

UTJECAJ ZrO₂ NA PROCES SINTERIRANJA MAGNEZIJEVA OKSIDA

Oroz, Viktoria

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:465343>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-12**

Repository / Repozitorij:

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



UNIVERSITY OF SPLIT



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

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

UTJECAJ ZrO_2 NA PROCES SINTERIRANJA MAGNEZIJEVA OKSIDA

ZAVRŠNI RAD

VIKTORIA OROZ

Matični broj: 1314

Split, listopad 2023.

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

THE EFFECT OF ZrO_2 ON MAGNESIUM OXIDE SINTERING

BACHELOR THESIS

VIKTORIA OROZ

Parent number: 1314

Split, October 2023.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijско-tehnološki fakultet u Splitu
Studij: Prijediplomski studij kemijske tehnologije

Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijско inženjerstvo
Tema rada je prihvaćena na 25. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijско tehnološkog fakulteta održanoj dana 25. ožujka 2022.

Mentor: Izv. prof. dr. sc. Miroslav Labor
Pomoć pri izradi:

UTJECAJ ZrO_2 NA SINTERIRANJE MAGNEZIJEVA OKSIDA

Viktoria Oroz, 1314

Sažetak:

Zahvaljujući visokom stupnju vatrostalnosti (temperatura taljenja ~ 2800 °C), magnezijev oksid ima značajnu ulogu u proizvodnji vatrostalnih materijala. Vatrostalni materijali na bazi magnezijeva oksida kemijски su inertni na djelovanje mnogih kiselina, kiselih plinova, baznih troski i neutralnih soli, a s ugljikom reagiraju tek iznad 1800 °C. Magnezijev oksid može se dobiti iz različitih sirovina koje se nalaze na kopnu, na primjer magnezita, dolomita i dr. Zbog smanjenja rezervi na kopnu, danas se magnezijev oksid sve više dobiva iz morske vode ili iz gorke morske vode (eng. *seawater bittern*) zaostale nakon izdvajanja natrijeva klorida. Ispitivanja provedena pri procesu sinteriranja pokazuju da dodatak malih količina drugih materijala pozitivno utječe na svojstva sinteriranog proizvoda. Na temelju dostupne literature, u ovom radu, prikazan je utjecaj dodatka cirkonijeva dioksida na svojstva konačnog proizvoda.

Ključne riječi: sinteriranje, magnezijev oksid, dodatak ZrO_2

Rad sadrži: 34 stranice, 17 slika, 3 tablice, 20 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

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

Datum obrane:

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijско-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35, u javnoj internetskoj bazi Sveučilišne knjižnice u Splitu te u javnoj internetskoj bazi završnih radova Nacionalne i sveučilišne knjižnice

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 ZrO₂ ON MAGNESIUM OXIDE SINTERING

Viktorija Oroz, 1314

Abstract

Given its high degree of heat resistance (melting point of ~2800 °C), magnesium oxide has a substantial role in the development of heat-resistant materials. Magnesium oxide-based heat-resistant materials are chemically inert when exposed to most acids, acid gases, basic slags, and pH neutral salts. However, they react with carbon at a temperature above 1800 °C. Magnesium oxide can be obtained from different land-based raw materials such as magnesite or dolomite. Recently, given the depletion of land-based resources, the harvesting of magnesium oxide from seawater or seawater bittern, left over after the extraction of sodium chloride, is becoming a more prominent method. The latest findings show that the addition of other materials positively affects the properties of the sintered product. Based on the available literature, this paper presents the effects that adding zirconium dioxide has on the properties of sintered magnesium oxide.

Keywords: sintering, magnesium oxide, ZrO₂ addition

Thesis contains: 34 pages, 17 figures, 3 tables, 20 references

Original in: Croatian

Defence committee:

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

Defence date:

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology in Split, Ruđera Boškovića 35, in the public library database of the University of Split Library and in the digital academic archives and repositories of the National and University Library.

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

ZAHVALA

*Veliko hvala mentoru izv. prof. dr. sc. Miroslavu Laboru i prof. dr. sc. Vanji Martinac na ukazanom povjerenju i pruženoj mogućnosti izrade završnog rada.
Ponajviše se zahvaljujem svojoj obitelji na velikoj podršci i riječima ohrabrenja kroz godine obrazovanja.*

Viktorija Oroz

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

Pregledom dostupne literature proučiti utjecaj cirkonijeva dioksida na proces sinteriranja magnezijeva oksida.

SAŽETAK

Zahvaljujući visokom stupnju vatrostalnosti (temperatura taljenja ~ 2800 °C), magnezijev oksid ima značajnu ulogu u proizvodnji vatrostalnih materijala. Vatrostalni materijali na bazi magnezijeva oksida kemijski su inertni na djelovanje mnogih kiselina, kiselih plinova, baznih troski i neutralnih soli, a s ugljikom reagiraju tek iznad 1800 °C. Magnezijev oksid može se dobiti iz različitih sirovina koje se nalaze na kopnu, na primjer magnezita, dolomita i dr. Zbog smanjenja rezervi na kopnu, danas se magnezijev oksid sve više dobiva iz morske vode ili iz gorke morske vode (eng. *seawater bittern*) zaostale nakon izdvajanja natrijeva klorida. Ispitivanja provedena pri procesu sinteriranja pokazuju da dodatak malih količina drugih materijala pozitivno utječe na svojstva sinteriranog proizvoda. Na temelju dostupne literature, u ovom radu, prikazan je utjecaj dodatka cirkonijeva dioksida na svojstva konačnog proizvoda.

