

Ispitivanje kavitacione otpornosti vatrostalnih uzoraka na bazi talka i domaćeg zeolita sa ležišta zlatokop

ANA B. ALIL, Univerzitet u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Beograd

Originalni naučni rad

UDC: 620.193.16:666.762.2

DOI: 10.5937/tehnika2303263A

JELENA B. MAJSTOROVIĆ NECKOVIĆ, Univerzitet u Beogradu, Rudarsko-geološki fakultet, Beograd

SANJA P. MARTINOVIC, Univerzitet u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Beograd

TATJANA D. VOLKOV HUSOVIĆ, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

U radu su prikazani rezultati ispitivanja kavitacione erozije uzoraka na bazi talka sa dodatkom zeolita sa ležišta Zlatokop u cilju korišćenja za izradu vatrostalnih uzoraka i primenu u uslovima dejstva kavitacije. Za ispitivanja su korišćeni uzorci talka sa 15% zeolita iz domaćeg ležišta Zlatokop (Vranjska Banja) sinterovani na 1200°C. Otpornost na dejstvo kavitacije merenjem gubitka mase ispitivana je ultrazvučnom vibracionom metodom sa stacionarnim uzorkom. Analiza slike i Jungov modul elastičnosti korišćeni su za određivanje nivoa degradacije površine i zapremine uzorka. Rezultati ispitivanja pokazali su dobru otpornost vatrostalnih uzoraka na bazi talka i zeolita u kavizacionim uslovima što ukazuje na mogućnost primene u različitim oblastima industrije gde se očekuje prisustvo razaranja usled dejstva kavitacije.

Ključne reči: talk, zeolit, otpornost na dejstvo kavitacije, analiza slike, Jungov modul elastičnosti

1. UVOD

Rezultati istraživanja otpornosti metalnih materijala i kombinacije metalnih i keramičkih materijala na dejstvo kavitacije su bili predmet mnogih istraživanja. Uglavnom se studije odnose na ispitivanja strukture, fizičkih i mehaničkih svojstva materijala (pre svega čvrstoće, žilavosti, tvrdoće, čvrstoće na zamor) u uslovima kavitacije. Veliki broj istraživanja kavitacione erozije je usmeren na ispitivanja metalnih materijala [1-5]. Inženjerski materijali, kao što su keramički sve češće postaju premet istraživanja [6-10], samim tim i vatrostalni premazi [11-13]. Proces kavitacije, mehanizmi i efekti razaranja usled dejstva kavitacije povezani su sa nizom fenomena koji se javljaju prilikom degradacije materijala i uključuju: imploziju kavizacionog mehura, emisiju talasa pod pritiskom, njihovo slabljenje, formiranje mikro-mlaza i na kraju

formiranje jamica na površini materijala [4, 5, 9, 10]. U cilju poboljšanja postojećih materijala koji se koriste kao konstrukcioni elementi za mnoge uređaje u industriji u kojoj je moguće očekivati uslove pogodne za kavitaciju, poznavanje i istraživanje fenomena koji se javljaju pri procesima kavitacije ima veliki značaj.

Livarstvo je grana industrije koja koristi velike količine vatrostalnih materijala. Posebno mesto zauzimaju vatrostalni premazi. Zbog toga su istraživanja koja se odnose na izbor materijala za premaze koji su izloženi struji tečnog metala, odnosno vrlo specifičnim uslovima od velikog značaja. Pravilno odabrani vatrostalni premaz obezbeđuje da odlivak ima površinu bez oštećenja. Uslovi kojima je izložen vatrostalni premaz uključuje uslove koji se mogu simulirati ispitivanjem otpornosti na kavizacionu eroziju. Veliki broj materijala je ispitivan u cilju korišćenja kao vatrostalni premaz, a deo istraživanja se odnosi na premaze na bazi talka [14, 15]. S obzirom na činjenicu da talk poseduje malu tvrdoću, cilj predloženog istraživanja je da se dodatkom zeolita postigne efekat ojačavanja vatrostalnog premaza, poboljšaju mehanička svojstva osnovne komponente-talka, a samim tim i poveća otpornost na dejstvo kavitacije.

