

# Ocena możliwości wtórnego zastosowania odpadowych mas woskowych w technologii odlewania precyzyjnego

P. Wawulska-Marek<sup>a,\*</sup>, A. Balkowiec<sup>a</sup>, H. Matysiak<sup>b</sup>, J. Zdunek<sup>a</sup>, K.J. Kurzydłowski<sup>a</sup>

a - Wydział Inżynierii Materiałowej PW, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa

b - Uczelniane Centrum Badawcze, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa

\*Kontakt korespondencyjny: [pwawulska@inmat.pw.edu.pl](mailto:pwawulska@inmat.pw.edu.pl)

Otrzymano 20.06.2014; zaakceptowano do druku 12.07.2014

## Streszczenie

W pracy podjęto próbę określenia możliwości odzysku odpadowych mas modelowych powstających podczas wytopu modeli woskowych z form ceramicznych. W pracy porównane zostały właściwości technologiczne komercyjnej masy woskowej stosowanej na modele układów wlewowych oraz właściwości odzyskanej masy woskowej. Ocenie poddano jakość technologiczną uzyskanych odpadowych mieszanek woskowych. Zastosowano szereg technik badawczych takich jak: TGA, DSC, pomiary lepkości, FTIR, twardość, a uzyskane wyniki poddano analizie pod kątem możliwości wtórnego zastosowania odzyskanych mas woskowych do wytwarzania układów wlewowych.

**Słowa kluczowe:** masy modelowe, woski, regeneracja, odlewanie precyzyjne.

## 1. Wprowadzenie

Rolą wosków w procesie odlewania precyzyjnego metodą wytapianych modeli jest nadanie kształtu formie, do której zalewany jest w ostatnim etapie metal. Modele woskowe wytwarzane są poprzez wtrysk do formy stalowej. W ten sposób wytwarzane są modele odlanych części jak i pozostałe elementy układu doprowadzającego. Kolejnym etapem jest proces zanurzania modeli woskowych w ciekłej masie ceramicznej [1] oraz obsypywanie gruboziarnistym materiałem ceramicznym. Następnie model woskowy jest usuwany z formy poprzez wytopienie w autoklawie [1].

Nowoczesne masy modelowe nie są materiałami jednorodnymi, są natomiast złożonymi mieszaninami zawierającymi m.in.: woski naturalne węglowodorowe i estrowe, woski syntetyczne, naturalne i syntetyczne żywice, napełniacze organiczne oraz wodę

[2, 3]. Do alifatycznych składników kompozycji należą woski węglowodorowe, naturalne woski estrowe, wiele typów syntetycznych wosków oraz niektóre żywice [4, 5]. Komponenty mas modelowych do których zaliczają się między innymi oligomery lub polimery, różnią się swoją masą cząsteczkową, jej rozkładem oraz rozgałęzieniem łańcuchów bocznych [6]. Można wykryć w woskach modelowych różne grupy funkcyjne, m.in.: karboksylowe, hydroksylowe, estrowe, ketonowe i amidowe [6]. Część żywic oraz wypełniacze mogą posiadać pierścienie aromatyczne [4].

Przejście stanu skupienia ze stanu stałego w stan ciekły charakteryzuje się brakiem wyraźnie wyznaczonej temperatury topnienia i wystąpieniem stanów przejściowych (masa o konsystencji pasty) [3].

W przypadku zastosowania wosku na masy modelowe do odlewania precyzyjnego, najważniejsze są właściwości materiału, a w drugiej kolejności jego skład chemiczny i struktura, która jest

określona przede wszystkim przez właściwości łańcucha węglowodorowego oraz jego komponenty [6]. Woski są materiałami stabilnymi, których właściwości nie zmieniają się znacząco z upływem czasu [7].

Mieszanki woskowe, do wytwarzania odpowiedzialnych odlewów precyzyjnych są wykorzystywane jednokrotnie [1]. Stąd biorą się znaczne ilości odpadowych mas woskowych powstających podczas wytopu mas modelowych z form ceramicznych.

