

Badania powłok ochronnych stosowanych na formy metalowe

Studies of protective coatings used for metal moulds

Joanna Kolczyk¹, Natalia Kaźnica¹, Sylwia Żymankowska-Kumon¹, Łukasz Jamrozowicz¹

¹ AGH Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Odlewnictwa, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska

¹ AGH University of Science and Technology, Faculty of Foundry Engineering, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Poland

E-mail: kolczyk@agh.edu.pl

Received: 3.10.2016. Accepted in revised form: 31.03.2017.

© 2017 Instytut Odlewnictwa. All rights reserved.

DOI: 10.7356/ioid.2017.05

Streszczenie

Metoda odlewania kokilowego opiera się na odlewaniu do metalowych, trwałych form, co pozwala na uzyskanie dużej liczby odlewów o praktycznie identycznych kształtach. W porównaniu z technologią odlewania do form piaskowych ma ona wiele zalet. Tym samym jednak posiada zupełnie inne wymagania dotyczące zarówno warunków wypełniania formy, jak również krzepnięcia metalu. Dlatego istotny wydaje się być dobór odpowiednich powłok ochronnych na formy, które spełnią zadania kontroli poszczególnych procesów, a także ułatwią usuwanie odlewu, czy przedłużą żywotność form metalowych.

W ramach pracy wykonano badania lepkości dynamicznej oraz umownej powłok ochronnych (podkładowych, izolacyjnych i przewodzących ciepło) stosowanych na formy metalowe. Badania prowadzono w temperaturze 25°C. Dokonano również próby oceny ekologiczności stosowanych powłok w temperaturze ich nakładania na formy metalowe (200°C) oraz w temperaturze pracy form (400°C) na podstawie badań chromatograficznych.

Słowa kluczowe: powłoki ochronne, formy metalowe, lepkość dynamiczna, badania chromatograficzne

Abstract

The die casting method is based on casting into permanent metal moulds, which makes it possible to obtain a large amount of casts with practically identical shapes. Compared to the technology of sand mould casting, this method has many advantages. However, it thus faces completely different requirements concerning the conditions of both filling the mould and metal solidification. That is why it seems important to select the appropriate protective coatings applied on the moulds, which provide control over the particular processes as well as facilitate the removal of the cast and prolong the durability of the metal moulds.

The study included investigations of the dynamic and relative viscosity of protective coatings (ground, insulating and thermal conductive) used for metal moulds. The examinations were performed at 25°C. Also, an attempt was made at evaluating the environmental performance of the used coatings at the temperature of their application onto the metal moulds (200°C) as well as the temperature of the moulds' operation (400°C) based on chromatographic tests.

Keywords: protective coatings, metal moulds, dynamic viscosity, chromatographic tests

1. Wprowadzenie

Odlewanie do form metalowych określane jest jako grawitacyjne wypełnianie form o trwałości umożliwiającej wykonanie nawet kilkudziesięciu tysięcy odlewów. Wykorzystywane jest głównie do seryjnego i masowe-

1. Introduction

Casting into metal moulds is described as gravitational filling of moulds with a durability which enables the production of even tens of thousands of casts. It is used mainly for the serial and mass production of casts,

go wytwarzania odlewów, pozwalając na jednoczesne dokładne odtworzenie detali. W przypadku odlewania do form piaskowych może dojść do ich uszkodzenia w trakcie zalewania ciekłym metalem, w konsekwencji powodując wady powierzchniowe odlewów. Zatem, w porównaniu do odlewania do form piaskowych, zaletami odlewania do form metalowych są: większa dokładność wymiarowa odlewów i mniejsza chropowatość powierzchni, możliwość uzyskania drobnoziarnistej struktury odlewów oraz poprawa właściwości fizycznych i chemicznych, ograniczenie pyłów i obiegu masy rdzeniowej oraz wyeliminowanie zużycia masy formierskiej, a co za tym idzie – skrzynek formierskich. Z drugiej strony, technologia odlewania do form metalowych posiada również wady, do których zaliczyć można: większe naprężenia cieplne w odlewach, większą wrażliwość na zmiany wartości parametrów technologicznych procesu odlewania oraz kosztowne przygotowanie technologii.

Zużycie form metalowych można częściowo ograniczyć, stosując powłoki ochronne (powłoki). Zadanie powłok na formy metalowe jest dwojakie. Z jednej strony powłoki zwiększają w sposób istotny trwałość form poprzez ochronę ich powierzchni, smarowanie czy zabezpieczenie przed bezpośrednim cieplnym i chemicznym działaniem ciekłego metalu. Z drugiej zaś strony, jest to zadanie poprawy jakości otrzymywanych odlewów poprzez kontrolę procesu krzepnięcia na skutek możliwości regulacji ilości przekazywanego kokili ciepła przez odlew, wpływanie na strukturę odlewanej stopu oraz uzyskiwanie wysokiej dokładności wymiarowej czy chropowatości [1,2].

Wybór powłoki i sposobu nanoszenia jest niezwykle istotny w całym procesie produkcyjnym, choć najczęściej spotykanymi są powłoki pasywne (ochronne). Nie powodują one zmian w składzie chemicznym powierzchniowej warstwy odlewu przy jednoczesnym jej zabezpieczeniu przed przypaleniami czy wżarciami [3]. Co więcej, powłoki ochronne na formy metalowe charakteryzują się różną przewodnością cieplną, co jest jednym z najważniejszych ich parametrów. Ich prawidłowy wybór i użycie pozwala w pewnym stopniu na regulowanie szybkości odprowadzania ciepła [4]. Stopień izolacji zależy zarówno od właściwości użytego materiału, metody nanoszenia, jak i grubości warstw. Co więcej, należy zwrócić uwagę, że lepkość w zasadniczej mierze wpływa na stopień zagęszczenia warstwy, który z kolei wpływa na właściwości izolacji cieplnej. Zbyt niska zwartość powłoki, czyli niewielki kontakt pomiędzy cząstkami osnowy powłoki ma odzwierciedlenie zarówno w przepuszczalności, jak i właściwościach izolacyjnych [5].

