71/44

Solidification of Metals and Alloys,
Year 2000, Volume 2, Book No. 44
Krzepnięcie Metali i Stopów,
Rok 2000, Rocznik 2, Nr 44
PAN – Katowice PL ISSN 0208-9386

MECHANIZM WIĄZANIA MAS FOSFORANOWYCH W ŚWIETLE BADAŃ SPEKTROSKOPOWYCH W PODCZERWIENI

G. PUCKA[1], ST.M. DOBOSZ[2], CZ. PALUSZKIEWICZ[3]
Politechnika Śląska, Katowice
Wydział Odlewnictwa, Akademii Górniczo-Hutniczej, Kraków
Uniwersytet Jagielloński, Kraków

STRESZCZENIE

W pacy przedstawiono badania nad opracowaniem mechanizmu wiązania samoutwardzalnych mas fosforanowych W badaniach wykorzystano technikę rozproszonego odbicia DRS. Badaniom poddano składniki masy (piasek kwarcowy wzorcowy, spoiwo Glifos-C, utwardzacz UP-2) i układ wiążący masy w temperaturze otoczenia i po obróbce cieplnej w temperaturze 950 ^{O}C. Stwierdzono, iż badania wykonane zastosowaną techniką bardzo dokładnie odwzorowują zmiany zachodzące na powierzchni ziaren ceramicznej osnowy masy fosforanowej.

1. WPROWADZENIE

Samoutwardzalne masy fosforanowe stanowią interesującą propozycję dla odlewnictwa – głównie stopów żelaza. W grupie innych mas, masy fosforanowe charakteryzują się bardzo korzystnym zespołem właściwości zarówno po utwardzeniu jak i po zalaniu ciekłym metalem. Masy te wyróżnia przede wszystkim bardzo dobra wybijalność, znikoma gazotwórczość i brak szkodliwego oddziaływania na środowisko [1,3,4,5]. W samoutwardzalnych masach fosforanowych układ wiążący ziarna osnowy ceramicznej (głównie piasku kwarcowego) złożony jest ze spoiwa Glifos-C i utwardzacza UP-2. Spoiwo Glifos-C (fosforan glinowo-chromowy) jest nieorganiczną, amorficzną, niepalną, ciemnozieloną, lepką, gęstą (d_{20}= 1560 kg/m^3), przezroczystą w cienkiej warstwie cieczą o odczynie kwaśnym (pH=1,65); konsystencją przypomina szkło wodne. Utwardzacz UP-2 jest utwardzaczem nieorganicznym, zasadowym,

[1] *dr inż., e-mail: puckag@zeus.polsl.gliwice.pl*
[2] *dr hab. inż., prof.ndzw.,e-mail: dobosz@uci.agh.edu.pl*
[3] *dr*

sypkim, ognioodpornym; w kwarcowych masach fosforanowych stosunek spoiwa do utwardzacza wynosi 10:1 [2,6]. Bardzo złożony i do chwili obecnej niedostatecznie wyjaśniony mechanizm wiązania mas fosforanowych wymaga zastosowania nowoczesnej metodyki badawczej. Po przeprowadzeniu szczegółowych studiów literaturowych zdecydowano się na wybór metody spektroskopii w podczerwieni. Klasyczną techniką pomiarową stosowaną w zakresie średniej podczerwieni jest technika transmisyjna. W tej technice obserwuje się głównie pasma pochodzące od drgań molekuł danego związku dominującego w badanym układzie. Jedną z najbardziej dynamicznie rozwijających się technik pomiarowych stosowanych do badań ziarnistych ciał stałych w spektroskopii w podczerwieni jest technika rozproszonego odbicia DRS (Diffuse Reflection Spectroscopy). Zastosowanie tej techniki do badania mas formierskich wykonywanych technologią cold-box opisano w publikacji [7].
Badania spektroskopowe przeprowadzono w Środowiskowym Laboratorium Analiz Fizykochemicznych i Badań Strukturalnych Uniwersytetu Jagiellońskiego – Pracownia Badań Strukturalnych w Podczerwieni AGH/UJ. Wszystkie pomiary przeprowadzono na spektroskopie typ FTS 60 V firmy BIORAD.

