

Katarzyna Bryll, Agnieszka Deja, Leszek Kaszycki

Propozycja oceny skurczu odlewniczego hybrydowych kompozytów epoksydowych stosowanych w transporcie morskim i lądowym

JEL: L62 DOI: 10.24136/atest.2018.355
Data zgłoszenia: 19.11.2018 Data akceptacji: 15.12.2018

W niniejszej pracy określano wpływ połączenia dwóch materiałów fazy umocnienia, o skrajnych właściwościach mechanicznych, na skurcz objętościowy kompozytów hybrydowych o podstawie epoksydowej. Do badań zastosowano jako materiał umocnienia tworzywo pochodzące z recyklingu materiałowego ze względu na rozwijający się przemysł stoczniowy, który dąży do poszukiwań nowoczesnych sposobów zagospodarowania odpadów, powstających przy demontażu małych jednostek pływających. Materiał badawczy wytworzono w wyniku odlewania grawitacyjnego do formy półotwartej. Powstały kompozyt to: osnowa - żywica epoksydowa oraz umocnienie - włókna szklane w udziale masowym 1%, jak również pianka poliuretanowa w udziale 1% do 10% masowym.

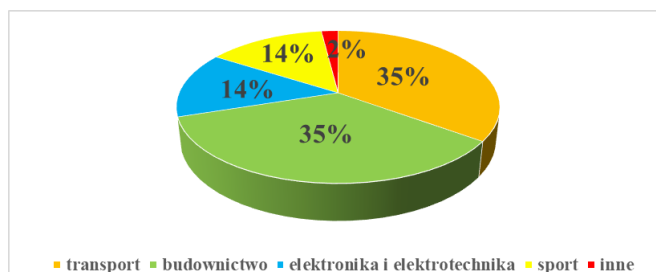
Słowa kluczowe: kompozyty polimerowo-ceramiczne, recykling, odlewanie, skurcz objętościowy

Wstęp

Materiały używane do budowy jednostek pływających muszą sprostać wygórowanym wymaganiom, z uwagi na ich warunki eksploatacji [1-5]. Elementy konstrukcyjne z materiałów kompozytów np. kadłuby cechują się: dobrymi właściwościami wytrzymałościowymi, możliwością uzyskania nawet skomplikowanych kształtów, zmniejszeniem ryzyka pożarów oraz redukcją masy gotowego wyrobu.

Popularną grupą stosowaną na tego typu wyroby są kompozyty polimerowe o dobrych właściwościach mechanicznych i bardzo dobrej jakości powierzchniowej. Materiały te składają się z co najmniej dwóch różnych komponentów faz umocnienia, czego przykładem mogą być naprzemienne warstwy włókien szklanych (hybryda postaciowa) najczęściej z wprowadzonymi elementami spienionego poliuretanu (izolacja cieplna, zwiększenie wyporności) oraz fazy osnowy np. żywicy.

Powszechne wykorzystanie polimerowych materiałów kompozytowych w różnych gałęziach przemysłu (Rys. 1) wymusza konieczność ich ciąglej modyfikacji oraz recyklingu.

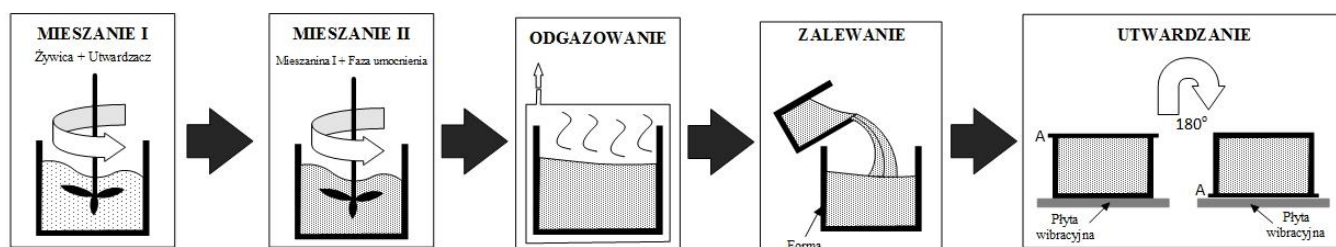


Rys. 1. Światowy udział kompozytów polimerowych w poszczególnych gałęziach przemysłu [1-3]

Problem zagospodarowania odpadów z kompozytów poliestrowo-szklanych nie został jeszcze rozwiązany. Narasta on w związku z np. stopniowym wycofywaniem z eksploatacji samolotów, jednostek pływających, śmigieł wiatraków elektrowni wiatrowych wykonywanych z laminatów. Jednym z rozwiązań tego problemu jest wprowadzenie recyklingu materiałowego, polegającego na rozdrobieniu odpadów i zastosowaniu ich jako włókien lub wypełniaczy do wytworzenia nowych produktów czego przykładem może być niniejsza praca. Przedstawiono w niej wytwarzanie recyklingowych kompozytów hybrydowych metodą odlewniczą i określono skurcz objętościowy zależny od gęstości niniejszych materiałów.

