

# Szanowni Państwo

## Profesorowie, Doktorzy i Doktoranci!



Zdjęcie: pixabay

Na łamach kwartalnika „Szkło i Ceramika” publikowane są artykuły naukowe tematycznie związane z zagadnieniami odnoszącymi się do szkła i ceramiki w zakresie 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](mailto:sekretarz@szklo-ceramika.pl)

Szczegółowe wytyczne dotyczące tekstów naukowych znajdują się na stronie [www.szklo-ceramika.pl](http://www.szklo-ceramika.pl) w zakładce „Dla autorów”.



## System odlewniczy korund/nano $Al_2O_3$ . Część 1: właściwości surowców formierskich

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

### Słowa kluczowe

korund, nano  $Al_2O_3$ , odlewanie precyzyjne, proszek, spoiwo

### Keywords

corundum, nano  $Al_2O_3$ , investment casting, powder, binder

### Streszczenie

W artykule przedstawiono wyniki badań proszku korundowego oraz spoiwa formierskiego zawierającego nanometryczny  $Al_2O_3$  (Evonik) o średnicy 16 nm. W ramach prac badano m.in. morfologię SEM proszku, TEM spoiwa, skład chemiczny, wielkość cząstek oraz potencjał zeta. Dodatkowo spoiwo scharakteryzowano gęstością, pH, zawartością fazy stałej, parametrami sterologicznymi oraz lepkością względną. Stwierdzono, że zastosowanie obu tych surowców jako nowego systemu formierskiego jest perspektywiczne z uwagi na zgodność chemiczną oraz właściwości.

### Summary

#### The defect evaluation of foundry binders

The paper presents the results of investigation on corundum powder and molding binder containing nanometric  $Al_2O_3$  (Evonik) with the diameter of 16 nm. Powder SEM morphology, binder TEM morphology, chemical composition, particle size and zeta potential have been studied. The binder was also characterized by density, pH, solid phase content, sterological parameters and relative viscosity. It was found that the use of both of these raw materials as a new molding system is prospective due to chemical compatibility and their properties.

## 1. Wstęp

Materiały ceramiczne szeroko wykorzystuje się w różnych dziedzinach przemysłu. Stosowane są przede wszystkim w lotnictwie do wytwarzania form odlewniczych. Formy ceramiczne są podstawą do wykonania odlewów części lotniczych przy wykorzystaniu metody odlewania precyzyjnego techniką Bridgmana<sup>1-4</sup>.

Formy ceramiczne zbudowane są z masy formierskiej, której podstawowymi składnikami są: spoiwo, proszki ceramiczne oraz materiały pomocnicze. Spoiwo jest substancją, której zadaniem jest spełnienie funkcji wiążących. Wybór spoiwa decyduje o właściwościach całej formy ceramicznej takich jak wytrzymałość mechaniczna, żaroodporność, dokładność wymiarowa.

Najważniejszą właściwością, na którą ma wpływ dobór spoiwa, jest gładkość powierzchni formy stykającej się z odlewającym elementem. Do niedawna stosowane były spoiwa na bazie alkooholu oraz wody z dodatkiem wypełniacza w postaci proszku ceramicznego. Najszersze zastosowanie ma wodne spoiwo na bazie krzemionki koloidalnej<sup>5-8</sup>.

Proszki ceramiczne stosowane są jako składniki masy ceramicznej oraz materiały na osnowę (tzw. posypki). W zależności od ich wykorzystania mogą być takie same, ale można też zastosować różne rodzaje pod względem składu chemicznego oraz wielkości cząstek. Od ich kombinacji zależą właściwości formy odlewniczej. Odpowiednio dobrane proszki wpływają na odporność na działanie wysokich temperatur oraz interakcje tlenków metali na warstwę formy w podwyższonej temperaturze. Charakteryzują się małą rozszerzalnością cieplną oraz brakiem występowania przemian polimorficznych. Do najszerzej stosowanych proszków ceramicznych zaliczyć można korund, cyrkon, glinokrzemiany oraz mulit<sup>1-3,7,8</sup>.

Do materiałów pomocniczych zaliczyć można środki antypienne, zwilżające, stabilizujące pH oraz modyfikatory reologii. Dodawane są do mas formierskich w celu otrzymania założonych właściwości form ceramicznych bądź ich modyfikacji w procesie formowania<sup>7,9,10</sup>.

Formy odlewnicze ze względu na swoje zastosowanie muszą charakteryzować się wieloma specyficznymi cechami materiałowymi<sup>11</sup>. Najważniejsze są właściwości pierwszej warstwy formy ceramicznej ze względu na jej bezpośredni kontakt z krzepnącym stopem. Powłoka ta powinna charakteryzować się:

- brakiem reaktywności z odlewającym materiałem,
- czystością chemiczną,
- żaroodpornością,
- zapewnieniem wysokiej jakości odlewu,
- niskim kosztem.

Warstwy konstrukcyjne, tzw. „back up”, zapewniają odpowiednie właściwości całej formie ceramicznej, dlatego muszą mieć:

- wytrzymałość mechaniczną,
- gazoprzepuszczalność,
- odporność na pęcznienie,
- wysoką przewodność cieplną,
- dobrą wybijałość odlewu z formy,
- niski koszt<sup>12-15</sup>.