Powłoki nanoszone są na formy metalowe nagrzane do temperatury 160–200°C. Proces nagrzewania zazwyczaj odbywa się w komorach grzewczych. Przed naniesieniem powłoki należy ją ujednostynić, gdyż posiada ona skłonność do sedymentacji (opadania cząstek stałych) oraz dobrze wyczyścić kokilę. Nanoszenie

at the same time ensuring the possibility of a precise detail reconstruction. In the case of casting into sand moulds, the latter are exposed to the risk of damage during the process of hot metal pouring, which in consequence leads to surface defects of the casts. And so, as compared to sand mould castings, the advantages of permanent mould castings are: higher dimensional precision of the casts and lower surface roughness, the possibility to obtain a fine-grained structure of the casts and the improvement of the physical and chemical properties, limitation of dust and core sand circulation as well as elimination of wear of the moulding sand and thus also of the moulding flasks. On the other hand, the permanent mould casting technology also has disadvantages, which include: higher thermal stresses in the castings, higher sensitivity to changes in the values of the technological parameters of the casting process and expensive preparation of the technology.

The wear of metal moulds can be partially limited with the application of protective coatings. On the one hand, the task of the coatings used for metal moulds is to significantly improve the durability of the moulds through the protection of their surface, lubrication or protection from direct thermal and chemical operation of the liquid metal. On the other hand, they improve the quality of the obtained casts by way of controlling the solidification process, owing to the possibility of regulating the amount of the heat transferred to the die by the cast, as well as influencing the structure of the cast alloy and obtaining high dimensional accuracy or roughness [1,2].

The selection of the coating and the manner of its application is very important in the whole production process, although passive (protective) coatings are the most commonly applied ones. The latter do not cause changes in the chemical composition of the surface layer of the cast, at the same time, protecting it from heat marks or metal penetrations [3]. Moreover, protective coatings used on metal moulds are characterized by different thermal conductivity, which is one of their most important parameters. Their appropriate selection and use, to some extent, enables control over the rate of heat removal [4]. The degree of insulation depends on the properties of the used material and the method of application, as well as the thickness of the layers. Also, one should consider that viscosity significantly affects the layer's degree of compaction, which, in turn, affects the properties of the thermal insulation. Insufficient compactness of the coating, that is weak contact between the matrix particles, is reflected in both the permeability and the insulation properties [5].

The coatings are applied onto metal moulds heated to 160–200°C. The heating process usually takes place in heating chambers. Before the coating is applied, it should be unified, as it has the tendency for sedimentation (settling of solid particles), and the permanent mould should be cleaned properly. The application of coatings

powłoki na formy metalowe może odbywać się przez zanurzanie elementów form, malowanie pędzlem, natryskiwanie pistoletem lub opylanie [6–8]. Ze względu na sposób nanoszenia powłok ochronnych ważnym parametrem jest zarówno lepkość powłok, jak i temperatura. Wpływ temperatury jest istotny nie tylko z punktu widzenia łatwości nanoszenia, ale również zachowania odpowiedniej lepkości i gęstości. Zbyt wysoka temperatura może prowadzić nie tylko do zmian lepkości, ale również przyspieszonej biodegradacji, natomiast zbyt niska (poniżej 0°C) do utraty właściwości wiążących na skutek zamarzania wody, która wchodzi w skład spoiwa [5].

Temperatura, w której nakłada się powłokę ochronną (200°C) oraz pracy formy metalowej (400°C) wpływa również na emisję różnego rodzaju substancji, w tym węglowodorów aromatycznych z grupy BTEX (benzen, toluen, etylobenzen i ksyleny) [10–14]. Istotne jest zatem precyzyjne określenie ich stężenia, co umożliwia metoda chromatografii gazowej. Pozwala ona na rozdział substancji oraz jej analizę pod względem ilościowym i jakościowym [15–17]. Jest to metoda odpowiednia do oznaczania węglowodorów aromatycznych.

on metal moulds can be realized by way of dipping the mould elements, painting with a brush, gun spraying or dusting [6–8]. In respect of the manner of applying the protective coatings, both the viscosity of the coatings and the temperature are the important parameters. The effect of temperature is crucial not only from the viewpoint of the facility of application but also for the preservation of the appropriate viscosity and density. Too high a temperature can lead not only to viscosity changes but also to accelerated biodegradation, while low temperatures (below 0°C) can cause loss of the binding abilities as a result of the freezing water, which is a component of the binder [5].

The temperature at which the protective coating is applied (200°C) and the temperature of the metal mould's operation (400°C) affect the emission of various substances, including aromatic hydrocarbons from the BTEX group (benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes) [10–14]. Therefore, it is important to precisely determine their concentration, which is enabled by the method of gas chromatography. This makes it possible to separate the components of the substance as well as to analyze it quantitatively and qualitatively [15–17]. This method is appropriate for the determination of aromatic hydrocarbons.

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne BTEX

Table 1. Physico-chemical properties of BTEX

Właściwości/Properties	Benzen	Toluen	Etylobenzen	o-ksylen	m-ksylen	p-ksylen
Wzór sumaryczny / Molecular formula	C ₆ H ₆	C ₇ H ₈	C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₁₀		
Masa molowa, g/mol / Molar mass, g/mol	78,11	92,14	106,17	106,16		
Temperatura wrzenia, °C / Boiling point, °C	80,10	110,60	136,20	144,50	139,10	138,30
Temperatura zapłonu, °C / Ignition point, °C	-11	4	15	30	29	25
Temperatura samozapłonu, °C / Self-ignition point, °C	555	480	432	465	525	525
Gęstość, g/cm ³ / Density, g/cm ³	0,879	0,873	0,870	0,880	0,860	0,860

Grupę BTEX stanowią lotne związki organiczne m.in. benzen, toluen, etylobenzen oraz ksyleny. Związki te mają podobną strukturę, różnią się między sobą właściwościami fizykochemicznymi (tab. 1). Jedną z ważniejszych cech tej grupy jest ich duża lotność oraz słaba rozpuszczalność w wodzie [12, 17].

