

Metoda obniżenia temperatury spiekania tworzyw alundowych zawierających powyżej 90% Al_2O_3

MGR INŻ. TADEUSZ JAKUBIUK, MGR INŻ. ANDRZEJ ŁOSIEWICZ, MGR INŻ. PIOTR TAŻBIERSKI
 INSTYTUT CERAMIKI I MATERIAŁÓW BUDOWLANYCH W WARSZAWIE
 ZAKŁAD TECHNOLOGII CERAMIKI

Tworzywa alundowe, zwane także korundowymi bądź wysokoglinowymi, zawierające powyżej 90% wagowych Al_2O_3 , z uwagi na swoje właściwości, znajdują szerokie zastosowanie w produkcji wyrobów wykorzystywanych prawie we wszystkich dziedzinach życia i obszarach działalności człowieka. Zaletami tworzywa są: duża odporność chemiczna, wysoka ogniotrwałość i wytrzymałość mechaniczna na zginanie i ściskanie, odporność na ścieranie, niska przewodność cieplna i wysoka rezystancja, mały współczynnik rozszerzalności cieplnej oraz niska gęstość w porównaniu z metalami.

Dzięki powyższym właściwościom alund w coraz większym stopniu wypiera dotychczasowe materiały stosowane do produkcji wyrobów szczególnie narażonych na działanie agresywnego środowiska chemicznego. Ponadto biogodność tego materiału z tkanką ludzką i zwierzęcą powoduje, że korund znajduje coraz powszechniejsze zastosowanie w wytwarzaniu implantów kostnych. Nie bez wpływu na powszechność stosowania tworzywa alundowego do produkcji różnych wyrobów, nawet o skomplikowanych kształtach, jest stosunkowo niska cena ich wytwarzania. Na konkurencyjnie niską cenę wyrobów alundowych wpływ mają niskie koszty surowcowe oraz łatwość dobrania odpowiedniej technologii dla danego kształtu wyrobu. Wyroby te, jak większość wyrobów ceramicznych, mogą być formowane z:

- masy suchej (granulatu) – poprzez prasowanie izostatyczne w formach poliuretanowych bądź prasowanie osiowe w formach stalowych,
- masy półsuchej – prasowanie w prasach hydraulicznych,
- masy plastycznej – nadawanie kształtu wyrobom poprzez ustnik w prasach pasmowych,
- masy leejnej – odlewanie wyrobów w formach (najczęściej gipsowych).

Do skomplikowanych kształtów wykorzystywana jest metoda formowania wyrobów metodą wtrysku.

Najbardziej kosztowną operacją w procesie wytwarzania wyrobów alundowych jest obróbka termiczna, z uwagi na konieczność prowadzenia procesu spiekania w wysokiej temperaturze (powyżej 1480°C). Duża skurczliwość wypalania tworzyw alundowych (14 do 17%) powoduje, że proces wypalania w okolicach temperatury spiekania należy prowadzić z bardzo niskim gradientem przyrostu temperatury. Po osiągnięciu temperatury spiekania w zależności od gabarytu wyrobu stosuje się izotermiczne wygrzewanie, które wynosi od 0,5 h dla wyrobów cienkościennych do 2 h dla wyrobów o grubszych ściankach. Obniżenie temperatury spiekania wyrobów alundowych nawet o 50°C może znacznie obniżyć koszt ich wytwarzania, a dodatkowo zredukuje emisję CO_2 do atmosfery w przypadku

SŁOWA KLUCZOWE

tworzywa alundowe, temperatura spiekania, modyfikatory

KEYWORDS

corundum material, sintering temperature, modifiers

Tadeusz Jakubiuk



Pracownik naukowo-badawczy ICiMB w Warszawie, związany z Zakładem Technologii Ceramiki, specjalista w dziedzinie ceramiki technicznej, były członek Rady Naukowej z ramienia pracowników oraz członek komitetu PKN

ds. ceramiki technicznej. Autor wielu publikacji naukowych, prac badawczych i wdrożeniowych. Na co dzień w swojej pracy zajmuje się procesami technologicznymi w dziedzinie ceramiki oraz łączeniem nauki z przemysłem.

t.jakubiuk@icimb.pl

STRESZCZENIE

W artykule przedstawiono prace prowadzone w Instytucie Ceramiki i Materiałów Budowlanych nad obniżeniem temperatury spiekania tworzywa alundowego zawierającego 93% wagowych Al_2O_3 , wykorzystywanego do produkcji młyników ceramicznych i wkładzin odpornych na ścieranie stosowanych w młynach kulowych i liniach przesyłowych transportu pneumatycznego. Przedstawiono sposób prowadzenia prac nad wytworzeniem, ustaleniem temperatury spiekania i badaniem właściwości otrzymanych materiałów ceramicznych. Właściwości te odnoszono do próbek formowanych z tworzywa wzorcowego A193.