Od dawna znana jest prosta metoda regeneracji odpadów z autoklawu polegająca na odwodnieniu i czasem podstawowej filtracji [8]. Po takim zabiegu można odzyskaną masę używać do wykonywania mniej odpowiedzialnych części zespołu modelowego, np. układów wlewowych [1]. Natomiast nie można stosować go ponownie do wyrobu masy modelowej przeznaczonej na modele odpowiednich części, ze względu na niebezpieczeństwo, iż zawiera cząstki obcych materiałów, czy też masy ceramicznej [8]. Może to być przyczyną powstawania nierówności na powierzchni modelu lub innych wad powierzchniowych [1].

Kompletny proces regeneracji masy woskowej powinien umożliwiać oczyszczenie jej z niepożądanych zanieczyszczeń oraz ewentualne uzupełnienie masy modelowej o świeże składniki, co prowadzi do uzyskania pożądanych właściwości [9].

## 2. Metodyka badawcza

Materiałami do badań były woski dostarczone przez odlewnię precyzyjną WSK „PZL Rzeszów” S.A. Badaniom poddano następujące woski: KC2960 firmy Kindt Collins dostarczony w stanie wyjściowym, jako granulatu oraz masa materiału wytopionego z układu wlewowego poddana regeneracji (Z).

Wosk odpadowy jest mieszaniną wosku KC2690 oraz wosków stosowanych na modele.

Wosk odpadowy poddano regeneracji w różnych czasach w celu określenia optymalnego czasu regeneracji.

Materiał zregenerowany poddano obserwacjom przy użyciu mikroskopu stereoskopowego w celu określenia stopnia sedymentacji.

Analizę termogravimetryczną (TGA) materiałów woskowych przeprowadzono za pomocą aparatu TA Instruments TGA Q 500. Technika TGA została zastosowana do określania ubytku masy oraz szybkości zmian masy w funkcji temperatury. Metoda ta dostarcza informację o stabilności termicznej materiału podczas jego wygrzewania. W toku badań mierzono zmianę i szybkość zmian masy próbek wosków w funkcji temperatury. Pomiarów wykonano w atmosferze azotu (szybkość przepływu gazu wynosiła 60 ml/min). Badano próbki o masie ok. 10 mg. Materiały badane nagrzewano od temperatury pokojowej do 800°C. Szybkość grzania wynosiła 20°C/min.

Analizę skaningową kalorymetrią różnicową (DSC) wosków przeprowadzono metodą różnicowej kalorymetrii cieplnej przy użyciu aparatu TA Instruments DSCQ1000. Wyznaczano temperatury charakterystyczne przemian fazowych oraz wartości entalpii tych przemian. Pomiarów wykonano w atmosferze azotu z wykorzystaniem hermetycznych naczynek aluminiowych. Próbki o masie ok. 10 mg początkowo wygrzewano, a następnie nagrzewano, chłodzono i nagrzewano ze

stałą szybkością 10 °C/min w zakresie temperatur od 20 do 120 °C.

Badanie lepkości dynamicznej wosków wykonano z wykorzystaniem lepkościomierza rotacyjnego DV-H+ firmy Brookfield. Pomiarów przeprowadzane zostały w zakresie temperatury 70 ÷ 80 °C z rejestracją danych pomiarowych co 5 °C. Zakres prędkości ścinania wynosił od 10 do 180 1/s. Wyniki lepkości rejestrowano w funkcji prędkości ścinania dla rosnącej prędkości ścinania.

Twardość mas modelowych badano metodą penetracji igłą stalową o geometrii zgodnej z podaną w normie PN-EN 1426 2001 r. Wnikająca pionowo w badaną masę modelową igła, była wciskana z siłą 160G w czasie 1 minuty. Pomiar zagłębienia wyrażony w niemianowanych jednostkach penetracji (jednostka penetracji – zanurzenie igły na głębokość 0,1 mm) odbywał się przy pomocy penetrometru. Rejestrowano po trzy zagłębienia igły penetracyjnej dla każdej masy modelowej w temperaturze 18 °C. Do przeprowadzenia próby wykonane zostały próbki walcowe o średnicy ok. 50 mm i wysokości ok. 20 mm.

Spektroskopię w podczerwieni z transformacją Fouriera zastosowano w celu określenia składu chemicznego badanych materiałów. Do uzyskania widm absorpcyjnych wykorzystano aparat Nicolet 67009 (Thermo Electron Corporation) z przystawką ATR. Każdą próbkę skanowano 64 razy z rozdzielczością 4 cm<sup>-1</sup> w zakresie liczb falowych 4000 - 400cm<sup>-1</sup>.

