

Wymywalne rdzenie odlewnicze i sposób ich otrzymywania

Przedmiotem wynalazku są wymywalne rdzenie odlewnicze i sposób ich wytwarzania. Hybrydowe materiały organiczno-nieorganiczne, z których
5 wytwarzane są rdzenie odlewnicze znajdują szczególne zastosowanie jako materiał do wytwarzania wyprasek wtryskowych z przeznaczeniem na usuwalne rdzenie odlewnicze stosowane w procesie odlewania grawitacyjnego lub ciśnieniowego niskotopliwych stopów metali nieżelaznych, w tym szczególnie stopów aluminium, magnezu, cynku, cyny i ołowiu do tzw. form trwałych
10 (metalowych).

Rdzenie takie są usuwane całkowicie lub częściowo za pomocą wody w temperaturze otoczenia lub/i podwyższonej, pod ciśnieniem lub/i przez rozpuszczenie w wodzie bez jej wymuszonego ruchu.

Najnowsze doniesienia bibliograficzne dotyczące przedmiotowego
15 zagadnienia zawarte w publikacjach Jelínek P., Adámková E., Mikšovský F., Beňo J., Archives of Foundry Engineering, vol. 15 (2), 2015, p.29; Michels, H., Búnck, M. Búhřig – Polaszek, Transactions of Nonferrous Metals Society of China. Vol. 20, 2010, p.948; Yaokawa, J., Miura, D., Anzai, K., Yamada, Y., & Yoshii, H. Materials Transactions, 48(5), 2007, p.1034 - wskazują, że do
20 wytwarzania usuwalnych rdzeni stosowane są:

- związki polimerowe – polioksymetylen, usuwany za pomocą pirolizy, co jednak powoduje emisję szkodliwych gazów oraz pozostałości stałych produktów spalania;
- niskotopliwe stopy np. na bazie cynku, cyny, ołowiu usuwane w procesie
25 wytapiania rdzenia z odlewów o odpowiednio wyższej temperaturze krzepnięcia, np. ze stopów Al-Si, (proces energo – i czasochłonny);
- związki nieorganiczne na bazie KCl oraz NaCl ze specjalnymi dodatkami wiążącymi, najczęściej krzemianami sodu, wapnia i magnezu, a także wypełniaczami tlenkowymi, wymywane z wykorzystaniem pary wodnej
30 lub gorącej wody.

Z uwagi na aspekty ekologiczne i ekonomiczne rdzenie typu WSCs (*Water Soluble Cores*) na bazie KCl oraz NaCl, usuwalne z wykorzystaniem wody, są przedmiotem intensywnych badań. Rdzenie tego typu są otrzymywane w procesach prasowania wysokociśnieniowego soli w stanie stałym, wstrzeliwania soli metodą pneumatyczną – *shooting with binder* z wykorzystaniem spoiw, np. krzemianów, wg. Beňo J., Adámková E., Mikšovský F., Jelínek P., *Materials and Technology* 49 (619-623) 2015. W najnowszej publikacji Zhang L., Zhang L., Li Y-C., *China Foundry*, 13 (1), 2016, p.15, autorzy podają, że w celu zwiększenia termomechanicznej wytrzymałości rdzeni w pobliżu temperatury zalewania stopu aluminium, wprowadza się jako modyfikatory tlenki metali oraz niemetalu: Al_2O_3 , Fe_2O_3 i SiO_2 , a także glinokrzemiany, np. kaolin.

Według doniesień zawartych w pracy Adámková, E., Jelínek, P., Študentová, S., *Materials and Technology* 61(11-12), 2013, p.689 w przypadku niektórych soli zawierających dodatki antyzbrylające, które w procesie formowania (prasowania) rdzeni są niekorzystne, stosuje się wybrane dodatki, np. specjalne kleje, w celu wstępnego związania ziaren soli i zwiększenie końcowej udarności próbki z takiej mieszaniny.

Zasadnicze problemy związane ze stosowaniem wymienionych materiałów i metod otrzymywania rdzeni typu WSCs to relatywnie duża porowatość, mała wytrzymałość mechaniczna. Ma to często związek np. z ziarnistą strukturą rdzenia, w której ziarna łączone są za pomocą mostów spoiwowych wynikających z dużego udziału środków wiążących (do 18% wag., Fuchu L., Zitian F., Xinwang L., Jiaqing H., Fengguang L., *Int J Adv Manuf Technol*, (publ., online 2016). Kolejnym problemem może być higroskopijność i dylatacja (temperaturowa ekspansja wymiarowa).

