

ZAGORKA S.
AĆIMOVIĆ-PAVLOVIĆ¹
AUREL K. PRSTIĆ²
LJUBIŠA D. ANDRIĆ³

1 Tehnološko-metalurški fakultet,
Univerziteta u Beogradu,
Beograd

2 AMI, Beograd

3 Institut za tehnologiju
nuklearnih i drugih mineralnih
sirovina, Beograd

NAUČNI RAD

549.632.004.14:667.63:621.74

PRIMENA KORDIJERITA ZA IZRADU PREMAZA U LIVARSTVU

Kordijeritna keramika ima važnu ulogu u savremenim tehnologijama. Standardni materijali kaolin, talk, MgO, glinica, feldspat bili su korišćeni za sintezu kordijeritne keramike. Kordijeritna masa odgovarala je sastavu $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$. Sinterovani kordijerit korišćen je kao vatrostalni punioci za keramički premaz isparljivih polistirenskih modela za novu tehnologiju livenja – EPC metoda. Pošto je ovo prvi pokušaj primene kordijerita kao vatrostalnog punioca keramičkih premaza u livarstvu, za ocenu mogućnosti korišćenja, vršena su uporedna ispitivanja sa premazom na bazi talka.

Rendgenska strukturna analiza je korišćena za određivanje i praćenje faznog sastava. Za ispitivanje karakterističnih temperatura na kojima se odigravaju reakcije u čvrstom stanju u trokomponentnom sistemu $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ izvršena je diferencijalna termijska analiza u intervalu od 20 do 1100 °C. Za ispitivanje morfologije čestica dobijenog praha korišćena je skanirajuća elektronska mikroskopija. Kvalitativna mineraloška analiza uzoraka urađena je pod polarizacionim mikroskopom za odbijenu i propuštenu svetlost. Analiza oblika i veličine zna je izvršena pomoću programskog paketa OZARIA 2,5. Primena dobijenog keramičkog premaza na bazi kordijerita pokazala je pozitivan uticaj na kvalitet odlivaka legura aluminijuma.

Kordijerit kao mineral $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ javlja se u vrlo malim količinama. Sinteza kordijerita moguća je neposredno iz oksida, ali se za industrijsku proizvodnju kordijeritne keramike koriste prirodni minerali talk, visokovatrostralne gline, kalcinirani i elektrotopljeni korund, magnezijum–karbonat, kvarc, forsterit. Tehnološka svojstva kordijeritne keramike direktna su funkcija strukture ovog polikristalnog materijala. Kordijerit ima mali koeficijent termičkog širenja, malu elektroprovodljivost, dovoljno veliku vatrostalnost i izuzetnu otpornost na termičke udare. Ovo su bitna svojstva kod zahteva kvaliteta vatrostalnih punioca keramičkih premaza za pešćane kalupe i jezgra, kao i keramičkih premaza kod novih metoda livenja.

Istraživanja novih keramičkih premaza utiču na unapređenje i razvoj novih metoda livenja, pre svega livenja sa topivim (precizni liv) i isparljivim modelima (EPC metoda). Izbor keramičkih materijala kao vatrostalnih punioca, materijala za vezivni sistem i aditiva za održavanje suspenzije vrši se u skladu sa izabranom metodom livenja za konkretne legure i vrste odlivaka. Aktualnost ove problematike ogleda se u činjenici da primena kvalitetnih premaza, povećano iskorišćenje metala, eliminiše skupe tehnološke operacije – čišćenje i mašinsku obradu odlivaka, a što sve daje značajne ekonomske efekte u proizvodnji.

