

Modyfikacja uwodnionego krzemianu sodu jako spoiwa do sypkich mas samoutwardzalnych przy użyciu Al_2O_3

N. Kaźnica, A. Grabarczyk, K. Major-Gabryś*

^a Akademia Górniczo-Hutnicza Kraków, Wydział Odlewnictwa, Katedra Tworzyw Formierskich, Technologii Formy i Odlewnictwa Metali Nieżelaznych, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska

*Kontakt korespondencyjny: e-mail: katmg@agh.edu.pl

Otrzymano 22.10.2013; zaakceptowano do druku 12.12.2013

Streszczenie

Artykuł dotyczy ekologicznych mas z uwodnionym krzemianem sodu jako spoiwem. Masy zawierające uwodniony krzemian sodu wykazują niską szkodliwość dla środowiska naturalnego, jednakże charakteryzują się złą wybijalnością.

W prezentowanym artykule autorzy skupili się na zbadaniu wpływu dodatków modyfikujących na bazie związków Al_2O_3 na właściwości technologiczne sypkich mas samoutwardzalnych z uwodnionym krzemianem sodu i ciekłymi utwardzaczami. W ramach prac określono również wpływ nowych dodatków na wybijalność badanych mas określaną w oparciu o pomiar wytrzymałości końcowej na ściskanie R_c^{lk} oraz ekspansji wysokotemperaturowej.

Słowa kluczowe: masa formierska, uwodniony krzemian sodu, związki Al_2O_3 , wybijalność, ekspansja wysokotemperaturowa.

1. Wprowadzenie

Aktualne światowe tendencje podążają w kierunku ograniczenia emisji substancji szkodliwych dla środowiska naturalnego. Wymogi Unii Europejskiej skłaniają producentów tworzyw formierskich do poszukiwania coraz bardziej ekologicznych mas wykazujących przy tym dobre właściwości odlewnicze. Sypkie masy samoutwardzalne z uwodnionym krzemianem sodu mogą stać się alternatywą dla bardziej szkodliwych mas, na przykład opartych na żywicach syntetycznych. Należy jednak podkreślić, że masy zawierające uwodniony krzemian sodu cechują się, oprócz niskiej szkodliwości dla środowiska, słabą wybijalnością oraz regenerowalnością.

W literaturze krajowej i zagranicznej zaobserwowano tendencje stosowania związków Al_2O_3 jako dodatków modyfikujących do

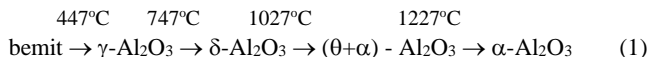
mas z uwodnionym krzemianem sodu sporządzanych w technologii estrowej.

W Pracowni Tworzyw Formierskich Wydziału Odlewnictwa AGH w Krakowie od wielu lat prowadzone są badania mające na celu poprawę wybijalności oraz zdolności do regeneracji mas z uwodnionym krzemianem sodu. Niniejszy artykuł poświęcony jest sprawdzeniu zastosowania dodatków Al_2O_3 , będących czynnikami poprawiającymi jakość badanych kompozycji.

