

SILICATUL DE SODIU – MEDIU DE LUCRU FOLOSIT LA PRELUCRAREA PRIN EROZIUNE COMPLEXĂ A OȚELURILOR DURE

Nioață Alin, șef lucrări dr. ing.,
Universitatea "Constantin Brâncuși"
din Târgu-Jiu, România

Abstract: Prelucrarea prin eroziune complexă, electrică și electrochimică reprezintă suprapunerea în timp și spațiu, în cadrul interstițiului de lucru, a prelucrării prin eroziune electrică și eroziune electrochimică. În prelucrările prin eroziune electrică complexă, soluția de silicat de sodiu contribuie la favorizarea procesului de formare a peliculei pasive în decursul procesului de dizolvare anodică cât și la favorizarea descărcărilor electrice datorită particulelor încărcate cu sarcini electrice. Silicatul de sodiu folosit la prelucrarea prin eroziune complexă are în general modulul $M=2,8\div 3,2$, deoarece în acest interval predomină particulele coloidale încărcate cu sarcini electrice negative, care prin intermediul fenomenului de electroforeză se depun pe anod formând pelicula pasivizantă. La alegerea electrolitului optim trebuie să se ia în considerare o serie de factori care nu întotdeauna pot fi respectați în totalitate, ceea ce determină uneori realizarea unor compromisuri la alegerea soluției de electrolit.

Cuvinte cheie: mediu de lucru, obiect de prelucrat, obiecte de transfer, productivitate, intensitatea electrică, eroziune complexă

1. INTRODUCERE

Se consideră că sticla solubilă este o veritabilă soluție apoasă a silicaților alcalini asemănătoare atât cu soluțiile de electrolit cât și cu soluțiile de polimeri. Totuși soluțiile apoase de sticlă solubilă se deosebesc de cele ale polimerilor întrucât conțin ioni metalici și anioni ai acidului silicic nepolimerizat sau cu grad mic de polimerizare.

La examinarea soluțiilor de silicați se iau în considerare următorii parametri:

- felul materialului alcalin;
- modulul de silice;
- concentrația fazei solide în soluție.

SODIUM SILICATE – WORK ENVIRONMENT USED COMPLEX EROSION PROCESSING TO HARD STEEL

Nioață Alin, lecturer dr. ing., University
"Constantin Brâncuși" of Târgu-Jiu,
Romania

Abstract: The processing through complex, electrical and electrochemical erosion represents a superposition and a sequence in time and space in the working areas of the activities for processing through electrical erosion and electrochemical erosion. In the making trough complex electric erosion, the solution of sodium silicate contributes in favour of the formation of the formation of the passive pellicle during the process of anodic dissolution as well as in favour of the electric discharges because of the charged particles with electric charge. The sodium silicate used in the making by complex electric erosion has in general the modulus $M=2,8\div 3,2$ because in this the predominant particles are those colloidal charged with negatively, which trough the electrocutter phenomenon come on the anode forming the passive pellicle.

When choosing the optimum electrolyte you must take into account a series of factors which cannot always be entirely observed, which sometimes means making compromises when choosing the electrolyte solution.

Keywords: work environment, processed object, transfer objects, productivity, power intensity, complex erosion

1. INTRODUCTION

It is considered that soluble glass is a real watery solution of the alkaline silicates similar both to electrolyte solutions and to polymers ones. Although watery solutions of soluble glass are different from the ones of the polymers because they contain metallic ions and anions of the non-polymerized silicic acid or of the one having a small level of depolymerisation.

When examining silicates solutions, we consider the following parameters:

- The type of the alkaline material;
- The type of silica;
- The concentration of the solid phase in the

Silicații de sodiu se produc sub formă de sticlă solubilă cu modulele între 1,6÷3,9. Se comercializează sub formă de bucăți sau pulbere parțial hidratată și soluții concentrate. Pentru obținerea silicei coloidale sau a pulberilor de dioxid de siliciu aproape peste tot se folosește silicatul de sodiu cu modulul $m=3,25$.

