

Marcin MAŁEK^{1*}, Paweł WIŚNIEWSKI², Hubert MATYSIAK², Ryszard SITEK¹,
Krzysztof Jan KURZYDŁOWSKI¹

¹ Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej

² Uczelniane Centrum Badawcze „Materiały Funkcjonalne” Politechniki Warszawskiej

* Kontakt korespondencyjny – e-mail: marcin.malek@inmat.pw.edu.pl

Wpływ dodatku glikolu poli(etylenowego) na właściwości mas lejnych do wytwarzania form ceramicznych na osnowie SiC do zastosowań w odlewnictwie precyzyjnym części turbin lotniczych

Streszczenie. W artykule przedstawiono wyniki badań właściwości technologicznych mas ceramicznych na osnowie SiC mogących znaleźć zastosowanie do produkcji form odlewniczych do odlewania precyzyjnego części turbin lotniczych. Zawiesiny ceramiczne z SiC o stężeniu 65% otrzymano w mieszadło mechanicznym z dodatkiem 6, 10, 15% wag. glikolu poli(etylenowego) spełniającego rolę spoiwa oraz upłynniacza. Przeprowadzono szereg badań materiałoznawczych dla proszku, polimeru oraz wytworzonych mas lejnych, w tym lepkość względną i dynamiczną, pomiar gęstości, pH oraz zanurzeniowy test płyty mosiężnej. Pomiary prowadzono przez 96 h. **Słowa kluczowe:** masy ceramiczne, odlewanie precyzyjne, glikol poli(etylenowy), formy odlewnicze, spoiwa, turbina lotnicza.

EFFECT OF POLYETHYLENE GLYCOL ADDITION ON CERAMIC SLURRY PROPERTIES USED IN INVESTMENT CASTING

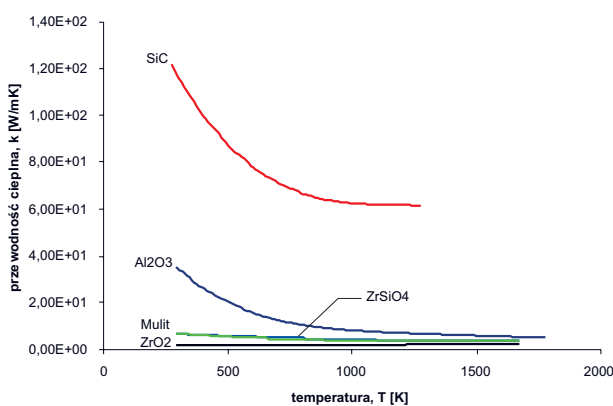
Summary. The presented paper relate the application of SiC in manufacturing shell moulds for investment casting of aircraft turbine elements. The tested shell moulds were produced through the “dip and stucco” method. Ceramic slurries with a SiC concentration of 65% wt. were applied. The polyethylene glycol was added at different ranges (6, 10, 15% wt.) as a binder and a flow agent. The characterization of SiC powder was done by Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-Ray Diffraction (XRD) methods. Properties of ceramic slurries such as: relative and dynamic viscosity, density, pH and plate weight were studied using a range of techniques. The results shows that slurries based on SiC and polyethylene glycol meet the investment casting requirements of aircraft turbine parts and have very promising properties.

Keywords: Ceramic slurries; investment casting; polyethylene glycol; shell moulds; binders; aircraft turbines.

1. WPROWADZENIE

Węglík krzemu (SiC) jest potencjalnie użytecznym materiałem do tworzenia ceramicznych form odlewniczych przede wszystkim ze względu na swoją dużą wytrzymałość mechaniczną, twardość, odporność na szoki termiczne czy utlenianie. SiC dzięki swym właściwościom jest szeroko stosowany w różnych dziedzinach przemysłowych takich jak: budownic-

two, chemia, elektronika, czy kosmonautyka. Węglík krzemu charakteryzują także wysoka odpornością i stabilnością termiczną oraz bardzo dużą przewodnością cieplną i elektryczną [1]. W porównaniu do innych tworzyw używanych do produkcji ceramicznych form odlewniczych do precyzyjnego odlewania części turbin lotniczych, SiC wykazuje największą przewodność cieplną w funkcji temperatury co pokazano na rysunku 1.



Rys. 1. Przewodność cieplna w funkcji temperatury dla tworzyw stosowanych do produkcji ceramicznych form odlewniczych

Dzięki dużej przewodności cieplnej stosowanie SiC może stworzyć nowe możliwości sterowania marko (wielkość ziarna) i mikrostrukturą (odległość międzydendrytyczna) odlewów, a co za tym idzie zwiększenie ich wytrzymałości mechanicznej w temperaturze podwyższonej. Inną zaletą stosowania węgla krzemu jest przystępna cena oraz szeroka dostępność.

Obecnie dość często do wytwarzania form ceramicznych przeznaczonych do odlewania precyzyjnego, w krajowym przemyśle stosowane są spoiwa na bazie zhydrolizowanego krzemianu etylu. Krzemian etylu w czystej postaci nie wykazuje zdolności wiążących. Charakteryzuje się natomiast wysoką efektywnością hydrolizy w wodzie, co pozwala na wykorzystanie go w przemyśle odlewniczym. W wyniku hydrolizy powstaje nierozpuszczalna w wodzie krzemionka SiO₂, która jest chemicznie obojętna, wytrzymuje oddziaływanie wysokiej temperatury oraz odznacza się zdolnością wiązania sypkich materiałów ceramicznych. Dodatek rozpuszczalnika przyspiesza proces, ale jednocześnie negatywnie wpływa na środowisko naturalne, a przede wszystkim na komfort pracy przy wykonywaniu odlewniczych form ceramicznych [1-2]. Mieszanki formierskie na bazie zhydrolizowanego krzemianu etylu wykazują wysoką stabilność parametrów technologicznych oraz zapewniają szyb-

kie schnięcie poszczególnych warstw formy ceramicznej. Wytworzone formy charakteryzują się dobrymi właściwościami wytrzymałościowymi, wysoką gazoprzepuszczalnością oraz łatwością wybijania odlewów.

