

Kaavaushiekan raaka-aineet ja sideainemenetelmät

Seija Meskanen – Teknillinen korkeakoulu
Tuula Höök – Valimoinstituutti

Raakahiekka

Pestyä ja seulottua hiekkaa, johon ei vielä ole sekoitettu sideainetta, kutsutaan valimotekniikan puitteissa raakahiekaksi. Raakahiekka luokitellaan perusmineraalin, raekoon, raekokojakauman ja puhtausasteen mukaisesti. Muita tärkeitä ominaisuuksia ovat rakeen muoto, sintraantumislämpötila, lämpöpiteneminen ja kostuttavuus. Yleisimmät perusmineraalit ovat kvartsi (SiO_2), kromiitti (FeCr_2O_4), oliviini ($(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$) ja zirkoni (ZrSiO_4). Näistä kvartsi on eniten käytetty. Lisäksi joissain erikoissovelluksissa käytetään titaania ja zirkonihiekkojen valmistuksen sivutuotteena syntyvää alumiinisilikaattia (Al_2SiO_5) ja stauroliittia ($\text{Fe}^{2+}2\text{Al}_2\text{O}_6(\text{SiO}_4)_4(\text{O},\text{OH})_2$) sekä keinotekoisesti raemuotoon saatettua mulliittia ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$)¹.

Perusmineraali valitaan pääasiallisesti saatavuuden sekä valuille asetettujen laatuvaatimusten perusteella. Valimohiekkaa ei ole taloudellisesti järkevää kuljettaa pitkiä matkoja, joten hiekka pyritään hankkimaan mahdollisimman läheltä. Erikoistarkoituksiin voi tuoda pieniä määriä hiekkaa kauempaakin. Eri hiekkalaatujen käyttämistä samaan muottiin - tai samassa valimossa - pyritään kuitenkin yleensä välttämään, koska se hankaloittaa hiekan kierrättämistä.

Konekaavaukseen valitaan yleensä kvartsihiekkä, koska se on puristuskestävyydeltään ja muilta ominaisuuksiltaan tarkoitukseen parhaiten soveltuva. Emäksinen oliviinihiekkä rajaa happokovetteiset sideainejärjestelmät pois käytöstä, mutta muille mineraaleille voi käyttää lähes rajoituksetta kaikkia tarjolla olevia sideainejärjestelmiä. Kvartsi on perusmineraaleista keveintä. Keveydestä on etua muotien manuaalisessa kokoamisessa ja käsittelyssä.

Raekoko. Valimohiekan raekoon luokittelu perustuu yleisimmin

- keskiraekokoon, esimerkiksi $D_{50} = 0,32 \text{ mm}$
- keskiraekoon ja kokojakauman yhdistelmään, esimerkiksi:
 - $D_{50} = 0,32 \text{ mm}$; $D_{75}/D_{25} = 65 \%$
 - $D_{50} = 0,32 \text{ mm}$; 95 % rakeista jää 4 – 5 ympäröivälle seulalle
- ”Grain Fineness Number”-lukuun (GFN, AFS-GFN)², esimerkiksi $\text{GFN} = 71$ voidaan esittää myös $\text{AFS} = 71$

Raekoko luokitellaan seulakokeen perusteella. Seulakoe tehdään päällekkäin asetettujen seulojen täyryttimen tai ravistimen avulla (Kuva 1). Kokeessa käytetään esimerkiksi jäljempänä olevan taulukon (Taulukko 1) mukaisia standardoituja seuloja.

Keskiraekoon laskentaan on olemassa erilaisia käytäntöjä. Eräs tapa on määrittää kullekin seulalle jääneen hiekan prosenttiosuus sekä kertoa se käsiteltävänä olevan seulan ja edeltävän seulan silmäkokojen aritmeettisella tai geometrisella keskiarvolla (Kaava 1 ja 2). Keskiraekoko saadaan tämän jälkeen laskemalla saadut tulot yhteen (Taulukko 2).

¹ Itochu Cerabead, <http://www.itc-cera.co.jp>

² AFS-GFN = American Foundry Society, Grain Fineness Number.

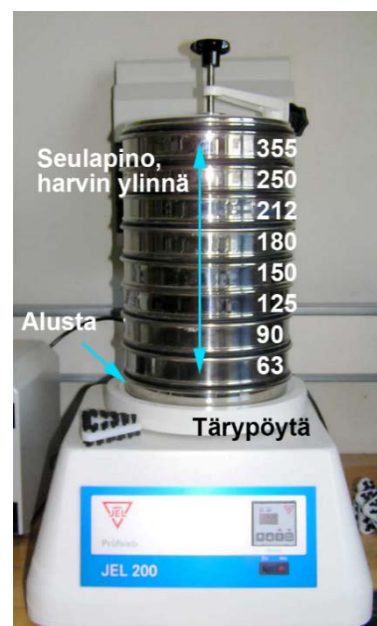
Kaava 1 Aritmeettinen keskiarvo $D_a = \frac{1}{2}(d + d_{ed})$

Kaava 2 Geometrinen keskiarvo $D_g = \sqrt{d \times d_{ed}}$

d = käsiteltävään seulan nimelliskoko (nimelliskokoa pienemmät ovat läpäisseet, suuremmat ovat jääneet seulaan)

d_{ed} = edeltävään seulan nimelliskoko (nimelliskokoa suuremmat ovat jääneet edeltävään seulaan)

AFS-GFN määritetään seulanumeron perusteella vastaavalla tavalla kuin keskiraekoko. Keskiraekoon laskenta perustuu seulaan jääneiden hiekkarakeiden koon aritmeettiseen tai geometriseen keskiarvoon, jolla kerrotaan rakeiden painoprosenttiosuus. GFN muodostetaan kertomalla kunkin seulan hiekkarakeiden painoprosenttiosuus edeltävän seulan seulanumerolla – lukuun ottamatta hienoimpia ja karkeimpia seuloja, joille on omat kertoimensa. Useimpiin tarkoituksiin riittävä likiarvo on kuitenkin määritettävissä käsittelemällä kaikki seulat edeltävän seulan seulanumerolla (Taulukko 3). Koska GFN on Yhdysvalloissa kehitetty luku, seulanumerot valitaan mieluiten ASTM E 11 -standardista.



Kuva 1. Seulakoelaitte eli seulakone. Laite on periaatteessa ajastimella varustettu tärypöytä, jonka päälle asetetaan pino seuloja. Kuvan lähde: Tekijä: BMK (Oma työ) [CC BY-SA 2.0 de], Wikimedia Commons

Taulukko 1. ISO, BS ja ASTM -standardien mukaiset seulasarjat seulakoetta varten. Seulan numero ja koko mikrometreinä. Lähteet: 1) John R. Brown (toim.), Foseco Ferrous Foundryman's Handbook, Butterworth-Heinemann, Iso-Britannia, 2000 2) BS 410, Test sieves. Technical requirements and testing. Test sieves of metal wire cloth 3) ASTM E 11, Standard Specification for Woven Wire Test Sieve Cloth and Test Sieves

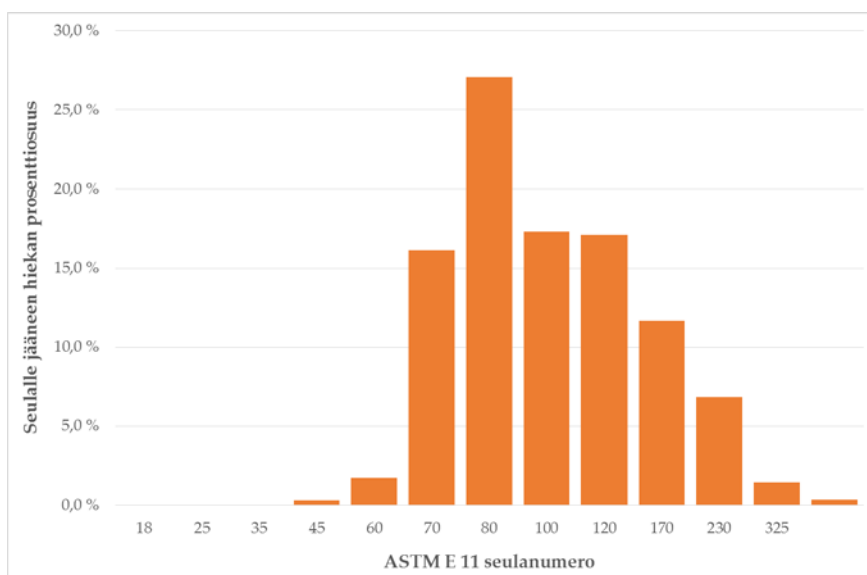
ISO 565 sarja R 20/3 peruskoot, suluissa R 40/3 sarjasta poimitut lisäkoot	BS 410, Liite E, vanha silmälukuun perustuva kokoluokittelu		ASTM E 11	
Silmän nimelliskoko, μm	Seulanumero eli silmäluku, 1/tuumaa	Silmän nimelliskoko, μm	Seulanumero eli silmäluku, 1/tuumaa	Silmän nimelliskoko, μm
1000	16	1000	18	1000
710	22	710	25	710
500	30	500	35	500
355	44	355	45	355
250	60	250	60	250
(212)	72	212	70	212
180	85	180	80	180
(150)	100	150	100	150
125	120	125	120	125
90	170	90	170	90
63	240	63	230	63
(45)	350	45	325	45

Taulukko 2. Kullekin seulalle jääneiden rakeiden koon aritmeettiseen ja geometriseen keskiarvoon perustuva keskiraekoko. Esimerkilaskelma, johon on valittu satunnainen hiekan massajakauma. Hiekan yhteenlaskettu massa on 280 g. Aritmeettiseen keskiarvoon perustuva keskiraekoko on esimerkin arvoilla laskettuna 208 µm ja geometriseen keskiarvoon perustuva keskiraekoko 206 µm.

