

Wpływ dodatku α - Al_2O_3 na wytrzymałość resztkową utwardzanych mikrofalami mas formierskich ze szkłem wodnym

M. Stachowicz, K. Granat*, D. Nowak

^a Zakład Odlewnictwa i Automatykacji, Politechnika Wrocławska, ul. Łukasiewicza 5, 50-371 Wrocław, Poland

*Kontakt: kazimierz.granat@pwr.wroc.pl

Otrzymano 11.04.2011; zaakceptowano do druku 26.04.2011

Streszczenie

W artykule zaprezentowano wyniki badań wstępnych wpływu bezwęglowego dodatku - tlenku aluminium α - Al_2O_3 na wytrzymałość resztkową mas ze szkłem wodnym sodowym utwardzanych mikrofalami. Wytrzymałość oznaczano w temperaturze otoczenia na wygrzewanych w piecu próbkach walcowych. Masy do badań sporządzono na osnowie kwarcowej z dodatkiem 2,5% niemodyfikowanego, krajowego szkła wodnego gatunku 145. Wykonane z nich standardowe próbki walcowe utwardzono, stosując innowacyjny proces nagrzewania mikrofalowego, po czym wygrzewano przez 30 minut w temperaturach od 100 do 1200 °C. Po ostudzeniu do temperatury otoczenia określono parametry wytrzymałościowe wygrzewanych próbek. Otrzymane wyniki porównano z danymi literaturowymi oceniając wpływ zastosowanej w badaniach metody utwardzania oraz specjalnego dodatku na przebieg zmian wytrzymałości resztkowej w funkcji temperatury wygrzewania. Analizując wyniki badań stwierdzono pozytywny wpływ na wytrzymałość resztkową mas zarówno innowacyjnego procesu nagrzewania, jak również zastosowanego dodatku α - Al_2O_3 .

Słowa kluczowe: masa formierska, szkło wodne sodowe, tlenek aluminium Al_2O_3 , wytrzymałość resztkowa, nagrzewanie mikrofalowe

1. Wprowadzenie

Masy ze szkłem wodnym znajdują zastosowanie do wytwarzania form i rdzeni dla odlewów ze staliwa, żeliwa oraz stopów metali nieżelaznych. Niestety, technologie SMS ze szkłem wodnym od początku ich stosowania sprawiają wiele niedogodności, głównie w trakcie prowadzenia procesów oczyszczania odlewów ze zużytej masy formierskiej. W porównaniu do innych mas, a w szczególności mas rdzeniowych używanych w technologiach stosujących spoiwa organiczne, uwodniony krzemian sodu sprawia najwięcej trudności w przypadku zalewania form stopami o wysokiej temperaturze topnienia (np.: żeliwem lub staliwem). Zatem, aby masy ze szkłem wodnym mogły stanowić alternatywę dla mas mniej przyjaznych środowisku, na przykład z żywicami syntetycznymi, należy dążyć do poprawy wybijałości przegrza-

nych mas formierskich i rdzeniowych sporządzonych z tym spoiwem.

Próby rozwiązania tego problemu podejmowano już w połowie lat 90-tych ubiegłego wieku po zaostrzeniu przepisów ochrony środowiska. Obecnie badania zmierzające w kierunku poprawy wybijałości oraz regenerowalności mas SMS ze szkłem wodnym są priorytetowymi w wielu ośrodkach naukowych w kraju i za granicą.

Zastosowanie innowacyjnego suszenia dielektrycznego wykorzystującego działanie pola elektromagnetycznego może stanowić jeden ze sposobów poprawy wybijałości tych mas. Autorzy publikacji [1-5] wskazują na bardzo dobre właściwości wytrzymałościowe uzyskane w procesie suszenia dielektrycznego mas ze szkłem wodnym w porównaniu do chemicznych metod ich utwardzania. Osiągana w procesie suszenia dielektrycznego duża wy-

trzymałość masy R_m^U , w przeliczeniu na 1% spoiwa [6], pozwoliła zakwalifikować wszystkie niemodyfikowane, dostępne w handlu, krajowe gatunki szkła wodnego sodowego (137, 140, 145, 149 i 150) do I klasy najwyższej jakości spoiw. Optymalna w tym przypadku zawartość spoiwa w tych masach była zdecydowanie mniejsza od powszechnie stosowanej i wynosiła od 1,5 do 2,5%.

