

SYPKIE MASY SAMOUTWARDZALNE ZE SZKŁEM WODNYM W PROCESIE ESTROWYM

Stanisław Marian DOBOSZ, Mariusz ŁUCARZ
Wydział Odlewnictwa, Akademia Górniczo-Hutnicza
30-059 Kraków, ul. Reymonta 23

1. Wprowadzenie

Sypkie masy samoutwardzalne ze szkłem wodnym wykonywane w procesie estrowym stanowią jeszcze dzisiaj interesującą alternatywę do mas z żywicami syntetycznymi, zwanymi popularnie masami furanowymi. Wynika to głównie z niskich kosztów sporządzania masy oraz bardzo niskiej gazotwórczości i niskiej emisji szkodliwych substancji gazowych. Przewaga procesu estrowego nad dotychczas stosowanymi technologiami mas ze szkłem wodnym i sypkimi utwardzaczami wynika z mniejszego dodatku spoiwa i łatwiejszego dozowania ciekłego utwardzacza. Utwardzacze te oparte są głównie na glicerynie $\text{CH}_2\text{OH-CHOH-CH}_2\text{OH}$ i glikolu etylenowym $\text{CH}_2\text{OHx CH}_2\text{OH}$. Stosuje się estry tych związków, a głównie mono- di- i trioctan gliceryny oraz dioctan glikolu etylenowego. Dodatek utwardzacza w stosunku do zawartości spoiwa wynosi najczęściej 10%. W kraju proces ten występuje pod nazwą Floster S.

W ostatnim okresie bardzo często masy te stosowane są od odlewów stalowych, w tym także do ciężkich, masywnych odlewów.

2. Badania własne

W ramach badań własnych przeprowadzono próby przydatności kilku rodzajów szkła wodnego oraz kilku utwardzaczy. Były to: krajowe szkło wodne klasy 145 oraz czeskie szkła wodne w gatunku: Dorsil 400/33K, Dorsil 450/360 oraz Dorsil 450/42K.

Jako utwardzacz stosowano do szkła krajowego utwardzacz Flodur, zaś dla szkieł wodnych importowanych utwardzacz Dorset. Dokładne charakterystyki stosowanych surowców zestawiono poniżej [1, 2]. W nawiasach podano zakres zmienności danego parametru.

Krajowe szkło wodne R-145 gęstość 1461 kg/m^3 , (1,45-1,48), moduł molowy 2,50,

Dorsil 400/33K gęstość 1398 kg/m^3 (1380-1420), próg koagulacji 3,35 (3,1-3,5),

Dorsil 450/36 gęstość 1446 kg/m^3 (1440-1460), próg koagulacji 3,62 (3,4-3,8),

Dorsil 450/42K gęstość 1458 kg/m^3 (1440-1460), próg koagulacji 4,12 (4,0-4,4).

Dorset A – utwardzacz na bazie estru kwasu węglowego,

Dorset D – utwardzacz na bazie dioctanu gliceryny,

Dorset T – utwardzacz na bazie trioctanu gliceryny.

Według danych producenta utwardzacz Dorset A zwiększa zdolność masy do regeneracji mechanicznej, Dorset D charakteryzuje się dużą szybkością wiązania i krótką żywotnością masy, zaś Dorset T wydłużoną żywotnością.

Materiały powyższe produkowane są przez zakłady „Skrobarna Brno” S.A. w Brnie, w Republice Czeskiej. Jak widać, oprócz gęstości podstawowym parametrem oceny jakości szkła wodnego jest próg koagulacji. Za próg koagulacji przyjmuje się minimalną ilość elektrolitu, która powoduje wyraźną koagulację roztworu koloidalnego [3]. Do oceny szkła wodnego dla potrzeb odlewnictwa przyjęto za próg koagulacji wyrażoną w procentach ilość Na_2O , stanowiącą ekwiwalent minimalnej ilości HCl , niezbędnej do spowodowania natychmiastowej koagulacji szkła wodnego.