Forma ceramiczna budowana jest na modelu woskowym danego elementu. Cały proces polega na nałożeniu na model określonej liczby warstw, zazwyczaj od pięciu do kilkunastu. Liczba warstw zależy od wymaganej wytrzymałości formy oraz od rodzaju odlewanej materiału. W przypadku odlewania detali monokrystalicznych wymagana jest większa liczba warstw formy niż dla form, w których odlewane są elementy polikrystaliczne. Pierwszą warstwę wytwarza się na oczyszczonym i odtłuszczonym modelu woskowym poprzez zanurzenie go w odpowiedniej mieszance formierskiej<sup>16-17</sup>. Wymagane jest homogeniczne pokrycie powierzchni modelu. Po ocieknięciu nadmiaru masy zestaw modelowy obsypywany jest proszkiem ceramicznym, tzw. posypką, zazwyczaj przy zastosowaniu odpowiednich maszyn. Uzyskana w ten sposób powłoka jest sucha i utwardzana. Kolejne warstwy nakładane są analogicznie, aż do uzyskania określonej grubości i wytrzymałości formy ceramicznej. Końcowymi etapami są procesy obróbki termicznej formy, czyli suszenie, wytopienie wosku oraz wypalanie<sup>18</sup>. Na części silników lotniczych, takich jak łopaty wirników, kierownic wieńca dyszowego czy uszczelniacze, stosuje się nadstopowy nikiel i kobalt. Podczas odlewania ciekły metal pozostaje przez dłuższy czas w bezpośrednim kontakcie z formą ceramiczną, co może prowadzić do wystąpienia bezpośredniej lub pośredniej reakcji pomiędzy stopem a składnikami pierwszej warstwy formy. Może to być przyczyną powstawania wad, które obniżą właściwości eksploatacyjne elementu, lub całkowicie go zdyskwalifikują.

Niektóre tlenki (głównie  $\text{SiO}_2$ ) wchodzące w skład formy ceramicznej reagują w wysokiej temperaturze z ciekłym metalem. Skutkiem zachodzenia takich reakcji w trakcie odlewania jest utlenienie reaktywnych metali będących składnikami stopu.  $\text{SiO}_2$  zawarty w postaci koloidalnej w dotychczas stosowanych spoiwach utlenia w wysokiej temperaturze reaktywne metale, np. Hf. Jest to niekorzystne zjawisko, ponieważ w ten sposób zostają obniżone właściwości odlewów, co może doprowadzić do ich zniszczenia.

Tym samym zasadne jest poszukiwanie i zastosowanie innych materiałów. Korzystne jest zastosowanie korundu, tlenku cyrkonu czy tlenek itru<sup>19-22</sup>. Najpowszechniejszym i stosunkowo niedrogim rozwiązaniem jest tlenek glinu, który nie wchodzi w reakcję ze składnikami ciekłego stopu, co wynika ze stabilności tlenków. Tlenki oparte na krzemie wykazują mniejszą stabilność termiczną niż tlenek glinu. Dodatkowo tlenki Al, Zr, Y są najmniej reaktywnymi tlenkami możliwymi do wykorzystania jako osnowa form ceramicznych.

System formierski – mikrometryczny proszek  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – nano  $\text{Al}_2\text{O}_3$  w spoiwie polimerowym – jest logicznym, acz dotąd niestosowanym rozwiązaniem. Z uwagi na nowość, niezbędne jest zbadanie właściwości proszku oraz wodnego spoiwa na bazie nanotlenku glinu.

## 2. Część eksperymentalna

Celem prac było opracowanie doświadczalnego systemu formierskiego na bazie tlenku glinu jako materiału na pierwszą warstwę formy odlewniczej przeznaczonej do otrzymania odlewów z nadstopów niklu. Zastosowanymi materiałami były:

- spoiwo W640 ZX (Evonik, Niemcy) zawierające nanometryczny tlenek glinu;
- mikrometryczny tlenek glinu firmy Treibacher (Austria).

### SPOIWO

#### a. Morfologia

Badania morfologii spoiwa wykonano w wysokorozdzielczym transmisyjnym mikroskopie elektronowym JEOL JEM 3010, który wyposażony jest w skaningowy system tworzenia obrazu. Podczas badania maksymalne napięcie przyspieszające elektrony wiązki wynosiło 120 kV.

#### b. Ilościowa analiza obrazu

Obrazy proszku tlenku glinu zawartego w spoiwie Evonik uzyskane podczas obserwacji mikroskopowych TEM poddano komputerowej analizie przy wykorzystaniu programu Micrometer, który pozwolił na wyznaczenie metodami planimetrycznymi lokalnych parametrów. Do ilościowego opisu cząstek proszków wybrano następujące parametry opisujące kształt i wielkość cząstek:

- pole przekroju ( $A$ ),
- średnica ekwiwalentna ( $d_2$ ), średnica koła o tej samej powierzchni co powierzchnia analizowanej cząstki,
- maksymalna cięciwa ( $d_{max}$ ), maksymalny rzut cząstki,
- obwód cząstki ( $p$ ),
- współczynniki kształtu ( $d_{max}/d_2$ ,  $p/\Pi d_2$ ).

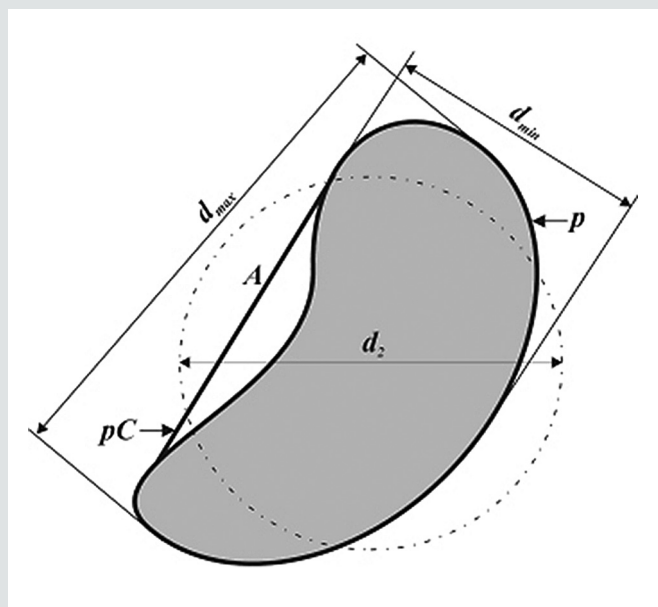
Ilustrację graficzną wymienionych parametrów pokazano na rys. 1.

