

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Aurel K. Prstić

**SINTEZA, KARAKTERIZACIJA I
PRIMENA NOVIH VRSTA
VATROSTALNIH PREMAZA U
LIVARSTVU**

Doktorska disertacija

Beograd, 2013.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FAKULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Aurel K. Prstić

**SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND
IMPLEMENTATION OF NEW TYPES OF
REFRACTORY COATINGS IN FOUNDRY**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2013

Mentor:

1. Dr Zagorka S. Aćimović-Pavlović, redovni profesor
Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

Članovi komisije:

2. Dr Karlo Raić, redovni profesor
Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd
3. Dr Snežana Grujić, vanredni profesor
Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd
4. Dr Vladan Milošević, viši naučni saradnik ITNMS, Beograd
5. Dr Anja Terzić, naučni saradnik
Institut za ispitivanje materijala SR Srbije, Beograd

Kandidat:

Mr Aurel K. Prstić, dipl. inž.

Datum odbrane
Doktorske disertacije:

Ova doktorska disertacija je urađena pod rukovodstvom dr Zagorka S. Aćimović-Pavlović, red.prof. Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu. Veoma se zahvaljujem se na svestranoj pomoći tokom koncipiranja istraživanja, izrade disertacije i tumačenja rezultata.

Zahvalnost dugujem i članovima komisije dr Karlu Raiću, red.prof. Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu na pomoći tokom izrade teze, dr Snežani Grujić, vanr.prof. Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu na korisnim sugestijama kod tumačenja dobijenih rezultata.

Zahvalnost dugujem članovima komisije dr Vladanu Miloševiću, višem naučnom saradniku Instituta za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina Beograd i dr Anji Terzić, naučnom saradniku Instituta za ispitivanje materijala RS u Beogradu koji su rukovodili delom doktorske disertacije.

SINTEZA, KARAKTERIZACIJA I PRIMENA NOVIH VATROSTALNIH PREMAZA U LIVARSTVU

IZVOD

Predmet ove doktorske disertacije je proučavanje sinteza novih vrsta vatrostralnih premaza za primenu u različitim metodama livenja, a pre svega kod livenja u pesku i livenja sa isparljivim polimernim modelima (Lost foam proces livenja). Istraživanja sinteze, karakterizacije i primene vatrostralnih premaza pokazala su da je odlučujući parametar kvaliteta sedimentaciona stabilnost suspenzije premaza. Osnovni cilj bio je da se ispita uticaj pojedinih komponenti iz sastava premaza, pre svega vrste i količine vatrostralnih punila, vezivnog sistema, vrste rastvarača, suspenzionog agensa i da se, optimizacijom sastava i izmenom postupaka izrade, postignu kontrolisana reološka svojstva premaza. Istraživane su različite vrste i količine aditiva, kao i postupci njihove aktivacije sa ciljem da se omogući laka adsorpcija aditiva na čestice vatrostralnog punioca, održavanje punioca u dispergovanom stanju u suspenziji i sprečavanje njegovog taloženja. Urađena su istraživanja sinteze premaza na bazi: talka, kordijerita, cirkona, mulita, korunda, hromita i liskuna na vodenoj i alkoholnoj osnovi i ispitivana je mogućnost njihove primene u livarstvu, a pre svega za razvoj nove metode livenja sa polimernim modelima. Za postizanje boljih efekata primene izvršeno je istraživanje uticaja mehaničke aktivacije na promenu strukture i svojstva punila, kao i svojstva dobijenih premaza. Izbor vezivnog sredstva u sastavu premaza vršen je u odnosu na veličinu i oblik čestica vatrostralnog punioca, kako bi se omogućilo povezivanje čestica i osigurala dobra adhezija vatrostralnih čestica na posmatranu površinu peščanog kalupa ili polimernog modela.

Izvršena su sistematska istraživanja svojstava vatrostralnih premaza i izbor optimalne vrste premaza za konkretne metode livenja, vrste odlivaka i vrste legura. Istraživanja su pokazala da dobijena struktura i svojstva odlivaka u mnogome zavise od metode livenja i kritičnih parametara procesa (temperature livenja, vrste i sastava vatrostralnog premaza, propustljivosti premaza i kaluparske mešavine, vrste polimera za izradu modela, konstrukcije modela i ulivnog sistema) što zahteva njihovu kontrolu i optimizaciju u cilju postizanja željenih upotrebnih svojstava odlivaka. Zato je i jedan od ciljeva ove disertacije bio i izučavanje osnovnih fizičko-hemijskih i termodinamičkih pojava i procesa koji se odvijaju na granici tečan metal- vatrostralni premaz- peščani kalup u fazi ulivanja metala, hlađenja i očvščavanja odlivaka. Posebna pažnja posvećena je proučavanju složenih pojava koje se odvijaju u sistemu: tečan metal- vatrostralni premaz -polimerni model-peščani kalup kod nove metode livenja, Lost foam procesa, u kome je proces kristalizacije odlivka praćen procesom razlaganja i isparavanja polimernog modela. Kontrola kvaliteta dobijenih odlivaka i analiza uzroka nastanka grešaka na odlivcima doprineli su boljem sagledavanju procesa livenja sa isparljivim modelima, što je značajno jer stvara mogućnost primene procesa u našim livnicama.

U toku istraživanja sinteze vatrostralnih premaza na bazi: talka, kordijerita, cirkona, mulita, korunda, hromita i liskuna na vodenoj i alkoholnoj osnovi primenjeno je

niz metoda karakterizacije punila, zatim izrađenih premaza, a takođe vršena su ispitivanja uticaja premaza na strukturu i svojstva dobijenih odlivaka livenih u pesku i po Lost foam procesu livenja. Za detaljnu karakterizaciju punila korišćene su sledeće metode: hemijska analiza, diferencijalna termijska analiza (DTA), metoda rendgenske difrakcije (XRD), skenirajuća elektronska mikroskopija, kvalitativna mineraloška analiza. Analiza oblika i veličine čestica izvršena je pomoću softverskog programskog paketa OZARIA 2,5 (interval od 0 – 1), gde je faktor oblika: za 0 = presek odgovara obliku igle, za 1 = presek odgovara krugu, dok je veličina zrna data u mikrometrima (μm). Podela prema faktoru oblika zrna je: od 0,0-0,2 – uglast; od 0,2-0,4 – subuglast; od 0,4-0,6 – subzaobljen; od 0,6-0,8 zaobljen i od 0,8-1,0 – dobro zaobljen oblik zrna.

Ispitivanje kvaliteta dobijenih premaza vršeno je prema postojećim standardima za ovu vrstu vatrostalnih proizvoda, a koji se pre svega odnose na tehničke uslovi za primenu premaza za pešćane kalupe i jezgra. Pošto su u pitanju sasvim novi sastavi i vrste vatrostalnih premaza istraživanja su vršena sa ciljem utvrđivanja njihovih svojstava relevantnih za kvalitet odlivaka u Lost foam procesu livenja. To se pre svega odnosilo na utvrđivanje vatrostalnosti i postizanja visoke propustljivosti premaza za gasovite proizvode razlaganja i isparavanja modela koji se stvaraju u procesu livenja.

Za konačnu ocenu kvaliteta premaza, odnosno uticaja različitih postupaka pripreme punila na kvalitet livačkih premaza, izvršena je primena premaza kod livenja odlivaka različitih legura jednostavne konstrukcije, u pešćane kalupe i po metodi isparljivih modela. Za istraživanja su korišćeni drveni modeli za livenje u pešćane kalupe i polistirenski modeli gustine (kg/m^3): 20 i 25, za Lost foam proces. Oblik i dimenzije modela: ploča dimenzija (200x50x20)mm i stepenasta proba sa različitim debljinama zida (mm): 10; 20; 30; 40; 50, kako bi se analizirao i uticaj debljine zida na strukturu i svojstva odlivaka.

Strukturna i mehanička svojstva dobijenih odlivaka ispitivana su metodama optičke mikroskopije i standardnim metodama za ispitivanje mehaničkih svojstava (ispitivanje zatezanjem i ispitivanje tvrdoće). U cilju otkrivanja eventualno prisutnih površinskih i zapreminskih grešaka na odlivcima iz svih serija vršeno je radiografsko ispitivanje na rendgen uređaju SAIFORT tip-S200.

Istraživanja koja su realizovana u okviru ove disertacije pokazala su da se pravilnim izborom komponenti u sastavu premaza i njihovom adekvatnom pripremom, a pre svega mlevenjem i finim mlevenjem uz mehaničku aktivaciju punila, mogu postići dobre performanse premaza kako za pešćane kalupe i jezgra, tako i za premaze polimernih modela u Lost foam procesu livenja. Definisani su novi sastavi premaza na bazi talka, kordijerita, cirkona, mulita, korunda, hromita i liskuna na vodenoj i alkoholnoj osnovi što je stvorilo mogućnost poboljšanja kvaliteta odlivaka livenih u pešćane kalupe, a takođe i po novoj metodi livenja primenom polimernih modela.

Ključne reči: vatrostalni premaz, livenje u pesku, Lost foam proces livenja, keramička punila, talk, cirkon, liskun, korund, kordijerit, mulit, hromit, kvalitet odlivaka

Naučna oblast: Metalurgija

Uža naučna oblast: Neorganska hemijska tehnologija

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND IMPLEMENTATION OF NEW TYPES OF REFRACTORY COATINGS IN FOUNDRY

ABSTRACT

The subject of this PhD thesis is an examination of syntheses of new refractory coatings to be applied in different casting methods, primarily in sand casting process and in the evaporable polymer model casting process (Lost Foam Casting Process). A research concerning synthesis, characterization and application of refractory coatings has proven that a decisive quality parameter was sedimentation stability of coating suspension. The basic goal was to test the influence of individual coating components, primarily of the type and quantity of refractory fillers, bond systems, type of solvents and suspension agents in order to accomplish controlled rheologic coating properties by both optimising the composition and changing the manufacturing procedure. Various types and quantities of additives have been examined, as well as their activation procedures, in order to facilitate additives to be easily adsorbed by refractory filler particles and to retain a dispersed condition of the filler in suspension, preventing its precipitation. Synthesis of coatings have been examined, with reference to the coatings based on talc, cordierite, zircon, mullite, corund, chromite and mica. Further, the coatings used were water and alcohol based coatings and their casting applications were examined. First of all, these applications referred to development of a new casting method including polymer models. In order to attain better application effects, the influence of a mechanical activation on the change of both filler's structure and properties were examined, as well as its influence on the properties of the coatings obtained. The choice of bond agent referred to the size and shape of refractory filler's particles in order to enable particle connection and to ensure good adhesion of refractory particles to either the surface of a sand mold or a polymer model in subject.

Refractory coating properties have been systematically examined, as well as the choice of an optimum coating type for concrete casting methods and types of mouldings and alloys. These examinations have shown that the moulding structure and properties attained mostly depend on both a casting method and critical process parameters (casting temperature, type and composition of a refractory coating, coating permeability and mold blend, type of polymer used for modelling, model design and model and inflow system design). It implies that these parameters must be controlled and optimized in order to accomplish desirable utilization properties of mouldings. Therefore, an aim of this thesis was to examine basic physical-chemical and thermo-dynamic notions and processes carried out at the liquid metal-sand mold boundary at the stage of metal inflow and cooling and solidification of mouldings. A special attention was paid to complex notions carried out in the following system: liquid metal – refractory coating – polymer model – sand mold referring to the new casting method – Lost Foam Process. In this process, moulding crystallization is followed by degradation and evaporation of a polymer model. Quality control for the mouldings obtained and an analysis of the root cause of moulding defects contributed to a better understanding of the evaporable model

casting process, which is important as it facilitates applications of this process in our foundries.

During examination of synthesis of refractory coatings based on: talc, cordierite, mullite, corund, chromite and mica - alcohol-based and water-based – a series of filler characterization methods was applied. Coatings manufactured were also involved in the research; their influence on both structure and properties of mouldings obtained by sand casting and according to Lost Foam casting process was examined either. For a detailed filler characterization, the following methods were used: chemical analysis, differential thermic analysis (DTA), X-ray diffraction method (XRD), scanning electronic microscopy, quality-wise mineral analysis. An analysis referring to the particle shape and size was carried out by means of the software application package OZARIA 2.5 (at 0-1 interval), where the shape factor was: for 0 = cross section was in the form of a needle, 1 = cross section was a circle, while particle size was given in micrometers (μm). Division according to the particle shape factor was the following: from 0,0-0,2 – angular; from 0,2-0,4 – sub-angular; from 0,4-0,6 – sub-rounded; from 0,6-0,8 rounded and from 0,8-1,0 – well rounded particle shape.

The quality of the coatings obtained was examined in compliance with the existing norms for this type of refractory coatings; these norms primarily referred to technical conditions required for coating application on sand molds and cores. As completely new compositions and types of refractory coatings were concerned, examinations were carried out in order to establish their properties relevant for moulding quality in the Lost Foam casting process. First of all, this referred to establishment of refractoriness and accomplishment of a high permeability of coatings for gas products of degradation and evaporation of models formed during a casting process.

In order to finally assess coating quality, i.e. the influence of different procedures of filler preparation on the quality of casting coatings, the coatings were applied while mouldings with a simple construction made of different alloys were casted into sand molds, according to the evaporable model method. Wooden models were used for sand mold casting, while polystyrene models with the density of (kg/m^3): 20 & 25 were used for the Lost Foam process. Model shape and sizes were the following: (200x50x20)mm plate and gradual trial with different wall thicknesses (mm): 10; 20; 30; 40; 50, in order to analyse the influence of wall thickness on the structure and properties of mouldings.

Structural and mechanical properties of the mouldings obtained were tested by means of both the optic microscopy methods and standard test methods for mechanical properties (tensile and hardness tests). In order to detect prospective surface and volume defects of mouldings, all series of mouldings were exposed to radiographic tests carried out by the X-ray device SAIFORT, TYPE S200.

Examinations carried out within the scope of this thesis have shown that the right choice of components in the coating composition and their proper application (primarily milling and fine milling with mechanical activation of the filler) may lead to accomplishment of good performances of coatings used for both sand molds and cores and polymer models in Lost Foam casting process. New compositions of coatings based on talc, cordierite, zircon, mullite, corund, chromite and mica, based on alcohol and water, have been defined creating an opportunity to improve the quality of mouldings casted into sand molds according to a new casting method with application of polymer models.

Key words: refractory coating, sand casting, Lost Foam casting process , ceramic fillers, talc,zircon, mica, corund, cordierite, mullite, chromite, moulding quality

Scientific field: Metallurgy

Specific scientific field: Inorganic chemical technology

SADRŽAJ

IZVOD	
ABSTRACT	
UVOD	1
1. SASTAV, STRUKTURA I PRIMENA VATROSTALNIH PREMAZA U LIVARSTVU	4
1.1 Klasifikacija i podela	5
1.2 Fizičko-hemijske reakcije na granici tečan metal-vatrostalni premaz-peščani kalup	6
1.3 Fizičko-hemijske reakcije na granici tečan metal-vatrostalni premaz-isparljiv model-peščani kalup u Lost foam procesu livenja	11
1.4 Zahtevi kvaliteta	15
1.5 Sastav	17
1.6 Reologija primene	26
1.7 Struktura premaza	29
2. SVOJSTVA VATROSTALNIH PREMAZA I METODE KARAKTERIZACIJE	32
2.1 Svojstava vatrostalnih premaza	33
2.2 Metode ispitivanja	34
2.2.1 Metode uzimanja uzoraka za ispitivanje	37
2.2.2 Vatrostalnost	38
2.2.3 Hemijska analiza komponenti premaza	40
2.2.4 Mineraloški sastav i ispitivanje karakteristika minerala	41
2.2.5 Diferencijalno termijska analiza	41
2.2.6 Rendgenska analiza	42
2.2.7 Termomikroskopska analiza vatrostalnih punioca	43
2.2.8 Mikroskopska ispitivanja	44
2.2.9 Analiza oblika i veličine zrna vatrostalnih punila	46
2.2.10 Metode ispitivanja suspenzija premaza	47
2.3 Tehnološka ispitivanja	48
2.4 Ispitivanje tehničkih uslova primene	50
2.5 Ispitivanje ekonomičnosti	50
3. DOSTIGNUĆA I TENDENCIJE U OBLASTI ISPITIVANJA I PROJEKTOVANJA SASTAVA PREMAZA, METODA PRIPREME PUNIOCA I IZRADE VATROSTALNIH PREMAZA	52
3.1 Priprema vatrostalnih punilaca procesima mlevenja	52
3.2 Uticaj metoda pripreme komponenti iz sastava premaza, izrada i aplikacija	62
3.3 Primena vatrostalnih premaza u Lost foam procesu livenja	64
3.3.1 Uticaj površine polimernog modela na kvalitet slojeva vatrostalnog premaza	69

4. EKSPERIMENTALNA PROCEDURA	72
4.1 Istraživanja sastava i procesa izrade ispitivanih vatrostalnih premaza	76
4.2 Vrste i karakteristike upotrebljenih sirovina	84
4.2.1 Vrste polaznih komponenti za izradu vatrostalnih premaza	84
4.2.2 Kvarcni pesak za izradu kalupa	87
4.2.3 Ispitivana legura	89
4.3 Karakterizacija upotrebljenih sirovina	89
4.3.1 Karakterizacija vatrostalnog punioca	89
4.3.2 Hemijski sastav ispitivanih legura	91
4.3.3 Kvalitet odlivaka	91
4.4 Izvođenje eksperimentalnih istraživanja	92
4.4.1 Izrada modela i formiranje "grozdova"	92
4.4.2 Nanošenje vatrostalnog premaza na modele	93
4.4.3 Izrada kalupa	93
4.4.4 Topljenje i priprema liva	93
4.4.5 Livenje	94
5. REZULTATI I DISKUSIJA	96
5.1 Vatrostalni premazi novog dizajna	96
5.2 Uticaj vatrostalnih premaza na kvalitet odlivaka	113
5.3 Uticaj gustine polimernog modela i vatrostalnih premaza na pojavu diskontinualnosti na odlivcima dobijenim Lost foam metodom	116
5.4 Kontrola kvaliteta livačkih premaza i greške	124
ZAKLJUČAK	130
Literatura	138

UVOD

Pod vatrostralnim premazom podrazumevaju se materijali unapred zadatog sastava, koji visokom vatrostralnošću i drugim svojstvima sprečavaju reakcije na kontaktnoj površini kalup-metal stvaranjem efikasne vatrostralne barijere između peščane podloge i struje tečnog metala tokom faze livenja, očvršćavanja i formiranja odlivaka. Time se obezbeđuje čista i glatka površina odlivaka, bez nalepljenog peska i grešaka usled penetracije metala u kalup (izrasline, udubljenja, hrapava površine i slično). Tendencija rasta u kvalitetu i komplikovanosti proizvodnje odlivaka, stalni zahtevi za što kvalitetnijom površinom odlivaka i sniženjem troškova proizvodnje nameću potrebu za usavršavanjem proizvodnje vatrostralnih premaza, a samim tim i za proširivanjem njihovih funkcija. [1-7]

U livačkoj praksi masovno je primenjena tehnologija izrade odlivaka livenjem u pesku. Kvarcni pesak koji se najčešće koristi u sastavu kaluparskih i jezgrenih mešavina poseduje niz nedostataka – nedovoljnu vatrostralnost, veliki koeficijent toplotnog širenja što izaziva stvaranje površinskih nedostataka na odlivcima, a posebno kada su u pitanju metali i legure sa visokom temperaturom topljenja. Primena kvalitetnijih kaluparskih mešavina na bazi cirkona, olivina, hromita, sintermagnezita, koji poseduju znatno bolja termofizička svojstva u odnosu na kvarcni pesak, relativno se malo koristi obzirom na visoku cenu koštanja. Češće se primenjuju različiti dodaci kaluparskoj mešavini, kao i premazivanje kalupa i jezgara keramičkim premazima. [8-14]

Praksa premazivanja peščanih kalupa i jezgara u cilju poboljšanja kvaliteta površine odlivaka datira iz devetnaestog veka, kada je primenjen tkz."crni premaz" na bazi grafita, silicijum-dioksida i šamota dispergovanih u vodi sa melasom kao vezivom. Ovaj premaz je veoma jednostavan ali je njegova primena u to vreme dala efikasne rezultate kod poboljšanja kvaliteta površine odlivaka. [1] Tehnologija proizvodnje vatrostralnih premaza je danas na visokom nivou u svetu. Savremeni premazi, zavisno od namene, predstavljaju mešavine keramičkih materijala u rastvaraču sa suspenzionim agensom i vezivom. Prema dostupnim literaturnim podacima može se zaključiti da se premazi sastoje iz većeg broja komponenti, ali su sastavi premaza poslovna tajna kompanija koje ih proizvode. Dalji razvoj u ovoj oblasti podstaknut je tendencijama ostvarivanja visokih profita u livnicama, kako unapređenjem postojećih, tako i razvojem novih metoda livenja koje iziskuju premaze specifičnih svojstava. Potpuno nov koncept razvoja premaza javlja se poslednjih decenija kod nekih proizvođača u vidu elektrostatičkog premaza sa prahom, premaza na bazi molekularnih oksida aluminijuma u vidu riblje kosti i slično. [15]

U našoj zemlji su osvojene tehnologije izrade manjeg broja livačkih premaza za peščane kalupe i jezgra, a u okviru projekata tehnološkog razvoja, koje finansira Ministarstvo prosvete i nauke SR Srbije, realizovana su početna istraživanja premaza za livenje sa topivim i isparljivim polimernim modelima na bazi talka, kordijerita i cirkona. [16-26] Razvoj premaza treba da se odvija kroz sistematska istraživanja fenomena vezanih za fizičko-hemijske i termodinamičke promene koje se odvijaju na granici tečan metal- kalup u fazi ulivanja metala, hlađenja i očvršćavanja odlivaka kako bi se izvršio izbor optimalne vrste premaza za konkretne metode livenja, vrste odlivaka i vrste legura.

Pri tome treba pratiti sve relevantne pokazatelje kvaliteta i ekonomije proizvodnje odlivaka.

U tom smislu predmet istraživanja ove doktorske disertacije je u potpunosti saglasan sa svetskim trendovima u istraživanju i razvoju novih, visokovatrostalnih premaza za primenu u različitim metodama livenja, a pre svega za livenje u peščane kalupe i livenje sa isparljivim modelima (Lost foam proces). Dobijeni rezultati istraživanja sinteze, karakterizacije i primene vatrostalnih premaza na bazi: talka, kordijerita, cirkona, mulita, korunda, hromita i liskuna, na vodenoj i alkoholnoj osnovi, pokazali su da je odlučujući parametar kvaliteta sedimentaciona stabilnost suspenzije premaza. Cilj rada bio je dobijanje premaza sa kontrolisanim reološkim svojstvima. Ispitivan je uticaj pojedinih komponenti iz sastava premaza, pre svega vrsta i količine vatrostalnih punila, vezivnog sistema, vrsta rastvarača, suspenzionog agensa na svojstva suspenzije premaza- sposobnost prekrivanja, odsustvo nekontrolisanog tečenja i omekšavanja kalupa, pojednostavljenje postupaka primene. Optimizacijom sastava premaza i izmenom postupaka izrade omogućena je laka adsorpcija aditiva na čestice vatrostalnog punioca, održavanje punioca u dispergovanom stanju u suspenziji i sprečavanje njegovog taloženja. Za postizanje boljih efekata primene izvršena su i istraživanja uticaja mehaničke aktivacije na promenu strukture i svojstva punila, kao i svojstva dobijenih premaza. Mehanička aktivacija punila vršena je u visokoenergetskim uređajima (mehanoaktivatorima), a sve u cilju određivanja novih postupaka pripreme punila i izrade vatrostalnih premaza. Izbor vezivnog sredstva u sastavu premaza vršen je u odnosu na veličinu i oblik čestica vatrostalnog punioca, kako bi se omogućilo povezivanje čestica i osigurala dobra adhezija vatrostalnih čestica na posmatranu površinu peščanog kalupa ili polimernog modela.

U toku istraživanja sinteze vatrostalnih premaza bazi: talka, kordijerita, cirkona, mulita, korunda, hromita i liskuna na vodenoj i alkoholnoj osnovi primenjeno je niz metoda karakterizacije punila i izrađenih premaza, a takođe vršena su ispitivanja uticaja premaza na strukturu i svojstva dobijenih odlivaka livenih u pesku i po Lost foam procesu livenja. Na osnovu dobijenih rezultata istraživanja vršena je selekcija vatrostalnih premaza u skladu sa specifičnim zahtevima primenjenih metoda livenja.

Naučni ciljevi istraživanja su:

-Projektovanje sastava vatrostalnih premaza na bazi: talka, kordijerita, cirkona, mulita, korunda, hromita i liskuna na osnovu proučavanja složenih fizičko-hemijskih i termodinamičkih pojava i procesa koji se odigravaju kako u modelu, metalu i kalupu, tako i pojava i procesa u kontaktnoj zoni metal-polimerni model, metal-vatrostalni premaz-peščani kalup;

-Projektovanje uticaja komponenti iz sastava premaza, pre svega hemijskih aditiva i vatrostalnog punioca u procesu primene premaza postupcima uranjanja, prskanja, preliivanja ili nanošenja četkom;

-Ispitivanje uticaja hemijskih aditiva i vatrostalnog punioca na sedimentacionu stabilnost suspenzije premaza tokom primene i nanošenja premaza na peščane kalupe i jezgra i na polimerne modele, optimizacija sastava premaza u cilju postizanja zadovoljavajućih reoloških svojstava premaza (lako nanošenje, prijanjaje i čvrsto vezivanje za površinu na koju se nanose, postizanje ravnomernih i ujednačenih slojeva premaza, bez nekontrolisanog tečenja, brzo sušenje, bez pucanja i ljuštenja, uz postojanje mogućnosti kontrolisanja i podešavanja debljine sloja premaza);

-Utvrdjivanje uticaja vrste vatrostalnih premaza na strukturu i svojstva odlivaka dobijenih razlicitim metodama livenja;

-Integriranje svih eksperimentalnih rezultata i kriticka analiza u cilju izbora vatrostalnog premaza sa najboljim svojstvima i definisanje zavisnosti relevantnih tehnoloskih parametara na strukturu i svojstva odlivaka dobijenih livenjem u pesku i po Lost foam metodi livenja.

1. SASTAV, STRUKTURA I PRIMENA VATROSTALNIH PREMAZA U LIVARSTVU

Da bi se u praksi dobili odlivci unapred zadatog kvaliteta, koji se izražava preko njegovih željenih svojstava, mora se izučiti način postizanja potrebne strukture, kao parametra preko kojeg se izražava veza svojstvo-tehnologija. Tačnost dimenzija i izgled površine odlivaka zavise od karakteristika kako metala, tako i kalupa. Kvalitet površine odlivka određen je njenom čistoćom, odsustvom površinskih grešaka i stepenom hrapavosti. Od kvaliteta površine odlivaka zavise njihova mehanička svojstva, postojanost prema uticaju habanja, korozije, otpora prema strujanju tečnosti ili gasova, toplotna provodnost, a što je važno za primenu odlivaka i dug vek korišćenja. Kvalitet površine odlivaka zavisi prvenstveno od primenjene tehnologije livenja, a može se poboljšati primenom premaza za kalupe i jezgra.

Za postizanje zahtevanog kvaliteta odlivaka, na primer livenjem u pešćane kalupe, mora se posebna pažnja posvetiti izboru vrste mineralnih sirovina za izradu kalupa, jezgara i premaza. Za razliku od livenja u pešćane ili metalne kalupe, pri čemu se tečni metal uliva u šupljinu kalupa, kod procesa livenja sa isparljivim polimernim modelima (Lost foam proces livenja) modeli i ulivni sistemi, izrađeni od polimera, ostaju u kalupu sve do ulivanja tečnog metala (livenje u "pun kalup"). U kontaktu sa tečnim metalom, burno, u relativno kratkom vremenu, odvija se proces razlaganja i isparavanja polimernog modela, praćen kristalizacijom odlivaka. Za postizanje kvalitetne i rentabilne proizvodnje odlivaka Lost foam metodom livenja neophodno je postići ravnotežu u sistemu: isparljiv polimerni model- tečan metal-vatrostalni premaz- pešćani kalup u fazi ulivanja metala, razlaganja i isparavanja polimernog modela, formiranja i očvršćavanja odlivaka.

Da bi se pravilno shvatila uloga vatrostralnih premaza u funkciji kvaliteta odlivaka neophodno je poznavanje, kako složenih fizičko-hemijskih i termodinamičkih promena koje se odvijaju u tečnom metalu, pešćanom kalupu, polimernom modelu, tako i pojava i procesa na kontaktnoj površini metal-kalup, metal-model u fazi ulivanja metala, hlađenja i očvršćavanja odlivaka. Sveobuhvatno razumevanje ovih pojava i procesa je od suštinskog značaja za prognozu strukture i svojstva odlivaka i ukazuje na neophodnost određivanja korelacije parametara procesa livenja, strukture i svojstava odlivaka.

1.1. Klasifikacija i podela

Postoje tri osnovne klase premaza za kalupe i jezgra sa stanovništva osnovnog sastojka i to:

- klasa bazirana na grafitu ili nekoj drugoj vrsti ugljenika, (grafitni premazi),
- klasa bazirana na visokovatrostalnim materijalima, (keramički premazi), i
- klasa bazirana na mešavini ugljeničnih i visokovatrostalnih sastojaka, (mešani premazi). [27,28]

Grafitni premazi kao vatrostalno punilo sadrže grafit ili slične materijale. Visokovatrostalni premazi su sredstva koja kao vatrostalno punilo sadrže fino mlevene keramičke materijale kao što su cirkon, kvarc, šamot, magnezit, olivin, hromit, talk, liskun, kordijerit i slično. Premazi koji ne menjaju svojstva površine odlivaka spadaju u grupu pasivnih premaza. U odnosu na fizička svojstva, razlikuju se sledeći tipovi premaza:

- tečni premazi na bazi organskih rastvarača, kao što su izopropanol, etanol i sl.;
- tečni premazi sa vodom;
- polutečni premazi (paste) na bazi organskih rastvarača;
- polutečni premazi (paste) sa vodom;
- suvi (praškasti) premazi.

Premazi u tečnom i polutečnom stanju, upotrebljavaju se za suve ili polusuve kalupe, dok se prahovi koriste za vlažne kalupe. Tendencija rasta u kvalitetu i komplikovanosti proizvodnje odlivaka, stalni zahtevi za što kvalitetnijom površinom odlivaka i sniženjem troškova proizvodnje nameću potrebu za usavršavanjem proizvodnje livačkih premaza, a samim tim i za proširivanjem njihovih funkcija. Danas se sve više koriste tkz. aktivni premazi, čija se uloga, za razliku od zaštitnih (pasivnih) premaza, ogleda i u izmeni svojstava u površinskom sloju odlivaka. Aktivni sastojci ove vrste premaza penetriraju u unutrašnje slojeve metala bilo stapanjem ili difuzijom. To pokazuje različite efekte na kvalitet odlivaka, kao što je stvaranje tvrde strukture (mesta na odlivku koja su u dodiru sa premazima koji sadrže telur, bizmut), pojava cementacije (prisutan ugljenik u premazima), ili pak sprečavanje pojava brazdi na odlivcima (železo (III) oksid, Fe_2O_3). [7]

Postoje različite podele premaza, često prema vrsti livenog metala (za obojene metale, čelik, sivi liv), kao i na osnovu hemijskog karaktera (kiseli, bazni, neutralni). Izbor premaza vrši se i na osnovu vrste kalupa i jezgara. Metode izrade kalupa od različitih kaluparskih mešavina, sa različitim sistemima vezivanja zrna peska (livenje u hladne kalupe, livenje u tople kalupe, CO₂ postupak, livenje sa isparljivim modelima, shell proces), utiču na izbor vrste premaza. Za kalupe i jezgra izrađene od mešavine kvarcnog peska i vezivnog sredstva, sirove ili osušene, koristi se jedna vrsta livačkih premaza, dok u slučaju metalnih kalupa (kokila) i metalnih jezgara koristi druga vrsta premaza. To podrazumeva izbor vatrostralnog punioca, veziva, aditiva i rastvarača u skladu sa pojavama i procesima koji se odvijaju na kontaktnoj površini kalup-premaz-tečan metal u fazi ulivanja, hlađenja i očvršćavanja odlivaka. [3]

U okviru ove doktorske disertacije proučavaće se vatrostralni premazi za pešćane kalupe i jezgra, kao i za polimerne modele po metodi Lost foam procesa livenja. U cilju dobijanja optimalne vrste i sastava premaza izučiće se fizičko-hemijske i termodinamičke pojave i promene koje se odvijaju, kako u metalu, premazu, modelu i kalupu, tako i na na granici tečan metal- pešćani kalup, tečan metal-vatrostalni premaz-polimerni model, u fazi ulivanja metala, hlađenja i očvršćavanja odlivaka.

1.2. Fizičko-hemijske reakcije na granici tečan metal-vatrostalni premaz-pešćani kalup

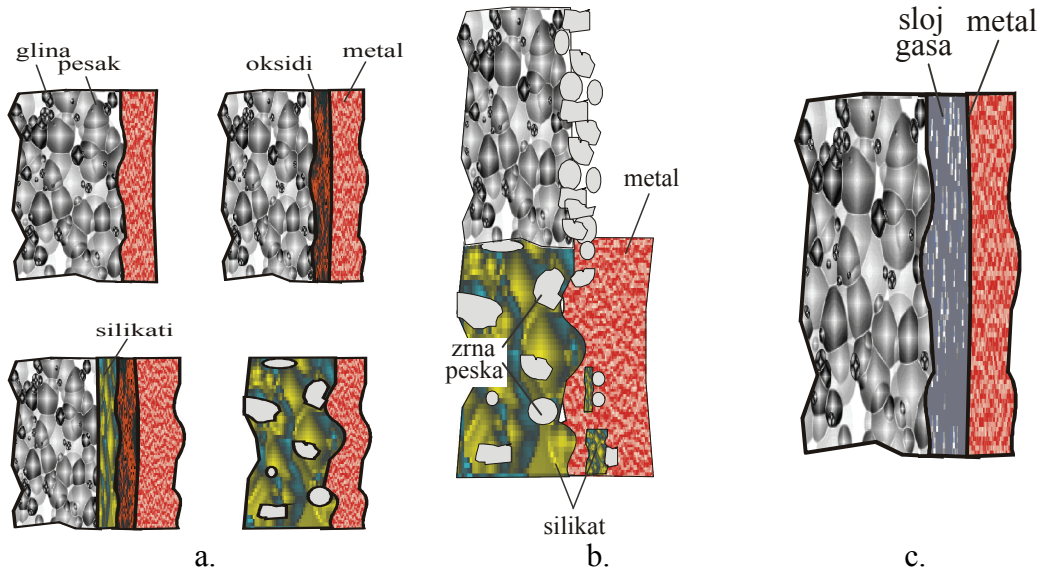
Osnovni fizički i fizičko-hemijski procesi koji se odvijaju na kontaktnoj površini metal- kalup u procesu livenja u pešćane kalupe su:

- fizičko-hemijski procesi međusobnog delovanja tečnog metala i kalupa koji određuju površinska svojstva odlivaka,
- prelaz metala iz tečnog stanja u čvrsto stanje kao rezultat procesa očvršćavanja i formiranja strukture i
- fenomen skupljanja metala i pojava vezanih za njega.

Pri livenju u pesak u šupljini kalupa vlada oksidaciona atmosfera što utiče da se najpre oksidišu komponente legure, a nakon toga teku reakcije između obrazovanih oksida metala i kaluparske mešavine. Za dobijanje kvalitetne površine odlivaka neophodno je istražiti uzajamno dejstvo oksida metala i kalupne mešavine, stvaranje pora

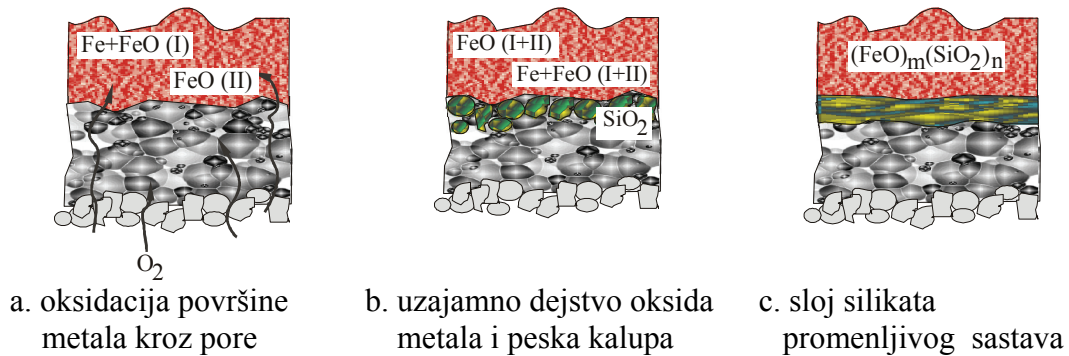
i kvašenje kalupne mešavine metalom. Pri prodiranju tečnog metala u pore kalupa nastalog pod uticajem kapilarnih sila odvijaju se složene reakcije hemijske prirode između materijala kalupa i tečnog metala. Oksidaciona atmosfera u zavisnosti od karaktera kaluparske mešavine ima različitu sposobnost oksidacije uslovljenu sadržajem CO, CO₂, H₂ i O₂. Karakter nastalih oksida na površini metala određen je odnosom pojedinih komponenta iz sastava gasne faze kao i specifičnostima livene legure. Treba naglasiti da je hemijsko delovanje metalnog oksida i kalupne mešavine određeno i oksidacijom pojedinih elemenata iz sastava mešavine. Sprečavanje stvaranja pora omogućava se pogodnim izborom kalupne mešavine koja ne reaguje sa metalnim oksidima ili pak stvara jedinjenja koja su u čvrstom stanju na površini kontakta tečan metal-kalup. Tako, na primer, manganski čelik sa 13% Mn, pri livenju u kalup sa kvarcnim peskom daje neodgovarajuću površinu odlivaka zbog aktivnog delovanja MnO i SiO₂. Isti čelik legiran sa aluminijumom nema navedene nedostatke. To se objašnjava činjenicom da oksidna skrama Al₂O₃ koja ima temperaturu topljenja 2050°C i lako topivi eutektikum Al₂O₃·SiO₂ sa temperaturom topljenja 1545 °C stvaraju sloj koji štiti metal od dalje oksidacije. Pri livenju ugljeničnih čelika u kalupima od kaluparske mešavine u sastavu oksida metala preovlađuje oksid železa (FeO). Na temperaturi livenja čelika ovi oksidi su jako pregrijani (1370°C) što uslovljava njihovu veliku aktivnost i tečljivost. Na sl.1. šematski je prikazano uzajamno dejstvo oksida metala i materijala kalupa. Oksidi metala koji se obrazuju na površini rastopa prodiru u pore i reagujući sa zrnima kvarcnog peska obrazuju silikate promenljivog sastava tipa (FeO)_m(SiO₂)_n koji utiču na kvalitet površine odlivaka, sl.1.a. Obrazovani silikati će penetrirati u zid kalupa ako imaju malu viskoznost, a u obrazovane površinske pore može da penetrira metal. Pokazalo sa da u zavisnosti od temperature metala (1100°, 1300°, 1500°C) i karaktera kaluparskog materijala dolazi do kvašenja kalupa oksidima (u slučaju pesak-glina, hromit železa, hrommagnezit), kao i do intenzivnog stvaranja silikata (kod peščano-glinaste mešavine). Istraživanja su pokazala da u uslovima livenja tečnog metala u peščani kalup stvoreni ferooksid (FeO) stupa u dejstvo sa zrnima peska SiO₂, stvarajući lakotopljivi silikat. Stvoreni silikat ispunjava prostor između zrna peska i biva potisnut tečnim metalom u unutrašnjost kalupa, sl.1.b. Takođe, dejstvom oksida železa i silicijum dioksida SiO₂ može da se formira tanka opna koja onemogućava prolaz metala u pore kalupa (sl.1.c).

Na stvaranje pora u kalupnoj mešavini utiče karakter stvorenih oksida i njihovo dejstvo sa površinom kalupa. [2,8,29]



Sl.1. Šema procesa obrazovanja nemetalnog sloja na granici metal-kalup [2, 29]

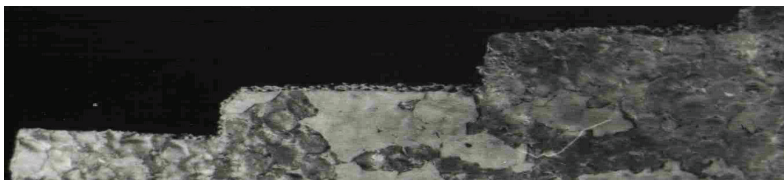
Obrazovanje silikata železa na granici kontakta metal-kalup se odvija u tri faze, sl. 2. U prvom stadijumu odvija se oksidacija metala kroz pore kalupa (sl.2.a), drugi stadijum karakteriše se adsorbcijom ferooksida rastvorenog u metalu na površini zrna peska i njegovom reakcijom sa SiO_2 (sl.2.b), a u trećem stadijumu stvara se silikat promenljivog sastava $(\text{FeO})_m(\text{SiO}_2)_n$, (sl.2.c). Obzirom da se taj proces odvija u izrazitom višku SiO_2 to ne postoji mogućnost za obrazovanje lakotopivih silikata železa. Otsustvo takvih lakopokretljivih silikata (imaju mali viskozitet), kao i dužina procesa njihovog stvaranja otežava ili u potpunosti onemogućava prodiranje metala. U slučaju da su silikati teško topivi, tj. ako imaju veliku viskoznost oni mogu predstavljati barijeru za prolaz metala u pore kalupa, slično sinterovanom materijalu. [2,8,29]



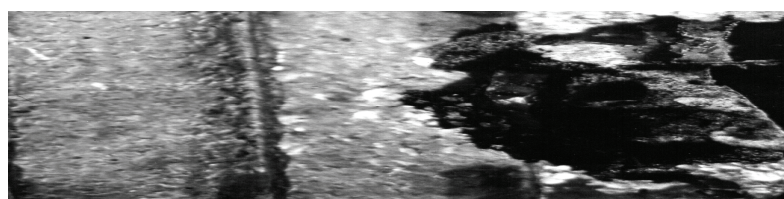
Sl.2. Šema obrazovanja silikata železa na granici kontakta metal-kalup [2,29]

Kvašenje kalupne mešavine metalom ima presudan uticaj na kvalitet površine odlivaka. Kao što je poznato, rastopi metala i legura, ukoliko nisu "zaprļjani" oksidima, po pravilu ne kvase zidove kalupa. Ukoliko je rastop oksidisan, tj. na površini rastopa se nalazi tanka skrama oksida, kvašenje zidova kalupa zavisice od karaktera oksida. Na primer, ako čelični liv sadrži izvesnu količinu oksida železa (ako proces dezoksidacije rastopa nije izvršen u potpunosti ili ako je usled procesa livenja nastala oksidacija rastopa) nastupice kvašenje, tj., prigorevanje peska na površini odlivka, sl.3.a. Čelični liv se najčešće dezoksidiše aluminijumom i tada je na površini liva prisutna skrama od aluminijum-oksida koja štiti od dalje oksidacije rastop, čime se sprečava pojava greške prigorevanja peska na površini odlivka. Ako su prisutni oksidi malo rastvorljivi u osnovnom metalu, tada će metal prodirati u pore zidova kalupa samo u slučaju ako su pore dovoljno velikih dimenzija, sl.3.b. [7]

Sa stanovišta dejstva tečnog metala na kalup, odnosno jezgro, izrađenih od klasičnih kaluparskih i jezgrenih mešavina (kvarcni ili neki drugi pesak i vezivno sredstvo, razni dodaci ili nečistoće) u fazi livenja presudan uticaj imaju karakteristike peščane mešavine kao što su vatrostalnost i propustljivost.



a. sinterovani pesak na površini odlivka u vidu stepenaste probe



b. probijanje kalupa na debljim presecima odlivaka

Sl. 3. Greške na odlivcima livenim u kalupe na bazi kvarcnog peska [7]

Istraživanja površinskih nedostataka na odlivcima železnih legura livenih u kaluparske mešavine sa kvarcnim peskom ukazuju da viša temperatura livenja, kao i oksidaciona atmosfera, odnosno neposredan dodir SiO_2 i FeO , predstavljaju uzrok pojave sinterovanog sloja na površini odlivaka. Nedostaci kalupnih i jezgrenih mešavina sa kvarcnim peskom mogu se otkloniti zamenom ovog peska visokovatrostralnim peskovima

na bazi cirkona, olivina, sintermagnezita, hromita, korunda i drugim, ili pak primenom keramičkih zaštitnih premaza za kalupe i jezgra. [1-2, 8,29-36]

Istopljeni metal često u sebi sadrži velike količine rastvorenih gasova, a mogućnost njihovog iščezavanja iz kalupne šupljine je uglavnom kroz kaluparsku mešavinu. Pri izboru propustljivosti mešavine potrebno je imati u vidu da mešavine sa različitim veličinama zrna peska mogu da uzrokuju pojavu površinskih nedostataka na odlivcima. U slučaju visoke propustljivosti mešavine sa krupnim zrnima peska, uliveni metal može zbog svog viskoziteta lako zalaziti u međuprostore između zrna peska stvarajući nakon očvršćavanja vrlo grubu površinu odlivka. Takođe, krupna zrna peska, odnosno veliki međuprostor uslovljavaju otežano tečenje istopljenog metala usled velikog trenja, dolazi do otkidanja pojedinih zrna peska zbog čega se menja oblik kalupne šupljine i vrši onečišćenje samog tečnog metala. Površinski nedostaci na odlivcima koji se javljaju kao primesci kalupne ili jezgrene mešavine najčešće potiču od nedovoljno čvrstog kalupa, ali i od nepravilno dimenzionisanog ulivnog sistema, kao i od nepažnje pri izradi kalupa i jezgara. Pored primesa, primećuju se često i zadebljanja na pojedinim mestima na odlivcima i to na mestima gde je materijal kalupa ili jezgra skinut ili odnet strujom rastopa. To se ne javlja u slučaju jako sitnog zrna peska, ali pri tome bi uliveni metal, usled malog trenja postao jako uzburkan, a osim toga, propustljivost takve peščane mešavine bi imala izuzetno nisku vrednost. [2,36]

Kod tumačenja uloge vatrostalnih premaza, dejstva na peščani kalup ili jezgra i uticaja pojava i procesa koji se odvijaju na kontaktnoj površini peščani kalup- vatrostalni premaz -tečan metal može se zaključiti da premazi povećavaju relativnu vatrostalnost peščane mešavine, budući da:

- sprečavaju hemijske reakcije na kontaktnoj površini metal-kalup, odnosno onemogućavaju stvaranje železooksida (FeO) usled prisustva redukcionе atmosfere nastale izgaranjem pojedinih komponenti nanešenog premaza,
- ne postoji direktan kontakt između peščanog kalupa i tečnog metala usled nastanka redukcionе atmosfere, čime se izbegava toplotni udar u momentu dodira sa tečnim metalom koji se uliva u šupljinu kalupa,
- omogućava se stvaranje gradijenta temperature na kontaktnoj površini metal–kalup usled postojanja pomenutog gasnog filma i time se izbegava proces

sinterovanja, kao posledica omekšavanja alotropskih modifikacija kvarca (SiO_2) u slučaju trenutnog zagrevanja peščane mešavine na temperaturu tečnog metala,

- premazi poseduju pogodniju granulaciju i manju količinu štetnih materija u odnosu na vatrostralnu mešavinu.

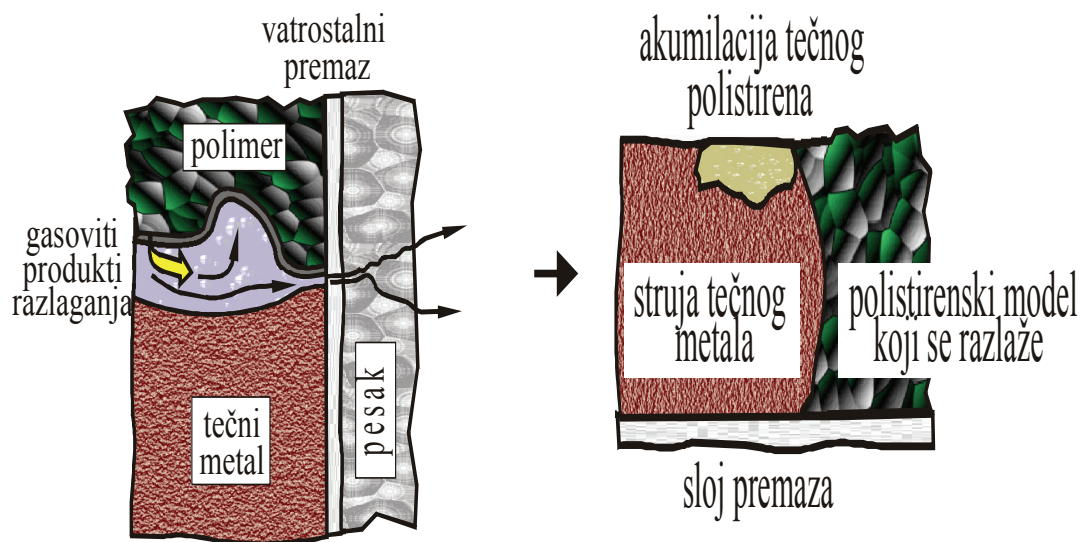
Vatrostalni premazi utiču na bolju tečljivost metala jer njegove čvrste čestice zalaze u međuprostore i popunjavaju postojeće praznine između zrna peska na površini kalupa, smanjuju trenje i sprečavaju penetraciju tečnog metala omogućavajući dobijanje glatke površine odlivaka. Korišćenjem vatrostralnih premaza smanjuje se opasnost od erozije kalupne šupljine i onečišćenja tečnog metala.