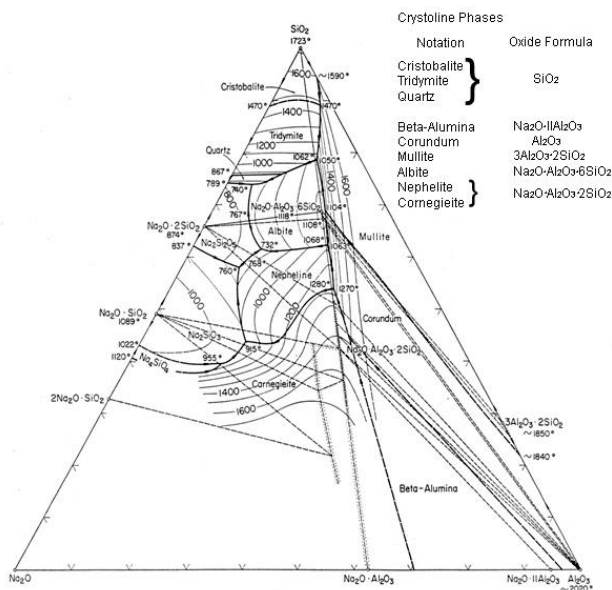
2. Przemiany Al_2O_3

Zgodnie z A. Bielańskim [1], proces otrzymywania faz Al_2O_3 rozpoczyna się od bemitu. Jest to substancja będąca produktem ogrzewania $[\text{Al}(\text{OH})_3]$. Bemit jest wygrzewany w temperaturze

sięgającej ponad 1200 °C. Podczas procesu nagrzewania następuje odszczepienie wody oraz stopniowa jej utrata. Produkt przechodzi poprzez różnego rodzaju fazy pośrednie i ostatecznie przemienia się w korund w temperaturze około 1227 °C. Typowy szereg przemian bemitu przedstawiono poniżej [1]:



Analiza danych literaturowych [2] pokazuje, że Al_2O_3 w wysokich temperaturach przechodzi w silnie reaktywną fazę γ , która może być odpowiedzialna za poprawę wybijalności mas. Zagadnieniami poprawy właściwości mas przy użyciu fazy tlenku glinu zajmowali się między innymi I.S. Syčev [3] i P. Jelinek [4, 5]. Twierdzą oni, że wprowadzenie do masy substancji zawierającej Al_2O_3 powoduje wytworzenie się, pod wpływem temperatury ciekłego stopu odlewniczego, aktywnej fazy $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, która jest przyczyną przesunięcia II maksimum wytrzymałości końcowej R_c^{tk} w stronę wyższych temperatur, a więc korzystnej zmiany przebiegu wykresu wytrzymałości końcowej w funkcji temperatury wygrzania. Ponieważ powodem występowania wtórnego maksimum jest tworzenie się masy szklanej, odsunięcie go w kierunku wysokich temperatur powoduje przejście z układu podwójnego $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ na potrójny $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ z wysokim punktem topienia.



Rys. 1. Układ potrójny $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ [2]

Co więcej, badania G. Paglia [6] wykazały, że fazę $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zauważa się zarówno w temperaturach niskich, takich jak 350 – 400°C, jak również w wysokich, sięgających nawet 1000 – 1200°C.

Autor publikacji [7] wskazuje na możliwość zastosowania materiałów zawierających Al_2O_3 takich jak: masa szmatowa, kaolinit, elektrokorund i boksyt. Rozważając możliwość zastosowania w praktyce powyższych dodatków, interesujące stają się, z punktu widzenia cieplnego oddziaływania stygnącego

odlewu na masę formierską, głównie dwie odmiany: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ i $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Odmiana α ze względu na swoją stabilność termodynamiczną, z kolei γ – z uwagi na właściwości amfoteryczne i higroskopijność.

3. Kryteria oceny mas z uwodnionym krzemianem sodu

Wybijalność rozumiana jako zdolność masy do łatwego wybijania (wysypywania) z formy (masa formierska) lub odlewu (masa rdzeniowa) po ostygnięciu odlewu do temperatury wybijania [8] narzuca wniosek, że wskazane jest, aby w momencie wybijania masy z odlewu bądź formy, miała ona możliwie jak najmniejszą wytrzymałość.

Jedną z metod oceny wybijalności mas zastosowanych w trakcie przeprowadzonych badań jest metoda oparta na wynikach pomiarów wytrzymałości końcowej R_c^{tk} . Badanie rozpoczyna się od oznaczenia wytrzymałości danej masy w temperaturze otoczenia, a następnie – poczynając od 100 °C – podnosi się każdorazowo temperaturę o 100 K. Uzyskane wyniki nanosi się na wykres ilustrujący zależność R_c^{tk} od temperatury. Na podstawie uzyskanego wykresu wnioskuje się o wybijalności masy, przy czym bardzo dobrą wybijalność będzie miała część masy przegrzana do takiej temperatury, w której R_c^{tk} będzie jak najniższa [9].

