

Uticaj čestica na bazi aluminijum oksida na mehanička svojstva i otpornost na kavitaciju akriloidnih kompozita

MINA LJ. JOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Fakultet primenjenih umetnosti, Beograd

RADMILA B. DAMJANOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

MARIJA M. VUKSANOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta, Beograd

IRENA D. ŽIVKOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Fakultet primenjenih umetnosti, Beograd

TATJANA D. VOLKOV – HUSOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

RADMILA M. JANČIĆ HEINEMANN, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

Originalni naučni rad

UDC: 620.1

DOI: 10.5937/tehnika1801057J

U procesima očuvanja i obnove skulptura i arheoloških predmeta koriste se kopolimerni materijali akriloidnog tipa jer su se pokazali pogodnim za konzervatorsko - restauratorske intervencije. Glavni nedostatak akriloidnih kopolimera je što ne zadovoljavaju zahtevnije konzervatorsko-restauratorske zahvate. Zbog toga se prave kompoziti ojačani česticama kako bi se poboljšavala mehanička svojstva. U okviru ovog istraživanja pripremljeni su kompoziti sa 5 mas. %, 10 mas. % i 15 mas. % aluminijum oksidnih čestica dopiranih gvožđe oksidom i njihova svojstva upoređena su sa svojstvima materijala matrice. Materijalima je određena mikrotvrdoća mikro Vickersovom metodom pogodnom za kompozite. Rezultati su pokazali značajno poboljšanje mikrotvrdoće od 7, 8.2 i 9.3 puta u poređenju sa polimernom matricom. Ispitivanje ponašanja materijala u uslovima koji se mogu okarakterisati kao veoma agresivni izvedeno je korišćenjem kavitacije. Kavitaciona oštećenja kompozitnih materijala testirana su modifikovanom vibracionom kavitacijom. Površinska erozija određena je tokom eksperimenta merenjem gubitka mase. Rezultati pokazuju da ispitivani materijal pokazuje odlična mehanička svojstva i veoma dobru otpornost na kavitacionu eroziju.

Ključne reči: paraloid, kompozit, kavitacija, analiza slike

1. UVOD

Paraloid je akrilni kopolimer koji je rastvorljiv u različitim rastvaračima i veoma otporan na kiseline, baze, vodu i ulja [1]. U konzervaciji i restauraciji našao je primenu u različitim poljima kao vezivo, konsolidant [2-3], adheziv [4], izolator [5]. Stručnjaci Metropolitan muzeja daju 2014. godine preporuku da se kao adheziv za karara mermer koristi smeša rastvorenih paraloida B 72 i paraloida B 48 N u zapreminskom od-

nosu 3:1.

Kavitacija predstavlja nestacionarni proces stvaranja, rasta i kondenzacije mehura unutar tečnosti. Početak nastajanja kavitacije vezan je za veličinu pritiska, kada se pritisak smanji na kritičnu vrednost, dolazi do pojave stvaranja mehura i taj trenutak se smatra početkom kavitacije. Smanjenje pritiska tečnosti može biti prouzrokovano lokalnim ubrzanjem struje tečnosti. Struja tečnosti nosi sa sobom mehurove pare i kada dođu u polje povećanog pritiska prestaju uslovi za opstanak mehurova pare i dolazi do njihove kondenzacije ili implozije. Ukoliko se kondenzacija završava blizu površine čvrstog tela ili na njoj, dolazi do pojave razaranja materijala i ta pojava kada se materijal odvajaju od čvrste površine naziva se kavitaciona erozija, a oštećenje kavitaciono oštećenje [6, 7].

Adresa autora: Mina Jović, Univerzitet u Beogradu, Fakultet primenjenih umetnosti, Beograd, Slobodanke Danke Savić 21

e-mail: minajovic@gmail.com

Rad primljen: 15.01.2018.

Rad prihvaćen: 01.02.2018.