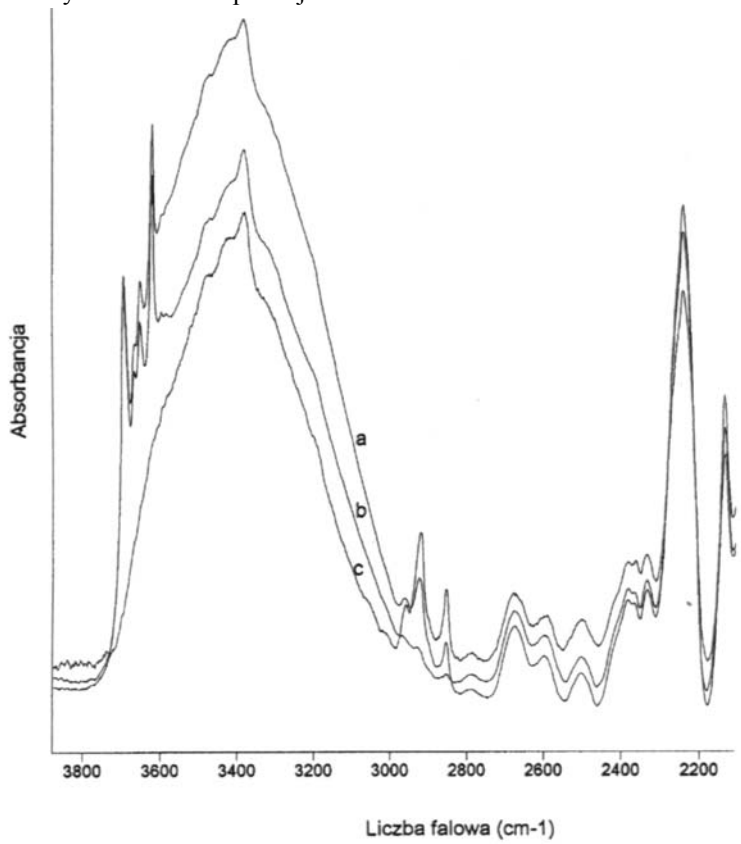
2. MATERIAŁY DO BADAŃ

W pracy przebadano metodą spektroskopii fourierowskiej w podczerwieni techniką transmisyjną, jak i techniką rozproszonego odbicia (DRS) następujące materiały: osnowę czyli wzorcowy piasek kwarcowy, spoiwo Glifos-C, utwardzacz UP-2 oraz gotową masę po utwardzeniu. Spoiwo Glifos-C (fosforan glinowo-chromowy) jest nieorganiczną, amorficzną, niepalną, ciemnozieloną, lepką, gęstą (d_{20}= 1560 kg/m^3), przezroczystą w cienkiej warstwie cieczą o odczynie kwaśnym (pH=1,65); konsystencją przypomina szkło wodne. Utwardzacz UP-2 jest utwardzaczem nieorganicznym, zasadowym, sypkim, ognioodpornym; w kwarcowych masach fosforanowych stosunek spoiwa do utwardzacza wynosi 10:1. W pracy przedstawiono tylko wybrane fragmenty badań. Ponieważ stwierdzono, że zastosowanie techniki transmisyjnej nie daje zadawalających wyników w przypadku analizy piasków, przeprowadzono badania z zastosowaniem techniki rozproszonego odbicia DRS.

3. WYNIKI BADAŃ I ICH ANALIZA

Uzyskane wyniki przedstawiono graficNie na rysunkach 1 – 3. Rysunek 1 przedstawia widma otrzymane techniką DRS trzech stanów tego samego wzorcowego piasku kwarcowego, ale o różnym stopniu przygotowania. Piasek ten różnił się stanem powierzchni i tak widmo (a) odpowiada piaskowi o wilgotności około 3,0%, widmo (b) piaskowi o wilgotności 0,0% (piasek kwarcowy wysuszony w temperaturze ok. 100°C) natomiast widmo (c) odpowiada piaskowi aktywowanemu (piasek kwarcowy pozbawiony całkowicie powierzchniowych struktur wody fizycznie i chemicznie adsorbowanej, obrabiany cieplnie w temperaturze 700°C). Na zarejestrowanych widmach pojawia się nadsubtelna struktura niektórych pasm w zakresie poniżej

2500 cm^{-1} związana z rozmiarami i rodzajem ziaren. Pasma o małej intensywności są wyraźne i użyteczne do interpretacji widma.