SUMMARY

Method of lowering the sintering temperature of the alumina materials containing more than 90% Al_2O_3

The paper describes work carried out at the Institute of Ceramics and Building Materials on lowering the sintering temperature alumina material containing 93 wt% Al_2O_3 , used for the production of ceramic grinding media and wear resistant linings used in ball mills and transmission lines of pneumatic transport systems. The way of conducting work on developing, fixing and testing the sintering temperature properties of the ceramic materials were presented. Obtained properties were compared to samples made of referenced material A193.

wypalania w piecach gazowych (bezpośrednio) lub pośrednio przy wypalaniu w piecach elektrycznych, dzięki mniejszemu zużyciu energii elektrycznej.

Czysty tlenek glinu stosowany do produkcji tworzyw alundowych spieka się w temperaturze ok. 1900°C (dane producenta). Wprowadzenie nawet niewielkiej ilości domieszki powoduje zmianę mechanizmu spiekania i obniżenie tej temperatury nawet o 200-300°C. Znane są metody obniżenia temperatury spiekania tworzyw alundowych o zawartości Al_2O_3 powyżej 90% wagowych poprzez wprowadzanie do zestawu surowcowego określonych ilości węgla baru, skalenia, bentonitu, tlenku chromu, tlenku magnezu, dwutlenku tytanu, talku.

Prace badawcze nad doбором domieszki obniżających temperaturę spiekania tlenku glinu prowadzone były bardzo intensywnie w różnych ośrodkach badawczych w połowie ubiegłego wieku. Powstałe teorie na temat mechanizmu spiekania są różne. N.M. Pawłuszkin (1957) uważa, że obce jony wprowadzone do tlenku glinu tworzą otoczki jonowe wokół spiekających się ziaren i mogą dyfundować w głąb ziaren, wchodząc w reakcję chemiczną i przez to obniżają energię powierzchniową spiekanego tlenku. J. Kitajgorodzki (1959), J.E. Burke (1960), W.A. Bron (1951) są zdania, że domieszki wraz ze spiekającym tlenkiem glinu tworzą odrębną fazę szklistą, przez co proces spiekania odbywa się według schematu wielofazowego. Z kolei R. Pampuch (1962) uważa, że proces spiekania tlenku glinu uaktywniają tlenki, których średnice kationów są zbliżone do średnicy jonu glinu Al^{+3} lub tlenki z kationami o elektroujemnościach zbliżonych do Al_2O_3 .

Najbardziej znaczący producent tworzyw wysokoglinowych, firma Nabaltec, oferuje tworzywa w postaci granulatu lub proszków o zawartości 92, 96 i 99% wagowych Al_2O_3 , które spiekają się w temperaturze 1620°C. W celu obniżenia kosztów wytwarzania wyrobów alundowych niektórzy producenci stosowali we własnym zakresie dodatki, które obniżały temperaturę spiekania Al_2O_3 . W Zakładzie Doświadczalnym Ceramiki Radiowej Cerad jako dodatki do obniżenia temperatury spiekania stosowane były MgO, TiO_2 i $MgTiO_3$. Z ich pomocą opracowano tworzywo Al92 (92% wagowych Al_2O_3), które wykorzystywano do produkcji cylpepsów (mielniki). W Instytucie Ceramiki i Materiałów Budowlanych opracowano i wytwarzano tworzywo alundowe Al93 wykorzystywane do produkcji mielników kulowych oraz wykładzin odpornych na ścieranie, w którym obniżono temperaturę spiekania Al_2O_3 , dodając do zestawu kredę i talk.

Kontynuując te prace, rozpoczęto przedsięwzięcie, którego celem była analiza i zastosowanie innych modyfikatorów do tworzywa alundowego o zawartości powyżej 90% wagowych Al_2O_3 dla osiągnięcia dalszego obniżenia temperatury spiekania (o min. 50°C) bez obniżenia jego podstawowych właściwości użytkowych.

