

**KONTROLA KVALITETA VATROSTALNIH PREMAZA PRIMENOM
ULTRAZVUČNE VIBRACIONE METODE SA STACIONARNIM
UZORKOM**

**QUALITY CONTROL OF REFRACTORY COATINGS USING AN
ULTRASONIC VIBRATION METHOD WITH A STATIONARY
SAMPLE**

Marko Pavlović

Marina Dojčinović

Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-
metalurški fakultet, Karnegijeva 4,
11000 Beograd, Srbija,
pavlovic.marko38@gmail.com

Radica Prokić-Cvetković

Univerzitet u Beogradu, Mašinski
fakultet, Kraljice Marije 16, 11000
Beograd, Srbija

Ljubiša Andrić

ITNMS Beograd, Franše d'Esperey 86,
11000 Beograd, Srbija

Muhamed Sarvan

Internacionalni Univerzitet Travnik,
Bunar bb, Travnik,
Bosna&Hercegovina

REZIME

U istraživanjima je primenjena ultrazvučna vibraciona metoda za ispitivanje kvaliteta zaštitnih vatrostalnih premaza na bazi bazalta. Određena je otpornost slojeva premaza na dejstvo kavitacije. Detaljnom analizom promena površine uzoraka premaza utvrđen je mehanizam oštećenja pod dejstvom kavitacije. Dobijeni rezultati ispitivanja potvrđuju mogućnost primene ove metode za brzu ocenu kvaliteta zaštitnih premaza i prognozu otpornosti i postojanosti premaza na nanetim površinama. Takođe, proučeno je i ponašanje livačkih premaza na bazi bazalta u kontaktu sa tečnim metalom, nastajanje i razvoj oštećenja na površini premaza pod dejstvom struje tečnog metala u fazi ulivanja. Na osnovu rezultata istraživanja procenjen je rizik nastajanja defekata na površini odlivaka.

Ključne reči: bazalt, vatrostalni premazi, kavitaciono testiranje

ABSTRACT

In the paper, an ultrasonic vibration method was used to test the quality of protective refractory coatings based on basalt. The resistance of the coating layers to the effect of cavitation was determined. A detailed analysis of the changes in the surface of the coating samples revealed the mechanism of damage under the effect of cavitation. The obtained test results confirm the possibility of applying this method for the rapid assessment of the quality of the protective coatings and the prognosis of the resistance and stability of the coating on the applied surfaces. Also, the behavior of casting coatings based on basalt in contact with liquid metal was investigated, the formation and development of damage on the surface of the coating under the action of liquid metal in the casting phase. Based on the results of the research, the risk of defect formation on the surface of the castings was estimated.

Key words: basalt, refractory coatings, cavitation test

1. UVOD

Za proizvodnju odlivaka koriste se vatrostalni premazi čija je osnovna uloga da u fazi livenja stvaraju efikasnu vatrostalnu barijeru između peščane podloge i struje tečnog metala. Najvažnije komponente vatrostalnih premaza su: vatrostalni punioc, vezivno sredstvo, sredstvo za održavanje suspenzije i rastvarač. Kao punioc koriste se različiti vatrostalni materijali (mulit, talk, cirkonijum-silikat, hromit), a njihov izbor je u skladu sa karakteristikama: relativno visoka temperatura topljenja; mali koeficijent toplotnog širenja; nekvašljivost tečnim metalom; da u kontaktu sa tečnim metalom ne razvijaju gasove [1-3]. Druga vrsta premaza za zaštitu delova metalnih konstrukcija odlikuje se dobrom kombinacijom svojstava otpornosti na habanje i otpornosti na dejstvo kavitacije, velike tvrdoće i čvrstoće, povišene duktilnosti. Dobijaju se savremenim procesima sinteze (CVD proces, plazma sreying proces, primenom lasera, sol-gel procesa i slično) što utiče na povećanje svojstava otpornosti na kavitaciona oštećenja metalnih površina. Premazi su na bazi različitih vatrostalnih punioca (nitridi, karbidi i oksidi titana, nikla, volframa, vanadijuma i drugih), sa organskim vezivima i rastvaračima [4].