#### c. Odczyn

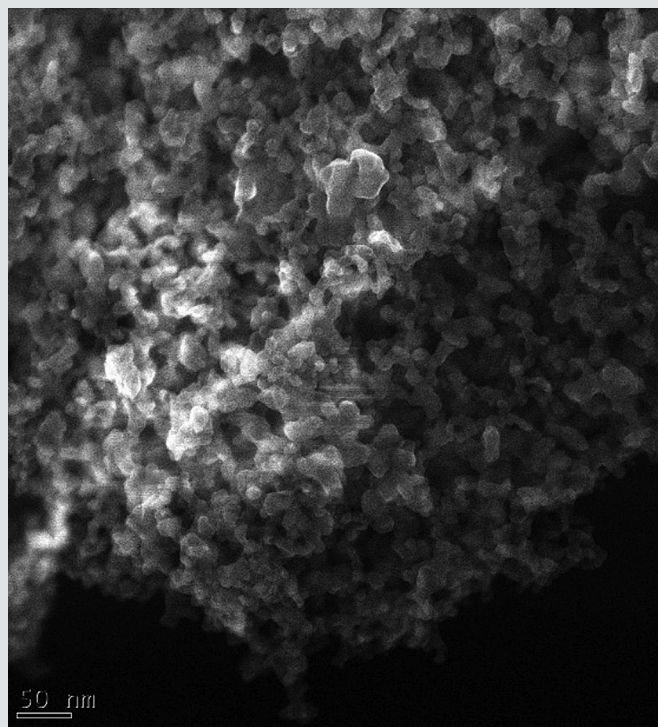
Badanie pH spoiwa Evonik wykonano za pomocą przenośnego pH-metru Sension1 (Hach) metodą potencjometryczną. Wyposażony jest on w sondę pomiarową – szklaną elektrodę, która dokonuje pomiaru na podstawie aktywności otaczających ją jonów hydroniowych.

#### d. Gęstość

Badanie gęstości spoiwa Evonik wykonano z uwzględnieniem



Rys. 1. Graficzna interpretacja parametrów opisujących kształt i wielkość cząstek



Rys. 2. Obraz cząstek nanometrycznego proszku  $\text{Al}_2\text{O}_3$  w spoiwie Evonik

podstawowej zależności gęstości materiału od jego masy i objętości. W związku z tym dla zadanej objętości spoiwa  $V=10 \text{ cm}^3$  dokonano pomiaru masy.

#### e. Zawartość fazy stałej

Udział fazy stałej (nano  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) określono w suszarce laboratoryjnej w temperaturze  $60^\circ\text{C}$ . Odważoną próbkę suszono do stałej masy.

#### f. Lepkość względna

Lepkość spoiwa Evonik zbadano przy użyciu czerpalnego kubka Zahn'a nr 4, co oznacza, że ma on zastosowanie do pomiarów mieszanin i lepkich płynów. Rozmiar dyszy kubka wynosi

0,68 cala (1,72 cm). Pomiar wykonano poprzez zanurzenie kubka w cieczy i zmierzenie czasu wypływu spoiwa do momentu przerwania ciągłości strumienia.

#### g. Potencjał elektrokinetyczny (zeta)

Potencjał Zeta spoiwa Evonik i proszku tlenku glinu zmierzono za pomocą urządzenia Malvern Zetasizer 3000. W trakcie badania mierzono pH roztworów za pomocą pehametru. Przygotowywano do badania roztwory o określonym pH wstrzykiwano w celę pomiarową tak, aby nie dostały się do niej pęcherzyki powietrza. Następnie pięciokrotnie wykonano pomiar potencjału zeta badanego roztworu. Poprzez uśrednienie pomiarów dla każdego pH (w zakresie 2–12) sporządzono wykres zależności potencjału zeta od wartości pH. Wyznaczono punkt izoelektryczny (IEP).

#### h. FTIR

Analizę grup funkcyjnych w spoiwie Evonik przeprowadzono przy zastosowaniu spektroskopii w podczerwieni techniką transformaty Fouriera. Próbkę przebadano w spektrometrze BIO RAD FTIR FTS-165 z wbudowanym detektorem i regulowaną przesłoną. Aparat umożliwia analizę związków w zakresie liczby falowej:  $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$  i rozdzielczości w przedziale  $0,5\text{--}32 \text{ cm}^{-1}$ .

#### i. Analiza termiczna

Analiza termiczna spoiwa na bazie nanometrycznego tlenku glinu została przeprowadzona w analizatorze termicznym Netzsch STA 449C. Wykonano badanie różnicowej analizy termicznej (DTA), która odwzorowuje reakcje endotermiczne i egzotermiczne zachodzące w próbce w trakcie jej ogrzewania oraz badanie termogravimetryczne (TG), które odwzorowuje zmiany masy próbki w funkcji temperatury. Próbkę badano w zakresie  $20\text{--}1500^\circ\text{C}$ , w atmosferze. Szybkość ogrzewania wynosiła  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

## PROSZEK

#### a. Morfologia

Badania morfologii proszku wykonano w skaningowym mikroskopie elektronowym Hitachi SU-70. Napięcie przyspieszające wynosiło 3 kV, zaś odległość robocza 7,5 mm. Próbkę obserwowano w kontraście elektronów wtórnych (SE i SE-LA5).