Surowce zastosowane do badań

Podstawowym surowcem wykorzystywanym do badań był techniczny tlenek glinu produkcji MAL Hungarian Aluminium o symbolu Ex 33 i zawartości Al_2O_3 powyżej 99,5% wagowych. Jako dodatki do przygotowania zestawów badawczych tworzywa alundowego o zawartości 93% Al_2O_3 stosowano:

- talk chiński techniczny o uziarnieniu 325 mesh (44 μm) i zawartości $MgSiO_3$ powyżej 90% wagowych,
- węgiel wapnia techniczny (kreda o uziarnieniu poniżej 63 μm) o zawartości $CaCO_3$ powyżej 98% wagowych produkcji Inowrocławskich Zakładów Chemicznych Soda Mątwy SA,
- octan magnezu cz.d.a. $(CH_3COO)_2Mg \cdot H_2O$ firmy CHEMPUR,
- octan wapnia cz. $(CH_3COO)_2Ca \cdot H_2O$ firmy CHEMPUR,
- Arsil (krzemionka bezpostaciowa) o zawartości SiO_2 powyżej 85% produkcji Zakładów Chemicznych „Rudniki”.

Sposób przygotowania próbek i przeprowadzenia badań

Do badań wytypowano tworzywo alundowe (opracowane w Instytucie Ceramiki i Materiałów Budowlanych) o symbolu Al93 zawierające w swoim składzie 93% wagowych Al_2O_3 . Do wytwarzania tego tworzywa używany jest tlenek glinu Ex 33 produkcji węgierskiej oraz jako dodatki: talk chiński i kreda.

Pierwszym etapem prowadzenia prac badawczych nad obniżeniem temperatury spiekania Al93, były próby wprowadzenia do zestawu surowcowego w miejsce (nierozpuszczalnych w wodzie) dodatków mineralnych, rozpuszczalnych w wodzie związków chemicznych zawierających pierwiastki wpływające na proces ceramizacji. Wprowadzone w takiej postaci pierwiastki umożliwiały lepszą homogenizację tlenku glinu podczas przygotowywania zestawów. W tym celu opracowano kilka zestawów surowcowych w ilości po 2 kg, które mielono i ujednorodniano na mokro w laboratoryjnym młynku wibracyjnym (firmy Boulton). Mieszaniny rozdrabniano i ujednorodniano do uziarnienia $d_{50} = 1,2-1,3 \mu m$. Otrzymane zawiesiny suszono w suszarni komorowej do wilgotności poniżej 1,0%. Następnie, po nawilżeniu 10-procentowym roztworem alkoholu poliwinylowego JP - 05 w ilości 200 g, zgranulowano ręcznie przez sito o oczku 1,0 mm. Z otrzymanych granulatu po wysuszeniu do wilgotności 0,5-0,7% prasowano beleczyki o wymiarach 80×8×8 mm w laboratoryjnej prasie hydraulicznej pod ciśnieniem 40 MPa. Dla każdego zestawu wyprasowano po 50 sztuk beleczyk, które w ilości po 10 sztuk wypalano w temperaturach 1400, 1425, 1450, 1475 i 1500°C w piecu elektrycznym Linn z szybkością 100°C/godz. i z jednogodzinnym izotermicznym wygrzewaniem w temperaturze maksymalnej. Dla porównania właściwości otrzymywanych tworzyw próbnych w analogicznych warunkach przygotowano tworzywo wzorcowe Al93. Wyprasowane beleczyki z tego tworzywa (Al93) wypalano wspólnie z przygotowanymi zestawami badawczymi.

Wypalone beleczyki posłużyły do przeprowadzenia badań właściwości fizyko-mechanicznych tworzywa, to jest: skurczliwości, porowatości otwartej, gęstości, wytrzymałości na zginanie.

Skurczliwość materiału badano zgodnie z normą PN-75/H-04 189 (*Materiały ogniotrwałe – oznaczanie zawartości wody zarobowej oraz skurczliwości wysychania, wypalania i całkowitej*) poprzez mierzenie długości beleczyk przed wypaleniem i po nim. Porowatość otwartą określano zgodnie z obowiązującą normą PN-EN 993-1 (*Metody badań zwartych, formowanych wyrobów ogniotrwałych – oznaczenie gęstości pozornej, porowatości otwartej i całkowitej*) poprzez ważenie beleczyk przed i po dwugodzinnym gotowaniu w wodzie destylowanej. Gęstość materiału ustalono hydrostatycznie w wyniku ważenia beleczyk zanurzonych w wodzie.