Brzina kavitacione erozije meri se kao gubitak mase ili zapremine materijala u jedinici vremena i prikazuje se preko izmerenog gubitka mase u zavisnosti od vremena izlaganja kavitaciji [8, 9].

Cilj ovog istraživanja bio je da se ispituju mehanička svojstva kompozitnog materijala, koji bi se koristio za restauraciju kamena. U konzervaciji se kao punilac za restauraciju skulptura u paraloid dodaju prahovi kamena. U ovom ispitivanju osim klasičnih podataka punila dodavane su i submikronske čestice aluminijum-oksida dopiranog oksidom gvožđa koji se pokazao kao delotvorno ojačanje u kompozitima [10]. Iz ispitivanja kavitacione otpornosti metalnih materijala poznato je da je kavitaciona otpornost povezana sa tvrdoćom materijala. U ovom radu ispitaće se promene tvrdoće dobijenih materijala i njihova otpornost na kavitaciju. Rezultati ispitivanja biće prikazani preko uobičajenog gubitka mase uzorka u zavisnosti od trajanja ispitivanja.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

Za izradu kompozitnog materijala korišćeni su paraloid B72 i B 48 N (The Dow Chemical Company) koji su predstavljali matricu i čestice aluminijum-oksida dopiranih oksidom gvožđa.

Čestice na bazi aluminijum oksida dopirane gvožđe oksidom sintetisane su sol gel tehnikom. Polazni materijali su aluminijum - hidroksihlorid $AlCl(OH)_5 \cdot 2.5 H_2O$ (CLARIANT) i demineralizovana voda. Ove komponente su rastvarane na magnetnoj mešalici do potpunog rastvaranja a zatim im je dodat 1.5 mas. % $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (Sigma-Aldrich) i dalje nastavljeno sa rastvaranjem. Rastvor je formirao gel koji je izliven u petri šolju i ostavljen da se osuši. Zatim je samleven u laboratorijskom mlinu i termički tretiran na 900 °C dva sata, da bi se dobila pogodna kristalna struktura.

Priprema kompozita izvedena je u dve faze:

Faza 1:

- 20 g paraloida B 72 rastvoreno je u 27 g acetona i 3 g etanola uz konstantno mešanje na magnetnoj mešalici u vremenu od 40 minuta.
- 20 g paraloida B 48 N rastvoreno je u 27 g acetona i 3 g etanola uz konstantno mešanje na magnetnoj mešalici u vremenu od 40 minuta.

Faza 2:

- U tri staklene čaše dispergovane su čestice Al_2O_3 dopirane gvožđem u acetonu 30 minuta u ultrazvučnoj kadi. U svakoj od čaša je izmešano 0.6 g acetona i 0.05 g; 0.10 g i 0.30 g čestica.

Napravljeni su uzorci sa mešavinom 0.3 g paraloida B 72 i 0.1 g paraloida B 48 N bez čestica i sa različitim udelima čestica na bazi aluminijum oksida dopiranih gvožđem. Dobijene smeše izlivena su kao

tanki filmovi na staklenim pločicama i ostavljeni da ošvrščavaju na sobnoj temperaturi 7 dana.

Tabela 1. Maseni udeli komponenata za pripremu kompozita

Uzorci	Aceton	Čestice Al_2O_3	Rastvoren paraloid B 72	Rastvoren paraloid B 48 N
I	-	-	0.3 g	0.1 g
II	0.6 g	0.05 g	0.3 g	0.1 g
III	0.6 g	0.10 g	0.3 g	0.1 g
IV	0.6 g	0.30 g	0.3 g	0.1 g

Uzorci koji su pripremani za kavitaciju su pripremani na isti način kao i uzorci koji su korišćeni za ispitivanje mikrotvrdoće, ali je dodato i 40 mas. % čestica mermernog brašna i aluminijum hidroksida, koji su dodati pre očvrščavanja.

