

POLITECHNIKA KRAKOWSKA
im. Tadeusza Kościuszki

JERZY S. KOWALSKI

TECHNOLOGICZNE ASPEKTY
PRZEMIAN TEMPERATUROWYCH
KWARCOWEJ OSNOWY PIASKOWEJ
SYNTETYCZNEJ MASY FORMIERSKIEJ
Z BENTONITEM



SERIA MECHANIKA

MONOGRAFIA 394



KRAKÓW 2011

PRZEWODNICZĄCY KOLEGIUM REDAKCYJNEGO
WYDAWNICTWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

Jan Kazior

PRZEWODNICZĄCY KOLEGIUM REDAKCYJNEGO WYDAWNICTW NAUKOWYCH

Józef Nizioł

REDAKTOR SERII Rafał Palej

REDAKTOR NAUKOWY Janusz Mikuła

RECENZENCI Aleksander Fedoryszyn, Tadeusz Mikulczyński

SEKRETARZ SEKCJI I OPRACOWANIE REDAKCYJNE Marta Wlazło

PROJEKT OKŁADKI Jadwiga Mączka

© Copyright by Politechnika Krakowska, Kraków 2011

© Copyright by Jerzy S. Kowalski, Kraków 2011

ISSN 0860 – 097X

Wydawnictwo PK, ul. Skarżyńskiego 1, 31-866 Kraków; tel. 12 628 37 25, fax 12 628 37 60
e-mail: wydawnictwo@pk.edu.pl □ www.wydawnictwo.pk.edu.pl
Adres do korespondencji: ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków

Druk i oprawę wykonano w Dziale Poligrafii Politechniki Krakowskiej
Ark. wyd. 5,0. Podpisano do druku 31.08.2011 r.

Zam. 164/2011

Nakład 200 egz.

Cena zł 21,00 z VAT



Spis treści

Ważniejsze oznaczenia.....	5
1. WPROWADZENIE	7
2. MATERIAŁY I MASY FORMIERSKIE	9
2.1. Masy formierskie	9
2.1.1. Właściwości formierskie	10
2.1.2. Właściwości termofizyczne mas	10
2.2. Materiały formierskie	12
2.2.1. Piaski formierskie	12
2.2.2. Materiały wiążące	15
2.2.2.1. Bentonit – budowa i właściwości	16
2.2.3. Dodatki stosowane do mas formierskich – pomocnicze materiały formierskie	22
2.2.3.1. Pył węglowy	23
2.2.3.2. Dodatki skrobiowe i inne	24
3. WŁAŚCIWOŚCI TEROMOFIZYCZNE PIASKU I MATERIAŁY WIĄŻĄCE MASY FORMIERSKIEJ	26
3.1. Kwarcowy piasek formierski	26
3.1.1. Krzemiany – definicja	26
3.1.2. Krzemiany o strukturze szkieletowej – grupa SiO_2	27
3.1.2.1. Krystobalit	31
3.1.2.2. Trydymit	33
3.1.2.3. Kwarc	34
3.2. Naturalny materiał wiążący – bentonit	36
3.2.1. Woda w bentonicie	36
3.2.2. Kryteria oceny jakościowej bentonitu	38
3.3. Zachowanie się bentonitów w wysokich temperaturach	40
3.4. Naprężenia w masach formierskich	42
3.5. Wpływ zanieczyszczeń na właściwości bentonitu surowego	43
4. WADY ODLEWÓW	45
5. TEZY, CEL I ZAKRES PRACY	51
5.1. Tezy pracy	51
5.2. Cel i zakres pracy	52
6. BADANIA WŁASNE WYBRANYCH MAS FORMIERSKICH	55
6.1. Charakterystyka materiałów doświadczalnych	55

6.2. Badania właściwości technologicznych mas formierskich.....	56
6.2.1. Metody i aparatura stosowane w badaniach	57
6.2.1.1. Metodyka badań	58
6.2.2. Zestawienie wyników badań podstawowych.....	58
6.3. Badania rozszerzalności cieplnej (dylatacji) mas formierskich.....	63
6.3.1. Metody i aparatura.....	63
7. ANALIZA I INTERPRETACJA WYNIKÓW BADAŃ	75
8. WNIOSKI	94
Literatura.....	96
Streszczenia.....	100

Ważniejsze oznaczenia

ρ_0 [kg/m ³]	– gęstość pozorna,
τ [s(h)]	– czas trwania procesu nagrzewania formy,
τ_0 [s(h)]	– czas ruchu metalu od wlewu doprowadzającego do rozważanego przekroju formy,
W_{bent} [%]	– wilgotność bentonitu,
W_{masy} [%]	– wilgotność masy,
R_r^W [MPa]	– wytrzymałość na rozciąganie na wilgotno,
$P^W \left[\frac{\text{m}^2}{\text{Pa} \cdot \text{s}} \right]$	– przepuszczalność na wilgotno,
S^w [%]	– osypliwość na wilgotno,
R_c^t [MPa]	– wytrzymałość na ściskanie na sucho,
ΔR_c^t [MPa]	– przyrost siły dylatacji hamowanej,
Δl [mm]	– dylatacja masy.



1. WPROWADZENIE

Obecna polityka proekologiczna kładzie nacisk na zachowanie środowiska człowieka w stanie naturalnym, co zmusza przemysł do zmiany podejścia technologicznego w produkcji, w tym produkcji odlewniczej. Stosowanie nowoczesnych technologii formowania i odlewania bazujących na materiałach wiążących chemicznie staje się coraz bardziej ograniczone ze względu na zagrożenia i trudności związane z regeneracją i utylizacją zużytych mas formierskich. Regeneracja tych mas jest procesem kosztownym, polegającym na zneutralizowaniu termicznym stosującym materiały wiążące [8, 9, 10, 11, 27, 37]. W rezultacie otrzymuje się piasek formierski, który jest najtańszy z materiałów stosowanych w technologii formowania (np. piasek kwarcowy). Z tych też względów coraz częściej odlewnicy sięgają po klasyczne masy z naturalnymi materiałami wiążącymi, przede wszystkim syntetyczne. Wprawdzie masy te posiadają stosunkowo niewielkie (w porównaniu z masami ze spoiwem wiążącym chemicznie, jak np. żywice syntetyczne) właściwości wytrzymałościowe, niemniej jednak są one wystarczające dla większości form, a tym samym i odlewów. Ich właściwości formierskie są zadowalające, a odpowiedni dobór składników umożliwia uzyskanie optymalnych właściwości wytrzymałościowych.

Właściwości formierskie są takim stanem masy, w którym ma ona optymalne własności pod względem przydatności do formowania [38, 39]. „Klasyczne metody” pomiaru właściwości formierskich pozwalają w zasadzie na określenie ich przydatności do formowania, natomiast rzeczywiste warunki pracy określa się w praktyce oraz dzięki obserwacji surowego odlewu.

Obserwacje praktyczne wykazują, że odlewy wykonywane w formach piaskowych posiadają wiele wad powierzchniowych powstałych w wyniku działania termicznego i erozyjnego ciekłego metalu na masę formierską. Wady erozyjne powstają w zasadzie w tych miejscach formy, gdzie metal płynie z największą szybkością, natomiast wady spowodowane zmianami dylatacyjnymi (objętościowymi) oraz powstałymi naprężeniami mogą powstać w całej wnęce formy. Ciekły metal wpływając do wnęki formy, powoduje pojawienie się sił mających destrukcyjny wpływ na formę odlewniczą. Są one pochodną pojawiania się gorących gazów pochodzących ze zgazowania wtrąceń organicznych oraz odparowania wody zarówno celowo wprowadzonej, jak i związanej (spoiwo glinowe – bentonit), działania erozyjnego ciekłego metalu na układ wlewowy i wnękę formy oraz przemian polimorficznych zachodzących w osnowie masy, którą jest piasek kwarcowy.

Powstawanie tego typu wad związane jest więc z niewystarczającymi właściwościami wytrzymałościowymi masy formierskiej w podwyższonych temperaturach.

Powierzchniowe wady odlewnicze, pochodzące od masy formierskiej, mogą występować w wielu postaciach, takich jak [46, 47]:

a) strupy:

- spowodowane rozszerzalnością (przemiany polimorficzne kwarcu),
- spowodowane erozją strumienia metalu,
- pochodzące od strefy przewilżonej,

b) wybrzuszenia,

c) blizny.

Inne wady, takie jak: żyłki, rakowatości, zapiaszczenia, są konsekwencją wad wymienionych powyżej [46].

Problem wad odlewniczych pochodzących od masy formierskiej związany z jej właściwościami staje się więc, w tym przypadku, problemem podstawowym. Tak więc prawidłowy dobór składu masy, który zagwarantuje optymalne właściwości nie tylko formierskie staje się sprawą zasadniczą. Z tych też względów istotne jest opracowanie metody doboru składu masy formierskiej, która umożliwiłaby zoptymalizowanie składu, uwzględniając również zachowanie się jej w warunkach kontaktu z ciekłym metalem.

2. MATERIAŁY I MASY FORMIERSKIE

2.1. Masy formierskie

Masa formierska jest mieszaniną podstawowych i pomocniczych materiałów formierskich dobranych w odpowiednich proporcjach i w odpowiedni sposób, zapewniającą uzyskanie optymalnych właściwości wytrzymałościowych i technologicznych [39, 51].

Jedną ze stosowanych w kraju klasyfikacji mas formierskich [38] jest kryterium uwzględniające stopień zużycia. Według tego kryterium wyróżnia się masy:

- 1) wyjściowe (MA) – sporządzone z samych świeżych materiałów formierskich, przy czym do świeżych materiałów zalicza się również regenerat, czyli odzyskaną osnowę piaskową;
- 2) używane – przynajmniej raz wykorzystane do sporządzenia formy, w której został wykonany odlew;
- 3) odświeżone – masy używane, do których dodano odpowiednią ilość świeżych materiałów formierskich, przy czym do świeżych materiałów zalicza się zarówno regenerat, jak i wodę. Proces odświeżania może być przeprowadzony tylko w przypadku mas trwałych, czyli tych, w których podczas wiązania nie zachodzi nieodwracalna reakcja;
- 4) zużyte – nienadające się do dalszego użytkowania.

Klasyfikacja ta odnosi się w zasadzie do mas formierskich, których właściwości formierskie są odwracalne, a więc istnieje możliwość zastosowania ich ponownie do sporządzenia formy odlewniczej po wykonaniu określonych czynności, takich jak: chłodzenie, ponowne nawilżanie, bądź dodatkowo odświeżanie. Uzyskuje się wówczas pełnowartościowe tworzywo do sporządzenia formy odlewniczej. Dotyczy to jedynie mas z lepiszczami naturalnymi glinowymi. Jednocześnie masy te są absolutnie obojętne dla środowiska naturalnego. Do ich sporządzania stosuje się najczęściej piasek formierski kwarcowy oraz lepiszcze naturalne z grupy materiałów ilastych – montmorylonitów, zwanych bentonitem. Ten materiał wiążący zapewnia uzyskanie optymalnych, co nie znaczy niestety najwyższych właściwości formierskich.

Właściwości te określone są dla konkretnych mas za pomocą badań podstawowych, obejmujących badania właściwości wytrzymałościowych oraz technologicznych. Zachowanie się tych mas w podwyższonych temperaturach, a więc w warunkach rzeczywistych przy kontakcie z ciekłym metalem podczas pro-

cesu zalewania i stygnięcia formy, nazywane jest ogólnie właściwościami termofizycznymi masy formierskiej. Badane są one w sposób wyrywkowy i dla konkretnych mas o znanym składzie. Zależą od właściwości termofizycznych składników masy formierskiej, a więc przede wszystkim piasku i materiałów wiążących, intensywności procesu przekazywania ciepła w głąb formy i czasu trwania tego procesu.

2.1.1. Właściwości formierskie

Właściwości formierskie charakteryzują zachowanie się masy formierskiej w procesie sporządzania formy odlewniczej oraz podczas okresu pomiędzy formowaniem a zalaniem jej ciekłym metalem (np. suszenie formy).

Masa formierska powinna zapewniać:

- równomierny stopień zagęszczania w całej objętości formy przy wykonaniu minimalnej pracy;
- dokładne odwzorowanie kształtów modeli odlewu i układu wlewowego;
- usunięcie modelu z formy (wyjęcie) bez jej uszkodzeń;
- odpowiednie właściwości wytrzymałościowe wymagane podczas procesu formowania i po jego zakończeniu.

2.1.2. Właściwości termofizyczne mas

Właściwości termofizyczne mas związane są z wymianą ciepła między odlewem a formą odlewniczą. Wpływają one na proces krzepnięcia i stygnięcia odlewu w formie. W czasie krzepnięcia powstaje struktura pierwotna, zaś podczas stygnięcia zakrzepłego już odlewu tworzy się ostateczna struktura stopu odlewniczego. Przebieg tych procesów, mających istotne znaczenie dla struktury i właściwości odlewu, zależy w dużym stopniu od szybkości odprowadzania ciepła ze stopu odlewniczego. Na przebieg tych procesów mają wpływ następujące właściwości termofizyczne masy formierskiej:

- ciepło właściwe c [kJ/(kg · K)],
- współczynnik przewodzenia ciepła λ [W/(m · K)],
- współczynnik wyrównywania temperatury (dyfuzyjność cieplna) a [m²/s]

$$a = \frac{\lambda}{c\rho_0} \text{ [m}^2\text{/s]} \quad (1)$$

gdzie:

ρ_0 – gęstość pozorna [kg/m³],

- współczynnik akumulacji ciepła b [$\text{J}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{K})$]

$$b = \frac{\lambda}{\sqrt{a}} = \sqrt{\lambda c \rho_0} \quad [\text{J}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{K})] \quad (2)$$

- współczynnik wymiany ciepła między odlewem i formą (współczynnik wnika-
nia ciepła do formy piaskowej) α_1 [$\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$]

$$\alpha_1 = b_2 [\pi(\tau - \tau_0)]^{-1/2} \quad [\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})] \quad (3)$$

gdzie:

- τ – czas trwania procesu nagrzewania formy [s(h)],
 τ_0 – czas ruchu metalu od wlewu doprowadzającego do rozważanego prze-
kroju formy [s(h)].

Właściwości termofizyczne masy wpływają także na przebieg innych zjawisk zachodzących w masie podczas i po napełnieniu wnęki formy ciekłym stopem odlewniczym oraz na związane z tymi właściwościami zjawiska. Typowym zjawiskiem związanym z właściwościami termofizycznymi jest tworzenie się strefy przewilżonej w masach zawierających wodę podczas napełniania i po napełnieniu wnęki formy ciekłym stopem odlewniczym. Mała wartość współczynnika przewodzenia ciepła mas powoduje nagrzewanie się tylko zewnętrznych warstw masy we wnęcie formy, zaś głębsze warstwy formy mają znacznie niższą temperaturę. Już podczas napełniania wnęki formy ciekłym stopem odlewniczym w cienkiej nagrzanej warstwie masy zachodzi parowanie wody. Część pary może uciec z wnęki, łącznie ze znajdującym się powietrzem, przez przelewy lub nadlewy. Pozostała ilość pary przemieszcza się w głąb masy. Para skrapla się na nienagrzanych ziarnach masy i tworzy się strefa przewilżona, która powoduje wyraźne zmniejszenie wytrzymałości i przepuszczalności masy. Proces ten rozpoczyna się już podczas zalewania, a tworząca się wtedy strefa przewilżona występuje kilka milimetrów od powierzchni wnęki formy i stanowi jeden z istotnych czynników sprzyjających powstawaniu groźnych wad powierzchniowych odlewów. Strefa przewilżona przesuwa się w głąb masy w miarę upływu czasu nagrzewania masy przez stop odlewniczy. Przesunięcie strefy na większą odległość od powierzchni wnęki czyni ją praktycznie nieszkodliwą.

Masy formierskie zmieniają swoje właściwości termofizyczne wraz ze wzrostem temperatury, dlatego też zmienia się współczynnik przewodzenia ciepła, ciepło właściwe, a nawet gęstość masy w wyniku przemian zachodzących w piasku kwarcowym oraz rozkładu czy wypalania składników masy.

Współczynnik wyrównania temperatury charakteryzuje zdolność masy do podwyższania i wyrównania swojej temperatury z większą lub mniejszą szybkością pod wpływem przepływającego przez masę ciepła. Jeżeli w dowolnej warstwie

masy następuje podwyższenie temperatury, to szybkość tego wzrostu będzie zależać przede wszystkim od ilości ciepła dostarczanego do tej warstwy w jednostce czasu z warstwy sąsiedniej, czyli od współczynnika przewodzenia ciepła danej masy. W związku z tym szybkość wzrostu temperatury jest wprost proporcjonalna do λ . Równocześnie na wzrost temperatury wpływa ciepło objętościowe masy (iloczyn ciepła właściwego i gęstości pozornej). Im większa wartość objętościowego ciepła właściwego, tym mniejszy będzie wzrost temperatury w rozpatrywanej warstwie. Szybkość podwyższania i wyrównywania temperatury jest odwrotnie proporcjonalna do iloczynu wartości ciepła właściwego i gęstości pozornej, czyli objętościowego ciepła właściwego.

Współczynnik akumulacji ciepła charakteryzuje zdolność masy do pochłaniania ciepła wydzielającego się podczas krzepnięcia i stygnięcia odlewu. Wartość współczynnika akumulacji ciepła zwiększa się ze wzrostem współczynnika przewodzenia ciepła, ciepła właściwego i gęstości pozornej. Im większa jest wartość b , tym lepsza zdolność masy do odprowadzania ciepła z odlewu, a zatem większa szybkość stygnięcia i krzepnięcia odlewu.

Współczynnik przewodzenia ciepła λ masy formierskiej jest wielkością zmienną i zależy od temperatury, jakości i ilości składników masy, jak i od stosowanej metody zagęszczenia masy w formie. Również ciepło właściwe, które zależy od jakości i ilości składników masy zmienia się z temperaturą, z tym że zmiana ta jest niewielka [39].

2.2. Materiały formierskie

2.2.1. Piaski formierskie

Właściwy dobór podstawowego tworzywa formy, jakim jest piasek formierski, nazywany również osnową masy, decyduje zarówno o przebiegu procesów związanych z przygotowaniem formy odlewniczej, jak i o zjawiskach zachodzących podczas jej zalewania i stygnięcia odlewu. Najczęściej stosowany jest piasek kwarcowy.

Przydatność piasków kwarcowych do sporządzania mas bentonitowych określa się na podstawie szeregu parametrów technicznych, które wpływają na właściwości tych mas. Dobór właściwego gatunku piasku do sporządzania mas formierskich uzależnia się od następujących parametrów, które stanowią podstawę ich klasyfikacji:

- zawartość lepiszcza,
- zawartość krzemionki (SiO_2), związków żelaza (Fe_2O_3) i węglanów (CaCO_3),
- parametry określone analizą sitową, jak: frakcja główna i wskaźnik jednorodności,

- wielkość i kształt ziarna (nieobjęte wymaganiami normy [46] na „kwarcowe piaski formierskie”).

Przy doborze piasku kwarcowego do mas bentonitowych nie przeprowadza się kontroli przepuszczalności i wytrzymałości, bo dotyczy ona wg normy PN-85/H-11001 piasków naturalnych, czyli zawierających powyżej 2% lepiszcza [45].

Zawartość lepiszcza – cząsteczki mineralne o charakterze gliny wiążącej, których wielkość jest równa lub mniejsza od 0,02 mm przyjęto nazywać lepiszczem. Cząsteczki te nadają piaskom formierskim wytrzymałość w stanie wilgotnym i po wysuszeniu.

Piaski zawierające poniżej 2% lepiszcza uznawane są za czyste kwarcowe, powyżej 2% lepiszcza to piaski naturalne.

Zawartość krzemionki (SiO_2), związków żelaza (Fe_2O_3) oraz węglanów (CaCO_3) – głównym składnikiem piasków kwarcowych jest SiO_2 , którego zawartość powinna być możliwie najwyższa i w piaskach najlepszych gatunków powinna wynosić minimum 98%. Z kolei związki żelaza, powodujące na odlwach przypalenia i wżarcia, jako domieszki szkodliwe nie mogą przekraczać 0,5%, podobnie zawartość węglanów nie może przekraczać 0,3%, gdyż są one przyczyną pęcherzy gazowych w odlwach.

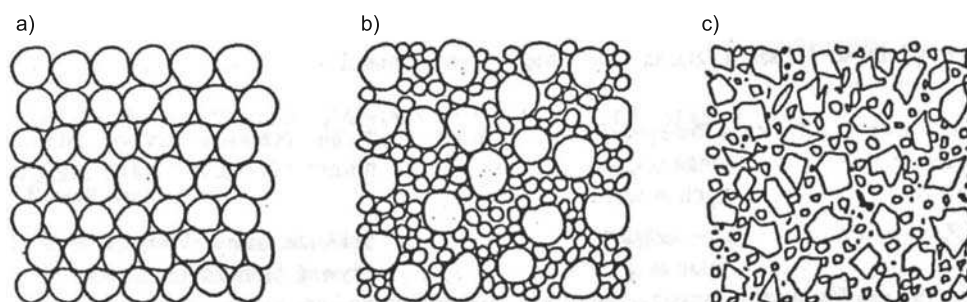
Temperatura spiekania – wyraża odporność piasku na działanie temperatury ciekłego metalu i definiuje się ją jako najniższą temperaturę, przy której ziarna piasku ulegają nadtopieniu. Przy zbyt niskiej temperaturze spiekania mogą wystąpić wady powierzchniowe odlawów w postaci przypaleń masy i wżarć. Temperatura spiekania piasków formierskich przeznaczonych do mas bentonitowych powinna wynosić minimum 1400°C.

Wskaźnik jednorodności, frakcja główna, wielkość i kształt ziarna – stanowią charakterystyczne cechy osnowy piaskowej wywierające wpływ na właściwości technologiczne mas bentonitowych. Parametry te ustala się na podstawie analizy sitowej wykonywanej na odpowiednim zestawie sit wg PN-83/H-11077. Wielkość i kształt ziarna nie są wprawdzie objęte wymaganiami normy, lecz mają szczególne znaczenie przy doborze piasku do mas bentonitowych.

Osnowa piasku stanowi mieszaninę ziaren o różnej wielkości i kształcie. Przeważnie jednak podczas analizy sitowej na trzech sąsiednich sitach zbierają się największe ilości odsiewów zwanych frakcjami. Suma tych odsiewów zbliżonych pod względem wielkości ziarna stanowi frakcję główną, którą określa się w %-ciężarowych. Im frakcja główna jest większa, tym piasek jest bardziej jednorodny. W zależności od wielkości frakcji przyjęto następującą klasyfikację [43]:

- piasek jednorodny powyżej 80%,
- piasek mało jednorodny 60–80%,
- piasek niejednorodny poniżej 60%.

Wskaźnik jednorodności wpływa na przepuszczalność mas formierskich, najkorzystniejsze w praktyce okazały się piaski mało jednorodne, ale o niskiej zawartości frakcji pylastej (poniżej 1%), gdyż nadają one masie formierskiej wystarczającą przepuszczalność, a równocześnie charakteryzują się lepszą przewodnością cieplną. Stosowanie piasków jednorodnych sprzyja pękaniu form i pogarsza gładkość powierzchni odlewów. Piasek o żądanej jednorodności uzyskuje się w procesie przeróbki uszlachetniającej na drodze klasyfikacji.



Rys. 2.1. Piasek kwarcowy o zróżnicowanej jednorodności i kształcie [17]:

- a) piasek jednorodny o dużych ziarnach – duża przepuszczalność,
- b) piasek jednorodny – niska przepuszczalność, c) piasek niejednorodny o ziarnach kanciastych – niska przepuszczalność

Wielkość ziarn piasku – ściśle związana z frakcją główną, która stanowi sumę odsiewów z trzech sąsiednich sit. Na tej podstawie różnymi metodami można wyznaczyć średnią wielkość ziarna. Również w normie PN-88/H-11004 „Piaski formierskie wzorcowe” podano wzór na obliczenie tej wielkości. Ze wzrostem wielkości ziarn zwiększa się przepuszczalność masy (rys. 2.1), ale równocześnie ośnowa gruboziarnista uniemożliwia uzyskanie gładkiej powierzchni odlewów.

W zależności od wielkości ziarn frakcji głównej kwarcowe piaski formierskie dzieli się na siedem grup ziarnowych dla każdego gatunku, a mianowicie [48]:

żwirek	0,63/0,40/0,32,
gruby	0,40/0,32/0,20,
średni	0,32/0,20/0,16,
drobny	0,20/0,16/0,10,
b. drobny	0,16/0,10/0,071,
miałki	0,10/0,071/0,056,
mułek	0,071/0,056/denko.

Kolejność sit frakcji głównej może być dowolna w danej grupie ziarnowej, co nie zmienia pozycji w klasyfikacji.

Kształt ziarna – może być kulisty lub zbliżony do kulistego, kanciasty i nieregularny, a ziarna mogą być gładkie, chropowate i porowate. Parametr ten wpływa

na zagęszczalność masy, jej wytrzymałość, zwłaszcza w formach wilgotnych związanych bentonitem, co wiąże się także z powierzchnią właściwą. Od kształtu ziarna i powierzchni właściwej zależy zużycie bentonitu. Ilościową ocenę kształtu ziarn uzyskuje się przez wyznaczenie wskaźnika kształtu W_k , będącego stosunkiem powierzchni właściwej S_w do powierzchni właściwej teoretycznej. Jest to metoda ilościowa wymagająca posłużenia się specjalną aparaturą i obliczeniami. Metoda jakościowa oparta jest na ocenie wzrokowej kształtu ziarn poszczególnych odsiewów osnowy piaskowej, oglądanych pod mikroskopem stereoskopowym przy różnych powiększeniach. Dla ziarn kulistych wartość $W_k = 1$. Im wyższa wartość W_k powyżej jedności, tym kształt ziarn różni się bardziej od kulistego. Wartość W_k dla piasków stosowanych w odlewnictwie waha się w granicach 1,1–1,7. Zastąpienie piasków kanciastych o $W_k = 1,7$ piaskami zaokrąglonymi np. o $W_k = 1,1$ pozwala zwiększyć wytrzymałość masy formierskiej o około 30% przy tej samej ilości bentonitu [39].

Omówione wskaźniki jakościowe kontrolowane są w odlewniach przeważnie zgodnie z wymaganiami odpowiednich norm i zasadniczo pozwalają na wybór właściwego piasku do sporządzania mas. Nie wyczerpuje to jednak możliwości bardziej ukierunkowanej kontroli piasku przy kwalifikowaniu go do określonej technologii w celu eliminowania konkretnych wad powierzchniowych odlewów.

2.2.2. Materiały wiążące

W odlewnictwie stosowane są, używane równolegle, pojęcia materiały wiążące i lepiszcza. Pojęcie spoiwo obejmuje wszelkiego rodzaju materiały, których celem jest powiązanie ziarn osnowy piaskowej masy formierskiej oraz nadanie jej określonych właściwości wytrzymałościowych i technologicznych. Stosowane są zarówno materiały wiążące przez: wysychanie, reakcję chemiczną, jak i krzepnięcie. Materiały wiążące przez wysychanie należą do grupy spoiw naturalnych i zwane są lepiszczami. Występują one jako naturalny składnik kopalnych piasków formierskich. Polska Norma „Skalne surowce mineralne. Podział i terminologia” zalicza do grupy lepiszcz wszystkie minerały występujące w piaskach formierskich o wielkości ziarn równej lub mniejszej niż 0,002 [mm] [49]. Podstawowymi składnikami tak określonego lepiszcza są gliny aktywne, tj. kaolinit, illit i montmorylonit. Minerały te wykazują zdolności wiążące w stanie wilgotnym oraz po wysuszeniu. Innymi składnikami lepiszcza są minerały nieposiadające tych zdolności, takie jak: pył kwarcowy, drobne ziarna skaleni i łuszczyków. Najczęściej stosowane w odlewnictwie są minerały ilaste z grupy montmorylonitów zwane bentonitami.

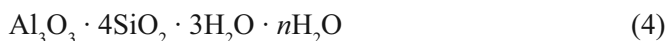
2.2.2.1. Bentonit – budowa i właściwości

Nazwę bentonit wprowadził W.C. Knight w roku 1898 na określenie skały ilastej napotkanej w pobliżu Fort Benton w stanie Wyoming w USA. Głównym składnikiem bentonitów są minerały grupy montmorylonitu.

Oprócz bentonitów typowych, odznaczających się wysoką zawartością montmorylonitu (zwykle 70–80%), spotykane są również skały przejściowe między bentonitami a skałami ilastymi o odmiennym składzie mineralogicznym. Określane są one nazwą ily bentonitowe.

Bentonity oraz ily bentonitowe są produktem rozkładu popiołów wulkanicznych osadzonych na dnie mórz w środowisku słabo alkalicznym. Zawartość montmorylonitu w iłach jest zależna od ilości osadzonego popiołu. Przy zdecydowanej przewadze popiołów powstawały bentonity, gdy zaś osadzały się równocześnie popioły i inne materiały ilasto-piaszczyste, wówczas tworzyły się ily bentonitowe [29].

Głównym składnikiem bentonitu jest minerał ilasty montmorylonit o wzorze tlenkowym [29]:

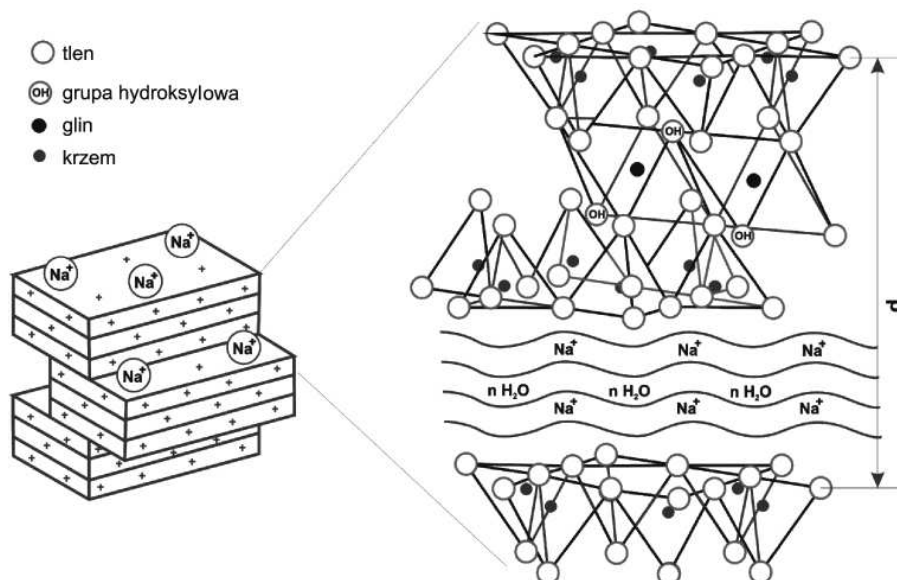


W czystym montmorylonicie są następujące proporcje składników: SiO_2 48–56%, Al_2O_3 11–22%, Fe_2O_3 5% i więcej, MgO 4–9%, CaO 0,8–3,5% i więcej, H_2O 12–24%. Znajdują się w nim niekiedy również: K_2O , Na_2O i inne związki chemiczne obniżające jego ogniotrwałość [29].

Montmorylonit jest minerałem o pakietach trójwarstwowych, zbudowanych z dwóch warstw krzemotlenowych i rozdzielającej warstwy glinotlenowej (rys. 2.2).

W montmorylonicie istnieje możliwość podstawień izomorficznych zarówno w sieci krzemowej, gdzie niewielka ilość jonów Si^{4+} może być zastąpiona jonami Al^{3+} , jak i w sieci glinotlenowej, w której jony Al^{3+} mogą być zastąpione jonami Mg^{2+} , Li^{3+} lub innymi. W wyniku tego zjawiska zmniejszają się siły przyciągania między elementarnymi pakietami pomiędzy które mogą wnikać cząsteczki wody, tworząc warstwę międzypakietową powodującą pęcznienie ziarna. W zależności od grubości warstwy wody, wymiary sieci montmorylonitu mogą zmieniać się w zakresie 0,96–2,14 [nm]. Pod wpływem zwiększającej się zawartości wody w montmorylonicie jego pakiety łuszczą się bardzo łatwo (w przeciwieństwie do kaolinitu) na cząstki grubości 1–2 μm , a nawet mniejsze, co powoduje dużą plastyczność montmorylonitów. Zaadsorbowane w przestrzenie jony Na^+ oraz Li^+ powodują silniejsze pęcznienie niż dodatek jonów Ca^{2+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , stąd bentonity klasyfikuje się jako [29]:

- bentonity sodowe,
- bentonity wapniowe.



Rys. 2.2. Budowa pakietowa montmorylonitu [29]

Bentonity sodowe w przeciwieństwie do bentonitów wapniowych charakteryzuje dużo mniejsza wrażliwość mas formierskich na zawartość wilgoci. Duża wrażliwość na stopień nawilżenia jest zjawiskiem niekorzystnym, gdyż jest m.in. przyczyną powstawania strupów na odlewach. Bentonity sodowe, w porównaniu z wapniowymi, charakteryzuje również większa odporność na działanie podwyższonych temperatur. Bentonity mają znacznie większą zdolność pochłaniania wody niż inne gliny. Zdolność ta jest związana z rodzajem kationów wymiennych i jest dużo większa dla bentonitów sodowych niż dla wapniowych. Kationy wymienne mają także wpływ na lepkość zawiesin bentonitowych i zdolności tiksotropowe zawiesin, co pozostaje w związku z poziomem właściwości wiążących bentonitów [52].

