

**BADANIA NAD POPRAWĄ WŁAŚCIWOŚCI I ZASTOSOWANIEM
NOWYCH SPOIW NIEORGANICZNYCH DO WYKONYWANIA
EKOLOGICZNYCH MAS FORMIERSKICH I RDZENIOWYCH****STUDIES ON THE PROPERTIES IMPROVEMENT AND APPLICATION
OF NEW INORGANIC BINDERS USED IN THE MANUFACTURE OF
ENVIRONMENT-FRIENDLY MOULDING AND CORE SANDS**

Franciszek Pezarski, Irena Izdebska-Szanda, Elżbieta Smoluchowska

Instytut Odlewnictwa, ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków, Polska

Streszczenie

W artykule przedstawiono wyniki części prac badawczych, prowadzonych w ramach działalności statutowej dotyczącej technologii mas z nowymi, modyfikowanymi spoiwami nieorganicznymi, wiązanymi chemicznie i CO₂.

Zaprezentowane wyniki badań mas samoutwardzalnych z nowymi spoiwami nieorganicznymi przedstawiają charakter zmian podstawowych parametrów technologicznych w funkcji czasu, przy zmiennym udziale składników wiążących oraz – istotny z punktu widzenia odlewni – wpływ warunków otoczenia (temperatury i wilgotności względnej) na kinetykę wiązania tych mas.

W przypadku mas utwardzanych CO₂, szczególną uwagę zwrócono na osypliwość wykonywanych mas, stanowiącą wskaźnik jakości powierzchni form i rdzeni, co ma istotny wpływ na jakość produktu w warunkach przemysłowych.

Słowa kluczowe: spoiwa nieorganiczne, modyfikacja, wytrzymałość, żywotność, osypliwość

Abstract

The article gives the results obtained in a fragment of the studies, carried out under a statutory activity, on optimising of the foundry sand technology with new modified inorganic binders, chemically bonded and CO₂ hardened.

The presented results of the investigations of the self-setting sands with new inorganic binders show the character of changes in basic technological parameters in function of the time and a variable content of the binding agents, allowing also for the important – from the foundry's point of view – effect of ambient conditions, i.e. temperature and humidity, on the kinetics of the sand binding.

In the case of CO₂ hardened sands, special attention was paid to the phenomenon of friability of these sands, which is considered an indication of the mould and core surface quality, and as such has an important effect on the quality of final products when fabricated under the industrial conditions.

Keywords: inorganic binders, modification, strength, bench life, friability

Wprowadzenie

Stale rosnące wymagania i koszty związane z ochroną środowiska powodują wzrost zainteresowania spoiwami nieorganicznymi, których głównym przedstawicielem jest uwodniony krzemian sodu (szkło wodne). Jest to spoiwo nietoksyczne i tanie, ale masy wykonane z jego udziałem charakteryzują się gorszą - w porównaniu do mas ze spoiwami organicznymi - wybijalnością i regenerowalnością.

Dlatego w wielu ośrodkach naukowo-badawczych prowadzone są prace nad opracowaniem nowych spoiw (np. spoiwageopolimerowe) lub modyfikacją dotychczas stosowanych spoiw nieorganicznych [1, 2, 3, 4], mające na celu poprawę parametrów technologicznych i wybijalności mas sporządzanych w oparciu o te spoiwa, przy jednoczesnym zmniejszeniu ich udziału w masie.

W Instytucie Odlewnictwa do modyfikacji szkła wodnego zastosowano między innymi dodatki organofunkcyjne typu polimerów i kopolimerów akrylowych oraz polialkoholi winylu, które mają zapewnić zarówno poprawę wybijalności, jak i lepsze właściwości technologiczne mas, przy równoczesnym obniżeniu udziału spoiwa w masie [5, 6].

Problemem do rozwiązania pozostał dobór czasu utwardzania masy, po którym możliwe jest usunięcie oprzyrządowania modelowego z formy oraz rdzeni z rdzennic. Masy z udziałem modyfikowanego krzemianu sodu 150MC, najkorzystniejsze pod względem parametrów technologicznych, charakteryzują się zbyt długim, jak na wymagania stawiane przez wiele odlewni, czasem wiązania.

