

# SZILIKÁTTUDOMÁNY

## Kerámiaszemcsék gömbösítése termikus plazmában

Károly Zoltán\* – Szépvölgyi János\* – Farkas Zsuzsanna\*\*

\* MTA Kémiai Kutatóközpont, Anyag- és Környezetkémiai Kutatólaboratórium

\*\* Veszprémi Egyetem, Szilikát- és Anyagmérnöki Tanszék

### Bevezetés

A gömbszerű szemcsékből álló kerámiaporok – kedvező tulajdonságaik miatt – előnyösen alkalmazhatók egyes korszerű szerkezeti és funkcionális kerámiák gyártására. Szélesebb körű felhasználásukat azonban gátolja, hogy ezek az anyagok csak különleges eljárásokkal állíthatók elő. A gömbszemcsés fémporok készítésénél alkalmazott, viszonylag egyszerű módszer, nevezetesen a megfelelően homogenizált olvadékok porlasztása, a korszerű kerámiai anyagok esetében általában nem használható.

A néhány ezer fok átlag-hőmérsékletű, ún. termikus plazmákban viszont a mikroméretű kerámiaszemcsék is megolvadhatnak. Ráadásul az olvadt anyag ezekben a rendszerekben nagyon gyorsan – mintegy  $1000 \text{ K} \cdot \text{ms}^{-1}$  sebességgel – hűl le, ebből eredő energetikai okok miatt, kedvezményezetten, gömbszerű szemcsék alakulnak ki. A termikus plazmák egyik válfaját alkotó induktív kicsatolású plazmák további előnye, hogy bennük nagyon tiszta reakciókörülmények és viszonylag hosszú átlagos tartózkodási idők biztosíthatók.

Közleményünkben különböző összetételű és szemcseméretű, gömbszemcsés kerámiaporok induktív kicsatolású, termikus plazmában történő előállításával kapcsolatos kutatásaink néhány eredményét mutatjuk be. Kísérleti munkánk során különös figyelmet fordítottunk annak vizsgálatára, hogy a kiindulási anyagok tulajdonságai és a plazmakezelés körülményei miként befolyásolják a kialakuló szemcsék mikroszerkezetét és morfológiáját.

### Kísérleti rész

Kísérleteinket a TEKNA cég által gyártott PL-035 2S típusú plazmaégővel felszerelt berendezésben végeztük. A 25 mm belső átmérőjű plazmaégő egy saválló acélból készült, 200 mm belső átmérőjű, dupla falú, vízűtéses reaktorhoz csatlakozott. A reaktorból kilépő gázelegyet porleválasztó ciklonon és zsákos porszűrőn keresztül vezetjük keresztül a környezetbe történő kilépés előtt. A plazmaégőre – indukciós úton – 21 kW teljesítményt csatoltunk ki egy 3 MHz frekvencián működő, RF generá-

torból. Plazmagázként és az égő hűtőgázaként is nagy tisztaságú argont használtunk. A plazmagáz térfogatára ma  $20 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ , a hűtőgázé  $60 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$  volt. A plazmaláng hőtartalmának és hővezető képességének javítására a hűtőgázhoz esetenként 10 tff% hidrogéngázt adagoltunk.

A kezelendő porokat PRAXAIR gyártmányú, kevert fluidágyas poradagolóból,  $3 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$  térfogati sebességű argon vivőgázzal, vízűtéses szondán keresztül közvetlenül a plazmaláng tetejére adagoltuk. Az adagolási sebesség minden kísérletben  $10 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$  volt. Kísérleteinkben a következő kerámiaporok gömbösítését vizsgáltuk:

- kereskedelmi  $\text{Al}_2\text{O}_3$  porok (Ajakai Timföldgyár Rt.);
- kereskedelmi, kicsapatott, illetve agglomerált  $\text{SiO}_2$  porok (SIFRACO, Franciaország).

