimalną pomiędzy 560 a 665°C (w zależności od zastosowanego modyfikatora), po czym wzrasta, by w temperaturach pomiędzy 800 a 900°C osiągnąć wartość maksymalną (tzw. drugie maksimum).

- Dla spoiwa niemodyfikowanego SR minimum wynosi 0,78 MPa w temperaturze 615°C, a maksimum 3,53 MPa w temperaturze 903°C. Bardzo wysokie wartości wytrzymałości resztkowej (powyżej 3 MPa) utrzymuje się w zakresie temperatur od 790 do 970°C.
- Dla krzemianu sodu C1-0,1 minimum wynosi 0,54 MPa w temperaturze 630°C, a maksimum 2,07 MPa w temperaturze 820°C.
- Dla krzemianu sodu C1-05 minimum wynosi 0,38 MPa w temperaturze 665°C, a maksimum 2,45 MPa w temperaturze 850°C.

- Dla krzemianu sodu C1-1,0 minimum wynosi 0,54 MPa w temperaturze 660°C, a maksimum 1,93 MPa w temperaturze 899°C.
- Dla krzemianu sodu C3-0,1 minimum wynosi 0,74 MPa w temperaturze 630°C, a maksimum 2,66 MPa w temperaturze 835°C.
- Dla krzemianu sodu C3-05 minimum wynosi 0,73 MPa w temperaturze 665°C, a maksimum 2,65 MPa w temperaturze 780°C.
- Dla krzemianu sodu C3-1,0 minimum wynosi 0,69 MPa w temperaturze 660°C, a maksimum 2,14 MPa w temperaturze 845°C.
- Dla krzemianu sodu C6-0,1 minimum wynosi 0,59 MPa w temperaturze 630°C, a maksimum 2,12 MPa w temperaturze 925°C.
- Dla krzemianu sodu C6-05 minimum wynosi 0,66 MPa w temperaturze 570°C, a maksimum 2,02 MPa w temperaturze 795°C.
- Dla krzemianu sodu C6-1,0 minimum wynosi 0,45 MPa w temperaturze 560°C, a maksimum 2,34 MPa w temperaturze 835°C.

Najniższe wartości wytrzymałości resztkowej osiągają masy ze spoiwami modyfikowanymi serii C1 i ze spoiwem C6-1,0, ale najszybciej dolne wartości wytrzymałości resztkowej uzyskuje się stosując modyfikatory: C6-0,5 i C6-1,0.

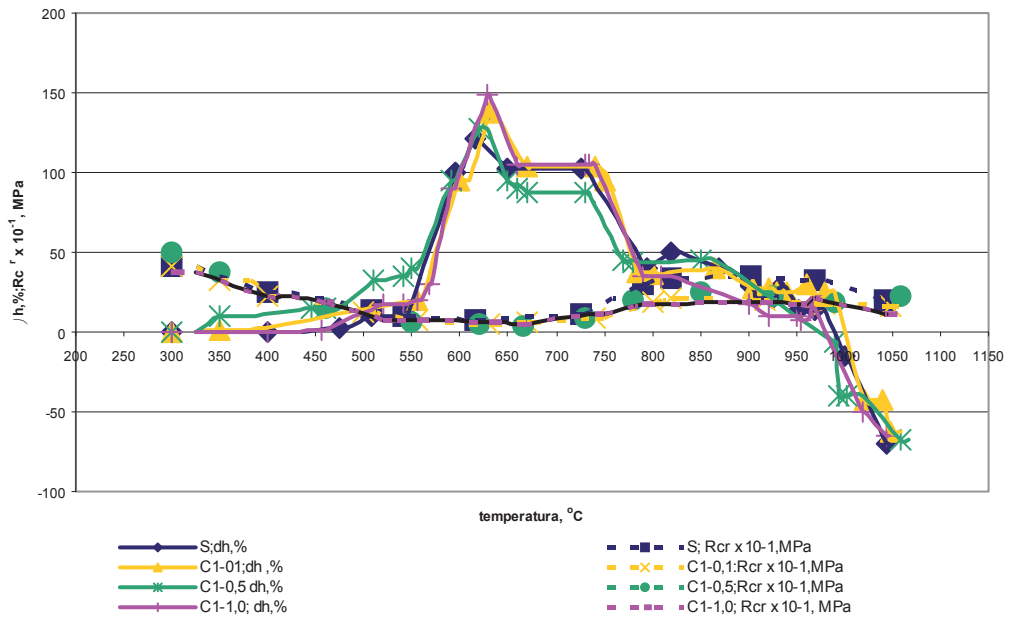
Najwyższe wartości wytrzymałości resztkowej mają próbki wykonane z masy ze spoiwem niemodyfikowanym.

