

Priprava aluminij-oksidge ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) keramike visoke čistoće za oblikovanje ekstrudiranjem

DOI: 10.15255/KUI.2013.031

KUI-25/2014

Originalni znanstveni rad

Prispjelo 16. rujna 2013.

Prihvaćeno 15. siječnja 2014.

S. Hoda,* I. Zeqiri, B. Baruti, M. Sadiku,
M. Kelmendi i A. Hoda

Fakulteti i Gjeoshkencave dhe Teknologjisë, PIM Trepça, 10 000 Mitrovicë, Kosovë

S obzirom na izuzetno široku primjenu aluminijev oksid (Al_2O_3) najvažniji je materijal iz skupine oksidne keramike. Najvažnija svojstva aluminij-oksidge keramike visoka su čvrstoća i tvrdoća, temperaturna stabilnost, velika otpornost na abraziju, otpornost prema djelovanju agresivne okoline (osim ograničene otpornosti prema lužinama) i korozijska postojanost pri povišenim temperaturama. Zbog navedenih svojstava aluminij-oksidge keramika primjenjuje se u sljedećim područjima: industriji sanitarija za brtvene elemente, elektrotehnici za izolacijske dijelove, proizvodnji elektroničkih podloga, strojogradnji i graditeljstvu za dijelove otporne na trošenje, kemijskoj industriji za dijelove otporne na koroziju, visoke temperature, paru, taline i trosku, mjerne tehnici za zaštitne cijevi termoelemenata za mjerenja pri visokim temperaturama, medicini za implantate te za visokotemperaturnu primjenu poput sapnica za plamenike te nosače grijača.

U radu je opisano dobivanje aluminij-oksidge ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) keramike visoke čistoće za oblikovanje ekstrudiranjem, kvalitetom usporedive s uzorcima dostupnim na svjetskom tržištu.

Proizvodnja obuhvaća sljedeće postupke: dobivanje $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, pripremu keramičkog praha, pripremu keramičke mase, ekstrudiranje, sušenje, sinteriranje i ispitivanja proizvoda.

Ključne riječi: Aluminij-oksidge keramika, ekstrudiranje

Teorijski dio

Veliku skupinu silikata koji izgrađuju Zemljinu koru čine glinenci, primjerice ortoklas ($\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$), albit ($\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$) i anortit ($\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$). Oni se djelovanjem atmosferilija raspadaju. Voda odnosi topljive natrijeve i kalijeve spojeve, koji pritom nastaju, a na mjestu nekadašnjih stijena talože se netopljivi ostatci. Najvažnija je od tih tvari mineral kaolinit ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), koji spada u grupu alumosilikata i upotrebljava se za pripremu keramike. Zbog ionskih i kovalentnih veza, keramika je obično tvrda, krta, ima visoko talište, malu električnu i toplinsku vodljivost, dobru kemijsku i toplinsku stabilnost i visoku tlačnu čvrstoću. Keramike mogu biti jednostavni monofazni ili složeni materijali. Najčešće su *monofazne keramike* aluminijev oksid (Al_2O_3) i magnezijev oksid (MgO). Složeni su keramički materijali kordierit (magnezijev alumosilikat, $\text{Mg}_2[\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}]$) i forsterit (magnezijev silikat, $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$). *Mullit* je jedina kristalna faza u alumosilikatnom sustavu stabilna pri različitim temperaturama kod atmosferskog tlaka. Kristalizira u rompskom sustavu, a kemijski se sastav mijenja od $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ do $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$.

Keramički su materijali veoma važni u suvremenoj industriji, pri čemu se tradicionalne keramike sve više zamjenjuju tzv. modernim keramikama. Pod pojmom moderne keramike u literaturi se susreću i drugi nazivi, kao npr. tehničke, specijal-

ne i fine keramike. Potražnja za modernim oksidnim keramikama svakim danom sve je veća, jer je razvoj novih tehnika uvjetovan pojavom novih materijala. Među najtraženijim takvim materijalima nalaze se upravo specijalne oksidne keramike budući da im je glavna primjena u industriji keramičkih pločica, elektroničkoj tehnologiji te industriji specijalnih alata i strojeva. Uporabna svojstva oksidne keramike uvelike ovise o veličini osnovnih čestica, njihovu obliku i površinskoj aktivnosti. Silikatnu keramiku, koja uglavnom obuhvaća proizvode od gline, cementa i silikatnog stakla i uz to ima važno mjesto u keramičkoj industriji, u posljednje vrijeme karakterizira nagli razvitak keramičkih materijala za rad pri vrlo visokim temperaturama, kada je materijal izložen velikim mehaničkim i električnim naprezanjima i u uvjetima pri kojima se od materijala zahtijeva visoka kemijska postojanost.

Aluminijev oksid (Al_2O_3) je s obzirom na izrazito široku primjenu najvažniji materijal iz skupine oksidne keramike. Najznačajnija svojstva aluminij-oksidge keramike visoka su čvrstoća i tvrdoća, temperaturna stabilnost, velika otpornost na abraziju, otpornost prema djelovanju agresivne okoline (osim ograničene otpornosti prema lužinama) i korozijska postojanost pri povišenim temperaturama. Zbog navedenih se svojstava aluminij-oksidge keramika upotrebljava u sljedećim područjima: industriji sanitarija za brtvene elemente, elektrotehnici za izolacijske dijelove, za izradu elektroničkih podloga, strojogradnji i graditeljstvu za dijelove otporne na trošenje, kemijskoj industriji za dijelove otporne na koroziju, visoke temperature, paru, taline i trosku, mjerne tehnici

* Autor za dopisivanje: Dr. sc. Selver Hoda
e-pošta: selverhoda@hotmail.com

za zaštitne cijevi termoelemenata za mjerenja pri visokim temperaturama, medicini za implantate te za visokotemperaturnu primjenu poput sapnica za plamenike te nosače grijača.^{1,2,15} Aluminijev oksid (Al_2O_3) javlja se u više kristalnih struktura (α , β i γ).