1.3. Fizičko-hemijske reakcije na granici tečan metal-vatrostalni premaz- isparljiv model-peščani kalup u Lost foam procesu livenja

Livenje sa isparljivim modelima je relativno nova metoda livenja (patentirana 1958. godine od strane H.F.Shroyera) koja omogućava dobijanje složenih odlivaka uz znatna smanjenja troškova proizvodnje u odnosu na do sada priemnjene tehnologije livenja. Iako se ova metoda livenja u svetu intenzivno istražuje, još uvek su nedovoljno razjašnjene i proučene pojave u sistemu isparljiv model-vatrostalni premaz- tečan metal- pesak. Specifičnosti procesa razlaganja i isparavanja polimernog modela, praćenog procesom formiranja i očvršćavanja odlivka, kao i niz fizičko-hemijskih pojava i procesa koji se odvijaju u kalupu još uvek nisu u potpunosti razjašnjeni. To onemogućava da se otklone uzroci nastanka niza grešaka na odlivcima koji se mogu smatrati karakterističnim za ovaj proces, i razlog su smanjenja mogućnosti razvoja i šire primene Lost foam procesa u praksi. Za proces se koriste kalupi sa nevezanim peskom, modeli i ulivni sistemi izrađeni ručno ili mašinski od polimernih materijala. [12-14, 37-44]

Da bi se pravilno shvatila uloga vatrostralnog premaza za polimerne modele u ovom procesu treba ukazati da je razlaganje polimernog modela endoterman proces, koji započinje pri ulivanju tečnog metala, sl.4.a. Kinetika razlaganja modela je funkcija temperature tečnog metala sa kojim model dolazi u kontakt. U fazi ulivanja, dok metal prolazi kroz polimerni model, 70-90% produkata razlaganja modela je tečnost. Tečni produkti razlaganja se tokom procesa potiskuju ka gornjoj površini kalupne šupljine, ispred fronta tečnog metala. U slučaju manje propustljivosti vatrostralnog premaza i peska

za kalupovanje, ovi tečni produkti razlaganja modela ostaju u gornjim delovima odlivaka i uzrokuju pojavu površinskih, podpovršinskih ili zapreminskih grešaka (sl.4.b). Dalje razlaganje tečne faze vrši se isparavanjem (stvaranjem sloja ključajuće faze) sa obrazovanjem čvrstog ostatka polimernog lanca, monomera, a takođe benzola i drugih produkata razlaganja polimera. [41]



a) Ravnoteža sistema: tečan metal-keramički premaz-isparljiv model-pesak

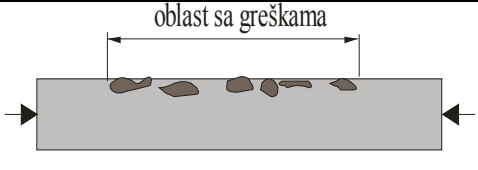
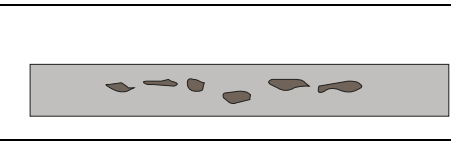
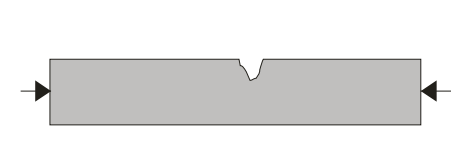
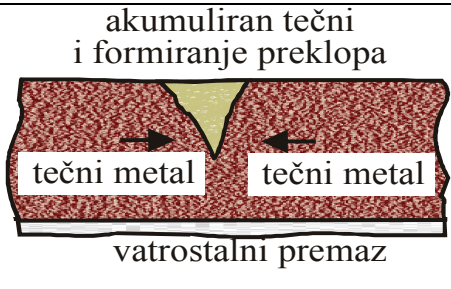
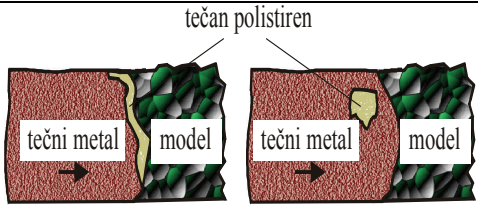
b) akumulacija tečnih produkata razlaganja modela na površini odlivka

Sl.4.Lost foam proces livenja: uloga vatrostalnog premaza [7]

Istraživanja Lost foam procesa livenja i uloge vatrostalnih premaza na formiranje strukture i svojstava odlivaka ukazala su na neke od uzroka nastanka niza površinskih i zapreminskih grešaka na odlivcima. [45,46] Vizuelnim ispitivanjem dobijenih odlivaka otkriveno je nekoliko tipova grešaka na odlivcima, (tabela 1.), a koje se grubo mogu podeliti na greške čiji su uzroci: priroda Lost foam procesa, materijali za izradu modela, vatrostalni premaz, vrsta i granulacija peska za kalupovanje (propustljivost premaza i peska), zatim greške čiji je uzrok konstrukcione prirode, odnosno greške u konstrukciji modela, izboru i proračunu ulivnih sistema, kao i greške nastale usled narušavanja tehnološkog procesa (ljudski faktor). Uočene greške su bile uglavnom tipa površinskih grešaka, zapreminskih grešaka, bora i preklopa. Pri velikim brzinama ulivanja metala bilo je i pojava penetracije metala u nevezani pesak, potpunog urušavanja kalupa, ključanja i izbacivanja metala iz kalupa usled stvaranja velike količine gasovitih produkata

razlaganja modela velike gustine i nedovoljne propustljivosti slojeva primenjenog vatrostralnog premaza.

Tabela 1: Vizuelna kontrola: tipične greške na odlivcima dobijenim Lost foam procesom [45,46]

a. površinske greške	
b. unutrašnje greške	
c) preklop, ulegnuće ili brazdice	
d) bora kod sudaranja dva fronta tečnog metala	
e) formiranje zapreminske poroznosti	

Na površini odlivaka često se pojavljuje greška tipa "narandžina kora", tabela 1.a. To predstavlja skup ulegnuća nastalih usled nepotpunog uklanjanja produkata razlaganja polistirenskog modela. Istraživanja su pokazala da su unutrašnje greške izražene više kod primene polimernih modela velike gustine (na primer, ekspanzirani polistiren gustine iznad 25 kg/m^3), kao i kod korišćenja debljih slojeva premaza na polimernim modelima (iznad $1,5 \text{ mm}$), tabela 1.b. [12,47] Greška tipa preklop (tabela 1.c) može se pojaviti kod livenja odlivaka kod kojih je, kod konstrukcije ulivnog sistema, predviđeno dva ulivnika.

Pri ulivanju tečnog metala sa obe strane odlivka dolazi do susretanja frontova tečnog metala na sredini odlivka. Produkti razlaganja modela, koji su najverovatnije tečni, ostaju zarobljeni i bivaju potisnuti naviše, a kao rezultat javlja se greška tipa preklop. Na površini odlivka nastaje ulegnuće ili brazdica, odnosno bora, tabela 1.d. Na pojavu ovog tipa greški veliki uticaj ima niska propustljivost debljih slojeva vatrostalnog premaza, kao i niska propustljivost peščanog kalupa (sitan nevezani pesak veličine zrna peska ispod 0,17 mm). Rezultati istraživanja u okviru ove disertacije [48] pokazali su da se primenom premaza i peska veće propustljivosti intenzivira eliminacija produkata razlaganja i isparavanja modela iz nastale kalupne šupljine, i to predstavlja jednu od metoda za uklanjanje ovog tipa greški na odlivcima. Zbog prirode Lost foam procesa javlja se velika količina dima, tečnih i gasovitih produkata razlaganja polistirenskog modela, koji, u slučaju, da se ne ostvare povoljni uslovi da iščeznu iz kalupa, ostaju zarobljeni u modelu, struji tečnog metala i nastaloj kalupnoj šupljini i uzrokuju niz defekata u zapremini odlivka. To su najčešće greške tipa gasne poroznosti, a mogu se javiti pukotine, uključci šljake i slično (tabela 1.e). [46] Razlaganje polistirenskog modela je višefazni proces. U prvoj fazi razlaganja modela javljaju se tečni produkti, koji su manje zapremine i težine, tako da se tokom procesa potiskuju ka gornjoj površini kalupne šupljine, ispred fronta tečnog metala. U slučaju manje propustljivosti vatrostalnog premaza i peska za kalupovanje, ovi tečni produkti razlaganja modela ostaju u gornjim delovima odlivaka i uzrokuju pojavu površinskih, podpovršinskih ili zapreminskih grešaka (tabela 1.e). Učestalost pojave greški ovog tipa zavisi od gustine polimernog modela, količine tečnih produkata, propustljivosti premaza i peska, temperature livenja, kao i konstrukcije modela i ulivnih sistema, jer neodgovarajuća konstrukcija dovodi do formiranja zona zastoja pri ulivanju tečnog metala i neravnomernog razlaganja modela. [46] Zapreminske greške tipa poroznosti, koje mogu biti rasejane po zapremini odlivka, veće ili manje nakupine pora, uglavnom su lopatastog izgleda, što ukazuje na to da je u pitanju gasna poroznost. Ovaj tip greški zavisi od većeg broja parametara sistema- gustine modela, temperature livenja, a često i od brzine livenja. Kod velikih brzina livenja i pri višim temperaturama dolazi do naglog razlaganja i isparavanja modela, otežane eliminacije produkata razlaganja i isparavanja iz nastale šupljine kalupa, što uzrokuje njihovu pojavu u odlivku u vidu zapreminskih grešaka. Greške se manifestuju u vidu veće ili manje

poroznosti odlivka, a to se može eliminisati definisanjem optimalne temperature livenja, brzine ulivanja i propustljivosti premaza i peska kalupa. [47-54]

1.4. Zahtevi kvaliteta

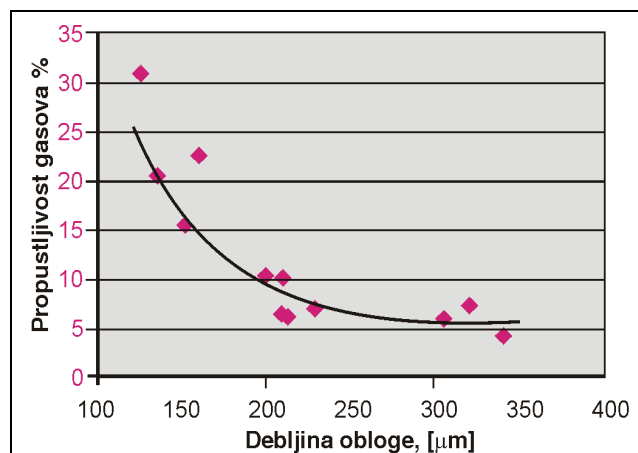
Istraživanja različitih fizičko-hemijskih karakteristika livačkih premaza su ukazala da bez obzira na vrstu premaza, postoje opšti zahtevi kvaliteta koje premazi moraju da zadovolje:

- da imaju odgovarajuću vatrostalnost,
- da vatrostalni punilac ima mali koeficijent toplotnog širenja,
- ne smeju da sadrže materijale koji omekšavaju ili se tope pri dodiru sa tečnim metalom,
- premaz treba da je otporan na penetraciju metala u zid kalupa ili jezgra,
- da stvara propustljiv sloj za gasove,
- kod Lost foam procesa posebno je važna odgovarajuća propustljivost premaza za produkte razlaganja i isparavanja polimernog modela koji se stvaraju u kontaktu sa tečnim metalom pri ulivanju u "pun kalup",
- da ne razvijaju gasove u kontaktu sa tečnim metalom,
- ne smeju da obrazuju jedinjenja sa niskom temperaturom topljenja sa metalom, njegovim primesama ili oksidima,
- da se ravnomerno rasprostiru po površini jezgrene ili kaluparske mešavine, površini modela, površini kalupa, bez nekontrolisanog tečenja, da prijanjaju i čvrsto se vezuju za površinu;
- da ne omekšavaju površinu kalupa,
- da se brzo suše, ne pucaju, da se ne ljušte sa površine kalupa za vreme sušenja, livenja i da su otporni na nagle promene temperature,
- da postoji mogućnost kontrolisanja i podešavanja debljine sloja premaza,
- posle sušenja moraju obrazovati na površini kalupa, jezgara ili modela tanak vidljiv sloj, čvrsto vezan za površinu kalupa, jezgra, modela,
- ne smeju se raslojavati tokom upotrebe,
- međusloj (stvoren od oksida metala i sastojaka premaza) treba da ima prostornu rešetku parametara bližih rešetki materijala premaza nego oksidima metala; u

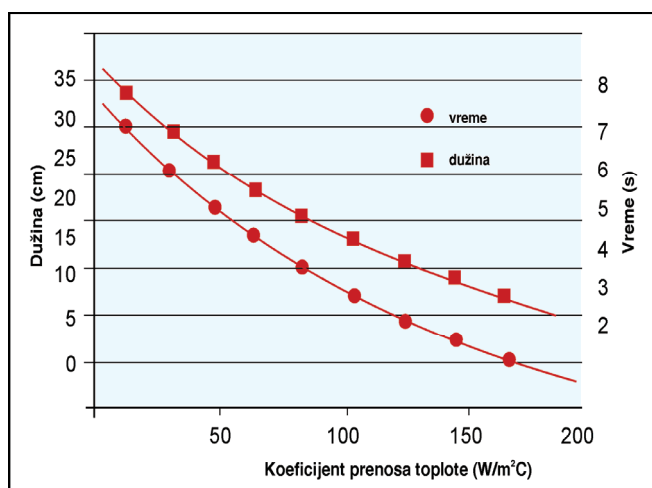
suprotnom, ovaj prelazni sloj ima tendenciju vezivanja sa oksidima metala, stvarajući opne na površini legure što dovodi do zatapanja mešavine na odlivcima;

- premazi treba da stvaraju gasove za odbijanje oksida metala od zidova kalupa (jezgara) naročito kod livenja u pešćane kalupe sa visokim vertikalnim zidovima ili uspravnih položaja jezgara.
- premazi povećavaju čvrstoću i otpornost na abraziju polimernim modelima kod Lost foam procesa čime se sprečava njihova distorzija i lomljenje pri punjenju i sabijanju nevezanog peska u fazi izrade kalupa,
- premazi treba da olakšaju odvajanje kalupne ili jezgrene mešavine od odlivaka i time skrate vreme čišćenja odlivaka. [1-3,7,12,47]

Kvalitet nanetog premaza zavisi od njegove jednorodnosti i bolji je ako poseduje manju brzinu taloženja. U suprotnom na površini odlivka pojavljuju se zapekotine od kalupne ili jezgrene mešavine ili od samog premaza nastale usled niske vatrostalnosti punila. Pri livenju u "pun kalup" produkti razlaganja isparljivog modela koji se stvaraju u kontaktu sa tečnim metalom iščezavaju kroz sloj vatrostalnog premaza u nevezani pesak od kog je izrađen kalup, ukoliko je njegova propustljivost zadovoljavajuća. To se prvenstveno postiže izborom pogodnog tipa premaza, postupaka pripreme premaza, gustine suspenzije premaza i debljine osušenog sloja premaza na modelu, sl.5. [38]



Sl.5. Zavisnost propustljivosti gasova od debljine sloja premaza [38]



Sl.6. Efekat izolacionog dejstva premaza na dužinu toka metala i vreme punjenja kalupa

[38]

Vatrostalni premazi pokazuju izolacioni efekat koji utiče na smanjenje pada temperature tečnog metala pri ulivanju u kalup, utiču na fluidnost tečnog metala i punjenje kalupa, što svakako ima uticaj na kvalitet odlivaka. Smanjenje fluidnosti metala uočeno je pri korišćenju nekih vrsta premaza (na bazi silicijuma, cirkona, grafita), a najčešće je rezultat povećanja debljine sloja premaza na kalupu ili polimernom modelu. [10,12] Na sl. 6. prikazan je efekat izolacionog dejstva premaza na dužinu toka metala i vreme punjenja kalupa kod livenja sa polimernim modelom. S obzirom na uslove livenja i karakter Lost foam metode (livenje u "pun kalup"), osnovni zahtev za propustljivost vatrostalnog premaza je više izražen nego kada je u pitanju premaz za pešćane kalupe i jezgra. [38, 47,55-58]

1.5. Sastav

Istraživanja su pokazala da većina savremenih livačkih premaza zavisno od namene, predstavljaju vrlo kompleksne mešavine od preko 15 komponenti. Međutim, četiri osnovne komponente su:

- vatrostalni punilac,
- vezivno sredstvo,
- sredstvo za održavanje suspenzije,
- tečni nosilac ili rastvarač.

Vatrostalni punilac

Vatrostalni punilac je najvažnija komponenta vatrostalnih premaza. On određuje otpornost prema penetraciji metala smanjenjem propustljivosti površine na koju se nanosi, zatim sprečava eroziju peščane mešavine i reakcije na kontaktnoj površini metal – kalup. Kao što je već rečeno izbor vatrostalnog punioca zavisi prvenstveno od tipa legure za livenje, mase i debljine zida odlivka, izbora ulivnog sistema, odnosno metalostatičkog pritiska u kalupu. Glavne fizičko-mehaničke i termofizičke karakteristike vatrostalnog punioca su:

- visoka temperatura topljenja kojom se obezbeđuje čista površina odlivaka bez pojave sinterovanja peska,
- mali koeficijent toplotnog širenja i njegov ravnomeran rast, čime se smanjuje opasnost od pucanja premazanog sloja i istovremeno se obezbeđuje veća dimenzionalna stabilnost odlivka,
- niža tvrdoća keramičkog materijala što omogućava vrlo lako postizanje pogodne granulacije punioca, koja obezbeđuje lako nanošenje premaza na površinu kalupa ili jezgra,
- nekvašljivost tečnim metalom i niska reaktivnost sa oksidima metala, odnosno otpornost na njihovo dejstvo na visokim temperaturama, što sprečava reakcije na dodirnoj površini metal – kalup i omogućava dobijanje čiste i glatke površine odlivka,
- niska vrednost gustine, budući da visoka vrednost gustine zahteva intenzivniju reologiju livačkog premaza zbog povećane brzine taloženja,
- niska vrednost koeficijenta toplotne provodljivosti, budući da povećane vrednosti ovog parametra uslovljavaju nedovoljnu termostabilnost, tj. smanjuju otpornost na toplotne udare, kao i ubrzan rast temperaturnog gradijenta na dodirnoj površini metal – kalup,
- vatrostalni punioc ne sme razvijati gasove prilikom ulivanja metala jer to dovodi do gasne poroznosti odlivka. [2,5,17].

Izbor vatrostalnog punila veoma zavisi od temperature livenja metala. U livačkoj tehnologiji za premaze se koriste fino usitnjene mineralne sirovine na bazi olivnina, hromita, cirkona, sintermagnezita, liskuna, korunda, kordijerita i drugih visokovatrostalnih materijala, tabela 2..

Do sredine prošlog veka , prah kvarca (SiO_2), se najčešće koristio kao vatrostalni punilac u sastavu premaza. Tvrdća kvarca po Mosu iznosi 7, a gustina je $2,6-2,7 \text{ g/cm}^3$. Najčešće je bezbojan, mada se u prirodi javljaju različito obojeni varijeteti kvarca. Kvarc, pored nedovoljne vatrostalnosti (topi se na oko $1716 \text{ }^\circ\text{C}$) ima i veliko linearno širenje sa porastom temperature. Glavni sastojak je α -kvarc koji na temperaturi $573 \text{ }^\circ\text{C}$ naglo povećava svoju zapreminu za 1,4%, usled čega mogu nastupiti razni površinski nedostaci na odlivcima kao posledica pucanja osušenog sloja premaza. Kako je ovo naročito izraženo pri livenju odlivaka sa velikim ravnim površinama i visoke temperature livenja, odlivci sivog liva i čelika, kvarcni prah se najčešće koristi u kombinaciji sa drugim vatrostalnim materijalima. Za korišćenje kvarcnog peska vezane su opasnosti od plućnih bolesti i silikoze kod radnika tako da je korišćenje ovog punioca smanjeno.

Tabela 2. Vrste i svojstva najčešće primenjivanih vatrostalnih punioca [7]

Vatrostalni materijal	Specif. težina, g/cm^3	Tvrdća po Mosu	Tačka topljenja, $^\circ\text{C}$	Specifič. toplota, kJ/kgK	Toplot. provod. W/mK na 827°C	Preporuka
Aluminijum-oksidi	3.30	9.0	2016	1.13	2.59	Čelik, legure Mg
Periklas	3.40	5.5-6.0	2800	1.08	3.32	Mn-čelik
Mulit	3.20	7.5	1830	1.00	2.02	SL, leg. Al i Cu
Kvarc	2.65	7.0	1716	1.05	1.73	NL, SL
Cirkon	4.50	7.5	2500	0.54	2.31	SL, NL, ČL, legure Al i Cu
Cirkonijum-Oksid	5.5-6.1		2700	0.71	0.72	SL, NL, ČL, legure Al i Cu
Sintermagnezit	2.85-3.5	5.5-6.0	2400	0.95	4.50	ČL, leg. Mg
Hromit	4.5-4.8	5.5	2180	0.8-1.1	1.69	SL, NL, ČL, leg. Al i Cu
Talk	2.6-2.8	1-1.5	1547	0.19	2.40	SL, NL, leg. Al i Cu
Grafit	2.23	1-1.5	3000	0.75-1.4	1.50	SL, NL, leg. Al i Cu

Za livenje odlivaka visoke temperature livenja preporučuje se prah cirkonijumsilikata (ZrSiO_4) jer se pokazalo da ove vrste premaza pružaju najbolju otpornost prema penetraciji tečnog metala u kalup i zato daju i površinu odlivaka visokog kvaliteta. Kao mineral, cirkon pruža konzistenciju sastava, ne sadrži primese ili hidrate.

On pokazuje minimalnu reakciju sa svim metalima i njihovim oksidima (šljake), sa izuzetkom čelika legiranog sa manganom, takođe inertan je u prisustvu svih tečnih komponenti iz sastava premaza. Cirkon ima gustinu $4,56-4,72 \text{ g/cm}^3$, tvrdoću po Mosu 7,5, a temperaturu topljenja 2550°C . U odnosu na kvarcni prah, cirkon ima veću temperaturu topljenja, veći koeficijent toplotne provodljivosti, odlikuje se nekvašljivošću tečnim metalom, i ima znatno manje toplotno širenje što je značajno u livačkoj praksi. Ovo punilo koristi se u sastavu premaza za livenje velikih složenih odlivaka čelika, kao i tamo gde je potrebno brzo odvođenje toplote iz metala. [32,33]

U praksi livnica koristi se kao punilo premaza sinter –magnezit, (MgCO_3) u proizvodnji odlivaka legiranih i visokolegiranih čelika, odlivaka metala koji lako oksidišu, a posebno kod livenja odlivaka velike mase. Sinter-magnezit se dobija termičkom obradom sirovog magnezita, koji pored osnovne komponente periklasa (MgO) sadrži i niskotopive silikate železa i kalcijuma koji mu snižavaju vatrostalnost. Vatrostalnost ovog punila kreće se u granicama $1900-2200^\circ\text{C}$ što zavisi od sastava. Za posebne uslove livenja (za topive modele kod preciznog livenja, za metale visokih temperatura topljenja) sinter-magnezit se može prečistiti hemijskim putem od niskotopivih komponenti – različite silikatne primese i pri tome u sastavu punila ostaje čist periklas sa temperaturom topljenja od 2800°C . Ovaj mineral je nedovoljno otporan na toplotne udare jer ima relativno visok koeficijent toplotnog širenja, $\lambda=3,349-8,529 \text{ W/mK}$, zbog ravnomernosti njegovog rasta ne pokazuje sklonost ka pucanju osušenih slojeva premaza, kao i pojava stvaranja nalepaka i zapečenosti na površini odlivaka. Gustina sinter-magnezita je $2,85-3,5 \text{ k/m}^3$. Periklas ima gustinu $3,4 \text{ k/m}^3$, a njegov prah najčešće se koristi kao punilo u vatrostalnim premazima za odlivke od manganskih čelika. [32,33]

Hromitni prah se uspešno primenjuje za livenje svih vrsta čeličnih odlivaka, a posebno je pogodan za livenje teških odlivaka austenitnih čelika legiranih sa manganom. Ima nižu cenu koštanja i dobre karakteristike tako da u praksi livnica sve više potiskuje cirkonski prah. Hromit kao mineral predstavlja čvrst rastvor nekoliko minerala koji pripadaju grupi spinela, opšte formule $\text{RO} \cdot \text{R}_2\text{O}_3$. U spinelima hromitnih ruda, RO se sastoji od FeO i MgO, a R_2O_3 od Cr_2O_3 , Al_2O_3 i Fe_2O_3 , pri čemu je sadržaj Fe_2O_3 relativno mali. Vatrostalna svojstva hromita, zavise od karakteristika i količine silikata

koji se nalaze u rudi, a najznačajnije je prisustvo Cr_2O_3 . Hromit, takođe sadrži i sporedne minerale, kao što su serpentin ($2\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$) i hlorit, koji mu zbog niske temperature topljenja od 1650°C jako snižavaju vatrostalnost (čist hromit ima temperaturu topljenja od 2180°C). Usled relativne inertnosti i slabo baznog ($\text{pH} = 7,7 - 7,9$) karaktera na visokim temperaturama omogućava dobijanje idealno čiste površine pri proizvodnji odlivaka od visokolegiranog čeličnog liva. Uzrok tome leži u praktičnom odsustvu hemijske reakcije između hromita i oksida Fe ili Mn na dodirnoj površini metal - kalup, odnosno izostanku stvaranja lako topivih jedinjenja. Tvrdoća hromita po Mosu je oko 5,5, a gustina se kreće od 4.5 - 4.8 mg/m^3 , što utiče na količinu vezivnog sredstva. Boje je crne, malo sivkaste, a koeficijent toplotne provodljivosti λ je 1,698 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ na temperaturi od 823°C . [32,33]

Mulit ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$) je jedino jedinjenje aluminijumoksida i silicijumdioksida koje je postojano na visokoj temperaturi. Silikati aluminijuma empirijske formule $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ strukturno predstavljaju alumo silikate (Al_2SiO_5), silimanit, andaluzit, disten ili kijanit. Ova jedinjenja su nestabilna pri normalnom pritisku. Zagrevanjem prelaze u mineral mulit na temperaturi od $1350\text{-}1500^\circ\text{C}$. Mulit poseduje visoku vatrostalnost (39 SK), otpornost na toplotne udare, otporan je prema hemijskim agensima i ima relativno mali koeficijent toplotnog širenja ($6\cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$). Tvrdoća mulita po Mosu je 7,5, a gustina 3,16 do 3,22 g/cm^3 . [32,33]

Talk je hidratizani magnezijum silikat opšte formule $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ima listastu strukturu, kristališe monoklinišno (ne javlja se u pravilnim kristalnim oblicima, već u finim ljuspicama). Bele je boje, a u zavisnosti od prisutnih primesa može biti i zelenkast, žućkast ili mrk. Vrlo je mek (po Mosovoj skali tvrdoća je 1), a gustina je 2.7-2.8 g/cm^3 . Karakteriše se malim koeficijentom toplotne provodljivosti, $\lambda = (3.5 - 4.0) \text{ W}/\text{mK}$, velikom sposobnošću nalepljivanja (oblaganja površine), visokom tačkom topljenja ($1400\text{-}1550^\circ\text{C}$), visokom inertnošću tj. otpornošću prema kiselinama, alkalijama i zagrevanju. Talk je osnovna sirovina za tehničku elektrokeramiku, steatite i kordijerite. Koristi se pre svega za spravljanje zaštitnih premaza i obloga. Može da bude osnova premaza ili u kombinaciji sa drugim vatrostalnim puniocem. U kombinaciji sa grafitom izuzetno je pogodan za izradu livačkih premaza za kalupe koji služe za livenje sivog liva i obojenih metala. U oblasti temperatura livenja sivog liva ne pali se i praktično ne topi, ne zatvara pore, a lako se odvaja od odlivaka kao pokorica. Talk, snižava toplotnu provodljivost grafita, dok grafit stvara redukcionu atmosferu u kalupu. Optimalan

zapreminski udeo u kombinaciji sa grafitom kao vatrostralnim puniocem iznosi 25,0 vol%, a takođe može se kombinovati i sa liskunom, glinicom, periklasom i dr. [32,33]

Grafit - mineral crne boje, u prirodnom stanju onečišćen pratećim materijalima koji negativno utiču na njegovu vatrostalnost zbog čega se prerađuje i dodatno obogaćuje. Oplemenjeni grafit ima visoki sadržaj ugljenika i malu količinu nečistoća. Optimalne vrednosti sastava grafita prilagođenog za izradu livačkog premaza su: pepeo - do 10 %, isparljive materije - 1% i sumpor - 1%. Koristi se za pripremu tečnih premaza i to uglavnom crni - amorfni grafit koji stvara emulziju u vodi. Odlikuje se visokom vatrostalanošću, hemijskom inertnošću i otpornošću na eroziju. Ima visoku toplotnu i električnu provodljivost, $\lambda = (12 - 175) \text{ W/mK}$ koja raste sa povećanjem temperature; toplotni kapacitet se kreće u granicama (0,75-1,4) KJ/kgK. Takođe, ima malo toplotno širenje (koeficijent toplotnog širenja je $1,5 \cdot 10^{-6}$) zbog čega je postojan na toplotne udare. [33] Gustina grafita je $2,23 \text{ g/cm}^3$, a tvrdoća je mala (po Mosovoj skali 1-1,5 jedinica). Osim navedenog koristi se i koloidni grafit, naročito kao vatrostralni punioc za livačke premaze pri kokilnom livenju. Čisti grafitni premazi široko se primenjuju kod složenih odlivaka sivog liva, neprimenljivi su kod čeličnog liva, usled rastvorljivosti u tečnom metalu, tj. mogućnosti naugljenisanja. Poslednja ispitivanja pokazuju da se stepen rastvorljivosti i međudejstvo sa metalom može bitno smanjiti kombinacijom sa drugim vatrostralnim puniocima kao i primenom veziva visoke termostabilnosti. Grafit dobijen termičkim razlaganjem pare tečnih ugljovodonika predstavlja sitnokristalni ugljenik (tzv. svetlucavi grafit) sa visokom otpornošću ka oksidaciji. Koristi se za premazivanje kalupa za teško topive metale i legure. [32,33].

Olivin - spada u grupu minerala olivina (koji obuhvata niz izomorfnih minerala) stvorenih kroz forsterit (Mg_2SiO_4) i fajalit (Fe_2SiO_4). Odnos forsterita prema fajalitu u olivinu, koji se koristi u livarstvu je (9 :1), što odgovara empirijskoj formuli $9\text{Mg}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{Fe}_2\text{SiO}_4$. Fajalit ima manje učešće zbog niske temperature topljenja od 1170°C , koja utiče na vatrostalnost odlivaka. Olivin je zelene boje, gustine ($3.2 - 3.6$) g/cm^3 , tvrdoće po Mosu 6.5-7.0 i temperature topljenja 1870°C . Odlikuje se relativno malim koeficijentom linearnog širenja - $0,0083 \text{ cm/cm}$, a samim tim i velikom dimenzionalnom stabilnošću odlivka. Koristi se kao vatrostralni punilac pri izradi livačkih premaza za proizvodnju odlivaka od sivog liva i čeličnog liva, a zbog baznog karaktera na visokim temperaturama slično sintermagnezitu i za odlivke od legiranog manganskog čeličnog liva. Ono što se svakako mora izbeći je učešće minerala iz grupe serpentina u olivinu, budući da sadrže hemijski vezanu vodu, koja se lako izdvaja u procesu livenja [16,33].

Aluminijum oksidni vatrostralni prah (Al_2O_3) - koristi se kao zamena za MgO prah pri proizvodnji manganovog čelika. Vatrostalnost ovog praha zavisi od nečistoća i iznosi od (1850-2030) $^\circ\text{C}$. Posедуje visoku hemijsku otpornost na visokim temperaturama, kao i stalnu zapreminu. Gustina mu je $3,3 \text{ g/cm}^3$, temperatura topljenja 2016°C , a tvrdoća po Mosu je 9. Bezbojan je, a u zavisnosti od primesa može biti i crven (sa Cr_2O_3) ili plav (sa Fe_2O_3 i Ti_2O_3). [32,33]

Postoje i drugi vatrostralni prahovi, koji, međutim, ne pokazuju sasvim odgovarajuća svojstva usled prisustva hidrata ili zbog reaktivnosti sa metalom i njegovim oksidima (npr. gvozdeni oksid, šamot, liskun i drugi).

Da bi se keramički prah mogao koristiti kao punilac, potrebno je da ima granulaciju ispod $50 \mu\text{m}$, [16] kako bi se postigla odgovarajuća reologija premaza i adhezivna svojstva. Prisustvo zaobljenih čestica punila različite veličine ($25\text{-}40 \mu\text{m}$) je pogodno zbog stvaranja ujednačenog, kontinuiranog filma, odnosno tanjeg sloja premaza, posebno u slučaju primene za Lost foam proces livenja, zbog boljeg slaganja- pakovanja čestica punila međusobom. [59] Istraživanja su pokazala da nakon finog mlevenja i mehaničke aktivacije čestice vatrostralnog punioca su sitnije, (veličina pojedinih čestica je ispod $15\text{-}20 \mu\text{m}$, čak i ispod $5 \mu\text{m}$) i homogeno se raspoređuju u rastvaraču. Upoređenjem premaza izrađenih sa i bez mehaničke aktivacije punioca, konstatovano je da proces mehaničke aktivacije doprinosi poboljšanju svojstava premaza, da se ovako pripremljeni premazi lakše nanose i bolje prijanjaju na površine peščanog kalupa i jezgra, kao i polimernog modela, i da pri nanošenju stvaraju fini kontinuirani film premaza na nanetim površinama, koji se lako suši, ne otire se, niti se lomi nakon sušenja. [59-64]

Vezivna sredstva

Sposobnost da premaz zadrži svoje zahtevane karakteristike i da čvrsto prijanja na nanetim površinama kalupa i jezgara posle sušenja i ispravanja tečne komponente obezbeđuje se dodatkom veziva. Izbor veziva vrši se u skladu sa primenjenim vatrostralnim puniocem, kao i sposobnošću rastvaranja u tečnom nosiocu livačkih premaza. Količina vezivnog sredstva zavisi od veličine čestica upotrebljenog vatrostralnog punila. Ona se mora pažljivo izabrati jer od nje zavisi razvijanje gasova iz sloja premaza, koje je proporcionalno višku veziva. Veziva mogu biti neorganska i organska. U zavisnosti

od temperature očvršćavanja veziva se dele na veziva koja očvršćavaju na sobnoj temperaturi i na veziva koja očvršćavaju sušenjem ili pečenjem, tabela 3. Postoje tri mehanizma stvaranja čvrstoće premaza: sušenje veziva, očvršćavanje posle rastapanja veziva i očvršćavanje usled hemijskih procesa.

Tabela 3. Vrste i svojstva najčešće primenjivanih veziva [7]

Vezivo	Vrsta premaza	Primena
Vatrostalna glina	vodeni	Najznačajnije su montmorilonitske gline, odnosno bentoniti. U svojstvu vezivnog sistema bentonit se uglavnom sreće pri izradi kvarcnog premaza na vodenoj osnovi, zbog delovanja električnog naboja na površinama čestica veziva i čestica vatrostalnog punioca.
Bentoniti	vodeni	Bentonitne gline imaju široku primenu, naročito Na-bentonit, jer je to sredstvo koje dobro bubri i održava suspenziju zbog pogodnosti stvaranja gela.
Dekstrin	vodeni	Dobro vezivno sredstvo. Ima prednosti prema glini, jer se ne stvaraju pukotine po površini osušenog premaza. Slična svojstva imaju škrob, melasa i smola.
Natrijum silikat	vodeni	Vezivna svojstva zavise od hemijskog sastava definisanog modulom koji se određuje odnosom broja molova kvarca (SiO_2) i natrijum-oksida (Na_2O). Vezivanje se zasniva na izdvajanju silicijumove kiseline u obliku koloida pri čemu usled gubitka vode dolazi do kondenzacije. Posebnu čvrstoću dobija zbog reakcije s gasom CO_2 iz atmosfere.
Ulja	vodeni	Mogu biti prirodna (laneno) i procesna ulja (mineralna, sintetička ulja i alkidne smole). Pokazuju relativno dobra svojstva kao vezivo.
Šelak Kolofonijum Smole	alkoholni	Prilikom paljenja ne razara se i ne izgara, pa vezivo zadržava i dalje svoja svojstva.

Kod vodenih premaza koji sadrže bentonit, silikonske estre ili vodeno staklo očvršćavanje premaza odvija se gubitkom tečne komponente pri toplotnom tretmanu. Kod premaza koji sadrže kalofonijum, bitumen, furanska, formaldehidna, fenolformaldehidna veziva i veziva na bazi šećera ili glukoze, očvršćavanje premazanog sloja se odvija kao rezultat očvršćavanja veziva nakon zagrevanja do temperature topljenja veziva. U slučaju da se u toku hemijskih procesa odvija polimerizacija veziva i hemijsko reagovanje različitih komponenti, pri sušenju premazanog sloja u molekulima veziva odvija se proces povezivanja u duge lance ili mreže. Na taj način vezivo očvršćava. Premazi sa vezivom koji polimerizuju na sobnoj temperaturi za vreme isparavanja tečne komponente veoma su pogodni, jer ne zahtevaju termički tretman. Premazi koji sadrže ovaj tip veziva (naprimer,

polivinilbutirol) očvršćavaju lako posle nanošenja na površine kalupa ili jezgara bez zagrevanja. Osnovni zahtevi za kvalitet veziva su: termostabilnost, odnosno maksimalno očuvanje čvrstoće na povišenim temperaturama, pri sušenju ili ulivanju tečnog metala, kako bi se sprečilo raslojavanje i pucanje premaza, minimalno izdvajanje gasova, da ne upijaju vlagu i slično. [2, 3, 31-33]

Sredstvo za održavanje suspenzije

Sredstvo za održavanje suspenzije ima ulogu da održava čestice vatrostalnog praha u dispergovanom stanju. Dele se u dve grupe: prva su stabilizatori vodenih premaza, a druga grupa su stabilizatori nevodenih premaza, tabela 4.

Tabela 4. Sredstva za održavanje suspenzije [7]

Sredstvo	Uticaj na kvalitet premaza
Natrijum alginat	Natrijum alginati su derivati određenih morskih trava, koji omogućavaju dobru suspenziju, a relativno su jeftini. Smanjuju mogućnost stvaranja toplotnih pukotina na premazu posle sušenja. Upotrebljavaju se u vodenim premazima.
Derivati celuloze	Karboksimetil celuloza može zameniti Na-alginat, jer nije toliko osetljiva na normalne razlike vrednosti pH. Koristi se u vodenim premazima.
Bentoniti	Bentoniti, kao organske vrste bentonita kod kojih je Na jon zamenjen potpuno ili delimično organskim, imaju prednost jer u organskim rastvorima stvaraju tiksotropan gel. Upotrebljavaju se u premazima na bazi alkohola.
Stearati metala	Aluminijum stearat se upotrebljava kao sredstvo za stvaranje suspenzije u premazima kod kojih se kao tečni nosilac upotrebljava cikloheksan. U pripremi alkoholnih premaza upotrebljavaju se kao sredstva za održavanje suspenzije još i smole i ulja.
Natrijum bentonit	Sredstvo koje najduže održava suspenziju i zbog toga se najčešće upotrebljava u vodenim premazima.

Ova sredstva sprečavaju taloženje čestica vatrostalnog praha i imaju važan uticaj na kvalitet premaza. Mala količina nositelja izaziva brzo taloženje čestica punioca i ostalih čvrstih komponenti u sastavu premaza. Ukoliko je prisutan višak nositelja uzrokuje porast gustine premaza što će izazvati teškoće pri nanošenju premaza na površine kalupa ili jezgara, a i stvoriti opasnost pucanja debljih slojeva premaza tokom sušenja. Veoma je važno da čvrste materije koje se upotrebljavaju za održavanje suspenzije imaju istu masu kao i tečna faza premaza. U tom slučaju održava se suspenzija duže vremena u dispergovanom stanju, premaz postaje efikasniji i sprečava se pojava penetracije metala u

kalup. Stabilizatori vodenih premaza su: bentonit, karboksimetilceluloza, alginat, poliakrilamid. Stabilizatori alkoholnih premaza su: polivinil-butiral, poliizobutilen, organske vrste bentonita [2,3,31-33]

Tečni nosilac ili rastvarač

Uloga tečnog nosioca ili rastvarača je da rastvara i prenosi vatrostalni prah na površinu peska u formi filma. U opštoj upotrebi su tri tipa: voda, alkohol (zapaljive tečnosti) i hlorni ugljovodonici. Izbor rastvarača zavisi od više faktora, a neki od njih su: vrsta peščane mešavine, metod primene, ekološki faktor, vrsta proizvodnog ciklusa koji diktira vreme dozvoljeno za njegovo sušenje i primenu. Najčešće primenjivani rastarač je voda, zato što je najjeftinija, a takođe, nije toksična i pri uporebi je bezbedna tečnost. Povećanje troškova primene ove vrste premaza nastaje zbog potrošnje energije za proces sušenja premaza i eliminaciju vode iz premazanih slojeva.

Rastvarači kao što su mešavine alkohola (metil, etil, izopropil) i čiste vode često su zapaljive tečnosti. Prednost alkohola u odnosu na vodu je brže sušenje, što je važno kod peščanih kalupa, ali s obzirom da su ovakvi premazi zapaljivi, zahtevaju više pažnje pri proizvodnji, upotrebi i lagerovanju. Izopropil-alkohol predstavlja tehnički najprihvatljiviji rastvarač za zapaljive livačke premaze, prvenstveno zbog karakteristika sagorevanja bliskim idealnim. Ovaj tip sagorevanja odlikuje se smanjenom mogućnošću erozije posmatrane površine. Ostali alkoholni rastvarači ređe se primenjuju čisti, već uglavnom zajedno, pa čak i u smeši sa vodom (do 12,0 vol %).

Hlorni ugljovodonik se suši na vazduhu, a eliminiše opasnost od požara pri korišćenju zapaljivih tečnosti. Premazi koji se suše na vazduhu nude pogodnosti, slično zapaljivim tečnostima: samogasive su, imaju visok napon pare, isparavaju lako bez upotrebe toplote, ali su skupe i otrovne materije.

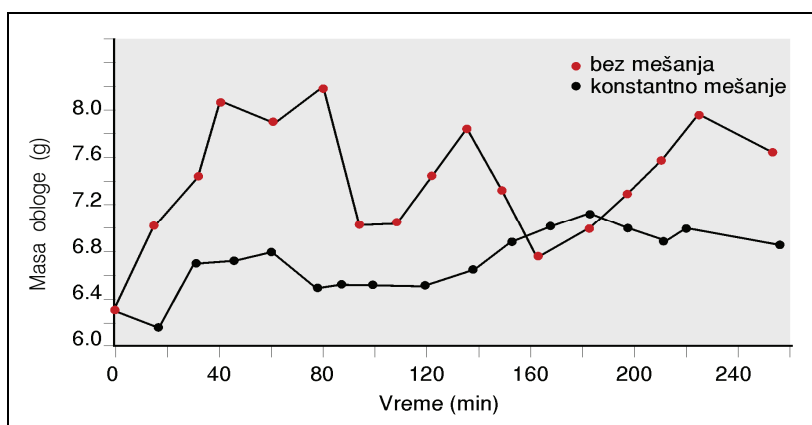
1.6. Reologija primene

Za efekat delovanja keramičkih premaza na kvalitet dobijenih odlivaka neophodno je razmotriti pripremu komponenti iz sastava premaza, izradu premaza, kao i reologiju primene istog, koja je tesno vezana sa pravilnim izborom i upotrebom odgovarajućeg stabilizatora. Uopšte uzevši ona može da se definiše kao:

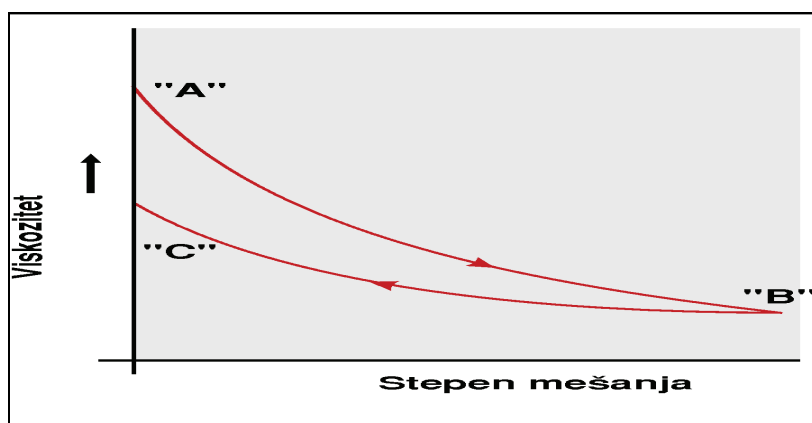
- uranjanje,
- prskanje,
- prelivanje,
- nanošenje četkom.

Generalno razmatrajući idealna reologija pogodna za nanošenje premaza uranjanjem i prelivanjem je postizanje svojstava pseudoplastičnog rastvora, odnosno postizanje takve reologije koja omogućava momentalno opadanje viskoziteta tokom nanošenja i istovremeno vraćanje na originalnu vrednost viskoziteta po prestanku nanošenja premaza. Sa druge strane reologija koja se zahteva za nanošenje premaza prskanjem ili četkom je postizanje tiksotropnog rastvora, odnosno postizanje laganog pada viskoziteta tokom nanošenja i nešto bržeg vraćanja na početnu vrednost nakon premazivanja. To praktično znači da premaz dobro teče dok se nanosi, ali i da će svi tragovi, nastali nanošenjem, tokom vremena nestati, obzirom da povratak na originalnu vrednost viskoziteta nije momentalan, kao što je to slučaj sa pseudo-plastičnim rastvorima. [11]

Pri korišćenju premaza, neophodno je stalno lagano mešanje, (brzinom 1 o/min), da bi se dobila homogena suspenzija, koja nakon nanošenja omogućava postizanje ravnomernog i ujednačenog sloja premaza na površini kalupa, jezgra ili modela. Na sl.7. prikazan je uticaj procesa mešanja suspenzije na težinu nanetog sloja premaza, a na sl.8. prikazan je uticaj mešanja suspenzije na viskozitet premaza. [7,12]

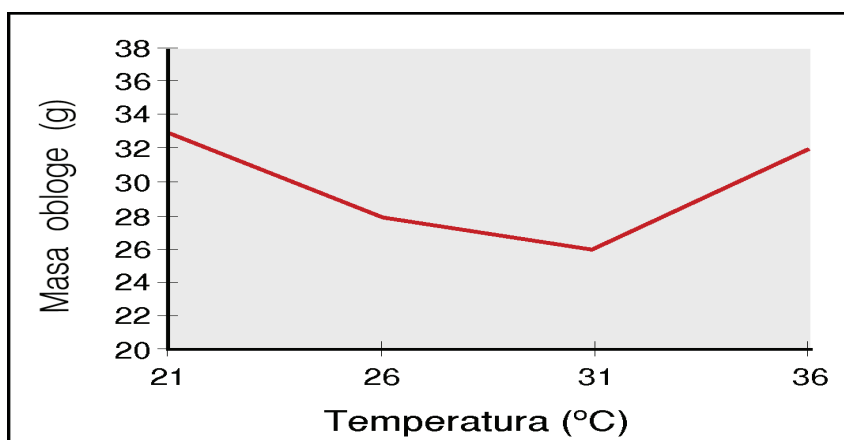


Sl. 7. Uticaj mešanja na težinu slojeva premaza [7,12]



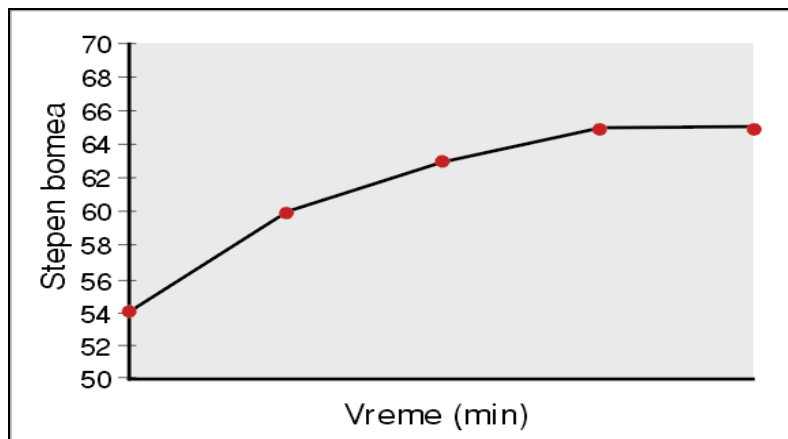
Sl. 8. Uticaj stepena mešanja na viskozitet premaza [7,12]

Najbolji rezultati postižu se ako se, pored mešanja suspenzije za vreme nanošenja na peščane kalupe i jezgra ili isparljive modele, postigne i održava određena temperatura suspenzije, (najčešće sobna). Temperatura suspenzije premaza utiče na količinu taloga i neophodno ju je stalno kontrolisati, sl.9. Kada temperatura raste masa slojeva premaza opada sve dok se ne dostigne jedna određena temperatura, nakon koje masa počinje da raste sa porastom temperature.



Sl. 9. Uticaj temperature na težinu sloja premaza [7,12]

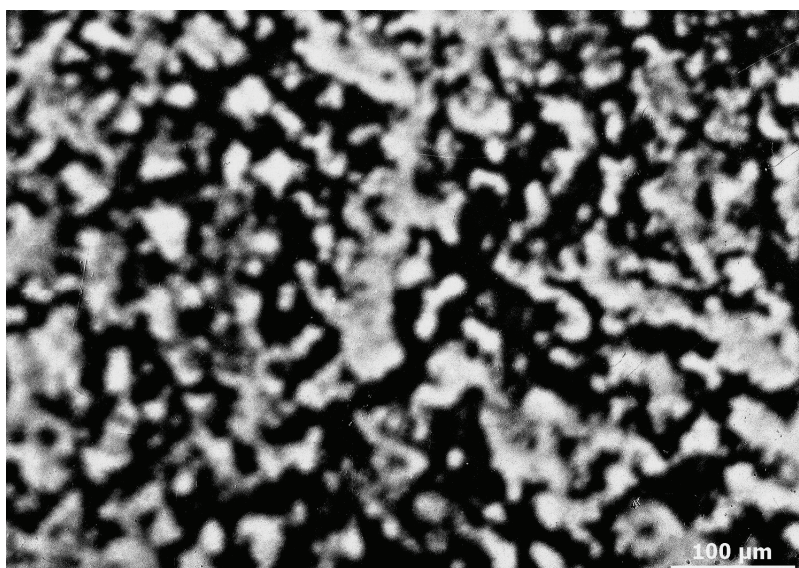
Naneti slojevi premaza moraju se potpuno osušiti, bilo da je u pitanju sušenje u peći ili na vazduhu, sl. 10. U slučaju nedovoljnog sušenja premaza, zaostala vlaga reaguje sa tečnim metalom i uzrokuje pojavu grešaka poroznosti na odlivcima.



