

Wpływ charakteru chemicznego osnowy i spoiwa na właściwości mas ze spoiwami organicznymi

M. Holtzer^{a*}, D. Drożyński^a, A. Bobrowski^a, M. Mazur^b, B. Isendorf^b

^a AGH Akademia Górniczo-Hutnicza im. S. Staszica, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska

^b Zakład Odlewniczy „MODELFORM” Sp. z o.o., ul. Rymera 10, 44-270 Rybnik, Polska

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

Otrzymano 16.04.2012; zaakceptowano do druku 02.07.2012

Streszczenie

W artykule zamieszczono wyniki badań wpływu rodzaju osnowy piaskowej (piasek kwarcowy, chromitowy i oliwinowy) na właściwości mas (wytrzymałość R_m , ścieralność S, przepuszczalność P^u oraz żywotność \dot{Z}) przy zastosowaniu spoiw organicznych o charakterze kwaśnym i zasadowym. Najkorzystniejsze właściwości miały masy, w których osnowa i spoiwo miały najbardziej zbliżony charakter chemiczny (piasek kwarcowy i żywica furanowa). Natomiast w miarę wzrostu różnicy charakteru chemicznego osnowy i żywicy właściwości mas znacznie pogarszały się i w skrajnym przypadku, jakim był układ piasek oliwinowy – żywica furanowa masa nie uzyskiwała nawet minimalnych wymaganych parametrów.

Słowa kluczowe: Innowacyjne materiały i technologie odlewnicze; Sypkie masy samoutwardzalne; Żywice furfurylowe

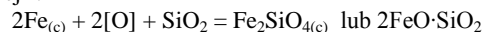
1. Wprowadzenie

Przedstawione w artykule badania zostały wykonane w ramach projektu celowego realizowanego w Zakładzie Odlewniczym MODELFORM w Rybniku. Celem badań przemysłowych, prac rozwojowych oraz prac wdrożeniowo-inwestycyjnych było opracowanie i uruchomienie produkcji wysokojakościowych odlewów ze staliwa manganowego [1].

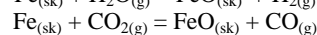
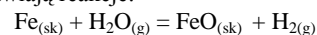
W artykule zamieszczono wyniki badań dotyczących doboru mas formierskich (osnowy oraz spoiwa organicznego) o podwyższonej odporności na działanie wysokiej temperatury oraz penetrację chemiczną staliwa wysokomanganowego.

Przy wykonywaniu odlewów staliwanych w masach na osnowie piasku kwarcowego, który posiada małą ognioodporność szczególnie wyraźnie występuje problem tzw. penetracji chemicznej. Natomiast tylko w niewielkim stopniu zjawisko to występuje przy stosowaniu jako osnowę masy formierskiej piasku chromitowego, cyrkonowego lub oliwinowego [2]. Efektem tego typu penetracji jest tworzenie się na powierzchni odlewu

warstewki mocno związanej z tą powierzchnią, której usunięcie wymaga znacznego nakładu pracy. W przekroju tej warstwy masy widoczne są ziarna kwarcu otoczone często szklistą żużłopodobną substancją, która wiąże je ze sobą. W warunkach utleniających panujących w formie ciekłe żelazo tworzy tlenek żelaza w stanie ciekłym. Tlenek żelaza reaguje następnie z krzemionką osnowy masy formierskiej, tworząc ciekły ortokrzemian żelaza (fajalit), wg reakcji¹:



Czynnikami utleniającym mogą być również: para wodna lub CO_2 co przedstawiają reakcje:

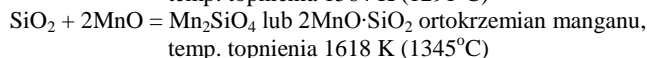
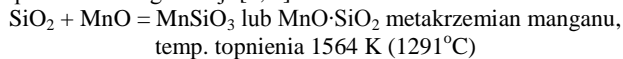