2. Metodyka badawcza

Określenie właściwości reologicznych obejmowało trzy rodzaje powłok stosowanych na formy metalowe (tab. 2).

The BTEX group is constituted by volatile organic compounds, such as: benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes. These compounds have similar structures, yet they differ in their physicochemical properties (Table 1). One of the most important characteristics of this group is their high volatility and weak solubility in water [12, 17].

2. Test methodology

The determination of the rheological properties included three types of coatings used for permanent moulds (Table 2).

Tabela 2. Pokrycia ochronne użyte do badań
Table 2. Protective coatings used in tests

Oznaczenie pokrycia / Coating denotation	Rodzaj/Type	Charakterystyka/Characteristics
P_1	podkładowa/ground	pokrycie o uniwersalnym zastosowaniu / coating with universal applications
P_2	izolacyjna/insulating	wysoka izolacja, dla cienkich sekcji odlewów / high insulation, for thin cast sections
P_3	przewodząca ciepło / thermal conductive	do usuwania odlewów z form metalowych / for removal of casts from metal moulds

Badania podzielono na trzy etapy:

- I – pomiary lepkości umownej przy zastosowaniu kubka Forda (powłoka P_1, P_2 i P_3),
- II – pomiar lepkości dynamicznej z wykorzystaniem reometru rotacyjnego Rheotest 2 w temperaturze otoczenia wynoszącej około 25°C (powłoka P_1, P_2 i P_3),
- III – organoleptyczne sprawdzenie stopnia pokrycia powierzchni metalowych przez powłoki ochronne w temperaturze otoczenia oraz 200°C.

Pierwszy etap badań dotyczył pomiaru lepkości umownej. Badanie polegało na napełnieniu kubka Forda (rys. 1) badanymi powłokami, a następnie na dopuszczeniu do swobodnego wypływu cieczy przez otwór o średnicy 4 mm w dnie kubka i pomiarze czasu jego wypływu, wyrażonego w sekundach.



Rys. 1. Kubek Forda
Fig. 1. Ford viscosity cup

Drugi etap dotyczył badań lepkości dynamicznej. Reometr rotacyjny Rheotest 2 (rys. 2) jest urządzeniem służącym do badań charakterystyk płynów o szerokim zakresie szybkości ścinania (od 0,2 do $1,3 \cdot 10^{-3}$, s^{-1}), naprężeń ścinających (od 130 do $3 \cdot 10^3$, N/m^2) oraz lepkości dynamicznej (od 10 do 10^7 , $Pa \cdot s$). Jego działanie oparte jest na związku pomiędzy dynamicznym współczynnikiem lepkości η a momentem sił stycznych działających w warstwie cieczy w czasie obracania się pomiędzy dwoma współosiowymi cylindrami [9].

The tests were divided into three stages:

- I – relative viscosity measurements with the use of the Ford viscosity cup (coating P_1, P_2 and P_3),
- II – dynamic viscosity measurements with the use of the rotational rheometer Rheotest 2 at ambient temperature of about 25°C (coating P_1, P_2 and P_3),
- III – organoleptic verification of the degree of coverage of the metal surfaces by the protective coatings at ambient temperature and 200°C.

The first stage of tests referred to relative viscosity measurements. The examination consisted in filling the Ford viscosity cup (Fig. 1) with the tested coatings and next allowing a free flow of the liquid through an opening, 4 mm in diameter, in the bottom of the cup and measuring the time of its outflow, expressed in seconds.



Rys. 2. Rheotest 2
Fig. 2. Rheotest 2

The second stage concerned the dynamic viscosity. The rotational rheometer Rheotest 2 (Fig. 2) is a device used to examine the characteristics of liquids of a wide range of shear rates (from 0.2 to $1.3 \cdot 10^{-3}$, s^{-1}), shear stresses (from 130 to $3 \cdot 10^3$, N/m^2) and dynamic viscosities (from 10 to 10^7 , $Pa \cdot s$). Its effect is based on the relation between the dynamic viscosity coefficient η and the moment of the tangential forces operating in the liquid layer during the rotation between the two coaxial cylinders [9].

Trzeci etap badań polegał na sprawdzeniu, jak powłoki ochronne stosowane w odlewnictwie do form metalowych pokrywają powierzchnie metalowe w zależności od temperatury podłoża. Dokonano wizualnej oceny stopnia pokrycia trzech powłok (tab. 2) dla próbek o temperaturze otoczenia oraz wygrzanych w temperaturze 200°C, co odpowiada warunkom technologicznym nanoszenia powłok ochronnych na formy metalowe. Próbki były pokrywane powłokami przez zanurzenie.

Badania dotyczyły również oceny ekologicznej powłok ochronnych stosowanych w odlewnictwie jako pokrycia matryc metalowych. Badania emisji gazów przeprowadzono w oparciu o zmodyfikowaną na Wydziale Odlewnictwa AGH (Laboratorium Ochrony Środowiska) normę branżową BN-76/4024-05 [16]. Pomiary (rys. 3) przeprowadzono w atmosferze powietrza dla temperatury: 200°C i 400°C. Wyniki zarejestrowano z użyciem pompy perystaltycznej (odstęp czasowy: 2 s; całkowity czas: 5 min). Dodatkowo do układu została podłączona kolumna z adsorbentem (węgiel aktywny), w celu pochłonięcia węglowodorów z grupy BTEX [13,15,17].