Seulan nimelliskoko, µm	Läpi menneiden hiekkarakeiden koko		Seulalle jääneen hiekan massa, g	Seulalle jääneen hiekan massa-prosenttiosuus, f _m	D _a x f _m	D _g x f _m
	Aritmeettinen keskiarvo D _a , µm	Geometrinen keskiarvo D _g , µm				
1000			0	0,0 %		
710	855	843	0	0,0 %	0	0
500	605	596	0,9	0,3 %	2	2
355	428	421	4,9	1,8 %	7	7
250	303	298	45,2	16,1 %	49	48
(212)	231	230	75,8	27,1 %	63	62
180	196	195	48,4	17,3 %	34	34
(150)	165	164	47,9	17,1 %	28	28
125	138	137	32,7	11,7 %	16	16
90	108	106	19,1	6,8 %	7	7
63	77	75	4,1	1,5 %	1	1
(45)	54	53	1,0	0,4 %	0	0
Yhteensä:			280,0 g	100,0 %	208	206

Taulukko 3. AFS-GFN laskeminen seulanumeron perusteella. Taulukossa esitetyllä raekojakaumalla GFN arvoksi tulee 73,2. Arvo on edeltävän seulanumeron ja hiekan massaprosenttiosuuden tulojen summa.

Seulan nimelliskoko, µm	ASTM E 11 seulanumero	Seulalle jääneen hiekan massa, g	Seulalle jääneen hiekan massaprosenttiosuus, f _m	(Edeltävä seulanumero) x (f _m)
1000	18	0	0,0 %	0,0
710	25	0	0,0 %	0,0
500	35	0,9	0,3 %	0,1
355	45	4,9	1,8 %	0,6
250	60	45,2	16,1 %	7,3
(212)	70	75,8	27,1 %	16,2
180	80	48,4	17,3 %	12,1
(150)	100	47,9	17,1 %	13,7
125	120	32,7	11,7 %	11,7
90	170	19,1	6,8 %	8,2
63	230	4,1	1,5 %	2,5
(45)	325	1,0	0,4 %	0,8
Yhteensä:		280	1,0	73,2



Kuva 2. Edeltävän taulukon (Taulukko 3) esimerkkilaskelman perusteella laadittu raekokojakauma seulakoon funktiona.

Hiekan keskiraekoko valitaan valukappaleen koon ja kappaleelle toivotun pinnanlaadun perusteella. Hienorakeinen hiekka tuottaa periaatteessa pienen pinnankarheuden, mutta se ei välttämättä kestä massiivisen valukappaleen rasitusta. Raskaille valuille käytetään tästä syystä karkearakeisempaa hiekkaa kuin kevyille valuille. Hienorakeisen hiekan juoksevuus ja kaasunläpäisevyys voi myös olla huono. Jos vaaditaan samanaikaisesti sekä hyvää valupintaa että hyvää kaasunläpäisevyyttä, voidaan käyttää hienoa hiekkaa ohuena kerroksena valukappaleen pintaa vasten ja muuten muotti täytetään karkeammalla hiekalla. Valimon kustannusten kannalta on tärkeä huomata, että mitä pienempi keskiraekoko hiekassa on, sitä enemmän se tarvitsee sideainetta tietyn lujuuden saavuttamiseen.

Hiekan raekokojakauma määrittyy keskiraekoon tai GFN-arvon määrittämisen yhteydessä. Jakauma voidaan muodostaa kaavioksi kullekin seulalle jääneiden rakeiden aritmeettisen keskiarvon tai geometrisen keskiarvon funktiona. Se voidaan muodostaa kaavioksi myös seulakoon funktiona (Kuva 2) tai raekokoluokkina. Kaikissa tapauksissa ihanteellisen kuvaajan tulisi ottaa normaalijakauman muoto siten, että suuri osa rakeista (kvartsihiekan tapauksessa esimerkiksi 95 %³) jää keskiraekokoa edustavan seulan lähistöllä oleviin 2 – 5 peräkkäiseen seulaan. Suotuisa seulamäärä riippuu hiekan perusmineraalista (Taulukko 4). Mikäli hiekan raekokojakauma levenee, hiekka alkaa pakkaantua ja sen kaasunläpäisevyys heikkenee. Pieniin raekokoihin painottuva jakauma viestii puolestaan liiasta pölypitoisuudesta ja hiekan kulumisesta. Sopivasti pakkautuva hiekka läpäisee kaasuja ja juoksee hyvin Lämpölaajeneminen seurauksena hiekalla on mahdollisuus täyttää rakeiden väliin jäänyttä tyhjää tilaa, jolloin halkeilu ja muut lämpölaajenemisen aiheuttamat valuviat vähenevät.

Rakeen muoto vaihtelee pallomaisen pyöreästä litistyneeseen ja särmikkääseen (Kuva 3). Valimohiekojen mineraaleihin on yhdistettävissä jokin sitä edustava tyyppinen raemuoto, vaikka muoto vaihtelee hiekan kaivuupaikan mukaan jonkin verran. Parhaimpina pidetään pyöreitä tai pyörösärmikkäitä raemuotoja, koska niiden sideainetarve on pienempi ja juoksevuus parempi kuin kulmikkailla rakeilla.

³ John R. Brown (toim.), *Foseco Ferrous Foundryman's Handbook*, Butterworth-Heinemann, Iso-Britannia, 2000



Kuva 3. Hiekkarakeiden raemuodot kuvattuna akseleilla kulmikas – pyöristynyt sekä pallomainen – litistynyt. Kuvan lähde: Woudloper (Oma teos) [Public domain], Wikimedia Commons.

Raakahiekan puhtausaste määritellään perusmineraalin prosenttiosuutena. Esimerkiksi kvartsihieikka, jonka puhtausaste on 96 %, sisältää 96 % nimellismineraalia ja 4 % muita ainesosia. Useimmissa tapauksissa muut ainesosat madaltavat hiekan sintraantumislämpötilaa.

Seuraavaan taulukkoon (Taulukko 4) on koottu muutaman valmistajan esittämä hiekan koostumus. Koostumus esitetään joko mineraaleittain tai kemiallisena koostumuksena. Jotta voi määrittellä puhtausasteen näiden koostumustietojen perusteella, on tiedettävä ennalta, mitkä kemialliset ainesosat tai mineraalit kuuluvat rakenteeseen ja mitkä vaikuttavat ominaisuuksiin haitallisesti.

Taulukko 4. Muutaman hiekanvalmistajan esittämä hiekan koostumus.

DuPont™ Florida Zircon Sands, USA

Mineral Composition (Typical %)

	Premium Zircon	Low Alumina Zircon	Standard Zircon	Zircon T	Zircon M
Zircon (ZrSiO ₄)	99,3	99,0	97,0	97,0	93,0
Kyanite (Al ₂ SiO ₅)	0,5	0,8	2,0	1,5	1,3
Rutile (TiO ₂)	0,1	0,2	0,3	1,0	0,5
Miscellaneous Minerals	<0,1	<0,1	<1,0	<1,0	<1,0

Opta Minerals, Inc. Silica Foundry Sand, USA

Symbol	Name	Percentage
SiO ₂ (total)	(Crystalline Silica)	99.70%
Al ₂ O ₃	(Aluminum Oxide)	0.14%
Fe ₂ O ₃	(Iron Oxide)	0.016%
K ₂ O	(Potassium Oxide)	0.04%
Na ₂ O	(Sodium Dioxide)	< 0.01%
MgO	(Magnesium Oxide)	< 0.01%
CaO	(Calcium Oxide)	< 0.01%

AMCOL Metalcasting Hevi-Sand®, South Africa

		Control	Typical
Chromium Oxide	Cr ₂ O ₃	≥46%	47.1 %
Silica (free)	SiO ₂	≤1.0%	0.6%
Iron Oxide	FeO	N/A	26.5%
Aluminum Oxide	Al ₂ O ₃	N/A	13.5%
Magnesium Oxide	MgO	N/A	9.8%
Calcium Oxide	CaO	≤1%	0.1%

Industrial Minerals & Refractories Olivine Sand (Dunite Sand), India

Typical Specification	
MgO	49% Max.
SiO ₂	41% Max.
Fe ₂ O ₃	9 % Max.
Al ₂ O ₃	0.5-2.0% Max.
Cr ₂ O ₃	0.25% Max.
CaO	0.2% Max.
L.O.I.	0.5 - 1.5% Max

Puhtausaste vaikuttaa hiekan **sintraantumislämpötilaan**. Esimerkiksi kvartsihiekan sintraantumislämpötila vaihtelee välillä 1427 – 1760 °C ollen parhaimmillaan samaa luokkaa kuin puhtaalla kvartsilla, mutta huonoimmillaan yli 300 °C matalampi. Mitä matalampi muottihiekan sintraantumislämpötila on, sen herkemmin valettava metalli pureutuu siihen kiinni valun ja jäähmettymisen aikana. Pureutuminen on eriasteista vaihdelleen valmiin kappaleen pinnan lievistä epätasaisuudesta selvään hiekan ja metallin yhdisteeseen (Kuva 4).

Hiekan puhtausaste heikkenee, mikäli hiekkaa kierrätetään pitkään siten, että sen elvytys ei ole riittävän tehokasta. Hiekan puhtausaste voi heiketä myös sideaineen annosteluun tulleen vian vuoksi. Raakahiekan puhtausaste on näin ollen vain yksi hiekan ja valmistuneiden valujen laatuun vaikuttava tekijä. Hiekan laatua on tarkkailtava valimossa jatkuvasti.

