

Masa formierska wiązana bentonitem z dodatkiem węglowym

Przedmiotem wynalazku jest masa formierska wiązana bentonitem z dodatkiem węglowym, przeznaczona do stosowania w przemyśle odlewniczym, do wytwarzania form i rdzeni, wykorzystywanych następnie do produkcji odlewów żeliwnych, nie wywierająca negatywnego wpływu na środowisko.

Masy formierskie to wieloskładnikowe mieszaniny zawierające osnowę w ilości 85 - 95% wagowych, najczęściej w postaci nieorganicznego, sypkiego materiału pochodzenia mineralnego np. piasku kwarcowego oraz materiał wiążący ziarna osnowy w ilości 4 - 10% wagowych i wodę w ilości 1 - 6% wagowych. Jako materiał wiążący (spoiwo) stosuje się materiały pochodzenia mineralnego np. bentonit aktywowany sodem (bentonit sodowy). Bentonit sodowy zaliczany jest do najszerszej stosowanych w świecie nieorganicznych materiałów wiążących, nie tylko z powodu występowania złóż tego minerału (bentonit wapniowy, nieaktywowany) praktycznie na każdym kontynencie, ale też ze względu na jego bardzo dobre właściwości adsorpcyjne i absorpcyjne. Najważniejszym składnikiem bentonitu przed i po aktywacji jest montmorylonit, który ze względu na swoją budowę jest zdolny do absorpcji cząsteczek wody, przejawiającej się pęcznieniem, co czyni go plastycznym i odpornym na przełamania oraz pęknięcia. Jako spoiwo odlewnicze w masach formierskich stosowany może być także bentonit modyfikowany polimerem (tzw. organobentonit), opisany m.in. w publikacji S. Cukrowicz, M. Sitarz, K. Kornaus i in., pt.: „Organobentonites Modified with Poly(Acrylic Acid) and Its Sodium Salt for Foundry Applications”, *Materials* 2021, 14, 1947, (<https://doi.org/10.3390/ma14081947>).

Znane są także inne spoiwa w postaci żywic węglowodorowych, w których proces wiązania spoiwa realizowany jest na drodze reakcji chemicznej, a także mieszaniny polimerów syntetycznych oraz biopolimerów.

Najważniejszymi wymaganiami stawianymi masom formierskim, są zdolność do formowania przy zachowaniu spójności oraz wytrzymałość masy tj. brak skłonności formy do osypywania się, zarówno podczas oczekiwania na zalewanie, jak też i w trakcie cieplnego i erozyjnego oddziaływania na formę ciekłego stopu odlewniczego wprowadzanego do formy. Ponadto, masa formierska powinna wykazywać zdolność do odprowadzania gazów powstających podczas degradacji termicznej składników.

Jak opisano w publikacji: J. Lewandowski pt. „Tworzywa na formy odlewnicze”, Wydawnictwo „Akapit”, Kraków 1997, w celu uzyskania wysokiej jakości odlewów wykonywanych z żeliw, do mas formierskich wiązanych bentonitem sodowym (tzw. syntetycznej masy formierskiej) na etapie ich przygotowania wprowadza się różnego typu dodatki w ilości 3 - 8% wagowych, których zadaniem jest ograniczenie skłonności do tworzenia ewentualnych wad w odlewach, takich jak przypalenia, żyłki, blizny czy zaprószczenia.

