

**SINTEZA I KARAKTERIZACIJA KORDIERITNE
KERAMIKE OD NESTANDARDNIH SIROVINA
ZA PRIMENU U LIVARSTVU**

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THE
CORDIERITE CERAMICS FROM NON-STANDARD
RAW MATERIALS FOR APPLICATION IN FOUNDRY**

LJILJANA TRUMBULOVIĆ¹, LJUBICA PAVLOVIĆ²,
ZAGORKA AĆIMOVIĆ³, AUREL PRSTIĆ⁴, ZORAN ČEGANJAC³

¹Viša tehnička škola, Užice, ²ITNMS-Beograd, ³Tehnološko metalurški fakultet,
Beograd, ⁴Rudarsko-geološki fakultet, Beograd

IZVOD

Kordieritna elektrotehnička keramika ima značajnu ulogu u savremenoj tehnici. Do sada se ovaj materijal koristio u elektrotermiji za dobijanje nosača električnih grejača. Međutim, danas zahvaljujući svojim električnim, elektromehaničkim, a posebno termičkim svojstvima, ova keramika nalazi sve veću primenu u elektronici za dobijanje mikroelektronskih komponenata ili u mašinogradnji za izradu komponenata za motore sa unutrašnjim sagorevanjem. U ovom radu prikazani su rezultati dobijanja kordieritne keramike za čiju sintezu je korišćen sepiolit kao magnezijumsilikatna komponenta. Za realnu ocenu kvaliteta kordierita dobijenog od nestandardnih sirovina vršena su uporedna istraživanja sa jednom komercijalnom kordieritnom masom koja sadrži talk. Krajnji cilj ovih istraživanja je ispitivanje mogućnosti primene kordieritne keramike u livarstvu i definisanje tehnoloških parametara proizvodnje vatrostalnih premaza za pešćane kalupe i jezgra, kao i proizvodnje vatrostalnih obloga za primenu u LOST FOAM procesu. Treba istaći da kordieritna keramika do sada nije primenjivana u livarstvu.

Ključne reči: sepiolit, kordierit, isparljiv model, vatrostalna obloga

ABSTRACT

Cordierite electric ceramics has an important role in modern technology. So far, this material has been used in electrothermics for the production of electric heaters supports. However, nowadays, due to its electrical, electromechanical, and especially thermal properties, this ceramic finds its application in electronics for the production of microeletronic components or in the machine-building industry for manufacture of internal combustion components. In this paper, the results of the production of the cordierite ceramics based on sepiolite, as a magnesium silicate component, are presented. For a realistic evaluation of the cordierite quality, which is obtained from

non-standard raw materials, parallel investigation are made with one commercial cordierite mass, which contains talc. The end goal of these investigation is to examine a possibility of application of cordierite ceramics in foundry and defining the technological parameters of production of refractory coatings for sand mould and cores, as well as of production of refractory linings for application in Lost foam process. It should be emphasized that cordierite ceramics so far has been applied in foundry.*

Key words: sepiolite, cordierite, evaporable pattern, refractory lining

UVOD

Proučavanje sinteze kordieritne keramike i njene primene bilo je predmet niza radova [1-3] od onog momenta kada su C.W.Parmelee i G.H.Boldwin pokazali da se u sistemu glina- feldspat – talk mogu dobiti keramičke mase koje imaju dobre termičke i električne karakteristike.

Značajan doprinos razvoju kordieritne keramike dali su G.A.Rankin i H.E.Mervin [4] proučavanjem i konstruisanjem dijagrama stanja $MgO-Al_2O_3-SiO_2$. Zahvaljujući njima u literaturi se pojavljuje termin kordierit koji označava fazu $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$.