Adresa autora: Ana Alil, Univerzitet u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Beograd, Njegoševa 12

e-mail: alil@tmf.bg.ac.rs

Rad primljen: 24.02.2023.

Rad primljen: 01.06.2023.

U našoj zemlji jedno od ležišta zeolitskog tufa nalazi se jugoistočno od Vranja (Zlatokop). Zeolitisani tuf predstavlja najfiniji vulkanski pepeo. Nastanak zeolitanog tufa povezuje se sa procesom koji je nastao erupcijom i naknadnim taloženjem u dubokim sredinama. Zeolitisani fuf predstavlja jednu od frakcija u sedimentnoj seriji [16]. Mineraloška ispitivanja površinskih i istražnih bušotina su pokazala da se u sastavu zeolitanog tufa mogu naći sulfidi, odnosno pirit i relativno ravnomeran sadržaj karbonata.

U okviru ovog rada je ispitivana mogućnost korišćenja vatrostalnog premaza talka sa dodatkom domaćeg zeolita (Zlatokop) za potrebe u livarstvu. Biće prezentovani rezultati ispitivanja uzorka talka sa 15% zeolita sa ležišta Zlatokop. Na osnovu analize dobijenih rezultata utvrđuje se mogućnosti korišćenja zeolita sa ležišta Zlatokop za upotrebu u sintezi keramičkog i vatrostalnog materijala za primenu u uslovima kavitacije.

2. EKSPERIMENTALNI RAD

2.1. Zeolitisani tuf i tuf sa zeolitom Zlatokop

Kao polazna komponenta za sintezu vatrostalnog premaza korišćen je zeolit sa lokaliteta Zlatokop. Zeolit iz rudnika Zlatokop je vulkanskog porekla, eksploatiše se jamskim putem, što garantuje najvišu čistoću i kvalitet pošto je zaštićen od nepovoljnih atmosferskih uticaja. Istraživanje sprovedeno od strane Ministarstva rудarstva i energetike Republike Srbije procenjuju rezervu rude na ovom lokalitetu od 673.500 tona. S obzirom na izuzetan kvalitet zeolita sa sadržajem klinoptilolita od 91,62 % može se očekivati široka upotreba ovih ruda i njihova implementacija u različitim granama industrije. [16].

2.2. Karakterizacija uzorka

Priprema uzorka za dalja ispitivanja uključuje: mešanje prahova talka i zeolita, presovanje, i sinterovanje na temperaturi od 1200°C. Zeolit iz ležišta Zlatokop (Vranjski basen) sastoji se od finog zeolitanog vulkanskog pepela u kome se nalaze minerali kvarc, plagioklas, biotit i drugi. Zeolitizacija je zahvatila 90% stenske mase. Prosečan hemijski sastav zeolitskih tufova iz ležišta Zlatokop je prethodno analiziran [17]. Talk koji je korišćen za sintezu vatrostalnog premaza kao glavna komponenta dobijen je iz rovnog talka postupcima pripreme mineralnih sirovina.

Srednja veličina čestica talka u sintezi uzorka bila je ispod 25 µm. Uzorak je dobijen homogenizacijom prahova talka sa 15% zeolita, njegovim presovanjem i sinterovanjem. Proces sinterovanja na temperaturi 1.200°C odvijao se prema sledećem režimu: zagrevanje uzorka do 1000°C brzinom 5°C/min; 1.000-1.200°C brzinom zagrevanja 2°C/min; nakon

postizanja temperature od 1200°C uzorci su držani na temperaturi sinterovanja u trajanju od 1 sata.

Temperatura sinterovanja je odabrana u skladu sa drugim materijalima koji su bili predmet šireg istraživanja [18, 19]. Takođe, važno je pomenuti da je maksimalno niska temperatura sinterovanja od 1200°C izabrana zbog energetske efikasnosti i ekonomskih razloga.

Uzorci su analizirani na rendgenskom automatskom difraktometru za prah marke „PHILIPS“, model PW-1710, sa zakrivljenim grafitnim monohromatorom i scintilacionim brojačem.

Uzorci su pre ispitivanja, kao i posle određenih vremena ispitivanja (na 10 minuta) snimani preko skenera sa odgovarajućom rezolucijom (1200 dpi), da bi se snimila celokupna površina uzorka, radi određivanja zona degradacije.