O czasie wiązania, oprócz spoiwa i utwardzacza decyduje również temperatura i wilgotność otoczenia i składników masy, dlatego, w ramach prac statutowych prowadzone są w Instytucie Odlewnictwa kompleksowe badania optymalizacji technologii mas z nowymi spoiwami nieorganicznymi, uwzględniające równocześnie modyfikację składu kompozycji wiążącej, wpływ dodatków, temperatury i wilgotności na właściwości technologiczne mas.

Badaniom prowadzonym w ramach tych prac poddano masy formierskie z zastosowaniem opracowanych w Instytucie Odlewnictwa spoiw nieorganicznych na bazie uwodnionych krzemianów sodu modyfikowanych dodatkami morfoaktywnymi (150MC i 145MC) [7, 8] oraz oferowanego na polskim rynku jako zamiennik za szkło wodne, spoiwa geopolimerowego na bazie polimerów mineralnych (Rudal A) [3, 4], utwardzanych zarówno utwardzaczami ciekłymi (masy samoutwardzalne), jak i gazowymi (CO₂).

Założenia i uzyskany cel badań

Z punktu widzenia odlewni istotnymi czynnikami branymi pod uwagę przy wyborze technologii jest zarówno cena spoiwa i jego toksyczność, jak i jakość form i rdzeni, czas wiązania, wybijalność i regenerowalność.

Dlatego, w ramach pracy nad optymalizacją technologii mas formierskich ze spoiwami nieorganicznymi, przeprowadzone zostały badania porównawcze trzech wytypowanych spoiw nieorganicznych, w aspekcie ich kinetyki wiązania, w powiązaniu z warunkami otoczenia.

Badaniom poddano masy formierskie wykonane z zastosowaniem spoiw nieorganicznych na bazie uwodnionych krzemianów sodu modyfikowanych dodatkami morfoaktywnymi

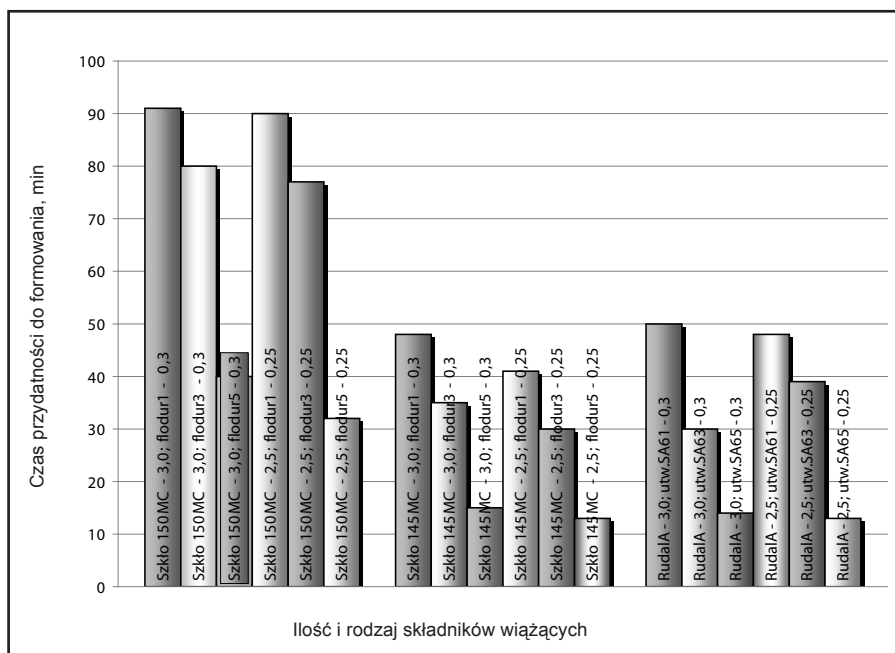
mi (150MC i 145MC) oraz na bazie polimerów mineralnych (glinokrzemianów alkalicznych) z niskim stopniem polimeryzacji (Rudal A), utwardzanych zarówno utwardzaczami ciekłymi (masy samoutwardzalne), jak i gazowymi (CO₂).