Innymi rodzajami spoiw są spoiwa na bazie krzemionki koloidalnej, które odznaczają się takimi zaletami jak: długi okres przydatności technologicznej, dobra zwilżalność powierzchni modelu woskowego, łatwość przygotowania spoiwa w warunkach produkcyjnych oraz nieszkodliwość dla środowiska. Jednak w porównaniu ze spoiwami alkoholowymi, spoiwa wodnorozcieńczalne wymagają dłuższych czasów wysychania i utwardzania kolejnych warstw form ceramicznych oraz zdarza się, że bywają niestabilne w czasie, co wymusza ich wzmoczoną kontrolę [5]. Spoiwa zawierające cząsteczki nanocząsteczki SiO₂ nie mogą być jednak stosowane do produkcji ceramicznych form odlewniczych na osnowie SiC, gdyż SiO₂ jest katalizatorem rozkładu węgla krzemu w podwyższonych temperaturach.

Ostatnio duże nadzieje wiąże się ze spoiwami zawierającymi koloidalne Al₂O₃. Są to spoiwa wodnorozcieńczalne, mające stanowić alternatywę dla innych polimerów stosowanych w odlewnictwie precyzyjnym. Spoiwo zawierające takie cząstki charakteryzuje się niższą temperaturą topnienia, wyższą przewodnością cieplną (w porównaniu z SiO₂) oraz lepszym zdyspergowaniem zarówno w wodnych jak i nieorganicznych rozpuszczalnikach [6].

Głównymi zadaniami stawianymi dla opisanych wyżej spoiw są przede wszystkim regulację właściwości reologicznych, nadanie odpowiednich wytrzymałości mechanicznych oraz zapobieganie sedymentacji cięższych cząstek w mieszaninie formierskiej. Oprócz tych zdolności spoiwo powinno się także charakteryzować dobrą mieszalnością ze składnikami mieszaniny, zdolnością formowania gładkich powierzchni, trwałością składu chemicznego oraz brakiem reaktywności z odlewany stopem. Dodatkowymi aspektami wpływającymi na wybór spoiwa są przepisy środowiskowe, które wymagają eliminowania

spoiw składających się z alkoholowej osnowy na rzecz spoiw wodnorozcieńczalnych [7-8].

Celem pracy było zbadanie wpływu dodatku glikolu (polietylenowego) o ciężarze cząsteczkowym 1500 g/mol na właściwości wytwarzanych mas formierskich na osnowie SiC przeznaczonych do otrzymywania form ceramicznych stosowanych do odlewania precyzyjnej części turbin lotniczych. Glikol miał za zadanie pełnić rolę drugiego spoiwa wspomagającego.

2. METODYKA BADAWCZA

W ramach pracy przebadano proszek SiC firmy Stanchem Polska o oznaczeniu 99C (odmiana zielona), spoiwo firmy Evonik (Niemcy), na bazie nanotlenku glinu oraz dodatki antypienne i zwilżające. Oprócz proszku osnowy i standardowych dodatków w skład mieszaniny formierskiej wchodzi glikol poli(etylenowego) 1500 g/mol (PCC Rokita Brzeg Dolny) dodany w ilościach 6, 10, 15% wagowych. Uziarnienie proszku zmierzono metodą dyfrakcji laserowej (Horiba LA-950). Dokonano także obserwacji mikrostruktury w mikroskopie skaningowym Hitachi SU-8000. Zastosowano napięcie przyspieszające 5 kV oraz detektor elektronów wtórnych. Pobrane próbki przed analizą nałożono na taśmę węglową po czym dokonano analizy. Odczyn substancji poddanych analizie zbadano przy użyciu pH-metru wyposażonego w elektrodę do zawiesin. Gęstość oznaczono za pomocą aerometru o zakresie pomiarowym do 2,5 g/cm³. Do identyfikacji właściwości adhezyjnych badanych mas lejnych użyto mosiężnej płyty o wymiarach 75×75 mm i wadze 75,46 g. Test odbywał się w oparciu procedury opracowanej na podstawie poprzednich badań doświadczalnych. Odnotowywano obciekanie gęstwy z płyty przez 180s, a wyniki cząstkowe notowano co 15s. Pomiar lepkości dynamicznej przeprowadzono w viskozymetrze Brookfield DV II+ (USA) metodą cylindrów współosiowych poprzez obroty wrzeciona zanurzonego w dyspersji, sprzężonego z kalibrowaną spręży-

ną. Właściwości reologiczne badanych substancji mierzono w zakresach 10÷200 i 200÷10 obrotów na minutę. Do badania lepkości względnej użyto zanurzeniowy kubek czerpalny Zahna o średnicy dyszy $\phi = 4$ mm.

Analizę składu fazowego przeprowadzono z wykorzystaniem rentgenowskiego dyfraktometru proszkowego firmy Bruker typ D8 Advance z systemem automatycznego rozpoznawania komponentów układu Da Vinci.

