

Grzegorz PUCKA, Władysław CICHONSKI  
Instytut Inżynierii Materiałowej  
Jan SUS  
ZEFAMAG Zabrze

#### MECHANIZM ZJAWISKA WYBIJALNOŚCI KWARCOWYCH MAS FOSFORANOWYCH

**Streszczenie.** W artykule przedstawiono badania nad wyjaśnieniem mechanizmu wybijałości termoutwardzalnych kwarcowych mas fosforanowych. Wykazano, że zjawisko to jest złożone i jest wynikiem kilku procesów rozwijających się w czasie utwardzania i po zalaniu formy ciekłym metalem. Do procesów tych należą: przemiany fazowe spoiwa, przemiany polimorficzne piasku kwarcowego, porowatość powierzchniowa piasku, adhezyjne sklejanie ziarn piasku spoiwem, spadek własności wytrzymałościowych, rozszerzalność i skurcz piasku i spoiwa.

#### 1. Wprowadzenie

Kingery W.D. w pracy [1] zwrócił uwagę na silne własności wiążące nieorganicznych spoiw fosforanowych. Efektem tej i następnych prac [2,3] było szerokie rozpowszechnienie jednozasadowego fosforanu glinu. W trakcie stosowania okazało się jednak, że fosforan ten łatwo ulega rozcieńczeniu wodą, ma stosunkowo niską lepkość, a przy tym po ok. 30 dniach posiada już niestabilne właściwości, co utrudnia jego stosowanie. Wyniki dotychczasowych prac prowadzonych przez Instytut Inżynierii Materiałowej pozwoliły stwierdzić, że wyeliminowanie wad jednozasadowego fosforanu glinu jest możliwe przez dodanie rozpuszczalnego w nim bezwodnika kwasu chromowego  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , który w procesie produkcji spoiwa jest redukowany do tlenku chromu  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Zabieg ten podwyższa właściwości wiążące, ognioodporność i powoduje, że spoiwo posiada bardzo stabilne właściwości nawet po dłuższym okresie przechowywania. Szczegółowe badania spoiwa (o przybliżonym wzorze  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,2 \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) wykazały, że z punktu widzenia klasyfikacji fosforan glinowy stabilizowany tlenkami chromu jest spoiwem nieogranicznym, ciekłym, wiążącym przez odwodnienie, II klasy, higroskopijnym w stanie niezwiązanym; po utwardzeniu w wodzie nie rozpuszcza się. Kwarco-wa masa z tym spoiwem uzyskała patent PRL nr 73104;

Podstawowe właściwości technologiczne tych mas przedstawiono w tablicy I.

Na podstawie badań stwierdzono, że optymalną temperaturą utwardzania tych mas jest temperatura  $180^\circ\text{C}$ ; czas utwardzania można ustalić w oparciu

Tablica I

Właściwości technologiczne termoutwardzalnych kwarcowych mas fosforanowych wiązanych fosforanem glinu stabilizowanym tlenkami chromu

Rodzaj piasku		1Ka-0,20/0,16/0,32-J85-1350 <sup>o</sup>
Rodzaj spoiwa		Fosforan glinowy stabilizowany tlenkami chromu $Al_2O_3 \cdot 0,2Cr_2O_3$ $\cdot 3P_2O_5 \cdot nH_2O$
Zawartość spoiwa, %		4
Właściwości spoiwa	gęstość $Q_{15}$ ; g/cm <sup>3</sup>	1,55
	lepkość dynamiczna $\eta_{15}$ cP	316
	pH	1,65
	klasa	II
Właściwości technologiczne masy "na wilgotno"	czas mieszania, min.	3
	masa właściwa, kg/m <sup>3</sup>	2,564
	wytrzymałość na ściskanie $R_C^W$ kG/cm <sup>2</sup>	0,09
	przepuszczalność pw cm <sup>4</sup> /G.min.	164
	odwzorowanie powierzchni	bardzo dobre
	żywność, h	min. 12
Właściwości technologiczne masy po utwardzeniu	temperatura utwardzania °C	180
	czas utwardzania, min.	40
	wytrzymałość na ściskanie $R_C^S$ kG/cm <sup>2</sup>	20
	wytrzymałość na rozciąganie $R_T^S$ kG/cm <sup>2</sup>	14,8
	wytrzymałość na zginanie $R_Z^S$ kG/cm <sup>2</sup>	25
	przepuszczalność ps, cm <sup>4</sup> /G.min.	247
	osypliwość, %	0,08
	higroskopijność $H_5$ , %	0,03
	gazotwórczość $G_{1250}$ , cm <sup>3</sup> /g	0,841
	wybijalność	bardzo dobra
	współczynnik akumulacji ciepła $b_2$	0,973

o wskaźnik: 100 mm grubości ścianki na 1 h. W trakcie stosowania okazało się, że kwarcowa masa fosforanowa ma bardzo korzystny zespół właściwości zarówno po utwardzeniu jak i po zalaniu formy ciekłym metalem (szczególnie stopami żelaza); są to: wysoka wytrzymałość, ognioodporność, przepuszczalność, bardzo dobre odwzorowanie powierzchni, bardzo mała osypliwość, praktycznie brak higroskopijności po utwardzeniu, a przy tym znikoma gazotwórczość i bardzo dobra wybijalność; Te właściwości spowodowały, że kwarcowa masa fosforanowa jest stosowana w odlewnictwie przede wszystkim przy wykonywaniu rdzeni.

