

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **231738**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **404416**

(51) Int.Cl.
B22C 1/18 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **24.06.2013**

(54) **Sposób otrzymywania nieorganicznego spoiwa odlewniczego na bazie szkła wodnego modyfikowanego nanocząstkami**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
05.01.2015 BUP 01/15

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
29.03.2019 WUP 03/19

(73) Uprawniony z patentu:

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE,
Kraków, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**BARBARA STYPUŁA, Kraków, PL
BARBARA HUTERA, Kraków, PL
MARIA STAROWICZ, Kraków, PL
DARIUSZ DROŻYŃSKI, Kraków, PL
KRZYSZTOF SMYKSY, Igołomia, PL
ANGELIKA KMITA, Maszków, PL
MICHAŁ HAJOS, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzec. pat. Elżbieta Postołek

PL 231738 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nieorganicznego spoiwa odlewniczego na bazie szkła wodnego modyfikowanego nanocząstkami, znajdującego zastosowanie do wytwarzania mas formierskich i rdzeniowych.

Organiczne i nieorganiczne spoiwa odlewnicze stosowane są jako materiał wiążący w masach formierskich i rdzeniowych. Jednak ze względu na ich skład chemiczny spoiw organicznych, które stanowią zagrożenie dla zdrowia człowieka i środowiska są one coraz częściej zastępowane spoiwami nieorganicznymi, zwłaszcza na bazie szkła wodnego. Jest ono tanie, dostępne i nietoksyczne.

W artykule D. Kuckui pt. „Nowe kierunki rozwoju mas ze szkłem wodnym oraz elektrolitycznych metod mokrej regeneracji”, Przegląd Odlewnictwa, 1990 rok, nr 6, str. 195–200, przedstawiono badania, które wskazują, że najbardziej skuteczną metodą poprawy jakości mas ze szkłem wodnym jest modyfikacja spoiwa np. poliakryloamidem, alkoholem poliwinylowym, karbamidem oraz polifosforanem.

Natomiast w artykule A. Kmita, B. Hutera, E. Olejnik pt. „Wpływ modyfikacji szkła wodnego nanocząsteczkami MgO na wytrzymałość sypkich mas”, Composites Theory and Practice, 2013 rok, tom 13, nr 1, str. 14–18, ujawniono próbę modyfikacji szkła wodnego zawiesiną w propanolu nadtlenku magnezu otrzymanego metodą termiczną, a w artykule A. Bobrowski, B. Hutera, B. Stypuła, A. Kmita, D. Drożyński, M. Starowicz pt. „FTIR spectroscopy of water glass – the binder moulding modified by ZnO nanoparticles”, Metalurgija, 2012 rok, tom 51, nr 4, str. 477–480, przedstawiono wprowadzanie do szkła wodnego nanocząstek ZnO w postaci koloidalnej zawiesiny w alkoholu.

Ponadto w patencie PL 205845 B1 opisano sposób otrzymywania mikro i nanocząstek tlenków metali, zwłaszcza tlenków miedzi, który polega na roztwarzaniu anodowym metalu podczas polaryzacji anodowej w alkoholowych roztworach soli, zwłaszcza roztworach chlorków metali alkalicznych, szczególnie etanolowych roztworach LiCl, przy stężeniu soli w roztworze 0,01–0,1 m oraz dodatku wody od 1 do 5% objętościowych, przy potencjałach anodowych w obszarze trans pasywnego roztwarzania.

Istota sposobu otrzymywania nieorganicznego spoiwa odlewniczego na bazie szkła wodnego modyfikowanego koloidalnym alkoholowym roztworem, zawierającym nanocząstki tlenku metalu, otrzymanego w procesie anodowego roztwarzania glinu podczas polaryzacji anodowej w alkoholowych roztworach soli, głównie chlorku litu, o stężeniu 0,01–0,05 M, polega na tym, że do szkła wodnego jako modyfikator wprowadza się 3–7% masowych koloidalnego roztworu mieszaniny nanocząstek glinu i jego tlenku w rozpuszczalniku organicznym o stężeniu 5%–10% masowych przy czym ilość glinu w mieszaninie (Al/Al₂O₃) wynosi 30–50% molowych, po czym spoiwo poddaje się homogenizacji.

Korzystnie jako rozpuszczalnik stosuje się alkohol mający do trzech atomów węgla w łańcuchu.

Korzystnie roztwór soli zawiera dodatek wody w ilości 5–10% objętościowych.

Korzystnie anodowe roztwarzanie metalu prowadzi się w temperaturze 25–40°C, przez okres 1–2 h oraz przy natężeniu prądu 1–5 mA/cm².

