

Nowoczesne spoiwo ekologicznych mas formierskich zawierające modyfikowany krzemian sodu

K. Major-Gabryś *, St. M. Dobosz, J. Jakubski

Akademia Górniczo-Hutnicza Kraków, Wydział Odlewnictwa, Katedra Tworzyw Formierskich, Technologii Formy i Odlewnictwa Metali Nieżelaznych,
Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska

* Corresponding author. E-mail address: katmg@agh.edu.pl

Received 31.01.2013; accepted in revised form 08.05.2013

Streszczenie

Niniejszy artykuł dotyczy ekologicznych mas z uwodnionym krzemianem sodu jako spoiwem. Nieorganiczny charakter spoiwa – zapewniający niską szkodliwość dla środowiska - powoduje jednak złą wybijalność oraz małą zdolność do regeneracji mechanicznej mas. W niniejszym artykule autorzy skupili się na opracowaniu nowego skład- tych przyjaznych dla środowiska mas formierskich- zapewniając ich lepszą wybijalność. W wyniku analizy danych literaturowych i badań własnych zastosowano do mas z uwodnionym krzemianem sodu nowe dodatki zawierające Al_2O_3 . Dodatki te zapewniają lepszą wybijalność masy określaną na podstawie pomiaru wytrzymałości końcowej na ściskanie R_c^{tk} , a także pomiaru ekspansji cieplnej mas. Autorzy opracowali nowy dodatek zawierający Al_2O_3 i wykazali jego pozytywny wpływ na wybijalność mas z uwodnionym krzemianem sodu.

Słowa kluczowe: Masa formierska, Uwodniony krzemian sodu, Faza $\gamma-Al_2O_3$, Ekspansja cieplna, Wybijalność

1. Wprowadzenie

Aktualne wymogi Unii Europejskiej idące w kierunku ograniczenia technologii emitujących szkodliwe substancje dla środowiska będą ograniczać stosowanie mas z żywicami syntetycznymi. Ich alternatywę stanowią masy ze spoiwami nieorganicznymi a w tym z różnymi kompozycjami uwodnionego krzemianu sodu. Tendencje rozwojowe w zakresie zastosowania spoiw o charakterze nieorganicznym zostały przez autorów zaprezentowane we wcześniejszych publikacjach [1]. Stąd

konieczność prowadzenia badań nad odlewniczymi kompozycjami mas z uwodnionym krzemianem sodu staje się jeszcze bardziej aktualna.

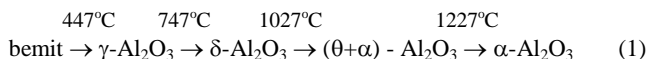
Niniejszy artykuł poświęcony jest badaniom nad zastosowaniem dodatku Al_2O_3 jako czynnika poprawiającego jakość badanych kompozycji.

W ramach wcześniejszych badań [2-3] opracowano nowy skład mas z uwodnionym krzemianem sodu poprawiający ich wybijalność. Jako czynnik modyfikujący wprowadzono do masy dodatek Glassex, zawierający wyselekcjonowany perlit ekspandowany, w którego składzie zawarty jest Al_2O_3 [4].

Zgodnie z danymi literaturowymi [5-6] Al_2O_3 w wysokich temperaturach przechodzi w silnie reaktywną fazę γ , która może być odpowiedzialna za poprawę wybijałości tych mas.

2. Wpływ fazy $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ na wybijałość mas z uwodnionym krzemianem sodu

Zagadnieniami tymi zajmowali się między innymi I.S. Syčev [5], P. Jelinek [6-7]. Sugerują oni, że po wprowadzeniu dodatku zawierającego Al_2O_3 pod wpływem temperatury ciekłego stopu odlewniczego, tworzy się aktywna faza $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, która powoduje przesunięcie II maksimum w stronę wyższych temperatur. Ponieważ przyczyną występowania II maksimum jest tworzenie się masy szklanej, odsunięcie w kierunku wysokich temperatur powoduje przejście z układu podwójnego $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ na potrójny $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ z wysokim punktem topienia [8]. Faza $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ jest bezpośrednim produktem kalcynacji bemitu, który powstaje w wyniku powolnego ogrzewania bajerytu i gibbsytu [$\text{Al}(\text{OH})_3$]. W temperaturze około 147°C następuje odszczepienie wody i tworzy się bemit $\gamma\text{-AlO-OH}$, który w czasie dalszego ogrzewania traci stopniowo wodę i poprzez różnego rodzaju fazy pośrednie przemienia się w temperaturze około 1227°C w $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, korund. Liczba i rodzaj faz pośrednich, określanych dawniej wspólną nazwą $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, zależy zarówno od fazy wyjściowej, sposobu i atmosfery, w jakiej prowadzona jest kalcynacja. Typowe szeregi przemian tego rodzaju towarzyszących ogrzewaniu w atmosferze powietrza można przedstawić za pomocą wzoru 1 [9].