2. PROPRIETĂȚILE FIZICE ALE SOLUȚIILOR DE STICLĂ SOLUBILĂ

Soluțiile de sticlă solubilă bine realizate au o culoare ușor gălbuie aproape transparente, cu tentă de opalescență, care este cauzată de prezența suspensiei coloidale de silice și practic inseparabile prin filtrare. Modulul soluțiilor de silicat în cazul prelucrării prin eroziune electrică complexă este între 2,8÷3,2 iar conductibilitatea electrică a soluțiilor de sticlă solubilă bazice este ridicată datorită micelilor coloidale de SiO_2 cu mai multe sarcini electrice.

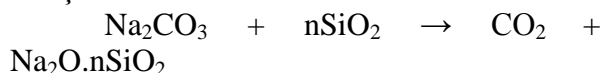
2.1. Procedee de obținere ale sticlei solubile

a) cu carbonat de sodiu

Nisipul și carbonatul de sodiu intră în reacție între ele la temperatura de incandescență, formând o compoziție solubilă în apă numită „sticlă lichidă”.

Pentru comercializare sticla solubilă a început să fie fabricată din 1855 atât în Europa cât și în America.

Formarea ei are la bază următoarea reacție:



Procesul are loc prin topire în cuptor vană, SiO_2 se introduce sub formă de nisip cuarțos.

Vitezele de solvire ale SiO_2 în Na_2CO_3 topit sau în sticlă topită, depind de formarea metasilicatului în zona limită a sistemului $\text{SiO}_2 - \text{topitura Na}_2\text{CO}_3$, care este favorizată de prezența O_2 la presiune atmosferică.

solution.

Sodium silicates are produced as soluble glass with the modules between 1,6÷3,9. They are commercialized as pieces of partially hydrated powder and concentrated solutions. In order to obtain colloidal silica or silicon dioxide powders, sodium silicate with the module $m=3,25$ is used almost everywhere.

2. PHYSICAL PROPERTIES OF THE SOLUBLE GLASS SOLUTIONS

The well-accomplished soluble glass solutions are yellow, almost transparent, almost opalescent because of the presence of the silica colloidal suspension and they are practically inseparable by filtration. The module of the silicate solutions in case of processing by complex electric erosion is between 2,8÷3,2 and the electric conductivity of the soluble glass basic solutions is high because of the colloidal micellas of SiO_2 having several electric charges.

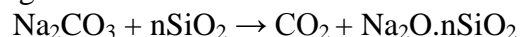
2.1. Proceedings of obtaining soluble glass

a) With sodium carbonate

Sand and sodium carbonate enter in reaction between them at the incandescence temperature, forming a composition soluble in water named “liquid glass”.

For commercialization, soluble glass started to be fabricated in 1855 both in Europe and America.

Its composition is based on the following reaction:



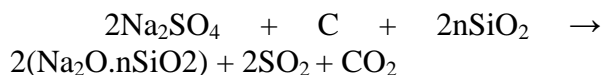
The process occurs by melting in a tub oven, SiO_2 is introduced as quartz sand.

The dissolving speeds of SiO_2 in melted Na_2CO_3 or in melted glass depend on the composition of the metasilicate in the limiting area of the system $\text{SiO}_2 - \text{fusion Na}_2\text{CO}_3$, which is advantaged by the presence of O_2 at the atmospheric pressure.

b) cu sulfat de sodiu

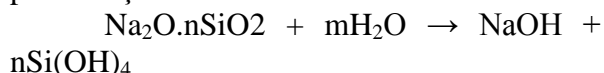
În procesul cu sulfat de sodiu, amestecul care se introduce în cuptor conține alături de nisip cuarțos și sulfat de sodiu și mici cantități de cărbune.

Acesta este necesar pentru reducerea sulfatului la sulfid:



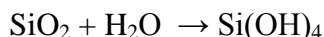
Topitura în ambele cazuri se răcește brusc obținându-se o masă granulatată care pentru livrare se supune măcinării. Soluția apoasă, care intră în compoziția lianților cu legături chimice, se obține prin dizolvarea în autoclavă a pulberii de sticlă alcalină, la 6-8 atm. În aceste condiții, sticla cu modul mai ridicat se dizolvă în apă întotdeauna mai greu decât cea cu modul scăzut.