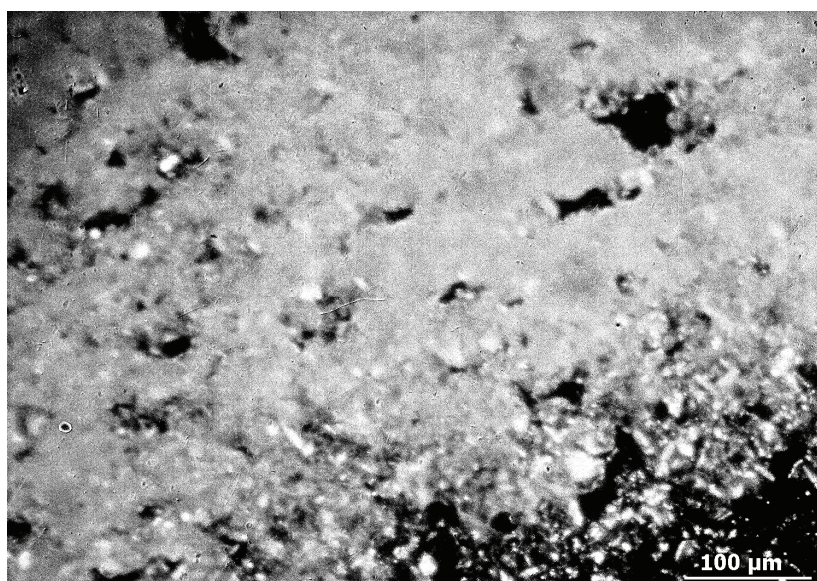
Sl.10. Uticaj vremena sušenja na odstranjivanje vlage iz premaza [7,12]

1.7. Struktura premaza

Za izradu kvalitetnih premaza unapred zadatih svojstava neophodno je da se postigne homogenost raspodele vatrostalnog punioca u suspenziji premaza, da se definiše sastav premaza sa kontrolisanim reološkim svojstvima specijalno podešenim za konkretne metode primene. Za postizanje sedimentacione stabilnosti suspenzije premaza čestice punila treba da su veličine do $50\mu\text{m}$, jer se očekuje da se sitnije čestice punila sporije talože, i da se suspenzija može brže i lakše homogenizovati. [16] Takođe, sitnije čestice punila ravnomernije i potpunije pokrivaju površine kalupa i modela na koje se premaz nanosi. Homogena suspenzija premaza, sl. 11. dobija se kada su čestice punila zaobljene i ujednačene veličine zrna do $40\mu\text{m}$. U slučaju kada su u manjoj meri prisutne veće čestice punila, srednje veličine zrna $45\mu\text{m}$, sl. 12, procenjuje se da će zaobljene čestice različitih granulacija takođe doprineti stvaranju ujednačenog kontinuiranog sloja premaza zbog boljeg slaganja čestica međusobom. U slučaju neravnomernog mešanja suspenzije premaza tokom primene dolazi često do raslojavanja premaza, sl.13. [7,40]

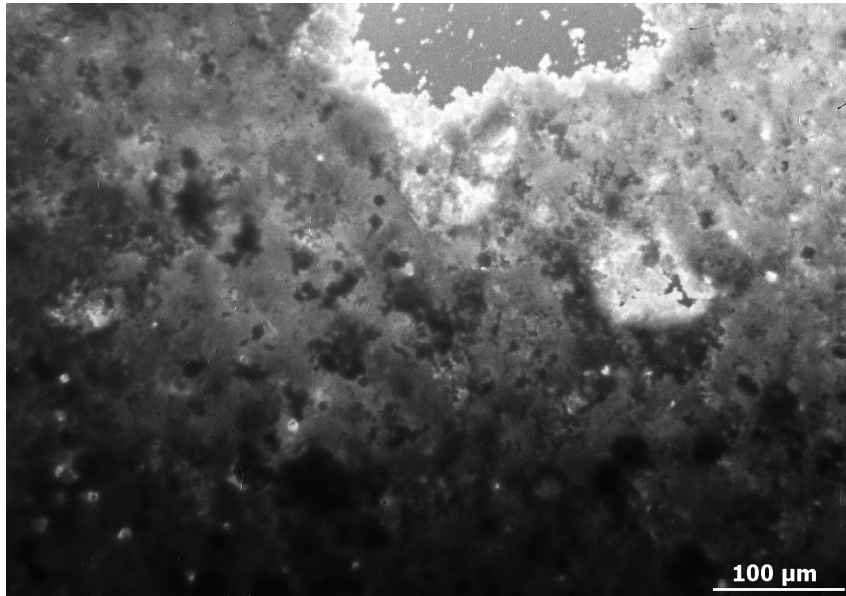


Sl.11. Mikrofotografije homogene suspenzije premaza [7,40]



Sl.12. Mikrofotografije suspenzije premaza sa većim česticama punioca [7,40]

Treba imati u vidu da homogenost raspodele vatrostalnog punioca u suspenziji zavisi od pripreme suspenzije tokom nanošenja premaza, a posebno, važan parametar procesa je gustina suspenzije premaza, koja se najčešće kreće u granicama $1,8-2\text{g/cm}^3$. [16,26,40]



Sl.13. Mikrofotografije nehomogene suspenzije premaza (izgled kapi) [7,40]

Istraživanja su pokazala da sa porastom koncentracije punioca u suspenziji rastu adhezione sile između čestica punioca i da se pod uticajem reoloških aditiva i veziva mogu obrazovati kontinuirani i ujednačeni slojevi premaza na nanetim površinama. Takav premaz lako prijanja na nanete površine kalupa i modela. Debljine osušenih slojeva premaza utiču na propustljivost za gasove i treba da su manje od 1 mm. [7, 40,59]

2. SVOJSTVA VATROSTALNIH PREMAZA I METODE KARAKTERIZACIJE

Utvrđivanje kvaliteta vatrostralnih premaza za pešćane kalupe i jezgra defnisano je standardima. [27,28] Standardima se utvrđuju kako klasifikacija vatrostralnih premaza, tako i uslovi kvaliteta, tehnički uslovi za primenu, metode uzimanja uzoraka premaza, metode ispitivanja premaza, kao i označavanje premaza i način isporuke. Proizvođači premaza su dužni da za svaku vrstu i tip premaza izdaju tehnička uputstva u kojima mora da bude istaknuto:

- klasifikacija premaza prema vrsti i tipu,
- upotrebljivost premaza u zavisnosti od materijala od koga su izrađeni kalupi i jezgra, odnosno polimerni i drugi modeli,
- uporebljivost premaza prema livu i debljini zida odlivka,
- rok upotrebe,
- uputstvo za razređivanje i primenu,
- viskozitet pri upotrebi i drugo. [27]

Vatrostalni premazi za polimerne modele i primenu u Lost foam procesu nisu standardizovani i tokom ovih istraživanja poseban akcenat je bio na utvrđivanju svojstava premaza koji su kritični za proces livenja i kvalitet dobijenih odlivaka. Pri tome su kao smernice korišćeni postojeći standardi za različite vrste premaza. [27,28,65-69] Projektovanje sastava, izrada i kontrola vatrostralnih premaza vršena je u skladu sa sledećim zahtevima:

- premaz pri nanaošenju mora ravnomerno da se sliva, bez nekontrolisanog tečenja,
- sloj premaza za vreme sušenja ne sme pucati, ljuštiti se, niti stvarati mehuriće,
- sloj premaza se mora lako odvajati od površine odlivaka pri istresanju i čišćenju,
- sloj pemaza mora biti postojan na otiranje,
- količina suve materije ne sme odstupati za više od $\pm 2\%$ od deklarisanе,
- istaložene materije, taložene za vreme od 24 h, mogu iznositi najviše 5%,
- dubina penetracije sme iznositi više od 0,5 do 2 mm u zavisnosti od namene, rastvarača i veziva,

- pošto je karakteristika Lost foam procesa livenja, stvaranje velike količine gasovitih produkata razlaganja i isparavanja polimernih modela, sloj premaza mora imati visoku propustljivost,
- premaz mora biti kompatibilan vrsti i gustini polimernog modela, vrsti i veličini zrna peska za kalupovanje i drugim parametrima Lost foam procesa (temperatura livenja, konstrukcija odlivaka i ulivnih sistema).

Vizuelna kontrola dobijenih vatrostralnih premaza u planiranim istraživanjima odnosiće se pre svega na kontrolu homogenosti sastava premaza, otkrivanju eventualno prisutnih pojava segregacije vatrostralnog punila, pojava obrazovanja skrame po površini premaza, promena boje, mirisa, prisustvo stranih materija vidljivih golim okom, teškoće pri mešanju premaza tokom pripreme i slično.

2.1. Svojtava vatrostralnih premaza

Vatrostalni premazi se karakterišu opštim, tehnološkim i radnim svojstvima, tabela 5.

Tabela 5. Svojtava vatrostralnih premaza [2,7]

Opšta svojstva	Radna svojstva	Tehnološka svojstva
-gustina	-zapečenost	-sposobnost nanošenja
-viskozitet	-termička stabilnost	na površinu kalupa,
-sedimentaciona stabilnost	-apsorpcija toplotnog zračenja	jezgra, modela
suspenzije	-toplotna provodljivost	-tikotropija
-granulometrijski sastav	-moć kvašenja	-vreme sušenja
-tvrdoća	-otpornost na eroziju	-izdržljivost
-hemijski sastav	-gasna propustljivost	-adhezija prema kalupu,
-pokazatelj pH	-sposobnost stvaranja gasova	-lako prianjanje na površinu kalupa
-zapaljivost	-legirajuća svojstva	-higroskopnost
-toksičnost	-redukciona svojstva	

Opšta svojstva karakterišu suspenziju premaza kao disperzni sistem a obuhvataju: gustinu, viskozitet, sedimentacionu stabilnost, granulometrijski sastav, tvrdoću, hemijski sastav komponenata, vrednost pH, zapaljivost, toksičnost.

Tehnološka svojstva premaza karakterišu pogodnost suspenzije za nanošenje na površine pešćanih kalupa i jezgara, polimernih ili topivih modela, u cilju dobijanja

potrebnog kvaliteta površine premaza, a samim tim i površine dobijenih odlivaka, a obuhvataju: pogodnost za nanošenje, lako prijanjanje na površinu na koju se nanosi, pojava tiksotropije, vreme sušenja, adhezija prema kalupu, higroskopnost i drugo.

Radna svojstva suspenzije premaza utiču na procese i pojave na kontaktnoj površini tečan metal-premaz ili kontaktu premaz–kalup i od njih zavise struktura i svojstva premaza, a posebno ova svojstva utiču na stanje površine dobijenih odlivaka. Radna svojstva su: termička stabilnost, apsorpcija toplotnog zračenja, moć kvašenja, otpornost na eroziju, gasnu propustljivost, sposobnost stvaranja gasova, legirajuća svojstva, redukciona svojstva, sklonost ka pojavi zapečenosti premaza na površini i drugo. [27,28, 70-81]

Shodno tome pri određivanju kvaliteta premaza vrše se sledeća ispitivanja:

- ispitivanja fizičkih svojstava (boja, finoća i oblika čestica punioca, homogenost raspodele veličina čestica, vatrostalnost, viskozitet, gustina),
- ispitivanja hemijskog sastava,
- tehnološka ispitivanja,
- ispitivanja tehničkih uslova primene,

a takođe vrše se i:

- ekološka ispitivanja, obzirom da postoji niz komponenti premaza koje su toksične, zapaljive ili poseduju neke druge nedostatke, a njihove karakteristike treba propisati merama i propisima bezbednosti i zdravlja na radu i
- ispitivanja ekonomičnosti, obzirom da neke od komponenata premaza mogu imati nepovoljne cene koštanja, teže mogućnosti nabavke i slično. [82-88]

2.2. Metode ispitivanja

Prema navedenim literaturnim podacima finoća čestica punioca, kao osnovne komponente vatrostalnih premaza, najčešće se kreće u granicama od 0,05 - 0,1mm. Jako sitno zrno vatrostalnog punioca ima za posledicu lakše održavanje stabilnosti suspenzije, ali sa druge strane, takvi premazi su manje propustljivi (kod debljih slojeva premaza, čak nepropustljivi) za gasove stvorene tokom livenja. Kod Lost foam procesa livenja zahtev za visokom propustljivošću slojeva premaza je posebno važan obzirom na veliku količinu

gasovitih i tečnih produkata razlaganja polimernih modela koji nastaju u fazi ulivanja tečnog metala u "pun kalup".[7,16,70-81]

Viskozitet livačkih premaza je od izuzetnog značaja za njihov kvalitet, budući da definiše svojstva tečenja i pravilnu reologiju primene. Ova karakteristika je dosta laboratorijski proučavana kako bi se ostvarilo što bolje prijanjanje premaza na model i što ujednačenija debljina sloja premaza posle sušenja. Viskozitet premaza meri se korišćenjem različitih tipova viskozimetra, a primer jednog instrumenta za merenje viskoziteta premaza prikazan je na sl.15. Za merenje okvašene debljine sloja premaza postoji više metoda: instrument u vidu češlja sa nizom zuba sličnim šiljcima na kojima je označena podela za merenje okvašene debljine sloja premaza; korišćenje dubinskog mikrometra sa iglom, sl.16. Korišćeni instrumenti treba da su suvi i čisti, u suprotnom utiču na tačnost dobijenih rezultata. [70]



Sl.15. Instrument za merenje viskoziteta premaza [70]



Sl.16. Instrument za merenje debljine sloja premaza [70]

Kod livenja sa ispraljivim modelima osnovni faktor koji se kontroliše je gustina suspenzije premaza u tanku za pripremu premaza. Važno je postizanje jednoobraznosti slojeva premaza, koja se prati preko težine osušenih slojeva premaza na modelima sklopljenim u "grozd" i pripremljenim za livenje. Homogena suspenzija premaza se može postići kao rezultat kontrolisane i konstantne temperature suspenzije premaza u tanku, primenom stalnog laganog mešanja tokom faze nanaošnja premaza na modele. [7,17]

Gustina livačkih premaza meri se na sobnoj temperaturi pomoću staklenog aerometra za opštu namenu. Određivanje gustine suspenzije premaza vrši se tako što se u menzuru sipa suspenzija, u nju se lagano spušta aerometar po centralnoj osi suda ne dodirujući zidove menzure. Očitavanje se vrši na donjem menisku ispitivanog premaza i ova metoda merenja gustine je primenjivana tokom istraživanja premaza u okviru ove disertacije. [16,17]

Sušenjem slojeva premaza u peći može se utvrditi procenat čvrste faze. Može se pratiti i kiselost premaza, pH vrednost suspenzije, koja ukazuje na "biološki rast", koji može biti problem, pogotovo ako se retko koriste tankovi (kade) sa materijalom premaza, tj, ako duže vreme stoji već pripremljeni premaz. Primer tanka (kade) sa pripremljenim premazom prikazan je na sl. 17. Ukoliko bi premaz u kadi duže vreme bio izložen atmosferilijama došlo bi do oksidacije pojedinih komponenata u premazu, zagađenja, promene boje, mirisa, "biološkog rasa" [17]



Sl.17. Otvorena kada sa pripremljenim premazom [17]

Neobičan miris, skupljanje premaza na uzorcima, rast zapremine uzoraka ukazuju na "biološki rast". Ispitivanje drugih svojstava, kao što je hemijski sastav, može biti korisno kod promene boje ili mirisa premaza, ili kada neki drugi pokazatelji postanu neuobičajeni. Vrednost pH je važno da se odredi (pH=7, neutralna suspenzija; pH<7, kisela suspenzija; pH>7, alkalna suspenzija) obzirom na mogućnost da metali ili legure, kao i pesak kalupa mogu pokazati kiselu ili baznu reakciju tokom livenja. Kao u hemiji,

za određivanje pH koriste se indikatori, a za merenje vrednosti pH koriste se pH-metri. [2,16,17]

Sedimentaciona stabilnost je mera stabilnosti suspenzije. Njeno ispitivanje se vrši sipanjem suspenzija potrebne gustine u kalorimetrijske cilindre do naznačene oznake i ostavljanjem da miruje 7-10 h, nakon čega se meri istaloženi vodeni sloj. Talog suspenzije nastao tokom vremena mirovanja je mera stabilnosti vodene suspenzije. Za merenja sedimentacione stabilnosti premaza razvijeni su i specijalni sedimentatori. Stabilnost brzo sušućih bezvodnih premaza određuje se u zatvorenim staklenim cilindrima u kojima mogu da ispare rastvarači za vreme taloženja. [2,16]

Određivanje taloženja čvrste komponente u premazu može se vršiti primenom graduisanog suda u vidu cilindra sa čepom, zapremine 100 ml i visine 280 mm. Uzorak premaza se razredi prema uputstvu proizvođača i sipa u sud. Cilindar se puni premazom do oznake i ostavi da miruje 24 h, a zatim se očitava dubina providnog sloja rastvora u mililitrima. Rezultat se izražava u procentima tako što je broj očitanih mililitara providnog sloja jednak taloženju u procentima. [28]

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. Ukoliko nisu poznate komponente u suspenziji, njihova tvrdoća se određuje metodom merenja mikrotvrdoće. [2,16]

2.2.1. Metode uzimanja uzoraka za ispitivanje

Metode uzimanja i pripreme uzoraka za ispitivanje vatrostalnih premaza su standardizovane. Pribor za uzimanje i pripremu uzoraka za ispitivanje mora biti izrađen od materijala koji se neće jedinčiti, niti reagovati sa premazom od koga se uzimaju uzorci, i treba lako da se koristi i čisti. Mešanje uzoraka premaza vrši se u mešalici sa širokim lopaticama koje dopiru do dna posude. Pri mešanju uzoraka treba preduzeti sve mere zaštite od požara i eksplozije za materije, u sastavu premaza, koje se lako pale ili kada postoji opasnost od eksplozije. Standard propisuje i mesto uzimanja uzoraka: u toku

proizvodnje, u pogonu, ili dok se premaz naliva u ambalažu, zatim za vreme skladištenja, uzimanje iz mase ili posude, pre ili posle isporuke i drugo. [27,28]

Pri uzimanju uzoraka iz mase tečnih premaza, masa premaza u posudama se prvo dobro promeša, ostavi da stoji 10 do 15 minuta, a zatim se uzimaju uzorci. Tečni premazi se mogu uzimati tokom proizvodnje u određenim intervalima pri punjenju posuda. Uzimanje uzoraka za ispitivanje polutečnih i suvih premaza vrši se sa raznih mesta jedinice pakovanja premaza ili u intervalima za vreme punjenja. U slučaju uskladištenja premaza ili isporuke takođe se uzimaju uzorci za ispitivanje, ali se pre uzimanja uzoraka vrši njihovo mešanje i ujednačavanje sastava. Oprema za pripremu i izradu premaza, kao i pripremu za uzimanje uzoraka tokom proizvodnje prikazana je na sl. 14.



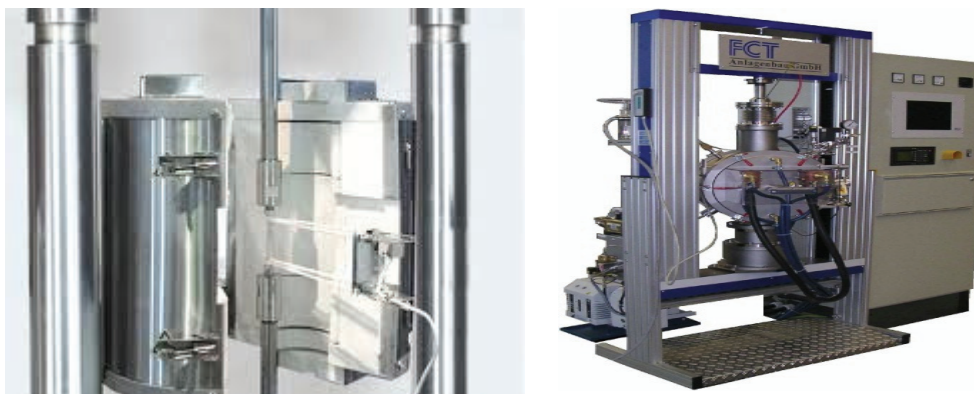
Sl.14. Oprema za pripremu premaza za ispitivanje i primenu [70]

2.2.2. Vatrostalnost

Vatrostalnost livačkih premaza je veoma značajna za njihov kvalitet, a zavisi od vrste upotrebljenog vatrostalnog punioca, pre svega njegove čistoće, kao i od uspešne korelacije sa ostalim materijalima u sastavu livačkih premaza. Pod vatrostalnošću se podrazumeva sposobnost materijala (premaza, keramičke mase, komponente) da se suprotstavi dejstvu visokih temperatura bez razaranja. Prema ISO standardu vatrostalnost se definiše temperaturom na kojoj se uzorak, standardizovanog oblika i dimenzija, deformiše tako da vrhom uzorka oblika piramide, dodirne postolje. Vatrostalnost nije

fizička već tehnička konstanta materijala. Vatrostalni materijali (oblikovani-opeke, neoblikovani- premazi, betoni, malteri) zbog svoje heterogenosti ne poseduju tačku topljenja, već interval omekšavanja. U ovom temperaturnom intervalu vatrostalni materijal omekšava i deformiše se pod dejstvom sopstvene mase. Da bi se okarakterisalo ponašanje vatrostalnih materijala u oblasti viših temperatura određuje se interval temperature omekšavanja i stepen deformacije pod dejstvom sopstvene mase uzorka. Vatrostalnost jednog materijala zavisi najpre od mineraloškog sastava, od količine tečne faze, kao i od njene viskoznosti jer to određuje mogućnost deformacije. Takođe, vatrostalnost zavisi od veličine čestica, režima zagrevanja, čistoće sirovina.

Prema predlogu nemačkog keramičara Hermana Seger-a usvojena je metoda po kojoj se definiše pojam vatrostalnosti. Metoda je uporedna i omogućava određivanje temperature određenog stepena deformacije pri zagrevanju sa referentnim uzorcima (etalonima) koji se prema autoru nazivaju "Segerove piramide". Oznaka vatrostalnosti je SK (Segerova piramida-trostrana piramida visine 30mm ili 62mm, čiji je sastav poznat i takav da do deformacije dolazi na određenoj temperaturi) i broj koji predstavlja šifru za temperaturu (primer, SK17). Za određivanje vatrostalnosti koristi se kriptonu peć, sl. 18.



Sl. 18. Peći za ispitivanje vatrostalnosti keramičkih materijala [78]

Temperature koje odgovaraju konkretnim oznakama Segerovih piramida nalaze se u aktuelnim standardima. Za temperaturu omekšavanja ili početka deformacije za vatrostalno punilo premaza usvaja se temperatura piramide koja se istovremeno savila (vrhom dodirnula nosač) kad i posmatrani uzorak punila. U slučaju da vatrostalnost uzorka punila leži između dve vrednosti Segerovih piramida, vatrostalnost se određuje interpolacijom. [82-85]

2.2.3. Hemijska analiza komponenti premaza

Pod hemijskim ispitivanjima podrazumevaju se sve analize koje se primenjuju, da bi se u livačkom premazu, dokazali prisutni sastojci, radi efikasnije pripreme premaza i njegovog pravilnog korišćenja. Poznavanje hemijskog sastava sirovine veoma je značajno, jer se na njemu zasnivaju osnovni tehnološki proračuni sastava sirovinskih mešavina za proizvodnju premaza. Nedovoljno poznavanje hemijskog sastava dovodi do grešaka u proračunu i dobijanja neželjenih svojstava premaza. Hemijski sastav premaza određuje se u onim slučajevima kada je neophodno otkriti uzrok nekog nedostatka premaza, naprimer, nezadovoljavajuće vatrostalnosti premaza, kada je neophodno odrediti štetnu primesu u sastavu koja smanjuje vatrostalnost ili u slučaju da se konstatuju neuobičajene promene na premazima (promena boje, mirisa, ljuštenje, pucanje i slično). Za određivanje sastava premaza koriste se različite metode: hemijske, mikroskopske, fizičke i druge instrumentalne metode. Sastav tečne faze suspenzije, koja se brzo suši, određuje se frakcionom destilacijom ili pirolizom. Različiti oblici celuloze koja se, u suspenzijama, koristi kao vezivo mogu se odrediti kvalitativnom i kvantitativnom hemijskom analizom. Kaolinske i bentonitske gline mogu se odrediti metodom hromatografije. [2,16, 70, 74, 82-85]

Hemijski sastav u tehnologiji keramičkih materijala određuje se konvencionalnom hemijskom analizom, kombinovanom sa različitim analitičkim metodama određivanja. Sadržaj pojedinih elemenata u ispitivanom uzorku izražava se preko sadržaja odgovarajućih oksida: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O .

Treba imati u vidu kod interpretacije rezultata da se ovi elementi, osim silicijuma, ne nalaze u obliku slobodnih oksida u silikatnoj sirovini. U praksi se mogu naći dva uzorka silikata koji imaju gotovo identičan hemijski sastav, ali sasvim različit mineraloški sastav, pa će se, prema tome, različito ponašati. Na primer, SiO_2 može biti prisutan u silikatima kao kvarc, ali i vezan u obliku silikata i alumosilikata. U prirodnim silikatima Al_2O_3 se nalazi vezan u obliku kaolinita, feldspata, montmorilonita, muskovita u zavisnosti od toga o kojoj mineralnoj sirovini je reč. Oksidi alkalnih metala Na_2O i K_2O ne nalaze se slobodni u silikatima, već u obliku alumosilikata kao što su ortoklas, albit, muskovit i dr. Oksidi zemnoalkalnih elemenata prisutni su u obliku karbonata ali i kao

silikati ili alumosilikati zemnoalkalnih elemenata. O ovim aspektima posebna pažnja biće posvećena pri diskusiji rezultata u ovoj disertaciji. [82-88]

2.2.4. Mineraloški sastav i ispitivanje karakteristika minerala

Treba istaći da hemijska analiza bez određivanja mineraloškog sastava, i pored toga što daje kvalitativne i kvantitativne podatke, samo delimično identifikuje ispitivani materijal. Za pravilnu procenu mogućnosti primene određene sirovine neophodno je odrediti i mineraloški sastav.

Instrumentalne metode ispitivanja faznog sastava i strukture keramičkih komponenata i materijala u premazima mogu se podeliti na:

- metode termijske analize zasnovane na ispitivanju promene nekog fizičkog parametra ispitivanog sistema u funkciji od temperature, a najznačajnije su: diferencijalno termijska analiza, DTA koja je zasnovana na određivanju promene temperature i termogravimetrijska analiza, TGA, koja je zasnovana na određivanju promene mase;
- metode rendgenske analize, pomoću kojih se mogu identifikovati minerali i mineraloški sastav keramičkih materijala, struktura, veličina kristala, deformacija rešetke, polimorfne transformacije i slično, a zasnovane su na dva značajna svojstva rendgenskih zraka i to: moć prodiranja kroz kristalnu rešetku i sposobnost difrakcije od strukturnih jedinica kristala; najznačajnije metode su: difraktometrijska metoda i kvalitativna rendgenska analiza;
- metode mikroskopske analize, koje su značajne kod određivanja strukture, teksture, morfologije i drugih karakteristika materijala; za analizu najčešće se koriste polarizacioni mikroskop i elektronski mikroskop. [83,84]

2.2.5. Diferencijalno termijska analiza

Diferencijalno termijska analiza, DTA se zasniva na upoređivanju termičkih svojstava ispitivnog uzorka i termički inertnog materijala. Aparat registruje razliku temperature (ΔT), između ispitivanog uzorka i referentnog materijala za vreme zagrevanja ili hlađenja konstantnom brzinom, pri istim uslovima. Pojava razlike temperature između ispitivanog i referentnog materijala uslovljena je promenom entalpije

materijala, a nastaje kao posledica odvijanja nekog procesa u njemu. Ti procesi mogu biti: reakcije dehidracije, disocijacije, fazne transformacije, oksidacije, redukcije, topljenje, isparavanje, razlaganje kristalne rešetke i slično. Ove reakcije su praćene oslobađanjem ili apsorbovanjem toplote. Endotermni efekti nastaju kao rezultat faznih transformacija, disocijacija, dehidracije, redukcije, a egzotermni efekti nastaju usled procesa kristalizacije, oksidacije ili nekih procesa razlaganja materijala. [83,84]

Kod DTA snimaju se krive zagrevanja uzoraka u funkciji vremena. Postupak merenja u toku DTA sastoji se u sledećem: 300-500 mg ispitivanog materijala u obliku finog praha i referentna supstanca se unose odvojeno u platinske posudice, koje se nalaze na krajevima vatrostalnih keramičkih držača, a zatim se skupa unose u električnu peć uređaja. U posudici sa ispitivanom komponentom se nalazi jedan termopar, a drugi je u posudici sa etalomom. Ako se u ispitivanoj supstanci pri zagrevanju odigrava promena praćenja oslobađanjem ili adsorpcijom toplote, kao posledica razlike elektromotornih sila i ova dva sprega, na krajevima diferencijalnog termopara javlja se razlika napona. Ona se preko elektronskog potenciometra prenosi na pisač i registruje. Svaka ispitivana supstanca ima svoj karakterističan termogram, odnosno diferencijalno termijsku krivu sa endotermnim i egzotermnim pikovima. Za njenu analizu koriste se metode upoređivanja sa odgovarajućim standardima koji se nalaze u katalozima DTA krivih. [83,84]

2.2.6. Rendgenska analiza

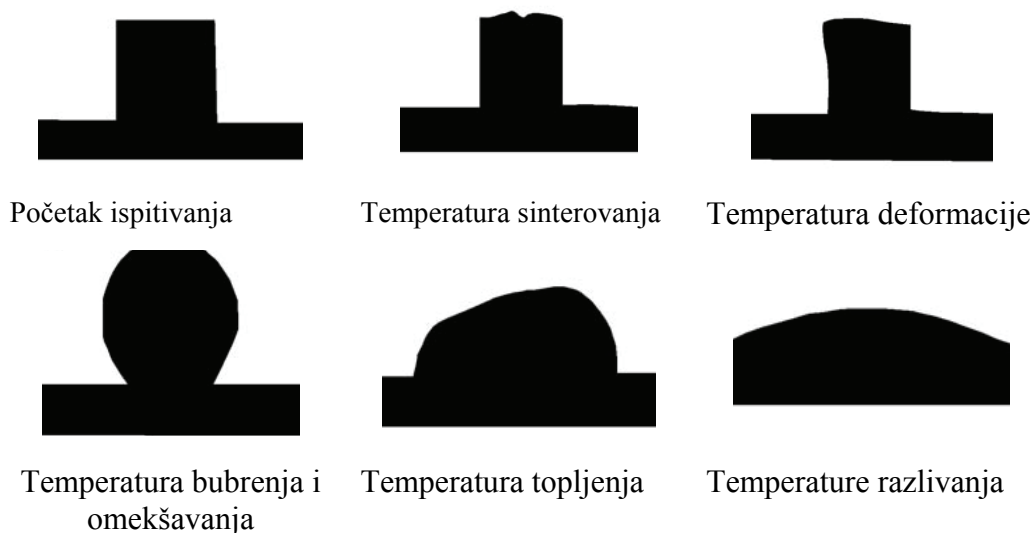
Rendgenografska analiza se zasniva na difrakciji rendgenskih zraka, odnosno njihovoj interferenciji. Primarni rendgenski zraci koji padaju na uzorak reflektuju se sa kristalnih ravni i na postavljenom filmu ostavljaju svoj trag u obliku jednog sistema linija. Sistem linija na filmu je uslovljen strukturom ispitivanog materijala i različit je za različite materijale i položaj (raspored i intenzitet) ovih linija. Minerali sa visokom simetrijom (teseralni) daju mali broj linija velikog intenziteta, dok minerali sa niskom simetrijom (monoklinični, triklinični) imaju dijagrame sa velikim brojem linija. Ako u prahu koji se ispituje ima dva ili više minerala, onda se na filmu javljaju linije tih minerala, već prema njihovom učešću u mešavini. Merenjem prečnika dobijenih krugova

- linija na filmu izračunava se ugao refleksije: $\theta = \frac{90^\circ}{\pi D}$

Pomoću dobijene vrednosti za ugao refleksije iz jednačine $n\lambda=2d \cdot \sin\theta$ izračunava se međuravansko rastojanje (d). Minerali se identifikuju na osnovu vrednosti za međuravansko rastojanje (d). [82-84]

2.2.7. Termomikroskopska analiza vatrostalnih punioca

Sirovine za proizvodnju keramičkih proizvoda, pa i premaza su manje ili više složene smeše različitih minerala, pa zbog toga nemaju određenu tačku topljenja. Prilikom zagrevanja one sinteruju i omekšavaju u širem ili užem temperaturnom intervalu, zavisno od sastava, pre nego što se sasvim istope. U cilju praćenja karakterističnih procesa koji se odigravaju prilikom zagrevanja i utvrđivanja temperatura na kojima se ovi procesi odigravaju primenjuje se ispitivanje termomikroskopom, sl.19.



Sl.19. Šema promena uzorka pri ispitivanju termomikroskopom

Termomikroskopska analiza zasniva se na ispitivanju komponenata i keramičkih materijala u procesu zagrevanja pri čemu se putem fotografije (kod starih) i slike na monitoru (kod novih uređaja) na različitim temperaturama, fiksiraju i trajno beleže promene veličine i oblika ispitivanih uzoraka. Merenjem promena dimenzija i praćenjem promena oblika uzoraka sa porastom temperature, dobijaju se važni podaci za analizu procesa koji se odigravaju u toku termičkog tretmana. Na taj način može da se odredi skupljanje i širenje uzoraka na određenim temperaturnim intervalima, temperature bubrenja, omekšavanja i topljenja, interval i kinetika sinterovanja i drugo.

2.2.8. Mikroskopska ispitivanja

Mikroskopske metode ispitivanja i proučavanja materijala omogućavaju određivanje mnogih važnih parametara vezanih za strukturu, teksturu, morfologiju i druge karakteristike materijala na osnovu kojih može da se procenjuje ponašanje materijala u uslovima primene u različitim oblastima. Mikroskopska ispitivanja dele se na optičku (svetlosnu) mikroskopiju i elektronsku mikroskopiju. Optički mikroskopi dele se na: refleksione, transmisione i polarizacione.

Za ispitivanje keramičkih materijala najčešće se koristi polarizacioni mikroskop koji radi u polarizovanoj svetlosti. Obična bela svetlost osciluje u svim pravcima upravno na pravac prostiranja. Kada se nepolarizovana svetlost propusti kroz dva komada kalcita (Nikolova prizma), koji ima kubnu kristalnu rešetku, međusobno slepljenih u određenom pravcu, svetlosni zrak koji prolazi kroz njih ima svojstvo da osciluje u jednoj tačno određenoj ravni, koja se naziva ravan polarizacije. Ovaj deo uređaja se naziva polarizator. Ako se na put polarizovane svetlosti stavi druga Nikolova prizma, tzv. analizator, tako da obe prizme budu paralelne, polarizovana svetlost prolazi i kroz drugu Nikolovu prizmu. Međutim, ako se prizme postave međusobno pod uglom od 90° , polarizovana svetlost neće moći da prolazi kroz analizator. Danas se sve više koriste polarizacioni filtri umesto Nikolovih prizmi. [82-84]

Za ispitivanje na polarizacionom mikroskopu neophodno je površinu uzorka mehanički pripremiti. Uzorci se lepe odgovarajućim smolama na staklenu ili metalnu pločicu, a zatim, prvo grubo, a onda fino bruse odgovarajućim abrazivima uz upotrebu vode ili ulja lubrikanta. Završno poliranje najčešće se vrši dijamantskim pastama, na odgovarajućim podlogama kojih ima različitih finoća. Na površini uzorka posle brušenja ne sme da se vide risevi i ogrebotine, a posle poliranja površina treba da je glatka i ogledalasto sjajna. U cilju dobijanja potpunijeg uvida u strukturu potrebno je dobiti kontrastnu sliku. Ako uzorak sadrži više mikrokonstituenata neophodno ih je na neki način učiniti različitim, što se postiže tzv. razvijanjem površine. U tu svrhu najčešće se koristi površinsko nagrizanje, koje se ostvaruje različitim metodama nagrizanja: hemijskim, elektrolitičkim ili termičkim. Ne mogu se uvek sa sigurnošću uobičajenim metodama identifikovati različiti minerali i pored toga što se danas koristi savremena

instrumentalna tehnika. Izbor optimalne metode ispitivanja zavisi od prirode samog minerala. Na osnovu toga za karakterizaciju različitih minerala koriste se metode ispitivanja kao: fizičke, hemijske, mineraloške, rendgenske i termičke uz najsavremeniju instrumentalnu tehniku.

Vatrostalni punioci mogu se analizirati i primenom elektronske mikroskopije, savremene instrumentalne metode za karakterizaciju keramičkih i drugih materijala. Ona omogućava proučavanje veoma sitnih i finih detalja u strukturi materijala. Ovim ispitivanjima može se ustanoviti identitet prisutnih faza, njihova orijentacija, nehomogenost i defekti strukture. Korišćenje elektronske mikroskopije omogućava ne samo identifikaciju materijala visoke disperznosti ispod 1 μ m, već i proučavanje procesa koji su vezani za rast kristala, kao i procesa u granicama zrna, i fenomene razaranja kristalne rešetke. Svetlosni mikroskopi imaju uvećanje do 1000 puta, dok savremeni elektronski mikroskopi dostižu uvećanje i do 1000000 puta.

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) koristi se za analizu i ispitivanje materijala, pre svega površine i tankih filmova. Metoda je bazirana na detekciji sekundarnih i povratnih elektrona, pomoću spektrometra na bazi razdvajanja energije ili na bazi razdvajanja talasne dužine. Nedostatak konvencionalnog SEM-a ispoljava se pri analizi uzoraka koji nisu elektroprovodnici, tj. kod izolatora, gde spada i keramika. Naime, sekundarni i povratni elektroni koji se detektuju i analiziraju nagomilavaju se na površini uzorka i pošto ne mogu da se odvedu dolazi do efekata koji ometaju rad uređaja, tj. ne može se postići tačnost i reproduktivnost slike i podataka. To je posledica skretanja elektronskog snopa od strane sekundarnih i povratnih elektrona, što dovodi do pomeranja slike, čineći je neoštrom. Zbog toga je neophodno da se pre analize ovakvi materijali učine elektroprovodnim. Priprema neprovodnih uzoraka, kao što su keramika, polimeri i biološki materijali, svodi se na nanošenje elektroprovodnog sloja, u debljini od oko 10 nm, metodom napanjanja metala (najčešće legura zlato i paladijum). Za provodni sloj koristi se metal visoke tačke topljenja, jer se na taj način postiže bolje prekrivanje površine. Uzorak se napanja u vakuum komorama za napanjanje. Da bi napanjanje bilo što bolje u smislu prekrivanja površine, što je naročito važno kod poroznih materijala, postolje sa uzorkom u komori za napanjanje rotira. [82-84]

2.2.9. Analiza oblika i veličine zrna vatrostalnih punila

Važna karakteristika polidisperznih keramičkih materijala je veličina čestica i njihova raspodela. Disperznost materijala direktno utiče na njihova svojstva, a takođe utiče i na odvijanje niza procesa i operacija u proizvodnji i preradi. U zavisnosti od veličine čestica i stepena samlevenosti materijala, keramičke sirovine i mase mogu se podeliti na grubozrne, sa veličinama zrna obično iznad 0,5 mm i fino-zrne, sa veličinom zrna ispod 0,1 mm. Obzirom na tu klasifikaciju, vatrostalni punioci za livačke premaze predstavljaju fino-zrne materijale. Granulometrijski sastav grubozrnih materijala u praksi se obično određuje pomoću sitovne analize (sitovna analiza po suvom i sitovna analiza po mokrom postupku). Najmanja dimenzija otvora je oko 0,1mm. Kod finodisperznih materijala raspodela veličine čestica se vrši različitim metodama: mikroskopska analiza, sitovna analiza, granulometrijska analiza taloženjem, granulometrijska analiza laserskom difrakcijom. Rezultatima analize iskazuje se veličina zrna ili brojno, preko procenata pojedinih frakcija, ili grafički, pomoću krive raspodele veličine zrna.

Kod mikroskopske metode veličina čestica se određuje ili direktno vizuelno ili snimanjem. Dobijena mikroskopska slika uzorka ne daje neposredno stvarnu veličinu zrna. Ona predstavlja samo ravan presek kroz kristalno zrno, odnosno kroz zapreminu pojedinih zrna, a sama zrna izgledaju u strukturi kao ravni koje imaju slabije ili jače izražene nepravilne granice u obliku mnogougona. Razvojem tehnike elektronskog mikroskopa i metoda za obradu snimljenih podataka znatno je uprošćen rad i povećana tačnost rezultata merenja.

Sitovna analiza za određivanje veličine čestica bazirana je na korišćenju sita sa različitim veličinom otvora koja se slože jedno iznad drugog, tako da sito sa najvećim otvorima bude na vrhu. Za analizu se odmeri 50 grama uzorka (masa m), osušenog do konstantne mase, i prosejava ručno ili mašinski. Prosejavanje je završeno ako pri ručnom prosejavanju u toku jednog minuta ili pri mašinskom sa 120 potresa u minuti kroz sito ne prođe više od 0,1 g. Po završenom prosejavanju ostatak na situ se izmeri, na osnovu čega se određuje procenat čestica koje su zaostale na situ, odnosno procenat čestica koje su veće od otvora na situ. Ovom metodom se disperznost materijala iskazuje sadržajem frakcija na kontrolnim sitima određenih dimenzija otvora. [83,87]

Granulometrijska metoda taloženjem je metoda koja se koristi za određivanje veličine čestica keramičkog punioca. Ova metoda se koristi kada su prečnici čestica manji od 0,2 mm. Granulometrijska analiza taloženjem obuhvata sve metode koje se zasnivaju na ponašanju zrnastog materijala pri padanju kroz tečni medijum. Novije metode granulometrijske analize se zasnivaju na merenju promene propustljivosti svetlosti kroz suspenziju u zavisnosti od brzine taloženja, odnosno veličine čestica. [83]

Granulometrijska analiza laserskom difrakcijom može se takođe primeniti za određivanje veličine čestica keramičkog materijala. Koristi se za opseg veličina čestica od 0,1-2000 μm . Postupak se zasniva na činjenici da je ugao difrakcije obrnuto proporcionalan veličini čestica. Za određivanje fizičkih karakteristika punila koriste se savremeni uređaji, naprimer, fleksibilni višekanalni analizator krupnoće čestica "Coulter Electronics –Coulter -Multisizer". Izgled ovog uređaja prikazan je na sl. 20.



Sl. 20. Više kanalni analizator krupnoće čestica "Coulter Electronics –Coulter - Multisizer" [96]

Na uređaju mogu da se određuju različite karakteristike punila: granulometrijski sastav, krupnoća i oblik čestica, specifična površina i drugo. Raspon krupnoće čestica koje on može registrovati kreće se od 0,4-1200 μm . Za rad sa ovim uređajem potrebno je poznavati i u memoriju računara uneti samo dva podatka polaznog uzorka i to: gornju graničnu krupnoću uzorka i gustinu uzorka. Na monitoru se, za vrlo kratko vreme, može očitati postignuti rezultat koji se direktno reprodukuju na štampač.

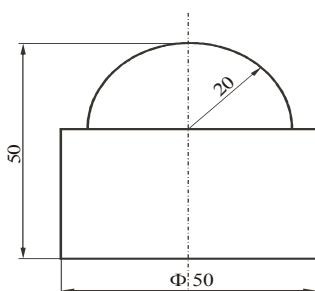
2.2.10. Metode ispitivanja suspenzija premaza

Homogenost suspenzije premaza utvrđuje se posmatranjem preparata na polarizacionom mikroskopu, u cilju utvrđivanja raspodele vatrostalnog punioca i veziva.

Preparati za mikroskopska ispitivanja suspenzije premaza pripremaju se na taj način što se suspenzija premaza nanosi na noseće mikroskopsko staklo u tanjem i debljem sloju. Debljina sloja podešava se tako što se premaz stavljen između dva noseća stakla i pomeranjem donjeg stakla reguliše se debljina i ravnomernost sloja premaza. Najčešće se koristi uvećanje 125 puta. Snimanja karakterističnih mesta obavlja se pomoću automatske kamere u mikroskopu. [16]

2.3. Tehnološka ispitivanja

Tehnološka ispitivanja podrazumevaju ispitivanja pogodnosti za nanošenje, ponašanje premaza za vreme sušenja, otpornost premaza na otiranje, određivanje sadržaja suve materije, taloženje i penetraciju. Kontrola kvaliteta premaza vrši se u skladu sa zahtevima kvaliteta i tehničkih uslova za primenu ove vrste proizvoda u livnicama, korišćenjem ispitnih tela izrađenih od peska (i polistirena, kada se vrši ispitivanje premaza za primenu u Lost foam procesu livenja). Telo za ispitivanje izrađuje se prema standardu u dvodelnom kalupu od jezgrene mešavine sa smolom, uljem, vodenim staklom ili drugim vezivima. Srednja veličina zrna upotrebljenog peska je u granicama 0,25 do 0,30 mm. Pri izradi ispitnog tela mešavina se sabija u kalupu sa tri udarca laboratorijskim aparatom za sabijanje, a zatim se podvrgava tehnološkom postupku izrade za određene vrste jezgara ili kalupa. Oblik i dimenzije tela za ispitivanje sloja premaza prikazani su na sl. 21. [27]



Sl.21. Oblik i dimenzije ispitnog tela za ispitivanje sloja premaza [27]

Na sl. 22-23. prikazani su primeri ispitivanja kvaliteta različitih vrsta premaza na ispitnim telima. [18,36]



a. ispucali slojevi
premaza



b. premaz dobro prianja



c. premaz curi i stvara
grudvice

Sl.22. Primeri ispitivanja premaza za pešćane kalupe i jezgra [18,36]



d. premaz stvara
mehuriće



e. premaz stvara
mehuriće



f. premaz dobro prianja

Sl.23. Primeri ispitivanja premaza za pešćane kalupe i jezgra [18,36]

Ispitivanje pogodnosti za nanošenje premaza vrši se sa uzorkom premaza pripremljenim i razređenim prema uputstvima proizvođača i prema standardu. [27] Premaz se potapanjem nanosi na poluloptu ispitnog tela. Pri nanošenju se prati ravnomernost slivanja premaza i stvaranje kapi, grudvi i slično.

Ispitivanje ponašanja sloja premaza za vreme sušenja vrši se tako što se ispitno telo sa nanetim slojem premaza sa vodom kao rastvaračem osuši na odgovarajućoj temperaturi, a zapaljivi premazi se zapale. Osušeni sloj premaza na ispitnom telu se ohladi na sobnu temperaturu, a zatim se vrši vizuelna kontrola- posmatra se da li je površina glatka ili je došlo do stvaranja mehurića, ispucalosti i ljuštenja. [27]

Ispitivanje otpornosti sloja premaza na otiranje vrši se na ispitnim telima nakon završenog posmatranja i ispitivanja ponašanja sloja premaza za vreme sušenja, tako što se trljanjem rukom utvrđuje da li se sloj premaza otire. [27,28]

Određivanje suve materije vrši se tako što se izmerena količina od 20g uzorka premaza osuši do stalne mase na temperaturi od 105 do 110° C. Zatim se ponovo izmeri

ostatak. Količina suve materije određuje se po obrascu: $S = (T_s / T_v) \cdot 100$, gde je: S- količina suve materije, u %; T_v - masa vlažnog uzorka, u g; T_s - masa suvog uzorka, u g. Suve materije u zapaljivim premazima mogu se, umesto sušenjem, odrediti i paljenjem. [27,28]

Za kvalitet premaza presudan uticaj ima taloženje čvrste materije u premazu, a način određivanja taloženja opisan je u poglavlju 2.2.

Određivanje penetracije premaza vrši se upotrebom epruvete za ispitivanje čvrstoće peska. Epruveta se uroni u uzorak premaza koji je razređen prema uputstvu proizvođača. Premaz se osuši na temperaturi 105 do 110° C, ili se pali, ako su u pitanju zapaljivi premazi. Ohlađena epruveta se polomi i dubina penetracije premaza izmeri u milimetrima. [27,28]

2.4. Ispitivanje tehničkih uslova primene

Ispitivanje tehničkih uslova primene premaza nabavljenih od proizvođača podrazumeva kontrolu procesa isporuke i skladištenja u skladu sa postojećim standardima, kao i načina nanošenja premaza na peščane kalupe i jezgra ili na topive i isparljive modele zavisno od izabrane metode livenja. To podrazumeva i primenu odabrane metode nanošenja –četkom, uranjanjem, prelivanjem, sprejom pri čemu je važno unapred definisati parametre: gustinu suspenzije premaza, pripremu – temperaturu suspenzije, vreme i brzinu mešanja tokom nanošenja, broj slojeva premaza u funkciji debljine premaza i zahtevane propustljivosti sloja i drugo. Pri svim operacijama – transportu, skladištenju, pripremi i primeni premaza neophodno je pridržavati se svih preporuka važećih standarda, premaze treba zaštititi od vlage, atmosferskih uticaja, zagađenja sa primesama, požara.

2.5. Ispitivanje ekonomičnosti

Ispitivanje ekonomičnosti odnosi se na pravilan izbor premaza, što će doprineti postizanju visokog kvaliteta površine odlivaka i smanjenje troškova proizvodnje. Neadekvatan izbor vrste premaza za modele, nepridržavanje unapred propisane tehnologije nanošenja premaza utiče na pojavu niza grešaka na odlivcima, kako površinskih, tako i zapreminskih: hrapavost, pucanje usled skupljanja, sinterovani pesak,

bore i risevi, poroznost i lunke, pukotine, nedolivenost. O tome će se posvetiti posebna pažnja tokom istraživanja u eksperimentalnom delu rada.