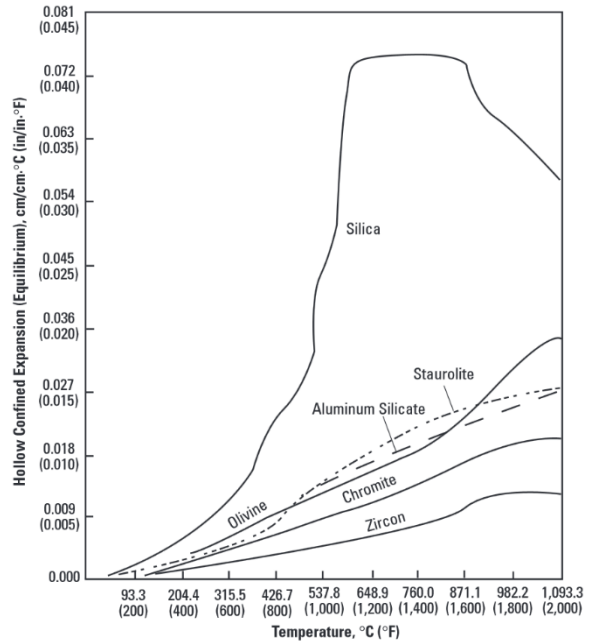


Kuva 4. Hiekan pureutuminen kiinni valukappaleeseen.

Lämpöpitenumiskerroin. Sidotusta hiekasta valmistetut muotin osat ovat useimmiten hauraita eivätkä ne kestä halkeilematta hiekan lämpöpitenumisen aiheuttamia muodonmuutoksia. Kvartsihiekillä on suuri lämpöpitenumiskerroin, muilla perusmineraaleilla kerroin on kohtuullinen. Kvartsihiekan lämpölaajeneminen tapahtuu voimakkaana välillä 500 – 600 °C (Kuva 6). Mikäli valukappaleessa on kohtia, jotka pysyvät pitkään kuumina, hiekka laajenee ja halkeilee. Erityisen halkeilualttiita ovat massiivisen metallikerroksen ympäröivät keernat ja valukappaleen sisänurkat. Halkeilua pyritään ehkäisemään erilaisilla sidotun hiekan sitkeyttä parantavilla lisäaineilla.



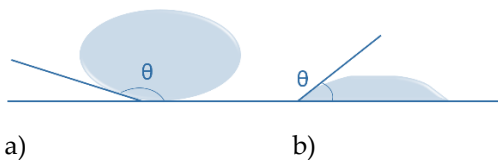
Kuva 5. Hiekan lämpölaajenemisen aiheuttama halkeamapurse valukappaleessa. Halkeamapurse luokitellaan pintaviaksi.



Kuva 6. Kvartsihiekan, oliiviinihiekan, kromiittihiekan ja zirkonihiekan lämpöpitenemiskerroin lämpötilan funktiona. Lähde: Chemours Florida Zircon Sands Datasheet, <https://www.chemours.com>.







Hiekan kostuttavuudella tarkoitetaan sulan ja hiekkarakeiden välistä adheesioilmiötä. Yksinkertaisesti voi sanoa, että mitä suurempi on hiekan kostuttavuus, sitä suuremman adheesiovoiman se aiheuttaa sulaan. Sulapisara pyrkii adheesiovoimasta johtuen litistymään hiekkapintaa vasten. Sulapisaran pintajännitys ja sisäiset koheesiovoimat pyrkivät toisaalta pitämään pisaran mahdollisimman pyöreänä. Voimien yhteisvaikutuksesta pisaran ja alustan välille muodostuu kosketuskulmaksi kututtu kulma (θ , Kuva 7).

Adheesio ja kostuttavuus eivät ole suotuisia ilmiötä. Ne rajoittavat sulan virtausta muotin sisällä. Toisaalta lämpö siirtyy muottiaineeseen hyvin, kun sulapisaran ja hiekkapinnan välinen kosketuspinta on laaja. Kvartsihiekan kostuttavuus on suuri. Kromiitti, zirkoni ja sen johdannaismineraalit hylkivät sulaa. (Taulukko 5)



Kuva 7. Nesteen ja kiinteän pinnan välinen kosketuskulma. a) $\theta > 90^\circ$, jolloin nestepisaran sisäiset koheesiovoimat ovat suurempia kuin hiekkapinnan aiheuttama adheesiovoima; b) $\theta < 90^\circ$, jolloin adheesiovoima on suurempi.

Taulukko 5. Raakahiekkojen perusmineraalien ominaisuuksia. Lähde: J. E. Kogel (toim.), N. C. Trivedi (toim.), J. M. Barker (toim.), S. T. Krukowsk (toim.): *Industrial Minerals & Rocks: Commodities, Markets, and Uses 7th Edition, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Yhdysvallat, 2006*

	Kvartsi 	Oliviini 	Kromiitti 	Zirkoni 	Zirkoni-Alumiini-silikaatti 	Staurolitiitti 
Mineraalivarannot	Yleensä on löydettävissä paikallinen varanto	Norja, Australia, Itävalta, Brasilia, Kiina, Italia, Japani, Korea, Meksiko, Espanja, Taiwan, Turkki ja Yhdysvallat; Norja on suurin tuottaja	Etelä-Afrikka, Kazakstan, Intia, Brasilia, Suomi, Turkki ja Zimbabwe; yli 90 % kromiittimalmista louhitaan näissä maissa, noin puolet Etelä-Afrikassa	Australian itä- ja länsirannikko, Brasilia, Intia, Sierra Leone, Etelä-Afrikka ja Yhdysvallat; titaanin louhinnan sivutuote	Etelä-Afrikka, Yhdysvallat, Ranska, Espanja ja Intia (alumiinisilikaatti)	Yhdysvallat
Väri	Valkoinen-vaaleanruskea	Vihertävän harmaa	Musta	Valkoinen-ruskea	Suola ja pippuri	Tumma ruskea
Kovuus, mohs	6.0–7.0	6.5–7.0	5.5–7.0	7.0–7.5	6.5–7.0	6.5–7.0
Kuivatiheys, kg/m ³	1,362–1,602	1,602–2,002	2,483–2,643	2,563–2,964	2,483–2,691	2,291–2,339
Rakeen muoto	Kulmikas / pyöristynyt	Kulmikas	Kulmikas	Pyöristynyt / kulmikas	Pyöristynyt	Pyöristynyt
Lämpöpiteneiskerroin, cm/cm	0.018	0.0083	0.005	0.003	0.005	0.007
Lämmönjohtavuus	Keskimääräinen	Matala	Hyvin korkea	Korkea	Korkea	Korkea
Sintraantumislämpötila	1427 – 1760 °C	1538 – 1760 °C	1760 – 1982 °C	2038 – 2204 °C	1815 – 1982 °C	1371 – 1538 °C
Kostuttavuus	Herkkä	Ei yleisesti	Hylkivä	Hylkivä	Hylkivä	Hylkivä
Raekokojakauma seulojen lukumääränä	2–5	3–4	4–5	2–3	3	3–4
Tyypillinen AFS-GFN	25–180	40–160	50–90	95–160	~80	~70

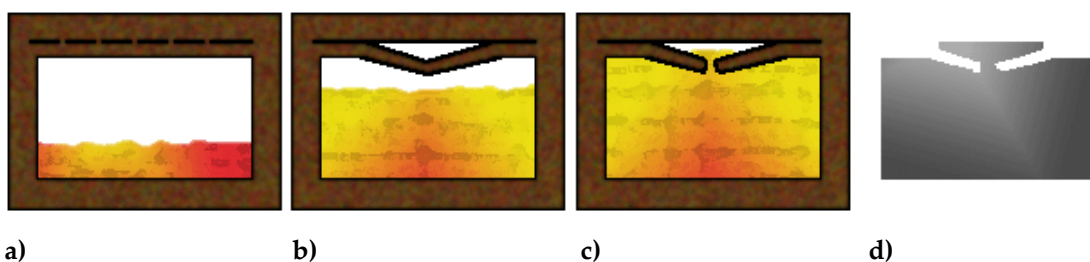
Kvartsihiekkä

Kvartsihiekkä on maailmanlaajuisesti yleisin käytetyistä hiekkalaaduista. Kvartsihiekkalla on epäedullisia ominaisuuksia, mutta se on suhteellisen halpaa ja sitä on helposti saatavilla. Hiekan tulenkestävyys on useimpiin tarkoituksiin riittävä, se on kovaa, mekaanisesti kestävä ja sillä on hyvä kemiallinen kestävyys.

Kvartsihiekan epäedullisista ominaisuuksista on valuteknisesti ongelmallisin sen taipumus voimakkaaseen lämpölaajenemiseen. Lämpölaajeneminen aiheuttaa esimerkiksi kuoriutumavaluviikoja ja halkeamapurseita.

Kvartsihiekkä ei sellaisenaan sovi happea sisältävien rautametallien kaavaushiekaksi. Rautaoksidilla (FeO) on taipumus reagoida kvartsin kanssa, jolloin muodostuu fayaliittia (Fe₂SiO₄). Fayaliitin sulamislämpötila on 1200 °C. Ilmiö esiintyy myös mangaanipitoisilla metalleilla. Fayaliitti tunkeutuu muottihiekkaan aiheuttaen hiekan kiinnipureutumisen valukappaleen pintaan. Ongelmaa voi torjua peitosteilla ja valurautojen tapauksessa myös kiiltohiilikalvoa muodostavilla hiekan lisäaineilla.