P. Jelinek [5] twierdzi jednak, że w obszarze temperatur za II maksimum niska wytrzymałość końcowa masy nie może być miarą wybijalności. Z powyższym stwierdzeniem zgadza się również J.L. Lewandowski [9]. Czeski uczony tłumaczy swój pogląd tym, że wytrzymałość końcowa masy z uwodnionym krzemianem sodu i utwardzaczem estrowym ma w temperaturze 800 °C typowe II maksimum, natomiast energia konieczna do wybicia kształtki przy wykorzystaniu metody technologicznej wzrasta aż do temperatury 1000 °C. Jest to spowodowane tym, że krystaliczna ekspansja piasku kwarcowego, która jest główną przyczyną spadku wytrzymałości końcowej masy za II maksimum, zwiększa końcowe zagęszczenie masy, powodując tym samym pogorszenie jej wybijalności.

Wykonując szereg badań z użyciem materiałów zawierających Al_2O_3 w różnych odmianach autor [5] sformułował wniosek, że wprowadzenie dodatków zmniejszających ekspansję masy, czyli stabilizujących SiO_2 , powoduje poprawę jej wybijalności.

Z badań autorów [10-11] wynika również, że zjawisko ekspansji ma zasadniczy wpływ na wybijalność masy, z uwagi na fakt, że duże zmiany objętości są przyczyną powstawania znacznych naprężeń w masie, których nie może ona zrelaksować ze względu na małą plastyczność. W konsekwencji naprężenia te przyczyniają się do pogorszenia wybijalności masy. Autorzy uznają zatem, że pomiar ekspansji wysokotemperaturowej może stanowić nowy parametr charakteryzujący wybijalność masy formierskiej.

4. Badania własne

Celem przeprowadzonych badań była próba wyjaśnienia wpływu dodatku związków tlenku glinu Al_2O_3 na wybrane

właściwości technologiczne syplkiej masy samoutwardzalnej z uwodnionym krzemianem sodu, takie jak ścieralność S^u , przepuszczalność P^u i wytrzymałość na zginanie w stanie utwardzonym R_g^u .

Ponadto, badano wybijalność mas w oparciu o pomiar wytrzymałości końcowej na ściskanie R_c^{tk} i ekspansji wysokotemperaturowej.

Badania prowadzono w bardzo szerokim zakresie. Składy mas przedstawiono w tabelach 1 i 2.

W publikacji nie podano szczegółowych składów nowych dodatków I i II ze względu na możliwość patentowania wynalazku.

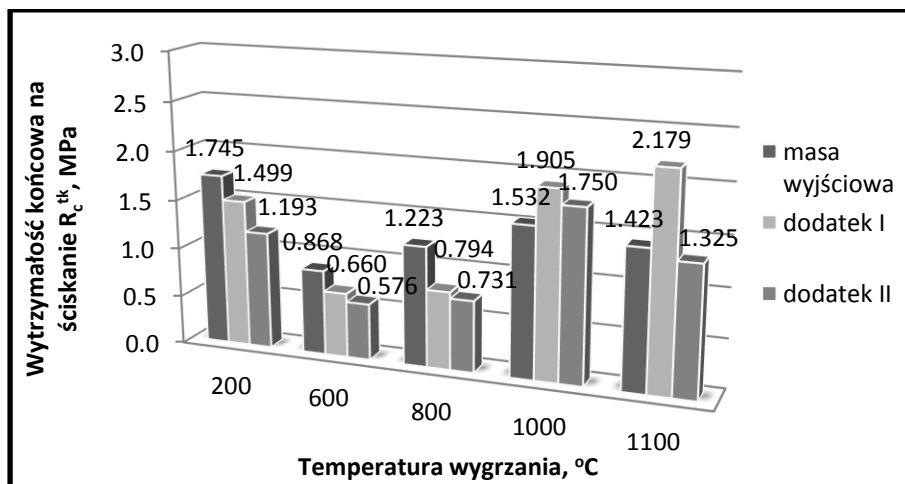
Tabela 1.