Przedstawione w publikacji [7] wyniki badań dla takiej obniżonej zawartości spoiwa oraz dodatkowo, porównawczo dla zawartości 3,5% wskazują, że na jakość masy po wygrzaniu jej w wysokiej temperaturze powyżej 750 °C znaczący wpływ ma ilość użytego uwodnionego krzemianu. Zaobserwowano również, że istotnym parametrem decydującym o właściwościach wytrzymałościowych zużytej masy, określonych w temperaturze otoczenia, jest moduł molowy spoiwa. Przy zawartości w masie uwodnionego krzemianu sodu wynoszącej $\geq 2,5\%$, w przypadku wszystkich gatunków spoiwa o średnim module od 2,9 do 2,0, wskazane jest prowadzenie dalszych prac zmierzających do poprawy wybijałości masy związanej ze zmniejszeniem jej wytrzymałości resztkowej.

Autor publikacji [8] wskazuje na możliwość zastosowania do masy dodatków zawierających jony metali alkalicznych takich jak np.: Al_2O_3 dla uzyskania korzystnej zmiany przebiegu wykresu wytrzymałości resztkowej w funkcji temperatury wygrzewania. W przypadku metod wykorzystujących chemiczne sposoby utwardzania szkła wodnego dodatek materiałów zawierających Al_2O_3 wpływa na przemieszczanie się w kierunku wyższych temperatur przedziału, w którym obserwuje się wtórny wzrost wytrzymałości R_c^{tk} . Prawdopodobnym jest, że po wprowadzeniu do masy utwardzanej w procesie innowacyjnego suszenia mikrofalowego określonych dodatków, wyodrębniony w publikacji [7] III etap wzrostu wytrzymałości resztkowej również zostanie przesunięty do temperatur ponad 1100 - 1200 °C. Zgodnie z danymi [12] możliwymi do zastosowania materiałami zawierającymi Al_2O_3 są: masa szamotowa, kaolinit, elektrokorund i boksyt. Rozpatrując możliwość praktycznego zastosowania tych dodatków, z punktu widzenia termicznego oddziaływania stygnącego odlewu na masę formierską, interesująca jest najbardziej termodynamicznie stabilna odmiana $\alpha - Al_2O_3$. Drugą, interesującą ze względu na jej właściwości amfoteryczne, jest higroskopijna faza $\gamma - Al_2O_3$. Do badań wpływu na R_c^{tk} dodatku Al_2O_3 do mas z uwodnionym krzemianem sodu poddanych innowacyjnemu procesowi suszenia dielektrycznego wytypowano ostatecznie odmianę $\alpha - Al_2O_3$.

2. Cel pracy

Celem przeprowadzonych badań było wyznaczenie zmiany, w funkcji temperatury, wytrzymałości masy ze szkłem wodnym ze szczególnym uwzględnieniem wpływu procesu mikrofalowego utwardzania na budowę mostków wiążących osnowę piaskową spoiwem krzemianowym. Szczególnie interesujące, z punktu widzenia możliwości zastosowania innowacyjnego utwardzania mikrofalowego w przemyśle odlewniczym, będzie zmniejszenie wytrzymałości resztkowej zużytych mas formierskich i rdzeniowych. Określenie wytrzymałości resztkowej dostarcza istotnych informacji o możliwości prowadzenia procesów wybijania masy oraz regeneracji osnowy. Wpływ temperatury na wytrzymałość na ściskanie utwardzanych mikrofalowo mas wyznaczano w przedziale od 100 do 1200 °C w odstępach co 100 °C (w niektórych

zakresach nawet co 50 °C) dla mas, w których zastosowano bezwęglowy dodatek Al_2O_3 .