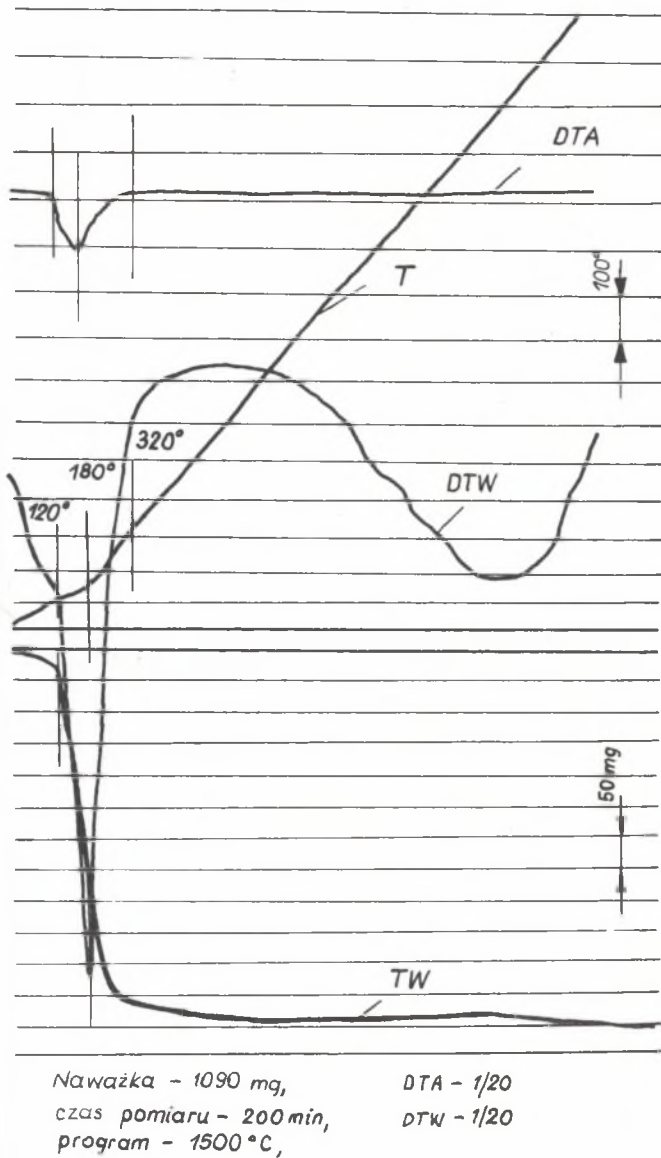
## 2. Metodyka badań i analiza wyników

### 2.1. Badania derywatograficzne

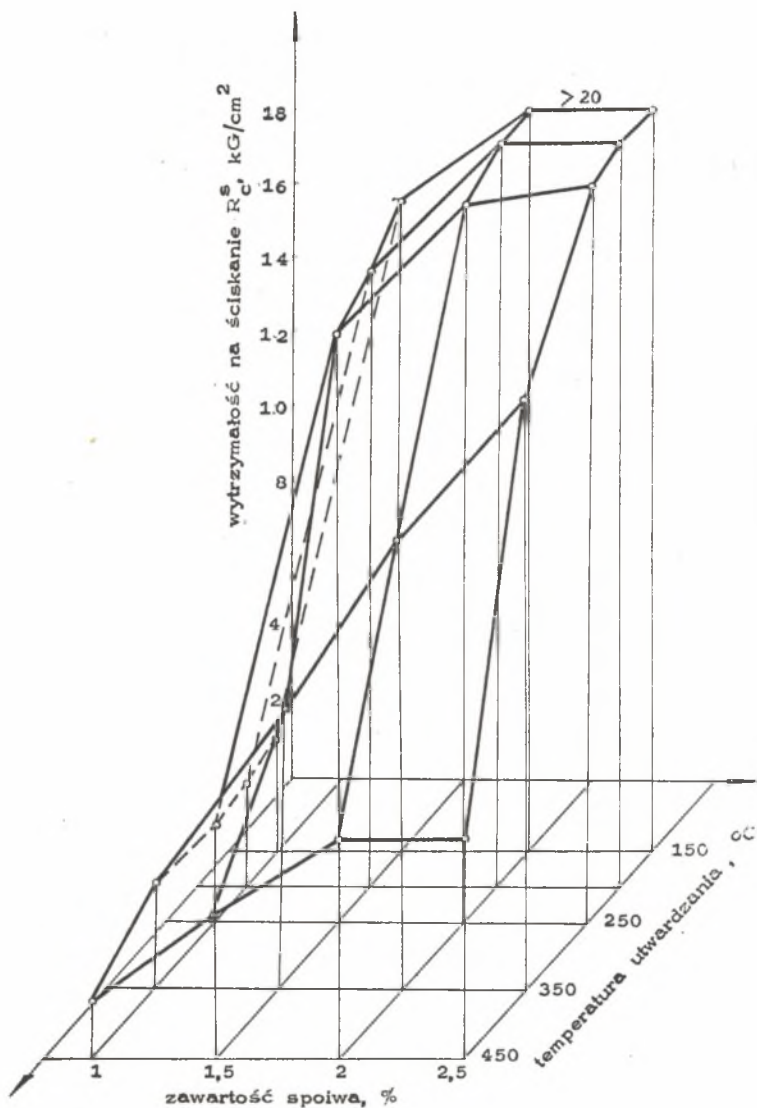
Do badań efektów termicznych i zmian wagowych próbki spoiwa fosforanowego glinowego stabilizowanego tlenkami chromu oraz masy z tym spoiwem zastosowano derywatograf OD-12 produkcji węgierskiej. Badania zmiany masy  $TW$  i jej krzywej różnicowej  $DTW$  oraz krzywej różnicowej  $DTA$  przeprowadzono w zakresie temperatur  $20 \pm 1500^\circ C$ , przy czym jako materiał wzorcowy zastosowano czysty  $Al_2O_3$ . Na rys. 1 przedstawiono derywatogram badanego spoiwa podczas nagrzewania do temperatury  $1500^\circ C$ ; jak widać z rysunku, od samego początku nagrzewania próbki zachodzi endotermiczny proces dehydratacji spoiwa, przy czym jego przebieg intensyfikuje się bardzo gwałtownie w temperaturze  $120^\circ C$  i kończy w temperaturze  $320^\circ C$ . Zauważyć jednak należy, że maksymalna dehydratacja następuje w temperaturze  $140^\circ$ , co po uwzględnieniu histerezy nagrzewania, daje temperaturę  $180^\circ C$ . Endotermiczny proces dehydratacji objawił się na krzywej nagrzewania  $T$  wolniejszym przyrostem temperatury; również na krzywej  $TW$  efekt dehydratacji objawił się gwałtownym ubytkiem wagowym próbki, który w zakresie temperatur  $20 \pm 140^\circ C$  wynosi  $36,7\%$ , a w zakresie  $20 \pm 320^\circ C$   $51,5\%$ , natomiast w zakresie temperatur  $20 \pm 1500^\circ C$  całkowity ubytek wynosi  $55,5\%$ . Badania derywatograficzne kwarcowej masy fosforanowej - poza przemianą  $\beta$  - kwarc w  $\alpha$  - kwarc - nie ujawniły żadnych efektów, a całkowity ubytek wagowy próbki w badanym zakresie temperatur wynosił  $1,48\%$ .

### 2.2. Badania wytrzymałościowe

Na rysunku 2 przedstawiono zależność wytrzymałości na ściskanie masy kwarcowej wiązanej fosforanem glinowym stabilizowanym tlenkami chromu w zależności od zawartości spoiwa i temperatury utwardzania. Jak widać, wytrzymałość ta wzrasta wraz ze wzrostem zawartości spoiwa dla poszczególnych temperatur utwardzania, maleje natomiast - niezależnie od zawartości spoiwa - wraz ze wzrostem temperatury utwardzania; spadek jest dość gwałtowny po przekroczeniu temperatury  $250^\circ C$ , a jak wykazały dalsze badania, po utwardzeniu w temperaturze  $600^\circ C$  masa nie ma już prawie żadnej wytrzymałości. Do badań zastosowano piasek kwarcowy 1Ka-0,20/0,16/0,32-785-1623<sup>OK</sup>.



