

Mirosław Cholewa, Maria Dziuba-Kaluża*

Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, ul. Towarowa 7, 44-100 Gliwice, Poland

** Corresponding author. E-mail: maria.dziuba@polsl.pl*

Otrzymano (Received) 30.01.2009

KOMPOZYTY NA BAZIE POLIMERU SIARKOWEGO ZE SZKIELETOWYM WZMOCNIENIEM AISi

Przedstawiono metodę wykonania kompozytowych elementów zbudowanych z zamkniętych odlewów szkieletowych ze stopów AISi z wypełnieniem polimerowo-ceramicznym. Wypełnienie polimerowe stanowiła polimerowa osnowa SULCEM[®] z ziarnistym wypełnieniem mineralnym, dając polimerowy, siarkowy beton SULBET[®]. Wzmacniające próbne odlewy szkieletowe wykonano w zmiennych warunkach technologicznych: temperatura zalewania 983 oraz 1013 K, temperatura formy 293 oraz 333 K przy stałej wysokości układu wlewowego na poziomie 265 mm. W celu określenia wytrzymałości na ściskanie przeprowadzono badania na próbkach z odlewu kompozytowego, z betonu polimerowego oraz na próbkach z samego szkieletu aluminiowego. Zaobserwowano liniową zależność naprężenia ściskającego od odkształcenia względnego dla próbek z kompozytu oraz z osnowy polimerowej. Próbkę z polimerowego betonu siarkowego pod działaniem maksymalnej siły ulegają pękaniu kruchemu. Natomiast w przypadku próbek z kompozytu szkielet aluminiowy ogranicza kruche pęknięcie betonu. W próbkach kompozytowych uzyskano znaczne zwiększenie wytrzymałości na ściskanie w porównaniu do próbek osnowy i wzmocnienia. Określono warunki wytwarzania odlewów próbnych szkieletowych, zapewniających korzystne własności wytrzymałościowe kształtek kompozytowych.

Słowa kluczowe: kompozyt, odlew szkieletowy, badania wytrzymałościowe

COMPOSITES ON THE BASIS SULFURIC POLYMER WITH REINFORCEMENT SKELETON AISi

In article method of manufacturing composite elements was shown. The composite elements were constructed with closed skeleton casting and polymer - ceramic filler. AlSi alloys with antimony were used for manufacturing the closed skeleton castings. Polymer warp SULCEM[®] and seediness mineral filler were created polymer, sulfuric concrete SULBET[®]. Sulfuric concrete, which was filled aluminium skeletons very good mechanical properties was characterized (for specialist solutions compression strength is $R_c = 73\div 86$ MPa, whereas bending strength is $R_g = 10\div 15$ MPa), excellent corrosion resistance, fastness to acid, fastness oil, municipal wastes resistance and very low absorbability. Al-Si alloys with antimony were used for manufacturing the reinforcement skeletons. Antimony belong to the group of chemical elements which modify structure of Al-Si alloys. Application of antimony as modifier is often unsatisfactory. In presented research antimony was applied in order to decrease surface tension of liquid alloy to minimize production of Al_2O_3 oxides on stream front and to maximize the castability of the alloy. Application antimony as a modifier of structure was assumed in the background. Reinforcement experimental castings were manufactured in variables technological conditions: range of pouring temperature 983-1013 K, temperature of mould 293-333 K and height of gating system 265 mm. The aim of researches of mechanical properties was investigated influence filler on compression strength of composite shaped. Researches of compression strength on composite samples, polymer concrete and aluminium skeleton samples were conducted. For samples of aluminium skeleton was obtained nonlinear dependence compressive stress on strain. This connected with buckling insignificant, which connectors of aluminium skeleton reinforcement were undergo during compression. Linear dependence compressive stress on strain for composite samples and polymer warp samples was observed. Polymer, sulfuric concrete samples under effect maximal stress undergo brittle cracking. However in case of samples from composite, aluminium skeleton limits brittle cracking of concrete. In composite samples obtained considerable increase of compression strength in comparison with warp and reinforcement samples. The manufacturing conditions of experimental skeleton castings which ensure profitable mechanical properties of composite shaped. Based on tests, which were performed authors deduced, that manufacturing of composite castings is possible with use of traditional casting technology, without use of expensive laboratory - devices, with applied classical gating system. The following research will aimed to increase complexity of external and internal structure casting skeleton reinforcement.