Široka primena kordieritne keramike posledica je, pre svega, njenih svojstava kao što su niska dielektrična konstanta, mali koeficijent termičkog širenja, visoka otpornost na termičke udare, dobre mehaničke karakteristike. U zavisnosti od sastava, mase i primenjene tehnologije dobijaju se kordieritni proizvodi različite mikrostrukture i gustine ($1,9-2,6g/cm^3$).[8-10]

Kordierit se topi inkongruentno na $1460^\circ C$, pri čemu nastaje mulit i tečna faza. On se odlikuje složenim polimorfizmom, pri čemu se razlikuju:

- kordierit, heksagonalne simetrije koji nastaje brzom kristalizacijom u intervalu $1000-1300^\circ C$,
- kordierit, rombične strukture, koji nastaje kristalizacijom ispod $950^\circ C$,
- kordierit, metastabilni oblik koji nastaje devitrifikacijom kordieritnog stakla ispod $925^\circ C$ [5].

Kordieritne mase uvek imaju uzan interval sinterovanja, što predstavlja jedan od osnovnih problema u proizvodnji kordieritne keramike [6,7].

Kordieritna masa, sastavljena od kaolina, talka i tehničke glinice ima interval sinterovanja svega $10-20^\circ C$ što proizvode čini veoma osetljivim na pečenje, kako zbog deformacije proizvoda, tako i zbog ostvarenih osobina.

Ispitivanja [2,3] su pokazala da fazni sastav, a samim tim i osobine, pre svega koeficijent linearnog termičkog širenja, zavise od maksimalne temperature pečenja. Ako se pečenje vrši ispod optimalne temperature neće se obrazovati dovoljna količina kordierita, a ako se pečenje vrši iznad optimalne temperature deo obrazovanog kordierita će se razložiti na mulit i metasilikat magnezijuma.

Ovo će se negativno odraziti na osnovnu tehničku karakteristiku na kojoj se zasniva primena kordierita kao elektrotehničkog i vatrostalnog materijala, a to je nizak koeficijent linearnog širenja.

Kordierit se dobija visokotemperaturnom reakcijom u čvrstom stanju pri čemu se za sintezu koriste sledeće komponente:

- talk, kaolin, kalcinisana glinica
- magnezijumkarbonat, kvarc, glinica
- forsterit, glinica, kvarc.

U ovom radu za sintezu kordierita, umesto uobičajenih komponenata nosilaca oksida magnezijuma, primenjena je nestandardna komponenta, sepiolit, hidratizani magnezijumsilikat.

ZAHTEVI PROIZVODNJE VATROSTALNIH PREMAZA I OBLOGA U LIVARSTVU

Livački premazi su integralni deo proizvodnje odlivaka jer obezbeđuju kvalitetnu površinu odlivaka bez nalepljenog i zapečenog peska.

Za pešćane kalupe i jezgra koriste se vatrostalni premazi sa alkoholom kao rastvaračem. Kod transporta i skladištenja premaza dešavaju se procesi separacije, sedimentacije i gubitka alkohola isparavanjem. Alkoholni premazi su mešavine vatrostalnih materijala u izopropil alkoholu sa suspenzionim agensom i odgovarajućim vezivnim sistemom. Sa razvojem livačke tehnike raste i zahtev za kvalitetnim premazima – korišćenje novih vatrostalnih punilaca, suspenzionih agenasa i veziva, kao i usavršavanje tehnologije izrade.

Vatrostalne obloge za primenu u Lost Foam postupku moraju da zadovolje niz specifičnih zahteva:

- obloga treba da poseduje odgovarajuću vatrostalnost,
- propustljivost obloge treba da bude kompatibilna propustljivosti peska koji se koristi za kalupovanje: visoko propustljiva obloga koristi se za grublji pesak, a srednje i nisko propustljiva obloga za finiji pesak,
- da se brže suši,

- da je osušeni sloj vidljiv na modelu,
- da lako prijanja na model,
- da postoji mogućnost kontrolisanja i podešavanja debljine sloja obloge,
- obloga treba da poseduje odgovarajuću čvrstoću i otpornost na abraziju, da se ne lomi i ne stvara pukotine tokom skladištenja, da odoleva savijanju i deformaciji prilikom izrade kalupa,
- ako se koristi grublji pesak za kalupovanje i visoka temperatura livenja, sloj vatrostalne obloge treba da bude deblji [10,11].