Na masach tych przeprowadzono pomiary wytrzymałości w funkcji czasu utwardzania, to jest pomiary wytrzymałości na ściskanie Rc^U po: 1, 2, 4 i 24 h utwardzania. Dla oceny wybijałości masy przeprowadzono pomiary wytrzymałości końcowej Rc^k . Jest to wytrzymałość na ściskanie oznaczona po nagraniu masy do odpowiedniej temperatury i następnym ostudzeniu kształtki do temperatury otoczenia. W tabeli 1 podano wartości tej wytrzymałości oznaczone w temperaturach 200 i 800 °C, czyli w temperaturach w których występują charakterystyczne maksima wytrzymałości, decydujące o wybijałości mas ze szkłem wodnym.

Właściwości wytrzymałościowych mas z różnymi rodzajami szkła wodnego
The conditions of endurancing moulding sands with different kinds of water glass.

| Skład masy, [części wagowe] | Czas utwardzania rdzeni, [h] | Wytrzymałość na ściskanie R_c^u , [MPa] |
|--|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> ➤ Piasek kwarcowy wzorcowy G-L - 100, ➤ Szkło wodne DORSIL 450/42K - 3,0, ➤ Utwardzacz DORSET A - 0,3, | 1 | 0,83 |
| | 2 | 1,07 |
| | 4 | 1,24 |
| | 24 | 2,73 |
| | Temperatura wygrzewania kształtek, [°C] | Wytrzymałość końcowa R_c^{tk} , [MPa] |
| | 200 | 1,21 |
| | 800 | 6,33 |
| Skład masy, [części wagowe] | Czas utwardzania rdzeni, [h] | Wytrzymałość na ściskanie R_c^u , [MPa] |
| <ul style="list-style-type: none"> ➤ piasek kwarcowy wzorcowy G-L - 100, ➤ szkło wodne DORSIL 450/36 - 3,0, ➤ utwardzacz DORSET D+T (50/50)- 0,3, | 1 | 1,08 |
| | 2 | 1,32 |
| | 4 | 2,00 |
| | 24 | 3,73 |
| | Temperatura wygrzewania kształtek, [°C] | Wytrzymałość końcowa R_c^{tk} , [MPa] |
| | 200 | 2,80 |
| | 800 | 4,30 |

Tabela 1 - cd

| Skład masy, [części wagowe] | Czas utwardzania rdzeni, [h] | Wytrzymałość na ściskanie R_c^u , [MPa] |
|--|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> ➤ piasek kwarcowy wzorcowy G-L - 100, ➤ szkło wodne DORSIL 400/33K - 3,0, ➤ utwardzacz DORSET A - 0,3, | 1 | 0,79 |
| | 2 | 0,57 |
| | 4 | 0,92 |
| | 24 | 1,55 |
| | Temperatura wygrzewania kształtek, [°C] | Wytrzymałość końcowa R_c^{ik} , [MPa] |
| | 200 | 0,77 |
| | 800 | 5,33 |
| Skład masy, [części wagowe] | Czas utwardzania rdzeni, [h] | Wytrzymałość na ściskanie R_c^u , [MPa] |
| <ul style="list-style-type: none"> ➤ piasek kwarcowy wzorcowy G-L - 100, ➤ szkło wodne R145 - 3,0, ➤ utwardzacz FLODUR - 0,3, | 1 | 0,422 |
| | 2 | 0,743 |
| | 4 | 0,926 |
| | 24 | 3,550 |
| | Temperatura wygrzewania kształtek, [°C] | Wytrzymałość końcowa R_c^{ik} , [MPa] |
| | 200 | 5,76 |
| | 800 | 7,86 |

Kolejnym problemem jaki stwarzają masy ze szkłem wodnym jest mała zdolność do regeneracji. Zarówno nieorganiczny charakter spoiwa jak i jego konsystencja powodują duże kłopoty w uzyskiwaniu odpowiedniej jakości regeneratu oraz potrzebę budowy złożonych systemów regeneracji. Powoduje to w konsekwencji małą efektywność tego procesu. Stąd wykorzystanie regeneratu z mas ze szkłem wodnym do tego samego procesu nie przekracza 50–60%. Dla oceny zdolności do regeneracji zastosowanych rodzajów szkła wodnego przeprowadzono odpowiedni cykl badań.