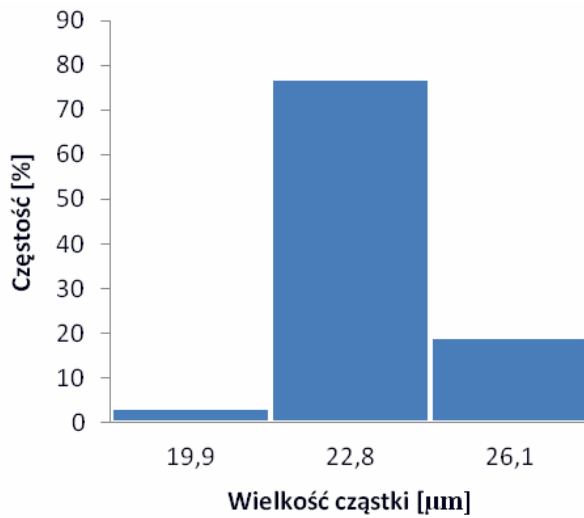
W przeprowadzonych pomiarach zakres zmiany kąta 2θ wynosił 20-100°. Źródłem promieniowania rentgenowskiego była lampa miedziana o długości fali $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ z filtrem niklowym w celu usunięcia widma linii K_{β} . Czas naboru widma w punkcie pomiarowym wynosił 3s, krok 2θ 0,02. Za źródłem oraz przed detektorem pozycyjnie czułym PSD zastosowano układ szczelin Sollera 2,5°. W wyniku analizy otrzymano dyfraktogram przedstawiający zależność intensywności natężenia promieniowania X w funkcji kąta 2θ . Identyfikacji faz dokonano przy użyciu komputerowej bazy danych ICDD PDF-2 Release 2010.

Badanie składu chemicznego przeprowadzono z wykorzystaniem fluorescencyjnego spektrometru rentgenowskiego Bruker S4 Explorer. Spektrometr był wyposażony w lampę rentgenowską Rh z anodą miedzianą, filtrami Cu, Pb oraz Al, kolimatory 0,23°, 0,46°, 1° oraz 2°, kryształy LiF200, Ge, PET oraz XS-55.

3. WYNIKI BADAŃ

Wyboru węgliku krzemu dokonano, ponieważ proszek ten charakteryzuje się większą czystością 99C – 99,66%, 98C – 98,26%, co ma wpływ na wyższą wartość współczynnika przewodności cieplnej. Proszki o oznaczeniu F400 charakteryzują się średnią wielkością cząstek 22,9 μm . Na rysunku 2 przedstawiono rozkład wielkości cząstek proszku SiC F400 99C.

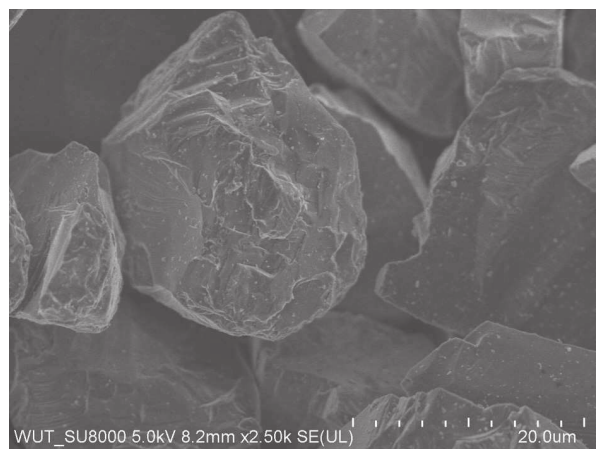
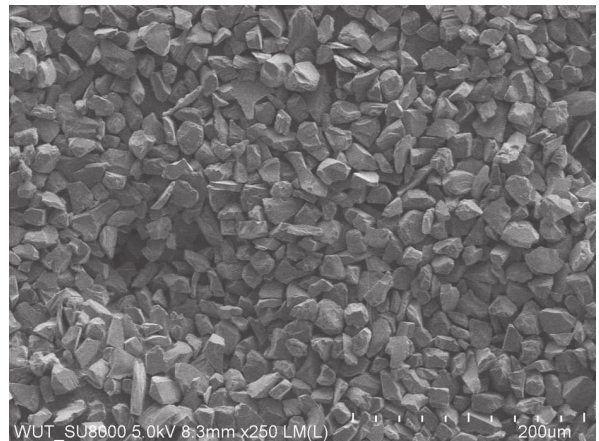
Z rysunku 2 można zaobserwować, iż proszek SiC F400 99C posiada średnią wielkość cząstek znajdującą się w wąskim przedziale od 19,9÷26,1 μm . Największym procentem wystę-



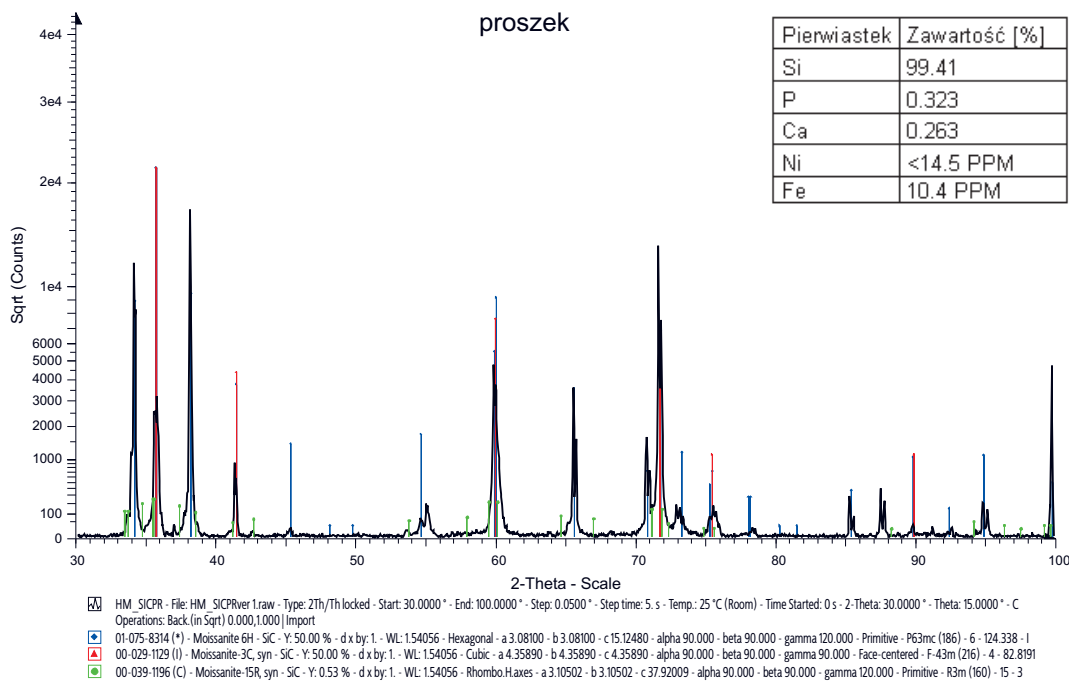
Rys. 2. Rozkład wielkości cząstek proszku SiC F400 99C