Powstała ciecz zwilża i atakuje ziarna kwarcu, rozpuszczając je i wówczas powiększają się przestrzenie międzyziarnowe, co sprzyja penetracji metalu. Z cieczy tej, począwszy od temperatury 1473 K (1200°C), krystalizuje fajalit. Tworząca się po oziębieniu

¹ Żelazo w stanie stałym lub ciekłym nie reaguje bezpośrednio z tlenkowymi materiałami formy odlewniczej.

faza stała złożona jest z fajalitu i fazy szklistej. Proces spiekania ziaren osnowy kwarcowej może przebiegać jeszcze w stosunkowo niskiej temperaturze, znacznie poniżej temperatury krzepnięcia stopów żelaza.

Obecność innych pierwiastków w stali może sprzyjać penetracji chemicznej. Szczególnie niebezpieczny jest tu mangan, który łatwo ulega utlenieniu do tlenku manganu MnO, a następnie reaguje z krzemionką tworząc krzemiany o niskiej temperaturze topnienia według reakcji [3, 4]:



Ciekłe krzemiany zatykają również przestrzenie międzyziarnowe i mogą hamować transport gazów w formie.

Ogólnie można powiedzieć, że atmosfera obojętna lub redukująca ogranicza penetrację i przyczynia się do eliminowania przypaleń, natomiast atmosfera utleniająca potęguje to zjawisko.

Innym sposobem zapobiegania przypaleniom powstałym w wyniku reakcji pomiędzy składnikami masy formierskiej i ciekłego metalu jest zastąpienie piasku kwarcowego przez materiał mniej podatny (nie zawierający SiO₂) na atak tlenków żelaza czy manganu. W tym celu szeroko stosuje się piasek chromitowy, cyrkonowy lub oliwinowy (ten szczególnie w przypadku odlewów ze staliwa wysokomanganowego) [5–7]. Jednak jak wykazały badania również i w przypadku piasku chromitowego może wystąpić czasami efekt podobny do zjawiska przypalenia i penetracji opisanych wyżej, zwany stanem zeszkliwienia (glazing condition). Przyczyną tego może być zbyt wysoka zawartość SiO₂ (dopuszczalna zawartość w piasku chromitowym wynosi 1,5%) lub inne zanieczyszczenia występujące w piaskach gorszej jakości lub regeneracie (np. przy niezbyt dokładnej separacji magnetycznej piasku chromitowego i kwarcowego), co pogarsza ich ognioodporność. Zanieczyszczeniami w piasku chromitowym mogą być obce jony [8]:

- jony, które nie zmieniają pierwotnej struktury chromitu (mają podobną średnicę, ładunek i objętość) – np. jony Al³⁺ mogą w sieci krystalograficznej zastępować jony Cr³⁺, a jony Mg²⁺ i Mn²⁺ mogą zastępować jony Fe²⁺;
- jony, które nie mogą zastępować jonów w pierwotnej strukturze chromitu i muszą występować w oddzielnej fazie np. SiO₄⁴⁻. Dlatego też obecność krzemu w składzie chemicznym piasku chromitowego oznacza występowanie obcych faz takich jak kwarc lub serpentyn (Mg₆[(OH)₈Si₄O₁₀] (hydrokrzemian magnezu), które mogą stapiać ziarna chromitu. Przy czym serpentyn, jako krzemian o niższej temperaturze topnienia jest bardziej reaktywny w stapianiu ziaren chromitu.

Przy nagrzewaniu piasku chromitowego główny jego składnik chromit (FeO·Cr₂O₃) w temperaturze około 873 K (600°C) ulega rozkładowi na mieszaninę tlenków FeO i Cr₂O₃, przy czym następuje 10% wzrost objętości. W efekcie tego zjawiska zachodzi pęknięcie ziaren i pęcznienie. Wówczas ciekły metal może łatwo penetrować między ziarna piasku chromitowego. Dlatego, aby uniknąć wystąpienia efektu zeszkliwienia stosując piasek chromitowy jako osnowę mas formierskich należy używać piasek świeży lub regenerowany, ale dobrze oczyszczony, szczególnie od krzemionki. Niemniej ważnym sposobem

zapobiegania tworzeniu się przypaleń typu chemicznego jest stosowanie odpowiednich powłok ochronnych na formy i rdzenie np. cyrkonowych.