Oznaczenie wytrzymałości na zginanie metodą trójpunktową badano za pomocą maszyny wytrzymałościowej H10KS produkcji Tinius Olsen zgodnie z instrukcją badania stosowaną w zakładzie.

Zestawy surowcowe

Za wzorcowy zestaw uznano skład surowcowy oznaczony jako 0, z wykorzystaniem którego wytwarzany jest granulatu Al93. Ilości surowców do poszczególnych zestawów dobierano tak, aby zawartość Al_2O_3 w materiale po wypaleniu wynosiła 93%. Ilości surowców dla poszczególnych zestawów (ok. 2 kg) związane były z optymalnym załadunkiem laboratoryjnego młynka wibracyjnego. Zawartość wprowadzonego magnezu i wapnia w postaci octanów wprowadzono tak, aby utrzymać skład tlenkowy tworzywa Al93. Składy poszczególnych zestawów przedstawiono w tabeli 1.

Do każdego zestawu dodawano 1,3 l wody destylowanej oraz 20 g Dispexu N40 i mielono przez 16 godzin. Średnia wielkość ziaren d_{50} mierzona metodą pomiaru laserowego (Malvern Instruments Mastersizer) zawierała się w przedziale 1,20-1,30 μm .

Tabela 1. Zestawy surowcowe modyfikowanego tworzywa alundowego w [g]

Surowce	Zestaw 0	Zestaw 1	Zestaw 2	Zestaw 3
	Udział surowców [g]			
Tlenek glinu	1840	1840	1840	1840
Talk chiński	100	100	-	-
Kreda	60	-	60	-
Octan wapnia	-	100	-	100
Octan magnezu	-	-	175	175
Arsil	-	-	65	65
Razem	2000	2040	2140	2180

Tabela 3. Porowatość otwarta modyfikowanych tworzyw alundowych [%]

Rodzaj zestawu	Temperatura wypalania [°C]				
	1400	1425	1450	1475	1500
0	0,28	0,12	0,06	0,00	0,00
1	0,79	0,05	0,02	0,02	0,03
2	0,08	0,00	0,02	0,00	0,00
3	0,58	0,33	0,21	0,25	0,27
gran.AI93	0,23	0,09	0,03	0,00	0,00

Tabela 5. Wytrzymałość na zginanie próbek alundowych [MPa]

Rodzaj zestawu	Temperatura wypalania [°C]				
	1400	1425	1450	1475	1500
0	218±24	217±31	218±17	220±33	220±31
1	181±27	183±18	204±12	194±14	200±39
2	202±16	220±12	219±18	218±36	211±19
3	155±33	165±13	172±36	168±27	167±39
gran.AI93	235±22	243±24	247±17	254±24	255±12

Wyniki badań spieków

Badania właściwości spieków otrzymywanych w poszczególnych temperaturach wypalania związane były z ustaleniem skurczliwości, porowatości otwartej, gęstości i wytrzymałości na zginanie. Przedstawione w tabelach 2–5 wyniki badań stanowią średnią z pięciu pomiarów (w pomiarach wytrzymałości mamy średnie +/- odchylenie standardowe). Tworzywo 0 traktowane jest jako wzorcowe odpowiadające AI93, którego temperatura spiekania wynosi powyżej 1480°C. Dla porównania właściwości badanych materiałów ceramicznych z tworzywem produkcyjnym, wyprasowano i wypalano beleczi z granulatu AI93 otrzymywanego w suszarni rozpyłowej. W tabelach w pozycji „gran.AI93” przedstawiono wyniki badań właściwości tego materiału. Wartości badanych parametrów tworzyw 0 oraz „gran.AI93” w poszczególnych temperaturach wypalania były odniesieniem w interpretacji wyników tworzyw modyfikowanych.

Analizując wartości parametrów poszczególnych spieków przedstawionych w tabelach, szczególnie analizując wartości gęstości i wytrzymałości na zginanie (tab. 4 i 5), należy stwierdzić, że wprowadzone do zestawów dodatki w postaci związków chemicznych pierwiastków rozpuszczalnych w wodzie obniżyły temperatury spiekania badanych próbek. Szczególnie jest to widoczne dla zestawu 2, w którym do zestawu surowcowego wprowadzono octan magnezu i arsil w miejsce talku. Temperatura spiekania tego zestawu obniżyła się o ponad 50°C przy utrzymaniu zbliżonych wartości wytrzymałości na zginanie oraz porównywalnej gęstości ze spiekami 0. W pozostałych zestawach (1 i 3), gdzie w miejsce kredy wprowadzono octan wapnia, beleczi osiągnęły największą wytrzymałość na zginanie w temperaturze 1450°C, czyli w temperaturze o 30°C niższej niż dla zestawu wzorcowego. Jednakże zaobserwowano obniżenie gęstości i wytrzymałości na zginanie, szczególnie w odniesieniu do zestawu 3. Zestaw ten charakteryzował się też największą porowatością (tab. 3), co związane było z wprowadzeniem do