3. Przygotowanie mas formierskich

Do sporządzania użytych w badaniach mas formierskich zastosowano wzorcowy piasek kwarcowy z kopalni Nowogród Bobrzański o frakcji głównej 0,40/0,32/0,20 oraz niemodyfikowane szkło wodne sodowe gat. 145 wyprodukowane w Zakładach Chemicznych „Rudniki” S.A., którego właściwości (zgodnie z atestem) przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne stosowanego w badaniach szkła wodnego sodowego 145 na tle pozostałych gatunków

Gatunek szkła wodnego:	137	140	145	149	150
Moduł molowy SiO_2/Na_2O	3.2÷3.4	2.9÷3.1	2.4÷2.6	2.8÷3.0	1.9÷2.1
Zawartość tlenków (SiO_2+Na_2O) %	35.0	36.0	39.0	42.5	40.0
Gęstość (20 °C) g/cm^3	1.37 ÷1.40	1.40 ÷1.43	1.45 ÷1.48	1.49 ÷1.51	1.50 ÷1.53
Fe_2O_3 % max.	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
CaO % max.	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Lepkość dynamiczna min. (P)	1	1	1	7	1

Masy przygotowywano w krążnikowej mieszarce laboratoryjnej [10, 11]. Wsypywano do niej w kolejności: 4 kg piasku kwarcowego (1K), 40 g dodatku $\alpha - Al_2O_3$ o ustalonej frakcji, a po jej uruchomieniu dozowano 40 ml (1 %) wody. Wprowadzenie takiej ilości wody gwarantowało redukcję pylenia w trakcie wstępnego procesu mieszania, a ponadto umożliwiło równomierne rozprowadzenie dodatku specjalnego. Po 60 sekundach mieszania składników osnowy dozowano szkło wodne sodowe gatunku 145. Wszystkie składniki mieszanki następnie przez 180 sekund. Na podstawie danych [7] przyjęto zawartość szkła wodnego na poziomie 2,5%.

Z przygotowanych w ten sposób mas formowano na ubijaku laboratoryjnym standardowe próbki walcowe do określania wytrzymałości na ściskanie. Formowaną masę zagęszczano trzykrotnie za pomocą ubijaka laboratoryjnego [9].

W dalszej kolejności próbki suszono w szybkim procesie dielektrycznym w piecu mikrofalowym o mocy wyjściowej mikrofal 900 W, a po ostygnięciu do temperatury otoczenia umieszczano je w komorze pieca sylitowego. Po procesie wygrzewania próbek przez 30 minut w piecu sylitowym w ściśle określonej temperaturze, wyjmowano je i studzono do temperatury otoczenia na wolnym powietrzu. Walcowe próbki poddawane były niszcącym badaniom wytrzymałościowym na aparacie do pomiaru wytrzy-

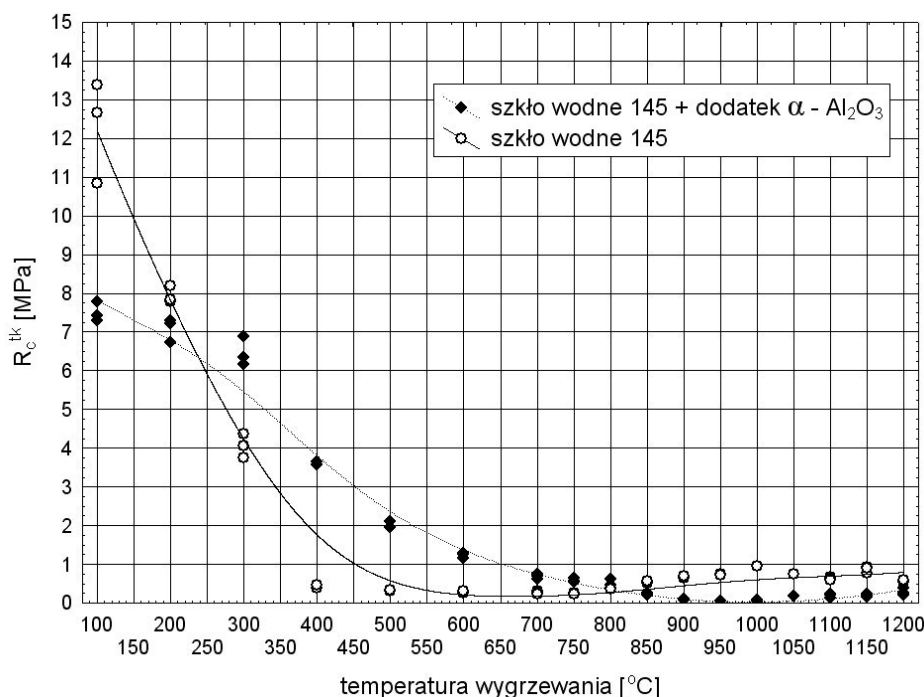
małości mas formierskich LRuE-2e. Materiał do obserwacji na mikroskopie skaningowym napyłano węglem.