Produkty otrzymane w temperaturze $447 - 627^\circ\text{C}$ wykazują bardzo dobrze rozwiniętą powierzchnię dochodzącą często do $200 \text{ m}^2/\text{g}$ [9], co spowodowane jest występowaniem w sieci Al_2O_3 licznych luk [10]. Dzięki temu stanowią one dobre adsorbenty. Szczególnie dobrze chłoną parę wodną, dzięki czemu znajdują zastosowanie do osuszania gazów. Takie aktywne tlenki glinu są ponadto używane jako katalizatory w reakcji dehydratacji alkoholi [9] oraz jako nośniki katalizatorów [10]. Badania wykazały, że fazę $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zauważa się w temperaturach niskich jak $350 - 400^\circ\text{C}$ i w wysokich nawet $1000 - 1200^\circ\text{C}$ [11].

Faza $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ znajduje obecnie szerokie zastosowanie przemysłowe (jako katalizator), jednak jej struktura ciągle jest kontrowersyjna. Początkowo strukturę tą określano jako strukturę typu trójwymiarowego spinelu (MgAl_2O_4) [11].

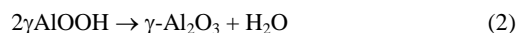
W spinelu atomy lub jony tlenu mają układ sześcienny wszechstronnie centrowany z atomami glinu zajmującymi luki oktaedryczne i atomami pierwiastków dwudodatnich w lukach tetraedrycznych. Skład tych związków wyraża ogólny wzór AB_2O_4 [A i B oznaczają atomy metali o wartościowości najczęściej A(II) i B(III)]. W spinelach jony tlenkowe tworzą sieć regularną płasko centrowaną. Pomiędzy anionami tlenkowymi, O^{2-} , występują w takiej sieci luki tetraedryczne otoczone czterema jonami O^{2-} oraz luki oktaedryczne otoczone sześcioma jonami O^{2-} . Komórka elementarna spinelu obejmuje 32 atomy tlenu. W normalnym spinelu spośród zawartych w niej 32 luk

oktaedrycznych 16 jest zajętych przez jony metalu trójwartościowego, a spośród obecnych 64 luk tetraedrycznych 8 jest zajętych przez jony metalu dwuwartościowego. [9].

Nasuwa się wiele pytań dotyczących tworzenia struktury, a nawet stechiometrii fazy $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Główne niejasności dotyczą położenia jonów Al wewnątrz pojedynczej komórki. Analizy neutronowa, rentgenowska i w mikroskopii elektronowej doprowadziły do wniosku, że luki usytuowane są wyłącznie w położeniach oktaedrycznych [12] lub tetraedrycznych [13] albo rozłożone są po obu stronach spinelu [14]. Struktura fazy $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ jest ogólnie uważana za trójwymiarowy spinel zgodnie z grupą przestrzenną $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$. Pojedyncza komórka zawiera 32 jony tlenu w pozycji Wyckoff 32e. Stosunek kationów do anionów w $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ jest 2:3, więc żeby zachować zgodność stechiometryczną w pojedynczej komórce musi być 21 1/3 kationów Al. Tworzy to strukturę spinelu z defektem z powodu występujących w wyniku takiego rozmieszczenia „dziur” [11].

Ze względu na strukturę spinelu kationy Al muszą zajmować w pozycji Wyckoff 8a (tetraedryczne) i 16d (oktaedryczne). Stąd stechiometria może być następująca $\text{Al}_{21\frac{1}{3}}\square_{2\frac{2}{3}}\text{O}_{32}$, gdzie \square oznacza wakancje w strukturze spinelu. Wzór można uprościć do postaci $\text{Al}_{8\frac{1}{3}}\square_{1\frac{1}{3}}\text{O}_4$. Należy zauważyć, że grupa przestrzenna $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ posiada również inne położenia pozycji: tetraedryczne i oktaedryczne [11].

W strukturze fazy $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ znajduje się woda, co jest rezultatem dehydratacji bemitu zgodnie z reakcją 2 [11].