Rys. 1. Derywatogram spoiwa fosforanowego glinowego stabilizowanego tlenkami chromu



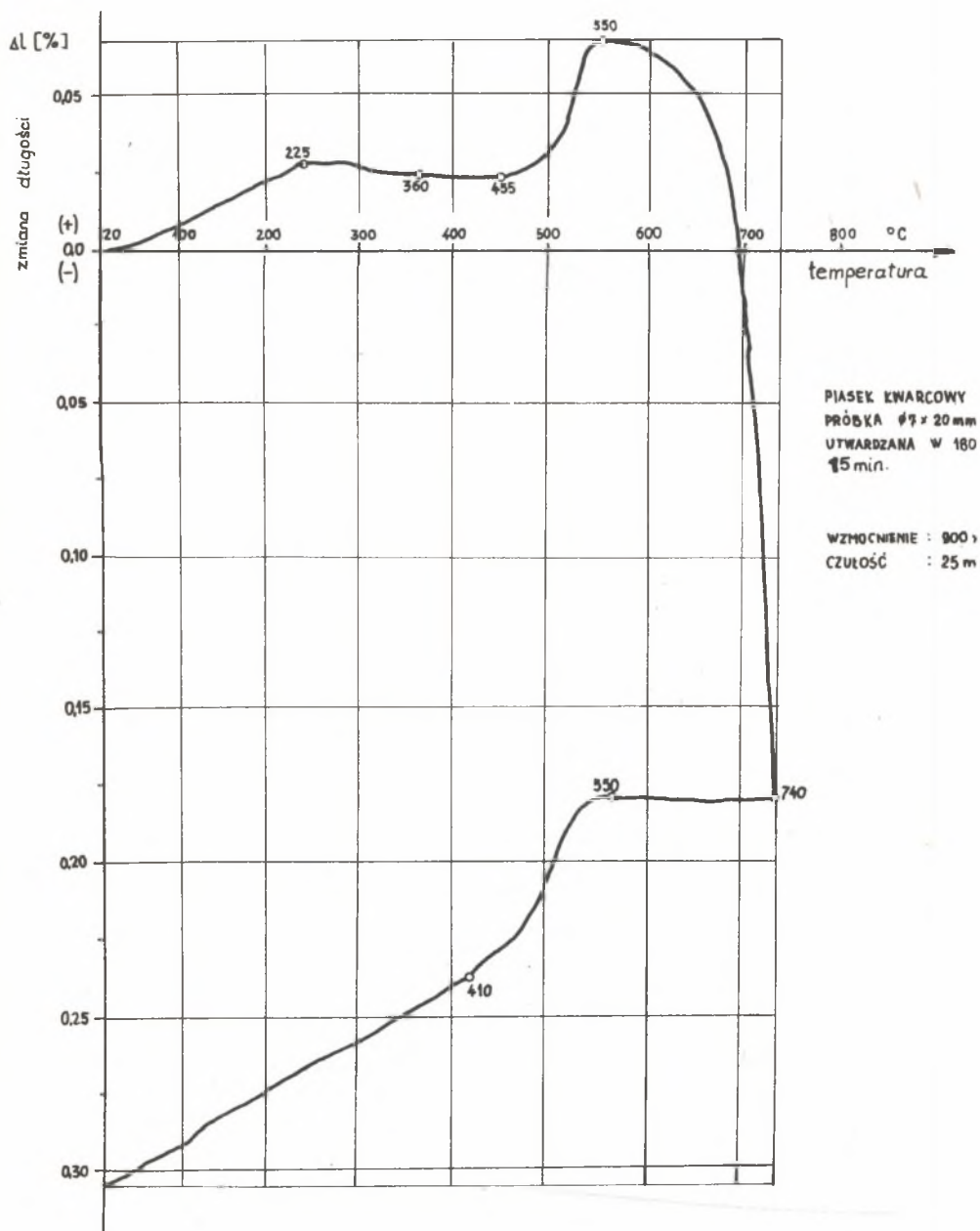
Rys. 2. Wyrztrzymałość na ściskanie masy kwarcowej wiązanej fosforanem glinowym stabilizowanym tlenkami chromu w zależności od zawartości spoiwa i temperatury utwardzania

### 2.3. Badania dylatometryczne

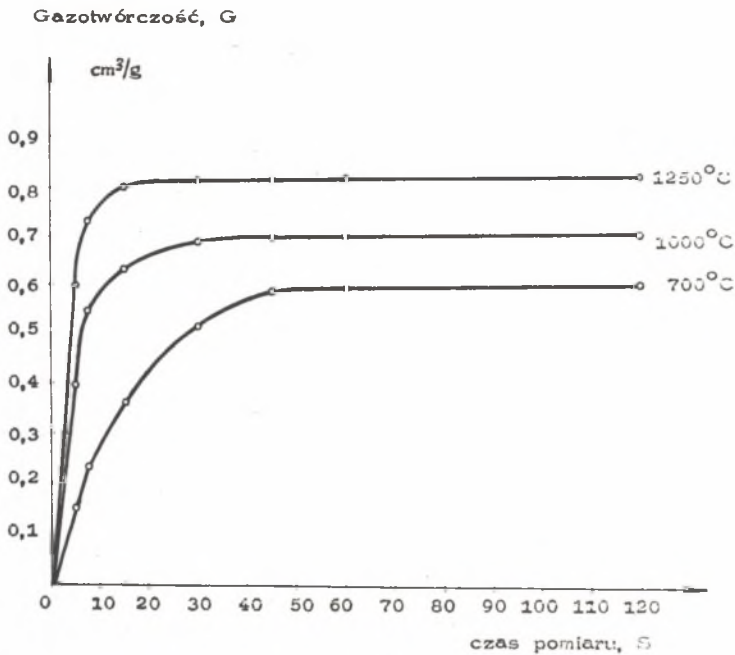
Na rysunku 3 przedstawiono dylatogram masy kwarcowej wiązanej fosforanem glinu stabilizowanym tlenkami chromu (4 cz.wag.) w zakresie temperatur  $20\div 750^{\circ}\text{C}$ . Jak widać z rysunku, od samego początku nagrzewania próbki rozwija się proces - początkowo bardzo nieznaczny - rozszerzalności cieplnej masy aż do temperatury  $225^{\circ}\text{C}$ . Po przekroczeniu tej temperatury prawdopodobnie wskutek wzajemnego "dopasowywania się" poszczególnych ziarn piasku i odparowania pozostałej ilości wody ze spoiwa, od temperatury  $360^{\circ}\text{C}$  do temperatury  $455^{\circ}\text{C}$  nie obserwuje się żadnych zmian wymiarowych próbek mimo dalszego wzrostu temperatury. W temperaturze  $558^{\circ}\text{C}$  widoczny jest efekt przemiany polimorficznej  $\beta$  - kwarc w  $\alpha$  - kwarc. Do tej temperatury całkowity przyrost długości wynikającej z rozszerzalności cieplnej piasku, przemian spoiwa i polimorficznej przemiany kwarcu wynosi 0,06%. Przy dalszym nagrzewaniu próbki wykazują znaczny skurcz 0,24% spowodowany najprawdopodobniej pojawieniem się pierwszych śladów fazy ciekłej w przestrzeniach międzyziarnowych, zawierającej niskotopliwe fosforany alkaliczne. Napięcie powierzchniowe tej fazy powoduje jak gdyby jej "ściągnięcie" i przez to zmniejszenie objętości. Przyczyną zmniejszania się odległości między ziarnami może być również zjawisko adhezyjnego sklejanie się ziarn piasku kwarcowego i spoiwa. Łączne występowanie ww. zjawisk jest najprawdopodobniej przyczyną występowania skurczu. Zjawisko to obserwowano do maksymalnej temperatury badania, tj. w  $750^{\circ}\text{C}$ . Od tej temperatury próbka była studzona wraz z piecem do temperatury otoczenia. Począwszy od temperatury  $550^{\circ}\text{C}$  obserwuje się odwracalną przemianę polimorficzną  $\alpha$  - kwarc w  $\beta$  - kwarc, po czym następuje dalszy skurcz związany z normalnym stygnięciem próbek. Całkowity skurcz próbek w badanym zakresie temperatur wynosi 0,31%. Z odlewniczego punktu widzenia jest to zjawisko korzystne, gdyż zmniejsza się możliwość powstawania wad powierzchniowych, zwiększa przydatność masy, przez co eliminuje zjawisko hamowania skurczu i wywołanych nim naprężeń.

