

## Uticaj mehaničke aktivacije keramičkih prahova na kvalitet livačkih premaza

Mr AUREL PRSTIĆ, Ami-Beograd,  
 dr LJUBIŠA ANDRIĆ, ITNMS Beograd,  
 dr SNEŽANA GRUJIĆ, TMF Beograd,  
 dr MILUTIN ĐURIČIĆ, Fakultet za industrijski menadžment, Kruševac,  
 dr ZAGORKA AĆIMOVIĆ-PAVLOVIĆ, TMF Beograd

Originalni naučni rad  
 UDC: 621.747.55

*U cilju povećanja efikasnosti premaza izučavan je i uticaj mehaničke aktivacije keramičkih prahova kroz praćenje promene površine i energetskog stanja, promene strukture i svojstava keramičkih prahova pod dejstvom mehaničkih sila pri dispergovanju. Ovako pripremljeni keramički prahovi korišćeni su kao punilac u sintezi keramičkih premaza za pečane kalupe i za primenu u EPC procesu livenja. Cilj je bio praćenje promena kvaliteta keramičkih prahova nakon mehaničke aktivacije i njihov uticaj na svojstva premaza, odnosno svojstva dobijenih odlivaka. Osušeni sloj keramičkog premaza, koji može da bude različite debljine, nanesen na pečani kalup ili isparljiv polimerni model (EPC proces livenja) služi kao efikasna barijera tečnom metalu u fazi ulivanja. Istraživanja su pokazala pozitivan uticaj procesa mehaničke aktivacije keramičkih punila na svojstva premaza i na poboljšanje kvaliteta površine dobijenih odlivaka. prahova, EPC proces livenja, kvalitet odlivaka*

**Ključne reči:** vatrostalni premazi, mehanička aktivacija keramičkih

### 1. UVOD

Klasični livački premazi sastoje se iz većeg broja komponenata, ali su četiri od njih osnovne i prisutne su u svim recepturama za premaze. Prema podacima proizvođača premaza o sastavu premaza može se generalno reći da se sadržaji pojedinih komponenata kreću u okviru sledećih količina:

- vatrostalni punilac 80-90%
- vezivni sistem 2- 10%
- sredstvo za održavanje suspenzije 2-5%
- razni dodaci 3%
- tečni nosilac 15-25%. [1-3]

Imajući u vidu složenost fizičko-hemijskih promena i procesa koji se odvijaju na kontaktnoj površini metal-kalup tokom procesa livenja pri izboru vatrostalnog premaza neophodno je da premazi imaju sledeće fizičko-hemijske karakteristike: odgovarajuću vatrostalnost, nekvašljivost tečnim metalom, mali koeficijent toplotnog širenja, lako nanošenje na pečane kalupe ili polimerne modele. Za poboljšanje svojstava premaza mogu se koristiti različiti dodaci kojima se menjaju određene karakteristike premaza, kao što su: postizanje optimalnog viskoziteta suspenzije, tečljivosti premaza, lakše nanošenje na površinu kalupa, bezraslojavanja slojeva premaza, bez penušanja i stvaranja mehurića. [4-5]

U skladu sa izborom vatrostalnog punioca vrši se izbor ostalih komponenti premaza. Izbor vezivnog sredstva u sastavu premaza zavisi od veličine i oblika čestica vatrostalnog punioca, a cilj je da se obezbedi povezivanje čestica i osigura dobra adhezija vatrostalnih čestica na posmatranu površinu kalupa, jezgara ili modela. Sredstvo za održavanje suspenzije omogućava održavanje vatrostalnog punioca u dispergovanom stanju i sprečava taloženje čestica punioca. U cilju povećanja stabilnosti suspenzije premaza može da se vrši aktivacija suspenzionog sredstva mešanjem sa različitim brzinama i vremenima mešanja. Kao tečan rastvarač koristi se voda ili alkohol, a pogodne gustine vatrostalnih premaza su 1,5-2,5 g/cm<sup>3</sup>. [6-10]

Pri izradi premaza u istraživanjima pažnja je posvećena ispitivanju sledećih svojstava: pogodnost za nanošenje, ponašanje za vreme sušenja, otpornost na otiranje, taloženje vatrostalne komponente tokom primene premaza. U okviru istraživanja vršena su istraživanja različitih sastava premaza, različitih metoda pripreme i aktivacije komponenti sa ciljem postizanja homogene suspenzije premaza, smanjenja taloženja komponenti premaza, smanjenja gustine premaza.