Skenirajući elektronski mikroskop marke JEOL model JSM 6610 LV korišćen je za morfološku i kvantitativnu hemijsku analizu pripremljenih uzoraka. Pre snimanja uzorci su naparavani zlatom. SEM EDS analiza korišćena je u cilju potvrđivanja prisustva kristalnih faza i njihove raspodele. Tokom ispitivanja otpornosti na kavitaciju fotografisana je površina uzorka i snimci su podvrgnuti analizi slike u cilju praćenja stepena razaranja površine uzorka tokom procesa kavitacije.

2.3. Određivanje otpornosti uzorka na dejstvo kavitacije

Za ispitivanje kavitacione otpornosti uzorka primenjena je ultrazvučna vibraciona metoda sa stacionarnim uzorkom (slika 1) prema standardu ASTM G32 [20].



Slika 1 - Šematski prikaz uređaja za ispitivanje dejstva kavitacije.

Svrha ove standardne metode ispitivanja je određivanje otpornosti materijala na dejstvo kavitacije praćenjem oštećenja na površini materijala i predviđanje ponašanja materijala tokom kavitacije za što kraće

vreme trajanja ispitivanja (2-10 h). Prednosti korišćenja ove metode su: relativno mala veličina uređaja, uzorak za ispitivanje može biti i nestandardne veličine i geometrije, potrebna je samo jedna ravna površina koja se izlaže dejstvu kavitacije, kao i mala uložena energija.

Karakteristični parametri ove metode dati su na slici 1, a usklađeni su sa zahtevima korišćene standardne metode ispitivanja [10, 21].

Snimanje površine uzorka pre i u toku testiranja korišćenjem analize slike je omogućilo praćenje stepena oštećenja površine uzorka. Pored toga, u cilju praćenja promene mase uzorka tokom ispitivanja, bilo je neophodno neutralisati upijanje vode, pa su zbog toga uzorci sušeni pre merenja mase. Merenja su izvršena na analitičkoj vagi sa preciznošću od $\pm 0,1$ mg. Praćenje promene mase, kao i stanje površine uzorka kontrolisano je na svakih 10 minuta ispitivanja.

Izbor karakterističnih parametara za ovu metodu kao što su frekvencija vibracija talasovoda, temperatura tečnosti, udaljenost uzorka od čeone površine sonde, i karakteristike tečnosti izabrani su u skladu sa standardom i ranijim radovima [9, 10, 21, 22].

Određivanje stepena oštećenja površine uzorka usled dejstva kavitacije je izvršeno korišćenjem softverskog programa za analizu i obradu slike, Image Pro Plus (IPP). Primenom programa su analizirane digitalne fotografije, na osnovu kojih je određivan stepen oštećenja, preko merenja oštećene površine. Oštećena površina uzorka za posmatrano vreme ispitivanja je dobijena sabiranjem pojedinačnih oštećenja detektovanih na slici.

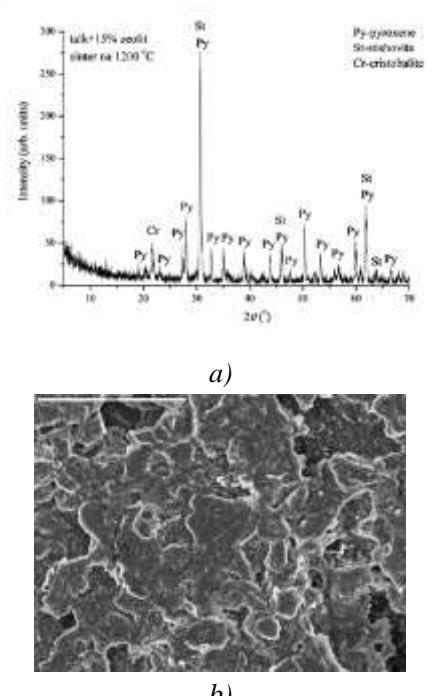
Za ispitivanje oštećenja na uzorcima pod dejstvom kavitacije primenjena je ultrazvučna nedestruktivna metoda bazirana na promeni brzine prostiranja ultrazvučnih talasa po dubini uzorka [22]. Ova metoda je omogućila indirektno detekciju oštećenja, kao i izračunavanje Jungovog modula elastičnosti. Metoda se zasniva na principu da ultrazvučni talas pokazuje manje brzine ukoliko se merenja vrše u materijalima veće poroznosti i manje gustine. Drugim rečima, porozne materijale karakterišu niže vrednosti dinamičkog Jungovog modula elastičnosti i pokazuju lošija elastična svojstva (manje vrednosti V_p i E_{dyn}). Brzina prostiranja ultrazvuka meri se prema standardizovanoj proceduri korišćenjem uređaja, model OYO 5210.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