Problemem do rozwiązania było opracowanie takiej technologii mas formierskich, która zapewniałaby uzyskanie dobrych odlewów o wysokiej jakości powierzchni. Stosowana dotychczas technologia oraz powłoki ochronne na formy i rdzenie nie spełniały tego zadania.

2. Materiały stosowane do badań

W Odlewni MODELFORM do wykonywania odlewów ze staliwa stosowane są formy sporządzane z mas na osnowie piasku kwarcowego z żywicą furanową PERMASET 839 (odczyn kwasny) i utwardzaczem PERMACAT 132 firmy EUROTEK. Układ taki sprzyjał tworzeniu się przypaleń na odlewach. Poszukując rozwiązania tego problemu, zaproponowano następujące scenariusze [9 – 11]:

- częściowe (w warstwie przymodelowej) zastąpienie piasku kwarcowego przez piasek oliwinowy lub chromitowy przy zastosowaniu żywicy furanowej, używanej aktualnie w zakładzie;
- zastosowanie żywicy fenolowo-formaldehadowej (zasadowej) do masy przymodelowej na osnowie piasku oliwinowego lub chromitowego;
- zachowanie aktualnej technologii i zastosowanie powłoki ochronnej na formę.

Do badań wytypowano następujące materiały:

- Osnowy – o różnej zasadowości i ognioodporności:
 - piasek kwarcowy (stosowany dotychczas w odlewni) (pH = 6,8, temperatura topnienia 1670°C)
 - piasek chromitowy (pH = 7,21, temperatura topnienia 1850°C)
 - piasek oliwinowy (pH = 8,94, temperatura topnienia 1760°C).
- Spoiwa – o różnym odczynie pH:
 - żywica furanowa PERMASET 839 (kwasna) i utwardzacz PERMACAT 132 firmy EUROTEK, stosowane aktualnie w odlewni,
 - żywica fenolowo-formaldehadowa SINOTHERM 8426 (zasadowa) i utwardzacz Aktivator J120 firmy Hüttenes – Albertus.

3. Składy badanych mas oraz stosowana metodologia

W celu określenia właściwości mas :przebadano następujące układy osnowa – spoiwo,

Układ 1.

- osnowa: piasek kwarcowy 100 cz. mas.
- spoiwo: żywica PERMASET 839 (w zakresie 0,8 cz. mas. do 1,2 cz. mas.) + utwardzacz PERMACAT 132 (w zakresie od 0,3 cz. mas. do 0,6 cz. mas.);

Układ 2.

- osnowa: piasek chromitowy 100 cz. mas.
- spoiwo: żywica PERMASET 839 (w zakresie 1,0 cz. mas. do 1,2 cz. mas.) + utwardzacz PERMACAT 132 (w zakresie od 0,5 cz. mas. do 0,6 cz. mas.);

Układ 3.

- osnowa: piasek oliwinowy 100 cz. mas.
- spoiwo: żywica PERMASET 839 + utwardzacz PERMACAT 132

Układ 4.

- osnowa: piasek kwarcowy
- spoiwo: żywica SINOTHERM 8426 (w zakresie od 1,2 cz. mas. do 1,5 cz. mas.) + utwardzacz Aktivator J120 (w zakresie od 0,2 cz. mas. do 0,3 cz. mas.)

Układ 5.

- osnowa: piasek oliwinowy 100 cz. mas.
- spoiwo: żywica SINOTHERM 8426 (w zakresie od 1,2 cz. mas. do 1,5 cz. mas.) + utwardzacz Aktivator J 120 (w zakresie od 0,2 cz. mas. do 0,3 cz. mas.);

Układ 6.