Savremeni keramički premazi sastoje se od većeg broja komponenti, a najvažnije su: vatrostalni punioci, tečni nosač ili rastvarač, vezivno sredstvo i sredstvo za održavanje suspenzije. Za primenu u

EPC metodi livenja keramički premaz treba da zadovolji niz zahteva kao što su:

- Odgovarajuća vatrostalnost,
- Odgovarajuća propustljivost premaza za produkte razlaganja i iparavanja polimernog modela koji se stvaraju u kontaktu sa tečnim metalom pri ulivanju u "pun kalup",
- Lako nanošenje na model, lako prijanjanje na površinu modela, brzo sušenje,
- Da postoji mogućnost kontrolisanja i podešavanja debljine sloja premaza,
- Da premaz poseduje odgovarajuću čvrstoću i otpornost na abraziju i stvaranje pukotina prilikom izrade kalupa ili skladištenja, da speči penetraciju tečnog metala u kalup u fazi ulivanja [1–3].

Imajući u vidu napred navedene karakteristike kordijerita i zahteve za kvalitetom keramičkih premaza za EPC metodu došlo se na ideju da se ispita mogućnost njegove primene kao vatrostalnog punioca. Kako su tehnološka svojstva kordijeritne keramike direktna funkcija strukture ovog polikristalnog materijala, posebna pažnja posvećena je proučavanju procesa formiranja kordijeritne faze kako bi se utvrdili parametri za dobijanje premaza unapred zadatih svojstava [4–7].

Osnovni problem u proizvodnji kordijeritne keramike predstavlja uzak interval sinterovanja. Kordijeritna masa na bazi talka, kaolina, glinice korišćena u ovom radu ima interval sinterovanja 10–20°C. To stvara probleme kod pečenja zbog pojave deformacija i pogoršanih svojstava proizvoda. Kada je pečenje ostvareno ispod optimalne temperature ne obrazuje se dovoljna količina kordijerita. Ako se pečenje vrši iznad optimalne temperature deo obrazovanog kordijerita razlaže se na mulit i metasilikat magnezijuma. U težnji za proširenjem intervala sinterovanja, kordi-

Adresa autora: Z. Aćimović-Pavlović, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, 11001 Beograd, Karnegijeva 4

E-mail: zagorka@tmf.bg.ac.yu

Rad primljen: Mart 16, 2006.

Rad prihvaćen: Januar 15, 2007.

jeritnoj masi dodavan je feldspat do 4%. Feldspatna keramika služi kao topitelj u keramičkoj masi, obezbeđujući formiranje tečne faze u kojoj se rastvara deo teškotopivih komponenata (kvarc, glinica) [8–11].

EKSPERIMENT

Kordijerit za izradu keramičkog premaza dobio je visokotemperaturnom reakcijom u čvrstom stanju pri čemu su za sintezu korišćeni kaolin, talk i feldspat (tabela 1).

Tabela 1. Sastav kordijeritne mase
Table 1. Cordierite mass composition

Oznaka	Vrsta komponente, %		
	Kaolin	Talk	Feldspat
C	75	21	4

U tabeli 2 prikazan je hemijski sastav polaznih komponenata mešavine za izradu kordijerita.

Polazni materijali za kordijeritnu masu, osim kaolina, mleveni su do veličine zrna od 0,1 mm, a zatim pomešani u odnosu $2\text{MgO} : 2\text{Al}_2\text{O}_3 : 5\text{SiO}_2$. Nakon homogenizacije, smeša prahova je presovana na presi tipa "Lais" pod pritiskom od 1 MPa, a zatim sinterovani na 1300°C u trajanju od 8 časova u laboratorijskoj peći u oksidacionoj atmosferi. Na uzorcima kordijerita izvršena su ispitivanja sledećim metodama:

- Rendgenska strukturna analiza korišćena je za određivanje i praćenje faznog sastava (difraktometar PHILIPS PW 1710 sa zakrivljenim grafitnim monohromatorom i scintilacionim brojačem, radnog napona na cevi 40 kV i struje 30 mA). Uzorci su ispitivani u opsegu od 4° do $65^\circ 2\theta$.

- Diferencijalna termijska analiza (Netzsch STA-408 EP u temperaturnom intervalu $20\text{--}1100^\circ\text{C}$ pri brzinama zagrevanja $10^0/\text{min}$) korišćena je za ispitivanje karakterističnih temperatura na kojima se odvija reakcija u čvrstom stanju u trokomponentnom sistemu $\text{MgO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2$.