#### b. Skład chemiczny

Badanie składu chemicznego proszku korundowego  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wykonano we fluorescencyjnym spektrometrze rentgenowskim Bruker S4 Explorer z dyspersją długości fali (WDXRF). Spektrometr wyposażony był w lampę rentgenowską z anodą miedzią, filtry Cu, Pb i Al, kolimatory  $0,23^\circ$ ,  $0,46^\circ$ ,  $1^\circ$  oraz  $2^\circ$ , kryształy LiF200, Ge, PET oraz XS-55.

#### c. Skład fazowy

Do badania składu fazowego wykorzystano proszkowy dyfraktometr rentgenowski Philips PW 1830. Urządzenie wyposażone jest w lampę rentgenowską z anodą miedzią ( $\text{Cu}\alpha = 1,5406\text{\AA}$ ), filtr niklowy, goniometr X-Pert z niezależnymi ruchami teta-2 teta i monochromator grafitowy na wiązce dyfrakcyjnej. W wykonanej analizie zakres kątowy  $2\theta$  wynosił  $20\text{--}120^\circ$ . Po przeprowadzonym badaniu otrzymano dyfraktogramy przedstawiające zależność intensywności natężenia promieniowania X w funkcji kąta  $2\theta$ . Identyfikacji faz dokonano przy użyciu komputerowej bazy danych DHN Powder Diffraction System, w której porównano widma wzorcowe z widmami doświadczalnymi.

#### d. Wielkość i rozkład wielkości cząstek

Pomiar rozkładu wielkości cząstek proszku tlenku glinu przeprowadzono przy użyciu analizatora wielkości cząstek firmy HORIBA LA-950 (Japan). Wielkość i rozkład wielkości cząstek badano metodą dyfrakcji laserowej.

### 3. Wyniki i dyskusja

#### a. SPOIWO

W tab. 1 przedstawiono podstawowe właściwości spoiwa Evonik.

Badane spoiwo ma odczyn obojętny, co wyróżnia je spośród typowych spoiw na bazie krzemionki koloidalnej, których odczyn jest zazwyczaj silnie alkaliczny bądź kwaśny. Zawartość ciała stałego w spoiwie wynosi 40% wag. Typowe wartości ciała stałego dla komercyjnych spoiw na bazie krzemionki koloidalnej to 20–40%. Lepkość względna mierzona kubkiem wypluwowym Zahna nr 4 wynosi 7,35 s i jest większa od lepkości względnej wody (5,83 s). Niska lepkość spoiw zapewnia łatwość dyspergowania w nich cząstek proszków osnów ceramicznych. Gęstość spoiwa wynosi 1,43 g/cm<sup>3</sup> i jest wyższa od gęstości typowych spoiw na bazie krzemionki koloidalnej<sup>23–25</sup>.

Wyniki obserwacji morfologii spoiwa oraz wyników komputerowej analizy obrazów przedstawiono na rys. 2 (morfologia SEM) oraz w tab. 2.

Na podstawie przeprowadzonych obserwacji nanocząstek tlenków glinu będących osnową spoiwa Evonik, należy stwierdzić, że po odparowaniu rozcieńczalnika (H<sub>2</sub>O) cząstki silnie aglomerują. Ich kształt jest sferyczny, co potwierdzają wyniki ilościowej analizy obrazów mikrostruktur. Średnia wielkość cząstek nanotlenku glinu wynosi 16 nm (rys. 3), co jest typową średnicą nanocząstek ceramicznych w spoiwach na bazie krzemionki koloidalnej (10–20 nm). Rozkład średnic ekwiwalentnych (d<sub>2</sub>) cząstek nanotlenków glinu pokrywa się z typowym rozkładem dla spoiw na bazie krzemionki koloidalnej. Wartość współczynnika CV(x) = 0,34 wyznaczonego dla średnicy d<sub>2</sub> świadczy o dużej jednorodności wielkości cząstek nanotlenków Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Wyniki przeprowadzonej analizy termicznej spoiwa Evonik przedstawiono na rys. 4 w postaci krzywych DTA, DTG i TG. Krzywa DTA charakteryzuje się trzema wyraźnymi pikami egzotermicznymi z maksimum w 100°C, 406°C oraz 1364°C. Pierwsze maksimum odpowiada za odparowanie resztek wody ze spoiwa. Drugie maksimum związane jest z degradacją związków organicznych zawartych w spoiwie poprzez ich wypalenie. Powyżej temperatury 1250°C następuje przemiana w korund (α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Wystąpienie w materiale spoiwa przemiany fazowej to zjawisko niekorzystne w odlewnictwie. Przemianom fazowym zwykle towarzyszą zmiany wymiarowe parametrów sieci, które mogą prowadzić do spękania materiału pierwszej warstwy formy, co skutkuje wystąpieniem wad w wytwarzanym odlewie.

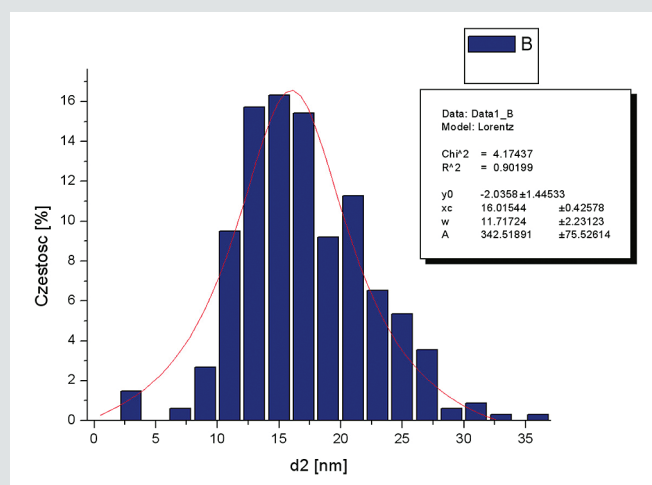
Na podstawie krzywej TG stwierdzono, że przebieg ogrzewania spoiwa jest reakcją trój etapową. Pierwszy etap przebiega do temperatury 280°C z ubytkiem masy 3%. Drugi występuje do temperatury 600°C z ubytkiem masy 4%, natomiast ostatni etap przebiega do temperatury 1250°C z ubytkiem masy 1%. Całkowity ubytek masy wynosi 8%.