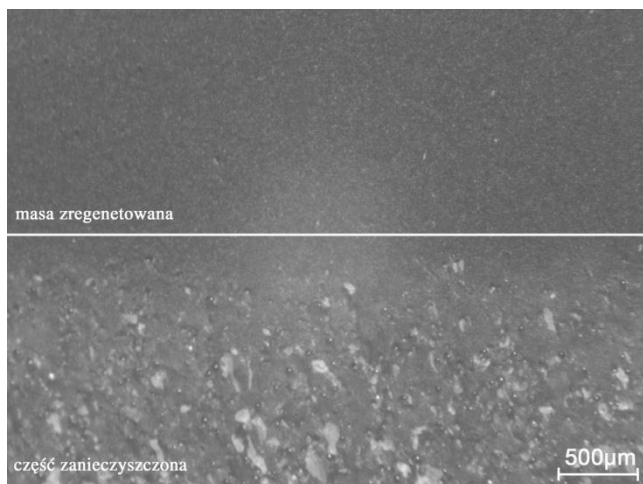
## 3. Opis uzyskanych wyników

### 3.1 Regeneracja wosku

Podczas regeneracji materiał z autoklawu rozdrobniono i poddano przetopieniu w temperaturze 85 °C, dla której masa jest znajduje się w stanie ciekłym, przez czas: 30 min, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 5 h, 6 h oraz 24 h. Za optymalny czas regeneracji uznano ten, w którym powstała wyraźnie widoczna granica między materiałem oczyszczonym, a częścią zanieczyszczoną. Tworzy się ona w wyniku sedymentacji cząstek mas formierskich oraz innych zanieczyszczeń oraz skroplenie się wody. Linia rozdziału przedstawiona jest na rysunku 1.

Czasy przetopu 30 min i 1h okazały się zbyt krótkie dla prawidłowej regeneracji, ponieważ nie nastąpiło całkowite stopienie materiału odpadowego. W czasach 2 h i 3 h materiał uległ stopieniu, ale nie utworzyła się charakterystyczna linia odcięcia między częścią zanieczyszczoną, a masą zregenerowaną. Dla czasów 4 h i wyższych obserwuje się linię rozdziału materiałów. Za optymalny czas regeneracji został wybrany 6 h ze względu na otrzymanie bardzo wyraźnej granicy między materiałem oczyszczonym, a częścią zanieczyszczoną (rys. 1). W próbkach zregenerowanych przez czas dłuższy niż 6 godzin nie zaobserwowano zwiększenia stopnia sedymentacji, zatem optymalny czas regeneracji został określony na 6 godzin. W obu przypadkach granica między materiałem oczyszczonym, a częścią zanieczyszczoną była taka sama.

Do dalszych badań wybrano materiał przetapiany przez 6 h.

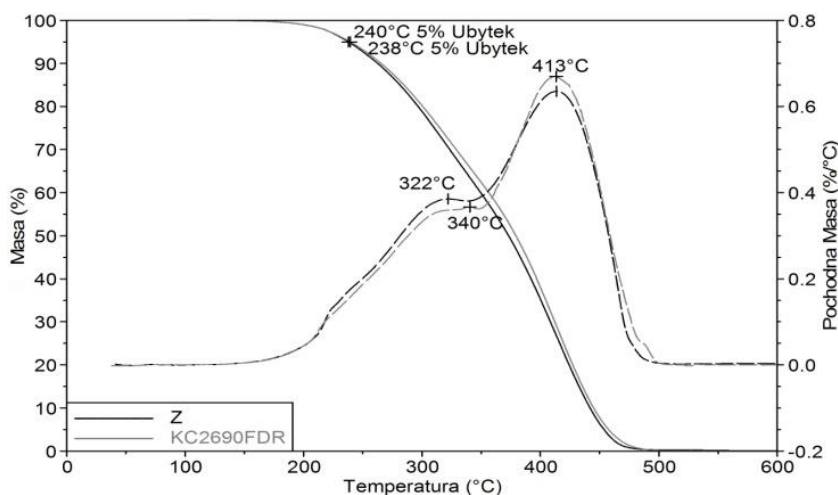


Rys. 1. Obraz przedstawiający linię rozdziału materiałów po przetopieniu przez czas 6 h w temperaturze 85 °C