Najczęściej stosowanym dodatkiem do masy wiązanej bentonitem sodowym jest materiał węglowy (węglotwórczy), tzw. nośnik węgla błyszczącego, który wpływa na polepszenie jakości powierzchni odlewów. Nośniki węgla błyszczącego składają się z organicznych związków węglowodorów, które podczas zalewania metalem wnęki wilgotnej formy odlewniczej ulegają zgazowywaniu. Gazy te wytwarzają z jednej strony atmosferę redukującą we wnętrzu formy, z drugiej zaś strony z gazów tych wydziela się węgiel błyszczący, który jako warstwa izolacyjna utrudnia kontakt pomiędzy metalem, a materiałem formierskim. Redukująca atmosfera wewnątrz formy i warstwa węgla błyszczącego zapobiega powstawaniu reakcji chemicznej pomiędzy ciekłym metalem i materiałem formierskim. Wynikiem końcowym tego procesu jest wyprodukowanie dobrych odlewów pozbawionych wad powierzchniowych. Ilość materiałów węglotwórczych dodawanych do mas formierskich powinna być dokładnie kontrolowana i mieścić się w ściśle określonych granicach. Tylko optymalna

ilość węgla błyszczącego w masie formierskiej powoduje zmniejszenie penetracji płynnego metalu do porów formy zapewniając odpowiednią gładkość powierzchni odlewu.

Węgiel błyszczący według opracowanej w latach 70-tych definicji, jest to jedna z mikrokryształicznych odmian węgla, w odróżnieniu od znanych kryształicznych postaci takich jak grafit i diament, lub amorficznych jak sadza. Wykazuje on zorientowaną strukturę warstwową. Płaszczyzny atomowe układają się równolegle do powierzchni osadzania i stanowią ciągłe warstwy podobne do grafitowych, jednak nie wykazują uporządkowania charakterystycznego dla grafitu. Po nagraniu do 2700°C węgiel błyszczący ulega grafityzacji, uzyskując strukturę heksagonalną.

Zastosowanie nośników węgla błyszczącego jako dodatku do wilgotnych mas formierskich jest już od wielu lat standardem techniki w odlewniach. Prawie każda nowoczesna odlewnia, która stosuje obiegową masę formierską wprowadza nośniki węgla błyszczącego w celu otrzymania odlewów o wysokiej jakości. Węgiel błyszczący wprowadza się do mas formierskich najczęściej przez dodatki z pyłu węglowego, gdzie w temperaturze powyżej 650°C pewna część pyłu węglowego zamienia się w węgiel błyszczący. Jako materiał węglowy stosuje się także mieszaniny substancji organicznych np. żywice węglowodorowe HCR oraz grafit.

Pomimo korzystnego wpływu na jakość wytwarzanych odlewów, wprowadzanie do mas z bentonitem materiałów zawierających węgiel np. pyłu węglowego, może negatywnie wpływać na środowisko naturalne. Obecność nośników węgla błyszczącego wywołuje bowiem podczas zalewania formy ciekłym stopem metalicznym, przy znikomym dostępie tlenu, wzmożoną emisję substancji szkodliwych do atmosfery, które stwarzają zagrożenie dla zdrowia i życia ludzi oraz wykazują często działanie rakotwórcze. Jak wiadomo m.in. z publikacji pt.: „Ocena szkodliwości materiałów wiążących stosowanych do mas formierskich i rdzeniowych nowej generacji: praca zbiorowa” pod red. M Holtzer, R. Dańko, AGH w Krakowie: Wydawnictwo Naukowe Akapit, 2013, emisja

szkodliwych substancji z masy formierskiej zależna jest od stosowanego dodatku, jego składu i pochodzenia oraz od zastosowanej temperatury i obejmuje głównie wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), węglowodory aromatyczne z grupy BTEX tj. zawierające benzen, toluen, etylobenzen i ksyleny, tlenek i dwutlenek węgla oraz metan.

Zaostrzające się europejskie i światowe przepisy w zakresie ochrony środowiska oraz naciski zmuszają do stosowania coraz bardziej przyjaznych dla środowiska materiałów. Dlatego też prowadzone są badania nad opracowaniem mas wiązanych bentonitem, z udziałem nowych lub modyfikowanych nośników węgla błyszczącego, nie wywierających negatywnego wpływu na środowisko.