Valamennyi vizsgált kiindulási anyagban 0,5%-nál kevesebb volt a szennyezők koncentrációja. Az agglomerált  $\text{SiO}_2$  por 3% Na-szilikát kötőanyagot tartalmazott.

Mind a kiindulási anyagoknál, mind a plazmakezelés során kapott termékeknel meghatároztuk a sűrűséget, a szemcseméret-eloszlást, a fajlagos felületet, a fázisviszonyokat és a mikroszerkezetet. A sűrűséget piknométerrel, a szemcsék térfogat szerinti méreteloszlását Malvern Master lézerdiffrakciós készülékkel mértük. A fajlagos felületet az oxigén adszorpciós izotermákból, BET-módszerrel állapítottuk meg. A fázisviszonyokat röntgen-pordiffrakciós módszerrel, PHILIPS Xpert XRD készülékkel vizsgáltuk. A porok mikroszerkezetének tanulmányozásához pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvételeket készítettünk JEOL JSN50A készülékkel. A részecskék keresztmetszetéről gyantába történő beágyazás és gyémánttárcsás vágás után készítettünk SEM-felvételeket.

### Kísérleti eredmények és értékelésük

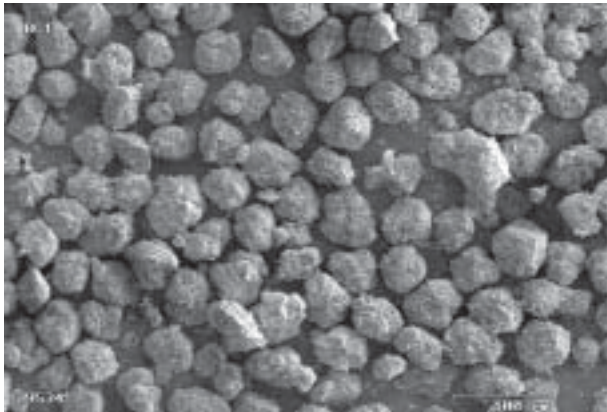
A kiindulási porok és a plazmakezelés után kapott termékek fontosabb jellemzőit az 1. táblázatban foglaltuk össze.

Az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  porok kezelésekor az átlagos szemcseméret némileg nőtt, míg a sűrűség jelentősen csökkent (1. táblázat). A kapott termékek sűrűsége 19-27%-kal volt kisebb az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  elméleti ( $\rho_{\text{th}} = 3,95 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) sűrűségénél. SEM-vizs-

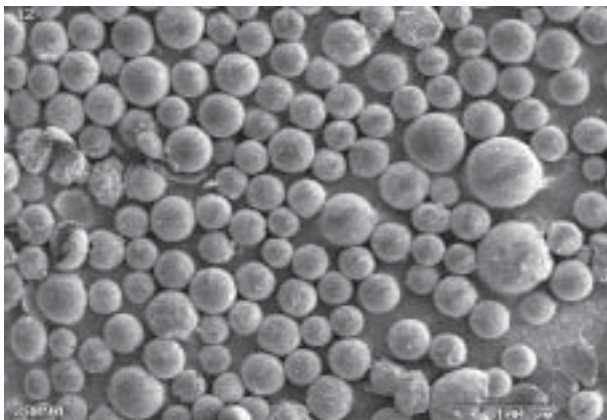
A kiindulási porok és a plazmakezelt termékek fontosabb jellemzői

Kísérlet száma	Kiindulási anyag	Átl. szemcseméret ( $\mu\text{m}$ )		Sűrűség ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )		Fajl. felület ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )
		Kiindulási	Kezelt	Kiindulási	Kezelt	
1	$\text{Al}_2\text{O}_3$	30	38	3,60	3,20	<1
2	$\text{Al}_2\text{O}_3$	45	66	3,40	2,80	<1
3	$\text{Al}_2\text{O}_3$	70	80	3,30	2,90	<1
4	Kicsapott $\text{SiO}_2$	12	17	2,10	2,34	11,2
5	Kicsapott $\text{SiO}_2$	18	22	2,10	2,27	6,9
6	Kicsapott $\text{SiO}_2$	40	38	2,10	2,15	6,1
7	Agglomerált $\text{SiO}_2$	50	55	2,20	1,17	<1

gálataink szerint (1. ábra) a kezelt porok gyakorlatilag teljes tömegükben gömbszerű részecskékből állnak. Ezzel magyarázható, hogy a fajlagos felületük  $< 1 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  (1. táblázat).