Wyniki analizy FTIR spoiwa Evonik przedstawiono na rys. 5. Na otrzymanym widmie można wyróżnić pik występujący ok. 3443 cm<sup>-1</sup> pochodzący od grupy hydroksylowej (OH). To pasmo widoczne jest w widmie tlenku glinu (widmo z katalogu Hum-

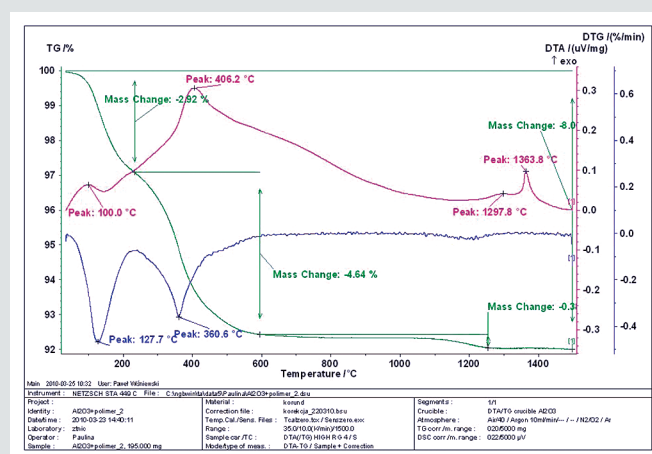
mel-Schlossel) ok. 3450 cm<sup>-1</sup>, a dla widma wodorotlenku glinu Al(OH)<sub>3</sub> (widmo 6295 z katalogu Hummel-Schlossel) ok. 3450–3550 cm<sup>-1</sup>. Otrzymane wyniki wskazują na występowanie słabo uwodnionego tlenku glinu. W widmie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> widoczne są również

Parametr	Wartość
pH	7,31
Lepkość względna	7,35 [s]
Gęstość	1,43 [g/cm <sup>3</sup> ]
Zawartość ciała stałego	40,00 % wag.

Tab. 1. Podstawowe właściwości spoiwa Evonik



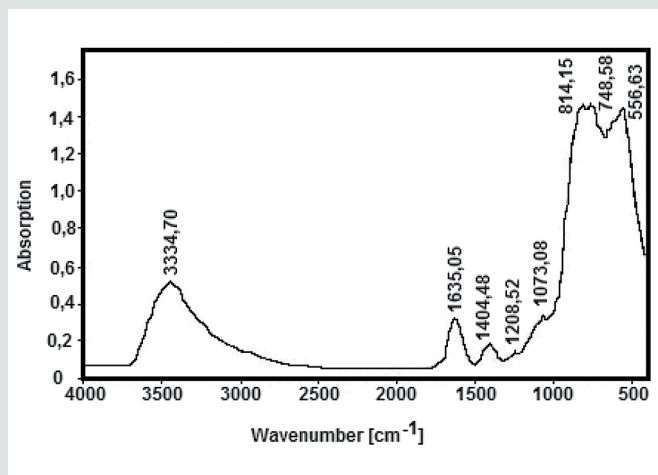
Rys. 3. Rozkład wielkości cząstek nanometrycznego proszku Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w spoiwie Evonik



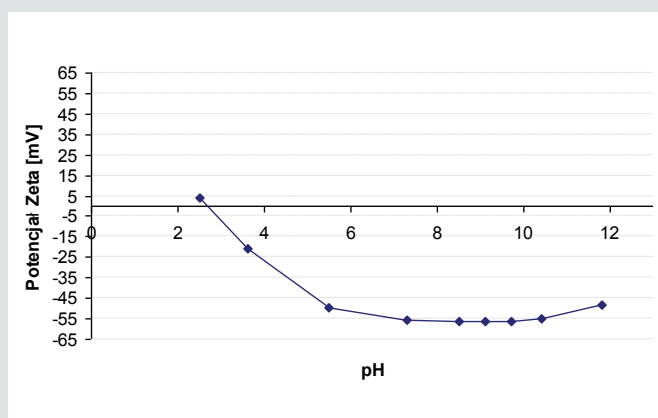
Rys. 4. Krzywe DTA, TG i DTG spoiwa Evonik

Materiał	Parametr	A [nm <sup>2</sup> ]	d <sub>2</sub> [nm]	d <sub>min</sub> [nm]	d <sub>max</sub> [nm]	p [nm]	pC [nm]	d <sub>max</sub> /d <sub>2</sub>	p/Π•d <sub>2</sub>	p/p <sub>c</sub>
Evonik	E(x)	228,22	16,16	14,16	19,98	57,46	55,26	1,23	1,13	1,04
	SD(x)	152,67	5,45	4,83	7,28	20,11	18,97	0,11	0,05	0,02
	CV(x)	0,67	0,34	0,34	0,36	0,35	0,34	0,09	0,04	0,02

Tab. 2. Parametry opisujące kształt i wielkość cząstek badanych proszków ceramicznych w spoiwie Evonik



Rys. 5. Widmo FTIR spoiwa Evonik



Rys. 6. Krzywa potencjału zeta spoiwa Evonik

kolejne piki występujące ok. 814–749 cm<sup>-1</sup> oraz 556 cm<sup>-1</sup>. Widoczne pasmo 1074 cm<sup>-1</sup> obecne jest również w widmie Al(OH)<sub>3</sub> ok. 1050 cm<sup>-1</sup>, wskazuje to na wystąpienie częściowo uwodnionego tlenku glinu. Na rys. 4 widoczne jest również kolejne pasmo absorpcji w 1635 cm<sup>-1</sup>, nieobecne w widmach tlenku i wodorotlenku glinu. Jego pochodzenie powiązane jest z obecnością grupy karboksylowej (anionu COO<sup>-</sup>) od kwasu organicznego.