Najstabilniji i najvažniji oblik aluminijeva oksida je heksagonska modifikacija ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) zvana *korund*. Dobiva se žarenjem hidroksida ili $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ na temperaturi višoj od 1100 °C. Čisti korund je vrlo tvrd bezbojan mineral poznat pod nazivima hijalin i leukosafir. Ako sadrži male količine drugih metala, obojan je i poznat kao drago kamenje: rubin (crven), safir (modar), orijentalni topaz (žut), orijentalni ametist (ljubičast) i orijentalni smaragd (zelen). Tali se pri 2045 °C te je kemijski i toplinski izuzetno inertan. Upotrebljava se kao abraziv i vatrostan materijal u staklarskoj industriji, a posebice za dobivanje visokovrijednih keramika sinteriranjem praha. Preporučuje se za gruba i ostala brušenja niskolegiranih termički obrađivanih čelika osjetljivih na pregrijavanje.



Slika 1 – Korund s više od 98 % Al_2O_3

Fig. 1 – Corundum with more than 98 % Al_2O_3

Keramike mogu biti čisti sinterirani Al_2O_3 ili sinterirane smjese Al_2O_3 i drugih materijala (ZrC , ZrO_2 , SiC), a upotrebljavaju se za elemente i dijelove postrojenja koji su izloženi ekstremnim temperaturama, tlakovima, naprezanjima i kemijskim utjecajima. Primjeri primjene su rezni alati, automobilske svjećice, mlaznice mlaznih motora i dr. Keramika na temelju čistih oksida upotrebljava se za izradu specijalnih elektrotehničkih i visokovatrostanih dijelova koji se odlikuju nizom vrlo cijenjenih osobina i stabilnošću. Za proizvodnju takvih materijala najčešće se upotrebljavaju čisti oksidi poput korunda (Al_2O_3), ZrO_2 , TiO_2 , BeO , MgO .

H. Le Châtelier otkrio je prvu komercijalnu metodu dobivanja aluminijeva oksida (Al_2O_3) taljenjem boksita s Na_2CO_3 u rotacijskim pećima na temperaturi 1200 °C. Luženjem vodom i uz pomoć CO_2 izdvaja se čista glinica (Al_2O_3).^{3,7,12}

Druga metoda zasnovana je na Bayerovu postupku – fino samljevena ruda raščinjava se 6 – 8 sati u autoklavu pri temperaturi 160 – 170 °C i tlaku 5 – 7 atm s pomoću 35 – 50 %-tne natrijeve lužine. Neraščinjen ostatak, koji tvore uglavnom željezovi oksidi i nastali netopljivi spoj natrijev aluminijev silikat ($\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{SiO}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), otpad je poznat pod nazivom “crveni mulj”, koji se odlaže na posebna, samo za to izgrađena odlagališta (iz tog mulja mogu se izdvojiti drugi prateći elementi). Iz vrućeg filtrata kristalizira aluminijev hidroksid cijepljenjem otopine kristalima hidrargilita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

Aluminijev hidroksid žarenjem se u rotacijskim pećima na temperaturi iznad 1200 °C prevodi u glinicu (Al_2O_3).^{3,7,14}

Glinica žarena pri 1000 °C bijeli je fini prah koji sadrži male količine alkalija ili zemnoalkalija. One su djelomično adsorbirane, a djelomično uklopljene u kristal korunda. Žarenjem hidrata glinice do 1000 °C nastaje nekoliko kristalnih oblika i modifikacija koji uglavnom pripadaju kubičnom kristalnom sustavu.

H. C. Stumpf i sur. rendgenskom su analizom ustanovili da u području $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ postoji još šest, a u području $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ još sedam različitih strukturalnih oblika.^{3,4,11} U daljnjem radu neće se uzimati u obzir svi ovi utvrđeni oblici Al_2O_3 , već samo oblici $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ i $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Pri kalciniranju $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ prelazi u monotropski stabilan α -oblik. Ova transformacija prema W. Biltzu događa se između 750 i 1000 °C.^{4,12,16} U prisutnosti klorovodične atmosfere, prijelaz $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ u $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ odvija se pri 800 °C. Bez posebnih agensa za ubrzanje tog procesa transformacija se događa na približno 1000 °C. Detaljnim rendgenskim istraživanjima ustanovljeno je da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ima niz transformacija počevši od 520 °C, preko 620 i 730 °C, sve dok pri 1130 °C ne prelazi u $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Po kemijskim osobinama $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ i $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ međusobno se jasno razlikuju: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ je praktički netopljiv u jakim mineralnim kiselinama, uključujući i klorovodičnu kiselinu na sobnoj temperaturi, dok je $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ lako topljiv u kiselinama. Neki autori smatraju da postoji i treći oblik Al_2O_3 , tj. modifikacija β . Smatra se da $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ne predstavlja čisti Al_2O_3 , nego Al_2O_3 s određenim udjelom alkalija,^{4,10,15} kemijske formule $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ ili, prema drugim istraživačima, s kemijskom formulom $\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{Al}_2\text{O}_3$.