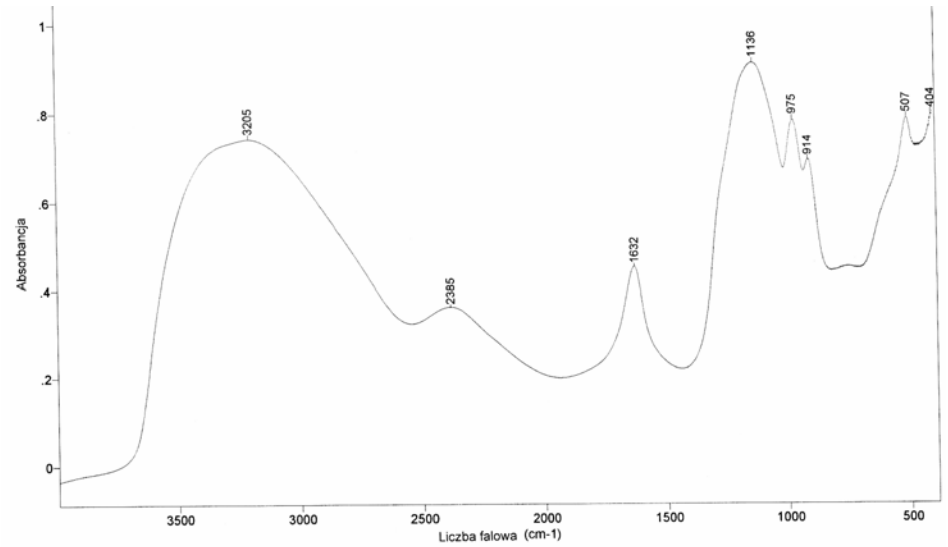


Rys.1. Widma spektroskopowe, otrzymane techniką DRS dla wzorcowego piasku kwarcowego: a- piasek o wilgotności około 3,0%; b- piasek o wilgotności 0,0% wysuszony w temperaturze ok. 100°C); c- piasek aktywowany w temperaturze 700°C)

Fig. 1. DRS spectroscopic spectrum for quartz sand, a-sand with 3%humidity, b- sand with 0%humidity, drying in 100°C, c-sand soaking in 700 °C

Pasma te są związane w tym przypadku z drganiami rozciągającymi grup OH. Można zauważyć zmianę w intensywności pasma około 3400 cm^{-1}, która pochodzi od różnej ilości wody zaadsorbowanej na badanej próbce. W przypadku piasku aktywowanego widoczny jest brak pasm w zakresie 3500-3700 cm^{-1}, związanych z obecnością grup OH. W przypadku piasku suchego i wilgotnego obserwujemy charakterystyczne pasma: pasmo 3695 cm^{-1} od grup powierzchniowych Si-OH oraz pasmo 3620 cm^{-1} z warstwy