Z tych też względów najczęściej stosowanymi w odlewnictwie lepiszczami są bentonity sodowe. Bentonit sodowy jest powszechnie znany ze swoich wybitnych zdolności pęcznienia. Może adsorbować 5 razy więcej wody niż sam waży, a przy pełnym nasyceniu zajmuje objętość 12–15 razy większą niż w stanie suchym. Niezwykła zdolność adsorpcji wody czyni go również bardzo plastycznym i odpornym na przełamania i pęknięcia, jego granica płynności jest rzędu 600–800%.

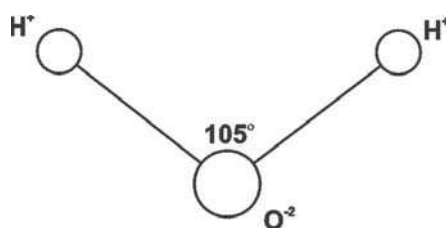
Z uwagi na dostępność dla wody i jonów wymiennych, oprócz powierzchni zewnętrznej cząstek, również powierzchni w przestrzeniach międzypakietowych, montmorillonit sodowy charakteryzuje się wyjątkowo dużą powierzchnią właściwą: 700–800 m²/g. Oznacza to, że mniej niż 10 g w pełni zdyspergowanego bento-

nitu ma powierzchnię właściwą równą powierzchni boiska do piłki nożnej. Warstwa uwodnionego bentonitu tworzy zwartą barierę dla przepływu cieczy o przewodności hydraulicznej rzędu 10^{-11} m/s.

W praktyce inżynierskiej jest bardzo ważne, że bentonit może być nieograniczoną ilość razy uwadniany i suszony oraz zamrażany i rozmrażany bez utraty swych pierwotnych właściwości.

Na pęcznienie bentonitu wpływa kombinacja czterech czynników [29]:

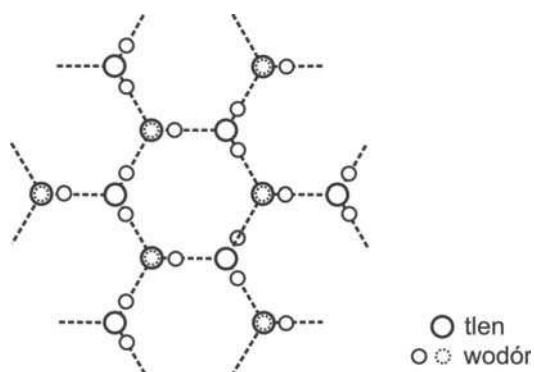
- **Polaryzacja molekuł wody.** Częsteczki wody, w których dwa atomy wodoru tworzą kąt 105° w stosunku do atomu tlenu, mają kształt litery V (rys. 2.3). Z uwagi na to, że atomy tlenu mają tendencję do przyciągania elektronów (e^-), a atomy wodoru mają skłonność do ich oddawania, otoczenie cząsteczek wody w pobliżu atomów tlenu jest naładowane ujemnie, podczas gdy przestrzeń wokół atomów wodoru ma ładunek dodatni. I chociaż wartość tego ładunku jest nieduża, to jednak decyduje o wielu istotnych właściwościach wody. Taka budowa cząsteczki wody powoduje, że środki ciężkości ładunków dodatniego i ujemnego nie pokrywają się. Cząsteczka ma dwa bieguny, co nadaje jej właściwości dipolu. W ten sposób, gdy dwie cząsteczki wody zbliżają się do siebie, powstaje przyciąganie elektrostatyczne między atomem tlenu o ładunku ujemnym u podstawy „V” – w jednej cząsteczce wody i atomem wodoru naładowanym dodatnio – w rogu drugiej cząsteczki. Chociaż siła tego przyciągania (nazywanego wiązaniem wodorowym) stanowi tylko 5–10% siły normalnego wiązania atomowego między atomami w cząsteczce, jest jednak znacznie większa od sił Van der Waalsa, które utrzymują nienaładowane cząsteczki razem, w stanie ciekłym lub stałym. Najbardziej istotnym następstwem tego typu wiązań jest asocjacja cząsteczek wody. Polaryzacja cząsteczek wody umożliwia ich uporządkowaną adsorpcję w przestrzeniach międzypakietowych montmorillonitu.



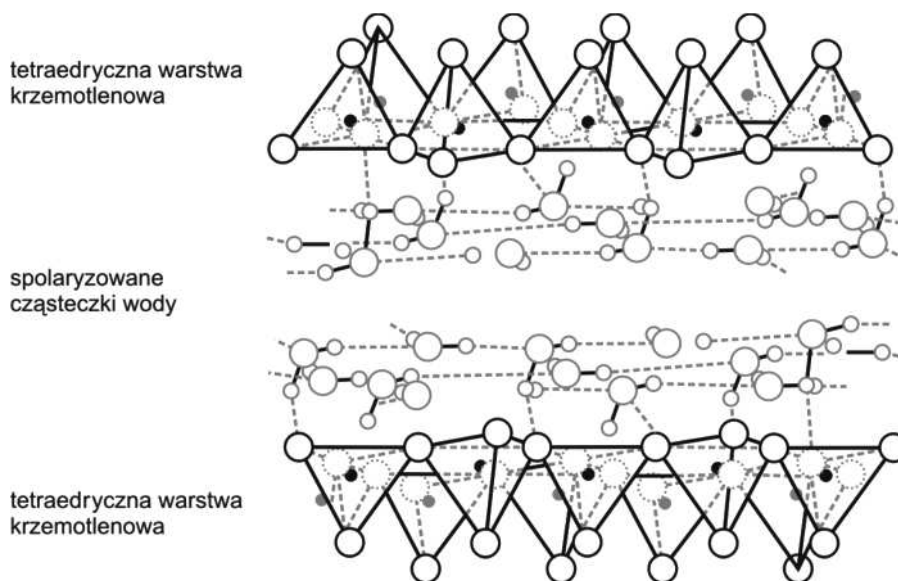
Rys. 2.3. Dipolowa budowa cząsteczki wody [29]

- **Geometryczne powinowactwo warstwy wody z warstwą tetraedryczną pakietu.** Patrząc z góry na pakiet montmorylonitu, atomy tlenu na powierzchni warstwy tetraedrycznej ułożone są w węzłach sześciokątnej siatki. Tak jak pasujące kawałki puzzli, siatka ta fizycznie przystaje do siatki tworzonej przez

atomy wodoru w cząsteczkach wody (rys. 2.4) i możliwe staje się wiązanie wodorowe między atomami tlenu w bentonicie i atomami wodoru w wodzie (rys. 2.5).



Rys. 2.4. Rozmieszczenie atomów wodoru i tlenu w sieci wody (wg Hendricksa i Jeffersona) [29]



Rys. 2.5. Konfiguracja sieci bentonitu (wg Hendricksa i Jeffersona) z cząsteczkami wody [29]

- **Ujemny ładunek powierzchni pakietów.** Podstawienia kationów w obrębie warstwy glinotlenowej powodują powstanie nadmiaru ładunków ujemnych na powierzchniach pakietów. Elektrony te umożliwiają tworzenie się wiązań wodorowych o charakterze częściowo atomowym pomiędzy cząsteczkami wody a powierzchniami pakietów. Uważa się, że obecność wiązań atomowych

zmienia rozkład elektronów w związanych bezpośrednio z powierzchnią pakietu cząstkach wody i ułatwia im tworzenie dodatkowych wiązań atomowych w tej samej i następnej warstwie. Z kolei cząstki w następnej warstwie utworzą wiązania wodorowe o charakterze częściowo atomowym z ich sąsiadami itd., do momentu powstania 3 lub 4 warstw wody o podobnej orientacji (asocjacja). Jednak cechy kinetyczne wody powodują zmniejszanie się sił kierunkowych wraz z odległością, kolejne warstwy cząsteczek wody stają się coraz mniej sprężyste wraz ze wzrostem odległości od powierzchni pakietu.

- **Obecność sodu w pozycjach wymiennych.** Przy dostępie wystarczającej ilości czystej wody jony sodu w przestrzeniach międzypakietowych są „motorami” napędzającymi powyższe reakcje ponad już istniejące, 3–4, monomolekularne warstwy wody. Ujemny ładunek oraz heksagonalne ustawienie atomów tlenu na powierzchniach pakietów warunkuje tworzenie się pierwszych spolaryzowanych warstw wody. Kontynuację tego procesu umożliwia obecność jonów sodu, które wytwarzają ciśnienie osmotyczne, ciągnące cząsteczki wody z roztworu w warstwę dyfuzyjną, gdzie stężenie kationów jest wyższe niż w roztworze. Po wejściu w przestrzenie międzypakietowe cząsteczki wody są polaryzowane warstwowo, tak jak opisano wyżej. Wysokiej jakości bentonit jest w stanie adsorbować 25–50 warstw wody [24].

Bentonit w stanie kopalnym podlega przeróbce, której technologia dobierana jest do specyfiki surowca i do wymagań odbiorców. Ogólnie można wyróżnić trzy zasadnicze metody przeróbki glin montmorylonitowych:

- bez zmiany składu mineralogicznego i chemicznego;
- uszlachetnianie na drodze chemicznej;
- wzbogacanie:
 - na sucho przez separację,
 - na mokro przez odmywanie.

Przeróbka surowych skał bentonitowych bez zmiany pierwotnego składu mineralogicznego i chemicznego polega w uproszczeniu na wstępnym rozdrabnianiu surowca, suszeniu, mieleniu i pakowaniu produktu. Proces przeróbki w węzłach odwadniających wymaga przestrzegania właściwych dla danego surowca najniższych temperatur, aby uniknąć nieodwracalnego niszczenia struktury przestrzennej montmorylonitu. Zwykle suszenie odbywa się wielostopniowo, a temperatura suszonego materiału nie powinna być wyższa niż 110°C. Z tego samego powodu, tj. w celu uniknięcia destrukcji montmorylonitu, powinno się stosować do rozdrabniania surowca urządzenia typu udarowego, gdyż mieliwa pośrednie (kule, cylpepsy itp.) często powodują tzw. zamielenie struktury, zwłaszcza przy wysokiej zawartości montmorylonitu w surowcu. Opisaną metodę stosuje się przy przeróbce surowców wysokiej jakości w stanie naturalnym, w złożu, co jak już wspomniano występuje w przyrodzie niezwykle rzadko.

Uszlachetnianie na drodze chemicznej stanowi najbardziej rozpowszechnioną i skuteczną metodę wytwarzania bentonitów odlewniczych tzw. aktywowanych lub sodowanych. W procesie przeróbki wykorzystuje się charakterystyczną dla montmorylonitów wysoką zdolność wymiany jonów w środowisku wodnym. Większość glin montmorylonitowych, pochodzących ze złóż trzeciorzędowych, posiada kationy wymienne Ca^{2+} i Mg^{2+} . Jakość bentonitów wytwarzanych z takich surowców wydatnie wzrasta, jeśli nastąpi wymiana kationów wapnia i magnezu głównie na kationy sodu. Należy zwrócić uwagę, że montmorylonit wapniowy zdolny jest powiększyć swoją objętość 200–300%, podczas gdy sodowy lub sodowany 600–700%. Aktywowanie przeprowadza się przez dodanie w początkowej fazie produkcji optymalnej dla danego surowca (w zależności od ilości kationów wymiennych) ilości związków sody, przeważnie Na_2CO_3 , wykorzystując wysoką, zwykle naturalną wilgotność surowca w stanie kopalnym dochodzącą nawet do 35%. Surowiec poddaje się w ten sposób przereagowaniu, przy czym znaczącą rolę w tym procesie odgrywa czas i kontakt surowca z aktywatorem na maksymalnie dużej powierzchni. Po aktywacji materiał poddawany jest dalszej przeróbce susząco-mielącej wg zasad dotyczących bentonitu. W zależności od poziomu technicznego i możliwości fabryki bentonitu stosują rozmaite sposoby aktywowania oraz dodatkowe zabiegi umożliwiające przyspieszenie procesu, przy czym istota procesu pozostaje taka sama. Końcowy produkt powinien mieć charakter obojętny lub zasadowy [18].

Przeróbka wzbogacająca polega na usunięciu z surowca minerałów nieposiadających zdolności wiążących, a więc w przypadku glin montmorylonitowych, skały płonej zawierającej minerały z grupy kalcytów, kwarc, skalenie, łupki itp. W wyniku przeróbki w produkcie końcowym wzrasta ilość montmorylonitu, co powoduje wzbogacenie bentonitu w podstawowy minerał wiążący. Wzbogacanie na sucho polega na rozdrobnieniu wysuszonej skały, a następnie na klasyfikacji zmielonego bentonitu na produkty „gruby” i „drobny” w celu usunięcia niepożądanych domieszek, przeważnie dzięki separacji powietrznej [19]. Przy separacji wykorzystuje się naturalne właściwości skał, tj. różną łupliwość minerałów, zróżnicowanie wielkości ziarn pierwotnych po przemiale, a także różny ciężar właściwy, charakterystyczny dla każdego składnika skały. Jest to metoda szczególnie przydatna przy przeróbce niskojakościowych ilów montmorylonitowych, wymaga jednak zagospodarowania odpadów. Nie stanowi to jednak wielkiego problemu, gdyż stwierdzono, że takie odpady można stosować w budownictwie i drogownictwie.

Istotą wzbogacania na mokro jest rozmywanie surowca w młynie autogenicznym, klasyfikacja w wirówkach sedimentacyjnych lub w hydrocyklonach w celu wydzielenia skały płonej dzięki różnicy w rozmiarach ziarn pierwotnych różnych minerałów. Odseparowaniu podlegają ziarna trudno rozmywalne i przeważ-

nie o rozmiarach powyżej 25 μm . Wykorzystuje się tu także zdolność pochłaniania wody przez montmorylonit, przez co następuje pęcznienie struktury powodujące rozluźnienie więzi między ziarnami. Następnie przeprowadza się klasyfikację w hydrocyklonach celem wydzielenia klas ziarnowych odpowiednich dla montmorylonitu. Suszenie przeprowadza się w suszarniach rozpyłowych uzyskując gotowy produkt o wysokim stopniu rozdrobnienia. Technologia stwarza również możliwość równoczesnego aktywowania chemicznego, jest to jednak proces energochłonny i dostarczający odpady w postaci mułu kierowanego zwykle do stawów osadowych [20].

2.2.3. Dodatki stosowane do mas formierskich – pomocnicze materiały formierskie

Syntetyczne masy formierskie z naturalnym spoiwem wykazują skłonność do wywoływania wad powierzchniowych i zjawisko to w zasadzie nie zależy od gatunku bentonitu, różnice polegają jedynie na intensywności występowania tych wad i czasie po jakim wytworzą się krytyczne warunki ich powstania od momentu zalania formy metalem. Niewątpliwie znaczenie ma jednak dobranie optymalnego składu masy. W krajach o wysokiej technice, nawet przy stosowaniu wysokojakościowych bentonitów, używa się dodatków poprawiających parametry jakościowe tych mas.

Działanie dodatków polega na regulacji dwóch podstawowych czynników, tj. sposobu przenoszenia wilgoci w masie i naprężeń wywołanych zmianami dylatacyjnymi. Dobór właściwego dodatku jest trudny i w znacznym stopniu uzależniony od gatunku i właściwości użytego lepiszcza. Oprócz tego należy mieć zawsze na uwadze fakt, że zastosowanie jakiegoś preparatu może pogorszyć inne właściwości masy i w konsekwencji być przyczyną wad innego rodzaju. W zależności od charakteru dodatków można od nich oczekiwać pełnienia różnych funkcji w mechanizmie powstawania wad powierzchniowych i sklasyfikować je następująco:

- dodatki wpływające na zmiany dylatacyjne i wzrost podatności masy, w tym:
 - mięknięcie w podwyższonych temperaturach,
 - wypalające się podczas zalewania;
- dodatki stabilizujące wilgotność w masie i obniżające czułość bentonitu na nawilżenie;
- dodatki zwiększające wytrzymałość masy w strefie przenoszenia wilgoci;
- dodatki organiczne i nieorganiczne reagujące z kationami bentonitu;
- dodatki spełniające rolę czynnika mechanicznego, wiążącego masę na granicy masa wilgotna–masa wysuszona.

Większość dodatków można zgodnie z tym podziałem zakwalifikować do dwóch lub trzech grup, co jest równoznaczne z wielokierunkowością ich działania.

2.2.3.1. Pył węglowy

Powszechnie stosowanym i znanym dodatkiem do mas bentonitowych przeznaczonych na odlewy żeliwne jest pył węglowy. Dodawany do masy formierskiej w ilości 4,0–5,0% zabezpiecza odlewy przed przypaleniem masy oraz polepsza gładkość powierzchni odlewu. Ilość dodawanego pyłu węglowego uzależniona jest od rodzaju żeliwa, a także grubości ścianek odlewu, ponieważ wpływa na zmianę właściwości technologicznych masy zarówno w temperaturze otoczenia, jak i w temperaturach występujących podczas zalewania formy metalem. Wraz ze wzrostem zawartości pyłu węglowego następuje obniżenie przepuszczalności oraz podwyższenie wytrzymałości. Dodatek pyłu węglowego do masy formierskiej zmienia także właściwości termofizyczne, tj. współczynnik przewodzenia ciepła i wartość ciepła właściwego masy. Ilość dodawanego pyłu węglowego powinna być ustalana indywidualnie dla każdego asortymentu odlewów, aby uzyskać pożądany efekt w postaci czystej powierzchni odlewu, bowiem zbyt mały dodatek nie zapobiega przypaleniom, a nadmiar powoduje deaktywację bentonitu i pogorszenie właściwości technologicznych masy obiegowej.

W odlewnictwie krajowym stosuje się trzy gatunki pyłu węglowego, różniące się wyłącznie ziarnistością (puder, pyły drobnoziarnisty i gruboziarnisty), których przeznaczenie wynika z wymagań technologicznych. Gruboziarnisty stosowany jest przede wszystkim w technologii formowania pod wysokimi naciskami, aby nie pogarszać przepuszczalności masy.

Krajowa norma na pył węglowy PN-91/H-11008 określa wymagania dotyczące następujących parametrów:

- ziarnistość zróżnicowana wg rodzaju pyłu:
 - PWP – odsiew poniżej 0,10 – 100%,
 - PWD – odsiew na sicie 0,10 – maks. 10%,
poniżej 0,10 – min. 90%,
 - PWG – odsiew na sicie 0,40 – 10–20%,
0,20 – 20–50%,
0,10 – min. 20%,
poniżej 0,10 – maks. 15%,
- zawartość części lotnych 30–40%,
- zawartość popiołu maks. 4%,
- zawartość siarki całkowitej maks. 0,8%,
- zawartość węgla błyszczącego min. 9,0%,
- zawartość wody maks. 4%.

Za najważniejszy parametr uważa się zawartość części lotnych, które zawierają węglowodory wydzielające węgiel błyszczący. Jest to mikrokrystaliczna odmiana węgla wydzielająca się w temperaturze powyżej 650°C. Jego obecność w pyłe węglowym wyjaśnia mechanizm prowadzący do unikania przypaleń i chropowatości odlewów. W czasie zalewania formy metalem zaczynają wydzielać się gazy, których wzrost szczególnie nasila się w zakresie temperatur mięknięcia węgla. Z uwagi na małą zawartość tlenu w warstwie sąsiadującej z wlewanym metalem wytwarza się atmosfera redukująca. W tej atmosferze wydziela się najwięcej węgla błyszczącego, który osadza się cienką warstewką na nieaktywnych powierzchniach ziarn piasku. Ściśle przylegająca warstewka nie jest zwilżalna przez ciekły metal i nie penetruje on w głąb masy zmniejszając chropowatość powierzchni odlewu. Z kolei zapobiegając zachodzeniu reakcji między tlenkami stopu i składnikami masy formierskiej, warstewka węgla błyszczącego tworzy przestrzeń izolacyjną wolną od przypaleń.

Korzystne oddziaływanie węgla błyszczącego na jakość odlewów sprawiło, że opracowano substytuty pyłu węglowego. W Polsce stosuje się zaledwie 5% substytutów w stosunku do pyłu węglowego, natomiast za granicą ponad 40%. Jest to bardzo korzystna forma zasilania masy w węgiel błyszczący, gdyż substytuty nie powodują zapylenia środowiska; wobec niewielkiej ilości, jaką się stosuje (poniżej 1%) wprowadzony węgiel pozostawia minimalne ilości siarki i popiołu [39, 58].

Niekiedy jako źródło węgla błyszczącego stosuje się paki, smoły granulowane, żywice drzewne lub oleje gazowe. Nie są to jednak korzystne dodatki, gdyż są albo trudne do wprowadzenia do masy w celu uzyskania jednorodnej mieszaniny, albo szkodliwe dla zdrowia.

Oznaczenie zawartości węgla błyszczącego polega na przeprowadzeniu pirolizy węgla lub badanego materiału w temperaturze 900°C. Badanie przeprowadza się w aparacie wykonanym ze szkła kwarcowego wypełnionego watą kwarcową, w którym po pirolizie węgiel błyszczący osadza się na wacie i ściankach. Ilość węgla określa się w procentach wagowych wg normy BN-8 8/4024-09.

2.2.3.2. Dodatki skrobiowe i inne

Najczęściej stosowanymi dodatkami są substancje skrobiowe, które wypalają się w trakcie zalewania formy metalem, zwiększając podatność masy. Powszechnie uważane są za najlepsze stabilizatory wilgotności w masie. Do najbardziej rozpowszechnionych należą dekstryny, różne mączki zbożowe i krochmale, które pęcznieją w środowisku wodnym i podnoszą wytrzymałość masy w strefie przewilżonej. Podobnie zachowują się różne dodatki włókniste, jak bardzo szkodliwy azbest, krajane liście chmielu i słomy, a także torf i mączki drzewne. Wymienione dodatki często są jednak powodem zmniejszania się przepuszczalności mas, co przede wszystkim dotyczy dekstryn oraz mączek, i oczywiście nie jest korzystne.

Z kolei materiały włókniste dodawane do mas syntetycznych niekorzystnie wpływają na gładkość powierzchni odlewów i ich dokładność wymiarową, dlatego mogą być stosowane wyłącznie do odlewów dużych, dla których te wymagania nie są wysokie. Mączki drzewne są powodem zwiększonej wydzielalności gazów i wymagają odpowiedniego preparowania.

W latach 70. opracowano w Instytucie Odlewnictwa preparat „Gamix”, który był pierwszym dodatkiem produkowanym do mas bentonitowych w skali przemysłowej. „Gamix” stanowi mieszkankę skrobiowo-celulozową skutecznie przeciwdziałającą występowaniu wad powierzchniowych odlewów staliwnych i żeliwnych, zwłaszcza o dużych i płaskich powierzchniach podlegających intensywnemu napromieniowaniu przez ciekły metal w czasie wypełniania nim wnętrza formy. Preparat ten skutecznie obniża osypliwość mas bentonitowych, która to cecha jest powodem licznych wad powierzchniowych odlewów. „Gamix” ma postać proszku i dodaje się go do masy równocześnie z bentonitem w ilości 1–2% przy zalecanej zawartości bentonitu 7% i wody 3,5–4,5%. Masa z tym dodatkiem nie sprawia żadnych trudności przy formowaniu, a ponadto zezwala na przetrzymywanie form wilgotnych nieco dłużej, bez ryzyka skutków obsychania w postaci osypywania się formy lub erozji pod działaniem strugi metalu. Własności wytrzymałościowe masy z tym dodatkiem nie ulegają obniżeniu, co występuje przeważnie przy stosowaniu preparatów zagranicznych. Z kolei przepuszczalność wykazuje raczej tendencje do wzrostu, a niska wydzielalność gazów nie stwarza żadnych problemów związanych z porowatością odlewów. Preparat nadaje się zarówno do formowania ręcznego, jak i maszynowego, a szczególnie do mas przymodelowych [17].

3. WŁAŚCIWOŚCI TERMOFIZYCZNE PIASKU I MATERIAŁY WIĄŻĄCE MASY FORMIERSKIEJ

3.1. Kwarcowy piasek formierski

Jest to materiał powstały z wietrzenia skał osadowych, składający się z luźnych ziaren o niewielkich wymiarach, dowolnym kształcie i powierzchni. Zawierają one takie minerały, jak: krzemiany, węglany, związki żelaza i inne. Ich wpływ na właściwości termofizyczne piasków formierskich jest różny, przeważnie jednak powodują ich obniżenie.

3.1.1. Krzemiany – definicja

Krzemiany określane są jako krystaliczne połączenie jonów krzemu Si, tlenu O, wodoru H oraz metali Me. Mogą zawierać cząsteczki wody (krzemiany uwodnione), a także, w pewnych rzadkich przypadkach, niekrzemianowe aniony, jak np.: Cl^- , SO_4^{2-} itp. Jako połączenia krystaliczne zajmują miejsce pośrednie pomiędzy solami tlenowymi a tlenkami. Różnica polega na tym, że w tlenkach wszystkie wiązania pomiędzy atomami (jonami) są mniej więcej jednakowo trwałe, natomiast w przypadku soli tlenkowych trwałość wiązań zależy od rodzaju soli.

W wyniku elektrostatycznego przyciągania się jonów różnoimiennych oraz odpychania jonów jednoimiennych, podczas tworzenia się jonowych połączeń krystalicznych, ustala się między nimi stan równowagi. Powstawanie krystalicznych połączeń jonowych następuje gdy ruchy cieplne jonów w roztworze oraz ich wiązanie z cząsteczkami wody są słabsze niż przyciąganie się jonów różnoimiennych. Równowaga energetyczna prowadzi do powstania prawidłowego układu przestrzennego jonów, w którym położenie tych samych jonów powtarza się okresowo w każdym kierunku. Takie prawidłowe układy jonów lub pierwiastków nazywamy kryształami.

W kryształach o siatce jonowej pierwiastki nie łączą się ze sobą w cząsteczki (związki chemiczne), lecz każdy z nich stanowi osobną jednostkę strukturalną. W kryształach SiO_2 nie występują cząsteczki tego związku chemicznego, lecz wyłącznie jony Si^{4+} i O^{2-} .

Siła z jaką przyciągają się jony zależy od wielkości ładunku oraz ich rozmiarów. Im większy jest ładunek jonu i im mniejsze są jego rozmiary, z tym większą

siłą przyciąga on jon o ładunku przeciwnym, tym silniejsze jest wiązanie między nimi.

Ponieważ jon krzemu ma duży ładunek elektryczny ($4+$ – cztery podstawowe ładunki elektryczne), a jego rozmiary są niewielkie (promień jonu Si^{4+} wynosi $0,42 \cdot 10^{-8}$ [cm]), przyciąga on jony tlenu O^{2-} wyjątkowo silnie, tworząc z nimi trwałe wiązania. Z tych też względów podczas krystalizacji krzemianów ze stopu jony krzemu Si^{4+} przylłączają maksymalną ilość jonów tlenu O^{2-} [4].

Zasadniczym składnikiem budowy krzemianów jest grupa $[\text{SiO}_4]^{4-}$, tzw. czworścian krzemowo-tlenowy. Wykazują one zdolność kondensacji w bardziej złożone aniony. Jest to proces polegający na łączeniu się dwu lub więcej jednakowych cząsteczek lub jonów w twory bardziej złożone. Podczas tego procesu powstają dodatkowo cząsteczki wody, jako że kondensacja anionów $[\text{SiO}_4]^{4-}$ zachodzi z wydzielaniem się jonów tlenu O^{2-} [22].

Jony krzemu Si^{4+} w krzemianach nigdy nie łączą się ze sobą bezpośrednio, lecz jedynie za pośrednictwem jonów tlenu O^{2-} i muszą nimi być wysycane, tj. otoczone ze wszystkich stron. Wiązanie krzemotlenowe ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$) stanowi zatem charakterystyczną cechę krzemianów i jest nazywane mostkiem tlenowym.

3.1.2. Krzemiany o strukturze szkieletowej – grupa SiO_2

Jakkolwiek pod względem składu chemicznego grupa ta obejmuje typowe tlenki, to jednak krystalochemicznie zaliczane one są do krzemianów. Ich połączenia krzemotlenowe pozostają w bezpośrednim związku ze strukturami krzemianów o budowie szkieletowej (przestrzennej, trójwymiarowej).

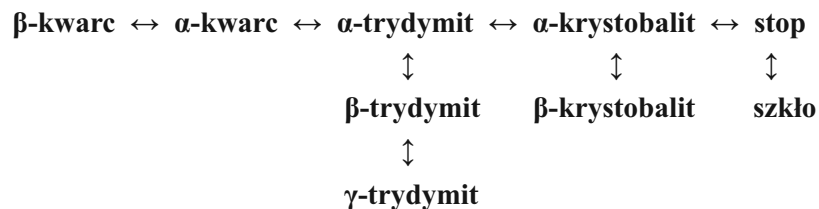
W jednoskładnikowym układzie SiO_2 zwraca uwagę duża ilość odmian polimorficznych. Naturalnie występujące formy SiO_2 to:

- kwarc,
- trydymit,
- krystobalit,

oraz wysokociśnieniowe formy SiO_2 i krzemionka klatratowa – klatrasile (silikalite) [25].

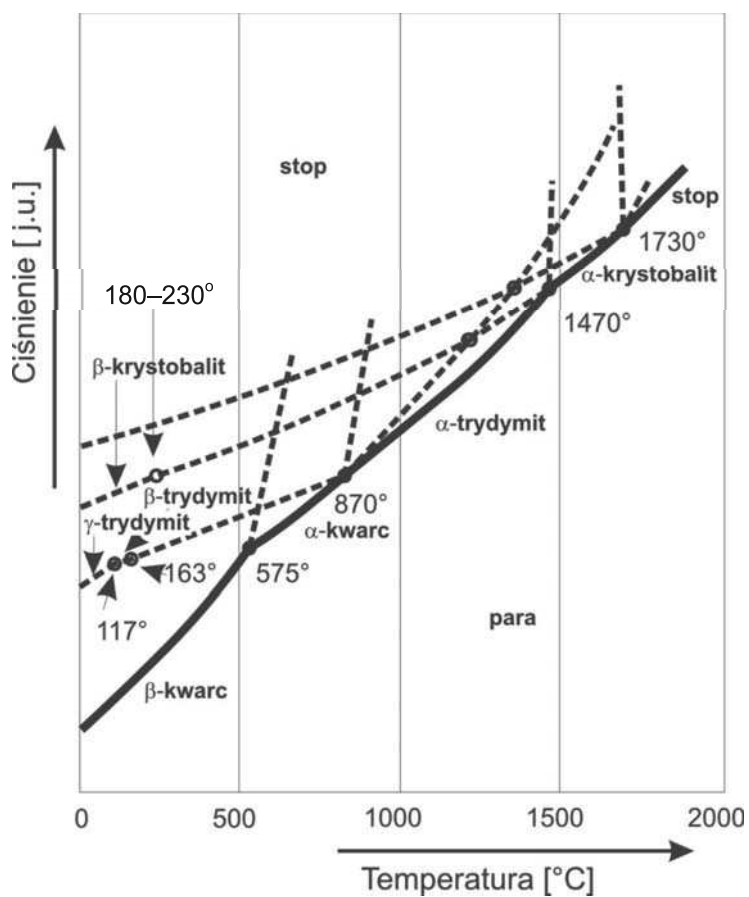
Przemiany enancjotropowe, zachodzące pomiędzy głównymi odmianami, tj. kwarcem, trydymitem i krystobalitem, są przemianami związanymi z przebudową sieci krystalicznej wymagającą zrywania wiązań $\text{Si}-\text{O}$, zachodzą więc powoli i opornie. Dowodem tego jest występowanie wszystkich głównych odmian w przyrodzie, chociaż termodynamicznie trwałym jest tu tylko β -kwarc. Pozostałe odmiany, czyli trydymit i krystobalit są jednak mniej rozpowszechnione niż kwarc [22].

Poniższy schemat (rys. 3.1) przedstawia wielopostaciowość kwarcu. Jak widać, poszczególne odmiany występują w odmianach nisko- i wysokotemperaturowych



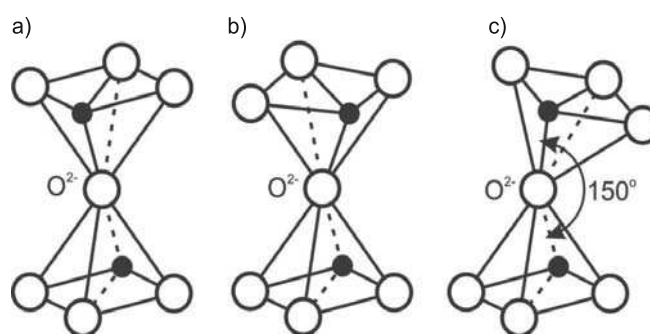
Rys. 3.1. Szereg odmian polimorficznych kwarcu

(α i β), a trydymit dodatkowo nawet w trzech postaciach. Temperatury ich przemian ilustruje diagram fazowy przedstawiony na rys. 3.2 [25].

Rys. 3.2. Diagram fazowy SiO_2 [25]

Przemiany pomiędzy odmianami głównymi zachodzą bardzo powoli, ponieważ związane są z przebudową struktury wymagającą zrywania wyjątkowo silnych wią-

zań Si–O. Natomiast przemiany odmian α i β zachodzą łatwo i szybko, ponieważ związane są tylko z przemieszczeniami poszczególnych elementów struktury, tzn. z przesunięciami w węzłach siatki, ale bez konieczności zrywania trwałych wiązań i tworzenia innych. Krzywe na rysunku 3.2 oznaczone liniami przerywanymi dotyczą stanów równowagi odmian nietrwałych tworzących się głównie podczas chłodzenia.



