

Kompozycje: uwodniony krzemian sodu – materiał biodegradowalny, jako spoiwo mas formierskich

A. Grabarczyk *, K. Major-Gabryś *, S.M. Dobosz, M. Wojczuk, M. Superson

*AGH Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica w Krakowie,
Wydział Odlewnictwa, Katedra Tworzyw Formierskich,
Technologii Formy i Odlewnictwa Metali Nieżelaznych,
ul. Reymonta 23, 30-059 Kraków

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

Otrzymano 20.11.2014; zaakceptowano do druku 12.12.2014

Streszczenie

Zaostrzające się wymogi dotyczące ochrony środowiska wywierają nacisk na poszukiwanie nowych proekologicznych rozwiązań w wielu dziedzinach przemysłu. Przepisy te dotyczą także technologii wytwarzania mas formierskich. W niniejszej publikacji autorzy podjęli próbę zastosowania kompozycji: uwodniony krzemian sodu – materiał biodegradowalny, jako spoiwo mas formierskich. Badany dodatek biodegradowalny jest substancją organiczną, ale przyjazną dla środowiska. Ocena wpływu materiału biodegradowalnego na parametry masy formierskiej została dokonana w oparciu o badania wybranych właściwości technologicznych: wytrzymałości na zginanie R_g^a i ścieralności S oraz o badania wybijałości mas ocenianej przez pomiar wytrzymałości końcowej na ściskanie R_c^{tk} i ekspansji wysokotemperaturowej ΔV . Badaniom poddano masy z uwodnionym krzemianem sodu sporządzane w technologii estrowej utwardzane utwardzaczami opartymi o estry kwasu węglowego- Jeffsol BC, Ixional SD. Utwardzacze te zostały opracowane w Pracowni Tworzyw Formierskich Wydziału Odlewnictwa AGH w celu poprawy jakości regeneratu mas z uwodnionym krzemianem sodu. Autorzy zaproponowali zastosowanie jako składnika wyżej wymienionej kompozycji, biodegradowalnego polikaprolaktonu (PCL). Przeprowadzone badania wykazały, że dodatek 5% PCL nie wpływa negatywnie na właściwości technologiczne badanych mas, zatem jego stosowanie jest celowe i uzasadnione.

Słowa kluczowe: masy formierskie, uwodniony krzemian sodu, utwardzacze estrowe, materiał biodegradowalny, Polikaprolakton (PCL)

1. Wprowadzenie

Rozwój i modernizacja technologii odlewniczych pociąga za sobą nie tylko udogodnienia związane z powstawaniem nowych technologii, ale przede wszystkim konieczność ochrony środowiska naturalnego. Od wielu lat trwają prace nad masą formierską, która gwarantowałaby bardzo dobre właściwości odlewnicze przy znikomym wpływie na środowisko naturalne.

Masą formierską mogącą sprostać tym wymaganiom jest nieorganiczna masa z uwodnionym krzemianem sodu. Niestety ze

względem na charakter spoiwa cechuje się ona złą wybijałością i małą zdolnością do regeneracji mechanicznej. W celu poprawy tych parametrów można stosować wiele różnych metod m. in. dodatki do mas formierskich.

Proces utwardzania spoiwa w postaci uwodnionego krzemianu sodu jest złożony i nie został dotychczas w pełni wyjaśniony. We wszystkich masach formierskich i rdzeniowych, w których spoiwem jest uwodniony krzemian sodu, proces utwardzania polega na zestalaniu się spoiwa, czyli koagulacji w wyniku reakcji fizykochemicznych, prowadzących do powstania żelu kwasu krzemowego [1].

Niezależnie od rodzaju stosowanych czynników koagulacji, proces utwardzania uwodnionego krzemianu sodu kończy się powstaniem żelu o silnych wiązaniach siloksanowych Si-O-Si, który charakteryzuje się dobrze rozwiniętą powierzchnią i dużą wytrzymałością mechaniczną [1].