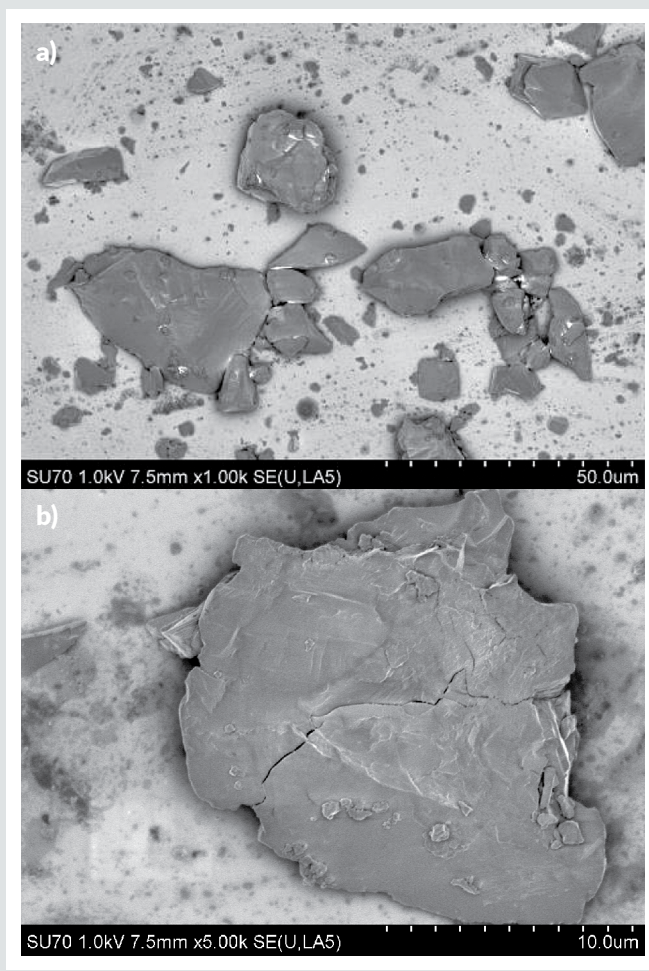
Wynik otrzymanego widma FTIR wskazuje na występowanie częściowo uwodnionego tlenku glinu z niewielką ilością soli kwasu karboksylowego.

Wyniki potencjału zeta spoiwa Evonik przedstawiono na rys. 6. Obszar stabilny potencjału zeta dla spoiwa Evonik znajduje się w obszarze pH od 5,5 do 12. W wymienionym obszarze potencjał zeta jest ujemny, o wartościach nie większych niż -45 [eV]. Brak jest obszaru stabilnego dla dodatnich wartości potencjału zeta. W obszarze pH od 2,5 do 5,5 cząstki spoiwa Evonik znajdują się w stanie niestabilnym. Punkt izoelektryczny dla spoiwa przypada w pH = 2,6.

Typowe mieszanki formierskie na bazie krzemionki koloidalnej używane na pierwszą warstwę w produkcji form utrzymują wartość pH ok. 9. Dla pH=9 spoiwo Evonik znajduje się w obszarze stabilnym, co oznacza, że charakteryzuje się korzystnymi właściwościami dla aplikacji odlewniczych.

**b. Formierski tlenek glinu**

Tlenek glinu jest stosunkowo niedrogim i powszechnie dostępnym materiałem stosowanym nie tylko w odlewnictwie precyzyjnym. Wyniki obserwacji SEM przedstawiono na rys. 7.



Rys. 7. Cząstki proszku Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: a) powiększenie 1000x, b) powiększenie 5000x

Cząstki proszku tlenku glinu mają kształt nieregularny. Charakteryzują się ostrymi krawędziami, co jest efektem procesu ich wytwarzania. Zgodnie z danymi producenta jest to proszek topiony (ang. fused). W technologii tej wsad jest topiony w piecach elektrycznych i odlewany w postaci wlewka. Następnie wlewek kruszy się, mieli i rozfrakcjonowuje do żądanej granulacji proszku. Wielkość cząstek waha się od 2 do 20 μm. Rozkład cząstek Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jest niejednorodny z lokalnymi aglomeratami.

Wyniki przeprowadzonej analizy składu chemicznego proszku tlenku glinu przedstawiono w tab. 3.

Proszek tlenku glinu charakteryzuje się dużą czystością chemiczną wynoszącą 99,5%. Pozostałość stanowią Na<sub>2</sub>O oraz Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