3.1 Karakterizacija vatrostalnog premaza

Na slici 2 a) i b) prikazani su XRD i SEM mikrofotografija uzorka, respektivno. Analizirani uzorak predstavlja mešavinu piroksena, stisovita i kristobalita gde je apsolutno najzastupljeniji piroksen (slika 2a).

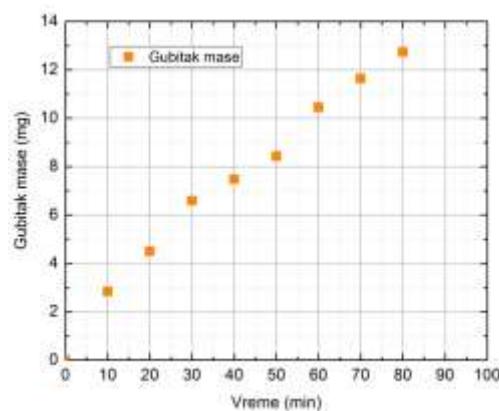
Veličine zrna talka koji je osnova (85%) bile su oko 25 μm , a veličina zrna zeolita iz ležišta Zlatokop bila je oko 10 μm . Presovanjem i sinterovanjem uzorka dobijena je homogena struktura bez prisustva poroznosti (slika 2b).



Slika 2 - Karakterizacija uzorka a) XRD i b) SEM

3.2 Gubitak mase

Gubitak mase sinterovanog uzorka prikazan je na slici 3.



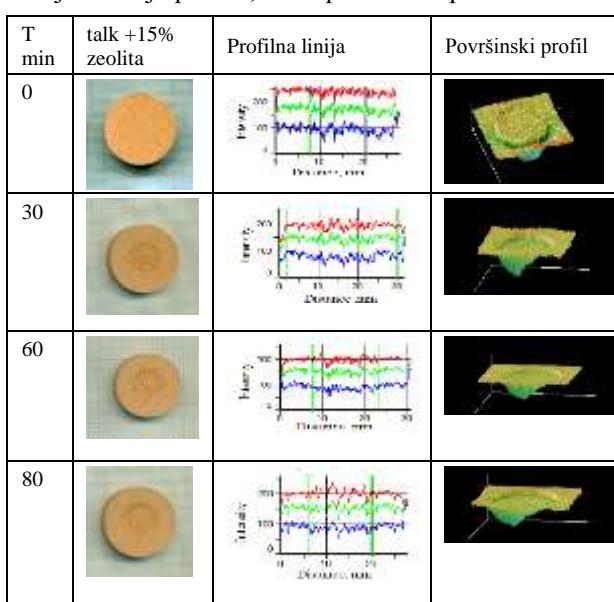
Slika 3 - Gubitak mase uzorka talka

Slika 3 pokazuje da gubitak mase uzorka raste sa porastom vremena ispitivanja dejstva kavitacije što pokazuje relativno dobру otpornost na dejstvo kavitacije.

3.3 Analiza slike

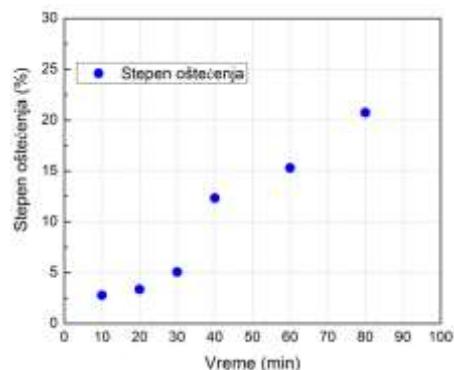
Površina uzorka izložena dejstvu kavitacije je snimljena, pre i posle svakog intervala ispitivanja. Izgled uzorka je prikazan na slici 4. Analiza digitalnih