Dizolvarea sticlei solubile care poate fi considerată un proces fizico-chimic, are loc cu degajare de căldură și se poate reprezenta prin reacția:

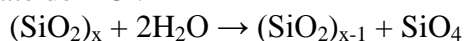


2.2 Sistemul SiO₂-H₂O

Solvirea silicei presupune o reacție chimică sau o hidroliză în exces de apă:



Solvirea și precipitarea silicei în apă, cuprinde reacții de hidratare și deshidratare, catalizate de HO⁻:



Variantele obișnuite de silice constau din particule foarte mici sau agregate poroase ale căror suprafețe sunt hidrate, conțin grupe Si(OH)₄, au o solubilitate de circa 0,010÷0,013%.

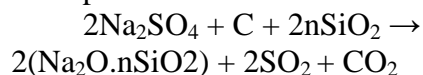
Suprafața silicei solide contribuie la procesul de precipitare a silicei solubile când aceasta este suprasaturată, ca rezultat al condensării reciproce a monomerului și polimerului formându-se particule coloidale.

Această precipitare continuă până când se micșorează gradul de suprasaturație.

b) With sodium sulphate

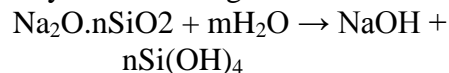
In the sodium sulphate process, the mixture that is introduced in the oven contains, beside quartz sand and sodium sulphate, small quantities of charcoal.

This is needed in order to reduce the sulphate to sulphite:



In both of the cases the fusion suddenly cools, obtaining a granulated mass that is supposed to the beating for the delivery. The watery solution that enters in the composition of the bindings with chemical connections is obtained by dissolving in an autoclave the alkaline glass powder at 6-8 atm. In these conditions, the glass with the higher module always dissolves more difficultly than the one with the low module.

The dissolving of the soluble glass that can be considered as a physical-chemical process occurs with heat release and may be represented by the following reaction:

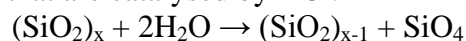


2.2. SiO₂-H₂O system

Solving the silica supposes a chemical reaction or a hydrolysis in water excess:



Solving and precipitating the silica in water contains hydrating and dehydrating reactions that are catalysed by HO⁻:



The usual options of silica consist of very small particles or porous aggregates whose surfaces are hydrated, contain Si(OH)₄ groups, have a solubility of about 0,010÷0,013%.

The surface of the solid silica contributes to the process of precipitating the soluble silica when it is oversaturated as a result of the mutual condensation of the monomer and of the polymer forming colloidal particles. This precipitation continues until the oversaturation degree decreases.

2.3. Solubilitatea silicei în apă

În mediul apos suprafața silicei se solvă în timp, formând un strat poros mai solubil în apă decât silicea cristalină având grosimea în cazul cuarțului de circa 100Å. Acest strat se îndepărtează prin tratare cu acid fluorhidric, dar în prezența umidității se formează din nou.

Acest strat este format din particule de dimensiuni coloidale, alături de care se află sticla solubilă. Grosimea stratului este influențată de prezența cationilor metalelor, a temperaturii, a gradului de sfărâmare a silicei cristaline.

După unii autori interacțiunea dintre $\text{Si}(\text{OH})_4$ care se află în soluție ca rezultat al solvirii silicei cu suprafața silicei trebuie să includă următoarele etape:

- 1) Legăturile siloxanice $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ la suprafața silicei se desfac în timpul hidrolizei, formând legături cu acidul silicic adsorbit la suprafață;
- 2) Molecula de $\text{Si}(\text{OH})_4$ se desoarbe și se resoarbe în Si din soluție până la stabilirea echilibrului. Pentru măsurarea solubilității de echilibru a silicei cristaline în apă, s-a utilizat o soluție tampon standard; această soluție conține 0,9% NaCl , care accelerează instalarea echilibrului, dar care are acțiune tampon la $\text{pH} = 8,4$, adică în cazul în care are loc cea mai rapidă solvire fără formare vizibilă a ionilor de silicat.

