

Utjecaj V2O5 na sinteriranje magnezijeva oksida

Ćorić, Mislav

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:618714>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-20**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

UTJECAJ V_2O_5 NA SINTERIRANJE MAGNEZIJEVA OKSIDA

ZAVRŠNI RAD

MISLAV ĆORIĆ

Matični broj: 1361

Split, rujan 2022.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
SMJER: KEMIJSKO INŽENJERSTVO

UTJECAJ V_2O_5 NA SINTERIRANJE MAGNEZIJEVA OKSIDA

ZAVRŠNI RAD

MISLAV ĆORIĆ

Matični broj: 1361

Split, rujan 2022.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
STUDY ORIENTATION: CHEMICAL ENGINEERING

THE EFFECT OF V₂O₅ ON MAGNESIUM OXIDE SINTERING

BACHELOR THESIS

MISLAV ĆORIĆ

Parent number: 1361

Split, September 2022.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Studij: Preddiplomski studij kemijske tehnologije

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 25. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta održanoj dana 25. ožujka 2022.

Mentor: Izv. prof. dr. sc. Miroslav Labor

Pomoć pri izradi:

UTJECAJ V_2O_5 NA SINTERIRANJE MAGNEZIJEVA OKSIDA

Mislav Ćorić, 1361

Sažetak:

Sinterirani magnezijev oksid zbog svoje velike i raznovrsne primjene kao visoko temperaturni, vatrostalni te izolacijski materijal zauzima značajno mjesto u industrijskoj primjeni. Sinteriranje je završni proces dobivanja vatrostalnih materijala na povišenim temperaturama, pri čemu sustav disperznih čestica postaje cjelina čime se povećava gustoća, čvrstoća i smanjuje poroznost polaznog materijala. U ovom radu na temelju dosadašnjih istraživanja opisan je proces sinteriranja te su navedene mogućnosti poboljšanja procesa sinteriranja magnezijeva oksida s ciljem dobivanja visoko temperaturne i korozijski otporne vatrostalne keramike dobrih mehaničkih svojstava. Sagledan je utjecaj svojstava polaznog materijala i procesnih varijabli na karakteristike konačnog proizvoda sinteriranja. Naposljetku je razmotren utjecaj dopiranja magnezijeva oksida s V_2O_5 u svrhu poboljšanja procesa sinteriranja i svojstava vatrostalnih materijala na temelju magnezijeva oksida.

Ključne riječi: sinteriranje, magnezijev oksid, dodatak V_2O_5

Rad sadrži: 29 stranica, 15 slika, 2 tablice, 20 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Prof. dr. sc. Vanja Martinac - predsjednik
2. Prof. dr. sc. Pero Dabić - član
3. Izv. prof. dr. sc. Miroslav Labor – član-mentor

Datum obrane: 20. rujna 2022.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Teslina 10 (Rudera Boškovića 33).

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Study: Undergraduate Study of Chemical Technology

Scientific area: Technical Sciences
Scientific field: Chemical Engineering
Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 25 (March 25th 2022.)

Mentor: Miroslav Labor, PhD, associate prof.
Technical assistance:

THE EFFECT OF V₂O₅ ON MAGNESIUM OXIDE SINTERING

Mislav Ćorić, 1361

Abstract

Because of its broad and various appliance as high-temperature, refractory and isolation material sintered magnesium oxide takes significant place in the industrial appliance. Sintering is final, high-temperature process of obtaining refractory materials which transforms system of dispersed particles in a whole of increased density and firmness with lowered porosity. In this paper, based on previous researches, sintering process is described along with the possibilities of improving magnesium oxide sintering process with goal of obtaining high-temperature, corrosion resistant refractory material with good mechanical properties. The influence of feed material properties and process variables on the characteristics of final product of sintering are reviewed. Finally, the effect of doping magnesium oxide with V₂O₅ is considered with the goal of improving sintering process and magnesium oxide based refractory materials properties.

Keywords: sintering, magnesium oxide, V₂O₅ doping

Thesis contains: 29 pages, 15 figures, 2 tables, 20 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. PhD Vanja Martinac, Full prof.- chair person
2. PhD Pero Dabić, Full prof.- member
3. PhD Miroslav Labor, Associate prof. - supervisor

Defence date: 20th September 2022.

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35

Završni rad je izrađen u Zavodu za termodinamiku, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Miroslava Labora u razdoblju od lipnja do rujna 2022. godine.

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentoru izv. prof. dr. sc. Miroslavu Laboru na prenesenom znanju, konstruktivnim primjedbama i strpljenju pri izradi rada.

Neizmjernu zahvalnost dugujem svojoj obitelji na iskazanoj ljubavi, razumijevanju i podršci tijekom svih godina studiranja koja mi je usadila upornost i vjeru u teškim trenucima.

Na kraju, želim se zahvaliti prijateljima koji su mi uljepšali studentske dane i vrijeme studiranja učinili nezaboravnim.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

Na temelju pregleda literaturnih referenci prikazati proces sinteriranja i utjecaj V_2O_5 na sinteriranje magnezijeva oksida.

SAŽETAK

Sinterirani magnezijev oksid zbog svoje velike i raznovrsne primjene kao visoko temperaturni, vatrostalni te izolacijski materijal zauzima značajno mjesto u industrijskoj primjeni. Sinteriranje je završni proces dobivanja vatrostalnih materijala na povišenim temperaturama, pri čemu sustav disperznih čestica postaje cjelina čime se povećava gustoća, čvrstoća i smanjuje poroznost polaznog materijala. U ovom radu na temelju dosadašnjih istraživanja opisan je proces sinteriranja te su navedene mogućnosti poboljšanja procesa sinteriranja magnezijeva oksida s ciljem dobivanja visoko temperaturne i korozijski otporne vatrostalne keramike dobrih mehaničkih svojstava. Sagledan je utjecaj svojstava polaznog materijala i procesnih varijabli na karakteristike konačnog proizvoda sinteriranja. Naposljetku je razmotren utjecaj dopiranja magnezijeva oksida s V_2O_5 u svrhu poboljšanja procesa sinteriranja i svojstava vatrostalnih materijala na temelju magnezijeva oksida.

Ključne riječi: sinteriranje, magnezijev oksid, dodatak V_2O_5

SUMMARY

Because of its broad and various appliance as high-temperature, refractory and isolation material sintered magnesium oxide takes significant place in the industrial appliance. Sintering is final, high-temperature process of obtaining refractory materials which transforms system of dispersed particles in a whole of increased density and firmness with lowered porosity. In this paper, based on previous researches, sintering process is described along with the possibilities of improving magnesium oxide sintering process with goal of obtaining high-temperature, corrosion resistant refractory material with good mechanical properties. The influence of feed material properties and process variables on the characteristics of final product of sintering are reviewed. Finally, the effect of doping magnesium oxide with V_2O_5 is considered with the goal of improving sintering process and magnesium oxide based refractory materials properties.

Keywords: sintering, magnesium oxide, addition of V_2O_5

SADRŽAJ

UVOD.....	1
1. OPĆI DIO	2
SVOJSTVA I RASPROSTRANJENOST MAGNEZIJA.....	2
DOBIVANJE MAGNEZIJEVA OKSIDA IZ MAGNEZIJEVA	
HIDROKSIDA.....	4
PROCES SINTERIRANJA	7
UTJECAJ DODATAKA NA SINTERIRANJE MgO.....	21
UTJECAJ DODATKA V ₂ O ₅ NA SINTERIRANJE MAGNEZIJEVA.....	
OKSIDA.....	22
2. RASPRAVA.....	25
3. ZAKLJUČAK.....	27
4. LITERATURA.....	28

UVOD

Vatrostalni materijali su materijali koje karakterizira visoka toplinska postojanost, otpornost prema koroziji, abrazivnom djelovanju i visokom tlaku te svojstvo da zadržavaju jednak oblik i dimenzije pri visokim temperaturama.¹ Prema kemijskom sastavu vatrostalne materijale se može podijeliti na kisele, bazične i neutralne. Magnezijev oksid (MgO) koji pripada skupini bazičnih vatrostalnih materijala jedan je od najčešće korištenih vatrostalnih materijala. Ovisno o postupku dobivanja i obrade moguće je dobiti magnezijev oksid različitih fizikalno-kemijskih svojstava: kalcinirani ili kaustični magnezijev oksid, sinterirani ili mrtvo pečeni magnezijev oksid te taljeni ili teško pečeni magnezijev oksid. Od navedenih oblika najznačajniji je sinterirani magnezijev oksid što potvrđuje i činjenica da se od ukupne vrijednosti prodaje² magnezijeva oksida u 2018. godini 56,6% odnosi na sinterirani magnezijev oksid. Sinterirani magnezijev oksid nalazi raznovrsnu i značajnu primjenu u industriji i visokoj tehnologiji. Upotrebljava se kao visoko temperaturni, vatrostalni i izolacijski materijal u proizvodnji čelika, stakla i cementa, kao izolacijski materijal za izradu kablova i vodiča u elektrotehničkoj industriji, za izradu obloga reaktora u nuklearnoj i kemijskoj industriji te proizvodnji legura, kućišta termoparova, obloga kočnica u automobilskoj industriji, kao punilo pri proizvodnji papira, plastičnih masa, električnih grijača i gume, kao vezivo pri proizvodnji cementa, kao abrazivno sredstvo, a uz dodatak ugljika koristi se kao zaštita od korozije u ložištima gdje nastaju bazne troske. Zbog ubrzanog razvoja industrije, zahtjeva za višim stupnjem čistoće magnezijeva oksida i nedostatka magnezijevih ruda na kopnu, prije svega magnezita ($MgCO_3$) čijom se toplinskom razgradnjom magnezijev oksid primarno dobivao, raste značaj tehnološkog postupka dobivanja magnezijevog oksida iz morske vode. Ovaj postupak razvijen je sredinom 20. stoljeća kako bi zadovoljio rastuće potrebe tržišta za magnezijevim oksidom. Budući da vrijednost tržišta proizvodnje magnezijevog oksida od početka bilježi konstantan porast, proces dobivanja magnezijeva oksida iz morske vode bi uz postupak dobivanja magnezijevog oksida iz ruda na kopnu mogao postati ključan kako bi se zadovoljili standardi kvalitete proizvoda i potražnja u industriji.