Toplinske osobine Al_2O_3

Toplinske osobine keramičkih refraktornih proizvoda izražavaju se temperaturom omekšivanja i talištem. Kaolina visokog sadržaja Al_2O_3 i visoke čistoće (bez alkalija, oksida željeza i dr.) ima visoku refraktornost. Minerali koji imaju veći sadržaj Al_2O_3 od onoga koji se nalazi u kaolini (omjer SiO_2 i $\text{Al}_2\text{O}_3 = 2 : 1$) kao što su *silimanit* (omjer 2 : 2) i *mulit* (omjer 2 : 3) imaju više talište od kaoline. Prosječno talište čiste alumine je 2050 ± 50 °C. Toplinski kapaciteti Al_2O_3 pri različitim temperaturama prikazani su u tablici 1.

Tablica 1 – Specifični toplinski kapacitet Al_2O_3 ^{3,13}

Table 1 – Heat capacity of Al_2O_3 ^{3,13}

Temperaturni raspon / °C Temperature range / °C	Toplinski kapacitet / J K ⁻¹ g ⁻¹ Heat capacity / J K ⁻¹ g ⁻¹
30 – 100	0,862
30 – 900	1,079
30 – 1700	1,172

Toplinska vodljivost sinterirane aluminij-oksidge keramike ili sintetskog monokristala najviše ovisi o uvjetima ispitivanja, poroznosti i vlažnosti uzorka. Toplinska vodljivost pri nižim temperaturama je manja u poroznog nego u gustog tijela,

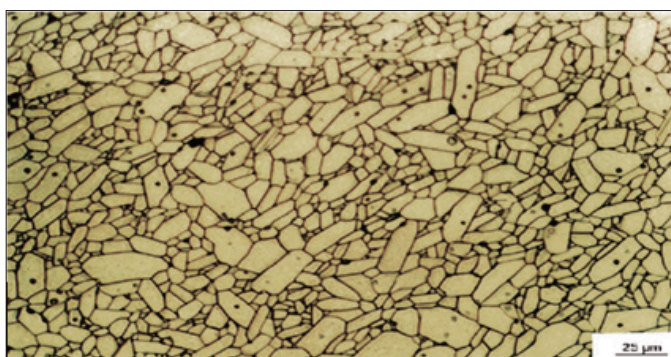
dok na višim temperaturama porozna tijela imaju veću toplinsku vodljivost.

Kemijske osobine Al₂O₃

Aluminij-oksidge (α -Al₂O₃) keramika je vrlo stabilan spoj zbog velike entalpije stvaranja i malog stupnja disocijacije. Na temperaturi ispod 1000 °C u vakuumu ili u inernom plinu metalni aluminij može se taliti u posudama od sinterirane aluminij-oksidge keramike bez ikakvih tragova nečistoća. Aluminij-oksidge keramika se nagriza kemijski otopinama i toplinski.^{5,6,9} Važno je napomenuti da gusto sinterirana aluminij-oksidge keramika reagira s vodenom parom na povišenim temperaturama. Topla vodena otopina alkalijskih hidroksida ili karbonata brzo reagira sa sinteriranom aluminij-oksidge keramikom dajući topljiv aluminat.

Mikrostruktura aluminij-oksidge keramike

Mikrostruktura svih tehničkih materijala, pa tako i tehničke keramike, utječe na cijeli niz svojstava, među kojima su mehanička, tribološka, korozijska, toplinska, električna i dr. Znanstvena istraživanja često pokušavaju staviti u odnos svojstva i ponašanje materijala s karakteristikama mikrostrukture. Metode i uvjeti proizvodnje općenito se odražavaju na mikrostrukturu. Pod pojmom *mikrostruktura* podrazumijeva se strukturna razina između 0,1 i 100 µm. Područje od približno 100 µm je granica razlučivanja ljudskim okom bez pomagala. Razina strukture veća od 100 µm zove se *makrostruktura* i neke keramike imaju zrna i pore vidljive golim okom. Mikrostruktura obuhvaća analizu kristalnih zrna, sekundarnih faza, granica zrna, pora i mikropukotina. U analizu mikrostrukture pripada i mjerenje mikrotvrdoće.



Slika 2 – Mikrostruktura sinterirane aluminij-oksidge keramike
Fig. 2 – Microstructure of sintered aluminum oxide ceramic

Analiza mikrostrukture sinterirane aluminij-oksidge keramike pokazuje sitnozrnastu strukturu safira u kojoj su zrna međusobno povezana bez dodatnog veziva. Aluminij-oksidge keramika bijele je boje i gustoće 3,90 – 3,92 g cm⁻³, dok u područjima krupnijih zrna gustoća iznosi 3,86 – 3,88 g cm⁻³. Stvaranje sitnozrnate aluminij-oksidge keramike veoma je poželjno te se stoga dodaju oksidi metala koji ne reagiraju s Al₂O₃, nego ometaju rast kristala. Pokretačka sila pri sinteriranju ista je u svim sustavima, a zapažene razlike u ponašanju materijala tijekom sinteriranja uvjetovane su različitim mehanizmima prijenosa tvari. Mehanizam prijenosa tvari ustvari predstavlja način prijenosa tvari pod utjecajem pokretačke sile sinteriranja. Utvrđeno je da u pojedinim stupnjevima pri sinteriranju (početni, srednji i konačni) djeluju

mehanizmi koji doprinose nastajanju kompaktnog tijela, kao što su: isparavanje i kondenzacija, površinska difuzija, difuzija u masi, difuzija duž granice zrna i plastično-viskozni tok. Veličina čestica polaznih sirovina⁷ ima veliku važnost za rekristalizaciju i sinteriranje visokovatostalnih oksida kao što je aluminij-oksidge keramika visoke čistoće.