W wyniku wprowadzenia do szkła wodnego koloidalnych roztworów mieszaniny nanocząstek glinu i jego tlenku następuje zmiana jego właściwości fizykochemicznych oraz chemicznej struktury.

Zaletą wynalazku jest prosty sposób modyfikacji spoiwa poprzez zmianę jego struktury, co zapewnia poprawę zwilżalności osnowy kwarcowej przez szkło wodne, przy równoczesnym zachowaniu małej lepkości, zwiększenie wytrzymałości R_m^u masy w warunkach otoczenia, przy równoczesnym zmniejszeniu wytrzymałości końcowej R_c^{tk} . Stopień zmian właściwości mechanicznych mas i zakres temperatury zależy od: rodzaju i ilości stosowanych koloidalnych alkoholowych roztworów nanocząstek Al/Al₂O₃.

Sposób otrzymywania nieorganicznego spoiwa odlewniczego na bazie szkła wodnego modyfikowanego nanocząstkami zilustrowany jest wynikami badań, przedstawionymi na wykresach i zdjęciach (fig. 1–6).

Przykład 1

Do szkła wodnego sodowego „R 145” o module $M=2,5$ i gęstości $d^{20} = 1470 \text{ kg/m}^3$ jako modyfikator wprowadzono 3% masowych w stosunku do jego ilości koloidalnego propanolowego roztworu nanocząstek glinu i jego tlenku Al/Al₂O₃ o stężeniu 10% masowych, przy czym ilość glinu w mieszaninie wynosi 30% molowych. Mieszaninę nanocząstek otrzymano podczas anodowej polaryzacji Al w propanolowym 0,05 M roztworze LiCl, zawierającym 5% H₂O, a proces prowadzono przy gęstości prądu $i = 2 \text{ mA/cm}^2$, w czasie 1,5 h i przy temperaturze 25°C (fig.1). Otrzymane w powyższy sposób spoiwo w ilości 3% masowych dodano do czystego piasku kwarcowego ze Szczakowej o średniej grubości ziarna d_L od 0,2 do 0,3 mm, po czym składniki poddano dokładnej homogenizacji. Uzyskaną masę

utwardzono w atmosferze powietrza przez okres 24 godzin, a następnie poddano badaniu wytrzymałości na rozciąganie, która wyniosła $R_m^U = 1,75$ MPa (fig. 2). Dla porównania masa zawierająca jako spoiwo niemodyfikowane szkło wodne wykazywała wytrzymałość na rozciąganie $R_m^U = 1,45$ MPa.

Na fig. 3 przedstawiono zmiany wytrzymałości R_c^{tk} masy o wyżej podanym składzie ze spoiwem modyfikowanym Al/Al₂O₃ oraz niemodyfikowanym w zależności od temperatury wygrzewania.

Przykład 2

Do szkła wodnego sodowego „R 145” o module $M = 2,5$ i gęstości $d^{20} = 1470$ kg/m³ jako modyfikator wprowadzono 5% masowych w stosunku do jego ilości koloidalnego metanolowego roztworu mieszaniny nanocząstek glinu i jego tlenku Al/Al₂O₃ o stężeniu 10% masowych, przy czym ilość glinu w mieszaninie wynosi 50% molowych. Mieszaninę nanocząstek otrzymano podczas anodowej polaryzacji Al w metanolowym 0,05 M roztworze LiCl, zawierającym 5% H₂O, a proces prowadzono przy gęstości prądu $i = 3$ mA/cm², w czasie 1,5 h i przy temperaturze 25°C (fig.4). Otrzymane w powyższy sposób spoiwo w ilości 5% masowych dodano do czystego piasku kwarcowego ze Szczakowej o średniej grubości ziarna d_L od 0,2 do 0,3 mm, po czym składniki poddano dokładnej homogenizacji. Uzyskaną masę utwardzono w atmosferze powietrza przez okres 24 godzin, a następnie poddano badaniu wytrzymałości na rozciąganie, która wyniosła $R_m^U = 1,48$ MPa (fig. 5). Dla porównania masa zawierająca jako spoiwo niemodyfikowane szkło wodne wykazywała wytrzymałość na rozciąganie $R_m^U = 1,45$ MPa.