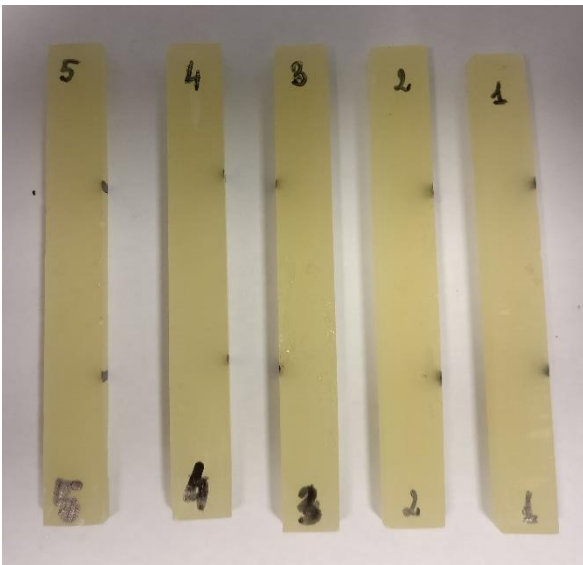
1 Metoda odlewnicza i materiał badawczy

Metoda łączenia polimerów i ich kompozytów za pomocą techniki odlewniczej jest metodą pośrednią. Cykl technologiczny odlewania obejmuje trzy etapy, pierwszy z nich jest przygotowaniem zbrojenia, drugi zaś przygotowaniem osnowy, a następnie ich łączenie poprzez odlewanie [6-9]. Proces wytwarzania kompozytów w niniejszej pracy polegał na dodaniu frakcji zbrojącej (włókna szklane krótkie w udziale masowym 1%, i pył poliuretanowy w udziale od 1% do 10% masowym) do materiału, który znajdował się jeszcze w stanie ciekłym- żywica epoksydowa EPIDIAN 5. Żwicę i włókno szklane (o długości średniej 3 mm i \varnothing 0,05 mm) zakupiono w firmie Rako - Hurtownia Żywic, natomiast poliuretanową piankę otrzymano z rozbiórki małogabarytowych jednostek pływających ze stoczni Gryfia. Próbkę zostały wykonane w formie silikonowej za pomocą odlewania. Uwzględniając zjawisko sedymentacji, próbkę obrócono w celu jego uniknięcia, co przedstawia poniższy rysunek 2.



Rys. 2. Schemat przebiegu wytwarzania recyklatowych materiałów kompozytowych [8]

Widok badanych kształtek kompozytowych przedstawiono na rysunku 3



Rys. 3. Materiał badawczy

Aby uzyskać kompozyt o jak najmniejszej ilości wad strukturalnych typu: porowatość, rozwarstwienie, ważna jest znajomość cech osnowy oraz umocnienia, z których będzie ten materiał zbudowany. Przy doborze komponentów, faza umocnienia nie powinna zawierać więcej niż 10-12% udziału masowego w całym układzie, zapewnia to dobre połączenie komponentów wyjściowych i odpowiednią lejnosc [6-7]. Podczas wytwarzania kompozytów zwrócono uwagę na [8-9]:

- zastosowanie cieczy jako fazy osnowy, która będzie charakteryzowała się niską lepkością (aby dokładnie wypełnić formę);
- odpowiednią ilość żywicy w stosunku do utwardzacza (przy dodaniu zbyt małej ilości tworzywa utwardzającego, można doprowadzić do pozostawienia nieutwardzonej warstwy na górnej powierzchni materiału, natomiast przy zbyt dużej ilości może prowadzić do zwiększenia skurczu i zmniejszenia właściwości użytkowych);
- czas formowania, który jest zależny od czasu utwardzania oraz przydatności żywicy;
- temperaturę formowania, która w stanie podwyższonym może przyspieszyć czas utwardzania oraz zmniejszenie właściwości mechanicznych materiału;
- odpowiednią ilość faz umocnienia, aby zapobiec lejności materiału;
- zastosowanie fazy umocnienia w formie materiału polimerowego jako pianki, która cechuje się jednolitą strukturą i wielkością frakcji
- odpowiednia ilość fazy osnowy;
- odpowiedzieć mieszaninę do momentu, w którym przestaną uchodzić pęcherzyki powietrza;
- nadanie odpowiedniej prędkości mieszania, ponieważ duża prędkość obrotowa może doprowadzić do porowatości gazowej;
- występowanie wilgoci w fazie umocnienia, co może prowadzić do powstania wad takich jak pęcznienie, lepka powierzchnia wyrobu lub porowatość;
- sposób oddzielania kompozytu od formy.