U radu su istraživana svojstva vatrostalnih premaza na bazi bazalta za primenu u livarstvu i premaza za zaštitu radnih površina opreme u metalurgiji. Bazalt pripada grupi izuzetno tvrdih vulkanskih stena. To je jeftina i široko rasprostranjena sirovina za izradu stakla i staklo-keramike, sintezu novih materijala i proizvoda koji nalaze široku primenu u mašinskoj industriji, auto industriji, brodogradnji, građevinarstvu, putnoj privredi [5]. Premaz na bazi bazalta predstavlja novinu i do sada se nije koristio u livarstvu.

2. EKSPERIMENT

Za istraživanja korišćen je bazalt iz ležišta Vrelo - Kopaonik, sastava: 56,22 % SiO₂; 18,62 % Al₂O₃; 3,40% MgO; 7,78% CaO; 2,97% FeO; 1,15% Fe₂O₃; 4,73% Na₂O; 3,37% K₂O. Priprema punioca na bazi bazalta za sintezu vatrostalnih premaza urađena je procesima mlevenja i mehaničke aktivacije. Sastavi premaza prikazani su u tabeli 1.

Tabela 1. Sastavi vatrostalnih premaza i parametri sinteze premaza

Komponenta premaza	Sastav vatrostalnih premaza	
	Livački premazi (oznaka: LP)	Zaštitni premazi (oznaka: PP i PS)
punioc	bazalt, 20 μ m: 92 - 94%	bazalt, 40 μ m: 80 - 85 %
vezivo	Bentone; Bindal H; C ₂₀ H ₃₀ O ₂ : 2,3-3,5%	epoksidna smola; 14 -19%
aditivi	lucel, Na ₃ P ₃ O ₃ , bentoniti: 1,2-1,5%	organski aditivi: 1-1,2%
rastvarač	voda	organski rastvarač (toluol)
Parametri sinteze vatrostalnih premaza		
gustina suspenzije (g/cm ³)	2	2,2 - 2,5
temperatura (°C); vreme sušenja	22 - 25; 2 - 3 h	22 - 25 5-10 min
debljine osušenih slojeva premaza (10 ⁻³ m)	0,2 - 0,3	0,3 -0,5
brzina mešanja suspenzije	lagano mešanje, 1 °/min	brzo mešanje, 10 °/min
postupak nanošenje premaza	potapanje, četkom	četkom

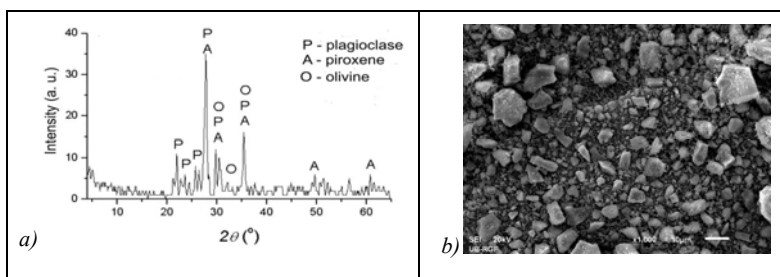
Dizajniranje sastava livačkih premaza (oznaka uzoraka: LP) urađeno je u skladu sa ranijim radovima [3] i zahtevom za visokom sedimentacionom stabilnošću suspenzije premaza [1]. Premazi su ispitivani u skladu sa standardima za ovu vrstu vatrostalnih proizvoda nanošenjem premaza na površine ispitnih tela izrađenih od kaluparske mešavine [6]. Važna karakteristika premaza je sedimentaciona stabilnost suspenzije premaza, a ispitivana je odstojevanjem pripremljenih uzoraka premaza 24h u cilindričnom sudu zapremine 1 x 10⁻⁴ m³ i visine 2.8 x 10⁻¹ m. Rezultati ispitivanja izražavani su u procentima tako što je broj očitanih mililitara providnog sloja jednak taloženju u procentima. Da bi se postigla zadovoljavajuća stabilnost