### 2. UTICAJ MEHANIČKE AKTIVACIJE NA KVALITET VATROSTALNIH PUNIOCA

Za kvalitet livačkog premaza neophodno je razviti optimalne metode pripreme komponenti premaza, a pre svega pripreme vatrostalnog punioca. Vatrostalni punioci su različiti keramički prahovi koji se, pored

Adresa autora: mr Aurel Prstić, Ami, Beograd, Kneza Miloša 86

Rad primljen: 09.04 2011.

toga što se primenjuju kao punila, koriste u sintezi savremenih materijala, pa s toga moraju imati visok kvalitet, fini granulometrijski sastav, strogo definisane fizičko-mehaničke, fizičko-hemijske i mineraloške karakteristike. Ultra finim mlevenjem različitih minerala (talk, kordijerit, cirkon, liskun, korund, mulit, hromit, sintermagnezit) koji se koriste kao vatrostalni punioci za premaze povećava se njihova specifična površina i dolazi do promene njihovih svojstava, posebno pri ultra finom mlevenju, odnosno mehaničkom aktiviranju. Povećanje površine čestica uzrokuje povećanje površinske aktivnosti čestica punioca. Ovi efekti zavise od tipa mehanoaktivatora i uslova rada, snage uređaja, mase meljućih tela, stepena potpunosti mlina, kapaciteta, vremena mlevenja, prisustva aditiva u procesu mlevenja i slično, o čemu treba obratiti posebnu pažnju pri planiranju proizvodnje punila i sintezi savremenih materijala. [11-15]

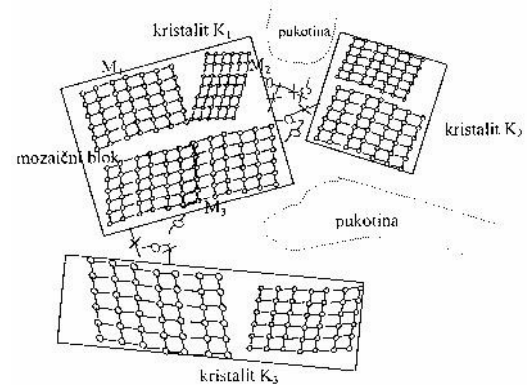
Za proizvodnju kvalitetnih premaza čvrsta i vatrostalna komponenta premaza (punilo) mora da bude veoma sitna, kako bi mogla da prodre između zrna peska i da ravnomerno pokriva njihovu površinu. Za ispitivanje vatrostalnih komponenti važno je odrediti granulometrijski sastav sirovine, oblik i veličinu zrna punila. Za punila se biraju minerali čiji sastav i svojstva (vatrostalnost, tvrdoća, na primer) su poznati. [7]

Mehanička aktivacija je veoma važna operacija u pripremi keramičkih materijala koji se koriste kao punila u sastavu premaza. Fino i ultra fino mlevenje prahova koristi se za postizanje zahtevanog granulometrijskog sastava punila. Mehanička aktivacija predstavlja rezultat stvaranja i razvoja mikropukotina unutar kristalne građe minerala. Ultra fino mlevenje minerala odvija se kroz tri faze:

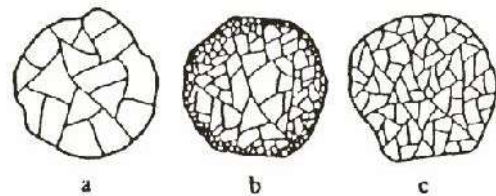
- porast broja defekata i kao rezultat toga nastajanje novih lokalnih koncentracija napona,
- pojava nastanka mikropukotina i njihov razvitak,
- nastanak magistralnih pukotina odgovornih za razaranje minerala i nastajanje novih zrna minerala. [14]

Šematski prikaz realne strukture kristala nakon mehaničke aktivacije (po Hjutingu), kao i izgled strukture čestica minerala pre i nakon primene napreznja pri mehanoaktivaciji, prikazani su na slici 1. i 2. [14]