powania wynoszącym 77% charakteryzują się cząstki o wielkości 22,8 µm. Na rysunku 3 przedstawiono wyniki składu chemicznego XRF i składu fazowego XRD dla badanego proszku węgliku krzemu.

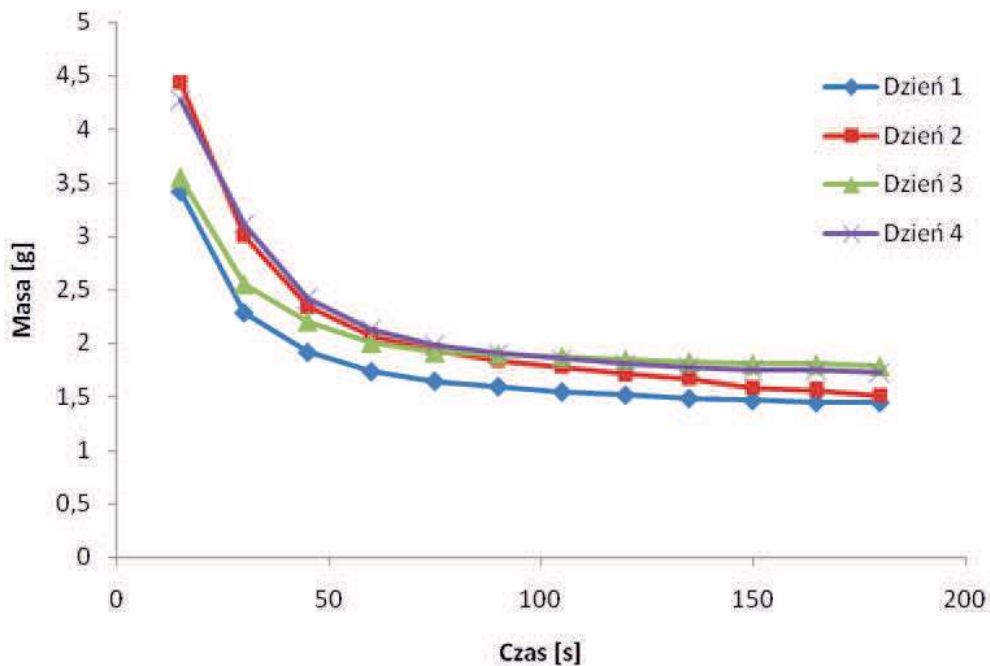
Na rysunku 3 można zaobserwować, iż proszek SiC o odmianie 99C charakteryzuje się dużą czystością. Poziom zanieczyszczeń nie przekracza 0,6% wag. Wykryto obecność



Rys. 4. Zdjęcia struktury cząstek proszku SiC F400 o oznaczeniu 99C



Rys. 3. Widmo XRD i tabela XRF proszku SiC otrzymanego przez producenta



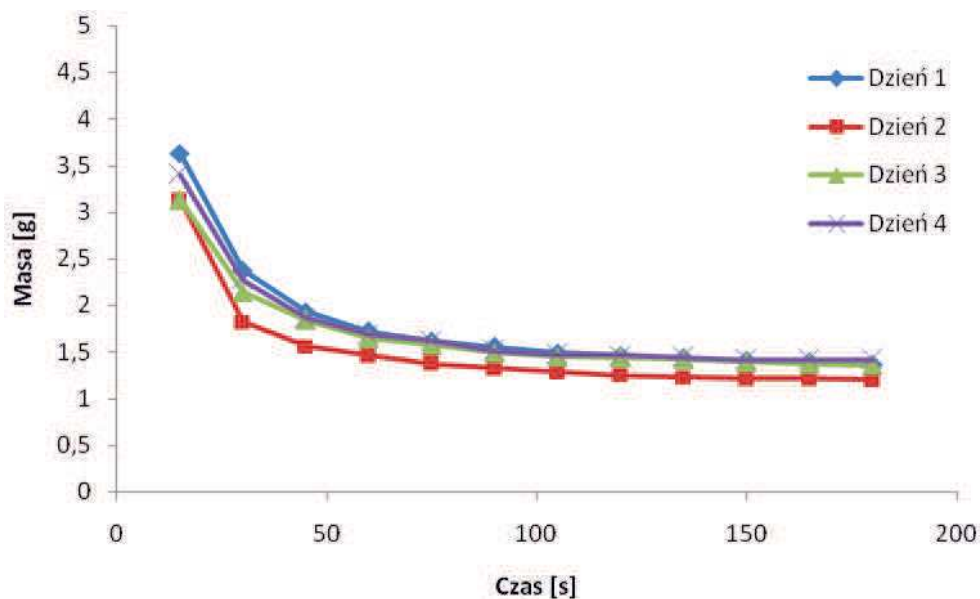
Rys. 5. Rozkład testu płyty mosiężnej dla SiC z dodatkiem 6% wag. glikolu

trzech odmianach alotropowych SiC:6H,3C i 15R. Na rysunku 4 przedstawiono przykładowe obszary mikrostruktur cząstek proszku SiC wykonane w elektronowym mikroskopie skaningowym SU8000.