suspenzije premaza, korišćen je punioc na bazi bazalta manjeg prečnika (20 μm) s obzirom da se sitnija zrna sporije talože i primenjeni su različiti aditivi u sastavu premaza, shodno radovima [2, 3]. Određivanje penetracije premaza ispitivano je korišćenjem epruveta izrađenih od kaluparske mešavine koje su nakon nanošenja premaza i sušenja polomljene i na prelomu je izmerena dubina penetracije premaza u milimetrima.

Za ispitivanje otpornosti na dejstvo kavitacije zaštitnih premaza primenjena je ultrazvučna vibraciona metoda sa stacionarnim uzorkom u skladu sa standardom ASTM G32 [7]. Ova metoda ispitivanja se koristi kada se ispituju materijali na kojima se ne može narezivati navoj. Za ispitivanje, dobijeni zaštitni premazi na bazi bazalta su nanoseni u dva sloja na aluminijumsku pločicu (oznaka uzoraka: PP) i na polimernu osnovu (oznaka uzoraka: PS). U toku eksperimenta uzorci sa premazom su fiksirani držačima koji se nalaze na dnu vodenog kupatila. Karakteristični parametri za ovu metodu izabrani su u skladu sa standardom: frekvencija vibracija 20kHz; amplituda na vrhu koncentratora 50 μm ; rastojanje između testiranog uzorka i koncentratora 0,5mm; temperatura vode u kupatilu 25°C; protok vode u kupatilu 5-10 ml/s. Interval izlaganja uzoraka dejstvu kavitacije (min): 15; 30; 45; 60. Praćen je gubitak mase premaza u vremenu i dobijeni rezultati su prikazani na dijagramu gubitka mase tokom vremena testiranja. Za ispitivanja su korišćena tri uzorka i prikazana je srednja vrednost gubitka mase za svaki interval ispitivanja. Izračunata je kavitaciona brzina, koja se prema standardu ASTM G32 računa kao ukupan gubitak mase uzorka podeljen sa ukupnim vremenom ispitivanja. Primenom analize slike na fotografijama površina uzoraka snimljenim pre, tokom i posle testiranja, u programu Image Pro Plus [8] određeni su pokazatelji otpornosti premaza na dejstvo kavitacije: nivo degradacije površine ($P/P_0, \%$, pri čemu vrednost P_0 se odnosi na referentnu površinu bez pojave oštećenja, a vrednost P predstavlja oštećenja na površini premaza nastala tokom testiranja); broj formiranih jamica na površini premaza (N_p); mehanizam formiranja jamica, njihov rast i/ili njihovo međusobno spajanje; srednja površina formiranih jamica (P_{av}, mm^2). Svi dobijeni rezultati oštećenja površina premaza u vremenu dejstva kavitacije ilustrovani su dijagramima. Za karakterizaciju vatrostralnog punioca korišćena je metoda rendgenske difrakcione analize. Morfologija oštećenja površine uzoraka praćena je primenom skenirajuće elektronske mikroskopije.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Analizom sastava i strukture vatrostralnog punioca na bazi bazalta konstatovano je da su najzastupljeniji minerali u uzorku bazični plagioklasi, dok su pirokseni (augit) i olivini manje prisutni, slika 1a. U polaznom uzorku praha bazalta prisutna su zrna različitih dimenzija i nepravilnih formi, slika 1b.

