

Szanowni Państwo

Profesorowie, Doktorzy i Doktoranci!



Zdjęcie: pixabay

Na łamach kwartalnika „Szkło i Ceramika” publikowane są artykuły naukowe tematycznie związane z szeroko pojętymi zagadnieniami odnoszącymi się do szkła i ceramiki z zakresu nauk ścisłych, a także humanistycznych.

Kwartalnik „Szkło i Ceramika” znajduje się w wykazie czasopism naukowych i recenzowanych materiałów z konferencji międzynarodowych MNiSW i MEiN pod numerem 201195.

Od grudnia 2021 r. za publikację w kwartalniku „Szkło i Ceramika” autor otrzymuje 20 punktów w ocenie MEiN.

Każdy opublikowany artykuł naukowy jest recenzowany.

ZACHĘCAMY PAŃSTWA DO NADSYŁANIA SWOICH PUBLIKACJI.

Kontakt do redakcji: sekretarz@szklo-ceramika.pl

Szczegółowe wytyczne dotyczące tekstów naukowych znajdują się na stronie www.szklo-ceramika.pl w zakładce „Dla autorów”.



Ocena wad spoiw odlewniczych

Dr inż. Paweł Wiśniewski, Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej. ORCID: 000-0001-8617-210X

Słowa kluczowe

formy ceramiczne, odlewanie precyzyjne, spoiwa, nano Al_2O_3 , nano SiO_2 , przemrożenie, przegrzanie

Keywords

shell moulds, investment casting, binders, nano Al_2O_3 , nano SiO_2 , freezing, overheating

Streszczenie

W artykule przedstawiono zagadnienia związane z problemem stosowania wadliwych spoiw powodujących powstawanie wad ceramicznych form odlewniczych w procesie odlewania precyzyjnego. Opracowano i opisano metodykę oceny przegrzanych i przemrożonych spoiw. Metodyka analityczna polegała na badaniach spoiw formierskich, które zostały poddane ocenie wizualnej, pomiarom mętności, pomiarom lepkości i pH oraz badaniom napięcia powierzchniowego. Przedstawiono wyniki dla dwóch rodzajów spoiw: zawierających koloidalny SiO_2 (LUDOX AM) oraz nanometryczny Al_2O_3 (EVONIK W640 ZX).

Summary

The defect evaluation of foundry binders

The paper presents topics related to the problem of using defective binders in investment casting process. A methodology for the assessment of overheated and frozen binders was developed and described. The analytical methodology consists in testing the binders through: visual evaluation, turbidity measurements, viscosity measurements, pH and testing the surface tension of binders containing colloidal SiO_2 (LUDOX AM) and nanometric Al_2O_3 (EVONIK W640 ZX).

1. Wstęp

Od lat osiemdziesiątych XX w. odlewnictwo precyzyjne jest jedną z głównych technik wytwarzania materiałów o skomplikowanych kształtach. Głównymi odbiorcami odlewów precyzyjnych są następujące sektory: lotniczy, motoryzacyjny, obronny i energetyczny¹⁻³. Jednym z najważniejszych elementów uzyskiwanych tą metodą i wykorzystywanych w przemyśle są łopatki turbin silników lotniczych. Wykonywane są zazwyczaj z nadstopów niklu, miedzi bądź kobaltu⁴⁻⁷. Mają one bardzo duże znaczenie dla pracy silnika, ponieważ nieakceptowalne odchyłki materiałowe i nierówności powierzchni mogą doprowadzić do zmniejszenia

efektywności silnika. Dlatego w przemyśle istnieje konieczność poprawiania jakości powierzchni odlewów i zwiększenia ich dokładności kształtowo-wymiarowej. Wraz z polepszeniem właściwości odlanych detali dąży się do zmniejszenia kosztów ich otrzymywania⁸. W przypadku opracowania odlewów dobrej jakości wiadomym jest, iż sposób ich otrzymywania miał prowadzić do osiągnięcia określonego celu, choć niekoniecznie najtańszą drogą. Następnym i naturalnym etapem jest optymalizacja procesowa. W tym celu poszukiwane są nowe rozwiązania i technologie obniżające koszty produkcji. Jest to tendencja spotykana we wszystkich gałęziach przemysłu.

W procesie produkcji łopatek jedną z ważniejszych ról odgrywają formy ceramiczne. Od nich zależy precyzyjny kształt, dokładność wymiarowa, odpowiednia struktura (możliwie najlepsze rozdrobnienie cząstek) i czystość metalurgiczna wytworzonych części silników lotniczych⁹⁻¹².