Keywords: composite, skeleton casting, strength testing

WPROWADZENIE

Głównym przedmiotem opracowania są niemonolityczne, przestrzenne konstrukcje zbudowane z symetrycznych komórek o powtarzalnej postaci geometrycz-

nej, stanowiące wzmocnienie kompozytu. Tak zwane „szkielety” wykonywano techniką odlewania. Odlewy szkieletowe ze względu na budowę można zaliczyć do

grupy materiałów niemolitycznych o komórkach otwartych. Dzięki temu stanowią także podstawę do tworzenia wielofazowych tradycyjnych odlewów o przestrzennej budowie niemolitycznej. Stwarzają możliwość kompozytowego łączenia szkieletu z osnową wypełniającą przestrzeń komórek. Dotyczy to osnów stopowych, polimerowych (z tworzyw sztucznych) oraz ceramicznych. Zastosowanie rdzeni w procesie odlewania szkieletów wymusza wytworzenie w odlewie maksymalnego prześwitu między komórkami, co ułatwiłoby usunięcie rdzenia z przestrzeni odlewu.

Technologia wytwarzania odlewów szkieletowych umożliwia uzyskanie funkcjonalnie podobnych konstrukcji materiałowych do pian metalicznych z wykorzystaniem standardowych technik odlewniczych. Jest to ważna cecha tego typu kompozytów w porównaniu z innymi obecnie produkowanymi materiałami niemolitycznymi, np. porowatymi i kompozytami na ich bazie.

Kompozytowe elementy wytworzono dzięki współpracy z firmą MARBET® WIL Sp. z o.o. W prezentowanych badaniach szkielet aluminiowy wypełniano siarkobetonem SULBET® [10]. Firma MARBET® WIL Sp. z o.o. produkuje beton polimerowy według patentu [11]. Beton SULBET® powstaje na bazie spoiwa SULCEM® oraz kruszyw naturalnych lub sztucznych. Jest to materiał termoplastyczny, który nadaje się w 100% do recyklingu i wtórnego wykorzystania. Spoiwo SULCEM® powstałe na bazie naturalnego, termoplastycznego polimeru siarki w temperaturze od 383 do 408 K przechodzi w stan ciekły, nadając się między innymi do wiązania kruszywa mineralnego [10].

Firma MARBET® WIL Sp. z o.o. przetwarza siarkę odpadową pochodzącą z instalacji odsiarczania ropy naftowej i gazu ziemnego (instalacji Clausa) na polimer siarki [10]. Proces technologiczny unieszkodliwiania odpadów prowadzony jest również według opatentowanej technologii [10], w specjalnie zaprojektowanym mieszalniku. W ten sposób nadwyżka odpadowej siarki zostaje przetworzona na polimer siarki w postaci zgranulowanej. Taka postać jest bezpieczna w składowaniu, transporcie i dalszym przetwarzaniu. Polimer siarkowy jest nierozpuszczalny w wodzie oraz słabo rozpuszczalny w dwusiarczku węgla, jest produktem stabilnym. Jest bardzo odporny na agresywne reagenty chemiczne i oleje. Można go utylizować zgodnie z obowiązującymi przepisami ochrony środowiska [10].

Beton siarkowy, którym wypełniano szkielety aluminiowe, charakteryzują bardzo dobre własności mechaniczne (dla specjalistycznych rozwiązań wytrzymałość na ściskanie sięga wartości $R_c = 73\div 86$ MPa, na zginanie $R_g = 10\div 15$ MPa), odporność na agresywne media, w tym: kwasy, sole, oleje i ścieki komunalne, doskonała odporność na korozję, bardzo niska nasiąkliwość, porównywalny współczynnik rozszerzalności liniowej z betonem wytwarzanym na bazie cementu portlandzkiego [10].