Model dehydratacji [15] zakłada załamanie warstw w bemicie formowane przez grupy OH, podczas, gdy warstwy tlenu pozostają na miejscu w celu kształtowania szkieletu spinelu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Potwierdza to obecność wody lub grup hydroksylowych w strukturze $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [11].

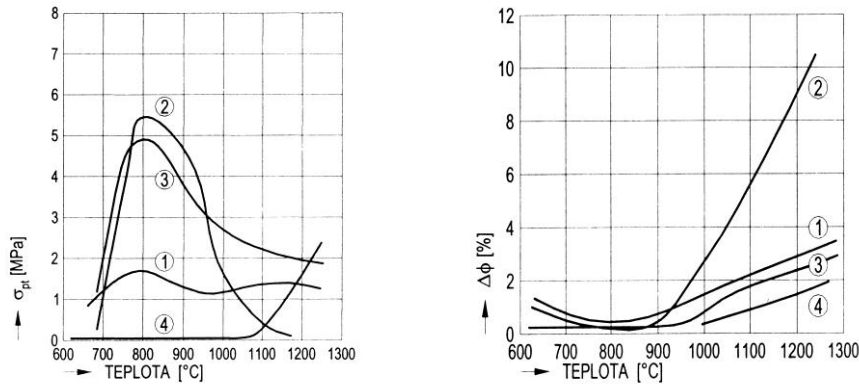
3. Kryteria oceny mas z uwodnionym krzemianem sodu

Do badania wybijałości mas formierskich służą próby technologiczne polegające na pomiarze pracy koniecznej do wybicia doświadczalnego odlewu z badanej masy. Wybijałość oceniana jest również w oparciu o pomiar wytrzymałości końcowej na ściskanie masy R_c^{tk} . Jednakże w oparciu o wyniki badań P. Jelinek wytrzymałość końcowa w obszarze II maksimum na krzywej wytrzymałości końcowej R_c^{tk} mas z uwodnionym krzemianem sodu nie jest miarodajnym parametrem do wyznaczenia wybijałości tej masy [7].

W celu określenia wpływu różnych modyfikacji krystalograficznych Al_2O_3 na wytrzymałość końcową masy P. Jelinek [7] prowadził badania z zastosowaniem materiałów zawierających Al_2O_3 w różnych formach. Zastosowano mączkę szamotową, w której Al_2O_3 jest trwale związany ($3\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$). Zastosowano ił kaolinitowy, którego podstawą jest kaolinit ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Kaolinit w temperaturze około 600°C po dehydroksylacji przechodzi w metakaolinit i w temperaturze $950 -$

1000°C Al_2O_3 występuje w bardzo reaktywnej formie γ . Zastosowano elektrokorund, który ma klasyczną formę α .

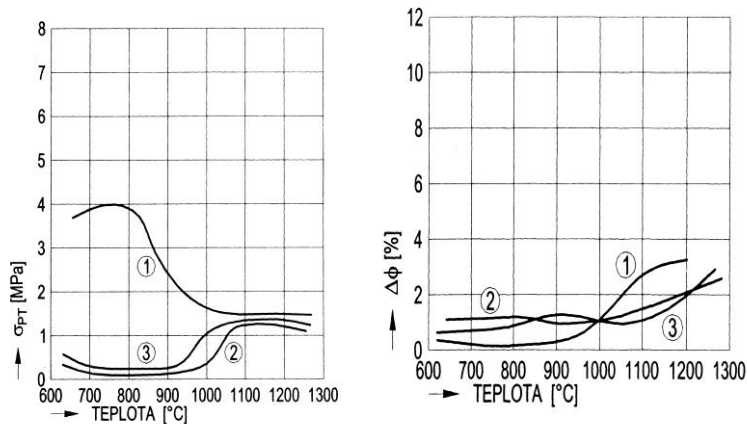
Autor wykorzystał również do badań kalcynowany Al_2O_3 , który jest mieszaniną dwóch modyfikacji α i γ - Al_2O_3 . Występuje w nim niestabilna forma γ , która w temperaturze 900 – 1200°C przechodzi w formę α , co przejawia się zmniejszeniem objętości.