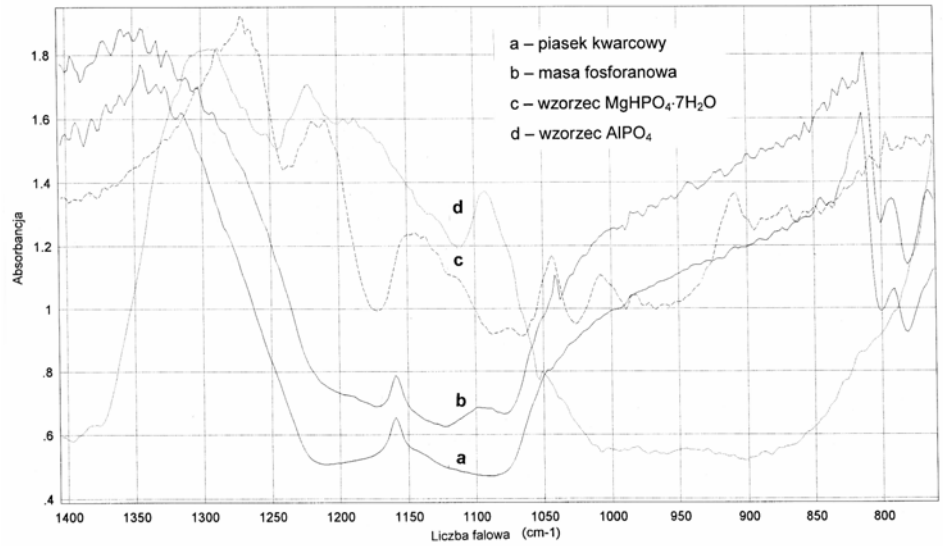
Beilby'ego. W przypadku piasku wilgotnego można również zaobserwować niewielkie poszerzenie pasma około 3380 cm^{-1} w stosunku do piasku suchego i aktywowanego, które pochodzi od różnej ilości wody zaadsorbowanej na badanej próbce. Dokładne omówienie tego zagadnienia znajduje się w publikacji [8].



Rys. 2. Widmo spektroskopowe spoiwa Glifos-C wykonane techniką transmisyjną.
Fig. 2. Spectroscopic spectrum of Glifos-C binder made by transmision technic

Rysunek 2 przedstawia widmo spoiwa Glifos-C, zarejestrowane techniką transmisyjną. Pasma w zakresie 900-1200 cm^{-1} można przypisać drganiom rozciągającym P-O anionu fosforanowego w badanym układzie [9]. Pasmo około 504 cm^{-1} należy do drgań zginających O-P-O tego samego anionu. Bardzo intensywne pasmo w zakresie 3000-3500 cm^{-1} pochodzi od drgań rozciągających O-H, natomiast około 1630 cm^{-1} od drgań zginających H-O-H wody. W pracy Farmera [9] pasma w widmie $Cr(H_2O)PO_4$ są przypisywane drganiom rozciągającym P-O przy 1140cm^{-1}, 1010 cm^{-1} (υ_3), 950 cm^{-1} (υ_1) a pasma 2575 i 2300 cm^{-1} silnym wiązaniom wodorowym wody. Pasma około 1000 cm^{-1} w widmie $AlPO_4$ *$2H_2O$ (verscite) 1160,1075,1050 cm^{-1} przypisuje się drganiom rozciągającym P-O od anionu (PO_4) natomiast pasmo przy 938 cm^{-1} asymetrycznym drganiom rozciągającym $P(OH)_2$. Wynika to z możliwości istnienia $AlPO_4$*$2H_2O$ w formie $Al.(OH)_2^+ H_2PO_4^-$. Z przeprowadzonych dodatkowo badań skaningowych można wywnioskować, że w spoiwie Glifos-C dominuje uwodniony fosforan glinu. Podobnie jak w dwuwodnym fosforanie glinu $AlPO_4$*H_2O prawdopodobnie pasma około 914 i 975 cm^{-1} można przypisać drganiom rozciągającym $P(OH)_2$. Analogicznej analizie poddano utwardzacz UP-2 składający się w 95% z tlenku magnezu i zinterpretowano uzyskane pasma. Metodą transmisyjną oraz metodą DRS przebadano

gotową masę. Tutaj napotkano jednak na trudności interpretacyjne. Jak podają dane źródłowe oparte o badania rentgenowskie spoiwo do temperatury 900. ^{O}C stanowi fazę bezpostaciową. Można ją analizować dopiero po wygrzaniu masy w temperaturze 950 ^{o}C. Sądzi się że, w wyniku przeprowadzonej obróbki cieplnej tworzy się uwodniony wodorofosforan magnezu $MgHPO_4*7H_2O$ i fosforan glinu. W pracy przeprowadzono badania masy wygrzanej w temperaturze 950 ^{o}C. W celu lepszej interpretacji zjawiska wykonano również widma wzorcowe dla $MgHPO_4*7H_2O$ i $AlPO_4$. Otrzymane widma masy oraz widma wzorcowe poddano różnorodnej obróbce symulacyjnej, nakładając i odejmując uzyskane charakterystyczne pasma w otrzymanych widmach. Wykonane badania spektroskopowe metodą DRS piasku i masy oraz wzorców przedstawiono na rysunku 3.



