

## METODA OGRANICZENIA DYFUZJA SIARKI Z MASY FORMIERSKIEJ DO ODLEWU

### WPROWADZENIE

Przy produkcji masywnych odlewów ze staliwa i żeliwa, szczególnie sferoidalnego należy przy projektowaniu technologii wytwarzania uwzględnić możliwość negatywnego oddziaływania produktów rozkładu mas formierskich i rdzeniowych na strukturę produkowanych odlewów. Produkty takie są emitowane tak z mas wiązanych lepiszczami – szczególnie tych zawierających dodatki węglotwórcze – a szczególnie z mas ze spoiwami. Literatura opisuje negatywny wpływ oddziaływania azotu emitowanego z mas z żywicami typu mocznikowego na skłonność do tworzenia wad powierzchniowych. Dlatego celem niniejszej pracy była ocena stopnia dyfuzji siarki do odlewów ze stopów żelaza oraz propozycja jej ograniczenia.

### 1. WSTĘP

Zagadnienie dyfuzji składników mas formierskich do powierzchniowej struktury odlewu jest obiektem wielu opracowań [1-4]. Dotyczy ono szczególnie odlewów masywnych. Przy produkcji odlewów z żeliwa z grafitem sferoidalnym w formach z sypkich masach samoutwardzalnych z żywicami furfurylowymi (w tzw. masach furanowych) można niekiedy zaobserwować na zewnętrznych powierzchniach odlewów degradację grafitu sferoidalnego i jego przejście w formę płatkową. Tego typu zmiany przypisuje się dyfuzji siarki z masy formierskiej do powierzchni krzepnącego odlewu. Może to spowodować obniżenie skuteczności działania modyfikatora – magnezu w formie MgS, poprzez zmniejszenie jego zawartości poniżej koncentracji niezbędnej do utworzenia grafitu sferoidalnego. Sypkie masy samoutwardzalne są utwardzane kwaśnymi utwardzaczami, na bazie kwasów sulfonowych, kwasu siarkowego czy ortofosforowego. Zwiększenie koncentracji siarki na powierzchni formy powoduje, że często ponad 90% regeneratu ma zawyżoną obecność siarki.

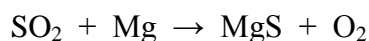
Proces ten jest wynikiem powstania SO<sub>2</sub> jako produktu rozkładu utwardzacza, na przykład kwasu sulfonowego:



W czasie zalewania formy następuje jego przejście na powierzchnię odlewu, wnikanie SO<sub>2</sub> do stopu odlewniczego i reakcja SO<sub>2</sub> z metalicznym Mg:

<sup>1</sup> Prof. zw. dr hab. inż., Katedra Tworzyw Formierskich, Technologii Formy i Odlewnictwa Metali Nieżelaznych, Wydz. Odlewnictwa AGH

<sup>2</sup> mgr inż. Małgorzata Hosadyńska, HÜTTENES-ALBERTUS Sp. z o.o., doktorantka Wydz. Odlewnictwa AGH



Obniżenie koncentracji Mg w powierzchniowej strefie odlewu prowadzi do tworzenia płatkowego (zdegradowanego) grafitu. Taka postać grafitu może oprócz innych negatywnych skutków, zwłaszcza przy dynamicznie obciążanych odlewach, zmieniać swoje położenie i inicjować powstawanie pęknięć. Oprócz wydzielenia zdegradowanego grafitu dodatkowo wydzielenia siarczków będą tę tendencję wzmacniać.