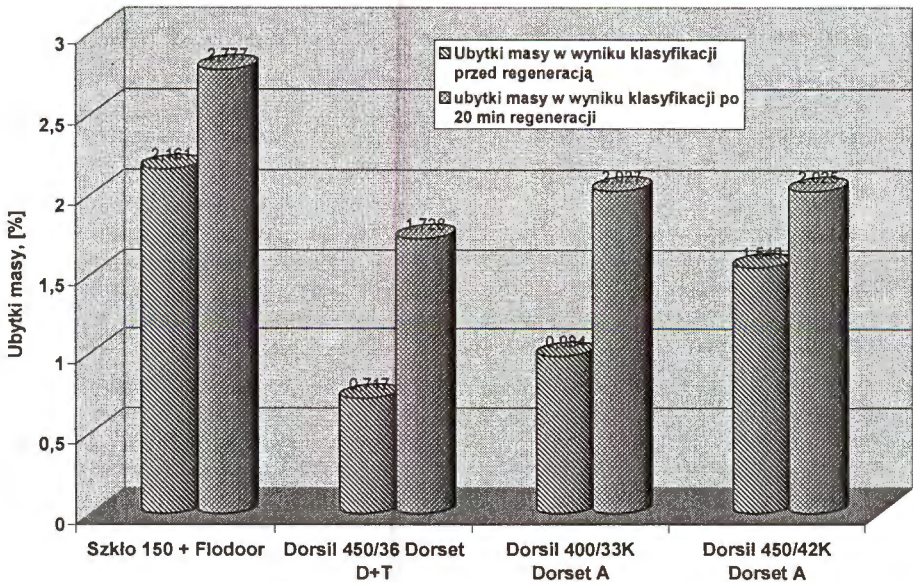
3. Analiza wyników badań

W tabeli I zamieszczono wyniki badań wytrzymałościowych. Wszystkie masy miały taki sam skład ilościowy. Jak widać najwyższą wytrzymałością po 24h utwardzania charakteryzuje się masa z krajowym szkłem wodnym (3,55 MPa) oraz masa ze szkłem czeskim Dorsil 450/36 (3,73 MPa), gdy pozostałe mają wytrzymałości 1,55 i 2,73 MPa. W przypadku szkła Dorsil 450/36 obserwuje się jednak większa szybkość narastania wytrzymałości. I tak po 4h wynosi ona 2 MPa, przy 0,93 MPa dla szkła krajowego. Oczywiście zmiana rodzaju utwardzaczy może w istotny sposób zmienić kinetykę utwardzania masy. Znacznie ciekawsze wnioski wynikają z analizy wyników wytrzymałości końcowej, charakteryzującej wybijalność masy. Otóż ze wszystkich przebadanych mas najwyższe wartości tej wytrzymałości, tak w temperaturze 200 jak i 800 °C, a przez to i najgorszą wybijalność ma masa z krajowym szkłem wodnym. Wytrzymałości te wynoszą odpowiednio: 5,76 i 7,86 MPa, gdy dla mas ze szklami czeskimi są one znacznie niższe. Najniższą wytrzymałość końcową w temperaturze 800°C ma masa ze szkłem wodnym Dorsil 450/36 (4,30 MPa) oraz Dorsil 400/33K (5,33MPa). Warto przy tym wspomnieć, że te właśnie rodzaje szkła wodnego mają najniższe wartości progu koagulacji. Z powyższego wynika, że zastosowanie uzdatnionych importowanych rodzajów szkła wodnego poprawia wybijalność mas. W przypadku złożonych kształtów odlewów, kiedy niezbędna jest dobra wybijalność masy argument ten może zrównoważyć wyższą – niestety – cenę tych rodzajów szkła wodnego. Są to rodzaje szkła, które – według producenta – nadają się do wykonywania zarówno rdzeni jak i form odlewniczych. Reasumując można stwierdzić, że z przebadanych spoiw najkorzystniejsze jest zastosowanie szkła wodnego Dorsil 450/36. Daje ono bowiem najwyższą wytrzymałość masy w temperaturze otoczenia, warunkującą wielkość wykonywanych form i rdzeni oraz ich stopień skomplikowania a jednocześnie ma najniższą wartość wytrzymałości końcowej, decydującej o wybijalności masy. Niebagatelnym argumentem jest także kinetyka wiązania charakteryzująca się dużą szybkością wiązania. W przeprowadzonych badaniach jako utwardzacz stosowano mieszaninę di- i trioctanu (Dorset D i Dorset T) w stosunku 1:1. Zwiększenie udziału trioctanu jeszcze bardziej przyspiesza proces utwardzania masy. Pod względem wybijalności zbliżonymi parametrami charakteryzuje się masa ze szkłem Dorsil 400/33K. Ma nieco wyższą wytrzymałość końcową w temperaturze 800°C ale niższą w temperaturze 200°C. Ma jednak bardzo niską wytrzymałość w temperaturze otoczenia (1,55 MPa). Na tym tle krajowe szkło wodne wyróżnia się tylko wysoką wytrzymałością w temperaturze otoczenia. Wytrzymałości końcowe są jednak prawie dwukrotnie wyższe od masy ze szkłem Dorsil 450/36, co nie rokuje dobrej wybijalności.