Wypełnienie szkieletów aluminiowych betonem polimerowym zastosowano w celu poprawy własności wytrzymałościowych. Stwarza to możliwość stosowania tych materiałów kompozytowych na konstrukcyjne elementy nośne. Podstawowym działaniem dla wyznaczenia technologicznych możliwości wykonania kompozytu jest opracowanie techniki wytwarzania odlewów szkieletowych o żądanej mikrostrukturze przy minimalnym jej zróżnicowaniu w objętości odlewu.

METODYKA I WYNIKI BADAŃ ODLEWÓW SZKIELETOWYCH

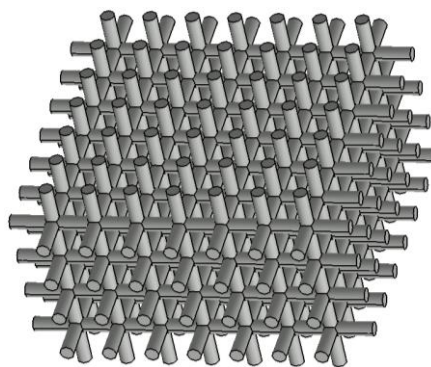
Geometrię przykładowego odlewu pokazano na rysunku 1. W rzeczywistym odlewie wymiar sześcienniej elementarnej komórki wynosił $a = 15$ mm, a średnica łącznika 5 mm.

Na rysunku 2 przedstawiono geometrię potencjalnych komórek szkieletu [1-4]. Przekroje wykonano w płaszczyźnie symetrii łączników. Do wykonania odlewów próbnych wytypowano geometrię pokazaną na rysunkach 2c i d. Korzystnymi cechami przyjętej geometrii są: prostopadłość łączników komórki, kołowy przekrój łączników, prostota wykonania rdzenia.

Wykonanie odlewu według zaproponowanej geometrii wiąże się z jego przeznaczeniem, a w następstwie - z doбором proporcji między średnicą kołowego łącznika komórki i wymiarem gabarytowym komórki.

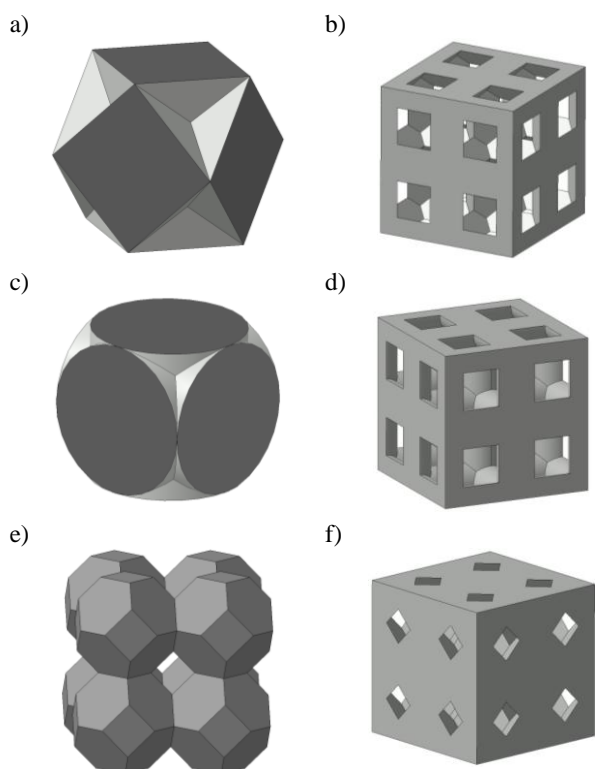
Postać geometryczna rdzenia według proponowanej geometrii umożliwia transport ciekłego metalu z minimalnym hydraulicznym oporem płynięcia i ma na celu uzyskanie maksymalnej zdolności wypełniania przestrzeni wnęki odlewniczej przy zachowaniu założonej gęstości pozornej bryły odlewu.

Ponadto przyjęta geometria szkieletu jest korzystna ze względu na trójosiowy stan obciążenia siłami lub momentami [1-4].