4. Omówienie wyników badań wpływu dodatku α - Al_2O_3 na wytrzymałość resztkową badanych mas

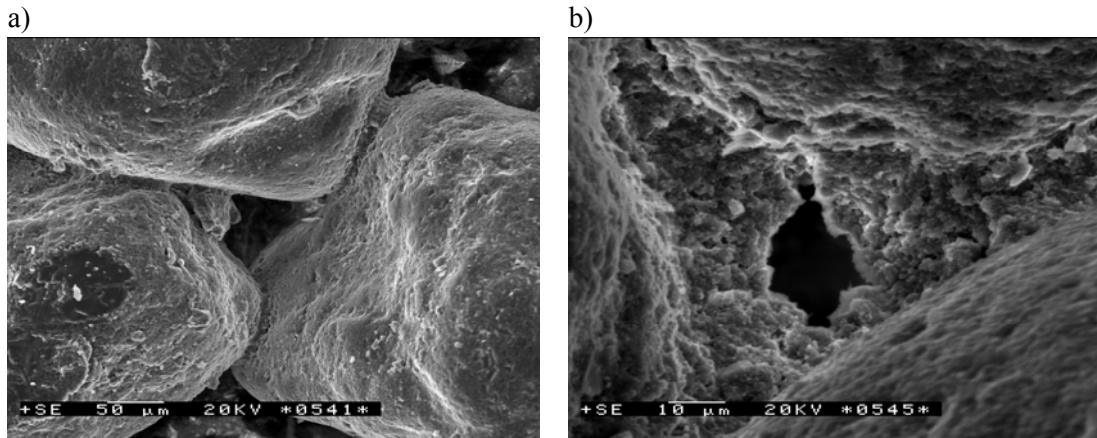
Wyniki badań wytrzymałości resztkowej mas ze szkłem wodnym sporządzonych z dodatkiem α - Al_2O_3 zestawiono na wykresie (rys. 1).

Wprowadzenie do masy 1% tlenku α - Al_2O_3 spowodowało, w porównaniu z masą wyjściową bez dodatku tlenku glinu, zmniejszenie jej wytrzymałości R_c^{tk} w przedziale temperatur 100–200 °C. Wytrzymałość masy z α - Al_2O_3 , wygrzewanej w temperaturze 100 °C, była mniejsza o 65% od wytrzymałości masy bez dodatku (rys. 1). Widok mostków wiążących obserwowanych po wygrzewaniu masy przez 30 minut w temperaturze 200 °C pokazano na rysunku 2a i 2b. Masa po przegrzaniu w temperaturze 300 °C wykazywała już większą wytrzymałość niż odpowiadająca jej