### 3.2. Termograwimetria

W wyniku przeprowadzonych badań otrzymano dwa typy krzywych. Pierwsza krzywa (linia ciągła) informuje o zmianach masy próbki w funkcji temperatury. Jako temperaturę początku procesu degradacji materiału przyjmuje się temperaturę, w której ubytek masy próbki wyniósł 5%. Za umowny koniec procesu degradacji przyjęto się temperaturę przejścia krzywej  $m = f(T)$  w prostoliniowy odcinek.

Druga krzywa pochodnej masy w funkcji temperatury (linia przerywana) opisuje szybkość zmian masy w funkcji temperatury. Występowanie pików świadczy o tym, że w materiale występują związki chemiczne o różnej kinetyce procesu degradacji. Maksima pików temperatur charakterystycznych wskazują temperaturę, przy której degradacja termiczna materiału (poszczególnych związków chemicznych) zachodzi z maksymalną szybkością.



Rys. 2. Krzywe TGA wosków KC2690 i Z. Linia ciągła  $m=f(T)$ , przerywana  $m'=f(T)$

Z analizy krzywych  $m'=f(T)$  wynika, że degradacja termiczna wosków jest procesem złożonym i kilkietapowym. Pierwsze widoczne piki, z maksimum dla KC2690 dla 340°C i dla Z 322 °C są związane z wrzeniem. Kolejne maksimum w temp 413 °C dla obu wosków jest związane z krakingiem termicznym łańcuchów parafin. Po przekroczeniu 500 °C nie obserwowano zmian masy w układzie.

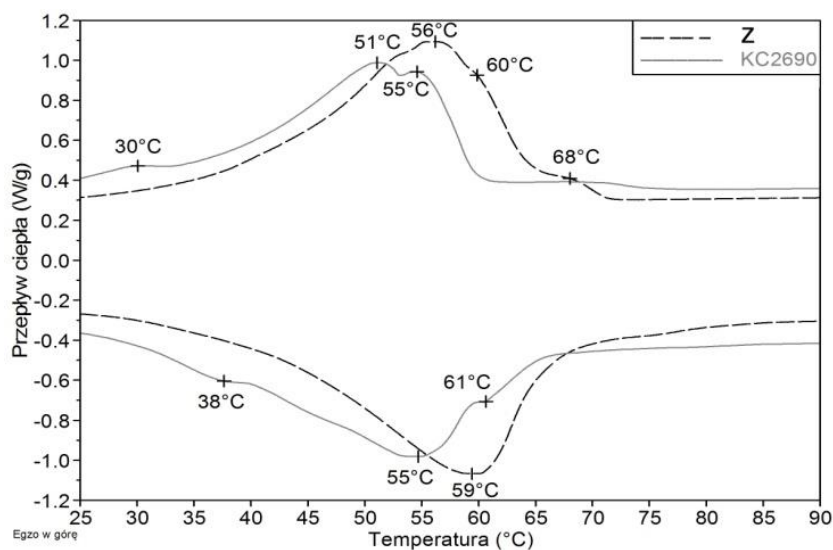
Temperatura ubytku masy dla wosku KC2690 wynosiła 240 °C i a dla wosku Z 238 °C.

### 3.3. Skaningowa kalorymetria różnicowa

Woski jako mieszaniny nie topią się, jak materiały jednorodny, bezpośrednio po ogrzaniu, przechodzą one natomiast przez stan pośredni [2, 4]. Stopniowo podczas ogrzewania, materiał w stanie stałym mięknie, następnie staje się plastyczny [2, 4]. W wyższych temperaturach uzyskuje konsystencję

półpłynną i ostatecznie właściwości cieczy newtonowskiej. Wymienione zmiany stanu są wynikiem szybszego topienia frakcji o krótszych łańcuchach, podczas gdy frakcje o dłuższych łańcuchach pozostają w tej samej temperaturze w stanie stałym [4]. Wraz ze wzrostem temperatury następuje topienie frakcji o dłuższych łańcuchach, aż do osiągnięcia przez mieszaninę stanu ciekłego [2, 4]. Jest to przemiana odwracalna i podczas chłodzenia zachodzi proces odwrotny.