Podczas niewłaściwie użytych narzędzi lub złej techniki oddzielenia wyrobu od formy można doprowadzić do uszkodzeń obrzeży, a w następstwie zwiększenia naprężeń mechanicznych i uszkodzenia wyrobu podczas użytkowania. Z pośród wymienionych powyżej przyczyn wpływających na jakość powstania odlewów polimerowo-

szklanego metodą odlewniczą bardzo duże znaczenie mają zjawiska skurczowe.

Zjawiskiem skurczu określa się zmiany objętości odlewanych materiału, zarówno w stanie stałym jak i w stanie ciekłym (przy zakresie temp. krzepnięcia), a w następstwie powstawanie wad w odlewach. Skurcz odlewniczy można podzielić na [10]:

- skurcz liniowy;
- skurcz w stanie ciekłym;
- skurcz w zakresie temp. krzepnięcia;
- skurcz objętościowy;
- skurcz w stanie stałym;
- skurcz całkowity.

2 Przebieg badań

2.1 Określanie skurczu objętościowego odlewanych kompozytów polimerowo-szklanych

Oznaczenie skurczu wykonano metodą objętościową zgodnie z normą PN-EN ISO 3521:2002. Zjawisko skurczu odlewniczego jest charakterystyczne dla wytwarzania i formowania materiałów. Skurcz wyraża się w procentach jako różnica wymiaru liniowego formy względem wymiaru materiału do tego samego wymiaru formy. Jeżeli gotowy wyrób ma mieć odpowiednie wymiary, to należy zaprojektować formę odlewniczą tak, aby był dodatkowo uwzględniony skurcz. Na skurcz mają wpływ następujące czynniki [11]:

- rozszerzalność cieplna materiału;
- kontrakcja tworzyw, która wywołana jest w skutek płynięcia tworzyw w kanałach oraz w formie;
- odprężenia wyrobów;
- naprężenia wewnętrzne materiału, wywołane złym rozkładem temperatur w tworzywie.

Przy eksploatacji materiałów z tworzyw sztucznych można spotkać się także ze zjawiskiem skurczu wtórnego, czyli wywołanego naprężeniami w próbce podczas chłodzenia jej. Skurcz ten ujawnia się po odpowiednim ogrzaniu lub długim czasie eksploatacji, również wyrażany jest w procentach. Opisuje się go jako różnicę pomiędzy rozmiarem kształtek przed i po wygrzaniu. Wszystkie pomiary skurczu należy wykonywać w odpowiednich warunkach, czyli w temperaturze $23 \pm 2^\circ\text{C}$ oraz wilgotności $50 \pm 5\%$. Początkowo należy zmierzyć gniazdo formy, kolejno zmierzyć odlewy w identycznych warunkach i takiej samej dokładności co wymiary formy. Ważne jest to, aby pomiar został dokonany nie później niż 72 h oraz nie wcześniej niż 16 h po wyjęciu z formy. Skurcz ten obliczany jest za pomocą następującego wzoru (1) [11]:

$$MS = \frac{l_1 - l}{l_1} \cdot 100, [\%] \quad (1)$$

gdzie: l_1 – długość formy (gniazdo); l – długość kształtki.

2.2 Oznaczenie gęstości odlewanych kompozytów polimerowo-szklanych

Oznaczenie gęstości wykonano metodą hydrostatyczną wg normy PN-EN ISO 1183-1:2013-06.

Gęstość (2) jest to stosunek masy próbki tworzywa do jej objętości w danej temperaturze, czyli jest to masa w gramach na 1 cm^3 danej substancji [11].

$$\rho = \frac{m}{V}, \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right] \quad (2)$$

gdzie: m - masa, g ; V - objętość, cm^3 .