Rys. 2. Wpływ materiałów zawierających Al_2O_3 na II maksimum wytrzymałości końcowej oraz ekspansji mas; a) wpływ temperatury na wytrzymałość końcową masy z różnymi materiałami, przy stałej zawartości Al_2O_3 – 1,5%; b) wpływ temperatury na zmiany wymiarów ($\Delta\phi$) kształtek z masy z różnymi materiałami, przy stałej zawartości Al_2O_3 – 1,5%. 1) masa z szamotem, 2) masa z korundem, 3) masa z kalcynowanym Al_2O_3 , 4) masa z iłem kaolinitowym ZII [6-7]

Z wykresu można wywnioskować, że im wyższa jest zawartość α - Al_2O_3 w materiale tym mniejszy jest jego wpływ na II maksimum. W przypadku materiału zawierającego jednocześnie fazę γ - Al_2O_3 (jako kalcynowany Al_2O_3), II maksimum jest niższe i spadek za maksimum jest mniejszy, odpowiadający wyższej stabilizacji α - SiO_2 w kierunku

ekspansyjnego stałego wzrostu [7]. Im wyższa jest zawartość γ - Al_2O_3 uwolnionego w obszarze temperatur II maksimum tym dalsze jest odsunięcie II maksimum do obszarów wysokich temperatur i tym wyższe jest hamowanie ekspansyjnego wzrostu osnowy.



Rys. 3. Wpływ zawartości iłu kaolinitowego i boksytu na wytrzymałość końcową w obszarze II maksimum oraz ekspansję mas; a) zależność wytrzymałości końcowej σ_{PT} od temperatury masy z różnymi dodatkami, przy stałej zawartości Al_2O_3 – 1,5%; b) zależność zmiany wymiarów ($\Delta\phi$) od temperatury kształtek z masy z różnymi dodatkami, przy stałej zawartości Al_2O_3 – 1,5%. 1) masa z wyżarzonym iłem ZII (ił wyżarzany w temperaturze mullityzacji 1300°C/1h); 2) masa z boksytem i iłem ZII (stosunek boksytu do iłu 3,5:1); 3) masa z boksytem [6-7].

Według P. Jelinka [7] trwałe wiązania aktywnego $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ w mullicie zachowują przebieg krzywej wytrzymałości z II maksimum w temperaturze 800°C (4MPa). Inaczej w przypadku boksytu, uwolniony $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ przesuwa II maksimum do obszaru wysokich temperatur (pow. 1000°C).

M. Stachowicz [16] wykazał, że zastosowanie dodatku $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ do mas z uwodnionym krzemianem sodu poddanych utwardzaniu mikrofalowemu skutkuje spadkiem wytrzymałości końcowej masy w zakresie temperatur $850 - 1200^\circ\text{C}$.

Z rozważań P. Jelinka wynika, że wprowadzenie dodatków zmniejszających ekspansję masy, czyli wpływających na stabilizację $\alpha\text{-SiO}_2$, powoduje poprawę wybijałości masy. Zjawisko ekspansji ma zasadniczy wpływ na wybijałość masy, ponieważ silne zmiany objętości powodują znaczne naprężenia w masie, których masa ze względu na małą plastyczność nie może zrelaksować. Naprężenia te są w konsekwencji przyczyną pogorszenia wybijałości masy.

Można zatem uznać, że pomiar ekspansji wysokotemperaturowej może stanowić nowy, cenny parametr charakteryzujący wybijałość masy.

4. Badania własne

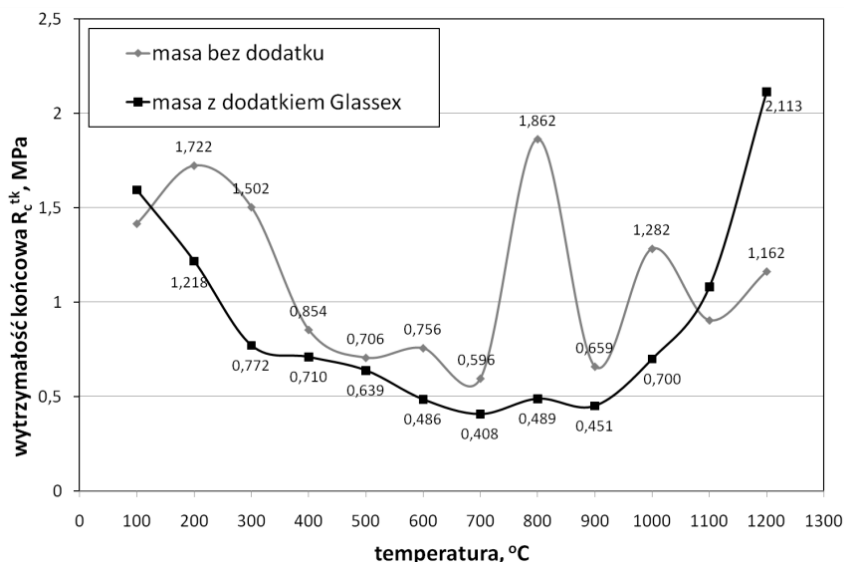
W ramach niniejszej pracy przeprowadzono badania z zastosowaniem Al_2O_3 jako składnika perlitu ekspandowanego i

jako ocenę wybijałości zastosowano pomiar ekspansji wysokotemperaturowej.