U praksi se široko primenjuje ultra fino mlevenje i mehanička aktivacija materijala. Rezultat tih procesa je povećanje površinske energije zrnastog materijala čime se omogućuju hemijske reakcije u čvrstom stanju. Mehanička aktivacija materijala je višestepeni proces na čijem se svakom stupnju menjaju fizički i hemijski parametri materijala i količina akumulirane



Slika 1 - Hjuting: Realna struktura kristala koja pripada mineralnom zrnju nakon aktivacije [14]



Slika 2 - Struktura realnih čestica materijala: a. pre izlaganja napreznju; b. izložena kombinovanim napreznju - smicanje i pritisak; c. Izložena napreznju putem udara [14]

energije. Energija mehaničkog aktiviranja troši se na rad širenja mikropukotina koji dovodi do deformacija zrna i na energiju stvaranja novih površina. Proizvodi procesa mehaničkog aktiviranja imaju različite energetske karakteristike, zavisno od tipa primenjenog mlina ili takozvanog mehanoaktivatora i uslova njihovog rada. [11,12,14]

Istraživanja su pokazala da postoji više važnih parametara procesa mehaničke aktivacije i ultra finog mlevenja i to su:

- specifična površina materijala sačinjenog od smeše mineralnih zrna,
- energija mlevenja i mehaničkog aktiviranja,
- narušenost kristalne strukture,
- karakteristike krupnoće materijala sastavljenog od smeše mineralnih zrna,
- gustina mineralnog zrna i
- raspodela veličine zrna punila sa gledišta stvaranja kontinualnog filma premaza na površinama kalupa i modela.

Specifična površina predstavlja meru kvaliteta mineralnih prahova pa zato veza ovog parametra procesa sa vremenom aktivacije u mlinu mehanoaktivatoru ima veliki značaj. Na promenu specifične površine materijala sačinjenog od smeše mineralnih zrna tokom vremena aktivacije utiče tip mehanoaktivatora sa karakterističnim režimima usitnjavanja. [14,15]

Uticajni faktori relevantni za tok odvijanja mehaničke reakcije meljućih tela i smeše mineralnih zrna, odnosno brzine usitnjavanja i mehaničkog aktiviranja su:

- promena zapreminske nasipne mase smeše mineralnih zrna date mineralne sirovine u toku procesa ultra finog mlevenja i mehaničkog aktiviranja,
- temperatura (samo za procese ultra finog mlevenja),
- tip mehanoaktivatora (neki mehanoaktivatori imaju bolje organizovan prilaz zrnima i time efikasnije dejstvo na smešu mineralnih zrna) i
- katalizator (aditivi u procesu aktivacije).

Tip mehanoaktivatora bitno utiče na proces, pa time i kinetiku procesa mehaničkog aktiviranja. Komparativna prednost različitih tipova mlinova ogleda se u veličini, masi, specifičnom ubrzanju i kvalitetu organizovanog prilaza meljućih tela zrnima. Karakteristike mehanoaktivatora imaju dominantan uticaj na efikasnost i kvalitet procesa mehaničkog aktiviranja. Od ostalih faktora treba napomenuti uticaj katalizatora na proces usitnjavanja. Katalizatori u procesu mehaničkog aktiviranja su aditivi koji se dodaju da bi se potrebna energija aktivacije smanjila. Predpostavlja se da je mehanizam dejstva katalizatora u mehaničkoj reakciji smeše mineralnih zrna i meljućih tela takav da vrši uticaj na viskozitet, a samim tim i na smanjenje potrebne energije. [14]

### 3. EKSPERIMENTALNI DEO

U Laboratorijama ITNMS –Beograd na opremi za mehaničku aktivaciju prahova (visokoenergetski mehanoaktivator sa kuglama i visokoenergetski mehanoaktivator sa prstenastim radnim telima) izvršeno je ultra fino mlevenje prahova korišćenih kao vatrostralni punioc za premaze na bazi talka (serija T) i na bazi muskovita-liskuna (serija M). Mehanička aktivacija prahova sa početne granulacije od 50-60  $\mu\text{m}$  na granulaciju 40-45  $\mu\text{m}$ , kao i granulaciju 5-20  $\mu\text{m}$  vršena je u vibracionom mehanoaktivatoru sa kuglama od CrNi čelika, kapaciteta 1-15 kg/h i vibracionom mehanoaktivatoru sa metalnim prstenovima od CrNi čelika, kapaciteta 1-6 kg/h.