W przypadku mas samoutwardzalnych, poprzez te badania ukazano zakres możliwości regulacji składem mas – zarówno poprzez obniżenie ilości spoiwa w masie, jak i doboru odpowiedniego utwardzacza oraz wpływu warunków otoczenia na parametry masy.

Badania kinetyki wiązania mas samoutwardzalnych z nowymi spoiwami

Masy samoutwardzalne

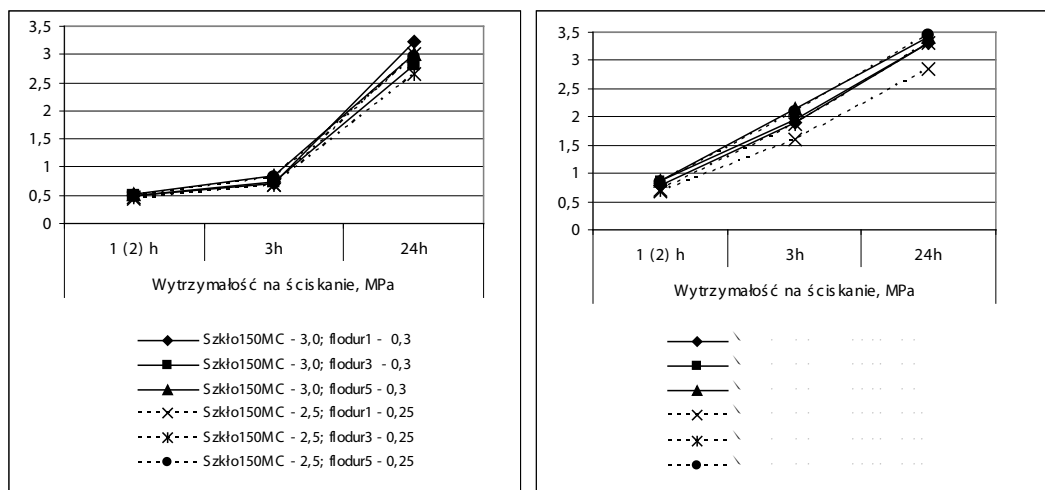
Badania obejmowały określenie parametrów wytrzymałościowych próbek masy formierskiej w funkcji czasu ich utwardzania, przy różnym udziale spoiwa i utwardzacza oraz zmiennych warunkach otoczenia. Określany był również każdorazowo czas przydatności masy formierskiej do formowania, co przedstawia wykres poniżej (rys. 1). Pokazuje on zakres możliwości regulacji czasem przydatności do formowania masy formierskiej, poprzez zastosowanie różnych rodzajów utwardzaczy i spoiw a także różnej ich wzajemnej proporcji.



Rys. 1. Czas przydatności mas do formowania w funkcji ilości i rodzaju składników wiążących

Fig. 1. Bench life vs type and content of the binding agents

Kinetyka zmian parametrów technologicznych przedstawiona została w postaci wykresów (rys. 2), na przykładzie wytrzymałości na ścisnienie próbek mas formierskich wykonanych z zastosowaniem dwóch typów badanych spoiw (szkło wodne modyfikowane, spoiwo geopolimerowe).



Rys. 2. Kinetyka zmian wytrzymałości na ściskanie mas z nowymi spoiwami

Fig. 2. The kinetics of changes in compression strength of sands with new binders

Zbliżony charakter mają krzywe kinetyki zmian wytrzymałości na zginanie analogicznych próbek mas formierskich.