Eksperimentalni dio

Uzorkovanje

Polazni materijal u istraživanju dobivanja aluminij-oksidge keramike za oblikovanje ekstrudiranjem uzorak je kalcinirane glinice iz nalazišta Karačevo u Republici Kosovo.

Glinica je prethodno bila kalcinirana na temperaturi 1400 – 1600 °C da bi nastalo što više stabilne modifikacije α -Al₂O₃.

Analiza uzoraka

Rendgenska difrakcija provedena je difraktometrom Philips PW 10–51 s goniometrom PW 10–50 tvrtke MOM.

Kemijski sastav uzoraka kalcinirane glinice određivan je gravimetrijski i volumetrijski standardnim analitičkim metodama u skladu s metodama ispitivanja vatrostalnih materijala i njihovim kemijskim analizama JUS B.D8.225, JUS B.D8.100; i JUS B.D8.101.⁸

Sadržaj nečistoća određivan je spektrometrom Varian E-12 Century, dok su alkalijski metali određeni spektrofotometrom Spekol, ZV–50 Carl Zeiss-Jena.

Prije sinteriranja, radi dobivanja većeg udjela α -Al₂O₃, uzorci kalcinirane glinice prešani su i oblikovani pod tlakom 98 bar u valjke dimenzija 50 mm × 50 mm.

Sinteriranje prešanih uzoraka obavljeno je pri temperaturama 1400, 1500 i 1600 °C u plinskoj peći Wistra, s unutarnjom oblogom od bazičnog vatrostalnog materijala s magnezit-kromitnim opekama, i u tunelskoj peći pri temperaturama 1540 – 1560 °C, s kontrolom temperature uz postupno grijanje i hlađenje.

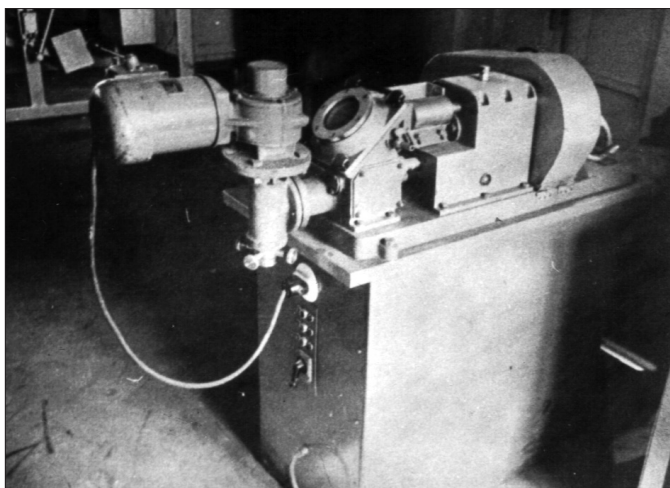
Nakon sinteriranja strukturni je oblik aluminij-oksidge keramike α -Al₂O₃ (korund).

Za suho mljevenje α -Al₂O₃ uporabljen je laboratorijski mlin duljine 230 mm i promjera 200 mm obložen korundnom oblogom i s korundnim kuglama. Brzina vrtnje mlina iznosila je 40 okretaja u minuti. U mlinu je mljeveno 1,4 kg uzorka sinteriranog Al₂O₃ s 2,8 kg kugli tj., u omjeru 1 : 2. Obujam mlina iznosi 7,22 dm³.

Keramički materijali u pravilu se oblikuju pri sobnoj temperaturi iz sirove mase nakon čega se podvrgavaju pečenju, odnosno sinteriranju, pri visokim temperaturama nakon čega postižu konačna svojstva.

U ovom radu kao plastifikator primjenjivano je tzv. ljepilo "tragan".

Proizvod je ekstrudiran na maloj pužnoj vakuumskoj preši Netch (slika 3) s dodatkom za izvlačenje po vertikali oblikovanih cijevi i štapova većih dimenzija. Preša pri normalnim uvjetima ostvaruje podtlak 78 – 88 kPa.