The third stage of tests consisted in verifying how the protective coatings used in foundry for permanent moulds cover the metal surface depending on the base temperature. A visual evaluation was performed of the degree of coverage of three coatings (Table 2) for samples of ambient temperature and annealed at 200°C, which corresponds to the technological conditions of applying protective coatings on metal moulds. The samples were covered with the coatings by the way of dipping.

The studies included an ecological evaluation of the protective coatings used in foundry on metal moulds as well. Examinations of gas emissions were performed based on the industrial standard BN-76/4024-05 modified at the Laboratory of Environment Protection of the Faculty of Foundry Engineering at AGH University of Science and Technology, Kraków, Poland [16]. The measurements (Fig. 3) were conducted in air atmosphere for temperatures: 200°C and 400°C. The results were recorded by means of a peristaltic pump (time gap: 2 s; total time: 5 min). Additionally, a column (active carbon) with an adsorbent was connected to the system in order to absorb the hydrocarbons from the BTEX group [13,15,17].



Rys. 3. Stanowisko pomiarowe do termicznego rozkładu spoiw odlewniczych (fot. własna)

Fig. 3. Measurement bench for thermal decomposition of casting binders (photo: authors)

Analiza chromatograficzna (rys. 4) obejmowała wyeliminowanie szkodliwych związków z grupy BTEX z użyciem rozpuszczalnika w postaci eteru dietylowego ((C₂H₅)₂O) [13,17]. Wyniki odniesiono do przygotowanego wcześniej wzorca wewnętrznego (mieszanka związków: benzen, toluen, etylobenzen, m-ksylen, p-ksylen, o-ksylen), rozpuszczonego również w eterze dietylowym [13].

Ekstrakty otrzymane dla pojedynczych próbek poddawano analizie metodą chromatografii gazowej (tab. 3) z wykorzystaniem detektora płomieniowo-jonizacyjnego FID (GC-FID). Wyniki uzyskanych badań otrzymano w postaci chromatogramu.

The chromatographic analysis (Fig. 4) included elution of harmful compounds from the BTEX group with the use of a solvent in the form of diethyl ether ((C₂H₅)₂O) [13,17]. The results were referred to the previously prepared internal standard (mixture of compounds: benzene, toluene, ethylbenzene, m-xylene, p-xylene, o-xylene), also dissolved in diethyl ether [13].

The extracts obtained for individual samples were analyzed by the gas chromatography method (Table 3) with the use of the flame ionization detector FID (GC-FID). The test results were obtained in the form of a chromatogram.



Rys. 4. Stanowisko do badań chromatograficznych (fot. własna)
 Fig. 4. Bench for chromatographic tests (photo: authors)

Tabela 3. Parametry procesu chromatograficznego
 Table 3. Chromatographic process parameters

Aparatura/Apparatus	Chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym FID, firmy Thermo Scientific / Gas chromatograph with flame ionization detector FID, by Thermo Scientific
Kolumna/Column	RXI 5Sil MS firmy Restek (długość = 30 m, $\varnothing = 0,25$ mm) / RXI 5Sil MS by Restek (length = 30 m, $\varnothing = 0.25$ mm)
Temperatura/Temperature	40–150°C z szybkością 10°C/min / 40–150°C, rate 10°C/min
Przepływ gazu nośnego / Carrier gas flow	1 ml/min
Rozdział przepływu / Flow distribution / Split	30 ml/min
Wielkość próbki / Sample size	1 μ l

3. Wyniki badań

Przeprowadzone badania dotyczyły określenia lepkości powłok ochronnych stosowanych na formy metalowe. W tabeli 4 przedstawiono wyniki badań lepkości mierzonej kubkiem Forda dla poszczególnych powłok ochronnych. Wynika z niej, że największą lepkością charakteryzuje się powłoka P_3, najmniejszą zaś – P_1.

Tabela 4. Lepkość umowna mierzona kubkiem Forda
 Table 4. Relative viscosity measured by Ford viscosity cup

Oznaczenie powłoki / Coating denotation	Lepkość umowna, s / Relative viscosity, s
P_1	7,86
P_2	9,35
P_3	13,00

Na rysunkach 5 i 6 został przedstawiony wpływ szybkości ścinania na naprężenia ścinające oraz lepkość dynamiczną powłok ochronnych stosowanych w od-

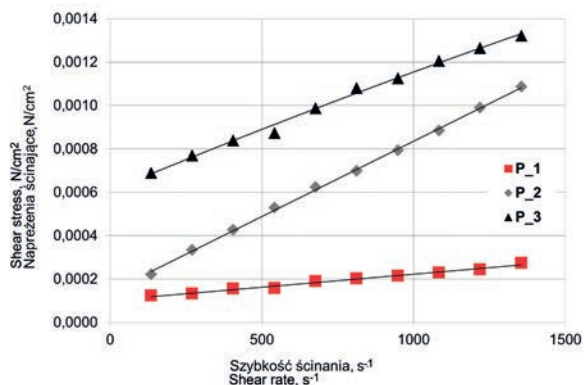
3. Test results

The performed tests concerned the determination of viscosity of the protective coatings used for permanent moulds. Table 4 shows the results of viscosity measured by means of the Ford cup for the particular protective coatings. It can be inferred from the data that the highest viscosity is exhibited by coating P_3, while the lowest – by coating P_1.

