

Analiza wybranych właściwości utwardzanych mikrofalowo mas formierskich wiązanych spoiwami na bazie skrobi

K. Kaczmarek^{a,*}, B. Grabowska^a, D. Drożyński^a

^a AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Odlewnictwa, Reymonta 23, 30-059 Kraków

* Kontakt korespondencyjny: e-mail: karolina.kaczmarek@agh.edu.pl

Otrzymano 20.11.2014; zaakceptowano do druku 12.12.2014

Streszczenie

Celem przeprowadzonych badań było określenie wybranych właściwości utwardzonych mikrofalowo mas formierskich ze spoiwami na bazie skrobi. Efektywność wiązania ziaren osnowy określono w oparciu o wyniki oznaczenia płynności, przepuszczalności, ścieralności oraz wytrzymałości na zginanie i rozciąganie masy utwardzonej. Dokonano wstępnej oceny zasadności mikrofalowego utwardzania mas formierskich zawierających samodzielne spoiwa skrobiowe w postaci natywnej skrobi ziemniaczanej Superior Standard oraz komercyjnego produktu Albertine F/1.

Słowa kluczowe: nowoczesne materiały odlewnicze, spoiwo skrobiowe, skrobia natywna, właściwości mas formierskich.

1. Wprowadzenie

Skrobia natywna (naturalna) znajduje obecnie zastosowanie w odlewnictwie głównie jako substancja pomocnicza w postaci dodatku do mas formierskich poprawiająca twardość i wytrzymałość np. mas formierskich z bentonitem [1-4]. Zastosowanie skrobi natywnej jako głównego lub jedyne go czynnika wiążącego nie jest powszechne w technologii mas formierskich [1]. Związane jest to z jej właściwościami-fizykochemicznymi. Wadą skrobi natywnej w odniesieniu do aplikacji jest przede wszystkim jej nierozpuszczalność w zimnej wodzie. Skrobia dopiero w temperaturze około 70 °C zaczyna się częściowo rozpuszczać w wodzie, a głównie pęcznić [5]. Stąd niekorzystnym skutkiem obecności skrobi w składzie masy formierskiej jest pogorszenie płynności masy. Dodatkowo udział skrobi w masie zmniejsza odporność na erozję i na penetrację metalu w głąb formy [1]. W celu rozszerzenia zastosowania skrobi przeprowadza się jej modyfikację chemiczną lub fizyczną otrzymując produkty o korzystniejszych, z punktu

widzenia aplikacji w przemyśle, właściwościach fizykochemicznych. Modyfikaty skrobiowe cechują się lepszą adhezją, a przy tym są już dość dobrze rozpuszczalne w zimnej wodzie [6].

Możliwość poprawy właściwości skrobi na drodze jej modyfikacji chemicznej przyczyniła się do podjęcia prac badawczych w obszarze wykorzystania materiałów skrobiowych, w tym głównie skrobi modyfikowanej, w technologii mas formierskich.

W niniejszej pracy przedstawiono efekt badań wybranych właściwości mas formierskich ze spoiwami na bazie skrobi. Proces utwardzania prowadzono poprzez ekspozycję masy formierskiej w polu promieniowania mikrofalowego. Wskutek działania mikrofal doszło do odparowania wody rozpuszczalnikowej oraz usieciowania spoiwa poprzez utworzenie międzycząsteczkowych wiązań wodorowych. W efekcie otrzymano utwardzoną masę formierską o określonych właściwościach istotnych w kontekście jej zastosowania w technologii formy.

2. Materiały

W tabeli 1 zestawiono ogólne dane dotyczące zastosowanych w badaniach spoiw skrobiowych.

Tabela 1. Wykorzystane w badaniach produkty skrobiowe

Material	Skład	pH	Wilgotność
Skrobia Superior Standard Przedsiębiorstwo Przemysłu Ziemniaczanego „Trzemeszno” Sp. z o. o.	skrobia naturalna	7,3	15,5%
Spoivo Albertine F/1 Hüttenes Albertus	skrobia; glinokrzemiany	4,5	12%

3. Metodyka badań

3.1. Sporządzanie mas formierskich

Masy formierskie przygotowano poprzez wymieszanie w mieszarce krążnikowej typu LM składników: 100 cz. mas. (88,3% mas.) piasku kwarcowego (BK 5 D 0,16 – 0,32 MM; Sibelco Poland), 2,5 cz. mas. (2,0% mas.) materiału wiążącego (spoiwo skrobiowe) i 5 cz. mas. (4,7% mas.) wody. Wilgotność masy 9,5%. Skład ustalono na podstawie danych literaturowych [3, 4]. Mieszanie osnowy i sykiego materiału wiążącego prowadzono 1 minutę, następnie po wprowadzeniu wody całość mieszano dalej przez 3 minuty. Wilgotność powietrza panująca w laboratorium mieściła się w zakresie 35-48%, a temperatura 23-26 °C.