Na krzywej nagrzewania (rys. 3) wosku KC2690 widać szeroki pik endotermiczny, związany z topieniem wosku z maximum przy 55 °C. W temperaturach 38 °C i 61 °C widoczne są dwa piki związane z topieniem faz. Entalpia obu przemian w założonych granicach temperatury (25 °C ÷ 75 °C) wynosi 68,9 J/g. Podczas chłodzenia zachodzi przemiana egzotermiczna związana z krzepnięciem masy modelowej. Pik od przemiany egzotermicznej wykazuje trzy maksima w temperaturze 55 °C, 51 °C i 30 °C. Temperatura początku procesu topienia wynosi 25 °C.

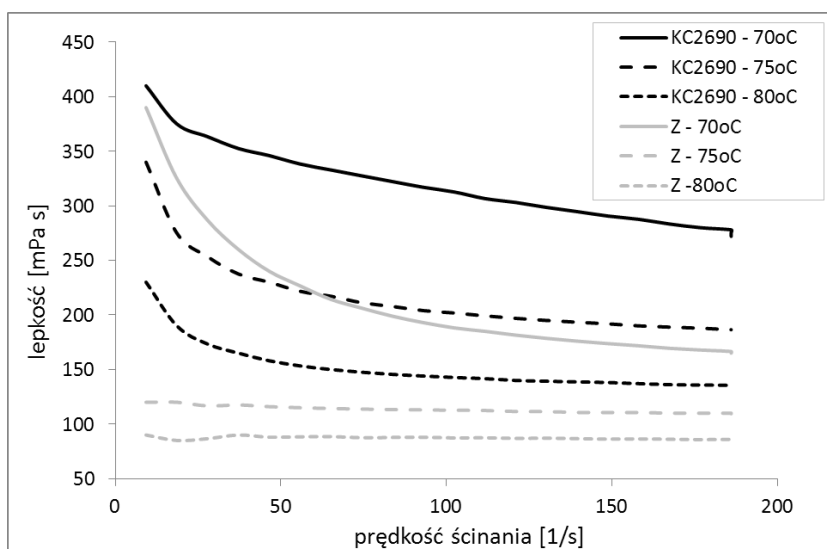


Rys. 3. Krzywe DSC wosków KC2690 i zregenerowanego Z

Dla wosku Z widać szeroki pik endotermiczny, związany z topnieniem wosku z maximum przy 59 °C. Entalpia przemiany jest niewiele wyższa niż dla wosku KC2690 i wynosi 74 J/g (w granicach 35 °C ÷ 86 °C). Podczas chłodzenia zachodzi przemiana egzotermiczna (krzepnięcie masy modelowej). Pik od przemiany egzotermicznej wykazuje trzy maksima w temperaturze 68 °C, 60 °C, 56 °C. Temperatura początku procesu topienia wynosi 35 °C.

### 3.4. Pomiar lepkości

Na podstawie uzyskanych wyników można zaobserwować, że badane woski różnią się pomiędzy sobą lepkością dynamiczną. Niższe wartości lepkości dla wszystkich temperatur pomiarowych odnotowano dla wosku zregenerowanego Z (rys. 4).



Rys. 4. Wyniki pomiaru lepkości w temperaturach 70 °C, 75 °C i 80 °C dla wosków KC2690 i Z