3. DOSTIGNUĆA I TENDENCIJE U OBLASTI ISPITIVANJA I PROJEKTOVANJA SASTAVA PREMAZA, METODA PRIPREME PUNIOCA I IZRADE VATROSTALNIH PREMAZA

Pri izradi vatrostalnih premaza koriste se različite metode sa ciljem da se razreši niz problema vezanih za postizanje unapred zadatog kvaliteta premaza. Pre svega neophodno je izvršiti izbor optimalnog sastava, odnosno izbor vrste i broja komponenti premaza. Priprema svih komponenata premaza vrši se na adekvatan način- optimalnom tehnologijom i odlučujuće zavisi od reološkog kvaliteta premaza, odnosno od sedimentacione stabilnosti suspenzije. Sve faze izrade premaza se precizno definišu uz pridržavanje unapred zadatih tehnoloških parametara proizvodnje premaza. Tehnološki parametri procesa livenja (vrsta kalupa i jezgara, vrsta metala ili legure, temperature livenja, vrsta i debljina sloja vatrostalnog premaza, gustina polimernog modela kod Lost foam procesa livenja, konstrukcija modela i ulivnih sistema, propustljivost peska za kalupovanje i slično) najznačajnije utiču na strukturu i svojstva odlivaka, kao što su pokazali i rezultati istraživanja više autora koji su i poslužili kao osnova za koncipiranje istraživanja u okviru ove disertacije. [2-5, 16-25, 55-57]

3.1. Priprema vatrostalnih punilaca procesima mlevenja

Za kvalitet livačkog premaza neophodno je razviti optimalne metode pripreme komponenti premaza, a pre svega pripreme vatrostalnog punioca. Nakon toga moraju se utvrditi faze izrade premaza, mešanje komponenti, skladištenje, priprema za dalja istraživanja primene ili prodaju i definisanje preciznih uputstava za korišćenje određenog tipa premaza. U literaturi nema preciznih podataka o sastavima premaza i njihovoj izradi. Kao što je već napomenuto, dosta podataka o premazima predstavlja poslovne tajne kompanija koje ih proizvode, a sa druge strane, oblast proizvodnje keramičkih premaza je još u razvoju. Za proizvodnju kvalitetnih premaza neophodni su procesi mlevenja keramičkih komponenti na zadatu granulaciju, finog usitnjavanja ostalih komponenti premaza, njihove homogenizacije i izrade premaza prema zadatom sastavu. U tom cilju

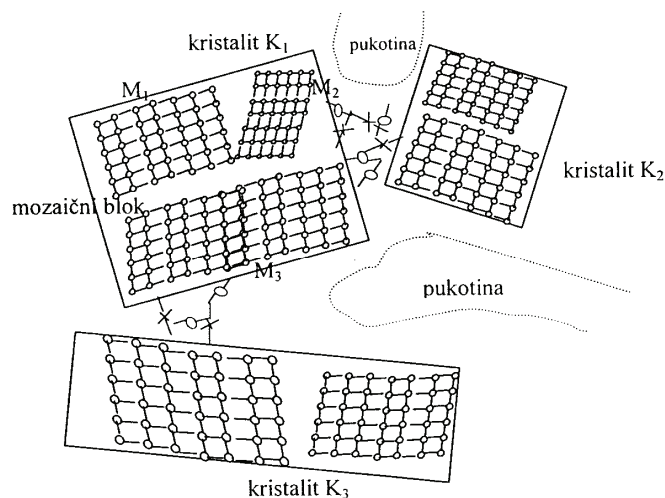
vršeno je istraživanje u okviru projekata tehnološkog razvoja, koje finansira Ministarstvo prosvete i nauke RS [60-63], kao i predhodni radovi u okviru ove disertacije. [56-59]

U operacijama pripreme mineralnih sirovina procesi mlevenje igraju značajnu ulogu kao veoma važan vid oslobađanja sraslih zrna pre procesa koncentracije. Drugi veoma važan vid finog i veoma finog mlevenja može se koristiti pre hemijske koncentracije u hidrometalurgiji, u bakteriološkoj preradi ruda i slično. Proces mlevenja i finog mlevenja su od posebne važnosti za dobijanje kvalitetnih keramičkih punila koji se koriste za sintezu savremenih materijala.

Mlevenje je rezultat stvaranja i razvoja mikropukotina unutar kristalne građe minerala. Istraživanja procesa mlevenja minerala pokazali su da se usitnjavanje zrna odvija u više faza od kojih su najznačajnije:

- u prvoj fazi mlevenja pod dejstvom udarnih sila dolazi do porasta broja defekata u strukturi minerala i kao rezultat toga nastaju novi lokalni koncentratori napona,
- u daljoj fazi procesa mlevenja pojavljuju se mikropukotine koje se šire tokom procesa,
- odvijanjem procesa mlevenja nastaju u strukturi minerala magistralne pukotine koje su odgovorne za razaranje minerala i nastajanje novih zrna. [60-64,89-104]

U praksi se široko primenjuje mehaničko mlevenje i aktiviranje materijala. Rezultat tih procesa je povećanje površinske energije zrnastom materijalu čime se omogućuju hemijske reakcije u čvrstom stanju i postizanje specifičnih performansi punila koji se koriste u sintezi novih materijala. Šematski prikaz strukture kristala nakon mlevenja po Hjutingu, sl. 24. [96] pokazuje položaj pojedinih kristala iz strukture minerala u procesu mlevenja.



Sl. 24. Realna struktura kristala koja pripada mineralnom zrnu nakon mlevenja, Hjuting [96]

Procesi finog mlevenja i mehaničke aktivacije materijala odvijaju se postepeno pri čemu se u svakom stupnju procesa menja fizički izgled materijala, struktura, količina akumulirane energije, koja se troši na rad širenja mikropukotina, a rezultat čega je deformacija zrna i stvaranje novih površina. Proizvodi procesa mehaničkog aktiviranja imaju različite energetske karakteristike, zavisno od tipa primenjenog mlina ili takozvanog mehanoaktivatora i uslova njihovog rada. [90]

Rezultati istraživanja pokazuju da dodatno mlevenje keramičkih prahova doprinosi povećanju kvaliteta punilaca za različite proizvode [91-94]. 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 Lost foam procesa livenja. To je dalo ideju da se planiraju dalja istraživanja i u okviru ove disertacije kako bi se dao doprinos kod utvrđivanja termofizičkih i drugih karakteristika vatrostalnih premaza za primenu u našim livnicama. [104-115]

Parametri procesa mlevenja i veoma finog mlevenja relevantni za kvakitet mineralnih punila 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
- atomska ili jonska rastojanja u kristalnoj rešetci. [90,91]

Specifična površina predstavlja meru kvaliteta mineralnih prahova pa zato veza ovog parametra procesa sa vremenom mlevenja u mlinu ima veliki značaj. Na promenu specifične površine materijala sačinjenog od smeše mineralnih zrna tokom vremena mlevenja utiče tip mlina sa karakterističnim režimima usitnjavanja. Takođe i na stepen promene strukture zrna minerala veliki uticaj ima način razaranja definisan tipom mlevenja sa karakterističnim režimom mlevenja. [96]

U procesu mlevenja u mlinu se troši energija na pokretanje meljućih tela, čime se postiže da je brzina porasta unutrašnje energije u materijalu veća od brzine porasta energije koja je odgovorna za rad širenja i deformacije. Sa povećanjem disperzije raste i entropija sistema. Radom mlinova, ukupna konvertovana energija dopremljena na mineralnu sirovinu, odlazi na povećanje unutrašnje energije u materijalu i rad širenja i deformacije, a takođe i na rasipanje ili disperziju energije. Ukupna slobodna energija i disperzija energije pri mehaničkom aktiviranju raste, i jednaka je ukupnoj unutrašnjoj energiji. Razliku slobodnih energija aktiviranog i polaznog stanja možemo smatrati merom aktivirajuće energije ili to predstavlja aktivnost sistema. Dodavanjem energije u mlin, povećava se specifični rad širenja i deformacije u mineralnom zrnu. Izaziva se porast specifične energije površina kao i promena unutrašnjeg stanja izraženog porastom specifične energije aktiviranja. Rad usitnjavanja sve do koloidnih granica obično se izražava kao proizvod površinske energije i promene specifične površine. [90,91,96]

Specifična površinska energija i specifična površina predstavljaju karakteristike energetskog stanja minerala. Površinska energija minerala zavisi od anizotropije kristala, tvrdoće minerala i temperature. Prema podacima [25,96] rezultati veoma finog usitnjavanja, odnosno aktiviranja, izraženi preko površinske energije i vrednostima specifične energije mogu imati udela do 10% u povećanju opšte dovedene energije sistema. Navedeni podaci potvrđuju da u procesu mehaničkog aktiviranja preovlađuje uticaj strukturnih izmena na materiji i time se podiže nivo hemijskog potencijala. Povećanje hemijskog potencijala nastaje pri formiranju defekata, a time i uvećanju napona. [62,92,93] Prema istim literatunim podacima smatra da se povećanje specifične

površine i promene svojstava minerala pri veoma finom mlevenju, odnosno mehaničkom aktiviranju, odigrava kroz stadijume: mehaničke i mehaničko-hemijske aktivacije.

U okviru procesa mehaničke aktivacije odvijaju se sledeći fenomeni u mineralima:

- povećanje površina,
- povećanje površinske aktivnosti,
- promena u strukturi rešetke:
 - a) narušena struktura rešetke,
 - b) preobrazovana struktura rešetke,
 - c) preobražaj kristalita u amorfno stanje.

U okviru procesa mehaničko-hemijske aktivacije odvijaju se sledeći fenomeni u mineralima:

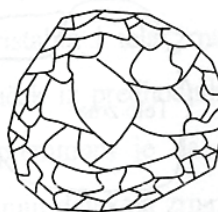
- hemijske izmene,
- obrazovanje novih hemijskih jedinjenja,
- razaranje makromolekula.

Povećanje površina odigrava se u mlinu do onog trenutka do kada meljuća tela taj proces mogu efikasno da obavljaju, što zavisi od radnih karakteristika mlina. Ukoliko se u procesu mlevenja dovodi nova količina energije nastaju i novi procesi u zrnima minerala. Tako dovedena energija se troši na povećanje energije površinske aktiviranosti, jer se defekti prvo reflektuju na površini, a zatim može inicirati promene u strukturi rešetke. Ukoliko je materijal koji se aktivira reaktivan sa sredinom u kojoj se vrši aktiviranje može doći do hemijskih izmena na materijalu, obrazovanja novih hemijskih jedinjenja, pa čak i do razaranja makromolekula. [62,66,96] Šematski prikaz izgleda mineralnog zrna pre i nakon izlaganja opterećenju u procesu mlevenja prikazan je na sl.25. Mineralno zrno se sastoji iz mnoštva manjih detalja, manjih delova zrna i kristalita (sl.25.a). Pod uticajem velikog broja dejstava mehaničke sile pri mlevenju, pri dostizanju efekta sile, dovoljne za postizanje plastične deformacije, dešava se da u čitavoj zapremini i po površini zrna nastaje veliki broj defekata, čime se postiže efekat istiskivanja volumena i promene specifične površine. Nakon većeg broja defekata izazvanih silama plastične deformacije neki kristaliti se ne vraćaju u prvobitan položaj već zauzimaju novi

deo prostora mineralnog zrna. Izgled zrna koji je nastao nakon većeg broja defekata izazvanih silama plastične deformacije prikazan je na sl.25.b.



a. kristaliti pre opterećenja



b. kristaliti nakon formiranja većeg broja defekata

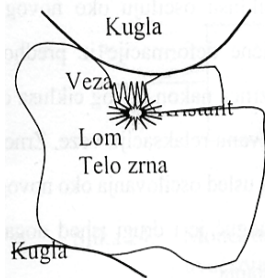
Sl.25. Izgled mineralnog zrna sa prikazanim kristalitima pre i nakon izlaganja opterećenju [96]

Tokom procesa mlevenja usled dejstva sila elastične i plastične deformacije jačina veze zrnca sa telom zrna opada i zrnca, najčešće, zauzimaju položaj u zrnju prikazan na slici 26.a. Pri tome se u mineralnom zrnju dešava efekat istiskivanja mase, povećanja broja defekata i menjanja specifične površine. Zrna sa zamrznutim plastičnim deformacijama imaju istisnutu masu i odaju efekat povećanja ukupne zapremine u poređenju sa zapreminom prvobitnih zrna. Pri karakterizaciji mehanički aktiviranih zrna zapažaju se promene na specifičnoj površini i na ukupnoj zapremini. Na slici sl.26.b. je predstavljen prvobitan oblik zrna sa prikazom pukotine sa malom površinom, a na slici 26.c. uvećana površina i istisnuta zapremina.

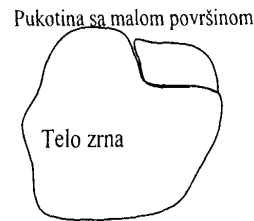
Usled uzastopnog dejstvovanja mlina periodičnim redukovanim silama po zrnima sa istisnutom masom, dolazi ponovo do promene intenziteta veze između kristalita i tela zrna. Pomenuta opterećenja mlina u zrnima sa istisnutom masom izazivaju cikluse naprežanja sa prigušenim trendom. Zbog uvećanog broja zrna u mlinu svaki naredni ciklus naprežanja u zrnju ima smanjeni intenzitet.

Kada zrno sa zamrznutom plastičnom deformacijom bude izloženo novom ciklusu naprežanja sa redukovanim opterećenjem doći će do relaksacije postojećih veza. Naime, veza u zamrznutoj plastičnoj deformaciji biva pobuđena manjim iznosima intenziteta periodičnih sila od onih koje su proizvele pomenuto stanje, te dolazi do oscilatornog

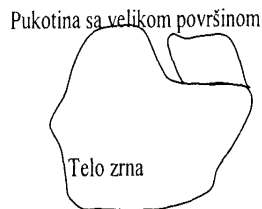
kretanja kristalita u odnosu na novo ravnotežno stanje u telu zrna. Dakle u novom ciklusu naprezanja dolazi do elastično plastične deformacije zrna sa istisnutom masom.



a. veza kristalita sa telom zrna



b. prvobitan oblik zrna



c. oblik zrna nakon pretrpljene
plastične deformacije



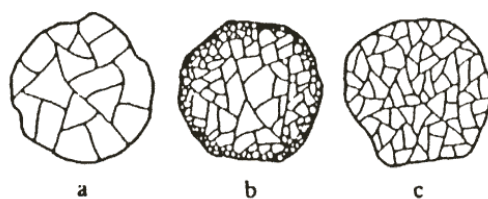
d. veze kristalita sa telom zrna
nakon procesa relaksacije

Sl.26. Efekat promene zrna tokom mehaničke aktivacije [96]

Zrnca u novom ciklusu osciluju oko novog ravnotežnog stanja koje je nastalo zamrzavanjem plastične deformacije iz prethodnog ciklusa opterećenja. Na slici 26.d. prikazan je položaj zrnca nakon novog ciklusa opterećenja sa smanjenim intenzitetom koji je izazvao takozvanu relaksaciju veze. Zrnca je u procesu relaksacije zauzelo položaj prikazan na slici 26.d. usled oscilovanja oko novog ravnotežnog stanja i nalazi se bliže telu zrna. Naravno, moguć je i drugi ishod događaja prilikom oscilovanja kristalita oko novog ravnotežnog stanja. U tom slučaju dolazi do kidanja veze i odvajanja kristalita od tela zrna. U procesu relaksacije koheziona sila tela zrna, odnosno veza kristalita i tela zrna nadvladava aktivnu silu koja teži da odvoji kristalit. Rezultat relaksacije veza je smanjenje defekata zrna sa istisnutom masom odnosno povećanje napona u zrnu što nazivamo procesom očvršćavanja. Navedene pojave karakteristične su za mineralna zrna sa krupnoćom reda veličine do 10 μm . [98-104]

Sa povećanjem broja ciklusa opterećenja, veličina čestica se smanjuje i početne pukotine nestaju. Istovremeno defekti koji nastaju kao rezultat različitih mehanizama

cikličnih naprežanja se akumuliraju na površini. Osim deformacionih procesa i oslobađanja toplote, tokom intenzivnog visokoenergetskog mehanoaktiviranja, dolazi i do hemijskih reakcija i faznih transformacija. U zavisnosti od disperznosti kristalne strukture, načina dobijanja itd., menjaju se i karakteristike procesa aktivacije koji uslovljavaju i nejednaku otpornost realnih disperznih materijala prema aktivaciji. U pokušaju da se objasne teorijske razlike u prenosu energije kod visokoenergetskih konvencionalnih, vibracionih i planetarnih mehanoaktivatora predložen je model prikazan na slici 27. [96]



- a. pre izlaganja naprežanju;
 b. izložena kombinovanom naprežanju- smicanje i pritisak;
 c. izložena naprežanju putem udara

Sl. 27. Idealna struktura realnih čestica materijala [96]

Po ovom modelu defekti su uniformno raspoređeni po čitavoj zapremini, ako se čestice materijala tokom sudara i kombinovanim delovanjem smicanja i pritiska, kod strukturnih defekata, nalaze na površini i u slojevima blizu površine. 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. Značajnije razlike između konvencionalnih, vibracionih i planetarnih mehanoaktivatora postoje u prostornim uslovima naprežanja. Tako kod visokoenergetskih vibracionih i planetarnih mehanoaktivatora, energija koja se konvertuje u mehaničku energiju se prenosi na svaku česticu koja se mehanoaktivira. Kratka vremena zadržavanja kod vibracionih i planetarnih mehanoaktivatora, prouzrokuju efikasan i uniforman prenos energije i uniformno mehanoaktiviranje čestica materijala. Dobijanje praškastog materijala jedino je moguće u mlinovima koji imaju različite konstrukcijske karakteristike prilagođene vrsti materijala koji se usitnjava i procesu koji se želi ostvariti. U tabeli 6. sistematizovani su neki od procesa koji se odvijaju tokom mlevenja i to:


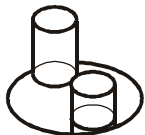
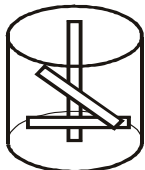
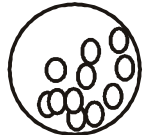
intenzivno kinetičko mlevenje (IKM), mehaničko legiranje (ML), reaktivno mlevenje (RM) i prikazane su moguće smernice za primenu kod raznih oksida minerala, kao i za metalne prahove [96]

Tabela 6. Tehnologije i dobijeni produkti u procsima: intenzivno kinetičkog mlevenja (IKM), mehaničkog legiranja (ML), reaktivnog mlevenja (RM) [96]

Intenzivno-kinetičko mlevenje (IKM)	Mehaničko legiranje (ML)	Reaktivno mlevenje (RM)
-razvijanje površine, -menjanje oblika, -promena veličine zrna i njegove geometrije	-pseudo legiranje	-hemijske reakcije
-deformacija zrnastih prahova u ljuspasti oblik	-nanokristalne materije	-kontaktne materijali
-oblaganje zrna	-amorfn materijali	-nanokristalne materije
-Materijali mikrometarske krupnoće sa nanokristalnim strukturama	-oksidnodisperzna koncentracija legiranjem (ODKL)	-mehanohemija
-Visokodisperzni fazni materijali	-fero i -bazni oksidni -magnetični materijali	-sinteza u čvrstom stanju
-meki magneti	-noseći materijali smešteni u čvrstim sredstvima za podmazivanje	-hidridi - dehidridi
-smanjivanje krupnoće zrna (za emajliranje)	-keranički materijali -kompoziti	-aktivacija za katalizu (katalizatori)

Jedan od načina karakterizacije prahova je granulometrijska analiza. Prahovi koji imaju isti granulometrijski sastav ne moraju imati isti broj defekata u svojoj strukturi koja je sačinjena iz kristalita kao sastavnih jedinica. Kada kristalit na nano nivou primi određenu količinu mehaničke energije on biva podvrgnut termodinamičkim promenama, a jedina promena koja ostaje makroskopski zabeležena jeste promena zapremine mikrokristala i ova promena nastala usled mehaničkog aktiviranja predstavlja stepen aktiviranosti minerala, a veoma zavisi od tipa mlina u kome se mlevenje odvija. Uređaji za mlevenje mogu biti različitog tipa, a najčešće se koriste: horizontalni atritor, planetarni mlin, vertikalni atritor, mlin sa kuglama i drugi. U tabeli 7. su prikazane opšte karakteristike mlinova za mlevenje minerala. [96]

Tabela 7. Karakteristike mlinova [96]

Tip mlina	Osnovne karakteristike	Grafički prikaz
Horizontalni atritor	-maksimalni prečnik, (m): 0,9 -maksimalna zapremina, (dm ³): 900 -maksimalna relativna brzina (m/s): 14	
Planetarni mlin	-maksimalni prečnik, (m): 0,2 -maksimalna zapremina, (dm ³): 8 -maksimalna relativna brzina (m/s): 5	
Vertikalni atritor	-maksimalni prečnik, (m): 1 -maksimalna zapremina, (dm ³): 1000 -maksimalna relativna brzina (m/s): 4,5-5,1	
Cilindrični mlin sa kuglama	-maksimalni prečnik, (m): 3 -maksimalna zapremina, (dm ³): 20000 -maks. relativna brzina (m/s): 0 < x < 5 do 5	

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 mlevenja i mehaničkog aktiviranja,
- temperatura (samo za procese ultra finog mlevenja),
- tip mlina (neki mlinovi imaju bolje organizovan prilaz zrnima i time efikasnije dejstvo na smešu mineralnih zrna) i
- katalizator (aditivi u procesu mlevenja).

Zakoni brzina u sebi moraju sadržati eksperimentalno određenu masenu zavisnost odnosno zavisnost zapreminske nasipne mase. Da bi zrna mogla primiti kinetičku energiju meljućih tela i susednih zrna ona se moraju sresti sa meljućim telima i drugim zrnima. Za hemijske reakcije važi, da što je veća koncentracija reaktanata jedinke se češće sreću i dolazi do veće brzine hemijske reakcije. Ovaj princip može biti primenjen i na mehaničku reakciju smeše mineralnih zrna i meljućih tela u mlinu. Zakon brzine

mehaničke reakcije određuje se eksperimentalno za mlin i sirovinu. Nakon toga se određuje mehanizam mehaničke reakcije. Nekad mehanizam može biti vrlo jednostavan, ali ponekad se zakon brzine mehaničke reakcije može objasniti samo složenim nizom koraka. [61-63]

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 meljućih tela. [90]

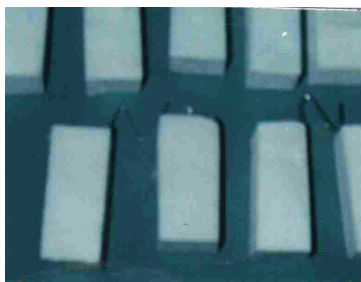
Tip mlina bitno utiče na proces, pa time i kinetiku procesa mehaničkog aktiviranja. Komparativna prednost različitih tipova mlinova ogleda se u veličini, masi, specifičnom ubrzanju i kvalitetu organizovanog prilaza meljućih tela zrnima. Karakteristike mlinova imaju dominantan uticaj na efikasnost i kvalitet procesa mehaničkog aktiviranja. [96]

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. Katalizator sa hemijskog stanovišta povećava brzinu hemijske reakcije a da se pri tome sam ne troši. On ne utiče na položaj ravnoteže reakcije, već povećava brzinu kojom se ravnoteža postiže. Katalizator radi tako da omogućuje jedan alternativni put reakciji s nižom energijom aktivacije. Heterogeni katalizator je aktivan na bazi procesa koji se zbivaju na njegovoj površini. Prvi korak u uticaju katalizatora na proces mehaničkog aktiviranja je adsorpcija reagensa na površinu. Adsorpcija je pri mehaničkom aktiviranju u mehaničkoj reakciji definisana oblaganjem reagensa na površini mineralnog zrna i često se dešava prilikom loma jedinki, a reagens se vezuje za površinu. Predpostavlja se da je mehanizam dejstva katalizatora u mehaničkoj reakciji smeše mineralnih zrna i meljućih tela takav da vrši uticaj na viskozitet, a time smanjuje potrebnu energiju. [94]

3.2. Uticaj metoda pripreme komponenti iz sastava premaza, izrada i aplikacija premaza

Tehnologija pripreme premaza je veoma značajna za postizanje kvaliteta, kako samih premaza, tako i odlivaka dobijenih njihovom primenom. Ona zavisi od sastava premaza,

faza pripreme pojedinih komponenti premaza i postupka izrade. U početnim istraživanjima najpre su urađene laboratorijske probe, sl.28. [48]



a. modeli bez premaza



b. potapanje modela u suspenziju premaza



c. ceđenje viška premaza



d. poravnavanje slojeva



e. sušenje premaza

Sl.28. Laboratorijske probe izrade premaza za polimerne modele na bazi cirkona i hromita [48]

Na osnovu ovih početnih rezultata istraživanja, vršena su šira istraživanja primenom različitih tipova punioca, a nakon toga premazi su primenjivani u procesima livenja u pešćane kalupe i po Lost foam metodi u poluindustrijskim uslovima ispitivanja. Priprema livačkih premaza vrši se shodno njihovom tipu, do vrednosti gustine koja je utvrđena za određeni tip procesa livenja. Postupak pripreme premaza i gustina suspenzije premaza određuju debljinu osušenog sloja premaza na površini kalupa ili jezgra, odnosno polimernog modela. Neophodno je ispitati niz uticajnih faktora da bi se izabrala odgovarajuća debljina osušenog sloja premaza. [105-110]

Za veće temperature livenja i veći metalostatički pritisak metala koriste se deblji slojevi premaza. Pri tome treba imati u vidu da propustljivost za gasove bude na odgovarajućem nivou, jer za prekomernu debljinu sloja premaza mogu se pojaviti defekti na odlivcima tipa poroznosti, što je često prisutno kod Lost foam procesa livenja. [59, 88,111-115]

3.3. Primena vatrostalnih premaza u Lost foam procesu livenja

Kod Lost foam procesa livenja u cilju povećanja produktivnosti proizvodnje u fazi sklapanja modela vrši se postavljanje većeg broja modela na centralni sprovodnik i izrada tkz. "grozda", sl.29.



Sl.29. Modeli sklopljeni u "grozd" (vidi se linija spajanja modela sa centralnim sprovodnikom i ulivnicima) [48]

Postupak sklapanja većeg broja modela u "grozd" omogućava livenje većeg broja komada, odlivaka u isto vreme, tj. u većoj seriji. Sklopljeni "grozd" se zatim potapa u tank sa suspenzijom premaza, a nakon toga se suši, sl. 30-31.

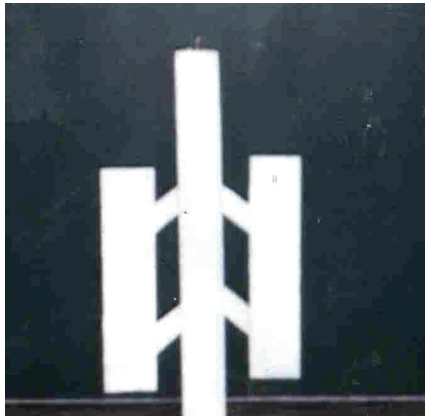


Sl.30. Nanošenje vatrostalnog premaza na "grozd" potapanjem u tank sa suspenzijom premaza [12]

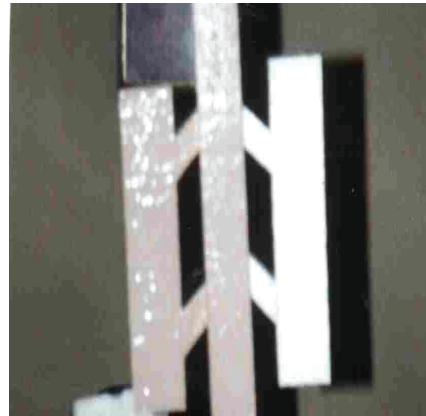


Sl.31. Sušenje nanetih slojeva premaza na vazduhu 24h [12]

Za sva istraživanja u okviru ove disertacije, planiranje izrade vatrostalnih premaza na bazi različitih punila vršeno je na osnovu dostupnih podataka iz literature koji su služili kao orijentacija za planiranje sastava premaza. Kao što je već napomenuto, u dostupnoj literaturi nema egzaktnih podataka o sastavima premaza. Navode se podaci o vrsti punila i rastvarača, dok se podaci o primenjenim aditivima ne navode. Kao orijentacija za istraživanja poslužili su rezultati istraživanja na projektima u ovoj oblasti. [116] Za konačno planiranje eksperimenata dobijanja vatrostalnih premaza poslužili su početni radovi u vezi sa probnim livenjima različitih vrsta legura (legure aluminijuma, čelik, legure bakra) sa polimernim modelima različitih oblika (ploča, stepenasta proba, modeli složene konstrukcije), i rezultati istraživanja strukture i svojstava dobijenih odlivaka koji su poslužili za ocenu efikasnosti dobijenih premaza. [59, 107-110] Na osnovu rezultata početnih istraživanja, (sl. 32. prikazuje početna istraživanja cirkonskog premaza sa lošim prijanjanjem na površinu modela), planirane su serije za nova istraživanja, sa izmenjenim sastavima premaza, u cilju postizanja boljih svojstava premaza, a pre svega bolje stabilnosti suspenzija premaza i boljeg prijanjanja na površinu "grozda".[117]



a. pripremljen "grozd" za nanošenje premaza



b. dva sastava premaza na bazi cirkona – ispitivanje prijanjanja na površinu modela

Sl. 32. Izgled "grozda" pre i nakon nanošenja premaza na bazi cirkona [59]

Izrada kalupa za livenje po Lost foam procesu vrši se sa nevezanim peskom, što predstavlja prednost procesa obzirom da se ne koriste veziva kao kod kaluparskih mešavina, tako da nije potrebna ni regeneracija peska za sledeću primenu (pesak se samo hladi nakon livenja i može se vratiti u sledeći proces kalupovanja). Obloženi i osušeni "grozdovi" za livenje po Lost foam procesu postavljaju se u kalupnice i zasipaju sa nevezanim peskom, sl. 33-34.

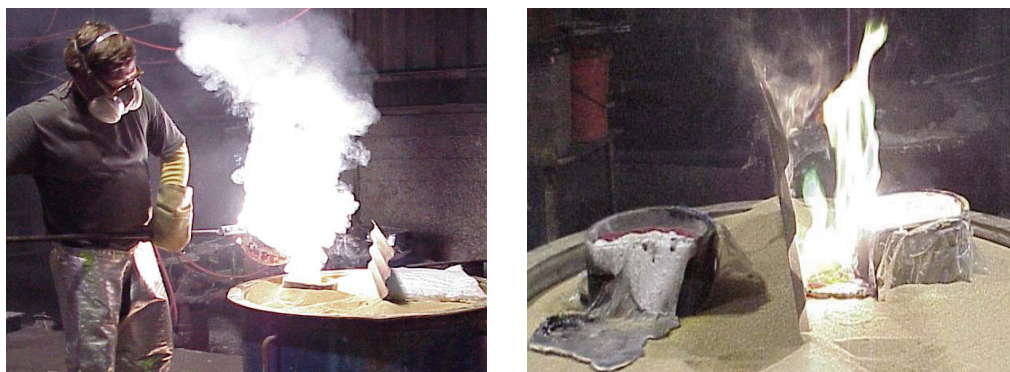


Sl.33. Postavljanje "grozda" u kalupnicu [12]



Sl.34. Zasipanje postavljenog "grozda" nevezanim peskom [12]

Na sl.35. prikazana je faza procesa livenja po Lost foam metodi. Rezultati ispitivanja strukture i svojstava dobijenih odlivaka poslužili su za analizu i određivanje funkcionalne zavisnosti strukture i svojstava od primenjene tehnologije, zapravo ocenjivan je uticaj kritičnih procesnih parametara Lost foam procesa livenja na kvalitet odlivaka, a pre svega uticaj vrste premaza i debljine osušenog sloja premaza na modelu. [117-119]



Sl.35. Faza livenja u Lost foam procesu [12]

Modelima od polimera manje gustine (naprimer, ekspanzirani polistiren gustine ispod 20kg/m^3 , koji je najčešće korišćen u istraživanjima u okviru ove doktorske disertacije) nije svojstvena krutost, pa je distorzija pri punjenju i sabijanju peska tokom izrade kalupa bila uobičajena pojava. U cilju smanjenja distorzije modela najčešće je vršena promena konstrukcije "grozda", pri čemu je korišćen manji broj modela i vršena je promena visine centralnog sprovodnika. Takođe, pokazalo se da deblji sloj premaza, oko

0,7 mm, povećava čvrstoću modela, daje krutost "grozdu" i doprinosi smanjenju distorzije "grozda". Promena konstrukcije "grozda" sa osam modela oblika ploče postavljenih na centralni sprovodnik, sa kojim je dolazilo do čestih urušavanja kalupa pri livenju, na "grozd" [19] na četiri modela, sl.36. pokazalo je bolje rezultate- nije bilo urušavanja kalupa pri livenju i bilo je moguće smanjiti debljinu sloja premaza na 0,5 mm što je uticalo na prisustvo manje defekata u strukturi. [48,117-119]



Sl. 36. Izgled "grozda" sa četiri i osam modela postavljenih na centralni sprovodnik [48]

Da bi se omogućilo dobijanje odlivaka visokog kvaliteta posebna pažnja se poklanja zahtevu da debljina sloja vatrostalnog premaza bude na svim delovima modela ujednačena. Osim što premaz mora dobro da prijanja za površinu modela, on, takođe, mora lako da se skida sa površine odlivka nakon istresanja iz kalupa. To se postiže pogodnim izborom sastava vatrostalnog premaza, odnosno izborom različitih aditiva u sastavu premaza. [120-122]

Svi premazi za isparljive modele imaju tiksotropne karakteristike, sl. 8. Zahtevaju pažljivu kontrolu i pravilnu upotrebu. Tiksotropija je sposobnost koloidnih rastvora i visokodisperznih suspenzija, koje su u početku tečne, da se vremenom zgušnjavaju pri konstantnoj temperaturi i da se mogu ponovo razrediti pri mehaničkom dejstvu (mešanjem, vibriranjem) ili pri zagrevanju. Pojava tiksotropije se objašnjava time što se u koloidnom rastvoru ili suspenziji stvaraju elementi strukture koji se lako ruše. Mehaničko rušenje tiksotropne strukture i njeno ponovno stvaranje može se ponoviti više puta bez promene svojstava disperznog sistema. Pri korišćenju premaza, neophodno je stalno lagano mešanje da bi se dobila homogena suspenzija, koja nakon nanošenja omogućava

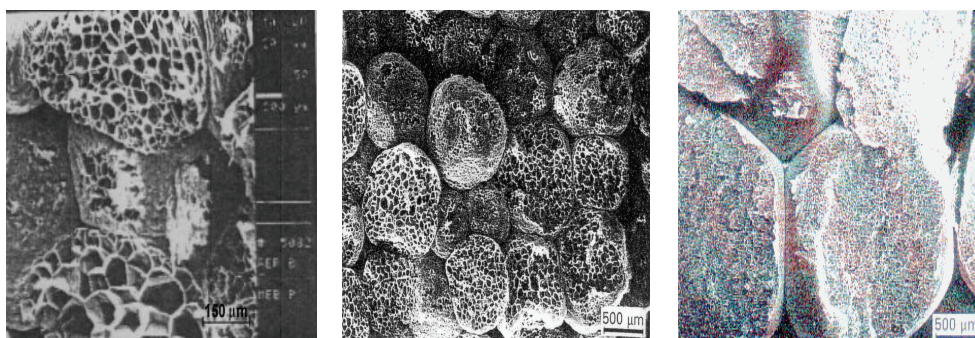
postizanje ravnomernog i ujednačenog sloja na površini modela. Tiksotropija prouzrokuje smanjenje viskoznosti premaza za vreme mešanja. Međutim, ako se mešanje prekine, viskoznost lagano raste. Prema tome, da bi se ostvarila potrebna viskoznost vrši se lagano ravnomerno mešanje suspenzije svo vreme kada se vrši oblaganje modela, sl. 7. To je omogućilo postizanje ravnomernih vlažnih slojeva premaza u toku istraživanja u okviru ovog rada, a samim tim i dobijeni su i ravnomerno osušeni slojevi premaza na modelu. Najbolji rezultati postižu se ako se, pored mešanja suspenzije za vreme nanošenja na peščane kalupe i jezgra ili modele, postigne i održava određena temperatura suspenzije, (najčešće sobne temperature), koja treba da bude stalno kontrolisana.

Naneti slojevi premaza moraju se potpuno osušiti. Preporučuje se sušenje u peći na temperaturama nižim od 71°C, na kojoj dolazi do razlaganja polistirena. Sušenje složenih "grozdova" na vazduhu, do 24 časa, nije preporučljivo zbog mogućnosti da se unutrašnje površine "grozdova" ne osuše potpuno. Zaostala vlaga u ovim delovima reaguje sa tečnim metalom kada dođe u kontakt sa modelom. [46]

Kod Lost foam procesa, težina osušenih slojeva premaza može da se izračuna iz razlike merenja "grozda" pre nanošenja premaza i posle sušenja premaza. Merenje je važno kako bi se konstatovalo da i vertikalna i horizontalna površina modela imaju film jednake debljine. Poznavanjem stvarne debljine filma može da se izvede korekcija količine premaza, koja se zahteva pri proizvodnji kvalitetnih odlivaka uz najniži trošak proizvodnje. Gustina premaza, prema literaturnim podacima, zavisi od sastava i namene premaza, a obično se kreće između 1,2-1,8 kg/m³. [16] Tokom višegodišnjih istraživanja Lost foam procesa livenja definisani su optimalni paramteri procesa pripreme suspenzija premaza, oblaganja polimernih modela i sušenja premaza, koji će biti prikazani u eksperimentalnom delu ovog rada. [7]

3.3.1. Uticaj površine polimernog modela na kvalitet slojeva vatrostalnog premaza

Prijanjanje vatrostalnog premaza za polimerni model zavisi prvenstveno od sastava premaza, ali i od stanja površine polimernog modela, sl. 37.



a.ekspandirani stiren

b. zrna polistirena

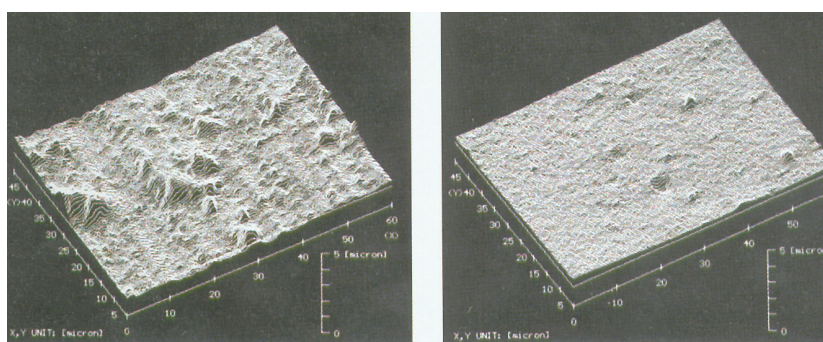
c. polimetil-metakrilat

Sl.37. Čelijasta strukutra polimernog modela za primenu u Lost foam procesu livenja [12]

Površina polimernog modela je zrnasta, pošto je struktura polimera nastala ekspanzijom pojedinih kristalića stirena, koji se pod uticajem temperature i pentana, sredstva za ekspanziju pene, šire i ispunjavaju zapreminu kalupa za izradu modela. Po prestanku zagrevanja, polimer prestaje sa ekspanzijom, hladi se i očvršćava, tj. zrna se stapaju.

Nedovoljno stapanje čini model slabim i osetljivim na oštećenja pri rukovanju, a zrna se lako izbijaju sa prelomljene površine. Rezultat nedovoljnog stapanja zrna je gruba površina odlivaka, koja nastaje zbog zadržavanja viška vatrostalnog premaza u pukotinama između zrna. Kada dođe do prevelikog stapanja zrna, modeli su ekstremno savitljivi i često imaju naboranu površinu, koja se direktno prenosi na površinu odlivka.

U pojedinim zonama modela pri neadekvatnom hlađenju može da dođe do naknadne ekspanzije zrna. Pri tome pentan zaostaje unutar zrna i izaziva njihovo širenje, a na površini modela se uočavaju neravnine zbog pojave "mehura" što otežava dobro prijanjanje vatrostalnog premaza za model (sl. 38.). Naknadna ekspanzija ne utiče samo na dimenzije modela od pene, već ima bitan uticaj i na lepljenje modela za vreme operacije sklapanja modela u "grozdove". Ovaj defekt se suzbija produžavanjem vremena hlađenja mlazom vode u dotičnoj zoni. [12, 43]



a. defektni modeli

b. premaz dobro prijanja na model

Sl. 38. Izgled površina obloženih modela vatrostalnim premazom u slučaju defektnih modela i u slučaju ispravih modela kod koga premaz dobro prijanja za površinu modela [12]

Isparljivi modeli imaju svojstvo da se vremenom skupljaju, što utiče na dimenzionalnu tačnost odlivaka. Smanjenje skupljanja modela može se postići smanjenjem sredstva za obrazovanje pene, povećanjem gustine i veličine modela i dužim vremenom "starenja" polimera tokom izrade modela. Preporučuje se da se sklapanje modela u "grozdove" i nanošenje premaza na njih vrši nakon odležavanja modela, najmanje sedam dana, jer su rezultati istraživanja pokazali da polimerni modeli stabilizuju dimenzije nakon tog vremena. [12, 13,14]

4. EKSPERIMENTALNA PROCEDURA

Predmet ove doktorske disertacije je dobijanje vatrostalnih premaza novog dizajna, na bazi različitih keramičkih punioca: talka, korunda, kordijerita, mulita, hromita, liskuna, cirkona sa poboljšanim svojstvima. Promena svojstava postignuta je variranjem sastava premaza primenom različitih aditiva i rastvarača sa ciljem da se primene u procesima livenja u pešćane kalupe i po metodi Lost foam. Variranjem sastava novih premaza i poređenjem sa komercijalnim vrstama premaza koji se primenjuju u praksi livnica za pešćane kalupe i jezgra istraživana je zavisnost sastava, strukture i reoloških svojstava suspenzije (veličina i oblik čestica punioca, vrsta i količina aditiva u sastavu, vreme i brzina mešanja suspenzije, temperatura i drugo). Istraživanja su pokazala da relativno male promene u sastavu i načinu pripreme komponenti premaza, kao i proces izrade premaza mogu da utiču i da bitno menjaju svojstva premaza i njihovu konačnu primenu. Praktičan cilj je istraživanje i dobijanje novog, ekonomičnog tipa vatrostalnog premaza, njegova primena u livarstvu i razvoj nove metode livenja (Lost foam proces) za primenu u našim livnicama.

U cilju planskog i kontrolisanog odvijanja istraživanja sastavljen je detaljan eksperimentalni dizajn predviđenih ispitivanja. U radu je kombinovana teorijska analiza svojstava materijala, tradicionalne i savremene metode za ispitivanje strukture i svojstava, kako premaza, tako i dobijenih odlivaka u funkciji kritičnih procesnih parametara primenjenih tehnologija livenja u pešćane kalupe i po metodi Lost foam procesa.

Za ispitivanje primene premaza u procesima livenja izabrana je legura na bazi aluminijuma (AlSi10Mg), sivi liv i nisko legirani čelični liv. Legura aluminijuma poseduje dobra livačka svojstva, dobro se obrađuje i zavaruje, koroziono je postojana u termički obrađenom stanju. Legura se masovno primenjuje za izradu odlivaka složene konstrukcije namenjenih livenjem u pešćane i metalne kalupe, a u novije vreme, u poznatim svetskim livnicama, intenzivno se koristi za primenu u Lost foam procesu. Niskolegirani čelični liv i sivi liv imaju visoke temperature livenja (iznad 1350°C) i korišćeni su u cilju ocene mogućnosti primene dobijenih premaza na bazi cirkona, mulita i hromita. Hemijski sastav legura za livenje ispitan je na kvantometru tipa ARL 31000, švajcarske proizvodnje. Pored karakterizacije ispitivane legure, izvršena je i karakterizacija upotrebljenih sirovina, sa stanovišta hemijskog sastava, strukture, sastava, oblika i dimenzija materijala korišćenih za

izradu modela i za izradu kalupa. U tabeli 8. prikazani su parametri procesa izrade vatrostalnih premaza primenjeni tokom eksperimentalnih istraživanja.

Tabela 8. Konstantni parametri procesa u pojedinim serijama istraživanja

<ul style="list-style-type: none"> • Ispitivana legura: - kod odlivaka silumina, AlSi10Mg, temperatura livenja: 740 °C - kod odlivaka gvožđa i čelika, temperatura livenja: 1150-1450 °C
<ul style="list-style-type: none"> • Materijal za izradu isparljivih modela za LF proces: -ekspandirani polistiren, gustina modela ρ_m (kg/m³): 20; 25; • Materijal za izradu modela za peščane kalupe: -drvo • Oblik i dimenzije drvenih i polistirenskih modela: -ploča dimenzija (200x50x20)mm; -stepenasta proba sa različitim debljinama zida (mm): 10; 20; 30; 40; 50 (da se analizira uticaj debljine zida na strukturu i svojstva odlivaka); -polimerni modeli složene konstrukcije (dobijeni od Fiat-Torino, Italija) -za livenje u pesku korišćeni su drveni modeli istih dimenzija kao i polimerni modeli -način sklapanja u "grozd": četiri modela oblika ploče i dva modela oblika stepenaste probe postavljeni na centralni sprovodnik -ulivni sistem: centralni sprovodnik (400x40x40) mm sa šupljinom $\phi=30$mm i ulivnici (20x20x10) mm
<ul style="list-style-type: none"> • Pesak za kalupovanje i kalupnice: -za livenje u pesku: kaluparska mešavina sa kvarcnim pesakom, veličina zrna peska (mm): 0,17; dodaci: 3% bentonita, 0,3% dekstrina -za Lost foam metodu: suv kvarcni pesak, veličina zrna peska (mm): 0,17; 0,26; 0,34 -kalupnice od čeličnog lima debljine 2mm za Lost foam process, dimenzija (mm): Ø500x800; Ø1200x800 -kalupnice za livenje u pesku dimenzija (mm): 500x350x100.

Eksperimentalno je predviđeno ispitivanje sedam vrsta vatrostalnih premaza na bazi: talka, korunda, kordijerita, mulita, hromita, liskuna, cirkona. Sastav ovih premaza variran je dodavanjem različitih vrsta aditiva i izmenom rastvarača- voda i alkohol. Za ispitivanje svojstava premaza i sagledavanje promena i procesa koji se odigravaju na granici premaz-kalup, premaz – isparljiv model korišćene su sledeće metode:

- fizička svojstva vatrostalnih premaza određivana su u skladu sa postojećim standardima na uzorcima pripremljenim u industrijskim uslovima,
- identifikacija faznog sastava polaznih komponenata i premaza izvršena je pomoću XRD metode i DTA,

- ispitivanje strukture i svojstava dobijenih odlivaka po metodi Lost foam i livenjem u pesku, (analiza strukture vršena metodama optičke mikroskopije, mehaničkih svojstava čvrstoće na istezanje i tvrdoće vršena klasičnim standardnim destruktivnim metodama ispitivanja, ispitivanje kvaliteta odlivaka primenom nedestruktivnih metoda- radiografije) što je poslužilo kao polazna osnova za ocenu efikasnosti dobijenih premaza, prognozu njihove strukture i svojstava, optimizaciju procesa izrade,
- Pri izradi premaza, njihovoj primeni na peščane kalupe i jezgra, polimerne modele, tokom procesa livenja u pesku i po metodi Lost foam primenjena su vizuelna ispitivanja svih parametara vezanih za kvalitet primenjenih premaza, kvalitet površine dobijenih odlivaka; praćeni su svi relevantni parametri procesa izrade premaza i njihove primene.

Program eksperimentalnog istraživanja obuhvata četiri glavne faze :

1. Projektovanje sastava i svojstava vatrostalnih premaza na bazi talka, korunda, kordijerita, mulita, hromita, liskuna, cirkona za primenu u livarstvu;
2. Variranje sastava i svojstava vatrostalnih premaza primenom hemijskih aditiva i različitih rastvarača;
3. Analiza i variranje postupaka pripreme premaza u cilju postizanja zahtevane reologije primene, i primena na peščane kalupe i jezgra, polimerne modele u procesima livenja jednostavnih odlivaka obojenih metala, sivog liva i čelika;
4. Intergrisanje rezultata eksperimentalnih istraživanja i kritička ocena u cilju izbora vatrostalnih premaza sa najpovoljnijim svojstvima, definisanje uticaja vatrostalnih premaza na strukturu i svojstva dobijenih odlivaka livenih u pesku, a posebno livenih po novoj metodi livenja- Lost foam procesu.

Istraživanja u prve tri faze obuhvatili su određivanje fizičkih, termičkih i termomehaničkih svojstava vatrostalnih premaza; utvrđivanje korelacije između pojedinih svojstava vatrostalnih premaza i kritičnih parametara primenjenih metoda livenja; analiza zavisnosti i poređenje sa rezultatima ispitivanja drugih autora u ovoj oblasti, a posebno rezultata postignutih u razvoju Lost foam procesa.

Eksperimentalna ispitivanja izvršena su u laboratorijama Instituta za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina u Beogradu, Institutu za ispitivanje materijala SR

Srbije, Beograd, Livnici HK "Petar Drapšina", Mladenovac, Institutu za vatrostralne materijale "Magnohrom" Kraljevo, Livnici "HNBG" Beograd, laboratorijama Fabrike vatrostralnih materijala "Šamot" u Aranđelovcu, na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu i Instiutu tehničkih nauka –SANU.

Izvršena su i sveobuhvatna iztraživanja relevantnih faktora kvaliteta vatrostralnih premaza - vrsta, veličina i oblik čestica punioca; sastav komponenti premaza; debljina osušenog sloja premaza na pešćanim kalupima, jezgrima i polimernim modelima. Njihov izbor vršen je u skladu sa ostalim parametrima procesa livenja: vrsta legure, temperatura i brzina livenja, propustljivost kalupa izrađenih od kvarcnog peska određene finoće zrna, konstrukcija odlivaka i ulivnih sistema, vrsta polimernih materijala za izradu modela. Navedeni parametri procesa livenja su kritični za dobijanje zahtevane strukture i svojstava odlivaka. Tokom eksperimenta vršena je kontrola svih kritičnih procesnih parametara i analiza njihovog uticaja na formiranu strukturu i svojstva odlivaka. Dobijeni rezultati poslužili su za definisanje sinteze novih vatrostralnih premaza, njihovu primenu u livarstvu, a posebno akcenat je na njihovom doprinosu razvoju nove metode livenja sa isparljivim modelima i primenu u našim livnicama.

Za svaku vrstu vatrostralnih premaza ispitivane su različite metode nanošenja premaza na pešćane kalupe i jezgra, polimerne modele (potapanjem, prelivanjem, četkom, krpom), vreme i način sušenja (na slobodnom vazduhu, dejstvom toplog vazduha). Vizuelni pregled osušenih slojeva premaza korišćen je za otkrivanje eventualno prisutnih grešaka na premazanim površinama- greške tipa nedozvoljenog tečenja premaza, povlačenja, nastajanja grudvica, mehurića, otiranja i pucanja slojeva nakon sušenja. Debljine osušenih slojeva kretale su se (mm): 0,2; 0,5; 1; 1,5; 1,7. Granulacije peska za kalupovanje kretale su se u (mm): 0,17; 0,24; 0,34. Za svaku debljinu osušenih slojeva premaza vršeno je ispitivanje po dva „grozda”, a nakon livenja iz dobijenih odlivaka uzimani su uzorci za ispitivanje strukture i svojstava. Promenom debljine osušenih slojeva premaza na kalupima i modelima ispitivan je uticaj vatrostralnog premaza na propustljivost za gasovite produkte razlaganja polimernih modela nastalih u kontaktu sa tečnim metalom tokom faze ulivanja metala u „pun kalup“. Eliminacija gasovitih produkata razlaganja modela u fazi ulivanja metala od presudnog je značaja za

ravnomerno očvršćavanje odlivka, bez grešaka tipa površinske i zapreminske poroznosti, a koje su tipične za metodu livenja sa isparljivim modelima.