3.2. Sporządzanie i utwardzanie kształtek

Z przygotowanych mas wykonano trzy rodzaje znormalizowanych kształtek laboratoryjnych, tj. walcowe, ósemkowe i podłużne [9]. Wszystkie kształtki zagęszczano ręcznie przy użyciu ubijaka typu LU.

Znormalizowane kształtki poddano utwardzaniu na drodze fizycznej (odparowanie wody) w polu mikrofal w urządzeniu INOTEC MD 10940. Moc zastosowanych mikrofal wynosiła 800 W, częstotliwość 2,45 GHz. Temperatura w urządzeniu mikrofalowym wynosiła około 100 °C. Kształtki ze względu na różne rozmiary poddawano ekspozycji na promieniowanie przez: 120 s – ósemkowe i podłużne oraz 240 s kształtki walcowe. Przygotowane kształtki przechowywano w laboratorium przy wilgotności powietrza w zakresie 35-48% i w temperaturze w zakresie 23-26 °C.

3.3. Oznaczanie płynności

Oznaczenia płynności masy wykonano metodą H.W. Dieterta i F. Valtiera z użyciem ubijaka ręcznego z zamocowanym na stałe czujnikiem stopnia odkształcenia znormalizowanej kształtki walcowej między czwartym a piątym uderzeniem ciężarka standardowego ubijaka ręcznego. Przyjmuje się, że im mniejsze odkształcenie, tym lepszą płynnością charakteryzuje się masa. Wartość liczbowa płynności oblicza się ze wzoru (1):

$$P_D = 100 - 40x, \% \quad (1)$$

gdzie: x - ubytek wysokości kształtki walcowej, mm.

3.4. Oznaczenie przepuszczalności

Pomiar przeprowadzono metodą pospieszną na elektrycznym aparacie do oznaczania przepuszczalności typ LPiR1. Wartość przepuszczalności (P) wyrażono w jednostce SI $10^{-8} \frac{m^2}{Pa \cdot s}$.

Przepuszczalność oznaczono:

- na 3 kształtkach wilgotnych P^w – masa nieutwardzona;
- na kształtkach utwardzonych P^u po 1 h i 24 h składowania.

Wyniki uśredniano z 3 pomiarów dla danej próby.

3.5. Oznaczenie ścieralności

Ścieralność oznaczano na aparacie produkcji Huty Stalowa Wola. Ze względu na spodziewaną znaczną ścieralność badanych mas do przeprowadzenia pomiaru użyto połowę zalecanej masy śrutu, czyli 875 g. Ścieralność (S) wyrażoną w % wyznaczono ze wzoru (2):

$$S = 2 \cdot \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \cdot 100; \% \quad (2)$$

gdzie: Q_1 - masa kształtki przed badaniem, g;
 Q_2 - masa kształtki po badaniu, g.

Ścieralność zbadano po 1 h, 4 h i 24 h składowania. Jako wynik oznaczenia przyjęto średnią arytmetyczną z pomiarów wykonanych na trzech utwardzonych kształtkach.

3.6. Oznaczenie wytrzymałości

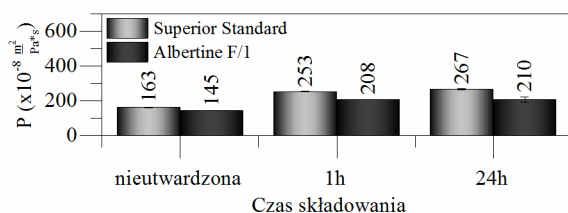
Oznaczanie wszystkich właściwości wytrzymałościowych przeprowadzono na uniwersalnym aparacie do oznaczania właściwości wytrzymałościowych typu LRu-2e firmy Multiserw Morek. Odpowiednie zamocowanie szczęk i uchwytów pozwoliło na pomiar wytrzymałości na rozciąganie masy utwardzonej (R_m^u) i wytrzymałości na zginanie (R_g^u). Wynik uśredniano z 5-ciu prób. Otrzymane wyniki podano w MPa.