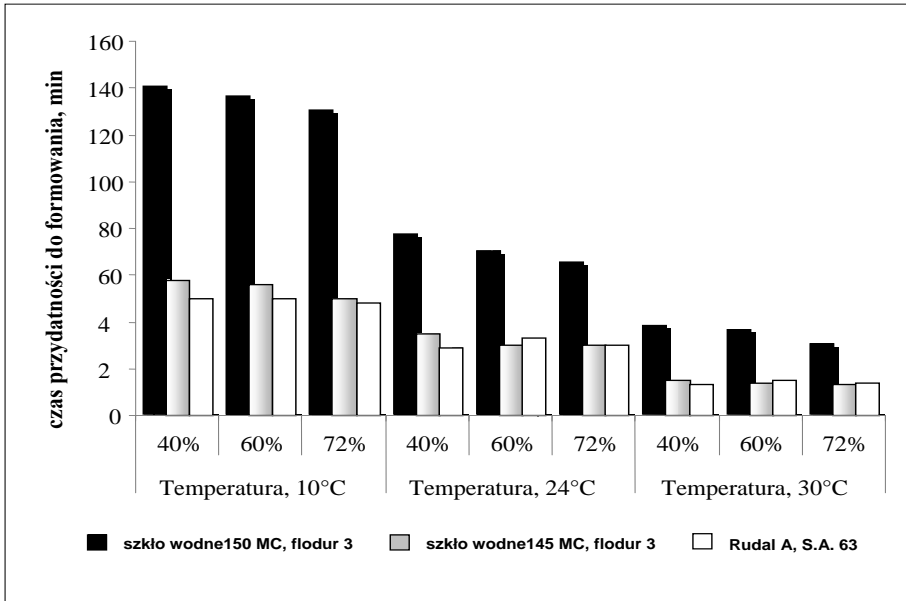
W oparciu o przedstawione wykresy można zauważyć, że w przypadku modyfikowanych szkieł wodnych wytrzymałość masy w pierwszych godzinach narasta powoli, natomiast w przypadku Rudalu wytrzymałość masy narasta szybciej (wykres prawie liniowy), osiągając stosunkowo wysokie wartości już po trzech godzinach.

Pomimo, że końcowe wytrzymałości próbek mas formierskich dla wszystkich spoiw są porównywalne, to kinetyka narastania wytrzymałości może decydować o wyborze danego spoiwa, w zależności od obowiązującego cyklu produkcyjnego, czy wielkości form.

Parametry technologiczne mas formierskich określane były również w odniesieniu do różnych warunków otoczenia. Zmieniano zarówno temperaturę, jak i wilgotność względną, wykorzystując do tego celu komorę klimatyzacyjną, pozwalającą zachować stabilne warunki podczas całego cyklu badawczego. Wyniki tych badań przedstawiono na rysunkach 3 i 4.

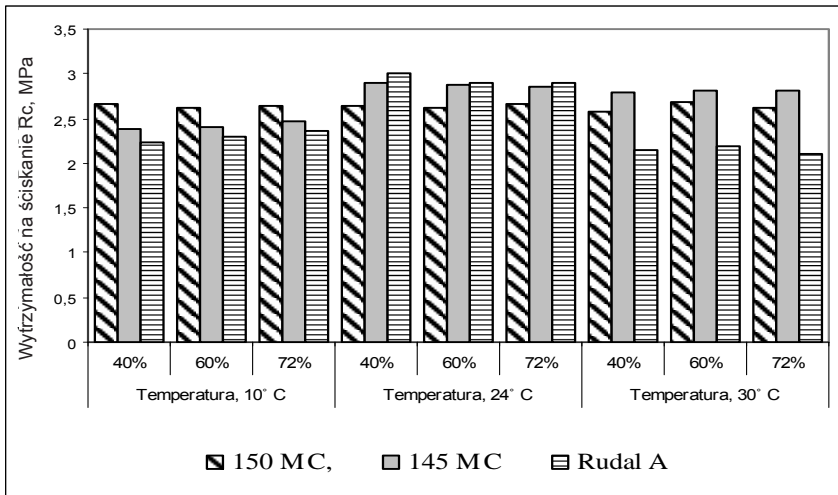
Analizując wyniki badań, można stwierdzić, że masy samoutwardzalne sporządzone z udziałem spoiw modyfikowanych są wrażliwe na temperaturę, natomiast nie są wrażliwe na wilgotność otoczenia. Dodatek utwardzający o zróżnicowanej aktywności otoczenia skraca żywotność mas mniej więcej o połowę, bez względu na temperaturę.