U početnim istraživanjima korišćene su dve vrste vatrostalnih premaza na bazi talka i kordijerita. Dobijeni premazi su korišćeni u Lost foam procesu za livenje aluminijumskih odlivaka. Nakon sagledavanja rezultata ispitivanja došlo se do zaključka, da vrsta premaza nema značajan uticaj na kvalitet odlivaka, ali da je pri korišćenju manjih debljina osušenih slojeva premaza (0,5 mm), kao i korišćenjem kvarcnog peska za kalupovanje veće granulacije, (veličine zrna 0,26 mm), postignuta manja poroznost odlivaka. Ovi parametri procesa korišćeni su u daljim istraživanjima premaza na bazi cirkona, hromita, mulita, liskuna, korunda. Premazi više vatrostalnosti na bazi cirkona, mulita i hromita korišćeni su kod livenja sivog liva i čelika. Obzirom na više temperature livenja pokazalo se da debljine osušenih slojeva premaza treba da su 0,7 mm pri korišćenju kvarcnog peska za kalupovanje veličine zrna 0,26 mm.

4.1. Istraživanja sastava i procesa izrade ispitivanih vatrostalnih premaza

U radu su ispitivana svojstva sedam vrsta vatrostalnih premaza na bazi punila: talka, korunda, kordijerita, mulita, hromita, liskuna, cirkona na bazi alkohola i na vodenoj osnovi. Debljina premaza varirana je od 0,25 – 1,5 mm (1,7mm) za polimerne modele, a za peščane kalupe i jezgra 0,4- 0,7 mm (1mm).

Polistirenski modeli oblika ploče, stepenaste probe ili modeli složene konstrukcije, nakon premazivanja određenom vrstom premaza i sušenja, odnošeni su na liniju kalupovanja i livenja. Od dobijenih odlivaka nakon livenja u pesku ili po Lost foam procesu, posle vizuelne kontrole kvaliteta spoljnje i prelomne površine odlivaka, odabirani su uzorci iz svih serija za ispitivanja strukturnih i mehaničkih svojstava odlivaka. Epruvete za ispitivanje na zatezanje rađene su mašinskom obradom (epruvete kružnog preseka Ø6mm, iz svake ploče isecane su po četiti epruvete, a iz stepenastih proba isecane su epruvete iz svake stepenice). Nakon završenog ispitivanja na zatezanje, sa glava pokidanih epruveta uzimani su uzorci za ispitivanje tvrdoće i ispitivanje strukture na optičkom mikroskopu.

Pri istraživanju sastava premaza na bazi talka, korunda, kordijerita, mulita, hromita, liskuna, cirkona pošlo se od rezultata predhodnih laboratorijskih istraživanja

vatrostalnih premaza na bazi talka i kordijerita [48]. Praćeno je ponašanje premaza tokom nanošenja, prekrivanje premaza i prijanjanje na nanete površine.

Istraživane su dve vrste premaza na alkoholnoj i na vodenoj osnovi. Kod prvog sastava premaza, kao rastvarač za izradu suspenzija korišćen je izopropil alkohol čija je formula: $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$. Kao vezivo korišćene su alkidne smole. Smole potiču iz destilacije terpentina, žute su boje, a u hemijskom pogledu to je kiselina formule $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$. Kao aditiv korišćen je organski bentonit. Mešanjem sa rastvaračem bentonit postaje veoma plastičan. Odlikuje se pojavom tiksotropije, tj. ima svojstvo da suspenzija u stanju mirovanja očvrstne u gel, ali da tokom mešanja opet prelazi u tečno stanje. Pri nanošenju premaza ovog sastava sa puniocima na bazi cirkona i hromita konstatovano je slabo prijanjanje premaza na površinu polistirenskog modela (gustina modela 20 kg/m^3 , većičina zrna polistirena bila je 1-1,5 mm). U cilju poboljšanja prijanjanja premaza izvršena je korekcija sastava promenom veziva- umesto alkidnih smola upotrebljeno je vodeno staklo, (natrijum silikat), kao vezivo a kao rastvarač korišćena je voda. Nakon livenja u "pun kalup" (Lost foam proces livenja), sa primenom premaza, i jednog i drugog sastava, konstatovana je pojava poroznosti u odlivcima čelika. Temperatura livenja je bila 1450°C , debljine slojeva premaza: 1; 1,5; 1,7 mm. Analizom grešaka na uzorcima dobijenim ovim probnim livenjima konstatovano je da uzroci pojave poroznosti mogu biti: velika brzina livenja tečnog metala, velika brzina razlaganja i ispravanja polistirena na visokoj temperaturi (1450°C), pri čemu je došlo do stvaranja velike količine gasovitih produkata razlaganja polistirena, s jedne strane, a sa druge strane, nastanku poroznosti doprinela je i smanjena propustljivost debljih slojeva vatrostalnog premaza (preko 1 mm) i peska za kalupovanje, veličine zrna 0,17 mm. Kod uzoraka sa debljim slojevima premaza (1,7 mm) poroznost je bila izražena u većem obimu. U početku za kalupovanje je korišćen kvarcni pesak sa sitnim zrnom (0,17 mm), koga karakteriše smanjena propustljivost za gasove, a posebno kada je u pitanju livenje u „pun kalup“. Za dalja istraživanja izvršen je izbor nevezanog kvarcnog peska sa veličinom zrna (mm): 0,24; 0,34, a kod livenja u pesku korišćen je u svim serijama istraživanja kvarcni pesak veličine zrna: 0,17mm. To je pokazalo pozitivne efekte, a rezultati istraživanja primene cirkonskog premaza za odlivke čelika objavljeni su u radu. [109,117] Za ishod procesa livenja veoma je važan dizajn kalupnica. To je pre svega vazno kod oslobađanja

gasovitim produktata razlaganja modela koji se intenzivno stvaraju u fazi ulivanja tečnog metala po metodi Lost foam. Za lakše iščezavanje gasovitim produktata važno je ostvariti dobru propustljivost nevezanih slojeva peska u kalupu, tako da je izbor peska sa većim zrnima pokazao pozitivne rezultate. Takođe, kod projektovanja dimenzija kalupnice mora se imati u vidu broj modela - „grozdova“ koji se postavlja u kalupnici, kako sa gledišta ostvarivanja zadovoljavajuće propustljivosti kalupa, tako i sa aspekta ekonomije procesa obzirom da veći broj modela u kalupu doprinosi ostvarivanju bolje ekonomičnosti. Pri korišćenju manjih kalupnica pri kalupovanju postavljan je samo jedan „grozd“, dok je kod širih kalupnica korišćeno po dva „grozda“. Nedovoljna udaljenost "grozda" od zidova kalupnice je takođe uticala na smanjenu propustljivost kalupa. Kalupnice su bile izrađene od čeličnog lima debljine 2 mm, kružnog preseka, prečnika Ø500mm i kalupnice kružnog preseka Ø1200mm, visine 800-1000mm. Korišćenjem kalupnica većih dimenzija povećana je propustljivost kalupa, a omogućeno je i livenje sa većim brojem „grozdova“ u kalupu.

Uzrok pojave poroznosti na odlivcima u prvim serijama ispitivanja, svakako, je bio i neadekvatan sastav primenjenog premaza na bazi cirkona u prvoj seriji istraživanja, kao i mulita u svim serijama istraživanja kod livenja čeličnog liva u „pun kalup“. Takođe, pokazalo se slabo prijanjanje slojeva premaza na polimerni model, sl.32, poglavlje 3. [59,110,122] Sprovedenim istraživanjima i sa premazom na bazi hromita, takođe je konstatovana pojava poroznosti u uzorcima čelika, što ukazuje na potrebu detaljnijeg istraživanja sastava vatrostalnih premaza za primenu u Lost foam procesu kada su u pitanju legure na bazi železo-ugljenik, koje imaju više temperature livenja (iznad 1350°C). [109,121] Zbog visoke temperature livenja, modeli se brže razlažu i isparavaju, što prouzrokuje stvaranje velike količine gasova, koji zbog nemogućnosti pravovremenog odvođenja iz kalupa (pesak niske propustljivosti, male dimenzije kalupnica i slično) ostaju zarobljeni u odlivku i izazivaju poroznost. Sve serije istraživanja primene vatrostalnih premaza na bazi cirkona, hromita, mulita i njihovu primenu kod livenja legura gvožđa i čelika, sa višim temperaturama livenja, neophodno je detaljnije istražiti i u narednim istraživanjima, postići bolju korelaciju sastava premaza, strukture i svojstava dobijenih dolivaka.

Pri primeni premaza na bazi hromita, mulita i cirkona sa tanjim slojevima (0,5 mm) i peska za kalupovanje sa većim zrnima (0,26 i 0,36 mm) kod odlivaka sa debljinama zida 10 mm i 20 mm (prve dve stepenice kod stepenaste probe) poroznost je bila izražena u manjem obimu pri primeni sve tri vrste premaza. Takođe, u eksperimentima sa primenom tanjih slojeva premaza, (0,5 mm), kod modela veće debljine zida, (iznad 30 mm), konstatovana je grublja površina odlivenih uzoraka, a u pojedinim slučajevima, dolazilo je do probijanja slojeva premaza i penetriranja tečnog metala u nevezani pesak kalupa. Kod primene slojeva premaza iznad 1,5 mm, na pojedinim uzorcima konstatovana je relativno grublja površina sa zarobljenim zrnima peska u dubini do 0,8 mm od spoljašnjih ivica. Uzroci ovih pojava mogu biti niz fizičko-hemijskih reakcija koje se javljaju na visokim temperaturama livenja (iznad 1450°C) u kontaktnoj zoni tečan metal-premaz-polimerni model koji isparava- pešćani kalup. Jedan od razloga smanjenog kvaliteta površine odlivaka bila je ručna izrada modela za istraživanje. Naime, modeli su isecani oštrim sečivom iz polistirenskih blokova, tako da su se sve greške sa površine modela u potpunosti reprodukovale na površini odlivaka, a što je u saglasnosti i sa ranijim rezultatima istraživanja. [48,59]

Daljim istraživanjima sastava vodenih premaza na bazi hromita izvršene su izmene vezivnog sredstva i sredstva za održavanje suspenzije. Kao vezivno sredstvo upotrebljena je fenolformaldehidna smola, a kao sredstvo za održavanje suspenzije upotrebljen je lucel. Kvalitet površine dobijenih odlivaka čelika je znatno poboljšana- dobijena je finija površina uzoraka, sa manjim pojavama poroznosti, ali i dalje su bili prisutni nedostaci na odlivenim uzorcima debljih zidova (debljine zidova iznad 30 mm, pojava sinterovanja peska, probijanja kalupa, zapreminska poroznost) što ukazuje na neophodnost daljih istraživanja sastava premaza za livenje legura železo-ugljenik i iznalaženje korelacije parametara Lost foam procesa- strukutre i svojstava ove vrste odlivaka. Treba istaći da primena vatrostralnih premaza na bazi cirkona, hromita i mulita navedenih sastava na alkoholnoj osnovi u potpunosti odgovara za premazivanje pešćanih kalupa i jezgara. Kontrolom kvaliteta površine dobijenih čeličnih odlivaka nisu konstatovane greške tipa hrapovosti, poroznosti ili sinterovanog peska. [7] O sastavima premaza na bazi različitih vrsta vatrostralnih punioca biće reči više u narednim poglavljima.

U tabeli 9. prikazani su parametri procesa pripreme vatrostalnih premaza, primene na pešćanim kalupima, jezgrima i polimernim modelima koji su korišćeni u svim serijama istraživanja, a koji su bili utvrđeni na osnovu ranijih istraživanja u ovoj oblasti. [7,16,59] Rezultati istraživanja pripreme suspenzije vatrostalnih premaza pokazali su da je za postizanje ravnomerne debljine slojeva premaza na površini polimernih modela neophodno stalno lagano mešanje suspenzije tokom nanošenja na modele, održavanje određene gustine (ranijim istraživanjima utvrđena je optimalna gustina 2 g/cm^3) i temperature (25°C) suspenzije. [7,16,59] U suprotnom javlja se nehomogenost sastava suspenzije, što se negativno odražavalo na kvalitet slojeva premaza na modelima i dobijanje neravnomernih debljina premaza različite propustljivosti, o čemu će biti više reči u poglavlju sa rezultatima istraživanja. Javljale su se i pojave grešaka na odlivcima (podpovršinska i zapreminska poroznost), koje su detektovane radiografskim ispitivanjima odlivaka na uređaju SAIFORT tip S200. Izučavanju grešaka na odlivcima uzrokovanih primenom neodgovarajućih vatrostalnih premaza za polimerne modele posvećena je posebna pažnja u ispitivanju kvaliteta odlivaka, a rezultati su prikazani u narednim poglavljima.

Tabela 9. Parametara procesa pripreme suspenzija premaza, oblaganja i sušenja

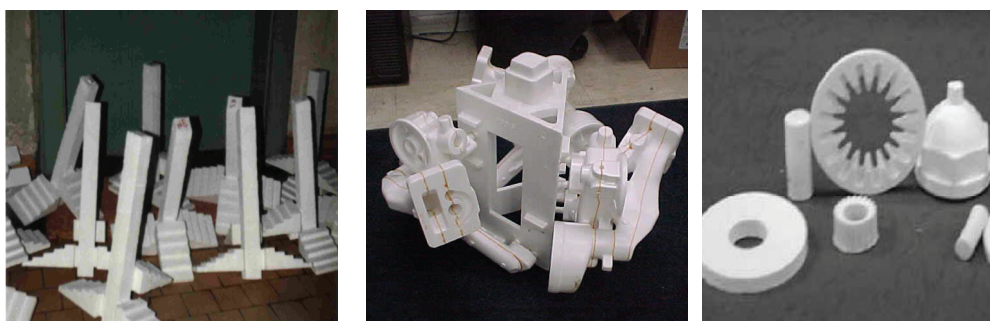
Parametar	Opis parametra
Gustine suspenzije premaza	2 g/cm^3
Temperatura suspenzije	25°C
Način odstranjivanja viška suspenzije sa modela nakon vađenja iz tanka za oblaganje	Modeli se cede, u vertikalnom položaju, 5-10 s, a zatim se postavljaju 5 s pod uglom od 45° da bi se slojevi suspenzije na površini modela ravnomerno izjednačili
Lagano mešanje suspenzije u tanku tokom nanošenja premaza na model	-brzinom $1 \text{ }^\circ/\text{min}$
Metode nanošenja premaza na model	-potapanje "grozda" u tank sa suspenzijom; -prelivanjem; - premazivanjem četkom
Sušenje slojeva premaza	-prvi sloj 1,5 h; završni sloj 24 h
Debljina osušenih slojeva (mm)	- 0,2;0,5; 0,7;1; 1,5.

Nanošenje vatrostalnog premaza na "grozd" kod Lost foam metode livenja radi se uglavnom potapanjem "grozda" u kadu sa suspenzijom premaza uz stalno lagano mešanje suspenzije. Međutim, pored ovog načina korišćene su i druge tehnike i to: prskanjem,

nanošenjem četkom ili prelivanjem "grozda". Nanošenje potapanjem obezbeđuje homogeno prevlačenje, posebno kod komplikovanih unutrašnjih površina i zato je ovaj metod korišćen u svim serijama istraživanja, a premazivanje četkom korišćeno je kod popravljivanja nedostataka nanesenih slojeva premaza. Potapanje modela vršeno je ručno u tank sa suspenzijom, sl. 39. Na sl.40.a. prikazani su modeli u vidu stepenastih proba složenih u "grozdove", pripremljeni za fazu nanošenja premaza, a na sl. 40.b-c, prikazani su pripremljeni složeni modeli za livenje komplikovanih delova za auto industriju dobijeni od firme Fiat-Torino, koji su korišćeni tokom istraživanja u cilju ocene nanošenja vatrostalnih premaza na modele složene konstrukcije. Ovi modeli izrađeni su mašinskim putem, sl. 41.



Sl. 39. Tank sa pripremljenim premazom na bazi hromita



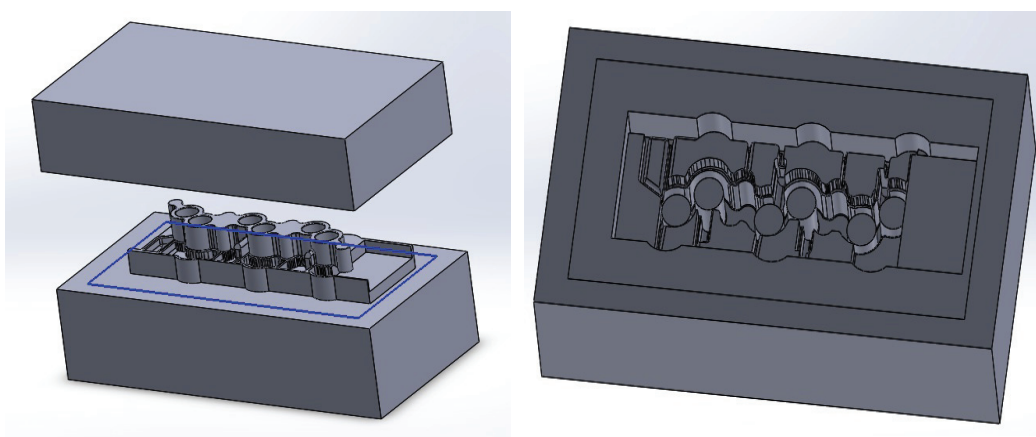
a. stepenaste probe

b. modeli izrađeni mašinskim putem

Sl.40. Polimerni modeli za primenu u Lost foam procesu livenja

Nanošenje premaza na pešćane kalupe i jezgra vršeno je potapanjem u suspenziju premaza za manja jezgra, a nanošenje četkom ili krpom za veće kalupe, sl.42. Pri nanošenju premaza vrši se lagano mešanje suspenzije. Temperatura suspenzije premaza utiče na količinu taloga. Ranijim istraživanjima [7,16,59] utvrđen je optimalni postupak

postizanja ravnomernih slojeva premaza na površini polimeranih modela, tabela 9. Postupak se sastoji u sledećem: nakon potapanja, "grozd" se vadi iz tanka sa suspenzijom, nekoliko minuta zadržava se u vertikalnom položaju da se višak suspenzije ocedi, zatim se postavlja u kos položaj da se premaz ravnomerno rasporedi po površini "grozda". Pošto se ocedi "grozd" je spreman za proces sušenja, sl. 42. a-c. Na sl.42.e-f. prikazani su postupci nanošenja vatrostatsnog premaza na pešćane kalupe i jezgra, a na sl.42.g nanošenje premaza na složene modele izrađene mašinskim putem.



a) Izgled alata za mašinsku izradu modela



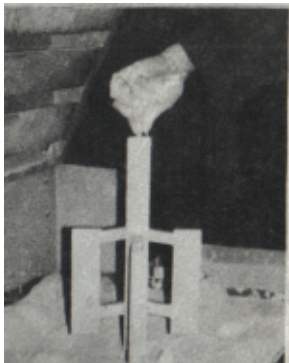
b) Model i centralni sprovodnik

c) sklopljen "grozd"

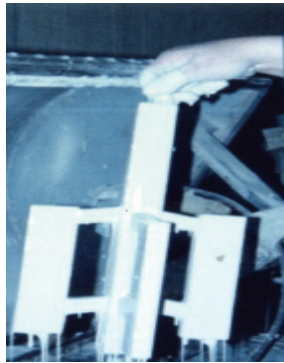
Sl.41. Složeni modeli od polistirena (iz firme Fiat-Torino, Italija)

Nanošenje premaza na pešćane kalupe i jezgra vršeno je potapanjem u suspenziju premaza za manja jezgra, a nanošenje četkom ili krpom za veće kalupe, sl.42.e,f. Pri nanošenju premaza vrši se lagano mešanje suspenzije. Temperatura suspenzije premaza utiče na količinu taloga. Ranijim istraživanjima [7,16,59] utvrđen je optimalni postupak postizanja ravnomernih slojeva premaza na površini polimeranih modela, tabela 9. Postupak se sastoji u sledećem: nakon potapanja, "grozd" se vadi iz tanka sa suspenzijom,

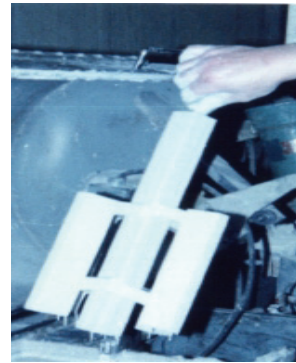
nekoliko minuta zadržava se u vertikalnom položaju da se višak suspenzije ocedi, zatim se postavlja u kos položaj da se premaz ravnomerno rasporedi po površini "grozda". Pošto se ocedi "grozd" je spreman za proces sušenja, sl. 42. a-c. Na sl.42.e-f. prikazani su postupci nanošenja vatrostalnog premaza na pešćane kalupe i jezgra, a na sl.42.g nanošenje premaza na složene modele izrađene mašinskim putem.



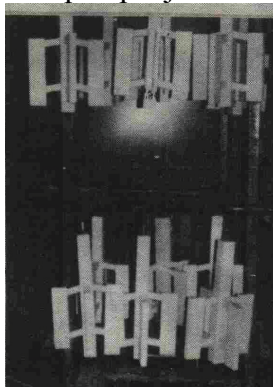
a. nanošenje premaza potapanjem



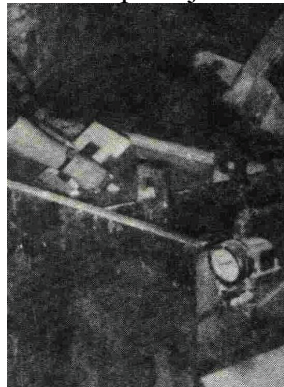
b. skidanje viška suspenzije



c. izjednačavanje sloja premaza na modelu



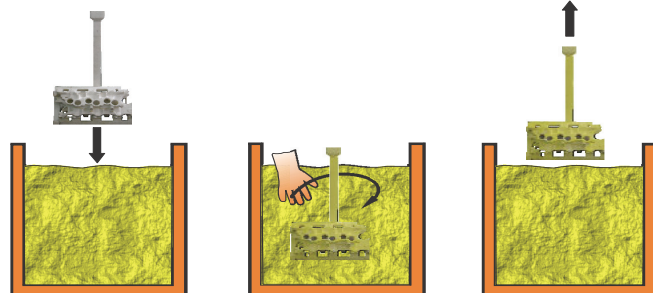
d. sušenje premaza



e. potapanje jezgara u tank



f. nanošenje premaza krpom



g. nanošenje premaza na složene modele

Sl.42. Faze nanošenja premaza na polimerne modele, pešćane kalupa i jezgra

Kod višestrukog nanošenja slojeva premaza, potrebno je da se svaki pojedinačni sloj suši određeno vreme i to je najčešće vršeno do 1,5-10h na slobodnom vazduhu, zavisno od debljine slojeva premaza. Završno sušenje nanetih slojeva premaza vršeno je u vremenu trajanja 24h. Ovim postupkom postignuta je maksimalna athezija između slojeva, eliminisano je odlepljivanje slojeva premaza sa površine kalupa i isparljivih modela, a dobijena površina je bez defekata. Na sl. 42.d. prikazani su okačeni modeli u vidu ploče sušeni na vazduhu. Stepenske probe su sušene na slobodnom vazduhu poređane na postolje i pri tome se vodilo računa da ne dođe do zagađenja slojeva premaza nekim primesama ili njihovog fizičkog oštećenja usled nepažljivog postupanja sa modelima.

4.2. Vrste i karakteristike upotrebljenih sirovina

4.2.1. Vrste polaznih komponenti za izradu vatrostalnih premaza

U sastavu vatrostalnih premaza korićena su punila na bazi: talka, korunda, kordijerita, mulita, hromita, liskuna i cirkona. Izbor svih vrsta punila izvršen je zbog njihovih karakteristika, a pre svega: relativno visokih temperatura topljenja, malog koeficijenta termičkog širenja, svojstva da ne razvijaju gasove u kontaktu sa tečnim metalom i svojstva nekvašljivosti tečnim metalom, što je utvrđeno laboratorijskim istraživanjima. [7,48]

Punilo na bazi talka ($3\text{MgO}\cdot 5\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$), i takođe cirkonsko (99,99% ZrSiO_4), hromitno ($\text{FeO}\cdot \text{MgO}\cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) i mulitno ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$) brašno su dobijeni iz Instituta za vatrostalne materijale "Magnohrom" Kraljevo, a prah liskuna ($(\text{K}_2\text{Al}_4(\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{20})(\text{OH},\text{F})_4)$) iz ITNMS Beograd. Korund ili kalcinisana glinica je sintetski material sa visokim sadržajem aluminijum-oksida (99,5% Al_2O_3). Proizvođač elektro-topljenog korunda $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ je "Motim" Mađarska. Za punila koja su nabavljena od proizvođača korišćeni su podaci naznačeni u njihovim atestima.

Kordijerit ($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$) dobijen je visokotemperaturnom reakcijom u čvrstom stanju pri čemu su za sintezu korišćene standardne sirovine talk, kaolin i glinica. Polazna smeša za sintezu imala je sledeći sastav: 36 mas % talka, 29 mas % kaolina, 35 mas% glinice. 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 su uzorci sinterovani na 1300 °C u trajanju od 8h u laboratorijskoj peći u oksidacionoj atmosferi. Obzirom da je punilo na bazi kordijerita dobijeno sintezom u čvrstom stanju vršena je opsežna karakterizacija u cilju utvrđivanja efekata sinteze.

Izbor vezivnog sredstva u sastavu premaza vršen je u odnosu na veličinu i oblik čestica vatrostralnog punioca, kako bi se omogućilo povezivanje čestica i osigurala dobra adhezija vatrostralnih čestica na posmatranu površinu peščanog kalupa ili polimernog modela. Kao vezivo korišćen je Bindal H i Bentonit.

Bindal H je beli higroskopni prah, lako topiv u vodi, a sastoji se od smeše visokokondenzovanih Na-polifosfata. Koristi se u proizvodnji nezapaljivih materijala, u proizvodnji magnezitnih i hrommagnezitnih vatrostralnih materijala; u proizvodnji keramike kao hemijsko vezivo, dispergator itd.

Bentonit je plastična glina u čijoj je osnovi mineral montmorilonit. Bentonit poseduje odlične vezivne karakteristike, kao i izrazitu termostabilnost. Prosečni hemijski sastav bentonita dobijen od proizvođača prikazan je u tabeli 10.

Tabela 10. Prosečni sastav Bentonita (%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO+MgO	K ₂ O+Na ₂ O	G.Ž.
60,0 %	18,0 %	3,3 %	6,5 %	5,0 %	7,2 %

U Institutu "Magnohrom" Kraljevo urađena je hemijska analiza korišćenog bentonita, tabela 11. Rezultati se odnose na uzorke koji su žareni na temperaturi od 1100°C. Fizičke karakteristike bentonita prikazane su u tabeli 12.

Tabela 11. Sastav Bentonita korišćenog za premaze (%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Vlaga	G.Ž.
64,09	2,73	0,90	2,58	1,62	33,10

Tabela 12. Fizičke karakteristike bentonita

Pritisna čvrstoća, kPa	60
Smicajna čvrstoća, kPa	12
Bubrivost, cm ³	20
Vlaga	do 9 %
Ostatak na situ 100µm(JUS L.J9.010)	-
Ostatak na situ 63µm (max.) (JUS L.J9.010)	10 %

Kao suspenzioni agensi korišćen je Lucel-celulozni etar. Od svih celuloznih etara karboksimetil celuloza (CMC) ima najširu primenu u industriji. Primenjuje se u svim procesima gde su poželjni koloidi, koji imaju svojstva održavanja čestica u suspenziji, stvaranje filma, emulgovanja, zgušnjavanja, lepljenja i sl. LUCEL daje premazu svojstvo vrlo dobrog prijanjanja, a sagorevanjem pri livenju obrazuje se ravnomerni gasni sloj, koji sprečava sinterovanje i nagorevanje peska. Kao i sama celuloza i celulozni etri imaju lančaste molekule, sastavljene od kraćeg ili dužeg lanca supstituisanih anhidroglukoznih jedinki. Rastvaraju se u toploj i hladnoj vodi uz prethodno bubrenje dajući koloidalne anjon aktivne rastvore. Rastvori su bezbojni, nepokretljivi, otporni na toplotu i hladnoću, neutralni i bez mirisa. Rastvorljivost CMC zavisi od stepena supstitucije. Anhidroglukozna jedinka lančanog molekula celuloze sadrži tri hidrosilne grupe, koje se mogu eterifikovati i dobiti: mono, di i tri supstituisani derivati. Stepem supstitucije pokazuje koliko je hidrosilnih grupa anhidroglukoznih jedinki celuloze eterifikovano glikolnom kiselinom. Brojno izraženi stepen supstitucije može imati vrednost 3. Dobru rastvorljivost u vodi imaju proizvodi stepena supstitucije 0,45 - 1,2.

CMC je žućkasto beli ili beli prah, odnosno granulat sa izrazitim higroskopnim osobinama. Litarska masa je 0,4 do 0,8 kg/l. Zagrevanjem od 180 – 220 °C CMC počinje da menja boju u žućkasto mrku, a iznad 220°C počinje da se ugljeniše. Rastvori karboksimetil celuloze u vodi imaju pH 7-10. Viskoznost rastvora CMC zavisi od stepena polimerizacije, koji pokazuje iz koliko se anhidroglukoznih jedinki sastoji makromolekul CMC. Ukoliko je stepen polimerizacije viši, utoliko će i rastvor CMC imati i višu viskoznost i obrnuto. Svi rastvori CMC u vodi su pseudoplastični, što znači da im se viskoznost neproporcionalno menja sa promenom sile koja u momentu merenja deluje na rastvor. To zapravo, znači da je data vrednost viskoznosti vezana i za primenjeni način merenja. Mnogi rastvori CMC pokazuju i svojstvo tiksotropije. Tiksotropija je pojava da koloidni rastvori CMC mirovanjem povećavaju viskoznost i prelaze u gel, a kada se mešaju prelaze u sol tj. u tečno stanje. Maksimalnu tiksotropiju pokazuju visoko viskozne CMC stepena supstitucije 0,65 - 0,7. CMC može se mešati sa drugim koloidima kao što su: škrob, dekstrin, alginat, polivinil-acetat, polivinil-alkohol, gumiarabika, kazein i drugi.

Kao tečan rastvarač u sastavu vatrostalnih premaz tokom istraživanja korišćen je alkohol, a takođe i voda.

U alkoholnom premazu korišćeni su organski aditivi, odnosno organsko jedinjenje gline, trgovačkog naziva Bentone 25. Aditiv je dobijen zamenom jona natrijuma organskim radikalom u strukturi minerala montmorilonita iz čega su proizašla specifična svojstva ovog organskog reološkog aditiva. Za aktiviranje aditiva, u početnoj fazi izrade premaza, upotrebljen je etil alkohol uz primenu mešanja, što je omogućilo postizanje homogene suspenzije. Krajnji efekat dodavanja aktivatora je adsorpcija aditiva na česticama punioca u alkoholnoj suspenziji. Takođe korišćen je i aditiv koji predstavlja organski derivat montmorilonita dobijen aktivacijom bentonita sa organskim katjonom čime je formiran hidrofobni katjon aminougljovodonika, trgovački naziv Bentone SD-3. Kao vezivo u alkoholnim premazima korišćen je kolofonijum i žuti dekstrin, a takođe dodavane su fenolformaldehidne smole, rastvarač izopropil alkohol. Aditivi su birani da se ostvari pojednostavljen postupak izrade premaza i postignu željena svojstva vatrostalnih premaza kao što su stabilnost, viskozitet, granica tečenja i reološki karakter.

4.2.2. Kvarcni pesak za izradu kalupa

Za izradu kalupa korišćen je kvarcni pesak različite granulacije proizvođač, Kopovi Ub. Ispitivane su dve granulacije peska sa veličinom zrna (mm): 0,17; 0,24, a vršene su probe i sa peskom granulacije zrna 0,34 mm.

U tabeli 13. prikazane su karakteristike peska KLPa0178045 korišćenog za izradu kalupa kod livenja u pesku.

Za izradu pešćanih kalupa korišćena je kaluparska mešavina na bazi kvarcnog peska, srednje veličine zrna 0.17 mm sa dodatkom 3 % bentonita i 0.5 % dekstrina.

Tabela 13. Karakteristike kvarcnog peska KLPa 0178045

boja:	beličasta do sivo beličasta
oblik zrna:	zaobljeno i poluzaobljeno
srednja veličina zrna:	0,17
stepen ravnomernosti:	80
broj finoće zrna:	96
temperatura sinterovanja:	1723 °C
isprane materije:	max 0,5 %
propustljivost za gasove:	min 100
pH vrednost:	6,8 - 7,2
gubitak žarenjem:	max 0,5 %
hemijski sastav (%):	SiO ₂ min 97; Na ₂ O+K ₂ O+CaO+MgO+Fe ₂ O ₃ max 1.

Karakteristike upotrebljenog kvarcnog peska za izradu kalupa u Lost foam procesu KLPa0267545 prikazane su u tabeli 14., a karakteristike peska KLPa0346754 prikazane su u tabeli 15. U većini serija za izradu kalupa za Lost foam proces korišćen je suv kvarcni pesak, srednje veličine zrna 0.26 mm.

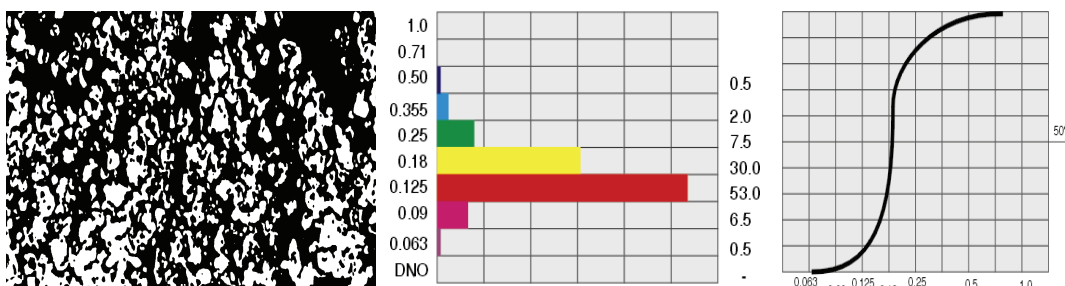
Tabela 14. Karakteristike kvarcnog peska KLPa 0267545

boja:	sivožućkasta do žućkasta
oblik zrna:	zaobljeno i poluzaobljeno
srednja veličina zrna:	0,26 mm
stepen ravnomernosti:	75
broj finoće zrna:	62
temperatura sinterovanja:	1723 °C
isprane materije:	max 0,2 %
propustljivost za gasove:	min 160
pH vrednost:	6,8 - 7,2
gubitak žarenjem:	max 0,2 %
hemijski sastav (%):	SiO ₂ min 98 ; Na ₂ O+K ₂ O+CaO+MgO+Fe ₂ O ₃ max 0,5.

Tabela 15. Karakteristike kvarcnog peska KLPa 0346754

boja:	sivožućkasta do žućkasta
oblik zrna:	zaobljeno i poluzaobljeno
srednja veličina zrna:	0,346 mm
stepen ravnomernosti:	75
broj finoće zrna:	52
temperatura sinterovanja:	1723 °C
isprane materije:	max 0,2 %
propustljivost za gasove:	min 160
pH vrednost:	6,8 - 7,2
gubitak žarenjem:	max 0,2 %
hemijski sastav (%):	SiO ₂ min 98; Na ₂ O+K ₂ O+CaO+MgO+Fe ₂ O ₃ max 0,5.

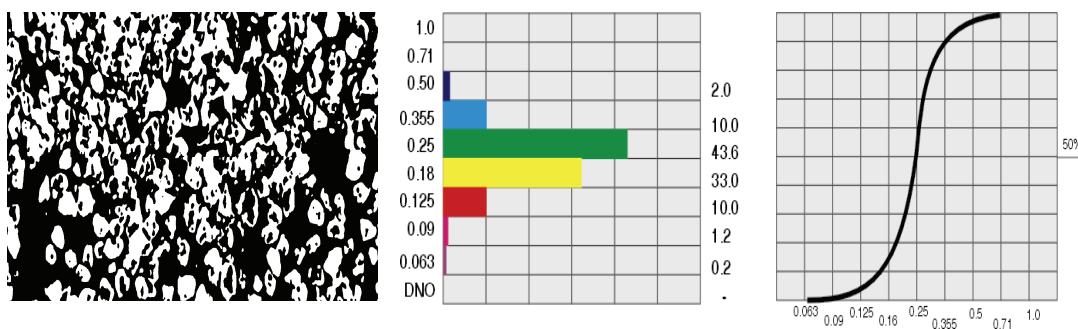
Na sl. 43-44. prikazan je oblik i veličina zrna peska KLPa 0178045 i KLPa0267545.



a. izgled zrna peska

b. granulometrijski sastav

Sl.43. Karakteristike kvarcnog peska KLPa 0178045



a. izgled zrna peska

b. granulometrijski sastav

Sl.44. Karakteristike kvarcnog peska KLPa 0267545

4.2.3. Ispitivana legura

Za livenje odlivaka korišćena je legura AlSi10Mg. Priprema liva vršena je procesima rafinacije i degazacije solima na bazi natrijum i kalijum hlorida, kao modifiktor korišćen je natrijum, a temperatura livenja bila je 775°C.

Kod istraživanja sa sivim livom i niskolegiranim čelikom za pripremu liva korišćene su granule aluminijuma i sredstvo za skidanje šljake.

4.3. Karakterizacija upotrebljenih sirovina

4.3.1. Karakterizacija vatrostalnog punioca

Za karakterizaciju vatrostalnih punila iz sastava ispitivanih premaza primenjeno je niz metoda ispitivanja a rezultati su poslužili za ocenu mogućnosti primene vatrostalnih premaza za konkretne metode livenja, vrste legure sa aspekta vatrostalnosti premaza, kvaliteta premaza, lakog nanošenja sa dobrim pokrivanjem površine, bez curenja, stvaranja grumuljica, mehurova, kapi usled nekontrolisanog tečenja, lakog sušenja bez pucanja osušenih slojeva, bez otiranja i slično.

Rendgenska difrakciona analiza korišćena je za određivanje i praćenje faznog sastava uzoraka. Uzorak je analiziran na rendgenskom difraktometru marke "PHILIPS", model PW-1710, sa zakrivljenim grafitnim monohromatorom i scintilacionim brojačem. Inteziteti difraktovanog $\text{CuK}\alpha$ rendgenskog zračenja ($\lambda=1.54178\text{\AA}$) mereni su na sobnoj temperaturi u intervalima $0.02^\circ 2\theta$ i vremenu od 0,25s, a u opsegu od 4° do $65^\circ 2\theta$. Rendgenska cev je bila opterećena sa naponom od 40kV i struji 30mA, dok su prorezi za usmeravanje primarnog i difraktovanog snopa bili 1° i 0.1mm.

Karakteristične temperature na kojima se odigravaju reakcije u čvrstom stanju u vatrostralnim punilima, a što je omogućilo i sagledavanje mogućnosti primene vatrostralnog premaza za određeni tip legure, određivane su diferencijalno-termijskom analizom-DTA. DTA analize uzoraka punila rađene su na uređaju SHIMADZU DTA-50, od sobne temperature do 1100 °C. Referentni uzorak je alumina, Al₂O₃. Uzimano je po 10,00 mg praha za analizu. Analize su rađene u atmosferi azota, N₂, pri protoku od 20 ml/min. Ispitivanje je vršeno sa brzinom zagrevanja uzorka od 10 °C/min.

Kvalitativna mineraloška analiza uzoraka urađena je pod polarizacionim mikroskopom za propuštenu svetlost, imerzionom metodom (imerzija ksilol) sa kvalitativnom identifikacijom prisutnih minerala. Uvećanje objektiva je od 10 do 50x. Analiza oblika i veličine zrna je urađena pomoću programskog paketa OZARIA 2.5 (interval od 0 – 1), gde je faktor oblika: za 0 = presek odgovara obliku igle, za 1 = presek odgovara krugu, dok je veličina zrna data u mikrometrima (µm). Podela prema faktoru oblika zrna je: od 0,0-0,2 – uglast; od 0,2-0,4 – subuglast; od 0,4-0,6 – subzaobljen; od 0,6-0,8 zaobljen i od 0,8-1,0 – dobro zaobljen oblik zrna. Oprema primenjena za ova ispitivanja bila je: polarizacioni mikroskop za odbijenu i propuštenu svetlost marke “JENAPOL-U”, firme Carl Zeiss-Jena; sistem za mikrofotografiju “STUDIO PCTV” (Pinnacle Systems).

Morfološka i kvantitativna hemijska analiza urađena je na skenirajućem elektronskom mikroskopu marke “JEOL” model JSM 6610 LV.

Za određivanje vatrostalnosti svih punila korišćena je kriptonna peć. Vatrostalnost i temperatura početka i kraja omekšavanja se određuju u klasičnim kriptonnim pećima. Vatrostalnost je svojstvo vatrostralnog materijala koje se odnosi na izdržljivost materijala na visokim temperaturama, tj. u pitanju je otpornost na omekšavanje. Sa porastom temperature se povećava količina tečne faze što najpre dovodi do omekšavanja, a potom i do deformacije. Kao što je u teorijskom delu već napomenuto vatrostralni premaz kao heterogen materijal ima interval omekšavanja, u kome on omekšava i deformiše se pod dejstvom sopstvene mase.

Vatrostalnost se ne meri već se rezultati dobijaju uporednim ispitivanjem sa telima čije su tačke omekšavanja poznate, stoga vatrostalnost nije fizička već tehnička konstanta materijala. Oznaka vatrostalnosti je SK (segerova piramida) i broj koji predstavlja šifru za

temperaturu. Temperature koje odgovaraju konkretnim oznakama Segerovih piramida nalaze se u aktuelnim standardima. Vatrostalnost je ispitivana u standardnoj laboratorijskoj kriptolnoj peći, primenom metode Segerevih piramida. Brzina zagrevanja je bila 4 °C/min. Dobijene vrednosti za vatrostalnost prikazane su tabelarno u poglavlju 5.

Ispitivanja svojstava premaza izvršeno je nanošenjem pripremljenih premaza na površine ispitnih tela izrađenih od kaluparske peščane mešavine i od polistirena.

Ispitivanje sedimentacione stabilnosti vatrostalnih premaza vršeno je odstojevanjem pripremljenih uzoraka premaza 24 h u cilindričnom sudu sa čepom zapremine 100ml i visine 280 mm. Rezultat ispitivanja izražavan je u procentima tako što je broj očitanih mililitara providnog sloja jednak taloženju u procentima.

Određivanje penetracije premaza u peščane kalupe 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. Ispitivanje penetracije premaza za polimerne modele nije vršeno jer su korišćeni modeli sitnijeg zrna, ispod 1mm, tako da je površina modela bila ravna i pri nanošenju premaza nije se javljala penetracija u površinu modela.

4.3.2. Hemijski sastav ispitivanih legura

Hemijski sastav ispitivanih legura određivan je na uzorcima izrezanim iz odlivaka, na kvantometru tipa ARL 31000.

4.3.3 Kvalitet odlivaka

Iz dobijenih odlivaka isecani su uzorci odgovarajućeg oblika za planirana ispitivanja strukture i svojstava. Sva ispitivanja su urađena na uzorcima u livenom stanju. Podaci o izvršenim ispitivanjima sistematizovani su u narednim poglavljima. Kod kvantitativne mikrostrukturne analize za merenje širine sekundarnih dendritnih grana (DAS) i širine međudendritnog prostora (Le) u kome je izlučen eutektikum i intermetalne faze primenjena je linearna metoda merenja odsečaka koji nastaju u preseku grane sa mernim linijama postavljenim normalno na pravac orijentacije dendritnih grana.

Kvalitativna i kvantitativna analliza uzoraka vršena je na optičkom mikroskopu marke Leitz Metalloplan i Carlziess. Uzorci su isečeni iz svakog odlivka a priprema

metalografskih uzoraka sastojala se u brušenju SiC brusnom hartijom finoće 100-800 μ m, poliranja i nagrizanja 0,5%-nim rastvorom HF.

Za kvalitativnu analizu korišćen je poluautomatski uređaj MOP- Videoplan firme KONTRON sa automatskom obradom podataka. Obzirom da su detaljno istraživani vatrostalni premazi na bazi kordijerita u toku istraživanja detalno su izučeni uzorci isečeni iz odlivaka dobijenih iz stepenica sa modela oblika stepenaste probe, debljine (mm): 10; 20; 30; 40; 50.

Kako je metoda livenja sa isparljivim modelima vezana za stvaranje velike količine gasova pri livenju, posebna pažnja je posvećena proučavanju uticaja poroznosti na kvalitet odlivka. U tu svrhu primenjene su: vizuelna metoda, koja je namenjena otkrivanju i analizi grubih površinskih grešaka i oštećenja (veće prsline, deformacije, površinska poroznost), kao i radiografska metoda ispitivanja bez razaranja.

Ispitivanje mehaničkih svojstava na zatezanje vršeno je na kidalici marke Karl Frank GMBH, tipa 81105. Epruvete su bile kružnog preseka \varnothing 6mm urađene mašinskim putem. Ispitivanje tvrdoće metodom po Brinelu HBS (2,5/62,5/30), prema SRPS CA.103 vršeno je na aparatu marke Karl Frank GMBH tipa 38532, sa kuglicom od 2,5mm i opterećenjem 625kN u trajanju od 30s. Uzorci za ispitivanje isecani su iz glava pokidanih epruveta nakon ispitivanja na zatezanje.

4.4. Izvođenje eksperimentalnih istraživanja

4.4.1. Izrada modela i formiranje "grozdova"

Iz tabli polistirena, gustine (kg/m^3): 20; 25, dobijenih od domaćih proizvođača, "Prvi maj" Čačak ručno su rezani modeli oblika ploča dimenzija 200x50x20mm i stepenastih proba, kao i delovi ulivnog sistema. Za faze premazivanja vatrostalnim premazom i livenja pojedinačni modeli su sklapani u "grozdove". Za sklapanje modela korišćen je lepak Drvofix, koji se koristi za izradu i sklapanje modela od drveta. Vršeno je pažljivo nanošenje lepka na pojedine delove "grozda" u ujednačenom sloju. Lepak je nanošen četkicom. Modeli su lepljeni na ulivni sistem prvo sa jedne strane centralnog sprovodnika, pridržavani izvesno vreme (15-20) s, a zatim sa druge strane. Nakon toga su ostavljani do konačnog vezivanja (24 h); posle sušenja vršeno je nanošenje vatrostalnog premaza.

4.4.2. Nanošenje vatrostalnog premaza na modele

Na polistirenske modele, postavljene u "grozdu", premazi su nanošeni potapanjem u tank sa suspenzijom premaza koja je konstantno lagano mešana brzinom 1 o/min. Uočene greške na nanesenim slojevima vatrostalnog premaza popravljane su četkom i prelivanjem. Otklanjanje viška suspenzije premaza vršeno je na način opisan u tabeli 9, prikazano na sl.42.a-c.

Nanošenje premaza na pešćane kalupe vršeno je četkom i krpom, a pešćana jezgra su oblagana potapanjem u tank sa suspenzijom premaza, sl. 42.e-f.

Svi naneti slojevi premaza na bazi vode sušeni su na vazduhu. Premazi na bazi alkohola su paljeni.

4.4.3. Izrada kalupa

Kalupi za Lost foam proces izrađivani su na sledeći način: na dno kutije od čeličnog lima, (kalupnice), ubacivan je sloj peska debljine 20-30 mm, u sredinu je postavljan obložen i osušen "grozd", koji je pridržavan dok se vrši punjenje nevezanim kvarcnim peskom, do oko dve trećine njegove visine, zatim je vršeno kontinuirano zasipanje peskom dok model ne bude pokriven.

Kalupi za livenje u pesku pripremani su nabijanjem kalupne mešavine oko drvenih modela postavljenih u kalupnice.

4.4.4. Topljenje i priprema liva

Topljenje pripremljenih komponenti šarže vršeno je u indukcionoj, srednjefrekventnoj peći, sa grafitnim loncem, proizvođača "ELING", Loznica. Nominalna snaga peći je 60 kW, radna frekvencija 2,5 kHz, a napon 3x400 V. Za topljenje su korišćeni ingoti legure na bazi Al – Si, a za livenje odlivaka sivog liva i čelika korišćeni su otpaci predhodno pripremljeni da ne budu vlažni, nemaju tragove ulja, emulzije, zapaljivih primesa ili primesa obojenih metala.

Priprema tečnih legura aluminijuma sastojala se od procesa rafinacije, degazacije i modifikacije tečnog metala. So za rafinaciju, Rafilit S (proizvođač Termit-Domžale, Slovenija) dodavana je na površinu tečnog metala u količini 0,6% na težinu liva i posle 10 minuta mešanja šljaka je skidana sve dok se ne dobije liv plavičaste boje. Za degazaciju,

so C_2Cl_6 , (proizvođač Termit-Domžale, Slovenija) u količini 0,3 % na težinu liva, je potapana pomoću predhodno zagrejanog zvona na dno lonca, zbog burne reakcije soli sa tečnim metalom. Nakon završetka procesa degazacije, kada je prestalo oslobađanje gasova, skidana je šljaka, a liv je ostavljen desetak minuta da odstoji, pa nakon smirivanja njegove površine vršena je modifikacija solima natrijuma, u količini 0,05 % na težinu liva. Sve tri reakcije, rafinacija, degazacija i modifikacija vršene su na temperaturi od 730 °C. Međutim, pri procesu modifikacije pada temperatura, tako da posle modifikacije mora da se sačeka izvesno vreme radi postizanja potrebne temperature livenja.

Priprema čeličnog liva vršena je procesom degazacije sa granulama aluminijuma neposredno pred izlivanje u lonac za transport liva. Predhodno je sredstvom za odstranjivanje šljake vršena obrada tečnog liva.

Temperatura tečnog liva merena je pomoću digitalnog pirometra sa potapajućom i kontaktnom sondom.

4.4.5. Livenje

U pripremljene kalupe za Lost foam procesu uliven je tečan metal. Prethodno se užarenom čeličnom šipkom u unutrašnjosti sprovodnika formira šupljina $\varnothing 30$ mm, dužine 200-300 mm u cilju smanjenja toplotnih gubitaka pri ulivanju tečnog metala, obzirom da je razlaganje i isparavanje polimernog metal u kontaktu sa tečnim livom endoterman proces i dolazi do pada temperature tečnog metala. Pri tom se javlja karakterističan miris izgorelog polistirena, plamen i puno dima. Na početku nije korišćena ulivna čaša, što je stvaralo dosta teškoća pri livenju jer se od plamena i dima ne vidi dobro otvor na sprovodniku. Postavljanjem ulivne čelične čaše ove teškoće su izbegnute. Kod brzog ulivanja metala u kalup javlja se odmah plamen. Temperatura livenja je 740 °C.

Kod livenja sa čeličnim livom javlja se veći plamen i veća količina dima, čak je u pojedinim serijama dolazilo do probijanja kalupa i izbacivanja tečnog liva, a to je posledica visokih temperatura livenja i velikih brzina razlaganja i isparavlja polimernog modela u kontaktu sa tečnim livom.