Cilj istraživanja je bio da se mehaničkom aktivacijom vatrostralnog praha poveća kvalitet premaza tako da se u potpunosti spreči dodir tečnog metala sa površinom kalupa, jezgra ili modela, odnosno, da se poboljša zaštitna uloga premaza. Opiti sa polimernim modelima urađeni su u cilju proširenja primene premaza izrađenih sa mehanoaktiviranim keramičkim prahom.

Kod livenja sa isparljivim modelima očekuje se, obzirom na prirodu procesa, izvestan prigušujući uticaj stvorenih gasovitih produkata razlaganja modela na tok kretanja tečnog metala u početnoj fazi procesa

livenja (faza razlaganja i isparavanja modela) tako da su elementi ulivnog sistema širi nego kod livenja u peščane kalupe. Dobijeni odlivci livenjem u pesku i po EPC metodi livenja ispitivani su u livenom stanju. Ispitivana legura bila je AlSi10Mg. Polimerni model je izrađen od polistirena gustine 20 kg/m<sup>3</sup>. Sadržaj premaza serija T i M bio je:

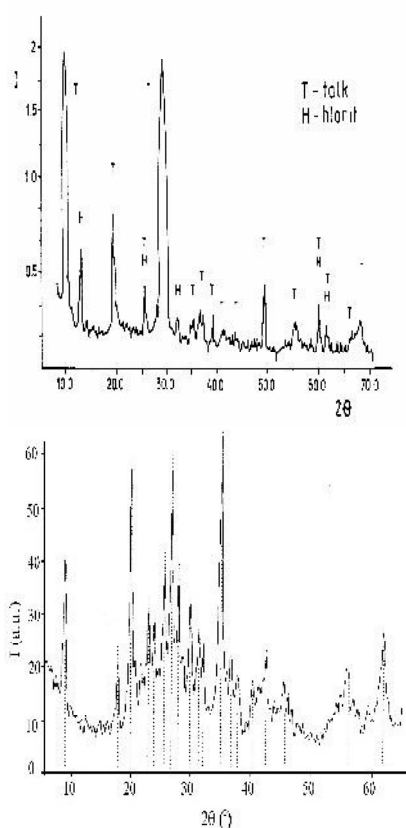
- vatrostralni punioc (talk, liskun),
- suspenzioni agens (lucel, karboksimetilceluloza),
- vezivno sredstvo (bentonit, Bindal H),
- tečni nosilac (voda).

Gustina premaza određivana je aerometrom, po tapanjem u menzuru sa suspenzijom premaza. Aerometar je graduisan od 1,8 do 2,2 g/cm<sup>3</sup>. Kod premaza na bazi talka (serija T) vezivni sastav premaza kod primene mehanički aktiviranog praha promenjen je zbog male specifične težine talka i niže granulacije praha, tako što je povećan sadržaj vezivnog sredstva. Tako je dobijen kontinuirani i fini raspored čestica u suspenziji premaza.

### 4. REZULTATI I DISKUSIJA

Mehaničko aktiviranje keramičkih prahova za izradu livačkih premaza vršeno je procesima usitnjavanja materijala ultra finim mlevenjem. Suština ove metode ogledala se u sledećem: kao rezultat mehaničkog delovanja u određenim oblastima čvrstog tela (obično u blizini kontakta) nastaje polje napreznja. Relaksacija polja napreznja se može odvojiti na nekoliko načina: putem izdvajanja toplote, obrazovanjem novih površina, obrazovanjem različitih strukturnih defekata u kristalu, pobuđivanjem hemijske reakcije u čvrstoj fazi i drugo. Način na koji će doći do relaksacije polja napreznja zavisi od svojstava materijala, uslova mehaničkog opterećenja (odnos između pritiska i smicajne komponente napona i dr) i svojstava čestica materijala (veličina, tvrdoća, oblik i dr.). U procesima mehaničke i mehanohemijske aktivacije postoje dve vrste rezultata: prva grupa odnosi se na praćenje rezultata ispitivanja hemijskih preobražaja pri mehanoaktivaciji, dok druga grupa obuhvata rezultate promene fizičko-hemijskih svojstava čvrstih tela pri mehanoaktivaciji pri čemu ove promene nisu povezane sa izmenom hemijskog sastava materijala (ili kristalohemijskih preobražaja). Obzirom na opremu na kojoj su vršena eksperimentalna ispitivanja a i na osnovu dobijenih rezultata ispitivanja keramičkih prahova nakon ultra finog mlevenja, može se konstatovati da rezultati pripreme vatrostralnih punilaca prezentirani u radu pripadaju procesu mehanoaktivacije.

