

# Wpływ temperatury na kinetykę utwardzania wybranych mas ze spoiwami

**Ł. Jamrozowicz<sup>a\*</sup>, J. Zych<sup>a,\*\*</sup>, J. Kozień<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Odlewnictwa ul. Reymonta 23, 30-059 Kraków, Polska,

<sup>b</sup> Prec-Odlew sp. z o.o. 32-050 Skawina, Piłsudskiego 7

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

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

Otrzymano 16.04.2012; zaakceptowano do druku 02.07.2012

## Streszczenie

W artykule zaprezentowano wyniki badań wpływu temperatury osnowy na przebieg procesu wiązania mas samoutwardzalnych. Badaniom poddano 3 masy na bazie: żywicy alkidowej, żywicy fenolowej typu rezolowego (proces  $\alpha$ -set) i żywicy furfurylowej (proces furanowy). Ponadto wyznaczono kinetykę procesu utwardzania i określono żywotność masy przy różnych temperaturach osnowy (10°C; 20°C; 30°C). Badania prowadzono przy wykorzystaniu techniki ultradźwiękowej.

**Słowa kluczowe:** masy samoutwardzalne; temperatura; kinetyka utwardzania; ultradźwięki;

## 1. Wprowadzenie

Masy formierskie ze spoiwami utwardzanymi chemicznie (organicznymi i nieorganicznymi) w trakcie trwania cyklu technologicznego zmieniają w szerokim zakresie swoje właściwości wytrzymałościowe a także właściwości technologiczne takie jak: zagęszczalność, żywotność itp. Charakter tych zmian jest przeważnie ciągły, czyli trwa nieprzerwanie przez cały okres procesu utwardzania masy. Intensywność tych zmian nie jest jednak stała, a ponadto zależy od wielu czynników między innymi: temperatury masy i otoczenia, wilgotności osnowy, rodzaju i proporcji (stosunek U/Z) składników tworzących materiał wiążący, wilgotności powietrza [5,6]. W temperaturze otoczenia proces wiązania w masach ze spoiwami przebiega etapowo. W pierwszej kolejności zmiany dotyczą lepkości spoiwa, następnie spoiwo przechodzi ze stanu płynnego w stan lepko-sprężysty, by ostatecznie przejść w stan stały, w którym dominują cechy sprężyste. Opisane zmiany w spoiwie mają charakter ciągły i trudno jest rozróżnić je na poszczególne etapy. Zmiany zachodzące w spoiwie powodują ciągłe zmiany we właściwościach masy formierskiej [6].

Poznanie kinetyki złożonych procesów utwardzania dla poszczególnych rodzajów mas ze spoiwami pozwoli w warunkach przemysłowych dokonać oceny nie tylko właściwości wytrzymałościowych masy, ale także jej żywotności, czasu wstępnego i całkowitego utwardzenia, a ponadto oceny stopnia zaawansowania procesu wiązania masy w formie lub rdzennicy w dowolnym momencie czasu [1,6].

W pracy [8] dokonano analizy teoretycznej wpływu temperatury na szybkość wiązania mas ze spoiwami oraz opisano ultradźwiękową metodę kontroli kinetyki utwardzania mas przy różnych temperaturach.

Niniejsza praca dotyczy aplikacji techniki ultradźwiękowej do badań wpływu temperatury na przebieg utwardzania wybranej grupy mas [4], aktualnie szeroko stosowanych w przemyśle odlewniczym.