Hieno kvartsipöly on vaaraksi terveydelle. Kvartsipöly, jonka hiukkaskoko on alle 5mm, aiheuttaa parantumatonta keuhkosairautta, silikoosia. Kansainvälinen syöväntutkimuslaitos (International Agency for Research on cancer, IARC) on luokitellut hienojakoisen kvartsipölyn ihmiselle syöpää aiheuttavaksi aineeksi (luokka 1). Kvartsipölyä syntyy erityisesti silloin, kun kvartsirakeet murskaantuvat hiekanvalmistuksen, muottien tyhjennyksen, valukappaleiden puhdistuksen ja elvytyksen yhteydessä.



Kuva 8. Kuoriutumavaluviian synty. a) Sulan metallin pinta aiheuttaa lämpösäteilyä muotin kattoon. Katon pinta kuivuu ja kosteus tiivistyy pinnan takana olevaan kylmempään hiekkakerrokseen. Kerroksesta tulee ympäröivää ainetta kosteampi, jonka seurauksena sen lujuus heikkenee. b) Kvartsin laajentuessa kuivunut pintakerros repeää irti kostuneesta kerroksesta ja muodostuu pullistuma. c) Jos pullistuma repeytyy auki, metalli pääsee tunkeutumaan sen sisään. d) Syntyy kuoriutumavian nimellä tunnettu valuvika.

Kromiittihiekka

Kromiittihiekkaa saadaan murskaamalla kromimalmia. Puhdas kromiitti sisältää 63 % Cr₂O₃ ja sen sulamispiste on 2200 °C. Kaupalliset kromiittihiekat sisältävät jonkin verran sivukiveä ja niiden tulenkestävyys on huonompi.

Kromiittihiekkoja käytetään erityisesti teräsvalimoissa. Niitä voidaan käyttää kaikkien sideaineiden kanssa, vaikka hiekan emäksisyys voi johtaa hapon kulutuksen kasvuun joillain menetelmillä. Valukappaleiden pinnanlaatu ja puhdistettavuus saadaan kromiittihiekkoja käytettäessä yleensä paremmaksi kuin muilla hiekkalaaduilla. Tämä johtuu muotin pintaan 1100–1200 °C lämpötilassa syntyvästä sintraantuneesta hiekkakerroksesta, joka estää metallin tunkeutumisen hiekkaan. Sintraantunut hiekkakerros irtoaa helposti kappaleen pinnasta. Lisäksi kromiittihiekan hyvä

lämmönjohtavuus jäädyttää sulan pinnan nopeasti jähmeäksi, joka myös estää metallin tunkeutumista muottiin.

Muita etuja ovat:

- kromiittihiekan pöly ei aiheuta silikoosivaaraa
- lämpölaajeneminen on pieni, joten kuoriutumavaluviat ja halkeamapurseet ovat harvinaisia
- hyvä tulenkestävyys kertakäyttöhiekkana

Kromiittihiekkojen hyvä tulenkestävyys ei ole pysyvää. Jatkuvassa käytössä se huononee hiekan kemiallisen koostumuksen muuttuessa lämpötilan vaikutuksesta. Tämä johtuu kromiittihiekoissa olevan raudan hapettumisesta ja reagoimisesta kvartsihiekan ja/tai sideaineiden SiO_2 :n kanssa. Muodostuva rautasilikaatti eli fayaliitti (Fe_2SiO_4 sulamislämpötila 1200 °C) alentaa kierto hiekan sintraantumispistettä. Huonontuminen lisääntyy hiekkakiertojen lukumäärän kasvaessa.

Muita kromiittihiekan epäedullisia ominaisuuksia ovat:

- hinta (monikertainen verrattuna kvartsihiekkään)
- suuri tiheys, jonka johdosta muotin paino nousee n. 75 % verrattuna kvartsihiekkasta tehtyyn muottiin

Kappaleen ja muotin valujärjestelmän suunnittelussa on otettava huomioon kromiittihiekan suuri jäähdytysvaikutus. Jäähtyminen tapahtuu huomattavasti nopeammin kuin esimerkiksi kvartsihiekkasta valmistetulla muotilla. Ominaisuutta voi toisaalta käyttää myös hyväksi.

Kromiittihiekkasta valmistetut keernat ja muotit voidaan tyhjennyksen yhteydessä laittaa kiertoon sekoitettuna kvartsihiekkään. On katsottu, että ongelmia ei tule, jos kromiittihiekan määrä ei ylitä 5 % kvartsihiekan määrästä. Tarvittaessa kromiittihiekka voidaan erottaa kvartsin joukosta voimakkaan magneetin avulla. Jos "puhdasta" kromiittihiekkaa halutaan kierrättää, on uuden hiekan lisäyksen oltava luokkaa 50 %.

Oliviinihiekkä

Oliviinihiekkkoja saadaan Norjasta. Norjalainen oliviinihiekkä sisältää n. 90 % forsteriittia (Mg_2SiO_4) ja n. 10 % fayaliittia (Fe_2SiO_4). Forsteriitin sulamispiste on n. 1750 °C, mutta fayaliitin vain 1200 °C. Eli mitä enemmän hiekka sisältää forsteriittia sitä parempi sen tulenkestävyys on.

Oliviinihiekan tärkeimmät erot kvartsihiekkään verrattuna:

- Pienempi ja tasaisesti tapahtuva lämpölaajeneminen => ei kuoriutumavaaraa ja vähäisempi halkeilu
- Uuden hiekan lisäämisen tarve on pienempi.
- Ei silikoosivaaraa
- Sulamispiste hieman kvartsihiekkää korkeampi
- Kvartsia suurempi tiheys ja jäähdytysvaikutus
- Suurempi valun jälkeinen jäännöslujuus tuorehiekkamuoteissa

Oliviini ei ole syrjäyttänyt kvartsihiekkää teräsvalimoissa, koska se on kalliimpaa ja sen emäksisyys rajoittaa happokovetteisten kylmähartsihiekkkojen käyttöä. Oliviini- ja kvartsihiekkää ei saa sekoittaa keskenään, sillä niiden reagoidessa keskenään valuna aikana muodostuu yhdistettä, jonka sulamislämpötila on 1450 °C.

Zirkonihiekka

Zirkonihiekka sisältää 98–99,5 % $ZrSiO_4$. Se on valuteknisiltä ominaisuuksiltaan parasta valimohiekkaa. Zirkonihiekalla on korkea sulamis- ja sintraantumispiste eikä useimmilla valumetalleilla tapahdu kiinnipureutumista. Käyttöä rajoittaa lievä radioaktiivisuus, kalleus ja hienojakoinen raearaines. Zirkonihiekan raekoko on aina pieni (0,05–0,20 mm). Pääasialliset tuottajamaat ovat Australia ja USA.

Sideaineet

Kertamuotit koostuvat hiekoista, hiekan yksittäiset rakeet toisiinsa sitovista sideaineista ja lisäaineista. Sideaineet muodostavat ohuen kalvon hiekkarakeiden pinnalle. Rakeiden välinen kiinnevoima perustuu joko näiden kalvojen plastisuuteen tai niiden kemialliseen kovettumiseen. Sideaineet voidaan jakaa kolmeen pääryhmään:

- savisideaineisiin (bentoniitti)
- kemiallisesti kovettuviin epäorgaanisiin sideaineisiin (sementti, vesilasi)
- kemiallisesti kovettuviin orgaanisiin sideaineisiin (hartsit)

Savisideaineet kovettuvat sullomalla. Hartsisideaineet kovetetaan kaasulla tai nestemäisellä, hiekkään sekoitettavalla kovetteella. Hartsit voidaan saada kovettaa myös lämmön avulla.

Savisideaineet

Savilajeilla on kyky imeä itseensä suuri määrä vettä (kuivapainoonsa nähden jopa 700 %) siten, että niistä muodostuu muovautuva seos. Savisideaineella sidottava hiekkaseos muodostetaan sekoittamalla hiekkään (tavallisesti kvartsihiekkä) sideainetta ja vettä sekä tarpeen mukaan erilaisia lisäaineita. Savi paisuu absorboimansa veden vaikutuksesta n. 10 – 25 %. Valun aikana vettä haihtuu eli lämpötilan noustessa savilajien tilavuus pienenee. Saviaineen tilavuuden pieneneminen kompensoi kvartsihiekoille tyypillistä tilavuuden kasvua. Tällä on halkeilua ja kuoriutuma-alttiutta pienentävä vaikutus.

Savi menettää vettä paitsi kostutusvetenä myös kemiallisesti sitoutuneena vetenä. Aroilla savilajeilla kemiallisesti sitoutunut vesi alkaa poistua jopa jo 100 °C lämpötilassa. Tällöin savi menettää pysyvästi sitomiskykynsä. Ilmiöstä käytetään nimitystä bentoniitin perkivalaminen.

Taulukko 6. Kalsium- ja natriumbentoniitin kemialliset koostumukset.