Nakon 1h odlivci su ručno istreseni iz kalupa (na $T=350-400$ °C), a zatim su uklonjeni delovi ulivnog sistema. Pesak je vreo, a premaz se lako skida i otpada sa odlivaka koji se hlade na vazduhu, sl. 45.



a. istresanje odlivaka iz kalupa



b. livenje u pesku



c. Lost foam proces livenja



Sl.45. Lako skidanje slojeva premaza sa površine odlivaka

Pesak dobijen iz serija livenja po Lost foam procesu, sl.45.c., za sledeću upotrebu, predhodno je hlađen i prosejavan. Ovakva priprema kvarcnog peska ima velike prednosti jer ne zahteva postupke regeneracije peska, koji su skupi i povećavaju proizvodne troškove livnice.

5. REZULTATI I DISKUSIJA

5.1. Vatrostalni premazi novog dizajna

Rezultati ispitivanja hemijskog sastava uzoraka vatrostalnih punila, sl. 46., iz sastava premaza prikazani su u tabeli 16.

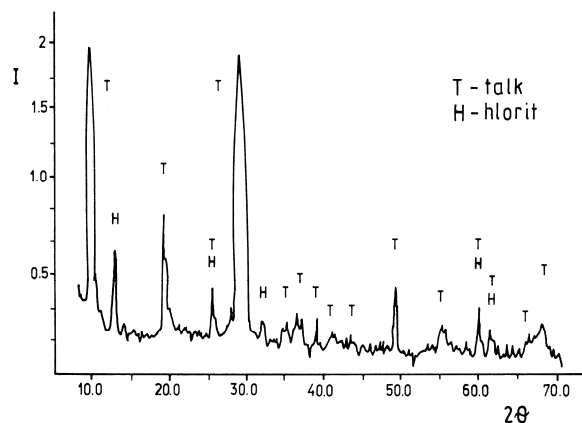


Sl. 46. Vatrostalni punioci

Tabela 16. Hemijski sastavi vatrostalnih punioca za premaze, (%)

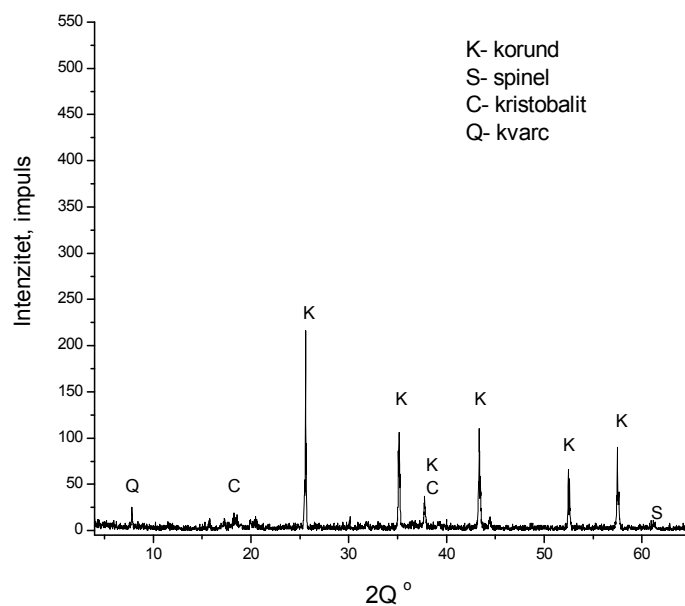
Vatrost. punilac	Cr ₂ O ₃	ZrO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	NaCl +K ₂ O	CaO	MgO
talk	-	-	0,82	1,18	60,15	-	-	1,50	31,40
korund	-	-	/	99,99	/	-	-	-	-
kordijerit	-	-	1,2	31,9	50,9	-	-	3,5	13,2
mulit	-	-	0,98	70,33	25,18	-	0,58	0,8	5,2
hromit	min 58,02	-	cca 26,82	max 12	max 2	-	-	max 1	cca 15
liskun	-	-	1,50	24,50	55,60	-	12,8	5,1	0,6
cirkonski	-	min 66	max 0,05	0,03	32,5	max 0,05	0,001	-	-

Na sl.47-53. prikazani su rendgenogrami uzoraka punila na bazi talka, korunda, kordijerita, mulita, hromita i liskuna.



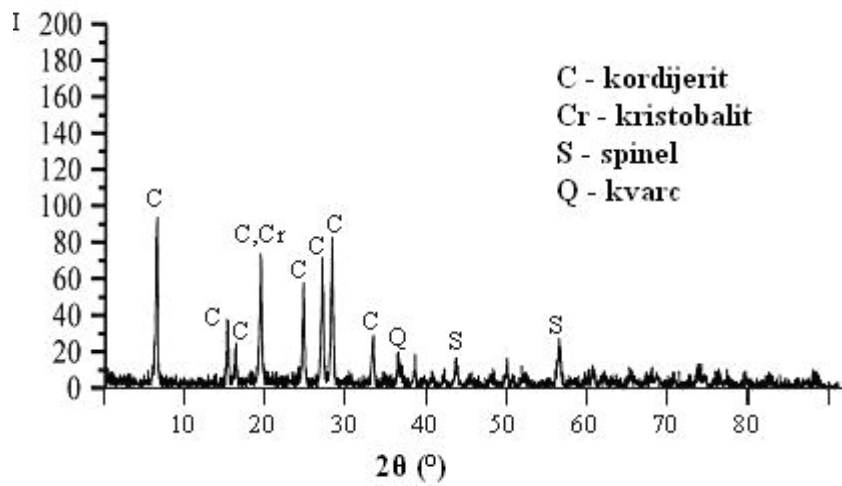
Sl.47. Difraktogram praha uzorka talka sa obeleženim difrakcionim maksimumima

Rezultati rengenostрукturnih ispitivanja, sl. 47. pokazali su dominantno prisustvo talka, a takođe i prisustvo hlorita. U uzorku korunda, sl. 48. pokazano je dominantno prisustvo korunda, a takođe spinela, kristobalita i kvarca.



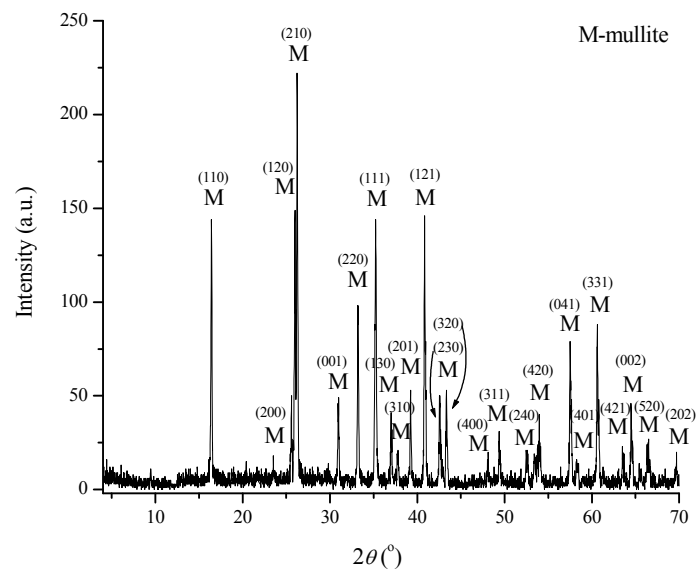
Sl.48. Difraktogram praha uzorka korunda sa obeleženim difrakcionim maksimumima

Iz rendgenograma ispitivanih uzoraka kordijerita, sl. 49. konstatovano je dominantno prisustvo kordijerita, a takođe u manjim količinama prisutni su spinel, kristobalit i kvarc.

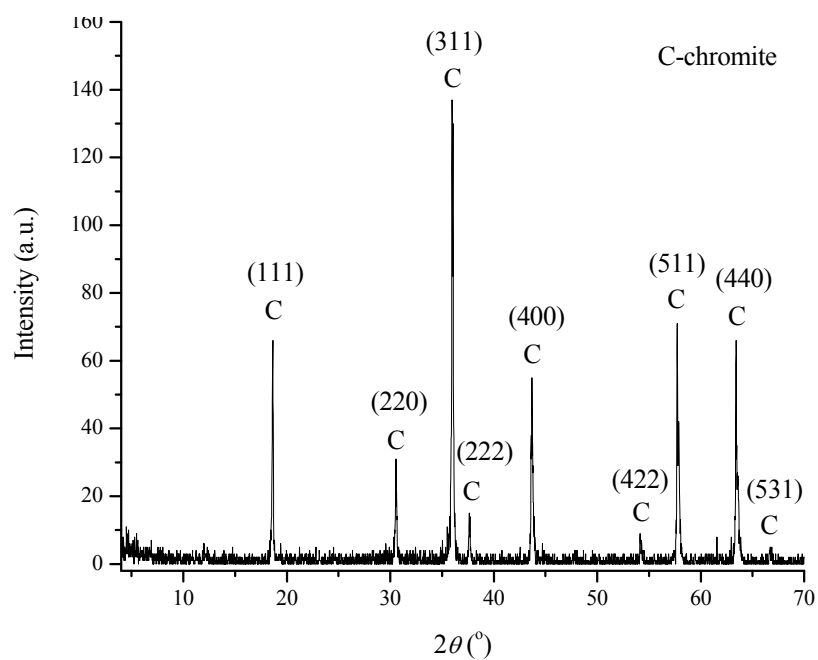


Sl.49. Difraktogram praha uzorka kordijerita sa obeleženim difrakcionim maksimumima

Na sl.50, utvrđeno je da u analiziranom uzorku praha mulita je prisutan samo mulit.

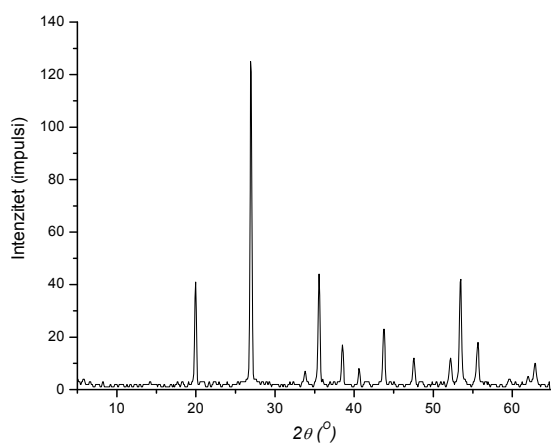


Sl.50. Difraktogram praha uzorka mulita sa obeleženim difrakcionim maksimumima



Sl.51. Difraktogram praha uzorka hromita sa obeleženim difrakcionim maksimumima

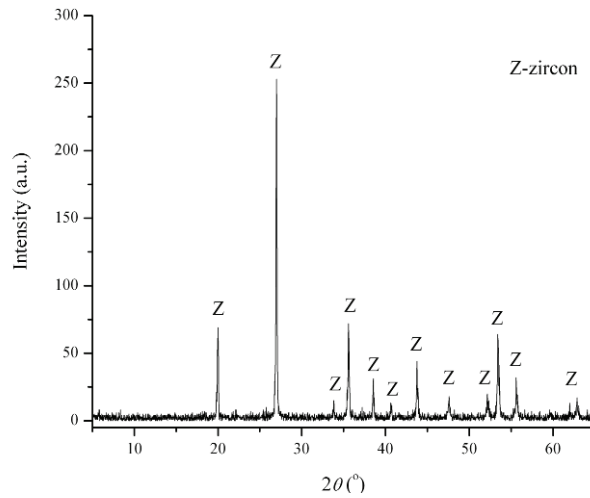
Na sl. 51. prikazan je difraktogram praha uzorka hromita. Na analiziranom uzorku utvrđeno je prisustvo samo hromita.



Sl.52. Difraktogram praha uzorka liskuna sa obeleženim difrakcionim maksimumima

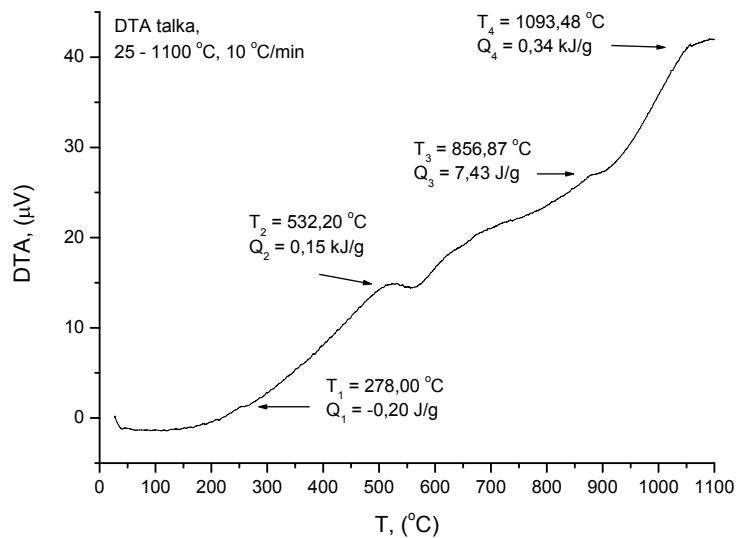
Na sl. 52. prikazan je difraktogram praha uzorka liskuna sa difrakcionim maksimumima koji pokazuje maksimalno prisustvo liskuna. Sl. 53. prikazuje

difraktogram praha uzorka cirkona. Iz difraktograma ispitivanih uzoraka cirkona konstatovano je dominantno prisustvo cirkona.

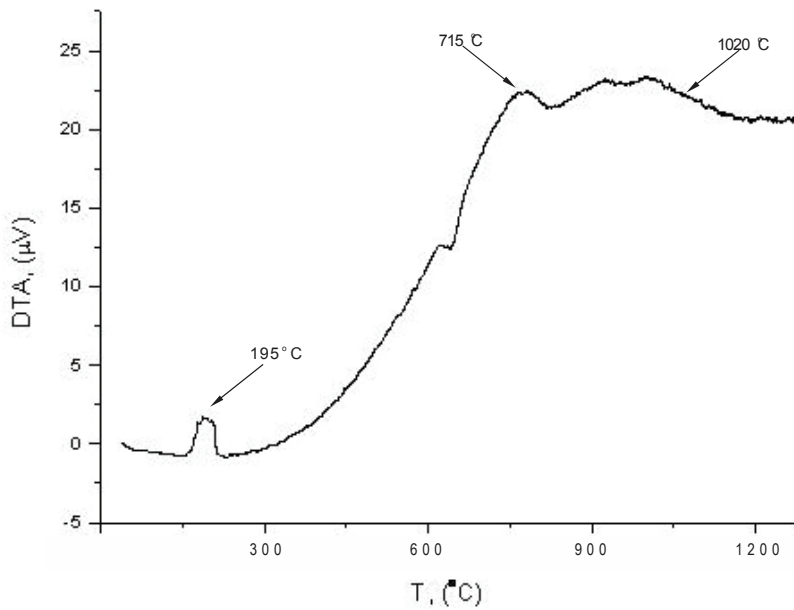


Sl.53. Difraktogram praha uzorka cirkona sa obeleženim difrakcionim maksimumima

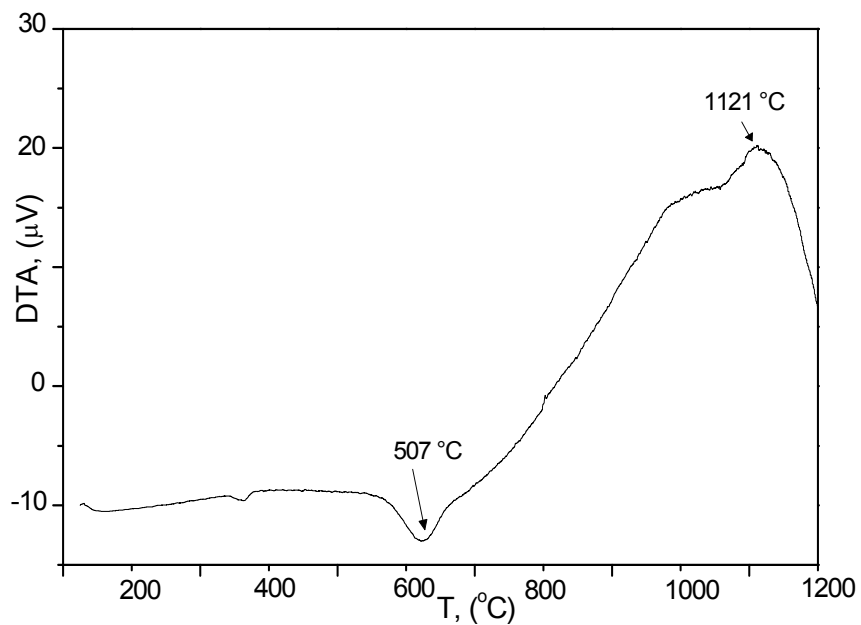
Ispitivanje uzorka praha punila na bazi talka, korunda, kordijerita, mulita, hromita, liskuna i cirkona diferencijalno-termijskom analizom –DTA uočene su karakteristične temperature na kojima se odigravaju reakcije u čvrstom stanju u vatrostalnim punilima, a to je omogućilo i sagledavanje mogućnosti primene vatrostalnih premaza za određeni tip legure za livenje u pesku i po metodi Lost foam. Na sl. 54-60 prikazani su rezultati DTA za pojedine uzorke punila vatrostalnih premaza.



Sl.54. DTA kriva uzorka talka



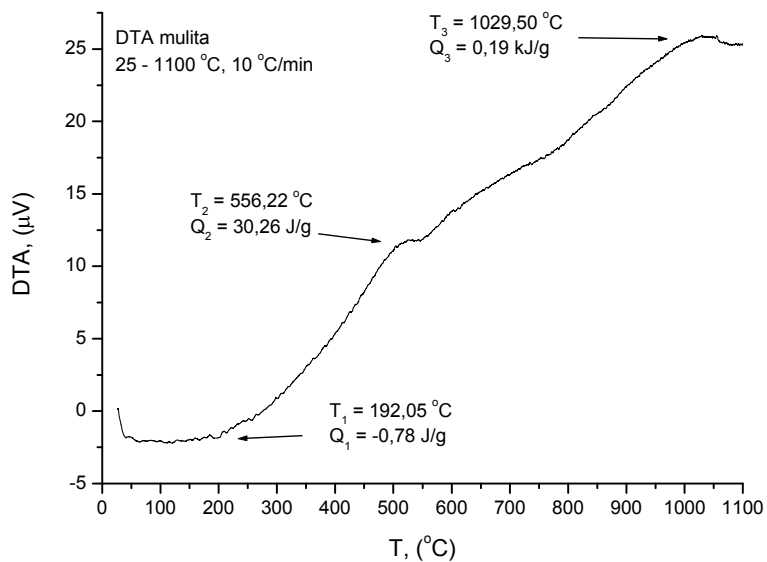
Sl.55. DTA kriva uzorka korunda



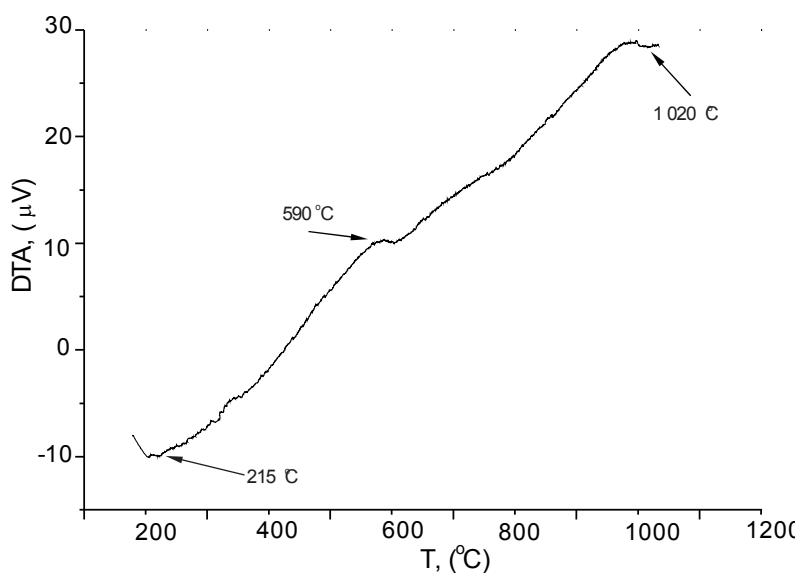
Sl.56. DTA kriva uzorka kordijerita

Iz DTA krive uzorka kordijerita (sl.56.) konstatovana je pojava endotermnog efekta na temperaturi 507,52°C, a odgovara transformaciji α -tridimit \rightarrow α -kvarc, dok

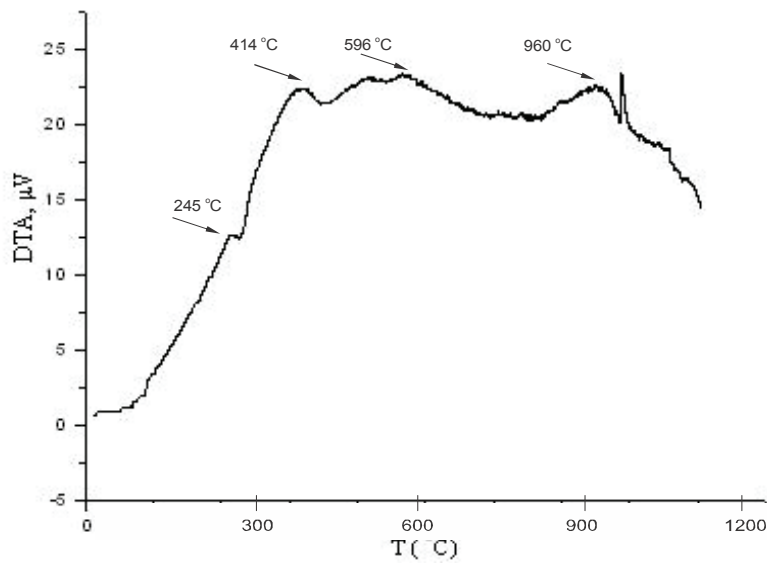
egzotermni efekat odgovara reakcijama između MgO i SiO₂, pri čemu nastaje magnezijummetasilikat, a javlja se na temperaturi 1121,74°C. Endotermni efekat koji se pojavljuje na niskim temperaturama (do 150°C) posledica je desorpcije fizičke vode.



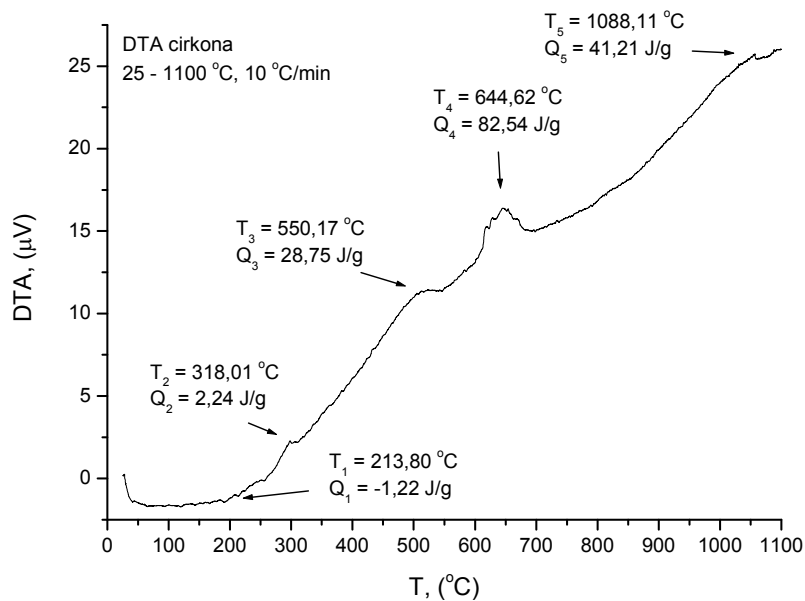
Sl. 57. DTA kriva uzorka mulita



Sl.58. DTA kriva uzorka hromita



Sl.59. DTA kriva uzorka liskuna



Sl.60. DTA kriva uzorka cirkona

Analizom DTA krivih ispitivanih uzoraka može se oceniti da punila mogu da se koriste kao vatrostalna komponenta u livačkim premazima za primenu u livarstvu za livenje legura obojenih metala, sivog liva i čelika.

Rezultati ispitivanja vatrostalnosti pojedinih punila su takođe poslužili za ocenu mogućnosti primene pojedinih premaza za livenje legura, a posebno kada je reč o

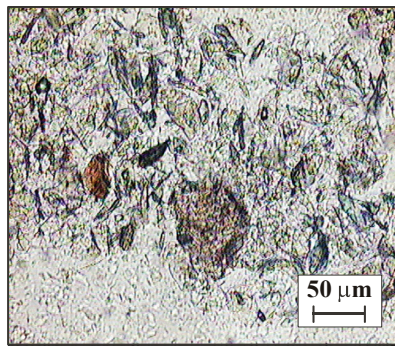
legurama sivog liva i čelika koje se liju na višim temperaturama (iznad 1350°C), tabela 17. Pod vatrostalnošću se podrazumeva sposobnost materijala, zapravo sposobnost vatrostalnog premaza i komponenti iz sastava premaza da se suprotstave dejstvu visokih temperatura bez razaranja u kontaktu sa tečnim metalom kod livenja u pešćane kalupe i metodi Lost foam.

Tabela 17. Rezultati merenja vatrostalnosti punila (SK)

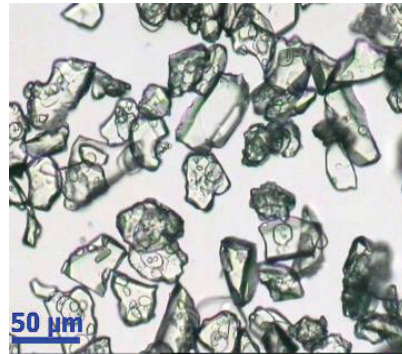
Vatrostalno punilo	SK	Ttemperatura primene (° C)
talk	SK14	1410
korund	SK14	T> 1750
kordijerit	SK14	T> 1750
mulit	SK14	T> 1750
hromit	SK14	T> 1750
liskun	SK14	T> 1750
cirkon	SK14	T> 1750

Za postizanje sedimentacione stabilnosti suspenzije premaza izabrane su čestice punila veličine do 40µm jer se očekivalo da se sitnije čestice punila sporije talože i da se suspenzija može brže i lakše homogenizovati. Takođe sitnije čestice punila ravnomernije i potpunije pokrivaju površine kalupa i modela na koje se premaz nanosi. Analiza mikrostrukture dobijenih uzoraka punila i suspenzija premaza pokazala je da su čestice punila pretežno ujednačene veličine i morfologije, i da su zrna punila zaobljena. Konstatovano je da postoje, u manjoj meri, razlike u veličinama zrna obzirom da su prisutne i veće čestice punila, srednje veličine zrna 45 µm. Procenjeno je da će zaobljene čestice različitih granulacija doprineti stvaranju ujednačenog kontinuiranog sloja premaza na površinama kalupa i modela zbog boljeg slaganja čestica međusobom, što su rezultati ispitivanja svojstava premaza pokazali. Ispitivanja sedimentacione stabilnosti vatrostalnih premaza pokazala su različite rezultate za količine istaloženih materija, i kretale su se u granicama do 7-10 %, dok je primenom novih sastava komponenti premaza i njihovom boljom pripremom taloženje čvrstih materija u premazima posebno na bazi talka, kordijerita, liskuna i cirkona bilo u manjem obimu i iznosilo je ispod 5 %, što zadovoljava uslove kvaliteta prema standardu, sastavi premaza tipa II, III, IV i V, tabela 18, o čemu će biti više reči u narednom tekstu.

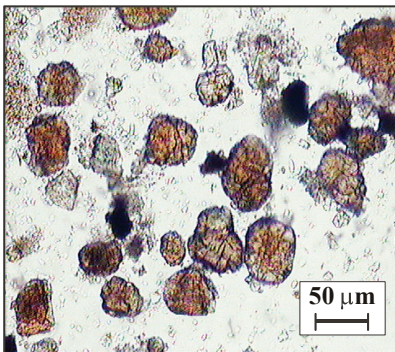
Na sl. 61. prikazane su mikrofotografije uzoraka primenjenih punila kao rezultat kvalitativne mineraloške analize sa kvalitativnom identifikacijom prisutnih minerala.



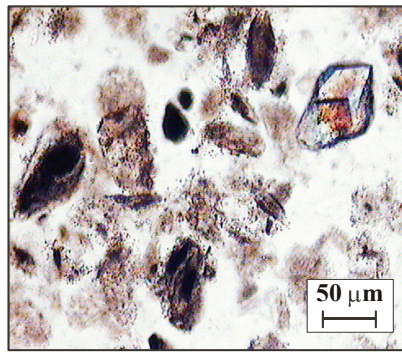
a.



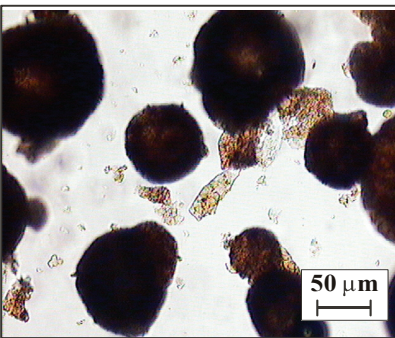
b.



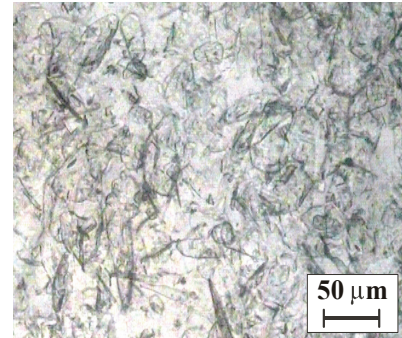
c.



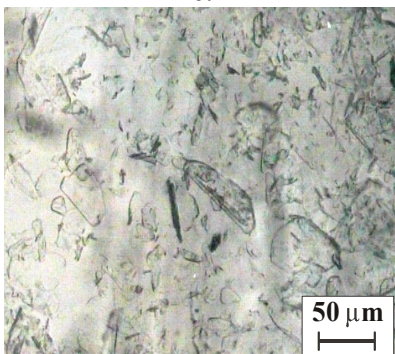
d.



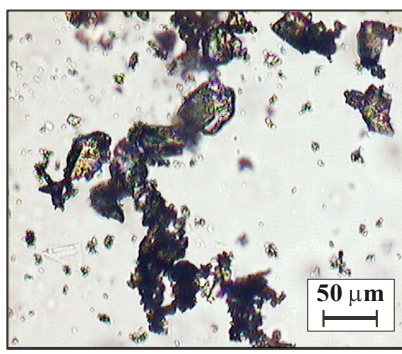
e.



f.



g.



h.

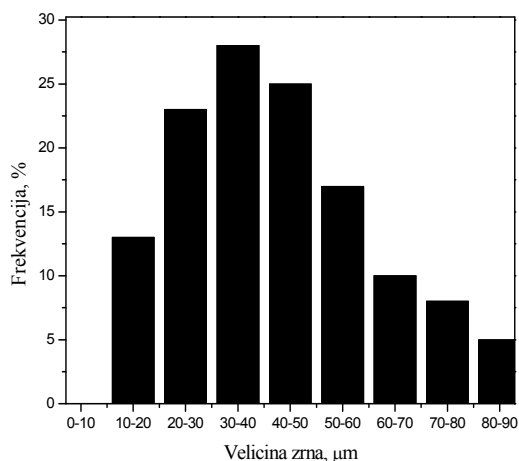
Sl. 61. Mikrofotografije uzoraka vatroestalnih punila:

a. talk; b. korund; c. kordijerit; d. mulit; e. hromit; f-g. liskun; h. cirkon

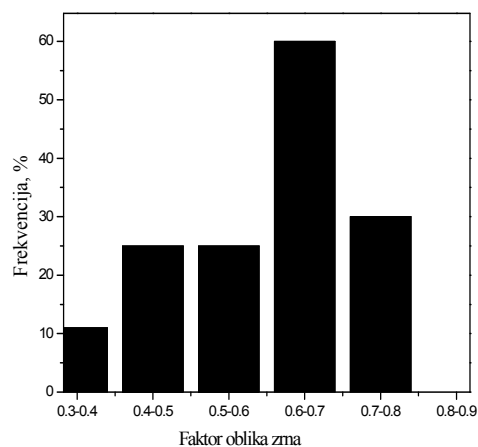
Analiza oblika i veličine zrna punila je urađena pomoću programskog paketa

OZARIA 2.5. Na sl. 62-75. prikazani su histogrami veličine zrna i faktora oblika zrna

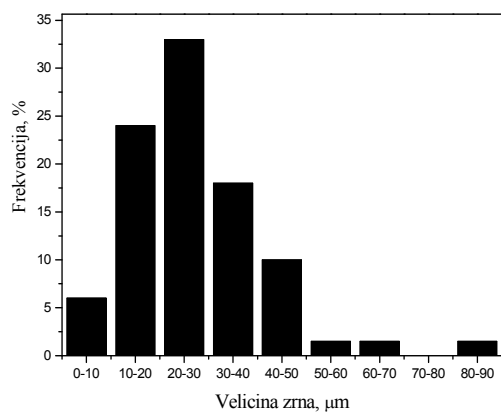
primenjenih vatrostalnih punioca. Srednje veličine zrna punila kretale su se uglavnom između 30-40 μm , a srednji faktor oblika zrna je 0,63-0,7, što znači da su zrna zaobljena i subzaobljena i da su pogodna za izradu homogenih suspenzija premaza. Razlika u veličini čestica je povoljna jer je činjenica da čestice različitih granulacija doprinose stvaranju ujednačenog, kontinuiranog sloja premaza na kalupima, jezgrima i polimernom modelu, zbog boljeg međusobnog slaganja čestica.



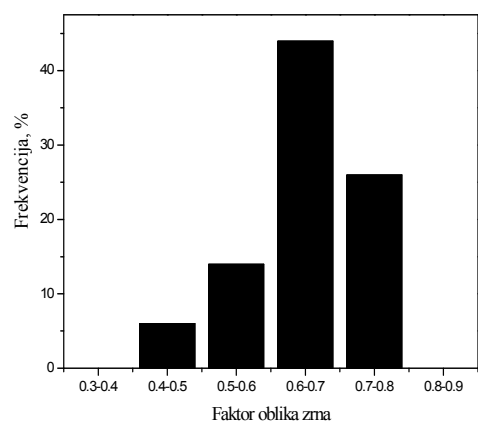
Sl. 62. Histogram veličine zrna uzorka talka



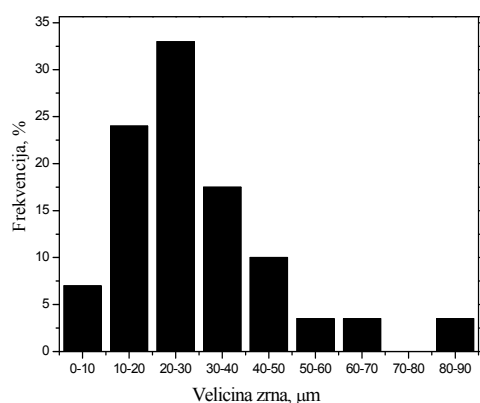
Sl.63. Histogram faktora oblika zrna uzorka talka



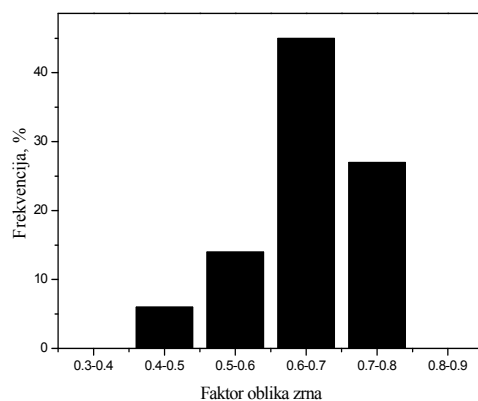
Sl. 64. Histogram veličine zrna uzorka korunda



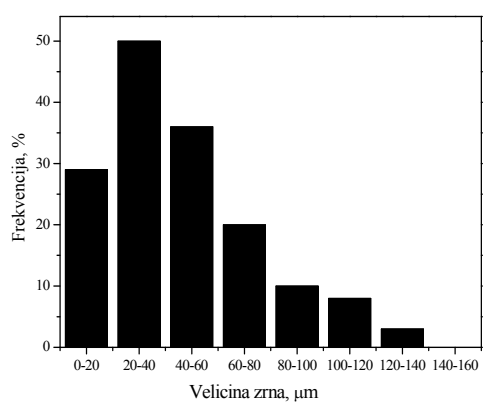
Sl.65. Histogram faktora oblika zrna uzorka korunda



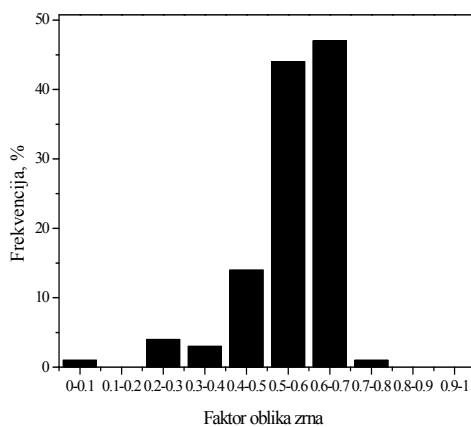
Sl. 66. Histogram veličine zrna uzorka kordijerita



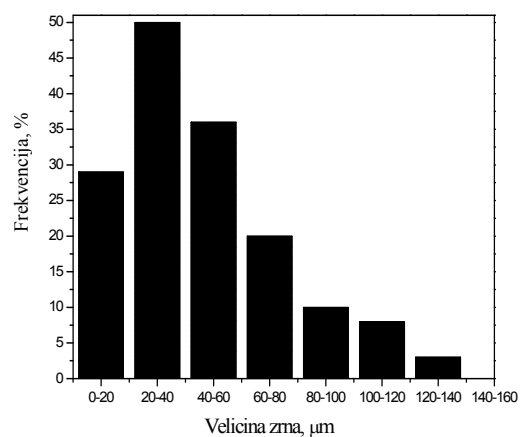
Sl.67. Histogram faktora oblika zrna uzorka kordijerita



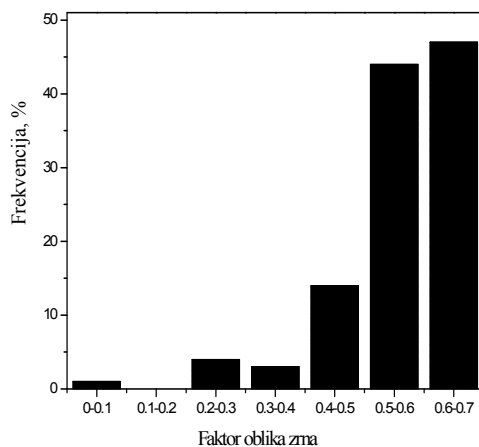
Sl. 68. Histogram veličine zrna uzorka mulita



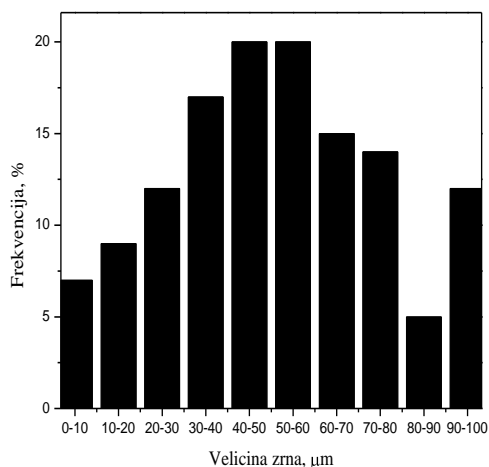
Sl.69. Histogram faktora oblika zrna uzorka mulita



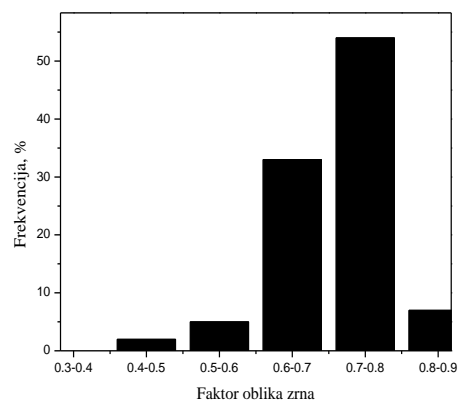
Sl. 70. Histogram veličine zrna uzorka hromita



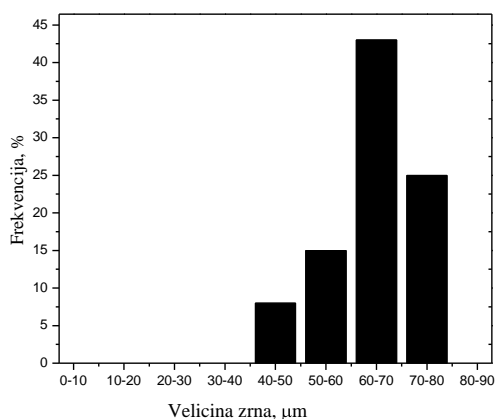
Sl.71. Histogram faktora oblika zrna uzorka hromita



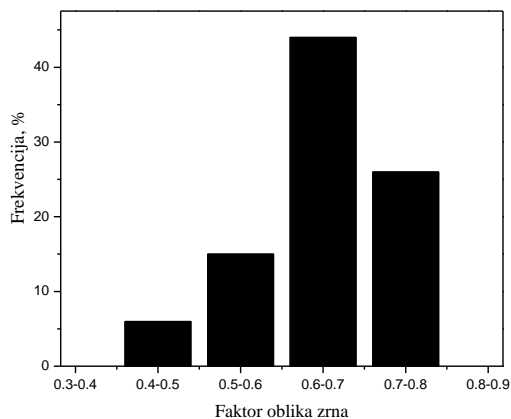
Sl. 72. Histogram veličine zrna uzorka liskuna



Sl.73. Histogram faktora oblika zrna uzorka liskuna



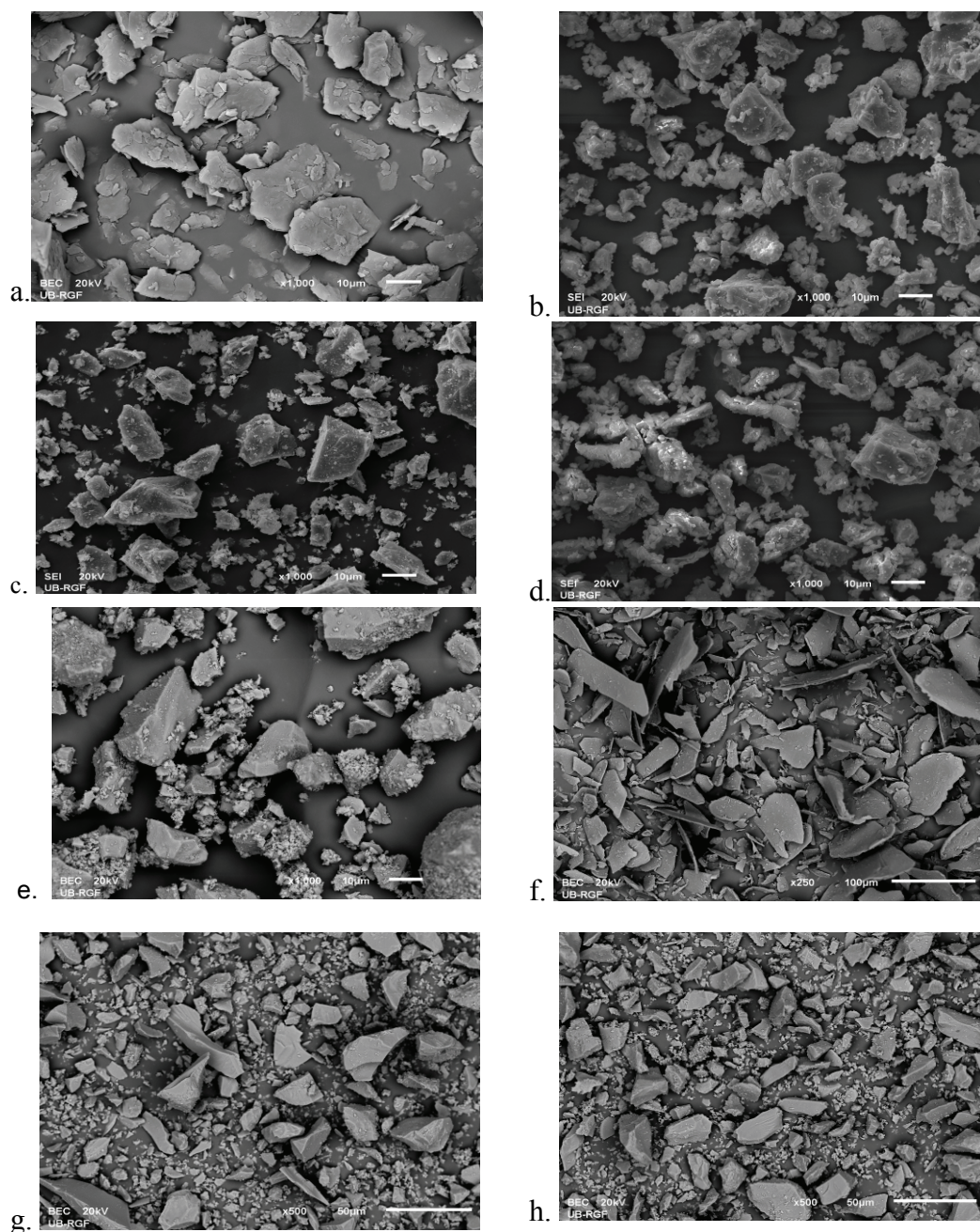
Sl. 74. Histogram veličine zrna uzorka cirkona



Sl.75. Histogram faktora oblika zrna uzorka cirkona

Na sl. 76. prikazani su rezultati ispitivanja morfološke i kvantitativne hemijske analize vatrostalnih punila urađenih na skenirajućem elektronskom mikroskopu marke “JEOL” model JSM 6610 LV.

Sa slike se jasno vidi da se u uzorku talka kristali javljaju u pravilnim listastim agregatima, sl.76.a. Na osnovu semikvantitativne hemijske analize utvrđeno je da analizirani uzorak talka, pored glavnih katjona Mg i Si u manjoj količini sadrži Al i Fe. U uzorku korunda jasno se vidi da se ovaj mineral javlja u nepravilnim formama i različitim dimenzijama, sl.76.b.



Sl.76. Mikrofotografije uzoraka punila dobijene skenirajućom elektronskom mikroskopijom: a.talk; b.korund; c.kordijerit; d.mulit; e.hromit; f.liskun; g-h. cirkon

Mikrofotografija uzorka kordijerita pokazuje jasno da se ovaj mineral javlja u nepravilnim formama i različitih dimenzija, sl.76c. Na osnovu analize utvđeno je da u uzorku mulita pored Al i Si kao glavnih prisutnih elemenata ušli su K i Fe u manjoj količini. Mikrofotografija uzorka mulita jasno pokazuje da se ovaj mineral javlja u nepravilnim formama i različitih dimenzija, sl.76.d. Mikrofotografija uzorka hromita,

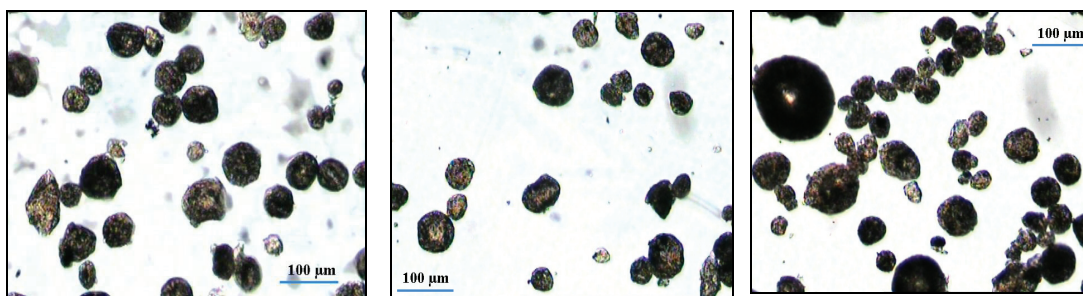
sl.76.e., jasno pokazuje da se ovaj mineral javlja u nepravilnim formama i različitim dimenzija. Mikrofotografija uzorka liskuna, sl.76.f. jasno pokazuje da se ovaj mineral javlja u pravilnim listastim agregatima. Mikrofotografija uzorka cirkona, sl. 76.g,h., pokazuje da se ovaj mineral javlja u nepravilnim formama sa karakterističnim školjkastim prelomom i različitim dimenzija. Morfologija uzoraka punila pokazuje da su pogodni za primenu kao punila u sastavu vatrostralnih premaza i da može da se ostvari ravnomerno pakovanje čestica u sloju premaza.

Homogenost raspodele vatrostralnog punila zavisi i od tehnologije pripreme suspenzije i tehnologije nanošenja premaza na kalupe, jezgra i polimerne modele. Važan uticaj na reološke karakteristike suspenzije ima koncentracija čestica punioca i njihova adhezija, (sastavi premaza, tabela 18.). Utvrđeno je da sa porastom koncentracije punioca u suspenziji rastu adhezione sile između čestica punioca i da se pod uticajem reoloških aditiva i veziva mogu obrazovati kontinuirani i ujednačeni slojevi premaza na nanetim površinama.