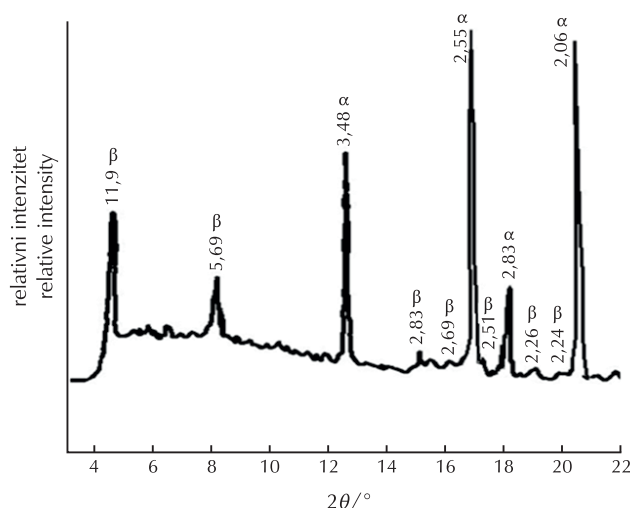
Slika 3 – Pužna vakuumska preša Netch

Fig. 3 – Netch screw vacuum press

Ekstrudirani proizvodi sušeni su u laboratorijskoj sušnici s hermetičkim poklopcem i zastakljenim otvorom za praćenje procesa. Sušenje je trajalo 6 – 8 h. Proizvod oblikovan ekstrudiranjem sinteriran je u pećima Hereaus (do 1300 °C) i Wistra (1300 – 1800 °C). Poroznost (ϕ) sinteriranog proizvoda oblikovanog ekstrudiranjem određivana je porozimetrom Aminco (American instrument Company) i živinim porozimetrom, dok je nasipna gustoća (ϕ_p) određivana piknometrom. Mikroskopska ispitivanja provedena su propuštenom svjetlošću s paralelnim i okomitim Nicolovim prizmama, uz povećanje 125 puta. Ispitivanje mikrostrukture provedeno je optičkim mikroskopom Olympus GX 51 s digitalnom kamerom DP 70. Mikrostruktura je promatrana pod polariziranim svjetlom.

Rezultati i rasprava

Uzorak K kemijski je (tablica 2) i granulometrijski (tablica 3) uspoređen s uzorkom najpoznatije glinice iz uvoza dostupne na tržištu (M). Udjel Al_2O_3 u uzorku kalcinirane glinice iznosi 98,79 % uz gubitak žarenjem 0,47 %, odnosno 99,26 % bez gubitka žarenjem. Smatra se da se s tolikim sadržajem Al_2O_3 može dostići potrebna mineraloška struktura kod sinteriranog proizvoda primjenom visokih temperatura pečenja.



Slika 4 – Difraktogram glinice K sinterirane pri 1540 – 1560 °C

Fig. 4 – Diffractogram of alumina K sintered at 1540–1560 °C

Tablica 2 – Kemijski sastav kalciniranih glinica K i M

Table 2 – Chemical composition of calcined aluminas K and M

Uzorak Sample	Gubitak žarenjem Ignition loss	K_2O	Na_2O	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO
K	0,47	tragovi trace	0,25	0,03	0,10	98,79	0,05	0,31
M	0,57	tragovi trace	0,17	0,02	0,12	98,98	0,04	0,10

Tablica 3 – Granulometrijska analiza kalciniranih glinica K i M mljevenih 24 sata

Table 3 – Size analysis of calcined aluminas K and M grounded for 24 h

Uzorak Sample	Otvor sita / mm Sieve size / mm				
	>63	63 – 20	20 – 6,3	6,3 – 2	<2
	w/%				
K	4,50	13,70	15,80	28,40	36,6
M	0,00	4,00	5,00	14,50	76,50

Prema rendgenskoj analizi (slika 4) kalcinirana glinica (K) smjesa je α - Al_2O_3 i β - Al_2O_3 , što ukazuje na to da je talog $\text{Al}(\text{OH})_3$ kalciniran na prilično visokoj temperaturi. S obzirom na tiksotropno ponašanje prethodno nekalcinirane glinice, postoji vjerojatnost da ona sadrži i tragove modifikacije γ - Al_2O_3 iako se to ne može konstatirati rendgenskom analizom, te je žarenjem glinice trebalo dobiti što više oblika α - Al_2O_3 . Zato su uzorci glinice dodatno sinterirani pri 1400, 1500 i 1600 °C. Nakon svakog pečenja rendgenskim ispitivanjima analizirani su uzorci kako bi se pronašla temperatura pri kojoj se dobiva najviše α - Al_2O_3 .

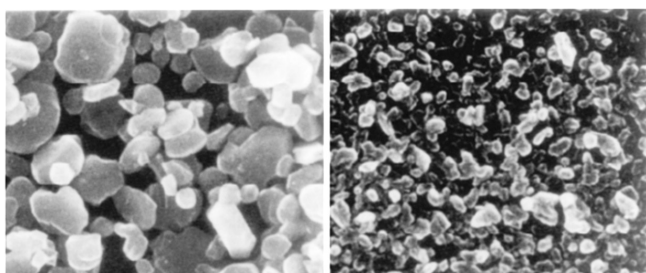
U peći Wistra uvjeti nisu bili najpovoljniji, jer se pečenjem dobilo 4 – 5 kg valjka od prešane glinice uz njihovo gusto pakiranje. Stoga je sinteriranje glinice obavljano u tunelskoj peći pri temperaturi 1540 – 1560 °C. Nakon sinteriranja glinice na spomenutim temperaturama, rendgenogram (slika 4) ukazuje na povećanje intenziteta linija α - Al_2O_3 , faze koja u potpunosti odgovara za pripravu aluminij-oksidge keramike za oblikovanje proizvoda ekstrudiranjem.

Dobivanje praha aluminij-oksidge keramike

Radi omogućivanja dispergiranja čestica aluminij-oksidge keramike u masama s različitim plastifikatorima, za oblikovanje proizvoda od α - Al_2O_3 korund treba biti fino mljeven, a čestice podjednake veličine. Željena finoća čestica α - Al_2O_3 postiže se mljevenjem u kugličnim mlinovima (s metalnom ili keramičkom oblogom) uz dodatak vode ili bez nje. Pri mljevenju aluminij-oksidge keramike s vodom, povećanjem stupnja usitnjenja dolazi do sve većeg zgušnjavanja materijala zbog tiksotropije bez obzira na to što je keramika sinterirana pri visokim temperaturama 1540 – 1560 °C.

