

## 7. Yleisimmät raakahiekat

*Raimo Keskinen*

*Pekka Niemi - Tampereen ammattiopisto*

### 7.1 Kvartsihiekkä

Kvartsi on valimohiekoissa yleisimmin käytettävä raearaines. Suurin osa kvartsihiekoista saadaan sellaisenaan luonnosta. Lisäksi käytetään, niin kuin aikaisemmin todettiin, kvartsihiekkakivestä murskaamalla valmistettavia hieikkoja.

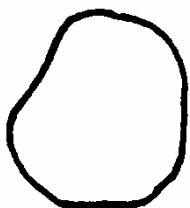
Luonnosta tavattavat kvartsihiekat ovat syntyneet kvartsimineraalia sisältävien peruskallioiden rapautuessa joko mekaanisesti tai kemiallisesti. Kvartsipitoisten peruskallioiden (ganiitin, gneissin, kvartsihiekkakiven) rapautumistuotteet ovat huuhtoutuneet useimmiten virtojen mukana miljoonien vuosien aikana, jolloin ajan mukana ovat eliminoituneet muut hiekassa olleet kivilajit ja mineraalirakenteet. Kestävämpänä mineraalina on jäänyt jäljelle kvartsi sekä lisäksi vähäisiä määriä esimerkiksi zirkonia.

Aavikolla voi hiekka rikastua samalla tavalla tuulen sitä kuljettaessa. Mitä kauemmin luonnon rikastumisprosessit ovat kestäneet, sitä puhtaammaksi on kvartsihiekkä tullut.

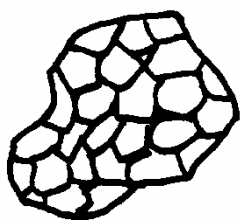


**Kuva. Kvartsihiekkarae, suurennos 598 × 600 pixels**

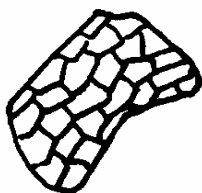
Alla olevassa kuvasarjassa hiekkarae on kvartsihiekkojen mukana esiintyviä erilaisia hiekkaraetyyppejä.



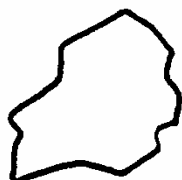
1. Täysin tiivis puhdas pyöristynyt kvartsirae, joka on hioutunut mekaanisesti yhdestä kvartsikiteestä. Tällaisen rakeen mekaaninen kestävyys on hyvä, joten sen murskaaminen on vaikeaa. Väri on puhtaan valkoinen, hieman siniseen vivahtava. Sulamispiste on noin 1750 °C, mistä syystä puhtaat kvartsihiekat omaavat hyvän tulenkestävyyden.



2. Epäpuhtaammissa hiekoissa tiiviiden puhtaiden kvartsirakeiden mukana esiintyvä, on useammassa yksittäisestä pienestä kvartsikiteestä koostuva rae. Rakenne on huokoinen, tulenkestävyys ja mekaaninen kestävyys heikempi kuin kohdassa 1 mainitun rakeen.



3. Maasälpärae jonka tulenkestävyys on kvartssia huomattavasti heikempi, sulamispiste n. 1200 °C. Väriltään se on joko punertava tai harmaa. Jos kvartsirakeiden joukossa on maasälpärakeita, alenee hiekan tulenkestävyys suuresti.



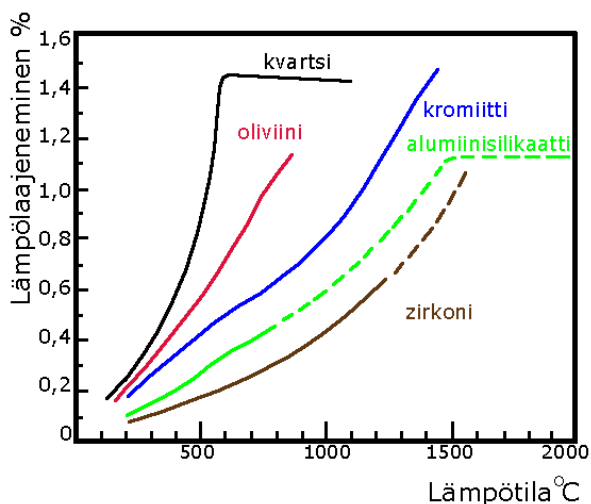
4. Kiven murskekappale, jonka tulenkestävyys on usein huono. Murskakappaleet ovat useimmiten läpinäkymättömiä.

*Kuvasarja. Hiekkarae*

Puhdas kvartsi kestää hyvin myös erilaisten voimakkaiden kemikaalien vaikutusta. Kuitenkin se reagoi helposti happipitoisen teräksen kanssa. Reaktiossa syntyy alhaisessa lämpötilassa jähmettyvä eutektikumi, joka sintraa hiekan voimakkaasti teräskappaleen pintaan. Tästä metalli-muottireaktiosta enemmän luvussa 11 Hiekan kemialliset ominaisuudet.



Kvartsi esiintyy hiekoissa ja kivissä melkein aina  $\beta$ - eli matalakvartsina. Kuumennettaessa se muuttuu 573 °C:n lämpötilassa lähes yhtäkkiä  $\alpha$  - eli korkeakvartsiksi ja laajenee voimakkaasti. Jäähdyessään se palautuu jälleen alkuperäiseen muotoonsa eli  $\beta$ -kvartsiksi

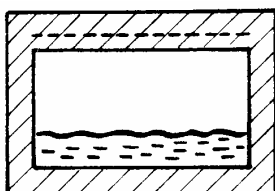


**Kuva. Hiekkojen lämpölaajeneminen**

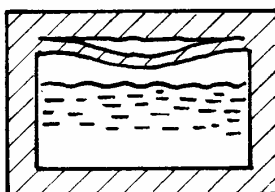
Kvartsin laajenemisesta on omat haittansa. Muottihiekan rakeiden kuumentuessa ja äkillisesti laajentuessa, saattaa valukappaleeseen syntyä kuoriotumavälivika. Kuoriotuma voi syntyä joko sulan metallin tai sen säteilyn kuumentaessa muotin pintaa.

Muotin kattopinnassa olevat kuoriotumat ovat useimmiten säteilyn aiheuttamia, kun taas pohjapinnassa olevat ovat syntyneet kosketuksesta.

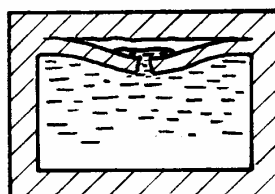
Alla oleva kuvasarja esittää vaiheittain säteilyn aiheuttaman kuoriotumavälivian syntyä. Metallin kosketuksesta johtuvan kuoriotuman muodostuminen ei periaatteessa poikkea siitä.