Z kolei na jakość form odlewniczych wpływa wiele czynników, w tym m.in. rodzaj proszku, uziarnienie i kształt jego cząstek, reżim technologiczny oraz rodzaj, ilość i jakość spoiw zawierających krzemionkę koloidalną oraz nanometryczny tlenek glinu¹³⁻¹⁶.

Spoivo jest materiałem, który wiąże proszek tworzący formę odlewniczą i zapewnia jej pożądane parametry fizyko-mechaniczne, tj. wytrzymałość mechaniczną na zginanie, która nie może być zbyt wysoka i powinna stanowić kompromis z łatwą wybijałnością odlewów¹⁷. Powszechnie stosowanymi spoiwami są: zhydrolizowany krzemian etylu (ZKE), spoiwa na bazie nano Al_2O_3 oraz spoiwa zawierające nanometryczny (koloidalny) SiO_2 . Dwie ostatnie grupy spoiw są wodnymi zawiesinami, które nie zawierają niepożądanego alkoholu etylowego, dzięki czemu są neutralne dla ludzi oraz środowiska¹⁸⁻²⁸.

Zapewnienie reżimu technologicznego nie zawsze jest warunkiem wystarczającym do otrzymania form ceramicznych i odlewów. Niezbędne jest stosowanie materiałów wysokiej jakości, a przynajmniej pozbawionych wad. Przemysł odlewniczy boryka się z problemami defektów form odlewniczych, np. pękaniem, które może skutkować awariami pieców odlewniczych, przestojami oraz stratami ekonomicznymi.

Wpływ na to mogą mieć m.in. niewłaściwe kompozycje mas formierskich oraz wadliwe spoiwa odlewnicze wynikające z ich przegrzania bądź przemrożenia na etapie transportu i przechowywania. Na fot. 1 przedstawiono przykładową wadliwą ceramiczną formę odlewniczą otrzymaną z zastosowaniem spoiwa przegrzanego, tj. pozostającego w zbyt wysokiej temperaturze. Miejsca pęknięć zostały zaznaczone czarnym markerem.

Konieczne było zatem przeprowadzenie badań, które jednoznacznie i przed procesem produkcyjnym pozwoliłyby wyeliminować spoiwa przegrzane i przemrożone, co umożliwiłoby ich reklamację i odesłanie do dostawcy.

2. Część eksperymentalna

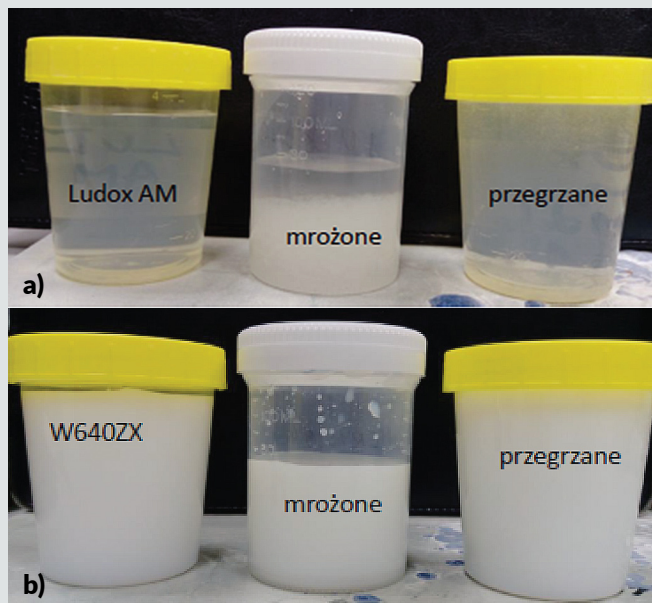
Celem prac było opracowanie prostej i skutecznej metodyki analitycznej, która pozwoliłaby wykluczyć wadliwe spoiwa przed ich zastosowaniem w procesie produkcyjnym. Materiałem badawczym były dwa różne spoiwa: na bazie krzemionki koloidalnej LUDOX AM (Remet, UK) oraz W640 ZX (Evonik, Niemcy) na bazie nano Al_2O_3 . Na potrzeby badawcze próbki spoiw wygrzano w temperaturze 65°C przez 24 h, a następnie w 80°C przez 1 h oraz wymrożono w temperaturze -5°C przez 24 h. Przedmiotowe warunki były zgodne z wytycznymi otrzymanymi przez jedną z odlewni precyzyjnych w Polsce.

