PRACE INSTYTUTU ODLEWNICTWA
TRANSACTIONS OF FOUNDRY RESEARCH INSTITUTE

Volume LIV Year 2014 Number 4

© 2014 Instytut Odlewnictwa. All rights reserved.

DOI: 10.7356/iod.2014.20

Porównanie grubości warstw materiału uzyskanego podczas przejścia zol-żel (metodą *dip-coating*) na podłożach wyciąganych z wodnych roztworów spoiw koloidalnych

Comparison of layer thickness on materials produced by sol-gel transition on substrates removed from aqueous solutions of colloidal binders

Marek Wawrylak[1], Wojciech Leśniewski[1], Katarzyna Szczepaniak-Lalewicz[1]

[1]Instytut Odlewnictwa, Centrum Projektowania i Prototypowania, ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków

[1]Foundry Research Institute, Centre for Designing and Prototyping, ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków

E-mail: marek.wawrylak@iod.krakow.pl

Streszczenie

W artykule zaprezentowano metodę badania przejścia zol-żel, w której płytki odpowiedniego podłoża są wyciągane z wodnego spoiwa koloidalnego ze stałą prędkością. Grubość naniesionej warstwy jest związana z wielkością cząstek występujących w spoiwie. Przydatność technologiczna spoiw koloidalnych ograniczona agregacją cząstek jest trudna do oceny bez dostępu do specjalistycznych urządzeń pomiarowych. Opracowanie prostej metody umożliwiającej szybką ocenę parametrów użytkowych spoiwa koloidalnego może znaleźć zastosowanie w praktyce przemysłowej.

Słowa kluczowe: przejście zol-żel, spoiwa koloidalne, odlewnicze formy ceramiczne, pomiary grawimetryczne, dip-coating

Abstract

This paper presents the method of investigating the sol-gel transition by constant speed removal of plates, made of suitable substrate, from an aqueous colloidal binder. The thickness of the deposited colloidal binder layer depends on the particle sizes in the binder. The processing feasibility of colloidal binders reduced by aggregation of particles is difficult to evaluate without access to special measuring equipment. Development of a simple method for prompt evaluation of performance parameters in colloidal binders may have industrial applications.

Keywords: sol-gel transition, colloidal binders, casting ceramic moulds, gravimetric measurement, dip coating

1. Wprowadzenie

Kluczowym zjawiskiem zachodzącym podczas wykonywania warstwowych odlewniczych form ceramicznych jest przejście zol-żel, dzięki któremu następuje wiązanie ziaren ceramiki i kolejnych warstw formy.

Mieszanina spoiwa koloidalnego oraz mączki ceramicznej zwykle o uziarnieniu 325 mesh tworzy suspensję nakładaną bezpośrednio na model woskowy. Zaraz po nałożeniu ciekłej suspensji ceramicznej jej powierzchnia jest obsypywana piaskiem o uziarnieniu 0,1−0,3 mm. Po naniesieniu na model kolejnych warstw ceramiki powstaje forma ceramiczna.

1. Introduction

A key phenomenon which occurs during the manufacturing process of casting laminated ceramic moulds is the sol-gel transition by which the ceramic grains are bound with successive layers of the mould.

A mixture of a colloidal binder and a ceramic powder, usually of 325 mesh, produce a suspension which is applied directly on a wax model. Immediately its application, the liquid ceramic suspension is sprinkled with sand of a grain size of 0.1 mm to 0.3 mm. The ceramic mould is then built by coating the model with successive layers.

Zadaniem pierwszej warstwy ceramiki jest dokładne odwzorowanie pierwotnego kształtu modelu oraz brak reakcji z materiałem modelowym podczas wytapiania w autoklawie. Proces wygrzewania formy przed procesem zalewania ma za zadanie usunięcie resztek materiału modelowego, usunięcie związków organicznych występujących w zastosowanych spoiwach oraz jak najlepsze zespolenie wszystkich warstw formy [1,2].

Podczas wykonywania form ceramicznych technolog napotyka na dwa odmienne zagadnienia. Pierwsze zagadnienie związane jest ze względami ekonomicznymi procesu odlewniczego, drugie – czysto techniczne – to oczekiwany brak reakcji formy ceramicznej z ciekłym metalem. W takiej sytuacji za celowe należy uznać dobranie zastosowanie różnych materiałów ceramicznych na kolejne warstwy formy.