Na fig. 6 przedstawiono zmiany wytrzymałości R_c^{tk} masy o wyżej podanym składzie ze spoiwem modyfikowanym Al/Al₂O₃ oraz niemodyfikowanym w zależności od temperatury wygrzewania.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania nieorganicznego spoiwa odlewniczego na bazie szkła wodnego modyfikowanego koloidalnym roztworem, zawierającym nanocząstki tlenku metalu, otrzymanym w procesie anodowego roztwarzania metalu podczas polaryzacji anodowej w alkoholowych roztworach soli, głównie chlorku litu, przy jego stężeniu wynoszącym 0,01–0,05 M, **znamienny tym**, że do szkła wodnego jako modyfikator wprowadza się 3–7% masowych koloidalnego roztworu mieszaniny nanocząstek glinu i jego tlenku (Al/Al₂O₃) w rozpuszczalniku organicznym o stężeniu 5%–10% masowych, przy czym ilość glinu w mieszaninie (Al/Al₂O₃) wynosi 30–50% molowych, po czym spoiwo poddaje się homogenizacji.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się alkohol mający do trzech atomów węgla w łańcuchu.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że roztwór soli zawiera dodatek wody w ilości 5–10% objętościowych.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że anodowe roztwarzanie metalu prowadzi się w temperaturze 25–40°C, przez okres 1–2 h oraz przy natężeniu prądu 1–5 mA/cm².

Rysunki

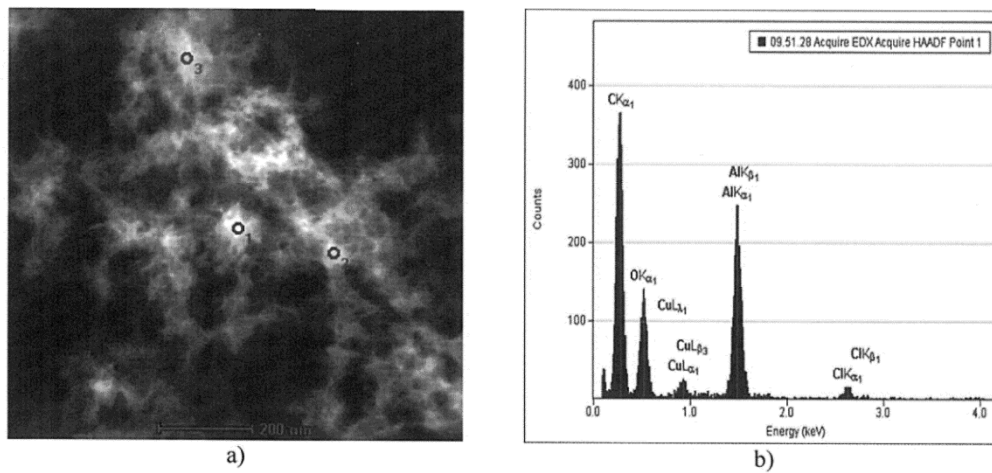


Fig.1. Mikrostruktura skaningowo – transmisyjna nanocząstek w propanolu, tzw. HAADF - (a), widmo rentgenowskie z punktu „1”- (b)