Dla weryfikacji powyższych wniosków i oceny przydatności danej masy do regeneracji, przeprowadzono specjalny cykl badań. Dotyczyły one zastosowania regeneracji

mechanicznej jako najtańszego i najczęściej stosowanego zabiegu technologicznego dla tego rodzaju mas.

Masy zużyte ze szkłem wodnym, przed zabiegiem regeneracji, poddano suszeniu w piecu przez 20 minut w temperaturze 140 °C. Jak wykazały badania [4] nie bez znaczenia dla efektu procesu regeneracji jest stan wysuszenia mas zużytej, w której spoiwem jest szkło wodne. Po wysuszeniu, a przed regeneracją właściwą, zbryloną masę zużytą poddano zabiegowi kruszenia, a następnie przesiano przez sito o prześwicie oczek 1,5 mm. Jak wykazano w tabeli 1 poszczególne masy ze szkłem wodnym charakteryzowały się różną wytrzymałością końcową. W związku z tym proces kruszenia tych mas w różnym stopniu powodował powstawanie frakcji pyłowych i drobnych cząstek masy. Ilość pyłów i zawartość drobnej frakcji osnowy przed regeneracją określono za pomocą ubytków masy próbki.

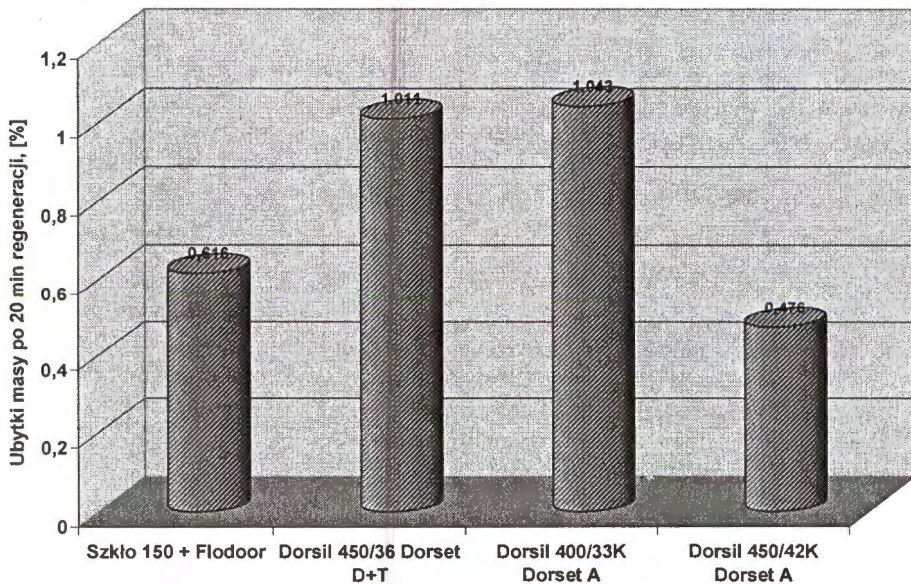


Rys. 1. Ubytki masy próbki zużytych mas ze szkłem wodnym, określone w wyniku klasyfikacji pneumatycznej.