Wprowadzenie do praktyki przemysłowej wodnych spoiw koloidalnych otrzymanych na bazie tlenków itru, cyrkonu, ceru oraz glinu przeznaczonych do odlewania stopów metali reaktywnych wymusza konieczność opracowania dokładnej i prostej oceny przydatności koloidu w procesie technologicznym [3]. Za celowe należy uznać dokładne zbadanie procesu tworzenia się pierwszej warstwy ceramicznej na podłożu z masy modelowej oraz wybranym materiale wzorcowym.

2. Przemiana zol-żel

Wzrost popularności metody zol-żel wykorzystującej roztwory koloidalne tlenków metali, umożliwił otrzymywanie materiałów amorficznych i krystalicznych, jednorodnych pod względem składu chemicznego.

Osadzanie warstw metodą zol-żel na szkłach pozwala uzyskać powłoki przeciwodblaskowe, odblaskowe, selektywne, zapobiegające transmisji promieniowania, przewodzące prąd elektryczny, barwne – otrzymywane przez rozproszenie w żelu koloidalnej zawiesiny. W optoelektronice służy do otrzymywania materiałów w formie filmów, które można wykorzystać jako światłowody i czujniki.

Przejście zolu w żel może zachodzić w wyniku stopniowego wzrostu stężenia roztworu, wywołanego odparowywaniem rozpuszczalnika. Cząstki zolu łączą się ze sobą, tworząc sieć wiązań, co prowadzi do wzrostu lepkości. Tak wytworzona sieć może łączyć ziarna ceramiki, prowadząc do uzyskania materiału, pozwalającego na wykorzystanie go do wykonywania warstwowych form odlewniczych [4].

Przemiana zol-żel pozwala nanosić warstwę żelu na powierzchnię wyrobu, stosując wirowanie, natryskiwanie lub rozprowadzanie rolkowe.

Stosunkowo prosta metoda zanurzeniowa, w której odpowiednio dobrany materiał jest wyciągany z zolu, pozwala nanieść warstwę żelu na przedmiot, a następnie utrwalić ją, np. przez ogrzanie w odpowiednio wysokiej temperaturze. Powtarzając tę czynność

The first ceramic layer is to accurately represent the original form of the model and prevent reaction with the model material during wax melting in a pressure reactor. The process of mould soaking prior to metal pouring is intended to remove the residues of the model material, the organic compounds present in the binders, and the best possible integration of all mould layers [1,2].

Process engineers face two different challenges when making ceramic moulds. The first challenge is the economic concerns of the casting process, while the other is purely technical in nature and consists in the expected lack of reaction between the mould and the liquid metal. It would be appropriate to opt for an application of various ceramic materials for the successive mould layers.

The introduction of aqueous colloidal binders based on yttrium, zirconium, cerium and aluminium oxides and intended for casting of reactive metal alloys necessitates development of a precise yet simple method for assessment of colloids in the technological process [3]. It is reasonable to thoroughly investigate the process in which the first ceramic layers are formed on the model compound substrate and on the specific standard material.

2. Sol-gel transition

The increasing popularity of the sol-gel process, which uses colloidal solutions of metallic oxides, has enabled the preparation of amorphous and crystalline materials which boast a homogeneous chemical composition.

The sol-gel deposition of layers on glass can be used to produce coatings with various properties, such as anti-glare, reflective, selective, radiation transmission inhibiting, electrically conductive or coloured, by dispersing a colloidal suspension in a gel medium. The process is applied in optoelectronic engineering to produce materials in films for manufacturing of optical fibres or sensors.

The transition of sol to gel may occur due to a gradual increase of the solution concentration by evaporation of the solvent. The sol particles connect into a lattice of bonds, which results in increased viscosity. The lattice may bind ceramic particles resulting in a material that is sufficient for making of laminated casting moulds [4].

The sol-gel transition allows depositing a gel layer on the surface of an article by spinning, spraying or roller spreading.

A relatively straightforward dip coating process, by which a suitable material is removed from the sol, allows depositing a gel layer on the emerging article and then fixing that layer e.g. by heating at a sufficiently high temperature. Repeating the process allows coating

wielokrotnie, można na przedmioty metalowe nanieść odporną mechanicznie ceramiczną warstwę, spełniającą rolę użytkową lub ozdobną [5].