fotografija je analizirana koršćenjem softverskog programa Image pro Plus. Ovaj program pruža široke mogućnosti analize digitalnih fotografija. Na osnovu tih analiza moguća je kvantifikacija stepena oštećenja površine uzorka. Jedan od načina na koji se to može meriti je i konstrukcija linije profila primenom programa. Određivanjem linije profila pruža se mogućnost analize nivoa oštećenja izazvanih dejstvom kavitacije. Potrebno je u postupku izabrati boju kanala i primeniti ga na sliku. Snimci uzorka analizirani su korišćenjem crvene, plave i zelene boje kanala. Korišćenjem plavog kanala postiže se najbolja rezolucija između oštećenih i neoštećenih površina uzorka. Na slici 4 su prikazane fotografije sinterovanog uzorka posle svakog vremenskog perioda ispitivanja, odgovarajuća linija profila, kao i površinski profil.



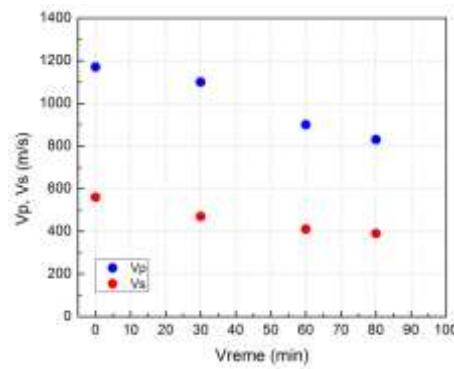
Slika 4 - Uzorci pre i nakon ispitivanja na dejstvo kavitacije

Površina uzorka je bez vidljivih oštećenja pre ispitivanja, međutim ukoliko se postavi profilna linija, mogu se uočiti oštećenja i pre ispitivanja kavitacione erozije. Na slikama 5 i 6 prikazani su rezultati za stepen oštećenja i promenu brzine ultrazvučnih talasa kao i računsku promenu Jungovog modula elastičnosti u toku ispitivanja. Već posle 10 minuta ispitivanja moguće je detektovati pojavu oštećenja u obliku jamica. Tokom povećanja vremena ispitivanja dolazi do povećanja stepena oštećenja, kao i broja jamica. Do 30 minuta taj porast je skoro linearan, od 30-40 minuta se zapaža povećanje brzine pojave oštećenja, zatim od 40-60 minuta porast je blag, odnosno oštećenje sporije napreduje, da bi nakon 60 minuta opet došlo do povećanja brzine pojave oštećenja (slika 5). Rezultati za stepen oštećenja (22,7%) posle ispitivanja od 80 minuta u odnosu na početnu površinu uzorka ukazuju na dobru otpornost uzorka na dejstvo kavitacije.

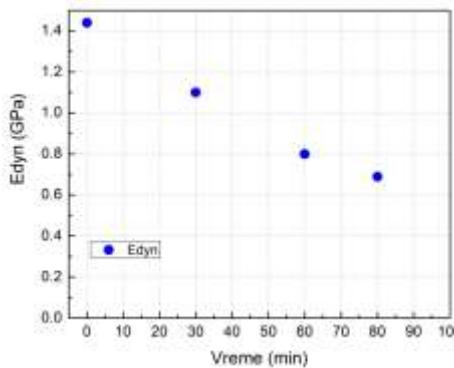


Slika 5 - Stepen oštećenja uzorka u toku ispitivanja

Stepen oštećenja uzorka prikazuje površinska oštećenja (slika 5). Na osnovu određivanja Jungovog modula elastičnosti moguće je detektovati promene u unutrašnjosti uzorka (slika 6). S obzirom da se zapaža smanjenje Jungovog modula elastičnosti tokom ispitivanja sa 1,44 GPa pre kavitacione erozije na 0,7 GPa nakon 80 min u uslovima kavitacije (slika 6 b)), to ukazuje da oštećenje, pored površinskog (slika 5) takođe napreduje i po dubini materijala. Zapaža se sličan trend u povećanju oštećenja uzorka po dubini sa porastom vremena ispitivanja. Ovo potvrđuju i rezultati smanjenja brzine longitudinalnih sa 1170 na 830 m/s i transverzalnih talasa sa 560 na 390 m/s nakon 80 min u kavitacionim uslovima (slika 6a).



a)



b)

Slika 6 - Promena brzina longitudinalnih (V_p) i transverzalnih (V_s) talasa (a) i Jungovog modula elastičnosti u toku ispitivanja (b).