Znana jest z opisu patentowego US3666706 A, masa formierska zawierająca piasek formierski, spoiwo bentonitowe w ilości 6 - 8% wagowych i wodę oraz 0,5 - 3% wagowych dodatku tworzącego węgiel błyszczący, w postaci niespionego niepodstawionego syntetycznego tworzywa sztucznego typu węglowodorowego, o wielkości cząstek mniejszej niż 0,3 mm, korzystnie polistyrenu.

W publikacji P. Jelínek, J. Beňo pt. „Morphological forms of carbon and their utilizations at formation of iron casting surfaces”, Archives of Foundry Engineering 2008, vol. 8 (2), przedstawiono badania, w których w celu redukcji emisji zawartości związków z grupy BTEX (benzen, toluen, etylobenzen i ksyleny) w masie formierskiej zastosowano tzw. węgiel procesowy np. grafit, antracyt, węgiel amorficzny, w mieszance z bentonitem.

W publikacji C. Gefhorst, W. Seden, R. Ilman i in., pt.: „Reduction of green sand emission by minimum 25% - Case study”, China Foundry, 2010, 7(4): 419–424, opisano spoiwo o charakterze nieorganicznym – tzw. system Envibond, w postaci dodatku lub stosowane jako całość do masy formierskiej, w celu zmniejszenia zużycia dodatków węglowych od 30 do 100%, w zależności od indywidualnej praktyki odlewniczej. Dodatkowo system Envibond zapewnia adsorpcje powstających gazów powstających

w wyniku zastosowania spoiw rdzeniowych, nośników węgla błyszczącego i innych składników wydzielających gaz, związanych z procesem odlewania, a także redukcję emisji szkodliwych substancji, takich jak benzen, tlenek węgla i zapachów związanych z procesem odlewania. Envibond to mieszanka minerałów organicznych i nieorganicznych wykorzystywanych w przemyśle odlewniczym podczas procesu produkcji odlewów (gotowa mieszanka bentonitu z węglem procesowym). Dominującym minerałem jest materiał nieorganiczny z mniejszymi domieszkami materiałów organicznych, zawierający bentonity, glinokrzemian i węgiel przetworzony.

W publikacji L. Miller, R. Vakili, J. Onge, Z. Wang "Green Sand Emissions and the Concentration of Carbonaceous Additives", *Modern Casting Magazine* (12) 2019, ujawniono badania, w których użyto dodatku do masy formierskiej w postaci kaustycznego węgla brunatnego, co zmniejsza szkodliwą emisję lotnych związków organicznych o 9-15%. Są to na razie badania modelowe, które dopiero czekają na sprawdzenie w przemyśle odlewniczym.

Znane są także mieszanki bentonitu z nośnikami węgla błyszczącego w postaci zamienników pyłu węglowego o zwiększonej zdolności do tworzenia węgla błyszczącego o nazwie „Ekomix” produkowane przez firmę Certech, które powstały przy współpracy z Instytutem Odlewnictwa w Krakowie. Jest to kilkuskładnikowa mieszanina złożona z niewielkiej ilości wybranych gatunków węgla kamiennego, materiałów zwiększających zdolność tworzenia węgla błyszczącego w postaci żywic i substancji neutralizujących powstające w trakcie zalewania formy ciekłym metalem szkodliwe produkty gazowe, zwłaszcza policykliczne związki węglowodorów aromatycznych z grupy PAH (z ang. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) i lotne związki organiczne VOC (z ang. Volatile Organic Compounds).

Znane rozwiązania mas formierskich wiązanych bentonitem, zawierających dodatki węglowe ograniczające emisję substancji

szkodliwych do atmosfery nie zawsze gwarantują uzyskanie pełnojakościowego odlewu. Niniejszy wynalazek rozwiązuje ten problem techniczny poprzez opracowanie masy formierskiej wiązanej bentonitem z dodatkiem węglowym, który powoduje ograniczenie emisji szkodliwych związków chemicznych wydzielających się z masy formierskiej podczas zalewania, chłodzenia i wybijania odlewów, ale jednocześnie udział tego dodatku w składzie masy zapewnia jej dobre parametry technologiczne oraz wytrzymałościowe.