- Skanirajuća elektronska mikroskopija (JEOL-T-20, uvećanje od 750 do 2000x) je korišćena za ispitivanje morfologije čestica dobijenog praha. Uzorci su deaglomerisani ultrazvukom u etalonu u trajanju od 10 min, a zatim naparavani zlatom.

- Kvalitativna mineraloška analiza uzoraka urađena je pod polarizacionim mikroskopom za odbijenu i propuštenu svetlost (JENA POL-U, Carl-Zeiss-

Jena), sa imerzionom metodom sa kvalitativnom identifikacijom prisutnih menerala, uvećanje 10–50x. Analiza oblika i veličine zrna urađena je pomoću programskog paketa OZARIA 2,5 (interval 0–1), faktor oblika za 0 – presek odgovara obliku igle, 1 – presek odgovara krugu, veličina zrna data u mikrometrima (μm).

Sastav premaza na bazi kordijerita:

- Vatrostalni prah, kordijerit granulacije 40 μm , 91%

- Vezivno sredstvo: bentonit 1–2%, bindal H 0,5–1%, glina iz sastava kordijerita

- Sredstvo za održavanje suspenzije: $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_3$ 1–3%, karboksimetilceluloza (CMC), 0,5–1%

Rastvarač: voda do potrebne gustine suspenzije od 2 g/cm^3 .

Parametri procesa pripreme i izrade suspenzije, oblaganja i sušenja modela:

- Gustina suspenzije: 2 g/cm^3

- Temperatura: 22°C

- Lagano mešanje suspenzije tokom nanošenja premaza na model brzinom 1 o/min.

- Tehnika oblaganja: potapanjem, prelivanjem, premazivanjem četkom

- Sušenje: prvi sloj 1,5 h; završni sloj 24 h na vazduhu

- Debjina sloja premaza na modelu nakon sušenja: 0,1 – 0,2 mm.

Pri nanošenju suspenzije premaza ocenjuje se prijanjanje na površinu polimernog modela uz ocenu osušenog sloja premaza – da nema mehurića vazduha, da se sloj ne ljušti, ne otire, ne puca, da je postojan na abraziju. Nakon sušenja obloženi modeli su postavljani u čelične kalupnice i zasipani su svim kvarsnim peskom (bez veziva) granulacije 0,26 mm. Nakon kalupovanja uz primenu vibracija, vršeno je livenje.

Parametri EPC metode livenja:

- Ispitivana legura: AlSi10Mg

- Metode pripreme tečnog liva: rafinacija – solima na bazi NaCl i KCl u količini od 0,1% na masu liva; degazacija – briketiranim C_2Cl_6 u količini 0,3%; modifikacija – natrijumom u količini 0,05%

- Temperatura livenja: 730°C

- Isparljiv model: polistiren, gustine 20 kg/m^3

- Veličina zrna polistirena: 1 mm.

- Sklapanje modela pre livenja: "grozd" sa četiri modela postavljenih na centralni sprovođnik

Tabela 2. Hemijski sastav polaznih komponenata mešavine za izradu kordijerita, (%)
Table 2. Composition of the mixture starting component for cordierite production, (%)

Komponenta	Gubitak žarenja	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	Boja
Kaolin	8.14	1.34	28.83	53.0	0.50	/	0.2	0.3	Žuta
Talk	5.3	0.28	1.18	60.15	1.50	51.40	/	/	Bela
Feldspat	0.36	0.035	18.39	67.74	/	0.36	0.66	12.37	Bela

- Ulivni sistem: centralni sprovodnik – (40x40x400) mm; ulivnici – (20x20x10) mm

U cilju ocene kvaliteta keramičkog premaza na bazi kordijerita (oznaka: C), vršena su uporedna ispitivanja sa premazom na bazi talka (oznaka: T).