Modyfikacja osakrylem (modyfikator oznaczony symbolem C6) umożliwia wzrost wytrzymałości na ściskanie  $R_c$  o 14% w stosunku do wytrzymałości mas z udziałem niemodyfikowanego uwodnionego krzemianu sodu SR, wytrzymałość na rozciąganie  $R_m$  rośnie o 26%, a wytrzymałość na zginanie  $R_g$  o 36%. Przepuszczalność masy utrzymuje się na niezmiennym poziomie.

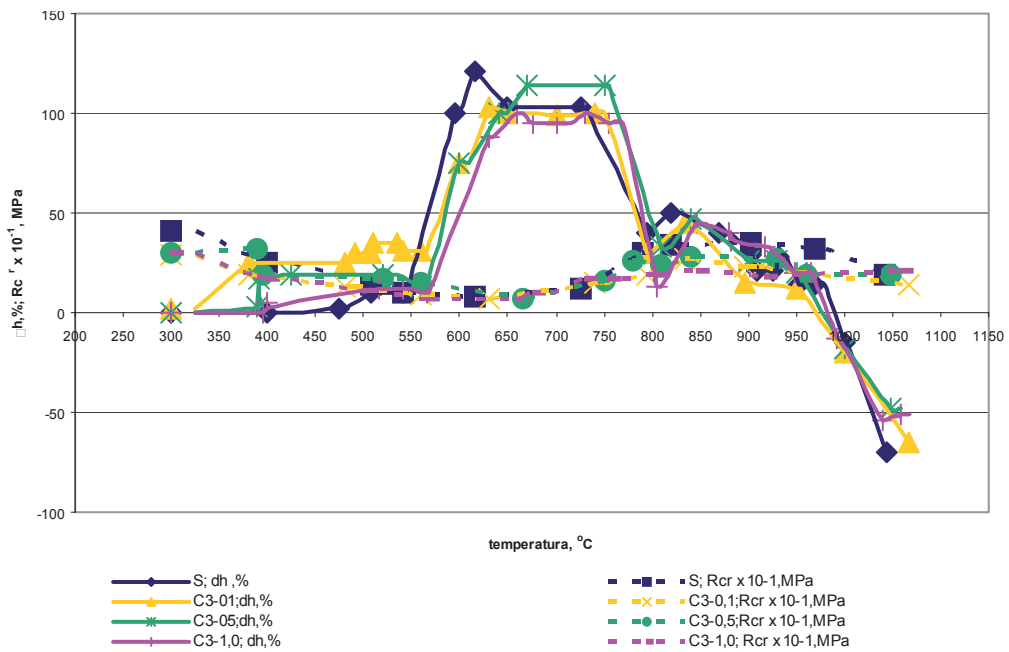
Na złożeniowych wykresach poniżej pokazano zależności zmian wysokości (objętości) próbek żeli krzemionkowych i wytrzymałości resztkowej mas w funkcji temperatury. Pokazują one, że największe zmiany objętościowe zachodzą w temperaturach, przy których wartości wytrzymałości resztkowej są minimalne. To zwiększenie wymiarów przy równoczesnym spadku wytrzymałości związane jest z wydzielaniem się fazy gazowej i w efekcie wzrostem porowatości żelu, powodując naruszenie ciągłości wiązań i zmniejszenie jego wytrzymałości.

Kolejna faza przemian związanych ze zmniejszaniem się objętości próbek, wiąże się z przemianami krystalicznymi i postępującym zjawiskiem stapiania się elementów struktury żelu.