Na slici 3. prikazani su rezultati rendgenske analize uzoraka T i M iz kojih se vidi dominantan sadržaj talka u uzorku T i dominantan sadržaj liskuna u uzorku M.



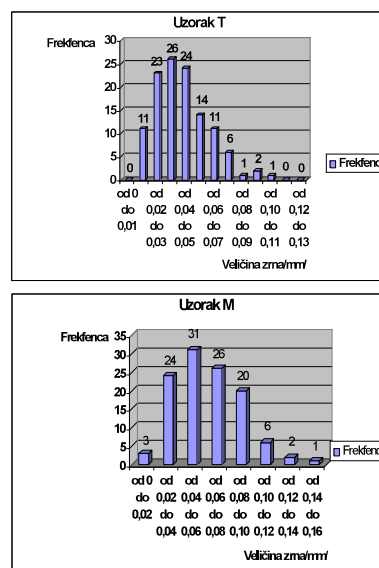
Slika 3 - Rengdenogram uzoraka punila u serijama T i M

Istraživanja procesa mehaničke aktivacije keramičkih prahova pokazala su da presudan uticaj na kvalitet punila pokazuje tip mlina (mehanoaktivatora), odnosno način prenošenja mehaničke energije na čestice minerala koji se aktivira i to ima veći uticaj na kinetiku procesa mehaničke aktivacije od vremena aktivacije. Ovi efekti ne samo što zavise od tipa mehanoaktivatora, već zavise i od uslova rada, snage uređaja, mase meljućih tela, stepena popunjenosti mlina, kapaciteta, vremena aktivacije, prisustva aditiva u procesu aktivacije i slično.

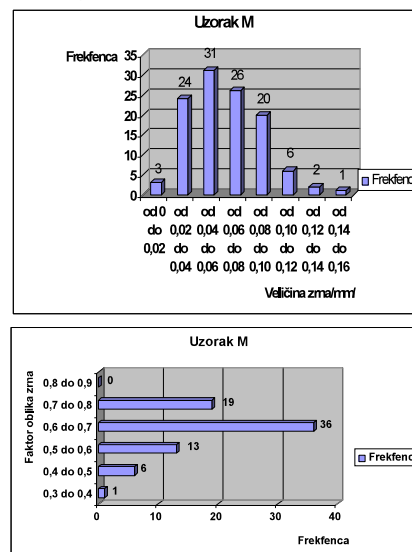
Vreme mehaničke aktivacije za punilo serije T, talk, na primer, je znatno manje (20-40 min) u odnosu na vreme aktivacije punila serije M, liskun koji ima veću tvrdoću i gde se tek nakon vremena od 100 min. vide efekti mehaničke aktivacije minerala. Prosečno vreme aktivacije talka bilo je 20 - 30 min, a liskuna 60-90 min. Veličina zrna punila i faktor oblika zrna prikazani su na slikama 4-5.

Da bi zrna mogla primiti kinetičku energiju tela za aktivaciju i susjednih zrna ona se moraju sresti sa meljućim telima i drugim zrnima. Temperatura značajno utiče da se većina reakcija odvija brže pri višim temperaturama. Varijacija temperature nema bitnog uticaja na mehaničku reakciju smeše mineralnih zrna,

ukoliko nisu prisutni aditivi u procesu mehaničke reakcije mineralnih zrna i tela za aktivaciju. U eksperimentu aktiviranje punila odvijalo se na sobnoj temperaturi.