1. OPĆI DIO

SVOJSTVA I RASPROSTRANJENOST MAGNEZIJA

Magnezij³ je srebreno-bijeli zemnoalkalijski metal rednog broja 12, atomske mase 24,305, elektronske konfiguracije $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$. Kao što se vidi iz njegove elektronske konfiguracije magnezij ima dva atoma u najvišem energetsom nivou koja se mogu raspariti i jednog prebaciti u p-orbitalu. Na taj način nastaju dva sp-hibrida pod kutom od 180° . Atomi magnezija su u elementarnom stanju povezani metalnom vezom u kojoj sudjeluju samo dva elektrona pa je posljedično metalna veza relativno slaba. Zbog toga je magnezij mekan i plastičan pa se može lako kovati, ljevati i izvlačiti u limove i žice te ima relativno nisko talište i vrelište kao što je prikazano u tablici 1.

Tablica 1. Osnovna fizikalna svojstva magnezija³

Simbol elementa	Redni broj	Metalni radijus, nm	Ionski radijus, nm	Gustoća, g/cm ³	Talište, °C	Vrelište, °C
Mg	12	0,160	0,060	1,74	650	1100

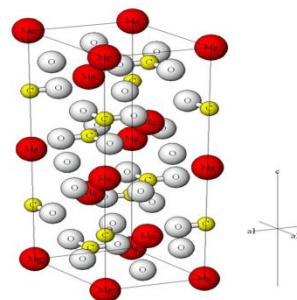
U tablici 2 prikazane su energije ionizacije, koeficijent elektronegativnosti i redoks potencijal magnezija, koji uvjetuju kemijsko ponašanje magnezija i oblik u kojem se nalazi u spojevima.

Tablica 2. Energije ionizacije, koeficijent elektronegativnosti i redoks potencijal magnezija³

Simbol elementa	Energija ionizacije, eV			Koeficijent elektro-negativnosti	Redoks potencijal, V
	1	2	3		
Mg	7,64	15,0	80,1	1,2	$Mg^{2+} + 2e^- = Mg(s)$, $E^\circ = -2,37$

Negativna vrijednost redoks potencijala upućuje na činjenicu da magnezij nema sposobnost primanja elektrona i da se u reakcijama oksidira dok mala vrijednost

koeficijenta elektronegativnosti upućuje da s većinom nemetala tvori ionske spojeve. Iako je prva energija ionizacije gotovo dvostruko manja od druge energije ionizacije, ioni magnezija su u spojevima uvijek prisutni u stupnju oksidacije +2. Ova činjenica sama po sebi nije razumljiva jer nakon uklanjanja elektrona iz valentne vrpce dovođenjem prve energije ionizacije ostaje jedan elektron u s-orbitali, a polovično popunjene orbitale čine stabilnu konfiguraciju. Međutim, ukupne energije hidratacije plinovitog pozitivnog iona pri nastajanju kemijskih spojeva magnezija, izračunate pomoću Born-Haberovog procesa, veće su za Mg^{2+} ion nego za Mg^+ ion. Oslobođena energija hidratacije Mg^{2+} iona nadoknađuje drugu energiju ionizacije u većem iznosu nego što energija hidratacije Mg^+ iona nadoknađuje prvu energiju ionizacije te stoga čini nastajanje Mg^{2+} iona energetski stabilnijom reakcijom u odnosu na nastajanje Mg^+ iona. Navedena svojstva i velika reaktivnost magnezija uvjetuju da se magnezij u prirodi nalazi isključivo u obliku spojeva. Magnezij se najčešće nalazi u obliku magnezita ($MgCO_3$), brucita ($Mg(OH)_2$), dolomita ($MgCO_3 \cdot CaCO_3$), karnalita ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$) i serpentina ($(Mg, Fe)_3Si_2O_5(OH)_4$). Kao sirovina za dobivanje magnezijeva oksida⁴ prvenstveno se koristi ruda magnezit⁵ u obliku sitnozrnatih agregata romboedarskih kristala⁶ (slika 1.). Dobivanje magnezijeva oksida iz magnezita temelji se na reakciji žarenja (kalcinacije) pri 950 °C prema sljedećoj reakciji:



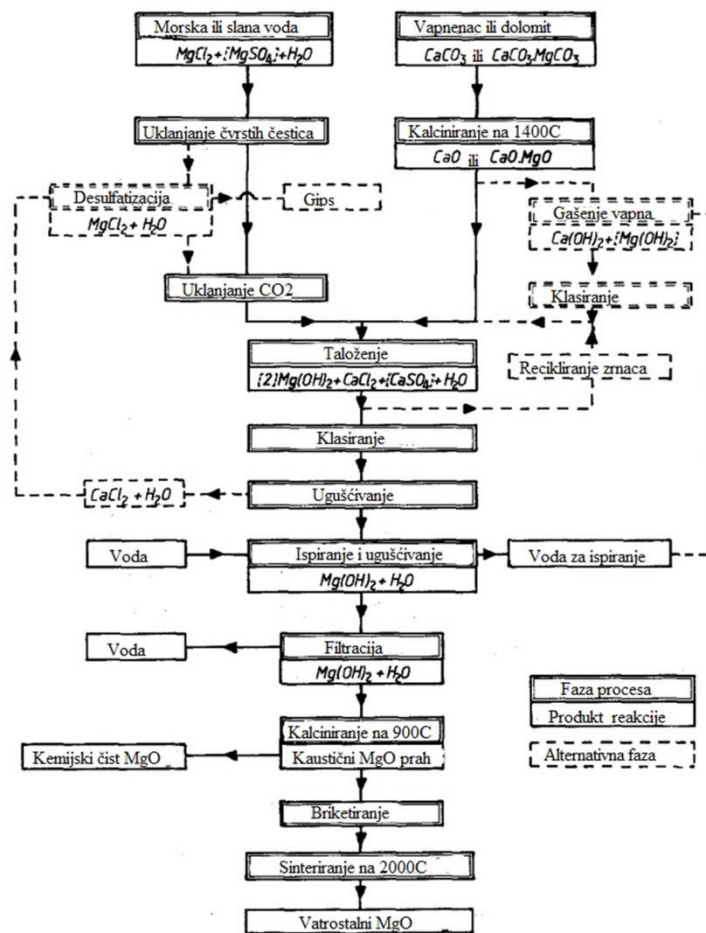
Slika 1. Kristal magnezita⁵ te prikaz kristalne rešetke magnezita⁶

Osim u stijenkama, magnezij je prisutan u morskoj vodi⁷ u obliku Mg^{2+} iona s koncentracijom $1,35 \text{ gdm}^{-3}$, odnosno s masenim udjelom 0,13%. Ujednačena

koncentracija i velik sadržaj magnezija u morskoj vodi omogućavaju ekonomski isplativo dobivanje magnezijeva oksida iz morske vode.

DOBIVANJE MAGNEZIJEVA OKSIDA IZ MAGNEZIJEVA HIDROKSIDA

Shematski prikaz⁸ dobivanja magnezijeva oksida iz morske vode ili slanih voda (**engl. brine**) prikazan je na slici 2.

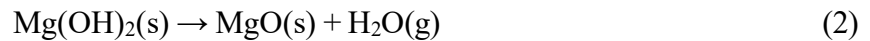


Slika 2. Dijagram toka dobivanja magnezijeva oksida iz morske i/ili slane vode⁸

Dobivanje magnezijeva oksida iz morske vode je značajan i poznat industrijski proces u kojem dodatkom vapna iz vapnenca ili dolomitnog vapna dolazi do nastajanja magnezijeva hidroksida. Pri navedenom procesu dolazi do kemijske reakcije između magnezijevih soli ($MgCl_2$, $MgSO_4$) otopljenih u morskoj vodi i dodanog taložnog reagensa pri čemu nastaje teško topljivi bijeli talog magnezijeva hidroksida. Obrada

taloga magnezijeva hidroksida ovisi o njegovoj daljnjoj namjeni. Ukoliko je cilj dobiti vatrostalni materijal na bazi magnezijeva oksida ugušćeni talog se kalcinira i sinterira pri temperaturama iznad 1300 °C. Procesima dehidracije i termičke razgradnje magnezijev hidroksid prelazi u magnezijev oksid.

Toplinska razgradnja magnezijeva hidroksida može se prikazati sljedećom reakcijom:



Sam proces kalcinacije uključuje nekoliko faza.⁸ Početna toplinska razgradnja magnezijeva hidroksida započinje već pri 300 °C.

Daljnjim porastom temperature odvijaju se sljedeći procesi:

- rekristalizacija sloja hidroksida heksagonalne kristalne strukture sa defektima u kubičnu kristalnu rešetku karakterističnu za magnezijev oksid,
- pod utjecajem unutarnjih naprezanja unutarnje rešetke dolazi do cijepanja kristala magnezijeva oksida na manje kristale,
- postupna desorpcija vode zarobljene u kristalnom aglomeratu,
- smanjenje dimenzija kristalne rešetke magnezijeva oksida do ravnotežne veličine i
- rast kristala magnezijeva oksida difuzijskim prijenosom mase.