Metodę zanurzeniową, w której przedmiot w postaci płytki jest wyciągany stopniowo z badanego zolu, uznano za szczególnie wygodną do wytworzenia jednorodnej warstwy żelu. Na granicy spoiwa i płytki powstaje menisk wklęsły, w którym stężenie zolu stopniowo wzrasta na skutek wysychania roztworu. Na powierzchni płytki powstaje warstwa żelu, której grubość jest związana z wielkością cząstek w roztworze koloidu.

3. Pomiar wielkości cząstek spoiw koloidalnych

Pomiar wielkości cząstek badanych spoiw przeprowadzono metodą DLS (*dynamic light scattering*) przy użyciu aparatu Zetasizer Nano.

Pomiary przeprowadzono dla wodnych spoiw koloidalnych otrzymanych na bazie SiO_2: Ludox PX-30 i Ludox SK-F, spoiw firmy Nyacol, otrzymanych w oparciu o Y_2O_3, ZrO_2, CeO_2, oraz dwóch spoiw otrzymanych na bazie Al_2O_3 (AL20 i AL20SD). Podstawowe parametry fizykochemiczne tych spoiw zestawiono w tabeli 1.

metallic objects with a mechanically durable ceramic layer that may have utility or decorative use [5].

The dip coating method in which a plate-shaped object is gradually withdrawn from the investigated sol has been deemed especially feasible for building a homogeneous gel layer. The binder-plate interface develops a concave meniscus in which the sol concentration gradually increases as the solvent dries out. A gel layer forms on the plate surface and the layer thickness depends on the particle size in the colloidal solution.

3. Particle size measurement in colloidal binders

The particle size of investigated binders was measured with the DLS (Dynamic Light Scattering) process on the Zetasizer Nano machine.

Measurements were made for the following aqueous colloidal binders formulated with SiO_2: Ludox PX-30 and Ludox SK-F, manufactured by Nyacol and made with Y_2O_3, ZrO_2, CeO_2, and for two other binders formulated with Al_2O_3 (AL20 and AL20SD). The basic physiochemical parameters of the binders are shown in Table 1.

Tabela 1. Parametry fizykochemiczne spoiw koloidalnych
Table 1. Physiochemical parameters of colloidal binders

	Nyacol Y_2O_3	Nyacol ZrO_2	Nyacol CeO_2	Nyacol AL20	Nyacol AL20SD	Ludox SK-F	Ludox PX-30
Rozmiary cząstek, nm* / Particle size, nm*	10	5−10	10−20	50	50	b.d. / n/a	b.d. / n/a
Rozmiary cząstek, nm / Particle size, nm****	20,2	62,3	19,4	40,9	50,1	118,7	125,0
pH	7,0	3,5	3,0	4,0	*	3,5−5,0	9,8−10,4
Gęstość spoiwa, g/cm³ / Binder density, g/cm³	1,17	1,26	1,22	1,19	*	1,164−1,180	b.d. / n/a

* wartości podane przez producenta / values specified by the manufacturer
** wartości wyznaczone aparatem Zetasizer Nano / values determined with Zetasizer Nano

4. Wykonanie warstw żeli metodą *dip-coating*

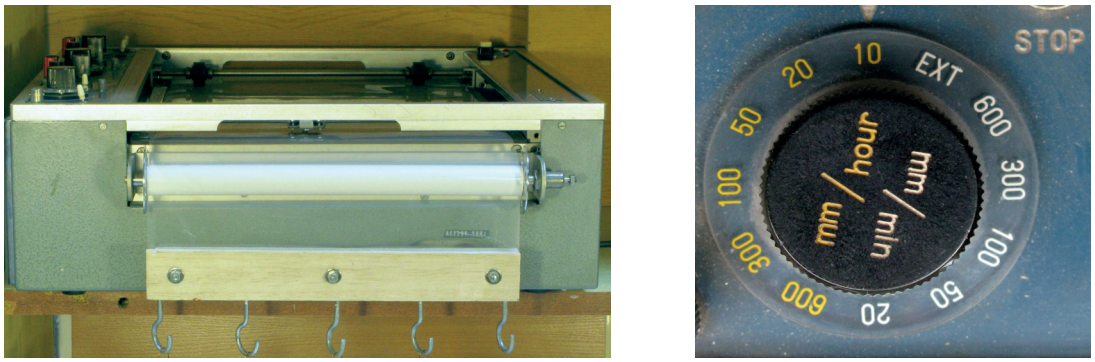
Warstwę żelu nanoszono na mikroskopowe szkiełka nakrywkowe o wymiarach 24 mm × 24 mm × 0,15 mm oraz podłoże parafinowe wykonane z taśmy PARAFILM®"M" o wymiarach 50,8 mm × 41 mm × 0,13 mm. Podłoża parafinowe wyposażono w uchwyty oraz obciążniki, umożliwiające zanurzenie ich w roztworach o gęstości od około 1,15 g/cm³ do 1,25 g/cm³ (rys. 1). Płytki szklane wyposażono jedynie w uchwyty. Gęstość szkła wynosząca od 2,4 g/cm³ do 2,8 g/cm³ umożliwiła płytkom szklanym zanurzanie się w roztworach spoiw. Płytki przed wykonaniem pomiaru płukano