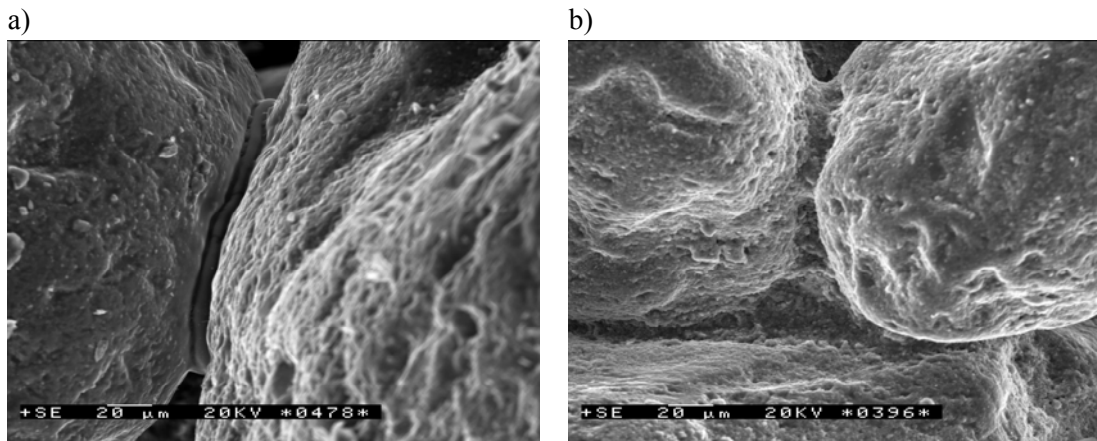
masa formierska bez zawartości α - Al_2O_3 . Widok mostków wiążących po wygrzaniu w tej temperaturze pokazano na rysunkach 3a i 3b. Dodatek specjalny wpłynął na inne od typowego dla utwardzania mikrofalowego rozłożenie szklaw krzemianowego po powierzchni ziaren osnowy kwarcowej (rys. 3a). Dodatek spowodował zwiększenie objętości mieszaniny szkła wodnego i stałych cząsteczek α - Al_2O_3 a przez to rozbudowę utworzonych w procesie utwardzania mikrofalowego mostków wiążących. Widoczną utratę wytrzymałości tej masy zaobserwowano po przekroczeniu temperatury 300 °C, powyżej której mostki wiążące wykazywały cechy destrukcji kohezynnej (rys. 4a). Dalsze oddziaływanie termiczne na mostki powodujące utratę początkowych właściwości wytrzymałościowych obserwuje się aż do temperatur wygrzewania 950 - 1000 °C (rys. 1). W tym przedziale temperatur wygrzewania zaobserwowano przejście destrukcji mostków spoiwa typu kohezynnego (rys. 4a) w adhezyjne (rys. 4b). Powyżej temperatury wygrzewania 900 °C spoiwo, podczas przeprowadzania badania wytrzymałości masy, oddzielało się od powierzchni ziaren piasku razem z powłoką otaczającego je szklaw krzemianu sodu, co pokazano na rys. 5a i 5b.



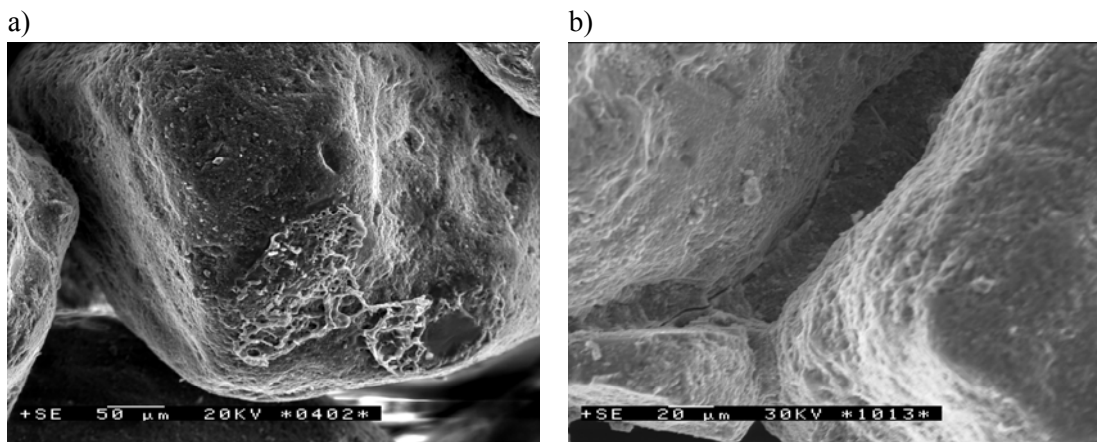
Rys. 1. Wpływ temperatury wygrzewania na wytrzymałość resztkową badaną w temperaturze otoczenia utwardzanej mikrofalowo masy formierskiej z dodatkiem α - Al_2O_3