Slika 4 - Histogram veličine zrna uzoraka serije T i M

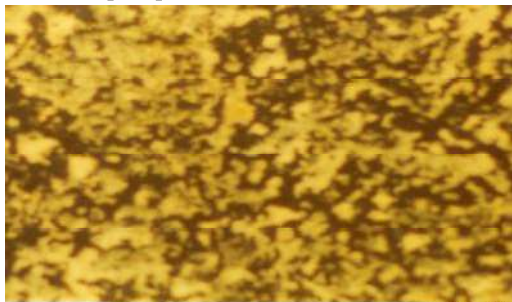


Slika 5 - Histogram faktora oblika zrna uzoraka serije T i M

Strukturni defekti prouzrokovani mehanoaktivacijom se kod konvencionalnih mehanoaktivatora sa kuglama obrazuju u krupnijim česticama za razliku od visokoenergetskih vibracionih i planetarnih mehanoaktivatora. Kod konvencionalnih mehanoaktivatora krupne čestice materijala opterećuju se kao rezultat više ponovljenih opterećenja i velikog broja ciklusa, pa se veličina, broj i prostorna raspodela čestica i uslovi prenosa energije menjaju tokom vremena. Kao što se sa slika 4 i 5 vidi prosečna veličina zrna ultra fino aktiviranih punila T bila je 15-20 μm, a punila M 25-35 μm. Faktor oblika zrna 0,6-0,8 ukazuje da je oblik

zrna zaobljen i kao takav pogodan za izradu premaza i postizanje finog kontinuiranog osušenog sloja premaza na površini kalupa.

U okviru mehaničkog aktiviranja punila dolazi do povećanja površine, povećanja površinske aktivnosti i promena strukture rešetke određenog minerala. To je uticalo na poboljšanje svojstava premaza, slika 6. Sitne nepravilne ljuspice punila tipa T i M prilično su homogeno raspoređene u masi premaza što doprinosi poboljšanju tečljivosti premaza i lakom nanošenju na površine kalupa i polimernih modela.



Slika 6. Suspenzije premaza serije T i M sa aktiviranim punilima

Premazi sa aktiviranim keramičkim punilom pokazali su dobro prijanjanje slojeva na površine pešćanih kalupa i na polimerne modele, bez pucanja osušenog sloja. Prilikom nanošenja premaza potapanjem, prelivanjem, četkom premazi se lako nanose, bez curenja i raslojavanja. Nakon livenja premazi lako otpadaju sa površine odlivaka, nije konstatovano prisustvo greški tipa sinterovanje premaza i zapečenost premaza na površini odlivaka. To je važno za smanjenje čišćenja odlivaka što snižava proizvodne troškove. Kod odlivaka svih serija nije primećena neka veća razlika u kvalitetu površine odlivaka.

## 5. ZAKLJUČAK

Primena vatrostralnih premaza odlučujuće zavisi od reološkog kvaliteta premaza, odnosno, od sedimentacione stabilnosti suspenzije o čemu je u ovom radu posvećena posebna pažnja prilikom pripreme vatrostralnih punila kao osnovne komponente premaza, posebno primenom ultra finog mlevenja i mehaničke aktivacije punila. Rezultati istraživanja pokazuju da dodatna aktivacija keramičkih prahova doprinosi povećanju kvaliteta premaza. Usitnjavanje i aktiviranje čestica različitih granulacija doprinosi stvaranju ujednačenog kontinuiranog sloja premaza na pešćanim kalupima i jezgrima, kao i na isparljivim polistirenskim modelima za primenu kod EPC metode livenja. Rezultati primene mehaničke aktivacije keramičkih punila su početni i dalja istraživanja treba nastaviti kako u cilju detaljnijeg sagledavanja uticaja mehaničke aktivacije na kvalitet punila, tako i istraživanja sastava premaza, izbora i pripreme različitih komponenti premaza, a pre svega izbora suspenzionog agensa i vezivnog kompleksa premaza.