4. Wyniki badań i ich analiza

Na podstawie wykonanych oznaczeń płynności mas nieutwardzonych przy zadanym składzie stwierdzono, że masa z naturalną skrobią ziemniaczaną wykazuje lepszą płynność (91%) od masy z komercyjnym spoiwem skrobiowym Albertine F/1 (88%). Różnica płynności mas wynika niewątpliwie z właściwości fizykochemicznych użytych materiałów wiążących, w tym ich zdolności do rozpuszczania w wodzie. Pochodne skrobi w komercyjnym produkcie Albertine F/1 ulegają częściowemu pęcznieniu w wodzie zimnej tworząc lepkie roztwory. Ponadto nie można wykluczyć, że wchodzące w skład spoiwa Albertine F/1 inne, zadeklarowane przez producenta, składniki, w tym

glinokrzemiany, w kontakcie z wodą również pęcznią, tworząc aglomeraty, co w konsekwencji pogarsza płynność masy.

Rysunek 1 przedstawia wyniki oznaczania przepuszczalności mas ze spoiwami skrobiowymi. Zanim utwardzono kształtki z masy formierskiej, zbadano jej przepuszczalność w stanie wilgotnym. Zgodnie z oczekiwaniami nieutwardzone masy: wiązana skrobią Superior Standard oraz masa z udziałem spoiwa skrobiowego Albertine F/1 osiągają najniższe wartości przepuszczalności odpowiednio na poziomie $163 \times 10^{-8} \frac{m^2}{Pa \cdot s}$ i $145 \times 10^{-8} \frac{m^2}{Pa \cdot s}$. Mała przepuszczalność obu badanych mas w stanie wilgotnym związana jest ze znacznym udziałem wody w masie (około 9,5% mas.).

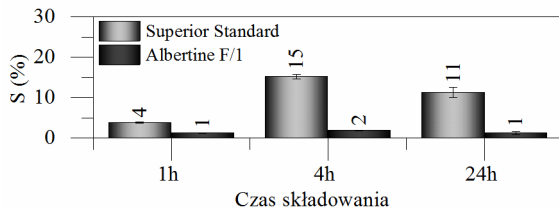


Rys. 1. Przepuszczalność mas w stanie nieutwardzonym oraz utwardzonym po 1 i 24 h składowania kształtek

Po utwardzeniu mikrofalowym i wystudzeniu kształtek walcowych przepuszczalność masy ze skrobią natywną wyraźnie wzrasta do $253 \times 10^{-8} \frac{m^2}{Pa \cdot s}$ po 1 h składowania i ostatecznie po 24 h przyjmuje wartość $267 \times 10^{-8} \frac{m^2}{Pa \cdot s}$.

W przypadku masy wiązanej spoiwem skrobiowym Albertine F/1 przepuszczalność po utwardzeniu wynosi $208 \times 10^{-8} \frac{m^2}{Pa \cdot s}$ i po 24 h składowania kształtek właściwie utrzymuje się na stałym poziomie. Większa przepuszczalność masy ze skrobią natywną (Superior Standard) jest wynikiem jej naturalnych właściwości. Skrobia natywna nie rozpuszcza się w zimnej wodzie, dlatego też w masie formierskiej podczas mieszania składników spoiwo nie może efektywnie wiązać wprowadzonej do osnowy wody, która z łatwością jest odparowywana wskutek utwardzania w polu mikrofal. W przypadku Albertine F/1 zawierającego mieszaninę produktów skrobiowych wiązanie wody rozpuszczalnikowej jest wyraźnie bardziej efektywne (pęcznienie spoiwa w kontakcie z wodą), a odparowanie wody w zaproponowanych warunkach utwardzania nie zachodzi równie intensywnie jak w przypadku masy ze skrobią Superior Standard.

Na rysunku 2 przedstawiono wyniki badania skłonności mas do ścierania.