Rys. 3.3. Budowa krystaliczna podstawowych odmian kwarcu [22]

Struktura wszystkich odmian SiO_2 oparta jest na połączonych ze sobą narożami grup $[\text{SiO}_4]^{4-}$ tworzących czworościany zwane tetraedrami. Ich wzajemne ułożenie i ogólna symetria są różne dla różnych odmian kwarcu (rys. 3.3). Struktura oznaczona na rys. literką a odpowiada strukturze krystalicznej krystobalitowi. Jeśli górny czworościan zostanie skręcony o 60° , otrzymamy wówczas strukturę (b) odpowiadającą trydymitowi. Przekręciwszy górny tetraedr w stosunku do dolnego o kąt 150° otrzymamy nową strukturę odpowiadającą budowie krystalicznej kwarcu. Rodzaj siatki krystalicznej i charakterystyki poszczególnych odmian został przedstawiony w tab. 3.1.

Kryształy kwarcu można łatwo odróżnić, na szlifach pod mikroskopem od kryształów trydymitu i krystobalitu, zarówno pod względem kształtu, jak i wielkości oraz dzięki dużemu współczynnikowi załamania światła.

Przebudowa struktury jaka zachodzi podczas zmiany temperatury (wzrostu), a tym samym i przechodzenia z jednej postaci w drugą, powoduje zmiany objętościowe i liniowe. Są one bardzo istotne z punktu widzenia zachowania się masy formierskiej, a tym samym i formy odlewniczej podczas procesu zalewania i stygnięcia w niej odlewu. Na rysunku 3.5 przedstawiono zmiany liniowe zachodzące w poszczególnych odmianach polimorficznych kwarcu. Są one stosunkowo niewielkie w porównaniu ze zmianami zachodzącymi podczas przechodzenia jednej odmiany w drugą (tab. 3.2).

Tabela 3.1

Naturalne formy polimorficzne SiO_2 [25]

Odmiana	Struktura	Z_{SiO_2}	Rodzaj pierścieni	Gęstość [g/cm ³]
Krystobalit				
– wysokotemp.	regularny Fd3m lub I42d (pseudoregularny domen)	8	[6]	2,19
– niskotemp.	tetragonalny $P4_12_12$	4	[6]	2,19
Trydymit				
– wysokotemp.	heksagonalny $P6_3/mmc$	4	[6]	2,18
– średniotemp.	rombowy Cc2m	8	[6]	2,18
	rombowy $C222_1$	8	[6]	2,20
	rombowy $P2_12_12_1$	24	[6]	2,24
– niskotemp.	jednoskośny $C2_1$	8	[6]	2,21
	jednoskośny Cc	4	[6]	2,25
	jednoskośny Cc	144	[6]	2,27
Kwarc				
– wysokotemp.	heksagonalny $P6_322$	3	[6, 8]	2,52
– niskotemp.	trygonalny $P3_221$	3	[6, 8]	2,65
Moganit				
– wysokotemp.	rombowy Imab	12	[4, 8]	2,62
– niskotemp.	jednoskośny $I2/a$		[4, 8]	2,00

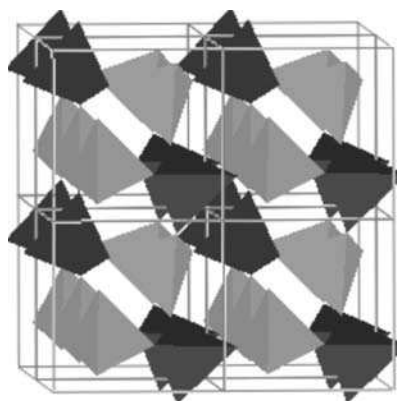
Tabela 3.2

Zmiany dylatacyjne kwarcu zachodzące podczas przemian polimorficznych [22]

Temperatura przemiany [°C]	Przemiana	Przyrost (dylatacja)	
		liniowy [%]	objętościowy [%]
117–173	β -trydymit– α -trydymit	0,17	0,50
230–270	β -krystobalit– α -krystobalit	1,00	2,00–2,80
573	β -kwarc– α -kwarc	0,26–0,45	0,86–1,30
ok. 870	β -kwarc– α -trydymit	5,55	14,4
ok. 1100	β -kwarc– α -krystobalit	6,60	17,40
ok. 1470	β -trydymit– α -krystobalit	1,05	
>1460	α -kwarc–stop		15,5
1670±10	α -trydymit–stop	1,05	
1710±10	α -krystobalit–stop		0,1

3.1.2.1. Krystobalit

Dokładne położenie jonów Si^{4+} i O^{2-} w sieci α -krystobalitu nie jest ściśle sprecyzowane, jednak ogólny charakter tej struktury jest już dobrze poznany. Jest to struktura regularna, w której ułożenie grup czworościennych $[\text{SiO}_4]^{4-}$ (tetraedrów) przypomina ułożenie atomów węgla C w sieci diamentu. Tetraedry ułożone są warstwami wzdłuż osi symetrii ostrosłupa, tak że położenie ich w pierwszej warstwie odpowiada dokładnie położeniu w warstwie czwartej. Odmiana ta jest najluźniejszą i najbardziej symetryczną odmianą SiO_2 (rys. 3.4). Cechuje ją izotropowość optyczna, niski współczynnik załamania światła (1,466), niska gęstość i szklisty połysk.



Rys. 3.4. Struktura α -krystobalitu [25]

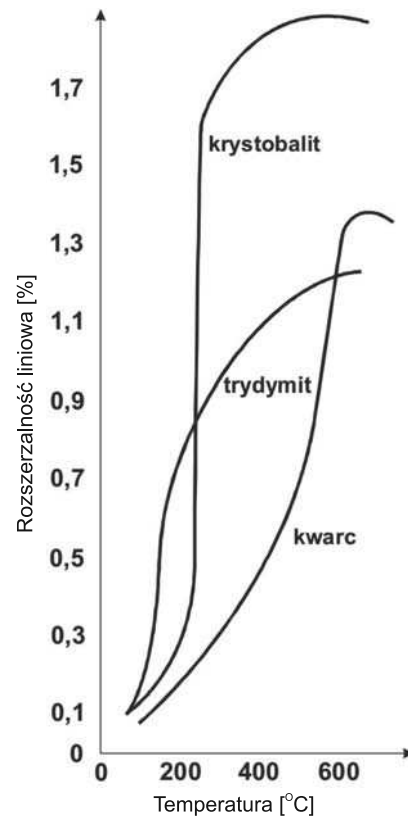
Przejście α -krystobalitu w fazę niskotemperaturową β zachodzi łatwo, jako że przemiana związana jest jedynie z niewielkim przemieszczeniem tetraedrów (rys. 3.6).

Najistotniejszym przy tej przemianie jest zjawisko zwiększenia gęstości z 2,21 do 2,27, czyli o kilka procent. Ciepło tej przemiany wynosi 6 [kcal/g]. Niewielkie ilości atomów innych pierwiastków (zanieczyszczeń) zwiększają energię sieciową, przyspieszając tę przemianę.

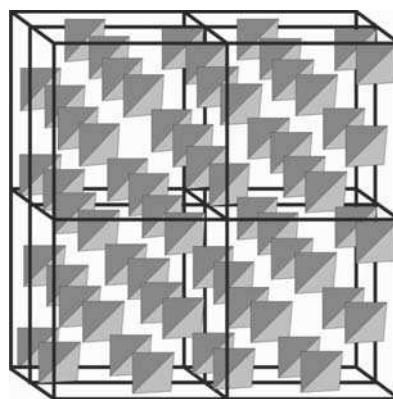
Odmianę α -krystobalitu można łatwo i silnie przechłodzić. Jej występowanie w przyrodzie nie podlega dyskusji. Stwierdzono jej obecność w naturalnych glinach, ziemi okrzemkowej itp.

Podczas badania tej przemiany zauważono, że krystobalit otrzymany z krzemionki bezpostaciowej wykazuje znacznie niższą temperaturę przemiany niż otrzymany bezpośrednio z kwarcu. Zjawisko to wyjaśnia teoria złożoności faz A. Smitsa [25]. Przyjmuje on założenie, że faza α -krystobalitu jest w istocie roztworem stałym dwu „faz” („nibyfaz”) różniących się pomiędzy sobą sposobem polimeryzacji. Te dwa typy polimerów tworzą w krystobalicie, zgodnie z regułą faz, układ „niby-

dwufazowy” z całkowitą mieszalnością obu „nibyfaz” w stanie anizotropowym (krystalicznym). Teoria ta stanowi termodynamiczne wyjaśnienie tego zjawiska.



Rys. 3.5. Rozszerzalność liniowa odmian kwarcu [22]

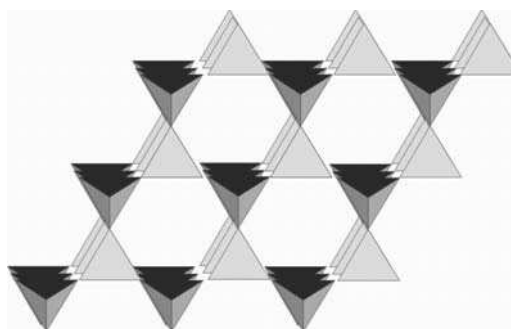


Rys. 3.6. Struktura β -krystobalitu [25]

Przemiana ta, zależnie od jego poprzedniej obróbki cieplnej, może zachodzić przy ogrzewaniu w zakresie temperatur pomiędzy 220°C a 272°C, przy ochładzaniu zaś pomiędzy 23°C a 198°C. Wykazuje więc znaczną histerezę.

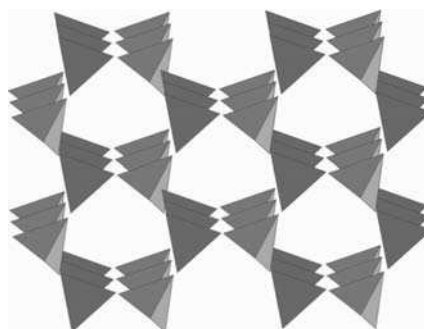
3.1.2.2. Trydymit

Jako jedyna odmiana kwarcu trydymit występuje w trzech postaciach, jako: wysoko-, średnio- i niskotemperaturowy. α -trydymit (odmiana wysokotemperaturowa) jest prostą strukturą heksagonalną (rys. 3.7). Czworosiściany (tetraedry) związane są wspólnymi jonami tlenu, tak że środki ciężkości obu jonów krzemu i jonu tlenu leżą na jednej prostej, zatem kąt wiązania Si–O–Si wynosi dokładnie 180°. Obydwa łączące się ze sobą wspólnym tlenem czworosiściany są ułożone względem siebie symetrycznie. Symetria ta występuje względem płaszczyzny przechodzącej przez środek ciężkości łączącego je jonu tlenu prostopadłe do prostej Si–O–Si.



Rys. 3.7. Struktura α -trydymitu [25]

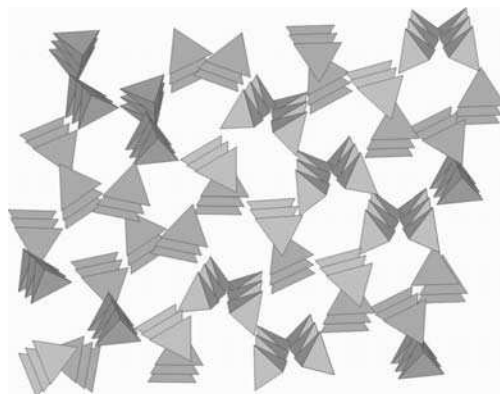
Kryształy trydymitu mają pokrój płytek sześciobocznych, heksagonalnych. W cienkich płytkach trydymit ma przeważnie kształt trójkątnego klina, stąd nazwa trydymit.



Rys. 3.8. Struktura β -trydymitu [25]

Struktura β -trydymitu (rys. 3.8) jest zniekształconą nieco strukturą odmiany wysokotemperaturowej α -trydymitu. Określona jest jako struktura rombowa lub pseudoheksagonalna.

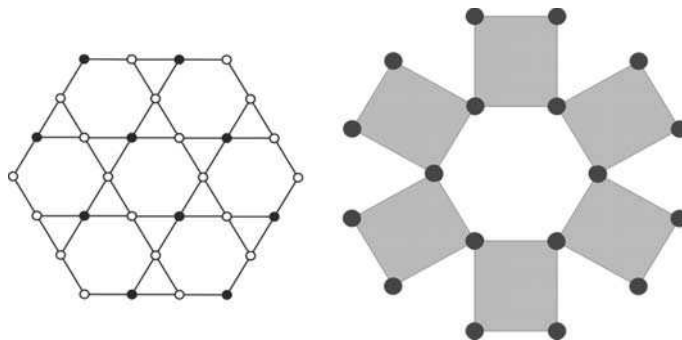
Struktura odmiany niskotemperaturowej γ -trydymitu jest określona jako struktura jednoskośna (rys. 3.9).



Rys. 3.9. Struktura γ -trydymitu [25]

3.1.2.3. Kwarc

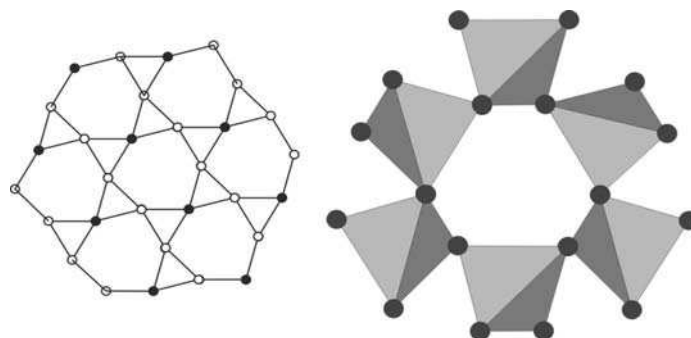
α -kwarc ma strukturę heksagonalną (rys. 3.10) należącą do klasy trapezoedru heksagonalnego. Dwa jony tlenu każdego czworościanu (tetraedru) leżą tu nieco niżej, dwa zaś nieco wyżej niż jon Si^{4+} w kierunku osi O–Z.



Rys. 3.10. Struktura α -kwarcu [22, 25]

Czworościany (tetraedry) układają się wokół osi śrubowej skręconej zawsze w tym samym kierunku. Istnieją więc lewe i prawe odmiany enancjotropowe α -kwarcu, w zależności od kierunku skręcania się grup $[\text{SiO}_4]$. Obrót wokół osi śrubowej o kąt 60° (oś sześciokątna) i przesunięcie (translacja) w dół tej osi (oś Z) o $1/3$ wysokości komórki jednostkowej wprowadza dany czworościan w położenie

identyczne. Kąt wiązania Si–O–Si w α -kwarcu wynosi około 150° (prawdopodobnie 156°).



Rys. 3.11. Struktura β -kwarcu [22, 25]

Struktura niskotemperaturowej odmiany β -kwarcu należy do klasy trapezoedru trygonalnego (rys. 3.11), posiada więc niższą symetrię. Niewiele różni się od struktury α -kwarcu. Kąt między wiązaniami Si–O–Si wynosi dokładnie 142° .

Odległość środków ciężkości jonów Si^{4+} i O^{2-} wynosi w danym czworościanie $1,61 \pm 0,03 \text{ \AA}$. Przy przemianie polimorficznej α - w β -kwarc występuje niewielkie przesunięcie się środków grup $[\text{SiO}_4]$ powodujące zagęszczenie sieci (gęstość α -kwarcu – 2,51, β -kwarc – 2,655) i obniżenie symetrii, bowiem oś sześciokątna przechodzi w trójkątną.

Przy tej przemianie nie zachodzi zmiana kierunku skręcania śruby czworościanów $[\text{SiO}_4]$. Dowodzi to bliskiego pokrewieństwa obu odmian. Jest to przemiana z przemieszczeniem i jest szczególnie łatwo odwracalna. Zachodzi w temperaturze około 573°C . Przy ogrzewaniu wynosi ona $573,3^\circ\text{C}$, a przy ochładzaniu – $572,4^\circ\text{C}$ z dużą szybkością. Można ją dość znacznie przegrzać i przechłodzić.

Zależność temperatury przejścia α - w β -kwarc od poprzedniej obróbki cieplnej nie jest specjalnie zaznaczona. Ciepło właściwe (entalpia) tej przemiany wynosi $7,8 \text{ [kcal/h]}$.

W punkcie przemiany można zauważyć nagły skok współczynnika załamania światła, ciężaru właściwego oraz współczynnika rozszerzalności cieplnej.

Przemiana z przebudową α -kwarcu w α -trydymit przebiega powoli i opornie. Zmiany objętościowe zachodzące wówczas są ogromne, wynoszą bowiem około 14 [%] (rys. 3.5).

Najistotniejszą przemianą z punktu widzenia odlewniczego, a więc zachowania się masy w formie podczas procesu zalewania i stygnięcia odlewu, jest przemiana β -kwarcu w α -kwarc. W punkcie przemiany można zauważyć nagłe zmiany gęstości i współczynnika rozszerzalności cieplnej [22, 39].

3.2. Naturalny materiał wiążący – bentonit

3.2.1. Woda w bentonicie

Zdolność bentonitu do pochłaniania wody i pęcznienia wynika ze specyficznej budowy pakietowej montmorylonitu wyróżniającej ten minerał spośród innych surowców ilastych.

Bentonity pod względem chemicznym są uwodnionymi glinokrzemianami. Woda znajdująca się w bentonicie podzielona została na trzy grupy [15]:

- wodę adsorbcyjną, której odmianą jest woda higroskopijna, przylegająca bezpośrednio do powierzchni cząstki gliny, tworzącą zorientowane błonki cieczy; utrata tej wody następuje w temperaturze około 100°C;
- wodę międzypakietową, która jest zróżnicowana pod względem konfiguracji i charakteru wiązań; zjawisko wnikania wody w przestrzenie międzypakietowe jest procesem odwracalnym; wysuszenie bentonitu w temperaturze nieniszczącej struktury montmorylonitu (100–160°C) zapewnia odtworzenie jego właściwości po ponownym nawilżeniu, podobnie jak utrata wody adsorbcyjnej; ma to znaczenie przy produkcji bentonitu w procesie suszenia;
- wodę sieciową, na którą składa się woda krystaliczna występująca w stosunku stechiometrycznym i woda strukturalna związana w postaci grup OH znajdujących się w sieci przestrzennej; utrata tej wody w zależności od pochodzenia bentonitu zachodzi w temperaturze 400–800°C, powodując rozpad sieci montmorylonitu, a tym samym nieodwracalną utratę zdolności wiązania masy formierskiej [15, 17].

Przy omawianiu charakterystycznych cech bentonitów podano rodzaje wody występujące w strukturze bentonitu oraz zakresy temperatur dehydratacji [17]. Istnieje duże zróżnicowanie tych charakterystycznych punktów temperaturowych w bentonitach różnego pochodzenia, a tym samym różna zdolność do rehydratacji, czyli ponownego wchłaniania utraconej wody i odzyskiwania pierwotnych zdolności wiązania ziarn piasku. Nieodwracalne zmiany wyrażają się przeważnie spadkiem wytrzymałości masy, ograniczając jej wielokrotne użycie do formowania. Zdolność do wielokrotnego użycia masy nazwano trwałością masy, która wiąże się bezpośrednio z odpornością na działanie wysokiej temperatury. Procentowa ilość masy, w której zaszły zmiany właściwości będzie tym większa, im wyższa jest temperatura i czas zalewania metalu. W praktyce im jest więcej cykli obiegowych masy w przyjętym czasie, tym szybsza jest degradacja jej właściwości. Polega to na tym, że aktywne lepiszcze przechodzi w nieaktywne wskutek nieodwracalnej dehydratacji. Trwałość masy ma znaczenie technologiczne i ekonomiczne. Masy o dużej trwałości wymagają mniejszych ilości surowców wyjściowych lub mniejszej częstotliwości zabiegu odświeżania, ale jednocześnie zbyt duża trwa-

łość, co wiąże się z zachowaniem wytrzymałości warstwy przylegającej do odlewu, może utrudniać wybijanie i oczyszczanie odlewów, pogarszając efektywność produkcji.

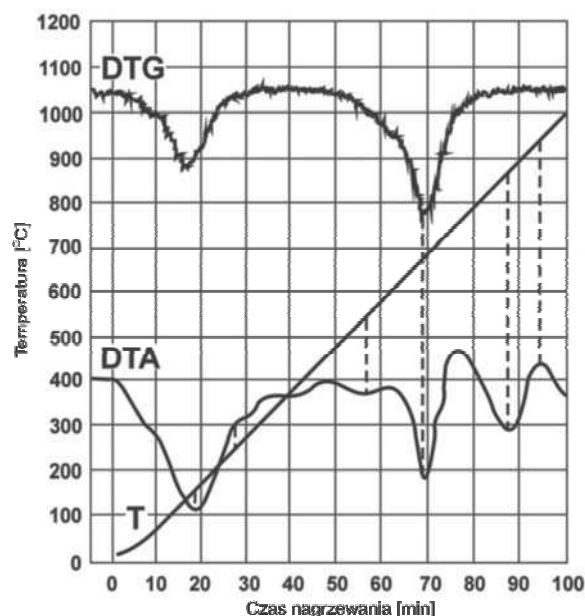
Trwałość masy określa się w rozmaity sposób i brak jest jednolitej znormalizowanej metody, niemniej jednak istota tych pomiarów jest wspólna, podobnie jak uzyskiwane wyniki. W Instytucie Odlewnictwa opracowano zmodyfikowaną metodę wg Hoffmana [20], która polega na wygrzewaniu przez dwie godziny tej samej masy formierskiej z badanym bentonitem, w temperaturach 100–500°C co 100°C i badaniu właściwości wytrzymałościowych masy ponownie nawilżanej, po każdym wygrzaniu. Badania wykonuje się w masie o składzie standardowym, wg normy PN-85/H-11003, tj. piasku wzorcowego – 93%, badanego bentonitu – 7% i wody – 3,5%. Na podstawie badań stwierdzono, że trwałą dehydratację bentonitu najlepiej odzwierciedlają pomiary wytrzymałości na rozciąganie w strefie przewilżonej i ten wskaźnik powinien być miernikiem odporności bentonitu na destrukcyjne działanie wysokich temperatur. Przyjęto, że utrata właściwości wiążących poniżej 400°C świadczy o niskiej trwałości bentonitu, między 400–500°C wskazuje na prawidłową trwałość występującą u większości bentonitów, a powyżej 500°C – trwałość wysoką.

Najlepszym udokumentowaniem zjawiska dehydratacji są pomiary derytograficzne, lecz takie badania przeprowadza się przeważnie w placówkach naukowych, głównie w celu identyfikacji poszczególnych minerałów na podstawie przemian zachodzących w czasie ogrzewania próbki. Przemiany rejestruje się w postaci wykresów, na których widoczne są charakterystyczne punkty związane z wydzielaniem bądź pochłanianiem ciepła, zjawiska endo- i egzotermiczne. Na rysunku 3.12 przedstawiono przykład termogramu bentonitu krajowego [40].

Z zagadnieniem trwałości termicznej bentonitu, a tym samym bentonitowej masy formierskiej wiąże się również zawartość gliny aktywnej w masie, której znajomość jest nieodzowna m.in. przy odświeżaniu masy obiegowej. Wpływ wysokich temperatur na masę formierską w pobliżu ścianek odlewu powoduje nie tylko przypalenie bentonitu lub zniszczenie struktury montmorylonitu, ale także przyczynia się do deaktywacji bentonitów, zwłaszcza sodowanych, w sąsiadujących warstwach masy. Proces ten wiąże się prawdopodobnie z oddziaływaniem produktów rozpadu pyłu węglowego i innych domieszek (NH_3 , SO_2 i inne) i wytworzeniem się soli, które niekorzystnie wpływają na zdolności wiążące bentonitu [2]. Deaktywacji bentonitu sprzyja obecność w masie obiegowej wszelkich mas z żywicami syntetycznymi, mas ze szkłem wodnym obok pyłu węglowego. Ten problem jest związany z racjonalną gospodarką przy obiegu masy używanej.

Istnieje wiele metod oznaczania zawartości gliny aktywnej. Najbardziej rozpowszechnioną metodą jest absorpcja błękitu metylenowego. Szwajcarska firma G. Fischera oferuje laboratoriom odlewniczym specjalny zestaw prostych przy-

rzędów i komplet odczynników chemicznych przeznaczonych do oznaczania gliny aktywnej. Znajomość zawartości gliny aktywnej pozwala bardzo dokładnie regulować odświeżanie masy obiegowej, a zwłaszcza dozowanie świeżego bentonitu, co ma znaczenie zarówno technologiczne z punktu widzenia utrzymania stałych parametrów jakościowych masy obiegowej, jak i ekonomiczne, wynikające z oszczędności zużycia materiałów.



Rys. 3.12. Termogram bentonitu krajowego wykonany na derywatografie węgierskim [17]: T – temperatura, DTG – wykres różniczkowy ubytku masy, DTA – analiza różnicowa

3.2.2. Kryteria oceny jakościowej bentonitu

Istnieje bardzo wiele metod badania właściwości zarówno bentonitu, jak i mas formierskich z tym lepszem. Dla miarodajnej i trafnej oceny bada się zwykle kilka parametrów, które stanowią niezbędne minimum, aby wydać ocenę gwarantującą otrzymanie odlewów bez wad.

Dobór metod badawczych lub kontrolnych zależy od rodzaju produkowanych odlewów, od technologii i warunków formowania, a także od indywidualnego poziomu wyposażenia technicznego odlewni i wreszcie od wyposażenia laboratorium.

Dokumentem prawnym regulującym te zagadnienia jest Polska Norma pt. „Odlewnicze materiały formierskie – Bentonit odlewniczy”, nr PN-85/H-11003, obowiązująca od 1 kwietnia 1986 roku.

Przedmiotem normy jest bentonit odlewniczy stosowany jako lepiszcze do odlewniczych mas formierskich i rdzeniowych, obejmuje kryteria oceny dotyczące czystego bentonitu oraz w kompozycji z piaskiem i wodą, czyli w masie formierskiej. W zależności od wymaganych właściwości norma dzieli bentonit stosowany w kraju na trzy gatunki. Gatunek I odnosi się do bentonitu importowanego, natomiast II i III do bentonitu krajowego opartego na surowcu pochodzenia karbońskiego wg BN-82/0567-01. W aktualnej sytuacji gospodarczej, wolnym rynku we wszystkich dziedzinach gospodarczych i przy wzroście zapotrzebowania odlewnictwa na bentonit o wysokiej jakości, kryteria oceny i wymagania techniczne mogą być akceptowane wyłącznie dla gatunku I. Produkcja bentonitu na bazie wyłącznie bentonitu karbońskiego zanika. W tej sytuacji przewiduje się, że w niedługim czasie norma na bentonit powinna być zmieniona. Przewiduje ona kontrolę następujących parametrów:

- **zawartość montmorylonitu w %** – określa się wyłącznie dla gatunku I na poziomie minimum 75%; oznaczenie przeprowadza się metodą adsorpcji błękitu metylenowego głównie w celach rozjemczych, gdyż tylko nieliczne odlewnie krajowe wykonują to oznaczenie zgodnie z normą BN-77/4024-16,
- **zawartość wody w %** – przyjęto dla wszystkich gatunków maksymalnie 6%; jest to wartość zaniżona i raczej nieosiągalna zwłaszcza w odniesieniu do bentonitu wysokiej jakości, gdyż jego struktura zawiera naturalną wilgotność w przestrzeniach międzypakietowych montmorylonitu, a ponadto charakteryzuje się higroskopijnością; w normach zagranicznych zawartość wody w bentonicie określa się w granicach 10–12%; oznaczenie wykonuje się według PN-91/11071; wg tej samej normy oznacza się zawartość wody w masie formierskiej,
- **zawartość węglanów w %** – określa się w przeliczeniu na CaCO_3 według BN-70/4024-15; dopuszcza się w bentonicie maksymalnie 5% węglanów, co zgodne jest z normami światowymi; oznaczenie wykonuje się metodą Scheiblera,
- **analiza sitowa w %** – dotyczy wszystkich trzech gatunków bentonitu na tym samym poziomie, tj. odsiew na sicie 0,16 mm maksymalnie 2%, a na sicie 0,056 mm maksymalnie 20%, analizę przeprowadza się wg PN-83/H-11077; zbyt gruby przemiał bentonitu obniża założoną technologicznie wytrzymałość masy syntetycznej,
- **wskaźnik pęcznienia w cm^3** – im wyższa wartość wskaźnika, tym lepsze właściwości bentonitu; wskaźnik pęcznienia W_p powyżej 10 cm^3 świadczy o tym, że bentonit był aktywowany chemicznie; oznaczenie wykonuje się zgodnie z opisem w normie; metoda została zaadaptowana z instrukcji CIATF (Międzynarodowa Komisja Glin Wiążących), która zaleca stosowanie wielu metod badawczych dotyczących bentonitu w celu ujednolicenia ich w różnych krajach i uzyskania porównywalności ocen,

- **wytrzymałość na ściskanie w stanie wilgotnym w MPa** – oznaczenie wykonuje się wg PN-80/H-11073 w warunkach standardowych, tj. z użyciem piasku wzorcowego (gatunek A wg PN-88/H-11004 ze złoża w Grudzeniu Lesie), w ilości 93%, badanego bentonitu 7% i 3,5% wody; w masie formierskiej o podanym składzie wytrzymałość powinna wynosić dla gatunku I powyżej 0,07 MPa; jest to wskaźnik bardzo ważny ze względu na zużycie bentonitu i spełnienie podstawowych wymagań,
- **osypliwość w %** – wskaźnik który decyduje o jakości powierzchni odlewów pod względem zapiaszczeń i zaproszeń; oznaczenie wykonuje się na masie standardowej wg metody podanej w normie BN-77/4024-02; norma na bentonit odlewniczy dla gatunków II i III dopuszcza maksymalnie 5% osypliwości, nie limitując tej wielkości dla gatunku I, gdyż w normach zagranicznych nie oznacza się tego parametru [17].

3.3. Zachowanie się bentonitów w wysokich temperaturach

Po dodaniu wody do gliny można stwierdzić, że odległość pomiędzy dwoma sąsiednimi pakietami rośnie, czyli zachodzi pęcznienie gliny. Natomiast przy ogrzaniu do temperatury umiarkowanej następuje zmniejszenie tej odległości.

Zachowanie się materiałów formierskich w wysokich temperaturach rozpatrywane jest pod kątem rozszerzalności masy formierskiej, a co za tym idzie ruchem ścianek formy i możliwością powstawania wad.

Do końca lat 50. [26] twierdzono, że zachowanie się rozszerzalności formy może być dokładnie powiązane z rozszerzalnością piasku formierskiego. Wykonano wiele badań potwierdzających tę teorię. Przeprowadzając badania, zmieniano ośnoję masy formierskiej od piasków cyrkonowych, poprzez oliwin, do piasków kwarcowych. Na podstawie otrzymanych wyników zaproponowano koncepcję modelu rozszerzalności formy opartej na wartości współczynnika liniowej rozszerzalności piasków, określonego przez test swobodnej rozszerzalności liniowej na dylatometrze.

Wobec tego w następnych pracach dotyczących założonego modelu używano podstawowych piasków formierskich o szeroko zmiennej wartości współczynnika rozszerzalności cieplnej, przy równoczesnym zachowaniu zawartości bentonitu i wody w masach bazujących na tych piaskach, na stałym poziomie.

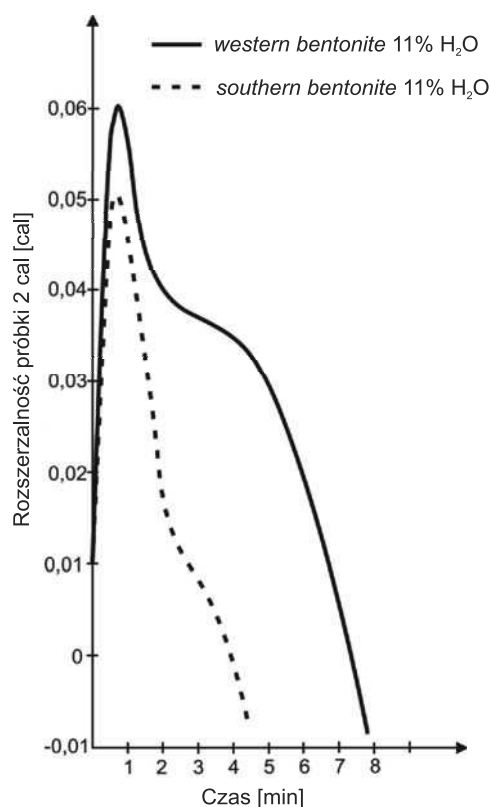
Dopiero późniejsze prace dotyczące wpływu typu bentonitu jego zawartości w masie pozwoliły na zaproponowanie połączenia efektów pochodzących od rozszerzalności cieplnej piasków i od udziału bentonitu w mechanizmie rozszerzalności masy formierskiej.

W pracy [26] opisano badania mające na celu znalezienie optymalnej zawartości bentonitu, przy której wartość rozszerzalności masy byłaby najmniejsza.

Minimalną rozszerzalność osiągnęła masa formierska zawierająca około 7% bentonitu, przy czym nie znaleziono prostej korelacji pomiędzy rozszerzalnością masy a ilością dodanego bentonitu.

Zjawisko dużej rozszerzalności masy przy wysokiej zawartości procentowej bentonitu należy rozważyć pod kątem rozszerzalności cieplnej podstawowych jej składników.

W celu wyjaśnienia zachowania się bentonitu i wody w wysokich temperaturach przeprowadzono badania dylatometryczne mieszanin dwóch składników. Do badań zastosowano dwa rodzaje bentonitu: bentonit zachodni (*western bentonite*), bentonit wschodni (*southern bentonite*), przy zawartości wody odpowiednio 11% i 15%. Próby przeprowadzono w temperaturze 945°C na próbkach znormalizowanych. Wyniki przedstawiono na wykresie (rys. 3.13).