U ovom radu zaključeno je da je moguće postići zadovoljavajuću finoću mljevenja sinterirane aluminij-oksidge keramike u kugličnom mlinu bez prisutnosti vode.

Za dobivanje aluminij-oksidge keramike u prahu može se primijeniti bilo koja metoda. Suho mljevenje skraćuje vrijeme pripreve, jer se suspenzija ne zgušnjava, ne mora se sušiti i ne mora se ponovno mljeti osušene uzorke radi konačnog usitnjavanja.



grubi prah Al_2O_3
coarse Al_2O_3 powder

fini prah Al_2O_3
fine Al_2O_3 powder

Slika 5 – Dobivena aluminij-oksidge keramika u prahu
Fig. 5 – Resulting aluminium oxide ceramic powder

Aluminij-oksidge keramika dobivena suhim mljevenjem može se oblikovati na sljedeće načine:

- lijevanjem, uz podešavanje pH i omjera vode i praha
- ekstrudiranjem, podešavajući omjer praha, plastifikatora i otapala

- suhim prešanjem, podešavajući omjer praha i veziva
- umrežavanjem, podešavajući omjer praha i termoplastifikatora.

Pri mljevenju aluminij-oksidge (Al_2O_3) keramike ispitivan je utjecaj mljevenja u trajanju 8, 16, 24 i 32 sati na veličinu zrna.

U radu se najbolje rezultate dala mljevenja u trajanju 24 sata. Tijek procesa mljevenja praćen je mikroskopom. U trenutku kada je više od 90 % zrna manje od 5 μm , prah aluminij-oksidge keramike pogodan je za oblikovanje ekstrudiranjem.

Ekstrudiranje

Ekstrudiranjem se proizvode štapovi, puni i s kanalima, rebrasti itd., kao i cijevi za termoparove i druge namjene. Masa za ekstrudiranje treba biti plastična, a sadrži keramički prah α - Al_2O_3 , plastifikator, otapalo za plastifikator i učvršćivač.

U istraživanjima su upotrijebljeni razni plastifikatori, ali je najbolje rezultate pokazalo tzv. ljepilo "tragant". Kao otapalo je upotrijebljena voda. Masa za ekstrudiranje je pripravljena prema sljedećoj recepturi:

- 100 dijelova aluminij-oksidge keramike u prahu
- dva dijela ljepila
- dva dijela oleinske kiseline
- navlaživanje po potrebi – ukupan sadržaj vode 16 %.

Ljepilo "tragant" prirodno je ljepilo, na zraku otvrdnjava, u vodi se teško otapa, ali dobro bubri. Ljepilo je pripravljeno otapanjem u šesterostrukoj količini tople vode 24 sata prije pripreve smjese za ekstrudiranje. Ljepilo je dalo najbolje rezultate pri dobivanju plastičnije mase s kojom su ekstrudiranjem oblikovani kvalitetniji proizvodi. Pripravljena masa miješana je u miješalici radi boljeg homogeniziranja. Prešom su ekstrudirani štapovi promjera 2, 8, 12 i 30 mm, kao i cijevi promjera unutarnjeg promjera 10,5 mm i vanjskog promjera 15 mm.

Sušenje

Sušenjem se odstranjuje tekućina iz proizvoda oblikovanog ekstrudiranjem. Tekućine prisutne u ovim masama su otapala vezivnih sredstava, otapala plastifikatora i plastifikatori. Proizvodi oblikovani ekstrudiranjem najosjetljiviji su tijekom sušenja, osobito kad su oblikovani u štapove promjera većih od 30 mm.

Ako se sušenje ne provodi pravilno, može doći do prsnuća proizvoda oblikovanog ekstrudiranjem. Zato je sušenje izvršeno u laboratorijskoj sušnici, s hermetičkim zatvaranjem i zastakljenim otvorom za praćenje procesa sušenja uzoraka.

Sinteriranje (sraščivanje) – pečenje

Proizvodi aluminij-oksidge keramike visoke čistoće sinteriraju se na visokim temperaturama jer talište materijala iznosi 2050 °C. Temperatura sinteriranja ekstrudiranog proizvoda treba biti iznad 1600 °C, ovisno o željenoj poroznosti. Budući da su ekstrudirani proizvodi osjetljivi prilikom pečenja, režim pečenja bio je podešavan.

Pokusi s pečenjem izvršeni su u peći Wistra na tekuće goriivo. Zbog osjetljivosti tih proizvoda pri pečenju do 1700 °C oni su bili pečeni u dvije faze. U prvoj fazi proizvodi su sin-

T a b l i c a 4 – Svojstva ekstrudiranog proizvoda sinteriranog pri različitim temperaturama

T a b l e 4 – Characteristics of extruded and sintered products

Temperatura sinteriranja/°C Sintering temperature/°C	Gustoća/g cm ⁻³ Density/g cm ⁻³	Obujamska gustoća/g cm ⁻³ Bulk density/g cm ⁻³	Ukupna poroznost/% Total porosity/%	Duljina kristala/μm Crystal length/μm
1600	3,88	2,50	36,00	5
1700	3,92	2,86	26,80	15
1800	3,94	3,55	14,60	60 – 200

terirani u peći Hereaus sa silikatnim štapovima do 1300 °C, a zatim su hlađeni te pečeni u peći Wistra na višim temperaturama.