(a)



(b)

1. ábra. A  $45 \mu\text{m}$  átlagos szemcseméretű  $\text{Al}_2\text{O}_3$  por (a) és az abból plazmakezeléssel kapott termék (b) SEM-felvétele

A plazmakezelt  $\text{Al}_2\text{O}_3$  porok mért sűrűségei arra utalnak, hogy ezek az anyagok üreges szemcséket tartalmaznak. Pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálataink ezt megerősítették: a plazmakezeléssel kapott termékek va-

lóban nagyobb részét üreges szemcsékből állnak (2. ábra). Az üregek kialakulása annak tulajdonítható, hogy a megolvadt szemcsék belsejében fejlődő gáz – az olvadékcseppek nagyon gyors lehűlése, ezáltal egy vékony, külső szilárd réteg kialakulása miatt – visszamarad a szemcsék belsejében.

A kialakuló üregek méretét az oxidos olvadék dermedéspontja ( $T_F$ ) határozza meg. Ez gyorsfűtés esetén a tapasztalatok szerint a következőképp számítható [2, 3]:

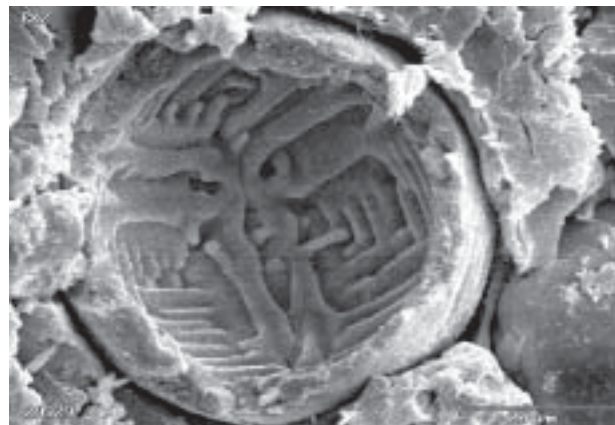
$$T_F = 0,8 \cdot T_M \quad (1)$$

ahol  $T_M$  az adott oxid olvadáspontja. Az üregekben kialakuló túlnyomás pedig az alábbi összefüggésből határozható meg:

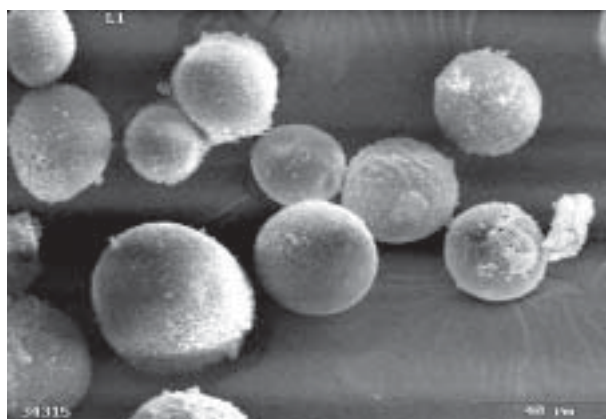
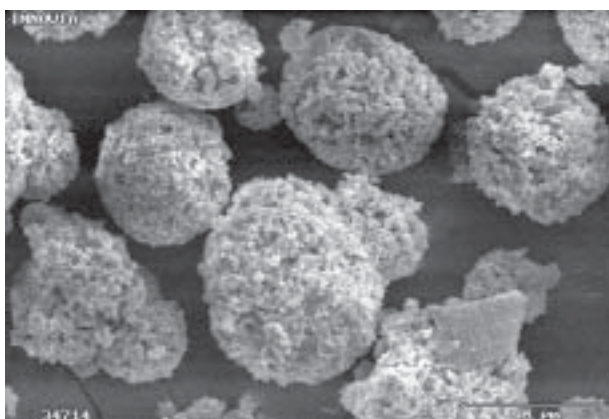
$$\Delta P = \frac{2\sigma}{r} \quad (2)$$