## 2. BADANIA PROCESU DYFUZJI SIARKI DO POWIERZCHNI ODLEWU

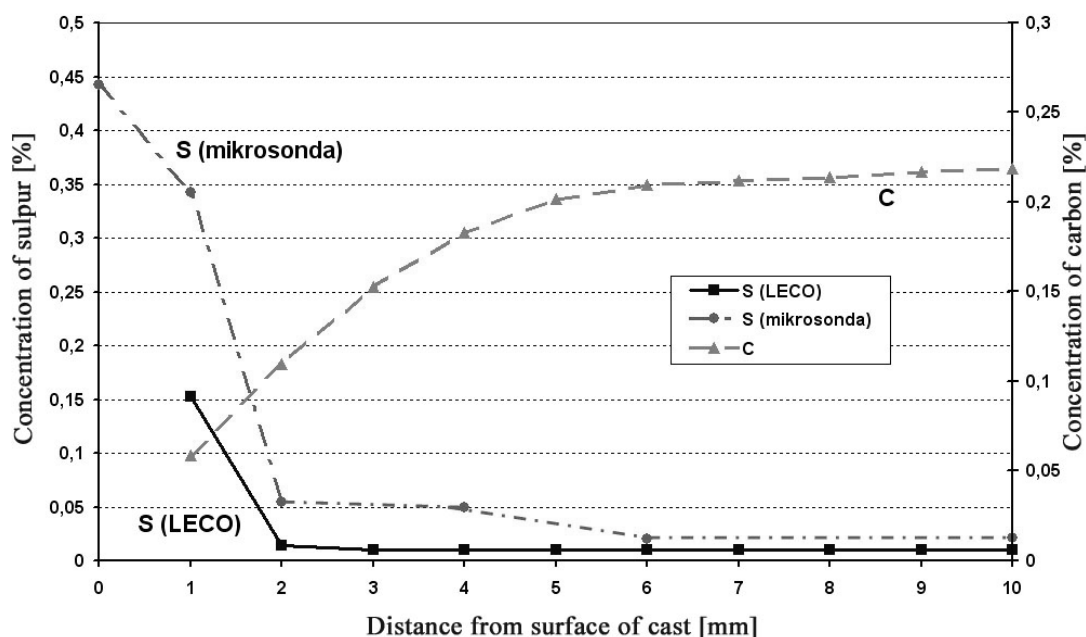
Pierwszym zadaniem pracy było określenie stopnia dyfuzji siarki do powierzchni odlewu ze stopu żelaza. Nasylenie siarką powierzchniowych stref odlewów, wykonywanych w formach z sypkich mas samoutwardzalnych z żywicami furfuryłowymi, obserwuje się także i w odlewach stalowych. Te dyfuzyjne przemiany są stymulowane masowością odlewów, grubością ścianek i czasem krzepnięcia.

Ten to proces jest opisany przez autorów pracy w oddzielnej publikacji [5]. Forma była wykonana z sypkiej masy samoutwardzalnej o następującym składzie:

- piasek chromitowy - 100 cz.wag.,
- żywica furfuryłowa TDE20 - 1,2 cz.wag.,
- Utwardzacz 500-T1 - 0,5 cz.wag.

Po odlaniu z powierzchni odlewu była wycinana próbka o rozmiarach 80 x 80mm i grubości 50mm. Zmiany składu chemicznego (zawartość S) były oznaczane na powierzchniach o milimetrych odległościach od powierzchni odlewu. Pomiary prowadzono do głębokości 10mm, za pomocą techniki EDS – mikroanalizatora LINK AN 10/85S sprzężonego z elektronowym mikroskopem JSM 840. Jednocześnie na frezowanych powierzchniach w odległości co 1 mm od powierzchni odlewu, oznaczano zawartość węgla i siarki za pomocą spektrometru LECO.

Wyniki przeprowadzonych analiz zamieszczono na rysunku 1



Rys. 1. Zmiana składu chemicznego żeliwa (zawartość C i S) w zależności od odległości od powierzchni odlewu [5].

Jak widać z przeprowadzonych badań, istnieje duże prawdopodobieństwo – uzależnione od wielkości odlewu – dyfuzji siarki pochodzącej z rozkładu utwardzaczy do powierzchniowej struktury odlewu. Zjawisko to jest szczególnie niebezpieczne przy produkcji odlewów z żeliwa z grafitem sferoidalnym. Dlatego celem niniejszego opracowania jest zaprezentowanie nowych utwardzaczy, o obniżonej emisji siarki, produkcji Firmy Huttenes-Albertus Polska.