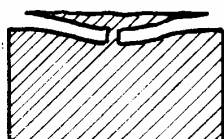
1. Sulan metallin pinnassa noustessa valettavassa muotissa kohdistuu säteily muotin kattoon, joka kuumenee ja kuivuu pinnasta. Höyrystyvä vesi tiivistyy pinnan takana olevaan kylmään hiekkaan, jolloin sinne syntyy liian kostea vyöhyke. Tämän takia hiekan lujuus pienenee huomattavasti vyöhykkeessä.



2. Kvartsin äkillinen laajeneminen 573 °C:n lämpötilassa pakottaa kuivuneen pintakerroksen pullistumaan.



3. Edellisessä vaiheessa syntyneeseen pullistumaan syntyy repeämä, josta metalli tunkeutuu sisälle.



4. Syntyneen kuoriotumavälivian poikkileikkaus valukappaleessa. Vika voi lievimmässä tapauksessa olla vain pullistuma.

Kvartsihiekan huonona puolena on myös sen aiheuttamat terveydelliset vaarat. Erittäin hieno kvartsipöly, jonka hiukkaskoko on 0,001 – 0,005 mm, aiheuttaa epäedullisissa olosuhteissa hitaasti kehittyviä vaurioita hengityselimissä, silikoosia eli kivipölykeuhkoa. Silikoosi eli kivipölykeuhkosairaus tarkoittaa kiteisen piidioksiidin (kvartsi) aiheuttamaa fibroottista (sidekudoslisä) keuhkosairautta. Tällaista pölyä muodostuu niissä työvaiheissa, joissa kvartsirakeet murskautuvat, kuten valukappaleiden puhdistuksen yhteydessä tai hiekanlähetyksen aikana, jolloin hiekkarae murskautuu kuljetusputkistossa.

Nykyiset valimot ja niiden työpisteet sekä käsittelylaitteet on ilmastoitu niin hyvin, ettei tällaisia terveydellisiä vaaroja juuri esiinny.

Kvartsihieikka on ylivoimaisesti yleisin käytetyistä hiekkalaaduista sekä Suomessa että maailmanlaajuisesti. Sen suosion takaavat:

- korkea sulamislämpötila n. 1700 - 1750°C
- suuri kovuus ja mekaaninen kestävyys
- hyvä kemiallinen kestävyys
- suhteellisen edullinen hinta

Seuraavassa on esitetty kahta eri keskiraekoon omaavaa kvartsihiekkalaatua.

**Taulukko. Kahden kvartsihiekkalaadun keskimääräisen kemiallisen koostumus ja keskiraekoko.**

**Lähde: SP Minerals**

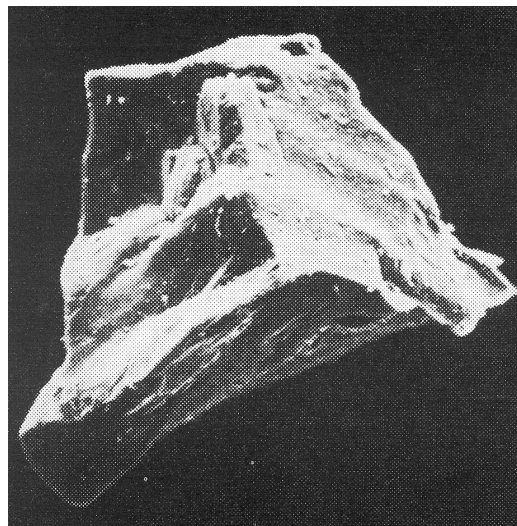
Kemiallinen yhdiste	Keskiraekoko	
	0,32mm	0,20mm
<b>SiO<sub>2</sub></b>	99,5%	98,4%
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,23%	0,60%
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,04%	0,05%

## 7.2 Oliiviinihiekkä

Oliiviinihiekkalajia ei löydy Suomesta. Pääosa hiekasta on tuotu Norjasta, missä se on louhittu kalliosta, murskattu ja lajiteltu sopivaan kokoon. Sen vuoksi hiekkarakeiden muotoon särmikäs (katso kuva Oliiviinihiekkarae). Sen väri on vihertävä.



Kuva.Oliiviinihiekkarae 544 × 600 pixels



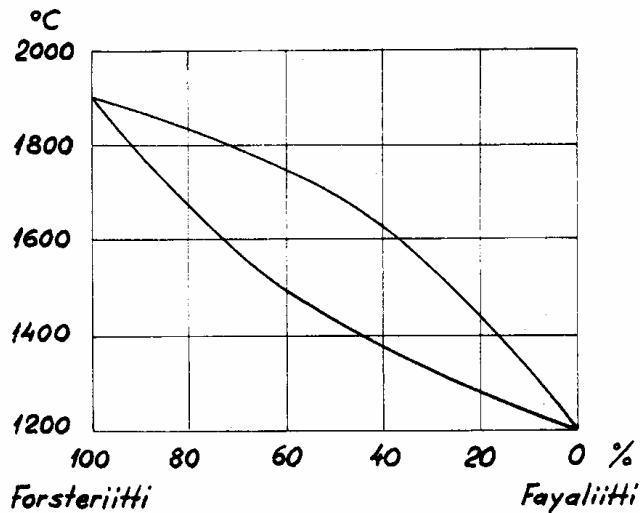
Kuva . Oliiviinihiekkarae 750- kertaisena suurennoksena

Oliiviinihiekkaa ovat käyttäneet pääasiassa teräsvalimot. Oliivinhiekkaa on käytetty kovamanganiteräskappaleiden muottien valmistamiseen, mutta hiekan käyttö on vähentynyt furaanihiekkajärjestelmän lisääntyessä ja kehittyessä ja näin mahdollistaen pääasiassa kvartsihiekan käytön.

Tällä hiekalla on suuri sideaineiden käyttötarve kovettumisreaktion aikaansaamiseksi, jolloin oliiviinihiekan kustannustaso nousee ja näin hiekan käyttö on em. kovettamismenetelmää käyttävissä valimoissa pääsääntöisesti loppunut

Puhdas oliiviini sisältää n. 90 % forsteriitti-nimistä yhdistettä ( $Mg_2SiO_4$ ), jonka sulamispiste on noin 1750 °C. Myös oliiviniinissä on mukana sulamislämpötilaa pudottavaa fayaliittiä ( $Fe_2SiO_4$ ), joka sulaa jo 1200 °C:ssa.

Mitä enemmän oliiviini sisältää fayaliittia, sitä matalamassa lämpötilassa se sulaa. Alla esitetty Kuva Forsteriitti ja Fayaliitti, esittää oliiviniinissä esiintyvien forsteriitin ja fayaliitin välistä olotilaa.