Svojstva kaustičnog magnezijeva oksida dobivenog procesom kalcinacije uvjetovana su fizikalno-kemijskim svojstvima magnezijeva hidroksida, tlakom, temperaturom, parcijalnim tlakom vodene pare, vremenom trajanja i prisustvom primjese u materijalu. Kristalne rešetke magnezijeva hidroksida veće gustoće bitan su čimbenik za dobivanje ispravno orijentiranih kristala magnezijeva oksida što omogućava brže sinteriranje i postizanje veće gustoće. Prisutnost vode pri kalciniranju ubrzava proces nukleacije kristala pa stoga nastaju kristali manjih dimenzija. Povećanje tlaka povećava energiju aktivacije pa je potrebno dodatno povećati temperaturu za dobivanje željenog produkta. U dobivenom⁸ magnezijevom hidroksidu koji ide na proces kalcinacije mogu biti sadržane različite primjese (CaO, SiO₂, Fe₂O₃, B₂O₃, Al₂O₃, Cr₂O₃, F⁻, Cl⁻, Br⁻, Li⁺, Na⁺, K⁺ ioni) koje potječu iz morske vode odnosno taložnog sredstva, te utječu na proces kalcinacije. Ca²⁺ ioni, čiji je radijus 0,099 nm, mogu zamijeniti Mg²⁺ ione, čiji je radijus 0,066 nm, pri čemu se povećava napetost u kristalnoj rešetci. Sadržaj CaO u čvrstoj otopini s MgO pri uobičajenim temperaturama kalciniranja je uglavnom manji od 0,5% masenog udjela. Ukoliko je CaO prisutan u koncentraciji većoj od zasićenja čvrste otopine pri temperaturi kalciniranja, dolazi do ubrzavanja ugušćenja tijekom sinteriranja jer se usporava pomicanje granica zrna i sprječava zahvaćanje pora. Od ostalih soli

kalcija na značajno ubrzanje rasta kristala tijekom kalcinacije utječe CaCl_2 zbog prisutnih Cl^- iona koji stvaraju kapljevitu fazu pri nižim temperaturama u odnosu na OH^- ione iz kristalne rešetke $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Si^{4+} ioni iz SiO_2 se uglavnom pojavljuju s masenim udjelom manjim od 0,02% jer izazivaju veliku napetost u kristalnoj rešetci zbog malog radijusa (0,042 nm). Prisustvo Si^{4+} iona uzrokuje kationske šupljine u kristalnoj rešetci što usporava rast zrna tijekom sinteriranja jer difuzija O^{2-} iona kao najsporiji korak određuje brzinu sinteriranja. Oksidi željeza, FeO i Fe_2O_3 ubrzavaju sinteriranje i rast zrna zbog ubrzanja difuzije O^{2-} iona koje je uzrokovano težnjom da se postigne električna neutralnost uslijed oksidacije Fe^{2+} iona u Fe^{3+} ion pri temperaturi sinteriranja. B^{3+} ion zbog svoje veličine ne može zamijeniti Mg^{2+} ion i ne stvara čvrste otopine s MgO , već se pri masenom udjelu B_2O_3 većem od 37% stvara odvojena faza $3\text{MgO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$. B_2O_3 ubrzava rast zrna i sinteriranje zbog povećanja difuzije jer stvara kapljevitu fazu. Utjecaj Al_2O_3 na kalciniranje i sinteriranje ovisi o količini u kojoj je prisutan. Ukoliko je Al_2O_3 prisutan u koncentraciji iznad granice topljivosti pri zadanoj temperaturi stvara se izdvojena faza, MgAl_2O_4 , što usporava pomicanje granica zrna. Pri koncentraciji nižoj od granice topljivosti moguće je da Al_2O_3 uzrokuje kationske šupljine koje usporavaju rast zrna tijekom sinteriranja. Međutim Al_2O_3 može pozitivno utjecati na sinteriranje jer u reakcijama s nečistoćama stvara kapljevitu fazu ili se odvija reakcijsko sinteriranje s nečistoćama na granici zrna. Kromovi oksidi uzrokuju ujednačeniju raspodjelu veličine čestica tijekom kalciniranja, a njihov utjecaj na sinteriranje ovisi o parcijalnom tlaku kisika. Pri nižem parcijalnom tlaku kisika ubrzava se sinteriranje i povećava gustoća sinteriranih uzoraka, a pri višem parcijalnom tlaku kisika sinteriranje se usporava. Mehanizam djelovanja kromovih oksida jednak je kao i kod željezovih oksida. Manganovi oksidi s ionima Mn^{2+} i Mn^{3+} topljivi su u MgO dok Mn^{4+} ioni stvaraju odvojenu fazu Mg_6MnO_8 na granici zrna. Djelovanje i ovisnost manganovih oksida o temperaturi sinteriranja i parcijalnom tlaku kisika identično je kao i za kromosome i željezove okside. Od iona alkalijskih metala (Li^+ , Na^+ , K^+) jedino Li^+ ion može zamijeniti Mg^{2+} ione zbog velike razlike u ionskom radijusu Na^+ i K^+ iona u odnosu na Mg^{2+} ion. Li^+ ion uzrokuje anionske šupljine u kristalnoj rešetci i ubrzava sinteriranje MgO visoke čistoće. Ioni halogenih elemenata stvaraju kapljevitu fazu tijekom kalciniranja što ubrzava difuziju i proces kalcinacije. Temperatura pri kojoj se kapljevita faza stvara opada u nizu: MgF_2 , MgCl_2 , MgBr_2 , dok MgI_2 pri uobičajenim temperaturama kalcinacije isparava i ne utječe na kalciniranje i sinteriranje.

Kaustični magnezijev oksid se zatim obrađuje prešanjem. Djelovanjem tlaka dolazi do

zbližavanja čestica MgO, povećava se gustoća, smanjuje se volumen, povećava broj defekata i kontaktna površina unutar ispresaka što je iznimno bitno jer se preko kontaktne površine odvija prijenos mase tijekom sinteriranja pri povišenim temperaturama. Nakon prešanja obrađeni magnezijev oksid spreman je za proces sinteriranja.

PROCES SINTERIRANJA

Sinteriranje^{9-11,13-15} je termički proces zgušnjavanja poroznog tijela, tijekom kojeg sustav disperznih čestica u čvrstom stanju prelazi odnosno očvršćava u jednu cjelinu. Za proces sinteriranja je nužno da čestice dođu u međusobni kontakt i da se prekorači neka određena kritična temperatura da bi moglo doći do izmjene mjesta strukturnih djelića tvari.⁹ Temperatura pri kojoj se provodi sinteriranje najčešće iznosi 1/2 do 2/3 od temperature tališta glavnog konstituenta. Spajanjem disperznih čestica smanjuje se poroznost, povećava gustoća, čvrstoća i mehanička otpornost. Sinteriranje je uzrokovano rekristalizacijom, difuzijskim procesima i unutarnjim naprezanjem kristalne rešetke čestica. Glavni cilj sinteriranja je proizvesti materijal kontrolirane mikrostrukture usklađujući parametre sinteriranja. Sinteriranje je ujedno i završni termički postupak obrade u dobivanju vatrostalnih materijala. Svojstva sirovine koja se sinterira i uvjeti u kojima se sam proces provodi važni su čimbenici koji utječu na mikrostrukturu ugušćenog materijala.

Od svojstava sirovine¹⁰ koja utječu na proces sinteriranja najznačajniji su:

- kemijski sastav,
- prisutnost nečistoća,
- oblik i veličina čestica praha,
- raspodjela veličine čestica,
- stupanj aglomeracije,
- mješljivost i
- nestehiometrija.

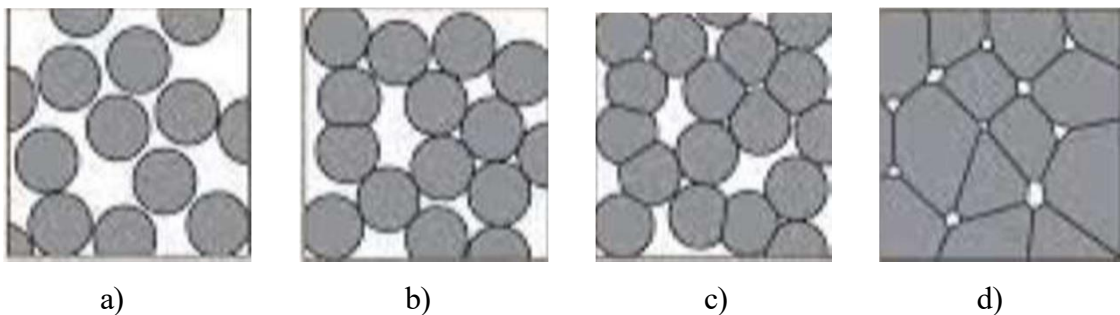
Ove varijable prvenstveno utječu na kompresibilnost i sinterabilnost polaznog praha (zgušnjavanje i rast zrna).

Glavne procesne varijable¹⁰ koje utječu na svojstva dobivenog proizvoda i uvjete procesa sinteriranja su:

- temperatura,

- tlak,
- vrijeme trajanja procesa,
- sastav atmosfere u peći i
- brzina zagrijavanja i hlađenja materijala.

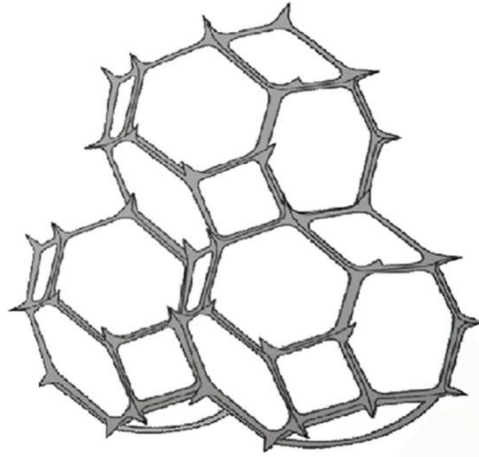
Ispresci dobiveni prešanjem predstavljaju termodinamički nestabilan sustav zbog velike aktivne površine i pojave brojnih defekata, dislokacija, unutarnjih mikropora i mikropukotina. Zbog toga se sinteriranje može s fizikalno-kemijskog gledišta definirati kao spontani proces smanjenja slobodne energije praškastog tijela zagrijavanjem. Budući da prešani materijal ima veću površinsku energiju i veći broj dislokacija on će brže sinterirati u odnosu na magnezijev oksid koji nije podvrgnut procesu prešanja. Proces sinteriranja najčešće se kontrolira određivanjem gustoće ispresaka u raznim fazama sinteriranja. Na slici 3. je prikazan shematski prikaz redosljeda strukturnih promjena¹¹ tijekom procesa sinteriranja, a na slici 4. je prikazan izgled tetrakaidekdra¹², tj. geometrijskog tijela kojem teže sferne čestice pri sinteriranju.