Charakter zmian wytrzymałości na ściskanie i zginanie wszystkich badanych po 1 h, 3 h i 24 h próbek mas formierskich jest podobny. Na podstawie analizy wyników badań stwierdzono, że przy założonych i utrzymywanych w badaniach parametrach utwardzania, największy wpływ na właściwości wytrzymałościowe ma temperatura. Zmiany wartości wytrzymałości pod wpływem zmieniającej się wilgotności otoczenia przy stałej temperaturze, są nieznaczne.



Rys. 3. Czas przydatności mas do formowania w funkcji temperatury i wilgotności

Fig. 3. Bench life vs temperature and humidity



Rys. 4. Wytrzymałość na ściskanie w funkcji temperatury i wilgotności po 3 h i 24 h od wykonania masy

Fig. 4. Compression strength vs temperature and humidity (after 3 h and 24 h since the sand preparation)

W przypadku mas formierskich ze szkłem wodnym 150MC uzyskuje się w stanie utwardzonym najbardziej stabilne parametry wytrzymałościowe, niezależnie od warunków otoczenia. Znaczne różnice występują po czasie 3 h od wykonania masy formierskiej, ale jest to związane z istotnym wpływem temperatury na czas przydatności tych mas formierskich, a tym samym czas ich utwardzania.

Masy formierskie ze szkłem wodnym 145MC i z Rudalem osiągają znacznie wyższe właściwości wytrzymałościowe po 3 h, co wiąże się z ich krótszą żywotnością, ale są mniej stabilne w stanie utwardzonym (po 24 h). Największy wpływ temperatury i wilgotności daje się zauważyć w przypadku mas formierskich ze spoiwem Rudal.

Badania kinetyki wiązania mas z nowymi spoiwami, utwardzanych CO₂

Masy formierskie utwardzane CO₂ wykonywano wg składów ustalonych na podstawie badań wstępnych z udziałem modyfikowanych szkieł wodnych 145MC, 150MC i spoiwa geopolimerowego Rudal A, bez i z dodatkiem katalizatora Geotek w temperaturze otoczenia 22°C i przy wilgotności względnej 42%.

Określano takie parametry technologiczne jak: przepuszczalność P, wytrzymałość na ściskanie Rc, wytrzymałość na zginanie Rg i osypliwłość mas formierskich. Dla porównania, podstawowe parametry technologiczne oznaczane były również dla mas formierskich ze spoiwami niemodyfikowanymi.

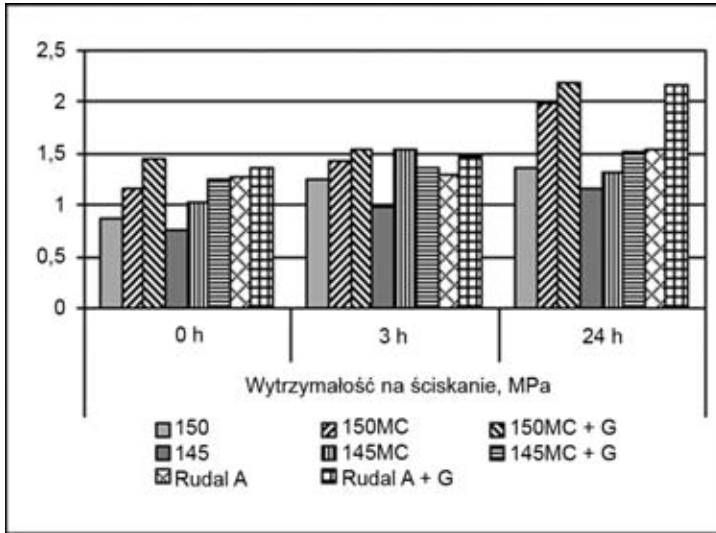
Na podstawie analizy wyników badań stwierdzono, że przy założonych i utrzymywanych w badaniach parametrach utwardzania, najlepszymi właściwościami wytrzymałościowymi charakteryzują się próbki mas formierskich sporządzane z udziałem modyfikowanego szkła wodnego 150MC. Masy ze spoiwem geopolimerowym osiągają zbliżone wartości, ale tylko przy zastosowaniu katalizatora Geotek (rys. 5).