Rys. 3.13. Rozszerzalność mieszaniny wodno-glinowej w temp. 945°C [26]

Krzywa rozszerzalności mieszaniny odzwierciedla kombinację reakcji fizycznych i chemicznych, takich jak: wrzenie wody, pęcznienie, utrata wody związanej (krystalicznej), chemiczny rozkład bentonitu.

W przypadku stosowania mas z wysoką zawartością procentową (wagową) bentonitu, więc i jego wysoką zawartością objętościową, bardzo ważne staje się poznanie jego rozszerzalności. Bentonit wcześniej niż piasek rozszerza się, a następnie ulega spiekaniu. Przy wysokim udziale objętościowym bentonitu, kiedy otacza on poszczególne ziarna kwarcu, pojedyncze cząstki będą wykazywały najpierw rozszerzalność typu gliny, a dopiero potem – rozszerzalność krzemu.

Obliczono teoretyczną krzywą rozszerzalności masy zawierającej 15% wagowych bentonitu (co daje około 25% objętościowych masie) – bentonit zachodni. Krzywą określano przez dodanie $\frac{3}{4}$ rozszerzalności piasku kwarcowego do $\frac{1}{4}$ rozszerzalności bentonitu (w temp. 945°C) – rys. 3.13.

Nawiązując do badań omawianych wcześniej, określających taką zawartość bentonitu, przy której rozszerzalność masy jest minimalna, można stwierdzić, że powyżej tej zawartości wpływ gliny na rozszerzalność masy zaczyna dominować. Takie zachowanie się bentonitu jest przeciwieństwem teorii, iż większa ilość gliny zmniejsza rozszerzalność masy. Zmniejszenie rozszerzalności masy przeważa tylko w przypadku stosowania mniejszej ilości bentonitu niż ta, która zapewnia minimalną rozszerzalność [26].

3.4. Naprężenia w masach formierskich

Ciekły metal, wpływając do wnęki formy, oddaje ciepło masie formierskiej, a w największym stopniu warstwom leżącym w bezpośrednim sąsiedztwie metalu. Podniesienie temperatury powoduje zmianę własności masy dzięki przemianom zachodzącym w poszczególnych jej składnikach poprzez zmianę jej objętości, a tym samym powstanie naprężeń w formie. Dowolne jednostki powierzchni wnęki formy znajdują się w stanie naprężeń powstałych w wyniku warstwowego rozkładu temperatur pociągającego za sobą różny stopień zmian objętościowych masy formierskiej.

W formie odlewniczej ogrzanej przez ciekły metal pojawiają się naprężenia ściskające powstające w wyniku rozszerzalności cieplnej masy formierskiej. Dowolne jednostki powierzchni wnęki formy są w stanie naprężenia, ponieważ naciskane są z boków, a jednocześnie spoistość masy przeciwdziała temu. Naprężenia w cienkich warstwach masy są stosunkowo niskie, jeżeli masa może się rozszerzać bez przeszkód. Silne jednostronne ogrzewanie, wskutek złego przewodnictwa ciepła, powoduje powstawanie gradientu temperatur oraz silnych naprężeń. Powstają przez dodatkowo przełomowe naprężenia skierowane prostopadle do powierzchni formy tak, że masa może spaść do ciekłego metalu.

W praktyce nie ma takich form odlewniczych, których powierzchniowe warstwy mogłyby się bez przeszkód rozszerzyć. Głębsze, zimniejsze warstwy podtrzymują

zewewnętrzne warstwy (cieplejsze), w których powstają naprężenia (zjawiska dylatacyjne piasku). Najczęściej rozszerzalność zewnętrznej (cieplejszej) warstwy masy jest częściowo lub całkowicie hamowana. Przy częściowym hamowaniu zewnętrzna warstwa może się nieznacznie rozszerzyć, ponieważ masa formierska jest w pewnym stopniu elastyczna, co zapewnia jej płynność.

Największe naprężenia powstają przy hamowaniu rozszerzalności. Można więc stwierdzić, iż wielkość naprężeń masy formierskiej zależy od kształtu formy. Im bardziej hamowana jest rozszerzalność masy, tym większe występują naprężenia. Nagłe zwiększenie swobodnej rozszerzalności, np. przez oderwanie się zewnętrznej warstwy masy od warstw głębszych, powoduje powstanie łusek, co z kolei sprzyja powstawaniu wad odlewów.

Powstawanie naprężeń ściskających w formach, po zalaniu ich ciekłym metalem, jest poważnym utrudnieniem w otrzymywaniu odlewów „zdrowych”, czyli bez wad.

Podczas krzepnięcia metalu obserwowane jest zjawisko wzrostu jego objętości, w trakcie przechodzenia ze stanu ciekłego w stan stały oraz skurcz odlewniczy w stanie stałym, powodujące powstawanie deformacji odlewów poprzez deformację wnęki formy [38, 39, 52].

3.5. Wpływ zanieczyszczeń na właściwości bentonitu surowego

Naturalny bentonit sodowy nie jest substancją chemicznie obojętną i w kontakcie z pewnymi związkami chemicznymi, w trakcie uwadniania jak i po, jest podatny na degradację. Chemikalia mogą niekorzystnie wpływać na bentonit sodowy na cztery sposoby:

- **Rozpuszczanie ilu.** Silnie stężone roztwory kwasów i zasad mogą rozpuszczać tlenek glinu z warstwy glinotlenowej montmorillonitu. Mogą przez to zmienić budowę fizyczną ilu i wpłynąć niekorzystnie na jego funkcjonowanie jako bariery hydraulicznej.
- **Wymiana jonów sodu w przestrzeniach międzypakietowych.** Wymienne kationy sodowe w bentonicie naturalnym mogą łatwo zostać wymienione na kationy obecne w roztworze. Obecność jonów sodu w przestrzeniach międzypakietowych umożliwia olbrzymie pęcznienie bentonitu. Zastąpienie sodu innymi kationami wielowartościowymi w znacznym stopniu obniża pęcznienie. Siły przyciągania jonowo-elektrostatycznego pomiędzy ujemnie naładowanymi powierzchniami pakietów a znajdującymi się pomiędzy nimi jonami są większe dla kationów wielowartościowych niż dla jednowartościowego jonu sodu, przez co trudniej jest wejść cząsteczkom wody pomiędzy pakiety. Obniżenie zdolności pęcznienia zazwyczaj odpowiada istotnemu zmniejszeniu skuteczności działania bentonitu jako bariery hydraulicznej.

- **Adsorpcja zanieczyszczeń organicznych.** W systemach ił/woda obecność związków organicznych (w tym większości węglowodorów i ich chlorowco-pochodnych) utrudnia tworzenie się spolaryzowanych warstw molekuł wody. To powoduje powstanie pęknięć skurczowych i makroporów, które zmniejszają sprawność hydrauliczną bentonitu. Reakcja pojawia się jako funkcja rozpuszczalności, stężenia i czasu ekspozycji zanieczyszczeń organicznych obecnych w roztworze. Dla wielu substancji organicznych te niekorzystne zjawiska pojawiają się tylko w przypadku ich wysokich stężeń.
- **„Współzawodnictwo” jonów.** Jeżeli w oddziałującym na bentonit roztworze wodnym występuje wysokie stężenie jonów (wapnia, potasu, magnezu, azotu, chlorków, fosforanów), pęcznienie bentonitu może znacznie zmaleć, ponieważ sąsiednie otaczające jon cząsteczki wody dążą do reorientacji swojej dwubiegunowości w kierunku jonów tak, że nie są one już właściwie zorientowane dla utworzenia silnych wiązań z powierzchnią iłu.

Rozmiary, w jakich ten mechanizm może oddziaływać na bentonit zależą w zasadzie od rodzaju i stężenia substancji chemicznej i czasu ekspozycji. Inne zmienne dotyczą ogólnej jakości iłu (zwłaszcza składu kompleksu sorpcyjnego oraz wielkości i pochodzenia ładunku: z warstwy oktaedrycznej lub tetraedrycznej), jak również temperatury układu ił/zanieczyszczenia.

4. WADY ODLEWÓW

Ilość wad odlewniczych powodowanych przez materiały formierskie jest dość licznie reprezentowana w ogólnej liczbie wad, a największy ich udział występuje przy odlewaniu do form wilgotnych wykonywanych z mas syntetycznych. Waga problemu jest tym większa, że udział mas syntetycznych z bentonitem jest najwyższy w produkcji odlewów.

Typowymi wadami odlewniczymi występującymi przede wszystkim w masach bentonitowych są:

- strupy, żyłki i blizny,
- zapiaszczenia i zaproszenia.

Oczywiście nie wyklucza się występowania innych wad na powierzchniach odlewów, lecz te wymienione są charakterystyczne dla mas syntetycznych [63]. Wady podzielono na dwie grupy ze względu na wspólne przyczyny ich powstawania.

Strupy – nieregularne płaskie narośla na powierzchni odlewu o poszarpanych ściankach, które można usunąć przez odcięcie od odlewu; występują głównie w formach z mas bentonitowych zalewanych na wilgotno; w zależności od usytuowania rozróżnia się strupy dolnej i górnej połówki formy, a w zależności od warunków powstawania strupy stałe, swobodne i „latające”. Powodem powstawania strupów są następujące czynniki [17]:

- tworzenie się strefy kondensacji wody w napromieniowanej górnej części formy,
- dylatacja osnowy kwarcowej w masie formierskiej oraz powstające z tego powodu naprężenia,
- nadmierna wilgotność masy,
- nieodpowiedni skład masy,
- niska wytrzymałość masy w stanie wilgotnym.

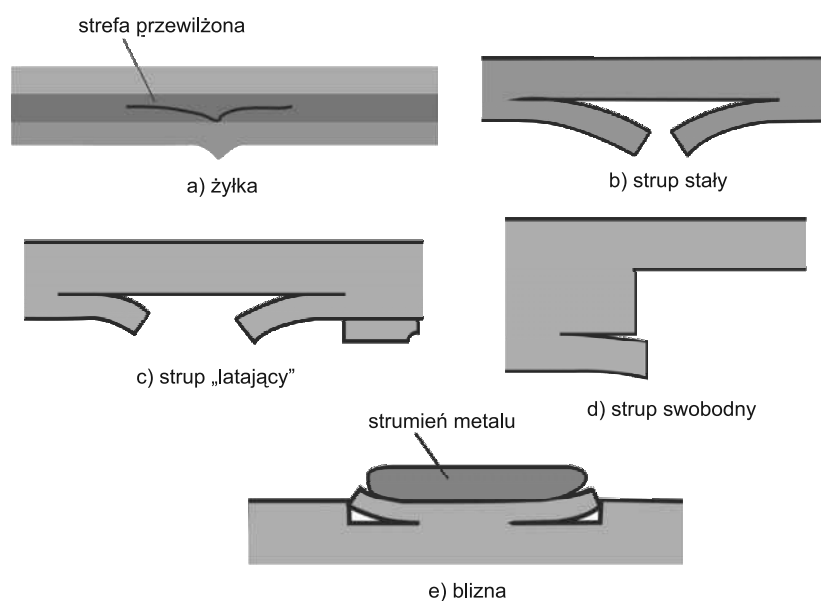
Blizny – płytkie, dość długie i rozgałęzione zagłębienie na powierzchni odlewu charakteryzujące się gładkimi ściankami o łagodnym spadku na głębokość 5 mm, tworzące na dnie załamanie. Przyczyny powstawania wady podobne jak przy strupach.

Żyłki – niskie chropowate narośla na powierzchni odlewu o wyglądzie przypominającym żyły; występują często w sąsiedztwie naroży, pojawiają się w tych samych odlewach, które mają strupy i blizny. Przyczyny i mechanizm powstawania tych wad podobne jak przy strupach.

Na rysunku 4.1 przedstawiono schematycznie kształt i tworzenie się opisanych wyżej wad, które są najbardziej kłopotliwe dla wszystkich odbiorców odle-

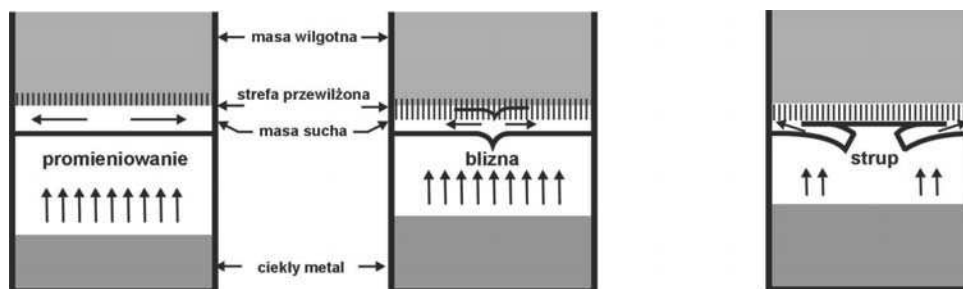
wów. Tworzą się one w pierwszym momencie po wpłynięciu ciekłego metalu do formy, a jego temperatura oddziałuje na cienką powierzchniową warstwę wilgotnej formy. Zachodzi wtedy szereg zjawisk, m.in.:

- parowanie wilgoci zawartej w masie, jej przemieszczanie się i powstanie strefy przewilżonej, zwanej też strefą kondensacji,
- rozszerzalność ziarn kwarcu związana z przemianami polimorficznymi,
- zmiany dylatometryczne lepiszcza bentonitowego,
- nadmierne wydzielanie się gazów z rozkładu domieszek organicznych i nadmiaru wody w masie.



Rys. 4.1. Mechanizm tworzenia się wad typu strup [17]

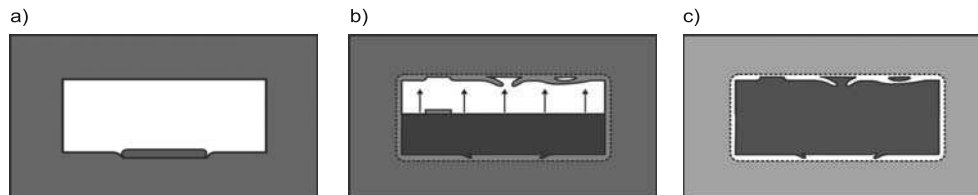
Zjawisko powstawania strefy przewilżonej wyjaśnia rys. 4.2.



Rys. 4.2. Mechanizm powstawania strefy przewilżonej i wad spowodowanych promieniowaniem cieplnym metalu [17]

Para wodna z nagrzanej warstewki powierzchniowej pod działaniem wytworzonego ciśnienia i wzrastającej temperatury przemieszcza się w głąb formy kondensując się w chłodniejszych jej partiach. Wskutek nadmiaru wilgotności powstaje warstwa zwana strefą przewilżoną lub kondensacji, która jest najsłabszym miejscem formy pod względem wytrzymałościowym. Z kolei niskie przewodnictwo cieplne masy formierskiej powoduje, że nagrzewa się tylko cienka warstwa masy, za nią znajduje się mniej nagrzana, która nie rozszerza się w przeciwieństwie do silnie nagrzanej zewnętrznej warstewki o grubości około 3 mm, gwałtownie wysychającej. Kiedy rozszerzalność kwarcu zawartego w piasku tworzącym osnowę masy przewyższy wytrzymałość w tej strefie, powstałe naprężenia powodują oddzielenie się suchej warstwy od reszty formy. Dodatkowym czynnikiem sprzyjającym oderwaniu się wysuszonej skorupy jest ciśnienie przegrzanej pary wodnej. Oddzielona skorupa na ogół pęka w chwili dotknięcia jej przez metal, który przedostaje się przez to pęknięcie. Typowym, ale nie jedynym miejscem powstawania strupów jest górna powierzchnia formy. Na rysunku 4.3 przedstawiono kolejne fazy wypełniania wnętrza formy metalem i tworzenia się wad opisanych powyżej [17].

Naprężenia powstające w czasie tworzenia się wad typu strup, żyłki i blizny wywołują zmiany objętościowe kwarcu wynikające z przemian strukturalnych przy przejściu kwarcu z fazy α w fazę β .



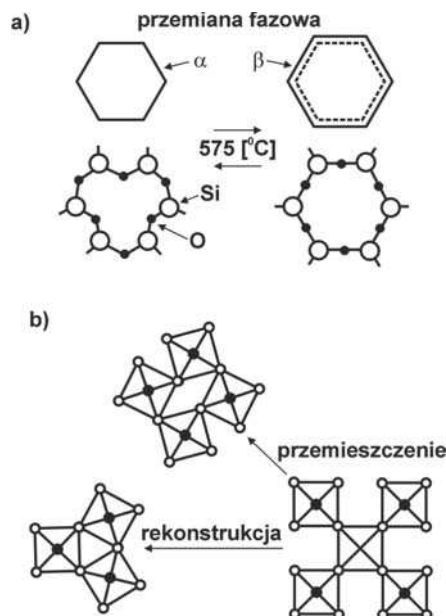
Rys. 4.3. Schemat tworzenia się wad typu strup w rzeczywistej formie z wilgotnej masy bentonitowej [17]: a) metal wpływa do wnętrza formy, na brzegach strugi tworzą się blizny, b) wnęka formy częściowo wypełniona metalem, napromieniowanie górnej powierzchni, zmiany dylatacyjne, c) forma wypełniona metalem, wady strup i blizna (----- strefa przewilżona)

Łączne zmiany wymiarowe w kwarcu obejmują trzy etapy:

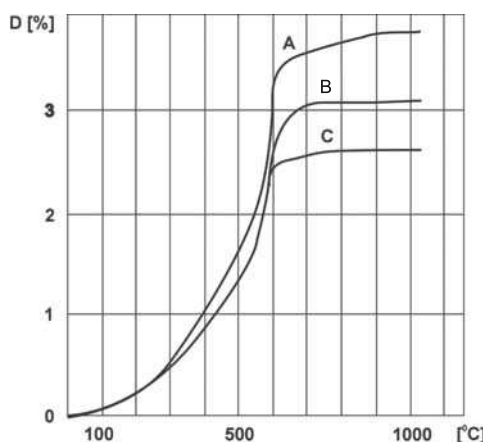
- do temperatury 573°C rozszerzalność przebiega liniowo;
- potem następuje rozszerzanie izotermiczne na skutek reakcji przemieszczania;
- w końcu kwarc β przy dalszym ogrzewaniu ulega niewielkiemu skurczowi.

Całkowita rozszerzalność liniowa kwarcu wynosi około 1,3–1,5%. Przemiany strukturalne krzemionki ilustruje przekonywująco rys. 4.4.

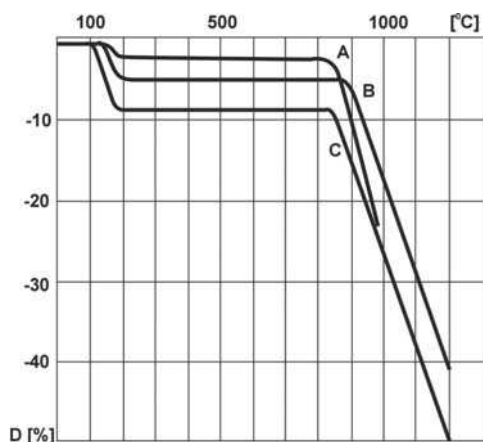
Na rysunkach 4.5 i 4.6 przedstawiono krzywe dylatacji wybranych piasków stosowanych w odlewniach krajowych oraz krzywe dylatacji bentonitów.



Rys. 4.4. Przemiana strukturalna kwarcu [17]: a) przejście, b) przemiana przemieszczeniowa i rekonstrukcyjna kwarcu α w β



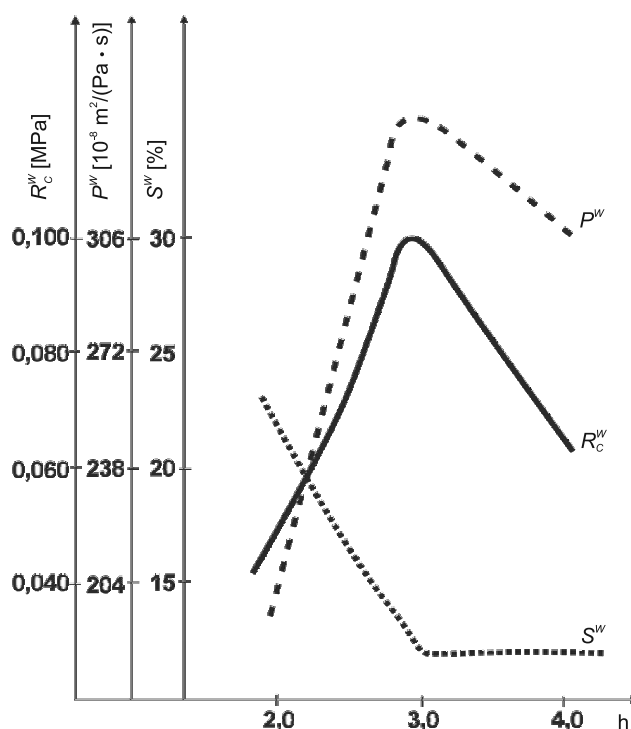
Rys. 4.5. Krzywe dylatacji piasków [17]:
A – Zębice, B – Bukowno, C – Krzeszów



Rys. 4.6. Krzywe dylatacji bentonitów [17]:
A – karboński, B – jugosłowiański Bentomak, C – Wyoming

Opisane powyżej zjawiska zachodzą podczas zalewania formy i jeśli czas zalewania jest wydłużony wskutek źle skonstruowanego układu wlewowego lub innych przyczyn, to istnieje duże prawdopodobieństwo powstania tych wad nie tylko na odlewach dużych o płaskich powierzchniach. Istotną sprawą jest

więc dobór odpowiedniego składu masy i określenie czasu zalewania formy, co należy do technologów. Skład masy formierskiej w takim przypadku, gdzie mogą wystąpić strupy, powinien zawierać dobry jakościowo bentonit i specjalne dodatki przeciwdziałające szybkiemu odprowadzaniu wody z powierzchni formy, co opóźnia wytworzenie się strefy przewilżonej lub w ogóle uniemożliwia jej powstanie. Pod pojęciem „dobry jakościowo” bentonit rozumie się przede wszystkim bentonit sodowy, który znacznie wolniej odprowadza wodę niż wapniowy i rzadziej powoduje wady typu strupy, choć praktyka dowodzi, że przy niekorzystnym układzie różnych czynników każdy bentonit może spowodować te wady. Doświadczenie uczy także, że najważniejszym czynnikiem jest optymalizacja składu masy polegająca na uzyskaniu najlepszych parametrów jakościowych przy jak najniższej zawartości wody w masie. Na rysunku 4.7 przedstawiono wpływ zawartości wody na podstawowe parametry masy formierskiej z bentonitem jugosłowiańskim. Należy tu także zwrócić uwagę, że masy bentonitowe charakteryzują się wyjątkowo dużą wrażliwością na nawilżenie bez względu na jakość bentonitu. Zawartość wody stanowi niejako podstawowy element regulacji przy stałych właściwościach surowców wyjściowych w masach syntetycznych [17].



Rys. 4.7. Krzywe właściwości technologicznych masy formierskiej o zawartości 7% bentonitu Bentomak [17]

W podsumowaniu należy stwierdzić, że dotychczasowe metody doboru składu masy formierskiej zapewniają jedynie optymalne własności formierskie, nie uwzględniając zjawisk zachodzących w rzeczywistych warunkach pracy formy odlewniczej podczas operacji zalewania i krzepnięcia metalu w formie. W większości przypadków konsekwencją tego jest brak przeciwdziałania powstawaniu powierzchniowych wad odlewniczych już na etapie doboru masy i wykonywania formy odlewniczej.

Zjawiska rozszerzalności występujące w masie bentonitowej nie można wyjaśniać wyłącznie na podstawie przemian kwarcu, bowiem w masie formierskiej należy dodatkowo wziąć pod uwagę wpływ ziarnistości piasku, stopnia zagęszczenia masy, obecności lepiszcza i konstrukcji formy na rozszerzalność tego układu. Wraz ze wzrostem zagęszczenia zmniejsza się wielkość pustych przestrzeni między ziarnami, co utrudnia poślizg między nimi i pogarsza podatność formy. Dodatkowym elementem usztywniającym układ masy jest lepiszcze.

W miarę nagrzewania, wobec niewielkiej plastyczności wysuszonej warstwy i braku poślizgu, wytwarzają się wysokie naprężenia, które prowadzą do pęknięć tej warstwy. Tym tłumaczy się tendencje do występowania strupów i pęknięć formy przy wysokim stopniu zagęszczania formy.

Z kolei bentonit w układzie wodno-glinowym w czasie nagrzewania charakteryzuje się znaczną kurczliwością wynikającą z utraty wody. Może to w pewnym stopniu kompensować rozszerzalność osnowy masy, dlatego niekiedy stosuje się zwiększone dawki bentonitu, aby przeciwdziałać występowaniu strupów. Nie jest to słuszna droga, gdyż w ten sposób pogarsza się przepuszczalność masy oraz płynność. Znaczny skurcz bentonitu występuje dopiero w temperaturze 850°C, co ma korzystny wpływ na rozkruszanie się masy w czasie wybijania odlewów.

Opracowanie jednolitej metodologii doboru składu masy formierskiej, uwzględniającej zarówno własności formierskie, jak i zjawiska zachodzące w masie w podwyższonej temperaturze (rzeczywiste warunki pracy formy), jest niezbędne w celu prawidłowego doboru technologii otrzymywania odlewów.

5. TEZY, CEL I ZAKRES PRACY

5.1. Tezy pracy

Znakomita większość badań właściwości masy formierskiej dotyczy jej przydatności do formowania, natomiast zachowanie się jej w warunkach rzeczywistych, czyli w podwyższonych temperaturach, sprawdza się, co wynika z obserwacji efektów końcowych, czyli gotowych odlewów. Dopiero wówczas wprowadza się zmiany składu, uwzględniając wady i przyczyny ich występowania w konkretnym odlewie. Dobór składu masy odbywa się, zazwyczaj na podstawie skomplikowanych wielowykresowych diagramów (rys. 5.1) [38, 39], które sporządza się prowadząc badania podstawowych właściwości wytrzymałościowych i technologicznych.

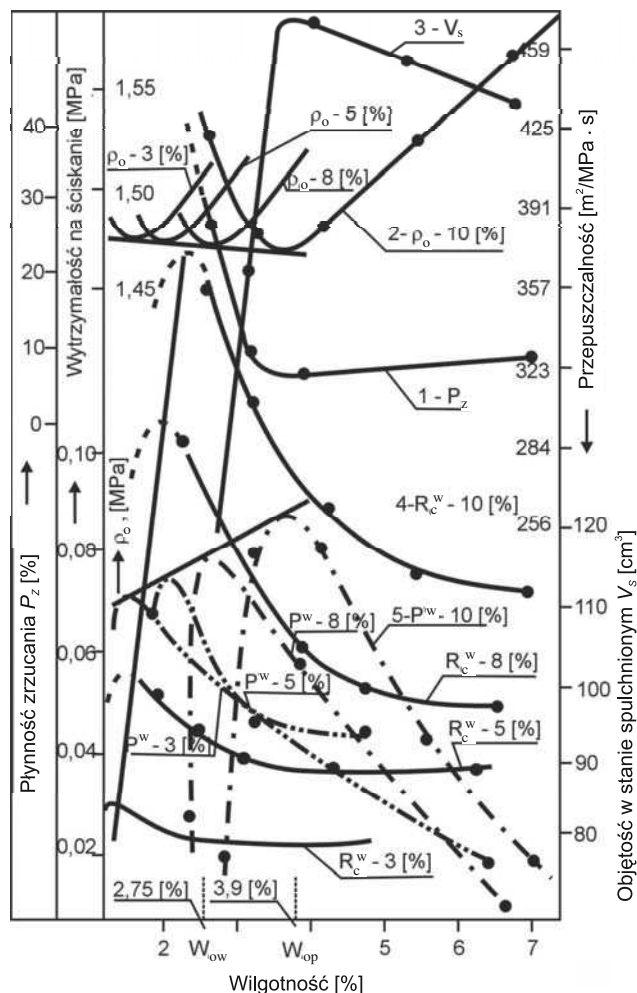
Przemiany polimorficzne zachodzące w osnowie masy formierskiej pod wpływem temperatury zaburzają prawidłowe krzepnięcie odlewu w formie poprzez hamowanie skurczu metalu, co prowadzi do powstania naprężeń wewnętrznych. Powodują one również powstawanie powierzchniowych wad odlewniczych.

W literaturze nie ma przykładów kompleksowych badań dotyczących wpływu przemian polimorficznych kwarcu na zachowanie się masy formierskiej w warunkach pracy formy.

Mechanizm powstawania wad pochodzących od masy formierskiej jest związany bezpośrednio ze zjawiskami zachodzącymi w niej pod wpływem temperatury.

Analiza zrozumienia przemian polimorficznych zachodzących w piasku kwarcowym stanowi więc istotny czynnik wpływający bezpośrednio na warunki wykonywania odlewów.

Możliwość doboru składu masy z uwzględnieniem nie tylko właściwości formierskich – technologicznych, ale również właściwości użytkowych, a więc tych, które decydują o zachowaniu się masy w kontakcie z ciekłym metalem, pozwoli uniknąć niepożądanych efektów, co wpłynie bezpośrednio na efekty ekonomiczne wykonywania odlewów.



Rys. 5.1. Wpływ wilgotności na podstawowe właściwości masy formierskiej [39]

5.2. Cel i zakres pracy

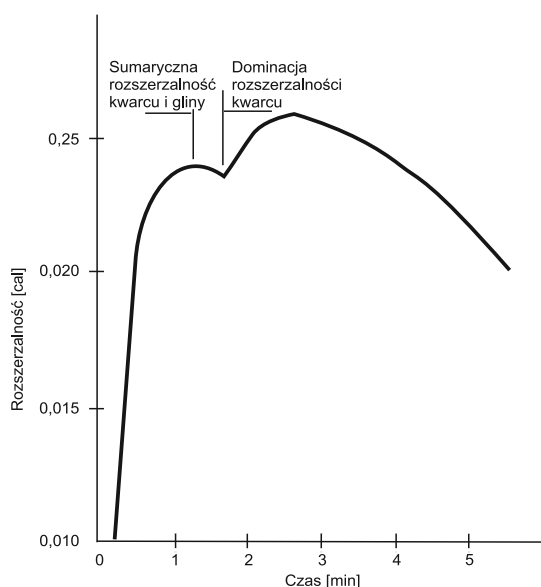
Podstawowym celem pracy jest wyjaśnienie zjawisk zachodzących w syntetycznej masie formierskiej, w rzeczywistych warunkach pracy, czyli w wysokich temperaturach, jakie panują w formie w trakcie procesu wypełniania jej ciekłym metalem podczas przepływu strumienia ciepła od krzepnącego metalu do otoczenia.

Opracowanie jednolitej metodologii doboru składu masy formierskiej, uwzględniającej zarówno własności formierskie, jak i zjawiska zachodzące w ma-

sie w podwyższonej temperaturze (rzeczywiste warunki pracy formy) jest niezbędnym działaniem dla prawidłowego doboru technologii otrzymywania odlewów.

Do najważniejszych z nich zaliczamy zjawisko przemiany polimorficznej kwarcu (krzemianów) będącego, jak wiadomo, podstawowym składnikiem syntetycznej masy formierskiej, zwanym również osnową masy. Polimorfizm oznacza wielopostaciowość. Jest to zjawisko występowania związku chemicznego o takim samym składzie chemicznym w wielu różnych strukturach krystalicznych. Polimorfizm pierwiastków nazywamy alotropią. W rozumieniu termodynamicznym różne formy krystaliczne związku to różne fazy tego związku i dlatego przejście od jednej struktury do drugiej będzie przemianą fazową [25]. Przebudowa struktury kwarcu podczas procesu nagrzewania masy prowadzi do zmian dylatometrycznych, i to zarówno liniowych, jak i objętościowych. Te z kolei powodują powstawanie naprężeń w formie, co w rezultacie skutkuje wadami odlewniczymi, więc najczęściej eliminuje odlewy.

Prekursorami tak postawionego zagadnienia, już w latach 50. ubiegłego stulecia, byli: H. Dietert [13] i C. Henschel [26]. Praca Dieterta przyniosła w rezultacie opracowanie metodyki badań podstawowych i w podwyższonych temperaturach oraz aparaturę stosowaną do tego celu. Natomiast Henschel opracował



Rys. 5.2. Krzywa rozszerzalności cieplnej masy o zawartości 25% bentonitu zachodniego obliczona teoretycznie [26]

pierwszy model, w postaci wykresu, procesu rozszerzalności syntetycznej kwarcowej masy formierskiej, uwzględniający zarówno przemiany polimorficzne

kwarcu, jak i przemiany zachodzące w spoiwie naturalnym najczęściej stosowanym (bentonit) (rys. 5.2).

Masa formierska jest mieszaniną wielu składników zaliczanych zarówno do grupy podstawowych, jak i pomocniczych materiałów formierskich. Z punktu widzenia zjawisk temperaturowych najbardziej istotne są materiały z grupy podstawowych materiałów formierskich, czyli: piasek i naturalne spoiwo (lepiszcze). Materiały z drugiej grupy stosowane są w niewielkich ilościach i mają na celu zmianę lub poprawę wybranych właściwości wytrzymałościowych lub technologicznych. Dlatego ich udział w tych zjawiskach można pominąć.

Szczegółowa analiza procesów zachodzących w składnikach podstawowych masy formierskiej powinna umożliwić prognozowanie lub optymalny dobór jej składu.

Złożoność zjawisk zachodzących choćby w kwarcu, będącego głównym składnikiem piasku formierskiego ogranicza w sposób bardzo istotny możliwość stworzenia prostego modelu matematycznego.