Kuva. Forsteriitti ja Fayaliitti

Korkeissa lämpötiloissa oliviini reagoi herkästi mm. kvartsin kanssa muodostaen yhdisteitä, joiden sulamispiste on alempi kuin oliviinin.

Tästä syystä onkin varottava, ettei oliviini- ja kvartsihiekkää pääsee sekaantumaan toisiinsa, koska niiden keskinäisestä reaktiosta on seurauksena klinoenstatiitti- niminen yhdiste, jonka sulamispiste on vain noin 1 450 °C.

Oliviihieikka ei sisällä mineraalista kvartsia, vaan pii esiintyy siinä silikaatteina ( piin ja hapen muodostama kemiallinen yhdiste), joten terveydellistä vaaraa ei ole sitä käytettäessä.

Oliviiini ei myöskään reagoi happipitoisen teräksen kanssa kuten kvartsi, joten sitä on käytetty esim. Norjassa yleisesti, valmistettaessa mm. kovamanganiteräskappaleiden muotteja.



Kuva. Mangaaniteräksestä valettu kivenmurskaimen leuka

Oliiviin lämpölaajeneminen on pienempi kuin kvartsin, ja se tapahtuu tasaisemmin ilman äkkinäisiä muutoksia. Sen vuoksi sen taipumus muodostaa kuoriutumavirheitä on vähäinen; vertaa kuva Hiekkojen lämpölaajeneminen 7.1 Kvartsihiekkä

### **7.2.1 Oliiviiniekasta**

Oliiviiniekalla on myös kvartssia suurempi tiheys ja jäähdytysvaikutus.

Uuden hiekan lisäämisen tarve on pienempi. Huomioitavaa on myös että oliiviini - ja kvartsihiekkää ei saa sekoittaa keskenään, sillä reagoidessaan keskenään valun aikana muodostuu yhdistettä, jolla on alhainen sintraantumispiste.

Hyvistä ominaisuuksistaan huolimatta oliiviiniekka ei kuitenkaan ole syrjäyttänyt kvartsihiekkää. Syynä tähän on mm. sen korkea hinta kvartsihiekkään verrattuna. Oliiviinin emäksisyyden vuoksi, joka rajoittaa erityisesti happokovetteisten kylmähartsien käyttöä, sitä ei voida käyttää happokovetteisten kylmähartsiekköiden kanssa.

## **7.3 Kromiittiekka**

Kromiittiekka valmistetaan kromimalmista murskaamalla. Aikaisemmin kromiekköjä tuotiin pieniä määriä Etelä-Afrikasta asti. 1960-luvun alussa löydettiin Kemin lähistöltä kromimalmiesiintymä, jolloin malmia alettiin murskata myös valimohiekaksi ja kromiittiekka saadaan ferrokromi tuotteen sivuaineena.

Kromiittiekan käyttö Suomessa on kasvanut voimakkaasti ja kromiittiekköjä käytetään erityisesti teräsvalimoissa. Käytön lisääntyminen on kasvanut jopa siinä määrin että siitä on seurannut ladullisia ja taloudellisia ongelmia ja sen käyttöä pyritään vähentämään.

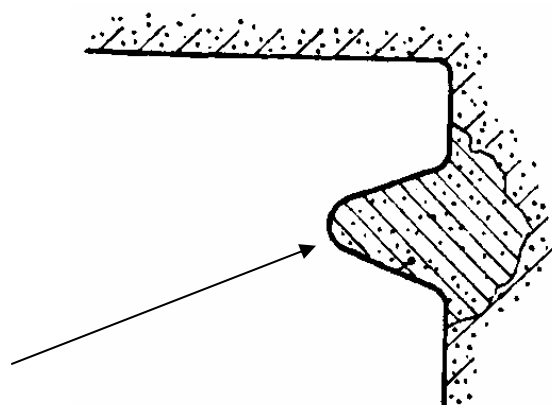
Kromiittiekalla (suomalaisella) palohäviö on suuri ja kierrätettävyys huonompi kuin kvartsihekalla. Se aiheuttaa kiertohiekkaan runsaasti seostuessaan kovettumis- ja kaasunpoistuvuusongelmia. Kuitenkin kalliista hinnasta johtuen kromiittiekkää elvytetään eli sitä otetaan uudelleen kiertoon erottelemalla se kiertohiekasta erityisellä erottimella.

Väriältään puhdas kromiittiekka on musta ja se on kiiltävää. Sulamispiste on 1 800 – 1 900 °C. Sitä käytetäänkin keernoissa, muoteissa tai niiden osissa, jotka joutuvat suurten lämpörasitusten alaisiksi. Tällaisia ovat esim. suurten massiivisten valukappaleiden muotit, muotin hiekkaurkat ja ohuet keernat.

Kromiittiekan tulenkestävyys ei ole kuitenkaan pysyvää. Se putoaa melkoisesti jatkuvassa käytössä, koska hiekan kemiallinen koostumus ajan mittaan muuttuu korkean lämpötilan vaikutuksesta, eli lämpökuormitus heikentää sen hyviä ominaisuuksia.



**Kuva. Kromiittihiekkarae**



**Kuva. Ohut keerna, joka joutuu sulan sisään, on tehty kromiittihiekasta**

Kromiittihiekkaa voidaan käyttää kaikkien sideaineiden kanssa. Furaaniseidaineita käytettäessä jäävät hiekan lujuusarvot kuitenkin huonommiksi kuin kvartsihiekkojen, koska kromiitti on lievästi emäksistä.

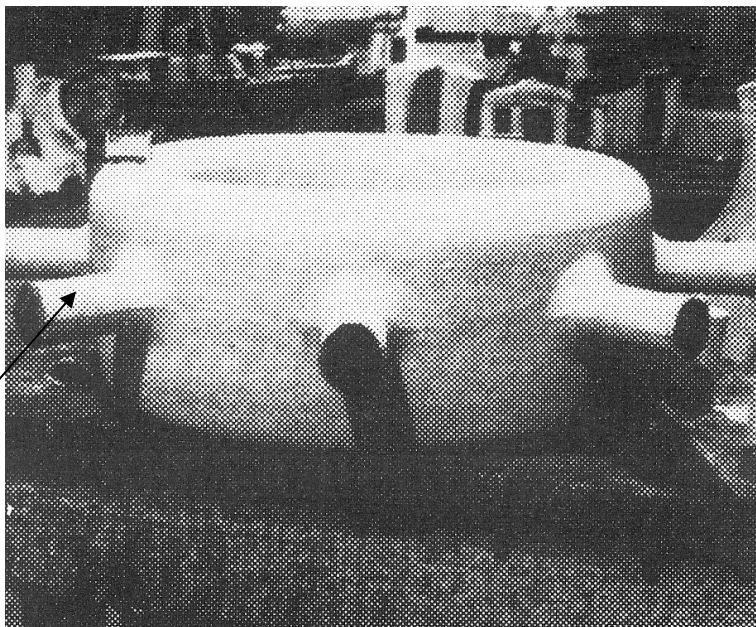
Terveydellisiä vaaroja ei kromiittihiekkaa käytettäessä ole. Hiekka ei myöskään aiheuta kuoritusvaluvikoja, koska sen lämpölaajeneminen on pienempi kuin kvartsin ja sen tapahtuu ilman äkkinäisiä muutoksia (katso 7.1 Kvartsihiekkä, kuva Hiekkojen lämpölaajeneminen )