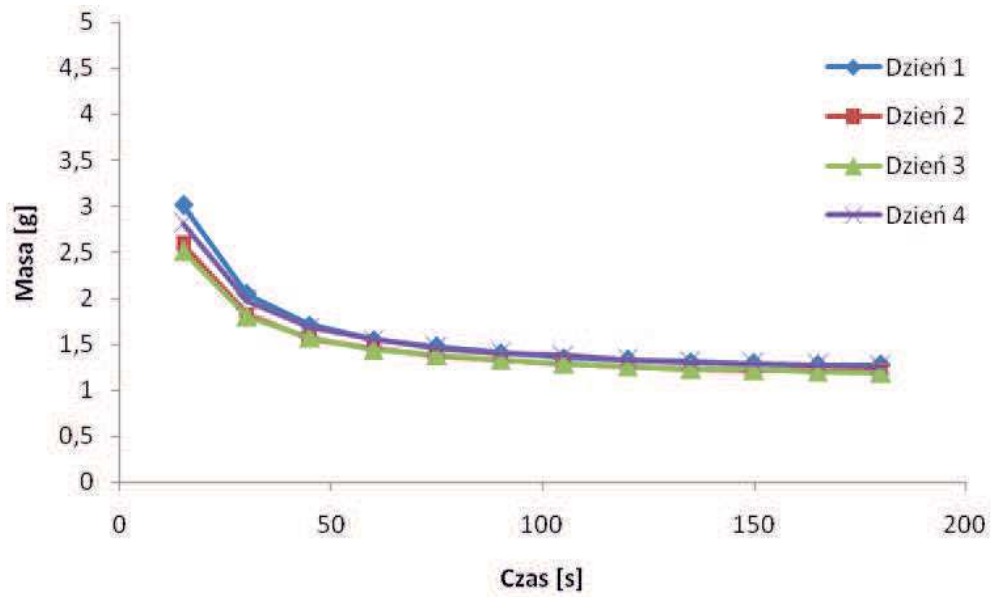
Jak widać z rysunku 4 cząstki SiC są ostrokrawędziste i mają nieregularny kształt co jest

korzystne w kontekście zdolności do formowania gładkich powierzchni modeli woskowych. Na rysunkach 5÷7 zestawiono krzywe obciekania testowanych mas lejnych z dodatkiem 6, 10 i 15% wag. glikolu poli(etylenowego).

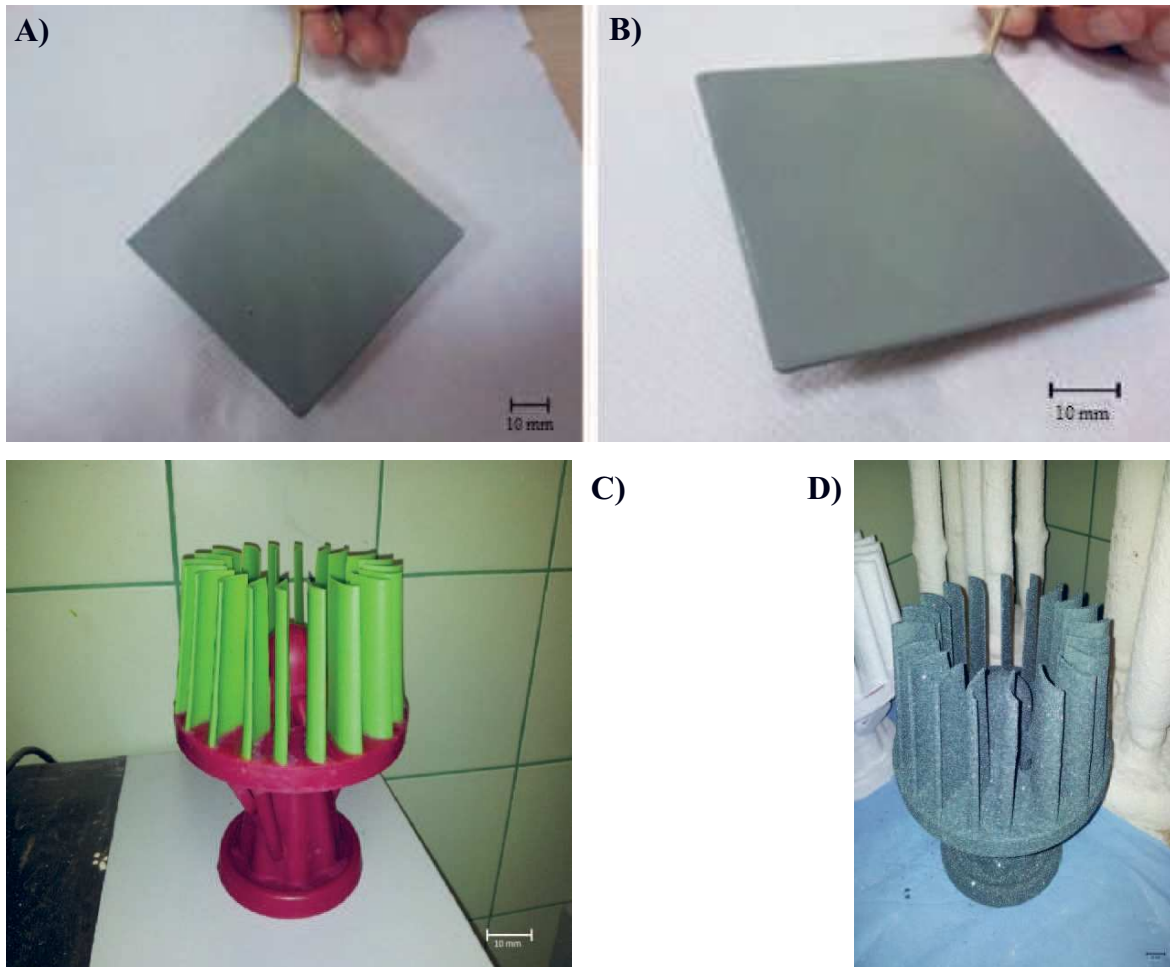
Z rysunków 5÷7 można zaobserwować, iż charakterystyka krzywych jest zbliżona.