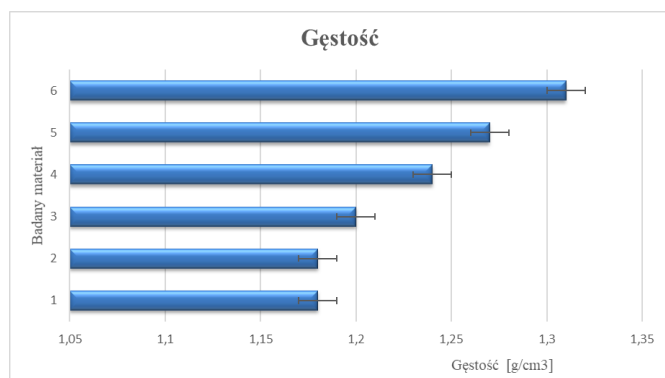
Oznaczenie bazuje na precyzyjnym pomiarze masy próbki za pomocą wagi hydrostatycznej z dokładnością do 0,01 g. Umożliwia ona pomiar gęstości ciała (szczególnie o nieregularnych kształtach) w oparciu o prawo Archimidesa.

Pomiar polega na dwukrotnym ważeniu badanego materiału: raz w powietrzu, drugi raz w cieczy wzorcowej, najczęściej wodzie destylowanej. Wskazania wagi w drugim przypadku są zgodne z prawem Archimidesa, które mówi, że: ciało zanurzone w cieczy traci pozornie na ciężarze tyle, ile wynosi ciężar wypartej cieczy.

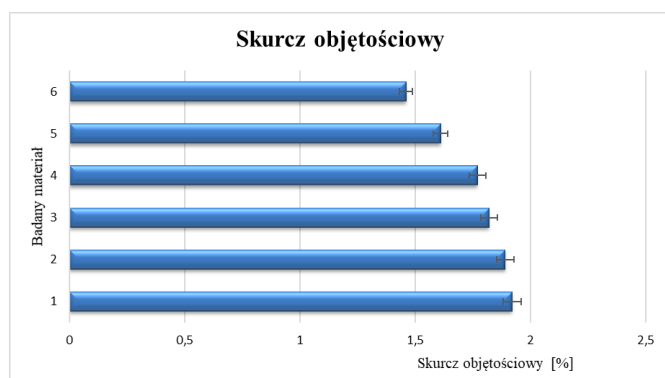
Badania miały na celu określenie gęstości i skurczu objętościowego kompozytów hybrydowych. Poniżej przedstawione zostały wyniki pomiarów za pomocą tabeli 1 i ich graficzna interpretacja na rysunkach 4-5.

Tab. 1. Wyniki pomiarów hybrydowych kompozytów epoksydowych

Oznaczenie	Materiał	Gęstość	Skurcz objętościowy
		g/cm ³	%
1	Żywica epoksydowa	1,18±0,01	1,92±0,08
2	Kompozyt 1%, pył 1%, włókno szklane krótkie	1,18±0,01	1,89±0,04
3	Kompozyt 1%, pył 2,5%, włókno szklane krótkie	1,20±0,01	1,82±0,1
4	Kompozyt 1%, pył 5%, włókno szklane krótkie	1,24±0,02	1,77±0,09
5	Kompozyt 1%, pył 7,5%, włókno szklane krótkie	1,27±0,02	1,61±0,09
6	Kompozyt 1%, pył 10%, włókno szklane krótkie	1,31±0,02	1,46±0,19



Rys. 4. Pomiary gęstości wybranych kompozytów epoksydowych



Rys. 5. Pomiary skurczu objętościowego wybranych kompozytów epoksydowych

Podsumowanie i wnioski

Wyprodukowanie tworzyw umacnianych włóknami lub frakcjami odbywało się za pomocą wcześniej wspomnianej metody odlewania. Kompozyty epoksydowe poprzez metodę odlewu są stosunkowo