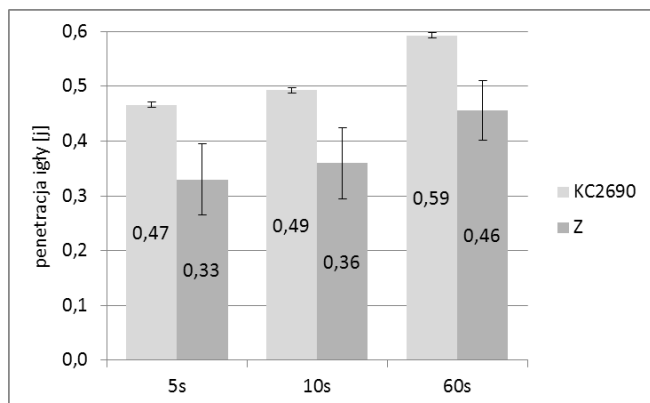
Stwierdzono także, że lepkość dynamiczna wosków maleje wraz ze wzrostem temperatury pomiaru. Zmniejszenie się lepkości dynamicznej w funkcji szybkości ścinania świadczy, że są to ciecze pseudoplastyczne rozrzedzane ścinaniem. Efekt pseudoplastyczności jest najsilniej widoczny dla wosku KC2690 w we wszystkich temperaturach badania, natomiast dla wosku Z zanika już w temperaturze 75 °C. W wysokich temperaturach właściwości reologiczne wosków są zbliżone do cieczy

newtonowskich (dla wosku Z jest to temperatura 75 °C, natomiast dla KC2690 90 °C). Ich lepkość jest praktycznie stała, niezależna od wartości naprężenia ścinającego.

### 3.5. Twardość

Ocena twardości polegała na zbadaniu penetracji igły w masę modelową w określonym czasie. Wynikiem twardości jest

wartość zagłębienia igły wyrażana w jednostkach penetracji. Im wyższa wartość penetracji tym dana masa charakteryzuje się mniejszą twardością. Wyniki pomiaru penetracji igły w masy modelowe przedstawiono na rysunku 5.



Rys. 5. Wyniki pomiaru penetracji wosków KC2690 i Z

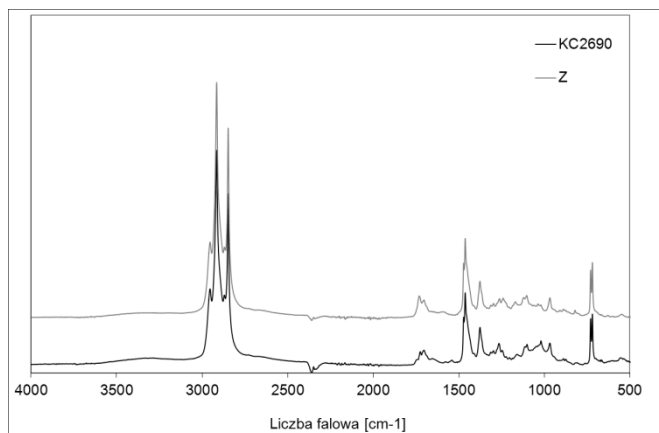
Na podstawie wyników można zaobserwować wyższe wartości penetracji dla materiału KC2690 o mniejszym odchyleniu standardowym wyników niż dla masy zregenerowanej Z. Dla obu materiałów wartości penetracji rosły wraz z czasem badania. Wosk Z okazał się materiałem twardszym.

Zaobserwowano, że czas badania ma niewielki wpływ na ocenę twardości mieszanek modelowych.

### 3.6. Fourierowska spektroskopia w podczerwieni

Na podstawie badań FTIR (rys. 6) można zaobserwować, że widma wosków się ze sobą pokrywają.

Piki o największej intensywności pokrywają się z charakterystycznym widmem parafiny (z pikami od wiązań: CH<sub>2</sub> dla 2915, 2847, 1471, 729 i 719 i wiązań CH<sub>3</sub> dla 2953, 2870, 1462, 1375) [7]. Na wykresach pokrywają się również piki charakterystyczne dla wiązań C=O dla wartości 1730 cm<sup>-1</sup> i wiązań C-O przy 1165, 1103 oraz 1170cm<sup>-1</sup> [7].



Rys. 6. Widma FTIR wosków KC2690 i Z

Zaobserwowano też kilka pików o niskiej intensywności w zakresie liczby falowej 800-1300 cm<sup>-1</sup>. Może to oznaczać, że materiały te posiadają w swoim składzie niewielkie ilości związków o innych wiązaniach niż wymienione.

## 4. Wnioski

Badanie TGA nie wykazuje różnic we właściwościach materiałów. Oznacza to, że materiały te degradują w taki sam sposób i ich temperatury degradacji są takie same.

