

**BADANIA ODDZIAŁYWANIA CIEKŁEGO STOPU  
ALUMINIUM Z POPIOŁEM LOTNYM, JAKO OSNOWĄ  
ZIARNOWĄ MAS FORMIERSKICH**A. BALIŃSKI<sup>1</sup>, N. SOBCZAK<sup>2</sup>, W. RADZIWIŁŁ<sup>3</sup>, R. NOWAK<sup>4</sup><sup>1</sup>Institut Odlewnictwa, 30-418 Kraków, ul. Zakopiańska 73, Akademia Pedagogiczna,  
Wydział Matematyczno-Fizyczno-Techniczny, 30-084 Kraków, ul. Podchorążych 2  
<sup>2,3,4</sup>Institut Odlewnictwa, 30-418 Kraków, ul. Zakopiańska 73**STRESZCZENIE**

Przedstawiono wyniki badań kinetyki wydzielania się gazów z podłoża ceramicznych wykonanych z udziałem popiołu lotnego, w temperaturach do 700<sup>0</sup>C oraz kątów zwilżania tych podłoży przez ciekły stop aluminium. Stwierdzono występowanie zjawiska pozornego kąta zwilżania.

*Key words: fly ash, aluminium alloy, emission of gases, wettability*

**WSTĘP**

Prezentowane wyniki stanowią fragment badań dotyczących możliwości utylizacji popiołów lotnych występujących w Polsce, wytwarzanych w wyniku spalania węgla kamiennego przez elektrociepłownie i elektrownie. Zastosowanie tego rodzaju materiału jako osnowy ziarnowej mas formierskich jest unikatową, nową propozycją badawczą, nie mającą analogów w przeszłości. Jednym z ważnych aspektów tego zagadnienia jest określenie dynamiki reakcji zachodzących na granicy faz ciało stałe – ciekły metal.

**1. METODYKA BADAŃ**

Do badań wykorzystano dwa podłoża ceramiczne:

---

<sup>1</sup> prof. ndzw. dr hab. inż. adres e-mail: jab@iod.krakow.pl

<sup>2</sup> doc. dr hab. inż. adres e-mail: natalie@iod.krakow.pl

<sup>3</sup> inż. –

<sup>4</sup> mgr inż. adres e-mail: rnowak@iod.krakow.pl

1. *A* - „popiół lotny z elektrociepłowni Skawina – uwodniony krzemian sodu R145”S”/M1,0 – dioctan glikolu etylenowego”
2. *B* - „popiół lotny z elektrociepłowni Skawina – krzemian etylu”.

Jako stop odlewniczy zastosowano silumin AlSi14Fe zawierający 13,8% wag. Si, 0,2% wag. Fe, 0,01% wag. Mg. Zwilżalność podłoży ceramicznych *A* i *B* przez cieple stop Al określano na podstawie pomiarów kąta zwilżania ( $\theta$ ) metodą kropli leżącej. Badania przeprowadzono w temperaturze 700°C w ciągu 15 min w warunkach próżni dynamicznej wytwarzanej za pomocą pompy turbomolekularnej. Konstrukcję stanowiska badawczego oraz metodykę badań opisano szczegółowo w pracy [1] Stosowano procedurę wspólnego nagrzewania badanej pary materiałów (podłoże ceramiczne i stop Al) do temperatury badań z szybkością grzania ok. 10°C/min.

W badaniach zastosowano dodatkowo spektrometr kwadрупolowy Prizma™ QMS 200 firmy Pfeiffer do analizy gazów resztkowych w komorze próżniowej z ciągłą rejestracją wykonywanej analizy co 30 sekund.

Bezpośrednio przed umieszczeniem badanej pary materiałów w komorze próżniowej próbkę stopu aluminium oczyszczano mechanicznie, a następnie w acetonie, z zastosowaniem płuczki ultradźwiękowej.