Rys. 1. Model wirtualny odlewu szkieletowego otwartego
Fig. 1. Virtual model of opened skeleton casting

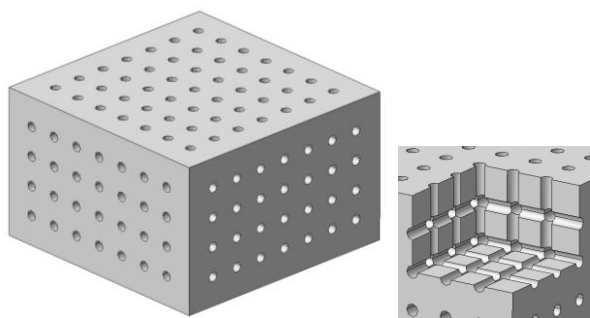
Do wykonania termoizolacyjnych rdzeni odlewów próbnych zastosowano rdzeń glinokrzemianowy ($\lambda = 0,17$ W/mK), w którym odtworzono kanały o przekroju kołowym ($r = 2,5$ mm) w trzech płaszczyznach [5-7].



Rys. 2. Budowa odlewów szkieletowych: a), c), e) postać geometryczna węzła szkieletu metalowego; b), d), f) struktura komórek odlewu szkieletowego

Fig. 2. Diagram of skeleton casting: a), c), e) geometrical shape of metallic skeleton node; b), d), f) structure of skeleton casting cells

Model rdzenia przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 3. Model wirtualny rdzenia

Fig. 3. Virtual model of core

Do wykonania szkieletu aluminiowego zastosowano stopu AlSi11 z dodatkiem antymonu. Skład chemiczny stopu przedstawiony w tabeli 1 dobrano według normy PN EN - 1706:2001. Antymon należy do grupy pierwiastków i związków modyfikujących strukturę stopów Al-Si. Jednak w wielu przypadkach jego działanie jako modyfikatora jest niezadowolające [5-7].

W prezentowanych badaniach antymon zastosowano w celu obniżenia napięcia powierzchniowego ciekłego stopu, minimalizując tworzenie tlenków Al_2O_3 na froncie strugi, a zatem w celu maksymalizacji lejności stopu. Jego modyfikujące działanie na strukturę przyjęto jako drugoplanowe.

TABELA 1. Skład chemiczny odlewniczego stopu aluminium AlSi11 według PN EN - 1706:2001 wyrażony w procentach masy [9]

TABLE 1. The chemical composition of AlSi11 of percentage by mass, standard PN EN - 1706:2001

Pierw.	Si	Fe	Mg	Mn	Cu	Zn	Ti	Al
Skład, %	10,0÷11,8	0,15	0,45	0,10	0,03	0,07	0,15	reszta

Uzyskane szkielety metalowe zbadano pod kątem stopnia zróżnicowania struktury w całej objętości odlewu, biorąc pod uwagę największe rozdrobnienie struktury przy możliwie największej jednorodności struktury w wybranych obszarach odlewu szkieletowego. Do oceny własności strukturalnych przyjęto współczynniki B/L , P/A oraz DAS , które dotyczą stosunku szerokości do długości (B/L) oraz obwodu do przekroju pola powierzchni ziaren krzemu eutektycznego (P/A) oraz odległości gałęzi drugorzędowych dendrytów roztworu α (DAS). Na tej podstawie opracowano optymalne parametry wytwarzania szkieletów aluminiowych, które zastosowano jako wzmocnienie kompozytu (tab. 2). Uzyskanie jednorodnej struktury w całej objętości odlewu wpływa na polepszenie własności wytrzymałościowych, a w konsekwencji również kompozytów.

TABELA 2. Zestawienie wyników badań mikrostrukturalnych odlewów o korzystnej mikrostrukturze

TABLE 2. Statement results of microstructural analysis castings on favourable microstructure

Parametry wytwarzania	$\frac{B}{L}, \frac{1}{1}$	$\frac{P}{A}, \frac{1}{\mu m}$	DAS μm
$T_{zal} = 1013$ K, $T_{formy} = 333$ K, $h = 265$ mm	0,45÷0,52	0,47÷0,54	49,1÷50,2
$T_{zal} = 983$ K, $T_{formy} = 293$ K, $h = 265$ mm	0,45÷0,51	0,48÷0,56	52,2÷52,6

gdzie:
 B/L - współczynnik kształtu określający stopień wydłużenia wydzieleń krzemu
 P/A - współczynnik określający powierzchnię rozwinięcia wydzieleń krzemu
 DAS - odległości gałęzi drugorzędowych dendrytów