Masy formierskie sporządzone z udziałem niemodyfikowanych spoiw nieorganicznych utwardzane CO₂ uzyskują właściwości wytrzymałościowe, porównywalne do mas sporządzonych z udziałem spoiw modyfikowanych, przy dwukrotnie wyższym udziale spoiwa w masie, co jest istotnym czynnikiem zarówno ekonomicznym, jak i ekologicznym, przemawiającym za szerokim stosowaniem nowych spoiw przez odlewnie.

Masy formierskie sporządzone z udziałem spoiwa geopolimerowego są znacznie bardziej osypliwie od mas sporządzonych z udziałem modyfikowanych szkieł wodnych. Osypliwłość mas z tym spoiwem gwałtownie rośnie z upływem czasu (rys. 6).

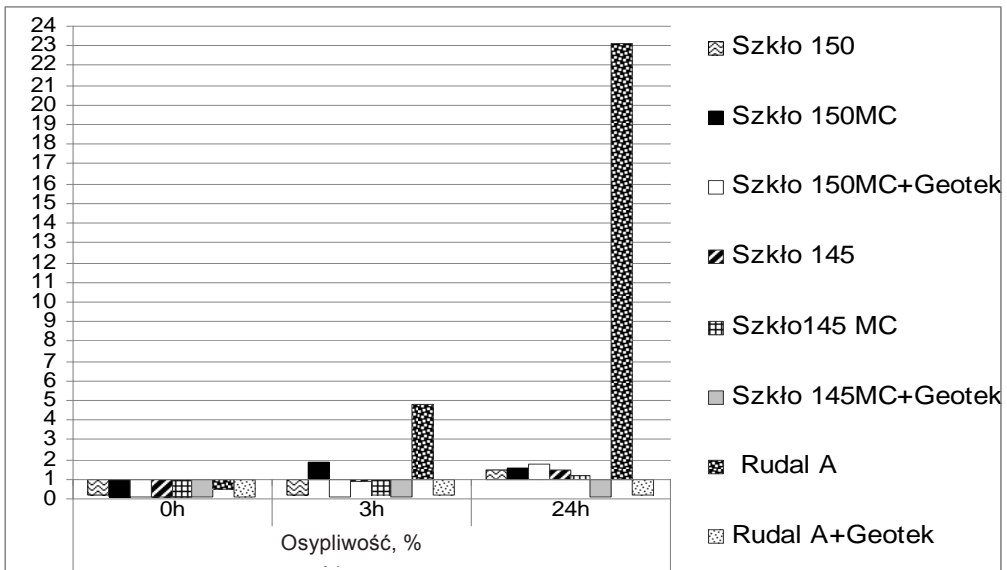
Dodatek katalizatora Geotek do mas formierskich sporządzanych z udziałem spoiw modyfikowanych poprawia ich właściwości wytrzymałościowe, przyspiesza ich utwardzanie oraz zmniejsza osypliwłość, zwłaszcza w przypadku spoiwa geopolimerowego Rudal A. Po zastosowaniu dodatku Geotek, jakość masy poprawia się zdecydowanie i jest porównywalna do jakości mas wykonywanych w oparciu o modyfikowane szkło wodne 150MC (rys. 7).

Wstępne badania wpływu warunków otoczenia na jakość mas formierskich z modyfikowanymi spoiwami, utwardzanych CO₂, wskazują (odwrotnie niż przy masach samoutwardzalnych) na większą ich wrażliwość na wilgotność otoczenia. Mniej istotny jest czynnik temperatury. Badania te będą kontynuowane w dalszym etapie pracy.