ahol  $\sigma$  az olvadék felületi feszültsége,  $r$  pedig az üreg sugara. Az (1) és (2) egyenlet szerinti számításokat elvégezve megállapítottuk, hogy az adott modellanyagnál az üregekben a plazmakezelés után „befogott” gáz mennyisége közel azonos a kiindulási  $\text{Al}_2\text{O}_3$  szemcsék pórusaiban levő gáz mennyiségével.

Amennyiben a részlegesen megolvadt  $\text{Al}_2\text{O}_3$  szemcsék nagyon gyorsan hűlnek le – és esetünkben ez történik –,



2. ábra. A  $45 \mu\text{m}$  átlagos szemcseméretű  $\text{Al}_2\text{O}_3$  porból előállított üreges szemcsé keresztmetszeti képe



(a) (b)  
 3. ábra. A 18  $\mu\text{m}$  átlagos szemcseméretű, kicsapással előállított  $\text{SiO}_2$  por (a) és az abból plazmakezeléssel kapott termék (b) SEM-felvétele

a szilárd fázisban nem a termodinamikailag legstabilisabb  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , hanem a kevésbé stabilis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  módosulat alakul ki [4]. Ezt annak tulajdonítják, hogy a kialakuló szilárd anyag fázisösszetételét az elméletileg lehetséges kristálymódosulatok magképződési szabadentalpiáinak sorrendje határozza meg. Ezért nem meglepő, hogy az általunk előállított, gömbszerű szemcséket tartalmazó porok nagyoobrrészt  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -ból, illetve más, metastabilis fázisokból (így  $\delta$ - és  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ -ból) állnak. Utóbbiak a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -ból alakulnak ki, az  $\text{Al}(\text{OH})_3$  kalcinálásakor megszokott fázisátalakulásokon keresztül, már amennyiben a részecskék termikus „élettörténete” ezt lehetővé teszi.

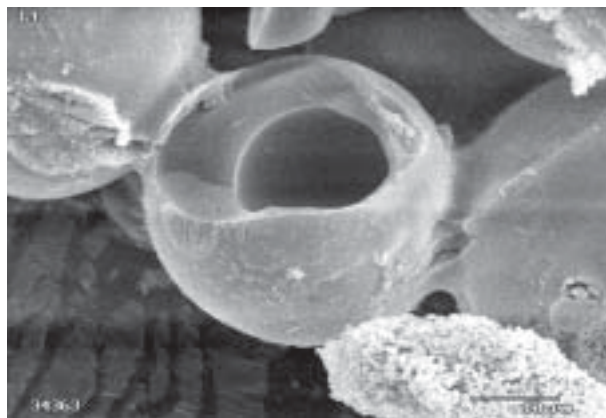
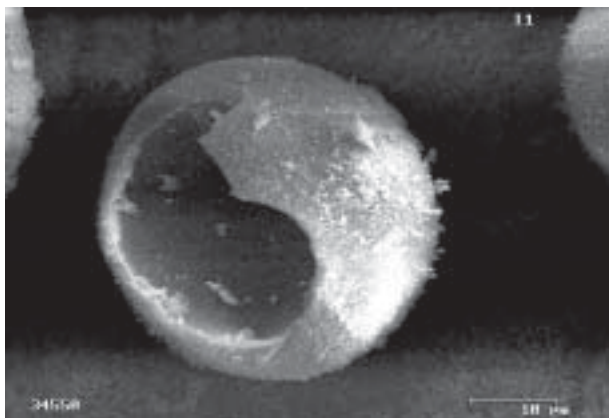
Az általunk biztosított kísérleti feltételek között a kicsapással készített, 100%-ban kvarcot tartalmazó  $\text{SiO}_2$  porok is hatékonyan gömbösíthetők (3. ábra). SEM-vizsgálataink szerint a szemcsék több mint 90%-a szabályos gömbalakot vesz fel a kezelés után. A kiindulási anyagok viszonylag alacsony átlagos szemcseméretéből adódóan a szemcsék teljes tömegükben megolvadnak, és – lehűlés

után – az elméleti sűrűséget ( $\rho_{\text{th}} = 2,32 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) jól közelítő termékeket kapunk (1. táblázat).