Viteza de adsorbție crește cu creșterea pH -ului de la 3 la 9, care scade odată cu creșterea gradului de acoperire.

Studiul cineticii procesului a arătat că silicea solvită se fixează pe suprafață cu legături chimice. Solubilitatea stratului depus este intermediară între cea a silicei amorfe și cea a cuarțului. Stratul adsorbit se orientează în rețeaua cristalină identică.

Explicația ar consta în aceea că primul strat $\text{Si}(\text{OH})_4$ adsorbit este reținut la început prin legături de hidrogen. Apoi prin formarea legăturilor siloxanice are loc condensarea unui strat cu o dispoziție destul de regulată care aproape repetă structura regulată a suportului. Următoarele straturi fiind mai

2.3.Solubility of silica in water

In the watery environment, the surface of the silica is dissolved in time, forming a porous layer more soluble in water than the crystalline silica with thickness in case of quartz of about 100Å. This layer is removed by treating it with fluorhydric acid, but it is formed again in presence of humidity. This layer is formed of particles of colloidal sizes next to which there is the soluble glass. The thickness of the layer is influenced by the presence of the metals cations, of the temperature, of the crushing degree of the crystalline silica.

According to some authors, the interaction between $\text{Si}(\text{OH})_4$ that is in the solution as a result of dissolving the silica with the surface of the silica must include the following stages:

- 1) The siloxanic connections $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ at the surface of the silica are cancelled during the hydrolysis forming connection with the silicic acid absorbed at the surface;
- 2) The $\text{Si}(\text{OH})_4$ molecule is desorbed and reabsorbed in Si of the solution until establishing the balance. In order to measure the balancing solubility of the crystalline silica in water, it was used a standard tampon solution; this solution contains 0,9% NaCl that accelerates the instalment of the balance but that has a buffer action at $\text{pH} = 8,4$, namely if there is the fastest solving without a visible forming of the silicate ions.

The absorption speed increases at the same time with the increase of the pH from 3 to 9 that decreases at the same time with the increase of the covering degree. The study of the kinetics of the process has shown that the dissolved silica is bonded on the surface with chemical connections. The solubility of the laid layer is between the one of the amorphous silica and the one of the quartz. The absorbed layer is oriented in the identical crystalline network. The explanation is that the first $\text{Si}(\text{OH})_4$ absorbed layer is kept at the beginning by hydrogen connections. Then, by forming the siloxanic connections, there is the condensation of a layer with a quite regulated disposal that

puțin ordonate duc la micșorarea constantei de adsorbție și la creșterea solubilității aparente ale acestor straturi.

3. INFLUENȚA DIMENSIUNILOR PARTICULELOR ASUPRA SOLUBILITĂȚII ÎN APĂ

Solubilitatea silicei crește atunci când suprafața particulelor de silice este convexă și se micșorează atunci când ea este concavă.

La solvirea silicei în apă au loc două fenomene importante:

1) Dacă particulele de silice au dimensiuni foarte mici se introduc împreună cu particule mari într-o soluție, în special la $\text{pH}=9\div 10$, atunci ionul HO^- catalizează solvirea și depunerea silicei, particulele mici se dizolvă iar cele mari cresc.

2) Dacă în soluție are loc o agregare a particulelor coloidale de silice, când două sau mai multe particule se unesc, atunci în punctul de contact al particulelor raza de curbura va fi negativă și extrem de mică. Prin urmare solubilitatea silicei în această zonă va fi foarte mică și silicea se va solvi de pe suprafața particulelor și se va depune lângă punctul lor de contact.

Astfel se va produce alipirea adică formarea unor punți între particule. Același fenomen poate avea loc și la valori mici ale pH -ului dacă particulele au dimensiuni mai mici de 5 nm.

În concluzie, atât creșterea particulelor la formarea soluției coloidale cât și la unirea acestora în procesul de gelificare au loc aceleași fenomene de solvire și de depunere a silicei monomere.