Sastav premaza na bazi talka:

- Vatrostalni punilac: talk, granulacije 40 μm , u količini 89%
- Vezivno sredstvo: bentonit 3,5%, bindal H 8%
- Sredstvo za održavanje suspenzije: dekstrin 0,5–1%; lucel 0,5–1%
- Rastvarač: voda do potrebne gustine suspenzije od 2 g/cm^3 .

REZULTATI I DISKUSIJA

U tabeli 3 prikazan je sastav kordijerita i talka koji su korišćeni kao vatrostalni punioci keramičkih premaza za isparljive polistirenske modele kod EPC metode livenja.

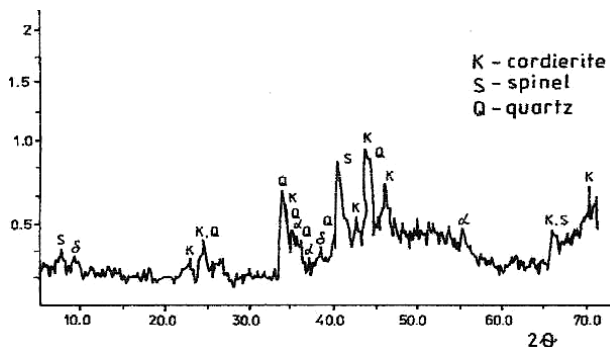
Na slikama 1 i 2 prikazani su rendgenogrami za uzorke C i T. Na slici 1 vidi se dominantno prisustvo kordijerita, a takođe spinela i kvarca. Na slici 2 može se identifikovati dominantno prisustvo talka.

Tabela 3. Sastav kordijerita i talka kao vatrostalnog punioca
Table 3. The composition of cordierite and talc as refractory fillers

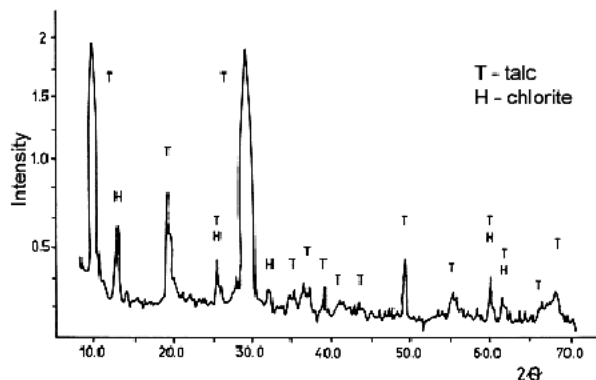
Oznaka	Sastav, %				
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
Kordierit (C)	48.63	28.60	1.25	4.75	15.9
Talk (T)	62.20	3.11	1.25	1.07	32.10

Na slici 3 prikazana je DTA kriva uzorka C sa istaknutim karakterističnim temperaturama. Endotermni efekat odgovara faznoj transformaciji α -tridimit \rightarrow α -kvarc (517,37°C), dok egzotermni efekat odgovara reakcijama između MgO i SiO₂ pri čemu nastaje magnezijummetasilikat (1155,44°C).

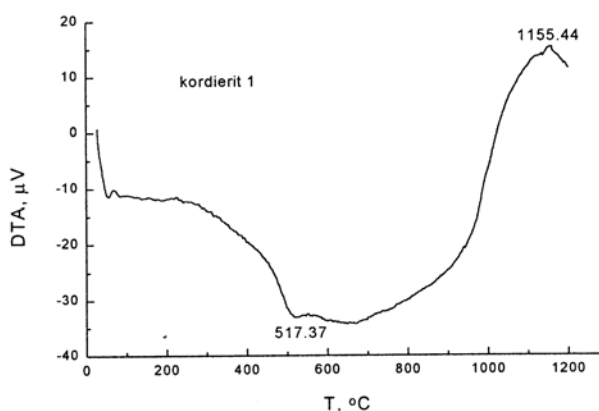
Analiza mikrostruktura dobijenih elektronskom mikroskopijom pokazuje da uzorak C sadrži smešu velikih i malih čestica i finih pora. Promene morfologije površine nisu vidljive, ali pri većim povećanjima