Slika 3. Shematski prikaz¹¹ strukturnih promjena tijekom odgovarajućih faza procesa sinteriranja, a) praškasti materijal, b) početni stupanj, c) srednji ili intermedijarni stupanj, d) konačni stupanj

Sinteriranje se, dakle, može podijeliti na tri stupnja:

- početni,
- srednji ili intermedijarni te
- konačni stupanj.



Slika 4. Izgled tetrakaidekaedra¹²

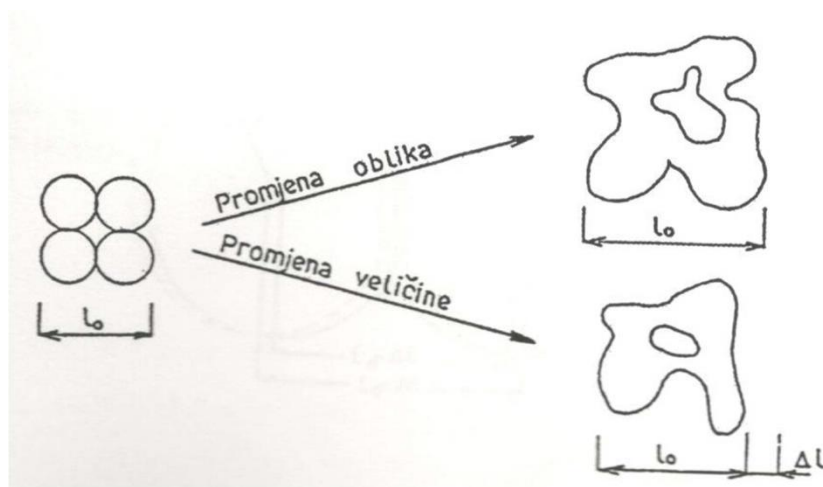
Sinteriranje započinje stvaranjem kontaktne površine između čestica praha, nakon čega dolazi do popunjavanja pora materijalom, zahvaljujući pokretljivosti elemenata koji čine kristalnu rešetku pri povišenim temperaturama. Prije sinteriranja (slika 3a) čestice su međusobno u nasumičnom kontaktu.

Početni stupanj (slika 3b) karakterizira postojanje sustava povezanih čestica s otvorenim porama i bez znatnije promjene gustoće. Pore imaju oblik kanala koji se pruža duž rubova tetrakaidekaedra. Tijekom početnog stupnja dolazi do smanjenja površinskih neravnina i skupljanja materijala za 2-3%, a na dodirnim točkama čestica nastaje „vrat“ uslijed zajedničkog prijanjanja i rasta čestica. Dimenzije „vrata“ su dovoljno male da ne utječu na druga kontaktna mjesta i najčešće iznosi jednu trećinu promjera čestice. Razvojem „vrata“ definiraju se granice zrna u dodirnoj ravnini.

Srednji ili intermedijarni stupanj (slika 3c) obuhvaća stanje sustava u kojem se rast čestica nastavlja. Čestice se počinju sabijati, tj. stvaraju se kontaktne površine između čestica praha te dolazi do skupljanja. Do kontakta može doći zbog djelovanja Van der Waalsovih sila ili kohezijskih sila. Koordinacijski broj ukazuje na broj čestica s kojima je pojedina čestica u kontaktu i predstavlja važan parametar jer je svako dodirno mjesto neovisno reakcijsko mjesto pa čestice većeg koordinacijskog broja brže sinteriraju. Nastajanje „vrata“ omogućeno je povećanom difuzijom zbog povišenja temperature koja povećava koeficijent prijenosa mase difuzijom. U ovom stupnju presjek pora opada te se pore sve više zaokružuju i zatvaraju. Kinetika je u ovoj fazi određena oblikom pora i granicama zrna, a relativna gustoća se povećava za 60-90%. Tijekom početnog i intermedijarnog stupnja prvo dolazi do zgušnjavanja, a tek onda i do rasta zrna

eliminiranjem pora. Treći (završni) stupanj (slika 3d) odgovara sustavu koji sadrži zatvorene i izolirane pore, udaljene jedne od drugih i između kojih nema međudjelovanja. Pore zaostale na granici zrna izduženog su oblika, a pore unutar zrna su kružnog oblika. Dimenzije zrna prosječne veličine se povećavaju s vremenom sinteriranja dok se zrna manjih dimenzija smanjuju ili nestaju. Konačna faza sinteriranja obilježena je povećanom pokretljivošću pora i granica zrna. Tijekom završne faze dolazi do povećanja relativne gustoće za 7%.

Promjena oblika i veličine pora pri sinteriranju u čvrstom stanju¹³ prikazana je na slici 5.



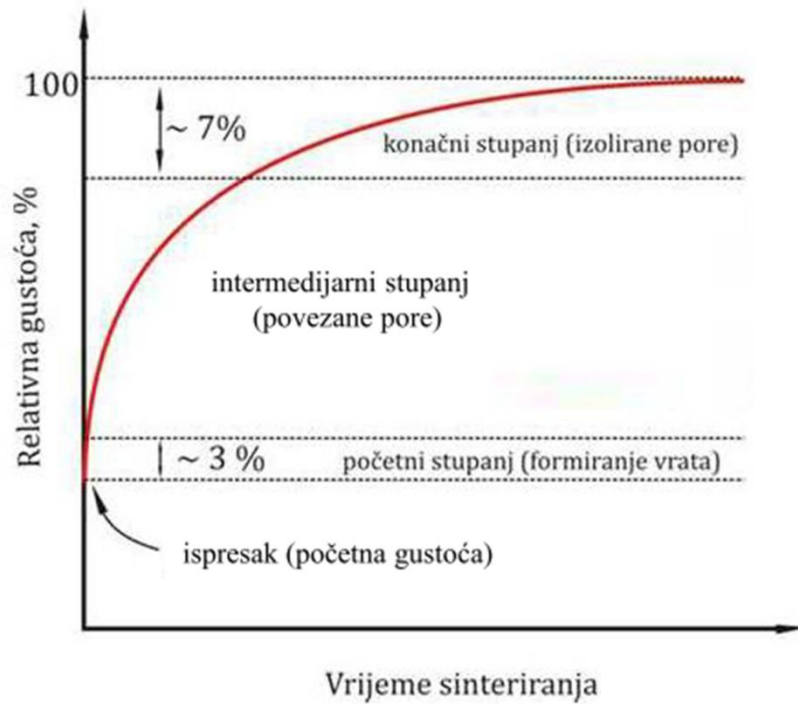
Slika 5. Promjena oblika i veličine pora pri sinteriranju u čvrstom stanju¹³

Promjena oblika pora¹³ ne zahtjeva i obvezno skupljanje proizvoda. U principu se razlikuju:

- otvorene pore,
- poluotvorene ili džepovi te
- zatvorene pore.

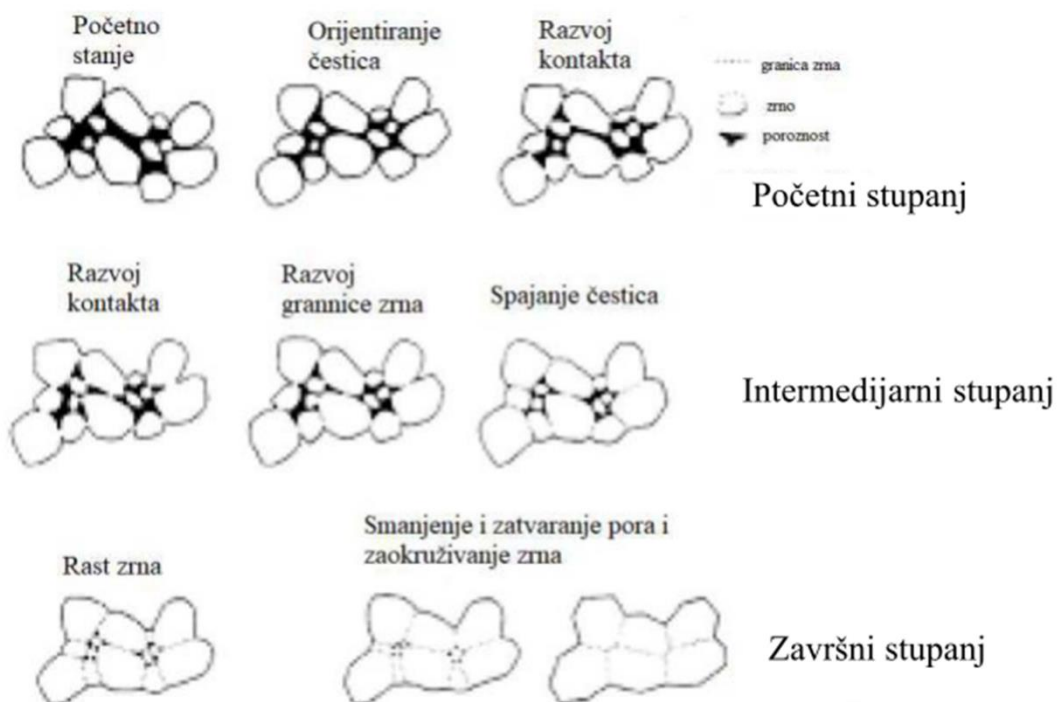
Početno prisutne pore tijekom sinteriranja postaju vremenom kanali, zatim poluotvorene i konačno izolirane pore. Ove promjene ne nameću obveznu promjenu veličine pore, iako redovito do promjene veličine dolazi u završnom stupnju sinteriranja.

Na slici 6 prikazana je krivulja zgušnjavanja, tj. prikazane su promjene relativne gustoće ispreska o vremenu sinteriranja tijekom pojedinog stupnja.¹⁰



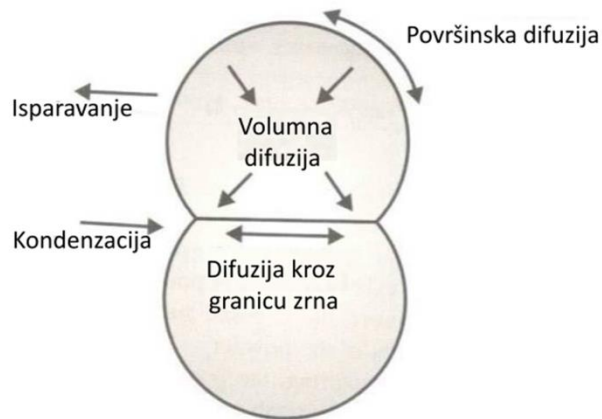
Slika 6. Shematski prikaz promjene relativne gustoće ispreska o vremenu sinteriranja tijekom pojedinog stupnja sintiranja¹⁰

Prikaz glavnih strukturnih promjena i procesa tijekom pojedinih stupnjeva sinteriranja¹⁴ prikazan je na slici 7.