### 2.4. Badania gazotwórczości

W artykule niniejszego Zeszytu przedstawiono również zależność gazotwórczości od temperatury utwardzania, zawartości spoiwa i temperatury badania. Widac, że wzrasta ona wraz ze wzrostem temperatury badania, przy czym dla danej temperatury badania gazotwórczość maleje wraz ze wzrostem temperatury utwardzania - niezależnie od zawartości spoiwa; w poszczególnych temperaturach utwardzania natomiast gazotwórczość nieznacznie wzrasta wraz ze wzrostem zawartości spoiwa (wzrost ten jest tym większy, im wyższa jest temperatura utwardzania). Na rysunku 4 przedstawiono kinetykę wydzielania się gazów z masy o zawartości 4 cz.wag. spoiwa w temperaturach 700, 1000 i  $1250^{\circ}\text{C}$ .



Rys. 3. Dylatogram kwarcowej masy fosforanowej



Rys. 4. Kinetyka wydzielania się gazów z masy kwarcowej wiązanej fosforanem glinu stabilizowanym tlenkami chromu (4 cz. w kg)

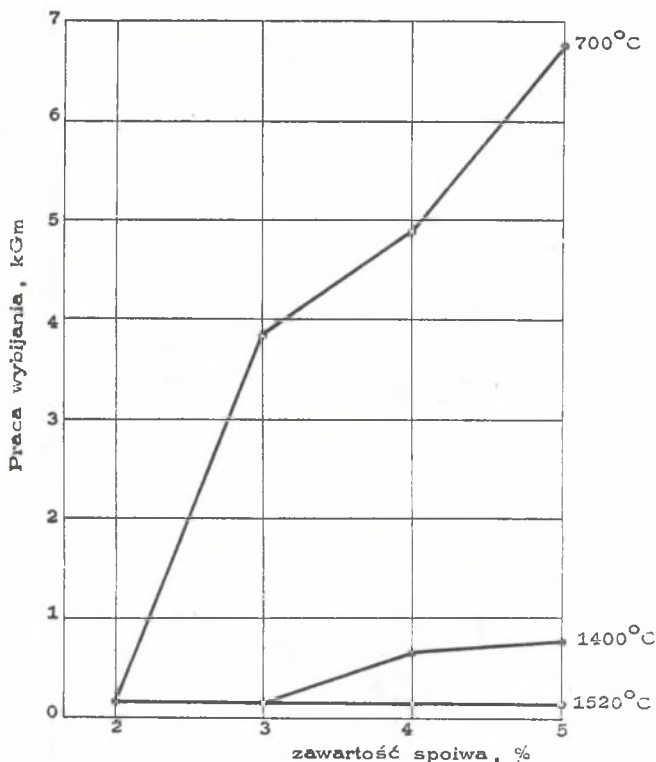
### 2.5. Badania wybijalności

Wybijalność kwarcowych mas fosforanowych w zależności od temperatury odlewania 700, 1400, 1520°C i zawartości spoiwa przedstawiono na rysunku 5. Jak widać z rysunku, praca wybijania gwałtownie maleje za wzrostem temperatury zalewania, przy czym w przypadku stopów żelaza, prawie nie zależy od zawartości spoiwa (masy przy tej temperaturze zalewania są praktycznie samowybijalne). Badania wybijalności przeprowadzono na aparacie LUW-c produkcji polskiej.

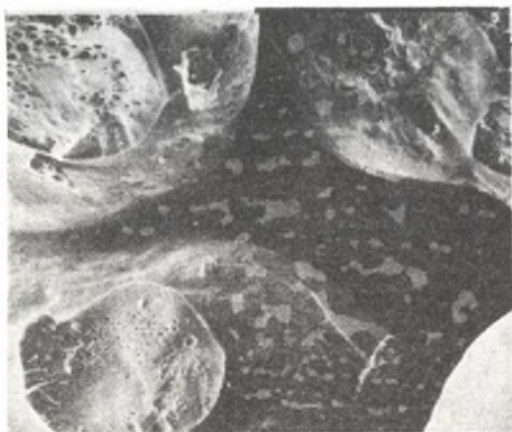
### 2.6. Badania fraktograficzne

Przedstawione wyżej zmiany właściwości technologicznych termoutwardzalnych mas fosforanowych pomocne są przy określeniu nie wyjaśnionego dotąd kompleksowo mechanizmu wiązania i ich łatwej wybijalności. Te i dalej przedstawione badania są bardzo pomocne przy próbie wyjaśniania tego mechanizmu. W pierwszej kolejności przeprowadzono badania fraktograficzne próbek z tych mas. Na rysunku 6 przedstawiono skaningowy obraz przełomu utwardzanej próbki kwarcowej masy fosforanowej; widoczne są połączenia szyjkowe między ziarnami i przełomy tych szyjek z różnej wielkości i kształtu porowatościami.

