

ANGELIKA KMITA

## **Termiczna dekompozycja nanokompozytowego spoiwa formierskiego na bazie żywicy fenolowo-formaldehydowej z ferrytem cynku**

### **Streszczenie**

Tematem monografii był proces termicznej dekompozycji nanokompozytowego spoiwa formierskiego (NFFRu) na osnowie żywicy fenolowo-formaldehydowej typu rezolowego (FFR), z dodatkiem nanocząstek ferrytu cynku (ZFN).

Inspiracją do podjęcia tego tematu było dążenie do zmniejszenia obciążenia środowiska dzięki poprawie jakości wytwarzanych odlewów ze stopów żelaza poprzez ograniczenie zjawiska ich porowatości (zmniejszenie ilości wybrakowanych odlewów) oraz zmniejszenie udziału spoiwa w masie formierskiej (mniejsza emisja szkodliwych związków).

W monografii opisano badania mające na celu wytypowanie związku łączącego pozytywne cechy stosowanych w praktyce odlewniczej mikrocząstek  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (które zgodnie z jedną z hipotez ograniczają nadmierną porowatość gazową w odlewach) oraz nanocząstek ZnO (które wpływają na zwiększenie siły wiązania spoiwa z ich udziałem).

Na podstawie przeglądu literatury, doświadczenia i własnych badań do realizacji powyższych celów wytworzono nanocząstki ferrytu cynku o właściwościach magnetycznych. Właściwości te stwarzają możliwość sterowania lokalną koncentracją nanocząstek z wykorzystaniem zewnętrznego pola magnetycznego. Przykładowo mogłoby to obejmować sterowanie koncentracją nanocząstek w warstwie masy przymodelowej wiązanej spoiwem nanokompozytowym na bazie żywicy fenolowo-formaldehydowej z ferrytem cynku, utwardzanej mieszaniną estrów organicznych lub powłoki ochronnej i/lub ich odzyskiem z masy zużytej.

W monografii przeprowadzono badania dotyczące otrzymywania i właściwości nanocząstek ferrytu cynku o składzie stechiometrycznym (ZFNs) i o składzie niestechiometrycznym (ZFNn), określono wpływ temperatury na zmiany strukturalne i fizykochemiczne zachodzące w nanocząstkach, wyznaczono temperatury rozkładu nanocząstek ferrytu cynku (ZFN) oraz profile uwalniania tlenu w trakcie termicznej dekompozycji. Określono stopień dekompozycji ZFN oraz produkty rozkładu, wyznaczono energię aktywacji ( $E_a$ ) procesu dekompozycji, a także zaproponowano mechanizm termicznej dekompozycji ZFN, uwzględniając stopień ich niestechiometrii. Do realizacji dalszych celów monografii wytworzono nanokompozyt NFFRu o właściwościach magnetycznych. Do rozpoznania procesu termicznej dekompozycji wytworzonego nanokompozytowego spoiwa formierskiego NFFRu przeprowadzono systematyczne badania termoanalityczne. Opisano proces dekompozycji spoiwa FFRu (bez dodatku nanocząstek) oraz NFFRu (z dodatkiem nanocząstek). Stwierdzono, że dodatek nanocząstek ZFNn do spoiwa nie powodował wzrostu emisji szkodliwych związków w badanym zakresie.

Wyznaczono parametry kinetyczne procesu termicznej dekompozycji spoiwa (energię aktywacji ( $E_a$ ), współczynnik przedeksponencjalny ( $A$ )).

Testy wytrzymałościowe mas formierskich pozwoliły na wytypowanie udziału nano-cząstek w spoiwie NFFRu, w przypadku którego masa formierska miała najwyższą wytrzymałość. Uzyskany wzrost wytrzymałości masy formierskiej związanej spoiwem NFFRu daje możliwość proporcjonalnego zmniejszenia jego udziału w masie, co przekłada się na poprawę stanu środowiska.

Zaproponowany układ nanokompozytowego spoiwa formierskiego NFFRu spełniał postawione założenia.

Do realizacji powyższych badań zastosowano wiele metod, w tym metody z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego (XAS–XANES) czy też sprzężone metody termooanalityczne (np. Py–GC–MS, TG–MS, TG–FTIR).

ANGELIKA KMITA

## **Thermal decomposition of nanocomposite foundry binder based on phenol-formaldehyde resin with zinc ferrite**

### **Summary**

The thermal decomposition process of nanocomposite foundry binder (NPFRh) based on phenol-formaldehyde resole type resin (PFR) with addition of ZFN (zinc ferrite nanoparticles) was the subject of the monograph.

Undertaking of this subject was inspired by striving to decrease the environmental pollution by improving quality of produced ferrous alloy castings, in an aspect of limiting their porosity (to decrease the amount of rejected castings) and of decreasing a binder fraction in moulding sands (to lower emissions of harmful substances).

An attempt to combine positive influences of applied in foundry practice  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> microparticles (which according to one of the hypothesis are limiting excessive gaseous porosity in castings) and ZnO nanoparticles (which are increasing a binding power of binders) in a form of one substance, was undertaken in the hereby work.

On the basis of the literature review, performed experiments and own investigations, nanoparticles of zinc ferrite with magnetic properties were produced to realise the mentioned above aims. These type of properties allow to control the local concentration of particles by means of an external magnetic field. For example: this could allow to control the concentration of nanoparticles in a boundary layer of a moulding sand bound with a nanocomposite binder based on phenol-formaldehyde resin with zinc ferrite, hardened by the mixture of organic esters or in a protective coating and/or their reclamation from spent sands.

Investigations concerning obtaining and characteristics of zinc ferrite nanoparticles stoichiometric (ZFNs) and non-stoichiometric (ZFNn) were performed. The temperature influence on structural and physical-chemical changes occurring in these nanoparticles were determined.

Temperatures of the zinc ferrite nanoparticles (ZFN) decomposition and profiles of oxygen liberation during their thermal decomposition were tested. The decomposition degree of ZFN and products of its decomposition as well as the activation energy ( $E_a$ ) of this process were determined. The mechanism of the thermal decomposition of ZFN, taking into account the degree of their non-stoichiometry, was also proposed. To realise further aims of the hereby work, the nanocomposite NPFRh with magnetic properties was produced. In order to recognise the thermal decomposition process of this nanocomposite systematic thermo-analytical investigations were performed. The description of the decomposition process of PFRh (without the addition of nanoparticles) and NPFRh (with nanoparticles) binders was performed. It was found that additions of ZFNn nanoparticles into a binder were not increasing emissions

of harmful substances (within the tested range). Kinetic parameters of the binder thermal decomposition (activation energy ( $E_a$ ), pre-exponential factor ( $A$ )) were also determined.

Strength tests of moulding sands allowed to find out the fraction of nanoparticles in the NPFRh binder, which was causing the highest strength of the moulding sand. The achieved increase of the moulding sand strength provides the possibility of a proportional decrease of the NPFRh binder fraction in the moulding sand, which – in consequence – improves the environment state.

The proposed system of nanocomposite NPFRh binder fulfilled the presented assumptions.

To realise the above mentioned investigations several methods were applied, including methods utilising synchrotron radiation (XAS–XANES) and coupled thermo-analytical methods (e.g. Py–GC–MS, TG–MS, TG–FTIR).