- osnowa: piasek chromitowy 100 cz. mas.
- spoiwo: żywica SINOTHERM 8426 (1,2 cz. mas.) + utwardzacz Aktivator J 120 (0,3 cz. mas.);

Badano następujące parametry mas:

- wytrzymałość na rozciąganie R_m^u ;
- ścieralność S;
- przepuszczalność P^u ;
- żywotność (czas przydatności do formowania) Z ;

Masy sporządzano w krążnikowej mieszarce laboratoryjnej typ LM-1 stosując następującą kolejność wprowadzania składników i czasy mieszania: osnowa piaskowa + utwardzacz - 1,5 minuty + żywica - 1,5 minuty.

Warunki pomiarów były następujące: temperatura otoczenia $t_{ot} = 21,0 - 22,0^{\circ}\text{C}$, wilgotność względna powietrza $W_w = 35-38\%$.

4. Wyniki badań i ich dyskusja

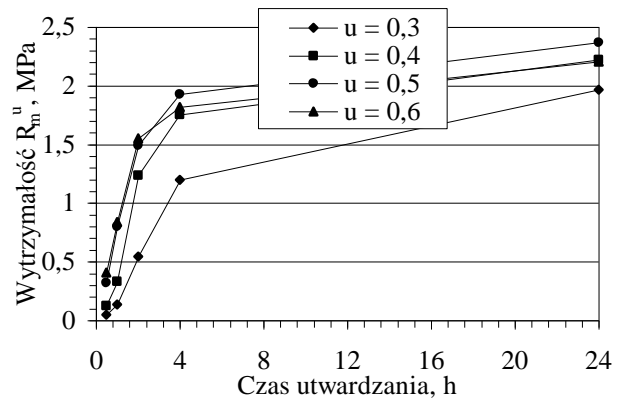
4.1. Masy wiązane żywicą PERMASET 839 i utwardzaczem PERMACAT 132

Masy na osnowie czystego piasku kwarcowego

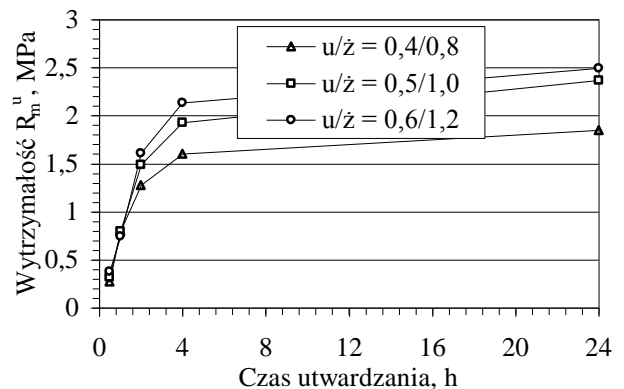
Wytrzymałość na rozciąganie R_m^u

Na rys. 1 przedstawiono wpływ czasu utwardzania na wytrzymałość na rozciąganie dla mas na osnowie piasku kwarcowego w zależności od ilości dodawanego utwardzacza, przy stałym dodatku żywicy wynoszącym 1 cz. mas. Natomiast na rys. 2 zamieszczono zależność tego samego typu, ale przy stałym stosunku utwardzacza do żywicy (udział żywicy zmieniał się od

0,8 cz. mas. do 1,2 cz. mas., a udział utwardzacza od 0,4 cz. mas. do 0,6 cz. mas.).