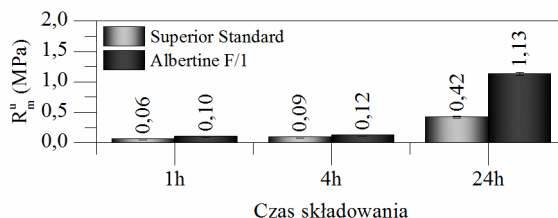


Rys. 2. Zależność ścieralności masy w stanie utwardzonym od czasu składowania kształtek

Skrobia natywna jako samodzielne spoiwo do mas formierskich nie gwarantuje utrzymania ścieralności na niskim poziomie. Wartość tej właściwości uzyskana po 1 h, 4 h i 24 h składowania wynosi odpowiednio 4%, 15% i 11%. Masa wiązana spoiwem skrobiowym Albertine F/1 pozwala ograniczyć ścieralność do poziomu 1%, 2% i 1% kolejno po 1 h, 4 h i 24 h.

W obu przypadkach obserwuje się wzrost ścieralności po 4 h. Proces odparowywania wody nie kończy się po 1 h, a zachodzi dłużej (do kilku godzin). Obserwowany wzrost ścieralności po 4 h to skutek przesuszenia powierzchni kształtek podczas stygnięcia i składowania kształtek. Przypuszcza się, że odnotowany spadek ścieralności po 24 h wynika z higroskopijności skrobi natywnej. Podczas składowania następuje prawdopodobnie adsorpcja wody na powierzchni kształtek, tj. tworzenie otoczki spoiwa na ziarnie, a dalej tworzenie warstewki pozwalającej na mocniejsze spojenie ziaren osnowy.

Na rysunku 3 zestawiono wyniki badań wytrzymałości na rozciąganie próbek mas z udziałem skrobi natywnej Superior Standard oraz spoiwa skrobiowego Albertine F/1.

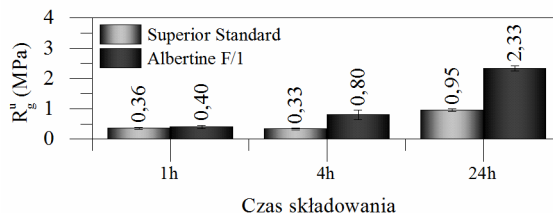


Rys. 3. Zależność wytrzymałości masy na rozciąganie w stanie utwardzonym od czasu składowania kształtek

W obu przypadkach oznaczona wartość R_m^u po 1 i 4 h składowania jest niska. Masa ze skrobią natywną po 1 i po 4 h składowania osiąga R_m^u na poziomie 0,06 i 0,09 MPa. Masa, w której materiałem wiążącym jest Albertine F/1, po 1 i 4 h składowania również nie osiąga wysokiej wartości i tak, odpowiednio, osiąga poziom 0,1 i 0,12 MPa.

Natomiast po 24 h składowania utwardzonych kształtek wyraźny jest wzrost wytrzymałości do 0,42 MPa dla masy z udziałem skrobi natywnej i 1,13 MPa dla masy z udziałem Albertine F/1. Prawdopodobnie obserwowany wzrost jest wynikiem, trwającego jeszcze kilka godzin po ustaniu źródła promieniowania mikrofalowego, odparowywania wody z masy i sieciowania spoiw skrobiowych podczas składowania kształtek. Zastosowane warunki utwardzania pozwalają uzyskać po 1 i 4 h jedynie na częściowe spęcznienie i rozklejenie granул skrobi po czasie ekspozycji na mikrofał.

Wyniki oznaczenia wytrzymałości na zginanie masy utwardzonej przedstawiono na rysunku 4.



W obu badanych przypadkach wartość po 1 h składowania utwardzonych kształtek wynosi 0,36 MPa dla masy ze skrobią Superior Standard i 0,40 MPa dla masy z Albertine F/1. Różnica jest niewielka i mieści się w granicy niepewności pomiaru $\pm 0,05$ MPa. Po 4 h składowania wartości R_g^u dla masy ze skrobią natywną w składzie nie uległy zmianie, a średnia arytmetyczna wyników wyniosła 0,33 ($\pm 0,03$) MPa. Natomiast zaobserwowano, że dłuższy czas składowania korzystnie wpływa na wytrzymałość masy ze spoiwem Albertine F/1. Wartość R_g^u po 4 h składowania wzrasta dwukrotnie osiągając wynik 0,80 MPa. Wydłużenie czasu składowania do 24 h pozwala uzyskać lepsze wyniki dla obu badanych mas. Odnotowano trzykrotny wzrost wytrzymałości masy z Superior Standard i Albertine F/1 w porównaniu do wartości R_g^u po 4 h, czyli odpowiednio 0,95 MPa i 2,33 MPa.