4. ZAKLJUČAK

Cilj rada je bio da se iskoristi zeolit sa ležišta Zlatokop za sintezu keramičkog materijala za vatrostalni premaz u livarstvu. Otpornost na dejstvo kavitacije je određivana preko promene gubitka mase, primenom analize slike i praćenjem Jungovog modula elastičnosti. Posebna pažnja je posvećena praćenju promene mase uzorka tokom ispitivanja što je ukazalo na degradaciju površine, ali i praćenje promene, odnosno smanjenje brzine longitudinalnih i transverzalnih talasa kao i Jungovog modula elastičnosti što je jasno pokazalo postojanje degradacije uzorka i po dubini. Primenom analize slike analizirano je stanje površine uzorka korišćenjem linije profila i naknadnom analizom praćenja stepena oštećenja tokom ispitivanja.

Dobijeni rezultati su ukazali na sledeće:

- uzorci talka +15% zeolita Zlatokop nakon sinterovanja pokazali su otpornost na dejstvo kavitacije,
- metoda analize slike pokazala je da daje dobru kvantifikaciju dobijenih vizuelnih informacija i može se korelisati sa promenom mase u funkciji vremena ispitivanja.

Svi dobijeni rezultati ukazuju na mogućnost primene uzorka na bazi talka + 15% zeolita sa ležišta Zlatokop u uslovima gde se očekuje dejstvo kavitacije. Potencijalna primena ovog materijala je moguća kao vatrostalni premaz u livarstvu.

5. ZAHVALNICA

Ova istraživanja su realizovana u okviru projekata koje je finansiralo Ministarstvo nauke, tehnološkog razvoja i inovacija Republike Srbije, 451-03-47/2023-01/200135 i 451-03-47/2023-01/20026.

LITERATURA

- [1] Karimi A, Martin J. L. Cavitation erosion of materials, *International Metals Reviews*, Volume 31, Issue 1, pp. 1-26, 1986.
- [2] Franc J. P, Michel J. M. (Eds): Fundamentals of cavitation, *Series Fluid Mechanics and Its Applications*, vol.76, 2004, XXII, 306 p., Kluwer Academic Publishers, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow.
- [3] Kwok C. T, Cheng F. T, Man H. C. Synergistic effect of cavitation erosion and corrosion of various engineering alloys in 3.5% NaCl solution, *Materials Science and Engineering: A*, Volume 290, Issues 1–2, pp. 145-154, 2000.
- [4] Marek Szkodo. Estimation of cavitation erosion resistance of materials, *Advances in Materials Science*, vol.6, No.1, (9), pp. 43-47, 2006.
- [5] Laguna-Camacho J. R, Lewis R, Vite-Torres M, Mendez-Mendez J. V. A study of cavitation erosion on engineering materials, *Wear*, vol.301, Issues 1-2, pp. 467-476, 2013.
- [6] Fatjao G. G. A, Hadfield M, Vieillard C, Sekulic J, Early stage cavitation erosion within ceramics- An experimental investigation, *Ceramic International*, vol. 35, Issue 8, pp. 3301-3312, 2009.
- [7] Zbigniew Pędziuch, Cavitation Wear of Structural Ceramics, eBook (PDF) ISBN978-1-83881-821-0, <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.79510>
- [8] David Niebuhr, Cavitation erosion behavior of ceramics in aqueous solutions, *Wear*, Volume 263, Issues 1–6, 10 September 2007, Pages 295-300
- [9] Pavlovic M, Dojcinovic M, Martinovic S, Vlahovic M, Stevic Z, Volkov-Husovic T. Non destructive monitoring of cavitation erosion of cordierite based coatings, *Composites Part B*, 97, pp. 84-91, 2016.
- [10] Martinovic S, Vlahovic M, Boljanac M, Dojcinovic M, Volkov-Husovic T. Cavitation resistance of refractory concrete: Influence of sintering temperature, *Journal of the European Ceramic Society*, 33 (1), pp. 7-14, 2013
- [11] Mirosław Szala and Tadeusz Hejwowski, Cavitation Erosion Resistance and Wear Mechanism Model of Flame-Sprayed Al₂O₃-40% TiO₂/NiMoAl Cermet Coatings, *Coatings*, 8(7), 254, 2018.
- [12] S. DANIŞMAN, S. SAVAŞ, The Effect of Ceramic Coatings on Corrosion and Wear Behaviour, *Tribology in industry*, Volume 27, No. 3&4, 2005.41
- [13] Qiu N, Wang L, Wub S, Likhachev DS. Research on cavitation erosion and wear resistance performance of coatings, *Engineering Failure Analysis*, 55, pp. 208-223, 2015.
- [14] D. Devsingh, Manufacturing and Testing of Lost Foam Casting Products, *International Journal of Scientific Engineering and Technology Research* Volume.03, IssueNo.23, September-2014, Pages: 4643-4647
- [15] Z. Aćimović, A. Terzić, Lj. Andrić, M. Pavlović: Comparasion of refractory coatings based on talc, cordierite, zircon and mullite for Lost foam casting, *Materials and Technology* 49, 1, 157-164, 2015.
- [16] Todorović B, Milić N, Technical solution of zeolithic tuffs underground mining in Korminjos deposit (Zlatokop) near Vranje, *Proceedings of 14th International conference OMC 2020*, Zlatibor, pp.96-101, 14-17 October 2020.
- [17] Sekulić Ž, Daković A, Kragović M, Marković M., Ivošević B, Kolonja B. Kvalitet zeolita iz ležišta Vranjska Banja po klasama krupnoće, *Hem.ind.* 67 (4), str. 663-669, (2013).