Kombinirani primijenjeni program sinteriranja u peći Hereaus (do 1300 °C) i peći Wistra od 1300 °C do 1800 °C sastojao se od:

- zagrijavanja peći od 25 do 100 °C u trajanju 2 h
- zadržavanja na temperaturi od 100 do 110 °C u trajanju 8 h
- rasta temperature od 110 do 1300 °C u trajanju 6 h
- sinteriranja pri 1300 – 1800 °C u trajanju 4,5 h.

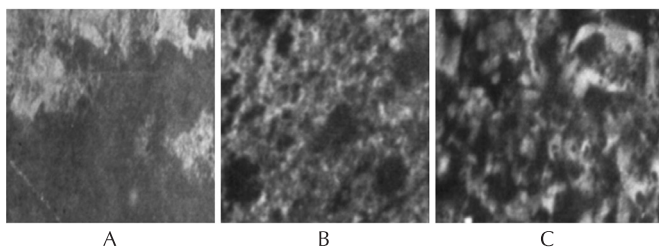
Pri temperaturi 1800 °C prekinut je dovod goriva. Više temperature nisu uzete u obzir, jer bi na njima mogla nastati oštećenja zidova peći.

Ispitivanje proizvoda

Kako bi se utvrdila kvaliteta dobivenog proizvoda nakon sinteriranja, određena je poroznost za različite temperature sinteriranja. Poroznost ukazuje na stupanj zgušnjavanja keramike tijekom sinteriranja.

Prema praktičnom iskustvu, poroznost ispod 8 % ukazuje da su pore izolirane (nisu međusobno povezane), a poroznost veća od 8 % na međusobnu povezanost pora.⁸ Poroznost sinteriranog proizvoda mjerena je porozimetrom Aminco.

Kao što je vidljivo iz tablice 4 i slike 6, utvrđen je najizrazitiji rast kristala korunda kod proizvoda oblikovanog ekstrudiranjem i sinteriranog pri 1800 °C, gdje veličina kristala doseže 60 μm, a prisutni su i kristali duljine do 200 μm. S povišenjem temperature sinteriranja smanjuje se poroznost proizvoda. Najmanju poroznost, 14,6 %, ima proizvod sinteriran pri 1800 °C.



S l i k a 6 – Mikroskopski pregled proveden uz paralelne Nicolove prizme, uz povećanja 125 puta, a) za 1600 °C, b) 1700 °C i c) 1800 °C

F i g . 6 – Microscopic examination was conducted with parallel Nicol prisms, enhanced 125 ×, a) for 1600 °C, b) 1700 °C, and c) 1800 °C

Ta istraživanja ukazuju na to da bi se možda dobili slični ili bolji rezultati i s nižom temperaturom od navedene uz podešavanje vremena pečenja tj. s produljenim sinteriranjem i/ili dodatkom mineralizatora.

U tablici 5 prikazane su prividna gustoća i prividna poroznost, a u tablici 6 raspodjela veličina pora uzoraka kalciniranih ekstrudiranih glinica K i M sinteriranih pri 1700 °C (uzorci K₁₇₀₀ i M₁₇₀₀) i 1800 °C (uzorci K₁₈₀₀ i M₁₈₀₀).

T a b l i c a 5 – Prividna gustoća i poroznost ekstrudiranih i sinteriranih proizvoda

T a b l e 5 – Apparent density and porosity of extruded and sintered products

Uzorak Sample	Prividna gustoća/g cm ⁻³ Apparent density/g cm ⁻³	Prividna poroznost/% Apparent porosity/%
K ₁₇₀₀	3,53	3,10
K ₁₈₀₀	3,67	2,00
M ₁₇₀₀	3,56	3,33
M ₁₈₀₀	3,75	1,66

T a b l i c a 6 – Raspodjela veličina pora u otvorenoj poroznosti

T a b l e 6 – Pore size distribution in open porosity

Prosječni promjer pora/μm Average pore diameter/μm	Uzorak Sample			
	K ₁₇₀₀	K ₁₈₀₀	M ₁₇₀₀	M ₁₈₀₀
Udjel pora/% Pore fraction/%				
0,1 – 0,5	–	17	–	33
0,5 – 1	–	–	33	–
1 – 4	25	32	–	–
4 – 7	25	17	33	–
7 – 10	25	17	33	33
10 – 20	25	17	–	33

Analiza određivanja otvorenosti pora ukazuje na to da će zadržavanje proizvoda na maksimalnoj temperaturi na dulje

vrijeme doprinijeti većoj promjeni poroznosti.

Prema spoznajama autora veličina čestica polaznih sirovina i režim pečenja čimbenici su koji ne dopuštaju postizanje još niže poroznosti, što se za takve proizvode smatra neopodnošnim.

Zaključci

U radu je istraživana priprava praha aluminij-oksidge keramike (α -Al₂O₃) visoke čistoće za oblikovanje ekstrudiranjem.

Optimalna veličina zrna sinterirane aluminij-oksidge keramike mljevene u prahu je 5 μ m.

Istraživanjima je ispitan i utjecaj temperature sinteriranja aluminij-oksidge keramike na poroznost i veličinu kristala.