W Pracowni Tworzyw Formierskich Wydziału Odlewnictwa AGH od wielu lat prowadzone są badania mające na celu poprawę wybijalności oraz jakości regeneratu z mas z uwodnionym krzemianem sodu. Badania te zaowocowały między innymi opracowaniem nowych utwardzaczy estrowych opartych o estry kwasu węglowego, które zapewniają lepszą jakość regeneratu z mas z uwodnionym krzemianem sodu [2].

2. Masy z biopolimerami i materiałami biodegradowalnymi

Już w latach 90-tych został opracowany przez Firmę General Motors Corp. system wiązania oparty o kompozycję biodegradowalną GMBOND [3]. Składniki wchodzące w skład spoiwa oparte były na bazie protein niestwarzających zagrożenia dla środowiska. Zaproponowane spoiwo było dobrze rozpuszczalne w wodzie, a proces wiązania zachodził podczas dehydratacji wilgotnej masy. Po przeprowadzeniu prób technologicznych z jego użyciem stwierdzono, że otrzymane odlewy spełniają stawiane im wymagania: wysoką dokładność wymiarową, brak deformacji termoplastycznych, doskonałą jakość powierzchni odlewu. Spoiwo zostało wprowadzone do odlewnictwa w 1996 roku.

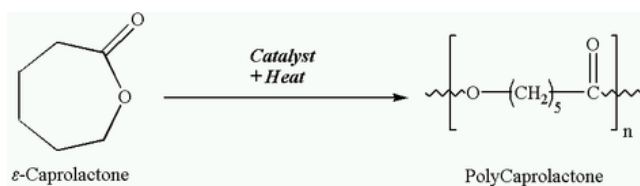
W ślad za tymi badaniami podążyły kolejne rozszerzając zainteresowanie materiałami biodegradowalnymi i możliwościami zastosowania ich w odlewnictwie. Jak min. badania zespołu pod nadzorem K. Rusina [4], który testował możliwość zastosowania spoiw biogenicznych opartych na proteinach pochodzących z pozostałości z produkcji przemysłu farmaceutycznego. Kolejnym krokiem w stronę biospoiw jest technologia BioCo [5], pozwalająca na utwardzanie masy formierskiej różnymi metodami (poprzez wprowadzenie substancji sieciujących i przedmuchiwanie CO₂, poprzez temperaturę lub mikrofałę). Tak jak GMBOND, BioCo, jest spoiwem odnawialnym.

Badania wpływu materiałów biodegradowalnych na właściwości mas formierskich były i są prowadzone na Katedrze Tworzyw Formierskich, Technologii Formy i Odlewnictwa Metali Nieżelaznych, Wydziału Odlewnictwa AGH. W ostatnich latach zespół pod kierownictwem prof. St. M. Dobosza badał wpływ m.in. PHB, CA, PCL, PLA, PLGA [6-7], na takie parametry mas formierskich jak wytrzymałość na ściskanie R_c^{tk} , czy też wytrzymałość na zginanie Rg. W swoich badaniach [6] autorzy wykazali, że materiał biodegradowalny (PLA - polylactide), spełnia warunki wytrzymałościowe i może być stosowany w przemyśle. Autorzy wykazali również mniejszą toksyczność [7] oraz lepszą regenerowalność [8] mas ze spoiwami biodegradowalnymi w porównaniu z typowymi masami z żywicą furfurylową.

2.1. Polikaprolakton (PCL)

PCL - polikaprolakton jest biodegradowalnym poliestrem o niskiej temperaturze topienia wynoszącej około 60 °C i temperaturze zeszklenia około 60 °C. PCL jest otrzymywany

z kaprolaktonu w wyniku reakcji polimeryzacji z otwarciem pierścienia (rys. 1) [9].



Rys. 1. Synteza polikaprolaktonu [11]

Jak opisują autorzy [10-12] powszechnym zastosowaniem polikaprolaktonu jest produkcja specjalistycznych poliuretanów. Polikaprolakton nadaje tym produktom dobrą odporność na działanie wody, olejów, rozpuszczalników i chloru. Polymer ten łatwo miesza się z wieloma innymi polimerami i dlatego jest stosowany jako plastyfikator zwiększający elastyczność tworzyw sztucznych oraz ich biodegradowalność.

