

**Barbara Hutera**

**ZNACZENIE ROZCIEŃCZALNIKA  
W SPOIWIE DLA PRZEBIEGU  
ZJAWISK POWIERZCHNIOWYCH  
W UKŁADZIE OSNOWA  
PIASKOWA - MATERIAŁ  
WIAŻĄCY**

**Wydawnictwo Naukowe AKAPIT**

**Kraków 2008**

Recenzent:

Prof. dr hab. inż. Jan Lech Lewandowski

Redaktor:

Dr inż. Marcin Środa

© *Copyright by Wydział Odlewnictwa AGH, 2008*  
*Printed in Poland*

**ISBN 978-83-60958-13-1**



Wydawnictwo Naukowe „Akapit”, Kraków  
tel./fax (012) 280-71-51; tel. 608 024 572  
e-mail: [wn@akapit.krakow.pl](mailto:wn@akapit.krakow.pl)  
[www.akapit.krakow.pl](http://www.akapit.krakow.pl)

# Spis treści

Streszczenie.....	5
Wykaz ważniejszych symboli .....	9
1. Wstęp.....	11
1.1. Teza .....	12
2. Właściwości fizykochemiczne układu: ciało stałe–ciecz .....	13
2.1. Ogólna klasyfikacja rzeczywistych płynów nienewtonowskich .....	13
2.2. Adhezja układu: ciało stałe–ciecz .....	17
2.2.1. Zarys podstawowych teorii adhezji .....	18
2.2.1.1. Adhezja mechaniczna .....	18
2.2.1.2. Teorie adhezji specyficznej – wytrzymałość złącz ..	20
2.2.1.2.1. Teoria fizyczno-chemiczna .....	21
2.2.1.3. Teoria słabej warstwy granicznej .....	26
2.2.1.4. Teoria termodynamiczna .....	28
2.2.2. Modele warstwy wierzchniej (WW).....	28
2.2.3. Zarys teorii zwilżania ciała stałego przez ciecz.....	32
2.2.3.1. Wpływ lepkości na zwilżalność układu ciało stałe–ciecz .....	34
2.2.3.2. Oddziaływania: ciało stałe–ciecz .....	35
3. Właściwości mechaniczne połączenia adhezyjnego: kwarc–spoiwo (w stanie utwardzonym) .....	37
3.1. Wpływ geometrii połączenia adhezyjnego: kwarc–spoiwo (w stanie utwardzonym) na wytrzymałość.....	38
3.1.1. Wpływ parametrów geometrycznych modelowego połączenia: dwie kule kwarcowe–spoiwo (w stanie utwardzonym).....	39
3.1.2. Wpływ wymiarów geometrycznych próbki (w stanie utwardzonym) na wytrzymałość adhezyjną $\sigma_A$ i kohezijną $\sigma_K$ .....	40
3.1.3. Sposoby niszczenia połączenia adhezyjnego: kwarc–spoiwo (w stanie utwardzonym) .....	42

---

4. Badania własne.....	43
4.1. Badania fizykochemiczne.....	43
4.1.1. Materiały i metodyka badań.....	43
4.1.2. Lepkość mieszanin żywicy epoksydowej z rozcieńczalnikami.....	45
4.1.2.1. Wyniki badań i dyskusja.....	45
4.1.2.2. Podsumowanie wyników badań lepkości mieszanin żywicy epoksydowej z rozcieńczalnikami.....	51
4.1.3. Zwilżalność kwarcu przez mieszaniny żywicy epoksydowej z rozcieńczalnikami.....	52
4.1.3.1. Wyniki badań i dyskusja.....	52
4.1.3.2. Podsumowanie wyników badań zwilżalności kwarcu przez mieszaniny żywicy epoksydowej z rozcieńczalnikami.....	66
4.1.4. Badania XPS utwardzonych warstewek spoiwa epoksydowego na powierzchni kwarcu oraz badania FT-IR ciekłego spoiwa.....	68
4.1.4.1. Wyniki badań i dyskusja.....	68
4.1.4.2. Podsumowanie badań XPS i FT-IR.....	74
4.2. Wytrzymałość mas ze spoiwem epoksydowym.....	74
4.2.1. Materiały i metodyka badań.....	74
4.2.2. Wyniki badań i dyskusja.....	75
4.2.3. Podsumowanie wyników badań wytrzymałości mas ze spoiwem epoksydowym.....	88
5. Wnioski.....	91
6. Literatura.....	93