Praca obejmuje swoim zakresem analizy literaturowe zjawisk dotyczących przemian temperaturowych zachodzących w podstawowych składnikach masy formierskiej oraz badania przeprowadzone na masach formierskich sporządzonych z wybranych rodzajów piasków dostępnych na polskim rynku oraz lepiszczy naturalnych glinowych – bentonitów: krajowych i zagranicznych. Obejmują one badania własności podstawowych (formierskich) oraz badania w podwyższonych temperaturach z wykorzystaniem pieca Dieterta i dylatometru zbudowanego w Instytucie Odlewnictwa w Krakowie.

Prawidłowo przeprowadzona analiza materiału zgromadzonego w trakcie badań doświadczalnych stworzy nowe możliwości wykorzystania badań temperaturowych w znacznie szerszym zakresie niż dotychczas.

Właściwa interpretacja wyników tych badań umożliwi opracowanie nowej metody doboru składu masy formierskiej, zarówno materiału wiążącego, jak i piasku stanowiącego jej ośnowę, z uwzględnieniem zjawisk zachodzących w temperaturach pracy formy, a więc w kontakcie z ciekłym metalem.

6. BADANIA WŁASNE WYBRANYCH MAS FORMIERSKICH

Badania dotyczyły mas formierskich sporządzonych z materiałów formierskich najczęściej stosowanych w produkcji odlewów żeliwnych i staliwnych, tj.: piaski – Krzeszówek, Zębiec średnioziarnisty, Bukowno, bentonity – Bentomak i ZGM (Zębiec). Zawartość materiałów wiążących (bentonitu) wynosiła: 5, 7, 10%, wilgotność mas: 2, 3, 4 i 5%. Doboru tych materiałów dokonano na podstawie badań podstawowych określających właściwości technologiczne, takie jak: R_c^W , R_r^W , P^W , S^W , W_{bent} , W_{masy} . Próbkę do pomiaru dylatacji swobodnej (metoda I.O.) oraz dylatacji pod obciążeniem (piec Dieterta) wykonano wg zasad zalecanych przez H. Dieterta i innych [13].

Do badań dylatometrycznych wybrano 19 najbardziej charakterystycznych mas ze wszystkich kombinacji udziału piasku, materiału wiążącego i wody (72 masy).

6.1. Charakterystyka materiałów doświadczalnych

Piasek Krzeszówek

- Piasek płukany, średnioziarnisty w zakresie frakcji głównej 0,21/0,15/0,105.
- Skład chemiczny: SiO_2 – 98,76 [%], Fe_2O_3 – 0,053 [%].
- Temperatura spiekania ponad 1350°C [31].

Piasek Bukowno

- Piasek ze złoża Bukowno–Wodąca II jest w stanie surowym piaskiem kwarcowym gruboziarnistym i jednorodnym w zakresie frakcji głównej 0,21/0,30/0,42.
- Zawartość lepiszcza waha się od 0,00 do 0,30 [%] przy średniej wynoszącej 0,16 [%].
- Temperatura spiekania wynosi powyżej 1350°C, a przepuszczalność przy zawartości wody 4,3 [%] waha się w granicach 200–235 jednostek.
- Zawartość SiO_2 waha się w granicach od 97,67–97,96 [%], a tlenków żelaza 0,18–0,23 [%].
- Piasek ten stanowi więc materiał klasy 2K przeznaczony dla ciężkich i średnich odlewów żeliwnych i staliwnych [7].

Piasek Zębiec

- Piasek nakładowy, płukany, nie posiada lepiszcza, o jednorodności 90–95 [%] frakcji głównej (numery sit frakcji głównej 70/100/140).
- Zawartość pyłów w piasku waha się w granicach 0,3–0,7 [%] (średnio 0,45 [%]), a Fe_2O_3 0,16–0,20 [%].
- Zawartość SiO_2 96–98 [%].
- Średnia przepuszczalność piasku określona przy zawartości wody 4,2 [%] wynosi 130 jednostek [2].
- Temperatura spiekania wynosi powyżej 1350 [°C].

Bentonit krajowy ZGM (Zębiec)

- Zawartość montmorylonitu – 47–52 [%].
- Zawartość CaCO_3 – 2,44 [%].
- Koloidalność wyznaczona metodą Hoffmana – 25,2 [%].
- Temperatura spiekania – 850 [°C].
- Temperatura topliwości 1220 [°C].
- Pozorny ciężar objętościowy – 0,94 [g/cm³].
- Skład ziarnowy odpowiada wymaganiom stawianym przez Polską Normę BN-66/4021-10 (przez sito nr 0,071 przechodzą frakcje drobne w 95 [%]), całkowity ubytek wagowy wg badań derywatograficznych wynosi 12,4 [%] [7].

Bentonit jugosłowiański „Bentomak”

- Zawartość montmorylonitu – 90 [%].
- Zawartość CaCO_3 – 2,76 [%].
- Koloidalność wyznaczona metodą Hoffmana – 37,3 [%].
- Temperatura spiekania – 780 [°C].
- Temperatura topliwości – 1030 [°C].
- Skład ziarnowy odpowiada wymaganiom stawianym przez Polską Normę BN-66/4021-10 (przez sito nr 0,071 przechodzą frakcje drobne w 95 [%]), całkowity ubytek wagowy wg badań derywatograficznych wynosi 16,0 [%] [7].

6.2. Badania właściwości technologicznych mas formierskich

Podstawowe właściwości technologiczne mas określono badając następujące ich parametry (w temperaturze otoczenia):

- | | |
|---|-------------------|
| – wilgotność bentonitu | – W_{bent} [%], |
| – wilgotność masy | – W_{masy} [%], |
| – wytrzymałość na rozciąganie na wilgotno | – R_r^W [MPa], |

- wytrzymałość na ściskanie na wilgotno – R_c^W [MPa],
- przepuszczalność na wilgotno – $P^W \left[\frac{\text{m}^2}{\text{Pa} \cdot \text{s}} \right]$,
- osypliwość na wilgotno – S^W [%],
- próba zrzutowa – [%],
- zdolność do tworzenia strupa wg Samsonowicza.

W podwyższonych temperaturach określono następujące parametry:

- wytrzymałość na ściskanie – R_c' [MPa],
- dylatacja masy – Δl [mm],
- przyrost siły dylatacji hamowanej – $\Delta R_c'$ [MPa].

Do zrealizowania badań temperaturowych w podanym zakresie zastosowano dwa urządzenia pomiarowe:

- 1) dylatometr do oznaczania rozszerzalności masy w podwyższonych temperaturach (dylatacja swobodna) – Δl – w temperaturach: 500 i 600 [°C] (rys. 6.3);
- 2) Piec Dieterta do oznaczenia R_c' , Δl , $\Delta R_c'$ w temperaturach: 200, 300, 400, 500, 600, 700 i 800 [°C] z obciążeniem wstępnym wynoszącym 0,0073 [MPa] – (1 [funt/cal²]) [13] (rys. 6.4).

6.2.1. Metody i aparatura stosowane w badaniach

- **Oznaczenie wilgotności bentonitu i masy formierskiej** przeprowadzono zgodnie z normą PN-H-11071:1991 *Odlewnicze materiały formierskie. Pomiar zawartości wody metodą grawimetryczną*.
- **Oznaczenie właściwości wytrzymałościowych mas formierskich** przeprowadzono zgodnie z normą PN-H-11073:1983 *Odlewnicze materiały formierskie. Pomiar wytrzymałości*.
- **Oznaczenie przepuszczalności mas formierskich** przeprowadzono zgodnie z normą PN-H-11072:1980 *Odlewnicze materiały formierskie. Pomiar przepuszczalności*.
- **Oznaczenie osypliwości mas formierskich** przeprowadzono metodą opracowaną w Instytucie Odlewnictwa w Krakowie.
- **Próba zrzutowa** – oznaczona metodą opracowaną przez L. Lewandowskiego [38, 39].
- **Zdolność do tworzenia strupa** – oznaczono metodą opracowaną przez Z. Samsonowicza.

6.2.1.1. Metodyka badań

Komponowano masy formierskie z udziałem trzech rodzajów piasków formierskich i dwóch rodzajów bentonitów, opisanych w podrozdziale 6.1:

- piasek Krzeszówek – bentonit Bentomak,
- piasek Krzeszówek – bentonit ZGM (Zębiec),
- piasek Zębiec – bentonit Bentomak,
- piasek Zębiec – bentonit ZGM (Zębiec),
- piasek Bukowno – bentonit Bentomak,
- piasek Bukowno – bentonit ZGM (Zębiec).

Udział bentonitów w komponowanych masach formierskich zawierał się w granicach 5–10%, natomiast wilgotność tych mas w granicach 2–5%.

6.2.2. Zestawienie wyników badań podstawowych

Wyniki badań (tab. 6.1–6.6) przedstawiono dla kilku wybranych i najbardziej charakterystycznych mas (zestawów) (tab. 6.7) oraz zilustrowano w formie graficznej wyniki badań właściwości wszystkich sporządzonych (rys. 6.1 i 6.2).

Tabela 6.1

Badania podstawowe – skład masy: 10% Bentomak, 90% piasek Krzeszówek

Lp.	W_{bent}	W_{masy}	R_c^W	R_r^W	$P^W \cdot 10^{-8}$	S^w	Próba zrzutowa	Strup wg Samsonowicza
	%	%	MPa	MPa	$\frac{m^2}{Pa \cdot s}$	%	%	min
1	6,5	2,3	1,36	0,184	120	8,2	92,3	b.z.
			1,49	0,193	120	7,4	89,4	
			1,51	0,189	120	9,5	91,6	
śr.			1,45	0,192	120	8,4	91,1	
2	6,5	3,1	0,94	0,142	170	2,96	99,7	1'10"
			1,01	0,158	170	4,24	99,4	
			0,96	0,162	170	4,31	99,1	
śr.			0,97	0,154	170	3,84	99,6	
3	6,5	4,0	0,87	0,122	125	0,976	99,6	1'
			0,90	0,136	130	0,976	99,8	
			0,92	0,142	130	0,976	99,4	
śr.			0,90	0,133	130	0,976	99,6	
4	6,5	5,0	0,83	0,132	110	1,03	99,6	4'5"
			0,83	0,130	110	0,77	99,9	
			0,83	0,132	110	0,84	99,8	
			0,83	0,131	110	0,88	99,8	

Tabela 6.2

Badania podstawowe – skład masy: 10% bentonit ZGM, 90% piasek Krzeszówek

Lp.	W_{bent}	W_{masy}	R_c^W	R_r^W	$P^W \cdot 10^{-8}$	S^w	Próba zrzutowa	Strup wg Samsonowicza
	%	%	MPa	MPa	$\frac{m^2}{Pa \cdot s}$	%	%	min
1	6,4	2,2	1,03	0,14	125	10,1	90,7	45''
			1,04	0,14	120	11,9	89,7	
			1,03	0,14	120	14,1	88,7	
śr.			1,033	0,14	120	12,03	89,4	
2	6,4	3,1	0,72	0,106	150	10,4	98,9	b.z.
			0,72	0,106	150	14,1	98,1	
			0,71	0,106	150	14,1	98,1	
śr.			0,72	0,106	150	12,5	98,6	
3	6,4	4,0	0,73	0,104	100	1,68	98,6	b.z.
			0,70	0,102	100	1,83	99,4	
			0,75	0,106	100	1,74	95,8	
śr.			0,73	0,104	100	1,75	97,9	
4	6,5	5,0	0,68	0,100	100	0,77	99,9	1'20''
			0,66	0,092	100	0,83	99,4	
			0,66	0,098	100	0,89	99,6	
			0,66	0,097	100	0,83	99,6	

Tabela 6.3

Badania podstawowe – skład masy: 7% Bentomak, 93% piasek Bukowno

Lp.	W_{bent}	W_{masy}	R_c^W	R_r^W	$P^W \cdot 10^{-8}$	S^w	Próba zrzutowa	Strup wg Samsonowicza
	%	%	MPa	MPa	$\frac{m^2}{Pa \cdot s}$	%	%	min
1	6,5	2,1	1,25	0,220	230	32,0	93,1	b.z.
			1,26	0,230	230	32,8	94,0	
			1,27	0,225	230	31,9	93,6	
śr.			1,26	0,225	230	32,2	93,6	
2	6,5	2,9	0,90	0,165	240	4,5	95,8	b.z.
			0,93	0,170	240	4,6	95,1	
			0,95	0,167	240	4,4	95,2	
śr.			0,93	0,167	240	4,5	95,4	
3	6,5	4,1	0,60	0,130	250	1,06	99,6	b.z.
			0,62	0,135	250	1,00	99,7	
			0,64	0,135	250	0,94	99,8	
śr.			0,62	0,133	250	1,00	99,7	
4	6,5	5,0	0,56	0,110	240	0,50	99,9	b.z.
			0,57	0,115	240	0,55	99,8	
			0,55	0,112	240	0,52	99,7	
			0,56	0,112	240	0,52	99,8	

Tabela 6.4

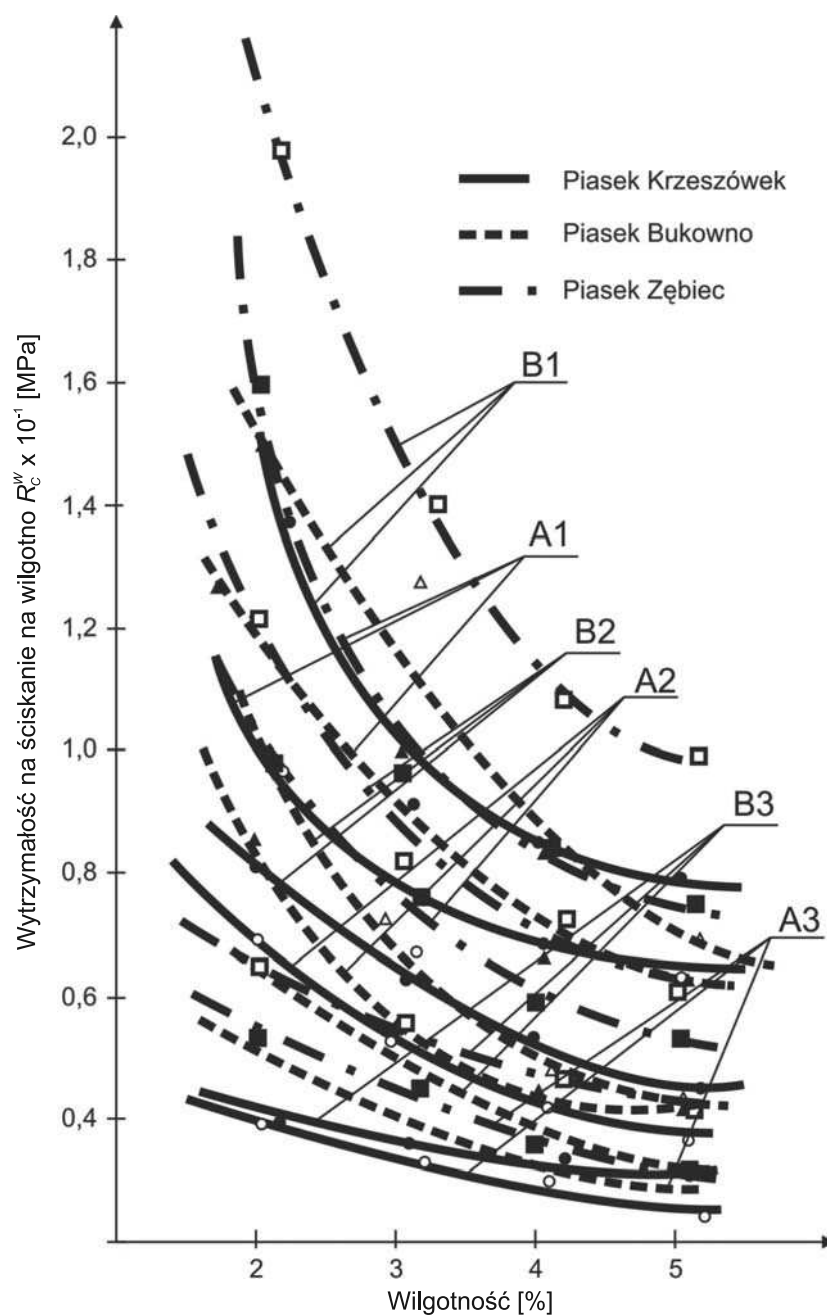
Badania podstawowe – skład masy: 7% bentonit ZGM, 93% piasek Bukowno

Lp.	W_{bent}	W_{masy}	R_c^W	R_r^W	$P^W \cdot 10^{-8}$	S^w	Próba zrzutowa	Strup wg Samsonowicza
	%	%	MPa	MPa	$\frac{m^2}{Pa \cdot s}$	%	%	min
1	6,4	2,0	1,10	0,180	230	23,0	92,6	b.z.
			1,08	0,175	230	24,1	92,1	
			1,09	0,185	230	23,6	93,0	
śr.			1,09	0,180	230	23,6	92,8	
2	6,4	3,1	0,65	0,130	260	6,2	94,3	b.z.
			0,60	0,135	260	6,3	95,1	
			0,63	0,137	260	6,4	94,6	
śr.			0,63	0,134	260	6,3	94,7	
3	6,4	4,0	0,58	0,100	190	0,75	98,1	b.z.
			0,58	0,106	190	0,70	99,0	
			0,59	0,103	180	0,68	99,3	
śr.			0,58	0,104	190	0,71	98,9	
4	6,4	5,0	0,56	0,095	160	0,60	99,6	b.z.
			0,55	0,090	160	0,61	99,8	
			0,53	0,093	160	0,59	99,9	
			0,55	0,093	160	0,60	99,8	

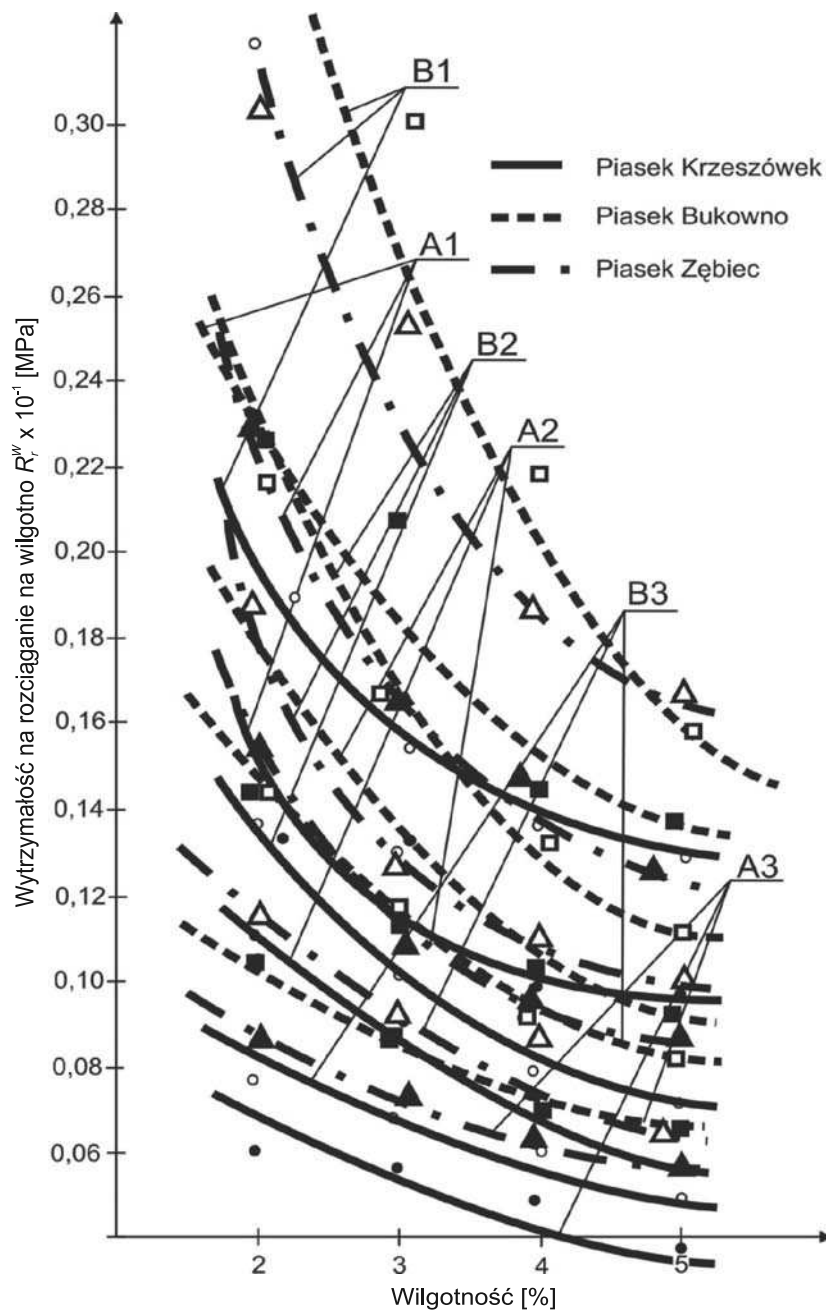
Tabela 6.5

Badania podstawowe – skład masy: 5% Bentomak, 93% piasek Zębiec średni

Lp.	W_{bent}	W_{masy}	R_c^W	R_r^W	$P^W \cdot 10^{-8}$	S^w	Próba zrzutowa	Strup wg Samsonowicza
	%	%	MPa	MPa	$\frac{m^2}{Pa \cdot s}$	%	%	min
1	6,5	2,0	0,66	0,115	180	21,0	93,4	b.z.
			0,65	0,115	180	20,8	93,0	
			0,67	0,113	180	20,9	92,5	
śr.			0,66	0,114	180	20,9	93,0	
2	6,5	3,0	0,58	0,088	155	8,9	96,3	4'0''
			0,56	0,090	160	8,8	96,2	
			0,57	0,091	165	9,1	96,3	
śr.			0,57	0,090	160	8,9	96,3	
3	6,5	4,1	0,48	0,082	145	1,92	98,3	2'45''
			0,48	0,085	145	1,90	98,3	
			0,49	0,085	150	1,88	98,4	
śr.			0,48	0,084	145	1,90	98,3	
4	6,5	5,0	0,42	0,052	140	1,42	99,6	2'30''
			0,41	0,051	135	1,38	99,8	
			0,42	0,052	135	1,40	99,5	
			0,42	0,052	135	1,40	99,6	



Rys. 6.1. Wytrzymałość na ściskanie mas z różnymi bentonitami: A1 – 10% bentonitu ZGM, A2 – 7% bentonitu ZGM, A3 – 5% bentonitu ZGM, B1 – 10% Bentomaku, B2 – 7% Bentomaku, B3 – 5% Bentomaku



Rys. 6.2. Wytrzymałość na rozciąganie mas z różnymi bentonitami: A1 – 10% bentonitu ZGM, A2 – 7% bentonitu ZGM, A3 – 5% bentonitu ZGM, B1 – 10% Bentomaku, B2 – 7% Bentomaku, B3 – 5% Bentomaku

Tabela 6.6

Badania podstawowe – skład masy: 5% bentonit ZGM, 93% piasek Zębiec średni

Lp.	W_{bent}	W_{masy}	R_c^W	R_r^W	$P^W \cdot 10^{-8}$	S^w	Próba zrzutowa	Strup wg Samsonowicza
	%	%	MPa	MPa	$\frac{m^2}{Pa \cdot s}$	%	%	min
1	6,4	2,0	0,56	0,089	195	24,9	91,0	b.z.
			0,52	0,083	190	25,0	90,8	
			0,54	0,085	190	25,3	90,9	
śr.			0,54	0,085	190	25,1	90,9	
2	6,4	3,1	0,48	0,071	180	13,8	92,6	b.z.
			0,46	0,069	180	13,6	92,4	
			0,45	0,070	180	14,0	92,8	
śr.			0,46	0,070	180	13,8	92,6	
3	6,4	3,9	0,35	0,059	155	4,5	97,8	4'08''
			0,37	0,058	160	4,4	98,0	
			0,38	0,059	165	4,1	97,9	
śr.			0,37	0,059	160	4,3	97,9	
4	6,4	5,0	0,33	0,052	125	0,70	99,2	4'50''
			0,33	0,050	125	0,69	99,1	
			0,34	0,048	130	0,70	99,1	
			0,33	0,050	125	0,70	99,1	

6.3. Badania rozszerzalności cieplnej (dylatacji) mas formierskich

6.3.1. Metody i aparatura

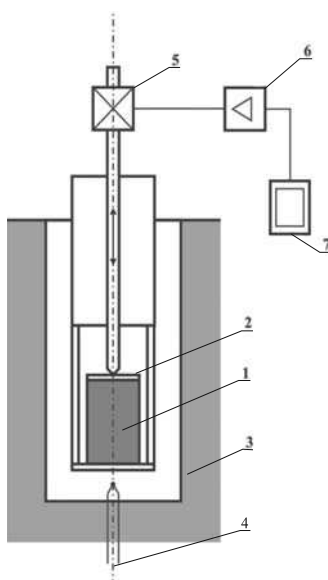
W podwyższonych temperaturach określano:

- wytrzymałość na ściskanie – metoda opracowana przez H. Dieterta [13],
- przyrost siły dylatacji hamowanej (naprężenia dylatacyjne) – metoda opracowana przez H. Dieterta [13],
- dylatację swobodną – dylatometr IO.

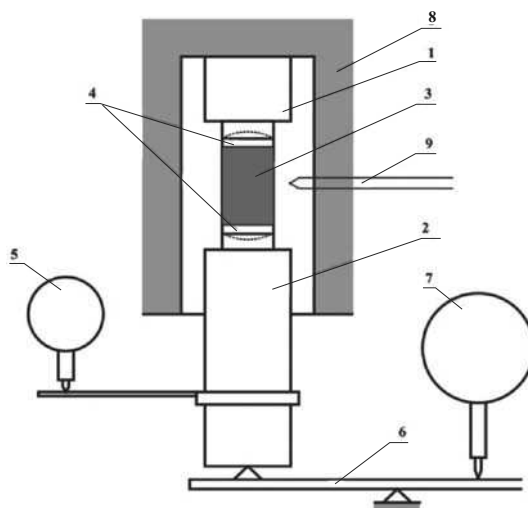
Ponieważ dylatometr IO (rys. 6.3) został zbudowany z elementów wykonanych ze szkła kwarcowego, nie wykazują one istotnych zmian wymiarowych w procesie nagrzewania i chłodzenia urządzenia. Natomiast piec Dieterta (rys. 6.4) zbudowany z elementów metalowych wymagał wstępnej kalibracji dylatometrycznej (tab. 6.7) w celu uwzględnienia ich podczas badań cieplnych próbek z mas formierskich.

Badania te przeprowadzono dla identycznego zestawu mas jak w przypadku badań podstawowych (tab. 6.8). Poniżej przedstawiono wyniki pomiarów dla przykładowych mas (tab. 6.9–6.14) oraz ich interpretację graficzną w klasycznym

układzie zależności (rys. 6.5–6.10) oraz wyniki pomiarów wartości ekstremalnych dylatacji swobodnej i hamowanej (naprężenia dylatacyjne) (tab. 6.15, rys. 6.11, 6.12).



Rys. 6.3. Schemat dylatometru: 1 – próbka, 2 – podstawka kwarcowa, 3 – piec grzewczy, 4 – termopara, 5 – czujnik pojemnościowy, 6 – wzmacniacz, 7 – rejestrator



Rys. 6.4. Schemat układu pomiarowego pieca Dieterta: 1 – trzpień nieruchomy, 2 – trzpień przesuwany, 3 – próbka, 4 – podkładki centrujące, 5 – czujnik do pomiaru wydłużenia, 6 – układ wagowy, 7 – miernik obciążenia próbki, 8 – piec grzewczy, 9 – termopara

Tabela 6.7

Kalibracja układu pieca Dieterta (dane przykładowe) – dylatacja i przyrost siły dylatacji

Czas [min]	Temperatura 500 [°C]			Temperatura 600 [°C]		
	R_c^t [funt/cal ²]	R_c^t [MPa]	Δl [mm]	R_c^t [funt/cal ²]	R_c^t [MPa]	Δl [mm]
0	1	0,00730	0	1	0,00730	0
1	1,2	0,00876	0,02	1,2	0,00876	0,015
2	1,35	0,00985	0,035	1,45	0,01058	0,04
3	1,55	0,01131	0,05	1,7	0,01241	0,055
4	1,7	0,01241	0,07	1,9	0,01387	0,07
5	1,85	0,01350	0,085	2,1	0,01533	0,09
6	2,0	0,01460	0,1	2,25	0,01642	0,11
7	2,1	0,01533	0,11	2,4	0,01752	0,115
8	2,2	0,01606	0,12	2,5	0,01825	0,125
9	2,3	0,01679	0,13	2,6	0,01898	0,135
10	2,4	0,01752	0,14	2,7	0,01971	0,14
11	2,5	0,01825	0,15	2,8	0,02044	0,15

Tabela 6.8

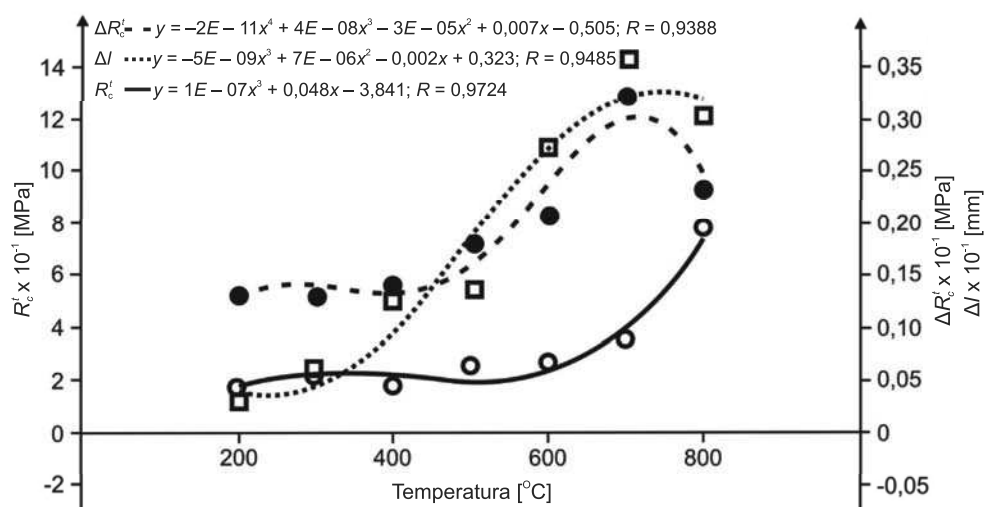
Zestawienie składów badanych mas formierskich

Nr doświadczenia	Rodzaj piasku kwarcowego			Rodzaj bentonitu						Wilgotność			
	Krzyszówek	Bukowno	Zębice	Bentomak			Bentonit krajowy ZGM						
				5%	7%	10%	5%	7%	10%	2%	3%	4%	5%
1, 2, 3, 4	x				x					x			
5, 6, 7, 8	x				x						x		
9, 10, 11, 12	x				x								x
25, 26, 27, 28	x					x				x			
43, 44, 45, 46	x			x						x	x		
47, 48, 49, 50	x			x									
51, 52, 53, 54	x			x									x
17, 18, 19, 20		x				x				x			
21, 22, 23, 24		x				x						x	
67, 68, 69, 70			x	x						x			
71, 72, 73, 74			x			x						x	
13, 14, 15, 16	x							x		x			
55, 56, 57, 58	x						x			x			
59, 60, 61, 62	x						x					x	
63, 64, 65, 66	x						x						x
29, 30, 31, 32		x						x		x			
33, 34, 35, 36		x						x				x	
37, 38, 39			x					x		x			
40, 41, 42			x					x				x	

Tabela 6.9

Badania temperaturowe – skład masy: 7% bentonit ZGM, 93% piasek Krzeszówek,
2% wilgotność

Temp.	$R_c^t \times 10^{-1}$	$\Delta R_c^t \times 10^{-1}$	Δl
°C	MPa	MPa	mm
200	1,77	0,132	0,036
300	2,06	0,132	0,065
400	1,80	0,143	0,130
500	2,49	0,183	0,14
600	2,65	0,212	0,276
700	3,58	0,325	0,360
800	7,84	0,234	0,305

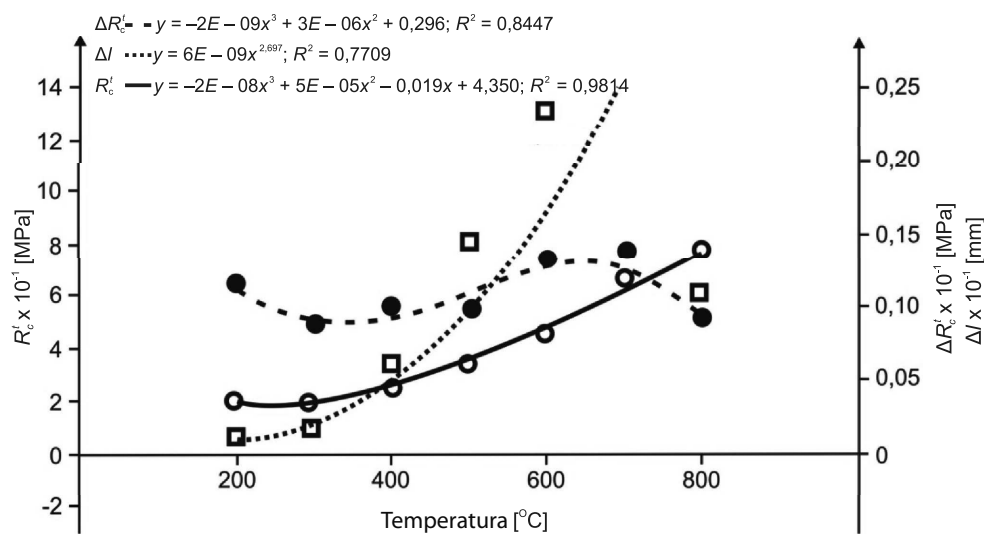


Rys. 6.5. Badania temperaturowe – skład masy: 7% bentonit ZGM,
93% piasek Krzeszówek, 2% wilgotność