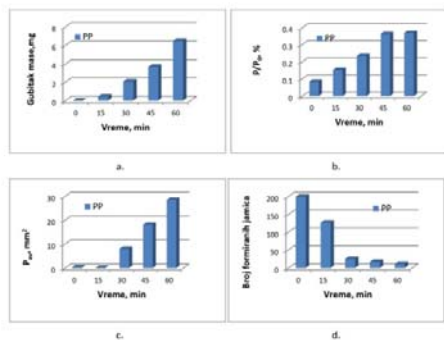


Slika 1. Vatrostralni punioc na bazi bazalta: a) XRD difraktogram; b) SEM mikrofotografija.

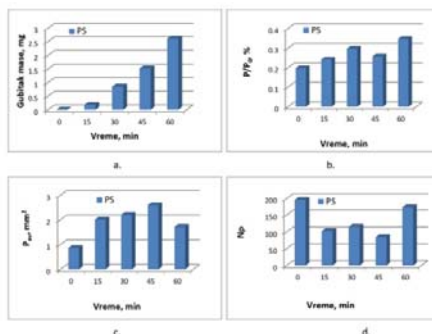
Na osnovu karakterizacije strukture i svojstava zaštitnih vatrostralnih premaza (PP i PS) i promena nastalih primenom ultrazvučne vibracione metode sa stacionarnim uzorkom,

analiziran je mehanizam oštećenja površina premaza pod dejstvom kavitacije. Primenom ove metode uzorci premaza svih serija su ispitivani pod istim uslovima, što omogućava upoređenje njihovih svojstava i procenu zaštite i otpornosti slojeva premaza u sličnim eksploatacionim uslovima.

Na slikama 2 i 3 prikazani su rezultati analize slike uzoraka PP i PS tokom kavitacionih ispitivanja.



Slika 2. Rezultati ispitivanja premaza na metalnoj pločici (PP): a) gubitak mase; b) nivo oštećenja površine; c) srednja površina jamica; d) broj formiranih jamica.



Slika 3. Rezultati ispitivanja premaza na polimernoj pločici (PS): a) gubitak mase; b) nivo oštećenja površine; c) srednja površina jamica; d) broj formiranih jamica.

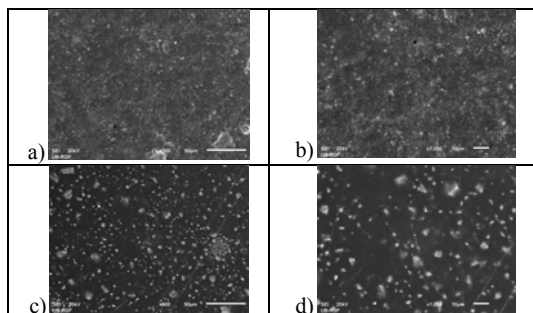
Na kraju ispitivanja, posle 60 min, gubitak mase kod PP uzoraka je ispod 6 mg, (slika 2a) kod uzoraka PS gubitak mase je još manji, 2,5 mg, (slika 3a). Kavitaciona brzina uzoraka PP je $v = 0,108$ mg/min, dok je kod uzoraka PS kavitaciona brzina manja i iznosi $v = 0,0435$ mg/min. Oštećenja površine uzoraka odgovaraju gubicima mase: kod uzorka PP nivo oštećenja je oko 0,35%, (slika 2b), kod uzorka PS je 0,32%, (slika 3b). Rezultati ukazuju na visoku otpornost ispitivanih zaštitnih premaza na bazi bazalta nanetih na metalnu i na polimernu osnovu. Broj formiranih jamica N_p kod uzoraka PP nakon 15 min ekspozicije opada, što ukazuje da se jamice spajaju (slika 2d). Pri tome lagano se povećava srednja površina formiranih jamica, P_{av} , što pokazuje da se nastanak i razvoj oštećenja površine premaza PP odvija malom brzinom, (slika 2c). Kod uzoraka PS mehanizam oštećenja površine odvija se stalnim nastajanjem i spajanjem jamica na površini premaza, uz manju promenu srednje površine jamica, P_{av} , (slike 3c, d). Dobijeni rezultati ukazuju na postojanost slojeva premaza PP i PS pod dejstvom kavitacionih opterećenja. To se vidi i na promenama linija profila koje ukazuju na mala oštećenja površine premaza na kraju testa, 60 min ekspozicije, slika 4.