Tak otrzymane próbki spoiw badano, wykorzystując następującą metodykę:

- ocenę wizualną;
- badania lepkości dynamicznej w reometrze Anton Paar MC 102 (Niemcy) metodą cylindrów współosiowych przy zmiennej szybkości ścinania w zakresach: 1,3–260 i 260–1,3 1/s.;
- badania napięcia powierzchniowego w tensjometrze D-MT1A (POLON – IZOT, Polska). Do pomiarów wykorzystano platynowy pierścień du Nouy. Płynem referencyjnym była woda destylowana;
- badania mętności wykonano w turbidymetrze TurbiDirect_{4a}, w którym wiązka światła padającego skierowana była prostopadle do toru detekcji. Wyniki podawane są w NTU będącą nefelometryczną jednostką zmętnienia. Celem badania było pośrednie określenie udziału cząstek fazy stałej zawieszonych w cieczy.



Fot. 1. Pęknięcie formy odlewniczej



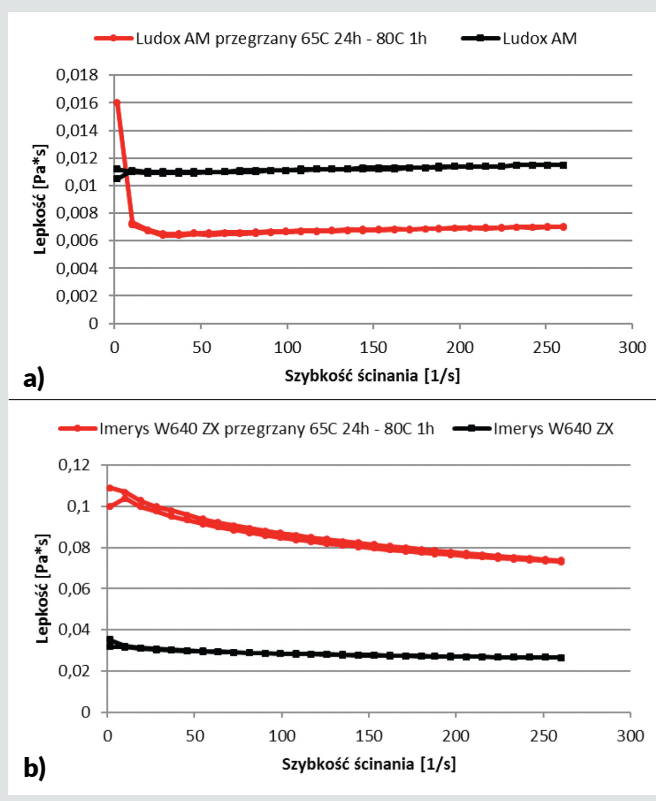
Fot. 2. Badane spoiwa odlewnicze a) LUDOX AM b) W640 ZX, odpowiednio: prawidłowe, mrożone i przegrzane

Im większe jest zmętnienie płynu wyrażone liczbą określającą stopień zmętnienia, tym większa ilość cząstek w analizowanej zawieszynie. Badania przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 13503-2. Wyniki porównano z wynikami dla wody destylowanej;

e. badania odczynu w pH-metrze SensION 1 (Hach) zaopatrzone w szklaną elektrodę do zawiesin.

Pomiar prowadzono do ustabilizowania się wartości. Wszystkie badania przeprowadzono w temperaturze 20°C.

Na fot. 2 przedstawiono wygląd badanych spoiw uzyskany w określonych warunkach ich przechowywania.



Rys. 3. Wyniki lepkości badanych spoiw odlewniczych: a) LUDOX AM b) W640ZX

3. Wyniki i dyskusja

Ocena wizualna badanych spoiw była pierwszym etapem eksperymentalnym. W przypadku spoiwa LUDOX AM trudno było odróżnić spoiwo prawidłowe (odpowiednie do wykorzystania) od przegrzanego. Analogicznie było w przypadku spoiwa W640 ZX, z uwagi na jego mlecznobiałą barwę i brak transparentności. W obu przypadkach wymrozenie spoiwa spowodowało jego częściowe zestalenie, co praktycznie eliminuje je z zastosowania w procesie odlewniczym. Tym samym spoiwo przechowywane i przewożone w zbyt niskiej temperaturze jest łatwe do rozróżnienia. W dalszym procesie nie badano spoiw mrożonych.