Većina savremenih vatrostalnih obloga, zavisno od namene predstavlja kompleksne mešavine od preko petnaest komponenti. Četiri osnovne komponente su vatrostalni prah, tečni nosilac ili rastvarač, vezivna sredstva i sredstva za održavanje suspenzije. Na tržištu obloge se isporučuju pod trgovačkim nazivima, a njihov sastav i tehnologija izrade čuvaju se kao poslovne tajne. Postoji više vrsta obloga specijalno izrađenih da zadovolje brojne zahteve različitih postupaka livenja, vrste materijala koji se lije i konfiguracije odlivaka. Međutim, uvek postoji potreba za novim istraživanjima kako bi se izvršio izbor optimalne vrste i debljine obloge za konkretne materijale i konfiguracije odlivaka koji se dobijaju po Lost Foam procesu.

EKSPERIMENT

Materijal i metode

Kordieritna keramika proučavana u ovom radu sintetizovana je iz sledećih polaznih komponenata:

- uzorak K₁: kaolin, kvarc, tehnička glinica, sepiolit;
- uzorak K₂: talk, kaolin, glinica, feldspat.

Akcent na radu dat je na ispitivanja sepiolita dobijenog iz domaćeg ležišta Magura radi procene mogućnosti njegove šire primene kod izrade kordieritne keramike.

Sepiolit je vlaknasti hidratizirani silikat magnezijuma opšte formule $2\text{MgO}\cdot 3\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$. U prirodi se javlja u kristalnom ili koloidnom stanju. Kristalni oblik naziva se α -sepiolit ili parasepiolit, a koloidni β -sepiolit. Hemijski sastav čistog sepiolita je: 54,02% SiO_2 , 23,95% MgO , 21,96% H_2O . Nastanak sepiolita vezan je za razlaganje serpentina koji pri tome prelazi u magnezit i manje ili veće količine sepiolita. Sepiolit je najmlađa faza transformacije serpentina i zbog toga se on javlja u vidu žica zajedno sa magnezitom.

Hemijski sastav sepiolita koji je primenjen za sintezu kordierita dat je u tabeli 1.

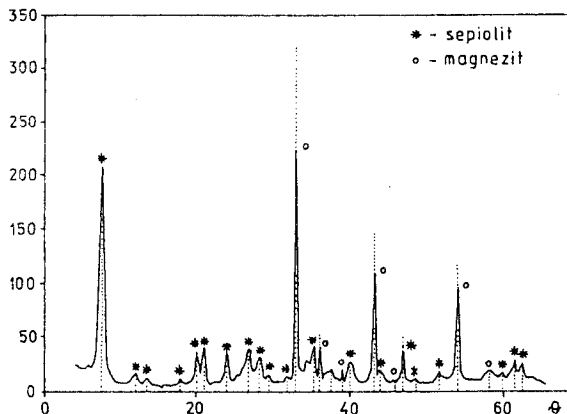
Tabela 1 - Hemijski sastav sepiolita

Table 1 - The chemical composition of sepiolite

Oksid	Gž	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
% mas.	23,5	55,21	1,19	0,3	0,22	29,01	0,49	0,03	0,14

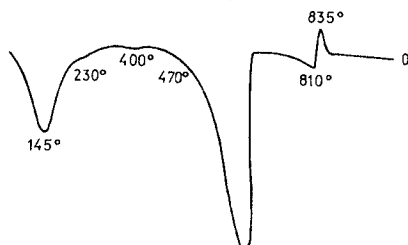
Kako se iz tabele može videti uzorak sepiolita ima veliki gubitak žarenjem, što je uslovljeno prisustvom magnezita u polaznom materijalu. Ova mineralna faza potvrđena je metodama rentgenske difrakcije i diferencijalne analize (slika 1 i 2).