Tabela 18. Sastavi vatrostralnih premaza na talka, korunda, kordijerita, mulita, hromita, liskuna i cirkona

<p>Sastav vatrostralnog premaza tipa I na alkoholnoj osnovi : -vatrostalni punilac, granulacije 35-40μm, 93-95 % -vezivno sredstvo: kolofonijum (C₂₀H₃₀O₂), 2-2.5 % -aditiv: Bentone 25, 0.8-1 % -rastvarač: alkohol</p>
<p>Sastav vatrostralnog premaza tipa II na alkoholnoj osnovi: -vatrostalni punilac, granulacije 35-40μm, 93- 95 % -vezivo: kolofonijum (C₂₀H₃₀O₂), 1.2-1.5%; dekstrin 0.5-1 % -aditiv: Bentone SD-3, 1.2-1.5%; fenolformaldehidne smole, 1.2-1.7 % -rastvarač: alkohol</p>
<p>Sastav vatrostralnog premaza tipa III na alkoholnoj osnovi: -vatrostalni punilac, granulacije 30-35μm, 96 % -vezivo: kolofonijum (C₂₀H₃₀O₂), 1.7%; dekstrin 1.5 % -aditiv: Bentone SD-3, 1.7%; fenolformaldehidne smole, 1.7 % -rastvarač: alkohol</p>
<p>Sastav vatrostralnog premaza tipa IV na vodenoj osnovi: -vatrostalni punilac, granulacije 35- 40μm, 92 -94 % -vezivno sredstvo: bentonit 1.5-2.5%; bindal H, 0.5-1%, -sredstvo za održanje suspenzije: Na₃P₃O₃ 1-3%, karboksimetilceluloza (CMC), 0.5-1% -rastvarač: voda</p>
<p>Sastav vatrostralnog premaza tipa V na vodenoj osnovi: -vatrostalni punilac, granulacije 30-35μm, 95-96 % -vezivno sredstvo: bentonit 1.7%; bindal H, 1,5%, -sredstvo za održanje suspenzije: Na₃P₃O₃ 1-3%, karboksimetilceluloza (CMC), 1,5% -rastvarač: voda</p>

Istraživanja kod većine premaza [120] su pokazala da se homogene suspenzije premaza mogu dobiti optimalnim sastavom premaza uz konstantno mešanje suspenzije tokom nanošena premaza na kalupe i modele. Pokazalo se da premaz lako prijanja na nanete površine, a nakon sušenja ne puca, niti se otire, suspenzija premaza na bazi kordijerita, sl.77.a. Primenjeni razblaženi premazi, sl.77.b., i premazi koji nisu homogenizovani laganim mešanjem pre nanošenja, sl. 77.c., ne pokazuju dobro prijanjanje na površine, osušeni slojevi premaza nisu ujednačeni, a premazi u debljem sloju pucaju nakon sušenja. Iz tog razloga dalja istraživanja za premaze svih vatrostalnih punioca, na bazi talka, kordunda, kordijerita, mulita, hromita, liskuna i cirkona obavljena su sa gustinama suspenzija, $2\text{g}/\text{cm}^3$, koji su tokom primene lagano mešani u cilju postizanja homogene raspodele punila u suspenziji.



a. homogena suspenzija
premaza

b. razblažena suspenzija
premaza

c. nehomogena
suspenzija premaza

Sl.77. Mikrofotografija suspenzija vatrostalnog premaza na bazi kordijerita[120]

U alkoholnom premazu sastava I, tabela 18., korišćeni su organski aditivi, odnosno organsko jedinjenje gline, trgovačkog naziva Bentone 25. Aditiv je dobijen zamenom jona natrijuma organskim radikalom u strukturi minerala montmorilonita iz čega su proizašla specifična svojstva ovog organskog reološkog aditiva. Za aktiviranje aditiva, u početnoj fazi izrade premaza, upotrebljen je etil alkohol uz primenu mešanja, što je omogućilo postizanje homogene suspenzije. Krajnji efekat dodavanja aktivatora je adsorpcija aditiva na česticama punioca u alkoholnoj suspenziji. Ispitivanje upotrebnih svojstava premaza sastava I pokazala su da je optimalni sadržaj aditiva 0,8% i veziva na bazi kolofonijuma do 2,5 %. Kod suspenzija sa većim sadržajem aditiva i veziva postignuta je veća stabilnost suspenzije, ali su se povećali gustina i viskozitet premaza,

što je pogoršalo uporebna svojstva premaza. Konstatovano je teže nanošenje premaza, povećanje debljine slojeva premaza i smanjenje propustljivosti premaza debljih slojeva.

Sprovedenim istraživanjima predložen je nov suspenziono vezivni sistem u sastavu alkoholnih premaza II, kojim se pojednostavljuje postupak izrade premaza, postižu se zadovoljavajuće reološke karakteristike premaza i bez zahteva za posebnim uslovima aktivacije suspenzionog agensa, (sastav premaza II, tabela 18). Kao aditiv korišćen je organski derivat montmorilonita dobijen aktivacijom bentonita sa organskim katjonom čime je formiran hidrofobni katjon aminougļjovodonika, trgovački naziv Bentone SD-3. Kao vezivo korišćen je kolofonijum i žuti dekstrin, a takođe dodavane su fenolformaldehidne smole, rastvarač izopropil alkohol. Veze u suspenzionom sistemu obezbeđuju se preko veza organskih katjona Bentone SD-3, a jako bubrenje suspenziono-vezivnog sistema objašnjava se solvatacijom oko katjonskog centra i alkidnog lanca Bentone SD-3, tako da dolazi do intenzivnog širenja rešetke montmorilonita. U prvoj fazi se mešaju izmerene količine aditiva i veziva u alkoholnom rastvaraču. U drugoj fazi vrši se izrada premaza neposredno pre primene u livnici dodatkom vatrostalnog punioca na bazi kordijerita i rastvarača do postizanja optimalne gustine premaza uz primenu mešanja u cilju homogenizacije suspenzije. Sa praktične strane pojednostavljen je postupak izrade premaza i postignuta su željena svojstva vatrostalnih premaza kao što su stabilnost, viskozitet, granica tečenja i reološki karakter. Poboljšana svojstva premaza postignuta su interakcijom između čvrstih čestica (vatrostalnog punioca) i disperzne sredine (suspenziono vezivni sistem optimalnih svojstava u alkoholnom rastvaraču). Kod primene vatrostalnog punioca finije granulacije, 30-35 μm , korišćene su veće količine punioca (96%), sastav veziva (kolofonijum ($\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$), 1,7%; dekstrin 1,5 %) i aditiva (Bentone SD-3, 1,7%; fenolformaldehidne smole, 1,7 %) je bio malo povećan.

Alkoholni premazi pogodni su za primenu kod pešćanih kalupa i jezgara. Ispitivanja penetracije premaza pokazala su da izmerena dubina penetracije iznosi zadovoljavajućih 0,5-1 mm. Naneseni premazi i na alkoholnoj i na vodenoj osnovi nisu penetrirali u površinu epruveta izrađenih od polistirena.

Premazi na vodenoj osnovi su znatno niže cene u odnosu na alkoholne, pa su dalja istraživanja vršena sa premazima sastava IV, tabela 18. Primena svih tipova premaza u procesima livenja u pešćane kalupe i po Lost foam procesu omogućava dobijanje unapred

zadatih kvalitetnih površina odlivaka, ali se izvesna prednost može dati premazima tipa II i tipa IV, tabela 18., obzirom da su kod primene pokazali pozitivne efekte i da dodatno fino mlevenje na niže granulacije (ispod 30 μm) ne mora da se vrši obzirom da znatno poskupljuje proces izrade premaza.

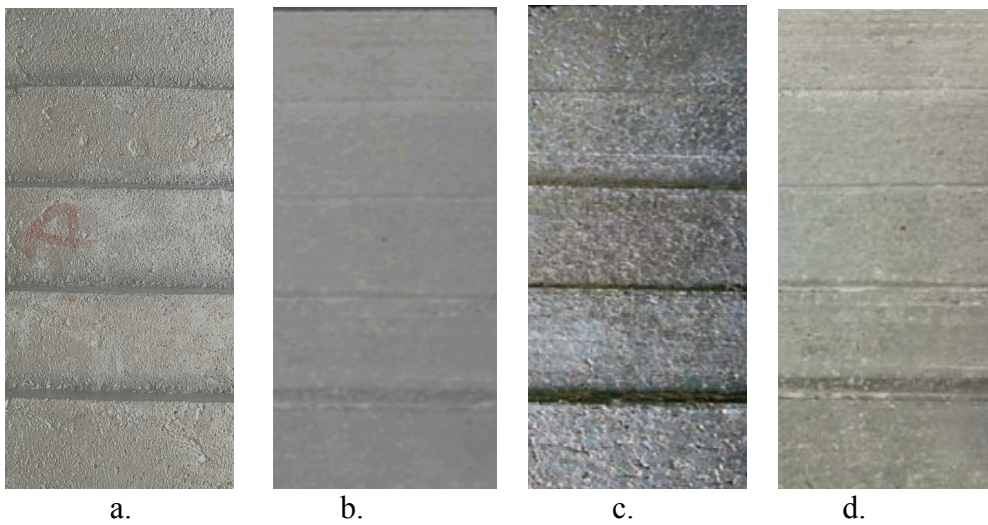
U tabeli 19. prikazani su parametri procesa izrade vatrostralnih premaza na bazi talka, korunda, kordijerita, mulita, hromita, liskuna i cirkona i njihova primena za kalupe, jezgara i polimerne modele. Pripremljeni premazi gustine 2g/cm^3 nanošeni su u dva sloja, a nakon sušenja konstatovano je da su na kalupima i polimernim modelima formirani tanki konituirani slojevi premaza. To je obezbedilo dobru propustljivost slojeva premaza za gasove i omogućilo brže hlađenje tečnog metala u kalupu i formiranje sitnozrne strukture odlivaka. Rezultati ispitivanja strukturnih i mehaničkih karakteristika odlivaka su to i potvrdili. Primena tanjih slojeva premaza povoljno utiče na smanjenje poroznosti u odlivcima. To je utvrđeno rendgenskim i ultrazvučnim ispitivanjima, kao i ispitivanjem mehaničkih karakteristika odlivaka primenom klasičnih metodama ispitivanja zatezanjem i ispitivanja tvrdoće.

Tabela 19. Parametri procesa izrade vatrostralnih premaza

Gustine suspenzije premaza : $1.8-2\text{ g/cm}^3$
Temperatura suspenzije premaza: 25°C
Način odstranjivanja viška suspenzije sa modela nakon vađenja iz tanka za oblaganje: modeli se cede, u vertikalnom položaju, 5-10 s, a zatim se postavljaju pod uglom od 45° u trajanju od 5 s da bi se slojevi suspenzije na površini modela ravnomerno izjednačili
Sušenje premaza na vodenoj osnovi na vazduhu: prvi sloj 2-8 h; završni sloj 24 h
Sušenje alkoholnih premaza: paljenjem nakon nanošenja na peščane kalupe
Debljina osušenih slojeva premaza na kalupima i modelima (mm): 0,2;0.5;0,7;1.

5.2. Uticaj vatrostralnih premaza na kvalitet odlivaka

Kada se odlivci istresu iz kalupa pokriveni su slojem premaza koji se lako lomi i skida sa površine odlivaka, tako da nije potrebno čišćenje, što znatno snižava troškove proizvodnje, sl. 45. Vatrostalni premazi svih serija pokazali su pozitivne efekte na kvalitet površine - dobijene su sjajne i glatke površine odlivaka, sl.78.



Sl.78. Izgled površine odlivaka u vidu stepenaste probe:
 a. liveno u pesku, deblji slojevi premaza; b. liveno u pesku, tanji slojevi premaza; c.liveno LF, deblji slojevi premaza; d.liveno LF, tanji slojevi premaza

Odlivci su tačna kopija modela (dimenziono su precizni) što ukazuje na to da je razlaganje i isparavanje polistirenskog modela bilo u potpunosti, kao i da je rešenje ulivnog sistema bilo zadovoljavajuće. Pri livenju sa premazima debljih slojeva, sl. 78.a,c u odnosu na primenjene tanje osušene slojeve premaza, sl.78.b,d površina dobijenih odlivaka bila je manjeg kvaliteta: na pojedinim mestima bila je manje glatka i sjajna. Tokom livenja stepenastih proba kod kojih su primenjeni tanji slojevi premaza (0,5 mm) na delu odlivka sa debljinama zida iznad 40 mm, pri većim brzinama livenja, došlo je do probijanja sloja premaza i penetracije metala u kalup. Kada su primenjeni deblji slojevi premaza (0,7-1 mm) ta greška na odlivcima se nije pojavila, o čemu će biti više reči u poglavlju o kontroli kvaliteta vatrostalnih premaza i greškama na odlivcima.

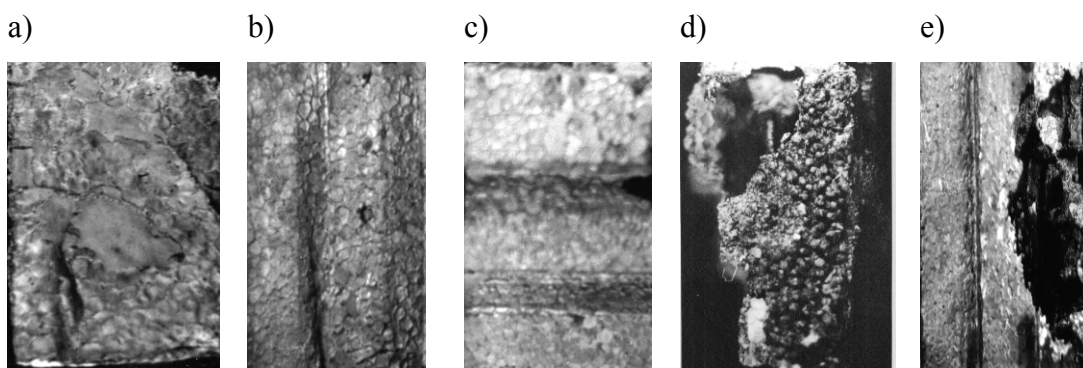
Na sl. 79. prikazani su odlivci oblika ploče dobijeni livenjem u pesku i po Lost foam postupku.



Sl.79. Izgled odlivaka tipa ploča dobijenih livenjem u pesku i po LF procesu

Uočeno je da kod odlivaka svih serija donji delovi imaju ravne i oštre ivice, čistu i sjajnu površinu. Kod pojedinih odlivaka iz serija sa debljim slojevima premaza (iznad 1,5 mm) gornje površine odlivaka su malo neravne i naborane, a takođe na pojedinim delovima odlivaka javlja se hrapava površina, i to češće kod odlivaka iz serija sa modelima gustine 25 kg/m^3 , sl.80.a. Najčešće otkrivena greška na površini odlivaka bila je zrnovitost površine odlivaka izražena posebno u serijama sa modelima gustine 25 kg/m^3 , veličine zrna polistirena 2-3mm i debljinama primenjenog vatrostalnog premaza iznad 1,5 mm (sl. 80.b). Na pojedinim odlivcima iz tih serija konstatovana je naborana površina u gornjim delovima odlivaka, sl. 80.c. Analizom položaja modela u kalupu utvrđeno je da je ulivanje metala vršeno sa strane i da je pojavljivanje greške bilo učestalije u serijama sa većim brzinama ulivanja pri kojima je često dolazilo do burne reakcije isparavanja polimernog modela, puno dima i gasova, jak plamen, ključanje liva u kalupu i izbacivanje liva kroz otvor ulivnog sistema, a u nekoliko slučajeva, došlo je i do, urušavanja kalupa, sl. 80.d. Odlivci dobijeni sa modelima gustine 25 kg/m^3 češće su pokazivali greške navedenog tipa i opisane pojave pri livenju. Urušavanje kalupa i penetracija metala u pesak, sa pojavom greške- nedolivenost odlivka, zapaženo je u serijama sa većim brzinama livenja i kod kalupovanja sa nedovoljnom nabijenošću peska oko modela (u slučajevima kada nisu primenjivane vibracije za bolje nabijanje peska oko modela), sl. 80.e. Kod tih serija na pojedinim mestima na površini odlivka uočena je

greška-nalepci više ili manje od stopljenog peska, (sinterovani pesak na površini odlivka, sl. 80.f.).



Sl.80. Prikaz površinskih grešaka na odlivcima:

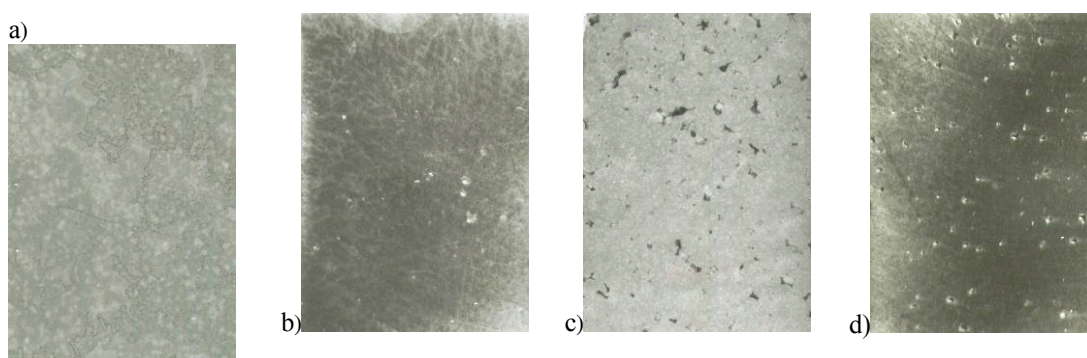
- a) neravna i hrapava površina; b) zrnovitost površine odlivka reprodukovane sa površine modela; c) pojava poroznosti i bora, peklopa; d) penetracije metala u pesak kalupa; e) nedolivenost odlivka; f) sinterovani pesak.

5.3. Uticaj gustine polimernog modela i vatrostalnih premaza na pojavu diskontinualnosti na odlivcima dobijenim Lost foam metodom

Rezultati merenja poroznosti u odlivcima pokazali su veće prisustvo kod primene modela veće gustine, 25 kg/m^3 i debljih slojeva premaza, preko 1,5 mm. Evidentirane površinske i zapreminske greške na odlivcima – naborana površina sa dubokim borama, povećana poroznost u gornjim delovima odlivaka pokazuju da su premazi debljine iznad 1,5 mm nepropustljivi za gasovite produkte razlaganja polistirenskog modela. Na površini preseka tih odlivaka prisutne su grube rasejane pore po celoj površini, uglavnom su zaobljene, što ukazuje na prisustvo gasne poroznosti. Kod odlivaka livenih sa polistirenskim modelima manje gustine (20 kg/m^3), sa slojevima vatrostalnih premaza manjih debljina (0,5-0,7 mm), konstatovano je da nemaju izraženu poroznost, što znači da su postignuti uslovi potpune eliminacije gasovitih produkata razlaganja modela iz šupljine kalupa u fazi ulivanja tečnog metala.

Najbolje rezultate u pogledu propustljivosti kalupa za gasove i smanjenje greški tipa podpovršinska i zapreminska poroznost odlivaka, ostvarena je primenom suvog kvarcnog peska veličine zrna 0,35 mm za izradu kalupa. Takođe, smanjenje debljine sloja

vatrostalnog premaza (ispod 0,7 mm) svakako utiče na povećanje propustljivosti gasova. Radiogrami uzoraka iz tih serija, sl. 81.a., pokazuju odsustvo površinske i zapreminske poroznosti (gustina modela 20 kg/m^3 , debljina sloja 0,2-0,5 mm) ili veoma malu izraženu poroznost kod primene debljih slojeva premaza (0,5-0,7 mm), sl.81.b. Takođe, rendgenskim ispitivanjima konstatovana je izražena podpovršinska poroznost i zapreminska poroznost odlivaka iz serija sa većim brzinama livenja, sa gustinama polistirenskog modela 25 kg/m^3 i debljinama premaza 1 mm. To ukazuje da su uzroci grešaka ovog tipa prvenstveno polistirenski model, a zatim vatrostalni premaz i velika brzina livenja, sl. 81c,d.



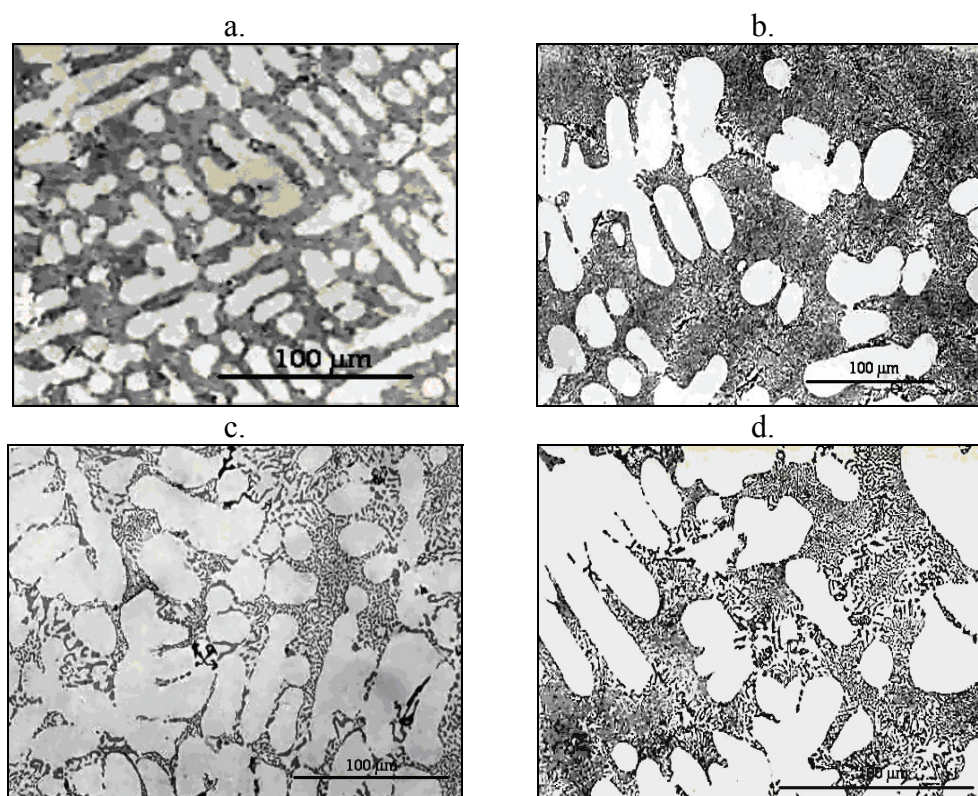
Sl.81. Prikaz poroznosti odlivaka:

a) odlivak bez poroznosti; b) odlivak sa grupisanom poroznošću; c) odlivak izražene poroznosti, uključak troske; d) odlivak izražene poroznosti, kod veće gustine modela i debljih slojeva premaza

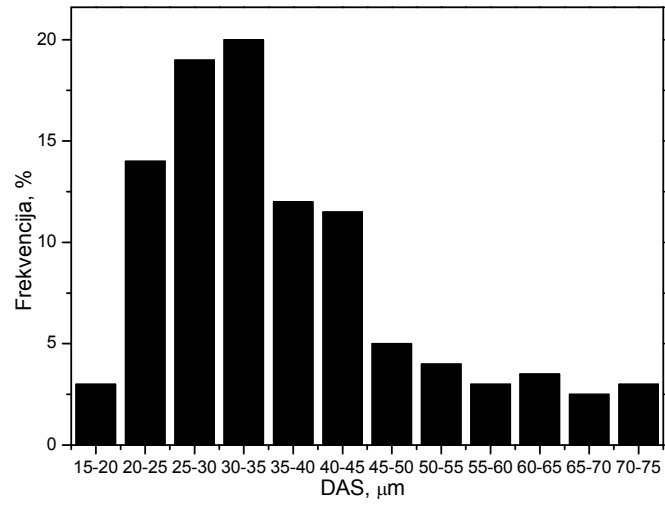
Rezultati ispitivanja strukturnih, sl.82-83. i mehaničkih karakteristika odlivaka silumina, (srednje vrednosti merenja zatezne čvrstoće, $R_m \text{ (N/mm}^2\text{)}$): 150-155; izduženja A (%): 2,0-2,5; tvrdoće HB (2,5/62,5/30)65-70:) bili su u granicama predviđenim standardima za ovaj tip legura. To su bili odlivci iz serija sa korišćenim polistirenskim modelima do 20 kg/m^3 , sa vatrostalnim premazima tanjih slojeva, ispod 1 mm, livenih sa temperaturama livenja u granicama $720\text{-}760^\circ\text{C}$, sa brzinama livenja koje su omogućile ravnomerno razlaganje i isparavanje polistirena, sa potpunom eliminacijom gasovitih produkata isparavanja modela, bez pojave urušavanja kalupa i penetracije tečnog metala u pesak.

Istraživanja su pokazala da vatrostalni premaz pokazuje izolacioni efekat koji utiče na smanjenje pada temperature tečnog metala u fazi punjenja kalupa, kada se odvija i razlaganje i isparavanje polimernog modela. Kada se kalup ispuni tečnim metalom, tj,

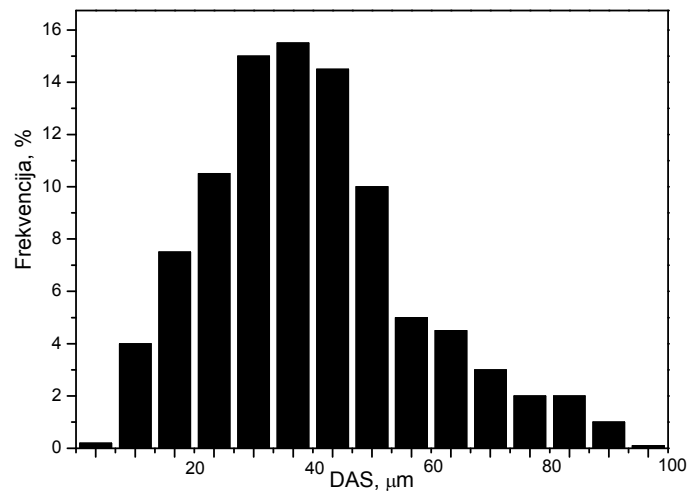
kada polimerni model ispari, premaz usled izolacionog efekta utiče na smanjenje brzine hlađenja i očvršćavanja odlivka. U isto vreme, podhlađenje, koje je nastalo u tečnom metalu, kao posledica endotermnog razlaganja polimernog modela u kontaktu sa tečnim metalom, ima značajan uticaj na formiranje strukture odlivka. Ukoliko je veliko podhlađenje dolazi do stvaranja fine i sitnozrne strukture odlivka. To sve ukazuje na složenost uslova očvršćavanja odlivka metodom Lost foam procesa i na neophodnost određivanja korelacije parametara procesa livenja, strukture i svojstava odlivaka. Na sl. 83.-84. prikazani su rezultati merenja veličine $DAS, \mu m$ i veličine $L_e, \mu m$ za različite debljine zida odlivka tipa stepenasta proba (uzorci su uzeti iz svake stepenice) i pokazuju uticaj brzine hlađenja na formiranje strukture, zapravo pokazuju uticaj debljine zida odlivka i debljine sloja vatrostalnog premaza na uslove kristalizacije.



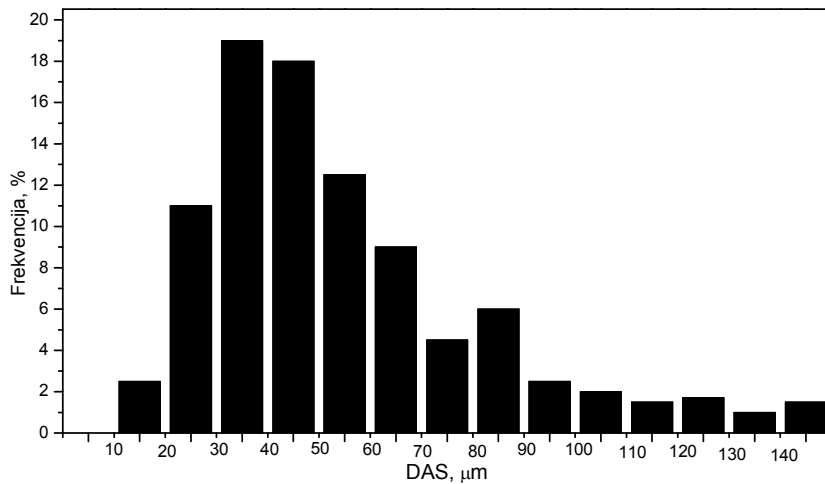
Sl.82. Mikrostruktura odlivaka livenih po LF procesu za različite debljine zida (mm): a. 10; b. 20; c. 30; d. 40.



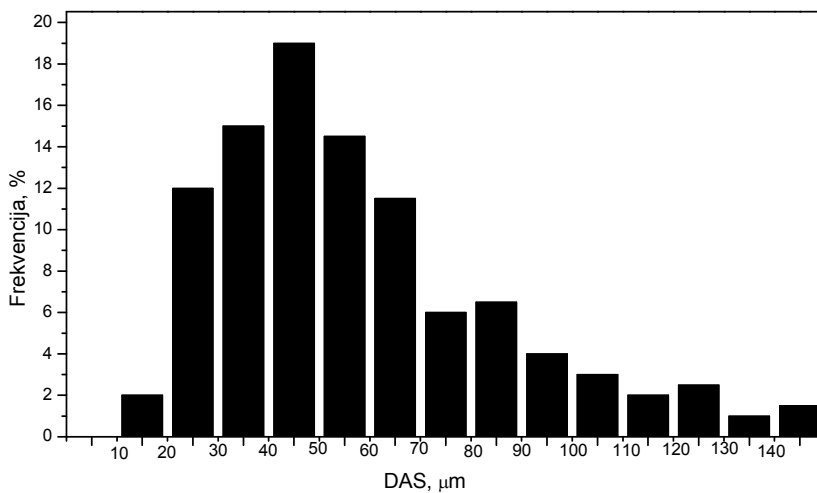
a.



b.



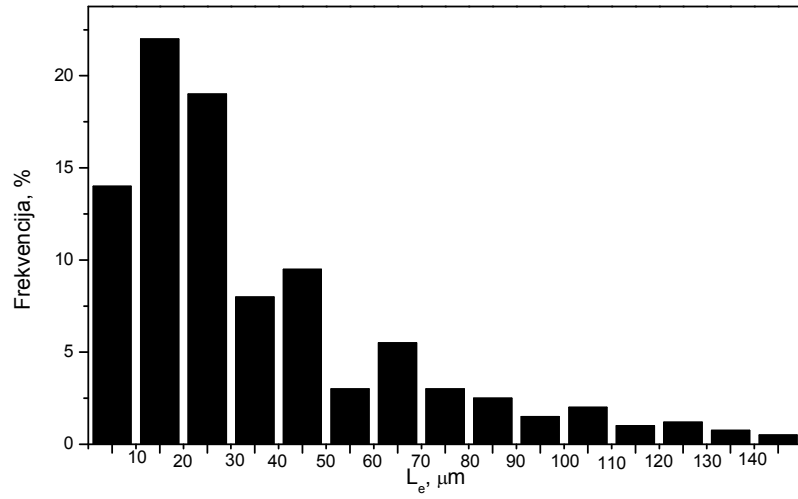
c.



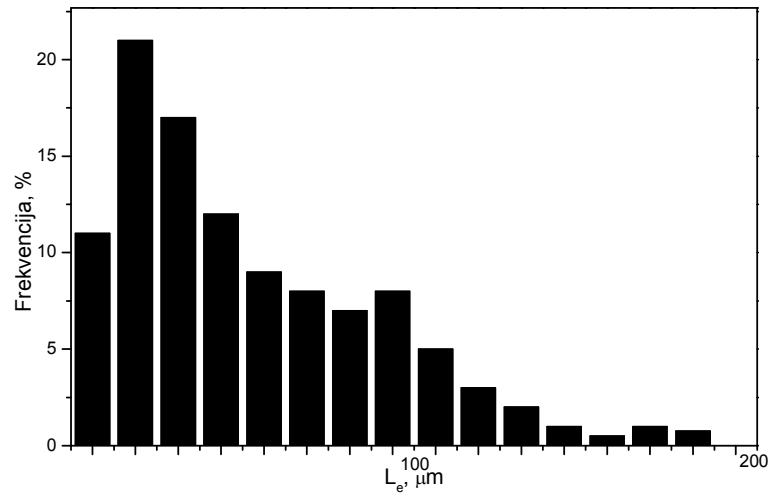
d.

Sl.83. Histogram raspodele veličine DAS, µm za različite debljine zida odlivka (mm): a.10; b. 20; c. 30; d. 40.

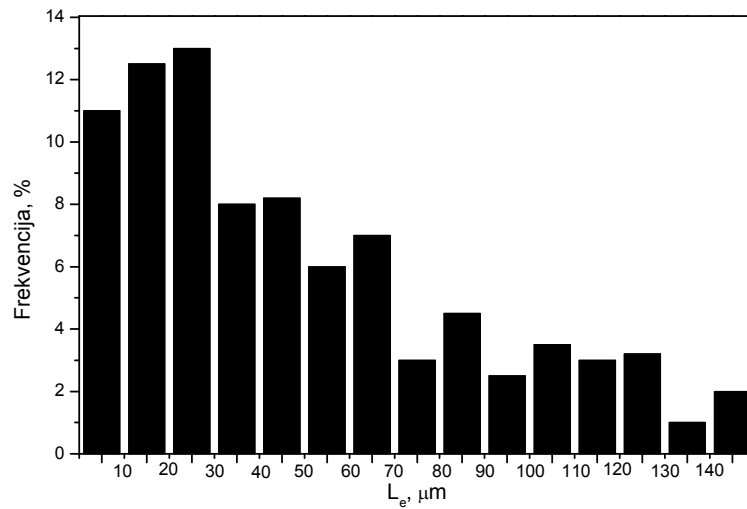
Veličina vrednosti DAS, µm povećava se sa porastom debljine zida odlivka što ukazuje da je brzina hlađenja manja i da su stvoreni uslovi za formiranje strukture sa krupnijim metalnim zrnima, što pokazuju i mikrostrukture sa sl.82. Optimalna struktura i svojstva dobijaju se kod tanjih zidova odlivaka, što je i bitno za livenje složenih tankozidnih odlivaka za automobilsku industriju.



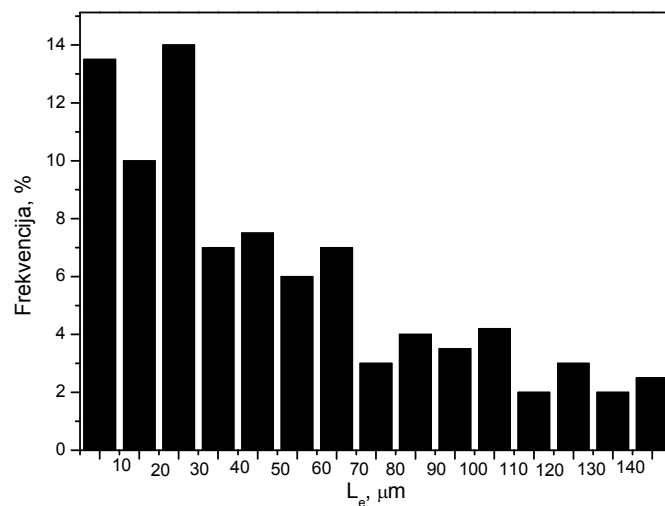
a.



b.



c.

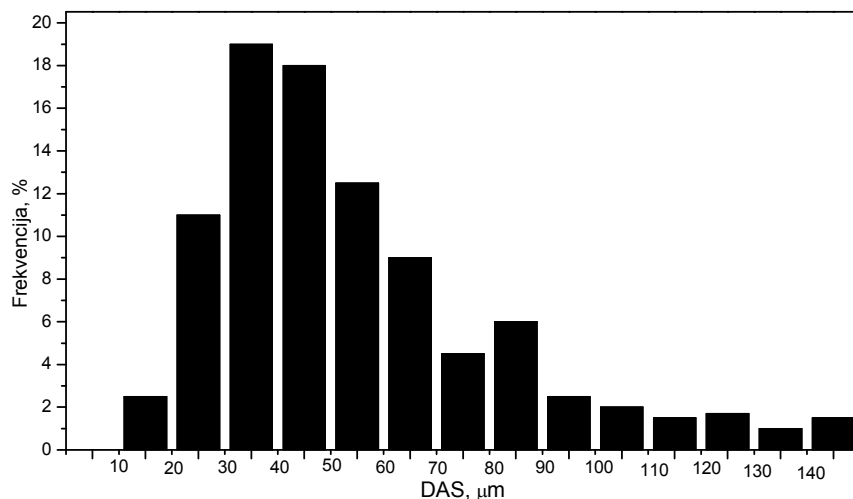


d.

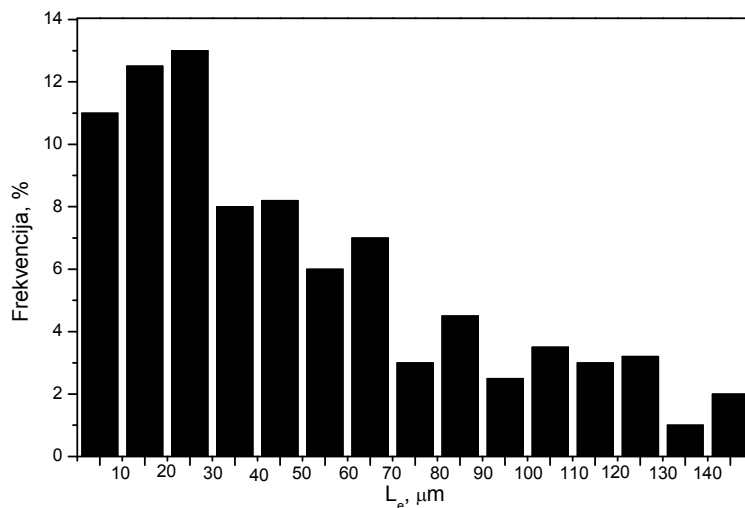
Sl.84. Histogram raspodele veličine L_e , μm za različite debljine zida odlivka (mm): a.10; b. 20; c. 30; d. 40.

Na sl. 85.-86. prikazani su histogrami raspodele veličine vrednosti DAS , μm i vrednosti veličine L_e , μm za uzorke silumina livenih u peščane kalupe. Vrednosti DAS , μm i vrednosti veličine L_e , μm za odlivke dobijene livenjem u peščanim kalupima u odnosu na odlivke livene po Lost foam procesu su nešto malo veće, što ukazuje da je hlađenje odlivaka u Lost foam procesu bilo u uslovima podhlađenja stvorenog endotermnim razlaganjem polimernog modela u fazi ulivanja tečnog metala. Debljina osušenog sloja vatrostalnog premaza takođe pokazuje uticaj na uslove hlađenja i uticaj na

formiranje strukture. Usled izolacionog dejstva premaza stvaraju se uslovi sporijeg hlađenja što utiče na formiranje strukture. Struktura debljih slojeva vatrostalnog premaza stvara uslove formiranja krupnozrne strukture o čemu treba voditi posebnu pažnju kod projektovanja parametara procesa livenja i u pešćane kalupe i po metodi Lost foam procesa.



SI.85. Histogram raspodele veličine DAS, µm za odlivke livene u pešćane kalupe, debljine zida 15 mm.



SI.86. Histogram raspodele veličine L_e , µm za odlivke livene u pešćane kalupe, debljine zida 15 mm.

5.4. Kontrola kvaliteta livačkih premaza i greške

U cilju ocene kvaliteta dobijenih vatrostralnih premaza na bazi punila: talka, korunda, kordijerita, mulita, hromita, liskuna i cirkona tokom eksperimenata razvijene su različite metode kontrole kvaliteta, kako samih vatrostralnih premaza, tako i odlivaka dobijenih njihovom primenom. Treba napomenuti da za kontrolu vatrostralnih premaza za pešćane kalupe i jezgra postoje standardi koji daju orijentaciona uputstva za ocenu kvaliteta vatrostralnih premaza, ali da za vatrostralne premaze za primenu u Lost foam procesu livenja, obzirom da je u pitanju nova metoda livenja, koja nije primenjena u našim livnicama, nema standarda. Metode kontrole kvaliteta premaza koji su rezultat istraživanja u okviru ove disertacije razvijene su imajući u vidu postojeće standarde za vatrostralne premaze pešćanih kalupa i jezgara [27,28,7], kao i samu prirodu Lost foam procesa opisanu u prvim poglavljima disertacije.

Kontrola kvaliteta livačkih premaza i kontrola procesa nanošenja premaza na pešćane kalupe i jezgra, kao i isparljive ili topive modele je bitna za proizvodnju kvalitetnih odlivaka. Utvrđivanje kvaliteta livačkih premaza definisano je različitim standardima za ovu vrstu vatrostralnih proizvoda. [27,28] Standardima se utvrđuju kako klasifikacija livačkih premaza, tako i uslovi kvaliteta, tehnički uslovi za primenu, metode uzimanja uzoraka premaza, metode ispitivanja premaza, kao i označavanje premaza i način isporuke. Najčešće se ispituju sledeća svojstva premaza:

- pogodnost za nanošenje,
- ponašanje za vreme sušenja,
- otpornost na otiranje,
- količina suve materije,
- taloženje,
- penetracija. [27,28,7]

Ocena premaza vrši se i u skladu sa sledećim kriterijumima:

- premaz pri nanošenju mora ravnomerno da se sliva,
- sloj premaza za vreme sušenja ne sme pucati, ljuštiti se, niti stvarati mehuriće,
- sloj premaza se mora lako odvajati od površine odlivaka pri istresanju i čišćenju,
- sloj pemaza mora biti postojan na otiranje,

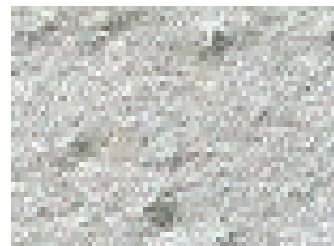
- količina suve materije ne sme odstupati za više od $\pm 2\%$ od deklarisanane,
- istaložene materije, taložene za vreme od 24 h mogu iznositi najviše 5%,
- dubina penetracije premaza u zid kalupa sme iznositi od 0,5 do 2 mm u zavisnosti od namene, rastvarača i veziva,
- sloj premaza mora biti propustljiv za gasove,
- premaz mora biti kompatibilan vrsti i gustini polimernog modela, vrsti i veličini zrna peska za kalupovanje i drugim parametrima EPC procesa. [2,3,5,7]

Na sl.87. prikazane su karakteristične greške otkrivene na površini premazanih polistirenskih modela tokom istraživanja novih sastava vatrostalnih premaza na bazi talka, kordijerita i cirkona. [7]

a. Neravna površina slojeva premaza, kod brzo osušenih debljih slojeva premaza na polimernom modelu, premaz na bazi talka



b. Mehurići na premazanoj površini polimernog modela, izazvani brzim mešanjem suspenzije premaza pri nanošenju, premaz na bazi cirkona



c. Ispucalost osušenih slojeva keramičkog premaza na polimernom modelu, kod brzog sušenja i debljih slojeva premaza kordijerita



Sl.87. Tipične greške na kontaktnoj površini polistirenski model- premaz [7]

Uloga keramičkih premaza pre svega je postizanje visokog kvaliteta površine odlivaka. Takođe, na kvalitet odlivaka značajno utiču kritični procesni parametri (tehnologija livenja), pre svega izbor materijala za izradu odlivaka, kalupa, jezgara, modela, keramičkih premaza, greške konstrukcije prirode, odnosno greške u konstrukciji modela, izboru i proračunu ulivnih sistema, kao i greške nastale usled narušavanja tehnološkog procesa (ljudski faktor). To zahteva kontrolu i optimizaciju svih

procesnih parametara u cilju postizanja željene strukture i upotrebni svojstava odlivaka. Otkrivanje, proučavanje i procena grešaka na odlivcima treba da se vrši sistematično, u fazi razvoja procesa livenja i osvajanja proizvodnje konkretnih odlivaka, sa ciljem da se one preventivnim merama izbegnu, a troškovi proizvodnje minimiziraju. Prisustvo grešaka na odlivcima ne znači uvek i gubitak njihove upotrebne vrednosti, jer ona zavisi od vrste, veličine i položaja greške, kao i od tipa konstrukcije u koju se odlivci ugrađuju i karaktera opterećenja tokom njihove eksploatacije. S toga neophodna je klasifikacija grešaka na odlivcima obzirom na njihovu prirodu i poreklo, kao i klasifikacija prema spoljnjem izgledu grešaka što olakšava njihovo lako vizuelno otkrivanje, njihovu procenu i uklanjanje.

Na sl.88-93 prikazane su tipične greške na odlivcima silumina i čelika detektovane vizuelnom kontrolom površine odlivaka nakon istresanja iz kalupa.

Uzroci grešaka su najčešće loša površina polimernog modela, koja se u potpunosti reprodukuje na površinu odlivka, kao i primena većih debljina slojeva vatrostalnih premaza.



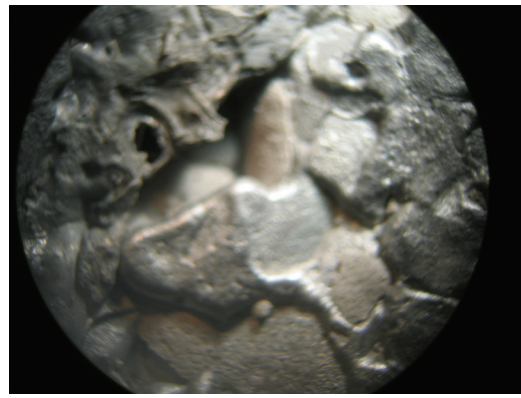
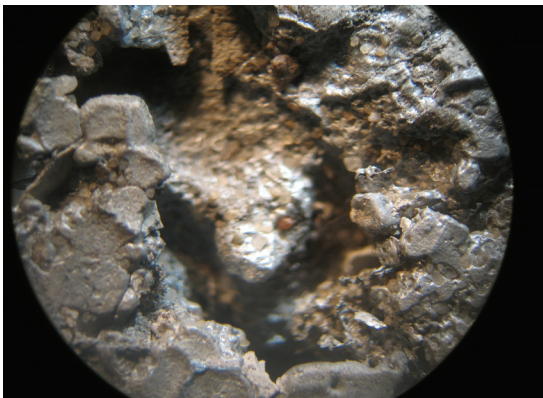
Sl. 88. Neravne i hrapave površine odlivaka izazvane zrnovitom površinom modela i debljim slojevima vatrostalnog premaza



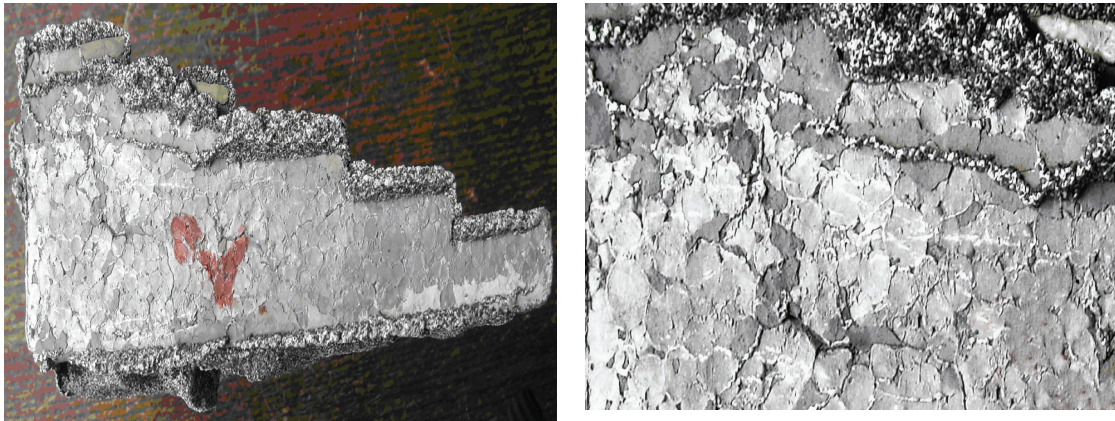
Sl. 89. Pojava površinske poroznosti, neravna površina odlivaka sa pojavom bora izazvani primenom debljih slojeva premaza



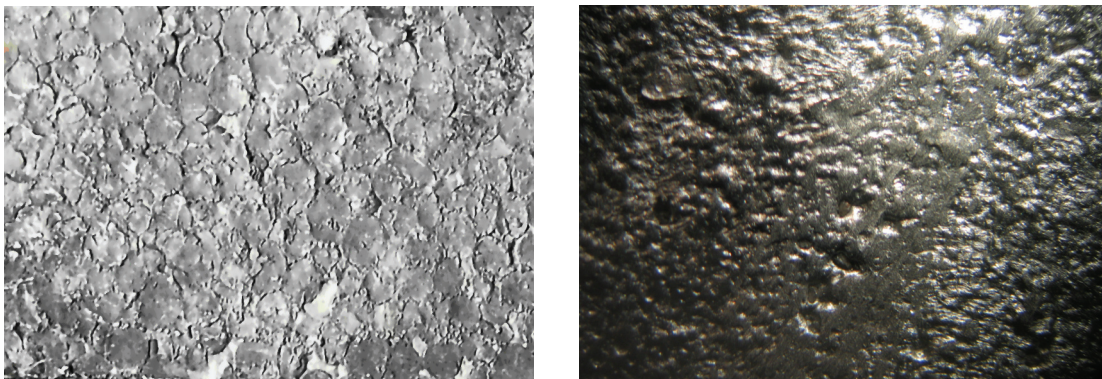
Sl. 90. Penetracije metala u kalup, tanji slojevi premaza kod debljih zidova odlivaka čelika



Sl. 91. Greška usled nedolivenosti, probijanje tanjih slojeva premaza, neadekvatna konstrukcija ulivnog sistema, nedovoljno kompenzovano skupljanje odlivaka čelika sa debljim zidovima



Sl. 92. **Sinterovani pesak na površini odlivaka** izazvan primenom tanjih slojeva vatrostalnih premaza



Sl. 93. **Greška na površini modela**, reprodukuju se u potpunosti na površinu odlivka silumina (levo) i čelika (desno)

Za detaljniju analizu strukturnih i mehaničkih karakteristika odlivaka nakon vizuelnog ispitivanja neophodno je primeniti i neke druge metode ispitivanja. Primena ispitivanja odlivaka bez razaranja može da otkrije prisustvo zapreminskih grešaka u odlivku (vizuelnim ispitivanjem prelomnih površina odlivka mogu se otkriti diskontinuiteti i odstupanja od oblika i zadatih veličina konstrukcije odlivka najviše do 0,1 mm, a uz pomoć optičkog pribora sa sredstvima uvećanja –lupa, mogu se otkriti i diskontinuiteti reda veličine 0,01 mm; primena optičkog pribora sa većim uvećanjem ograničena je zbog smanjenja vidnog polja i dubine oštine, sl.91.). Za detaljniju analizu uticaja vatrostalnih premaza, a takođe i uticaja ostalih relevantnih parametara procesa livenja treba primeniti druge metode ispitivanja bez razaranja koje će dati detaljnije podatke o tipu greške i na taj način omogućiće se proučavanje zavisnosti strukture i svojstava odlivaka od tehnologije livenja. Ova ispitivanja treba nastaviti da bi se pravilno

razumela optimizacija Lost foam procesa livenja, što je i jedan od ciljeva ove disertacije. U dosadašnjim ispitivanjima kvaliteta odlivka dobijenih livenjm u pesku i po Lost foam procesu pokazano je da različiti tipovi strukture određuju i različita svojstva odlivaka. Pored ove zavisnosti za dobijanje odlivaka unapred zadatih svojstava novom tehnologijom livenja treba utvrditi i fundamentalnu zavisnost strukture od tehnologije, a to podrazumeva kontrolu kritičnih procesnih parametara i kontrolu upotrebnih svojstava odlivaka. Ovim istraživanjima ostvareni su početni rezultati u definisanju sastava i metoda izrade vatrostalnih premaza i njihovu primenu u Lost foam procesu livenja kao metode za dobijanje odlivaka visokog kvaliteta sa nižim troškovima proizvodnje i primenu u našim livnicama.