Rys. 2. Widok mostka wiążącego masy z uwodnionym krzemianem sodu 145 oraz dodatkiem α - Al_2O_3 po wygrzewaniu w temperaturze: a) 200 °C, b) 200 °C



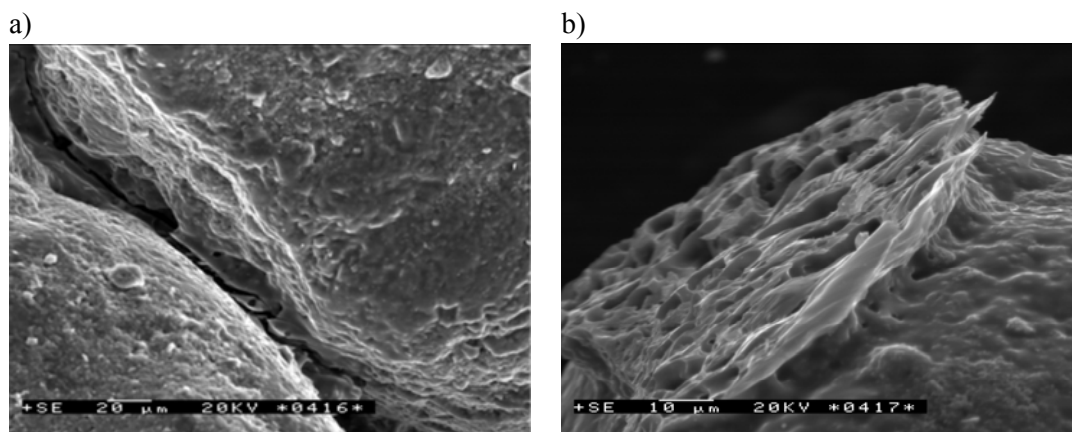
Rys. 3. Widok mostka wiążącego masy z uwodnionym krzemianem sodu 145 po wygrzewaniu w temperaturze 300 °C: a) bez dodatku α - Al_2O_3 , b) z dodatkiem α - Al_2O_3



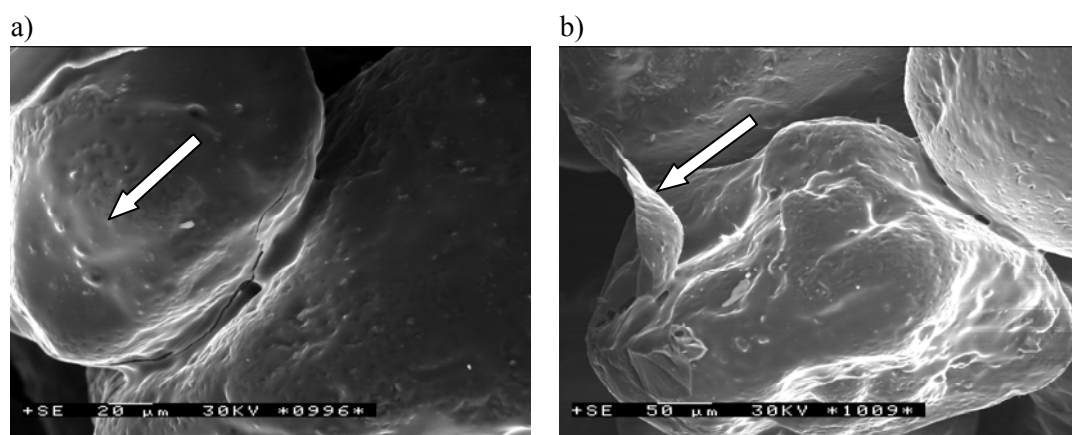
Rys. 4. Widok mostka wiążącego masy z uwodnionym krzemianem sodu 145 oraz dodatkiem α - Al_2O_3 po wygrzewaniu w temperaturze: a) 750 °C, b) 900 °C