Składy mas ze zmienną zawartością dodatku modyfikującego

SKŁAD MASY		ZAWARTOŚĆ [części wagowe]								
OSNOWA	piasek kwarcowy	100	100	100	100	100	100	100	100	100
SPOIWO	szkło wodne	3	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
UTWARDZACZ	Flodur	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
DODATKI	woda	0,1	1,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
	dodatek 1	-	-	5%*	-	7,5%*	-	10%*	-	-
	dodatek 2	-	-	-	5%*	-	7,5%*	-	10%*	-

* w stosunku do spoiwa

Do sporządzania użytych w badaniach mas wykorzystano piasek kwarcowy z kopalni „Szcakowa” o frakcji wzorcowej 0,320/0,200/0,160, dostępne w handlu szkło wodne sodowe R-145 wyprodukowane przez Zakłady Chemiczne „Rudniki” oraz utwardzacz Flodur 3. Dodatki modyfikujące na bazie związków Al_2O_3 – dodatek I i dodatek II - wprowadzano do spoiwa w zawiesinie wody.



Rys. 2. Wpływ nowych dodatków I i II na wytrzymałość końcową na ściskanie R_c^{tk} mas z uwodnionym krzemianem sodu

Wprowadzenie do masy z uwodnionym krzemianem sodu dodatków modyfikujących powoduje znaczny wzrost ich

Tabela 2.

Składy mas ze zmienną zawartością spoiwa

SKŁAD MASY		ZAWARTOŚĆ [części wagowe]								
OSNOWA	piasek kwarcowy	100	100	100	100	100	100	100	100	100
SPOIWO	szkło wodne	2,0	2,5	3,0	2,0	2,5	3,0	2,0	2,5	3,0
UTWARDZACZ	Flodur	0,20	0,25	0,30	0,20	0,25	0,30	0,20	0,25	0,30
DODATKI	woda	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	dodatek 1	-	-	-	5%*	5%*	5%*	-	-	-
	dodatek 2	-	-	-	-	-	-	5%*	5%*	5%*

* w stosunku do spoiwa

4.1. Ocena wybijalności w oparciu o pomiar wytrzymałości końcowej na ściskanie R_c^{tk} i ekspansji wysokotemperaturowej mas z uwodnionym krzemianem sodu i nowymi dodatkami

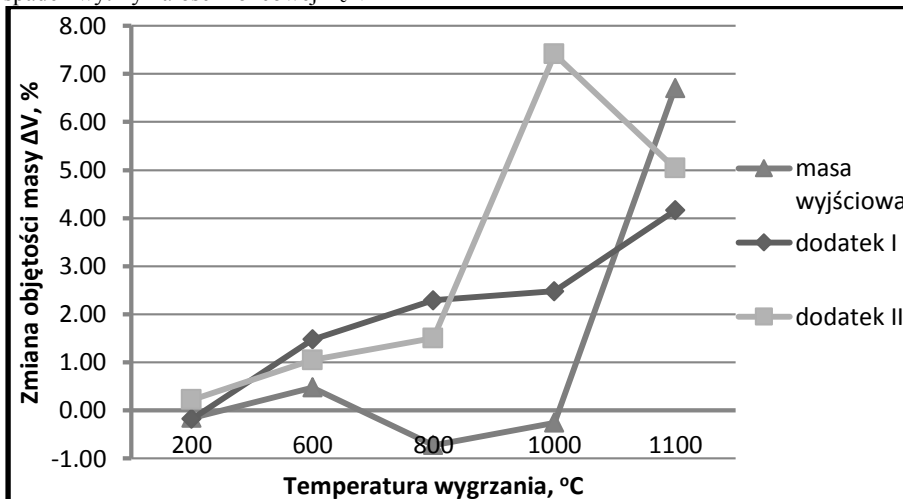
Ocenie wybijalności poddano masy o zmiennej zawartości dodatków Al_2O_3 , od 5 do 10% w stosunku do zawartości uwodnionego krzemianu sodu (tabela 1).