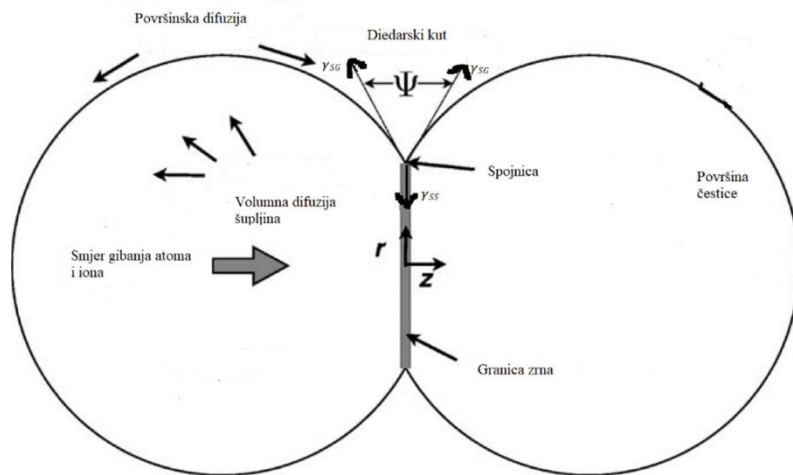
Slika 7. Prikaz glavnih strukturnih promjena i procesa tijekom pojedinih stupnjeva sinteriranja¹⁴

Kod sinteriranja mehanizam kojim se odvija rast „vrata“ je najčešće površinska difuzija, a može biti volumna difuzija, isparavanje-kondenzacija (isparavanje na površini čestice i kondenzacija na mjestu kontakta) i difuzija kroz granicu zrna prema „vratu“. Bitno je naglasiti da samo volumna difuzija doprinosi ugušćivanju tijekom sinteriranja. Difuzijom atoma ili iona u jednom smjeru, atomske šupljine se pomiču u drugom smjeru. Površina vrata djeluje kao „izvor“ praznina, a granica zrna kao „ponor“ praznina. Prikaz mehanizama prijenosa mase¹⁵ prikazan je na slici 8.



Slika 8. Prikaz mehanizama prijenosa mase¹⁵

Shematski prikaz¹⁶ nastajanja „vrata“ tijekom sinteriranja između dviju sferičnih čestica prikazan je na slici 9.



Slika 9. Shematski prikaz nastajanja „vrata“ tijekom sinteriranja između dviju sferičnih čestica¹⁶

Oznake na slici 9 su sljedeće:

ψ – diedarski kut srasta dviju kristalnih površina

γ_{SS} – međupovršinska energija čvrsto-čvrsto

γ_{SG} – međupovršinska energija između čvrste i plinske faze

Za proces sinteriranja najbitnije je pomicanje atoma prema površini „vrata“ uz istovremeno pomicanje praznina prema granici zrna. U trenutku nastajanja „vrata“ između čestica se formira diedarski kut ψ .

Budući da je polazni materijal zbog svoje velike površine termodinamički nestabilan sustav pokretačka sila procesa sinteriranja djeluje u cilju snižavanja površinske energije disperznog sustava (γ_s), a to se upravo ostvaruje nastajanjem „vrata“.

Kinetika zgušnjavanja tijekom početnog stupnja sinteriranja određena je gradijentom zakrivljenosti „vrata“. U tom slučaju ravnotežni diedarski kut definiran je izrazom:

$$\gamma_{SS} = 2 \cdot \gamma_{SG} \cdot \cos \frac{\psi}{2} \quad (3)$$

gdje je:

γ_{SS} – međupovršinska energija čvrsto-čvrsto (energija granice zrna)

γ_{SG} – međupovršinska energija čvrsto-plin

ψ – diedarski kut srasta dviju kristalnih površina

Iz izraza (3) je vidljivo da će kut ψ biti manji od 180° (u protivnom bi kosinus kuta bio negativna vrijednost pa bi i energija imala negativnu vrijednost). Važan uvjet kako bi se ostvarilo zgušnjavanje tijekom sinteriranja je da je međupovršinska energija čvrsto-čvrsto, γ_{SS} , dvostruko manja od međupovršinske energije čvrsto-plin, γ_{SG} . Ukoliko je taj uvjet zadovoljen tijekom sinteriranja dolazi do smanjenja granične površine čvrsto-plin pa dolazi i do smanjenja međupovršinske energije γ_{SG} uz istovremeno nastajanje granične kristalne površine čvrsto-čvrsto koja ima manju slobodnu energiju. Dakle, tijekom sinteriranja se smanjuje ukupna slobodna energija kao i kod drugih spontanih procesa.

Površinska energija disperznog sustava,^{11,15} koja predstavlja pokretačku silu sinteriranja, definirana je kao promjena slobodne Gibbsove energije sustava po površini sustava uz konstantan tlak, temperaturu i sastav:

$$\gamma_s = \left(\frac{aG}{aA} \right)_{p,T,n_i} \quad (4)$$

gdje je:

γ_s – površinska energija sustava

∂G – promjena Gibbsove slobodne energije

∂A – promjena površine sustava.

Smanjenje ukupne energije može se prikazati jednačbom:

$$\Delta(\gamma A) = \Delta\gamma \cdot A + \gamma \cdot \Delta A \quad (5)$$

gdje je:

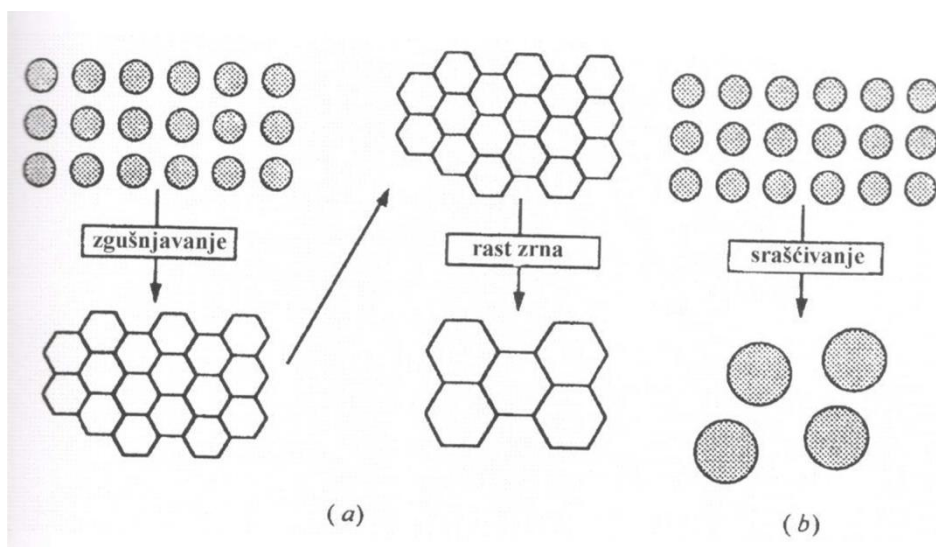
$\Delta(\gamma A)$ – promjena ukupne međupovršinske energije polaznog materijala (pokretačka sila procesa sinteriranja),

γ – specifična međupovršinska energija polaznog materijala,

A – ukupna površina ispreska.

Zgušnjavanje je uzrokovano promjenom međupovršinske energije $\Delta(\gamma A)$, a srašćivanje zrna je uzrokovano promjenom slobodne površine ($\gamma \cdot \Delta A$). Sniženje slobodne površinske energije rezultira promjenom dimenzija uzorka, tj. njegovim skupljanjem.

Na slici 10 prikazani su načini smanjenja površinske energije disperznih sustava tijekom sinteriranja.¹⁷

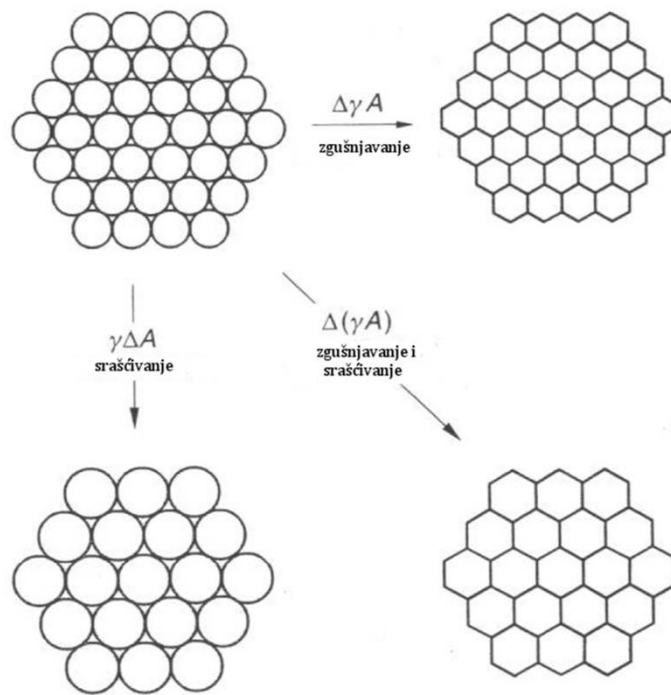


Slika 10. Shematski prikaz smanjenja površinske energije disperznih sustava tijekom sinteriranja.¹⁷

Iz slike 10. je vidljivo da postoje dva moguća načina smanjenja površinske energije disperznih sustava tijekom sinteriranja. To su:

- zgušnjavanje i rast zrna vode koji vode ka skupljanju ispreska (slika 10a), te
- srašćivanje koje vodi k povećanju veličine zrna (slika 10b).

Osnovne procese koji se događaju tijekom sinteriranja pod utjecajem pokretačke sile¹⁰, a koji rezultiraju smanjenjem površinske energije sustava tijekom procesa mogu se prikazati i na sljedeći način (slika 11).