Tabela 6.10

Badania temperaturowe – skład masy: 7% bentonit ZGM, 93% piasek Zębiec,
2% wilgotność

Temp.	$R_c^t \times 10^{-1}$	$\Delta R_c^t \times 10^{-1}$	Δl
°C	MPa	MPa	mm
200	1,87	0,113	0,37
300	2,41	0,089	0,015
400	2,32	0,099	0,058
500	3,21	0,099	0,146
600	4,50	0,133	0,235
700	6,66	0,119	0,73
800	7,61	0,092	0,108

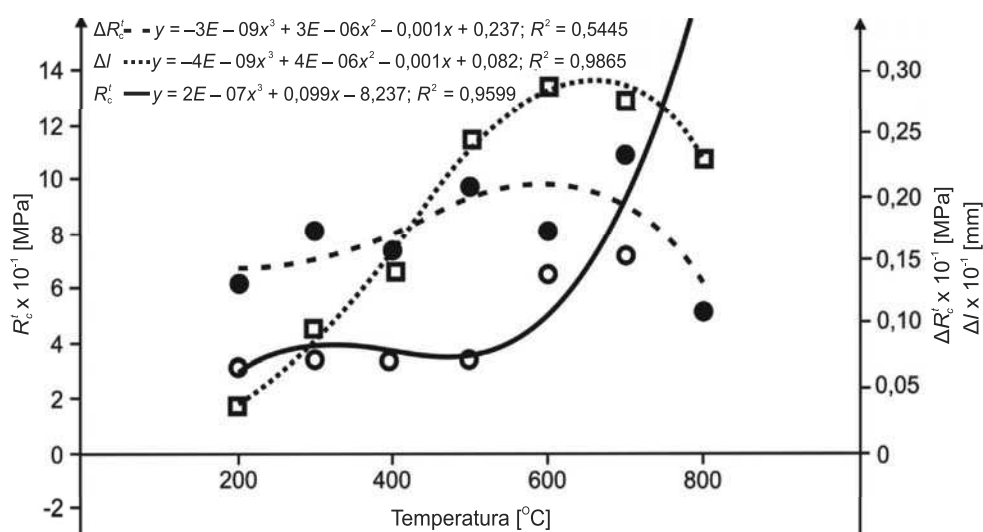


Rys. 6.6. Badania temperaturowe – skład masy: 7% bentonit ZGM,
93% piasek Zębiec, 2% wilgotność

Tabela 6.11

Badania temperaturowe – skład masy: 7% bentonit ZGM, 93% piasek Bukowno,
2% wilgotność

Temp.	$R_c^t \times 10^{-1}$	$\Delta R_c^t \times 10^{-1}$	Δl
°C	MPa	MPa	mm
200	2,99	0,131	0,033
300	3,37	0,175	0,093
400	3,35	0,155	0,140
500	3,12	0,209	0,246
600	6,54	0,170	0,286
700	7,19	0,234	0,276
800	18,20	0,113	0,230

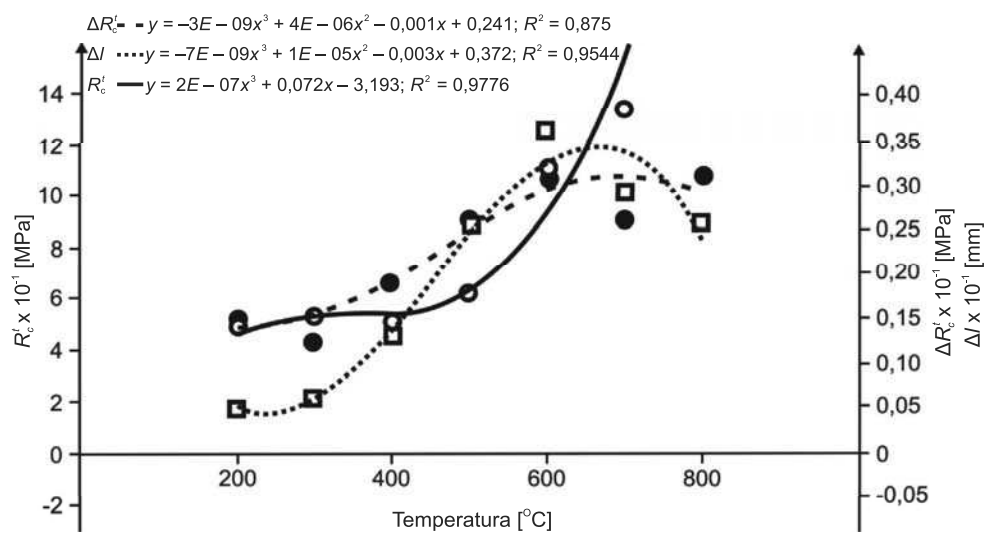


Rys. 6.7. Badania temperaturowe – skład masy: 7% bentonit ZGM,
93% piasek Bukowno, 2% wilgotność

Tabela 6.12

Badania temperaturowe – skład masy: 5% Bentomak, 95% piasek Krzeszówek,
2% wilgotność

Temp.	$R_c^t \times 10^{-1}$	$\Delta R_c^t \times 10^{-1}$	Δl
°C	MPa	MPa	mm
200	4,73	0,146	0,050
300	4,86	0,124	0,056
400	5,11	0,194	0,128
500	6,13	0,262	0,255
600	11,11	0,316	0,358
700	13,28	0,263	0,290
800	26,54	0,309	0,256

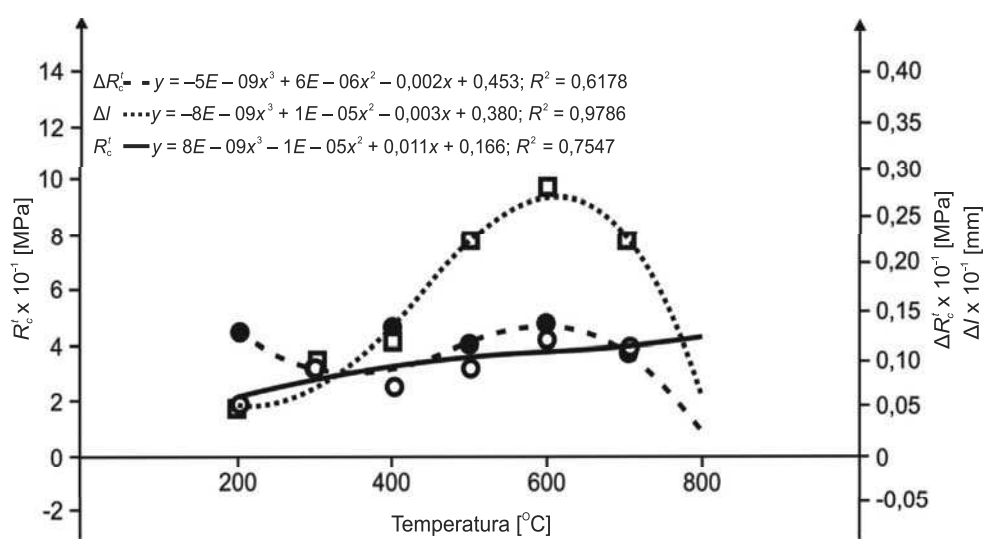


Rys. 6.8. Badania temperaturowe – skład masy: 5% Bentomak,
95% piasek Krzeszówek, 2% wilgotność

Tabela 6.13

Badania temperaturowe – skład masy: 5% Bentomak, 95% piasek Zębiec,
2% wilgotność

Temp.	$R_c^t \times 10^{-1}$	$\Delta R_c^t \times 10^{-1}$	Δl
°C	MPa	MPa	mm
200	1,82	0,135	0,050
300	3,17	0,073	0,090
400	2,62	0,117	0,126
500	3,14	0,107	0,220
600	4,18	0,128	0,280
700	3,82	0,106	0,223
800	próbka płynie		

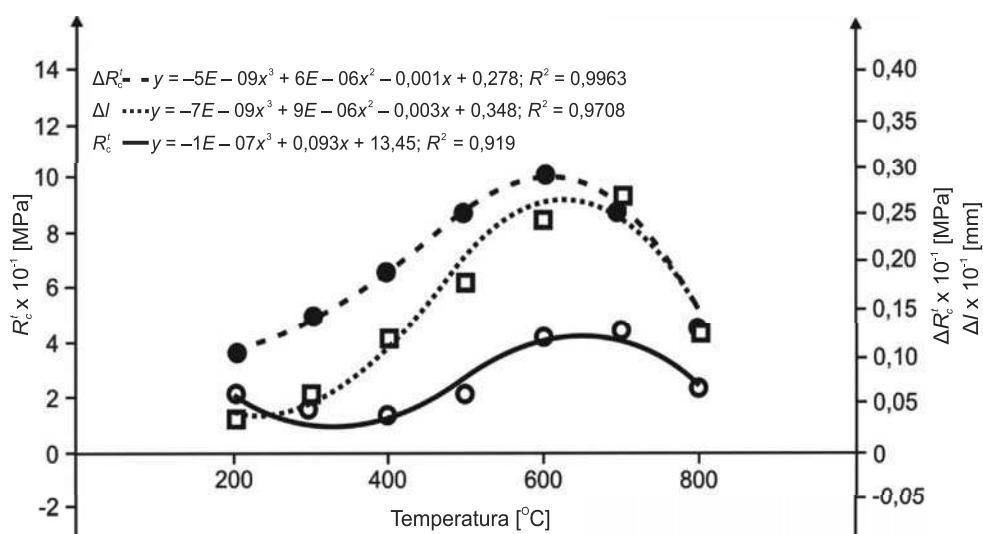


Rys. 6.9. Badania temperaturowe – skład masy: 5% Bentomak,
95% piasek Zębiec, 2% wilgotność

Tabela 6.14

Badania temperaturowe – skład masy: 10% Bentomak, 90% piasek Krzeszówek,
2% wilgotność

Temp.	$R'_c \times 10^{-1}$	$\Delta R'_c \times 10^{-1}$	Δl
°C	MPa	MPa	mm
200	2,04	0,103	0,033
300	1,44	0,140	0,063
400	1,32	0,188	0,120
500	2,15	0,249	0,172
600	3,86	0,287	0,248
700	4,43	0,257	0,267
800	2,27	0,130	0,127

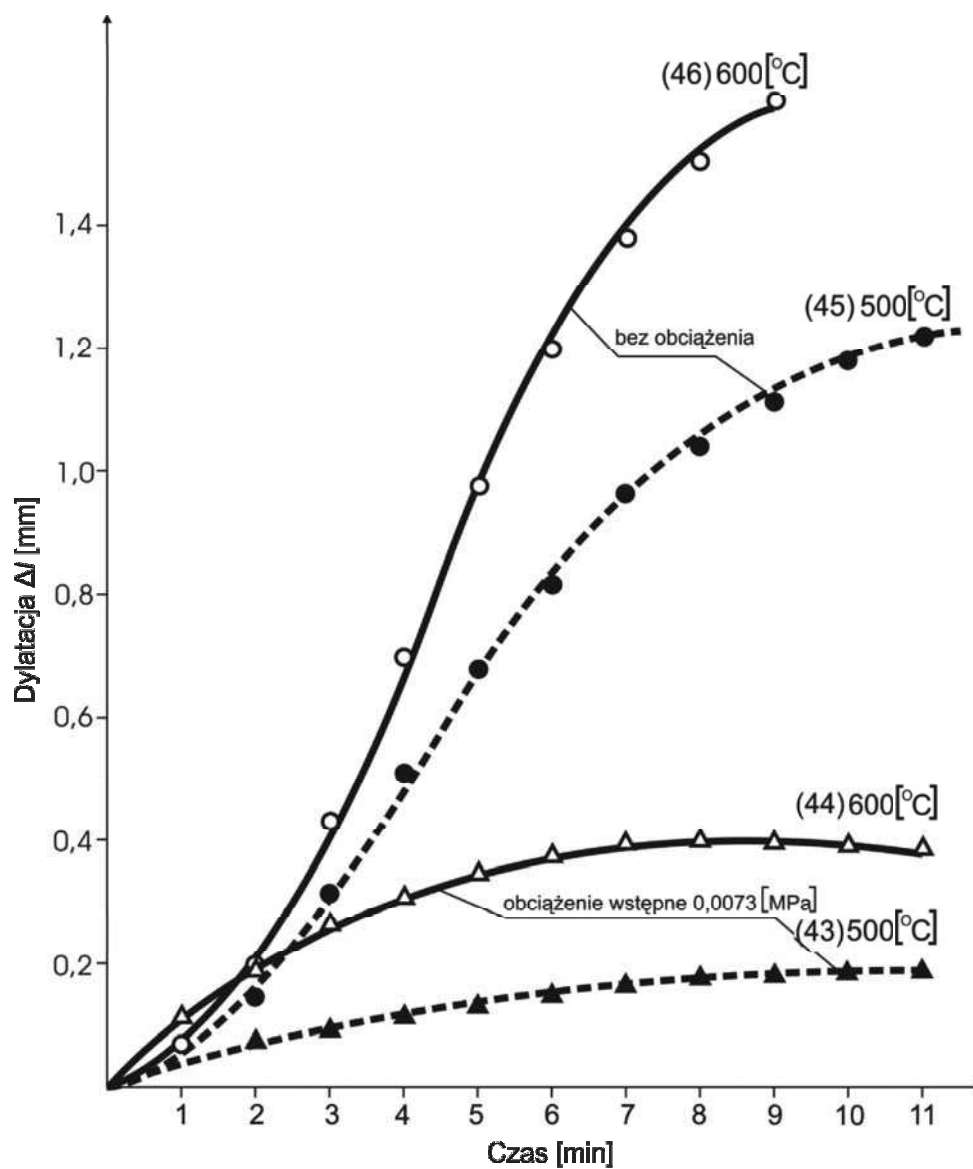


Rys. 6.10. Badania temperaturowe – skład masy: 10% Bentomak,
90% piasek Krzeszówek, 2% wilgotność

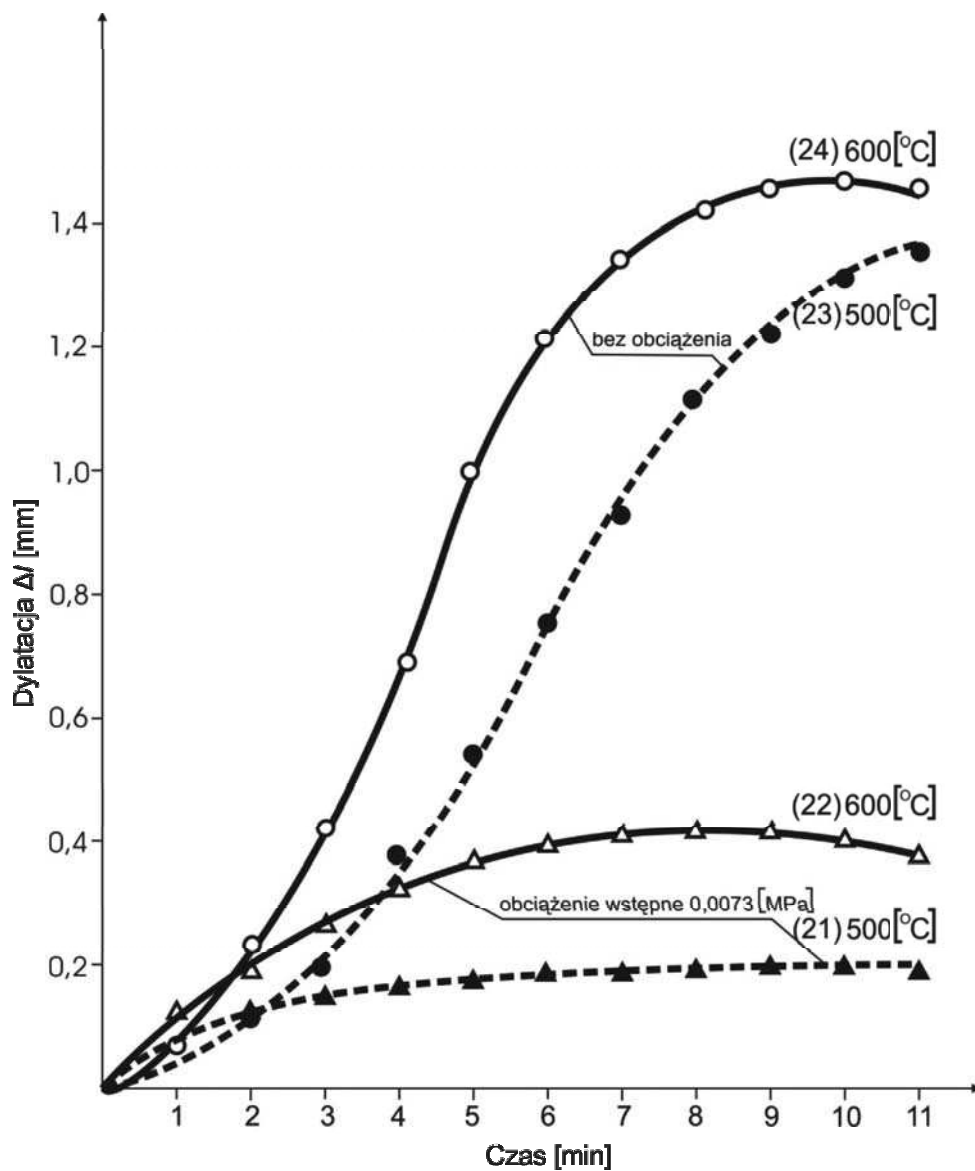
Tabela 6.15

Badania temperaturowe – ekstremalne wartości dylatacji badanych mas

Rodzaj i zawartość bentonitu		Rodzaj piasku	Stosunek wodno-glinowy w/g	Temperatura [°C]	Wartości ekstremalne			
					Obciążenie wstępne 0,073 [MPa]		Bez obciążenia dylatacja swobodna	
					Nr dośw.	Δl [%]	Nr dośw.	Δl [%]
Bentomak	7%	Krzeszów	0,285	500	1	wew. 0,086	3	wew. 0,506
				600	2	wew. 0,245	4	brzeg. 0,873
	7%		0,428	500	5	brzeg. 0,037	7	wew. 0,537
				600	6	brzeg. 0,176	8	wew. 0,937
	7%		0,714	500	9	wew. 0,037	11	wew. 0,542
				600	10	wew. 0,052	12	wew. 0,855
	10%		0,2	500	25	wew. 0,086	27	wew. 0,506
				600	26	wew. 0,245	28	brzeg. 0,873
	5%	Bukowno	0,3	500	43	brzeg. 0,105	45	brzeg. 0,621
				600	44	wew. 0,215	46	brzeg. 0,900
	5%		0,6	500	47	wew. 0,028	49	wew. 0,455
				600	48	wew. 0,169	50	brzeg. 0,939
	5%		1,0	500	51	wew. 0,082	53	brzeg. 0,488
				600	52	wew. 0,169	54	brzeg. 0,847
	10%	Zębiec	0,2	500	17	wew. 0,034	19	wew. 0,639
				600	18	wew. 0,112	20	wew. 0,778
Bentonit ZGM	7%	Krzeszów	0,285	500	13	wew. 0,102	15	brzeg. 0,824
				600	14	wew. 0,139	16	wew. 0,808
	5%		0,4	500	55	brzeg. 0,890	57	brzeg. 0,520
				600	56	wew. 0,137	58	wew. 0,825
	5%	Bukowno	0,8	500	59	brzeg. 0,838	61	wew. 0,582
				600	60	wew. 0,138	62	brzeg. 0,927
	5%		1,0	500	63	brzeg. 0,108	65	wew. 0,565
				600	64	wew. 0,194	66	brzeg. 0,939
	7%	Zębiec	0,285	500	29	wew. 0,097	31	wew. 0,624
				600	30	wew. 0,140	32	wew. 0,759
	7%	Bukowno	0,571	500	33	wew. 0,097	35	brzeg. 0,690
				600	34	wew. 0,131	36	wew. 0,739
	7%		0,285	500	37	wew. 0,089	38	brzeg. 0,632
				600	39		39	wew. 0,738
Bentonit ZGM	7%	Zębiec	0,571	500	41	brzeg. 0,665	41	brzeg. 0,665
				600	40	wew. 0,042	42	wew. 0,774



Rys. 6.11. Badania dylatometryczne masy formierskiej w temperaturach 500 i 600°C;
skład masy: 5% Bentomak, 95% piasek Krzeszówek, 2% wilgotność
(w nawiasach podano numer doświadczenia)



Rys. 6.12. Badania dylatometryczne masy formierskiej w temperaturach 500 i 600°C;
skład masy: 10% Bentomak, 90% piasek Bukowno, 4% wilgotność
(w nawiasach podano numer doświadczenia)

7. ANALIZA I INTERPRETACJA WYNIKÓW BADAŃ

Przeprowadzone badania podstawowe analizowanych mas formierskich, zaliczane do właściwości formierskich, czyli użytkowych, nie odbiegają od normy. Natomiast badania temperaturowe pozwalają na potwierdzenie hipotez związanych ze zjawiskami fizycznymi i przemianami polimorficznymi zachodzącymi w osnowie mas formierskich, czyli piasku formierskim. Zaobserwowane ekstrema krzywych Δl i $\Delta R_c'$ w funkcji temperatury (rys. 6.5–6.10) pokrywają się z:

- minimum – dla funkcji Δl w zakresie temperatur około 200°C do 250°C odpowiada temperaturom odparowania wody oraz usunięcia wody międzypakietowej z materiałów wiążących,
- maksimum – dla funkcji $\Delta R_c'$ w zakresie temperatur około 200°C odpowiada temperaturom przemian polimorficznych β -trydymitu i krystobalitu w postać α ,
- maksimum – dla funkcji Δl i $\Delta R_c'$ w zakresie temperatur około 600°C odpowiada temperaturom przemian polimorficznych β -kwarcu w α -kwarc oraz pozostałych β -trydymit i krystobalit w postać α (rys. 3.5, tab. 3.2).

Interesująco przedstawiają się wyniki tych badań przedstawione na rys. 7.1–7.3, w formie wykresów trójwymiarowych i map, przedstawiających zależności przyrostu wytrzymałości na ściskanie $\Delta R_c'$ i przyrostu wydłużenia w funkcji stosunku wodno-glinowego, wykonane dla mas, w skład których wchodził piasek Krzeszówek oraz Bentomak, badanych w temperaturach 400°C (rys. 7.1), 500°C (rys. 7.2) i 600°C (rys. 7.3). Taki sposób opracowania wyników umożliwia precyzyjny sposób doboru składu masy (zawartości materiałów wiążących i wilgotności) bądź określania wartości dylatacji, przy znajomości przyrostu wytrzymałości. Analiza tych wykresów pozwala stwierdzić brak prostych zależności pomiędzy poszczególnymi parametrami.

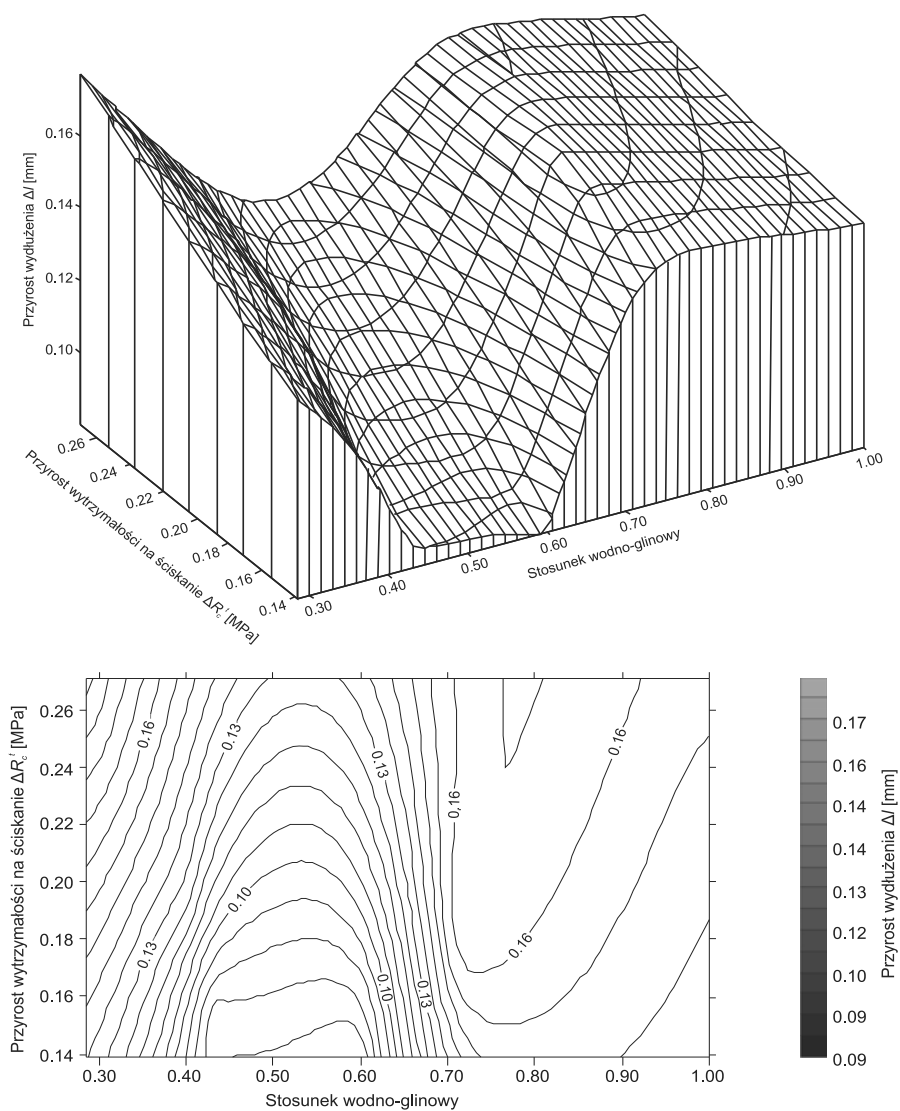
Niestety ten sposób interpretacji wyników badań nie daje odpowiedzi na najważniejsze pytania, czyli jak zachowuje się masa formierska w rzeczywistych warunkach pracy. Tego typu odpowiedzi można uzyskać jedynie w przypadku całkowicie nowej metodologii prowadzenia analizy korelacji poszczególnych parametrów masy formierskiej w całym badanym zakresie temperatury.

W celu wykorzystania możliwości analizy graficznej trójwymiarowej zestawiono wyniki badań temperaturowych w układzie (tab. 7.1–7.5):

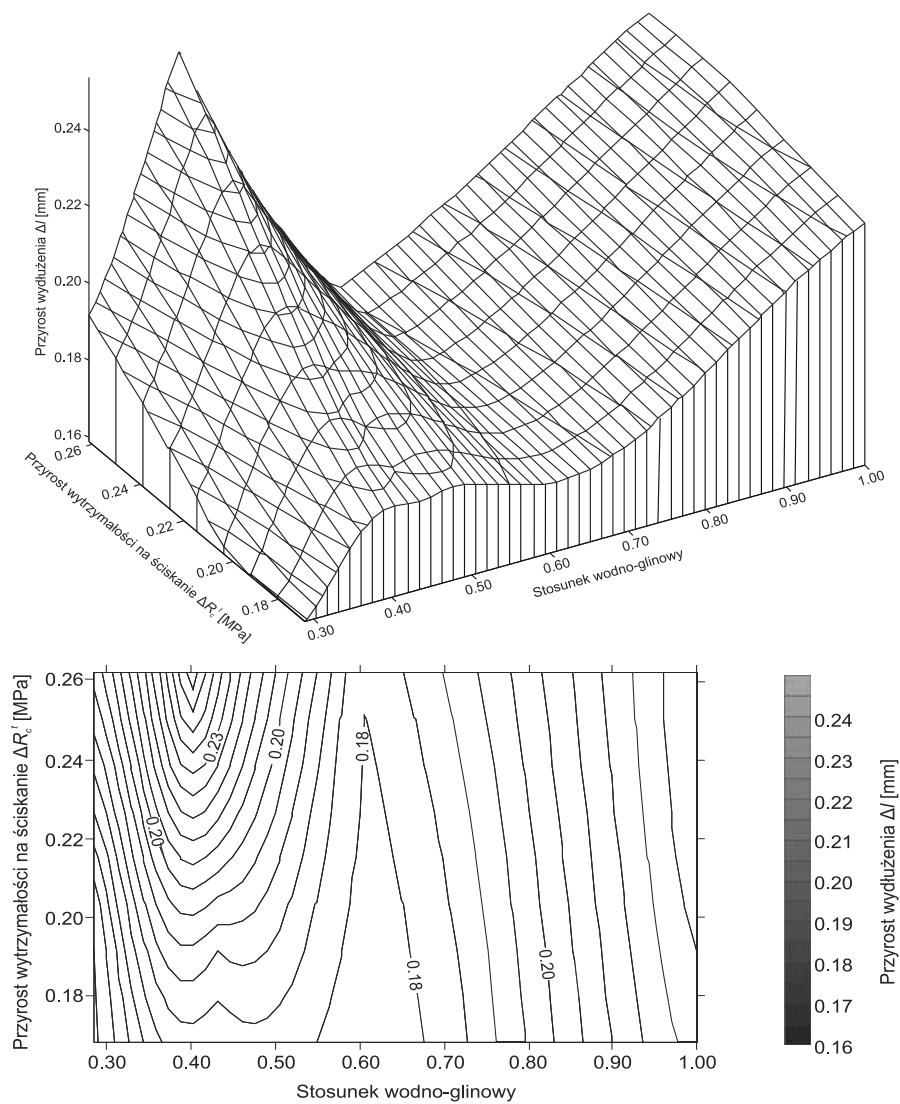
- temperatura [°C],

- przyrost siły dylatacji hamowanej – ΔR_c^t [MN/m²],
- stosunek wodno-glinowy [%]

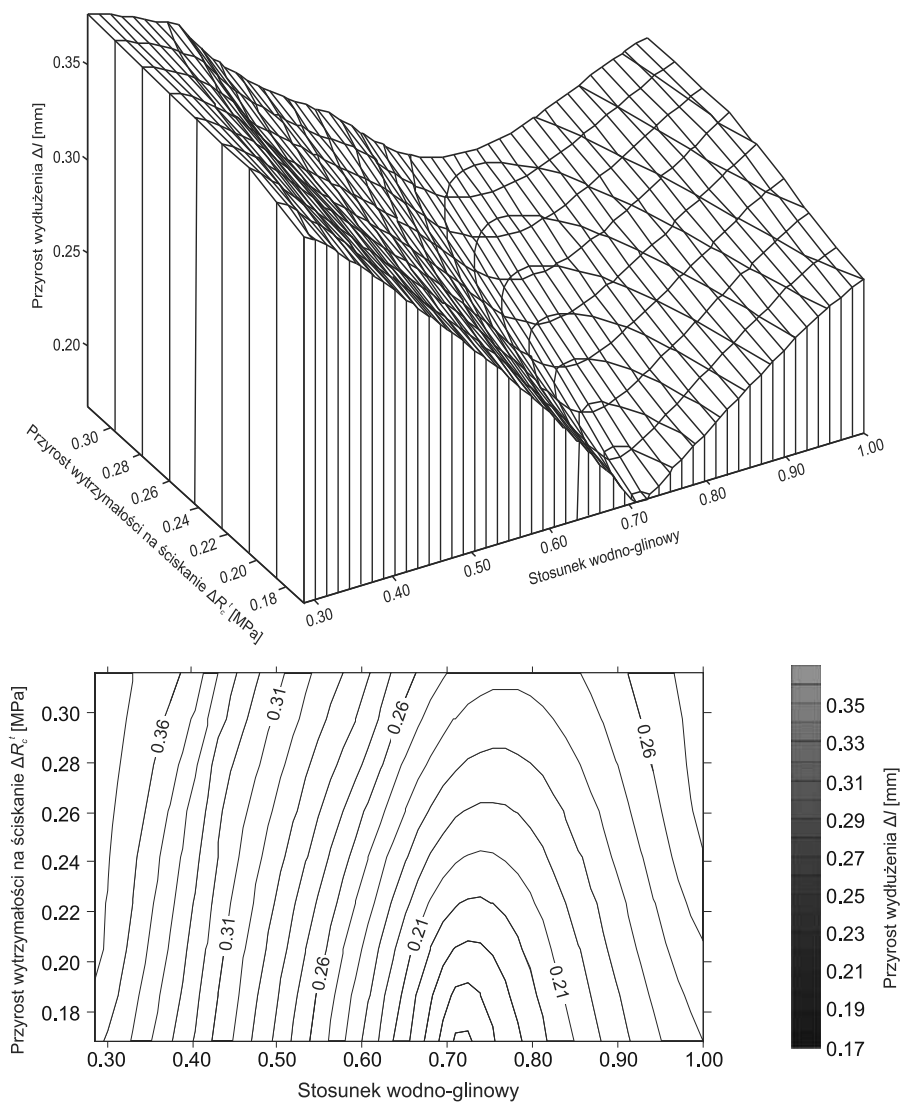
dla wszystkich badanych mas formierskich. Wyniki tak podjętej analizy przedstawiono na rysunkach 7.1–7.3 [34, 35].