## 2. Badania własne

### 2.1. Cel i metodyka badań

Proces wiązania i utwardzania mas jest zależny od wielu czynników, których wpływ trudno jest przewidzieć. Jednym z czynników, który decyduje o szybkości reakcji chemicznych i procesów fizycznych, a w konsekwencji wpływa na kinetykę procesu utwardzania jest temperatura osnowy, którą wykorzystano do sporządzenia masy formierskiej, oraz utrzymywana w dalszej fazie procesu temperatura masy. Czynnikiem ten jest trudny do stabilizacji w trakcie procesu produkcji masy formierskiej. Oceny wpływu temperatury osnowy na proces utwardzania dokonano wykorzystując technikę ultradźwiękową. Stanowisko do badań kinetyki zostało opracowane w Pracowni Technologii Formy Wydziału Odlewnictwa AGH na bazie patentu [9]: Patent PL 192202 B1 – Jerzy Zych: „Sposób badania procesu utwardzania mas formierskich lub rdzeniowych ze spoiwami”. Na rysunku 1 przedstawiono stanowisko do badań.

Badania prowadzono przy zachowaniu stałych warunków zewnętrznych, czyli możliwości wymiany par (wodnej, składników lotnych spoiwa itp.) z masy do otoczenia. Próbkę w trakcie pomiaru znajdowały się w zamkniętym próbniku, czyli warunki pomiarowe odpowiadały tym które panują w środkowych warstwach formy, w miejscach oddalonych od otwartej powierzchni formy. Ponadto próbnik umieszczano w szczelnej komorze, w której temperatura powietrza odpowiadała temperaturze osnowy. W trakcie prowadzonych badań wyznaczono przebieg procesu utwardzania mas dla trzech wybranych wartości temperatury osnowy.

### 2.2. Rodzaje przeprowadzonych badań

Badaniami objęto masy wykonane na osnowie piasku kwarcowego "Szczakowa" o średniej wielkości ziarna  $d_L = 0,34$  mm - piasek "gruby" (FG 0,2; 0,32; 0,4).

Badaniu poddano masy ze spoiwem:

- SL2002 – proces alkidowy (katalizator KL)
- EstroFen ESF – proces  $\alpha$ -set (utwardzacz PR6)
- FR75A – proces furanowy (utwardzacz PU6)

W przypadku procesu alkidowego do osnowy dodawano spoiwa: w ilości 1,3 cz.mas. i utwardzacza w ilości 0,3 cz.mas. w stosunku do 100 cz.mas. piasku. Dla masy wykonanej w technologii alfa-set spoiwa dodawano 1,5 cz.mas. a utwardzacza 0,3 cz.mas., natomiast w przypadku masy wykonanej w technologii mas furanowych spoiwa dodawano w ilości 1,2 cz.mas. a utwardzacza 0,7 cz.mas.

W trakcie badań określono wpływ temperatury na kinetykę procesu utwardzania mas samoutwardzalnych. Wyznaczono przebiegi procesu utwardzania wykorzystując technikę ultradźwiękową [2,3,7]. Badania prowadzono dla trzech wartości temperatury osnowy:  $T = 10^\circ\text{C}$ ;  $20^\circ\text{C}$ ;  $30^\circ\text{C}$ .



Rys. 1. Stanowisko do badań ultradźwiękowych kinetyki utwardzania mas ze spoiwami chemicznymi [6, 12]

Ponadto wyznaczono kinetyki procesu utwardzania i bazując na tych przebiegach określono wpływ temperatury na żywotność masy. Jako okres przydatności masy do formowania, zwany żywotnością, przyjęto moment do którego prędkość utwardzania zwiększa swoją wartość [6,11].

### 2.3. Przebiegi procesu utwardzania mas

Na rysunkach 2-4 przedstawiono przykładowe wyniki badań wpływu temperatury na przebieg wiązania wybranych mas samoutwardzalnych. Stopień utwardzenia masy wyznaczono posługując się wzorem [6,10,12]:

$$S_x = \frac{c_{L(x)} - c_{L(0)}}{c_{L(max)} - c_{L(0)}}$$

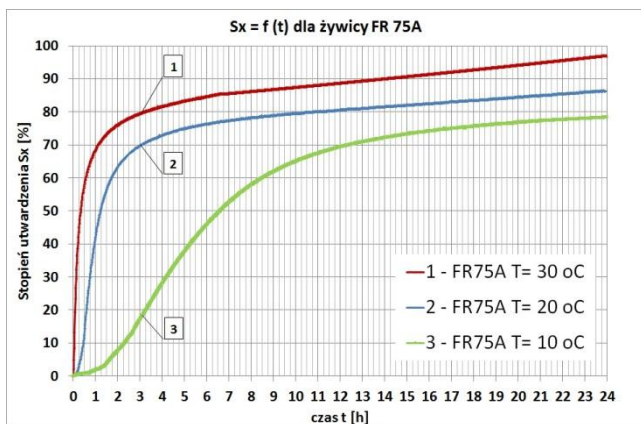
gdzie:

$S_x$  - stopień utwardzenia masy

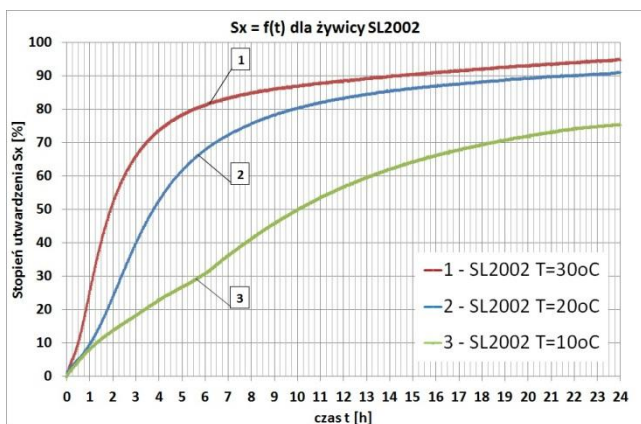
$c_{L(x)}$  - prędkość fali w próbce określona w danej chwili

$c_{L(0)}$  - prędkość fali w próbce w chwili początkowej ( $t = 0$ )

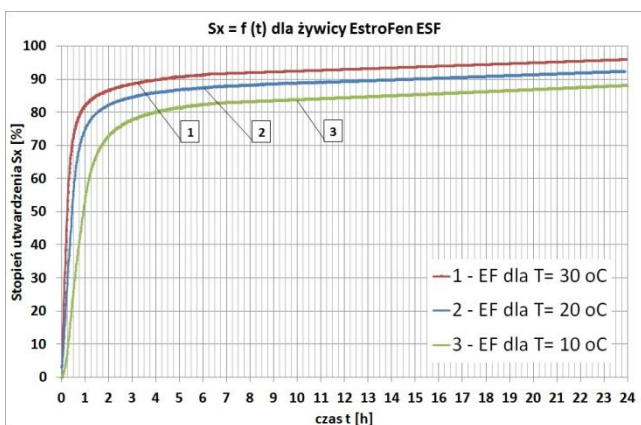
$c_{L(max)}$  - prędkość fali w próbce masy po całkowitym utwardzeniu.



Rys. 2. Wpływ czasu i temperatury osnowy na przebieg procesu utwardzania masy ze spoiwem furanowym FR75A



Rys. 3. Wpływ czasu i temperatury osnowy na przebieg procesu utwardzania masy ze spoiwem alkidowym SL2002



Rys. 4. Wpływ czasu i temperatury osnowy na przebieg procesu utwardzania masy ze spoiwem EstroFen ESF - proces alfa-set

Niezależnie od zastosowanego spoiwa a także temperatury osnowy przebiegi procesu utwardzania mają podobny charakter, chociaż znacznie różnią się intensywnością narastania stopnia  $S_x$ . Można wyodrębnić dwa okresy w przebiegu procesu. Pierwszy, kiedy proces utwardzania biegnie szybko – masa osiąga stopień