Masa formierska wiązana bentonitem z dodatkiem węglowym, zawierająca 85-95% wagowych osnowy w postaci piasku kwarcowego, 4-10% wagowych materiału wiążącego w postaci bentonitu, 2-8% wagowych dodatku węglowego, zawierającego żywicę węglowodorową HCR lub pył węglowy oraz 1-6% wagowych wody, znamieną tym, że dodatek węglowy zawiera szungit w ilości 1-5 % wagowych, przy czym udział węgla w szungicie wynosi 30-90% wagowych.

Korzystnie masa formierska zawiera bentonit wapniowy modyfikowany poli(kwasem akrylowym).

Szungit pełni w masie formierskiej funkcję nośnika węgla błyszczącego i może być z powodzeniem stosowany zamiast pyłu węglowego lub żywicy węglowodorowej HCR. Skład masy formierskiej jest prosty przy jednoczesnym wyeliminowaniu z niej składników, które mają negatywnie oddziaływanie na środowisko naturalne. Szungit jest specyficznym rodzajem węgla kopalnego, składającego się z części organicznej, która składa się głównie z węgla, z części nieorganicznej zawierającej przede wszystkim SiO_2 oraz niewielkiej ilości zanieczyszczeń, głównie Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MgO , Na_2O , K_2O , TiO_2 . Ewentualne produkty rozkładu szungitu są substancjami naturalnie występującymi w środowisku oraz nieszkodliwymi, więc zużyta masa może być wykorzystywana gospodarczo poza odlewnictwem. Należy przy tym zaznaczyć, że szungit cechuje się bardzo niskim poziomem emisji substancji szkodliwych z grupy węglowodorów aromatycznych (BTEX, WWA), co stanowi główną zaletę wynalazku.

Dodatkowo dostępność do złóż szungitu nie stanowi problemu, a przy tym cena szungitu jest niższa od cen żywic węglowodorowych dostępnych na rynku.

Szungit wprowadzony do masy jako dodatek wpływa na zmniejszenie osypliwości masy formierskiej. Masa formierska wiązana bentonitem z udziałem szungitu według wynalazku charakteryzuje się łatwą wybijalnością i pozwala na uzyskanie odlewów o wysokiej jakości powierzchni, pozbawionej wad. Dodatek ten w wyniku swojej zdolności do tworzenia węgla błyszczącego zabezpiecza też powierzchnię odlewów przed przypaleniem masy formierskiej.

Wynalazek objaśniono poniżej w praktycznych przykładach jego realizacji, nie ograniczających jego zakresu.

Przykład 1

Masa formierska zawiera:

- A. 93,34% wagowych osnowy mineralnej, w postaci piasku kwarcowego, o wielkości ziaren we frakcji głównej w zakresie 0,16 – 0,32 mm,
- B. 4,2% wagowych materiału wiążącego, w postaci bentonitu sodowego o składzie tlenkowym w % wagowych: SiO₂ - 63,89, Al₂O₃ - 18,50, MgO - 3,54, CaO - 3,06, Fe₂O₃ - 5,22, Na₂O - 3,37, K₂O - 1,32, inne substancje zawierające węgiel - 1,1%, o wilgotności 9,3%, pojemności wymiany kationowej CEC = 75,1 mmol/100g, zawartości montmorylonitu M = 79,6% wagowych, wskaźniku pęcznienia Wp = 35,4 cm³/2g, zawartości węglanów 5% wagowych.
- C. 2,46% wagowych dodatku węglowego (nośnika węgla błyszczącego), w postaci mieszaniny 0,87% wagowych pyłu węglowego i 1,59% wagowych szungitu o zawartości węgla 33% wagowych. Użyto pyłu węglowego o zawartości węgla 97,5% wagowych, zawartości wody 0,2% wagowych, zawartości popiołu 2,3% wagowych, w tym zawartości części lotnych 32% wagowych.