Slika 11. Osnovni procesi koji se događaju tijekom sinteriranja pod utjecajem pokretačke sile¹⁰

Važna značajka završne faze je značajna promjena mikrostrukture uzorka uslijed rasta zrna. Promjene u mikrostrukтури posljedica su interakcije između čestica, nečistoća, granica zrna i atmosfere. Također, tijekom završne faze može doći do sekundarne rekristalizacije što uzrokuje premještanje pora s granične površine zrna u unutrašnjost. Rekristalizacija može ometati ugušćivanje jer se pore unutar zrna puno sporije smanjuju u odnosu na pore na granici zrna.

Ako je u porama prisutan plin tada unutar pora djeluje tlak p koji je jednak:

$$p = \frac{2 \cdot \gamma_{SG}}{r} \quad (6)$$

gdje je:

p – tlak plina unutar pora

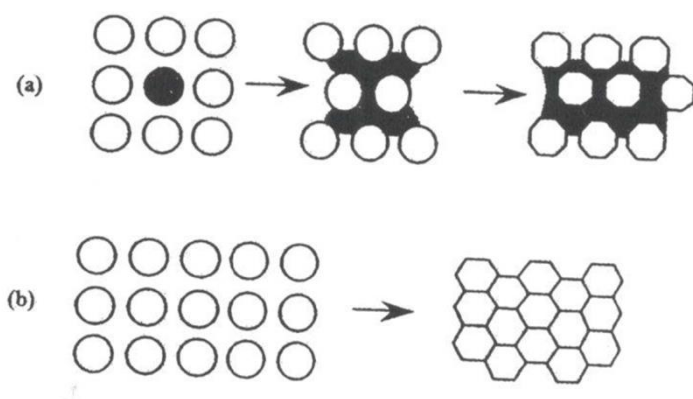
γ_{SG} – međupovršinska energija čvrsto-plin

r – polumjer pore.

Difuzija plina unutar pore mora biti veća od volumne difuzije čvrstih čestica kako bi došlo do zgušnjavanja. Postojanje malih pora, visoka početna gustoća uzorka kao i uska raspodjela pora glavni su preduvjeti za postizanje brzog zgušnjavanja. Proces prešanja osigurava smanjenje pora ispreska i povećanja gustoće, a raspodjela veličine čestica određuje se prosijavanjem i klasiranjem.

Ukoliko je polazni materijal ujednačene veličine čestica, veća je mogućnost dobivanja materijala jednolične sitnozrnate strukture. Zrna različite veličine sporije prijanjaju i rastu pa je sinteriranje sporije. Kontroliranje pokretljivosti pora i granica zrna tijekom završne faze ključno je za dobivanje materijala teorijski potrebne gustoće. Uz raspodjelu veličine čestica početnog materijala bitno je kontrolirati temperaturu, tlak i kemijski sastav. Povišenje temperature ubrzava proces sinteriranja i omogućava dobivanje materijala veće gustoće. Temperatura povećava koeficijent difuzije pri prijenosu mase. Nadalje, povećanje temperature dovodi do povećanja udjela kapljevite faze u uzorku što utječe na brzinu kojom atomi i ioni difundiraju u materijalu. U temperaturnom intervalu 1000-1300 °C postižu se najveće brzine zgušnjavanja i postiže se 50-60% ukupnog skupljanja. Iznad 1500 °C brzina zgušnjavanja i skupljanja naglo opada i dolazi do bržeg rasta kristala. Pri 1650 °C uklanjaju se otvorene pore, a pri 1750 °C zatvorene pore ukoliko se vrši sinteriranje pri normalnom tlaku. Na procese sinteriranja osim temperature značajan utjecaj ima i tlak, posebice na gustoću materijala i brzinu nestajanja i smanjivanja pora. Povišenjem tlaka tijekom sinteriranja dobiva se materijal veće gustoće i homogenosti jer pri dovoljno visokim tlakovima (iznad 200 MPa) dolazi do pucanja aglomerata i smanjenja pora. Maksimalna veličina pora uzoraka obrađenih pri tlakovima iznad 200 MPa je manja od srednje veličine čestica.

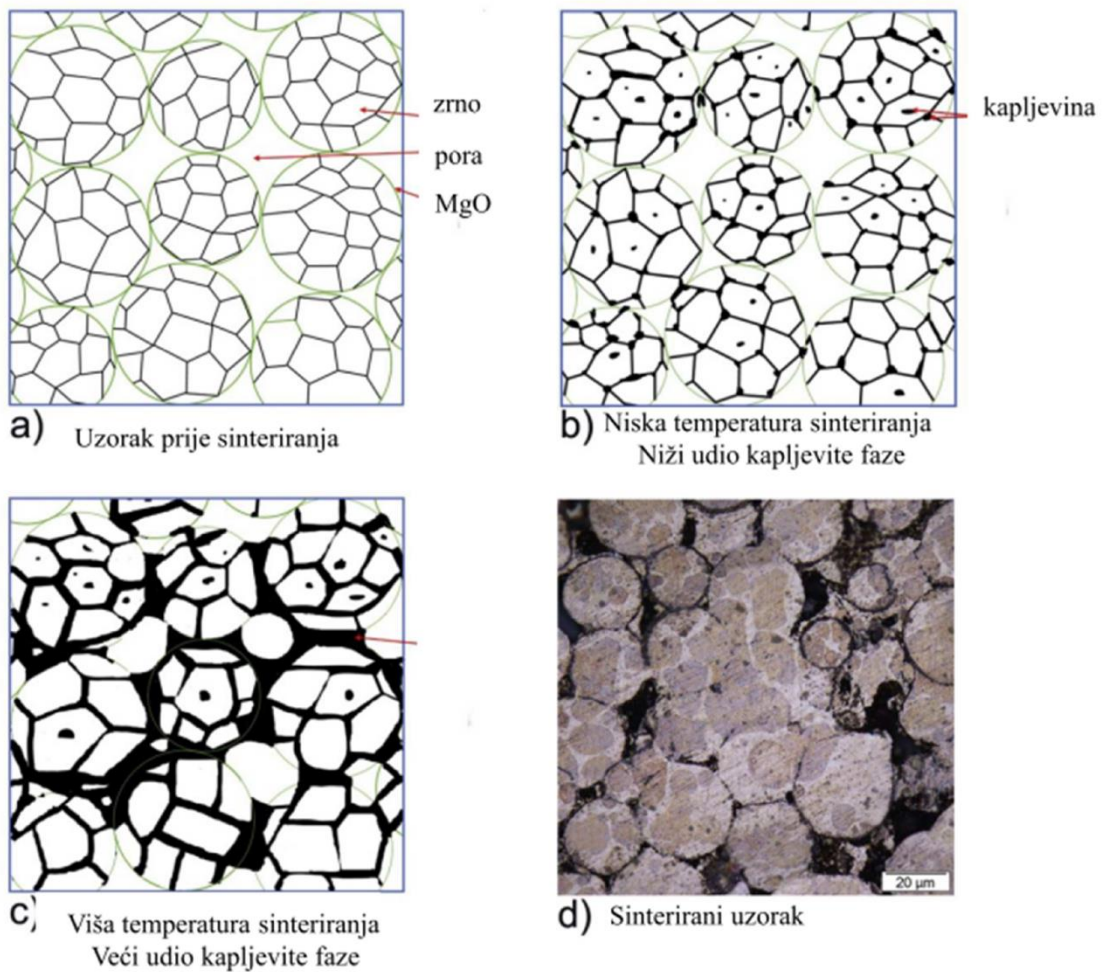
Sinteriranje se može odvijati i u prisustvu kapljevite faze, kako je shematski prikazano na slici 12.



Slika 12. Shematski prikaz¹⁷ sintiranja u prisustvu kapljevite faze (a) i sintiranja u čvrstoj fazi (b)

Na slici 13 prikazane¹⁸ su promjene u strukturi uzoraka magnezijeva oksida tijekom procesa sintiranja pri temperaturama od 1400 °C do 1573 °C u trajanju 40 h. Porastom temperature iznad 1400 °C dolazi do razgradnje međučestičnih mostova (slika 13a), te nastajanja kapljevite faze duž granica zrna i unutar zrna svake pojedine čestice (slika 13b). Dolazi do razgradnje čestica na smjesu kapljevite i čvrste faze. Kada je volumni udio kapljevine nizak, uglavnom se kapljevita faza formira duž granica zrna i na spojnim točkama gdje se granice zrna sijeku. Vidljivo je da se povećanjem temperature tijekom sintiranja povećava udio kapljevite faze (slika 13c) što utječe na nastajanje „vrata“ između čestica, mikrostrukturu uzorka i konačni izgled dobivenog materijala nakon sintiranja na 1573 °C u trajanju od 40 h. (slika 13d).

Dakle, kako temperatura raste, kapljevita faza nastaje između čestica te utječe na stalni porast unutarnjeg tlaka čestica sve dok MgO film ne pukne. Tada se mikrostruktura uzorka sastoji od kapljevite faze u čvrstoj matrici. Nastala kapljevita faza inicira sintiranje nastajanjem kapljevutih mostova između susjednih čestica koje se zbog utjecaja kapilarnih sila privlače. Ovi kapljeviti mostovi omogućavaju brzi put difuzije pri sintiranju.