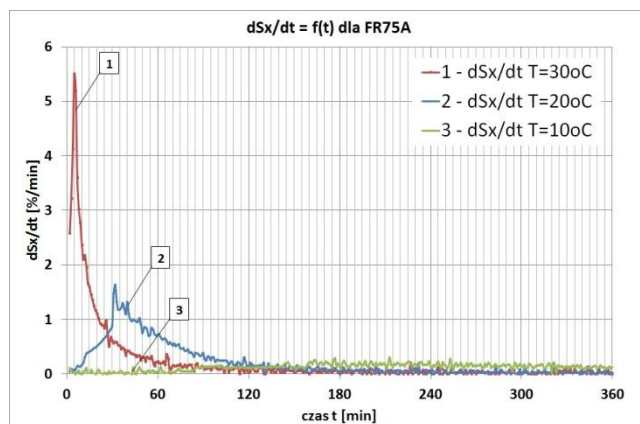
utwardzenia rzędu  $S_x=70-80\%$  w stosunkowo krótkim czasie. Drugi, kiedy proces utwardzania zwalnia. W tej fazie procesu utwardzania osiągnięcie maksymalnego stopnia utwardzenia masy  $S_x=100\%$  trwa przez stosunkowo długi okres czasu.

W przypadku masy ze spoiwem furanowym (rys. 2) wpływ temperatury osnowy na proces utwardzania masy jest duży. Dla osnowy o temperaturze  $30^\circ\text{C}$  masa osiąga  $S_x=70\%$  po godzinie procesu utwardzania, a po 24 godzinach - jest już praktycznie utwardzona. W przypadku osnowy o temperaturze  $20^\circ\text{C}$  proces zachodzi nieco wolniej i masa osiąga stopień utwardzenia  $S_x=70\%$  po 3 godzinach. Natomiast dla osnowy o temperaturze  $10^\circ\text{C}$  przebieg procesu utwardzania zachodzi bardzo wolno. Masa osiąga stopień utwardzenia  $S_x=70\%$  dopiero po 12 godzinach.

Podobne wyglądają przebiegi procesu utwardzania dla masy ze spoiwem alkidowym (rys. 3). Proces utwardzania masy najszybciej przebiega dla osnowy o temperaturze  $30^\circ\text{C}$ , nieco wolniej dla osnowy o temperaturze  $20^\circ\text{C}$ . W przypadku osnowy o temperaturze  $10^\circ\text{C}$  przebieg procesu jest bardzo wolny. Ponadto charakter przebiegu sugeruje, że w warunkach jakie stosuje się w opisanych badaniach (zamkniętej próbki), niezależnie jak długo prowadzono by proces utwardzania, masa nie osiągała maksymalnego stopnia utwardzenia.

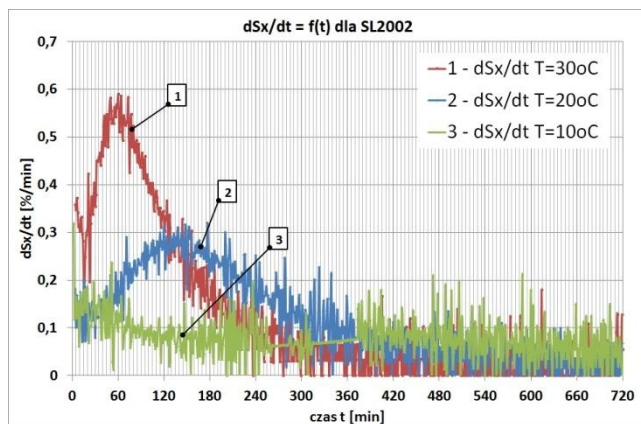
W przypadku masy ze spoiwem fenolowym typu rezolowego - proces alfa-set (rys.3) również widoczny jest wpływ temperatury osnowy na proces utwardzania. Podobnie jak w poprzednich masach ze spadkiem temperatury osnowy, proces przebiega wolniej. Jednakże dla tej masy nie obserwujemy znacznego spadku prędkości procesu utwardzania (wydłużenia czasu utwardzania) dla niższych wartości temperatury osnowy, gdyż masa jest mniej wrażliwa na wahania temperatury

Aby poznać jak zmienia się szybkość procesu utwardzania, a także jaką ma wartości w danej chwili, należy wyznaczyć kinetykę procesu, czyli policzyć pochodną  $dS_x/dt$ . Na rysunkach 5-7 przedstawiono wpływ temperatury osnowy na kinetykę procesu utwardzania.