Rys. 1. Wpływ czasu utwardzania na wytrzymałość na rozciąganie R_m^u dla mas o różnym stosunku utwardzacza do żywicy (u/z). Skład masy (w cz. mas.): piasek kwarcowy - 100, żywica (ż) Permaset 839 - 1,0, utwardzacz (u) Permacat 132

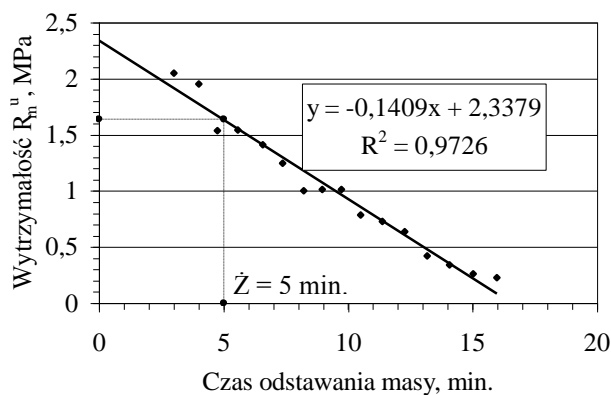


Rys. 2. Wpływ czasu utwardzania na wytrzymałość na rozciąganie R_m^u dla mas o różnej zawartości spoiwa przy stałym stosunku utwardzacza do żywicy $u/z = 0,5$. Skład masy (w cz. mas.): piasek kwarcowy - 100, żywica (ż) Permaset 839, utwardzacz (u) Permacat 132

Zbyt mała ilość utwardzacza w stosunku do żywicy (np. 0,3:1,0), jak również zbyt mała zawartość żywicy (poniżej 1,0 cz. mas.) powodują spadek wytrzymałości na rozciąganie nawet o 0,5 MPa.

Badanie żywotności mas

Do oznaczenia żywotności została wykorzystana metoda określania zmian wytrzymałości wraz z upływem czasu odstawienia nie zagęszczonej masy. Jako miarę żywotności w tej metodzie przyjmuje się czas (licząc od momentu zetknięcia się wszystkich składników masy), po którym masa traci 30% wytrzymałości w stosunku do maksymalnej możliwej do uzyskania (rys. 3).

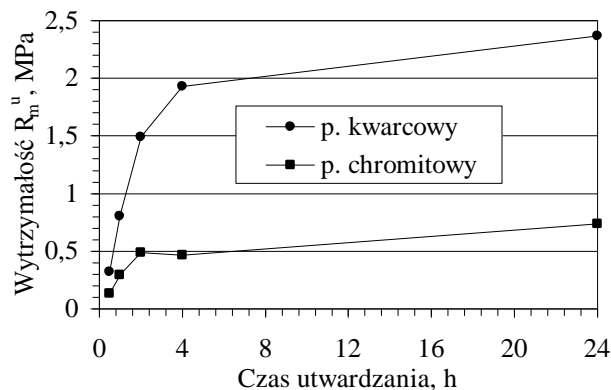


Rys. 3. Wpływ czasu odstawiania niezagęszczonej masy na wytrzymałość na rozciąganie R_m^u dla masy o składzie (w cz. mas.): piasek kwarcowy - 100, żywica Permaset 839 - 1,0, utwardzacz Permacat 132 - 0,5

Masy na osnowie piasku chromitowego

Wytrzymałość na rozciąganie

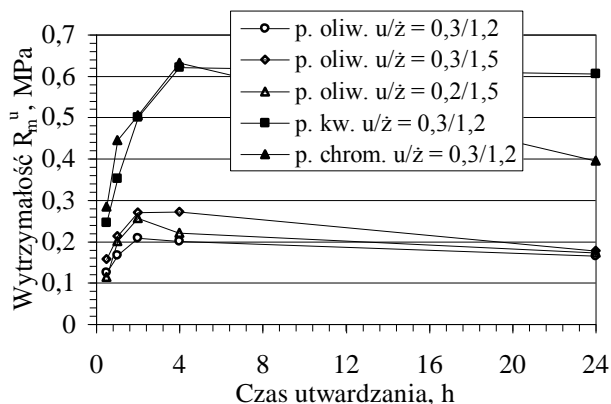
Masy na osnowie piasku chromitowego wiązane żywicą Permaset 839 wykazują prawie 3-4 krotnie niższą wytrzymałość na rozciąganie niż masy na osnowie piasku kwarcowego przy tym samym udziale żywicy i spoiwa (rys. 4). Jest to prawdopodobnie spowodowane różnicą odczynu pH żywicy i utwardzacza (odczyn wysoce kwasowy) względem odczynu piasku kwarcowego (pH=6,8) i chromitowego (pH = 7,21). Bardziej zasadowy piasek chromitowy wymaga dodatku większej ilości żywicy i utwardzacza. Ponadto piasek chromitowy zawiera znacznie więcej drobniejszej frakcji (0,160 mm i 0,100 mm) niż piasek kwarcowy oraz praktycznie nie ma w nim frakcji grubej (>0,630 mm), która to frakcja w piasku kwarcowym stanowi ponad 9%. Wszystko to przyczynia się do większego zużycia spoiwa, aby uzyskać porównywalne właściwości.