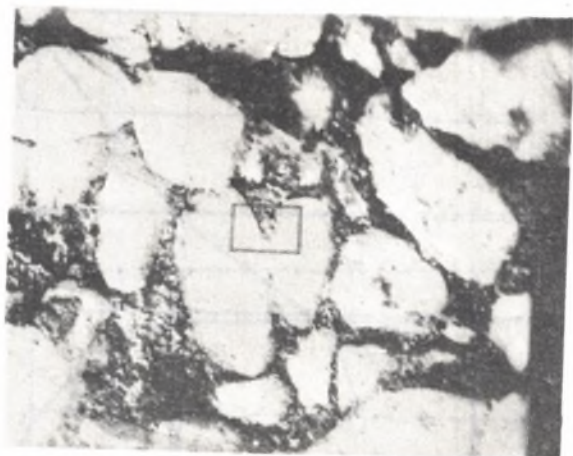




Rys. 5. Wybijałość mas kwarcowych wiązanych fosforanem glinowym stabilizowanym tlenkami chromu w zależności od zawartości spoiwa i temperatury odlewania



Rys. 6. Przekrój próbki masy kwarcowej wiązanej fosforanem glinowym stabilizowanym tlenkami chromu utwardzanej wg optymalnych parametrów; skaning 10 kV, 300x



Rys. 7. Zgląd próbki masy kwarcowej wiązanej fosforanem glinowym stabilizowanym tlenkami chromu, COMPO, 10 kV, 100x



Rys. 8. Zmiana zawartości fosforu wzdłuż stałej linii cięcia; 25 kV, 600x



Rys. 9. Zmiana zawartości glinu wzdłuż stałej linii cięcia; 25 kV, 600 x



Rys. 10. Zmiana zawartości chromu wzdłuż stałej linii cięcia; 25 kV, 600x



Rys. 11. Zmiana zawartości krzemu wzdłuż stałej linii cięcia; 25 kV, 600x



Rys. 12. Powierzchnia ziaren piasku kwarcowego, skaning 300x

Dalsze informacje o sposobie związania ziarn piasku kwarcowego spoiwem fosforanowym uzyskano w czasie badań zglądu próbki masy. Zgląd ten wykonano w ten sposób, że po przecięciu próbki o średnicy 15 mm powierzchnię tę szlifowano ręcznie oraz mechanicznie na wolnoobrotowej polerce, stosując drobne i bardzo drobne papiery ściernic. Wykonywanie zglądu odbywało się na sucho z ciągłym wydmuchiwanym produktów szlifowania.

Na rysunku 7 przedstawiono kompozycyjny obraz zglądu próbki; w centrum tego rysunku znajduje się mikroobszar, który poddano analizie z punktu widzenia rozkładu pierwiastków wchodzących w skład spoiwa i wypełniacza: P, Al, Cr, Si (badania przeprowadzono na mikroanalizatorze rentgenowskim JXA-50A produkcji japońskiej firmy JEOL). Jak widać z

rysunków 8, 9, 10, 11 przy przejściu linii analizującej z powierzchni wypełniacza na spoiwo i z powierzchni spoiwa na wypełniacz obserwuje się gwałtowne jej załamanie, co świadczyć może o braku lub bardzo wolnej reak-

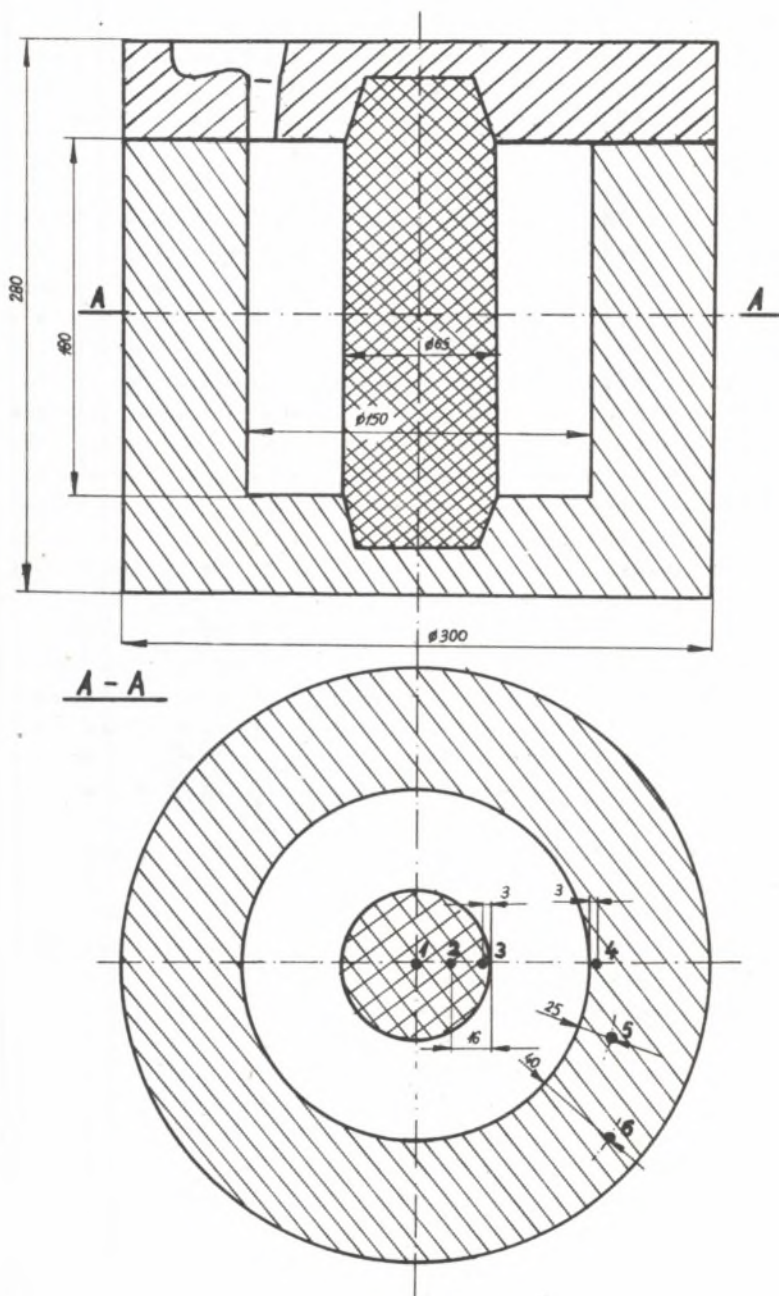
cji chemicznej (dyfuzji) między wypełniaczem a spoiwem. W procesie tym pewną rolę odgrywa też zjawisko migracji kapilarnej spoiwa; wiadomo bowiem, że piasek kwarcowy posiada pewną porowatość powierzchniową, która może być w większym lub mniejszym stopniu wypełniana przez spoiwo - rys.12, wiąże się z tym siła wiązania, która jest tym wyższa, im mniejsza jest ta porowatość.