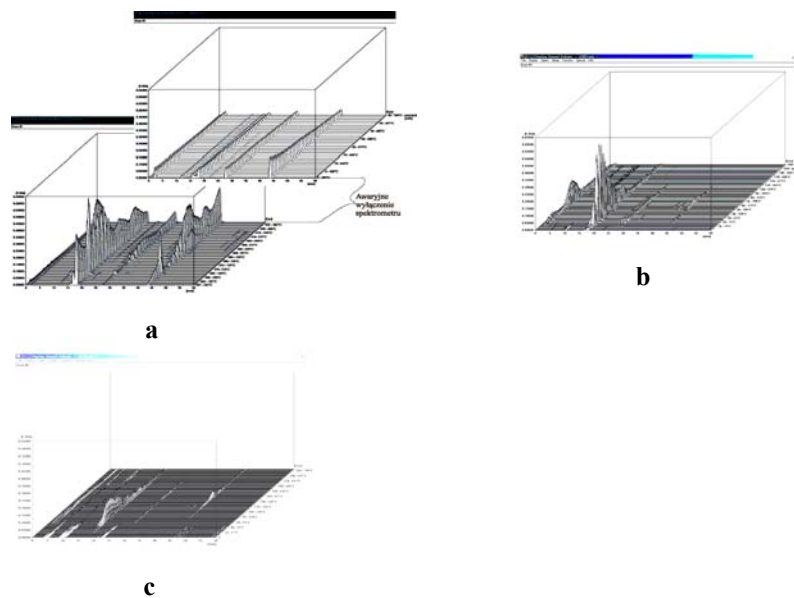
W celu wyjaśnienia wpływu temperatury na wydzielalność gazów z badanych materiałów ceramicznych, zastosowano spektrometr kwadрупolowy, umożliwiający przeprowadzenie analizy gazów resztkowych, wydzielających się podczas wygrzewania samych podłoży ceramicznych do temperatury 700°C. Uzyskane wyniki przedstawiono w postaci trójwymiarowych wykresów zbiorów poszczególnych cykli, w funkcji czasu widm gazów resztkowych występujących w komorze, rejestrowanych co 30 sekund.

## 2. WYNIKI BADAŃ ORAZ ICH INTERPRETACJA

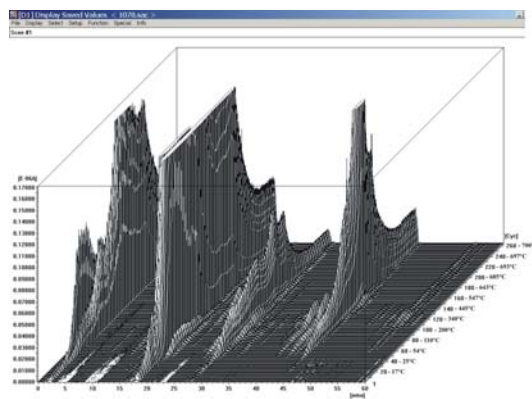
Wyniki porównawcze dla podłoża *A* i *B* (bez wstępnej obróbki termicznej) przedstawiono odpowiednio na rysunkach 1a i 1b, natomiast rysunek 1c ilustruje dane dla podłoża *B* po jego wstępnym wypaleniu na powietrzu, w temperaturze 700°C, bezpośrednio przed jego włożeniem do komory próżniowej.

Podłoża *A* charakteryzują się znacznie większą wydzielalnością gazów, przy czym proces wydzielania gazów staje się intensywny już w znacznie niższych temperaturach, w procesie nagrzewania podłoży do wymaganej temperatury 700°C. Przejawia się to między innymi w gwałtownym pogorszeniu próżni w temperaturze ok. 270°C (25 minuta grzania) i wzroście ciśnienia powyżej poziomu dopuszczalnego dla pracy spektrometru kwadрупolowego. Dlatego też koniecznym było chwilowe wstrzymanie grzania na ok. 5 minut w celu usunięcia gazów, zapewniającego uzyskanie dopuszczalnego poziomu zakresu pomiarowego spektrometru. Odpowiada to przerwie na podanym wykresie (rys.1a).

Porównanie intensywności występowania mas atomowych wykazuje, że podczas nagrzewania podłoża wydziela się głównie wodór, para wodna, CO oraz węglowodory.



Rys. 1. Zmiana intensywności mas atomowych jonów składników wydzielających się z układu: a) A, b) B, c) B w funkcji cyklu (czasu) działania temperatury do 700<sup>0</sup>C  
 Fig.1. The change of the intensity of atomic weights of the emission of components ions from the arrangement a) A, b) B, c) B, in the function the action cycle ( time) of the temperature up to 700<sup>0</sup>C



Rys. 2. Widok powiększonej części rysunku 1c  
 Fig. 2. The view of enlarged part of the fig. 1c