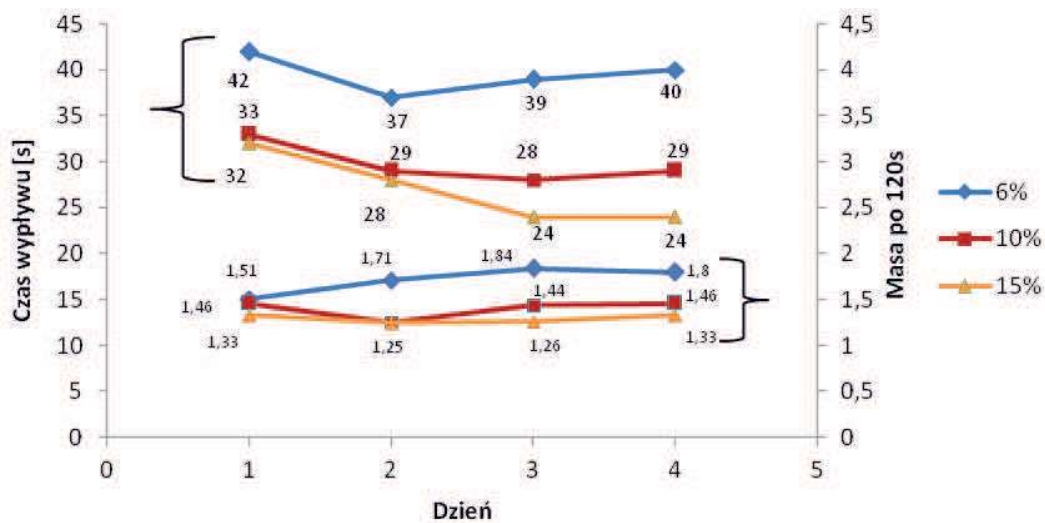
Rys. 6. Rozkład testu płyty mosiężnej dla SiC z dodatkiem 10% wag. glikolu



Rys. 7. Rozkład testu płyty mosiężnej dla SiC z dodatkiem 15% wag. glikolu.



Rys. 8. Przykładowe zdjęcia warstwy SiC osadzonej na płycie po wykonaniu testu (A, B) oraz model woskowy przed i po nałożeniu warstwy SiC (C, D).

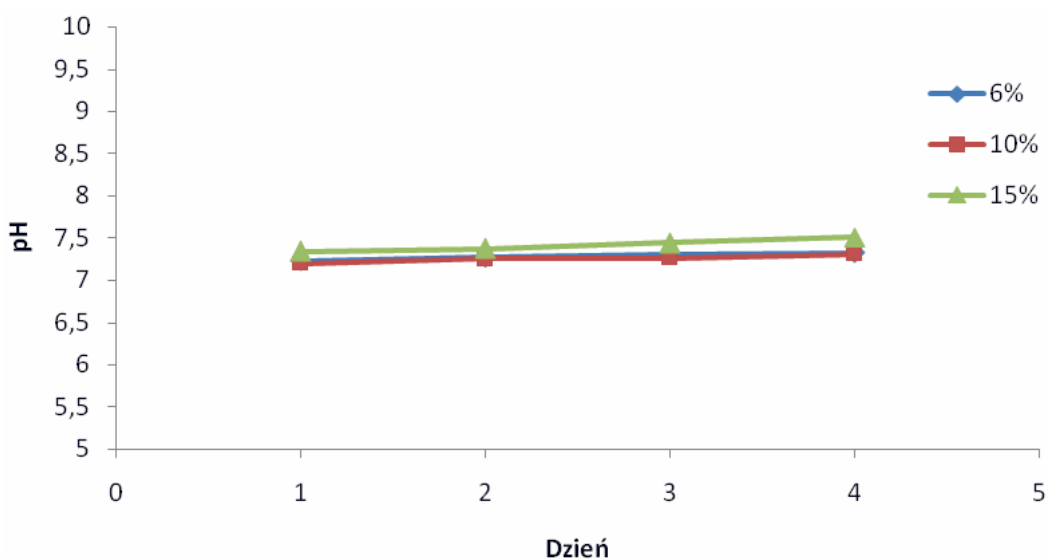


Rys. 9. Zmiany lepkości względnej oraz masy po 120s dla SiC z dodatkiem 6, 10 i 15% wag. glikolu poli(etyleowego), $FL=65\% = const.$