Na rys. 3 przedstawiono wyniki badania lepkości dynamicznej spoiw. Prawidłowe, tzn. odpowiednie z aplikacyjnego punktu widzenia spoiwo LUDOX AM (krzywa czarna) cechuje się niewielkim efektem dylatacyjnym, czyli jego lepkość nieznacznie rośnie wraz ze zwiększeniem szybkości ścinania. Zmiana mieści się jednak w zakresie błędów pomiarowych, stąd równie dobrze można uznać, iż mamy do czynienia z cieczą newtonowską. Wygrzanie spoiwa powoduje zmianę charakteru reologicznego i mamy do czynienia z płynem rozrzedzanym ścinaniem. Początkowa lepkość spoiwa jest większa i wynosi 0,016 Pa·s, natomiast począwszy od szybkości ścinania 2,5 1/s jest niemal dwukrotnie mniejsza, niż nieprzegrzanego spoiwa LUDOX AM. Warto również zauważyć, iż w przypadku przegrzanego spoiwa struktura wewnętrzna zniszczona ścinaniem ulega całkowitemu odbudowaniu. Badanie lepkości dynamicznej pozwala odróżnić dobre spoiwo LUDOX AM na bazie krzemionki koloidalnej od złego.

Spoivo Imerys cechuje się odmiennymi właściwościami niż LUDOX AM. Niezależnie od jego stanu mamy do czynienia z płynem pseudoplastycznym rozrzedzanym ścinaniem. Efekt ten jest bardziej widoczny dla spoiwa przegrzanego, gdzie lepkość zmienia się w zakresie od 0,11 do 0,76 Pa·s i jest ona 2–4 razy większa od spoiwa właściwego.

Spoivo	Napięcie powierzchniowe [mN/m]	Mętność [NTU]
Ludox AM	73,55	42,4
Ludox AM przegrzany (65°C - 24 h, 80°C - 1 h)	72,03	47,8
Imerys W640 ZX	73,34	888
Imerys W640 ZX przegrzany (65°C - 24 h, 80°C - 1 h)	77,53	862
Woda destylowana	72,82	1

Tab. 1. Wyniki napięcia powierzchniowego oraz mętności badanych spoiw

Spoivo	pH
Ludox AM	9,62
Ludox AM przegrzany (65°C - 24 h, 80°C - 1 h)	9,31
Imerys W640 ZX	8,04
Imerys W640 ZX przegrzany (65°C - 24 h, 80°C - 1 h)	8,46

Tab. 2. Wyniki odczynu badanych spoiw

Z powyższego widać, że badanie lepkości dynamicznej w viskozymetrze lub reometrze jest cennym narzędziem analitycznym pozwalającym na odróżnienie wadliwego spoiwa odlewniczego od dobrego.

Kolejnymi narzędziami badawczymi były pomiary mętności oraz napięcia powierzchniowego. Cieczą referencyjną była woda destylowana, której mętność wynosi 1 NTU (jednostka zmętnienia), zaś napięcie powierzchniowe wynosiło 72,82 mN/m.

Uzyskane wyniki przedstawiono w tab. 1. Uzyskane wartości są średnimi z pięciu pomiarów. Napięcie powierzchniowe badanych spoiw było podobne, za wyjątkiem przegrzanego Imerysu zbliżone do napięcia powierzchniowego wody destylowanej. Różnica 4–5 mN/m dla przegrzanego W640 ZX jest widoczna, jednak nie na tyle duża, aby z całą pewnością ocenić że mamy do czynienia ze spoiwem przegrzonym.

Podobnie jest w przypadku badania zmętnienia. W przypadku spoiwa IMERYS różnica 26 NTU stanowiąca ok. 3% jest widoczna lecz niewystarczająca. Z kolei dla spoiwa LUDOX różnica pomiędzy dobrym spoiwem, a przegrzonym wynosi 5,4 NTU, czyli powyżej 10%. Daje to podstawy do wstępnego stwierdzenia wadliwości spoiwa. Z powyższego wynika, iż sam pomiar zmętnienia nie jest decydujący.

Podobnie było w przypadku pomiarów odczynu. Wyniki przedstawiono w tab. 2.

Różnice odczynu pomiędzy spoiwami dobrymi i przegrzonymi są nieduże i wynoszą 0,31–0,42. Są to wartości, które nie pozwalają na jednoznaczną ocenę przydatności oraz ewentualnej wady danego spoiwa w procesie odlewniczym.

4. Podsumowanie

W artykule przedstawiono metodykę rozróżniania wadliwych spoiw odlewniczych na przykładzie spoiwa zawierającego krzemionkę koloidalną (Ludox AM) oraz nano tlenek glinu (Imerys W640 ZX).