Pienehköt kromiittihiekkamäärät eivät turmele kvartsihiekan tulenkestävyyttä, joten niiden sekaantumisen ei ole haittaa rautavalimoissa. Sen sijaan teräsvalimoissa, joissa valulämpötilat ovat korkeammat, voi muotin kohdissa jotka kuumenevat voimakkaasti, tapahtua hiekkarakeen välisiä reaktioita, esim. sintraantumista.

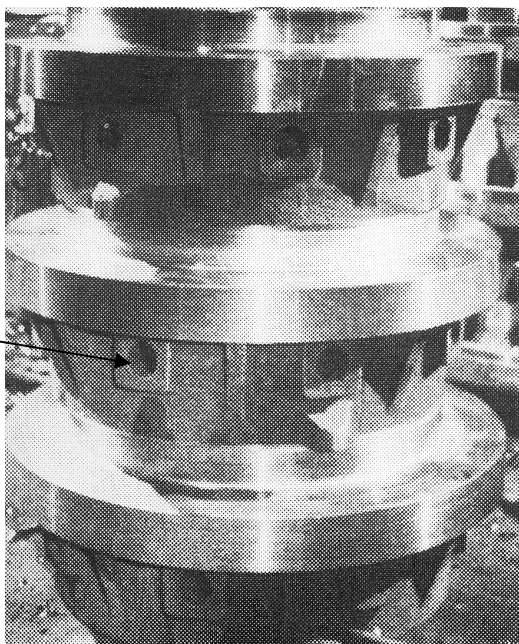
Kromiittihiekan hinta on huomattavasti kalliimpaa mikä rajoittaa sen käyttöä. Kromiittihiekan muita haittoja, verrattuna kvartsihiekkään, ovat

- sen huono terminen kestävyys jatkuvassa käytössä
- siirtyminen kromiittihiekkaan nostaa muotin painoa n. 75% (suuri ominaistiheys)
- lisäksi se on huomattavasti kalliimpaa (on moninkertainen kvartsihiekkään nähden)
- kierrätettävyys (elvytyskustannukset)
- laatuvaihtelut, esim. pölypitoisuuden määrät

Huonona puolena voidaan siis pitää myös kromiittihiekan suurta painoa. On huomattava että siitä tehty muotti tai keerna on noin 75 % painavampi kuin vastaava kvartsihiekkamuotti. Tämä asettaa muotin ja keernojen kuljetukselle sekä nostoille ja muille käsittelyille turvallisuus vaatimuksia, jotka ovat vaativampia kuin kvartsihiekoilla.



**Kuva. Kromiittihiekasta valmistettu laivan dieselmoottorin sylinterikannen keerna.**



Keernassa kromiittihiekkä parantaa keernan kuumuudenkesto-ominaisuuksia, jota sulan metallin korkea lämpötila aiheuttaa esim. viereisen kuvan keernaan, jonka ohut kohta (sakara) aikaansaa reiän valukappaleeseen.

Jos keernan sakara ei kestä kuumuutta, se sintraantuu (pureutuu) kiinni valukappaleeseen, josta sen poistaminen on silloin vaikeaa, ellei jopa mahdotonta ja aiheuttaa laatukustannuksia

Huomaa valetun kappaleen reiät, jotka on saatu aikaan keernan avulla.

**Kuva. Laivan dieselmoottorin sylinterinkansi valettuna**

### 7.3.1 Kromiitihiekan ominaisuuksia

	Yksikkö			Analyysitapa
<b>Chemical:</b>				
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	47.04		XRF
SiO <sub>2</sub>	%	0.75	min.	„
CaO	%	0.05	max.	„
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	28.33	max.	„
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	13.93	46.0	„
MgO	%	10.42	1.0	„
TiO <sub>2</sub>	%	0.56	0.3	„
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	%	0.33		„
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	%	0.23		„
Loss on ignition	%	-1.87		24 hours at 1050° C
pH value	-	8.77		SCRATA
Acid demand pH 3	ml	2.5		„
Acid demand pH 4	ml	1.5		„
Acid demand pH 5	ml	1.0		„
<b>Physical:</b>				
Sizing:				
> 850 micron	%	0.6		VDG
> 600 micron	%	4.7		„
> 425 micron	%	11.8		„
> 300 micron	%	23.1		„
> 212 micron	%	31.1		„
> 150 micron	%	24.6		„
> 106 micron	%	3.3		„
> 75 micron	%	0.6		„
> 53 micron	%	0.2		„
< 53 micron	%	0.0		„
AFS number	-	51.1		VDG
Average grain size	micron	308		„
Specific surface	cm <sup>2</sup> /g	88	45-55	„

Kromiittihiekkaa voidaan käyttää kaikkien sideaineiden kanssa. Vaikkakin hiekan emäksisyys voi johtaa hapon kulutuksen kasvuun eräillä 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 (eli penetraation) hiekkaan.

Sintraantunut hiekkakerros irtoaa helposti kappaleen pinnasta. Lisäksi kromiittihiekan hyvä lämmönjohtavuus jäähdyttää sulan pinnan nopeasti jähmeäksi, joka myös estää metallin tunkeutumista muottiin.