Slika 1. Rendgenogram premaza C
Figure 1. XRD pattern of coating suspension C

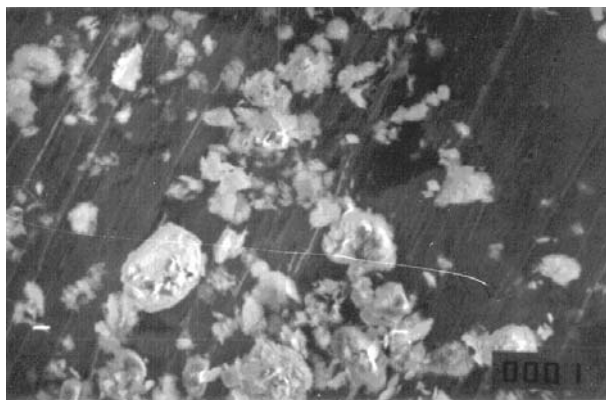


Slika 2. Rendgenogram premaza T
Figure 2. XRD pattern of coating suspension T

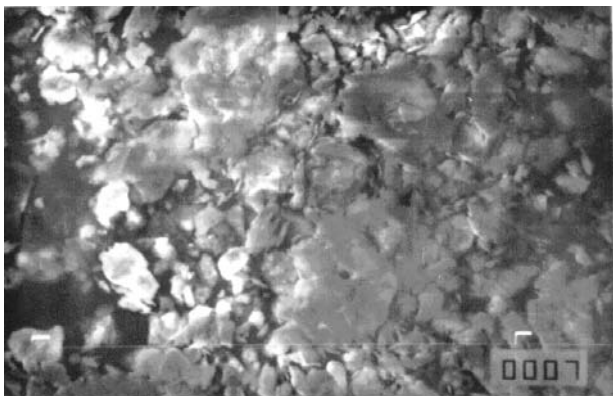


Slika 3. DTA kriva za uzorak C
Figure 3. The DTA curve of sample C

vidi se pojava pora koje su vidljive na površini uzorka (slika 4). Čestice talka su ujednačene veličine i slične morfologije (slika 5). Sa aspekta primene keramičkih prahova kao vatrostalnih punioca, razlika u veličini čestica je povoljna. Čestice različitih granulacija doprinose stvaranju ujednačenog, kontinuiranog sloja premaza na modelu, zbog boljeg slaganja čestica među sobom.