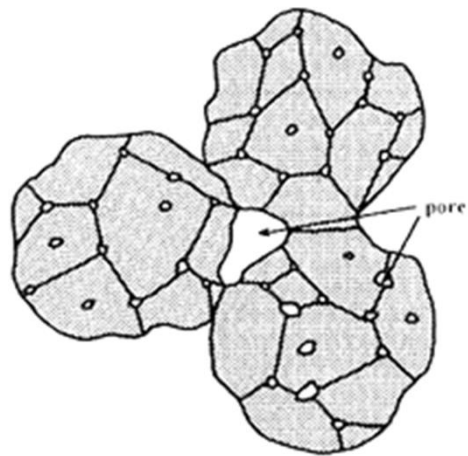
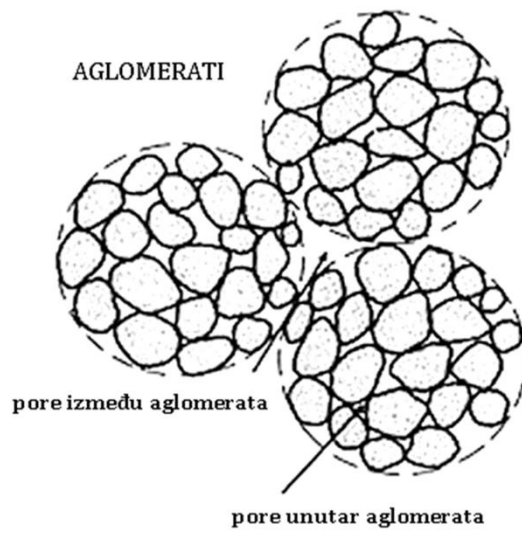


Slika 13. Prikaz povećanja kapljevite faze povišenjem temperature tijekom sinteriranja i utjecaj na izgled sinteriranog uzorka¹⁸

U realnim sustavima materijal je načinjen od nakupina čestica odnosno aglomerata koji u svojoj strukturi imaju mikropore unutar aglomerata, te makropore između aglomerata (slika 14)¹¹. Upravo je smanjenje makropora uvjet za dobivanje materijala velike gustoće. Budući da u realnim sustavima čestice nisu sferičnog oblika čestice imaju jasno naglašene plohe i površinsku energiju što uzrokuje rotaciju i preuređivanje zrna u svrhu smanjenja ukupne slobodne energije.

U ovom slučaju sinteriranje se odvija u dvije faze, i to:

- sinteriranje unutar aglomerata te
- sinteriranje između aglomerata.



Slika 14. Aglomeracija u realnom uzorku¹¹

UTJECAJ DODATAKA NA SINTERIRANJE MgO

U cilju povećanja zgušnjavanja, smanjenja poroznosti, povećanja brzine sinteriranja i omogućavanja sinteriranja pri nižim temperaturama magnezijevu oksidu dodaju se male količine spojeva (aditiva).¹⁵ Dodatkom aditiva dolazi do kemijskog aktiviranja procesa sinteriranja stoga se koristi i naziv aktivirano sinteriranje. Aktiviranim sinteriranjem smanjuje se energija aktivacije za proces difuzije kontrolirajuće difuzijske vrste, odnosno one vrste koja najsporije difundira što ima za posljedicu skraćivanje vremena sinteriranja i poboljšanje svojstava materijala. Zahtjevi koje mora ispunjavati neka tvar da bi se mogla koristiti kao aditiv su: mora biti dobro topljiv u temeljnom materijalu, mora ostati odijeljen na granici faza tijekom sinteriranja, mora stvarati faze niskog tališta, a difuzija građevnih jedinica dodanog materijala mora biti veća nego kroz osnovni materijal. Najčešće se dodaju male količine aditiva, do 1 mas.%. Što su čestice aditiva manje i što je bolja raspodjela aditiva u mikrostrukturi, utjecaj aditiva na proces sinteriranja biti će učinkovitiji. Dakako, utjecaj aditiva na proces sinteriranja ovisi i o procesnim uvjetima tlaku, temperaturi i vremenu sinteriranja te svojstvima osnovnog materijala. S obzirom na mehanizam kojim aditivi utječu na proces sinteriranja, postoji pet glavnih kategorija:

1. Dodaci koji pri temperaturi sinteriranja reakcijom s glavnom fazom stvaraju kapljevitu fazu. Ovaj način se naziva sinteriranje u prisustvu kapljevite faze. Primjer dodataka koji djeluju na ovaj način su NaCl i LiF.
2. Dodaci koji sprječavaju pomicanje granica zrna uslijed nastanka nove faze na granici zrna.
3. Dodaci koji utječu na difuzivnost na granicama zrna modifikacijom graničnih nedostataka.
4. Dodaci koji sprječavaju rast zrna blokiranjem mjesta rasta. Primjeri ovog tipa su Cr₂O₃ i Fe₂O₃.
5. Dodaci koji sprječavaju rast zrna stvarajući inkluzije na površini zrna. Ovaj proces snižava površinsku energiju i uklanja pokretačku silu sinteriranja.

Često korišteni aditivi su halidi poput LiCl, LiF, KCl i NaCl. Budući da se stupanj oksidacije ovih iona razlikuje od stupnja oksidacije iona prisutnih u čistom MgO dolazi do pojave defekata u kristalnoj strukturi i bržeg prijenosa mase kroz materijal. Dodatak aktivnog ugljena također pospješuje proces sinteriranja, smanjuje energiju aktivacije sinteriranja i ubrzava sinteriranje. Najpoznatija skupina aditiva su

oksidi: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Li_2O , TiO_2 , ZrO_2 koji djeluju na način da stvaraju čvrste otopine ili kapljevite faze s magnezijevim oksidom, stvaraju novu fazu ili uzrokuju rekristalizaciju što dovodi do bržeg prijenosa mase. Osim navedenih oksida u posljednje vrijeme se proučava i dodatak V_2O_5 na proces sinteriranja.

UTJECAJ DODATKA V_2O_5 NA SINTERIRANJE MAGNEZIJEVA OKSIDA

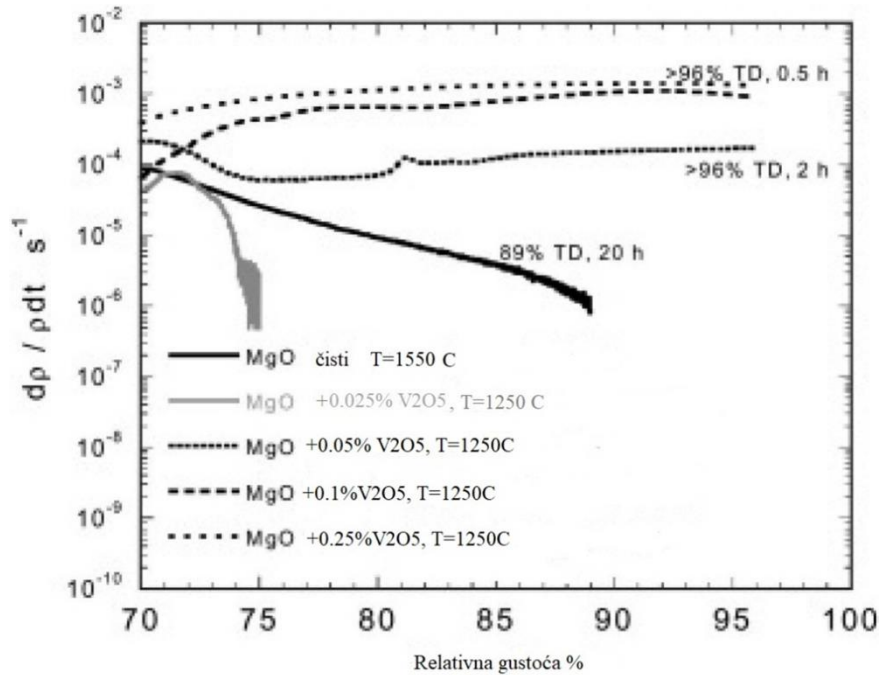
Istraživanja^{19,20} pokazuju da dodatak V_2O_5 pri niskim koncentracijama ubrzava proces sinteriranja magnezijeva oksida zbog stvaranja kapljevite faze pri nižim temperaturama te snižava temperaturu potrebnu za postizanje teorijske gustoće. Kemijski sastav kapljevite faze koja nastaje ovisi o:

- temperaturi sinteriranja,
- količini dodanog V_2O_5 te
- brzini grijanja i hlađenja uzorka.

Utjecaj V_2O_5 ovisi o temperaturnom intervalu sinteriranja, koncentraciji dodanog aditiva te veličini čestica i strukturi polaznog magnezijeva oksida.

Tijekom sinteriranja čistog magnezijeva oksida bez dodatka proces zgušnjavanja počinje pri 1300 °C. U prvoj fazi zgušnjavanje je posljedica preslagivanja čestica magnezijeva oksida. Na ovaj način odvija se zgušnjavanje do 70% teorijske gustoće. Zatim dolazi do stvaranja granica zrna i zgušnjavanja procesom volumne difuzije dok se ne postigne približno 92% teorijske gustoće. U završnoj fazi sinteriranja dolazi do smanjenja brzine zgušnjavanja i naglašenog rasta zrna. Smanjenje brzine zgušnjavanja posljedica je zatvaranja pora i težeg smanjenja pora zbog unutrašnjeg tlaka plina koji je zatvoren unutar pora. Teorijska gustoća magnezijeva oksida bez dodatka V_2O_5 postiže se pri 1600 °C, uz trajanje procesa sinteriranja 20 sati. Uzorci s 0,05% i 0,1% koncentracijskog udjela V_2O_5 počinju se zgušnjavati pri 1190 °C, proces zgušnjavanja je završen do temperature 1260 °C, a vrijeme potrebno za zgušnjavanje je 14 minuta. Koncentracije manje od 0,05% nemaju značajniji utjecaj na temperaturu pri kojoj počinje proces zgušnjavanja. Utjecaj koncentracije V_2O_5 proučavan je mjerenjem postizanja maksimalne gustoće i vremena potrebnog da se ta gustoća postigne pri temperaturi 1250 °C. Na slici 15. prikazana je ovisnost brzine zgušnjavanja o relativnoj gustoći za uzorke s različitom koncentracijom V_2O_5 pri temperaturi 1250 °C iz koje je vidljivo da koncentracija od 0,025% V_2O_5 nema utjecaja na brzinu zgušnjavanja,

međutim već pri koncentraciji od 0,05% dolazi do značajnog povećanja brzine zgušnjavanja i veće vrijednosti relativne gustoće. Nadalje, povećanjem koncentracije V_2O_5 smanjuje se vrijeme potrebno za postizanje teorijske gustoće i povećava vrijednost postignute gustoće.