Mikrotvrdoća kompozita karakterisana je pomoću mikro Vickersove tvrdoće uređajem Leitz, Kleinhartepuffer DURIMETI, sa četvorougonom piramidom sa dijamantskim identerom sa uglom od 136 ° [11]. Mikrotvrdoća kompozita sa i bez čestica na bazi aluminijum oksida dopiranih gvožđe oksidom ispitivana je opterećenjem od 100 ponda i tokom 25 s.

Za svaki uzorak urađena su po tri uboda na sobnoj temperaturu prema standardu ACTM E384-16 [12]. Softver za analizu slike Image Pro Plus korišćen je za merenje dužine dijagonala otiska sa slika koje su dobijene optičkim mikroskopom Carl Zeiss – Jena, NU2. Prosečna vrednost dijagonala korišćena je za izračunavanje tvrdoće kompozita prema sledećoj jednačini:

$$VHN = 2 \cos \frac{22^\circ P}{d^2} = \frac{1.8544P}{d^2},$$

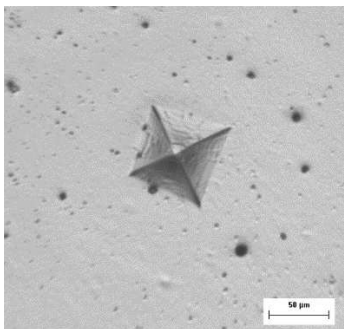
gde je P (kgf) primenjeno opterećenje i d (mm) je dužina dijagonale otiska [13].

Kavitacija je praćena gubitkom mase. Maseni gubici uzoraka mereni su na analitičkoj vagi sa tačnošću od ± 0.1 mg. Pre merenja uzorci su sušeni u sušilici na 40 °C tokom jednog sata. Merenja su izvedena nakon izlaganja uzoraka kavitaciji posle 1, 4, 10 i 16 minuta [14, 15].

3. REZULTATI

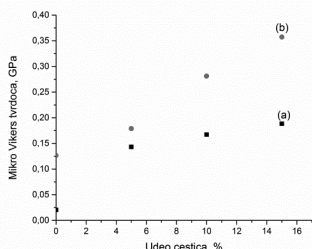
Tvrdoća uzoraka merena je mikro Vickersovom metodom sa opterećenjem od 100 ponda za 25 s, pri čemu su napravljena tri otiska za svaki uzorak. Uzorci su slikani na optičkom mikroskopu i dobijena slika tipičnog otiska indentera data je na slici 1.

Slike dobijene optičkim mikroskopom korišćene su za merenje dijagonala otiska i srednja vrednost dijagonala korišćena je za izračunavanje mikrotvrdoće. Merenje je vršeno pomoću programa Image Pro Plus.



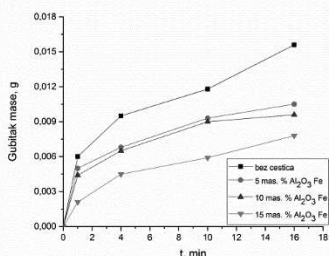
Slika 1 - Izgled otiska dobijenog mikro Vikersom za kompozit sa 10 mas. % čestica na bazi aluminijum oksida dopiranih gvožđe oksidom

Rezultati mikro Vikersove tvrdoće kompozitnih materijala sa različitim udelima čestica na bazi aluminijum oksida dopiranih gvožđe oksidom, dati su na slici 2. Mikrotvrdoća kompozita povećava se sa povećanjem udela čestica u kompozitu [10].