PCL znajduje również zastosowanie ze względu na swój biodegradowalny charakter np. do kontrolowanego uwalniania leków lub do produkcji opakowań. Jest także używany w połączeniu ze skrobiami do wyrobu utwardzalnego tworzywa, z którego produkowane są jednorazowe talerze czy kubki, które można utylizować przez kompostowanie. PCL znalazł wiele zastosowań biomedycznych. Dzięki temu, że w organizmie człowieka ulega on stopniowemu, powolnemu rozkładowi na skutek hydrolizy wiązań estrowych, który trwa około 2 lat. Jest stosowany do produkcji implantów oraz „samoznikających” nici chirurgicznych. Gdy istnieje taka potrzeba, jego czas biodegradacji w organizmie można przyspieszać poprzez stosowanie jego kopolimerów [9].

Polimer ten łatwo miesza się z wieloma innymi polimerami i dlatego jest stosowany jako plastyfikator zwiększający elastyczność tworzyw sztucznych oraz ich biodegradowalność [9-13].

Autorzy niniejszej publikacji zaproponowali zastosowanie dodatku PCL do sypekich mas samoutwardzalnych z uwodnionym krzemianem sodu w celu oceny jego wpływu na właściwości technologiczne oraz wybijalność badanych mas.

3. Badania własne

Badaniom poddano masy formierskie wykonane na osnowie kwarcowej z zastosowaniem uwodnionego krzemianu sodu (szkło wodne sodowe 145) jako spoiwa, dwóch różnych utwardzaczy (Jeffsol BC, Ixional SD) oraz dodatku biodegradowalnego (PCL – polikaprolakton).

Badano masy o następującym składzie:

- piasek kwarcowy	100 cz. mas.
- uwodniony krzemian sodu	3 cz. mas.
- utwardzacz (Jeffsol BC/Ixional SD)	0,3 cz. mas.
- materiał biodegradowalny (PCL)	0,15 cz. mas.
- woda	0,3 cz. mas.

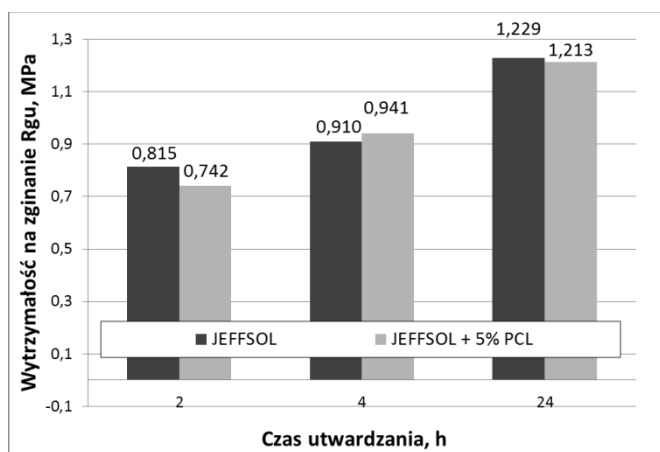
Masa została sporządzona w mieszarce skrzydełkowej firmy Vogel & Schenmann A.-G. o pojemności do 6 kg. Czas mieszania wynosił 2 min dla utwardzacza z osnową ziarnową i 2 min dla spoiwa z osnową ziarnową (dla Ixionalu czas mieszania musiał

zostać skrócony do 1 min), dodatek PCL był wprowadzany do mas w zawieszynie wody (stała ilość wody dodawana zarówno do mas bez jak i z dodatkiem, wynosiła – 0,3 cz. mas.). Bezpośrednio po wykonaniu masa była umieszczana w odpowiednich zestawach do sporządzania kształtek i zagęszczana na aparacie wibracyjnym LUZ-1, czas zagęszczania wynosił 14 sekund.