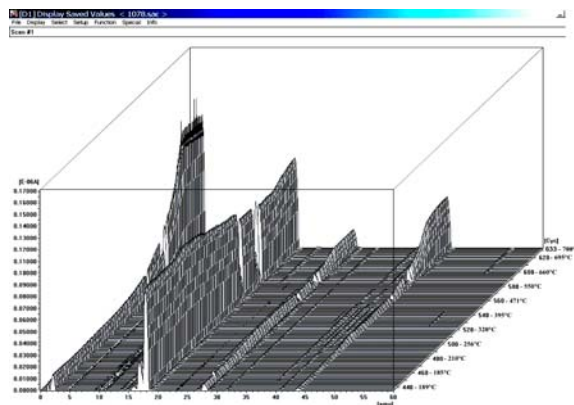
Przy stosowanej szybkości nagrzewania ok.  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , największa ilość gazów wydziela się podczas grzania w zakresie  $100\text{--}250^{\circ}\text{C}$  i proces ten wyraźnie słabnie w temperaturze ok.  $580^{\circ}\text{C}$ , osiągając stan równowagi w temperaturze ok.  $650^{\circ}\text{C}$ .

W przypadku podłoża **B** wstępnie wypalonego w  $700^{\circ}\text{C}$ , proces wydzielania gazów jest znacznie zredukowany a głównym składnikiem jest para wodna (rys.1c,2). Przedstawione wyniki analizy zachowania się podłoża podczas wygrzewania pozwalają wyjaśnić rozbieżności w wynikach badań kinetyki ich zwilżania przez wybrany stop Al-Si (rys.4). Pomimo, że zastosowano identyczną procedurę badań, w tym wielkość próbek oraz szybkość nagrzewania, w przypadku podłoża **A** poziom próżni uzyskanej w temperaturze badań jest o jeden rząd niższy w porównaniu do podłoża **B**. W temperaturze  $700^{\circ}\text{C}$ , w ciągu 15 minut badań ciśnienie w komorze zmienia się w przypadku podłoża **A** od  $1,34 \times 10^{-4} \text{hPa}$  do  $3,78 \times 10^{-5} \text{hPa}$ , natomiast w przypadku podłoża **B** od  $6,56 \times 10^{-5}$  do  $2,87 \times 10^{-5} \text{hPa}$ . Dla porównania wstępne wypalenie podłoża **B** na powietrzu w temperaturze  $700^{\circ}\text{C}$ , a następnie jego wygrzewanie w próżni w tej samej temperaturze w ciągu 15 minut i natychmiastowe umieszczenie próbki metalu na tak przygotowanym podłożu bezpośrednio w komorze próżniowej bez jej otwierania (brak kontaktu próbki z powietrzem) pozwala uzyskać „najlepszą” próżnię w teście zwilżalności. Ciśnienie w komorze wynosiło od  $4,78 \times 10^{-7} \text{hPa}$  (początek testu w  $700^{\circ}\text{C}$ ) do  $4,65 \times 10^{-7} \text{hPa}$  (koniec testu).

Obecność w komorze badawczej gazów utleniających (głównie par  $\text{H}_2\text{O}$  oraz  $\text{O}_2$  i  $\text{CO}$ ) powoduje, że próbka stopu aluminium ulega utlenianiu podczas nagrzewania do temperatury badań i dalszego jej wygrzewania w  $700^{\circ}\text{C}$ . Analiza danych gazów resztkowych w komorze wykazuje, że po osiągnięciu temperatury zbliżonej do temperatury topnienia badanego stopu następuje zmniejszenie ilości pary wodnej kosztem zwiększenia udziału wodoru (rys.3). Sugeruje to, że istotne znaczenie w tym procesie odgrywa reakcja aluminium z parami wody ( $2\text{Al} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2$ ). Reakcja ta jest główną przyczyną powstawania na powierzchni kropli metalu powłoki tlenkowej. Ponieważ powłoka ta jest ciągła i zwarta, stanowi naturalną barierę przed bezpośrednim kontaktem ciekłego stopu z podłożem. Należy podkreślić, że ze względu na obecność powłoki tlenkowej, przedstawione wyniki badań zwilżalności (rys.4) ilustrują pozorne kąty zwilżania w badanym układzie „stop Al- popiół lotny”. Szczególnie dotyczy to podłoża **B** bez wstępnego wypalania. W przypadku tego podłoża stwierdzono najmniejszy kąt zwilżania ( $\theta = 124^{\circ}$ ) i pozornie „lepszą” zwilżalność w porównaniu do tego samego podłoża po wypalaniu w  $700^{\circ}\text{C}$ . W rzeczywistości jest to wynikiem pewnego „zakłócenia” realnego przebiegu kinetyki zwilżania. Poza obecnością powłoki tlenkowej na powierzchni kropli stosowanego stopu Al, dodatkowymi czynnikami są w tym przypadku występujące podczas badań zmiany wymiarów podłoża, jego pękanie jak również niepożądane dla tego typu badań ruchy podłoża (obracanie na stoliku obserwacyjnym) na skutek wydzielania się gazów.