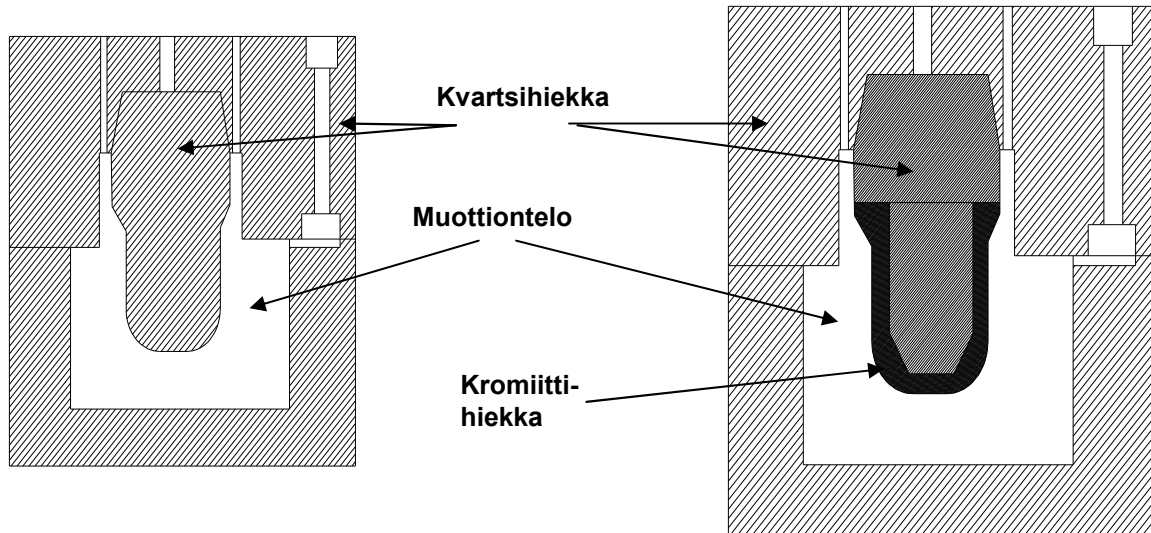
Kromiittihiekan muita etuja ovat:

- sen pöly ei aiheuta silikoosivaaraa
- sillä on pieni lämpölaajeneminen, joten hiekasta johtuvat valuviat kuten kuoriotumavaluviat ja halkeamapurseet ovat harvinaisia
- hyvä tulenkestävyys kertakäyttöhiekkana
- hyvä lämmön johtavuus, joka vähentää kiinnipureutumisriskiä



**Kuva. Kromiittihiekkaa (musta hiekka) käytetty keernan kohdassa, jossa kiinnipureutumisriski kvartsihiekkalla olisi suuri**

Alla olevissa kuvissa kuvattu tilanne piirroksin, jossa pureutumisriski kromiittihiekka-alueella.



**Kuva (vasemmalla) Keerna tehty kvartsihiekkasta kokonaan, jolloin olemassa pureutumisriski. Kuva (oikealla). Keernan pinta kromiittihiekasta ja sisäosa kvartsihiekkää**

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 ( $\text{SiO}_2$ :n) ja/tai sideaineiden kanssa.

Muodostuva rautasilikaatti eli fayaliitti ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  sulamislämpötila  $1200^\circ\text{C}$ ) alentaa kiertohiekan sintraantumispistettä. Huonontuminen lisääntyy hiekkakierrojen lukumäärän kasvaessa. Tästä on seurauksena hiekan kiinnipalaminen valukappaleen pintaan.

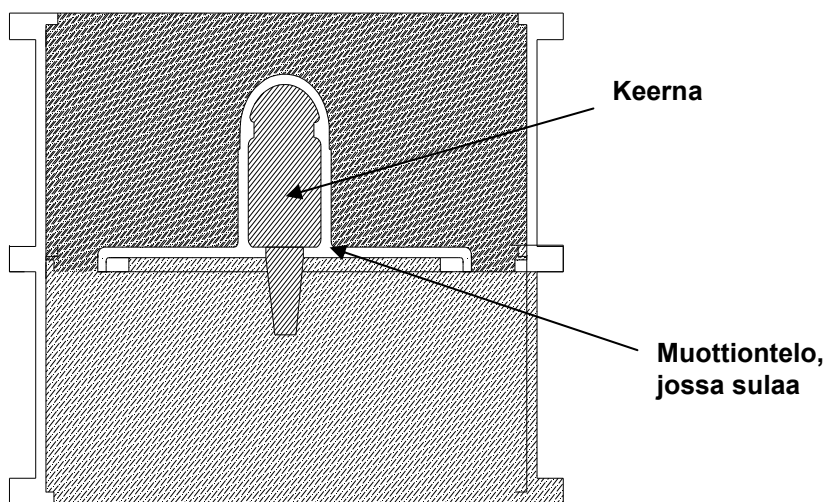
Muita kromiittihiekan epäedullisia ominaisuuksia ovat:

- suuri ominaistiheys, jonka johdosta **muotin paino nousee** n. 75% verrattuna kvartsihiekkasta tehtyyn muottiin
- kierrätettävyys (esiintyy ongelmia)
- laatuvariaatiot

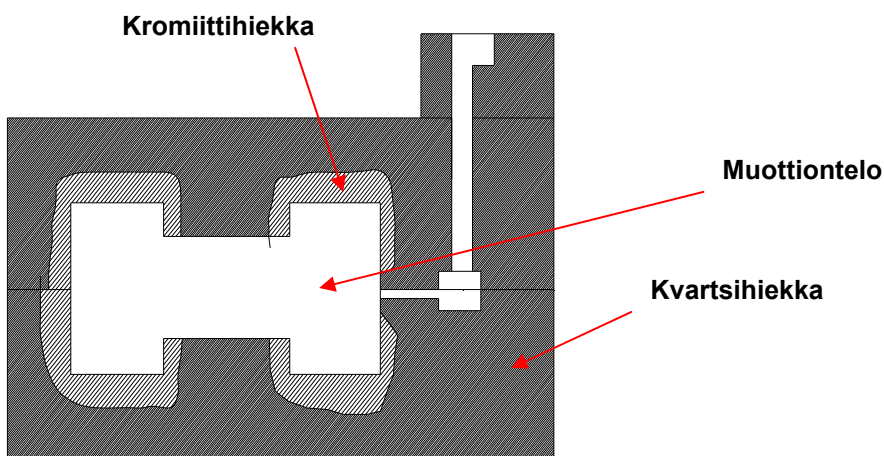
Lisäksi on otettava huomioon kromiittihiekan suurempi jäähtyysvaikutus valukappaleeseen kuin mitä kvartsihiekkalla. Tätä ominaisuutta voidaan käyttää myös hyväksi.

Kromiittihiekalla voidaan jäähdyttää valukappaleen paksuja kohtia jäähtymismistapahtuman tasaamiseksi, Paksujen kohtien kiteytyminen, kutistuminen ja jäähtyminen normaalitilanteessa on huomattavasti ohuempia myöhemmin.

Kromiittihiekasta valmistetut keernat ja sitä sisältävät 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 kromiittihiekan lisäys on luokkaa 50%. Tällöin siis kiertohiekka lisätään uuden hiekan kanssa seoshiekaksi, jossa uuden hiekan osuus on n. 50%



Kuva. Keerna muotissa sulan ympäröimänä



Kuva. Kromiittihiekalla jäähdytetty muottiontelon osa

### 7.3.2 Kromiittihiekan koostumusta ja käyttöominaisuuksia

Kromiittihiekkaa saadaan murskaamalla kromimalmia. Puhdas kromiitti sisältää 63%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ja sen sulamispiste on 2200 °C. Kaupalliset kromiittihiekat sisältävät jonkin verran sivukiveä ja niiden tulenkestävyys on huonompi.