W zakresie temperatur powyżej 950 – 1000 °C wytrzymałość resztkowa masy ponownie minimalnie wzrosła, nie przekraczając jednak w temperaturze 1200 °C wartości 0,5 MPa. Obserwacje przełomów próbek masy z α -Al₂O₃ wygrzewanych w temperaturze powyżej 950 °C wskazały na problem topienia się warstwy szklistego krzemianu sodu, a także płynięcie spoiwa po powierzchni osnowy kwarcowej. Zjawisko to związane jest z występowaniem niskotopliwych eutektyk z układu: Na₂O–Al₂O₃–SiO₂ powodujących tworzenie „szklistych” mostków wiążących. W publikacji [13] wskazano zakres początku występowania zjawiska przemiany fazowej utwardzonego spoiwa krzemianowego, w przypadku mas bez dodatków specjalnych, zachodzący już w temperaturze 875 °C. Dla szkła wodnego gatunku 145, zastosowanego w prezentowanych badaniach, którego średni moduł molowy wynosi 2,5, początek przemiany fazowej obserwuje się już temperaturze około 800 °C [14]. Na podstawie obserwacji SEM prowadzonych dla mas wygrzewanych do temperatury 950 °C odnotowano zmianę temperatury początku topnienia szkliska krzemianowego. Wprowadzenie

dotatku α -Al₂O₃ wpłynęło na podwyższenie początku przemiany fazowej co najmniej o 150 °C (rys. 5a). Po wygrzaniu mas w temperaturze powyżej 950 °C destrukcja mostków wiążących przebiegała w wyniku naruszenia spójności na granicy ziarno – spoiwo (destrukcja typu adhezyjnego). Zaobserwowano również pęknięcia na powierzchni ziaren kwarcu (rys. 6a) oraz przypadki odrywania się partii ziaren piasku w miejscach stanowiących podłoże dla podstaw mostków wiążących, co wskazano na rysunku 6b. Wygrzewane w tych temperaturach próbki masy odznaczały się dużą osypliwością, co sprawiało wiele trudności w przeprowadzeniu pomiarów oraz preparatyki. Przyczynę obserwowanego zjawiska pęknięcia ziaren osnowy może stanowić na przykład silne przegrzanie osnowy oraz szybkie studzenie na powietrzu próbek wyjętych z pieca. Jednym ze skutków takiego zachowania się osnowy kwarcowej może być wzrost wskaźnika kształtu osnowy W_k . W przypadku powtórnego wykorzystania masy w formie regeneratu widocznym efektem wzrostu wskaźnika W_k osnowy jest pogorszenie jakości powierzchni odlewów.



Rys. 5. Widok mostka wiążącego masy z uwodnionym krzemianem sodu 145 oraz dodatkiem α -Al₂O₃ po wygrzewaniu w temperaturze 950 °C: a) destrukcja typu adhezyjnego mostków spoiwa, b) widok powierzchni i struktury mostka wiążącego oddzielonego u podstawy od ziarna piasku



Rys. 6. Widok masy z uwodnionym krzemianem sodu 145 oraz dodatkiem α -Al₂O₃ po wygrzewaniu w temperaturze 1200 °C: a) powierzchnia płynięcia szkliska krzemianowego, b) fragment ziarna kwarcu

W celu dokładnego wyznaczenia początku topnienia szklawa krzemianowego zawierającego specjalne dodatki niezbędna jest kontynuacja badań. Precyzyjne określenie początku płynięcia szklawa krzemianowego pozwoli między innymi na zminimalizowanie wad powstających na odlewach. Dokładne poznanie przemian fazowych zachodzących w trakcie ogrzewania mas ze szkłem wodnym z dodatkami poprawiającymi wybijalność pozwoli na określenie warunków prowadzenia procesów ich regeneracji.

5. Podsumowanie

Analizując wyniki przeprowadzonych badań stwierdzono, że dodatek tlenku glinu α - Al_2O_3 , do mas na osnowie kwarcowej z kopalni Nowogród Bobrzański ze szkłem wodnym gat. 145 poddanych procesowi utwardzania mikrofalowego, powoduje:

- widoczne zmiany w przebiegu wytrzymałości resztkowej R_c^{tk} w funkcji temperatury wygrzewania w całym badanym zakresie temperatur od 100 do 1200 °C,
- wolniejszy, w porównaniu z masą bez zawartości tlenku glinu, spadek tej R_c^{tk} wytrzymałości w szerokim przedziale temperatur wygrzewania od 100 do 1000 °C,
- istotne zmniejszenie wytrzymałości resztkowej masy formierskiej do wartości wynoszących średnio od 0,1 MPa do 0,4 MPa w zakresie temperatur od 850 do 1200 °C,
- przesunięcie do wyższych zakresów temperatury (950 – 1000 °C) początku topnienia układu tlenków Na_2O – SiO_2 o około 150 °C, które to zjawisko może mieć duży wpływ na ponowny wzrost wytrzymałości obserwowany powyżej tych temperatur,
- powstanie możliwości poszerzenia zastosowanie mas ze szkłem wodnym do wykonywania wysokiej jakości form i rdzeni odlewniczych ze względu na korzystny wpływ innowacyjnej metody utwardzania mikrofalowego oraz dodatku specjalnego α - Al_2O_3 .

Podziękowania

Stypendium współfinansowane przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego.

References

- [1] M. Pigiel, Masy formierskie ze szkłem wodnym utwardzane z użyciem mikrofal, *Archiwum Technologii Maszyn i Automatykacji*, vol. 18, Wrocław 1998, s. 249-254.
- [2] H. Polzin, E. Fleming, Untersuchungen zur Mikrowellenverfestigung von wasserglasgebundenen Giessereiformstoffen Teil 1: Versuchsergebnisse zu erreichbaren technologischen Eigenschaften und praktische Erprobung, *Giesserei-Praxis* 12/1999, s. 569-581.
- [3] P. Jelinek, H. Polzin, R. Skuta, Utilization of physical dehydration for hardening of cores bonded with colloidal solutions of alkaline silicates, *Acta Metallurgica Slovaca*, 10, 2004, 1., s.10-23.
- [4] Pigiel M., Granat K., Nowak D., Florczak W., Wykorzystanie energii mikrofalowej w procesach odlewniczych, *Archiwum Odlewnictwa*, nr. 21, 2006, R. 6.
- [5] K. Granat, D. Nowak, M. Pigiel, M. Stachowicz, R. Wikiera, The influence of hardening method on basic properties of water glass molding sands, *Visnik Chmel'nickogo Nacional'nogo Universitetu*, 2007, nr 4, t. 1.
- [6] M. Stachowicz, K. Granat, D. Nowak, Studies on the possibility of more effective use of water glass thanks to application of selected methods of hardening, *Archives of Foundry Engineering*, 2010, vol. 10, spec. iss. 2, s. 135-140.
- [7] M. Stachowicz, K. Granat, D. Nowak, Influence of water-glass grade and quantity on residual strength of microwave-hardened moulding sands. Part 1, *Archives of Foundry Engineering*, 2011, vol. 11, iss. 1, s. 93-98.
- [8] P. Jelinek, Prinospeskoslovenskeho slevarenstvi k chemizaciji vyroby forem a jader na bazi alkalických kremocitanu, *Slevarenstvi*, Nr 2/96, s. 85-103.
- [9] J. L. Lewandowski, Tworzywa na formy odlewnicze, *Akapit*, Kraków, 1997.
- [10] R. Chudzikiewicz, *Odlewanie w formach samoutwardzalnych*, Wydawnictwa Naukowo- Techniczne, Warszawa, 1971.
- [11] B. Hutera, J. L. Lewandowski, D. Drożyński, Znaczenie lepkości spoiwa i zwilżalności kwarcu przez spoiwo dla wytrzymałości masy, *Przegląd Odlewnictwa*, vol. 7-8, 2004.
- [12] P. Jelinek, *Pojivove soutavy slevarenskych formovacich Smesi*, Ostrave 2004.
- [13] M. Stachowicz, K. Granat, D. Nowak, Influence of water-glass grade and quantity on residual strength of microwave-hardened moulding sands. Part 2, *Archives of Foundry Engineering*, 2011, (praca w druku).
- [14] M. D. Allendorf, K. E. Spear, Thermodynamic Analysis of Silica Refractory Corrosion in Glass-Melting Furnaces, *Journal of The Electrochemical Society*, 2001, 148 (2), B59-B67.