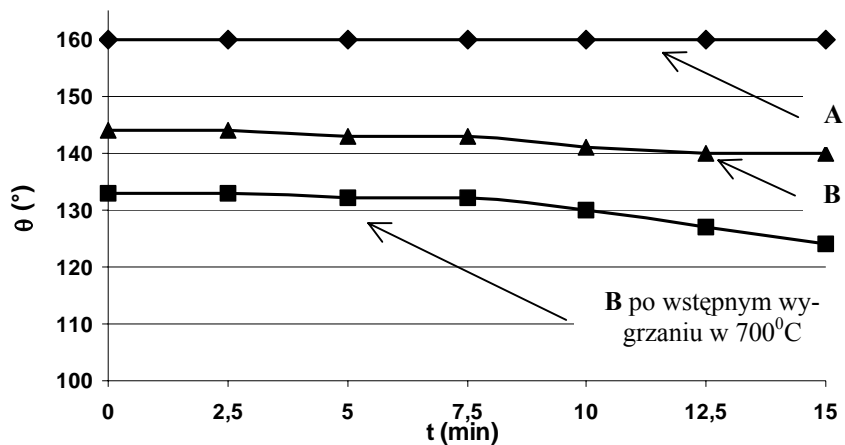
Wyjaśnia to, że pomimo wysokiej reaktywności ciekłego Al i jego stopów w kontakcie z materiałami zawierającymi  $\text{SiO}_2$ , mulit i kaolin [2], nie stwierdzono oddziaływania kropli z badanymi podłożami. Przedstawiony sposób ich wykonania i preparatyki zapewnia uzyskanie względnej stabilności chemicznej, która w rozpatrywanym aspek-

cie badań pozwala na zastosowanie takich materiałów jako materiału form i rdzeni dla odlewów ze stopów aluminium.



Rys. 3. Zmiana intensywności mas atomowych jonów składników wydzielających się z układu: B w funkcji cyklu (czasu) działania temperatury do 700°C, podczas pomiaru kąta zwilżania

Fig. 3. The change of the intensity of atomic weights of the emission of components ions from the arrangement B, in the function the action cycle ( time) of the temperature up to 700°C, during the measurement of the wetting angle



Rys. 4. Zmiana kąta zwilżania układów A, B i C przez ciekły stop AlSi, w funkcji czasu oddziaływania temperatury 700°C

Fig. 4. The change of the wetting angle of the arrangement A, B and C by the liquid alloy AlSi, in the function of the time of effecting the temperature 700°C

### 3. WNIOSKI

- 1) Wstępna obróbka termiczna (wygrzewanie) badanych układów materiałów ceramicznych, w temperaturze do około 250°C, w znacznym stopniu zmniejsza ilość wydzielających się gazów podczas nagrzewania tych układów do temperatury 700°C.
- 2) W wyniku zachodzących reakcji Al z parą wodną oraz braku stabilności podłoża ceramicznego, możliwe jest określenie jedynie pozornych wartości kątów zwilżania w badanych układach.
- 3) Badane układy „(A,B) – stop AlSi14Fe”, charakteryzują się względną stabilnością chemiczną i mogą być zastosowane jako materiał do wytwarzania form i rdzeni dla stopów aluminium.

*Badania przeprowadzone w ramach projektu badawczego 3 T08B 063 27 finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Informatyzacji.*

### LITERATURA

- [1] N. Sobczak, M. Książek, W. Radziwiłł, J. Morgiel, L. Stobierski: *Effect of titanium on wettability and interfaces in the Al/SiC system*, Reviewed Proc. nt. Conf. High Temperature Capillarity-97, edited by N. Eustathopoulos and N. Sobczak, published by Foundry Research Institute, Poland, 1998, pp. 138-144
- [2] N. Sobczak: *Wettability and reactivity between molten aluminum and selected oxides*: in Bulk and Graded Nanometals, K.J. Kurzydłowski and Z. Pakiela (Eds.), Trans Tech Publications Ltd, published in Solid State Phenomena, 2005, vol. 101-102, pp. 221-226

### RESEARCH EFFECTING OF THE LIQUID ALLOY ALUMINIUM WITH FLY-ASH , AS A GRAINS OF SANDMIXES

#### SUMMARY

In the paper described results of the investigations kinetics of the gases emission from the ceramic bed made with the participation of the fly-ash, in temperatures up to 700°C and the wetting angles of the liquid alloy of the aluminium. Ascertained the occurrence of the apparent wetting angle.

Recenzował: Prof. Jerzy Sobczak