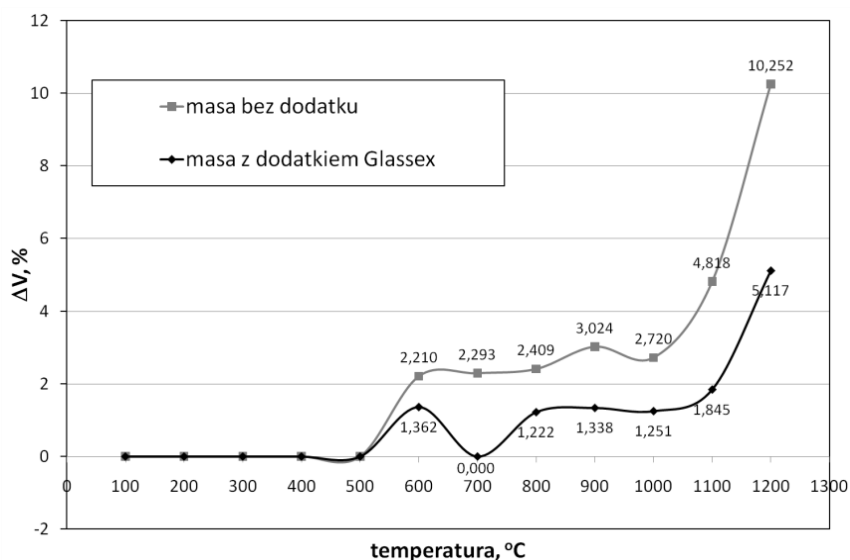
W oparciu o przeprowadzoną analizę oddziaływania wysokiej temperatury na procesy zachodzące w masach ze szkłem wodnym przewidywano, że dodatek Glassex ze względu na zawarte w nim tlenki (głównie Al_2O_3 , czy w mniejszym stopniu MgO) może wpływać na ekspansję masy ze szkłem wodnym.

Na rysunku 4 przedstawiono wpływ dodatku Glassex na wytrzymałość końcową R_c^{tk} badanych mas. Dodatek spowodował zmianę charakteru krzywej R_c^{tk} , przesuując II maksimum w kierunku wyższych temperatur. Spowodował on również obniżenie wytrzymałości końcowej masy w zakresie temperatur $100 - 1200^\circ\text{C}$.

Na rysunku 5 przedstawiono wpływ dodatku Glassex na ekspansję cieplną badanej masy. w zakresie temperatur $100 - 500^\circ\text{C}$ nie zaobserwowano zmian objętości masy, co jest zgodne z danymi literaturowymi [5, 7]. Ekspansja ujawnia się dopiero po przekroczeniu temperatury przemiany polimorficznej β -kwarc w α -kwarc. Wówczas dochodzi to do gwałtownego wzrostu ekspansji. Przeprowadzone badania wykazały, że zastosowanie nowego dodatku powoduje zmniejszenie ekspansji cieplnej masy, a co za tym idzie zmniejszenie naprężeń wewnętrznych w masie, co skutkuje poprawą jej wybijałości.



Rys. 4. Wpływ dodatku Glassex na wytrzymałość końcową R_c^{tk} mas z uwodnionym krzemianem sodu.



Rys. 5. Wpływ dodatku Glassex na ekspansję cieplną mas z uwodnionym krzemianem sodu.