4. Production of gel layers by dip coating

A layer of gel was applied on micro cover glasses sized 24 mm × 24 mm × 0.15 mm and a paraffin substrate made of the PARAFILM®"M" tape sized 50.8 mm × 41 mm × 0.13 mm. The paraffin substrates featured grips and weights to allow immersion in the solutions at the density of 1.15 g/cm³ to 1.25 g/cm³ (Fig. 1). The glass plates were fitted with grips only. The glass density from 2.4 g/cm³ to 2.8 g/cm³ allowed the glass plates to submerge in the binder solutions. The plates were degreased by washing in an isopropyl alcohol solution of acetone before the measurement.

Rys. 1. Roztwory: Nyacol AL20 i AL20SD, Ludox PX-30 i SK-F oraz Nyacol Y_2O_3, ZrO_2 i CeO_2 przygotowane do przeprowadzenia badania przejścia zol-żel

Fig. 1. Solutions: Nyacol AL20 and AL20SD, Ludox PX-30 and SK-F, and Nyacol Y_2O_3, ZrO_2 and CeO_2 prepared for testing the sol-gel transition



a) b)

Rys. 2. a) Analogowy rejestrator wyposażony w uchwyty do wyciągania próbek z roztworów, b) nastawnik prędkości przesuwu od 10 mm/h do 600 mm/min

Fig. 2. a) The analogue recorder with grips for pulling out the samples from the solutions, b) shift speed selector, range: 10 mm/h to 600 mm/min

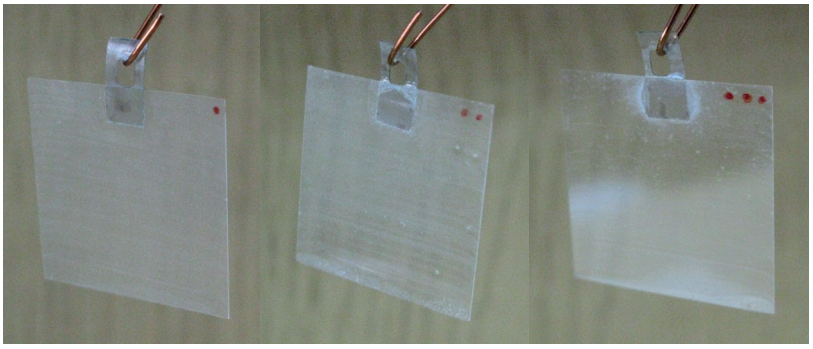
w celu odtłuszczenia powierzchni w mieszaninie acetonu z alkoholem izopropylowym.

Do wykonania wyciągarki wykorzystano rejestrator analogowy wyposażony w dokładny mechanizm umożliwiający przesuw papieru. Przy montażu wyciągarki zamiast papieru wykorzystano elastyczną folię o grubości 0,1 mm (rys. 2). Aby zapobiec ślizganiu się folii w układzie napędowym rejestratora, po jednej stronie folii umieszczono wieszak z haczykami, zaś po drugiej stronie przeciwwagę wyrównującą siły po obu stronach rejestratora.

Podczas badań zastosowano prędkość v = 10 mm/h dla podłoża parafinowego oraz prędkości v = 10 mm/h i 20 mm/h dla podłoża szklanego. Wyższe wartości prędkości nie pozwoliły na uzyskanie jednorodnej warstwy żelu. Fotografie warstw żeli na podłożu szklanym przedstawiono na rysunku 3.

A gear assembly was built from an analogue recorder with a precision paper feeding mechanism. The paper was replaced with an elastic plastic sheet 0.1 mm thick (Fig. 2). Slipping of the sheet in the recorder drive system was prevented by placing a hanger with hooks on one side of the sheet and a counterweight on the opposite side to equalize the forces on both ends of the recorder.