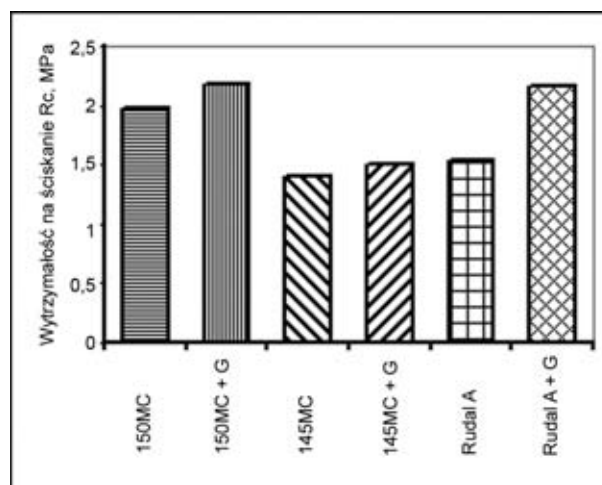
Rys. 5. Kinetyka zmian wytrzymałości na ściskanie mas utwardzanych CO₂, z różnymi rodzajami spoiw nieorganicznych

Fig. 5. The kinetics of changes in compression strength of CO₂ hardened sands with different types of inorganic binders



Rys. 6. Zależność osypliwości mas utwardzanych CO₂ od rodzaju spoiwa i dodatku katalizatora

Fig. 6. Friability of CO₂ hardened sands vs binder type and catalyst addition



Rys. 7. Wytrzymałość na ściskanie (po 24 h) mas sporządzanych bez i z dodatkiem katalizatora Geotek

Fig. 7. Compression strength (after 24 hours since) the sand preparation for sands prepared with and without an addition of the Geotek catalyst

Wnioski

Przedstawione wyniki badań kinetyki wiązania mas formierskich z nowymi modyfikowanymi spoiwami nieorganicznymi pozwalają na ocenę przydatności danego spoiwa w aspekcie warunków i wymagań stawianych przez potencjalnych użytkowników, jakimi są odlewnie.

W przypadku mas samoutwardzalnych, przy porównywalnych końcowych parametrach wytrzymałościowych dla wszystkich trzech spoiw, o wyborze spoiwa może decydować cykl produkcyjny (np. wymagany technologią czas usuwania rdzenni z rdzennic) czy wielkość form.

Analizując wyniki badań mas samoutwardzalnych, należy stwierdzić, że istotnym czynnikiem zewnętrznym wpływającym na właściwości wytrzymałościowe jest temperatura.

Największy wpływ temperatury i wilgotności na właściwości technologiczne mas formierskich daje się zauważyć w przypadku mas ze spoiwem Rudal.

Zastosowanie do mas utwardzanych CO₂ modyfikowanych spoiw nieorganicznych, pozwala na prawie dwukrotne obniżenie udziału spoiwa w masie, co jest istotnym czynnikiem zarówno ekonomicznym, jak i ekologicznym, przemawiającym za szerokim stosowaniem nowych spoiw przez odlewnie.

Spoivo geopolimerowe zastosowane do mas utwardzanych CO₂, bez specjalnych dodatków poprawiających jakość powierzchni i parametry technologiczne, „posiada gorsze właściwości w porównaniu z modyfikowanym szkłem wodnym 150MC.

Podziękowanie

Artykuł powstał w oparciu o wyniki badań prowadzonych w 2007 roku, w ramach pracy statutowej Instytutu Odlewnictwa „Doskonalenie technologii mas formierskich ze spoiwami nieorganicznymi i ich regeneracji w aspekcie poprawy ekonomiczności i jakości odlewów ze stopów żelaza i metali nieżelaznych” (zlec. 6005/00), finansowanej przez MNiSzW.

Recenzent: dr hab. inż. Andrzej Baliński, prof. AP