## Streszczenie

W pracy stwierdzono, że o pozytywnym efekcie oddziaływania rozcieńczalnika w mieszaninie z żywicą syntetyczną (stosowaną jako spoiwo mas formierskich i rdzeniowych), decydują:

- proces zwilżania osnowy piaskowej (kwarcu) przez materiał wiążący (mieszaninę żywicy z rozcieńczalnikami),
- wielkości fizykochemiczne a przede wszystkim lepkość ( $\eta$ ) i napięcie powierzchniowe ( $\gamma_{LG}$ ) mieszaniny żywicy z rozcieńczalnikiem.

Przedstawiono wyniki badań lepkości  $\eta$  i zwilżalności kwarcu (kąta zwilżania  $\theta$ ) przez mieszaniny żywicy epoksydowej z rozcieńczalnikami o budowie łańcuchowej (estry kwasu octowego) i cyklicznej (cykloheksanon). Badania prowadzono w szerokim zakresie stężenia  $c$  rozcieńczalnika (5–30% wag.) i temperatury (10–60°C). Przedstawiono również weryfikację wpływu wyznaczonych zależności pomiędzy wielkościami fizykochemicznymi ( $\eta$ ,  $\theta$ ,  $\gamma_{LG}$  i  $c$ ) na wytrzymałość układu: osnowa piaskowa – materiał wiążący (w stanie utwardzonym).

Analiza lepkości badanych mieszanin wykazała arrheniusowską zależność lepkości od stężenia rozcieńczalnika oraz od temperatury. Poza stężeniem i temperaturą czynnikiem wpływającym na lepkość mieszaniny jest chemiczna struktura cząsteczki rozcieńczalnika (długość łańcucha węglowodorowego) oraz jej właściwości polarne. Rozcieńczalniki o budowie łańcuchowej zmniejszały o wiele bardziej energię aktywacji przepływu lepkiego aniżeli rozcieńczalniki o budowie cyklicznej.

Proces zwilżania kwarcu przez mieszaniny przebiega w dwóch następujących po sobie interwałach czasowych, odpowiadających: niestacjonarnemu oraz stacjonarnemu stanowi układu. Stan niestacjonarny cechują: spadek wartości kąta zwilżania ( $\Delta\theta$ ) i odpowiadający mu czas dojścia układu do stanu stacjonarnego ( $\tau_\gamma$ ). W stanie stacjonarnym wartości kąta zwilżania ( $\theta_\gamma$ ) nie zależą od czasu. Przebieg zwilżania kwarcu w obydwu stanach układu opisuje empiryczna funkcja wykładnicza, zawierająca stałe związane funkcyjną zależnością z lepkością i napięciem powierzchniowym mieszaniny. Lepkość mieszaniny, poprzez związek ze stężeniem rozcieńczalnika i temperaturą, determinuje dynamikę zwilżania w układzie: kwarc–mieszanina.

Analiza utwardzonych warstewek mieszaniny, przeprowadzona metodą fotoelektrospektroskopii (XPS), wykazała chemiczny charakter oddziaływań międzyfazowych: kwarc–mieszanina. Analiza ciekłej mieszaniny, przeprowadzona metodą spektroskopii w podczerwieni (FT-IR), wykazała fizyczny charakter oddziaływań międzycząsteczkowych (lepkich): żywica–rozcieńczalnik.

Wykazano, że wytrzymałość  $R_m^u$  mas zawierających mieszaninę o małej lepkości była znacznie wyższa niż mas z żywicą bez rozcieńczalnika (o dużej lepkości).