The speed v = 10 mm/h was used for the paraffin substrate, and the speeds of v = 10 mm/h and 20 mm/h were used for the glass substrate. Higher speeds prevented producing a homogeneous gel layer. Figure 3 presents the photographs of the gel layers on the glass substrates.



Rys. 3. Warstwy żeli spoiw Nyacol Y_2O_3, ZrO_2 i CeO_2 naniesionych na szklane płytki
Fig. 3. Gel layers of the Nyacol YY_2O_3, ZrO_2 and CeO_2 deposited on the glass plates

5. Pomiar grubości naniesionych warstw żeli

Próba pomiaru grubości otrzymanej warstwy żelu metodami mechanicznymi nie zdała egzaminu. Zbyt mała dokładność urządzeń warsztatowych nie pozwalała wyznaczyć grubości uzyskanej warstwy.

Pomiar grubości warstwy wykonano metodą pośrednią, wykorzystując metodę grawimetryczną. Podłoża po naniesieniu warstwy żelu suszono przez 24 h w temperaturze 40°C. Do przeprowadzenia pomiarów wykorzystano wagę cyfrową o rozdzielczości 0,00001 g i dokładności ±0,0001 g. Płytki zważono przed i po osadzeniu warstwy spoiwa. Różnica obu wyników, odpowiadająca całkowitej masie warstwy żelu, pozwoliła na oszacowanie jej średniej grubości.

Grubość naniesionej powłoki obliczono na podstawie wzoru:

$$h = \frac{m_2 - m_1}{\rho \cdot S} \quad (1)$$

gdzie:

h – średnia grubość warstwy żelu,

m_1 – masa płytki podłoża,

m_2 – masa płytki podłoża po naniesieniu warstwy żelu i wysuszeniu,

ρ – gęstość tlenków,

S – całkowite pole powierzchni płytki podłoża.

Błąd pomiarowy Δh wyznaczono metodą różniczki zupełnej ze wzoru:

$$\Delta h = \left|\frac{\Delta m_2}{\rho \cdot S}\right| + \left|-\frac{\Delta m_1}{\rho \cdot S}\right| + \left|-\frac{m_2 - m_1}{\rho^2 \cdot S} \cdot \Delta d\right| + \left|-\frac{m_2 - m_1}{\rho \cdot S^2} \cdot \Delta S\right| \quad (2)$$

5. Thickness measurement of the applied gel layers

An attempt to measure the produced gel layer thickness by mechanical gauging was unsuccessful. Insufficient accuracy of workshop instruments prevented any determination of the produced layer thickness.

The layer thickness was measured indirectly by gravimetry. The substrates with the deposited gel layer were dried for 24 hours at 40°C. The measurements were made with digital scales at a resolution of 0.00001 g and the accuracy of ±0.0001 g. The plates were weighed before and after deposition of the binder. The difference of both weighing results which corresponded to the total mass of the gel layer allowed an evaluation of the average gel layer thickness.

The deposited coating thickness was calculated with the following formula:

$$h = \frac{m_2 - m_1}{\rho \cdot S} \quad (1)$$

where:

h – average thickness of the gel layer,

m_1 – substrate plate mass,

m_2 – substrate plate mass after gel layer deposition and drying,

ρ – density of oxides,

S – total surface area of the substrate plate.

The measurement error Δh was determined as a total differential of:

$$\Delta h = \left|\frac{\Delta m_2}{\rho \cdot S}\right| + \left|-\frac{\Delta m_1}{\rho \cdot S}\right| + \left|-\frac{m_2 - m_1}{\rho^2 \cdot S} \cdot \Delta d\right| + \left|-\frac{m_2 - m_1}{\rho \cdot S^2} \cdot \Delta S\right| \quad (2)$$

Wyniki obliczeń zestawiono w tabelach 2 i 3.

The calculation results are shown in Tables 2 and 3.