Rys. 7.1. Zależność przyrostu wytrzymałości na ściskanie ΔR_c^t oraz przyrostu wydłużenia Δl w funkcji stosunku wodno-glinowego dla mas o składzie: materiał wiążący Bentomak i piasek Krzeszówek – temperatura 400°C



Rys. 7.2. Zależność przyrostu wytrzymałości na ściskanie ΔR_c^f oraz przyrostu wydłużenia Δl w funkcji: stosunku wodno-glinowego dla mas o składzie: materiał wiążący Bentomak i piasek Krzeszówek – temperatura 500°C



Rys. 7.3. Zależność przyrostu wytrzymałości na ściskanie ΔR_c^f oraz przyrostu wydłużenia Δ w funkcji stosunku wodno-glinowego dla mas o składzie: materiał wiążący Bentomak i piasek Krzeszówec – temperatura 600°C

Tabela 7.1

Badania temperaturowe – rozkład ΔR_c^t , Δl oraz stosunku glina–woda w funkcji temperatury –masa: piasek Krzeszówek, bentonit krajowy ZGM (Zębiec)

Temp. [°C]	glina–woda	ΔR_c^t [MPa]	Δl [mm]
200	3,5	0,132	0,036
200	1	0,11	0,022
200	1,25	0,095	0,03
200	2,5	0,092	0,035
300	3,5	0,132	0,065
300	1	0,157	0,087
300	1,25	0,146	0,082
300	2,5	0,165	0,093
400	3,5	0,143	0,13
400	1	0,212	0,157
400	1,25	0,19	0,16
400	2,5	0,165	0,14
500	3,5	0,183	0,14
500	1	0,258	0,258
500	1,25	0,259	0,223
500	2,5	0,216	0,25
600	3,5	0,212	0,276
600	1	0,314	0,347
600	1,25	0,321	0,273
600	2,5	0,277	0,263
700	3,5	0,325	0,36
700	1	0,318	0,27
700	1,25	0,311	0,336
700	2,5	0,277	0,34
800	3,5	0,234	0,305
800	1	0,266	0,248
800	1,25	0,31	0,282
800	2,5	0,224	0,23

Tabela 7.2

Badania temperaturowe – rozkład $\Delta R'_c$, Δl oraz stosunku glina–woda w funkcji temperatury – masa: piasek Krzeszówek, Bentomak

Temp. [°C]	glina–woda	$\Delta R'_c$ [MPa]	Δl [mm]
200	1,66	0,031	0,011
200	1,4	0,088	0,026
200	2,33	0,095	0,023
200	3,5	0,097	0,023
200	1	0,102	0,036
200	2,5	0,146	0,05
300	1,66	0,119	0,033
300	1,4	0,089	0,048
300	2,33	0,153	0,067
300	3,5	0,175	0,09
300	1	0,153	0,08
300	2,5	0,124	0,056
400	1,66	0,139	0,08
400	1,4	0,182	0,16
400	2,33	0,153	0,087
400	3,5	0,276	0,177
400	1	0,207	0,146
400	2,5	0,194	0,128
500	1,66	0,026	0,18
500	1,4	0,168	0,183
500	2,33	0,189	0,188
500	3,5	0,201	0,16
500	1	0,231	0,23
500	2,5	0,262	0,255
600	1,66	0,302	0,28
600	1,4	0,168	0,156
600	2,33	0,277	0,325
600	3,5	0,201	0,373
600	1	0,253	0,273
600	2,5	0,316	0,358
700	1,66	0,311	0,276
700	1,4	0,136	0,21
700	2,33	0,211	0,24
700	3,5	0,269	0,23
700	1	0,304	0,31
700	2,5	0,263	0,29
800	1,66	0,18	0,103
800	1,4	0,153	0,12
800	2,33	0,251	0,263
800	3,5	0,251	0,273
800	1	0,252	0,246
800	2,5	0,309	0,256

Tabela 7.3

Badania temperaturowe – rozkład ΔR_c^t , Δl oraz stosunku glina–woda w funkcji temperatury – masa: piasek Zębiec, bentonit krajowy ZGM (Zębiec)

Temp. [°C]	glina–woda	ΔR_c^t [MPa]	Δl [mm]
200	1,75	0,068	0,012
200	3,5	0,113	0,037
300	1,75	0,077	0,042
300	3,5	0,089	0,015
400	1,75	0,092	0,05
400	3,5	0,099	0,058
500	1,75	0,073	0,11
500	3,5	0,099	0,146
600	1,75	0,7	0,166
600	3,5	0,133	0,235
700	1,75	0,096	0,117
700	3,5	0,119	0,173
800	1,75	0,096	0,210
800	3,5	0,092	0,108

Tabela 7.4

Badania temperaturowe – rozkład ΔR_c^t , Δl oraz stosunku glina–woda w funkcji temperatury – masa: piasek Bukowno, bentonit krajowy ZGM (Zębiec)

Temp. [°C]	glina–woda	ΔR_c^t [MPa]	Δl [mm]
200	1,75	0,102	0,026
200	3,5	0,131	0,033
300	1,75	0,124	0,106
300	3,5	0,175	0,093
400	1,75	0,142	0,145
400	3,5	0,155	0,14
500	1,75	0,163	0,246
500	3,5	0,209	0,246
600	1,75	0,128	0,246
600	3,5	0,17	0,286
700	1,75	0,165	0,256
700	3,5	0,234	0,273
800	1,75	0,18	0,363
800	3,5	0,113	0,23

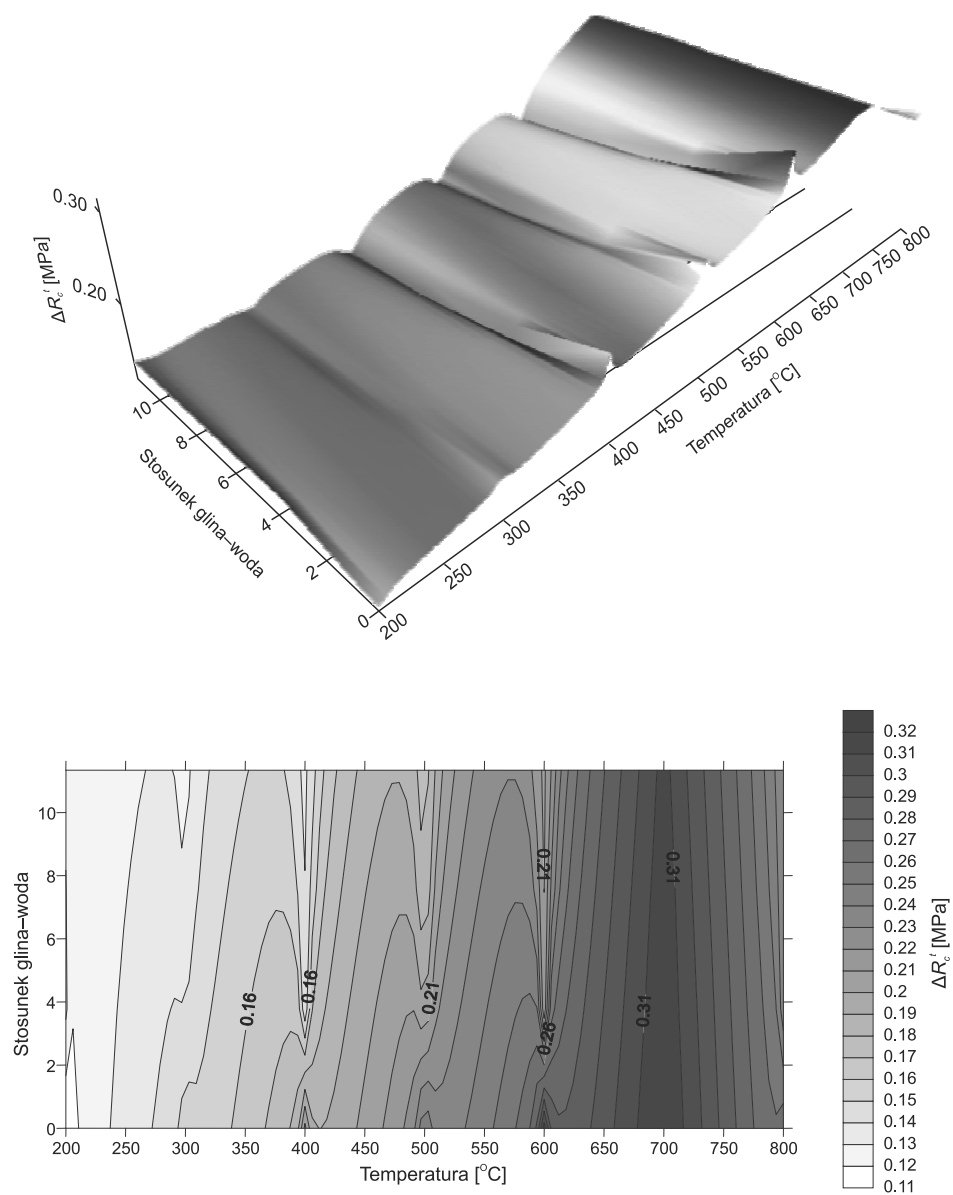
Tabela 7.5

Badania temperaturowe – rozkład ΔR_c^t , Δl oraz stosunku glina–woda w funkcji temperatury – masa: piasek Bukowno, Bentomak

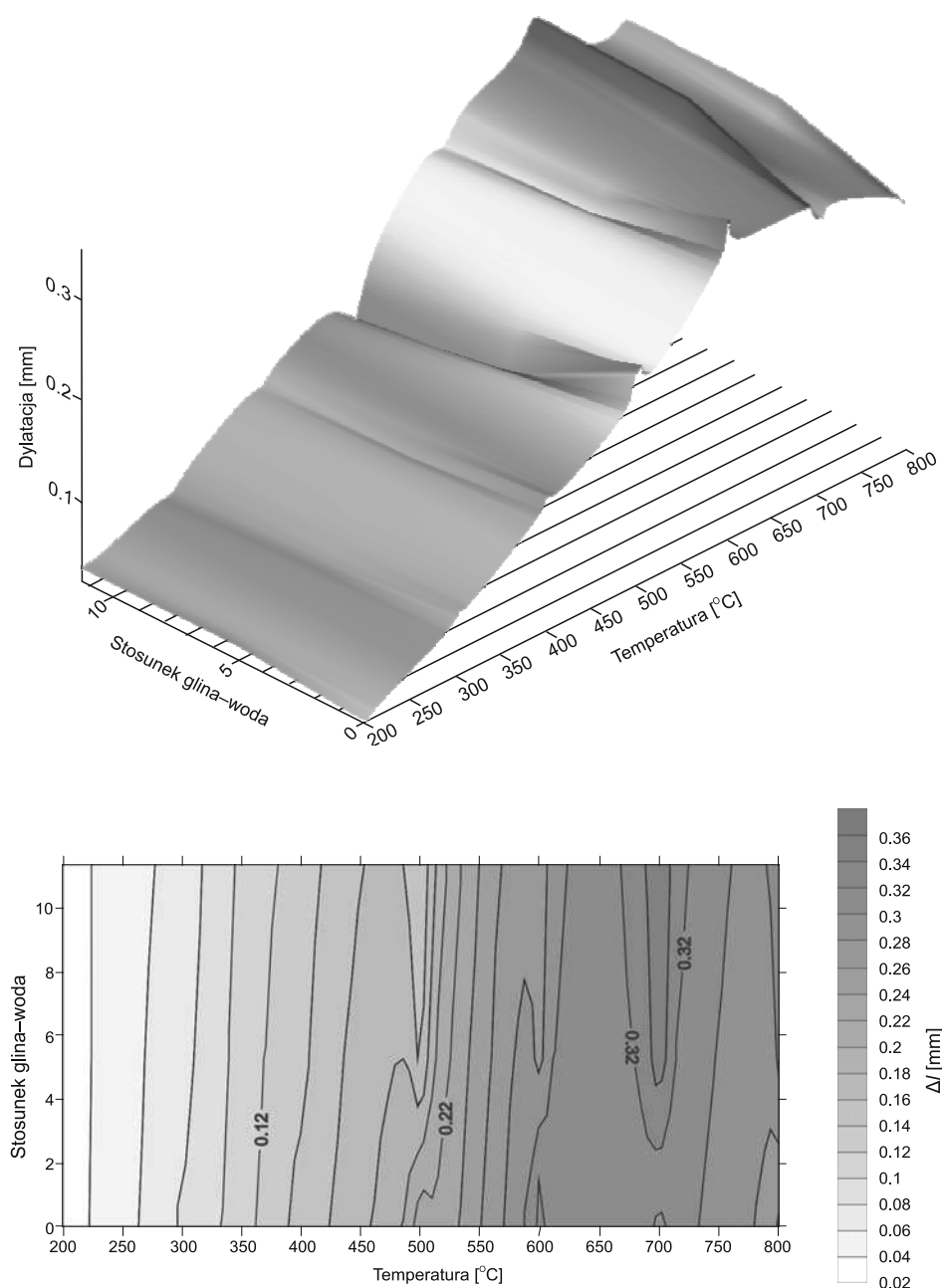
Temp. [°C]	glina–woda	ΔR_c^t [MPa]	Δl [mm]
200	2,5	0,09	0,036
200	5	0,103	0,033
300	2,5	0,139	0,075
300	5	0,14	0,063
400	2,5	0,088	0,11
400	5	0,188	0,12
500	2,5	0,241	0,273
500	5	0,249	0,172
600	2,5	0,203	0,38
600	5	0,287	0,248
700	2,5	0,243	0,35
700	5	0,257	0,267
800	2,5	0,209	0,17
800	5	0,13	0,127

Interpretacja graficzna została przedstawiona na rys. 7.4–7.13. Obejmuje ona korelację parametrów masy formierskiej (temperatura, stosunek woda–glina, ΔR_c^t , Δl). Przedstawione w ten sposób wykresy pozwalają na zidentyfikowanie obszarów zmiennych mających bezpośredni wpływ na istotne parametry masy formierskiej.

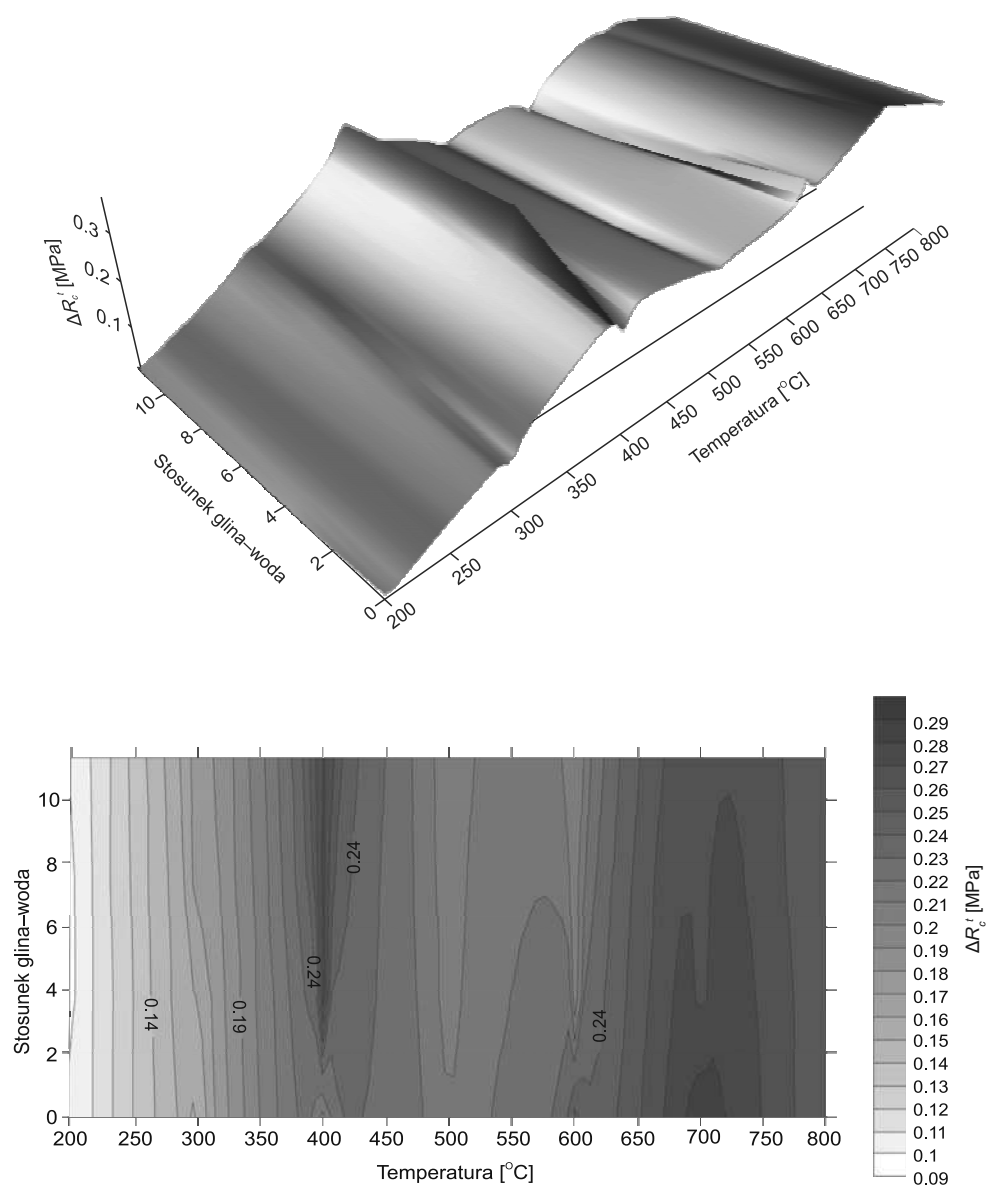
Zaproponowana analiza istotnych czynników, takich jak: przyrost naprężeń (dylatacji hamowanej) ΔR_c^t oraz Δl , stosunku glina–woda w funkcji temperatury, umożliwiła wprowadzenie czwartej zmiennej (wilgotność lub zawartość materiałów wiążących). Zilustrowanie graficzne tych zależności pozwoliło na stwierdzenie istnienia zależności pomiędzy dylatacją masy a przyrostem naprężeń dylatacyjnych. Najistotniejsze wartości stosunku glina–woda to zakres w przedziale od 0,7 do 2,5, jako że rozpiętość stosowanych wilgotności masy formierskiej jest ograniczona przez zjawisko odparowania wody, odprowadzenia pary, a więc i wymaganej przepuszczalności masy formierskiej. W tym zakresie obserwuje się kulminację dylatacji oraz przyrostu naprężeń dylatacyjnych w temperaturach około 600°C. Zjawisko to jest związane z zachodzącą przemianą kwarcu β w kwarc α . Można również stwierdzić istnienie dodatkowych, ale znacznie mniej wyrazistych kulminacji w temperaturach 400 i 500°C. Ekstrema te związane mogą być zarówno



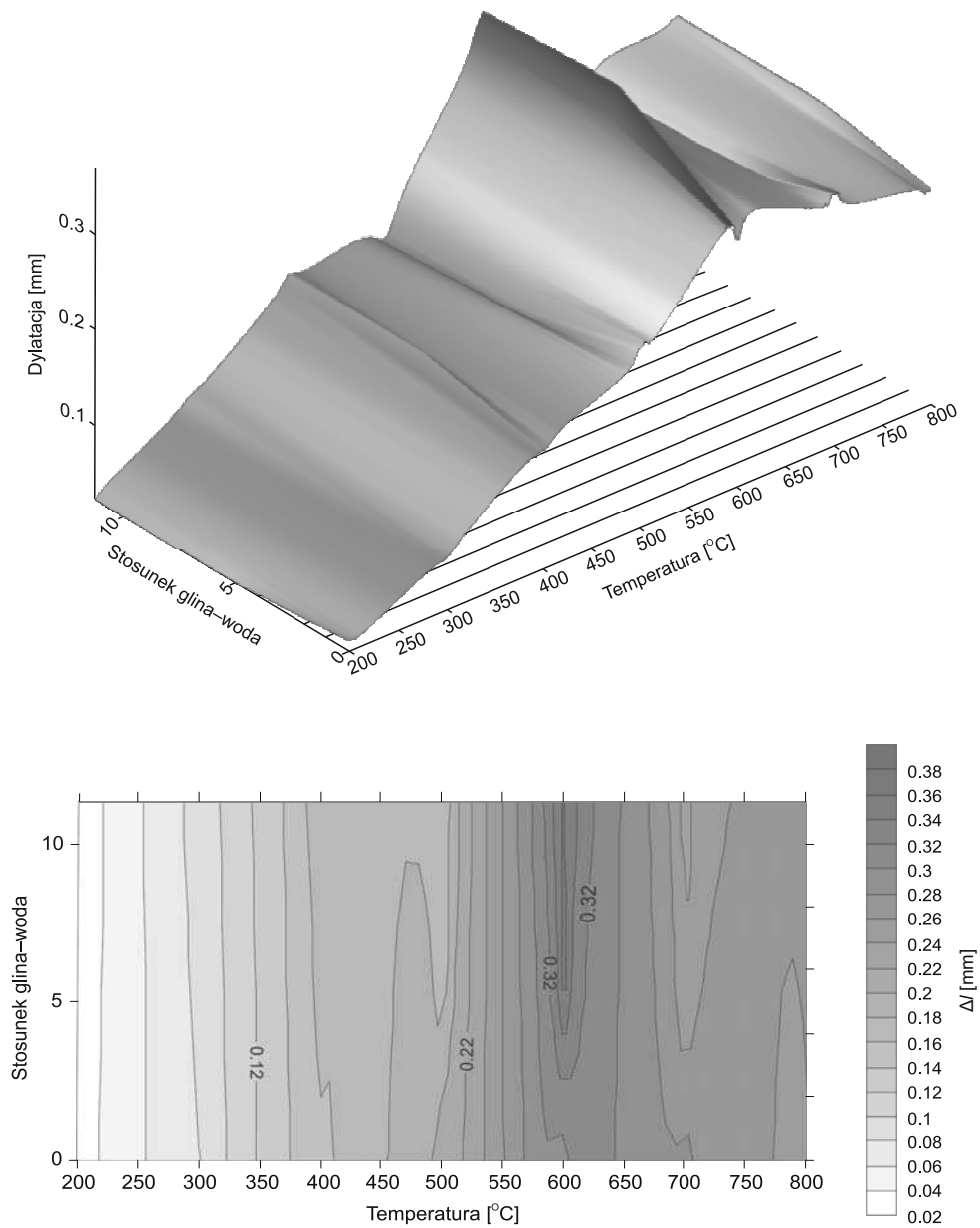
Rys. 7.4. Graficzna ilustracja zależności ΔR_c^I oraz stosunku glina-woda w funkcji temperatury – masa: piasek Krzeszówec, bentonit krajowy ZGM (Zębiec)



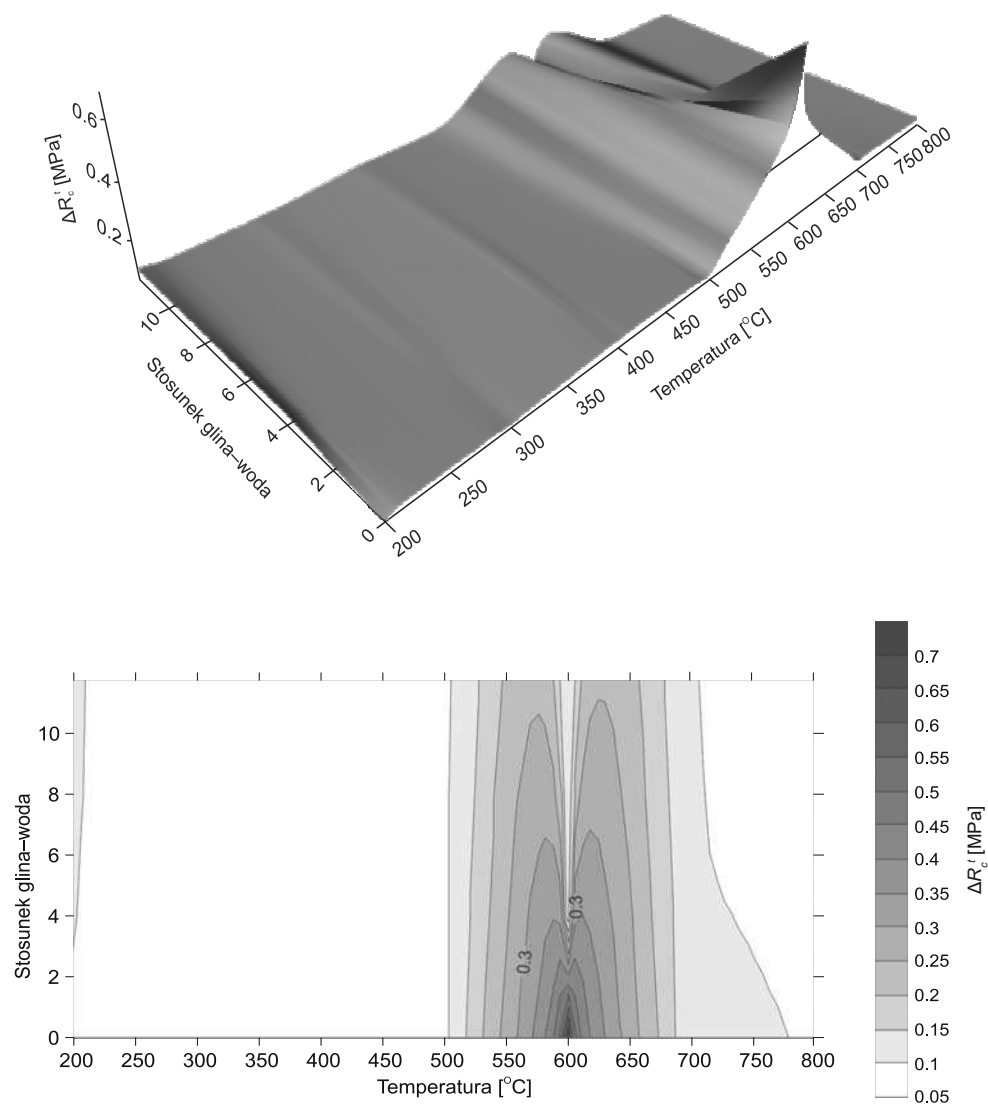
Rys. 7.5. Graficzna ilustracja zależności Δl oraz stosunku glina-woda w funkcji temperatury – masa: piasek Krzeszówek, bentonit krajowy ZGM (Zębiec)



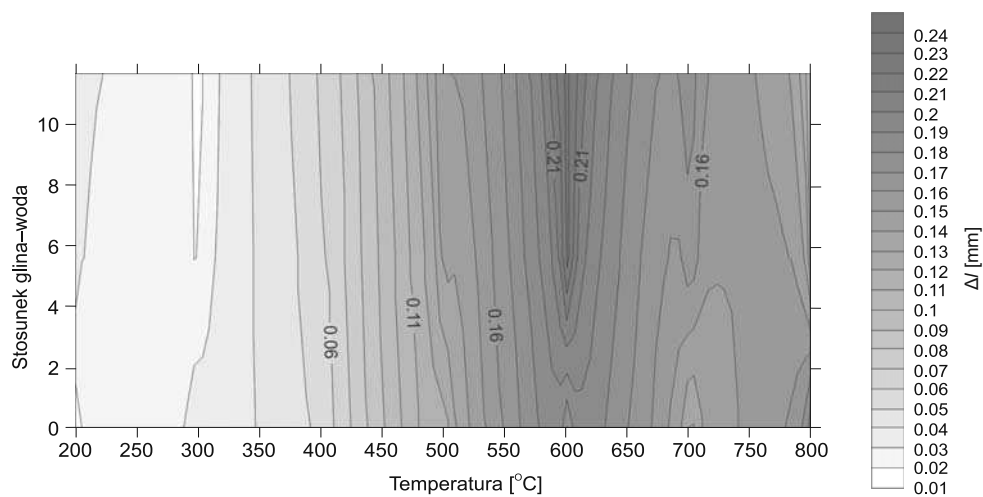
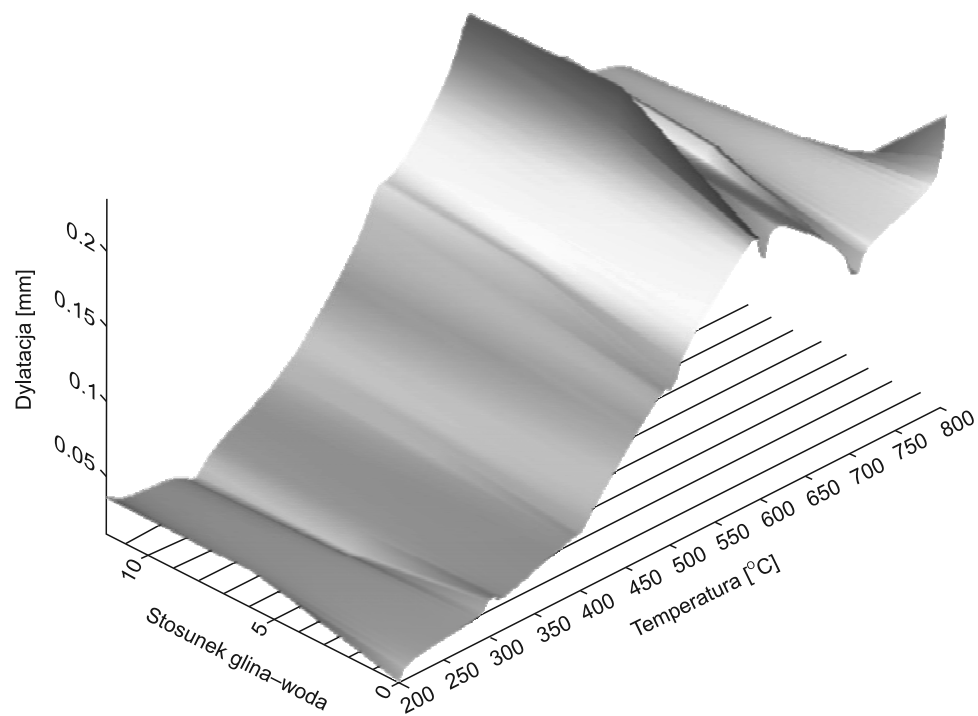
Rys. 7.6. Graficzna ilustracja zależności ΔR_c^t oraz stosunku glina-woda w funkcji temperatury – masa: piasek Krzeszówek, Bentomak



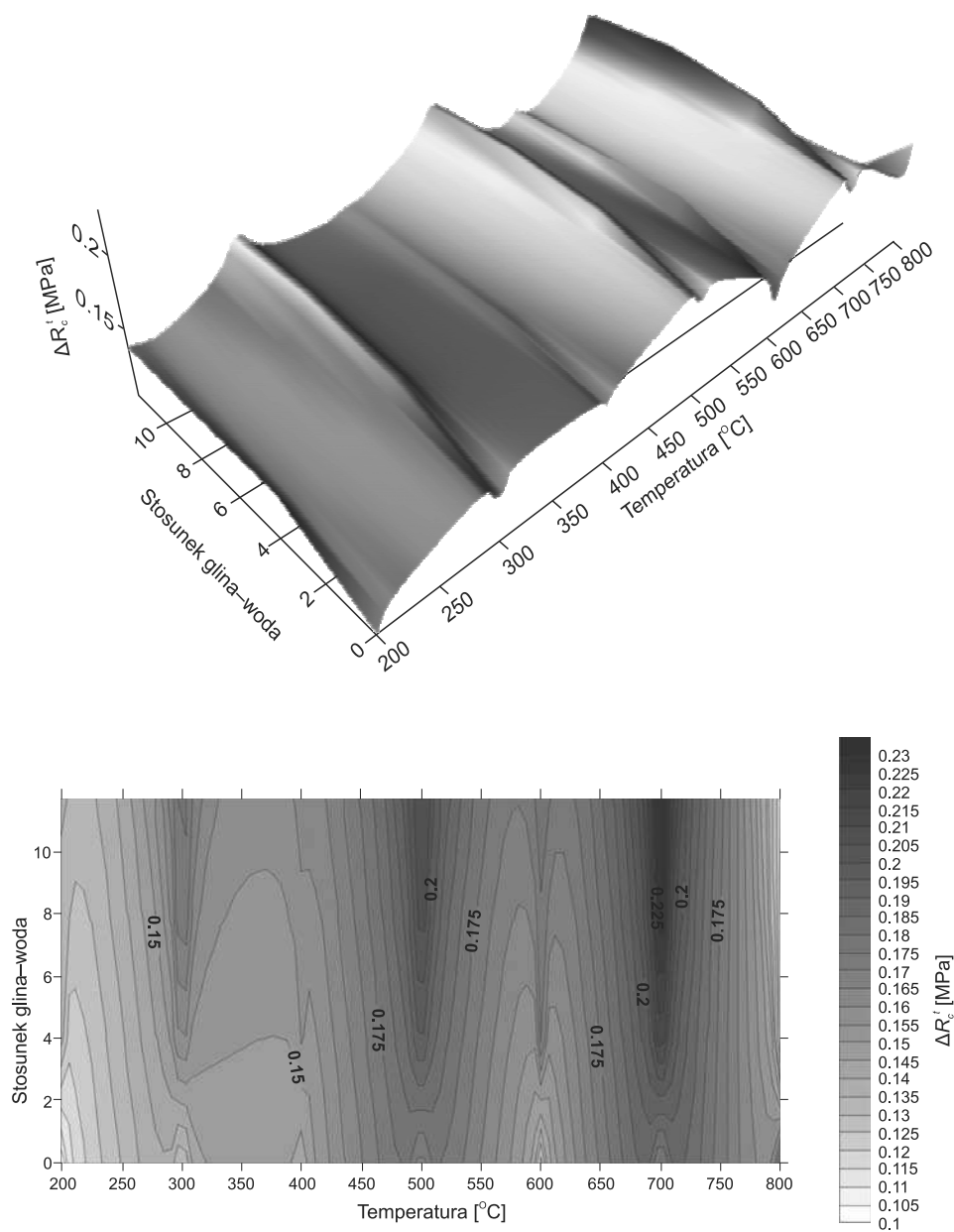
Rys. 7.7. Graficzna ilustracja zależności Δl oraz stosunku glina-woda w funkcji temperatury – masa: piasek Krzeszówek, Bentomak