### **3. BADANIA NOWYCH UTWARDZACZY O OBNIŻONEJ EMISJI SIARKI**

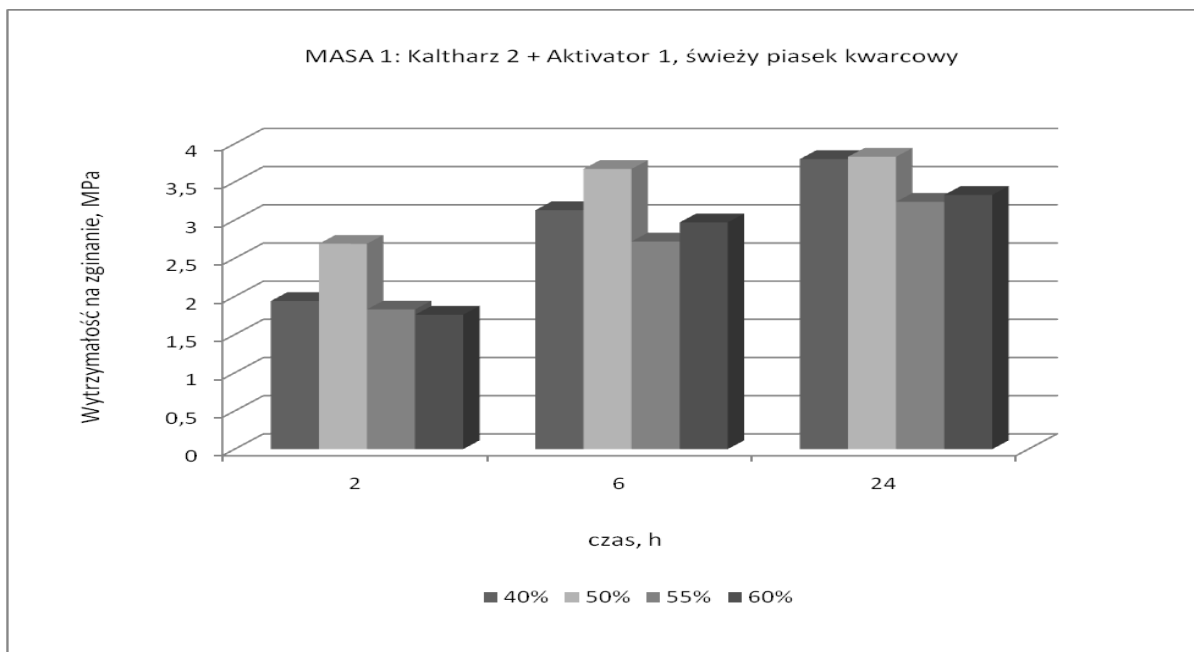
W celu dokładnego zapoznania się z nowymi utwardzaczami o obniżonej zawartości siarki przeprowadzono szereg badań na sporządzonych masach formierskich, których osnowę stanowił piasek kwarcowy Grudzeń Las (1K-0,20/0,32/0,16). Jako spoiwo użyto ciekłą żywicę fenolowo-furfurylową Kaltharz 2 - o niskiej zawartości wolnego formaldehydu oraz o obniżonej zawartości azotu, w połączeniu z czterema różnymi utwardzaczami. Utwardzacze zastosowane do badań wykonane są na bazie mieszaniny kwasów organicznych i nieorganicznych z tym, że różnią się między sobą zawartością kwasów siarko pochodnych. W celach porównawczych zastosowano standardowy utwardzacz – Aktivator 1, który zawiera do 70% kwasów siarko pochodnych. Pozostałe utwardzacze charakteryzują się zredukowaną zawartością kwasów siarko pochodnych i tak Aktivator 2 zawiera ich około 50%, Aktivator 3 i Aktivator 4 – około 40%.

Badania przeprowadzono – zgodnie z odpowiednimi procedurami dla następujących składów mas:

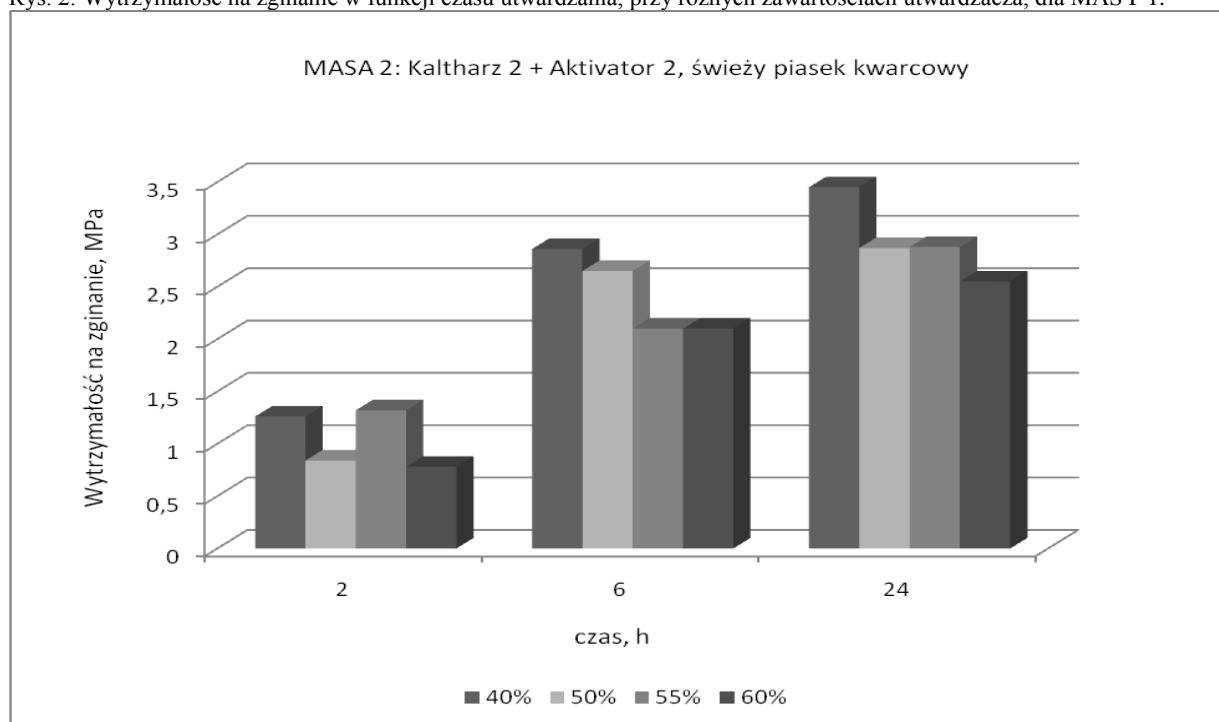
- piasek kwarcowy -100 cz. wag.,
- żywica Kaltharz 2 - 1,1 cz. wag.
- utwardzacz:

MASA 1 – Aktivator 1  
MASA 2 – Aktivator 2  
MASA 3 – Aktivator 3  
MASA 4 – Aktivator 4

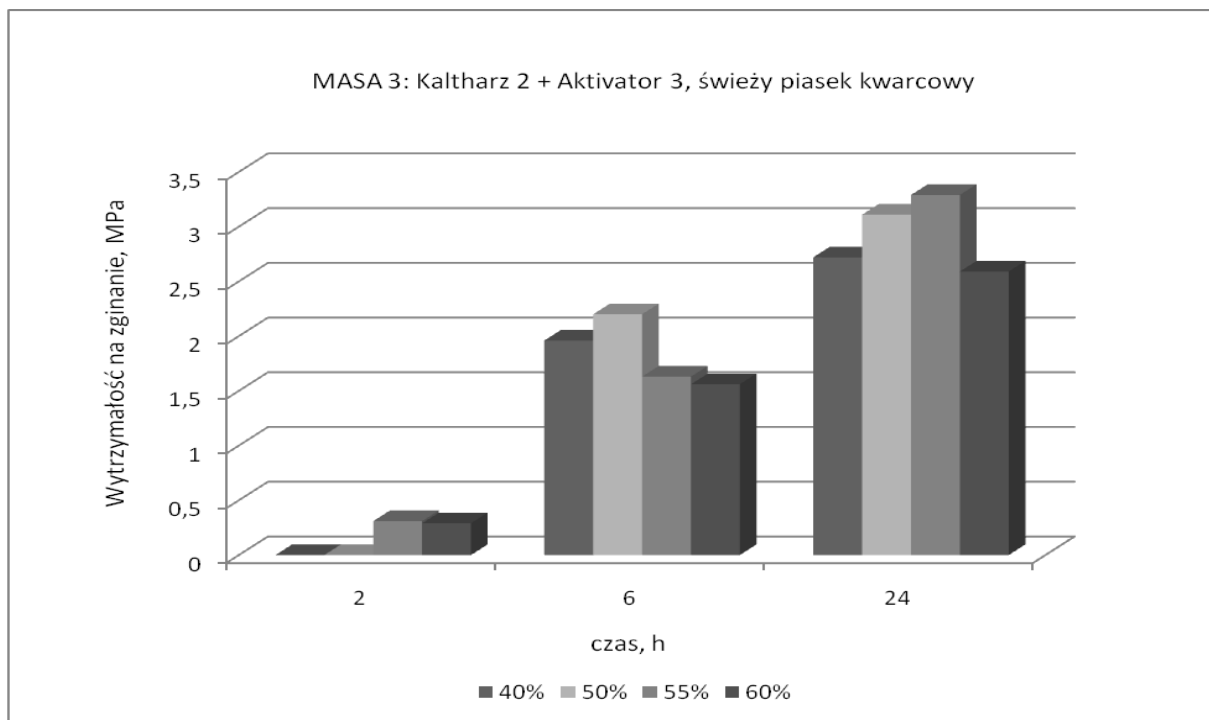
Badania przeprowadzono dla różnych zawartości utwardzacza w granicach: 40, 50, 55 i 60% w stosunku do ilości żywicy. Właściwości wytrzymałościowe mierzono w funkcji czasu utwardzania: po 2, 6 i 24h. Końcowe wyniki przedstawiono na rysunkach 2-5.