Slika 2 - Zavisnost mikrotvrdoće kompozita na bazi paraloida i aluminijum oksidnih čestica dopiranih gvožđe oksidom od udela čestica a) posle 7 dana od pripreme uzoraka, b) posle 14 dana od pripreme uzoraka

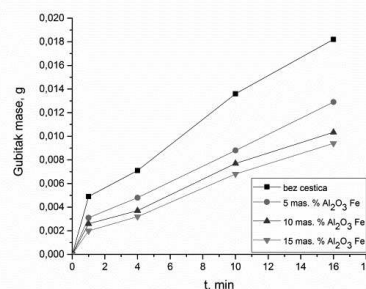
Sa dijagrama se može videti da se povećava i mikrotvrdoća kompozita ojačanih česticama na bazi aluminijum oksida dopiranih gvožđe oksidom. Očigledno je da uzorak tek posle 14 dana od pripreme dostiže svoja mehanička svojstva što je posledica procesa isparavanja acetona koji je spor. U konzervatorskoj praksi vreme za postizanje optimalne čvrstoće restauracije može imati značaj kada se radi o velikim masama pa je sa te strane potrebno ove podatke dodatno razmotriti.



Slika 3 - Gubitak mase tokom kavitacije za uzorke sa česticama na bazi aluminijum oksida dopiranih gvožđe oksidom i česticama mermernog brašna

Gubitak mase uzoraka prilikom ispitivanja kavitacije sa 5 mas. %, 10 mas. % i 15 mas. % čestica na bazi aluminijum oksida dopiranih gvožđe oksidom i sa 40 mas. % čestica meremernog brašna prikazan je na slici 3. Maseni gubitak tokom eksperimenta pokazao je odličnu korelaciju sa vremenom.

Maseni gubitak tokom izlaganja uzoraka kavitaciji sa 5 mas. %, 10 mas. % i 15 mas. % čestica na bazi aluminijum oksida dopiranih gvožđe oksidom i sa 40 mas. % čestica aluminijum hidroksida prikazan je na slici 4.



Slika 4 - Gubitak mase tokom kavitacije za uzorke sa česticama na bazi aluminijum oksida dopiranih gvožđe oksidom i česticama aluminijum hidroksida

Povećanjem udela čestica na bazi aluminijum oksida dopiranih gvožđe oksidom povećava se otpornost uzoraka dejstvu kavitacije.

4. ZAKLJUČAK

U ovom radu istražena je mikrotvrdoća kompozitnih materijala sa polimernom matricom (paraloid) ojačanom česticama na bazi aluminijum oksida dopirane gvožđe oksidom. Čvrstoća kompozitnog materijala povećala se dodatkom čestica u matricu. Materijali koji se koriste u konzervaciji i restauraciji kamenih materijala ispitani su u ekstremnim uslovima kao što je kavitacija. Sastav materijala promenjen je korišćenjem submikronskih čestica sa ciljem poboljšanja mehaničkih svojstava materijala i njegove otpornosti materijala na kavitaciju. Dokazano je da dodavanje čestica na bazi aluminijum oksida dopiranih gvožđe oksidom poboljšava kako mehanička svojstva tako i otpor kavitaciji, mereno gubitkom mase.

5. ZAHVALNICA

Ovo istraživanje finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije u okviru projekta TR 34011.

LITERATURA

- [1] Review: The Use of Paraloid B-72 as a Surface Consolidant for Stained Glass, *Journal of the American*