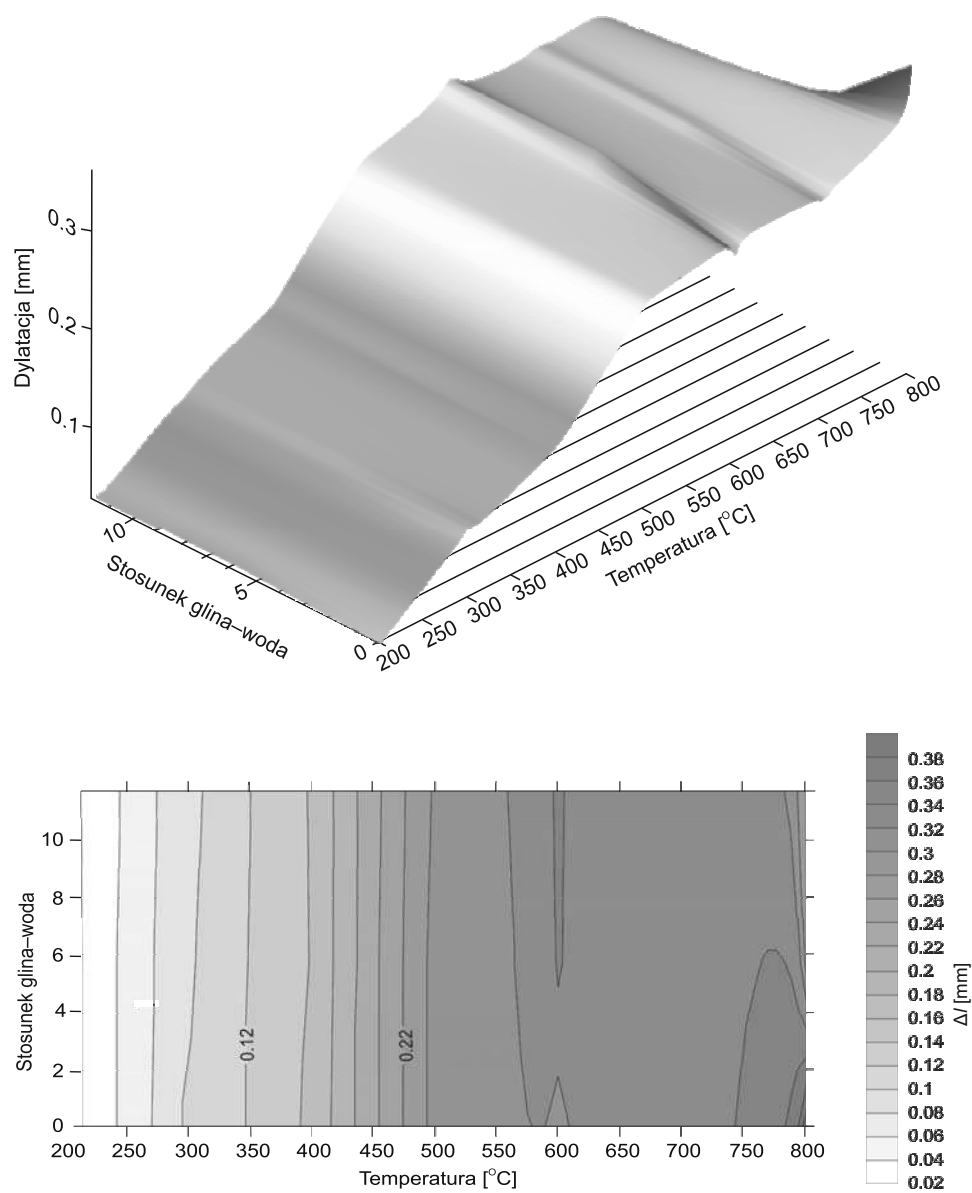
Rys. 7.8. Graficzna ilustracja zależności ΔR_c^I oraz stosunku glina-woda w funkcji temperatury – masa: piasek Zębiec, bentonit krajowy ZGM (Zębiec)



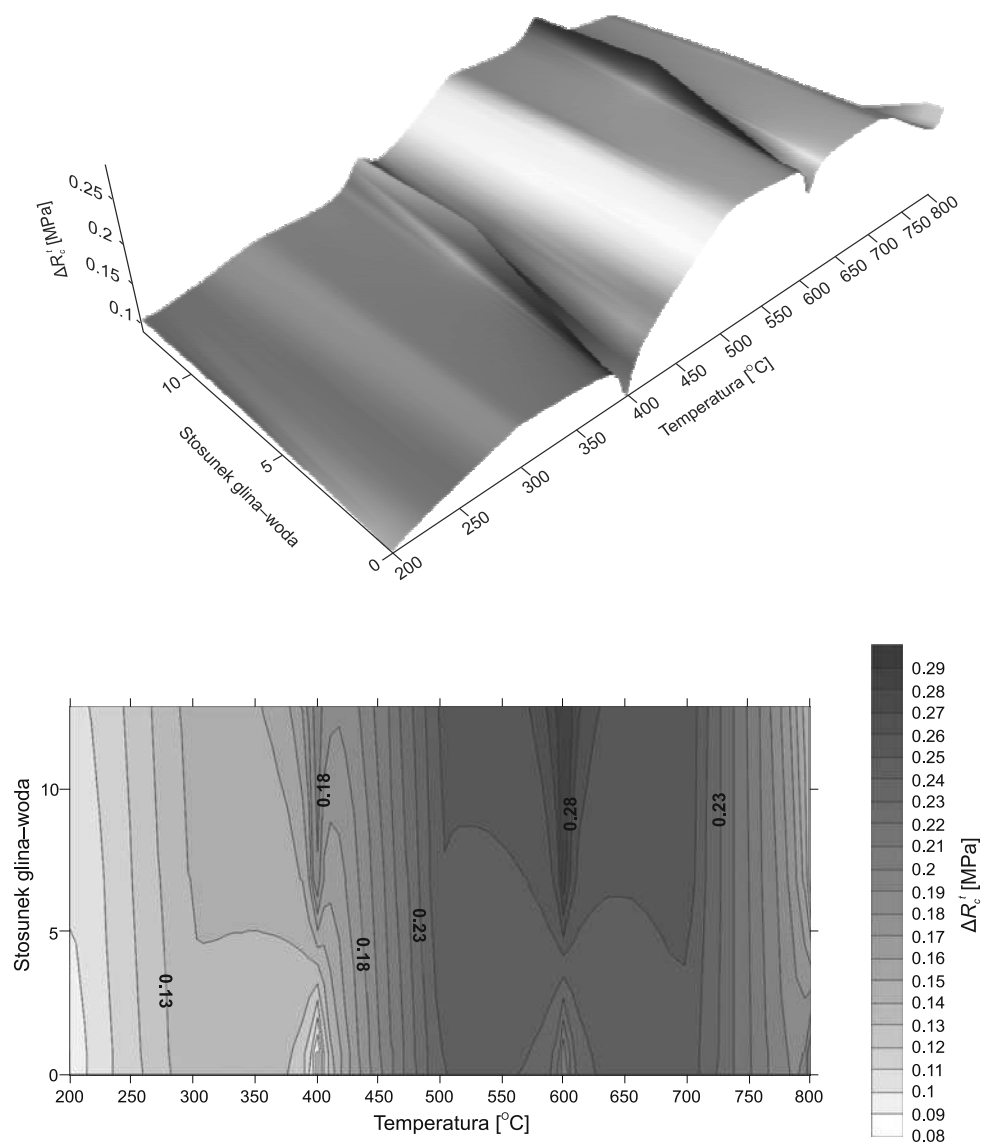
Rys. 7.9. Graficzna ilustracja zależności Δl oraz stosunku glina-woda w funkcji temperatury – masa: piasek Zębiec, bentonit krajowy ZGM (Zębiec)



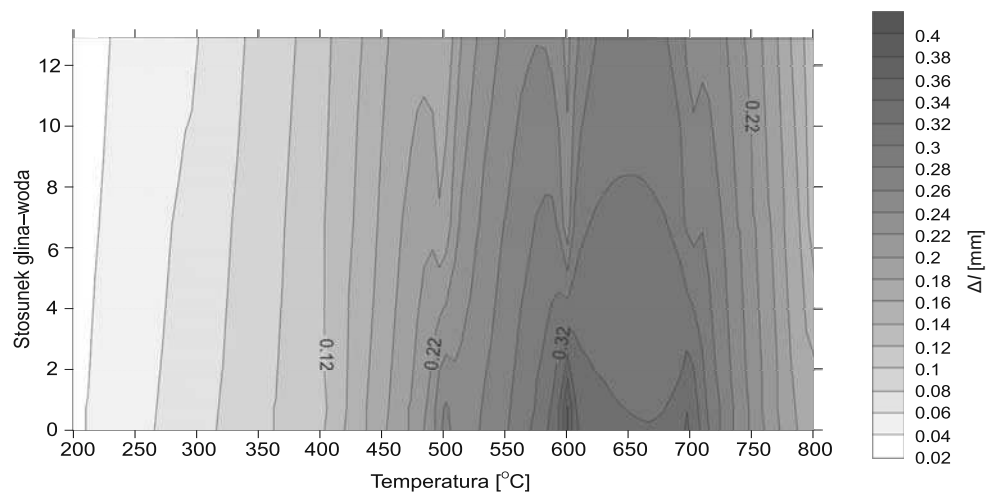
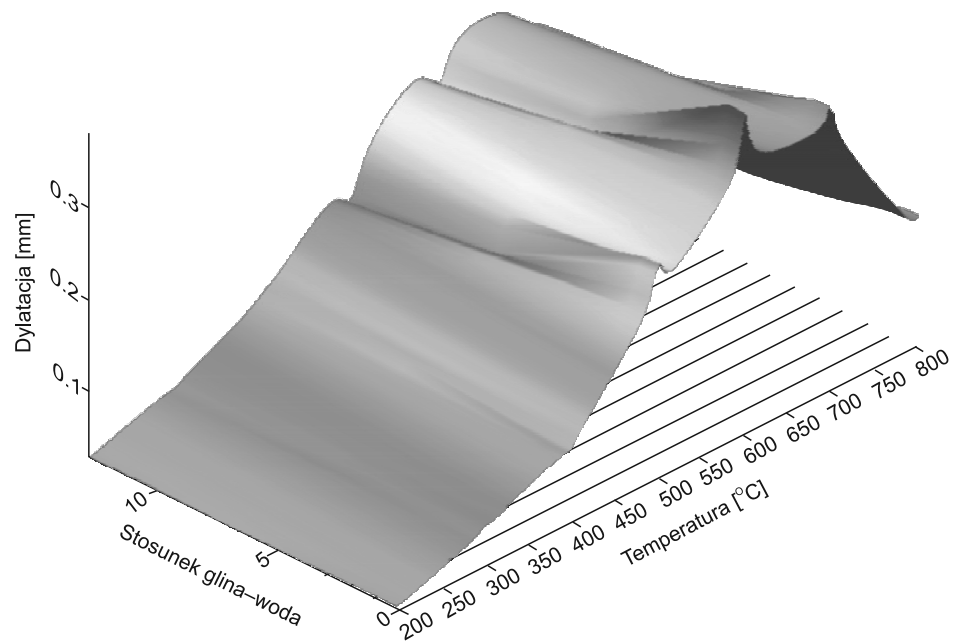
Rys. 7.10. Graficzna ilustracja zależności ΔR_c^f oraz stosunku glina-woda w funkcji temperatury – masa: piasek Bukowno, bentonit krajowy ZGM (Zębiec)



Rys. 7.11. Graficzna ilustracja zależności Δl oraz stosunku glina-woda w funkcji temperatury – masa: piasek Bukowno, bentonit krajowy ZGM (Zębiec)



Rys. 7.12. Graficzna ilustracja zależności ΔR_c^t oraz stosunku glina-woda w funkcji temperatury – masa: piasek Bukowno, Bentomak



Rys. 7.13. Graficzna ilustracja zależności Δl oraz stosunku glina-woda w funkcji temperatury – masa: piasek Bukowno, Bentomak

z zachodzącymi przemianami polimorficznymi trydymitu i krystobalitu β w α (rys. 3.2, tab. 3.2). Wprawdzie temperatury ich przemian są niższe niż omawiane, to jednak nakładają się na nie zjawiska związane ze zmianami zachodzącymi w spoiwie, czyli utratą wody międzypakietowej, rozszerzalnością itd. Niewielkie wartości tych ekstremów spowodowane są zarówno istnieniem stosunkowo małych ilości tych odmian polimorficznych w piasku wyjściowym, jak i spiekaniem materiałów wiążących, a więc kompensowaniem rozszerzalności piasku formierskiego.

8. WNIOSKI

Wady odlewów są konsekwencją złożonych procesów związanych z termofizycznymi zjawiskami zachodzącymi w formie oraz z procesem krzepnięcia i stygnięcia odlewu, a więc początkowo nagrzewaniem się formy, a następnie z obniżaniem się temperatury formy i odlewu. Masa formierska, więc i forma odlewnicza są najważniejszymi elementami kształtowania przyszłego odlewu. Zmiany objętościowe (dylatometryczne), a więc i ich pochodne – naprężenia zachodzące w masie formierskiej zależą od, mającego największy w niej udział, piasku formierskiego, inaczej zwanego osnową masy formierskiej. Rola materiałów wiążących jest więc istotna, choć nie w takim samym stopniu jak piasku. Jego zachowanie się w warunkach pracy, czyli w podwyższonych temperaturach, może przeciwdziałać lub sprzyjać powstawaniu wad.

Bezpośredni wpływ na powstawanie zmian dylatacyjnych, a tym samym i naprężeń w formie odlewniczej, mają przemiany polimorficzne zachodzące w osnowie masy formierskiej, czyli piasku. Rozszerzalność masy formierskiej jest zwykle mniejsza niż rozszerzalność poszczególnych ziarn piasku formierskiego. Przyczyną tego zjawiska jest zarówno nieregularny kształt ziarn piasku odbiegający od idealnego, czyli kuli, jak i odparowanie i usunięcie wody wprowadzonej do mieszaniny lub związanej w pakietach materiałów wiążących, wypalenie materiałów wiążących czy też niedostateczne zagęszczenie masy formierskiej.

Przeprowadzone badania literaturowe, doświadczalne i analizy pozwalają na sformułowanie następujących stwierdzeń:

1. Nie można traktować masy formierskiej jako jednolity materiał bez uwzględniania wpływu poszczególnych składników na jej właściwości formierskie i technologiczne.
2. Zmiany dylatacyjne formy spowodowane są przemianami polimorficznymi zachodzącymi w osnowie masy formierskiej. Ich pochodną są naprężenia powodujące powstanie wad odlewniczych.
3. Zjawiska te zachodzące w warstwach masy leżących bezpośrednio przy odlewie powodują powstawanie wad typu strupy (strefa przewilżona i rozszerzalność cieplna) oraz wad typu żyłki i zapiaszczenia.
4. Dobór właściwego piasku formierskiego (udział poszczególnych odmian polimorficznych) jest sprawą podstawową z punktu widzenia jakości odlewu. Najbardziej odpowiednie byłoby stosowanie piasku formierskiego z materiału, w którym nie występują zjawiska dylatacji, np. ze szkła kwarcowego. Można

również zastanowić się nad formułą optymalnego stopnia zagęszczenia masy, ale nie z punktu widzenia właściwości formierskich, lecz uwzględniających kompensację rozszerzalności poszczególnych ziarn osnowy przez niezbyt ściśle upakowanie ich w masie, czyli w gotowej formie.

5. Największą dylatacją termiczną charakteryzują się masy, w skład których wchodzi piasek Krzeszówek. Prawdopodobnie decydujące znaczenie posiada w tym przypadku nie ziarnistość piasku, ale kształt ziarn oraz zawartość odmian polimorficznych kwarcu.
6. Bentonit krajowy ZGM powoduje powstanie większej dylatacji niż Bentonmak. Spowodowane to jest prawdopodobnie mniejszą zawartością montmorillonitu (około 47%) posiadającego niską temperaturę spiekania.
7. Największą dylatacją termiczną charakteryzują się masy, których stosunek glina–woda wynosi około 0,2.
8. Zaobserwowano charakterystyczny wzrost wydłużenia Δl związany z przemianą β w α -kwarc w temperaturach około 600°C.
9. Wartości przyrostów, zarówno długości, jak i naprężeń, sięgające poziomu 1% oraz 0,3 MPa są bardzo duże. Niestety do tej pory są one pomijane podczas analizy technologiczności przygotowania produkcji odlewów.
10. Stosowanie suszarek piasku świeżego przeznaczonych dla odlewni umożliwia nie tylko wysuszenie piasku, lecz głównie uzyskanie piasku, w którym występują wysokotemperaturowe odmiany polimorficzne kwarcu. Są one stabilne również w temperaturach otoczenia i zjawiska dylatacyjne związane z ich przebudową nie występują w masie sporządzonej z udziałem tego piasku.
11. Podobnie ma się sprawa ze zwyczajowym stosowaniem masy obiegowej w praktyce odlewniczej. W takiej masie mamy do czynienia z piaskiem charakteryzującym się dużym udziałem odmian wysokotemperaturowych.
12. Postawione tezy pracy zostały udowodnione i cele zrealizowane.
13. Zaproponowany sposób analizy wyników może być przydatny nie tylko w przypadku mas z naturalnym lepiszczem, ale również dla mas z innymi spoiwami.

Optymalny skład masy formierskiej powinien dotyczyć zarówno jej właściwości formierskich, jak i technologicznych, czyli tych, które decydują o zachowaniu się formy w rzeczywistych warunkach pracy – podczas zalewania, krzepnięcia i stygnięcia odlewu.

Zaproponowana analiza i interpretacja wyników badań daje narzędzie do skutecznego i prawidłowego doboru składu masy formierskiej nie tylko z naturalnym materiałem wiążącym – bentonitem, ale również z innymi spoiwami. Badania w tym zakresie winny być kontynuowane celem opracowania w przyszłości modelu matematycznego pozwalającego na precyzyjne prognozowanie składu masy stosowanej w konkretnym procesie technologii wytwarzania odlewów.

Literatura

- [1] Bako K., Jonas P., Kovats M., i in.: *A hazai bentonit-elofordulasok onteszeti hasznosithatosaganak vizsgalata. Ontode.* Evf. 41, sz. 5, 1990.
- [2] *Badania nad wykorzystaniem piasków żelazistych w odlewnictwie.* Praca Instytutu Odlewnictwa, z. II, 1971.
- [3] Baliński A. i in.: *Komputerowa, trójwymiarowa ocena skłonności mas do tworzenia powierzchniowych wad odlewów.* Opracowanie dla KBN, Instytut Odlewnictwa, Kraków 1995.
- [4] Chojnicki J.: *Elementy krystalografii chemicznej i fizycznej.* Wyd. PWN, Warszawa 1971.
- [5] Czajka A.: *Badania i ocena jakości uszlachetnionego i nieuszlachetnionego bentonitu karbońskiego z innymi bentonitami zagranicznymi.* Praca Instytutu Odlewnictwa, Z-8102/74, cz. II, 1974, nie publikowana.
- [6] Czerneneko N.G. i in.: *Termiczeskie i strukturnyje osobienności formovocznych i sterznevych smesej s razlicznymi svjazujuszczimi.* Process' litja, nr 2, 1990.
- [7] Cichy J., Maniowski Z.: *Ocena przydatności piasków kwarcowych występujących w złożu Bukowno–Wodąca II dla potrzeb odlewnictwa.* Praca Instytutu Odlewnictwa, Z-6283/71, nie publikowana.
- [8] Dańko J., Łucarz M., Bodzoń L.: *Porównawcze badania efektywności regeneracji mechanicznej różnych rodzajów zużytej masy formierskiej.* Acta Metallurgica Slovaca, rocznik 4, t. 2, Košice 1998.
- [9] Dańko J.: *Energooszczędne procesy i urządzenia regeneracji cieplnej i cieplno-mechanicznej.* XX Konferencja Naukowa Wydziału Odlewnictwa AGH, Kraków 1995.
- [10] Dańko J.: *Nowoczesne kierunki w zakresie regeneracji zużytych mas formierskich.* II Sympozjum Naukowo-Szkoleniowe „Ochrona środowiska w odlewnictwie”, Wydział Odlewnictwa AGH, Kraków 1996.
- [11] Dańko J., Dańko R.: *Systemy regeneracji osnowy z zużytych mas formierskich.* Praca finansowana w ramach pracy własnej nr 10.10.170.60.
- [12] Dańko J., Dańko R., Lewandowski J.L.: *Ogólne kryteria klasyfikacji zużytych mas formierskich i rdzeniowych z uwzględnieniem ich przydatności do dalszego zagospodarowania w odlewni,* http://www.kmasz.odlew.agh.edu.pl/mat%20dyd/klas_m_z.pdf (odczyt z dn. 20.05.2008).
- [13] Dietert H.: *Badania mas formierskich i rdzeniowych w podwyższonych temperaturach i ich związek z jakością odlewów.* Foundry, t. 102, 1957.

- [14] Dobiejewska E.: *Zastosowanie termicznej analizy różnicowej do badań mas formierskich*. Przegląd Odlewnictwa, t. 39, nr 5, 1989.
- [15] Dobosz S.M.: *Woda w masach formierskich i rdzeniowych*. Wyd. Naukowe Akapit, Kraków 2006.
- [16] Fountaine G.S., Horton K.B.: *Heissverformung von Cold-Box-Sanden*. Giesserei Praxis, nr 6, 1992.
- [17] Gawlikowska M.: *Bentonitowe masy formierskie w odlewni*. Praca programowa. Instytut Odlewnictwa, Kraków 1995.
- [18] Gawlikowska M., Szczurek J.: *Uproszczone wytyczne technologiczne do produkcji bentonitu odlewniczego*. Praca Programowa Instytutu Odlewnictwa, Kraków 1973.
- [19] Gawlikowska M., Rybiński S., Szolc M.: *Zabezpieczenie wysokich właściwości mas bentonitowych na drodze podniesienia jakości bentonitu odlewniczego*. Praca Programowa Instytutu Odlewnictwa, Kraków 1985.
- [20] Gawlikowska M.: *Bentonit odlewniczy*. Wyd. Instytutu Odlewnictwa, Kraków–Zębiec 1977.
- [21] Gnyla M., Gwóźdź M.: *Wpływ przemian polimorficznych kwarcu na właściwości termiczne mas formierskich ze spoiwem naturalnym*. Praca dyplomowa magisterska, promotor dr inż. Jerzy S. Kowalski, Politechnika Krakowska, Kraków 2002.
- [22] Goerlich E.: *Chemia krzemianów*. Wyd. PWN, Warszawa 1973.
- [23] Gorazdovskij T.: *Reologiczna ocena zachowania się mas piaskowo-smołowych przy nagrzewaniu się*. Litejnnnoje Proizvodstvo, nr 3, 1989.
- [24] Grim R.E.: *Clay mineralogy*. McGraw-Hill Book Company, New York 1968.
- [25] Handke M.: *Krystalochemia krzemianów*. Uczelniane Wyd. Naukowo-Dydaktyczne, AGH, Kraków 2005.
- [26] Henschel C.: *Casting Dimension and Mold Dilatation*. Mod. Casting, t. 50, 1966.
- [27] Holtzer M.: *Gospodarka odpadami i produktami ubocznymi w odlewniach*. Uczelniane Wyd. Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków 2001.
- [28] Holtzer M., Kargulewicz I.: *Możliwości wykorzystania odpadowych mas formierskich*, www.technical.com.pl/dokumenty/konferencje/technical2001/04_Mariusz_Holtzer (odczyt z dn. 15.06.2008).
- [29] Januszkiewicz K., Kostecki A., Wertz J.: *Niemetaliczne surowce mineralne przemysłu odlewniczego*. Wyd. Geologiczne, Warszawa 1961.
- [30] Kamieniarz B.: *Wpływ bentonitu i jego właściwości termicznych na zachowanie się mas formierskich w podwyższonych temperaturach*. Praca dyplomowa magisterska, promotor dr inż. Jerzy S. Kowalski, Politechnika Krakowska, Kraków 2003.

- [31] Katalog złóż szklarskich i formierskich w Polsce. Wyd. Geologiczne, Warszawa 1976.
- [32] Kowalski J.S., Czajka A.: *Badanie dylatacji syntetycznych mas formierskich*. Materiały Konferencyjne – Konferencja z okazji Dni Odlewnika, AGH, Kraków 1979.
- [33] Kowalski J.S.: *Analiza rynku materiałów formierskich stosowanych w procesie DISAMATIC*. I Konferencja Krajowa nt. „Tendencje rozwojowe w mechanizacji procesów odlewniczych”, AGH, Wyd. PAN, Kraków 1999.
- [34] Kowalski J.S.: *Ocena możliwości doboru mas formierskich na podstawie badań dylatometrycznych w podwyższonych temperaturach*. I Krajowa Konferencja Naukowa nt. „Inżynieria Materiałowa 96”, Politechnika Gdańska, Gdańsk 1996.
- [35] Kowalski J.S.: *Przemiany temperaturowe kwarcu zjawiskiem determinującym powstawanie powierzchniowych wad odlewów*. Konferencja Krajowa nt. „Współczesne zagadnienia w materiałoznawstwie i technologii bezwiorowej”, Zeszyty Naukowe ATR, Bydgoszcz 1998.
- [36] Kowalski J.S.: *Wpływ właściwości masy formierskiej na powstawanie powierzchniowych wad odlewów*. Konferencja Krajowa nt. „Materiałoznawstwo, Odlewnictwo, Jakość – MOJ 97”, Politechnika Krakowska, Kraków 1997.
- [37] Lewandowski J.L., Dańko J., Holtzer M.: *The technological, economical and ecological factors determining the proper choice of a reclamation process of the used sand*. Zeszyty Naukowe AGH, nr 1, Kraków 1996.
- [38] Lewandowski L.: *Materiały formierskie*. Wyd. PWN, Warszawa 1971.
- [39] Lewandowski L.: *Tworzywa na formy odlewnicze*. Wyd. Akapit, Kraków 1997.
- [40] Lewandowski L.: *Materiały formierskie. Laboratorium*. Skrypt uczelniany 1008, Wyd. AGH, Kraków 1986.
- [41] Linderman R.: *Ugięcie utwardzonych materiałów rdzeniowych przy obciążeniu cieplnym*. Giesserei Technik, Jg. 34, H. 7, 1988.
- [42] Olszowski T.: *Problemy utylizacji zużytych mas formierskich i rdzeniowych*. Przegląd Odlewnictwa, nr 5, Kraków 1993.
- [43] PN-83/H-11077 *Odlewnicze materiały formierskie. Analiza sitowa piasku formierskiego i bentonitu*.
- [44] Perzyk M., Iwaszkiewicz S., Kaczorowski M., Jopkiewicz A.: *Odlewnictwo*. WNT, Warszawa 2000.
- [45] PN-85/H-11001 *Odlewnicze materiały formierskie. Kwarcowe piaski formierskie*.
- [46] PN-85/H-83105 *Odlewy. Podział i terminologia wad*.
- [47] PN-85/H-83300 *Odlewy. Identyfikacja wad na podstawie radiogramów*.
- [48] PN-88/H-11004 *Odlewnicze materiały formierskie. Piaski formierskie wzorcowe*.

- [49] PN-B-01102:1996 *Skalne surowce mineralne. Podział i terminologia.*
- [50] Poźniak P.: *Rola wybranych parametrów materiałów formierskich w procesach temperaturowych mas formierskich.* Praca dyplomowa inżynierska, promotor dr inż. Jerzy S. Kowalski, Politechnika Krakowska, Kraków 2007.
- [51] Sakwa W., Wachelko T.: *Materiały na formy i rdzenie odlewnicze.* Wyd. Naukowe Śląsk, Katowice 1981.
- [52] Sakwa W., Wachelko T.: *Teoria i praktyka technologii materiałów formierskich.* Wyd. Naukowe Śląsk, Katowice 1981.
- [53] Schroeder A.: *Tcheoretische Betrachtungen zur Bildung von Ballenabrissen beim Modellziehen Bentonitg ebundener Formen.* Giessereiforschung, JG 38h, 1986.
- [54] Schroeder A.: *Tcheoretische Betrachtungen zur Rissbildung konischer Formballen Modellziehen.* Giessereiforschung, r. 43, h. 1, 1991.
- [55] Schrupf M., Pistol G.: *Badanie zmniejszonego spadku właściwości materiałów wiążących przez oddzielenie odlewu od formy wiązanej bentonitem przy podwyższonych temperaturach.* Giesserei Technik, Jg. 35, H. 1, 1989.
- [56] Second raport of Institute Working Party T30: *Mold and core production. The clay bonded processes.* Foundryman, vol. 86, p. 6, 1993.
- [57] Sniczugov A.Ju.: *Uluczenie podatlivosti pesczano-smoljanych smesej.* Litejnoje Proizvodstvo, nr 8, 1987.
- [58] Stefański Z.: *Odlewniczy pył węglowy, wymagania, badania, właściwości.* Wyd. Instytutu Odlewnictwa, Kraków 1988.
- [59] Tribzan M.: *EDV unterstuetzte Untersuchung des Verlaufes Spannung-Verformung bei Giessereiformstoffen.* Giesserei-Rund., Jg. 40, H 3/4, 1993.
- [60] Truchov A.P.: *Linejnaja usadka otlivok, poluczennyh v syryh pesczano-glinistych formach.* Litejnoje Proizvodstvo, nr 10, 1992.
- [61] Venkoba Rao T.S., Rashan W.Md.: *Właściwości mas obiegowych w podwyższonych temperaturach i występujące zależności.* The Foundryman, vol. 81, p. 3, 1988.
- [62] Zukovskij S.S. i in.: *Mechanizm obrazovanija treszczin v sterznjach iz chodnotverdiejuszczich smesej.* Litejnoje Proizvodstvo, nr 1, 1985.
- [63] Zych J.: *Nieniszczące badania kinetyki zjawisk w przypowierzchniowej warstwie form wilgotnych po zalaniu ich metalem.* Archiwum Odlewnictwa 2004, vol. 54, nr 7-8, Komisja Odlewnictwa PAN Oddz. w Katowicach, Gliwice 2004, s. 594-605.

Streszczenie

W opracowaniu przedstawiono problem doboru składu mas formierskich ze względu na ich zachowanie się w warunkach kontaktu z ciekłym metalem. Badania zjawisk zachodzących w wysokich temperaturach umożliwiają dokonanie oceny przydatności składu masy formierskiej w rzeczywistych warunkach pracy, co prowadzi do eliminacji wad odlewniczych pochodzących od masy formierskiej. Przeprowadzono je na wytypowanych materiałach formierskich wchodzących w skład klasycznych mas formierskich bez dodatku węgla. Określano wpływ składu masy i jej wilgotności na dylatację liniową i naprężenia wywołane przemianami polimorficznymi kwarcu. Analizę tych zjawisk przeprowadzono na podstawie wykresów przestrzennych powstałych na bazie danych zebranych podczas prób. Zaobserwowano wyraźny wpływ przemiany kwarcu β w kwarc α w temperaturze około 600°C.

TECHNOLOGICAL ASPECTS OF TEMPERATURE-RELATED TRANSFORMATIONS OF SILICA SAND IN SYNTHETIC MOULDING MIXTURE

Abstract

Problems related with the choice of moulding sand composition considering its behaviour in contact with molten metal were discussed. The investigations of high-temperature phenomena enable moulding sand composition to be evaluated in terms of its applicability under the specific conditions of a foundry shop. It is also possible to eliminate the casting defects related to moulding sand and its properties. The investigations were carried out on selected moulding sands from the family of the traditional carbon-free moulding mixtures. The effect of moulding sand composition and moisture content on the linear dilatation and stress formation caused by an polymorphic quartz transformation was determined. The investigated phenomena were analysed on 3D diagrams plotted from the test data. A strong effect of the beta quartz–alpha quartz transformation at a temperature of about 600°C was stated.

TECHNOLOGISCHE ASPEKTE TEMPERATURUMWANDLUNGEN DER QUARZMATRIX DES SYNTHETISCHEN FORMSANDES MIT BENTONIT

Z u s a m m e n f a s s u n g

In der Bearbeitung wurden Probleme der Wahl von der Zusammensetzung der Formsände hinsichtlich ihres Verhaltens im Kontakt mit flüssigen Metallen dargestellt. Die Forschungen der Erscheinungen, die in hohen Temperaturen vorkommen, ermöglichen die Bewertung der Brauchbarkeit der Zusammensetzung von Formsänden in realen Arbeitsbedingungen, was zur Beseitigung der aus dem Formsand herkommenden Gussfehler führt. Die Versuche wurden mit gewählten Formsänden, die den Bestandteil der Zusammensetzung der klassischen Formsände ohne Zusatz von Kohle bilden, durchgeführt. Es wurde der Einfluss der Zusammensetzung der Formsände und ihrer Feuchtigkeit auf Liniendehnung und Spannungen, die durch polymorphe Veränderungen vom Quarz hervorgerufen werden, bestimmt. Die Analyse dieser Erscheinungen wurde auf Grund der räumlichen Diagramme, die auf Basis der während der Versuche erhaltenen Daten entstanden sind, durchgeführt.

Es wurde ein deutlicher Einfluss der Veränderung vom Quarz β in Quarz α in Temperaturen gegen 600°C beobachtet.