Wybijalność mas oceniano w oparciu o pomiar wytrzymałości końcowej na ściskanie R_c^{tk} oraz ekspansji wysokotemperaturowej w zakresie temperatur 200 – 1100 °C.

Na rysunkach 2 i 3 przedstawiono wyniki przeprowadzonych badań dla mas o zawartości dodatków w ilości 5%, z uwagi na ich największą efektywność.

wytrzymałości w kierunku wyższych temperatur nie pogarsza wybijałości, ponieważ nagrzanie masy formierskiej podczas zalewania do takich temperatur jest praktycznie bardzo rzadkie.

W pozostałym zakresie temperatur 200-800 °C dodatek I i dodatek II poprawiły wybijałość masy, jednak to dodatek II spowodował większy spadek wytrzymałości końcowej R_{c}^{tk} .



Rys. 3. Wpływ nowych dodatków I i II na ekspansję wysokotemperaturową mas z uwodnionym krzemianem sodu

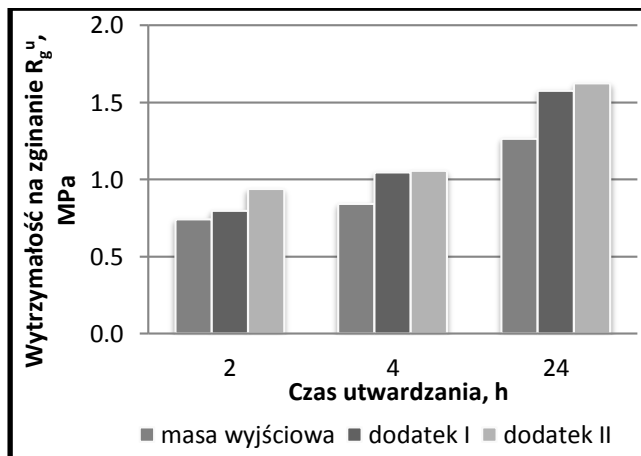
Z przeprowadzonych badań wynika, że wraz ze wzrostem temperatury wygrzania nieznacznie wzrasta ekspansja mas z dodatkami, aż do osiągnięcia temperatury 800 °C. Następuje tu gwałtowny wzrost objętości kształtki z dodatkiem II (blisko pięciokrotny), podczas gdy dodatek I powoduje znikomą zmianę objętości masy. Dopiero od temperatury wygrzania wynoszącej 1000 °C wzrost ten jest zauważalny i osiąga wartość blisko dwukrotnie większą. Niemniej jednak, znaczna ekspansja pojawia się po przekroczeniu temperatury przemiany polimorficznej β-kwarc w α-kwarc, co jest zgodne z danymi literaturowymi [10]. Należy więc stwierdzić, że jedynie w bardzo wysokich temperaturach dodatki modyfikujące zmniejszają ekspansję masy, co jest jednoznaczne ze zmniejszaniem naprężeń wewnętrznych w masie, czyli jej lepszą wybijałością.

4.2. Badania wybranych właściwości technologicznych R_g^u , P^u , S mas z uwodnionym krzemianem sodu i nowymi dodatkami

W ramach niniejszego artykułu przedstawiono wyniki badań wybranych właściwości technologicznych dla mas z uwodnionym krzemianem sodu w ilości 3,0 cz. wag. i 5% dodatków I i II (Tabela 1-2).