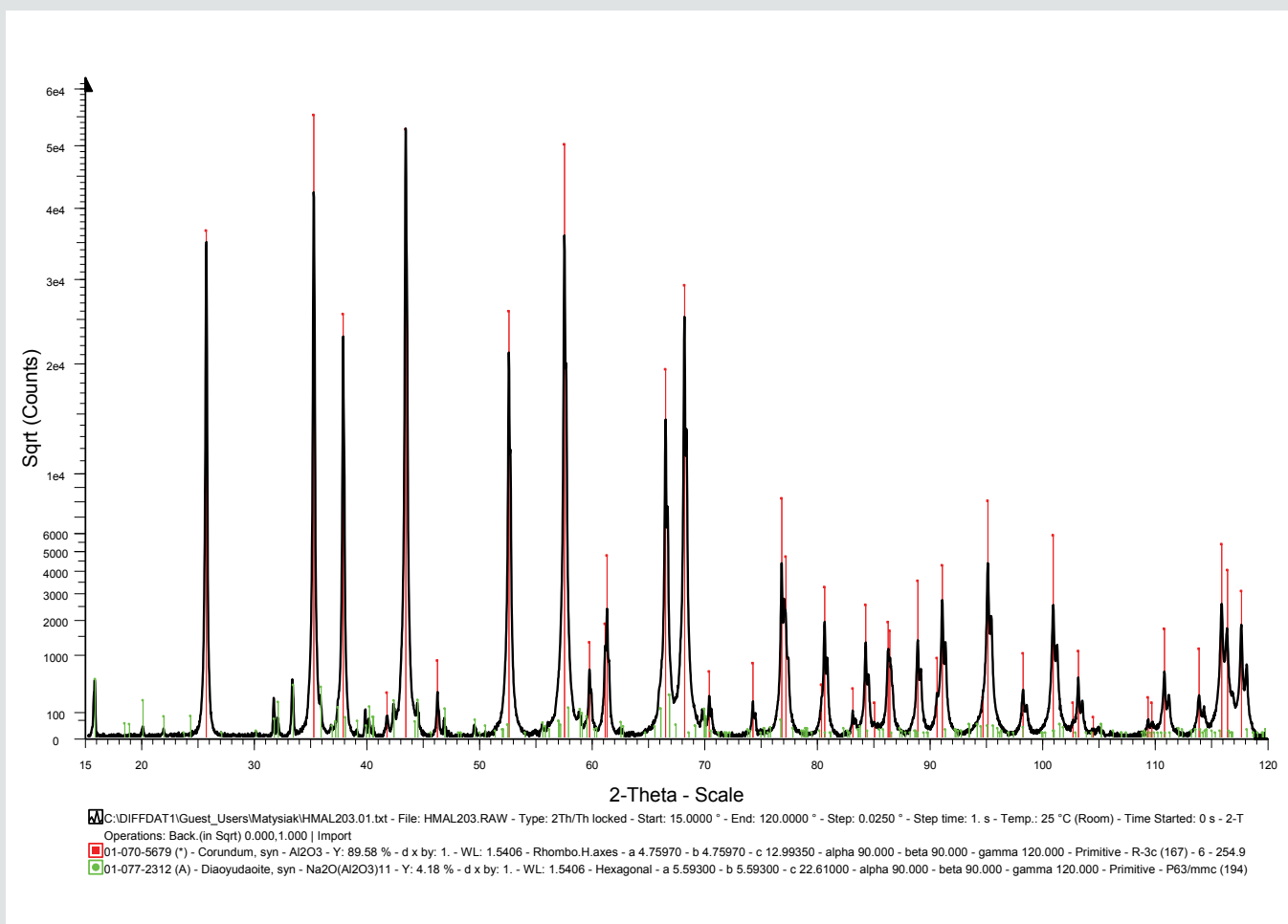
Wyniki przeprowadzonej analizy składu fazowego proszku tlenku glinu przedstawiono w tab. 4 oraz na rys. 8.

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,50%
Na <sub>2</sub> O	0,35%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05%

Tab. 3. Skład chemiczny proszku tlenku glinu

α - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	98,40%
β - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Na <sub>2</sub> O*11Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,60%

Tab. 4. Skład fazowy proszku tlenku glinu

Rys. 8. Widmo składu fazowego proszku Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

W składzie fazowym proszku tlenku glinu wyróżnić można dwie odmiany alotropowe tlenku glinu – alfa oraz beta. Faza alfa stanowi 98,40% całego składu, zaś faza beta, 1,60%.

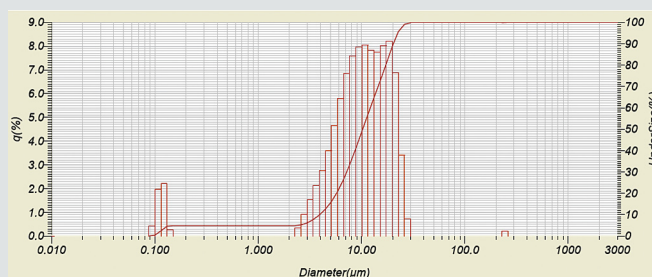
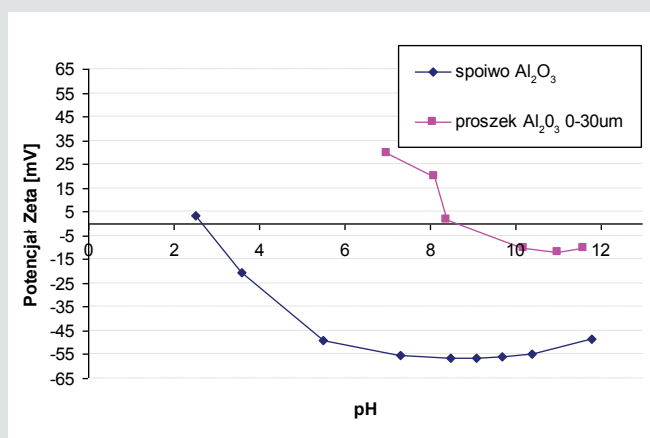
Wyniki rozkładu wielkości cząstek proszku Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> przedstawiono na rys. 9.

Rozkład wielkości cząstek proszku tlenku glinu jest dwumodalny. Średnia średnica cząstek proszku wynosi 11,79 μm, co jest typową wielkością cząstek proszku do zastosowań na pierwszą warstwę (tzw. warstwę przymodelową) w ceramicznych formach odlewniczych przeznaczonych do uzyskiwania detali z nadstopów niklu.

Wyniki potencjału zeta dla proszku tlenku glinu przedstawiono na rys. 10. Krzywą zestawiono z wynikami uzyskanymi dla spoiwa Evonik.