Na podstawie pomiarów DSC można zaobserwować, że wosk Z zaczyna topić się w wyższych temperaturach niż wosk KC2690. Proces krzepnięcia rozpoczyna się dla obu materiałów w zbliżonych temperaturach. Masa KC2690 w stanie stałym jest w niższej temperaturze niż masa Z. Może być to związane z faktem, że wosk Z jest mieszaniną różnych mieszanek modelowych, również tych wykorzystywanych na modele.

Wyższą lepkością charakteryzował się wosk KC2690 niż wosk Z. W przypadku wtrysku masy Z do matrycy stalowej można zastosować niższą temperaturę niż dla masy KC2690.

Wosk Z charakteryzuje się wyższą twardością. Jest to pożądana właściwość dla materiału przeznaczonego na modele układów wlewowych.

Badania FTIR nie ujawniły znacznych różnic pomiędzy materiałami. Oznacza to, że materiały te składają się głównie z węglowodorów i posiadają w swojej budowie grupy karbonylowe (C=O) i ketonowe (C-O).

Ze względu na fakt, że wymagania od mas modelowych stosowanych na układy wlewowe są znacznie niższe niż dla mas stosowanych na modele elementów, można wnioskować, że wosk zregenerowany w opisany sposób spełnia wymagania i może znaleźć potencjalne zastosowanie jako masa na układy wlewowe.

## Podziękowania

Praca finansowana przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach projektu nr PBS1/B5/6/2012: „Optymalizacja technologii wielowarstwowej ceramicznej formy odlewniczej do precyzyjnego odlewania krytycznych części turbin silników lotniczych” (Inodlew).

## Literatura

- [1] Zych, J. Kolczyk, J. & Snopkiewicz, T. (2012). Badania właściwości mieszanek woskowych stosowanych w technologii wytapianych modeli – nowe metody badań. *Archives of Foundry Engineering*. Tom 12, s. 199–204.
- [2] Williams, R.B. (1995). *Pattern Technology*. [aut. książki] Beeley, P.R., Smart, R.F. *Investment casting*. London : The University Press Cambridge, s. 44-63.
- [3] Stachańczyk, J. & Pabiś, R. (2011). Badanie kinetyki krzepnięcia i stygnięcia masy modelowej w matrycy. *Prace Instytutu Odlewnictwa*. Zeszyt 2, Tom LI, s. 45-54.

- [4] Laxminarayan Technologies. Review of Investment Casting Wax. [http://ic-machines.com/admin/images/pdf/LNT\\_2003\\_a0b9c46f124099e5fccdb1ded852.pdf](http://ic-machines.com/admin/images/pdf/LNT_2003_a0b9c46f124099e5fccdb1ded852.pdf).
- [5] Williams, R., Morson, D., Bond, D. & Horacek, M. (1998). Latest Developments in Waxes and Auxiliary Equipment for Wax room. *Precast 98*. September, s. 14-22.
- [6] Wolfmeier, U., Schmidt, H., Heinrichs, F.L., Michalczyk, G., Payer, W., Dietsche, W., Boehlke, K., Hohner, G., Wildgruber, J. (2007). Wiley Critical Content. *Petroleum Technology*. New Jersey: John Wiley & Sons, Tom 2, s. 86-168.
- [7] Derrick, J.M., Stulik, M.R. & Landry, D. (1999). *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*. Los Angeles: The Getty Conservation Institute, s. 95-104, 183-184. N8558.2.153D47.
- [8] *Cost Reduction Through Wax Reclamation*. R Hirst. Bilbao: 2005. EICF Best Practice Workshop.
- [9] Karwiński, A., Młodnicki, S., Pabiś, R., Robak, I. & Kubosz, G. (2011). Badania przemysłowe nowej generacji mas modelowych. *Archives of Foundry Engineering*. 11, s. 25-32.

# Assessment of the Possibility of Application of Waste Wax in the Investment Casting Technology

The study attempts to determine the possibility of recovery of waste generated during the melting of wax patterns from ceramic moulds. In this work were compared to the technological characteristics of commercial kinds wax used for gating circuit patterns and the properties of the recovered wax. Quality assessment of technological obtained waste wax blends. A range of research techniques such as TGA, DSC, viscosity measurements, FTIR, hardness, and the results were analyzed for the possibility of re-use of recovered wax for manufacturing gating systems.