Rys. 4. Wpływ czasu utwardzania na wytrzymałość na rozciąganie R_m^u dla mas o różnej osnowie. Skład masy (w cz. mas.): piasek kwarcowy/piasek chromitowy, żywica Permaset 839 - 1,0, utwardzacz Permacat 132 - 0,5

4.2. Masy wiązane żywicą fenolowo-formaldehdową SINOTHERM 8426 i utwardzaczem Aktivator J 120

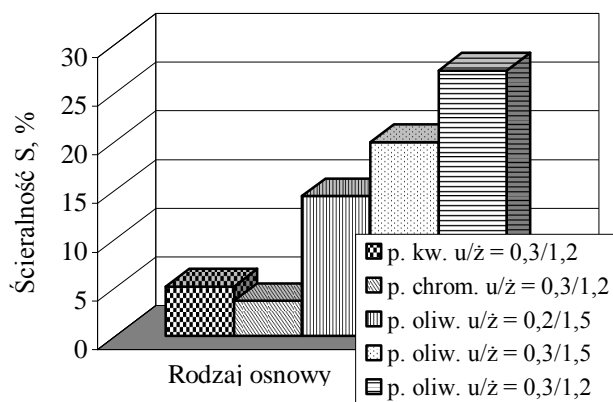
Wyniki badań z zastosowaniem zasadowej żywicy fenolowo-formaldehdowej przedstawiono na rys. 5.



Rys. 5. Wpływ czasu utwardzania na wytrzymałość na rozciąganie R_m^u dla mas o różnej osnowie. Skład masy: osnowa - 100 cz. mas., żywica (z) Sinotherm 8426, utwardzacz (u) Aktivator J120

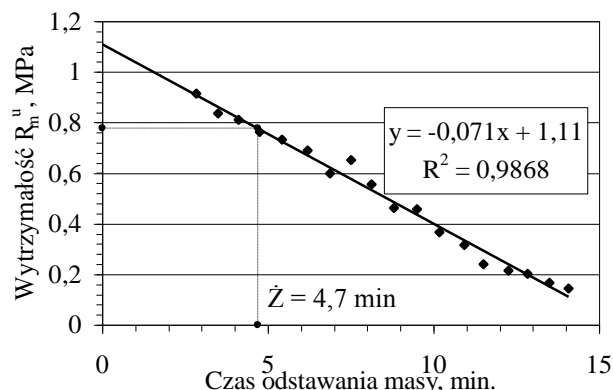
Najwyższe wartości wytrzymałości na rozciąganie uzyskano dla masy na osnowie piasku kwarcowego. Również masy na osnowie piasku chromitowego wykazywały stosunkowo dużą wytrzymałość na rozciąganie po 4 godzinach, która jednak znacznie spadała po 24 godzinach, osiągając wartość 0,4 MPa. Natomiast masy na osnowie piasku oliwinowego, przy różnych dodatkach żywicy i spoiwa, uzyskiwały bardzo małe wartości wytrzymałości na rozciąganie, rzędu 0,2 MPa, które były osiągane już po 2 godzinach i praktycznie nie zmieniały się nawet po 24 godzinach utrzymywania.