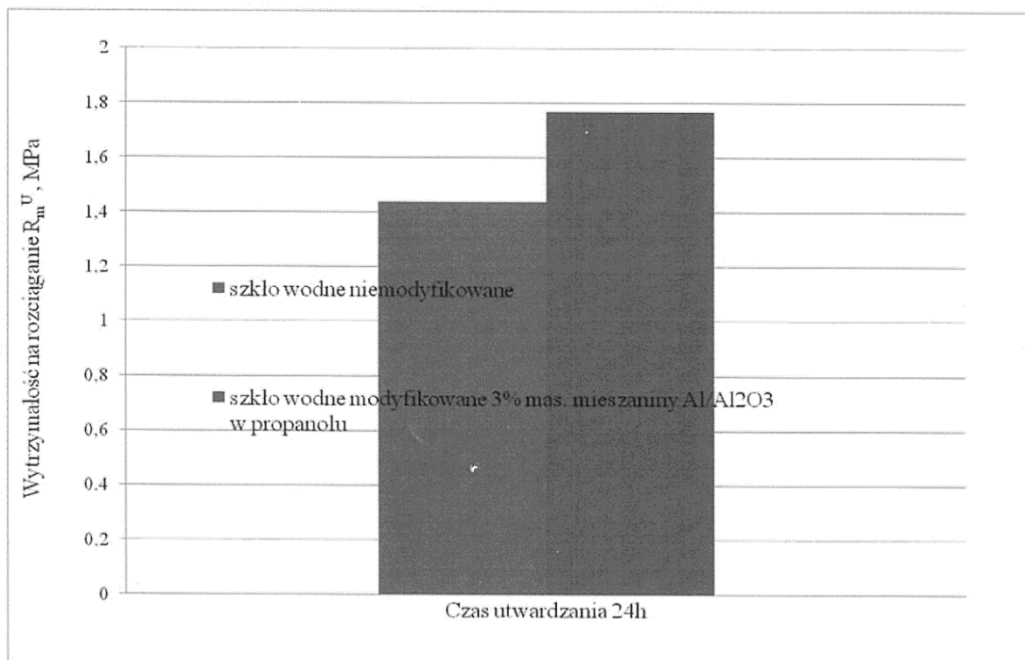


Fig.2. Wpływ dodatku modyfikatora na wytrzymałość na rozciąganie R_m^u mas samoutwardzalnych ze szkłem wodnym. Skład mas (w % masowych): piasek-100; szkło wodne-3; modyfikator -3 : koloidalny roztworów mieszaniny nanocząstek metalu i jego tlenku Al/Al₂O₃ w propanolu. Zagęszczony wibracyjnie. Warunki utwardzania: czas; 24 h, $t_{ot} = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$, $W_w \approx 39\%$.

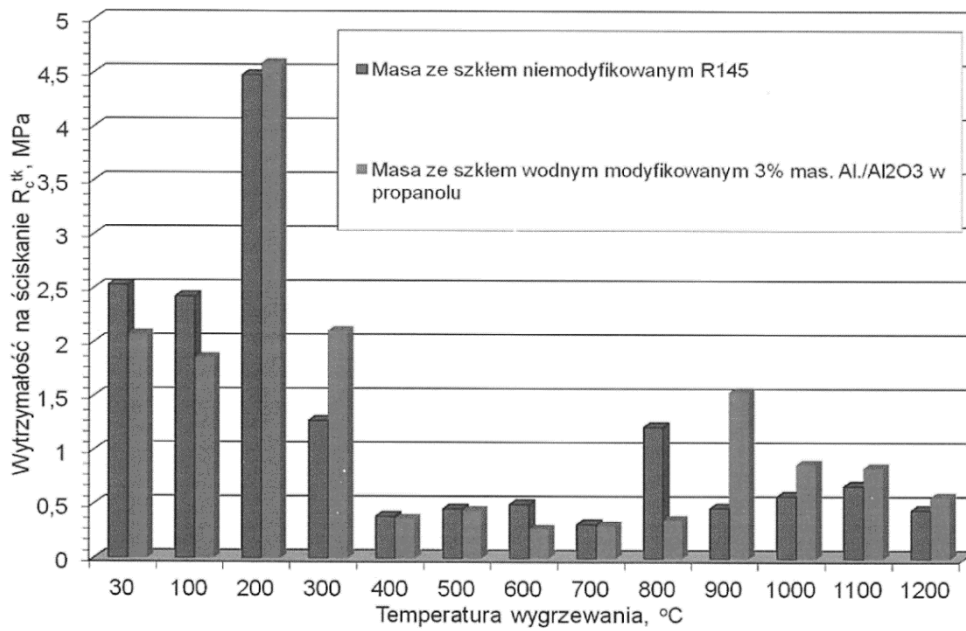


Fig.3. Wpływ temperatury wygrzewania na wytrzymałość końcową R_c^{tk} , masa ze spoiwem modyfikowanym 3 % mas. koloidalnego roztworu mieszanki nanocząstek metalu i jego tlenku Al/Al₂O₃ w propanolu.

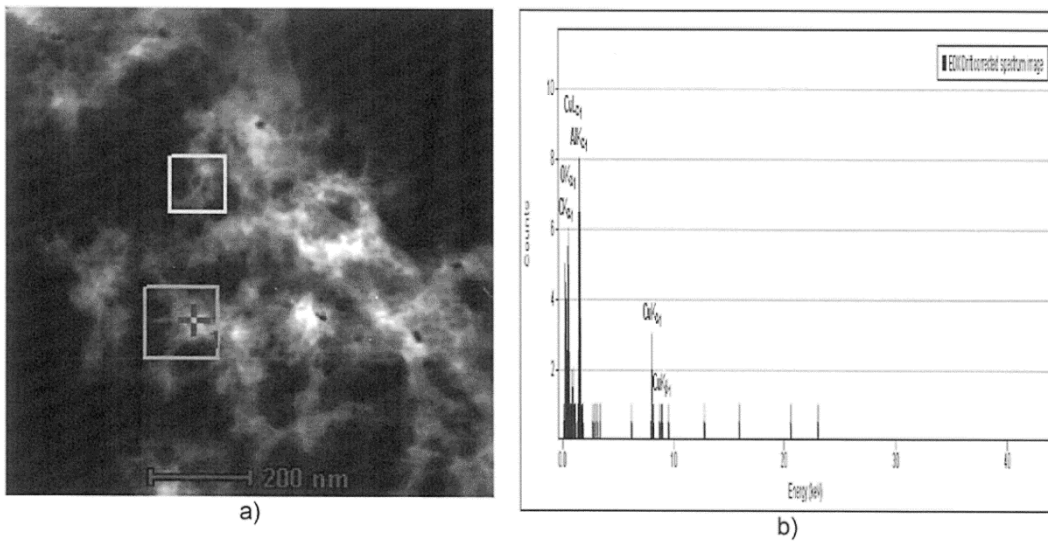


Fig.4. Mikrostruktura skaningowo – transmisyjna nanocząstek w metanolu, tzw. HAADF - (a), widmo rentgenowskie z punktu - (b)