3.1. Teoria formării particulelor coloidale

Soluțiile concentrate de silicați alcalini cu modulele sub 2 conțin în special ioni SiO_3^{2-} și HSiO_3^- . Dar se presupune că în soluția cu module de silice mari se formează ioni polimeri de silicați tridimensionali extrem de

almost repeats the regulated structure of the support. Because the next layers are less systematized, they lead to the decrease of the absorption constant and to the increase of the apparent solubility of these layers.

3. INFLUENCE OF THE PARTICLES SIZES ON THE SOLUBILITY IN WATER

The solubility of the silica increases when the surface of the silica particles is convex and decreases when it is concave.

When dissolving the silica in water, there are two important phenomena:

1) If the silica particles have very small sizes, they are introduced with the big particles in a solution, especially at $\text{pH}=9\div 10$, then the HO^- ion catalyses the dissolving and the bonding of the silica, the small particles are dissolved and the big ones grow.

2) If there is an aggregation of the colloidal particles of silica in the solution, when two or more particles are united, then in the contact point of the particles the curvature radius will be negative and extremely small. As a consequence, the solubility of the silica in this area will be very small and the silica will be dissolved from the surface of the particles and will be laid near their contact point. Thus there will be the annexation namely the forming of certain bridges between the particles. The same phenomenon may occur also at small values of the pH if the particles are smaller than 5 nm. In conclusion, at the increase of the particles both when forming the colloidal solution and when they are united in the jellification process there are the same phenomena of dissolving and laying the monomer silica.

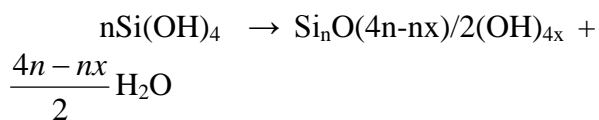
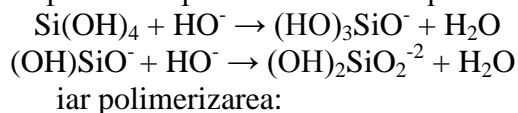
3.1. Theory of forming the colloidal particles

The concentrated solutions of alkaline silicates with modules smaller than 2 contain especially SiO_3^{2-} and HSiO_3^- ions. But it is supposed that in the solution with big modules of silica there are formed polymer ions of

mici, condensați în volum sau a unor particule cu sarcini electrice.

Particulele se prezintă sub formă simetrică sau specifică, legăturile interne fiind siloxanice, iar pe suprafață sunt dispuse grupe OH⁻ ionizate, Ca⁺², SiO⁻ în echilibru cu monomerul Si(OH)₄ care la rândul lui se află în echilibru cu monomerii silicați.

Ionizarea în mediul bazic a acidului silicic poate fi exprimată în două etape:



x – raportul HO/Si în particule scade pe măsură ce gradul de polimerizare n crește.

Se elimină treptat grupele OH⁻ din interiorul particulei, fapt ce contribuie la rigidizarea tridimensională a particulei, pe suprafața exterioară a ei fiind dispuse radial grupele OH⁻ mai mult sau mai puțin ionizate în funcție de pH.

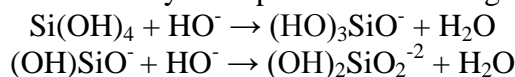
Pentru a determina influența mediului de lucru, iar în cazul de față a sticlei solubile, s-a urmărit productivitatea prelucrării [mm³/min] și respectiv a vitezei de prelucrare funcție de intensitatea curentului electric pentru materialele RP4 și 205Cr115.

Productivitatea prelucrării în cazul silicatului de sodiu crește cu creșterea intensității curentului înregistrându-se o pantă mai accentuată la prelucrarea materialului 205Cr115 decât la RP4; viteza de prelucrare în cazul acestui mediu de lucru este întotdeauna mai mare la oțelul RP4, crescând odată cu creșterea intensității (tabelul 1 și tabelul 2; figura 1...4);

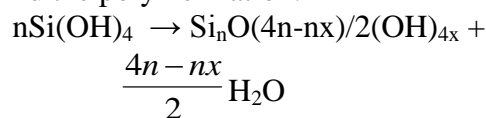
extremely small three-dimensional silicates condensed in volume or of some particles with electric charges.