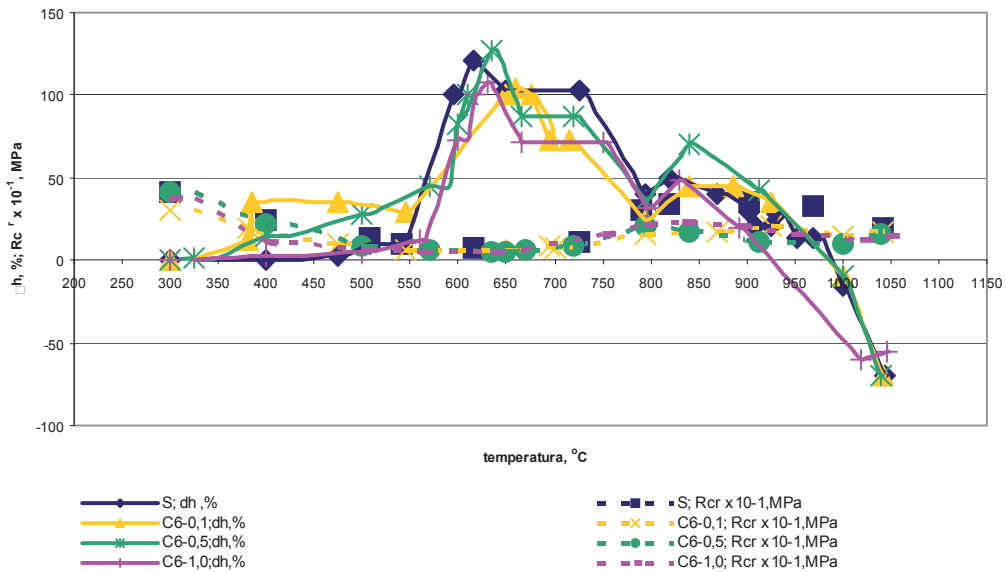
Wyraźnie niższa wytrzymałość resztkowa mas z krzemianami modyfikowanymi, szczególnie przy drugim maksimum potwierdza celowość przyjętej metody modyfikacji i jej skuteczność.



Rys. 9. Zmiany wysokości i wytrzymałości resztkowej próbek serii C1 pod wpływem temperatury



Rys. 10. Zmiany wysokości i wytrzymałości resztkowej próbek serii C3 pod wpływem temperatury



Rys. 11. Zmiany wysokości i wytrzymałości resztkowej próbek serii C6 pod wpływem temperatury

## Wnioski końcowe

- Modyfikowane uwodnione krzemiany sodu serii C1 oraz C3 charakteryzują się gorszymi właściwościami wiążącymi, natomiast uwodniony krzemian sodu C6 zawierający 0,5% i 1,0% modyfikatora posiada lepsze właściwości wiążące w porównaniu do właściwości wiążących niemodyfikowanego uwodnionego krzemianu sodu SR.
- W przypadku uwodnionego krzemianu sodu C6 zawierającego 0,5% i 1,0% modyfikatora, wartość wytrzymałości próbek mas formierskich na ściskanie, rozciąganie i zginanie jest wyższa w porównaniu do wartości wytrzymałości próbek mas formierskich wykonanych z udziałem niemodyfikowanego uwodnionego krzemianu sodu SR odpowiednio o 12% (C6-0,5) i 14% (C6-1,0), 13% (C6-0,5) i 26% (C6-1,0) oraz 30% (C6-0,5) i 36% (C6-1,0).
- Wartość przepuszczalności próbek mas formierskich ze wszystkimi badanymi rodzajami uwodnionego krzemianu sodu jest korzystna technologicznie i wynosi  $360 \div 380 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Pa s}$ .
- Najbardziej burzliwy przebieg przemian temperaturowych objawiających się zmianą objętości (wysokości) próbki w początkowym zakresie mierzonych temperatur wykazują żele krzemionkowe zawierające 0,1 i 0,5% modyfikatora C3 oraz 0,1% modyfikatora C6. Może to być związane z początkiem rozkładu termicznego sieci IPN, przy równoczesnej dużej sztywności żelu.