Obszar stabilny potencjału zeta dla proszku Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> znajduje się w obszarze pH od 9,5 do 12. W tym obszarze potencjał zeta jest ujemny o wartościach nie większych niż – 5 [eV]. Dla dodatnich wartości potencjału zeta obszar stabilny znajduje się powyżej pH = 7. Punkt izoelektryczny tlenku glinu przypada dla pH = 8,8.

Analizując wyniki przedstawione na rys. 9, należy stwierdzić, że użycie proszku Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oraz spoiwa Evonik do wytworzenia stabilnej mieszaniny formierskiej jest możliwe wyłącznie w ściśle określonych przedziałach wartości odczynu układu tj. pH = 5–7 oraz powyżej 9,5. Aspekt ten zostanie przedstawiony w części drugiej artykułu.

Rys. 9. Rozkład wielkości cząstek proszku Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Rys. 10. Krzywe potencjału zeta proszku Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oraz spoiwa Evonik

## 4. Podsumowanie

W artykule przedstawiono wyniki badań spoiwa Evonik zawierającego nano  $Al_2O_3$  oraz formierskiego tlenku glinu, które razem mogą tworzyć nowy i interesujący system formierski mogący znaleźć zastosowanie we współczesnym odlewnictwie precyzyjnym.

W wyniku przeprowadzonych badań zaobserwowano, że spoiwo Evonik wykazuje odmienne właściwości od dotychczas stosowanego spoiwa na bazie krzemionki koloidalnej. Wyróżnia się odczynem obojętnym, niższą lepkością zapewniającą łatwość dyspergowania cząstek proszków osnów ceramicznych oraz wyższą gęstością. Ponadto cząstki wykazują zdolność do aglomeracji.

Analiza obecności związków organicznych w spoiwie Evonik doprowadziła do ujawnienia niewielkiej obecności soli kwasu karboksylowego. Spoiwo wykazuje odpowiednią stabilność elektrostatyczną do stosowania na pierwszą warstwę formy ceramicznej.

Proszek  $Al_2O_3$  charakteryzuje się nieregularnym kształtem cząstek oraz ostrymi krawędziami. Wykazuje zdolność do aglomeracji, co świadczy o niejednorodnym rozkładzie wielkości cząstek oraz ich stosunkowo dużych średnicach. Materiał cechuje się dużą czystością chemiczną. Ujawniona została obecność dwóch faz: alfa 98,40% i beta 1,60%.

Na obecnym etapie można stwierdzić, że badane materiały są perspektywiczne jako komponenty mieszanek formierskich do budowy form ceramicznych przeznaczonych do odlewania precyzyjnego części turbin silników lotniczych. Przydatność proszku i spoiwa musi zostać dodatkowo zweryfikowana poprzez otrzymywanie i badania właściwości mas formierskich z udziałem tych surowców oraz właściwości demonstracyjnych form odlewniczych.

## 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, *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 S. Jones, C. Yuan, *Advances in shell moulding for investment casting*, J. Mater. Process. Technol., 2003, 135, pp. 258–265.
- 5 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>
- 6 J. Tomasik, R. Haratym, R. Biernacki, *Investment casting or powder metallurgy – The ecological aspect.*, Arch. Foundry Eng., 2009, 9, pp. 165–168.
- 7 P. Wiśniewski, *Rola odlewnictwa precyzyjnego w inżynierii materiałowej*, „Szkło i Ceramika” 2022, nr 3, ss. 30–37.
- 8 J. L. Lewandowski, *Tworzywa na formy odlewnicze*, Akapit, Kraków 1997.
- 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 2011, vol. 32, 1, pp. 17–21.
- 10 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.
- 11 H. Saridikmen, N. Kuskonmaz, *Properties of ceramic casting molds produced with two different binders*, Ceramic International 2005, 31, pp. 873–878.

- 12 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.
- 13 K. Kwapiszewska, *Badanie mikrostruktury i właściwości technologicznych osnów korundowych i wodnego spoiwa na bazie nano tlenków glinu*, praca inżynierska, Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, Warszawa 2011.
- 14 K. Kwapiszewska, *Właściwości technologiczne ceramicznych mas formierskich oraz form ceramicznych na osnowie korundowej i wodnego spoiwa na bazie nano tlenku glinu*, praca dyplomowa – magisterska, Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, Warszawa 2012.
- 15 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.
- 16 P. Wiśniewski, *Evaluating silicon carbide-based slurries and molds for the manufacture of aircraft turbine components*, Crystals 2020, 10, p. 433.
- 17 K. Lee, S. Blackburn, S. T. Welch, *Adhesion tension force between mould and pattern wax in investment castings*, Journal of Materials Processing Tech. 2015, vol. 225, pp. 369–374.
- 18 *Poradnik Inżyniera, Odlewnictwo*, tom II, Wydawnictwo Naukowo–Techniczne, Warszawa 1986.
- 19 M. Małek, P. Wiśniewski, H. Matysiak, M. Zagórska, K. J. Kurzydłowski, *Technological properties of SiC-based ceramic slurries for manufacturing investment casting shell moulds*, Arch. Met. Mater. 2014, 59, pp. 1059–1062.
- 20 K. Lee, S. Blackburn, S. T. Welch, *Adhesion tension force between mould and pattern wax in investment castings*, Journal of Materials Processing Tech. 2015, vol. 225, pp. 369–374.
- 21 S. Pattnaik, D. B. Karunakar, P. K. Jha, *Developments in investment casting process – A review*, J. Mater. Process. Technol. 2012, 212, pp. 2332–2348.
- 22 C. Frueh, D. R. Poirier, M. C. Maguire, *The effect of silica-containing binders on the titanium/face coat*, Metallurgical and Materials Transactions 1997, vol. 28.
- 23 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 (12), p. 2735. <https://doi.org/10.3390/ma13122735>
- 24 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>
- 25 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, p. 225.

### 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, takimi 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](mailto:pawel.wisniewski@pw.edu.pl)