Na rysunkach 4-6 przedstawiono wyniki przeprowadzonych badań.

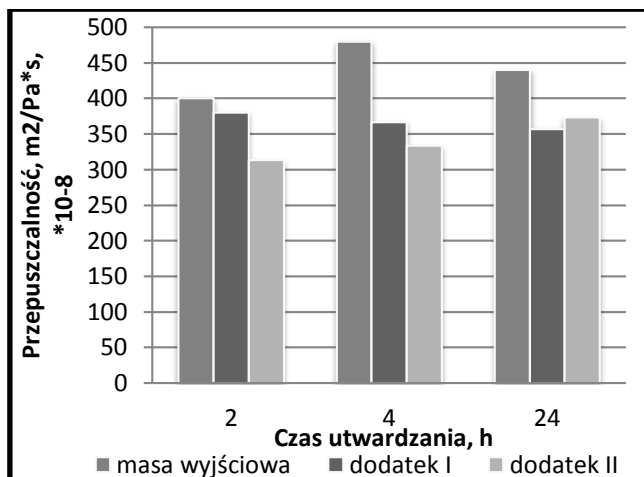
Na rysunku 3 przedstawiono wpływ dodatków modyfikujących na ekspansję wysokotemperaturową masy badaną w zakresie temperatur 200 – 1100 °C.



Rys. 4. Wpływ dodatków I i II na wytrzymałość na zginanie R_g^u mas z uwodnionym krzemianem sodu

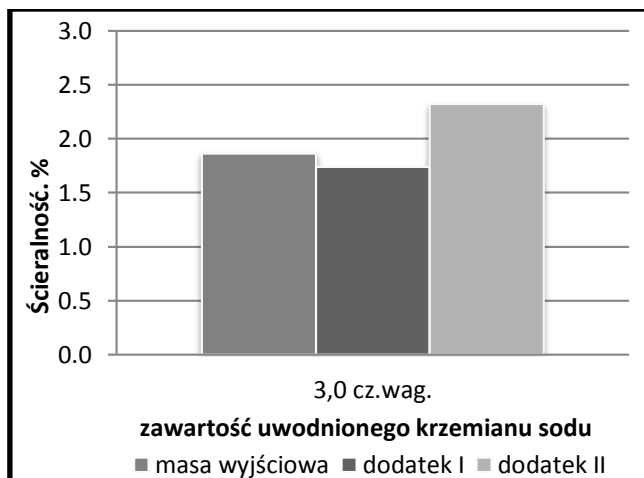
Wykres zależności wytrzymałość na zginanie w stanie utwardzonym R_g^u od czasu utwardzania pokazuje niewielki pozytywny wpływ dodatków I i II na tą właściwość masy z uwodnionym krzemianem sodu.

W przypadku badań przepuszczalności masy, analiza rysunku 5 wyraźnie wskazuje, że wraz ze wzrostem czasu utwardzania masa z dodatkiem I nieznacznie zmniejsza swoją przepuszczalność, podczas gdy masa z dodatkiem II wykazuje odwrotną tendencję. Niemniej jednak, obie modyfikowane masy charakteryzują się mniejszą wartością przepuszczalności w stosunku do masy wyjściowej, jednak wpływ nowych dodatków jest nieznaczny.



Rys. 5. Wpływ dodatków I i II na przepuszczalność mas z uwodnionym krzemianem sodu

Na wykresie ścieralności masy z zawartością 3 części wagowych uwodnionego krzemianu sodu obserwuje się następujący wpływ dodatków modyfikujących. Ścieralność masy wyjściowej utrzymuje się na poziomie 1,86%, podczas gdy w masie modyfikowanej dodatkiem I maleje o 6,5%. Masa z dodatkiem II charakteryzuje się natomiast ścieralnością wyższą aż o 1/4. Należy jednak zauważyć, że obecność w masie nowych składników nie wpływa znacząco na jej ścieralność.