Do mieszaniny składników A, B i C, wprowadzano stopniowo wodę w ilości 1-4% wagowych. Po dodaniu określonej porcji wody wykonywano pomiar wilgotności z jednoczesnym oznaczaniem właściwości mechanicznych i technologicznych masy formierskiej, co pozwoliło na określenie najbardziej korzystnych parametrów masy z punktu widzenia praktyki przemysłowej. Najbardziej korzystne właściwości dla sporządzenia i formowania masy o ww. składzie, uzyskano przy wilgotności 2% wagowych (tabela 1).

Tabela 1

Badana właściwość:	Wartość dla wilgotności 2% wag.
Wytrzymałość na ściskanie, R_c^w [MPa]	0,077
Wytrzymałości na rozciąganie, R_m^w [MPa]	0,012
Przepuszczalność, P^w [$m^2/Pa \cdot s$]	245
Płynność Dieterta, P_D [%]	82
Osypliwość, S^w , [%]	33
Zagęszczalność, Z [%]	57

Przykład 2

Masa formierska zawiera:

- A. 92,71% wagowych osnowy mineralnej, w postaci piasku kwarcowego o wielkości ziaren we frakcji głównej w zakresie 0,16 – 0,32 mm,
- B. 4,18% wagowych materiału wiążącego w postaci bentonitu sodowego opisanego w przykładzie 1,
- C. 3,11% wagowych dodatku węglowego (nośnika węgla błyszczącego), w postaci mieszaniny 0,52% wagowych żywicy węglowodorowej HCR i 2,59% wagowych szungitu o zawartości węgla 33% wagowych. Użyto żywicy węglowodorowej HCR o temperaturze mięknięcia 95-115°C oraz o zawartości węgla 98,5% wagowych, zawartości wody 0,24 %

wagowych, zawartości popiołu 0,4% wagowych, w tym zawartości części lotnych max. 95,4% wagowych oraz 0,86% wagowych innych substancji.

Do mieszaniny składników A, B i C, wprowadzano stopniowo wodę w ilości 1-4% wagowych. Po dodaniu określonej porcji wody wykonywano pomiar wilgotności z jednoczesnym oznaczaniem właściwości mechanicznych i technologicznych masy formierskiej, co pozwoliło na określenie najbardziej korzystnych parametrów masy z punktu widzenia praktyki przemysłowej. Najbardziej korzystne właściwości dla sporządzenia i formowania masy o ww. składzie, uzyskano przy wilgotności 2,2% wagowych (tabela 2).

Tabela 2

Badana właściwość:	Wartość dla wilgotności 2,2% wag.
Wytrzymałość na ściskanie, R_c^w [MPa]	0,085
Wytrzymałości na rozciąganie, R_m^w [MPa]	0,012
Przepuszczalność, P^w [$m^2/Pa \cdot s$]	261
Płynność Dieterta, P_D [%]	80
Osypliwość, S^w , [%]	34
Zagęszczalność, Z [%]	53

Badania gazotwórczości potwierdziły, że masa według wynalazku opisana w przykładzie 2, charakteryzuje się niższym poziomem emisji BTEX (benzen, toluen, etylobenzen, ksyleny) w porównaniu do obecnie stosowanych w odlewnictwie mas z nośnikami węglowymi (żywica węglowodorowa + pył węglowy). Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli nr 3.