BADANIA WYTRZYMAŁOŚCIOWE

Przeprowadzono badania wytrzymałości na ściskanie kompozytowych odlewów szkieletowych, betonu polimerowego oraz szkieletu aluminiowego. Celem było zbadanie wpływu wypełnienia na własności wytrzymałościowe badanych kształtek kompozytowych. Badania przeprowadzono na próbkach sześciennych z betonu polimerowego i na próbkach ze szkieletu metalowego oraz kompozytu szkieletowego o wymiarach 27 x 27 x 27 mm. Dla próbek z kompozytu udział objętościowy szkieletu aluminiowego wynosił 22%.

Badania zostały przeprowadzone na maszynie wytrzymałościowej o maksymalnej sile 100 kN (VEB WERKSTOFFPRÜFFMASCHINEN LEIBZIG). Podczas prób

zarejestrowano zależność siły ściskającej P [kN] w funkcji wydłużenia bezwzględnego ΔL [mm].

W celu porównania wyników wytrzymałości na ściskanie dla szkieletów aluminiowych oraz kompozytów szkieletowych i samego wypełnienia betonem polimerowym obliczono wytrzymałość próbek dla identycznego pola przekroju badanych próbek. Przykładowe wykresy zależności przedstawiono na rysunkach 4-6.

Rys. 4. Wykres zależności naprężenia od odkształcenia względnego próbki betonu polimerowego

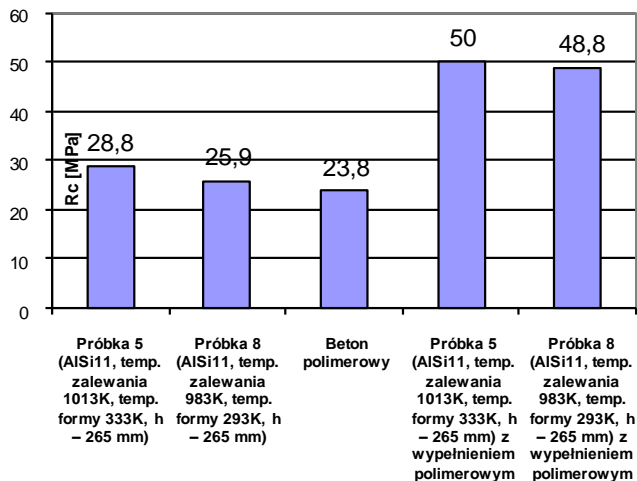
Fig. 4. Diagram of stresses on elongation relations for polymer concrete sample

Rys. 5. Wykres zależności naprężenia od odkształcenia względnego dla odlewu szkieletu wzmacniającego AlSi11 wykonanego w warunkach: $T_{zal} = 1013$ K, $T_{formy} = 333$ K, $h = 265$ mm

Fig. 5. Diagram of stresses on elongation relations for casting skeleton reinforcement which was manufactured on conditions: $T_{cast} = 1013$ K, $T_{mould} = 333$ K, $h = 265$ mm

Rys. 6. Wykres zależności naprężenia od odkształcenia względnego próbki z kompozytu. Szkielet wykonano w warunkach: AlSi11, $T_{zal} = 1013$ K, $T_{formy} = 333$ K, $h = 265$ mm

Fig. 6. Diagram of stresses on unit elongation relations for composite. Skeleton was manufactured on conditions: $T_{cast} = 1013$ K, $T_{mould} = 333$ K, $h = 265$ mm



Rys. 7. Zestawienie uśrednionych wyników badań wytrzymałości na ściskanie

Fig. 7. Statement of average results of researches of compression strenght

Na podstawie uzyskanych wykresów dla próbek osnowy oraz próbek kompozytowych można zauważyć liniową zależność naprężenia ściskającego od odkształcenia względnego (rys. rys. 4, 6). Próbkki osnowy polimerowej pod działaniem maksymalnej siły ulegały pękaniu kruchemu, natomiast w próbkach kompozytowych szkielet aluminiowy ograniczał kruche pęknięcie betonu. Wraz ze wzrostem wytrzymałości doraźnej następuje wzrost o około 30% odkształcenia, przy którym próbka ulega zniszczeniu.