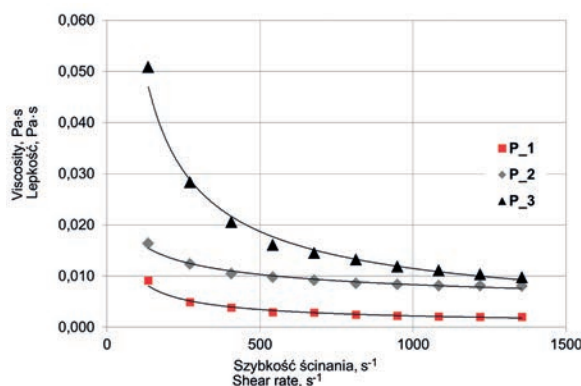
Figures 5 and 6 present the effect of the shear rate on the shear stresses and dynamic viscosity of protective coatings used on metal moulds. For each coat-

lewnictwie do form metalowych. Dla każdego z pokryć obserwuje się liniowy wzrost naprężeń ścinających wraz ze wzrostem szybkości ścinania. Różnice występują jedynie w intensywności zachodzenia zmian. Wzrost szybkości ścinania powoduje równocześnie spadek lepkości dynamicznej.

ing, a linear increase of shear stress is observed with an increase of the shear rate. Some differences are present only in the intensity of the occurring changes. An increase of the shear rate simultaneously causes a drop of the dynamic viscosity value.



Rys. 5. Wpływ szybkości ścinania na naprężenia ścinające powłok ochronnych: P_1, P_2 i P_3
 Fig. 5. Effect of shear rate on shear stresses of protective coatings: P_1, P_2 and P_3



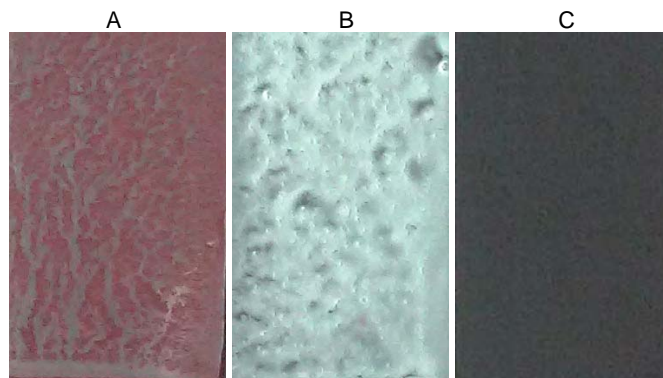
Rys. 6. Wpływ szybkości ścinania na lepkość dynamiczną powłok ochronnych P_1, P_2 i P_3
 Fig. 6. Effect of shear rate on dynamic viscosity of protective coatings P_1, P_2 and P_3

Powłoki ochronne były nanoszone na metalowe próbki (prostokąty o grubości ścianki 2 mm) metodą zanurzeniową. W temperaturze otoczenia (ok. 25°C) charakteryzowały się dużą lepkością, niemniej jednak pokrywały powierzchnie w sposób niejednorodny, co widoczne jest na rysunku 7. Zwiększenie temperatury próbek do 200°C, w której nanosi się powłoki w warunkach przemysłowych, powoduje spadek lepkości powłok, a tym samym bardziej równomierne ich rozłożenie na powierzchni próbek (rys. 8). Szczególnie sprawdziło się to w przypadku powłoki izolacyjnej (rys. 7B, 8B). Wyjątek stanowi powłoka dobrze przewodząca ciepło, która w obu przypadkach pokrywa metalowe próbki równomiernie (rys. 7C, 8C).

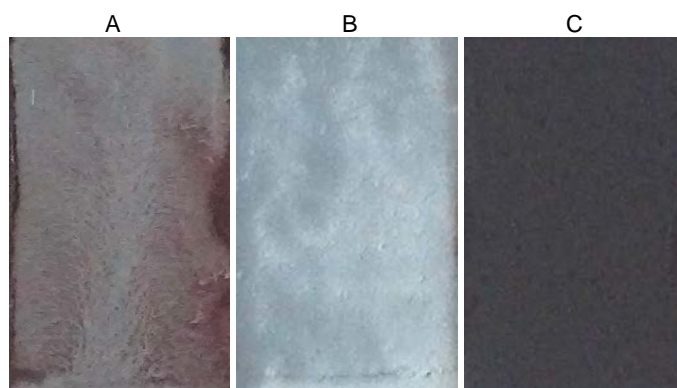
Rysunek 9 przedstawia różnice grubości warstw powłok ochronnych, wynikające z temperatury płytki, na którą naniesiono powłokę (temperatura płytki 25°C i 200°C). Uzyskiwanie równomiernego pokrycia jest

The protective coatings were applied on metal samples (cuboids, wall thickness 2 mm) by the dipping method. At ambient temperature (about 25°C), they characterized in high viscosity; however, they covered the surfaces in a non-homogeneous manner, which is visible in Figure 7. An increase of the sample temperature to 200°C, at which coatings are applied under industrial conditions, provides a more uniform distribution on the sample surface (Fig. 8). This is especially the case of the insulation coating (Fig. 7B, 8B). An exception is the thermal conductive coating, which, in both cases, covers the metal samples in a uniform way (Fig. 7C, 8C).

Figure 9 presents the differences in the wall thickness of the protective coatings, resulting from the temperature of the plate on which the coating was applied (plate temperature 25°C and 200°C). Obtaining a uniform coverage is important for the appropriate thickness of



Rys. 7. Metalowe próbki o temperaturze otoczenia z naniesionymi powłokami ochronnymi, A (P_1) – podkładowa, B (P_2) – izolacyjna, C (P_3) – przewodząca ciepło
Fig. 7. Metal samples of ambient temperature with applied protective coatings, A (P_1) – ground, B (P_2) – insulation, C (P_3) – thermal conductive