Irodalmi adatok [5] szerint a porok beadagolási sebességének, azaz a plazmareaktor terhelésének növelésekor csökken a gömbösítés hatékonysága. Ez a jelenség a kiindulási porok szemcseméretének növelésekor is megfigyelhető. Azt tapasztaltuk, hogy a kiindulási szemcseméretet növelve a kezelt termékek sűrűsége egyre kevésbé változik, egyre inkább a kiindulási sűrűség közelében marad (1. táblázat, 4-6 kísérletek).

A jelenség oka, hogy a nagyobb szemcsék – részben méretük, részben amiatt, hogy a magas hőmérsékletű zónában rövidebb ideig tartózkodnak mint a kisebbek – nem olvadnak meg teljes tömegükben, és belsejük gyakorlatilag érintetlen marad a kezelés során.

A termékek fajlagos felülete annál nagyobb, minél kisebb a kiindulási anyag átlagos szemcsemérete. Ez arra utal, hogy a kisebb szemcsék egy része plazmakezeléskor elpárolog, és a gyors lehűlés eredményeként nanoméretű részecskék alakjában válik ki a gőzfázisból.



(a) (b)  
 4. ábra. Az 50  $\mu\text{m}$  átlagos szemcseméretű, agglomerált, 9%  $\text{NaNO}_3$ -tal adalékolt  $\text{SiO}_2$  porból készített vékony (a) és vastag falú üreges gömbök (b) SEM-felvétele

Ilyen részecskék fedik be a 3b ábrán is megfigyelhető nagyobb szemcséket.

A kicsapással előállított SiO<sub>2</sub> porokból szintén készíthetők üreges szemcsék. Ugyanakkor, ha főként üreges szemcsékből álló SiO<sub>2</sub> port kívánunk előállítani, célszerű gázképző segédanyagot is alkalmaznunk. Olyan anyagra van szükség, amely adott hőmérsékleten termikusan elbomlik, és közben gázállapotú bomlástermék képződik. Esetünkben ilyen a segédanyag volt az agglomerált SiO<sub>2</sub> porhoz 9%-ban adagolt NaNO<sub>3</sub>, amely 720 °C-on, NO<sub>2</sub> fejlődése közben bomlik.

Az 1. táblázatban szereplő, NaNO<sub>2</sub> adalék jelenlétében végzett 7. kísérlet során jelentősen, közel felére csökkent az anyag sűrűsége. Az ok: gömb alakú, üreges és változó falvastagságú szemcsék alakulnak ki plazmakezeléskor (4. ábra).

A plazmakezelés megváltoztatja a SiO<sub>2</sub> porok fázisviszonyait is. A kiindulási minták minden esetben kristályos, 100%-ban kvarcot tartalmazó anyagok voltak. A kezelés után, a kiindulási szemcsemérettől gyakorlatilag függetlenül, fő tömegében amorf termékeket kapunk; kristályos fázisként mindössze 2-10% kvarc marad a mintákban.

## Következtetések

Bizonyítottuk, hogy induktív kicsatolású, rádiófrekvenciás termikus plazmákban mind Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> porokból, mind SiO<sub>2</sub> porokból előállíthatók tömör és üreges, gömb alakú szemcsékből álló termékek.

A termékek mikroszerkezetét alapvetően a kiindulási anyag morfológiája, kisebb mértékben a plazmakezelés körülményei határozzák meg. Nagy porozitású kiindulási anyagok és/vagy gázképző adalékok bevitelkor döntően üreges szemcsékből álló termékek állíthatók elő.