## 2.7. Badania rozkładu temperatur w doświadczalnej formie odlewniczej

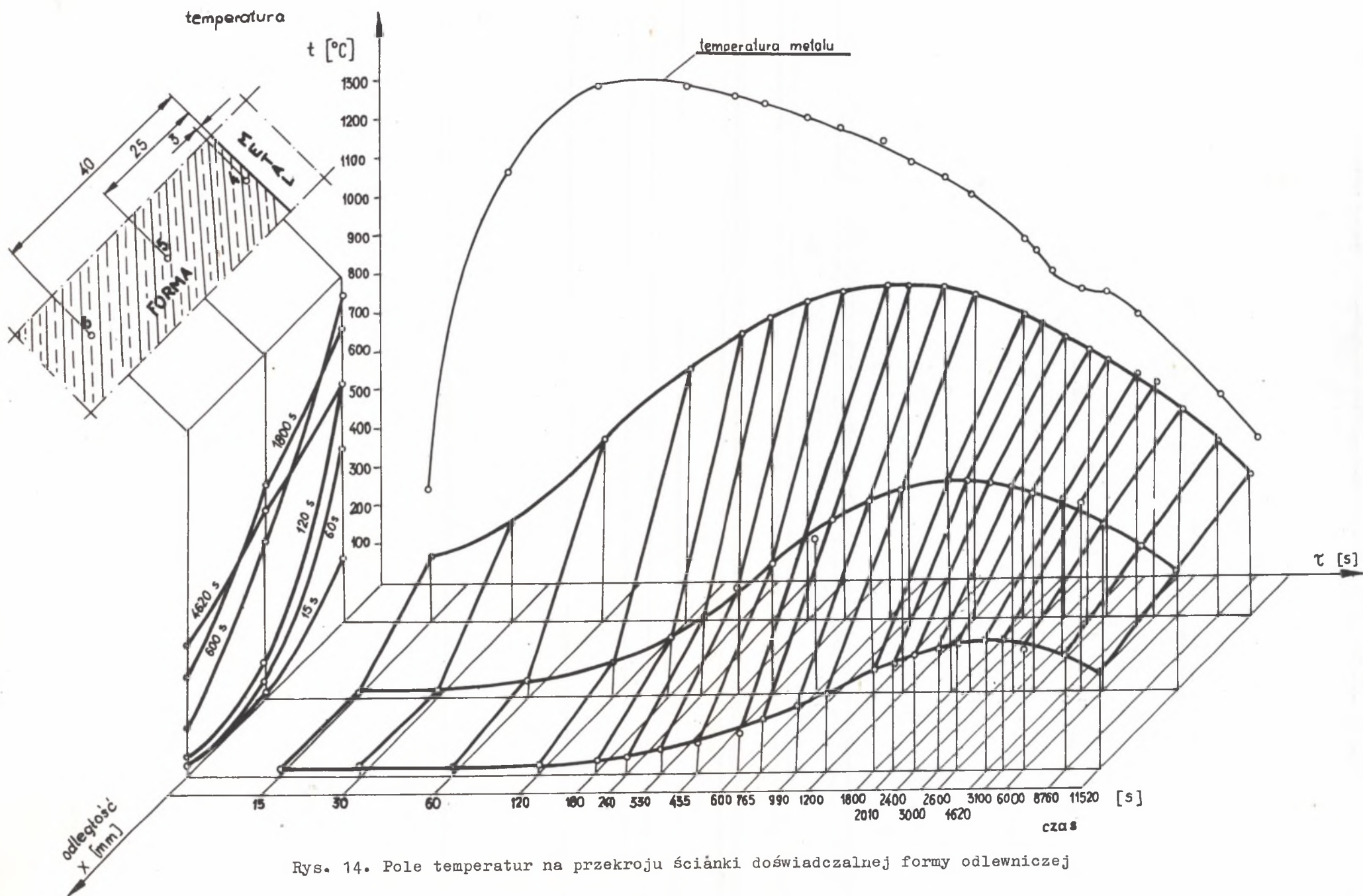
Na rysunku 12 przedstawiono doświadczalną formę odlewniczą zalaną żelwem szarym o temperaturze  $1480^{\circ}\text{C}$ , z zaznaczonymi punktami pomiarowymi temperatury. Na rysunku 14 przedstawiono zmianę temperatury formy w zależności od odległości od ścianki odlewu i czasu, natomiast na rysunku 15 przedstawiono zmianę temperatury w rdzeniu również w zależności od odległości od ścianki odlewu i czasu. Jak widać z porównania obydwu rysunków, poszczególne warstwy formy i rdzenia osiągają pewne maksymalne temperatury, przy czym czasy po których te temperatury są osiągane znacznie się różnią. Nagrzewanie się rdzenia odbywa się znacznie szybciej niż nagrzewanie formy; najwyższą temperaturę, tj.  $1140^{\circ}\text{C}$  po upływie  $\sim 7$  min. osiąga rdzeń w punkcie pomiarowym 3 umieszczonym w odległości 3 mm od powierzchni kontaktu metal - rdzeń. Dalsze nagrzewanie się rdzenia (krzywa 1 i 2) następuje prawie jednakowo w całej objętości. Warto zauważyć, że w pewnym etapie stygnięcia temperatura rdzenia jest wyższa od temperatury stygnącego odlewu. Jest to zrozumiałe, gdyż prawie cała ilość ciepła nagromadzonego w rdzeniu odprowadzona jest poprzez stygnący odlew i następnie masę formierską. Po całkowitym ostygnięciu formy, podczas wybijania odlewu do usunięcia rdzenia wystarczył minimalny nakład pracy (masa była samowybijalna); w tym momencie masa nie posiadała już żadnej wytrzymałości. Również minimalnego tylko nakładu pracy wymagało usunięcie masy formierskiej z warstw leżących najbliżej odlewu (do 20 mm). W odległości powyżej 20 mm masa formierska krusząc się tworzyła niewielkie grudki; w odległości 40 mm od ścianki odlewu masa formierska posiadała jeszcze stosunkowo dużą spójność, a grudki wybitej masy były znacznie większe.

Powyższe zjawiska tłumaczą częściowo przeprowadzone badania fraktograficzne próbek masy pobranych z tych miejsc formy i rdzenia, w których odbywał się pomiar temperatury.