Tabela 2. Uzyskane wyniki pomiarowe dla spoiw osadzanych na płytkach szklanych
Table 2. Produced measurement results for the binders deposited on glass plates

Rodzaj spoiwa / Binder type	v, mm/h	m_1, g	m_2, g	Δm, g	S, cm^2	ρ, g/cm^3	h, µm	Δh, µm
Nyacol Y_2O_3	20	0,27654	0,27752	0,00098	11,52	5,01	0,17	0,037
Nyacol ZrO_2		0,20633	0,20818	0,00185		5,68	0,28	0,034
Nyacol CeO_2		0,20384	0,20524	0,00140		7,21	0,17	0,026
Ludox PX-30		0,21393	0,21626	0,00233		2,20	0,92	0,104
Ludox SK-F		0,21099	0,21332	0,00233		2,20	0,92	0,104
Nyacol Y_2O_3	10	0,22877	0,23126	0,00249	11,52	5,01	0,43	0,041
Nyacol ZrO_2		0,22297	0,22737	0,00440		5,68	0,67	0,039
Nyacol CeO_2		0,20613	0,20795	0,00182		7,21	0,22	0,026
Nyacol AL20		0,22364	0,22679	0,00315		3,96	0,69	0,029
Nyacol AL20SD		0,23224	0,23488	0,00264		3,96	0,58	0,026
Ludox PX-30		0,22798	0,23215	0,00417		2,20	1,65	0,123
Ludox SK-F		0,23319	0,23624	0,00305		2,20	1,20	0,111

Tabela 3. Uzyskane wyniki pomiarowe dla spoiw osadzanych na płytkach parafinowych
Table 3. Produced measurement results for the binders deposited on paraffin plates

Rodzaj spoiwa / Binder type	v, mm/h	m_1, g	m_2, g	Δm, g	S, cm^2	ρ, g/cm^3	h, µm	Δh, µm
Nyacol Y_2O_3	10	0,22877	0,23126	0,00249	40,0	5,01	0,43	0,041
Nyacol ZrO_2		0,22297	0,22737	0,00440	40,0	5,68	0,67	0,039
Nyacol CeO_2		0,20613	0,20795	0,00182	41,6	7,21	0,22	0,026
Nyacol AL20		0,22364	0,22679	0,00315	40,0	3,96	0,69	0,029
Nyacol AL20SD		0,23224	0,23488	0,00264	40,0	3,96	0,58	0,026
Ludox PX-30		0,22798	0,23215	0,00417	41,6	2,20	1,65	0,123
Ludox SK-F		0,23319	0,23624	0,00305	41,6	2,20	1,20	0,111

Najwyższą korelację pomiędzy wielkością cząstek badanych spoiw wyznaczoną na urządzeniu Zetasizer Nano a grubością warstwy żelu otrzymano dla podłoża szklanego i prędkości v = 10 mm/h. Powyższą zależność opisuje funkcja:

$$h = 81{,}43 \cdot d \qquad R^2 = 0{,}9072 \qquad (3)$$

gdzie:

h – grubość warstwy żelu, µm

d – wielkość cząstek, nm

R^2 – współczynnik korelacji liniowej.

The highest correlation of the particle size in the tested binders determined with Zetasizer Nano and the gel layer thickness was produced on a glass substrate at the emergence rate of v = 10 mm/h. This relationship is described by the following function:

$$h = 81{,}43 \cdot d \qquad R^2 = 0{,}9072 \qquad (3)$$

where:

h – thickness of the gel layer, µm

d – particle size, nm

R^2 – coefficient of linear correlation.

Gęstości tlenków przyjęto dla czystych chemicznie związków. Rzeczywista gęstość postaci osadzonego żelu na płytkach jest mniejsza niż czystego chemicznie związku. Wyjaśnienie tego problemu jest możliwe przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Bez tych danych uzyskane wyniki należy zatem interpretować raczej jako ilość osadzonego związku, a nie jego grubość.

6. Wnioski

Wyniki pomiarów grubości uzyskanych warstw wskazują, że najgrubsze warstwy uzyskano ze spoiw krzemionkowych. Wniosek ten dotyczy warstw uzyskanych zarówno na podłożach szklanych, jak i parafinowych. Grubszą warstwę żelu otrzymano dla mniejszej prędkości wynurzania płytek z roztworu.

Z zoli krzemionkowych po dodaniu mączki ceramicznej o uziarnieniu 325 mesh otrzymuje się suspensje ceramiczne umożliwiające nanoszenie poprawnych technologicznie powłok ceramicznych na masie modelowej.

Mniejsze grubości warstw żelu uzyskano dla spoiw Nyacol Y_2O_3, Nyacol ZrO_2, Nyacol CeO_2. Próba naniesienia suspensji ceramicznej sporządzonej ze spoiw firmy Nyacol oraz mączki 325 mesh na masę modelową prowadziła do otrzymania warstwy ceramiki o małej wytrzymałości mechanicznej, pękającej pod wpływem niewielkich naprężeń mechanicznych.