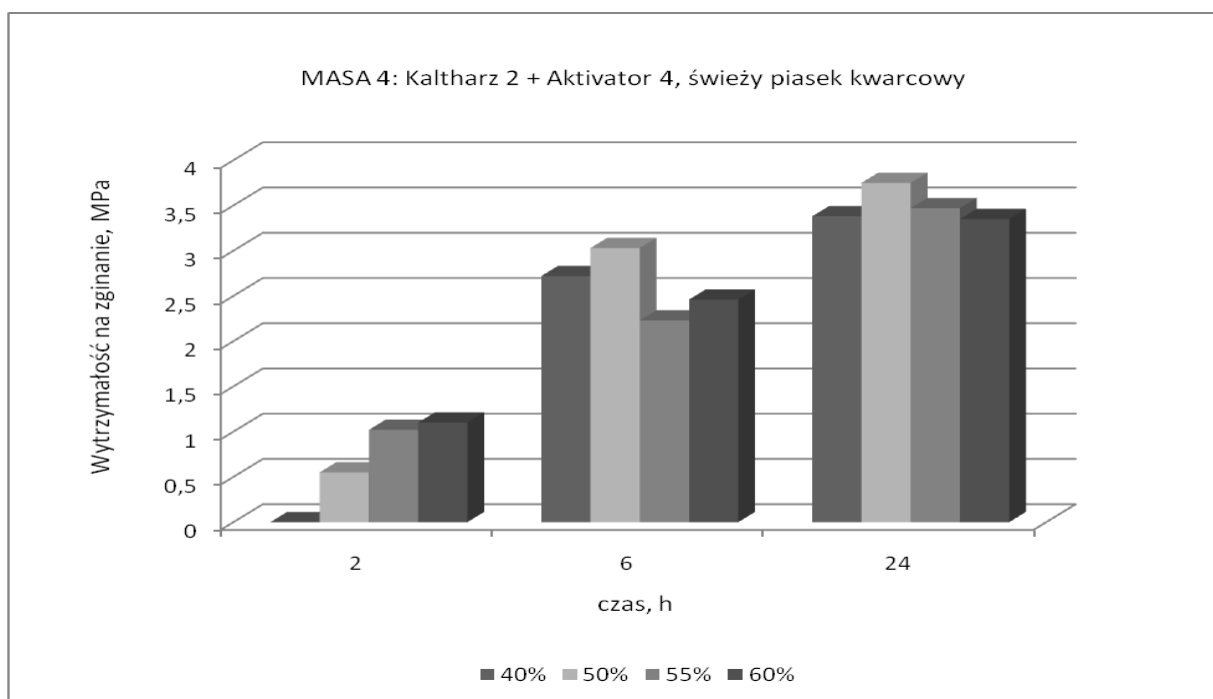
Rys. 2. Wytrzymałość na zginanie w funkcji czasu utwardzania, przy różnych zawartościach utwardzacza, dla MASY 1.