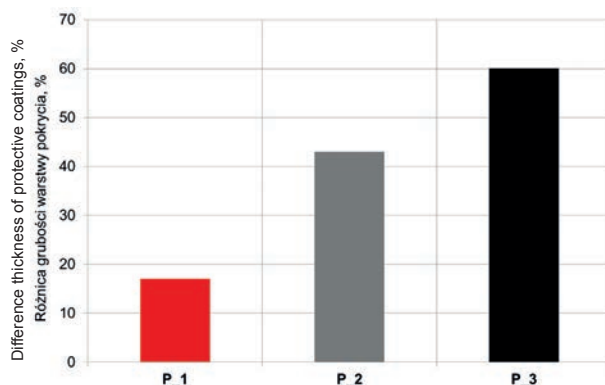
Rys. 8. Metalowe próbki o temperaturze 200°C z naniesionymi powłokami ochronnymi, A (P_1) – podkładowa, B (P_2) – izolacyjna, C (P_3) – przewodząca ciepło
Fig. 8. Metal samples of temperature 200°C with applied protective coatings, A (P_1) – ground, B (P_2) – insulation, C (P_3) – thermal conductive

istotne z punktu widzenia otrzymywania prawidłowej grubości powłok ochronnych, co jest z kolei kluczowym czynnikiem przy wymianie ciepła między odlewem a formą metalową. W trakcie zalewania forma metalowa odprowadza z odlewu duże ilości ciepła w krótkim czasie, poszczególne jej elementy nagrzewają się nierównomiernie, a to powoduje szybsze jej zużycie. Zjawisku temu można zapobiec poprzez stosowanie powłok ochronnych, które zabezpieczają formy metalowe przed bezpośrednim oddziaływaniem ciekłego metalu, a więc w sposób istotny zwiększają trwałość formy. Pojawia się tylko problem związany z ekologicznością takiej powłoki, wynikający z jej składu chemicznego.

Pokrycia ochronne na bazie grafitu mogą uwalniać do otoczenia szkodliwe związki, głównie węglowodory aromatyczne. Związane jest to z reakcjami spalania i utleniania grafitu, dlatego też druga część badań związana była z oceną ekologiczności badanych powłok ochronnych. W analizie uwzględniono temperaturę 200°C (związaną z nanoszeniem powłok) oraz 400°C (praca form metalowych). Badania obejmowały następujące etapy:

the protective coatings, which is, in turn, the key factor during the heat exchange between the cast and the metal mould. During the casting, the permanent mould removes large amounts of heat from the cast in a short time; its individual elements are heated up non-uniformly and this causes its faster wear. This phenomenon can be prevented by way of applying protective coatings, which protect the permanent moulds from the direct operation of the liquid metal, and thus significantly improve the mould's durability. Only a problem related to the ecological performance of such a coating appears, resulting from its chemical composition.

Protective coatings based on graphite can release harmful compounds into the environment, mainly aromatic hydrocarbons. This is connected with the reactions of combustion and oxidation of graphite, and so, the second part of the study referred to the evaluation of the ecological performance of the examined protective coatings. The analysis considered the temperatures of 200°C (connected with the coating application) and 400°C (operation of metal moulds). The tests included the following stages:



Rys. 9. Różnica grubości warstwy powłok ochronnych
 Fig. 9. Difference in layer thickness of protective coatings

- rozkład termiczny badanych powłok ochronnych – po wysuszeniu ich przez 4 h w temperaturze 110°C (odparowanie wilgoci),
- analizę chromatograficzną produktów rozkładu pod kątem emisji węglowodorów z grupy BTEX (benzen, toluen, etylobenzen i ksyleny).
- thermal decomposition of the examined protective coatings – after drying for 4 h at 110°C (humidity evaporation),
- chromatographic analysis of the decomposition products with regard to the emission of hydrocarbons from the BTEX group (benzene, toluene, ethylbenzene and xylene).

Ze względu na budowę węglowodorów z grupy BTEX oraz charakter badanych materiałów, w toku analizy chromatograficznej, spodziewano się uzyskać znaczące ilości wydzielonych gazów dopiero w wyższej temperaturze (400°C).

W wyniku przeprowadzonych badań można stwierdzić, iż w wybranym zakresie temperatury powłoki nie wykazują dużej gazotwórczości. Temperatura nakładania powłok (200°C) nie wpływa negatywnie na ich ekologiczność. Emisja gazów (sumaryczna), jak i stężenie BTEX (tab. 5) w tym zakresie są niewielkie. Wraz ze wzrostem temperatury do 400°C zwiększa się gazotwórczość powłok (400°C – temperatura pracy formy metalowej) (rys. 10). Po pierwsze rośnie emisja gazów, co jest zgodne z rodzajem powłoki zawierającej grafit. W wyniku jego spalania w powietrzu (atmosfera w piecu) wydziela się dwutlenek węgla. Po drugie również zmienia się szybkość ich wydzielania – zwłaszcza dla powłok P_2 i P_3 (podobny wykres, rys. 11 i 12).

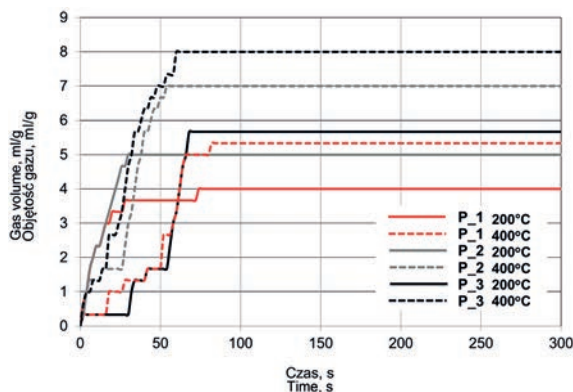
Due to the construction of the hydrocarbons from the BTEX group and the character of the examined materials, in the course of the chromatographic analysis, the authors expected to obtain significant amounts of released gases only at a higher temperature (400°C).