Na slici 2. prikazana je DTA kriva sepiolita koja ukazuje na postojanje endotermnih pikova na 120°, 310°, 510° i 810°C i egzotermnog pika na 830°C. Endotermni efekti odgovaraju gubitku tri vrste vode: "zeolitne" (120°C), kristalne (310°C) i konstitucione, OH – grupe (510°C). Egzotermni efekat na 810°C odgovara prekrizalizaciji sepiolita u magnezijumsilikat.



Slika 1 - Rendgenogram sepiolita Magura

Fig. 1 - X-ray of Magura sepiolite



Slika -. Diferencijalna termijska analiza sepiolita

Fig 2 - Differential Thermal Sepiolite Analysis

Polazni materijali za kordieritne mase, osim kaolina, mleveni su do veličine zrna od 0,1mm, 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 pod pritiskom 1Mpa, a zatim sinterovana na temperaturama 1250°C, 1300°C i 1350°C u vremenu od 8 časova u laboratorijskoj peći u oksidacionoj atmosferi. Na uzorcima kordierita izvršena su ispitivanja sledećim metodama:

- Diferencijalno termijska analiza na uređaju Netzsch STA-408 EP u temperaturnom intervalu 20 – 1200°C pri brzinama zagrevanja od 10°C/min, u cilju ispitivanja karakterističnih temperatura na kojima se odvijaju reakcije u čvrstom stanju u trokomponentnom sistemu $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.
- Dilatometrijsko ispitivanje na dilatometru Netzsch do 1250°C brzinom zagrevanja 10^o/min i sa zadržavanjem na maksimalnoj temperaturi od 120min u cilju određivanja koeficijenta termičkog širenja α .
- Rendgenostrukturalna analiza izvršena je na difraktometru za prah Philips PW 1710, pri čemu je upotrebljeno zračenje sa antikatode od bakra i grafitni monohromator, radni napon na cevi 40 kV, jačina struje I=30mA, a uzorci su ispitivani u opsegu 2θ 10-50^o.
- Gustina sinterovanog uzorka određena je klasičnom metodom piknometra, merenjem mase zapremine.

Od dobijenih uzoraka kordierita K_1 i K_2 urađeni su vatrostalni premazi i obloge za primenu kod livenja u pesku i Lost Foam procesa. Kontrola kvaliteta premaza i obloga vršena je u skladu sa zahtevima kvaliteta i tehničkim uslovima za primenu ovih proizvoda u livnicama, korišćenjem ispitnih tela izrađenih od peska i polistirena. Takođe, u cilju utvrđivanja raspodele vatrostalnog punioca – kordierita i veziva, pripremljeni preparati suspenzija premaza i obloga posmatrani su na polarizacionom mikroskopu.

Vatrostalni premazi za pešćane kalupe i jezgra na bazi kordierita uzoraka K_1 i K_2 rađeni su na alkoholnoj osnovi sa izopropil alkoholom gustine 0,785 g/cm³, čistoće 98%. U sastavu premaza bio je suspenziono vezivni koncentrat na bazi:

- bentone SD – organski derivat montmorilonita
- kolofonijuma – organofilno vezivo, gustine $\rho = 1,03 \text{ g/cm}^3$, jedni broj 160, kiselinjski broj 150.
- žuti dekstrin – hidrofilno vezivno sredstvo u praškastom obliku
- fenol formaldehidne smole – u praškastom obliku gustine $\rho=1,17 \text{ g/cm}^3$, viskoziteta 76 sec.

Vatrostalne obloge za Lost Foam proces rađene su na vodenoj osnovi, a u sastavu su imale:

- vatrostalni materijal – kordierit granulacije 40 μ m;
- sredstvo za održavanje suspenzije – karboksimetilceluloza;
- vezivno sredstvo – bentonit
- Na₅P₃O₁₀.