		Amrfeo Pte. Ltd natriumbentoniitti		NUPUR
		VARAN®	VARAN®-VETAA	International kalsiumbentoniitti
Kvartsi	SiO_2	45 – 55%	44 – 55%	
Piiksididi	Si_2O_3			45.0%
Alumiinioksididi eli alumina	Al_2O_3	17 – 21%	15 – 20%	16.4%
Rautaoksididi	Fe_2O_3	4 – 12%	4 – 10%	5.6%
Kalsiumoksididi	CaO	2 – 5%	2 – 5%	1.18%
Magnesiumoksididi	MgO	0.5 – 1%	0.5 – 1%	2.43%
Natriumoksididi	Na_2O	0.5 – 3%	0.5 – 3%	
Natriumoksididi	NaO			8.10%
Kaliumoksididi	K_2O	0.03 – 0.3%	0.03 – 0.3%	0.13%
Titaanioksididi	TiO_2			1.16%
LOI				13.28%

Bentoniitin teoreettinen kemiallinen koostumus on 66,7 % SiO₂, 28,3 % Al₂O₃ ja 5 % H₂O. Vesi on kidevettä, joka poistuu kun bentoniitti kuumennetaan 200 – 800 °C:een lämpötilaan. Käytettävissä bentoniiteissa voi olla joko epäpuhtauksina tai tarkoituksellisesti lisättyinä myös muita aineita, esimerkiksi natriumia tai kalsiumia. Usein puhutaankin natrium- ja kalsiumbentoniiteista. Kalsiumbentoniiteille on ominaista hyvä tuorelujuus, mutta pieni kuivalujuus ja lyhyt elinikä kaavaushiekkana. Natriumbentoniiteille on ominaista erittäin suuri tuore- ja kuivalujuus, suuri lujuus korkeissa lämpötiloissa ja pitkä elinikä. Kalsiumbentoniitit menettävät kidevetensä pysyvästi alemmissa lämpötiloissa kuin natriumbentoniitit.

Kalsiumbentoniitin ominaisuuksia voidaan parantaa soodakäsittelyllä eli aktivoinnilla. Aktivoidut bentoniitit eivät kuitenkaan omaa yhtä hyvää kideveden pysyvyyttä kuin luonnon natriumbentoniitit.

Tuorehiekan lisäaineista yleisimpiä on kiiltohiilikalvon muodostamiseen käytettävä kivihiihlijauhe, vaikka myös synteettisiä aineita on tarjolla. Hiililisiäineiden vaikutuksesta hiekkarakeiden päälle syntyy valun aikana ohut **kiiltohiilikalvo**, joka pienentää metallin tunkeutumista hiekkaan ja toimii peitosteen tavoin siten, että muuta peitostetta ei tarvita. Lisäksi se estää muottiin muodostuvan pelkistävän kaasukehän⁴ avulla kvartsin ja mahdollisen rautaoksidin välisen reaktion⁵ vähentäen hiekan kiinnipureutumista. Kiiltohiilikalvo on tarpeellinen ainoastaan valuraudan valussa. Pallografiittivaluraudan valussa on otettava huomioon, että kivihiihlijauheen rikkipitoisuus voi haitata palloutumista.

Hiekan ja bentoniitin kuivaseoksella ei ole lujuutta. Vasta seokseen lisätty vesi tekee bentoniitin sitomiskykyiseksi. Sitomiskyky kasvaa vesimäärän lisääntyessä tiettyyn rajaan asti, jonka jälkeen sidoksen lujuus alkaa laskea, jos vesipitoisuus edelleen kasvaa. Hiekan optimivesipitoisuus riippuu aktiivisen bentoniitin määrästä ja sen laadusta.

Epäorgaaniset sideaineet

Epäorgaanisia sideaineita ovat sementti ja vesilasi. Sementtiä käytetään kun tarvitaan jäykempiä muotteja kuin mitä muilla menetelmillä on mahdollista valmistaa. Muotin seinämät eivät anna periksi, jolloin valurautojen tilavuuden kasvulla voidaan kompensoida paremmin syötön tarvetta. Sementtimenetelmää käytetään kuitenkin vähän, koska se on hidas ja muotit on hankala tyhjentää valun jälkeen.

Vesilasihiekat sopivat sekä muottien että keernojen valmistukseen. Vesilasimenetelmä on aikaisemmin ollut keernanvalmistuksessa hyvin yleinen, mutta nykyisin cold-box on korvannut sen lähes kokonaan. Cold-box-menetelmällä tehdään 80–90 % keernoista.

Sementti. Käytettävistä sementeistä Portland-sementti on tavallisin. Sen kemiallinen koostumus on 60–67 % CaO, 16–25 % SiO₂. Lisäksi siinä on jonkin verran Al₂O₃, Fe₂O₃ ja MgO. Portland-sementtiä käytetään 5 - 12 % hiekan painosta ja kostutusvettä 4 - 10 % sementin painosta. Tavallisesti pyritään vesi-sementti suhteeseen 4/5, koska liiallinen vesimäärä alentaa hiekan läpäisevyyttä.

Sementin kovettuminen perustuu useisiin kemiallisiin reaktioihin. Reaktio alkaa muutaman tunnin kuluttua ja kestää useita tunteja. Hiekka lujittuu lisää vielä muutamien vuorokausien kuluessa. Lopullinen lujuus riippuu vesi-sementtisuhteesta siten, että liian suuri vesipitoisuus heikentää lujuutta. Sementin sitoutumista voidaan nopeuttaa kiihdytteillä kuten kalsiumkloridilla (CaCl₂). Mitä hienomaksi sementti on jauhettu, sitä nopeammin kovettuminen tapahtuu.

⁴ Rauta Fe ei reagoi suoraan kvartsin kanssa, vaan raudan täytyy olla hapettunut rautaoksidiksi. Kun muotissa on pelkistävää kaasukehä, on raudan hapettuminen vähäistä ja olosuhteet fayaliitin muodostumiselle epäotolliset.

⁵ Rautaoksidilla FeO on taipumus reagoida kvartsin kanssa muodostaen fayaliittia Fe₂SiO₄, jonka sulamislämpötila on 1200 °C. (Tämä on todettavissa myös metalleilla, jotka sisältävät mangaania.) Fayaliitti tunkeutuu muottihiekkaan ja aiheuttaa hiekan kiinnipureutumisen valukappaleen pintaan. Tätä ongelmaa voidaan torjua myös peitostamalla muotti.

Vesilasi. Vesilasihiekkojen ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) kovettuminen perustuu joko veden haihduttamiseen tai kemialliseen sitomiseen. Kemiallinen reaktio saadaan aikaan esimerkiksi hiilidioksidin (CO_2) tai esterin avulla. Hiekan lämpötila vaikuttaa oleellisesti kovettumisnopeuteen, koska lämpö edistää veden haihtumista. Hiilidioksidimenetelmä on tavallisin tapa kovettaa vesilasihiekka.

Vesilasihiekkoja voidaan käyttää kaikkien valumetallien kanssa. Hiekan puristuslujuuksissa voidaan päästä jopa arvoihin 300–350 N/cm². Vesilasikeernojen poisto valun jälkeen on ongelmallista, koska keernan lujuus on valun jälkeenkin vielä suuri. Hiekan luhistuvuuden parantamiseksi käytetään erilaisia lisäaineita.

Vesilasi on kvartsin (SiO_2) ja soodan (eli natriumkarbonaatti Na_2CO_3) seos, joka on liuotettu veteen. Suhdetta $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ kutsutaan moduuliksi eli painosuhteeksi. Kun se kerrotaan luvulla 1,03 saadaan moolisuhde. Vesilasin moolisuhteen muuttaminen vaikuttaa sen ominaisuuksiin. Kaikki vesilasit ovat voimakkaasti emäksisiä ja niiden pH-arvo vaihtelee välillä 12–13. Vesilasihiekkojen kierrättämien vaatii joko märkä- tai termisen elvytyksen.

Vesilasihiekan kovettumisreaktio riippuu paitsi vesilasin moolisuhteesta myös hiilidioksidin määrästä. Käytännössä hiilidioksidia tarvitaan 1,5 – 3,0 % hiekan painosta. Ylikaasutusta tulee välttää sillä hiekan lujuus putoaa sen seurauksena.

Kovettuneen hiekan lujuus säilyy periaatteessa muuttumattomina pitkiäkin aikoja, mutta kosteassa ympäristössä hiekalla on taipumus imeä kosteutta, jolloin sen lujuus laskee. Näin ollen vesilasikeernojen ja -muottien varastointikestävyys on huono.

Keernanvalmistukseen tarkoitettuun hiekkaan riittää tavallisesti 3,0 – 3,5 % vesilasia ja tyhjennettävyyttä parantavia aineita enintään 0,8 – 1,8 %. Muottihiekoissa voidaan tyytyä vähän pienempiin määriin. Parhaimmat tulokset saavutetaan vesilasilla, jonka moolisuhde on 2,4 – 2,8. Sen edut verrattuna pienemmän moolisuhteen omaavaan vesilasiin ovat:

- hyvä reaktiivisuus CO_2 :n kanssa
- pienempi CO_2 :n kulutus
- halvempi hinta.

Haittapuolia ovat:

- suurempi ylikaasutuksen vaara
- lyhempi sekoitetun hiekan käyttöikä (penkkiaika)
- huonompi varastoitavuus

Vesilasihiekan esterikovetusta käytetään erityisesti muoteille ja isoille keernoille. Kovettuminen perustuu esterin kykyyn sitoa vettä. Esterillä kovettavien vesilasihiekkojen parhaimmat tulokset saavutetaan vesilasilla, jonka moolisuhde on 2,6 – 2,8. Tätä arvoa pienempi moolisuhde hidastaa kovettumista. Suurempi moolisuhde nopeuttaisi kovettumista, mutta loppulujuus on huonompi. Vesilasin sopiva määrä on 2 – 4 % hiekan määrästä ja esterin määrä 10 – 12 % vesilasin määrästä. Esterin määrällä ei voi juuri lainkaan vaikuttaa kovettumisnopeuteen.

Esterin tyyppi vaikuttaa kovettumisnopeuteen. Diasetiini tuottaa nopean kovettumisreaktion siten, että hiekan käyttöaika on muutaman minuutin luokkaa. Triasetiinin reaktio on hitaampi: Hiekan käyttöaika on 60–120 minuuttia. Estereitä voi sekoittaa keskenään, jolloin kovettumisnopeus riippuu esterien suhteesta (Kuva 8).