## LITERATURA

- [1] T.Volkov-Husović: Vatrostalni materijali - svojstva i primena, Monografija, Savez inženjera Srbije, (2007).
- [2] Z.Aćimović, M. Đuričić, Lj. Trumbulović, I. Belić: Doprinos proučavanju grešaka na odlivcima silumina dobijenim livenjem sa isparljivim modelima, Tehnika, Rud., Geolog., i Metal., 61 (2010) 4, s. 11-18.
- [3] Lj. Trumbulović, Z. Aćimović, Z. Gulišija, Lj. Andrić: Correlation of Technological Parameters and Quality of Castings Obtained by the EPC Method, ELSEVIER, Materials Letters, Vol.58., Issue 11, p.p.1726-1731, April (2004).
- [4] S. Milošević i grupa autora: Domaće nemetalne sirovine za primenu u privredi, ITNMS Beograd, s. 28-40, (1998).
- [5] R.W.Davies: The replacement of solvent based coatings in modern foundries, Foundrymen, September 1966, p.p. 287-290, (1966).
- [6] Z.Aćimović-Pavlović, Z. Simović, Lj.Andrić, J. Irić: Poboljšani tehnološki postupak za izradu premaza na bazi talka sa primenom mehaničke aktivacije punila, Tehnološko rešenje (R32) u okviru projekta, MNT 2.06.0051.B., rešenje br. I- 23, 19.05.2005., Naučno veće ITNMS Beograd, (2005).
- [7] Z.Aćimović-Pavlović: Zaštitni premazi u livarstvu, Monografija, Savez inženjera metalurgije Srbije, (2008).
- [8] Z. Čeganjac: Uticaj mehaničke aktivacije keramičkih prahova na svojstva livačkih premaza, Magistarski rad, TMF Beograd, (2005).
- [9] M. Petrov: Istraživanje kinetike mlevenja u uslovima mehaničko hemijskog aktiviranja, Doktorska disertacija, Rudarsko –geološki fakultet, Beograd, (2003).
- [10] D.Potpara: Mehanohemijaska aktivacija neorganskih punilaca za različite grane industrije, Magistarski rad, TMF Beograd, (2002).
- [11] K. Tkačova, H. Heegn: Energy transfer and conversion during comminution and mechanical activation, European symposium on Comminution, Ljubljana (1990).
- [12] K. Tkačova: Mechanical activation of minerals, Vol. 11, Developments in Mineral Processing, Elsevir, (1989).
- [13] D. Živanović, S. Milošević, Lj. Andrić: Mechanical Activation of Mica, The International Journal of Science of Sintering, vol. 28, (1996).
- [14] Lj.Andrić: Liskun-Priprema i primena, Monografija, ITNMS Beograd, (2006).

- [15] Z. Čeganjac, Z. Aćimović, Lj. Andrić, M. Petrov, S. Mihajlović: Mechanical activation of ceramic powders and its influence on the quality of the refractory linings, 3<sup>rd</sup> Balcan Metallurgical Conference, Ohrid, Macedonia, ISBN 9989-9571-0-X, 24-27 September 2003. p.316 -319., (2003).

#### ZAHVALNOST

Istraživanja prezentirana u ovom radu su deo Projekta 33007 finansiranog od strane Ministarstva prosvete i nauke Republike Srbije.

#### SUMMARY

##### THE INFLUENCE OF MECHANICAL ACTIVATION OF CERAMIC POWDERS ON THE QUALITY OF CASTING COATINGS

*In order to increase the efficiency of coatings, the influence of mechanical activation has been studied by monitoring the changes of surface and energy state, the change of structure and properties of ceramic powders under the influence of mechanical forces at dispersion. Thus prepared ceramic powders were utilized as a filler in synthesis of ceramic coatings for sand molds and for application in the EPC casting process. The aim was to monitor the changes in quality of ceramic powders after mechanical activation and their influence on the properties of coatings and, respectively, on the properties of the castings obtained. A dried layer of ceramic coating, which may vary in thickness, applied on either a sand mold or an evaporable polymeric pattern (EPC casting process) is used as an efficient barrier for liquid metal during the inflow stage. The tests showed a positive influence of the process of mechanical activation of ceramic fillers on the coating properties, as well as on improvement of surface quality of the castings obtained.*

**Key words:** refractory coatings, mechanical activation of ceramic powders, EPC casting process, quality of castings