Rys. 6. Wpływ dodatków I i II na ścieralność mas z uwodnionym krzemianem sodu

5. Wnioski

Przeprowadzona w ramach niniejszego artykułu analiza danych literaturowych oraz przeprowadzone badania własne nasuwają następujące wnioski:

1. Zastosowanie do mas z uwodnionym krzemianem sodu dodatków zawierających Al_2O_3 skutkuje poprawą ich wybijałości określaną w oparciu o pomiar wytrzymałości końcowej R_c^{tk} .
2. Dodatki modyfikujące zawierające Al_2O_3 zmniejszają ekspansję cieplną mas w wysokich temperaturach, co skutkuje poprawą ich wybijałości.
3. Dodatek I i II powodują nieznaczne podwyższenie wytrzymałości masy w temperaturze otoczenia zarówno po 2, 4 jak i 24h utwardzania. Oba dodatki nieco obniżają przepuszczalność masy. Nie wpływają jednak znacząco na ścieralność badanych mas.

Podziękowania

Badania finansowane z ramach pracy statutowej Akademii Górniczo-Hutniczej AGH, nr 11.11.170.318 - 3

Literatura

- [1] Bielański A. (2002). Podstawy chemii nieorganicznej. Część 2. Polskie Wydawnictwo Naukowe PWN. Warszawa.
- [2] Levin E.M., Robbins C.R., McMurdie H.F. (1964). Phase Diagram for Ceramists, Columbus, Ohio, USA
- [3] Syčev I.S. (1965). Polučenje lehkovybijernych smešej. Litejnoje Proizvodstvo, Nr 6, s.31-37.
- [4] Jelinek P. (1968) Vliv Al_2O_3 na rozpadavost CT – smesi. Sbornik vedeckych prací Vysoke školy banské v Ostrave, Vol. 14, Nr 6, s.75-102.
- [5] Jelinek P. (2004). Pojivove soustavy slevarenských formovacích smesi.
- [6] Paglia G. (2004). Determination of the Structure of γ -Alumina using Empirical and First Principles Calculations combined with Supporting Experiments. Faculty of Science. Department of Applied Physics and Department of Applied Chemistry. Curtin University of Technology.
- [7] Jelinek P. (1996). Prinos ceskoslovenskeho slevarenstvi kchemizaciji vyroby forem a jader na bazi alkalických kremocitanu, Slevarenstvi, Nr 2/96, s. 85-103.
- [8] Lewandowski J. L. (1991). Masy formierskie i rdzeniowe. Wydawnictwo Naukowe PWN. Warszawa
- [9] Lewandowski J. L. (1997). Tworzywa na formy odlewnicze. Wydawnictwo Akapit. Kraków
- [10] Major-Gabryś K., Dobosz St. M., Jakubski J. (2012). Nowoczesne spoiwo ekologicznych mas formierskich zawierające modyfikowany krzemian sodu, Archiwum Odlewnictwa, Vol. 11, Nr 2, s. 203-208
- [11] Grabarczyk A. (2012). Wpływ dodatku GLENium na ekspansję cieplną sypkich mas samoutwardzalnych ze szkłem wodnym i ciekłymi utwardzaczami. Praca inżynierska AGH. Kraków

Modification of Hydrated Sodium Silicate, Being the Binder of Self-Hardening Moulding Sands, with Al₂O₃ Compositions

This article is devoted to research on ecological moulding sands with hydrated sodium silicate binder. These types of moulding sands are proved to be less harmful to the environment, but unfortunately they have low knock-out properties.

In the presented article authors focus their tests on the influence of new Al₂O₃ based additives in composition with self-hardening moulding sands with hydrated sodium silicate and liquid hardeners.

Technological parameters are also measured to determine the influence of new additives on knock-out properties of tested moulding sands. The knock-out properties were estimated by measuring the retained strength R_c^{tk} and thermal expansion of examined moulding sands.