Większą wytrzymałość powłok ceramicznych wykonanych na bazie spoiw firmy Nyacol uzyskano po wzbogaceniu suspensji ceramicznej mączką ceramiczną o uziarnieniu nanometrycznym.

Spoiwa wykorzystywane w przemyśle mają ograniczony okres przydatności technologicznej. Jeżeli w spoiwie rozpoczął się proces żelowania to jego zastosowanie doprowadzi do wykonania form ceramicznych, których wykorzystanie będzie prowadzić do zwiększonej ilości braków. Sprawdzenie parametrów zolu związanych bezpośrednio z jego koagulacją może znaleźć zastosowanie w opracowaniu prostej metody oceny jego przydatności w procesie technologicznym. W przypadku wykorzystania tej metody do oceny parametrów technologicznych spoiw nie jest istotne czy wielkość wyznaczana wzorem (2) oznacza grubość warstwy żelu czy ilość naniesionego materiału.

Podziękowania

W artykule przedstawiono wyniki badań prowadzonych w ramach projektu statutowego (zlec. 3002/00) finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego. Autorzy składają serdecznie podziękowania

The density values of oxides were derived for chemically pure compounds. The actual density of the set gel form on the plates is lower than of the chemically pure compound. This problem can be clarified with the use of SEM (scanning electron microscopy). Otherwise the produced results should be interpreted as the quantity of deposited compound rather than the compound thickness.

6. Summary

The thickness measurement results for the produced layers indicate that the thickest layers are made of silica-based binders. This conclusion applies to the layers produced on glass and paraffin substrates. Thicker gel layers were obtained with lower rates of plate emergence from the solution.

Silica sols complemented with a 325 mesh ceramic powder produce ceramic suspensions which facilitate deposition of correct ceramic coatings on the model mass.

Lower gel layer thickness values were obtained for Nyacol Y_2O_3, Nyacol ZrO_2, and Nyacol CeO_2 binders. An attempt to apply a ceramic suspension made from Nyacol binders and 325 mesh ceramic powder on the model compound resulted in a ceramic layer of low mechanical strength which would crack under small amounts of mechanical stress.

A higher mechanical strength of Nyacol binder based ceramic coatings was produced by enriching the ceramic suspension with a ceramic powder with the grain size at the nanometre level.

The binders applied in industry have a limited processing life. If the gelling process begins in a binder, then its use will result in ceramic moulds producing a higher number of defective castings. Verification of the parameters directly related to sol coagulation may be useful in the development of a simple method for the evaluation of sol usefulness in the manufacturing process. When the method is applied to investigate the processing parameters of binders, it is irrelevant whether the value determined with the formula (2) is the gel layer thickness or the applied material quantity.

Acknowledgements

This paper presents the results of investigations carried out under a statute project (no. 3002/00) which is financed by the Polish Ministry of Science and Higher Education. The authors' special acknowledgements

Panu dr. inż. Aleksandrowi Karwińskiemu, prof. nadzw., za cenne wskazówki i merytoryczną pomoc przy wykonywaniu badań.

go to Associate Professor Aleksander Karwiński, PhD. Eng., for his valuable guidance and substantive assistance in the testing process.

Literatura/References

1. Adamczyk Z., Karwiński A., Para G. (1999). *Charakterystyka fizykochemiczna spoiw i ciekłych mas ceramicznych stosowanych w odlewnictwie precyzyjnym*. Kraków: Instytut Odlewnictwa.
2. Karwiński A., Leśniewski W., Wieliczko P. (2006). Charakterystyka termofizyczna ciekłych mas ceramicznych stosowanych do odlewania precyzyjnego stopów tytanu. *Archiwum Odlewnictwa*, *6*(22), 463−470.
3. Myszka D., Karwiński A., Leśniewski W., Wieliczko P. (2007). Influence of type of ceramic moulding material on the top layer of titanium precision castings. *Arch. Foundry Eng.*, *7*(1), 153−156.
4. Jachimska B., Adamczyk Z. (2007). Characterization of rheological properties of colloidal zirconia. *J. Eur. Ceram. Soc.*, *27*(5), 2209−2215.
5. Brinker C.J., Frye G.C., Hurd A.J., Ashley C.S. (1991). Fundamentals of sol-gel dip coating. *Thin Solid Films*, *201*(1), 97−108.