As a result of the performed tests, it can be stated that, in the selected temperature range, the coatings do not exhibit high gas excretion ability. The application temperature of the coatings (200°C) does not negatively affect their ecological performance. The (total) gas emission and the BTEX concentration (Table 5) within this range are low. With the temperature increasing to 400°C, the gas excretion ability of the coatings increases as well (400°C – working temperature of the metal mould) (Fig. 10). Firstly, the gas emission increases, which is in accordance with the type of the coating containing graphite. As a result of its combustion in the air (atmosphere in furnace), carbon dioxide is released. Secondly, also the rate of the gas release changes, especially for coatings P_2 and P_3 (similar diagram, Fig. 11 and 12).

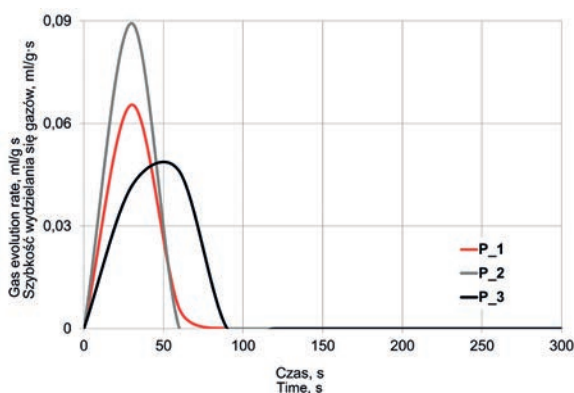
Tabela 5. Emisja węglowodorów z grupy BTEX z 1 grama próbki
 Table 5. Emission of BTEX hydrocarbons from 1 gram of sample

Związek organiczny / Organic compound	Emisja gazów, mg/1 g próbki / Gas emission, mg/1 g sample					
	200°C			400°C		
	P_1	P_2	P_3	P_1	P_2	P_3
Benzen/Benzene	0,02	0,02	0,01	1,12	1,35	1,93
Toluen/Toluene	0,12	0,15	0,17	4,48	7,51	10,82
Etylobenzen/Ethylbenzene	0,00*	0,00*	0,00*	0,01	0,02	0,01
Ksyleny (m,o,p-ksylen) / Xylenes (m,o,p-xylene)	0,00*	0,00*	0,00*	0,03	0,02	0,01

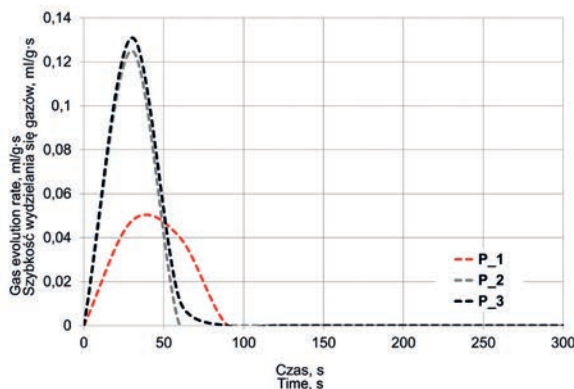
*poniżej progu czułości urządzenia / below sensitivity threshold of the device



Rys. 10. Objętość gazów emitowanych z powłok
 Fig. 10. Gas volume emitted from coatings



Rys. 11. Szybkość wydzielania się gazów z badanych powłok w temperaturze 200°C
 Fig. 11. Gas evolution rate from examined coatings at 200°C



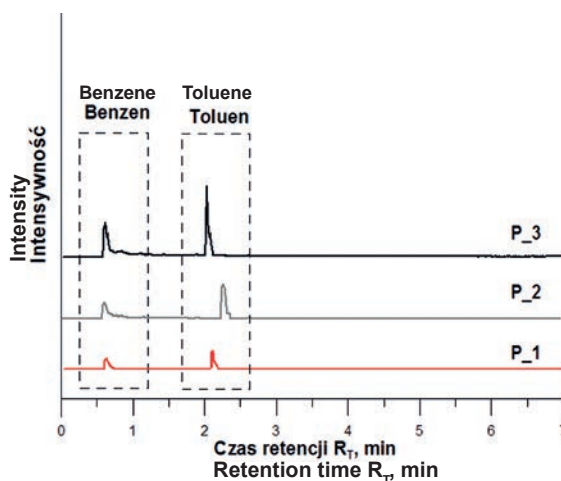
Rys. 12. Szybkość wydzielania się gazów z badanych powłok w temperaturze 400°C
 Fig. 12. Gas evolution rate from examined coatings at 400°C

Emisja węglowodorów aromatycznych z grupy BTEX (tab. 5) zmienia się wraz ze wzrostem temperatury. Ma to związek z temperaturą wrzenia i rozpadem tych związków. Wybrany do badań zakres temperatury nie sprzyja całkowitemu rozkładowi węglowodorów. W temperaturze 200°C stężenie tych związków jest znikome – zatem można stwierdzić, iż przy nanoszeniu powłok ochronnych na formy metalowe nie ma narażenia pracownika na emisję szkodliwych BTEX-ów. W tempe-

The emission of aromatic hydrocarbons from the BTEX group (Table 5) increases with temperature. This is associated with the boiling point and the decomposition of these compounds. The temperature range selected for the tests does not favour complete hydrocarbon decomposition. At 200°C, the concentration of these compounds is very low, and so, it can be stated that the application of protective coatings on metal moulds does not expose the worker to the emission of harmful

raturze 400°C (rys. 13) największe stężenie wykazuje toluen. Ma on (podobnie jak etylobenzen i ksyleny) budowę opartą na pierścieniu benzenu. W wyniku rozkładu najpierw odpadnie grupa metylowa, dopiero później destrukcji będzie ulegać sam pierścień. Dlatego też w tej temperaturze stężenie toluenu jest wyższe niż benzenu. Sumaryczna ilość związków z grupy BTEX jest jednak nieszkodliwa dla otoczenia.