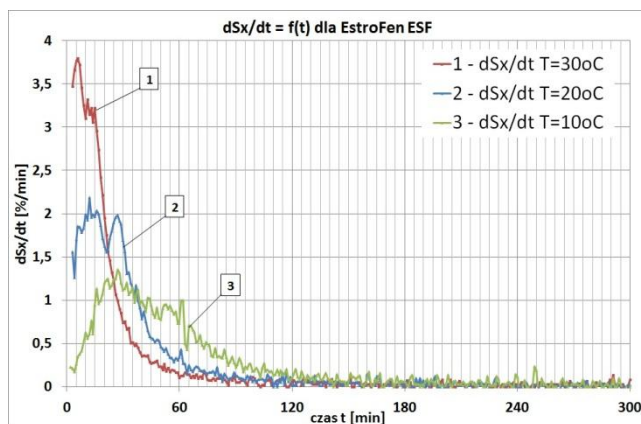


Rys. 5. Wpływ temperatury osnowy na chwilowe szybkości utwardzania (kinetykę) masy ze spoiwem FR75A – proces furanowy

Przedstawione wyżej przebiegi kinetyki, są typowymi dla wielu reakcji (procesów) chemicznych. Szybkość utwardzania masy początkowo wzrasta (w każdych warunkach temperatury), a następnie zaczyna zmniejszać swoje wartości.



Rys. 6. Wpływ temperatury osnowy na chwilowe szybkości utwardzania (kinetykę) masy ze spoiwem alkidowym



Rys. 7. Wpływ temperatury osnowy na chwilowe szybkości utwardzania (kinetykę) masy ze spoiwem EstroFen ESF – proces  $\alpha$ -set

Ciągły pomiar stopnia utwardzenia pozwala wyznaczyć czas, w którym szybkość procesu osiąga maksimum. Pochodna  $dS_x/dt$  osiąga wtedy maksimum.

W przypadku masy ze spoiwem furanowym (rys.5) dla osnowy o temperaturze 30°C szybkość procesu utwardzania osiąga maksymalną wartość w bardzo krótkim czasie – ok. 5 minut. Ponadto maksymalna wartość szybkości procesu utwardzania jest stosunkowo wysoka, co może świadczyć o tym, że żywotność takiej masy będzie bardzo krótka. Obniżenie temperatury osnowy o 10°C spowodowało, że maksymalna wartość szybkości procesu utwardzania zmalała (prawie 3 krotnie). Ponadto czas potrzebny do osiągnięcia maksymalnej wartości pochodnej  $dS_x/dt$  jest dłuższy. Ponowne obniżenie temperatury osnowy o 10°C skutkuje dalszym spadkiem maksymalnej wartości szybkości procesu utwardzania (o około 3 razy). Wydłuża się także czas potrzebny do osiągnięcia maksymalnej wartości  $dS_x/dt$ . Taki stan skutkuje wydłużeniem żywotności masy (co jest korzystne), jednakże wydłuża znacznie proces wiązania.

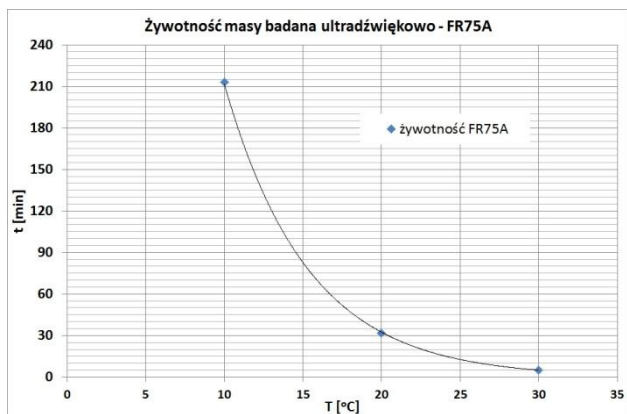
Dla masy ze spoiwem alkidowym (rys.6) obserwujemy analogiczne zmiany jak dla masy ze spoiwem furanowym. Podwyższenie temperatury osnowy do 30°C skraca czas