U oblozi nije korišćena veća količina veziva, pošto ulogu veziva preuzima glina iz sastava kordieritne mase. Gustina suspenzija premaza i obloga bila je 2 g/cm³.

REZULTATI I DISKUSIJA

U tabeli 2. prikazan je hemijski sastav uzoraka kordierita primenjenih za izradu vatrostalnih premaza i obloga.

Tabela 2 - Hemijski sastav uzoraka kordierita

Table 2 - The chemical compositions of cordierite samples

Oznaka	Hemijski sastav [%]				
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
K ₁	55,63	28,59	1,44	4,06	9,88
K ₂	46,2	28,0	2,4	6,18	15,1

U tabeli 3. prikazane su karakteristične temperature endotermnih i egzotermnih efekata pri zagrevanju ispitivanih uzoraka u uređaju za DTA.

Tabela 3 - Karakteristične temperature ispitivanih uzoraka kordieritnih masa na bazi sepiolita i talka

Table 3 - The characteristic temperatures of the examined samples of the cordierite masses based on sepiolite and talc

Uzorak	Endotermni efekat (°C)	Egzotermni efekat (°C)
Uzorak K ₁	595	1098
Uzorak K ₂	598	1100

Endotermni efekat odgovara faznoj transformaciji α - tridimit \rightarrow α - kvarc, dok egzotermni efekat odgovara reakciji između MgO i SiO₂ pri čemu nastaje magnezijummetasilikat [6].

Rezultati ispitivanja linearnog skupljanja, gustine i koeficijenta termičkog širenja u intervalu 20 – 1000°C, dobijenih dilatometrijskim proučavanjem kordieritnih masa prikazani su u tabeli 4.

Tabela 4 - Rezultati dilatometrijskog ispitivanja

Table 4 - The results of dilatometric examinations

Uzorak	Relativno skupljanje, Δ/l (%)	Gustina, (g/cm^3)	Koeficijent linearnog termičkog širenja $\alpha^\circ C^{-1}$ (20-1000)
K ₁	5,02	1,64	$2,7 \times 10^{-6}$
K ₂	4,85	1,53	$2,65 \times 10^{-6}$

Fazni sastav uzoraka kordierita K₁ i K₂ sinterovanih na tri različite temperature kao rezultat semikvantitativne rentgenske analize prikazan je u tabeli 5. Detaljna analiza dobijenih rendgenograma pokazala je sledeće:

Uzorak mase K-1/1, sinterovan na 1250°C, osim kvarca kao najzastupljenije faze sadrži kristobalit, izvesnu količinu spinela ($MgAl_2O_4$), korunda ($\alpha-Al_2O_3$), dok prisustvo kordierita nije potvrđeno.

U uzorku K-1/2, sinterovanom na 1300°C, zapaža se prisustvo kordierita ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$), sadržaj kvarca i korunda je smanjen, sadržaj spinela opada, a kristobalita raste. Forsterit (Mg_2SiO_4) i periklas (MgO) su prisutni u manjim količinama.

U uzorku K-1/3, sinterovanom na 1350°C, zapaža se prisustvo kordierita, smanjen sadržaj kvarca i korunda, sadržaj spinela opada, kristobalita raste dok su forsterit i periklas prisutni u manjim količinama.

Iz tabele se vidi da uzorak mase K₂ ima najveće prisustvo kordierita nakon žarenja na temperaturi 1350°C.