Słabe właściwości technologiczne masy na osnowie piasku oliwinowego z dodatkiem żywicy Sinotherm 8426 zostały potwierdzone w badaniach ścieralności. Masy na osnowie piasku oliwinowego wykazywały ścieralność rzędu nawet powyżej 25%. Natomiast masy na osnowie piasku kwarcowego i chromitowego miały ścieralność poniżej 5% (rys.6).

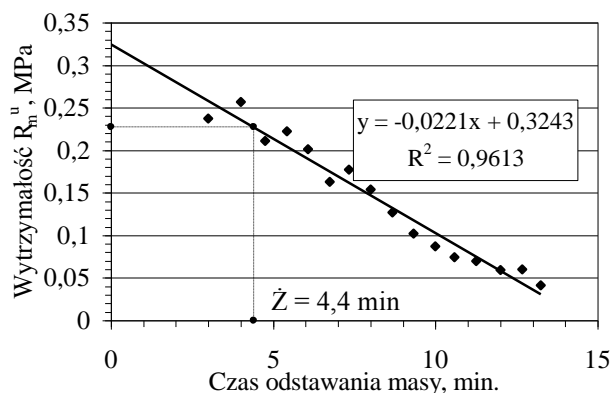


Rys. 6. Wpływ rodzaju osnowy na ścieralność S dla mas o składzie: osnowa – 100 cz. mas., żywica (ż) Sinotherm 8426, utwardzacz (u) Aktivator J120

Badania w zakresie żywotności mas na osnowie piasku kwarcowego i oliwinowego wykazały porównywalne wartości tego parametru dla obu rodzajów mas. I tak dla masy na osnowie piasku kwarcowego żywotność wynosiła 4,7 minuty (rys. 7), a dla masy na osnowie piasku oliwinowego 4,4 minuty (rys. 8).



Rys. 7. Wpływ czasu odstawiania niezagęszczonej masy na wytrzymałość na rozciąganie R_m^u dla masy o składzie (w cz. mas.): piasek kwarcowy - 100, żywica Sinotherm 8426 – 1,5, utwardzacz Aktivator J120 – 0,2



Rys. 8. Wpływ czasu odstawiania niezagęszczonej masy na wytrzymałość na rozciąganie R_m^u dla masy o składzie (w cz. mas.): piasek oliwinowy - 100, żywica Sinotherm 8426 – 1,5, utwardzacz Aktivator J120 – 0,2

Przepuszczalność mas na osnowie piasku kwarcowego i oliwinowego była porównywalna i wynosiła około $700 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Pa}\cdot\text{s}$. Nieco mniejszą przepuszczalność wykazywały masy na osnowie piasku chromitowego (około $500 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Pa}\cdot\text{s}$).

5. WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań w zakresie doboru mas dla odlewów ze staliwa wysokomanganowego, można sformułować następujące wnioski:

1. W przypadku osnowy złożonej z czystego piasku kwarcowego najkorzystniej jest stosować dodatek żywicy w ilości 1,0 cz. mas. oraz utwardzacza 0,5 cz. mas. Zwiększenie dodatku żywicy do 1,2 cz. mas. i utwardzacza do 0,6 cz. mas. powoduje tylko nieznaczny wzrost wytrzymałości na rozciąganie.
2. Masa na osnowie czystego piasku chromitowego z żywicą furanową Permaset 839 wykazuje prawie 3-krotnie mniejszą wytrzymałość na rozciąganie niż masa na osnowie czystego piasku kwarcowego (przy dodatku 1,0 cz. mas. żywicy i 0,5 cz. mas. utwardzacza mamy odpowiednio wartości $R_m^u = 0,75$ i $2,3 \text{ MPa}$).
3. Ścieralności masy na osnowie czystego piasku chromitowego i kwarcowego są porównywalne.
4. Masy na osnowie czystego piasku oliwinowego z dodatkiem żywicy furanowej Permaset 839 praktycznie nie uzyskiwały wymaganej wytrzymałości nawet przy zwiększeniu udziału żywicy i utwardzacza. Powodem tego jest wysoka zasadowość piasku oliwinowego.
5. Zastosowanie żywicy fenolowo-formaldehydowej o charakterze zasadowym daje najwyższe wartości wytrzymałości masom na osnowie piasku kwarcowego i chromitowego, przy czym w przypadku piasku chromitowego parametr ten spada gwałtownie po 24 godzinach. Masy na osnowie piasku