Tabela 2. Skurczliwość całkowita tworzyw alundowych [%]

Rodzaj zestawu	Temperatura wypalania [°C]				
	1400	1425	1450	1475	1500
0	20,84	21,05	21,24	21,28	21,30
1	22,13	22,15	23,66	23,10	23,16
2	22,74	22,78	22,86	22,79	22,80
3	23,62	23,74	23,97	23,87	23,90
gran.AI93	20,07	20,13	20,29	20,38	20,39

Tabela 4. Gęstość pozorną tworzyw [kg/dm³]

Rodzaj zestawu	Temperatura wypalania [°C]				
	1400	1425	1450	1475	1500
0	3,65	3,65	3,68	3,70	3,69
1	3,52	3,57	3,69	3,61	3,62
2	3,68	3,70	3,70	3,69	3,68
3	3,56	3,54	3,62	3,56	3,56
gran.AI93	3,68	3,71	3,72	3,74	3,75

składu dużej ilości substancji organicznej w postaci octanów. Duża ilość reszty kwasowej, która uległa odgazowaniu w procesie wypalania wpływała również na większą skurczliwość materiału podczas spiekania (tab. 2).

Przedstawione w tabelach wyniki badań właściwości fizycznych wypalonych beleczek wyprasowanych z granulatu produkcyjnego, otrzymanego z suszarni rozpyłowej, oznaczone w tabelach w pozycji „gran.AI93” charakteryzowały się wyższymi parametrami gęstości i wytrzymałości na zginanie oraz niższą skurczliwością wypalania. Te pozytywne cechy wynikały zapewne z większego zagęszczenia materiału podczas prasowania granulatu o zróżnicowanej średnicy ziaren otrzymywanych w suszarni rozpyłowej niż zagęszczenia ziaren o ostrych krawędziach otrzymywanych przez granulowanie na sicie. Duża skurczliwość spiekania tego tworzywa, która w warunkach produkcyjnych wynosi 16,5% wynika ze zbyt niskiego ciśnienia prasowania – 40 MPa, podczas gdy w warunkach produkcyjnych odbywa się pod ciśnieniem 100–150 MPa.

Wnioski

1. Obniżenie temperatury spiekania tworzywa alundowego AI93 można uzyskać poprzez wprowadzenie do zestawu surowcowego dodatków modyfikujących w postaci związków chemicznych rozpuszczalnych w wodzie. Przykładem takich związków są octan glinu i octan wapnia – zestawy 1 i 3, w których zastosowano te modyfikatory, spiekały się o ok. 30°C niżżej niż zestaw wzorcowy.
2. Dobrym sposobem na obniżenie temperatury spiekania tworzywa alundowego jest odpowiednio dobrany układ modyfikatorów. Stwierdzono, że zestaw z octanem magnezu i arsilom w odpowiednich proporcjach dodany do tworzywa AI93 (zestaw 2) pozwala na obniżenie temperatury spiekania tworzywa o ok. 50°C z zachowaniem jego właściwości fizykochemicznych.

Praca została zrealizowana w ramach zadania statutowego ICiMB.

LITERATURA

- [1] Pawłuszkin, N.M. (1957). *O modyfikowaniu procesa spiekania korunda*, *Sbornik Trudov po Chimii i Technologii Silikatów*, Moskwa, s. 424.
- [2] Kitajgorodski, J.J. (1959). *Das Glass In der Kermik* [w:] „Silikatechnik” nr 8, s. 410.
- [3] Burke, J.E. (1960). *Grain growth in ceramics. Kinetics of High - Temperature Processes*, New York.
- [4] Bron, W.A. (1951). *O spiekanju glinozioma putiom jewo rekrytalizacji* [w:] „Ogneupory” nr 7, s. 312.
- [5] Pampuch, R. (1962). *Spiekanie krystalicznych proszków* [w:] „Zeszyty naukowe AGH. Rozprawy” nr 10.