Rys. 3. Wytrzymałość na zginanie w funkcji czasu utwardzania, przy różnych zawartościach utwardzacza, dla MASY 2.



Rys. 4. Wytrzymałość na zginanie w funkcji czasu utwardzania, przy różnych zawartościach utwardzacza, dla MASY 3.



Rys. 5. Wytrzymałość na zginanie w funkcji czasu utwardzania, przy różnych zawartościach utwardzacza, dla MASY 4.

Jak widać optymalna zawartość utwardzacza dla wszystkich przebadanych mas wynosi 50%. Jedynie dla MASY 2 najwyższe wytrzymałości otrzymano przy 40% udziale utwardzacza. Ponadto stwierdzono, że wszystkie zastosowane utwardzacze dają zbliżoną kinetykę wiązania.

#### 4. OKREŚLENIE ZAWARTOŚCI SIARKI W BADANYCH MASACH

Kolejnym etapem badań było oznaczenie zawartości siarki w masach. Zawartość tę oznaczano metodą termiczną za pomocą aparatu LECO CS444. Otrzymane wyniki były następujące:

MASA 1 – Aktivator 1 – 0,077% S  
MASA 2 – Aktivator 2 – 0,053% S  
MASA 3 – Aktivator 3 – 0,045% S  
MASA 4 – Aktivator 4 – 0,052% S

Jak widać zastosowanie utwardzaczy o obniżonej zawartości kwasów siarko pochodnych zaowocowało znacznym obniżeniem zawartości siarki w badanych masach. Klasyczny utwardzacz do tego rodzaju żywic (Aktivator 1) zawierający około 70% kwasów siarko pochodnych spowodował zawartość siarki w masie na poziomie 0,077%. Aktivator 2 zawierający 50% kwasów siarko pochodnych, obniżył zawartość tego szkodliwego pierwiastka o ponad 30%. Utwardzacze o zawartości kwasów siarko pochodnych około 40% (Aktivator 3 i 4) obniżyły zawartość siarki w masie, odpowiednio o 41,5 % i 32,5 %.

#### 5. PODSUMOWANIE

Przeprowadzona analiza danych źródłowych oraz badania własne potwierdziły możliwość dyfuzji siarki, pochodzącej z rozkładu utwardzaczy, do powierzchniowej struktury odlewów. W zależności od rodzaj stopu odlewniczego oddziaływanie to może powodować zmiany w strukturze odlewu, tak w postaci deformacji faz jak i inicjacji pęknięć. Stąd podjęcie badań mających na celu opracowanie nowych rodzajów utwardzaczy o obniżonej emisji siarki jest w pełni uzasadnione. Zaproponowano nowe rodzaje utwardzaczy które obniżyły emisję siarki. Badania te są dalej kontynuowane, dla opracowania składów najlepiej odpowiadających potrzebom praktyki odlewniczej.

#### LITERATURA

- [1] R.I.Naro, J.F.Wallace: Effect of Mould-Steel Interface Reactions on Casting Surface. AFS Transactions, 1992, vol. 100, s.797-820.
- [2] A.M.Lane, M.D.Owens, D.M.Stefanescu, T.S.Piwonka, J.O.Barlow, K.D.Hayes: Penetration of Liquid Steel in Sand Mould, Part II: Chemical Reactions at the Mold/Metal Interface During Casting of Steel. AFS Transactions, vol. 109,2001, s. 1327-1345.
- [3] L.Tomek, K.Rusin: Study of Interaction of Liquid GREY Iron and Portland Cement Moulds, Transactions of the VSB-Technical University of Ostrava, No. 2, 2009, s. 327-336.
- [4] W.Bauer: Untersuchungen über die Störung der Kugelgraphitbildung in der Randzone von Gusseisen mit Kugelgraphit beim Giessen in mit para-Toluolsulfonsäure ausgehärtete Furansandformen. Giesserei-Rundschau, 28, herft 10, 1981, s. 11-19.
- [5] M. Hosadyna, St.M. Dobosz, P.Jelinek: The diffusion of sulphur from moulding sand to cast and methods of its elimination, Archives of Foundry Engineering, Vol. 9, Issue 4, 2009, s. 73-76.

*Praca finansowana z funduszy MNiSzW w ramach projektu rozwojowego R 07 007 02*