Tabela 5 - Fazni sastav kordieritnih uzoraka

Table 5 - Phase contents of cordierite samples

Faza	Oznaka uzoraka i temperatura sinterovanja					
	K-1/1 (1250°C)	K-1/2 (1300°C)	K-1/3 (1350°C)	K-2/1 (1250°C)	K-2/2 (1300°C)	K-2/3 (1350°C)
Kordierit	0	21	56	0	10	50
Spinel	10	4	1	15	12	5
Forsterit	0	2	1	2	5	2
Kvarc	60	5	0	50	25	20
Kristobalit	5	50	35	10	20	15
Korund	20	13	5	20	15	5
Periklas	5	5	2	3	13	3

Keramički materijali sadrže faze kristalnih materijala i faze pora. Tokom sinterovanja u zavisnosti od temperature dolazi do evolucije mikrostrukturnih

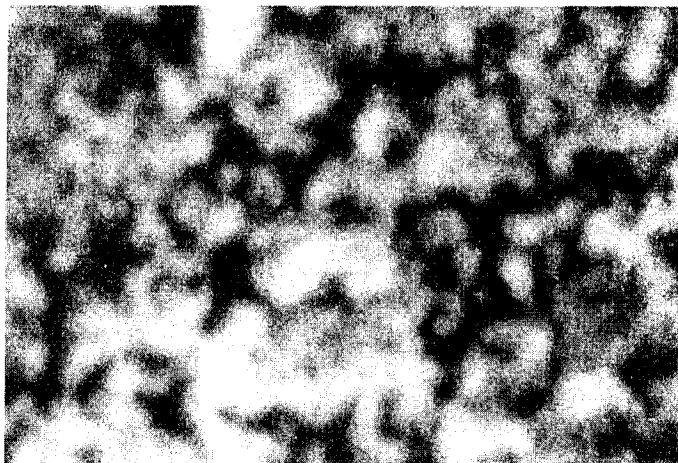
konstituentata (zrna kristalnih faza i pora). Sa porastom temperature i vremena sinterovanja odigravaju se procesi rasta veličine zrna, odnosno smanjenje veličine pora. Kod uzoraka sinterovanih na 1250°C uočen je rast vrata između pojedinih zrna i početak zatvaranja pora, kod uzoraka sinterovanih na 1300°C uočava se početak rasta zrna i dalje zatvaranje pora, a kod uzoraka sinterovanih na 1350°C zapaža se dalji rast zrna i zaobljavanje zatvorenih pora.

Ispitivanjem kvaliteta premaza i obloga konstatovano je da se suspenzije izrađene sa uzorcima K_1 i K_2 na alkoholnoj i vodenoj osnovi ravnomerno slivaju i da za vreme sušenja ne pucaju, ne ljušte se, niti stvaraju mehuriće. Osušen sloj se ne otire sa kalupa, jezgara i modela.

Rezultati ispitivanja pripremljenih preparata obloge na polarizacionom mikroskopu pokazali su da se kod oba uzorka, K_1 i K_2 u suspenziji zapažaju sitne nepravilne ljuspice kordierita koje su prosečno homogeno raspoređene u masi obloge i povezane su vodenim rastvorom natrijumtiosulfata [sl.3.].

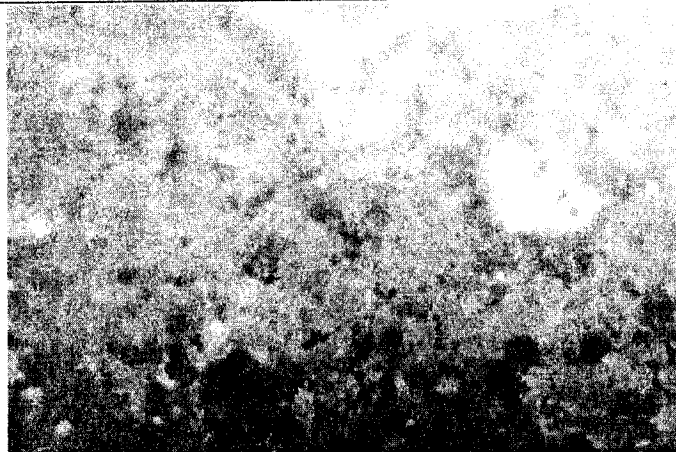
Kod premaza ljuspice kordierita su takođe homogeno raspoređene u masi premaza i povezane su vezivnim sredstvom na bazi kolofonijuma, bentonita i dekstrina.