$\text{Cr}_2\text{O}_3$ -pitoisuus on luokkaa n. 46% ja FeO- pitoisuus luokkaa 20-25 %. Lisäksi mukana on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (n. 15%) ja MgO (n. 10%)

Alla olevassa taulukossa on vertailtu Kemistä saadun ja Etelä-Afrikasta tuotavan kromiittihiekan ominaisuuksia.

**Taulukko. Kemistä saadun ja Etelä-Afrikasta tuotavan kromiittihiekan ominaisuuksia.**

	Pitoisuus, %						pH	Hehkutushäviö %
	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	FeO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	MgO	$\text{SiO}_2$	CaO		
<b>Kemi</b>	46,0	26,0	14,0	10,4	1,5	0,1	8-9	1-1,5
<b>Etelä-Afrikka</b>	44,8	20,1	16,7	9,8	1,6	0,02	9,4	<0,5

Teollisesti hyödynnettävät kromimalmit muodostuvat seoskiteistä, joiden pääkomponentit ovat ferrokromiitti ( $\text{FeCr}_2\text{O}_2$ ) ja magnesiumkromiitti ( $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ ). Muita komponentteja on hersyniitti  $\text{FeAlO}_2$  ja spinelli( $\text{MgAl}_2\text{O}_3$ ). Varsinaisten malmikomponenttien lisäksi esiintyy sivukivinä serpentiiniä, magnesiumhydrosilikaattia ja oliviinia.

Valimoissa käytetään tulenkestäviin kromimalmiryhmään kuuluvaa kromiittihiekkaa. Siitä voidaan todeta

- mahdollisimman tasainen kemiallinen koostumus ja fysikaaliset ominaisuudet mm. raerakenne
- $\text{SiO}_2$  –pitoisuus enintään 2,5%
- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -pitoisuus enintään 28,0% (FeO laskettu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ :ksi)
- pieni hehkutushäviö

Kromiittihiekka on herkkä hapettumaan. Hapettumisherkyys riippuu  $\text{Fe}^{2+}$ :n osuudesta , sekä muusta kemiallisesta koostumuksesta ja kiderakenteesta.

FeO:n hapettuminen alkaa jo 150°C:n lämpötilassa ja päättyy 850 -1200°C:n lämpötilassa. Fe<sup>2+</sup> muuttuu hapettuessaan Fe<sup>3+</sup>:ksi. Kromiittispinellikide muuttuu pikoliitiksi (Fe (FeCr)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:ksi tai magneettiseksi magnetiitiksi (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Alkuperäinen kromiitti ei ole magneettista. Muutoksiin liittyy tilavuuden kasvu, mikä johtaa valuvikoihin kromiittihiekkaa käytettäessä. Muutosvaiheet voivat muodostaa matalalla sulavia yhdisteitä kuten sivukivikomponenttien tai peitosteiden mineraalien kanssa. Kromiittihiekkakeernat voivat sintraantua näiden muutosten vaikutuksesta jo lämpötiloissa 1100 -1200 °C: ssa.

Kromiittihiekan elvytyksen tarkoituksena on poistaa magneettiset oksidit jotka huonontavat kromiittihiekan sintrautumiskestävyyttä.

Kromiittihiekan toimittajan on huolehdittava että

- pyrokseeneja (kuten enstatiittia, diopsiidia tai bronsiittia ei saa esiintyä kromiittihiekassa)
- sälpä ei saa esiintyä kromiittihiekassa
- magneettisia epäpuhtauksia ei saa esiintyä kromiittihiekassa eri kromiittihiekoja ei saa sekoittaa keskenään
- sivukivirakeet pitää erottaa malmirakeista tiheyden perusteella

Kromiittihiekan käytön vaikeuksia voitaisiin välttää esim. seuraavilla tavoin käyttäjän toimesta

- huomioi laatu/hinta, sillä voi hyvinkin olla että halvat kromiittihiekat (laatupuutteet) tulevat kalliiksi
- kromiittihiekan magneettittomuutta pitää valvoa (seula-analyysi ja stereomikroskooppi)
- elvytetyn kromiittihiekan muuntuneita ja magneettisia rakeita on valvottava (stereomikroskooppi)
- Elvytetyssä kromiittihiekassa ei saa olla muuntuneita rakeita (elvytyslaitteiden säädöt ja huolto)

Lisäksi on peitosteiden ja sideaineiden toimittajien kiinnitettävä huomioita toimittamiensa aineiden:

- sisältämien mineraalien sopimista kromiittihiekkaan
- pyrokseenien ja sälpien vaikutus kylmähartsihiekkosten lujuusominaisuuksiin

Pyrokseenit on tärkeä ryhmä kivilajeja muodostavia silikaattimineraaleja. Pyrokseeniä on lähes kaikentyyppisissä magma- ja metamorfisissa kivilajeissa, joskin useat pyrokseenit ovat tyypillisiä emäksisten kivien aineksia.

Maasälpä kuuluu yleisiin hohkasilikaattimineraaleihin maankuorella

Elvytyslaitteiden toimittajien on kiinnitettävä huomiota

- pyrokseenien ja sälpien erotusmahdollisuudet leijupatjatekniikan avulla
- hienon aineksien poiston säätö
- on mahdollisuus erottaa kromialmirakeet, joiden pinnalla on suuri Si-pitoisuus
- toisen magneettierottimen toiminnan valvonta

Kaikkien osapuolien on yhdessä

- laadittava laatustandardit kromiittihiekoille
- tarkastusstandardien laatiminen kromiittihiekoille

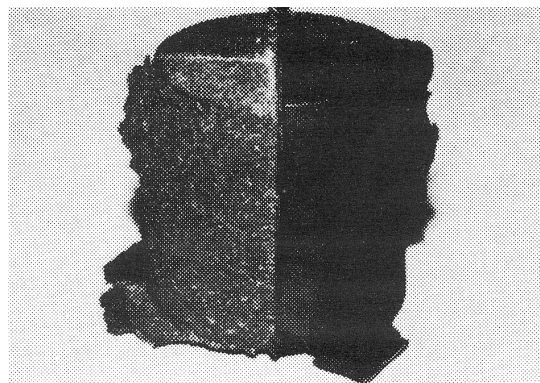
## 7.4 Zirkonihiekka

Zirkonihiekkaa tuodaan Suomeen Australiasta ja Yhdysvalloista. Hiekkaerotetaan raskaita kivennäisiä sisältävästä hiekasta ja rikastetaan lähes 100-prosenttiseen puhtauteen.