5. Podsumowanie

Efektom zastosowania promieniowania elektromagnetycznego w zakresie mikrofal do utwardzania masy formierskiej jest nie tylko odparowanie wody rozpuszczalnikowej. Wzrost temperatury wywołany energią mikrofalową powoduje również proces sieciowania. Usieciowana postać produktów skrobiowych jest trwała ze względu na tworzące się sieci wewnątrz- i międzycząsteczkowych wiązań wodorowych pomiędzy łańcuchami jej podstawowych składników: amylozy i amylopektyny [7, 8]. Utwardzanie mas ze spoiwami na bazie skrobi w polu mikrofal jest więc możliwe, a najkorzystniejsze wyniki oznaczanych właściwości pod względem mocy wiązania otrzymuje się po 24 h składowania. Zaprezentowane wyniki badań wybranych właściwości mas pozwalają uznać spoiwo w postaci skrobi naturalnej Superior Standard za materiał mało efektywnie wiążący ziarna osnowy. Dopiero po 24 h składowania kształtek można uznać, że spełnia ono funkcję materiału wiążącego. Jednakże oznaczona ścieralność na poziomie 11% dyskwalifikuje stosowanie skrobi natywnej jako samodzielnego spoiwa w masie. Zasadnym zatem jest stosowanie mieszanek produktów skrobiowych o zmienionych właściwościach fizykochemicznych (np. większa zdolność pęcznienia w zimnej wodzie).

Wytypowane do badań spoiwo skrobiowe Albertine F/1 zawierające do 78% produktów skrobiowych po 24 h pozwala osiągnąć zadowalające właściwości masy formierskiej (rzędu

R_g^u 2,33 MPa, R_m^u 1,13 MPa) porównywalne np. do mas ze szkłem wodnym utwardzanym mikrofalowo [7, 8].

Podziękowania

Praca zrealizowana w ramach Grantu Dziekańskiego nr 15.11.170.513.

Literatura

- [1] Lewandowski, J.L. (1997). *Tworzywa na formy odlewnicze*, Wydawnictwo AKAPIT, Kraków
- [2] Atanda, P.O., Olorunniwo, O.E., Alonge, K., Oluwole, O.O. (2012). Comparison of Bentonite and Cassava Starch on the Moulding Properties of Silica Sand, *Int. J. Mater. Chem.*, 2(4), 132-136
- [3] Zhou, X., Yang, J., Qu, G. (2004). Adhesive Bonding and Self-Curing Characteristics of α -Starch Based Composite Binder for Green Sand Mould/Core. *J. Mater. Sci. Technol.*, 20 (5), 617-621
- [4] Grabowska, B. (2013). *Nowe spoiwa polimerowe w postaci wodnych kompozycji z udziałem poli(kwasu akrylowego) lub jego soli i modyfikowanego biopolimeru*. Kraków: Wydawnictwo Naukowe AKAPIT
- [5] Sikora, M., Izak, P. (2006). Starch and its derivatives in ceramic processing. *Polski Biuletyn Ceramiczny. Prace Komisji Nauk Ceramicznych – PAN. Oddział w Krakowie. Ceramika*. 93: 1-16
- [6] Spychaj, T., Wilpiszewska, K. & Zdanowicz, M. (2013). Medium and high substituted carboxymethyl starch: Synthesis, characterization and application. *Starch – Stärke*. 5 (1-2), 22–33, DOI: 10.1002/star.201200159
- [7] Granat, K., Nowak, D., Stachowicz, M. (2010). Zastosowanie innowacyjnej metody utwardzania mikrofalowego w procesach wytwarzania odlewów stalowych dla przemysłu maszynowego, *ATMiA*, 30 (1), 19-27
- [8] Stachowicz, M., Granat, K., Nowak, D. (2010). Studies on the possibility of more effective use of water glass thanks to application of selected methods of hardening. *AFE*. 10 (2), 135-140
- [9] PN-83/H-11073/EN.

Analysis of the Selected Properties of Microwave-Cured Moulding Sands with Starch-Based Binders

Abstract

The aim of the study was to determine the properties of the moulding sands with binders consist of starch. The efficiency of binding of the sand grains was determined based on the results of the determination of liquidity, permeability, abrasion resistance and flexural strength and tensile strength of the microwave-cured moulding sands. There was made a preliminary assessment of the merits of microwave curing prepared moulding with a binder in the form of a native potato starch as Superior Standard and commercial product as Albertine F/1.