Vesilasi-esterihiekat ovat herkkiä kosteudelle. Sateisina päivinä hiekkojen lujuus voi pudota jopa puoleen verrattuna lämpimiin päiviin.

Orgaaniset sideaineet

Orgaanisilla sideaineilla voidaan valmistaa sekä muotteja että keernoja. Orgaaninen sideaine kovetetaan joko 1) puhaltamalla sideaineella seostetun hiekan läpi kovetinkaasua tai 2) seostamalla hiekkaan sideaineen lisäksi nestemäinen kovetin. Orgaaninen sideaine voidaan saada kovettumaan myös lämmön vaikutuksesta.

Orgaanisille sideaineille on tyypillistä, että ne hajoavat valun tuottamisessa lämpötiloissa, joten muotit on helppo tyhjentää ja keernat poistaa. Kun sideaineen määrää lisätään, kovetetun hiekan lujuus kasvaa.

Orgaanisen sideaineen viskositeetilla on taipumus kasvaa lämpötilan laskiessa. Ilmiö saattaa vaikuttaa ruuvisekoittimen annostelupumpun toimintaan. Kovetteet eivät ole viskositeetiltaan yhtä lämpötilariippuvaisia kuin sideaineet. Lämpötila vaikuttaa kuitenkin voimakkaasti kovettumisen nopeuteen.

Valmistajat antavat ohjeita miten ja kuinka kauan sideaineita ja kovetteita voi säilyttää, jotta niiden ominaisuudet pysyvät tasalatuksina. Hiekkaseokset on valmistettava hyvin kuivatusta hiekasta, sillä kosteus huonontaa sidotun hiekan lujuutta ja hidastaa kovettumisreaktioita.

Sideaineiden valmistukseen käytetään esimerkiksi furfuryylialkoholia, fenolia, ureaa, formaldehydiä ja isosyanaatteja. Tyypittömät sideaineet (urea) jäävät lujuudessa huomattavasti muita sideainetyyppejä huonommiksi. Lisäksi ne kehittävät runsaasti kaasuja huonon kuumankestävyys takia. Näin ollen tyypittömyyttä pyritään rajoittamaan - erityisesti teräksen valussa, koska suuri tyypittömyys voi aiheuttaa kapillaarihuokosia teräsvaluun.

Kovettimina (jotka voivat olla joko nesteitä tai kaasuja) toimivat esimerkiksi fosfori-, paratolueenisulfonihappo ja esterit. Fosforihappo on edullista, mutta pyrkii rikastumaan kiertoehkkaan, jolloin kovettumisreaktion hallinta vaikeutuu. Kierrätettävissä furfuryylialkoholilla sidotuissa hiekoissa käytetään fosforihapon sijasta usein paratolueenisulfonihappoa, joka hajoaa valussa eikä rikastu kuten fosforihappo.

Katalyytit ovat aineita, jotka eivät itse osallistu kemialliseen reaktioon, mutta nopeuttavat sitä. Hiekan kovettumisreaktion katalyyttinä käytetään esimerkiksi amiineja ja rikkidioksidikaasua. Amiineja käytetään isosyanaattisideaineiden yhteydessä.

Kovettumisreaktioita on kahta tyyppiä: polykondensaatio ja polyadditio. Molemmat ovat polymeroitumisreaktioita.

Polykondensaatio on reaktio, jossa poistuu jotain ainetta kuten vettä tai ammoniakkaa. Tällä tavalla reagoivia sideaineita ovat esimerkiksi fenoliformaldehydi- ja furaanihartsit. Polykondensaatio saadaan aikaan happokovetteiden avulla tai kuumentamalla sideaineseosta. Kovettuminen edistyy vain sitä mukaa kun reaktiossa sivutuotteena syntyvä vesi saadaan poistumaan. Tästä syystä hiekkaseoksen alkukosteus on pyrittävä saamaan mahdollisimman pieneksi välttämällä kosteaa hiekkaa tai kovetteissa suurta vesipitoisuutta. Myös ilman pieni suhteellinen kosteus edistää veden haihtumista ja lisää reaktionopeutta.

Polyadditio tapahtuu huoneenlämpötilassa joko itsestään tai puhaltamalla seoksen lävitse katalyyttisesti vaikuttavaa emäksistä kaasua. Polyadditioreaktio on nopea, koska siinä ei synny reaktiota hidastavia sivutuotteita eikä se ole riippuvainen ympäristöolosuhteista. Hiekkaseosten kovettuminen tapahtuu kaikkialla samanaikaisesti. Polyadditioreaktioita kiihdyttävät emäksiset aineet. Happamet aineet, joita on esimerkiksi hapoilla kovetetuissa kiertoehkoissa, hidastavat reaktioita. Sen sijaan emäksiset oliviini- tai kromiittihiekat voivat kiihdyttää reaktioita niin paljon, että se on otettava huomioon katalyyttimäärässä.

Orgaanisia sideainemenetelmiä muotin valmistukseen

Furaanimenetelmässä sideaineen pääkomponenttina on furfuryylialkoholi $C_5H_6O_2$ (FA) yhdistettynä ureaformaldehydiin $C_2H_6N_2O_2$ (UF) tai formaldehydiin CH_2O (F). Yhdistelmää kutsutaan nimellä furaanihartsiksi. Kovetteena toimii fosforihappo H_3PO_4 tai paratolueenisulfonihappo $C_7H_8O_3S$ (PTS).

UF-komponentti on halpa, mutta sisältää 20 – 25 % tyypeä, joka aiheuttaa suotuisissa olosuhteissa kapillaarihuokosia teräsvaluihin. Myös hiekan elvytyksen kannalta pieni typpipitoisuus on toivottava. Teräksen valussa UF-komponentti korvataan yleensä formaldehydillä. Furfuryylialkoholin ja formaldehydin yhdiste ei sisällä lainkaan tyypeä, joten se soveltuu tarkoitukseen erinomaisesti.

Furaanihartsit luokitellaan sen mukaan miten paljon ne sisältävät furfuryylialkoholia. Tyypillisesti pitoisuus vaihtelee välillä 35–95 %. Mitä enemmän hartsi sisältää furfuryylialkoholia, sitä vähemmän kovettumisreaktio muodostaa vettä ja tyypeä, sen parempi reaktiivisuus ja lujempi yhdiste. Toisaalta furaanihartsin hinta kasvaa FA-pitoisuuden kasvaessa. Furaanimenetelmässä muodostuu kovettumisen sivutuotteena aina jonkin verran vettä, mistä johtuen menetelmä on melko hidas.

Furaanihartsia sekoitetaan muottihiekkaan 0,7 – 1,5 % hiekan määrästä. Keernahiekkoissa hartsin määrä on 1,0 – 1,5 % hiekan määrästä. Fosforihappokovetetta sekoitetaan 30 – 50 % hartsin määrästä ja paratolueenisulfonihappoa 20 – 40 % hartsin määrästä. Kovetteen määrä vaikuttaa kovettumisen nopeuteen siten, että reaktionopeus kasvaa määrättyyn pitoisuuteen saakka, jonka jälkeen reaktio hidastuu. Määrä valitaan paitsi toivotun reaktionopeuden myös hapon voimakkuuden perusteella. Nopea kovettuminen ja myös liian suuri kovetemäärä laskee jonkin verran hiekan loppulujuutta. Normaalisti malli voidaan irrottaa kovettuneesta hiekasta 15 – 40 minuutin kuluttua, mutta kovetteita vaihtamalla alue on laajennettavissa 5 - 200 minuuttiin. Kovettumisprosessi jatkuu tämän jälkeen vielä useita tunteja, jopa yli vuorokauden.

Esterikovetteisessa emäksisessä fenolihartsimenetelmässä (tunnetaan esimerkiksi kaupananimellä **Alphaset**) sideaineena on emäksinen resolityyppinen⁶ fenoli-formaldehydi (PF) ja kovetteena toimii esteri. Fenolin kemiallinen kaava on C_6H_5OH , formaldehydin CH_2O . Nämä polymeroituvat hartsiksi valmistusprosessista riippuen eri tavoin.

Kovettumisen nopeutta säädellään esterin tyyppin mukaan, ei määrällä. Hartsia käytetään 0,9 – 2,0 % hiekan määrästä ja esteriä n. 20 – 30 % hartsin määrästä. Malli voidaan irrottaa kovettuneesta hiekasta 5 - 75 minuutin kuluttua. Valu voi tapahtua jo 2 - 3 tunnin kuluttua hiekan valmistumisesta. Hiekka lujittuu valun aikana, joten sen lujuus on käytännössä parempi kuin mitä koeksuvoja testaamalla oletetaan.

Happokovetteisessa fenoli-formaldehydihartsimenetelmässä sideaineena on resolityyppinen fenoli-formaldehydi (PF) ja kovetteena jokin vahva sulfonihappo, esimerkiksi paratolueenisulfonihappo $C_7H_8O_3S$, xyleenisulfonihappo $(CH_3)_2C_6H_3SO_3H$ tai bentseenisulfonihappo $C_6H_5SO_3H$ ⁷.

Happo- ja esterikovetteisten menetelmien lisäksi on olemassa myös **polyuretaanimenetelmä**, jossa sideaineena on resolityyppisen fenoli-formaldehydihartsin ja isosyanaatin yhdistelmä ja kovetteena nestemäinen amiini. Menetelmä on tunnetumpi cold-box-keernanvalmistuksessa, mutta siinä amiini on kaasumaisessa muodossa.