Według amerykańskiego opisu patentowego US5803151 istotne zmniejszenie porowatości rdzeni solnych można uzyskać na drodze uzupełnienia mieszanek solnych 20% dodatkiem tlenków metali w postaci włókien, wiskersów oraz cząstek typu płytkowego. Rdzenie takie mogą posiadać dodatkową ochronę w

postaci warstwy wierzchniej zbudowanej z tlenków metali, działającej jako termiczno-mechaniczna powłoka ochronna w temperaturze odlewania stopu metalu. Autorzy nie ujawniają sposobu wytworzenia takiej gradientowej warstwy wierzchniej.

65 W innym opisie patentowym EP2425910 zaproponowano wytworzenie rdzeni usuwalnych otrzymywanych ze stopionych soli: NaCl, KCl i Na₂CO₃ o czystości 99,5%. Mieszanki soli topiono w tyglu z tlenku aluminium w piecu oporowym w temperaturze 688°C. Zaproponowano cztery składy mieszanek ponumerowane od A do D:

- 70
- mieszanina A: Na⁺ : K⁺ = 70 mol% : 30 mol%, and Cl⁻ : CO₃²⁻ = 46.2 mol% : 53,8 mol%;
 - mieszanina B: Na⁺ : K⁺ = 80 mol% : 20 mol%, and Cl⁻ : CO₃²⁻ = 45 mol% : 55 mol%;
 - mieszanina C: Na⁺ : K⁺ = 80 mol% : 20 mol%, and Cl⁻ : CO₃²⁻ = 50 mol% :
- 75 50 mol%;
- mieszanina D: Na⁺ : K⁺ = 100 mol% : 0 mol%, and Cl⁻ : CO₃²⁻ = 50 mol% : 50 mol%.

Z wcześniej znanych rozwiązań opisanych w EP2022577 twórcy wskazali wstępnie na 27 mieszanin o różnych składach i parametrach wytrzymałości na zginanie.

80

Celem rozwiązania według wynalazku jest zlikwidowanie opisanych wad dotychczas stosowanych metod przygotowania rdzeni rozpuszczalnych w wodzie na bazie soli KCl oraz NaCl, do których to wad zalicza się właściwości ograniczające ich zastosowanie, główne to: zbyt mała wytrzymałość, za duża porowatość, mała udarność, duża higroskopijność.

85

Istotę wynalazku stanowią wymywalne rdzenie odlewnicze, których osnowa zawiera sole nieorganiczne. Osnowa składa się z soli nieorganicznych lub ich mieszaniny i środka wiążącego w postaci polimeru rozpuszczalnego w wodzie spajającego osnowę. Przy czym udział masowy soli nieorganicznych lub ich

90 mieszaniny w kompozycji osnowy wynosi 20-80 % wagowych. Wyjątkowo korzystnym jest kiedy sól nieorganiczną osnowy stanowi NaCl lub KCl.

Innym korzystnym rozwiązaniem jest kiedy środkiem wiążącym osnowy jest polimer rozpuszczalny w wodzie z grupy materiałów:

- poli(glikol etylenowy) (PEG),
- 95 • poli (N-winylopirolidon) (PVP),
- poli(alkohol winylowy) (PVA) (który ulega całkowitej biodegradacji),
- poli(kwas asparginowy) (PKA)
- lub skrobia modyfikowana chitozanem.

Istotą wynalazku jest także dwuetapowy sposób wytwarzania
100 wymywalnych rdzeni odlewniczych z kompozytowych materiałów hybrydowych.

W pierwszym etapie następuje przygotowanie prefabrykatu w postaci granulatu lub tabletki z polimeru rozpuszczalnego w wodzie i zmikronizowanych soli nieorganicznych o udziale 20-80% wagowych. Optymalnym jest kiedy mieszaninę dry-blend (kompozycja składników sypkich) poddaje się zabiegowi
105 tabletkowania. Stosowanie proszkowych składników w stanie sypkim, różniących się gęstością nasypową oraz wielkością ziaren prowadzi do segregacji zarówno przy wysypie jak i segregacji w stosie. Dlatego prawdopodobnym jest, że w procesie wtryskiwania rdzeni uzyskany zostanie produkt o małym stopniu homogeniczności.

110 W drugim etapie maszyna formująca, wtryskarka tłokowa lub ślimakowa, topi składnik polimerowy, spręża i wprowadza termoplastyczną kompozycję do narzędzia formującego rdzeń.

Wtryskiwanie tej kompozycji odbywa się w temperaturze powyżej punktu topienia spoiwa polimerowego, jednocześnie bez zmiany stanu skupienia osnowy
115 (dla soli około 800°C).