Rys.3. Widma spektroskopowe badanych materiałów wykonane metodą DRS.
Fig. 3. Spectroscopic spectrum of the experimental materials obtained by DRS method

Pomimo odwrócenia pasm około 1000 cm w przypadku widm wykonanych techniką refleksyjną można zaobserwować zmiany charakteru pasma w przypadku masy formierskiej w porównaniu do pasm w widmie piasku (przy założeniu identycznych współczynników rozproszeniowych). Należy podkreślić, że widma rejestrowano w takich samych warunkach. Zmiana ta może świadczyć o obecności na powierzchni ziaren piasku kwarcowego fosforanów glinu czy – lub także fosforanu magnezu. Dodatkowo przeprowadzono badania skaningowe z zastosowaniem sondy RTG która to metoda pozwala na analizowanie składu utwardzonego spoiwa w różnych miejscach powierzchni ziaren masy. Wykazały one bardzo nierównomierne rozłożenie na powierzchni ziaren fosforu, glinu oraz magnezu.

4. ZAKOŃCZENIE

Reasumując można stwierdzić, że widma wykonane techniką DRS lepiej odzwierciedlają subtelne zmiany zachodzące na powierzchni ziaren masy. Muszą one jednak być poprzedzone lub zweryfikowane inną techniką badawczą. A zatem badania spektroskopowe w podczerwieni z zastosowaniem techniki DRS mogą być bardzo przydatne w badaniach mechanizmu wiązania mas formierskich i rdzeniowych.

LITERATURA

[1] Pucka G.: Optymalizacja własności samoutwardzalnej masy fosforanowej metodą simpleksów, Inżynieria Materiałowa, 1984, nr 1,
[2] Patent RP 137076,
[3] Lewandowski L.: Masy samoutwardzalne ze spoiwem fosforanowym, Przegląd Odlewnictwa, 1989, nr 4,
[4] Lewandowski L.: Tworzywa na formy odlewnicze, Wyd. Akapit, Kraków, 1997,
[5] Pucka G.: Samoutwardzalna masa fosforanowa ze spoiwem Glifos-C – właściwości i zastosowanie, Odlewnictwo XXI w., Konferencja naukowo-techniczna, Instytut Odlewnictwa, Kraków, 1996,
[6] Pucka G.: The Glifos-C bonding agent – properties and application, Acta Metallurgica Slovaca, 5, Special Issue 2/1999
[7] Dobosz St.M., /współ./ Drożyński D., Paluszkiewicz Cz.: Application of fouriertransform infrared spectroscopy to investigate of sands and moulding materials Acta Metallurgica Slovaca, 4, Special Issue 2 / 1998, s. 51 - 54.
[8] Dobosz St. M.: Heat Astivation of Quartz Sand. Scientific Bulletins AGH. Metallurgy and Foundry Practice. Bull. 134, Kraków 1990.
[9] Farmer V.C.: The IR Spectra of Minerals. Mineralogical Society, London ,1974.

MECHANISM OF PHOSPHATE MASSES BONDING IN SPECTROSCOPIC INFRARED EXAMINATION VIEW

SUMMARY

In this work the mechanism self-hard bonding phosphate masses has been shown. In the examinations the DRS method has been appalled. Components of moulding sand (quartz sand, Glifos-C binder, UP-2 hardener) and hardening system at room temperature and after heat treatment 950 ^{O}C have been examined. Appalled in this work research technique to the examination of moulding masses show accuracy changing on the particle surface of phosphate mass.

Praca wykonana została w ramach projektu badawczego KBN 7 T08B 034 17

Reviewed by prof. Józef Gawroński