Fig. 1. Mass'es decremment of sample of used moulding sands with water glass, defined as result of pneumatic classification.

Wartości ubytków przedstawione na rysunku 1 uzyskano w wyniku klasyfikacji pneumatycznej stugramowych próbek w kolumnie fluidyzacyjnej. Znając wyjściową wartość drobnych frakcji w masie zużytej poddano stugramowe próbki mechanicznej regeneracji w wirnikowym aparacie testowym. Czas regeneracji dla wszystkich badanych mas był taki sam i wynosił 20 minut. Efekt regeneracji określono stosując zabieg klasyfikacji pneumatycznej na zregenerowanych próbkach masy. Wyniki zabiegu regeneracji w wartościach procentowych przedstawiono na rysunku 1. Zdolność poszczególnych mas ze szkłem wodnym do regeneracji określono obliczając przyrost pyłów i drobnych frakcji osnowy powstałych w wyniku 20 minutowej obróbki ścierania w aparacie testowym. Uzyskane wartości przedstawiono na rysunku 2.

W wyniku przeprowadzonych badań regeneracji można stwierdzić, że najlepszą zdolność do regeneracji wykazują spoiwa: Dorsil 400/33K z utwardzaczem Doroset A oraz Dorsil 450/36 z utwardzaczem D+T.



Rys. 2. Zdolność do regeneracji poszczególnych mas ze szkłem wodnym, określona przyrostem pyłów i drobnych frakcji osnowy.

Fig. 2. Ability to regeneration of particular moulding sands with water glass, defined with increment of dusts and small warp's fractions.

Badania te potwierdziły zatem wnioski wynikające z poprzedniego etapu badań o wysokiej zdolności do regeneracji mechanicznej mas charakteryzujących się niskimi wartościami wytrzymałości końcowej. Z przebadanych, najkorzystniejsze parametry technologiczne posiada masa ze szkłem wodnym Dorsil 450/36. Ma najwyższą **wytrzymałość w temperaturze otoczenia a zarazem dobrą wybijałość i dużą zdolność do regeneracji mechanicznej.**

3. Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały celowość prowadzenia prac naukowo – badawczych nad modyfikacją szkła wodnego jako spoiwa mas formierskich i rdzeniowych. Powinny one iść w kierunku zmiany składu chemicznego i struktury koloidalnej spoiwa oraz doboru odpowiednich utwardzaczy. Dla użytkowników jest to argument do poszukiwania na rynku krajowym i zagranicznym producentów zapewniających dostawy surowców o wymaganych parametrach. Korzystne uwarunkowania pod względem szkodliwości dla środowiska potrzebę taką w pełni uzasadniają. W świetle powyższych faktów wyższa cena modyfikowanych szkieł wodnych nie powinna być elementem dyskwalifikującym zakup a asumptem do przeprowadzenia szczegółowej analizy ekonomicznej, uwzględniającej wszystkie technologiczne uwarunkowania. Takie parametry jak: wytrzymałość w temperaturze otoczenia, wybijałość oraz zdolność do regeneracji należą do tych właśnie najważniejszych właściwości.

Literatura

1. Katalog wyrobów firmy Skrobarna Brno, a.s. oraz Świadectwo Kontroli Jakości.
2. Krajowe szkło wodne R-145, Świadectwo Kontroli Jakości.
3. Lewandowski J.L.: Tworzywa na formy odlewnicze, „Akapit”, Kraków 1997.
4. Łucarz M., Dańko J.: „Badanie kinetyki ocierania otoczki materiału wiążącego w układzie suchej regeneracji”. Praca naukowo-badawcza nr 10.170.59. Wydział Odlewnictwa AGH, Kraków 1996.

Recenzował: prof. nadzw. dr hab. inż. Roman Wrona