- [18] Sanja Martinović, Milica Vlahović, Marina Dojčinović, Marko Pavlović, Tatjana Volkov Husović, Comparison of cavitation erosion behavior of cordierite and zircon based samples using image and morphological analyses, *Materials Letters*, Volume 220, 136-139, 2018.
- [19] Marko Pavlović, Marina Dojčinović, Sanja Martinović, Milica Vlahović, Zoran Stević, Marina Jovanović, Tatjana Volkov-Husović, Determination of degradation level during cavitation erosion of zircon base ceramic, *Science of Sintering*, 49 (2017) 175-185.
- [20] ASTM Standard G32-98 Standard, Test Method for Cavitation Erosion Using, Vibratory Apparatus, Annual Book of ASTM Standards, pp. 107–120, 2000.
- [21] Dojčinović M, Volkov-Husović T. Cavitation damage of the medium carbon steel: Implementation of image analysis, *Mater. Lett.*, 62, pp. 953 -956, 2008.
- [22] Pošarac-Marković, M, Majstorović J, Devecerski A, Matović B, Volkov-Husović T, Young's modulus evaluation and thermal shock behavior of a porous SiC/cordierite composite material, *Science of Sintering*, Volume 47, Issue 3, Pages 289-297, 2015.

SUMMARY

CAVITATION RESISTANCE OF REFRACTORY SAMPLES BASED ON TALC AND DOMESTIC ZEOLITE FROM THE ZLATOKOP DEPOSIT

The paper presents the results of the research cavitation erosion behavior of samples based on talc with addition of domestic zeolite from the Zlatokop deposit. Samples based on talc with 15 % of zeolite, from Zlatokop (Vranjska Banja), sintered at 1200°C were used in this investigation. Resistance to cavitation was monitored by the ultrasonic vibratory cavitation set up with a stationary specimen and measuring respectively determining the specimens' mass loss. Image analysis and Young's modulus of elasticity were used to determine the level of degradation of the sample surface and sample's volume. Obtained results showed good resistance of the refractory samples based on talc and zeolite to the cavitation erosion, which indicates the possibility of application ceramic samples based on talc and zeolite in various areas of industry where the presence of destruction due to the effect of cavitation is expected.

Key Words: talc, zeolite, cavitation erosion, image analysis, Young's modulus of elasticity