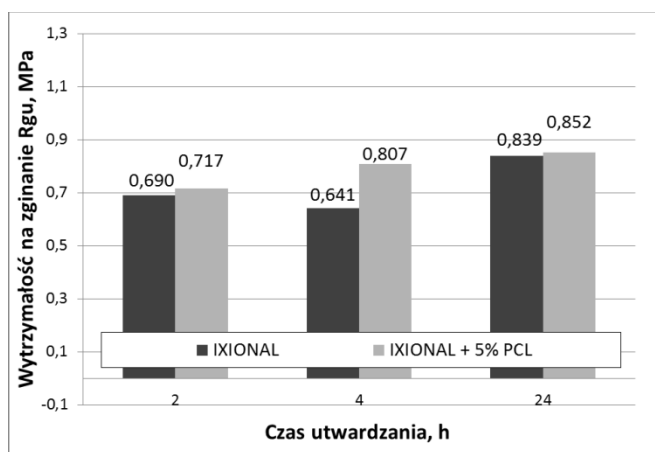
Wytrzymałość masy na zginanie R_g^u , była badana na aparacie LRu-2e, na standardowych kształtkach podłużnych po 2h, 4h, 24h. Ścieralność była badana po 24h przy użyciu aparatu produkcji Huty Stalowa Wola. Wytrzymałość końcowa na ściskanie R_c^{tk} oraz ekspansja wysokotemperaturowa były badane na standardowych kształtkach walcowych poddanych działaniu temperatur: 200 °C, 400 °C, 600 °C, 800 °C, 1000 °C oraz 1100 °C. Kształtki były

nagrzewane w piecu laboratoryjnym SNOL 8,2/1100 (P) z prędkością 20 °C/min i przetrzymywane w zadanej temperaturze przez 45 min.

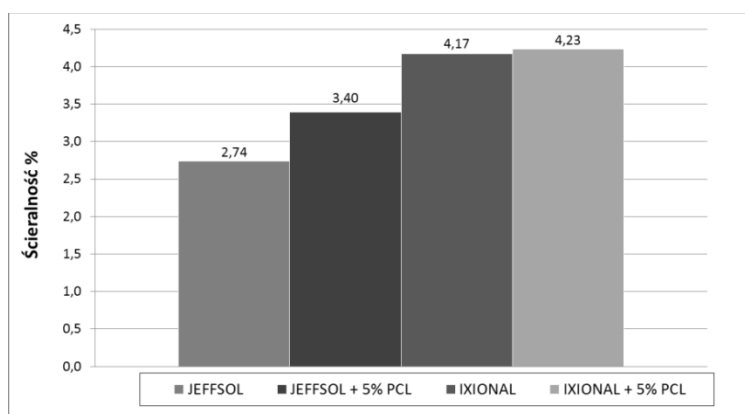
Na rysunkach 2–4 przedstawiono wyniki badań wpływu dodatku biodegradowalnego PCL w ilości 5% na wytrzymałość na zginanie R_g^u oraz ścieralność S mas utwardzanych Jeffsolem (rys. 2 i 4), Ixionalem (rys. 3 i 4) [14]. Na rysunkach 5–8 przedstawiono wyniki badań wytrzymałości końcowej na ściskanie R_c^{tk} oraz ekspansji wysokotemperaturowej ΔV mas z utwardzaczem Jeffsol (rys. 5 i 7) i z utwardzaczem Ixional (rys. 6 i 8).



Rys. 2 Wykres wytrzymałości na zginanie R_g^u dla mas z uwodnionym krzemianem sodu i utwardzaczem Jeffsol, z i bez dodatku 5%PCL [14]



Rys. 3. Wykres wytrzymałości na zginanie R_g^u dla mas z uwodnionym krzemianem sodu i utwardzaczem Ixional, z i bez dodatku 5%PCL [14]