⁶ Jos fenoliformaldehydihartsin (moolisuhde > 1) katalyyttinä toimii happo, puhutaan novolakkatyyppisestä hartsista. Jos fenoliformaldehydihartsin (moolisuhde < 1) katalyyttinä toimii emäs, puhutaan resolityyppisestä hartsista.

⁷ Mariusz Holtzer, Rafał Dańko: Chapter 2, Molds and Cores Systems in Foundry teoksessa *Microstructure and Properties of Ductile Iron and Compacted Graphite Iron Castings - The Effects of Mold Sand/Metal Interface Phenomena*, Springer International Publishing, 2015

Orgaanisia sideainemenetelmiä Cold-Box-keernojen valmistukseen

Keernatykillä valmistettavien keernojen yleisimmät sideainejärjestelmät ovat polyuretaanimenetelmä, emäksinen, metyyliformiaatilla kovetettava resolityyppinen fenoli-formaldehydihartsin ja hiilidioksidikovetteiset fenoli-formaldehydihartsin- ja furaanihartsin menetelmät.

Polyuretaanimenetelmän sideaineina toimivat resolityyppinen fenoli-formaldehydihartsin (PF) ja polyisosyanaatti MDI (metyleenibisfenyyli- eli difenyyli metaanidi-isosyanaatti $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{NCO})_2$), jotka katalyyttinä toimivan amiinikaasun, yleensä dimetyylietyyliamiini $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$ (DMEA) tai trietyyliamiini $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ (TEA), vaikutuksesta reagoivat keskenään muodostaen hiekkarakeet toisiinsa lujasti kiinnittävää polyuretaania. Kovettumisreaktio tapahtuu muutamassa sekunnissa ja irrotus voi tapahtua välittömästi, kun amiinikaasu on puhallettu keernan läpi ja loppuhuuhtelu on tehty. Ennen kaasutusta sideaineet reagoivat keskenään hyvin hitaasti, jonka ansiosta hiekan käyttöaika on pitkä. Hartsin kulutus on 0,6 – 1,2 % hiekan määrästä, MDI:n 0,5 – 1,1 % hiekan määrästä sekä DMEA:n kulutus on 0,05 – 0,1 % hiekan määrästä.

Metyyliformiaattikovetteisessa fenoli-formaldehydihartsin menetelmässä sideaineena on resolityyppinen fenoli-formaldehydi (PF) ja kovetteena metyyliformiaatti $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$.

Rikkidioksidikovetteista SO_2 menetelmää käytetään furaanihartsille. Rikkidioksidikaasutuksen jälkeen keerna huuhdellaan joko paineilmalla tai typpellä.

Hiilidioksidikovetteista CO_2 menetelmää käytetään fenoli-formaldehydihartsille.

Menetelmät kuorimuottien ja kuorikeernojen valmistukseen (Croning)

Kuorimuotti- ja kuorikeernamenetelmissä käytetään sideaineena novolakkatyyppistä fenoli-formaldehydihartsia (PF) ja heksametyleenitetramiinia $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ (HMTA). Yleensä käytetään valmiiksi hartsilla päällystettyä kuorimuotti- ja kuorikeernahiekkää. Kovettuminen tapahtuu 200 – 250 °C:een lämpötilassa. HMTA on jo lisätty valmiiksi päällystettyyn hiekkaan, joten valimoissa hiekan joukkoon ei enää tarvitse lisätä muita aineita.

Orgaanisia sideainemenetelmiä Hot-Box-keernojen valmistukseen

Sideaineina käytetään yleisesti joko urea-formaldehydiä ja furfuryylialkoholia (UF/FA) tai ureaa ja fenoli-formaldehydiä (U/PF). Myös näiden erilaisia yhdistelmiä voidaan käyttää. Kovetteena käytetään ammoniumsuoloja, esimerkiksi ammoniumkloridia NH_4Cl tai ammoniumnitraattia NH_4NO_3 . Hartsia lisätään 1,2 – 2,0 % ja kovetetta 0,4 – 0,5 % hiekan määrästä. Kovettuminen alkaa heti kun hiekka puhalletaan kuumennettuun keernalaattikkoon. Pinnaltaan kovettuneet keernat voidaan poistaa keernalaatikosta 10 – 60 sekunnin kuluttua.

Furaanihartsille voi soveltaa myös menetelmää, jossa hiekan ja hartsin joukkoon sekoitetaan kupari-suoloja. Kovettaminen tapahtuu lämmön avulla, kuten muissakin hot-box-menetelmissä.

Keernahiekkojen lisäaineet

Lisäaineita käytetään parantamaan sideaineiden ominaisuuksia, esimerkiksi helpottamaan vesiläikkökeernan poistamista valukappaleesta. Lisäaineita käytetään myös ehkäisemään kvartsihiekan lämpölaajenemisen haittavaikutukset. Tärkeimpiä lisäaineita ovat rautaoksidi ja kromiittihiiekka.

Rautaoksidia (Fe_2O_3) käytetään keernahiekoissa max. 2 %:n suuruisina lisäyksinä estämään keernojen halkeaminen tai ennenaikainen hajoaminen. Rautaoksidia käytetään erityisesti pienissä keernoissa, jotka ovat suuren metallimäärän ympäröimiä. Keernojen halkeaminen johtuu kvartsihiekan suuresta ja nopeasta lämpölaajenemisesta. Keernoihin voidaan lisätä myös esim. 40 % kromiittihiekkää, jolla lämpölaajeneminen on pienempi. Samalla se parantaa keernan tulenkestävyyttä. Rautaoksidia ei tarvitse lisätä, jos keernassa käytetään kromiittihiekkää.

Hiekkojen testaaminen

Hiekkoja testataan, jotta voitaisiin arvioida miten ne käyttäytyvät valussa. Yksityiskohdat riippuvat hiekan laadusta ja käyttötarkoituksesta. Raakahiekoilla oleellisia tietoja ovat raemuoto, raejakauma ja keskiraekoko, sintraantumislämpötila, humus-, kosteus- ja lietepitoisuus, hehkutushäviö, kaasunläpäisevyys ja pH-arvo sekä kvartsihiekoilla kvartsipitoisuus. Nämä arvot saadaan nykyisin suoraan hiekkojen toimittajilta, joten niiden tutkiminen on valimoissa ainoastaan pistokoeluentoista.

Hiekkänäytteitä otetaan pääasiassa vain valmiiksi sekoitetusta hiekasta, erityisesti kierrätettävästä hiekasta. Tuore- ja hartsihiekoista tutkitaan osittain eri asioita. Kohteet on koottu oheiseen taulukkoon, Taulukko 7. Ominaisuudet on jaettu kolmeen ryhmään, joista ensimmäiset tehdään useita kertoja työvuoron aikana, toisessa ryhmässä oleva arvot tutkitaan kerran tai pari viikossa ja muut harvemmin.

Taulukko 7. Hiekoista selvittävät yksityiskohdat.

Tutkimustaajuus	Tuorehiekat	Hartsihiekat
Joka työvuoro	kosteuspitoisuus sulloutuvuus puristuslujuus kaasunläpäisevyys lämpötila	kosteuspitoisuus hehkutushäviö taivutuslujuus lämpötila
1 – 2 kertaa viikossa	aktiivibentoniittipitoisuus kokonaishiilipitoisuus rikkipitoisuus	seula-analyysi ja lietepitoisuus
Kuukausittain	seula-analyysi ja lietepitoisuus koekappaleen paino	pH-arvo ja haponkulutus

Analyysejä tehtäessä on kiinnitettävä huomiota näytteenottoon, sillä alun perin tasalaatuinenkin aine pyrkii lajittumaan, siten että karkeat ja hienot aineet erottuvat toisistaan. Lajittumista tapahtuu mm. kun hiekkaa kasataan tai kaadetaan siiloon ja kun se otetaan taas uudelleen käyttöön. Pohjalla karkeiden aineiden osuus on aina suurin. Tutkittava näyte koostetaan useista erillisistä näytteistä.

Siitä miten tutkittavia näytteitä valmistetaan, on olemassa ohjeita. Näytteidenotto ja testien tekeminen on luotettavien tulosten saamiseksi vakioitava, sillä tulokset ovat herkkiä muutoksille. Kokeiden pitäisi tapahtua vakiovälineillä ja -olosuhteissa. Myös tekijä vaikuttaa usein koetuloksiin - erityisesti silloin jos selkeät työohjeet puuttuvat.

Kokeille voidaan antaa raja- ja ohjearvoja, joiden sisällä mitattujen tulosten tulisi pysyä ja mahdollisia korjaavia toimenpiteitä, jos näin ei ole. Joitain mitattavista arvoista saatetaan vain seurata ja kirjata ne ylös, ilman että niille olisi annettua ohjearvoja, jotka niiden olisi täytettävä.

Seula-analyysi. Seula-analyysillä määritetään hiekan raejakautuma ja keskiraekoko. Analyysiin käytetään standardoituja seulasarjoja, joissa peräkkäisten seulojen silmäsuuruuksien suhde on $\sqrt{2}$ (=1,414). ISO, BS ja ASTM standardit eroavat toisistaan vain arvojen pyöristyskäytäntöjen mukaan.