BTEX's. At 400°C (Fig. 13), the highest concentration is exhibited by toluene. Similarly to ethylbenzene and xylenes, it has a construction based on a benzene ring. As a result of decomposition, the methyl group is the first to disintegrate, followed by the destruction of the ring itself. That is why, at this temperature, the toluene concentration is higher than that of benzene. The total amount of compounds from the BTEX group is, however, harmful to the environment.



Rys. 13. Chromatogram dla emisji BTEX w temperaturze 400°C

Fig. 13. Chromatogram for concentration of BTEX at 400°C

4. Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań dotyczących pomiaru lepkości powłok ochronnych stosowanych na formy metalowe, analizy stopnia ich pokrycia oraz analizy chromatograficznej można stwierdzić, że zasadne jest pokrywanie powłokami ochronnymi form podgrzanych do wysokiej temperatury (około 200°C) ze względu na większą równomierność warstwy pokrycia. Temperatura ta nie wpływa istotnie na stężenie związków z grupy BTEX (głównie benzenu i toluenu), a co za tym idzie jest bezpieczna dla otoczenia. Problem (to znaczy zwiększenie wydzielania gazów, a tym samym szkodliwych związków) pojawia się w temperaturze 400°C, czyli w temperaturze pracy formy metalowej. Krytyczna temperatura, w której pojawia się maksymalne stężenie związków z grupy BTEX wynosi ponad 1000°C [13]. Największe stężenie zarejestrowano dla toluenu, gdyż ze względu na jego budowę (pierścień benzenu i grupa metylowa) jest on stabilny w tej temperaturze.

Podziękowania

Badania zostały sfinansowane w ramach grantu dziekańskiego nr 15.11.170.545.

4. Summary

Based on the performed studies concerning measurements of viscosity of protective coatings used on permanent moulds, the analysis of their degree of coverage and chromatographic analysis, it can be concluded that it is justifiable to apply protective coatings on moulds heated up to high temperatures (about 200°C), due to the higher uniformity of the coating layer. This temperature does not significantly affect the concentration of the BTEX compounds (mainly benzene and toluene), thus being safe for the environment. A problem (that means increase of gas emission and the harmful compounds as well) occurs at 400°C, which is the working temperature of the metal mould. The critical temperature for maximum concentration of BTEX compounds is more than 1000°C [13]. The highest concentration was recorded for toluene, which, due to its construction (benzene ring and methyl group), is stable at this temperature.

Acknowledgements

The studies have been financed within the Dean's grant No. 15.11.170.545.

Literatura/References

1. Górny Z., Z. Lech. 1975. *Odlewanie kokilowe stopów metali nieżelaznych*. Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne.
2. Waszkiewicz S. i in. 1983. *Kokile i formy ciśnieniowe: konstrukcje, wykonanie, eksploatacja*. Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne.
3. Lewandowski J.L. 1997. *Tworzywa na formy odlewnicze*. Kraków: Wydawnictwo Naukowe AKAPIT.
4. Stefański Z., A. Pytel. 2012. Pokrycia na formy i rdzenie, analiza obecnie stosowanych oraz badanie i wytypowanie optymalnych, mających zastosowanie przy wykonywaniu odlewów ze stopów miedzi w kokilach żeliwnych. W *No-woczesne tworzywa odlewnicze odporne na zmęczenie cieplne. Cz. I. Zagadnienia badawcze*, 128–146. Kraków: Instytut Odlewnictwa.
5. *Dycote. Instrukcja*. Materiały firmy Foseco.
6. Baliński A. 2013. Powłoki ochronne i oddzielające stosowane dla form i rdzeni. W *Odlewnictwo współczesne. Poradnik Odlewnika. T. 1*, red. J.J. Sobczak, 1035–1058. Kraków: Wydawnictwo Stowarzyszenia Technicznego Odlewników Polskich.
7. Górny Z. i in. 1972. *Odlewanie kokilowe stopów żelaza*. Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne.
8. Gołwin S.J. 1963. *Specjalne metody odlewania*. Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne.
9. Lang W., D. Learmonth, R. McCallum. 1988. Hot Permeability of Shell Moulds: Its Measurement and Place in Process Technology. W *36th Annual Technical Meeting of the Investment Casting Institute*, 2.
10. Błaszczuk A. 1973. *Piroliza węglowodorów*. Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne.
11. Fabbri D., I. Vassura. 2006. „Evaluating emission levels of polycyclic aromatic hydrocarbons from organic materials by analytical pyrolysis”. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 75 (2) : 150–158. DOI: 10.1016/j.jaap.2005.05.003.
12. Ji S., L. Wan, Z. Fan. 2001. „The toxic compounds and leaching characteristics of spent foundry sands”. *Water, Air and Soil Pollution* 132 : 347–364. DOI: 10.1023/A:1013207000046.
13. Szymański Ł., S. Żymankowska-Kumon. 2013. „Zastosowanie analizy chromatograficznej w odlewnictwie”. *Archives of Foundry Engineering* 13 (sp. is. 3) : 167–170.
14. Witkiewicz Z., J. Hetper. 2009. *Chromatografia gazowa*. Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne.
15. Żymankowska-Kumon S. *Analiza związków z grupy BTEX metodą chromatografii gazowej. Instrukcja do ćwiczeń*. Kraków: Akademia Górniczo-Hutnicza im. S. Staszica. Pobrane z: <http://home.agh.edu.pl/~szk> [dostęp: 26.08.2016].
16. Żymankowska-Kumon S. *Wydzielalność gazów z materiałów stosowanych w odlewnictwie. Instrukcja do ćwiczeń*. Kraków: Akademia Górniczo-Hutnicza im. S. Staszica. Pobrane z: <http://home.agh.edu.pl/~szk> [dostęp: 13.07.2016].
17. Żymankowska-Kumon S. 2014. „Zastosowanie chromatografii gazowej w pirolizie spoiw odlewniczych”. *Archives of Foundry Engineering* 14 (sp. is. 4) : 149–152.