The particles are presented symmetrically or specifically, the intern connections are siloxanic and on the surface there are ionized OH⁻, Ca⁺², SiO⁻ groups in balance with the Si(OH)₄ monomer that is in balance at its turn with the silicate monomers.

The ionization in the basic environment of the silicic acid may be expressed in two stages:



And the polymerization:



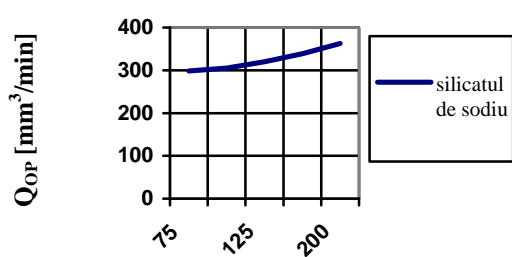
x –HO/Si report in particles decreases as long as the n polymerization degree increases.

We gradually remove the OH⁻ groups inside the particle, a fact that contributes to the three-dimensional stiffening of the particle and on its outside surface there are radially disposed the OH⁻ groups that are more or less ionized depending on the pH.

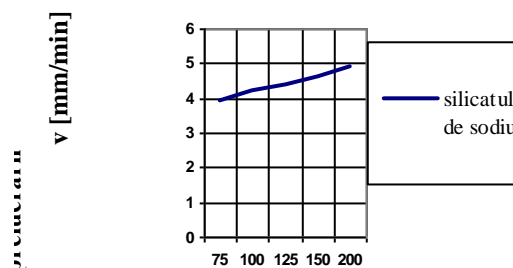
In order to determine the influence of the work environment, and in the current case the influence of the soluble glass, we followed the productivity of processing [mm³/min] and respectively of the processing speed depending on the intensity of the electric energy for materials RP4 and 205Cr115. The productivity of processing in case of sodium silicate increases at the same time with the intensity of the energy, registering a more emphasized slope at processing the 205Cr115 material than at RP4; the processing speed in case of this work environment is always bigger at RP4 steel, increasing at the same time with the intensity increase (table 1 and table 2; figure1...4);

Tabelul 1. Dependența productivității și vitezei de intensitatea curentului pentru oțelul RP4/
Table 1. Productivity and speed dependence on the power intensity for RP4 steel.

I [A]	Silicatul de sodiu ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{nSiO}_2$)	
	Q_p [mm^3/min]	v [mm/min]
75	298,35	3,9
100	304,94	4,2
125	320,00	4,4
150	338,74	4,6
200	362,63	4,9



Intensitatea curentului I [A]



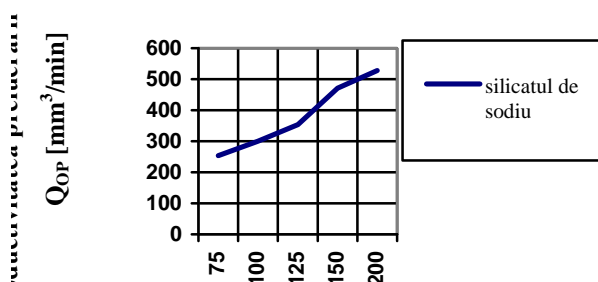
Intensitatea curentului I [A]

Figura 1. Dependența productivității de intensitatea curentului electric (RP4)/ Figure 1: Productivity dependence on the power intensity for RP4 steel

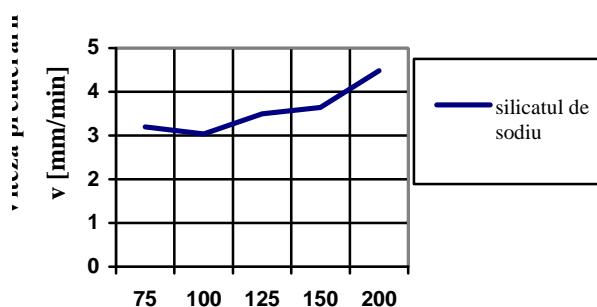
Figura 2. Dependența vitezei de intensitatea curentului electric (RP4)/ Figure 2: Speed dependence on the power intensity for RP4 steel