Koska zirkonihiekat ovat kalliita, niitä käytetään vain valmistettaessa sellaisia valukappaleita, joille asetetaan erittäin suuria vaatimuksia; tällaisia ovat esimerkiksi harvinaisten, vaikeasti valettavien metallien tarvitsemat muotit. Koska zirkonin tulenkestävyys on suuri – sulamispiste 2 200 – 2 300 °C – käyttävät myös teräsvalimot sitä muotin osissa, joiden kuumarasitus on erittäin suuri. Tästä syystä sitä käytetään mm. paksuihin seinämiin, ahtaita kanavia muodostavissa keernoissa tai paikallisina ohuina kerroksina. Myös suurta tulenkestävyyttä vaativissa kohteissa peitosteissa hienojakoisen zirkonin käyttö on yleistä.



**Kuva: Zirkonihiekkarakeita**



**Kuva. Valukappale, jonka oikeassa puoliskossa on käytetty mallihiekkana zirkonihiekkää, ei hiekkapureutumaa ja vasemmassa osassa kvartsihiekkää, josta seurauksena hiekkapureutumaa**

Zirkonin lämmönjohtokyky on noin kaksinkertainen kvartsihiekkään verrattuna, joten sen jäähtytysvaikutus on muotin seinämissä suurempi kuin kvartsin. Tätä käytetään syöttötekniikassa joskus hyväksi ohjaamaan jäähtymistapahtumaa kuten kromiittihiekan avulla.

Väritään hiekka vaihtelee harmaasta valkean rusehtavaan. Rakeet ovat pyöreähköjä.

Zirkonihiekka (sisältää 98-99,5%  $ZrSiO_4$ ) on valuteknisiltä ominaisuuksiltaan parasta valimohiekkää. Sillä on korkea sulamis- ja sintraantumispiste sekä useimmilla valumetalleilla ei tapahdu kiinnipureutumista siihen. Sitä käytetään kuitenkin vain tarkkuusvalussa ja peitosteissa. Sen käyttöä rajoittaa hiekan lievä radioaktiivisuus, kalleus ja hienojakoinen raeara.

On huomioitava että zirkonihiekan raesuuruus on aina pieni (0,05-0,20mm)

## **7.5. Zirkonihiekan ja kromiittihiekan vertailua**

### **7.5.1 Syyt zirkoni- tai kromihiekan käyttöön**

1. Tulenkestävyys ja vähäinen metallin tunkeuma
2. Vähäinen lämpölaajeneminen
3. Erittäin hyvä lämmönjohtavuus- ja jäähtymiskyky

Ominaisuuksia: Zirkoni, kromiitti ja kvartsi

### 1. Hyvä tulenkestävyys

Zirkonin sulamispiste on 2450 °C ja kromiitin 2300 °C, kun taas puhtaan kvartsin sulamispiste on 1800 °C.

Teräksen valulämpötilan ollessa esim. 1650 °C, on muotin tai keernan pintahiekan omattava korkeampi tulenkestävyys kuin kvartsihiekkalla on, jotta valuviat, kuten metalli/hiekkasulautumat tai metallin tunkeutuminen hiekkaan voidaan välttää.

### 2. Lämpölaajeneminen

Zirkoni ja kromiitti laajenevat lämmön vaikutuksesta huomattavasti vähemmän kuin kvartsihiekkä. Katso 7.1 Kvartsihiekkä Kuva. Hiekkojen lämpölaajeneminen

Kvartsi laajenee lämmitessään noin 1,6 % 600 °C saakka, jonka jälkeen tapahtuu voimakas kutistuma.

Kromiitilla laajeneminen on noin 0,5 % 1100 °C:een saakka, jota seuraa vähäinen kutistuma ja zirkonilla noin 0,3 % 1200 °C:een ja seurauksena hyvin vähäinen kutistuma. Verrattaessa kvartsihiekkään ja sen nopeaan laajenemiseen sekä kutistumaan, jotka aiheuttavat muottipintaan halkeilua ja kuoriutumaa tunnetuin seurauksin, on zirkonilla etu.

Zirkonin ja kromiitin alhainen lämpölaajeneminen, kvartsia parempi termostabiilisuus sekä lämpöiskun kesto pienentävät olennaisesti riskejä valuvirheisiin joita voivat olla purseet, kuoriutumaa, rotanhännät, hiekkasulkeumat jne.



**Kuva: metalli tunkeutunut hiekkaan**

### 3. Lämmönjohtavuus

Zirkonin ja kromiitin erittäin korkea tiheys ja koostumus antavat paljon korkeamman lämmönsiirtokyvyn kuin kvartsin. Tällöin muotin jäähdyttävyyden on tehokkaampi ja on mahdollista välttää esim. teräskokillien käyttöä ja säästää siten myös valun puhdistuksessa.



**Kuva. Kokilli keernassa**

## 7.5.2 Zirkonin ja kromiitin ominaisuudet

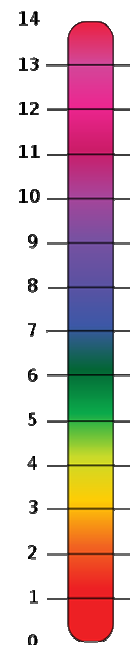
Zirkoni on rantakerrostumina muiden mineraalihiekkojen seassa (ilmeniitti, josta esim. tehdään sorel -rauta, sekä rutiili, josta tehdään titaanipigmentti ym.) Tuulen ja veden vaikutuksesta kiteet ovat pyöristyneet ja raekoko on suhteellisen tasainen. Yleensä zirkonihiekan enin osa on kahdella peräkkäisellä seulalla.

Kromiitti louhitaan eruptiivisista (vulkaaninen ainesosa = magma) kallioista lohkeina, murskataan, lajitellaan ja pestään, ja sitä on kaupallisesti saatavana hienoksi jauhattuna tai karkeana hiekkana. Kuten yleensä kivihiekat, kromiitin raejakauma on leveä ja yleensä viidellä tai kuudella seulalla.

Murskatut hiekat ovat aina hyvin särmikkäitä. Kromiitin särmikkyyys aiheuttaa suuren eron zirkoniin nähden (pyöröelliptinen) muottien lujuudessa ja sulloutuvuudessa. Zirkoni on hieman painavampi kuin kromiitti.

Zirkoni on hieman hapan, kun kromiitti on hieman emäksinen. Molempia hiekkvoja voi käyttää kaikilla sidejärjestelmillä, mutta kromiitti saattaa vaatia suurempaa kovetin lisäystä pH-eron takia.