potrzebny do osiągnięcia maksimum  $dS_x/dt$ , a także zwiększa się maksymalna wartość szybkości procesu. Skutkuje to skróceniem żywotności masy, ale przyspiesza czas wiązania. Natomiast obniżenie temperatury osnowy do 10°C, wydłuża czas do osiągnięcia maksymalnej wartości pochodnej  $dS_x/dt$  i zmniejsza dwukrotnie wartość maksymalnej szybkości procesu utwardzania w stosunku do maksymalnej szybkości dla temperaturze osnowy wynoszącej 20°C. Przy temperaturze osnowy 10°C szybkość procesu utwardzania ma praktycznie stałą wartość, co znacznie wydłuża czas utwardzania, również żywotność masy jest dłuższa, ale także oznacza, że w badanych warunkach utwardzania masa nie osiągnie maksymalnego stopnia utwardzenia.

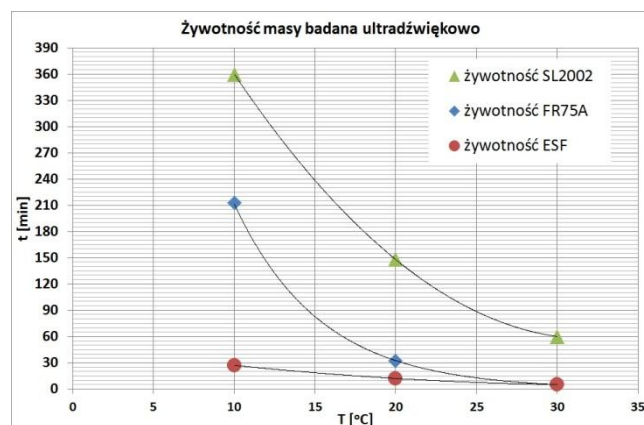
W przypadku masy ze spoiwem fenolowym typu rezolowego (proces alfa-set) (rys. 7) również obserwujemy zwiększenie maksymalnej wartości pochodnej  $dS_x/dt$  przy wzroście temperatury osnowy do 30°C i spadku maksymalnej wartości pochodnej przy obniżeniu temperatury osnowy do 10°C w stosunku do maksymalnej wartości pochodnej przy temperaturze osnowy wynoszącej 20°C. Jednakże te zmiany nie są aż tak znaczne jak w przypadku masy furanowej. Również czas potrzebny do osiągnięcia maksymalnej wartości pochodnej nie ulega dużym zmianom. Zwłaszcza obniżenie temperatury osnowy do 10°C nie wydłuża w sposób drastyczny czasu potrzebnego do osiągnięcia maksymalnego stopnia utwardzenia. Można wnioskować, że masa z tym spoiwem, jest mniej wrażliwa na zmiany temperatury osnowy.

W przypadku mas ze spoiwami i wykazanego wpływu temperatury osnowy na proces wiązania ważnym czynnikiem decydującym o jakości otrzymanej formy jest żywotność masy. Stosując badania ultradźwiękowe i wyznaczając kinetykę utwardzania możemy określić wpływ temperatury osnowy na żywotność masy [6, 11]. Żywotność masy jest to okres przydatności masy do formowania. Formy wykonane po tym okresie wiązania mają zdecydowanie niższe wskaźniki wytrzymałościowe. W badaniach ultradźwiękowych jako okres przydatności masy, czyli jej żywotność, możemy przyjąć czas, kiedy prędkość utwardzania zwiększa swoje wartości do momentu aż osiągnie maksimum, czyli pochodna  $dS_x/dt$  osiąga maksymalną wartość [6]. Na rysunkach 8-9 zaprezentowano wyniki badań żywotności badanych rodzajów masy, określonej przy użyciu techniki ultradźwiękowej w zależności od temperatury osnowy.