Serija	Površina premaza (60 min)	Linija profila
PP		
PS		

Slika 4. Fotografije površine uzoraka premaza na bazi bazalta serije PP i PS nakon 60 min delovanja kavitacije sa odgovarajućim linijama profila dobijenih softverskom analizom slike.

Manja oštećenja pokazuju premazi na polimernoj osnovi (ravnomernije linije profila), najverovatnije usled boljeg prijanjanja slojeva premaza na hrapaviju površinu polimera.

Na slici 5 prikazano je početno stanje površine premaza PP i oštećenja na površini premaza nastala nakon 60 min ekspozicije.



Slika 5. Površine premaza pri različitim uvećanjima (500x, levo; 1000x, desno): (a);(b) pre i (c);(d) nakon 60min izlaganja dejstvu kavitacije.

Pre izlaganja procesu kavitacije, na površini uzoraka su prisutni sitni mehurići nastali tokom izrade premaza i tokom nanošenja sa četkom, kao i veći broj sitnih i plitkih jamica, slika 5a,b. Nakon 60 min ekspozicije početne jamice na površini su proširene, formiran je veći broj novih jamica. U pitanju su sitne i plitke jamice, koje nastaju malom brzinom i koje ne oštećuju mnogo površinu, što se vidi i iz rezultata analize slike: ukupno oštećenje površine uzoraka na kraju testiranja je malo, ispod 3,5%, gubitak mase je ispod 6 mg. To sve govori o visokoj otpornosti ove vrste vatrostalnih premaza na kavitaciona opterećenja i na mogućnost njihove primene za zaštitu radnih površina opreme koja je tokom eksploatacije izložena kavitacionim naprezanjima.

Rezultati standardnih tehnoloških ispitivanja [6] istraživanih premaza na bazi bazalta za primenu u livnicama (oznaka: LP), pokazali su da se premazi lako nanose na površine epruveta za ispitivanje; dobro prijanjaju na površine kalupa; lako se podešava debljina slojeva premaza; slojevi se brzo suše, bez pucanja ili otiranja osušenih površina premaza. Rezultati tehnoloških ispitivanja uzoraka LP prikazani su u tabeli 2.

Tabela 2. Tehnološka svojstva ispitivanih premaza na bazi bazalta (LP)

Oznaka	Sedimentacija (24h, %)	Penetracija (10^{-4} m)	Sušenje	Otpornost na požar	Vatrostalnost	Debljina sloja (10^{-3} m)
LP	4,4	5	na vazduhu	Nezapaljiv	16SK/1470°C	0,2 - 0,3

Prema uslovima standarda [6] ispitivani premazi pokazuju zadovoljavajuća svojstva za primenu kod livenja odlivaka temperature livenja ispod 1200°C. Obzirom da je bazalt jeftina i lako dostupna mineralna sirovina, dobijanje kvalitetnih vatrostalnih punioca procesima mlevenja i usitnjavanja bazaltnih stena i izrada premaza, doprineće sniženju proizvodnih troškova livnica. Takođe, tehnologija prerade bazaltnih stena je ekološki čista, a proizvodi dobijeni preradom bazalta nisu kancerogeni [5].

Pri izradi livačkih vatrostalnih premaza (LP) sa puniocima veličine zrna 20 μ m, zapaženo je da su se suspenzije premaza gustine 2 g/cm³ lako i brzo homogenizovale u odnosu na suspenzije zaštitnih premaza (PP i PS) kod kojih je mešanje suspenzije pri izradi bilo otežano. To je posledica primene guste epoksidne smole kao veziva, kao i primene punioca većeg prečnika

zrna (40 μ m, sa ciljem dobijanja kompaktnijih slojeva premaza veće otpornosti na habanje i otpornosti na dejstvo kavitacije). Korišćenjem čestica punioca različitih veličina i oblika (slika 1b) to je i postignuto s obzirom da je ostvareno bolje međusobno pakovanje čestica u slojevima premaza i postignuti su kontinuirani filmovi premaza na nanetim metalnim i polimernim površinama.