Korzystnym jest kiedy proces przygotowania tabletki jest poprzedzony mieszaniami składników w mieszalnikach wolnoobrotowych do kompozycji sypkich np. mieszalnik wstęgowy, lemieszowy, planetarny, ślimakowy, z komorą

120 typu V, korzystnie, jeśli mieszalnik zaopatrzony jest w dezintegrator – szybkoobrotowe śmigło (despergator).

Korzystnym jest jeśli proces przygotowania granulatu odbywa się w urządzeniach posiadających ogrzewane komory w temperaturze 170 – 210°C, korzystnie 180°C – przykładowo w urządzeniach typu wyłaczarki, mieszalniki typu Brabender, mieszalniki gniotownikowe, homogenizatory zawierające czynne
125 elementy mieszające (np. ślimaki, gniotowniki, ucieraki).

Na etapie formowania rdzenia (drugi etap procesu) z wykorzystaniem wtryskarki tłokowej lub ślimakowej korzystnym jest kiedy proces ten prowadzi się w temperaturze 185°C, a temperatura narzędzia formującego jest dostosowana do długości drogi płynięcia stopionego kompozytu hybrydowego, w korzystnym
130 zakresie 40–80°C temperatury tego narzędzia.

Dzięki zastosowaniu rozwiązania według wynalazku, uzyskano następujące efekty techniczno-użytkowe:

- wyeliminowanie niekorzystnych zjawisk powstawania porowatości rdzeni (otoczenie ziaren soli,
- 135 • zastosowanie materiału w 100 % rozpuszczalnego w wodzie, przy czym zaobserwowano powstawanie odpadowego osadu,
- główny składnik kompozycji spoiwa – poli(alkohol winylowy), jest to całkowicie biodegradowalne tworzywo
- wytwarzanie kompozytów charakteryzujących się większym
140 odkształceniem w porównaniu np. z prasowanymi rdzeniami solnymi,
- możliwość uzyskiwania skomplikowanych kształtów, np. z otworami bocznymi,
- wykorzystanie typowych maszyn stosowanych w przetwórstwie tworzyw polimerowych, co korzystnie wpływa na aspekty aplikacyjne (produkcja
145 wielkoseryjna),
- spełnianie kryteriów technologii bezodpadowej, w przypadku zastosowania gorących kanałów w formie wtryskowej.

Wynalazek przedstawiono w przykładzie realizacji. Osnowa wymywanego
150 rdzenia odlewniczego składa się z NaCl oraz środka wiążącego, którym jest
poli(alkohol winylowy) (PVA), udział soli w kompozycji osnowy wynosi 60%.

Alternatywnie zamiast NaCl można wykorzystać KCl lub mieszaninę tych
soli. Możliwe jest zastosowanie każdej innej soli nieorganicznej lub ich
mieszanin. Udział soli albo ich mieszaniny w wariantach realizacji może stanowić
155 20% albo 80% wagowych.

W innych wariantach realizacji polimerem rozpuszczalnym w wodzie
może być poli(glikol etylenowy) (PEG), poli (N-winylopirolidon) (PVP),
poli(kwas asparginowy) (PKA) albo skrobia modyfikowana chitozanem. W
wariantach realizacji dopuszcza się również stosowanie mieszanin tych
160 polimerów.

W przykładzie realizacji sposobu wytwarzania wymywalnych rdzeni
odlewniczych z kompozytowych materiałów hybrydowych w pierwszym etapie
przygotowano prefabrykat tabletki z poli(alkoholu winylowego) (PVA) oraz NaCl
o udziale 60 % wagowych. W wariantach sposobu realizacji możliwe jest
165 zastosowanie alternatywnych składów kompozycji wskazanych powyżej.

Przed przygotowaniem tabletki mieszano składniki w mieszalniku
wolnoobrotowych do kompozycji sypkich - mieszalnik wstępowy zaopatrzonym
w dezintegrator – szybkoobrotowe śmigło (despergator).

W wariacie opartym na granulacie przygotowanie granulatu odbyło się w
170 urządzeniach posiadających ogrzewane komory w temperaturze 180°C w
mieszalniku typu Brabender zawierającym czynne elementy mieszające.

W drugim etapie procesu we wtryskarce tłokowej stopiono prefabrykaty,
sprężono i wprowadzono termoplastyczną kompozycję do narzędzia formującego
rdzeń. Wtryśnięcie kompozycji odbyło się w temperaturze powyżej punktu
175 topienia składnika polimerowego, jednocześnie bez zmiany stanu skupienia
osnowy. Przy czym proces formowania rdzenia w drugim etapie z
wykorzystaniem wtryskarki tłokowej prowadzi się w temperaturze 185°C.

Nastawa regulatora temperatury narzędzia formującego wynosiła 40°C.
Otrzymano rdzenie o zasadniczych wymiarach: 80x6x2 mm.