Rysunek 5 przedstawia nieliniową zależność naprężenia ściskającego od wydłużenia względnego, co jest związane z nieznacznym wyboczeniem, któremu ulegają łączniki szkieletu poddane ścisaniu.

Na rysunku 7 przedstawiono uzyskane uśrednione wyniki wytrzymałości na ściskanie badanych próbek. Stwierdzono znaczne zwiększenie wytrzymałości na ściskanie próbek kompozytowych w porównaniu do osnowy i wzmocnienia. Najwyższą wartość wytrzymałości na ściskanie uzyskano dla kompozytu z odlewem szkieletowym AlSi11, wykonanego w następujących warunkach: $T_{zal} = 1013$ K, $T_{formy} = 333$ K, $h = 265$ mm.

PODSUMOWANIE

Opracowana technologia wytwarzania kompozytowych odlewów szkieletowych umożliwia uzyskanie powtarzalnych odlewów szkieletów wzmacniających o wymaganej jakości i powtarzalności strukturalnej w objętości odlewu. Otrzymane wyniki wytrzymałości na ściskanie wskazują na rzeczywistą możliwość wytwarzania kompozytów na bazie szkieletów aluminiowych z wypełnieniem polimerami siarkowymi.

Cenną zaletą takiego rozwiązania jest połączenie wysokiej wytrzymałości produktu z możliwością wykorzystania toksycznych odpadów produkcyjnych jako wypełniaczy betonów siarkowych. Przykładem takich odpadów są granulowane popioły ze spalarni utylizacyjnych.

Podziękowania

Praca została sfinansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach grantu promotor-skiego Nr N 507 152 31/ 0253.

LITERATURA

- [1] Cholewa M., Dziuba M., Warunki wytwarzania i postać geometryczna odlewów szkieletowych, *Archiwum Odlewnictwa* 2006, 22, 178-185.
- [2] Cholewa M., Dziuba M., Dobór geometrii i materiału rdzenia odlewu szkieletowego o komórkach otwartych, *Archiwum Odlewnictwa* 2006, 19, 95-102.
- [3] Cholewa M., Dziuba M., Projektowanie geometrii rdzenia aluminiowego odlewu szkieletowego o komórkach otwartych, *Archiwum Technologii Maszyn i Automatykacji* 2006, 26, 1, 15-23.
- [4] Cholewa M., Dziuba M., Rdzenie ceramiczne odlewu szkieletowego o komórkach otwartych, *Archiwum Odlewnictwa* 2006, 22, 170-177.
- [5] Cholewa M., Dziuba-Kałuża M., Closed aluminium skeleton casting, *Archives of Foundry Engineering* 2008, 8, Special Issue 1, 53-56 (in English).
- [6] Cholewa M., Dziuba-Kałuża M., Lortz M., Metody wykonania rdzeni odlewu szkieletowego, *Prace Studenckich Kół Naukowych*, Wydawnictwo Instytutu Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Gliwice 2008, zeszyt nr 16, 9-16.
- [7] Cholewa M., Dziuba-Kałuża M., Lortz M., Metody wytwarzania i właściwości strukturalne odlewów szkieletowych AlSi11, *Prace Studenckich Kół Naukowych*, Wydawnictwo Instytutu Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Gliwice 2008, zeszyt nr 16, 17-22.
- [8] Cholewa M., Dziuba M., Simulation of mould filling process for composite skeleton castings, *Archives of Foundry Engineering* 2008, 8, 1, 163-168 (in English).
- [9] Norma PN EN – 1706 : 2001 - Odlewnicze stopy aluminium.
- [10] <http://www.marbetwil.com.pl>
- [11] Patent numer 187670: Sposób wytwarzania spoiw siarkowych i spoiwa siarkowe, data zgłoszenia 27.05.1998 r.