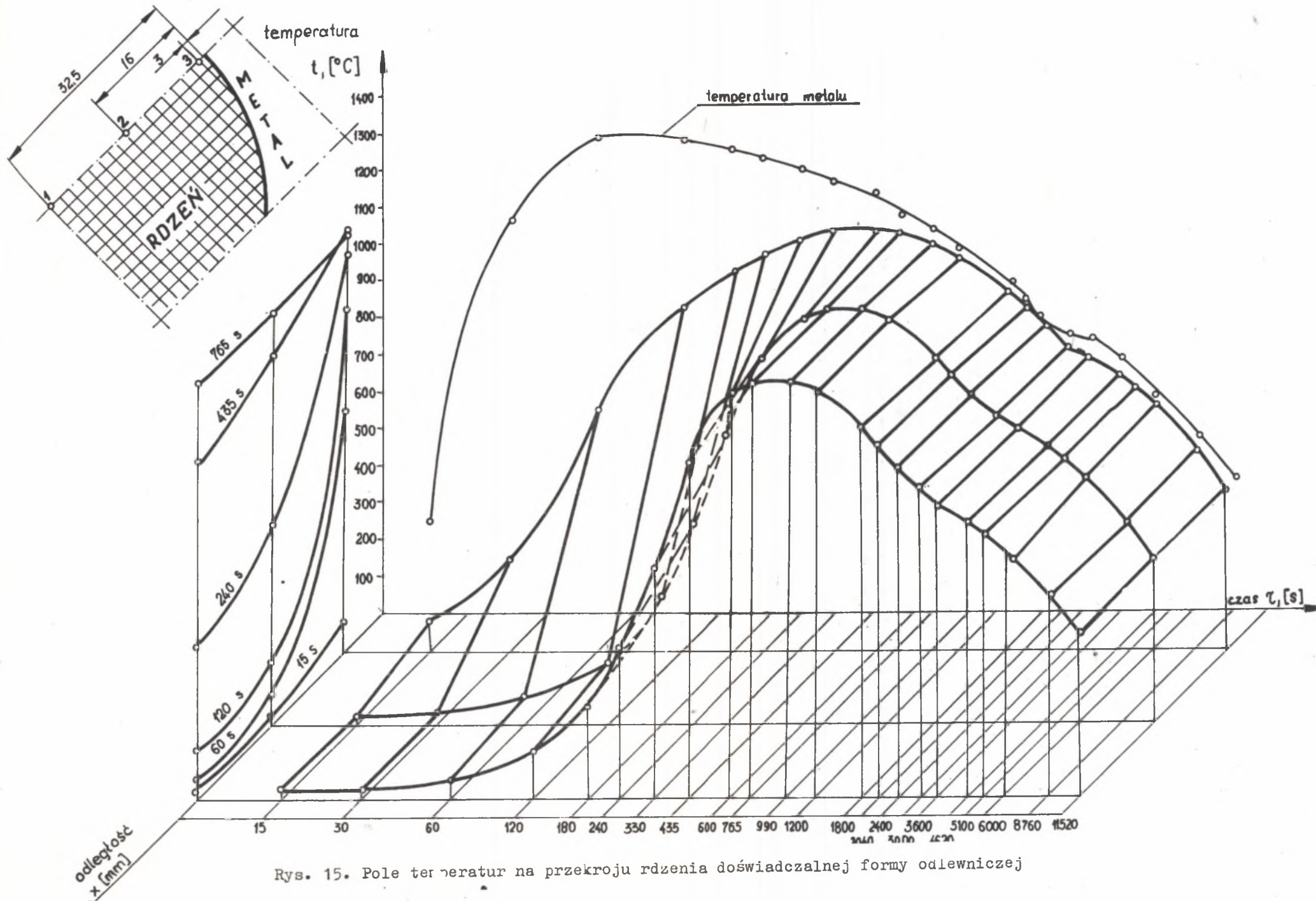
Na rys. 6 przedstawiono porównawczo przełom próbki piasku kwarcowego związanego spoiwem fosforanowym glinowym stabilizowanym tlenkami chromu, utwardzonych wg optymalnych parametrów. Widoczne są zwarte szyjki bez rys i pęknięć - masa posiada wysoką wytrzymałość. Na rysunku 16 widoczne jest połączenie szyjkowe masy pobranej z miejsca formy doświadczalnej (punkt pomiarowy 6), które w wyniku odprowadzenia ciepła stygnącego odlewu nagrzało się do temperatury  $340^{\circ}$ . Jak wynika z badań derywatograficznych, w temperaturze tej została już oddana woda solwentacyjna i rozpoczyna się proces odprowadzenia wcdy chemicznie związanej. Tym procesem oraz jeszcze



Rys. 13. Doświadczalna forma odlewnicza



Rys. 14. Pole temperatur na przekroju ścianki doświadczalnej formy odlewniczej



Rys. 15. Pole temperatur na przekroju rdzenia doświadczalnej formy odlewniczej





Rys. 16. Szyjka spoiwa fosforanowego nagrzanego do temperatury 340°C; skaning 10 kV, 1000x



Rys. 17. Szyjka spoiwa fosforanowego nagrzana do temperatury 555°C; skaning 10 kV, 1000x

procesem rozszerzalności cieplnej masy spowodowanym nagraniem jej do temperatury 340°C, a objawiającym się wzajemnym zbliżeniem ziarn i ściśnięciem spoiwa zawartego między nimi, tłumaczyć należy zmianę kierunku krzywizny oraz zwiększenie się porowatości szyjki spoiwa w porównaniu z porowatością szyjki po utwardzeniu w temperaturze 180°C - rys. 16. Zjawiska te tłumaczą zaobserwowane wcześniej spadek właściwości wytrzymałościowych i wzrost osypliwości po przekroczeniu optymalnej temperatury utwardzania. Na rysunku 17 widoczna jest szyjka masy nagranej w procesie stygnięcia odlewu od temperatury 555°C. Wyraźne pęknięcie szyjki spowodowane jest prawdopodobnym pojawieniem się niskotopliwych fosforanów alkalicznych, których napięcie powierzchniowe powoduje jej "ściągnięcie". To zjawisko jak również dalsze odprowadzenie wody chemicznie związanej prowadzi do zmniejszenia objętości spoiwa, co powoduje wystąpienie zjawiska skurczu, potwierdzonego badaniami dylatometrycznymi (rys. 3) i fraktograficznymi - pęknięcie szyjki (rys. 17). Można przypuszczać, że brak wyraźnego zwiększenia się lub zmniejszenia wymiarów próbki do temperatury 500°C spowodowany jest zrównoważeniem się skurczu spoiwa i rozszerzalności piasku. Masa nagrzana do temperatury 865°C (punkt pomiarowy 5) ma przekrój przedstawiony na rysunku 18; w wyniku prawdopodobnego zapoczątkowanego procesu



Rys. 18. Przekłom szyjki spoiwa fosforanowego nagrzanego do temperatury 865°C; skaning 10 kV, 300x



Rys. 19. Przekłom szyjki spoiwa fosforanowego nagrzanego do temperatury 1120°C; skaning 10 kV, 300x

wydzielania się  $P_2O_5$  przekłom ten jest jeszcze bardziej porowaty, co powoduje dalsze osłabienie wiązania fosforanowego. Na rysunku 19 przedstawiono przekłom szyjki masy formierskiej nagrzaną do temperatury 1120°C - punkt pomiarowy 4. Jak widać z rysunku 15, temperaturę tę osiągnęła również cała objętość masy rdzeniowej. Z danych [6, 8] wynika, że w temperaturze osiągniętej w tej warstwie przez formę oraz przez cały rdzeń rozwija się w dalszym ciągu proces wydzielania  $P_2O_5$  ze spoiwa i tworzenie się  $AlPO_4$ ; wydzielający się  $P_2O_5$  powoduje dalsze osłabienie wiązania fosforanowego, a jak wynika z danych [6], powstający w wyniku tego  $AlPO_4$  bardzo trudno reaguje z  $SiO_2$  i nie może spowodować wzrostu spójności między ziarnami. Proces wydzielania się  $P_2O_5$  uwidocznił się dalszym zwiększeniem się porowatości zanikającej szyjki i zmniejszeniem się warstwy spoiwa na ziarnach piasku. Omawiane zjawiska powodują, że masa traci całkowicie wytrzymałość co w efekcie prowadzi do doskonałej wybijałności. Sugeruje to, że termoutwardzalne masy kwarcowe wiązane fosforanem glinowym stabilizowanym tlenkami chromu należy stosować w pierwszej kolejności na rdzenie, a uwzględniając ogniodoporne własności spoiwa, szczególnie na te, które narażone są na przegrzanie ciekłym metalem.