4. ZAKLJUČAK

Sinteza i karakterizacija novih vatrostalnih premaza na bazi bazalta predstavlja osnovu za razvoj i primenu novih tehnologija livenja kvalitetnih odlivaka primenom isparljivih i topivih modela, kao i smanjenje troškova proizvodnje livenjem u peščane kalupe. To je značajno s obzirom da je bazalt ekološki čista, jeftina i lako dostupna mineralna sirovina.

Ispitivanje otpornosti na dejstvo kavitacije uzoraka zaštitnih premaza na bazi bazalta omogućilo je upoređenje svojstava ovih uzoraka, obzirom da su ispitivani pod istim uslovima primenom ultrazvučne vibracione metode sa stacionarnim uzorkom, shodno standardu ASTM G32. Primenom ove metode omogućuje se brži izbor materijala za sintezu premaza, procenu njihove efikasnosti u zaštiti metalnih i nemetalnih površina, kao i njihovog veka trajanja u sličnim eksploatacionim uslovima.

Detaljnou analizom promena površine uzoraka premaza utvrđen je mehanizam oštećenja pod dejstvom kavitacije. Posebna pažnja posvećena je praćenju promena površine premaza u ranom periodu dejstva kavitacije na osnovu kojih može da se prognozira dalji tok oštećenja materijala i da se proceni mogućnost primene za date uslove eksploatacije.

Zahvalnica

Rezultati ovih istraživanja finansirani su od strane Ministarstva za obrazovanje, nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije, a deo su projekata TR 35002 i 34006 na čemu se autori zahvaljuju.

5. LITERATURA

- [1] Z. Aćimović-Pavlović, A. Prstić, Lj. Andrić, V. Milošević and S. Milićević: Ceramic Coating for Cast House Application, Chapter 9, pp.261-286, Ceramic Coatings - Applications in Engineering, Feng Shi (Ed.), ISBN: 978-953-51-0083-6, In Tech, 2012.
- [2] U. C. Nwaogu and N. S. Tiedje: Foundry Coating Technology: A Review, Materials Science and Applications, 2 (8), 1143-1160, 2011.
- [3] M. Pavlović, Lj. Andrić, D. Radulović, S. Drmanić, N. Đorđević, M. Petrov: Influence of Mechanical Activation of a Cordierite –Based Filler on Sedimentation Stability of Lost Foam Refractory Coatings, Science of Sintering, 51, 15-25, 2019.
- [4] Ning Qiu, Leqin Wang, Suhuan Wu, Dmitriy S. Likhachev: Research on cavitation erosion and wear resistance performance of coatings, Engineering Failure Analysis 55, 208–223, 2015.
- [5] Pavlović M., Sarvan M., Klisura F., Aćimović Z.: Bazalt - sirovina za proizvodnju agregata za modern pokrove cesta i željezničkih pruga, Četvrta konferencija – Održavanje 2016, Zbornik radova, s. 175, Zenica, B&H, 2016.
- [6] SRPS B.H9.102:1980 Premazi–materijali za peščane kalupe i jezgra, klasifikacija, tehnički uslovi primene, metode ispitivanja, 1980.
- [7] ASTM Standard G32-98 Standard, Test Method for Cavitation Erosion Using Vibratory Apparatus, Annual Book of ASTM Standards, 2000, pp. 107–120.
- [8] Image Pro Plus 6.0, The Proven Solution for Image Analysis, Media Cybernetics: Rockville, MD, USA, 1993.