Zarówno małe (5 cz. wag.), jak i duże (30 cz. wag.) dodatki rozcieńczalnika do żywicy dawały praktycznie zbliżony poziom wytrzymałości  $R_m^u$  masy. Wyjątkiem jest o wiele mniejsza wytrzymałość mas z żywicą zawierającą duży dodatek cykloheksanonu.

Krzywe: odkształcenie–naprężenie utwardzonych mieszanin z małą ilością rozcieńczalnika miały typowy charakter przebiegu (bez odkształceń). Analogiczny przebieg dla mieszanin z dużą ilością rozcieńczalnika wykazywał zwiększone wydłużenie próbki przy równoczesnym zmniejszeniu naprężenia zrywającego (w porównaniu z próbkami z małą ilością rozcieńczalnika).

## THE EFFECT OF SOLVENT CONTENT IN BINDER ON THE NATURE OF SURFACE PHENOMENA TAKING PLACE IN A SAND GRAINS - BINDING MATERIAL SYSTEM

### Abstract

It has been observed that the beneficial effect of solvent in a mixture with synthetic resin (used as a binder in moulding and core sands) depends on:

- the process of wetting the (silica) sand grains by the binding material (a mixture of resin and solvent),
- the physico-chemical parameters, mainly the viscosity ( $\eta$ ) and surface tension ( $\gamma_{LG}$ ), of a resin/solvent mixture.

The results of the investigations of the viscosity  $\eta$  and wettability of quartz (the wetting angle  $\theta$ ) by a mixture of epoxy resin with solvents of a chain structure (esters of acetic acid) and cyclic structure (cyclohexanone) were reported. The investigations were carried out within a wide range of the solvent concentrations (5–30 wt.%) and temperatures (10–60°C). The effect of the determined relationships between the physico-chemical parameters ( $\eta$ ,  $\theta$ ,  $\gamma_{LG}$  and  $c$ ) and the strength of a sand grains – binding material system (in the hardened state) was verified.

The analysis of the viscosity of the examined mixtures has revealed an Arrhenius type relationship between the viscosity and solvent concentration as well as temperature. Besides concentration and temperature, the factor influencing the viscosity of the mixture is the chemical structure of a solvent molecule (the length of the hydrocarbon chain) and its polar properties. The solvents of a chain structure are capable of reducing much more the energy of the activation of the viscous flow than the solvents of a cyclic structure.

The process of quartz wetting by these mixtures is proceeding in two consecutive time intervals, corresponding to a non-stationary and stationary state of the system. The non-stationary state is characterised by a drop in the wetting angle value ( $\Delta\theta$ ) and by a relevant time which the system needs to reach the stationary state ( $\tau_s$ ). In the stationary state, the values of the wetting angle ( $\theta_s$ ) are time-independent. The process of the quartz wetting in both states is expressed by an empirical exponential function comprising the constants interrelated by a functional relationship with the viscosity and surface tension of the mixture. The viscosity of the mixture, through its relationship with the solvent concentration and temperature, determines the dynamics of the wetting process in a quartz-mixture system.

The analysis of the hardened layers of the mixture made by the technique of an X-ray photoelectrospectroscopy (XPS) revealed a chemical nature of the interfacial

relations in a quartz – mixture system. The analysis of a liquid mixture carried out by the method of Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) revealed a physical nature of the intermolecular relations (viscous effects) in a resin – solvent system.

It has been proved that the strength  $R_m^u$  of the sand containing a mixture of low viscosity is much higher than that of the sand with resin but without the solvent, characterised by high viscosity.

Both small (5 parts by wt.) as well as large (30 parts by wt.) amounts of the solvent added to resin gave practically similar levels of the sand strength  $R_m^u$ . The only exception was an obviously lower strength of the sand with resin containing a high level of the cyclohexane addition.

The stress – strain curves of the hardened mixtures with a small amount of solvent had a typical run (without deformations). Analogical run for mixtures with large amounts of the solvent revealed increased elongation of the specimen accompanied by a lower value of the breaking stress (compared with specimens containing small amounts of the solvent).