- Maksymalny wzrost objętości żelu krzemionkowego pomiędzy około 600 do 750°C dla wszystkich badanych próbek może świadczyć o rozkładzie termicznym związków organicznych pochodzących z modyfikatorów, z reakcji uwodnionego krzemianu sodu i dwuoctanu glikolu etylenowego (octanu sodu) jak i produktów hydrolizy dwuoctanu glikolu etylenowego, które nie uległy przereagowaniu z uwodnionym krzemianem sodu. Rozkład termiczny związków organicznych powoduje powstanie fazy gazowej i w efekcie wzrost porowatości połączony ze stopniowym wzrostem objętości, sztywnego jeszcze w tych temperaturach żelu krzemionkowego. Zjawisko to jest prawdopodobnie odpowiedzialne za naruszenie wiązań żelu krzemionkowego i zmniejszenie jego wytrzymałości. Zwiększenie rozproszenia fazy wiążącej w masach formierskich, dodatkowo powoduje zmniejszenie sił kohezji.
- Charakter zmian wytrzymałości resztkowej mas formierskich z udziałem uwodnionego krzemianu sodu C6-1,0 jest najkorzystniejszy w całym zakresie temperatur.
- Wytrzymałość resztkowa próbek mas formierskich osiąga wartość minimalną pomiędzy 560 a 665°C (w zależności od zastosowanego modyfikatora), po czym wzrasta, by w temperaturach pomiędzy 800 a 900°C osiągnąć wartość maksymalną.
- Dla spoiwa niemodyfikowanego SR minimum wynosi 0,78 MPa w temperaturze 615°C, a maksimum 3,53 MPa w temperaturze 903°C. Bardzo wysokie wartości wytrzymałości resztkowej (powyżej 3 MPa) utrzymuje się w zakresie temperatur od 790 do 970°C.
- Najniższe wartości wytrzymałości resztkowej osiągają masy ze spoiwami modyfikowanymi serii C1 i ze spoiwem C6-1,0, ale najszybciej dolne wartości wytrzymałości resztkowej uzyskuje się stosując modyfikatory: C6-0,5 i C6-1,0. Najwyższe wartości wytrzymałości resztkowej mają próbki wykonane z masy ze spoiwem niemodyfikowanym.
- Modyfikacja chemiczna uwodnionego krzemianu sodu osakrylem (uwodniony krzemian sodu C6-1,0) umożliwia wzrost wytrzymałości na ściskanie  $R_c$  próbek mas formierskich zawierających 2,5 cz.wag spoiwa o 14% w stosunku do wytrzymałości mas z udziałem niemodyfikowanego uwodnionego krzemianu sodu SR, wytrzymałość na rozciąganie  $R_m$  rośnie o 26%, a wytrzymałość na zginanie  $R_g$  o 36%. Przepuszczalność masy utrzymuje się na niezmiennym poziomie.
- Duża wartość właściwości wytrzymałościowych mas formierskich z udziałem uwodnionego krzemianu sodu C6-1,0 w temperaturze otoczenia, pozwoli na zmniejszenie jego ilości w masie formierskiej o około 20% bez ujemnego wpływu na jej właściwości technologiczne.

## Literatura

1. Jelinek P., Skuta R.: Modifikowane sodne silikaty, nova alternativa anorganických sleva-renských pojiv, Materials Engineering, Rocznik X, nr 3/2003, str. 283-286
2. Baliński A.: Modyfikacja chemiczna szkła wodnego umożliwiająca zmniejszenie wytrzyma-łości resztkowej mas formierskich, Praca nauk.-bad. IOd Kraków 2002, zlec.1013/00
3. Vaskova I., Bobok L., Sevcova M.: Suvislosti mezi fyzikalnymi charakteristikami vodneho skla a technologickimi charakteristikami formovacich a jadrovych zmesi na baze vodneho skla, Materials Engineering, Rocznik X, nr 3/2003, str. 249-252
4. Jelinek P. i in.: Modifikované alkalické silikaty, anorganická pojiva nové generace, Sleva-renství 2002 Roc. 50 cis.1 s. 16-20, (monosacharydy) Nr karty bibliograficznej: 10002
5. Baliński A., Izdebska-Szanda I.: Wpływ morfoaktywnych modyfikatorów uwodnionego krzemianu sodu na przemiany temperaturowe zachodzące w masach formierskich z tym spoiwem, Archiwum Technologii Maszyn i Automatykacji, Vol. 24, str. 19-29, Poznań czer-wiec 2004.
6. Baliński A., Stechman M., Różycka D.: Influence of modification of the sodium silicate with morphoactive agents on the mechanical properties of the moulding sands in temperatures to 9000C, Materials Engineering, Rocznik X, nr 3/2003, str. 271-274
7. Dobosz St., Major-Gabryś K.: Zjawiska powierzchniowe a wybijałość mas ze szkłem wodnym, Archiwum Technologii Maszyn i Automatykacji, Vol. 24, str. 49-56, Poznań czer-wiec 2004.
8. Izdebska-Szanda I.: Określenie przemian temperaturowych i fazowych żeli krzemionko-wych uzyskanych z nowych rodzajów modyfikowanego uwodnionego krzemianu sodu, Praca nauk.-bad. IOd Kraków 2005, zlec. 4011/00

Recenzent: dr hab. inż. Andrzej Baliński, prof. AP