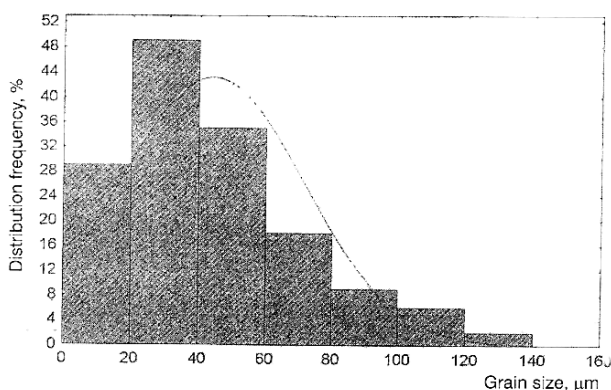


Slika 4. SEM fotografija uzorka C
Figure 4. SEM photograph of sample C

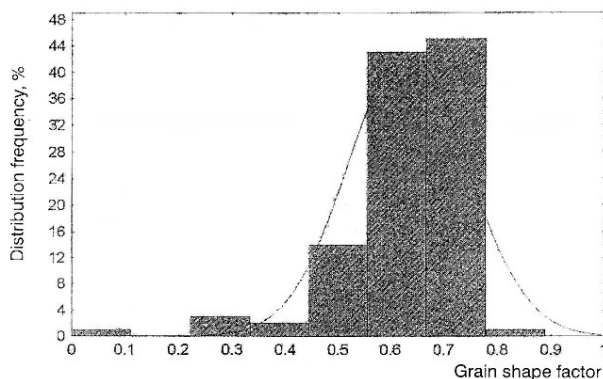


Slika 5. SEM fotografija uzorka T
Figure 5. SEM photograph of sample T

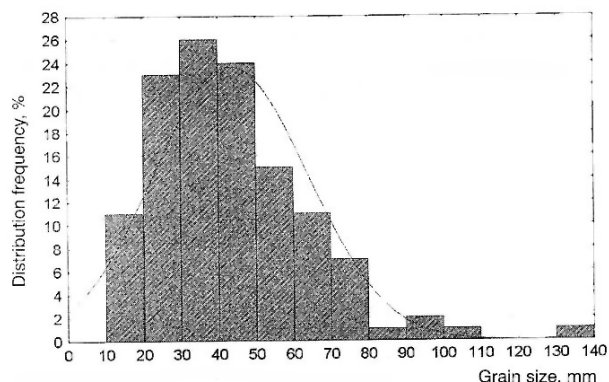
Na slikama 6–9 prikazani su histogrami veličine zrna i faktora oblika zrna kordijerita i talka. Srednja veličina zrna je 44,40 μm , srednji faktor oblika zrna je 0,63, što znači da su zrna zaobljena i da su pogodna za izradu homogenih suspenzija premaza. Homogenost raspodele vatrostalnog punioca u suspenziji premaza zavisi i od pripreme suspenzije i postupaka nanošenja na model. Neophodno je stalno lagano mešanje suspenzije, održavanje određene gustine



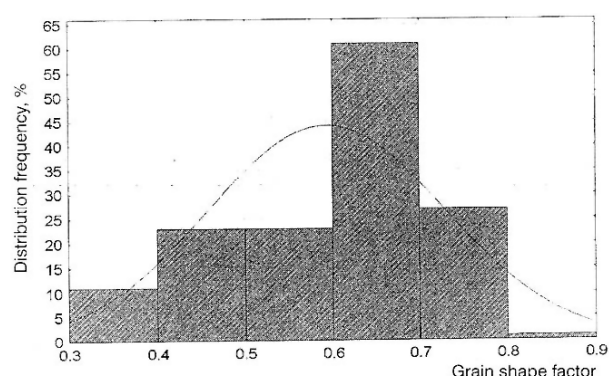
Slika 6. Histogram veličine zrna uzorka C
Figure 6. Histogram of the grain size of sample C



Slika 7. Histogram faktora oblika zrna uzorka C
Figure 7. Histogram of the grain shape factor of sample C



Slika 8. Histogram veličine zrna uzorka T
Figure 8. Histogram of the grain size of sample T



Slika 9. Histogram faktora oblika zrna uzorka T
Figure 9. Histogram of the grain shape factor of sample T

(2 g/m^3) i temperature (22 $^{\circ}\text{C}$). Naneseni i osušeni slojevi premaza C i T nisu pucali, nisu se ljuštili, ni otirali. Nakon livenja i istresanja odlivaka iz kalupa, premazi su se lako skidali sa površine odlivaka. Dobi- jeni odlivci bili su tačna kopija polimernih modela, sa velikom dimenzionalnom tačnošću, bez površinskih i zapreminskih defekata. To znači da su primenjene tehnologije pripreme tečnog liva, temperatura livenja 720 $^{\circ}\text{C}$, debljina sloja premaza na polimernim modelima 0,1–0,2 mm, primenjeni ulivni sistem, stvorili ravnotežne uslove u sistemu isparljiv model – vatrostalni premaz – tečan metal – pesak. Livenje se ravnomerno odvijalo, bez probijanja slojeva premaza i penetracije tečnog metala u kalup, nije došlo do sinterovanja peska na površini odlivaka, degradacija polimernog modela u kontaktu sa tečnim metalom odvijala se do kraja bez gasovitih i čvrstih produkata razlaganja koji bi prouzrokovali niz grešaka i smanjenje kvaliteta odlivaka. Površine dobijenih odlivaka bile su čiste i sjajne tako da nije potrebno čišćenje i mašinska obrada.