## Irodalom

- [1] Károly Z.– Szépvölgyi J.: Proc. ISPC 15, GREMI/CNRS, Orleans, 2001. 2775.
- [2] McPherson R.: J. Mater. Sci. 8 (1973) 851.
- [3] Florian P.– Massiot D.– Poe B.– Farnan I.– Coutures J-P.: Solid State Nucl. Mag. 5 (1995) 233.
- [4] Ishigaki T.– Bando Y.– Moriyoshi Y.– Boulos M. I.: J. Mater. Sci. 28 (1993) 4223.
- [5] Dignard N.M.–, Boulos M. I.: Proc. ISPC 14, Institute of Plasma Physics AS CR, Prague, 1999. 2211.

\* \* \*

## SAJTÓTÁJÉKOZTATÓ

### A Construma és Hungarotherm szakkiallításokról

2003. április

2003. április 8–12. között a Hungexpo Rt. 22. alkalommal szervezte meg a Construma Nemzetközi Építőipari Szakkiallítást. Hazánkban a legnagyobb, Közép-Európában pedig az építőipar egyik legjelentősebb szakmai fórumaként nyilvántartott Construma ebben az évben a Hungarotherm Nemzetközi Fűtés-, Szellőzés-, Klíma- és Szanitertechnikai Szakkiallítással együtt került megrendezésre. Az építőipar teljes keresztmetszetét felvonultató szakkiallításokon összesen 1152 kiállító vett részt a Budapesti Vásárcsopont kiállítási területének egészét elfoglalva.

A sajtótájékoztató keretében került sor a Construma és a Hungarotherm nagydíjak átadására. A Construma 2003 Nagydíj nyertesei:

- Mediterrán Betoncserepgyártó Kft. Mediterrán Coppo termékrendszere;
- Mapei Kft. Fürdőmedence szigetelési és burkolási ragasztórendszere;
- Kunság Fenster Kft. KUNSÁG LUX homlokzati nyílászáró-család;
- Internorm Ablak Kft. INTERNORM DIMENSION PVC nyílászáró rendszer;

- Schindler Tetőablakgyártó Kft. SCHINDLER műanyag billenő tetőtéri ablak;
- Crawford Hafa Kft. CRAWFORD 242/542 ipari szekcionált kapu;
- Schiedel Kéménygyár Kft. SCHIEDEL AVANT-MULTI levegő-füstgáz kéményrendszer;
- Rigips Hungária Kft. Gyptone rendszer;
- Baltavári Kft. B-REKORD redőnysekrényes áthidaló zsaluzat és beleépíthető redőny-szűnyogháló.

A Hungarotherm 2003 Nagydíj nyertesei:

- Viessmann Fűtéstechnika Kft. Vitocrossal 300 kondenzációs gázkazán + Proflame Matrix égő;
- Marketbau-Remeha Kft. Remeha Gas 210/6 ECO kondenzációs gázkazán;
- Vaillant Hungaria Kft. Vaillant VUI 280-7 XE VUI 282-7 E AquaPLUS lakásfűtő kombikészülék;
- Stiebel Eltron Kft. WPF 13 víz/víz talaj/víz hőszivattyú;
- IMI International Kft. Tour and Anderson STAP nyomáskülönbőség-szabályozó szelepek;
- Geberit Kft. Geberit Pluvia csapadékvíz-elvezető rendszer;
- Wilo Magyarország Kft. Wilo-Stratos nagy hatásfokú szivattyú;
- Thermotrade Kft. HOVAL Roofvent LHW típusú decentralizált csarnokfűtő, hűtő- és szellőztetőrendszer.

Hungarotherm Legjobb Magyar Termékdíj:

- Termomax Kft. Termomax GIMAX 18-, 24- 24K öntöttvas tagos, zárt égésterű, atmoszférikus fali gázkazánok.

Bálint Pál