Do stwierdzenia, czy spoiwo zostało wymrożone, bądź zbyt długo przebywało w zbyt niskiej temperaturze, wystarczy ocena wizualna. Tego typu zdefektowany polimer ulega częściowemu zesłaniu. Tym samym jest to materiał całkowicie nieprzydatny w przemyśle.

Ocena, czy dane spoiwo zostało przegrzane w transporcie lub na skutek przechowywania w podwyższonych temperaturach (np. latem), powinna zostać przeprowadzona w oparciu o badania reologiczne, tj. zmian lepkości w funkcji szybkości ścinania metodą cylindrów współosiowych. Jest to metoda szybka i wymagająca niewielkiej ilości płynu. Potwierdzono skuteczność oraz wykazano różnice pomiędzy dobrymi a przegrzonymi spoiwami odlewniczymi.

Z kolei wykorzystanie badań napięcia powierzchniowego, mętności i odczynu, nie pozwala na jednoznaczną ocenę przegrzania spoiwa odlewniczego. Tym samym tego typu badania są niewystarczające i mogą być jedynie przeprowadzone jako analizy dodatkowe.

Podziękowanie

Artykuł powstał w ramach subwencji realizowanej na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej (nr 504/04449/1090/44.000000). ■

- 1 R. Haratym, R. Biernacki, D. Mysza, D., *Ekologiczne wytwarzanie dokładnych odlewów w formach ceramicznych*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2008.
- 2 J. J. Sobczak, *Odlewnictwo w rozwoju cywilizacji*, Instytut Odlewnictwa, Kraków 2011.
- 3 R. Haratym, *Procesy odlewania precyzyjnego formy ceramicznej*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1997.
- 4 P. Wiśniewski, R. Sitek, A. Towarek, E. Choińska, D. Moszczyńska, J. Mizera, *Molding Binder Influence on the Porosity and Gas Permeability of Ceramic Casting Molds*, *Materials* 2020, 13, p. 2735, DOI:10.3390/ma13122735.
- 5 J. Ferenc, J. Michalski, H. Matysiak, K. Sikorski, K. J. Kurzydłowski, *The influence of alumina powder on the rheological properties of zircon/silica slurries for investment casting of moulds*, *Proc Inst Mech Eng Part B J Eng Manuf* 2009, 223, pp.1417–1421.
- 6 J. Tomasiak, R. Haratym, R. Biernacki, *Investment casting or powder metallurgy – The ecological aspect*, *Arch. Foundry Eng.* 2009, 9, pp. 165–168.
- 7 S. Rządkosz, M. Kranc, A. Garbacz-Klempka, J. Kozana, M. Piękoś, *Technologia wytapianych modeli w zastosowaniu dla stopów miedzi*, *Archives of Foundry Engineering*, tom 13, 2013, ss. 143–148.
- 8 K. Kwapiszewska, *Właściwości technologiczne ceramicznych mas formierskich oraz form ceramicznych na osnowie korundowej i wodnego spoiwa na bazie nano tlenku glinu*, praca magisterska, Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, Warszawa 2012.
- 9 H. Matysiak, J. Ferenc, J. Michalski, Z. Lipiński, G. Jakubowicz, K. J. Kurzydłowski, *Porowatość i wytrzymałość form ceramicznych wykorzystywanych w procesie odlewania precyzyjnego metodą Bridgmana*, *Inżynieria Materiałowa*, t. 32, Nr 1, 2011, ss. 17–21.
- 10 M. Małek, P. Wiśniewski, J. Szymańska, J. Mizera, K. J. Kurzydłowski, *Technological Properties of Ceramic Slurries Based on Silicon Carbide with Poly (vinyl alcohol) Addition for Shell Moulds Fabrication in Precision Casting Process*, *Acta Phys. Pol. A* 2016, 129, pp. 528–530.
- 11 J. Ferenc, H. Matysiak, K. J. Kurzydłowski, *Organic Viscosity Modifiers for Controlling Rheology of Ceramic Slurries Used in the Investment Casting*, *Adv. Sci. Technol.* 2010, 70, pp. 102–107.
- 12 M. Małek, P. Wiśniewski, H. Matysiak, M. Zagórska, K. J. Kurzydłowski, *Technological properties of SiC-based ceramic slurries for manufacturing investment casting shell mould*, *Arch. Met. Mater.* 2014, 59, pp. 1059–1062.