proste do wytworzenia, choć proces formowania jest stosunkowo skomplikowany. Porównując otrzymane wyniki badań można zauważyć, że wraz ze zwiększoną zawartością włókna szklanego krótkiego w materiale badanym zmieniają się znacznie jego właściwości. Wartość gęstości żywicy epoksydowej jest równa 1,18 g/cm³, po wzbogaceniu pierwszej próbki o pył oraz włókno szklane krótkie nie zaszły istotne zmiany odnośnie tej wielkości, spowodowane jest to najprawdopodobniej zmniejszeniem gęstości żywicy przez dodatek pyłu i jednocześnie zwiększenie tego parametru przez dodatek włókna szklanego, dlatego dopiero po zwiększeniu udziału włókna szklanego do 2,5%, wartość gęstości wzrasta o prawie 2% do wartości 1,20 g/cm³. Gęstość badanego materiału rosła przy zwiększaniu zawartości włókna szklanego, ostatecznie próbka zawierająca 1% pyłu i 10% włókna szklanego krótkiego osiągnęła 1,31 g/cm³ gęstości. Różnica między pierwszą, a ostatnią próbką jest znacząca i wynosi 0,13 g/cm³, co stanowi wzrost ok. 11% w porównaniu do czystej żywicy. Pomiar skurczu objętościowego przy badaniu żywicy epoksydowej wynoszą 1,92%, po dodaniu pyłu oraz zwiększeniu zawartości włókna szklanego krótkiego zauważyć możemy jak skurcz objętościowy maleje, różnice pomiędzy pierwszą, a ostatnią próbką sięgają około 0,46%. Największe zmiany można odnotować między próbką z włóknami w zawartości 5%, względem następnej zawierającej 7,5%. Podobne zmiany widać w próbkach nr 5 oraz nr 6.

Bibliografia:

1. Jastrzębska M.: Odpady laminatów poliestrowo-szklanych ze złomowanych trałowców, publikacja elektroniczna: <http://e-czytelnia.abrys.pl/recykling/2006-10-246/recykling-odpadow-1437/odpadylaminatow-poliestrowo-szklanych-ze-zlomowanych-trałowców-6600>, [30.10.2016].
2. Piesowicz E., Irska I., Bryll K., Gawdzińska K., Bratychak M.: Nanokompozyty poli(tereftalan butylenu)/nanorurki węglowe. Cz. II. Struktura i właściwości (j. ang.) Polimery 2016, nr 1, 24
3. Bignozzi M.C., Saccani A., Sandrolini F. New polymer mortars containing polymeric wastes. Part 1. Microstructure and mechanical properties. Composites, Part A, 2000, Issue 31, pp. 97-106.
4. Gawdzińska K., Gądek-Moszczak A., Bryll K., Irska I., Paszkiewicz S.: Wpływ absorpcji wody na wybrane właściwości wytrzymałościowe jednoskładnikowych kompozytów poliestrowych (j.ang.) Polimery 2018, nr 4, 254
5. Gawdzińska K., Bryll K., Chybowski L., Berczyński S.: The impact of reinforcement material on selected mechanical properties of reinforced polyester composites. Composites Theory and Practice 18: 2 (2018) s 65-70
6. Sobczak J.: Kompozyty metalowe, Instytut Odlewnictwa, Instytut Transportu Samochodowego, Kraków – Warszawa 2001.
7. Kickelbick G.: Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications, Weinheim: Wiley-VCH, 2007.
8. Bryll K., Gawdzińska K., Pijanowski M., Pawłowska P.: Wytwarzanie hybrydowych Kompozytów poliestrowych z udziałem recyklatów, 2017.
9. Królikowski W., Dudek A.: Polimerowe kompozyty konstrukcyjne, Wydawnictwo Naukowe PWN SA, Warszawa 2012.
10. Perzyk M., Waszkiewicz S., Kaczorowski A., Jopkiewicz A.: Odlewnictwo, WNT, Warszawa 2000.
11. Broniewski T., Kapko J., Płaczek W., Thomalla J.: Metody badań i ocena właściwości tworzyw sztucznych, Wydawnictwa Naukowo Techniczne, Warszawa 1999.

Proposal of evaluating the foundry shrinkage of hybrid epoxy composites used in sea and land transport

This work determines the effect of combining two reinforcement phase materials, with extreme mechanical properties, on volume shrinkage of hybrid epoxy based composites. The strengthening material used for the research was material recycled due to the developing shipbuilding industry, which seeks to search for modern ways of waste management, arising during the dismantling of small vessels. The research material was created as a result of gravity casting into a semi-open form of epoxy resin matrix and reinforcement of fiber glass (in mass fraction of 1%), as well as polyurethane foam (in the proportion of 1% to 10% by mass).

Keywords: polymer-ceramic composites, recycling, casting, volume shrinkage.

Autorzy:

dr inż. **Katarzyna Bryll** – Akademia Morska w Szczecinie, Wydział Mechaniczny, e-mail: k.bryll@am.szczecin.pl

dr inż. **Agnieszka Deja** – Akademia Morska w Szczecinie, Wydział Mechaniczny, e-mail: a.deja@am.szczecin.pl

dr inż. of. elektr. okręt. **Leszek Kaszycki** - Akademia Morska w Szczecinie, Wydział Mechaniczny, e-mail: l.kaszycki@am.szczecin.pl