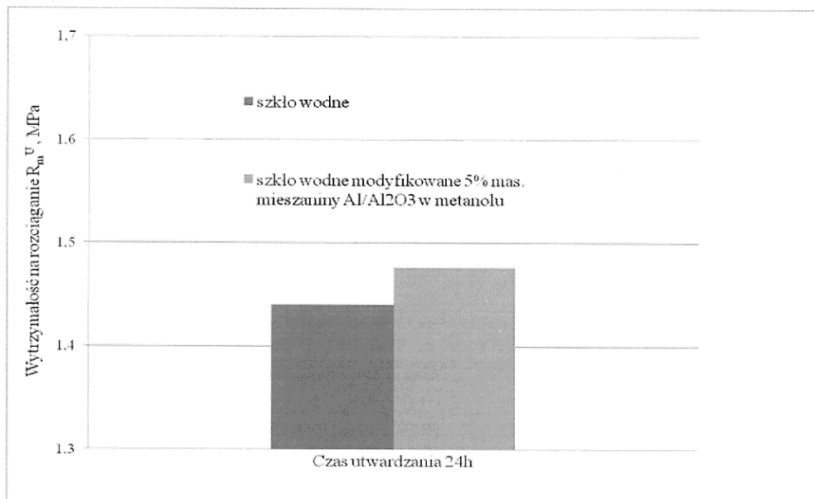


Fig.5. Wpływ dodatku modyfikatora na wytrzymałość na rozciąganie R_m^u mas samoutwardzalnych ze szkłem wodnym. Skład mas (w % masowych): piasek-100; szkło wodne-3; modyfikator -5 : koloidalny roztworów mieszaniny nanocząstek metalu i jego tlenku Al/Al₂O₃ w metanolu. Zagęszczono wibracyjnie. Warunki utwardzania: czas; 24 h, $t_{ot} = 22\text{ }^\circ\text{C}$, $W_w \approx 39\%$.

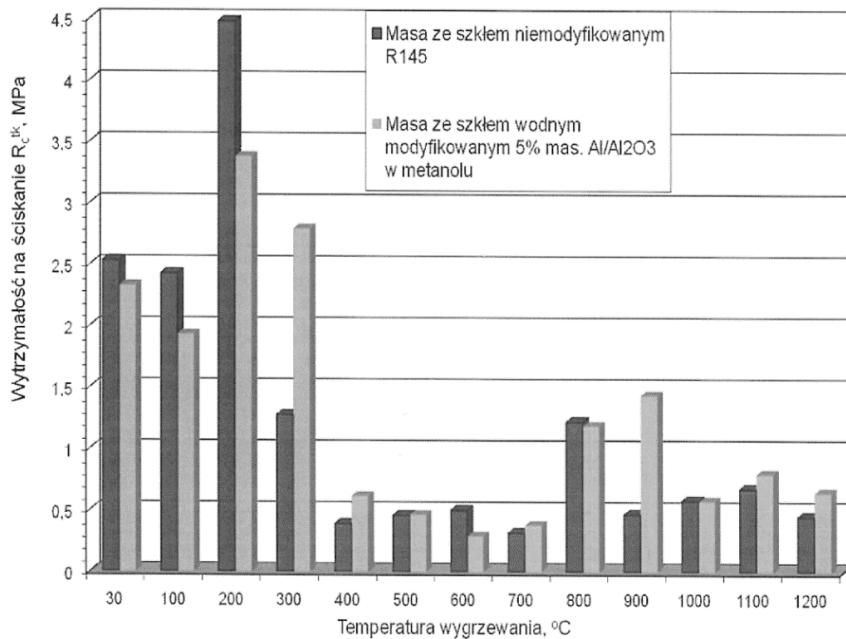


Fig.6. Wpływ temperatury wygrzewania na wytrzymałość końcową R_c^{tk} , mas ze spoiwem modyfikowanym 5 % mas. koloidalnego roztworu mieszaniny nanocząstek metalu i jego tlenku Al/Al₂O₃ w metanolu.