### 3. Podsumowanie

Analiza danych literaturowych i przeprowadzone badania właściwości spoiwa i kwarcowych mas z tym spoiwem pozwalają na stwierdzenie, że w wyniku zmieszania piasku kwarcowego ze spoiwem fosforanowym glinowym stabilizowanym tlenkami chromu, otrzymuje się masę, która w temperaturze otoczenia posiada niską wytrzymałość. Spoiwo fosforanowe równomierną warstwą otacza ziarna piasku, tworząc pod wpływem sił zewnętrznych liczne połączenia szyjkowe. W wyniku doprowadzenia ciepła (w czasie utwardzania) następuje proces odparowania wody, który intensyfikuje się w temperaturze  $120^{\circ}\text{C}$ , osiągając maksimum w temperaturze  $180^{\circ}\text{C}$ . W temperaturze tej, będącej optymalną temperaturą utwardzania, masa uzyskuje wysoką wytrzymałość, wysoką przepuszczalność (wskutek odparowania wody większą niż przed utwardzaniem) oraz praktycznie zupełny brak higroskopijności i osypliwości [5, 9]. Spoiwo fosforanowe pod wpływem ciepła ulega "polimeryzacji", tworząc sztywny szkielet zawierający w sobie ziarna osnowy piaskowej. Na przełomach połączeń szyjkowych pojawiają się nieznaczne porowatości wskutek odparowania wody; kwaśny charakter spoiwa i osnowy piaskowej ogranicza możliwości wzajemnej reakcji. Dalsze podgrzewanie masy (ciepłem stygnącego odlewu) powoduje odparowanie pozostałej ilości wody; zwiększa się porowatość przełomu szyjki, pojawiają się pęknięcia połączeń szyjkowych, wskutek znacznego skurczu spoiwa, nie zrekomensowanego rozszerzalnością ziarn piasku kwarcowego, maleją własności wytrzymałościowe, których spadek może być spotęgowany przemianą  $\beta$  - kwarc  $\alpha$  - kwarc związaną z wystąpieniem pewnych sił przy zmianie objętości w czasie tej przemiany. Dlatego też w temperaturze  $650^{\circ}$  masa nie posiada już prawie żadnej wytrzymałości. Dalsze rozluźnienie masy spowodowane jest obniżeniem spójności między ziarnami wskutek skurczu piasku kwarcowego poniżej temperatury  $800^{\circ}\text{C}$ , jak również wskutek zachodzącej od temperatury  $900^{\circ}\text{C}$  [6] przemiany spoiwa połączonej z wydzielaniem  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; powstający przy tym ortofosforan glinu  $\text{AlPO}_4$  również nie reaguje z osnową piaskową. Skutkiem tej przemiany jest zmniejszenie się ilości i grubości warstwy spoiwa na ziarnach oraz gwałtowne zwiększenie porowatości na przełomach połączeń szyjkowych. W ten sposób masa rdzeniowa, która utwardzona wg optymalnych parametrów posiadała wysokie właściwości wytrzymałościowe, w wyniku procesu dehydratacji, zjawiska skurczu i rozszerzalności oraz przemian fazowych spoiwa i piasku straciła tę wytrzymałość, co w efekcie prowadzi do minimalnego nakładu pracy niezbędnej do wybijania masy, tzn. do doskonałej wybijalności. Pięciotlenek fosforu  $\text{P}_2\text{O}_5$  i składniki zgazowywania lepiszcza zawartego w piasku kwarcowym są składnikami znikomej zresztą ilości gazów wydzielanych w czasie odlewania.

## LITERATURA

- [1] Kingery W.D.: Journal Amer.Ceram.Society, 1950, nr 8.
- [2] Gożynko S.L.: Chemiczeskije osnovy tehnologii i primienienija fosfatnych swiazujuszczich i pokrytij. Wyd. Chimija, 1968.
- [3] Pawłowski S.: Studium podstawowych własności wiązania fosforanowo glinowego w zastosowaniu do ceramiki ogniotrwałej. Materiały Ogniotrwałe 1966, nr 21, s. 25.
- [4] Gierek A., Pucka G.: Patent PRL nr 73104.
- [5] Gierek A., Pucka G.: Termoutwardzalne kwarcowe masy rdzeniowe wiązane fosforanem glinowym stabilizowanym tlenkami chromu, 42 Międzynarodowy Kongres Odlewników, Lizbona 1975, ref. 15.
- [6] Budnikow P.P., Choroszawin Ł.B.: Ognieupornyje betony na fosfatnych swiazkach. Mietałłurgia, Moskwa, 1971.
- [7] Pawłowski S.: Praktyczne możliwości stosowania wiązania fosforanowego w materiałach ogniotrwałych. Materiały Ogniotrwałe, 1963 nr 4.
- [8] Chvatal T.: Aluminium - chrom - phosphat - ein neues feuerfestes Bindemittel, X-th Internationale Ceramic Congress in Stockholm, Szwecja, 1966.
- [9] Pucka G.: Praca doktorska, Politechnika Śl. Wydział Metalurgiczny, Katowice, 1975.

МЕХАНИЗМ ЯВЛЕНИЯ ВЫБИВАТЕЛЬНОСТИ КВАРЦЕВО-ФОСФАТНЫХ МАСС И ЕГО ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

## Р е з ю м е

В статье представлено существующее мнение и собственные исследования механизма явления легкой выбивательности термостойких масс. Доказано, что это явление сложное, являющееся результирующей нескольких процессов в том числе фазовых перемен фосфатной связки, аллотропических перемен кварцевого песка внешней пористости этого песка, отсутствия или малой адгезии связки и керамического заполнителя. Легкая выбивательность кварцево-фосфатных масс использована в производстве стержней для отливок из чугуна и литой стали.

## THE MECHANISM OF EASY QUARTZ KNOCK - OUT PROPERTIES OF THE PHOSPHATE SOND

## S u m m a r y

The hitherto presented experiments on the mechanism of quartz knock - out properties phenomenon of phosphate sands have been presented. It has been stated that this is a complex phenomenon being the result of several processes among them phase change of the phosphate bond, allotropic transformation of the quartz sand, the lack or insignificant adhesion of the bond and the ceramic filler.