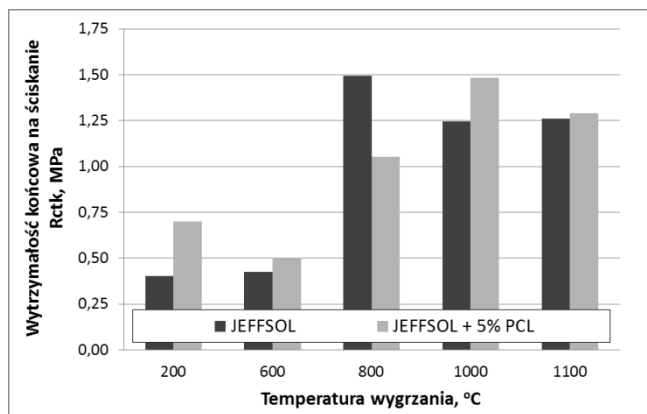
Rys. 4 Wykres ścieralności dla mas z uwodnionym krzemianem sodu i utwardzaczami Jeffsol, Ixional, z i bez dodatku 5%PCL [14]

Analizując otrzymane wyniki (rys. 2 i 3) autorzy zauważyli iż dodatek materiału biodegradowalnego na poziomie 5%, zarówno do mas utwardzanych Jeffsolem jak i Ixionalem, nie wpłynął negatywnie na wartości wytrzymałości na zginanie R_g^u w całym przedziale badań.

Badany przez autorów materiał biodegradowalny nie wykazał wpływu na ścieralność mas zawierających Ixional. Podniósł on o około 24% ścieralność mas z utwardzaczem Jeffsol (rys. 4).

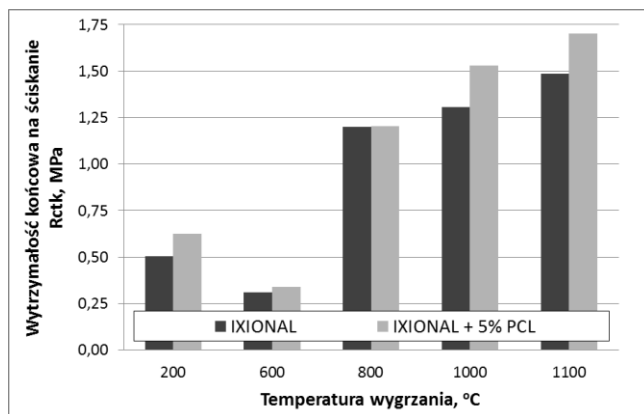
Autorzy zbadali także wpływ dodatku PCL na wytrzymałość końcową na ściskanie R_{c}^{tk} oraz ekspansję wysokotemperaturową ΔV , w celu oceny jego wpływu na wybijałość masy formierskiej.

Analizując wykres uzyskany dla utwardzacza Jeffsol (rys. 5) można zauważyć, że dodatek PCL przesunął II maksimum wytrzymałości w kierunku wyższych temperatur, co nie jest aż tak zauważalne w przypadku stosowania utwardzacza Ixional (rys. 6).

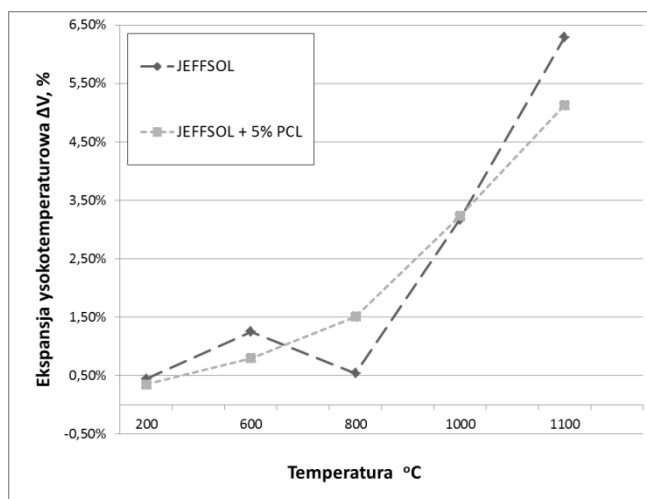


Rys. 5. Wykres wytrzymałości końcowej na ściskanie R_{c}^{tk} dla mas z uwodnionym krzemianem sodu i utwardzaczem Jeffsol, z i bez dodatku 5%PCL