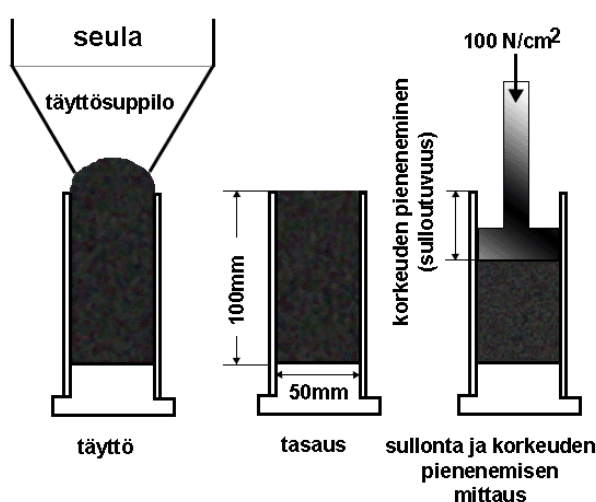
Eri seuloille jääneet hiekkamäärät punnitaan. Sen jälkeen lasketaan kullekin seulalle jäänyt ja seulan läpäissyt hiekkamäärä prosenttiosuksina sekä lasketaan koko näytteen keskiraekoko tai GFN. Jos hiekkassa on yli 0,5 % lietettä (liete < 0,02 mm), on se ensin poistettava.

Irtotiheys ja sulloutuvuus. Hiekan irtotiheyden määrittämisessä käytetään laitteistoa, jossa hiekkaa kaadetaan ensin seulalle (silmäkoko 3 - 4 mm), jonka alapuolella on itse mitta-astia (tilavuus 1000 cm³). Löysää hiekkaa täynnä olevan astian pinta tasoitetaan ja hiekkamäärä punnitaan. Sulloutuvuus

mitataan esimerkiksi oheisen kuvan (Kuva 9) mukaisella laitteistolla. 100 mm korkea sylinterin muotoinen astia täytetään löysällä hiekalla ja puristetaan kokoon 100 N/cm² voimalla. Sulloutuvuus on aloituskorkeuden prosentuaalinen pieneneminen.

Hiekan irtotiheyden ja sulloutuvuuden välillä valitsee yhteys - kun irtotiheys suurenee, sulloutuvuus pienenee ja päinvastoin. Hiekan kosteuspitoisuus vaikuttaa hiekan sulloutuvuuteen ja siten myös irtotiheyteen. Kun hiekan kosteuspitoisuus kasvaa, niin irtotiheyden arvo pienenee, mutta sulloutuvuus kasvaa. Hiekan kostutustarvetta voidaankin arvioida irtotiheyden perusteella. On otettava huomioon, että irtotiheyden ja sulloutuvuuteen vaikuttavat myös hiekan lämpötila sekä liete-pitoisuus. Mitä kuumempaa hiekkaa, sitä pienempi on irtotiheys.

Sulloutuvuudella on suuri merkitys automaattikaavauksessa, jossa se ei saisi ylittää arvoa 35–44 %. Silloin on vaarana että kaavauskoneiden puristusvara ei ole riittävä ja puristusta ei saada suoritettua riittävällä teholla.



Kuva 9. Sulloutuvuuden mittaus.

Lujuuskokeet. Tuorehiekoille tavallisin lujuuskoe on puristuslujuus, kun taas hartsihiekoille taivutuslujuus. Taivutuslujuus on jännitys, jolla koekappale murtuu kun sitä taivutetaan tasaisesti kasvavalla voimalla. Puristuslujuus mitataan puristamalla sylinterinmuotoista koekappaletta tasaisesti kasvavalla voimalla kunnes koekappale murtuu. Lujuuskokeissa käytetään määrätyn muotoisia koekappaleita, jotka valmistetaan vakiotyökaluilla (Kuva 10), jotka poikkeavat kaavauksessa käytettävistä työkaluista. Tästä seuraa, että kokeissa saadut arvot eivät vastaa käytännön muoteissa/keernoissa esiintyä arvoja. Kokeet ovat kuitenkin käyttökelpoisia kokeita, koska niillä voidaan seurata hiekkojen ominaisuuksien vaihtelua. Varsinaiset lujuuskokeet tehdään erillisillä laitteilla.

Taivutuslujuuskokeissa käytetään koekappaletta, jonka pituus on 172,5 mm ja suorakaiteenmuotoisen poikkipinnan koko on 22,4 mm x 22,4 mm. Koekappaleet valmistetaan heti hiekan sekoituksen jälkeen. Ne tehdään erityisessä laatikossa (Kuva 15), josta se tyhjenetään 45 minuutin kuluttua tasaisen levyn päälle. Taivutuslujuuksia määritetään eri väliaikojen mukaan, esim. 1, 2 ja 24 tunnin taivutuslujuus. Tuorehiekkojen testauksessa käytetään sylinterinmuotoista koekappaletta, jonka korkeus sekä halkaisija ovat 50mm. Tällaista koekappaletta voidaan käyttää määrittäessä mm. puristuslujuutta ja kaasunläpäisevyyttä.

Tarpeen mukaan tutkitaan joko tuore- tai kuivalujuus. Arvojen pitäisi perustua vähintään kahden kokeen keskiarvoon.



Kuva 10. Vasemmanpuoleisella laitteella tehdään sylinterinmuotoisia koekappaleita mm. puristuslujuusmittauksiin ja oikeanpuoleisella laitteella tehdään koekappaleita taivutuslujuuskokeisiin. Oikeanpuoleisen kuvan lähde: "Ridsdale & Co. Ltd" <http://www.basrid.co.uk>.

Kosteuspitoisuus ja lämpötila. Tuorehiekoilla kosteuden tulee pysyä tarkoissa rajoissa (3 - 3,5 %). Jotta tuorehiekkoihin tulee lisättyä optimimäärä vettä hiekan valmistuksen yhteydessä, täytyy kiertohiekan kosteuspitoisuus tuntea. Hartsihiekat valmistetaan kuivasta hiekasta, sillä hartsihiekoilla kosteus hidastaa kovettumista ja pienentää saavutettavia loppulujuuksia. Hiekan **lämpötila** vaikuttaa kosteuspitoisuuteen, sillä kuuma hiekka haihduttaa vettä. Hartsihiekoilla lämpötilalla on lisäksi suuri vaikutus kovettumiseen. Nykyaikaisissa elvytyslaitteissa lämpötilan mittaus ja valvonta suoritetaan automaattisesti.

Hiekan **kosteuspitoisuus** saadaan määritettyä tarkasti kuumentamalla punnittu näyte 105 – 110 °C lämpötilaan. Jäähdytyksen jälkeen näyte punnitaan uudestaan ja todetaan painon menetys, jonka perusteella hiekan kosteuspitoisuus prosentteina voidaan ilmoittaa. Uusimmissa hiekansekoittimissa kiertohiekkoon lisätään sopiva määrä vettä automaattisesti mitattujen parametrien perusteella. Mittaus tapahtuu hiekan sekoittimella, jolloin saadaan reaaliaikaista tietoa, joten hiekan kosteudessa tapahtuviin muutoksiin voidaan reagoida heti. Jos hiekan kosteuspitoisuus putoaa, juoksevuus paranee huomattavasti, mutta kaavattavuus vaikeutuu. Kun kosteuspitoisuus kasvaa, sekä juoksevuus että kaavattavuus huononevat.

Muita tutkimusmenetelmiä. Hiekan **kaasunläpäisevyydellä** tarkoitetaan hiekan kykyä läpäistä valukaasuja. Läpäisevyys määritellään sen ilmamäärän tilavuutena, joka huoneenlämpötilassa virtaa yhden minuutin aikana 1 cm² suuruisen alueen läpi ylipaineen ollessa 1 g/cm².

Kaasunläpäisevyyteen vaikuttaa hiekan raekoko ja -muoto, käytetty sideaine ja se kuinka lujaksi muotti on sullottu/kovetettu sekä hiekan kosteuspitoisuus.



Kuva 11. Leco-laitteen mittaustulokset



Polttamalla näytettä voidaan määrittää nopeasti mm. hiili- ja rikki-pitoisuudet. Tällaisia polttoanalyysijä varten on saatavissa **Leco-laitteita**, jotka ilmoittavat analyysitulokset suoraan numeroarvoina. Menetelmässä asetetaan tutkittava näyte polttokammioon. Kammio, johon voidaan aikaan saada 1450 °C:een lämpötila, täyttyy analysoitaessa hapella. Hapen vaikutuksesta palaminen käynnistyy, jolloin hiili ja rikki hapettuvat muodostaen hiilidioksidia CO₂ ja rikkidioksidia SO₂. Mittaamalla syntyvien kaasujen määrät laite pystyy ilmoittamaan tarkasti hiilen ja rikin pitoisuudet muutamassa minuutissa.

Hehkutushäviöllä mitataan hiekan joukossa olevien orgaanisten epäpuhtauksien pitoisuus. Hehkutushäviön arvo kertoo mm. elvytyksen tehokkuudesta. Kokeessa näyte kuumennetaan 950 °C:een kahdeksi tunniksi. Mitä enemmän ainetta on palanut pois, sitä enemmän hiekan joukossa on ollut epäpuhtauksia. 2 % voidaan pitää suositeltavana ylärajana.

Kuva 12. Metyleenisini koelaitteisto.

Hiekan **pH-arvo** ja sen **haponkulutusarvo** antavat tietoa hiekan emäksisyydestä. Näitä arvoja tarvitaan arvioitaessa hiekan sopivuutta hapoilla tai estereillä kovetettaville sideaineille.

Kuumuuden vaikutuksesta osa hiekan bentoniitista perkipalaa ja menettää sitomiskykynsä. Jäljelle jäävä aktiivibentoniitin määrä pienenee ja hiekan lujuusominaisuudet huononevat. **Aktiivisen bentoniitin** mittaamiseen hiekasta käytetään metyleenisinikoetta. Metyleenisiniokoe on hankalin laadunvarmistusmenetelmistä. Se vaatii sekä osaamista että kokemusta.