- 13 S. Amira, D. Dube, R. Treamblay, *Method to determine hot permeability and strength of ceramic shell moulds*, *J. Mater. Process. Technol.* 2011, 211, pp. 1336–1340.
- 14 K. Lee, S. Blackburn, S. T. Welch, *Adhesion tension force between mould and pattern wax in investment castings*, *Journal of Materials Processing Tech*, Vol. 225, 2015, pp. 369–374.
- 15 S. Jones, C. Yuan, *Advances in shell moulding for investment casting*, *J. Mater. Process. Technol.* 2003, 135, pp. 258–265.
- 16 P. Wiśniewski, *Rola odlewnictwa precyzyjnego w inżynierii materiałowej*, „Szkło i Ceramika” nr 3 2022, ss. 30–37.
- 17 P. Wiśniewski, R. Sitek, M. K. Koralkin, W. L. Sychalski, D. Moszczyńska, J. Mizera, *Badania procesu studzenia próbek ceramicznych form odlewniczych z zastosowaniem kamery termowizyjnej*, *Materiały Ceramiczne*, 69, 2, 2017, ss. 146–153.
- 18 P. Wiśniewski, *Polymer Binders of Ceramic Nanoparticles for Precision Casting of Nickel-Based Superalloys*, *Nanomaterials* 2021, 11 (7), p. 1714, <https://doi.org/10.3390/nano11071714>.
- 19 J. Nowicki, *Badanie właściwości mas lejnych oraz form ceramicznych na bazie SiC*, dyplomowa praca magisterska, Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, Warszawa 2018.
- 20 S. Pattnaik, D. B. Karunakar, P. K. Jha, *Developments in investment casting process – A review*, *J. Mater. Process. Technol.* 2012, 212, pp. 2332–2348.
- 21 P. Wiśniewski, *Evaluating silicon carbide-based slurries and molds for the manufacture of aircraft turbine components*, *Crystals* 2020, 10, p. 433.
- 22 C. Frueh, D. R. Poirier, M. C. Maguire, *The effect of silica-containing binders on the titanium/face coat*.
- 23 S. Olhero, J. M. Ferreira, *Influence of particle size distribution on rheology and particle packing of silica-based suspensions*, *Powder Technol* 2004; 139, pp. 69–75, DOI:10.1016/j.powtec.2003.10.004.
- 24 P. Wiśniewski, R. Sitek, A. Towarek, E. Chońska, D. Moszczyńska, J. Mizera, *Molding Binder Influence on the Porosity and Gas Permeability of Ceramic Casting Molds*, *Materials* 2020, 13 (12), p. 2735, <https://doi.org/10.3390/ma13122735>.
- 25 K. Żaba, S. Puchlerska, M. Książek, R. Sitek, P. Wiśniewski, J. Mizera, *Investigations of Model Multilayer Ceramic Casting Molds in a Raw State by Nondestructive Methods*, *Materials* 2021, 14 (24), p. 7761, <https://doi.org/10.3390/ma14247761>.
- 26 D. Kong, H. Yang, Y. Yang, S. Wei, J. Wang, *De-stabilization mechanism and in situ solidification of alumina slurry dispersed in silica sol*, *J Mater Process Technol* 2007, 182, pp. 489–497, DOI:10.1016/j.jmatprotec.2006.09.008.
- 27 Y. Fukada, P. S. Nicholson, *The role of Si-O species in the colloidal stability of silicon-containing ceramic powders*, *J. Eur. Ceram. Soc.* 2004, 24, pp. 17–23, DOI:10.1016/S0955-2219(03)00124-9.
- 28 P. Wiśniewski, M. Małek, J. Mizera, K. J. Kurzydłowski, *Effect of adding water-based binders on the technological properties of ceramic slurries based on silicon carbide*, *Mater. Technol.* 2017, 51, pp. 225–227.

Dr inż. Paweł Wiśniewski

Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej



Zdjęcie: archiwum autora

Pracownik Zakładu Projektowania Materiałów Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej. Swoją aktywność zawodową koncentruje na zagadnieniach związanych z różnymi technikami formowania materiałów, takich jak odlewnictwo precyzyjne, zastosowanie dodatków polimerowych do materiałów ceramicznych, projektowanie, otrzymywanie i charakteryzacja ceramicznych materiałów gęstych, porowatych i kompozytowych do różnych zastosowań technicznych, oraz nanotechnologia i eksploatacja złóż gazu łupkowego.

pawel.wisniewski@pw.edu.pl