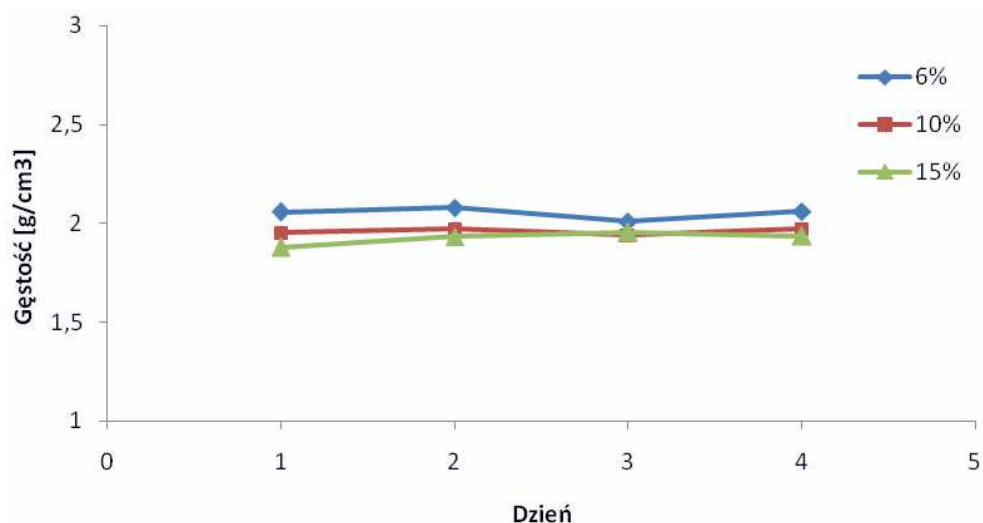
Wpływ dodatku glikolu przy takim samym udziale fazy stałej powoduje obniżenie lepkości początkowej mieszaniny, a co za tym idzie zmniejszenie początkowej wartości osadzonej masy lejnej na mosiężnej płycie. Po upływie ok. 80 s obciekania w każdej z testowanych mas lejnych obserwuje się plateau, które utrzymuje się do samego końca realizowanego badania. Pomiar odbywał się w klimatyzowanych laboratorium przez cztery dni w temperaturze 21°C. Rysunek 8 przedstawia przykładowe

zdjęcia warstwy SiC obserwowane po procesie obciekania masy lejnej oraz modeli woskowych stosowanych do produkcji ceramicznych form odlewniczych.

Rysunek 8 przedstawia fotografie obrazującą ilość osadzonej masy lejnej na płycie po wykonaniu testu oraz wygląd modelu woskowego przed i po nałożeniu warstwy SiC. Można zaobserwować bardzo dobrą jakość pokrycia krawędzi oraz całej powierzchni. Po procesie obsypywania modeli woskowych tak-



Rys. 10. Rozkład pH dla SiC z dodatkiem 6, 10 i 15% wag. glikolu poli(etyleowego).

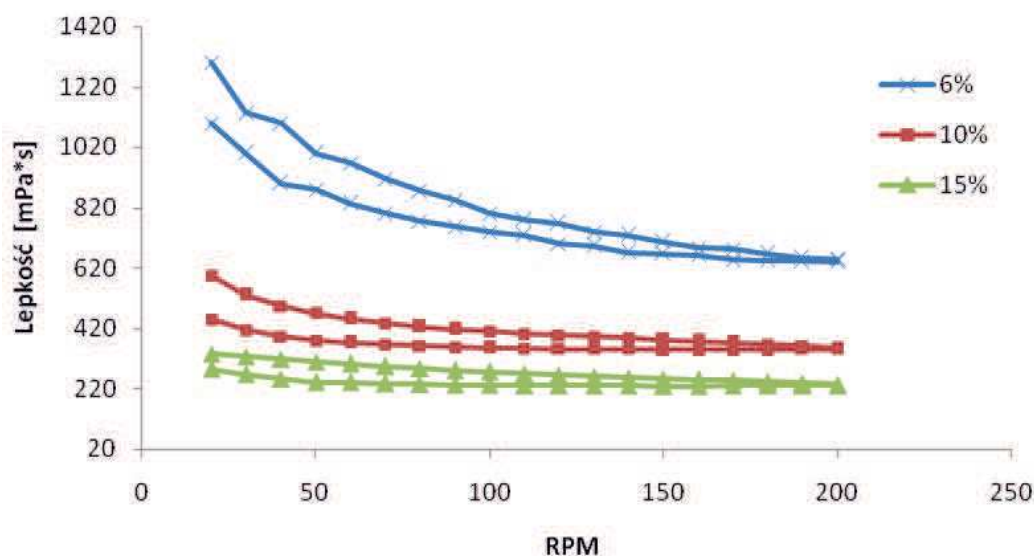


Rys. 11. Zmiana gęstości dla SiC z dodatkiem 6, 10 i 15% wag. glikolu poli(etylenowego).

że zauważono bardzo dobrą jakość pokrycia przez testowaną masę ceramiczną. Cząsteczki posypki bardzo dobrze przylegają do warstwy gęstwy zarówno na powierzchni płaskiej jak i w obszarach krawędzistych. Na rysunku 9 przedstawiono rozkład zmiany lepkości względnej testowanej masy ceramicznej wykonanej kubkiem pomiarowym Zahn# 4 mm.

Na rysunku 9 przedstawiono wpływ dodatku glikolu(polietylenowego) na czas wypływu gęstwy z kubka pomiarowego. Widać wyraźnie, iż lepkość względna mas lejnych jest różna

każdego dnia pomiaru. Dla mas zawierających 6% i 10% wag. glikolu trzeciego i czwartego dnia czas wypływu rośnie. Natomiast dla przypadku trzeciego zawierającego 15% wag. glikolu, w ostatnich dwóch dniach czas wypływu jest identyczny. Jest to spowodowane ustabilizowaniem się masy lejnej w kolejnych dniach, co jest wynikiem lepszej homogeniczności badanej substancji oraz stabilnego pH roztworu. Zwiększenie ilości polimeru wpłynęło na lepsze upłynnienie masy lejnej co związane jest ze spadkiem lepkości kubka



Rys. 12. Zmiana lepkości dynamicznej dla SiC z dodatkiem 6, 10 i 15% wag. glikolu poli(etylenowego).

czepalnego Zahn #4. Na rysunku 10 przedstawiono rozkład pH badanych mas lejnych.

Z rysunku 10 widać, iż pH gęstwy zmienia się nieznacznie oraz wzrasta każdego dnia pomiaru dla wszystkich badanych ceramicznych mas lejnych. Jest to spowodowane dobrą homogenicznością badanej masy lejnej. Natomiast na rysunku 11 przedstawiono rozkład gęstości badanych mas lejnych.