Ukoliko se primenjuju vatrostalni premazi i obloge neadekvatnog sastava i neadekvatno pripremljeni pre upotrebe, to će se negativno odraziti na njihov kvalitet, a takođe i na kvalitet odlivaka u čijoj proizvodnji su primenjeni. Na slici 4. data je mikrofotografija suspenzije obloge na bazi uzorka K_2 , neadekvatnog sastava i pripreme.



Slika 3 - Mikrostruktura suspenzije obloge uzorka K_1

Fig. 3 - The microstructure of suspension of the C_1



*Slika 4 - Mikrostruktura suspenzije obloge
uzorka K_2 nehomogenog sastava*

*Figure 4 - The microstructure of the suspension
of the C_2 sample lining of non-homogenous composition*

ZAKLJUČAK

Na osnovu rezultata istraživanja prezentiranih u ovom radu može se zaključiti sledeće:

- Sepiolit ležišta Magura (YU), koji predstavlja smešu minerala sepiolita i magnezita, može u masama tipa kordierita zameniti talk, pri čemu se dobija elektrotermička masa čije osobine u potpunosti zadovoljavaju parametre koje propisuje DIN 40685 grupe 510.
- Primena uzoraka kordierita na bazi sepiolita (K_1) i na bazi talka (K_2) kao vatrostalnih punilaca kod izrade vatrostalnih premaza za pešćane kalupe i jezgra kao i vatrostalnih obloga za Lost Foam proces livenja pokazala je pozitivne efekte. Dalja istraživanja treba nastaviti ka proizvodnji efikasnijih suspenzionih vezivnih koncentrata sa novim suspenziono vezivnim sredstvom. Razvoj vatrostalne obloge na bazi kordierita može doprineti i razvoju Lost Foam procesa, koji predstavlja jednu od novih tehnologija livenja namenjenih proizvodnji odgovornih delova auto i avio industrije.

LITERATURA

- [1] G.W. Parmelee, G.H. Baldwin, Anwendung von Talk in Porzellanmassen, Trans.Amer.Soc. 15 (1913) 606
- [2] F. Singer, Veber nanartige Steinzeugmassen, Teil I Ber, DKG, 10 (1929) 269.
- [3] G.W. Parmelee, H. Thurnauer, Some Effects of Additions to a Talk Body, Bull. Am. Ceram. Soc. 14 (1935) 69.
- [4] G.A. Rankin, H.E. Mervin, Ternary system MgO-Al₂O₃-SiO₂ J.Am. Cer. Soc. 45 (1918) 30.
- [5] V.I. Baruškun, G.M. Motveyer, O.P. Mčeldov, Termodinamika silikatov, Stroizdat, Moskva, 1973, 256.
- [6] G.H. Gibbs, Polymorphisam of cordierite, A1992m. Mineral, 51 (1996) 1068.
- [7] H. Rasch, Cordieritkeramik, Chapter, 4.1.30 (1992) 1-5.
- [8] Lj. Pavlović, Z. Aćimović, Hem.Ind. 53 (4-5) 119-122 (1999) (in Serbian)
- [9] Z. Marinković, N. Nikolić, Lj. Pavlović, M.Ristić, J. Min. Met. 37 (3-4) B 2001, 57-67.
- [10] Lj. Trumbulović, Uticaj vrste i debljine vatrostalne obloge na kvalitet odlivaka dobijenih livenjem sa isparljivim modelima, magistarski rad, TMF Beograd, (1997).
- [11] Lj. Trumbulović, Z. Aćimović, Lj. Pavlović, V. Đorđević, B. Jordović, Internacional Symposium- Light Metals and Composite Materials, Belgrade, 26-27 October (1999).