Analizując wykresy, możemy zauważyć że wpływ temperatury na żywotność masy nie ma charakteru liniowego, niezależnie od zastosowanego spoiwa. Niewielkie zmiany temperatury osnowy, powodują duże zmiany w żywotności masy, co sugeruje dużą wrażliwość mas opartych na spoiwach wiązanych chemicznie na zmiany temperatury osnowy masy, czyli zmienne warunki wiązania masy, wynikające ze zmieniających się pór roku (lato, zima).



Rys. 8. Wpływ temperatury osnowy na żywotność masy ze spoiwem FR75A określoną metodą ultradźwiękową



Rys. 9. Wpływ temperatury osnowy na żywotność masy określoną metodą ultradźwiękową. Porównanie żywotności dla trzech spoiw

W przypadku masy ze spoiwem furanowym (rys. 8) zwiększenie temperatury osnowy z 20 do 30°C skracają żywotność masy z 30 minut do 5 minut. Tak krótki okres żywotności masy w znaczny sposób ogranicza wykorzystanie masy opartej na tym spoiwie do użytku w okresie letnim. Natomiast masa oparta na spoiwie alkidowym (rys. 9) nie ma takich drastycznych ograniczeń. Zwiększenie temperatury osnowy z 20 do 30°C skracają żywotność z dwóch godzin do jednej, co nadal jest okresem dość długim. W przypadku tej masy obniżenie temperatury osnowy do 10°C wydłuża okres żywotności masy do 6 godzin, co może być w pewnych sytuacjach korzystne, jednakże dodatkowo wydłuża się czas wiązania, co w warunkach odlewniczych nie jest pożądane. Z kolei dla masy ze spoiwem EstroFen (rys. 9) żywotność masy w temperaturze otoczenia (20°C) jest dość krótka – około 12 minut. Zwiększenie temperatury osnowy do 30°C skracają żywotność masy do około 5 minut, co może wpływać na jakość uzyskiwanych form – gorsze właściwości wytrzymałościowe. Natomiast zmniejszenie temperatury osnowy do 10°C wydłuża okres przydatności masy do formowania do około 30 minut, nie powodując jednocześnie znacznego wydłużenia procesu wiązania masy co jest korzystne.

Badania wpływu temperatury nie obejmowały działania dodatkowych czynników takich jak stosunek U/Ż. Ogólnie wiadomo, iż tym parametrem w praktyce odlewniczej steruje się żywotnością masy w różnych temperaturach.

### 3. Podsumowanie

Temperatura osnowy jest jednym z czynników decydujących o przebiegu – szybkości procesu wiązania. Wykorzystując technikę ultradźwiękową można wyznaczyć wpływ temperatury na kinetykę procesu wiązania, a także poznać wpływ temperatury na żywotność masy. Określenie wpływu temperatury na kinetykę i żywotność masy daje pełny obraz procesu wiązania masy w warunkach przemysłowych – przy zmiennych warunkach pogodowych (okres letni i zimowy). Z zamieszczonych w niniejszej pracy badań wynika, że niezależnie od zastosowanego spoiwa i temperatury osnowy charakter przebiegu procesu wiązania masy jest analogiczny. Wpływ temperatury na proces wiązania objawia się w ten sposób, że spadek temperatury osnowy (okres zimowy) skutkuje wydłużeniem czasu wiązania formy co jest spowodowane obniżeniem prędkości procesu wiązania, a także niejednokrotnie nie uzyskaniem maksymalnego stopnia utwardzenia, co wpływa na właściwości wytrzymałościowe masy. Oba te zjawiska są niekorzystne dla procesu produkcyjnego. Natomiast zwiększenie temperatury osnowy (okres letni) skutkuje skróceniem czasu wiązania masy w formie przez zwiększenie szybkości procesu wiązania.