Na rysunku 11 widać, iż gęstość dla mas lejnych z dodatkiem glikolu poli(etylenowego) jest stabilna każdego dnia pomiaru i zmienia się w zakresie dziesiątych oraz setnych części pomiarowych. Te nieznaczne spadki lub wzrosty, są spowodowane błędem pomiarowym osoby wykonującej badania. Na rysunku 12 przedstawiono rozkład lepkości dynamicznej badanych mas lejnych od szybkości obrotów wrzeciona.

Z rysunku 12 wynika, iż masa lejna z dodatkiem 15% wag. glikolu (polietylenowego) posiada najmniejszą lepkość wynoszącą ok. 335 mPa·s. Zmniejszenie ilości dodawanego glikolu poli(etylenowego) powoduje wzrost lepkości dynamicznej. Dla pozostałych gęstw kształtuje się ona na poziomie 595 mPa·s dla 10% wag. dodatku glikolu poli(etylenowego) oraz 1300 mPa·s dla 5% wag. dodatku glikolu poli(etylenowego).

4. PODSUMOWANIE

Jednym z założeń pracy i wymogów przemysłowych było uzyskanie mieszanek formierskich o małej lepkości, relatywnie dużym stężeniu proszku ceramicznego, stosunkowo tanich.

Celem naukowym i technologicznym było podjęcie prób wykonania i przebadania suspensji przeznaczonych na formy o podwyższonej przewodności cieplnej. Przedstawione prace są jednymi z pierwszych prac w skali światowej w dziedzinie odlewnictwa precyzyjnego.

W artykule przedstawiono wyniki badań ceramicznych mas lejnych w układzie SiC – nano Al_2O_3 z potencjalnym przeznaczeniem do wytwarzania przewodzących form ceramicz-

nych do odlewania części silników lotniczych z nadstopów niklu. Al_2O_3 w spoiwie pełnił w zawiesinach rolę nanowypełniacza i był wprowadzony do mieszanki w postaci dyspersji polimerowej, pełniącej rolę podstawowego spoiwa oraz rozcieńczalnika. Drugim spoiwem był glikol poli(etylenowy) (PGE), który również pełnił dodatkową rolę: deflokulantu. Działanie PGE najbardziej uwidoczniło się w obniżeniu gęstości, pH mas wraz ze zwiększeniem ilości glikolu. Największy wpływ PGE zaobserwowano w obniżeniu lepkości zawiesin z SiC. Dodatek 6% wag. roztworu glikolu okazał się niewystarczający. Masa lejna odznaczała się pewną niehomogenicznością, największą lepkością oraz stosunkowo szeroką i niedomkniętą pętlą histerezy. Zwiększenie ilości PGE do 10 i 15% wagowych spłynęło na zmniejszenie lepkości przy zachowaniu tej samej koncentracji fazy stałej 65% wag. oraz zawężenie i wypłaszczenie pętli histerezy. Wszystkie badane mieszaniny ceramiczne spełniły podstawowe założenia przemysłowe jakie są stawiane gęstwom stosowanym na pierwsze warstwy przymodelowe tj. osiągnięcie lepkości wpływu z pomiarowego kubka czerpalnego w zakresie od 25-40s. Jednak dąży się do otrzymywania takich mieszanin ceramicznych, gdzie ich zakres będzie oscylował w okolicach 25s przy jak największym udziale fazy stałej mieszaniny. Zaobserwowano także bardzo dobre pokrycie modeli woskowych przed i po procesie posypywania ceramicznym proszkiem na całej powierzchni próbki, zarówno na płaskich obszarach jak i na krawędzistych. Cząstki posypki bardzo dobrze przylegały do warstwy gęstwy i nie przemieszczały się.

Praca ta stanowi podstawę do dalszych badań nad procesem przygotowania i upłynnienia rzeczywistych zawiesin formierskich, a następnie otrzymywania, testowania form ceramicznych dedykowanych przemysłowi lotniczemu.

PODZIĘKOWANIA

Badania realizowane w ramach Projektu „Nowoczesne technologie materiałowe stoso-

wane w przemyśle lotniczym”, Nr POIG.01.01.02-00-015/08-00 w Programie Operacyjnym Innowacyjna Gospodarka (PO IG). Projekt współfinansowany przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego.

Literatura

- [1] Y. Hirata, K. Miyano, S. Sameshima, Y. Kamino, *Reaction between SiC surface and aqueous solutions containing Al. Ions*, Physicochemical and Engineering Aspects 133(1998), 183-189.
- [2] R. Haratym, R. Biernacki, D. Myszka, *Ekologiczne wytwarzanie dokładnych odlewów w formach ceramicznych*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2008
- [3] 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, 1, s. 17÷21
- [4] M. R. Ismael, R. D. dos Anjos, R. Salomao, V.C. Pandolfelli, *Colloidal silica as a nostructured binder for refractory castables*, Refractories Applications and News, 2006, vol. 11, nr 4, s. 16÷20
- [5] Rodríguez J.A., Fernández-García M., *Synthesis, Properties, and Applications of Oxide Nanomaterials*, John Wiley & Sons, Inc. New Jersey, 2008.
- [6] M. Małek, M. Zagórska, P. Wiśniewski, H. Matysiak, J. Michalski, K.J. Kurzydłowski, *Analiza porównawcza spoiw formierskich na bazie krzemionki koloidalnej stosowanych do budowy form ceramicznych do odlewania precyzyjnego części turbin lotniczych*, XL Szkoła Inżynierii Materiałowej, Kraków 2012
- [7] M. Zagórska, M. Małek, P. Wawulska, H. Matysiak, J. Michalski, K.J. Kurzydłowski, *Charakterystyka właściwości form ceramicznych wytworzonych na bazie wodnych spoiw Keysol i Matrixsol*, XL Szkoła Inżynierii Materiałowej, Kraków 2012.