Tabela 3

Emisja gazów, mg/kg masy		

Masa formierska	Objętość gazów dm ³ /kg masy	Benzen	Toluen	Etylobenzen	Ksylene
Masa wg wynalazku	23,61	726,37	13,98	0,00	5,15
Masa odniesienia	25,87	1054,53	29,38	0,71	10,34

Przykład 3

Masa formierska zawiera:

- A. 91,44% wagowych osnowy mineralnej, w postaci piasku kwarcowego o wielkości ziaren we frakcji głównej w zakresie 0,16 – 0,32 mm,
- B. 5,48% wagowych materiału wiążącego w postaci organobentonitu wapniowego, o składzie tlenkowym w % wagowych: SiO₂ - 63,89, Al₂O₃ - 18,50, MgO - 3,54, CaO - 3,06, Fe₂O₃ - 5,22, Na₂O - 3,37, K₂O - 1,32, o wilgotności 9,3%, pojemności wymiany kationowej CEC = 63,3 mmol/100g, zawartości montmorylonitu M = 69,2% wagowych, wskaźniku pęcznienia Wp = 8,7 cm³/2g, zawartości węglanów 1,5% wagowych.

Organobentonit wytworzono zgodnie z procedurą opisną w publikacji S. Cukrowicz, M. Sitarz, K. Kornaus i in., pt.: „Organobentonites Modified with Poly(Acrylic Acid) and Its Sodium Salt for Foundry Applications”, *Materials* 2021, 14, 1947. Najpierw przygotowano wodny roztwór poli(kwasu akrylowego) o stężeniu 1,23% i wprowadzono w ilości 5% wagowych do bentonitu wapniowego, w postaci wstępnie zdyspergowanej zawiesiny wodnej zawierającej 5g bentonitu na 100g wody. Następnie całość homogenizowano przez 6 godzin przy prędkości mieszadła 300 obr/min, po czym odstawiono na 1 tydzień. Po tym czasie operację mieszania powtórzono, a powstałą dyspersję odwirowano przy prędkości 8000 obr/min w czasie 12 minut. Osad wysuszono do stałej masy w temperaturze 105°C, a następnie zmielono.

C. 3,07% wagowych dodatku węglowego (nośnika węgla błyszczącego), w postaci mieszaniny 0,52% wagowych żywicy węglowodorowej HCR i 2,55% wagowych szungitu o zawartości węgla 33% wagowych. Użyto żywicy węglowodorowej HCR o temperaturze mięknięcia 95-115°C oraz o zawartości węgla 98,5% wagowych, zawartości wody 0,24% wagowych, zawartości popiołu max. 0,4% wagowych, w tym zawartości części lotnych max. 95,4% wagowych oraz innych substancji 0,86% wagowych.

Do mieszaniny składników A, B i C, wprowadzano stopniowo wodę w ilości 1-4% wagowych. Po dodaniu określonej porcji wody wykonywano pomiar wilgotności z jednoczesnym oznaczaniem właściwości mechanicznych i technologicznych masy formierskiej, co pozwoliło na określenie najbardziej korzystnych parametrów masy z punktu widzenia praktyki przemysłowej. Najbardziej korzystne właściwości dla sporządzenia i formowania masy o ww. składzie, uzyskano przy wilgotności 2% wagowych (tabela 4).

Tabela 4

Badana właściwość:	Wartość dla wilgotności 2 % wag.
Wytrzymałość na ściskanie, R_c^w [MPa]	0,12
Wytrzymałości na rozciąganie, R_m^w [MPa]	0,021
Przepuszczalność, P^w [$m^2/Pa \cdot s$]	280
Płynność Dieterta, P_D [%]	72
Osypliwość, S^w , [%]	35
Zagęszczalność, Z [%]	55

Badania gazotwórczości potwierdziły, że masa według wynalazku opisana w przykładzie, charakteryzuje się niższym poziomem emisji BTEX (benzen, teoluen, etylobenzen, ksyleny) w porównaniu do obecnie stosowanych w

odlewnictwie mas z nośnikami węglowymi (żywica węglowodorowa + pył węglowy). Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli nr 5.

Tabela 5

Masa formierska	Objętość gazów dm ³ /kg masy	Emisja gazów, mg/kg masy			
		Benzen	Toluen	Etylobenzen	Ksyleny
Masa wg wynalazku	20,55	816,74	28,10	0,25	7,23
Masa odniesienia	25,87	1054,53	29,38	0,71	10,34

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie

Pełnomocnik