- Institute for Conservation*, Vol. 42, pp. 381-392, 2003.
- [2] Mosquera M. J, De los Santos, Rivas T, Sanmartin P, Silva B, New Nanomaterials for Protecting and Consolidating Stone, *Journal of Nano Research*, Vol. 8, pp. 1-12, 2009.
- [3] Luo Y, Xiao L, Zhang X, Characterization of TEOS/PDMS/HA nanocomposites for application as consolidant/hydrophobic products on sandstones, *Journal of Cultural Heritage*, Vol. 16, pp. 470-478, 2015.
- [4] Koob S, The Use of Paraloid B-72 as an Adhesive: Its Application for Archaeological Ceramics and Other Materials, *Studies in conservation*, Vol. 31, pp. 7-14, 1986.
- [5] Podany J, Garland K. M. Freeman W.R, Rogers J, Paraloid B-72 as a Structural Adhesive and as a Barrier within Structural Adhesive Bonds: Evaluations of Strength and Reversibility, *Journal of the American Institute for Conservation*, Vol. 40, pp. 15-33, 2001.
- [6] Marija M. Dimitrijevic, Marina Dojčinović, Dejan Trifunović, Tatjana Volkov-Husovic, Radmila Jančić Hainneman, Comparison of Morphological Parameters of Ceramic Materials Surface Damage Exposed to Thermal Shock and Cavitation Erosion, *Science of Sintering*, Vol. 48 pp. 371-377, 2016.
- [7] Dimitrijevic Marija M, Dojcinovic Marina, Deverski Aleksandar B, Jancic-Heinemann Radmila M, Volkov-Husovic Tatjana D, The Use of Image Analysis for Determination of Surface Deterioration Level of Improved Alumina Based Materials Subjected to Cavitation, *Science of Sintering*, Vol. 45, pp. 97-105, 2013.
- [8] Dojčinović Marina, Erić Olivera, Rajnović Dragan, Šidanin Leposava, Baloš Sebastian, The morphology of ductile cast iron surface damaged by cavitation, *Metallurgical and Materials Engineering*, Vol. 18, pp. 165-176, 2012.
- [9] M. Dojcinovic, T. Volkov Husovic, Cavitation damage of the medium carbon steel: impelmentation of image anaysis, *Materials Letters*, Vol. 62, pp. 953-956, 2008.
- [10] Jović M, Damjanović R, Vuksanović M, Živković I, Radojević V, Jančić Heinemann R, Influence of Alumina Particles as reinforcement on Mechanical Properties of Acryloid Copolymers, *Proceedings of 4th Conference of The Serbian Society for Ceramic Materials, Institute for Multidisciplinary Research*, Belgrade, Serbia pp. 101, 14-16 June 2017.
- [11] T. Kovačević, J. Rusmirović, N. Tomić, M. Marinović-Cincović, Ž. Kamberović, M. Tomić, A. Marinković, New composites based on waste PET and non-metallic fraction from waste printed circuit boards: Mechanical and thermal properties, *Composite Part B: Engineering*, Vol. 127, pp. 1-14, 2017.
- [12] ASTM E384 - 16, ASTM E384 - 16 - Stand. Test Method Microindentation Hardness Mater. 201528. (n.d.).
- [13] A. Iost, R. Bigot, Hardness of coatings, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 80, pp. 117-120, 1996.
- [14] T. Okada, Y. Iwai, S. Hattori, and N. Tanimura, Relation between impact load and the damage produced by cavitation bubble collapse, *Wear*, Vol. 184, pp. 231-239, 1995.
- [15] S. Hattori, H. Mori, and T. Okada, Quantitative evaluation of cavitation erosion, *Journal of Fluids Engineering*, Vol. 120, pp. 179-185, 1998.

SUMMARY

EFFECT OF ALUMINA BASED PARTICLES ON MECHANICAL PROPERTIES AND RESISTANCE TO ACRYLOID COMPOSITES CAVITATION

In the processes of preservation and restoration of sculptures and archaeological objects, copolymer materials of acrylate type are used because they have proved useful in conservation practice. The main disadvantage of acrylic resins is that they do not meet a more demanding conservation intervention. Because of this, composites are reinforced with particles to improve mechanical properties. Particle composites are made of 5 wt. %, 10 wt. %, and 15 wt. % of alumina based particles doped with ferrous oxide. The materials are determined by microhardness with a micro-Vickers mold suitable for composites. The results showed a significant improvement in microhardness of 7, 8.2 and 9.3 times compared to the polymer matrix without any filler. Examination of the behavior of the material under conditions that can be characterized as very aggressive was performed using cavitation. Cavitation damage of composite materials was tested with modified vibration cavitation. Surface erosion was determined during the experiment by measuring the loss of mass. The results show that the test material exhibits excellent mechanical properties and very good resistance to cavitation erosion.

Key words: paraloid, composite, cavitation, image analysis