oliwinowego uzyskują wytrzymałość na rozciąganie 2-krotnie mniejszą.

6. Również ścieralność masy na osnowie piasku oliwinowego z żywicą zasadową jest kilkakrotnie większa od ścieralności masy na osnowie innych piasków.
7. Spośród badanych parametrów mas jedynie przepuszczalność wszystkich mas z żywicą zasadową na osnowie różnych piasków jest porównywalna.

Biorąc pod uwagę wyniki uzyskane w powyższych badaniach oraz uwarunkowania jakie panują w odlewni (rodzaj stosowanych mas, regeneracja mechaniczna bez możliwości separacji piasku chromitowego i kwarcowego, posiadane wyposażenie) należy przyjąć, że do produkcji odlewów wysokomanganowych w chwili obecnej najkorzystniejszym rozwiązaniem jest pozostanie przy technologii mas z żywicą furanową na osnowie piasku kwarcowego z dodatkiem regeneratu w ilości do 60% i zastosowanie na formy powłok ochronnych, które zapobiegają oddziaływaniu ciekłego metalu (stopu wysokomanganowego) z materiałem formy.

**Badania zrealizowano w ramach projektu celowego
Nr ROW – III-164/2011**

Literatura

- [1] Raport z projektu celowego Nr ROW – III-164/2011 Zadanie 1.
- [2] Holtzer, M., Zych, J. & Retel, K. (1996). Wpływ wzajemnego oddziaływania formy i ciekłego żeliwa na jakość powierzchni odlewów. *Przegląd Odlewnictwa*. T. 46, Nr 6, s. 129 – 134.
- [3] Holtzer, M. (1992). Badanie mechanizmu i stopnia wzajemnego oddziaływania ciekłego staliwa Hadfielda i masy formierskiej. *Zeszyty Naukowe AGH Metalurgia i Odlewnictwo*. 142.
- [4] Holtzer, M. (March 1990). *The Foundryman*. s. 135 – 144.
- [5] LaFay, V.S., Neltner, S.L. (2010). Bonding properties in Olivine Sand. *AFS Transactions*. Paper 10-015, pp. 115-130.
- [6] LaFay, V.S., Neltner, S.L. (1995). Optimum use of Preblend for Olivine Sand System Using Experimental Design. *AFS Transactions*. v. 103.
- [7] Aycardi, Krysiak, Martin, Frigo. (July 2009). Sand Lab to the Rescue. *Modern Casting*.
- [8] Campbell, J. (2011). Complete Casting Handbook. Elsevier Ltd.
- [9] Prospekty reklamowe firmy InCast SIBELCO NORDIC.
- [10] Prospekty reklamowe firmy EUROTEK.
- [11] Katalog wyrobów firmy Huttenes Albertus.

Influence of the chemical character of a sand grains and binder on properties of moulding sands with organic binding agents

Abstract

The results of investigations of the kind of the sand grains (high-silica, chromite and olivine sand) on moulding sands properties when organic binding agents of an acidic and basic character were applied, are given in the paper. Moulding sands, in which a sand grains and binding agent were of a similar chemical character (high-silica sand and furan resin), exhibited the best qualities. As the difference of the chemical character of the sand grains and binder was increasing the properties of moulding sands significantly worsened. In the extreme case, which constituted the system: olivine sand and furan resin the moulding sand did not reach even the minimum of the required parameters values.