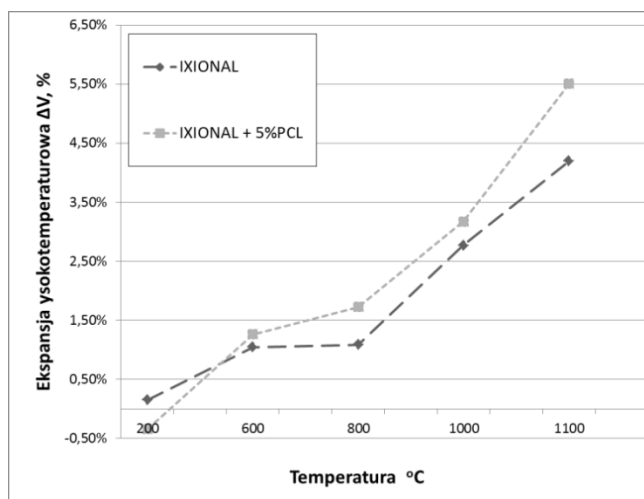
Podobne tendencje można zauważyć analizując wykresy otrzymane dla badań ekspansji wysokotemperaturowej ΔV . W przypadku mas zawierających Jeffsol (rys. 7) można zauważyć zrównanie (1000 °C), a następnie lekki spadek (1100 °C) objętości badanych kształtek. Natomiast dla mas zawierających Ixional (rys. 8) odnotowano nieznaczny wzrost objętości kształtek w prawie całym zakresie badanych temperatur.



Rys. 6. Wykres wytrzymałości końcowej na ściskanie R_{c}^{tk} dla mas z uwodnionym krzemianem sodu i utwardzaczem Ixional, z i bez dodatku 5%PCL



Rys. 7. Wykres ekspansji wysokotemperaturowej dla mas z uwodnionym krzemianem sodu i utwardzaczem Jeffsol, z i bez dodatku 5%PCL



Rys. 8. Wykres ekspansji wysokotemperaturowej dla mas z uwodnionym krzemianem sodu i utwardzaczem Ixional, z i bez dodatku 5%PCL

4. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań można sprecyzować następujące wnioski:

- dodatek 5% PCL do mas z uwodnionym krzemianem sodu utwardzanych Jeffsolem/Ixionalem nie wpływa negatywnie na ich wytrzymałość na zginanie,

- wprowadzenie 5% badanego materiału biodegradowalnego nie wpływa na ścieralność mas utwardzanych Ixonalem,
- zawartość 5% PCL w masach z uwodnionym krzemianem sodu utwardzanych Jeffsolem wpływa na przesunięcie II maksimum wytrzymałości końcowej na ściskanie oraz spadek ekspansji wysokotemperaturowej tych mas.

Przeprowadzone badania wykazały, że dodatek 5% PCL nie wpływa negatywnie na właściwości technologiczne badanych mas, zatem jego stosowanie jest celowe i uzasadnione.

Zaprezentowane badania mają charakter wstępny i wymagają kontynuacji. W celu szerszego poznania wpływu badanego dodatku biodegradowalnego na właściwości mas formierskich z uwodnionym krzemianem sodu konieczne jest wykonanie badań w szerszym zakresie stężeń oraz zastosowaniem innych utwardzaczy.

Podziękowania

Badania finansowane z Pracy Statutowej AGH, nr 11.11.170.318 – 3.