ZAKLJUČAK

Na osnovu izvršenog pregleda literaturnih podataka iz problematike dobijanja kvalitetnih odlivaka procesima livenja u pesku i po Lost foam metodi, objavljenih rezultata iz oblasti proizvodnje i primene vatrostralnih premaza, kao i rezultata istraživanja sinteze novih vatrostralnih premaza realizovanih u okviru ove disertacije mogu se doneti sledeći zaključci:

Vatrostalni premazi za pešćane kalupe, jezgra i polimerne modele predstavljaju integralni deo proizvodnje odlivaka. Osnovna uloga premaza je stvaranje efikasne vatrostralne barijere između pešćane podloge i struje tečnog metala tokom faze livenja, očvršćavanja i formiranja odlivaka. Time se obezbeđuje čista i glatka površina odlivaka, bez nalepljenog peska i grešaka usled penetracije metala u kalup (izrasline, udubljenja, hrapava površina i slično), samnjuju se ili eliminišu skupe livačke operacije čišćenja i mašinske obrade odlivaka, snižavaju se troškovi proizvodnje odlivaka. Vatrostalni premazi utiču na unapređenje postojećih, ali i na razvoj novih metoda livenja, pre svega livenja sa isparljivim modelima (Lost foam proces livenja).

Istraživanjima su definisani sastavi i postupci izrade sedam vrsta vatrostralnih premaza na bazi talka, korunda, kordijerita, mulita, hromita, liskuna i cirkona za primenu u Lost foam procesu livenja, kao i za livenje u pešćane kalupe. Razvijeni su premazi na vodenoj i na alkoholnoj osnovi. Rezultati istraživanja primene dobijenih vatrostralnih premaza pokazali su da je odlučujući faktor kvaliteta premaza sedimentaciona stabilnost suspenzije premaza. Sva istraživanja vršena su u cilju postizanja zahtevane reologije suspenzije premaza.

Sprovedenim istraživanjima definisane su fizičko-hemijske i termičke karakteristike vatrostralnih premaza i kriterijumi za njihov izbor za primenu u livarstvu: da imaju odgovarajuću vatrostalnost; da vatrostalni punilac ima mali koeficijent toplotnog širenja; da premaz stvara propustljiv sloj za gasove; kod Lost foam procesa posebno je važna odgovarajuća propustljivost premaza za produkte razlaganja i isparavanja polimernog modela, koji se stvaraju u kontaktu sa tečnim metalom pri ulivanju u "pun kalup"; da premazi ne razvijaju gasove u kontaktu sa tečnim metalom; da se brzo suše; ne pucaju; da se ne ljušte sa površine kalupa za vreme sušenja, livenja i da su otporni na nagle promene temperature; da postoji mogućnost kontrolisanja i podešavanja

debljine sloja premaza; posle sušenja moraju obrazovati na površini kalupa, jezgara ili modela tanak vidljiv sloj, čvrsto vezan za površinu kalupa, jezgra, modela; ne smeju se raslojavati tokom upotrebe; da se ravnomerno rasprostiru po površini jezgrene ili kaluparske mešavine, površini modela, površini kalupa, bez nekontrolisanog tečenja; da prijanjaju i čvrsto se vezuju za površinu; da ne omekšavaju površinu kalupa; premazi treba da olakšaju odvajanje kalupne ili jezgrene mešavine od odlivaka i time skrate vreme čišćenja odlivaka.

U skladu sa tim kriterijumima izvršen je izbor sastava vatrostralnih premaza tokom istraživanja. U sastavu vatrostralnih premaza korićena su punila na bazi: talka, korunda, kordijerita, mulita, hromita, liskuna i cirkona. Izbor svih vrsta punila izvršen je zbog njihovih karakteristika, a pre svega: relativno visokih temperatura topljenja, malog koeficijenta termičkog širenja, svojstva da ne razvijaju gasove u kontaktu sa tečnim metalom i svojstva nekvašljivosti tečnim metalom, što je utvrđeno laboratorijskim istraživanjima. Izbor vezivnog sredstva u sastavu premaza vršen je u odnosu na veličinu i oblik čestica vatrostralnog punioca, kako bi se omogućilo povezivanje čestica i osigurala dobra adhezija vatrostralnih čestica na posmatranu površinu pešćanog kalupa ili polimernog modela. Kao vezivo korišćen je Bindal H i Bentonit. Kao tečan rastvarač u sastavu vatrostralnih premaz tokom istraživanja korišćen je alkohol, a takođe i voda. Ispitivanja su pokazala da premazi na vodenoj osnovi su znatno jeftiniji i sigurniji u procesu primene jer je smanjena opasnost od požara i oni se preporučuju za primenu u Lost foam procesu livenja.

Istraživanja kod većine premaza su pokazala da se homogene suspenzije premaza mogu dobiti optimalnim sastavom premaza (tabela 18.). Homogenost raspodele vatrostralnog punila zavisi i od tehnologije pripreme suspenzije (neophodno je konstantno lagano mešanje brzinom 1 o/min, na sobnoj temperaturi) i tehnologije nanošenja premaza na kalupe, jezgra i polimerne modele (potapanjem, prelivanjem, četkom, krpom). Važan uticaj na reološke karakteristike suspenzije ima koncentracija čestica punioca i njihova adhezija. Utvrđeno je da sa porastom koncentracije punioca u suspenziji rastu adhezivne sile između čestica punioca i da se pod uticajem reoloških aditiva i veziva mogu obrazovati kontinuirani i ujednačeni slojevi premaza na nanetim površinama. Pokazalo se da je optimalna gustina vatrostralnih premaza 2 g/cm^3 . Tokom primene premaz lako prijanja na nanete površine, a

nakon sušenja ne puca, niti se otire. Primenjeni razblaženi premazi, gustine $1,8 \text{ kg/m}^3$ koji nisu homogenizovani laganim mešanjem pre nanošenja, ne pokazuju dobro prijanjanje na površine, osušeni slojevi premaza nisu ujednačeni, a premazi u debljem sloju pucaju nakon sušenja (sl.77).

Pogodni postupci nanošenja premaza na pešćane kalupe i jezgra su potapanjem u suspenziju premaza za manja jezgra, a nanošenje četkom ili krpom za veće kalupe. Pri nanošenju premaza vrši se lagano mešanje suspenzije. Temperatura suspenzije premaza utiče na količinu taloga.

Najpovoljniji postupak za nanošenje vatrostalnih premaza na polimerne modele je potapanjem u suspenziju premaza. Istraživanjem je utvrđen optimalni postupak postizanja ravnomernih slojeva premaza na površini polimernih modela. Postupak se sastoji u sledećem. Nakon potapanja, "grozd" se vadi iz tanka sa suspenzijom, nekoliko minuta zadržava se u vertikalnom položaju da se višak suspenzije ocedi, zatim se postavlja u kos položaj da se premaz ravnomerno rasporedi po površini "grozda". Pošto se ocedi "grozd" je spreman za proces sušenja (sl. 41; tabela 19). Kod višestrukog nanošenja slojeva premaza, potrebno je svaki pojedinačni sloj sušiti određeno vreme i to je najčešće vršeno do 10h na slobodnom vazduhu. Završno sušenje nanetih slojeva premaza potrebno je vršiti u vremenu trajanja 24h. Ovim postupkom postignuta je maksimalna athezija između slojeva, eliminisano je odlepljivanje, a dobijena površina je bez defekata. Premazi visoke čvrstoće imaju najmanje skupljanje posle sušenja. Svi naneti slojevi premaza na bazi vode sušeni su na vazduhu. Premazi na bazi alkohola su paljeni.

Pripremljeni premazi, gustine 2g/cm^3 , nanošeni su u dva sloja, a nakon sušenja konstatovano je da su na kalupima i polimernim modelima formirani tanki konituirani slojevi premaza. To je obezbedilo dobru propustljivost slojeva premaza za gasove i omogućilo brže hlađenje tečnog metala u kalupu i formiranje sitnozrne strukture odlivaka. Rezultati ispitivanja strukturnih i mehaničkih karakteristika odlivaka su to i potvrdili. Primena tanjih slojeva premaza povoljno utiče na smanjenje poroznosti u odlivcima. To je utvrđeno rendgenskim ispitivanjima, kao i ispitivanjem mehaničkih karakteristika odlivaka primenom klasičnih metodama ispitivanja zatezanjem i ispitivanja tvrdoće (sl.80-81).

Kada se odlivci istresu iz kalupa pokriveni su slojem premaza koji se lako lomi i skida sa površine odlivaka, tako da nije potrebno čišćenje, što znatno snižava troškove proizvodnje (sl. 45). Vatrostalni premazi svih serija pokazali su pozitivne efekte na kvalitet površine - dobijene su sjajne i glatke površine odlivaka.(sl.78). Odlivci su tačna kopija modela (dimenziono su precizni) što ukazuje na to da je razlaganje i isparavanje polistirenskog modela bilo u potpunosti, kao i da je rešenje ulivnog sistema bilo zadovoljavajuće. Tokom livenja stepenastih proba kod kojih su primenjeni tanji slojevi premaza (0,5 mm) na delu odlivka silumina sa debljinama zida iznad 40 mm, pri većim brzinama livenja, došlo je do probijanja sloja premaza i penetracije metala u kalup. Kada su primenjeni deblji slojevi premaza (iznad 1 mm) ta greška na odlivcima se nije pojavila (sl.80).

Kako je metoda livenja sa isparljivim modelima vezana za stvaranje velike količine gasova pri livenju, posebna pažnja je posvećena proučavanju uticaja poroznosti na kvalitet odlivka. U tu svrhu primenjene su: vizuelna metoda, koja je namenjena otkrivanju i analizi grubih površinskih grešaka i oštećenja (veće prsline, deformacije, površinska poroznost) (sl.88-93), kao i radiografska metoda ispitivanja bez razaranja (sl.81).

Sprovedenim istraživanjima sa premazima na bazi hromita, mulita i cirkona konstatovana je pojava poroznosti u uzorcima čelika, što ukazuje na potrebu detaljnijeg istraživanja sastava vatrostalnih premaza za primenu u Lost foam procesu kada su u pitanju legure na bazi železo-ugljenik, koje imaju više temperature livenja (iznad 1350°C). Zbog visoke temperature livenja, modeli se brže razlažu i isparavaju, što prouzrokuje stvaranje velike količine gasova, koji zbog nemogućnosti pravovremenog odvođenja iz kalupa (pesak niske propustljivosti veličine zrna 0,17mm, male dimenzije kalupa i slično) ostaju zarobljeni u odlivku i izazivaju poroznost.

U cilju poboljšanja kvaliteta premaza istraživani su sastavi vodenih premaza na bazi hromita i mulita: izvršene su izmene vezivnog sredstva i sredstva za održavanje suspenzije. Kao vezivno sredstvo upotrebljena je fenolformaldehidna smola, a kao sredstvo za održavanje suspenzije upotrebljen je lucel. Kvalitet površine dobijenih odlivaka čelika je poboljšan- dobijena je finija površina uzoraka, sa manjim pojavama poroznosti, ali i dalje su bili prisutni nedostaci na odlivenim uzorcima debljih zidova

(iznad 20 mm) tipa sinterovanog peska, probijanja kalupa, zapreminska poroznost, a što ukazuje na neophodnost daljih istraživanja sastava premaza za livenje legura železo-ugljenik i iznalaženje korelacije parametara Lost foam procesa– strukutre i svojstava ove vrste odlivaka. Nešto bolji rezultati dobijeni su primenom premaza na bazi cirkona, promjenjenog sastava, tip I (tabela18).

U alkoholnom premazu (tabela 18), korišćeni su organski aditivi, odnosno organsko jedinjenje gline, komercijalnog naziva Bentone 25, (alkoholni premazi tip I), kao i aditiv komercijalnog naziva Bentone SD-3 (alkoholni premazi tipa II-III). Za aktiviranje aditiva, u početnoj fazi izrade premaza, upotrebljen je etil alkohol uz primenu mešanja, što je omogućilo postizanje homogene suspenzije. Krajnji efekat dodavanja aktivatora je adsorpcija aditiva na česticama punioca u alkoholnoj suspenziji. Kao vezivo u alkoholnim premazima korišćen je kolofonijum i žuti dekstrin, a takođe dodavane su fenolformaldehidne smole, rastvarač izopropil alkohol. Aditivi su birani da se ostvari pojednostavljen postupak izrade premaza i postignu željena svojstva vatrostalnih premaza kao što su stabilnost, viskozitet, granica tečenja i reološki karakter, premazi tipa I-III (tabela 18).

Ispitivanja upotrebnih svojstava premaza sastava I (tabela 18), premazi na alkoholnoj osnovi pogodni za pešćane kalupe i jezgra, pokazala su da je optimalni sadržaj aditiva 0,8% i veziva na bazi kolofonijuma do 2,5 %. Kod suspenzija sa većim sadržajem aditiva i veziva postignuta je veća stabilnost suspenzije, ali su se povećali gustina i viskozitet premaza, što je pogoršalo uporebna svojstva premaza. Konstatovano je teže nanošenje premaza, povećanje debljine slojeva premaza i smanjenje propustljivosti premaza debljih slojeva. Za ovaj tip premaza postignuti su dobri početni rezultati primene premaza na bazi talka, hromita, cirkona, a dalja istraživanja u ovoj oblasti treba nastaviti i na primeru ostalih vatrostalnih punilaca.

Sprovedenim istraživanjima predložen je nov suspenziono vezivni sistem u sastavu alkoholnih premaza tipa II, na alkoholnoj osnovi kojim se pojednostavljuje postupak izrade premaza, postižu se zadovoljavajuće reološke karakteristike premaza i bez zahteva za posebnim uslovima aktivacije suspenzionog agensa, (sastav premaza II, tabela 18). U prvoj fazi izrade premaza se mešaju izmerene količine aditiva i veziva u alkoholnom rastvaraču. U drugoj fazi izrade premaza vrši se izrada premaza neposredno

pre primene u livnici dodatkom vatrostralnog punioca i rastvarača do postizanja optimalne gustine premaza uz primenu mešanja u cilju homogenizacije suspenzije. Za ovaj tip premaza postignuti su dobri početni rezultati primene premaza na bazi kordijerita, a dalja istraživanja u ovoj oblasti treba nastaviti i na primeru ostalih vatrostralnih punilaca.

Sa praktične strane pojednostavljen je postupak izrade premaza i postignuta su željena svojstva vatrostralnih premaza kao što su stabilnost, viskozitet, granica tečenja i reološki karakter. Poboljšana svojstva premaza postignuta su interakcijom između čvrstih čestica (vatrostalnog punioca) i disperzne sredine (suspenziono vezivni sistem optimalnih svojstava u alkoholnom rastvaraču). Kod primene vatrostalnog punioca finije granulacije, 30-35 μm , (premaz tipa III), korišćene su veće količine punioca (96%), sastav veziva (kolofonijum ($\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$), 1,7%; dekstrin 1,5 %) i aditiva (Bentone SD-3, 1,7%; fenolformaldehidne smole, 1,7 %) je bio malo povećan.

Premazi na vodenoj osnovi (tip IV-V, tabela 18.) su znatno niže cene u odnosu na alkoholne, pa se preporučuju za primenu u Lost foam procesu.

Primena svih tipova premaza u procesima livenja u pešćane kalupe i po Lost foam procesu omogućila je dobijanje kvalitetnih površina odlivaka, ali se izvesna prednost može dati premazima tipa II i tipa IV (tabela 18), obzirom da su kod primene pokazali pozitivne efekte i da dodatno fino mlevenje na niže granulacije (ispod 30 μm) ne mora da se vrši obzirom da dodatno usitnjavanje punila mlevenjem znatno poskupljuje proces izrade premaza.

U cilju razvoja Lost foam procesa livenja i njegove primene u našim livnicama posvećena je pažnja sistematičnim istraživanjima diskontinualnosti (greškama) na odlivcima tipa: površinske greške i zapreminske greške. Površinske greške, zrnovitost površine, najčešće je uzrokovana polimernim modelom, naborana površina odlivaka uzrokovana modelom veće gustine i nepropustljivošću debljih slojeva premaza i peska za kalupovanje sitnijeg zrna, valovita površina, hrapava, sa sinterovanim peskom usled probijanja struje tečnog metala u pesak kod neadekvatnog ulivnog sistema, što prestavlja greške uzrokovane konstrukcijom, a kod nepremazanih površina modela- greške izazvane nepoštovanjem propisane tehnologije i slično. Zapreminske greške bile su tipa poroznost po čitavom preseku odlivka (kod modela većih gustina i smanjene propustljivosti premaza i peska za kalupovanje, što predstavljaju greške zbog prirode procesa koje

značajno mogu da se eliminišu izborom materijala za polimerne modele, za vatrostralne premaze i kvarcni pesak određene granulacije za kalupovanje), tip greške -uključci troske (najčešće uzrokovani nepažljivim radom, tj. greška usled ljudskog faktora).

Za karakterizaciju vatrostralnih punila iz sastava ispitivanih premaza primenjeno je niz metoda ispitivanja: rendgenska difrakciona analiza; DTA; kvalitativna mineraloška analiza pod polarizacionim mikroskopom; analiza oblika i veličine zrna urađena pomoću programskog paketa OZARIA 2.5; morfološka i kvantitativna hemijska analiza urađena je na skenirajućem elektronskom mikroskopu; određivanje vatrostralnosti punila metodom SK. Za ispitivanja svojstava premaza korišćeno je niz metoda za tehnološka ispitivanja pri čemu su pripremljeni premazi nanošeni na površine ispitnih tela izrađenih od kaluparske peščane mešavine i od polistirena, praćene su pojave pri nanošenju premaza i sušenju slojeva, vršeno je ispitivanje sedimentacione stabilnosti suspenzije, određivanje penetracije premaza u površinu peščanih kalupa i polimernih modela. Dobijeni rezultati su poslužili za ocenu mogućnosti primene vatrostralnih premaza za konkretne metode livenja, vrste legure sa aspekta vatrostralnosti premaza, kvaliteta premaza, lakog nanošenja sa dobrim pokrivanjem površine, bez curenja, stvaranja grumuljica, mehurova, kapi usled nekontrolisanog tečenja, lakog sušenja bez pucanja osušenih slojeva, bez otiranja i slično.

Histogrami veličine zrna i faktora oblika zrna primenjenih vatrostralnih punioca (sl.62-75) pokazali su da su se srednje veličine zrna punila kretale uglavnom između 30-40 μm , a srednji faktor oblika zrna je 0,63-0,7, što znači da su zrna zaobljena i subzaobljena i da su pogodna za izradu homogenih suspenzija premaza. Razlika u veličini čestica je povoljna jer je činjenica da čestice različitih granulacija doprinose stvaranju ujednačenog, kontinuiranog sloja premaza na kalupima, jezgrima i polimernom modelu, zbog boljeg međusobnog slaganja čestica.

Ispitivanja sedimentacione stabilnosti svih pet vrsta vatrostralnih premaza pokazala su da kod premaza sastava I, istaložene materije iznose 8%, kod premaza sastava II-V, taloženje čvrstih materija u premazu je u manjem obimu i iznosi 5-7%, što zadovoljava uslove kvaliteta premaza.

Ispitivanja penetracije alkoholnih premaza u površinu pršćanog kalupa pokazala su da izmerena dubina penetracije iznosi zadovoljavajućih 0,5-1 mm. Naneseni premazi i

na alkoholnoj i na vodenoj osnovi nisu penetrirali u površinu epruveta izrađenih od polistirena.

Dalja istraživanja poboljšanja ove vrste vatrostalnih premaza treba nastaviti u pravcu poboljšanja svojstava vatrostalnih punila na bazi talka, korunda, kordijerita, mulita, hromita, liskuna, cirkona primenom procesa mehaničke aktivacije koja bi uticala na poboljšanje reoloških svojstava premaza i povećanja stabilnosti suspenzije premaza. Takođe poželjno bi bilo ispitati nove aditive i vezivna sredstva u cilju poboljšanja sedimentacione stabilnosti premaza i smanjenja taloženja ispod 5% za vreme od 24 h. To bi obezbedilo dobar kvalitet vatrostalnom premazu tokom skladištenja, transporta i primene premaza.

LITERATURA

1. Mould and core coatings: First report of workin group P8, British Foundryman, part 2, vol.69, pp.25-37, (1976).
2. A.A.Svarika: Pokritia litejnih form, Moskva, Mašinstroenije, (1977).
3. M.N.Tomović: Casting of non-ferrous aloys, Faculty of Technology and Metallurgy University of Belgrade, chapter VII and VIII, (1990).
4. A.N.Cibrik: Fizičko-hemičeskije procesi v kontaktnoj zone metal-forma, Kiev, Nauka Dumka, (1977).
5. A.J. Brome: Mould and core coatings and their application, British Foundrymen, 80 (4) (1988) 342-350.
6. Ž.Josipović, S.Marković, Z.Aćimović, S.Tomović: Foundry linings-present state, Journal of foundry XLII, 194 (1994), p.p.17-20.
7. Z.Aćimović-Pavlović, Aurel Prstić, Lj.Andrić, V. Milošević, S. Milićević: Ceramic Coating for Cast House Application, Chapter 9, pp.261-286, Ceramic Coatings - Applications in Engineering, Feng Shi (Ed.), (2012). ISBN: 978-953-51-0083-6, In Tech, <http://www.intechopen.com/articles/show/title/ceramic-coatings-for-application-in-foundry>
8. Z.Gulišija: Visokovatrostalni materijali za kalupe i jezgra, ITNMS Beograd, (1986).
9. R.W.Davies: The replacement of solvent based coatings in modern foundries, Foundrymen, 89 (9) (1996) 287-290.
10. Nam Don Cho: Effect of coating materials on fluidity and temperature loss of molten metals in full mould, 56th World Foundry Congress, Dusseldorf, Germaniy, GIFA, No 7.1.7.10, (1989).
11. Z. Gorny, J. Marcinkowski: New ideas in investigating and evaluating the sand and core materials, Trans. AFS (1977) 893-910.
12. R. Monroe: Expandable Pattern Casting, AFS, USA (1994).
13. H.Tsai, T.S.Chem: Modelling of Evaporative Pattern process, Part I, Metal Flow and Heat Transfer During the Fillings Stage, 92nd Casting Congress, Hartford, Connecticut, USA, Proceedings, p. 300, (1988).
14. R. Ballman: Assembly and coating of polystyrene foam patterns for the Evaporate Pattern Casting Process, 92nd Casting Congress, Hartford, Connecticut, USA, Proceedings, p. 250. (1988).
15. A.Ch.Psimenos, G. Eder: PCT-Pure Coating Technology, Anew Coatings Technology from Furtenbach, Foundry 49 (3-4) 2010, p.22.
16. Z.Aćimović, Lj. Vasković, Z.Simović, J. Irić: Osvajanje savremenih vatrostalnih materijala u cilju supstitucije njihovog uvoza, Strateški projekat, C.3.07.105, Ministarstvo za nauku I tehnologiju Srbije, TMF Beograd, Institut "Magnohrom" Kraljevo, (1994-1997), rezultat projekta: "Tehnološki postupak izrade premaza na bazi talka".
17. Z.Aćimović, Lj.Vasković, Z. Simović, J.Irić: Osvajanje tehnologije novih vatrostalnih materijala na bazi postojećih laboratorijskih rešenja, Strateški projekat C.3.16.37.0045. (1997-2000), MNT Srbije, TMF Beograd, Magnohrom Kraljevo, ITNMS Beograd, rezultati projekta: a) Premaz na bazi talka i b) Tehnološki postupak za proizvodnju premaza na bazi cirkonijuma.

18. Ž. Josipović: Uticaj tehnoloških parametara na kvalitet livačkih premaza na bazi keramičkih materijala za pešćane kalupe i jezgra, Magistarski rad, TMF Beograd, 1996. god.
19. Lj. Trumbulović: Uticaj vrste i debljine sloja vatrostalne obloge na kvalitet odlivaka dobijenih livenjem sa isparljivim modelima, Magistarski rad, TMF Beograd (1997).
20. A. Čitić: Korelacija tehnoloških parametara procesa i kvaliteta odlivaka legura aluminijum-silicijum dobijenih livenjem sa isparljivim modelima, Magistarski rad, TMF Beograd (1997).
21. Z. Čeganjac: Uticaj mehaničke aktivacije keramičkih prahova na svojstva livačkih premaza, Magistarski rad, TMF Beograd, (2005).
22. M. Zlatković: Optimizacija postupaka pripreme keramičkih prahova talka, liskuna i korunda za izradu livačkih premaza, Magistarski rad, TMF Beograd, (2008).
23. Assad S.Toumi: The Influence of the Modification methods on the Quality of Al-Si Castings, produced by the EPC - process, Master paper, TMF Beograd, (1999).
24. Lj. Trumbulović: Efekti primene kordijeritne keramike u livarstvu, doktorska disertacija, TMF Beograd, (2003).
25. M. Ristić: Principi nauke o materijalima, Monografija, vol. DCXVII, No 36, Srpska akademija nauka i umetnosti, Beograd, (1993).
26. Z. Aćimović-Pavlović: Zaštitni premazi u livarstvu, Savez inženjera metalurgije Srbije, Beograd, (2009).
27. SRPS EN 12890:2000 / CEN/TC 190 Premazi za pešćane kalupe i jezgra
28. SRPS B.H9.102:1980 Premazi–materijali za pešćane kalupe i jezgra, klasifikacija, tehnički uslovi primene, metode ispitivanja
29. Z. Janjušević, Z. Gulišija: Procesi na kontaktnoj površini metal-kalup u funkciji kvaliteta odlivaka, ITNMS Beograd, (2009).
30. A.Clegg: The Full-Mould Process-A Review, Part II: Production of Castings, Foundry Trade Journal, 3 (8) (1978) 383-398.
31. M. Branković: Tehnologija livačkih kalupa, TMF Beograd, (1982).
32. Ljevački priručnik, Savez ljevača Hrvatske, (1984).
33. M.Branković: Teorijska tumačenja pojava na dodiru metal-kalup, TMF Beograd, skripata, (1976).
34. F.Chisea: Understanding Insulating Properties of Permanent Mould Coatings, Modern casting, December (1989), p.p. 22-26.
35. Ž.Josipović, S.Marković, Z.Aćimović, S.Tomović: Reološke karakteristike premaza, I Savetovanje o primeni naučnih istraživanja i projektnih rešenja u metalurgiji, Smederevo (1994), Zbornik sinopsisa, s. 208.
36. Ž.Josipović, S.Marković, Z.Aćimović, S.Tomović-Petrović: Livački premazi-Pregled stanja, Livarstvo XLII, 194 (1994), 17-20.
37. S. Shivukumar, L. Wang, B. Steenhof: Physico-Chemical aspect of the Full mould casting of aluminium alloys, part I: The Degradation of Polystyrene, Trans. AFS 95 (1987) 791-800.
38. M. Burdit: EPC's Promise Belies Complex Process, Modern Casting, (8) (1988) 20-24
39. Z.Aćimović, M.Tomović, M.Đuričić, S.Tomović: Litejnoje proizvodstvo, No 12, ISSN 0024-449x , p.19, (1994).

40. Z. Aćimović-Pavlović, Lj. Pavlović, Z. Janjušević, M. Stamatović: Talc-Based Refractory Lining for Application in the EPC Process, *Science of Sintering*, 32(3), 179-186, (2000).
41. Z. Aćimović-Pavlović, Lj. Andrić, V. Milošević, S. Milićević: Refractory coating based on cordierite for application in new evaporate pattern casting process, *Ceramic International*, 37 (2011) 99-104.
42. Z. Aćimović-Pavlović, M. Đuričić, S. Drmanić, R. Đuričić: The influence of the parameters of Lost foam process on the quality of the aluminium alloys castings, *Chem. Ind.* 64 (2) 121-127 (2010)
43. Z. Aćimović, Lj. Pavlović, Lj. Trumbulović, Lj. Andrić, M. Stamatović: Synthesis and Characterization of the Cordierite Ceramics from Non-Standard Raw Materials for Application in Foundry, *ELSEVIER, Mater. Lett.* 57 (2003) 2651-2656.
44. Lj. Trumbulović, Z. Aćimović, Z. Gulišija, Lj. Andrić: Correlation of Technological Parameters and Quality of Castings Obtained by the EPC Method, *ELSEVIER, Mater. Lett.* 58 (2004) 1726-1731.
45. A. Stork: Formfullmechanismen beim Lost Foam Giessen, PhD Thesis, Technische Universität Clausthal, (2000).
46. Z. Aćimović-Pavlović, M. Đuričić, Lj. Trumbulović, I. Belić: "Doprinos proučavanju grešaka na odlivcima silumina dobijenim livenjem sa isparljivim modelima", *Tehnika, RGM* 61 (2010) 4, 11-18, ISSN0040-2176.
47. Z. Aćimović-Pavlović: Livenje sa isparljivim modelima, Monografija, TMF Beograd, Ministarstvo za nauku i tehnologiju SRJ, poglavlje 4., ISBN 86-7401-125-X, (2000).
48. Aurel Prstić, Z. Aćimović-Pavlović, S. Grujuć, I. Belić: Razvoj vatrostalnih premaza za primenu u Lost foam procesu livenja, *Tehnika, RGM* 62 (2011) 3, 407-412, ISSN0040-2176.
49. R.A. Rapp, "Surface Coatings for High-temperature Alloys", *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, p. 9013-9018, Ohio State University, Columbus, Ohio, USA, 2003.
50. D. Kascheev, N. Yu. Novozhilov, E. V. Tsarevskii, V. A. Perepelitsyn, V. A. Ryabin, N. F. Seliverstov, "Refractory Coatings for Foundry Moulds and Cores," *Journal of Refractories and Ceramics* 23 36-139 (1982).
51. U. C Nwaogu, N. S Tiedje "Foundry Coating Technology: A Review, *Materials Science and Applications*", 2 [8] 1143-1160 (2011).
52. R. E. Moore, *Refractories, Structure and Properties*, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, p. 8079-8099, University of Missouri-Rolla, Rolla, Missouri, USA, 2001.
53. F. W. Pursall, *Coatings for Moulds and Cores*, K. Straus, Ed., Applied Science in the Casting of Metals, Pergamon Press, Oxford, (1970).
54. J. R. Brown, *The Foseco Foundryman's Handbook*, Pergamon Press, Oxford, (2000).
55. C.P. Stemmet, J.N. Jongmans, J. van der Schaaf, B.F.M. Kuster, J.C. Schouten, "Hydrodynamics of gas-liquid counter-current flow in solid foam packings", *Chemical Engineering Science* 60 6422 – 6429 (2005).

56. Z.Aćimović-Pavlović, A.Prstić, Lj.Andrić: The characterization of talc-based coating for application for Al-Si alloy casting, CI&CEQ 13 (1) 48-40 (2007) YU ISSN 1451-9372
57. Lj. Trumbulović, Z.Aćimović, A.Prstić, Z.Čeganjac: Vatrostalne obloge isparljivih modela za primenu u Lost foam procesu, Tehnika 2 (2003), vol.54, RGM, s.1-4, YU ISSN0040-2176., (2003).
58. Z.Aćimović-Pavlović, A.Prstić, Lj.Andrić: Primena kordijerita za izradu livačkih premaza u livarstvu, Hem.Ind.61 (1) 33-38 (2007), YU ISSN 0367-598X, (2007).
59. Aurel Prstić, Lj. Andrić, S. Grujuć, M.Đuričić, Z. Aćimović-Pavlović: Uticaj mehaničke aktivacije keramičkih prahova na kvalitet livačkih premaza, Tehnika, RGM 62 (2011) 5, s.725-730, ISSN0040-2176.
60. Projekat:Lj.Andrić, Z.Aćimović: Razvoj i proizvodnja novih materijala za primenu u metalurgiji, građevinarstvu i mašinogradnji, Ev. br. TR 0051, MNTS, ITNMS – Beograd, TMF Beograd, Rukovodilac projekta dr Lj.Andrić.(2001-2004).
61. Projekat: Razvoj tehnologije proizvodnje punila i prahova u raznim granama industrije, TR 6722, MNT Srbije, ITNMS Beograd, TMF Beograd, Rukovodilac projekta Lj.Andrić, (2005-2007).
62. Projekat: Definisane optimalnih tehničko-tehnoloških parametara proizvodnje prahova ultra finom mikronizacijom, TR 19033, MNT Srbije, ITNMS Beograd, TMF Beograd, Rukovodilac projekta Lj.Andrić, (2007-2009).
63. S. Milošević i grupa autora: Domaće nemetalične sirovine za primenu u privredi, ITNMS Beograd, s. 28-40, (1998).
64. Lj. Andrić, M. Petrov, S. Mihajlović, D. Todorović, A. Prstić, Z.Aćimović-Pavlović: Mehanička aktivacija keramičkih materijala u atricionom mehanoaktivatoru, III Konferencija o mineralnim sirovinama njihovoj eksploataciji, keramičkoj i opekarskoj proizvodnji KoMSEKO, ISBN 86-7352-111-4; COBISS.SR-ID 106198540, 18-21 jun 2003., Kanjiža, Zbornik radova, s.263-270., (2003).
65. ISO 1461-Hot dip galvanized coatings fabricated iron and steel articles-Specifications and test methods
66. ISO 4042 Fasteners-Electroplated coatings
67. ISO 10683 Fasteners-Non-electrolytically applied zinc flake coatings
68. ISO 10684 Fasteners-Hot dip galvanized coatings
69. ISO 12944 Paints and varnishes-Corrosion protection of steel structures by protective paint systems-Part 6: Laboratory performance test methods
70. L. Horvath, "Coatings Go Beyond Appearance to Provide Quality Control," 2010. <http://www.Foundrymag.com/Classes/Article/articledraw.aspx>
71. N. Apinon, P. Sitthisak: The rheological behavior of kaolin suspensions, Chiang Mai Journal of Science, 33 (3) (2006), pp. 271–281
72. L. Horvath, "Coatings Go Beyond Appearance to Provide Quality Control," 2010. <http://www.Foundrymag.com/Classes/Article/articledraw.aspx>.
73. AFS, "Moulding Methods and Materials," 1st Edition, The American Foundrymen's Society, Illinois, 1962.

74. Haydn H. Murray: Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview, *Applied Clay Science*, vol.17, Issues 5-6, Nov. 2000, pp. 207-221
75. D. Kascheev, N. Yu. Novozhilov, E. V. Tsarevskii, V. A. Perepelitsyn, V. A. Ryabin and N. F. Seliverstov, "Refractory Coatings for Foundry Moulds and Cores," *Journal of Refractories and Ceramics*, Vol. 23, 1982, pp. 36-139.
76. M. Yekeler, U. Ulusoy and C. Hicyilmaz, "Effect of Particle Shape and Roughness of Talc Mineral Around by Different Mills on the Wettability and Floatability," *Powder Technology*, Vol. 140, No. 12, 2004, p 68-78, doi.org/10.1016/j.powtec.2003.12.012
77. U. C. Nwaogu, T. Poulsen, C. Bischoff and N. S. Tiedje, "Influence of New sol-Gel Refractory Coating on the Casting Properties of Cold Box and Furan Cores for Grey Cast Iron," *The Proceedings of 69th World Foundry Congress*, Hangzhou, 16-20 October 2010, pp. 648-653.
78. Cast TIP, "Controlling Refractory Coatings," *Modern Casting*, 2010. <http://www.thefreelibrary.com/Controlling+refractory+coatings.-a>
79. Case Study, "Aluminium Foundry replaces TCA with Water-based Coatings," 2010 <http://www.p2pays.org/ref/05/04239.htm>.
80. J. Kroker, "Casting solutions," 2010. http://www.ductile.org/magazine/2003_3/nbriefs.htm
81. Gietech BV ir Henderieckx, "Coatings for Chemical Bounded Sand," 2005. <http://www.gietech.be/LinkClick.aspx?fileticket=16MCLofoMI%3D&tabid=111&mid=539>
82. T.Volkov-Husović: *Vatrostalni materijali - svojstva i primena*, Monografija, Savez inženjera Srbije, (2007).
83. Lj. Kostić-Gvozdinović, M. Todorović, R. Petrović: *Praktikum iz tehnologije keramike*, TMF Beograd, (2000).
84. A. Terzić, D.Izvonar, Lj.Pavlović: *Ispitivanje nemetalnih mineralnih komponenti za primenu u konstrukcionim materijalima*, ITNMS Beograd, (2007).
85. M. Tecilazić-Stevanović: *Osnovi tehnologije keramike*, TMF Beograd, (1990).
86. Lj. Pavlović, Lj. Trumbulović, Z.Aćimović, A.Prstić: *Uticaj mineralizatora na sintezu mulita*, *Tehnika* 4-5/2002, RMG s.1-7., YU ISSN 0040-2176, (2002).
87. Lj.Trumbulović, Lj.Pavlović, Z.Aćimović, A.Prstić, Z.Čeganjac: *Sinteza i karakterizacija kordijerita od nestandardnih sirovina za izradu premaza*, *Metalurgija* br. 2, vol. 8., s.138-142, (2002).
88. Lj. Trumbulović, Z.Aćimović: *Program kontrole kvaliteta keramičkih premaza i obloga za primenu u livarstvu*, III Konferencija o mineralnim sirovinama, njihovoj eksploataciji, keramičkoj i opekarskoj proizvodnji KoMSEKO, ISBN 86-7352-111-4; COBISS.SR-ID 106198540, 18-21 jun 2003., Kanjiža, Zbornik radova, s.303-308.
89. Lj. Andrić, M. Petrov, G. Stefanović, Z. Aćimović-Pavlović, A. Prstić: "Mineral Processing in 21st Century-X Balkan Mineral Processing Congress" Edited by: L.Kazev, I. Nishkov, A. Boteva, D. Mochev, "Minerall Processing Department and University Mining and Geology "St.Ivan Rilski"-Sofia, Bulgaria: "Perspectives of dry micronized milling of application "jet-mill" in production of

- non-metallic raw materials", ISBN-954-9748-54-5, Varna, 15-20 june, Bulgaria, (2003)., p.70-75.
90. D.Potpara: Mehanohemijaska aktivacija neorganskih punilaca za različite grane industrije, Magistarski rad, TMF Beograd, (2002).
 91. M. Petrov: Istraživanje kinetike mlevenja u uslovima mehaničko hemijskog aktiviranja, Doktorska disertacija, Rudarsko –geološki fakultet, Beograd, (2003).
 92. K. Tkačova, H. Heegn: Energy transfer and conversion during comminution and mechanical activation, European symposium on Comminution, Ljubljana (1990).
 93. K. Tkačova: Mechanical activation of minerals, Vol. 11, Developments in Mineral Processing, Elsevir, (1989).
 94. D. Živanović, S. Milošević, Lj. Andrić: Mechanical Activation of Mica, The International Journal of Science of Sintering, vol. 28, (1996).
 95. M. Tomašević, S. Milošević, M. Đuričić: Physico chemical aspects of kaolin fine grinding, Change in reactivity and strukture, J. Serb. Chem.Soc. 59(9), (1992).
 96. Lj.Andrić: Liskun-Prisprema i primena, Monografija, ITNMS Beograd, (2006).
 97. Lj. Pavlović, Z.Aćimović, Lj. Andrić: Transition of Bayerite to Alpha Alumina during the Mechanical Activation Process, Science of Sintering, 31(3), 175-178 (1999).
 98. Lj. Andrić, Lj. Pavlović, S. Milošević, Z. Aćimović-Pavlović, M. Petrov: Mechanical activation of talc in high-energy-speed rotary mechanoactivator, International Conference on Powder Metallurgy and Particulate Materials, CD- Group C- Processing, Las Vegas 8-12 jun USA, part 2, p.p.165- 181., (2003).
 99. Lj.Andrić, S. Milošević, G. Stefanović, Lj. Čojbašić, Z. Aćimović-Pavlović: Application "Jet-mill" in production of micronized fillers, 2004 International Conference on Powder Metallurgy and Particulate Materials, 13-17 June 2004, Chicago, USA, Part 2, p. 1-7., (2004).
 100. Lj.Andrić, S. Milošević, G. Stefanović, Lj. Čojbašić, Z. Aćimović-Pavlović: Dry micronized milling of non-metallic raw materials, 2004 International Conference on Powder Metallurgy and Particulate Materials, 13-17 June 2004, Chicago, USA, Part 2, p. 69-77., (2004).
 101. Lj. Andrić: Mehanička aktivacija glinice i njen uticaj na promenu kristalne strukture, Doktorska disertacija, Rudarsko geološki fakultet, Beograd, (1999).
 102. Lj. Andrić, M. Petrov, Ž. Sekulić, Z. Aćimović, G. Stefanović: Primena "Jet-milina" u proizvodnji mikroniziranih punila na bazi nemetaličnih mineralnih sirovina, Procesna tehnika, br.1, vol.19, s. 35-39., YU ISSN 0352-678X., (2003).
 103. Lj.Andrić, M.Petrov, Z. Aćimović-Pavlović, V.Milošević, R.Jorgić, I.Ilić: "Tehnika rada mlinova savremene konstrukcije u procesu mikronizirajućeg mlevenja", 20. Kongres u procesnoj industriji, Zbornik radova, s. 86., (2007).
 104. Z.Aćimović, M.Đuričić, Lj. Pavlović, A.Terzić: The influence of mechanical activation of ceramic powders on the quality of the refractory linings, International Conference "Mechanochemical Synthesis and Sintering", Novosibirsk, June 14-18, 2004., Program and Abstracts, p.99., (2004).
 105. A.Prstić, Z.Aćimović-Pavlović, S. Grujić, M.Đuričić, Lj.Andrić: "Different ceramic linings for application in foundry", 43rd Internatioanal October

- Conference on Mining and Metallurgy, Kladovo (2011), Proceedings, pp.79-82, ISBN 978-86-80987-87-3
106. Aurel Prstić, Z. Aćimović-Pavlović, Ljubiša Andrić, Milutin Đuričić, Belić Ilija: "Mica based coat for application in EPC process", The XIV Balkan Mineral Processing Congress, Tuzla, 14-16. Juni 2011, Bosnia and Hercegovina, ISBN 978-9958-31-038-6, Volume II, Proceedings p.616-620.
 107. Aurel Prstić, Z. Acimović-Pavlović, Z.Gulišija, Z. Janjušević: "Development of EPC process for manufacturing parts in automotive industry", 10th Anniversary International conference on accomplishments in Electrical and Mechanical Engineering and Information Technology, DEMI 2011, Banja Luka (2011), Proceedings, pp.315-320., ISSN 2067-3809.
 108. Aurel Prstić, Z. Aćimović-Pavlović, A. Terzić, Lj. Pavlović: Synthesis of New Type of Cordierite Coatings, Physical Chemistry 2012: 11th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, 24-28., September, 2012, Proceedings, ISBN 978-86-82475-27-9 Volume 1, ISBN 978-86-82475-28-6 Volume II, pp. 435-437 (vol 1)
 109. Aurel Prstić, Z. Aćimović-Pavlović, M. Đuričić, A. Terzić, Lj.Pavlović, Zorica Tanasković: "Linings based chromite for application in foundry", 16th International Conference Modern Technologies, Quality and Innovation-ModTech 2012-New face of TMCR., 24-26 May 2012, Sinaia, Romania, Proceedings ModTech., pp. 813-817, ISSN 2069-36736.
 110. Aurel Prstić, Z. Aćimović-Pavlović, M. Đuričić, A.Terzić, Lj. Pavlović: "The possibility of different fillers application in composition of refractory coatings", 9th Scientific/Research Symposium "Metallic and Nonmetallic Materials", 23-24 April 2012, Zenica, BiH, Proceedings, pp. 279-285., ISBN 978-9958-785-26-9
 111. M.Zlatković, Z.Aćimović-Pavlović, Lj.Andrić: Optimizacija metoda pripreme talka i liskuna za izradu livačkih premaza, Tehnika, RGM 60 (2009), 1, 7-13, (2009).
 112. Z.Aćimović, Lj. Pavlović, M.Đuričić, S. Tripković: Effect of application refractory lining based on cordierite and talc when making casting by the Lost foam process, Interceram 6, Nov. 2000, vol. 49, p. 438-441., (2000).
 113. Z.Aćimović, S.Tripković, M.Đuričić, Lj.Trumbulović, A.Čitić: The influence of Wall Thickness of AlSi-alloy castings obtained by the EPC Method, on their Structure and Mechanical Properties, Internatioanal Congres MT'97, Sofia (1997), Proceedings, vol.3 (12), p.42-48., (1997).
 114. Lj. Andrić, M. Petrov, G. Stefanović, Z. Aćimović-Pavlović, A. Prstić: Mineral Processing in 21th Century-X Balkan Mineral Processing Congress, Edited by: L.Kazev, I. Nishkov, A. Boteva, D. Mochev, Minerall Processing Department and University Mining and Geology "St.Ivan Rilski"-Sofia, Bulgaria: Perspectives of dry micronized milling of application "jet-mill" in production of non-metalic raw materials, ISBN-954-9748-54-5, Varna, 15-20 june, Bulgaria, (2003)., p.70-75., (2003).
 115. Lj. Trumbulović, Z. Aćimović-Pavlović, Z. Gulišija, Lj. Andrić: Influence of the Cordierite Lining on the Lost Foam Casting Process International Journal of Mining and Metallurgy, 39 (3-4) B (2003)

116. Inovacioni projekat, I.5.0979 "Tehnološko rešenje izrade visokokvalitetnih odlivaka metodom livenja sa isparljivim modelima", Ministarstvo za nauku i tehnologiju Srbije, (1997-98), Rukovodilac projekta: Z.Aćimović-Pavlović.
117. Prstić A., Z.Aćimović-Pavlović, Lj.Andrić, J. Stojanović, A. Terzić: Zircon-based coating for application in Lost foam casting process, Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly (2012). (IF 0,580; 52/70), ISSN 1451-9372. (accepted for publication 17.04.2012) DOI:10.2298/CICEQ111122034P
118. Prstić A, Z.Aćimović-Pavlović, Lj. Andrić, S. Grujić, Lj. Trumbulović: Mica based coating for application in the Lost foam casting process, Metalurgia International, vol.XVII, No 7 (2012), 90-96, (IF 0,154, 61/76), ISSN 1582-2214
119. Aurel Prstić, Z. Aćimović-Pavlović, Milutin Đuričić, Anja Terzić, Ljubica Pavlović: Shynthesis, characterization and application of the filler based on corundum for obtaining the ceramic coats in foundry, Metalurgia International No3, 2012, pp. 83-87, (IF 0,154, 61/76), ISSN 1582-2214.
120. A. Prstić, Z.Aćimović-Pavlović, A. Terzić, Lj. Pavlović, S. Grujić: Development of new cordierite –based refractory coatings for casting application, International Journal of Applied Ceramic technology, 2012, IJAC-12010, (accepted for publication) DOI
121. Prstić A., Z.Aćimović-Pavlović, A. Terzić, Lj. Pavlović: Principles of Choice of Refractory Coating Used in Lost Foam Casting Process, 1st Serbian Ceramic Society Conference-Advanced Ceramics and Application, SASA, Belgrade 2012, Program and Book of Abstract, P16, 33, ISBN 978-86-915627-0-0, COBISS.SR-ID 190526188.
122. Prstić A., Aćimović-Pavlović Z., Terzić A., Pavlović Lj.: Refractory linings based on mullite for application in foundry, 3th International Samsonov Memorial Conference "Materials Science of Refractory Compounds", Conference Abstracts (Book of abstract on CD-rom), May 23-25, 2012, Kyiv, Ukraine, B23, p. 74

BIOGRAFIJA

Mr Aurel K. Prstić, dipl.ing. rudarstva

Aurel K. Prstić je rođen 24.03.1965. god. u Beogradu. Osnovnu školu završio je u Majdanpeku, a Gimnaziju u Boru. Rudarsko-geološki fakultet Univerziteta u Beogradu diplomirao je 26.08.1996. godine. Na istom fakultetu magistrirao je 21.03.2001. godine čime je stekao zvanje magistra tehničkih nauka. Tema magistarskog rada bila je: "Usklađivanje sistema odvodnjavanja i eksploatacije na primeru površinskog kopa Majdanpek".

Od 1987. godine zaposlen je u Preduzeću AMI- Beograd, gde radi na poslovima razvoja, proizvodnje i prodaje različitih konstrukcionih metalnih i vatrostalnih materijala za potrebe metalurgije, rudarstva i automobilske industrije.

U toku svoje inženjerske prakse saradivao je sa većim brojem fakulteta i instituta među kojima su: Rudarsko-geološki fakultet Beograd, Rudarski institut Beograd, Tehnološko-metalurški fakultet Beograd, Institut za bakar Bor, ITNMS Beograd. Učestvovao je kao saradnik na projektima koje finansira Ministarstvo za nauku i razvoj RS: "Razvoj i proizvodnja novih materijala za primenu u metalurgiji, građevinarstvu i mašingradnji" (TR 0051; 2001-2004), "Razvoj tehnologije proizvodnje punila i prahova u raznim granama industrije" (TR 6722; 2006-2008), "Definisanje optimalnih tehnološko-tehničkih parametara proizvodnje prahova ultra finom mikronizacijom" (TR 19033; 2008-2011). Do sada je u svojstvu autora i koautora objavio je 1 poglavlje u međunarodnoj monografiji, 1 rad u vodećem međunarodnom časopisu, 1 rad u istaknutom međunarodnom časopisu, 3 rada u međunarodnim časopisima, 14 radova u nacionalnim časopisima, 20 naučnih saopštenja u zbornicima međunarodnih skupova.

Član je Saveza inženjera metalurgije Srbije i Srpskog hemijskog društva Srbije. Govori engleski i nemački jezik. Živi i radi u Beogradu.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани Mr Aurel. K. Prstić, dipl.ing

број индекса _____ / _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

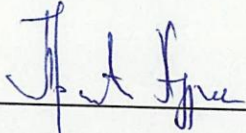
SINTEZA, KARAKTERIZACIJA I PRIMENA NOVIH VRSTA

VATROSTALNIH PREMAZA U LIVARSTVU

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 12.07.2013. god



Mr Aurel. K. Prstić, dipl.ing

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Mr Aurel. K. Prstić, dipl.ing

Број индекса _____ / _____

Студијски програм Metalurgija

Наслов рада **SINTEZA, KARAKTERIZACIJA I PRIMENA NOVIH VRSTA
VATROSTALNIH PREMAZA U LIVARSTVU**

Ментор Dr Zagorka S. Aćimović-Pavlović, red.prof.

Потписани Mr Aurel. K. Prstić, dipl.ing

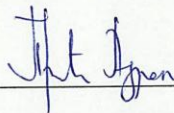
Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 12.07.2013. god.



Mr Aurel. K. Prstić, dipl.ing

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

SINTEZA, KARAKTERIZACIJA I PRIMENA NOVIH VRSTA

VATROSTALNIH PREMAZA U LIVARSTVU

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство

2. Ауторство - некомерцијално

(3.) Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

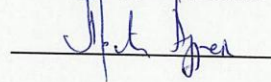
5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

У Београду, 12.07.2013.god.

Потпис докторанда



Mr Aurel. K. Prstić, dipl.ing