Tabelul 2. Dependența productivității și vitezei de intensitatea curentului pentru oțelul 205Cr115/ Table 2. Productivity and speed dependence on the power intensity for 205Cr115

I [A]	Silicatul de sodiu ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{nSiO}_2$)	
	Q_p [mm^3/min]	v [mm/min]
75	253,66	3,02
100	299,79	3,04
125	353,11	3,50
150	471,43	3,64
200	528,00	4,48



Intensitatea curentului I [A]



Intensitatea curentului I [A]

Figura 5. Dependența productivității de intensitatea curentului electric (205cr115)/ Figure 3: Productivity dependence on the power intensity for 205Cr115 steel

Figura 6. Dependența vitezei de intensitatea curentului electric (205cr115)/ Figure 4: Speed dependence on the power intensity for 205Cr115 steel

3. CONCLUZII

Folosirea sticlei solubile drept mediu de lucru la prelucrările dimensionale prin eroziune electrică complexă prezintă următoarele avantaje: capacitate mare de generare a unor particule vâscoase, cu rezistență mecanică și electrică relativ mare; proprietăți dielectrice datorită cărora împiedică scurtcircuitarea OT cu OP; productivitate mare de prelucrare; uzură mică a OT. Dezavantajele care au impus găsirea unor noi medii de lucru sunt: tendința pronunțată de solidificare în contact cu aerul datorită evaporării apei din structura silicatului ceea ce determină formarea unor depuneri aderente pe suprafața mașini de prelucrare; degajarea de aerosoli nocivi.

BIBLIOGRAFIE

- [1] Gavrilaş, I. ș.a. ; Prelucrări neconvenționale în construcția de mașini - Editura Tehnică, București, 1991.
- [2] Nagîț, Gh., :Tehnologii neconvenționale, Universitatea Tehnică „Gh. Asachi”, Iași, 1998.
- [3] Herman, R.I.E. : Prelucrarea prin eroziune electrică complexă, Editura Augusta, Timișoara, 1998.
- [4] Herman, R.I.E., ș.a. : Prelucrarea prin eroziune complexă electrică- electrochimică, Editura Augusta, Timișoara, 2004.
- [5] Nioață, A : Cercetări teoretice și experimentale privind optimizarea unor parametri ai prelucrării prin eroziune complexă, Teză de doctorat, Sibiu, iulie 2007.

4. CONCLUSIONS

Using the soluble glass as a work environment at the dimensional processing by complex electric erosion presents the following advantages: a great ability to generate some viscid particles with a relatively big mechanical and electric resistance; dielectric properties due to which the short-circuit OT with OP is hindered; a big productivity of processing; a small wear of OT. The disadvantages that have imposed the finding of certain new work environments are: the emphasized trend of solidification in contact with air due to the water evaporation from the silicate structure, fact that determines the forming of certain adherent depositions on the surface of the processing machine; getting rid of harmful aerosols.

REFERENCES

- [1] Gavrilaş, I. ș.a. ; Prelucrări neconvenționale în construcția de mașini -Editura Tehnică, București, 1991.
- [2] Nagîț, Gh., :Tehnologii neconvenționale, Universitatea Tehnică „Gh. Asachi”, Iași, 1998.
- [3] Herman, R.I.E. : Prelucrarea prin eroziune electrică complexă, Editura Augusta, Timișoara, 1998.
- [4] Herman, R.I.E., ș.a. : Prelucrarea prin eroziune complexă electrică- electrochimică, Editura Augusta, Timișoara, 2004.
- [5] Nioață, A : Cercetări teoretice și experimentale privind optimizarea unor parametri ai prelucrării prin eroziune complexă, Teză de doctorat, Sibiu, iulie 2007