Slika 15. Ovisnost brzine zgušnjavanja o relativnoj gustoći za uzorke s različitim koncentracijom V_2O_5

Sinteriranjem uzoraka magnezijeva oksida s jednakim udjelom V_2O_5 od 0,05% pri temperaturama 1050 °C, 1150 °C, 1250 °C i 1350 °C uočeno je da se zgušnjavanje ubrzava povećanjem temperature sinteriranja. Brzina zgušnjavanja postiže konstantnu vrijednost pri 1250 °C, a daljnjim povećanjem temperature nije dovelo do ubrzanja procesa zgušnjavanja. Maksimalna postignuta gustoća ovisi i o načinu na koji je magnezijev oksid dopiran vanadijem. Najučinkovitija metoda je dopiranje procesom taloženja pri čemu se otopina MgO u etanolu podijeli na dva jednaka volumena, u jednu otopinu se dodaje tetra metil amonijev vanadat $[N(CH_3)_4]_3(VO_4)$, a u drugu otopinu magnezijeva nitrata $Mg(NO_3)_2$ u etanolu, zatim miješanjem tako pripremljenih otopina nastaje $Mg_3V_2O_8$ koji je homogeno rasprostranjen. $Mg_3V_2O_8$ stvara kapljevitu fazu pri 1190 °C zbog čega je zgušnjavanje ubrzano u odnosu na čisti MgO. Nakon dva sata sinteriranja pri atmosferskom tlaku na 1250 °C i koncentraciji 0,05% V_2O_5 postignuta je relativna gustoća od 99,5% sa konačnom veličinom zrna 10 μm . Na taj način prvi put je

postignuta teorijska gustoća od $3,58 \text{ g/cm}^3$ vatrostralne keramike na bazi magnezijeva oksida pri atmosferskom tlaku.

2. RASPRAVA

U ovom radu prikazan je proces sinteriranja magnezijeva oksida i mogućnosti poboljšanja procesa u svrhu proizvodnje vatrostalnog materijala. Cilj procesa je dobiti vatrostalni materijal visokog tališta (2823 °C), visoke gustoće, dobrih mehaničkih svojstava čvrstoće i tvrdoće, kemijske inertnosti i visoke čistoće sa što manjim udjelom primjesa SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , a u slučaju korištenja morske vode kao polazne sirovine za dobivanje MgO bitan je i što manji udio B_2O_3 . Sinteriranje je završni termički proces obrade u svrhu dobivanja vatrostalnih materijala koji se odvija reakcijama u čvrstom stanju. Budući da se tijekom sinteriranja smanjuje slobodna energija sustava, sinteriranje je spontan proces pri čemu sustav disperznih čestica prelazi u termodinamički stabilnije stanje. Procesom sinteriranja dolazi do povećanja gustoće materijala, smanjenja veličine i broja pora čime sustav disperznih čestica u čvrstom stanju prelazi u jednu cjelinu. Polazni materijal potrebno je pripremiti na način da ima što veću slobodnu površinu, gustoću, unutarnja naprezanja te što manji broj pora kako bi povećali pokretačku silu sinteriranja koja teži smanjenju površinske energije sustava i smanjenju unutarnjih naprezanja. Navedeno se u praksi postiže prešanjem materijala pod visokim tlakom. Nadalje, potrebno je klasiranjem odrediti raspon veličine čestica u cilju ubrzanja sinteriranja i dobivanja ujednačene sitnozrnate strukture materijala. Optimalna temperatura i trajanje sinteriranja najbitniji su procesni parametri jer presudno određuju karakteristike konačnog proizvoda, ali i cijenu tehnološkog procesa, a ovisе o kemijskom sastavu polaznog materijala. Sinteriranje čistog magnezijeva oksida vrši se pri temperaturama od 1300 °C do 1750 °C, može se provoditi na atmosferskom ili povišenom tlaku u cilju povećanja gustoće. Povećanje temperature ubrzava zgušnjavanje materijala, uklanjanje pora i rast zrna jer se povećava difuzija iona u kristalnoj rešetci magnezijeva oksida. Kako bi se skratilo vrijeme sinteriranja, smanjila temperatura potrebna za dobivanje magnezijeva oksida teoretske gustoće i povećala relativna gustoća magnezijevom oksidu se dodaju aditivi odnosno provodi se aktivirano sinteriranje. Preduvjeti koje mora zadovoljavati aditiv za provođenje učinkovitog dopiranja su homogena raspodjela i dobra topljivost u osnovnom materijalu, stvaranje faze nižeg vrelišta, odijeljenost na granici zrna i povećana difuzija građevnih jedinica u odnosu na osnovni materijal. Također, potrebno je da polazni materijal ima promjer zrna manji od 150 nm u protivnom dopiranje neće imati utjecaj na sinteriranje jer će najsporiji korak sinteriranja biti smanjenje makropora, a tek onda

povećanje gustoće zatvaranjem pora. Kao učinkoviti aditivi koriste se halidi (LiCl, LiF, KCl i NaCl) i oksidi (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Li_2O , TiO_2 , ZrO_2 , V_2O_5). Ravnomjernost raspodjele aditiva u polaznom materijalu ovisi o načinu dopiranja materijala. Kod aktiviranog sinteriranja magnezijevog oksida uz dodatak V_2O_5 dolazi do ubrzanja procesa sinteriranja i smanjenja temperature pri kojoj se postiže teorijska gustoća. Prema dosadašnjim istraživanjima²⁰ najveća homogenost materijala postignuta je dopiranjem procesom taloženja. Dodatkom više od 0,05% koncentracije V_2O_5 ubrzava se difuzija iona u kristalnoj rešetci magnezijeva oksida uslijed nastanka kapljevite faze pri 1190 °C kemijskog sastava $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$. Pri koncentraciji 0,05% V_2O_5 povećanje temperature ubrzava proces sinteriranja do 1260 °C, a daljnje povećanje temperature pri toj koncentraciji nema utjecaj na proces sinteriranja. Povećanje udjela V_2O_5 pri jednakoj temperaturi povećava vrijednost maksimalne postignute gustoće uzorka ($3,58 \text{ g/cm}^3$) i skraćuje vrijeme potrebno da se ta gustoća postigne.

3. ZAKLJUČAK

Na temelju iznesenih činjenica može se zaključiti:

- Sinteriranjem sustav disperznih čestica prelazi u cjelinu što predstavlja prijelaz u termodinamički stabilnije stanje jer se smanjuje slobodna površinska energija. Tijekom sinteriranja se povećava gustoća magnezijeva oksida, smanjuje poroznost, povećava čvrstoća i mehanička otpornost. Glavni procesni parametri za provedbu sinteriranja su temperatura, tlak, vrijeme trajanja i aditivi dodani magnezijevu oksidu.
- Dodatak V_2O_5 s magnezijevim oksidom stvara pri 1190 °C kapljevitu fazu sastava $Mg_3V_2O_8$ što ubrzava sinteriranje te omogućava postizanje relativne gustoće veće od 99,5%, odnosno 3,58 g/cm³, već pri koncentraciji od 0,05% V_2O_5 i temperaturi 1250 °C. Stoga se V_2O_5 može učinkovito koristiti kao aditiv pri sinteriranju magnezijeva oksida.

4. LITERATURA

1. A Dictionary of Earth Sciences, Ed by M. Allaby, Oxford University Press, 3rd edition, 2008., URL: <https://www.oxfordreference.com/view/10.1093/acref/9780199211944.001.0001/acref-9780199211944-e-7069> (pristupljeno 9.5.2022.)
2. Magnesium Oxide Market Analysis, URL: <https://www.coherentmarketinsights.com/market-insight/magnesium-oxide-market-3668> (pristupljeno 9.5.2022.)
3. I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemija, 9 izdanje, Školska knjiga, Zagreb, 1995.
4. J. Cotton, Magnesia-Magnesium Oxide (MgO) Properties & Applications, URL: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=54> (pristupljeno 14.5.2022.)
5. Kristal magnezita, URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/Magnesite> (pristupljeno 9.5.2022.)
6. Crystal structure gallery, staff.aist.go.jp, URL: <https://staff.aist.go.jp/nomura-k/english/itscgallery-e.htm> (pristupljeno 9.5.2022.)
7. V. Martinac, Magnezijev oksid iz morske vode, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2010.
8. J. Green, Calcination of precipitated Mg(OH)₂ to active MgO in the production of refractory and chemical grade MgO, J. Mater. Sci., **18** (1983.) 637-651.
9. R. Krstulović, Tehnološki procesi anorganske tehnologije, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 1986.
10. Suk-Joong L. Kang, Sintering, Elsevier, Tokyo, 2005.
11. R. German, Sintering: From Empirical Observations to Scientific Principles Butterworth-Heinemann, Tokyo, 2014.
12. Izgled tetrakaidekaidra, URL: https://www.researchgate.net/figure/a-A-structure-consisting-of-three-packed-tetrakaidekahedra-The-white-bodies-represent_fig1_321285522 (pristupljeno 31.08.2022.)
13. M. Tecilazić-Stevanović, Osnovi tehnologije keramike, Tehnološko metalurški fakultet, Beograd, 1990.
14. A. Rađenović, Vatrostalni materijali, Tiskara Polygraf, Sisak, 2010.

15. M. A. Shand, *The Chemistry and Technology of Magnesia*, Wiley, New York, 2006.
16. H. Djohari, J. J. Derby, Transport mechanisms and densification during sintering: II. Grain boundaries, *Journal of Chemical Engineering Science*, **64** (2009) 3810-3816.
17. M. W. Barsoum, *Fundamentals of Ceramics*, IOP Publishing, Philadelphia, 2003.
18. M. Salehi, S. Maleksaeedi, M. A. Bin Sapari, M. L. Sharon Nai, G. K. Meenashisundaram, M. Gupta, Additive manufacturing of magnesium-zinc-zirconium alloys via capillary mediated binderless three dimensional printing, *Journal of Materials&Design*, **169** (2019) 107683, 1-15.
19. G. M. Clark, R. Morley, A Study of the MgO-V₂O₅ System, *Journal of Solid State Chemistry*, **16** (1976) 429-435.
20. S. Köbel, D. Schneider, C. C. Schüller, L. J. Gauckler, Sintering of vanadium-doped magnesium oxide, *J. Europ. Ceram. Soc.*, **24** (2004) 8, 2267-2274.