4. Wnioski

Przeprowadzona w ramach niniejszego artykułu analiza danych literaturowych oraz przeprowadzone badania własne nasuwają następujące wnioski:

- Zastosowanie do mas z uwodnionym krzemianem sodu dodatków zawierających Al_2O_3 skutkuje poprawą ich wybijałości określaną w oparciu o pomiar wytrzymałości końcowej R_c^{tk} .
- Zastosowany przez autorów dodatek Glassex znacznie obniża wytrzymałość końcową badanych mas.
- Pomiar ekspansji wysokotemperaturowej może stanowić nowy, cenny parametr charakteryzujący wybijałość masy.
- Zastosowanie do mas z uwodnionym krzemianem sodu dodatków zawierających Al_2O_3 powoduje zmniejszenie ich ekspansji cieplnej.
- Nowy dodatek Glassex hamuje ekspansję cieplną badanych w podwyższonych temperaturach, co skutkuje poprawą wybijałości.

Podziękowania

Badania finansowane z ramach pracy statutowej Akademii Górniczo-Hutniczej AGH, nr 11.11.170.318 - 3

Literatura

- [1] Dobosz, St. M., Jelinek, P. & Major-Gabryś, K. (2011). Development tendencies of moulding and core sands. *China Foundry*. 8(4), 438-446.
- [2] Major-Gabryś, K. & Dobosz St.M. (2007). High-temperature expansion and knock-out properties of moulding sands with water glass. *Archives of Foundry Engineering*. 7(1), 127-130.
- [3] Dobosz, St. M. & Major-Gabryś, K. (2008). The mechanism of improving the knock-out properties of moulding sands with water glass. *Archives of Foundry Engineering*. 8(1), 37-42.
- [4] Patent PL 206691 B1: Masa formierska lub rdzeniowa ze szkłem wodnym, udzielona 30.09.2010.
- [5] Syčev, I.S.(1965). Polučenje lehkovybijernych smešej. *Litejnoje Proizvodstvo*. 6, 31-37.
- [6] Jelinek, P. (1968). Vliv Al_2O_3 na rozpadavost CT – smesi. *Sbornik vedeckych prací Vysoke školy banske v Ostrave*. 14(6), 75-102.
- [7] Jelinek, P. (2004). Pojivove soustavy slevarenskych formovacich smesi.
- [8] Levin, E. M., Robbins, C. R., McMurdie, H. F. (1964). Phase Diagram for Ceramists, Columbus, Ohio, USA
- [9] Bielański, A. (2002). *Podstawy chemii nieorganicznej*. Warsaw: Polish Scientific Publishers PWN.
- [10] Kolditza, L. (1994). *Inorganic Chemistry*. Warsaw: Polish Scientific Publishers PWN.
- [11] Paglia, G. (2004). Determination of the Structure of γ -Alumina using Empirical and First Principles Calculations combined with Supporting Experiments. Faculty of Science. Department of Applied Physics and Department of Applied Chemistry. Curtin University of Technology.

- [12] Kryukova G.N., Klenov D.O., Ivanova A.S., Tsybulya S.V. (2000). Vacancy ordering in the structure of γ - Al_2O_3 . *Journal of European Ceramic Society*, No. 20, pp. 1187-1189.
- [13] Jayaram V., Levi C.G. (1989). The structure of δ -alumina evolved from the melt and the γ - δ transformation. *Acta Metallurgica*, Vol. 37, No. 2, pp. 569-578.
- [14] Wang X., Xu X., Choi S.U.S. (1999). Thermal conductivity of nanoparticle–fluid mixture, *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, Vol.13, No. 4, pp. 474–480.
- [15] Lippens B.C., De Boer J.H. (1964). Study of phase transformations during calcination of aluminum hydroxides by selected area electron diffraction, *Acta Crystallographica.*, Vol. 17, No. 10, pp. 1312-1321.
- [16] Stachowicz M., Granat K., Nowak D. (2011). Influence of α - Al_2O_3 on residual strength of microwave-hardened moulding sands with water-glass, *Archives of Foundry Engineering*, Vol. 11, No 2, pp. 203-208. (in Polish)

Modern binder to ecological moulding sands containing modified sodium silicate

The article is devoted to ecological foundry moulding sands with hydrated sodium silicate as a binder. Unfortunately the inorganic nature of the binder results in moulding sand's poor knock-out properties and low ability to mechanical reclamation. In the present study authors focused on developing a new addition to these environmental friendly foundry moulding sands, given them better knock-out properties. The analysis of the literature data and own researches let authors usage of additives containing Al_2O_3 as components of moulding sands with hydrated sodium silicate. These additives provide better knock-out properties of moulding sands measured according to retained strength R_c^{tk} and also lead to lower thermal expansion of moulding sands. The authors have developed a new additive containing Al_2O_3 and proved its positive impact on moulding sand with hydrated sodium silicate knock-out properties.