Obloga peći u kojoj se obavlja proces sinteriranja aluminij-oksidge keramike visoke čistoće treba biti od inertnog materijala koji ne reagira s Al₂O₃ i koji ne boji proizvode pri sinteriranju/pečenju.

Nužno je da ozid peći (peć na plinsko gorivo) bude s korundnim opekama, s većom mogućnošću postavke režima pečenja (atmosfera i vremena).

Na temelju koncipiranih i izvedenih istraživanja proizašli su rezultati iz kojih se može zaključiti da je uz optimalne uvjete svih faza moguća priprava aluminij-oksidge keramike visoke čistoće za uporabu kod proizvoda oblikovanih ekstrudiranjem i da je kvaliteta konkurentna poznatim svjetskim proizvodima.

Popis simbola i kratica

List of symbols and abbreviations

- w – maseni udjel, %
– mass fraction, %
- θ – difrakcijski kut, °
– diffraction angle, °
- K – kalcinirana glinica (Karačevo, Kosovo)
– calcined alumina (Karačevo, Kosovo)
- M – kalcinirana glinica (Mađarska)
– calcined alumina (Hungary)

Literatura References

1. A. G. King, *Ceramic Technology and Processing*, William Andrew Publishing, Inc., Delhi, India, 2005.
2. T. Filetin, I. Kramer, *Tehnička keramika*, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2005.
3. M. Vučetić, *Fina keramika na bazi visokočistog Al₂O₃ i MgO*, IVM-Kraljevo, 1980., str 3–40.
4. E. Ryskewitch, *Oxide Ceramics-Physical Chemistry and Technology* Academic Press, New York and London, 1960.
5. M. Fudurić Jelača, *Disertacija*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2008.
6. D. Galusek, *Microstructure property relationships in sintered alumina ceramics*, *Adv. Sci. & Technol.* **45** (2006) 564–571, doi: <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/AST.45.564>.
7. J. Čejka, P. J. Kooyman, L. Vesela, J. Rathousky, A. Zuka, *High-temperature transformations of organised mesoporous alumina*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** (2002) 4823–4829, doi: <http://dx.doi.org/10.1039/b205100a>.
8. *Priprema uzorka pečenog vatrostalnog materijala, oblikovana i neoblikovana*; JUS B.D8.100; JUS B.D8.101, *Biblioteka Tehničkih knjiga*, IVM-Kraljevo, 1981, str.129 – 144.
9. R. E. Chinn, *Grain Sizes of Ceramics by Automatic Image Analysis*, *J. Am. Ceram. Soc.* **77** (2) (1994) 589–592, doi: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1994.tb07033.x>.
10. H. Li, J. Addai-Mensah, J. C. Thomas, A. R. Gerson, *The crystallization mechanism of Al(OH)₃ from sodium aluminate solutions*, *J. Cryst. Growth* **279** (2005) 508–520, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.02.019>.
11. T. Hiemstra, H. Yong, W. H. Van Riemsdijk, *Interfacial charging phenomena of aluminum (Hydr)oxides*, *Langmuir* **15** (1999) 5942–5955, doi: <http://dx.doi.org/10.1021/la981301d>.
12. W. D. Kingery, M. C. Moquarrie, *Concepts of measurement and factors affecting thermal conductivity of ceramic materials*, *J. Am. Ceram. Soc.* **37** (2) (1954) 67–72, doi: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1954.tb20100.x>.
13. R. L. Coble, *Sintering alumina: Effect of atmospheres*, *J. Am. Ceram. Soc.* **45** (3) (1962) 123–127, doi: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1962.tb11099.x>.
14. W. J. Smothers, H. J. Reynolds, *Sintering and Grain Growth of Alumina*, *J. Am. Ceram. Soc.* **37** (12) (1954) 588–595, doi: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1954.tb13993.x>.
15. R. E. Chinn, *Preparation of Microstructures of Alumina Ceramics*, *Structure* **33** (1998) 16–20.
16. R. Z. Chen, W. H. Tuan, *Thermal Etching of Alumina*, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **79** (10) (2000) 83–86.

SUMMARY**Preparation of Highly Pure Aluminium Oxide (α -Al₂O₃)
Ceramic for Extrusion Moulding**

S. Hoda, I. Zeqiri, B. Baruti, M. Sadiku, M. Kelmendi, and A. Hoda*

Aluminium oxide (Al₂O₃) is the most important material from the group of oxide ceramics due to the extremely wide range of applications. The most important properties of aluminium oxide ceramics are high strength and hardness, temperature stability, high resistance to abrasion, resistance to aggressive work environment (except limited alkali resistance) and corrosion resistance at elevated temperatures. Due to these properties, aluminium oxide is used in the following areas: sanitation industry for sealing elements, electrical insulating parts, electronics substrates, engineering and construction of wear resistant parts, chemical industry for parts that are corrosion, high-temperature steam, and molten slag resistant, thermocouple measurements at high temperatures, medical implants and high temperature applications, such as nozzle and heater mounts. This paper describes the process of preparation of highly pure aluminium oxide (α -Al₂O₃) ceramics for extrusion moulding, quality comparable to the world market.

The production includes the following operations: obtaining α -Al₂O₃, preparation of ceramic powders, preparation of ceramic mass, extruding, drying, sintering, product testing.

*Fakulteti i Gjeoshkencave dhe Teknologjisë
PIM Trepça
10 000 Mitrovicë
Kosovë*

*Received September 16, 2013
Accepted January 15, 2014*