ZAKLJUČAK

Svojstva kordijeritne keramike da ima odgovarajuću vatrostalnost, mali koeficijent termičkog šire-

nja i da je otporna na termo šok čini je interesantnom za proučavanje i primenu kod keramičkih premaza u EPC metodi livenja. Smanjen je rizik od pucanja sloja premaza pri termičkim promenama tokom procesa ulivanja tečnog metala, formiranja i očvršćavanja odlivaka. Obzirom da kordijerit ima izuzetna vatrosta- talna svojstva, njegovu primenu treba proširiti i kod livenja legura sa temperaturama livenja do 1200°C. Primena kordijeritnih premaza na bazi kaolina, talka i feldspata u EPC metodi livenja pokazala je pozitiv- ne efekte.

LITERATURA

- [1] Z. Aćimović-Pavlović, Livenje sa isparljivim modeli- ma, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2000.
- [2] Lj. Trumbulović, Z. Aćimović-Pavlović, Z. Gulisija, Lj. Andrić, Mater. Lett. **56** (2004) 1726–1731.
- [3] Product Information Bulletin Thiem, 2(4), 86, USA (2000)
- [4] R.W. Dupon, R.H. Thompson, J. Am. Soc. **73** (1990) 335.
- [5] D.K. Agromal, J. Am. Soc. **69** (1986) 847.
- [6] K. Sumi, Y. Kobayash, E. Kato, J. Am. Soc. Jpn. **106** (1998) 89–93.
- [7] S. Nikolić, S. Radić, M. Ristić: Kordijeritna keramika, SANU i Tehnički fakultet Čačak, Beograd, 2001.
- [8] S. Milošević, Lj. Pavlović, Domaće nemetalne mine- ralne sirovine za komercijalnu upotrebu, ITNMS, Be- ograd, 1998, str. 0–58.
- [9] M. Jovanović, M. Ristić, Chem. Ind. **8** (1987) 1373.
- [10] R.S. Yang, H.C. Hsiao, Trans. JPN. Foundry Eng. Soc. **14** (1995) 10–17.
- [11] M. Burdit, Modern Casting **8** (1990) 3.

SUMMARY

CORDIERITE CERAMICS FOR APPLICATIONS IN FOUNDRY PRACTICE

(Scientific paper)

Zagorka S. Aćimović-Pavlović¹, Aurel K. Prstić², Ljubiša D. Andrić³

¹Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Belgrade, ²AMI, Belgrade,

³Institute for Technology of Nucelar and Other Raw Materials, Belgrade, Serbia

The research of new ceramic coatings has an important role in the impro- vement and development of new casting methods, especially casting with meltable and evaporable patterns. The selection of ceramic materials to be used as refractory fillers, materials for the binding system and additi- ves for maintaining suspension stability, will be carried out in accordance with the casting method selected for the actual alloys and types of cas- tings. The actual importance of these problems is reflected in the fact that the application of quality coatings increases the production efficiency by producing high quality castings, increases the metal yield and elimina- tes the expensive casting operations—cleaning and machining.

Cordierite ceramic are of great importance in modern technology. Stan- dard raw materials, kaolin, talc, MgO, alumina, feldspar were used in the synthesis of cordierite ceramics. Sintered cordierite of the composition $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ was used as a refractory filler in a ceramic coating for evaporative polystyrene patterns in a new casting technology, the EPC Method. Cordierite characterization was carried out by means of X-ray diffraction. The characteristic temperatures for carrying out solid state reactions in the three component system $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ were de- termined by differential thermal analysis in the range from ambient tem- perature to 1100 °C. In order to realistically evaluate possible cordierite application in the production of evaporative pattern ceramic coatings, concurrent analyses with a talc-based coating were carried out. Cordierite ceramics have not yet been used in casting.

Key words: Cordierite • Talc • Ceramic coating • EPC Method of casting • Quality of casting •

Ključne reči: Kordijerit • Talc • Keramički premaz • EPC meto- da livenja • Kvalitet odlivaka •