Literatura

- [1] Wilkosz, B. (1986). The bonding mechanism of moulding sands in FlosterS process, *Przegląd Odlewnictwa* nr 1, s. 15-18, (in Polish)
- [2] Major-Gabryś, K., Dobosz, S.M., Jakubski, J., Stachowicz, M., Nowak, D., (2012). *The influence of Glassex additive on properties of microwave hardened and self-hardened moulding sands with water glass*, *Archives of Foundry Engineering* Vol. 12, Issue 1, s. 130-134
- [3] Eastman, J., (2000), *Protein – based binder update: Performance put to the Test*, *Modern Casting*, s. 32-34
- [4] Kramářová, D., Brandštět, J., Rusín, K., Henzlová, P., (2003), *Biogenní polymerní materiály jako pojiva slévárenských forem a jader*, *Slévárství*, Roc. 60, cis.2-3, s. 71-73. (in Czech)
- [5] Grabowska, B. (2013), *New polymer binders in form of aqueous compositions with poly(acrylic acid) or his salts and modified biopolymer for foundry practice applications*, *Wydawnictwo Naukowe Akapit, Kraków*, (in Polish)
- [6] Dobosz, S.M., Major-Gabryś, K. (2010), *Strength properties of moulding sands with chosen biopolymer binder*, *Archives of Foundry Engineering* Vol. 10, Issue 3, s. 17-20
- [7] Major-Gabryś, K., Dobosz, S.M., Jakubski, J. (2011), *The estimation of harmfulness for environment of moulding sands with biopolimer binder based on polylactide*, *Archives of Foundry Engineering*, Volume 11, Issue 1, s. 69-71
- [8] Major-Gabryś, K., Dobosz, S.M., Dańko, R., Jakubski, J., (2011), *The estimation of ability to reclame of moduling sands with biopolymer binders*, *Archives of Foundry Engineering*, Volume 11, Issue 2, s. 79-84
- [9] Middleton, J., Tipton, A., (1998), *Synthetic biodegradable polymers as medical devices*. *Medical Plastics and Biomaterials Magazine*, Retrieved November 11, 2014 from: <http://www.mddionline.com/article/synthetic-biodegradable-polymers-medical-devices>
- [10] Choi, E.-J., Park, J.-K., (1996), *Study on biodegradability of PCL/SAN blend using composting method*, *Polymer Degradat. Stabil.*, 52, s. 321-326
- [11] Astete, C.E., Sabliov, C.M., (2006), *Synthesis and characterization of PLGA nanoparticles*, *Journal of Biomaterials Science - Polymer Edition*, no 17 (3), s. 247-289
- [12] Iwamoto, A., Tokiwa, Y., (1994), *Enzymatic degradation of plastics containing polycaprolactone*, *Polymer Degradat. Stabil.*, 45, No 2, s. 205-213
- [13] *Synthetic Biodegradable Polymers as Medical Devices*, Retrieved November 11, 2014 from <http://www.mddionline.com/article/synthetic-biodegradable-polymers-medical-devices>,
- [14] Kurek, Ł. (2014). *The influence of biodegradable material additive on chosen technological properties of moulding sands with hydrated odium silicate*. Engineering dissertation, AGH University of Science and Technology, Kraków, Poland (in Polish)

Compositions: Hydrated Sodium Silicate – Biodegradable Material, as Moulding Sands Binder

Environmental protection regulations are becoming more and more strict which puts pressure on finding new proecological solutions in many industries. These regulations concern also the technology of moulding sands preparation. In this work the authors made an attempt to apply composition: hydrated sodium silicate - biodegradable material, as the moulding sand binder. The examined biodegradable additive is an organic substance, but it is environment-friendly. Assessment of the biodegradable material's impact on the moulding sand's parameters was made based on the chosen technological parameters: bending strength R_g^u and wearability S, knock-out properties of the moulding sands were measured based on final compressive strength R_c^{lk} and thermal expansion ΔV . The tests were carried on moulding sands with hydrated

sodium silicate in ester technology with hardeners based on carbonite esters: Flodur 3, Jeffsol BC, Ixional SD. The hardeners were developed in Moulding Sands Workshop on Faculty of Foundry Engineering AGH to improve the quality of reclaimed moulding sands with hydrated sodium silicate. Authors proposed using biodegradable polycaprolactone (PCL) as an element of the above-mentioned composition. The conducted research showed that biodegradable additive – PCL (polycaprolactone), does not have a negative influence on technological properties of the tested moulding sands, thus its' usage is intentional and justified.