- pH < 7 hapan
- pH = 7 neutraali
- pH > 7 emäksinen



**Kuva. Hapan – neutraali-emäksinen -asteikko**

Zirkoni on erittäin tasalaatuista, verrattuna esimerkiksi kromiittihiekkalaatuihin.

Kromiittihiekan tulee olla mustaa ja kiiltävää, eikä hienoainesta saa olla. Liiallinen hienoaines, sekä heikompilaatuinen kromiitti (tietyistä osista maailmaa) voivat aiheuttaa valuvirheitä kuten pistoreikiä valuihin, johtuen korkeasta haihtuvien aineiden osuudesta (talkki, serpentiini jne). Tällöin zirkonin laadun tasaisuus on merkittävä vaihtoehto.

### 7.5.3 Kromiittihiekan lajittuminen

Laajasta seulakäyrästä ja särmikkyudestä johtuen esim. kromiitti on altis lajittumiselle. Sen estämiseksi siilot on suunniteltava koko korkeudelle asennettavin ohjaimin sekä pidettävä ne mahdollisimman täysinä (huonontaa pääoman kiertoa).



**Kuva. Hiekan lajittuminen alustalleen kuten hieno pohja-aines pohjalla**

Mikäli lajittumista tapahtuu, saattaa ongelmia tulla esim. muottien lujuuden ja kovettumisajan kanssa, johtuen liian hienosta hiekasta, joka kerroksittain poistuu siilosta, tullen myös kerroksittain kaavukseen ja vaikeuttaa hiekan kovettumista.

Pöly estää tai vaikeuttaa sideaineen tarttumista hiekkarakeen ympärille.

Liian karkea hiekka aiheuttaa valuvirheitä ja huonoa pintaa. Kaksoispinta on myös tyypillinen kromiitin kanssa ilmenevä ongelma, jonka korjaaminen on kallista.

Zirkoni, joka on raejakaumaltaan kapea, ei lajitu ja mikäli metallin tunkeutumista esiintyy, virhe on yleensä paljon helpompi poistaa.

### 7.5.4 Lujuusominaisuudet

Zirkonilla on yleensä paljon korkeampi puristuslujuus, taivutuslujuus ja vetolujuus kuin kromiitilla. Tämä näkyy korostetusti kylmäkovettuvilla sideaineilla. Hartsin ja kovettimen määrää voidaan näin ollen alentaa zirkonilla merkittävästi.



**Kuva. Zirkonirae**

Zirkonin rae on pyöristynyt, kromiitin särmikäs; zirkonilla 6 suurta kontaktipintaa, kromiitilla x kpl pientä pistekontaktipintaa. Zirkonirakeet ovat sileitä, kromiitin rakeet karheita, mikä kasvattaa kokonaispinta - alaa. Huom! On todettu että muottihiekan lujuuden kasvun nopeus, että loppulujuus ovat paremmat zirkonilla kuin kromiitilla.

## 7.5.5 Yhteenveto: Zirkon/Kromiittihiekka

### Zirkonin pääasialliset edut kromiittiin nähden

- zirkonihiekka on luonnontuote, joten seulakäyrä vaihtelee hieman. Keskiraekoko esim. analyysistä: 0,11 mm.
- rakeet ovat ovaaleja voimakkaasti pyörityneinä.
- sullontaominaisuudet ovat erinomaiset. Kylmäkovettuvilla sideaineilla pitoisuuksia voidaan alentaa ja lujuutta silti nostaa suomalaiseseen kromiittiin nähden.
- alhaisesta keskiraekoosta johtuen kaasun läpäisevyys on kromiittiin verrattuna alhaisempi, mikä on huomioitava lähinnä kaasutettavissa keernoissa. Toisaalta hehikutushäviö on tyypillisesti vain 0,10 – 0,15 %.
- zirkonin sitomisominaisuudet ovat erinomaiset, suurempi lujuus/alhaisempi sideainekulutus
- ei vaikeasti poistettavaa kaksoispintaa
- zirkoni ei lajitu siloissa
- zirkoni on hyvin tasalaatuista
- nopeampi kovettuminen useimmilla sideaineilla
- hiekan elvytys ei tuota pölyä samassa mitassa kuin kromiitti, koska kiteet eivät kulu
- zirkonia voidaan sekoittaa kvartsihiekkään ja sekoitusta käyttää vähemmän kriittisillä alueilla tai pienemmissä kappaleissa halvempänä mallihiekkana – kromiitin ja kvartsin tulenkestävyys on paljon alhaisempi
- zirkoni voidaan erotella sykloonierottimella

### Zirkonin pääasialliset haitat kromiittihiekkään nähden

- kromiitti (australialainen ja etelä-afrikkalainen) antavat yleensä zirkonia paremmat mangaaniteräsvalut
- kromiitin jäähdytysominaisuudet ovat hieman zirkonia paremmat
- kromiitilla parempi tyhjennettävyys silikaattipohjaisissa sideaineissa
- kromiitti on erotettavissa sekä sykloonilla, että magneettierottimella

## **Kromiitin ja zirkonin sekoitus**

(esim. etelä - afrikkalainen kromiitti ja zirkoni)

- sekoituksella saavutetaan parempia tuloksia kuin kummallakaan yksinään
- mikäli ongelma on paksuseinäisissä valukappaleissa alkaa metallin tunkeutuminen muottiin, syntyy ketjureaktio rae rakeelta
- jos sekoitetaan suhteessa 50% / 50%, em. reaktio minimoidaan eri materiaalien lomituksella (teoriassa, käytännön sekoittuminen epävarmaa)

Kromiittihiekan ja zirkonihiekan seoksia voidaan myös käyttää. esim. 1% PF/FA hartsi ja 30% PTS happoa antaa eräässä kokeessa etuja seostamisella seuraavasti:

- taivutusmurtolujuudet selvästi paremmat kuin pelkän kromiitin ja lähellä zirkonia
- paras tulos suhteella zirkoni 2 / kromiitti 1, ominaispaino kasvaa kromiitin osuuden kasvaessa – kromiitin särmikkäät rakeet limittyvät

## **KERTAUSKYSYMYKSIÄ**

1. Selvitä, mitä ovat  $\alpha$ - ja  $\beta$ - kvartsi.
2. Miten kvartsin lämpölaajeneminen eroaa muitten mineraalien lämpölaajenemisesta?
3. Selvitä kuoriutumavaluvian synty.
4. Miten kvartsi aiheuttaa terveydellisiä vaaroja?
5. Miksi ei oliviinihiekkaa ei hyvistä ominaisuuksistaan huolimatta ole syrjäyttänyt kvartsihiekkaa?
6. Selvitä, millaisissa muoteissa ja muotinosissa käytetään kromiittihiekkaa.
7. Mitä voidaan sanoa zirkonihiekan lämmönjohtavuudesta kvartsihiekkään verrattuna?