Zmiana temperatury osnowy wpływa także na żywotność masy. Obniżenie temperatury osnowy o kilka stopni wydłuża żywotność masy (niekiedy nawet kilkakrotnie). W warunkach przemysłowych wydłużenie okresu przydatności masy do formowania jest korzystne, ale tylko wtedy gdy nie pociąga za sobą znacznego wydłużenia czasu wiązania. Z przebadanych mas jedynie masa ze spoiwem fenolowym typu rezolowego spełnia takie założenie. Zwiększenie temperatury osnowy o kilka stopni powodowało znaczne obniżenie żywotności masy, co w warunkach przemysłowych może objawiać się pogorszeniem jakości otrzymywanych form.

Opracowano w ramach projektu współfinansowanego przez Unię Europejską z Europejskiego Funduszu Społecznego. Umowa Stażowa nr MARR / 70 / 2012 / DZPP

### Literatura

- [1] Boenisch, D. (1983). Das Formstoffreaktometer – Hartungsüberwachung von Kaltharzen und Polyurethanbindern. *Giesserei*, B. 70, Nr 4, s. 97-106.
- [2] Deputat, J. (1996). New ultrasonic techniques of materials testing. *Solidifikation of Metals and Alloys* 26: 101-110.
- [3] Jamrozowicz, L. & Zych, J. (2010). Advancement of the hardening front in forms and cores made of quickly bonding composites - ultrasonic analyses. *Archives of Metallurgy and Materials* 55(3): 963-968.

- [4] Lewandowski, J.L. (1997). Tworzywa na formy odlewnicze, Wydawnictwo „Akapit”, Kraków.
- [5] Zych, J. (2003). Qualitätskontrolle von Gießformelementen aus chemisch gebundenem Sand mit Ultraschall. *Giessereiforschung* 55(1): 18-21.
- [6] Zych, J. (2007). The synthesis of the uses of ultrasonic technique in the analysis of the kinetics of chosen processes setting in moulding sands. AGH Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne. Seria: Rozprawy i Monografie nr 163, Kraków (in Polish).
- [7] Zych, J. (2002). The setting kinetic of moulding sands with water glass. *Acta Metallurgica Slovaca*, t.8, nr 2, s.93-98.
- [8] Zych, J. (2001). The influence of temperature on the setting kinetics of molding sands with chemical binders. *Archiwum Technologii Maszyn i Automatykacji* vol. 21 nr 1: s161-169.
- [9] Zych, J. Sposób badania procesu utwardzania mas formierskich lub rdzeniowych ze spoiwem. Patent Nr PL 192202 B1
- [10] Zych, J. (2000). Ultraschallmethode bei der Verfahrenskontrolle der Bindung chemisch gebundener Formsande. *Giesserei Rundschau* 47(1-2): 10-14.
- [11] Zych, J. (2006). A comprehensive assessment of the quality of the molding sands with chemical binders based on a new test method. *Przegląd Odlewnictwa* 56(7-8): 330-337. (in Polish).
- [12] Zych, J. (2002). The novel ultrasonic method of monitoring the setting process of moulding sands with chemical binders. *Przegląd Odlewnictwa* 5: 162-168,

## **The influence of temperature on the kinetics of the hardening selected molding sands with binders**

### **Summary**

In the article the author presents the results of the researches into the sand grains temperature's influence on the process course of bonding the hardening self-setting sand. There are three different self-setting sand which undergo in the researches on the basis of: an alkyd resin, a phenol resin a-stage type (alfa-set process) and a furfuryl resin (furane process). What is more, the kinetics of the hardening process is defined and the self-setting sand vitality is described in the different sand grains temperatures (10°C; 20°C; 30°C). The researchers are taken with the use of the ultrasonic technique.