Ključne riječi: sinteriranje, magnezijev oksid, dodatak ZrO_2

SUMMARY

Given its high degree of heat resistance (melting point of ~2800 °C), magnesium oxide has a substantial role in the development of heat-resistant materials. Magnesium oxide-based heat-resistant materials are chemically inert when exposed to most acids, acid gasses, basic slags, and pH neutral salts. However, they react with carbon at a temperature above 1800 °C. Magnesium oxide can be obtained from different land-based raw materials such as magnesite or dolomite. Recently, given the depletion of land-based resources, the harvesting of magnesium oxide from seawater or seawater bittern, left over after the extraction of sodium chloride, is becoming a more prominent method. The latest findings show that the addition of other materials positively affects the properties of the sintered product. Based on the available literature, this paper presents the effects that adding zirconium dioxide has on the properties of sintered magnesium oxide.

Keywords: sintering, magnesium oxide, ZrO₂ addition

SADRŽAJ

UVOD	1
1. OPĆI DIO	2
1.1. MAGNEZIJ	3
1.1.1. Svojstva magnezija	3
1.1.2. Rasprostranjenost magnezija	4
1.2. MAGNEZIJEV OKSID	5
1.2.1. Dobivanje magnezijeva oksida	5
2. SINTERIRANJE	8
2.1. UTJECAJ ADITIVA NA SINTERIRANJE	13
2.1.1. Cirkonijev dioksid	15
2.1.2. Djelovanje cirkonijeva dioksida pri sinteriranju magnezijeva oksida	19
3. RASPRAVA	26
4. ZAKLJUČAK	29
5. LITERATURA	31

UVOD

Magnezijev oksid se najviše upotrebljava kao vatrostalni, visoko temperaturni i izolacijski materijal. Koristi se u industriji čelika, kao materijal za cementne peći, kao obloga za kablove koji provode struju i kočnice u automobilima, kao vezivo u cementnoj industriji i dr. U lužnatom mediju vrlo je stabilan te ima visoki stupanj omekšavanja (2800 °C) što karakterizira njegovu vatrostalnost. Osim mnogobrojnih prednosti ovog spoja postoje svojstva koja mu onemogućuju primjenu u određenim industrijama. Ovaj spoj ima nisku toleranciju na toplinski udar, otpornost na koroziju i infiltraciju.

Sinteriranjem prelazi u mineral periklas, tj. vatrostalni materijal povećane gustoće i čvrstoće. Pri postupku sinteriranja, pod utjecajem visoke temperature, dolazi do stvaranja ugušćenih materijala i spojeva kontrolirane mikrostrukture. Sinteriranje je proces zgušnjavanja poroznog tijela (ispreska) na visokim temperaturama što rezultira skupljanjem ispreska, povećanjem gustoće i mehaničke čvrstoće te opadanjem poroznosti ispreska. Svojstva vatrostalnih materijala ovise o raspodijeli i obliku zrna i pora, prirodi matrice, zrnatosti. Dodatkom aditiva u procesu sinteriranja značajno se poboljšavaju svojstva dobivenog proizvoda. Vrlo mala količina aditiva ima velik učinak na rast zrna, promjene u mikrostrukтури tijekom sinteriranja, zgušnjavanje i smanjenje poroznosti sinteriranog materijala. Pretvorbom cirkonijeva oksida u kubni oblik poboljšava se zgušnjavanje dok njegovim dodatkom u suvišku ostatak cirkonijeva dioksida reagira s magnezijevom oksidom formirajući $Mg_{0,13}Zr_{0,87}O_{1,87}$ pri čemu se aktivira kristalna rešetka i pospješuje difuzija iona za vrijeme sinteriranja. Cirkonijev dioksid kao aditiv omogućuje sinteriranje pri nižim temperaturama. Smanjenjem temperature potrebne za sinteriranje smanjuju se i troškovi procesa.

1. OPÍDIO

1.1. MAGNEZIJ

Prvo otkriće postojanja magnezija datira iz 1808. godine kada je Humphry Davy (Engleska) dobio amalgam magnezija (spoj žive i magnezija) uz pomoć Voltinog članka. Naziv magnezij dolazi od Magnezije, četvrti Tesalije (Grčka) gdje je prvi put pronađen mineral Magnesia Alba (magnezit). Magnezij je postao pravim tehničkim metalom tek nakon razvoja elektrolitičkog postupka s kojim su se dobile znatne količine metalnog magnezija. M. Faraday je 1830. godine prvi dobio elementarni magnezij postupkom elektrolize.^{1,2}

1.1.1. Svojstva magnezija

Magnezij^{1,2} je srebrno-bijeli, sjajni zemnoalkalijski metal, atomskog broja 12, relativne atomske težine 24,305, drugi u IIa grupi periodnog sustava elemenata. Njegova elektronska konfiguracija je $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$. Atomi magnezija su međusobno povezani slabom metalnom vezom zbog čega je magnezij mekan. Može se lako kovati, izvlačiti u žice i lijevati. Prirodni magnezij sastoji se od tri stabilna izotopa: ^{24}Mg , ^{25}Mg i ^{26}Mg . Osnovna fizikalna svojstva kao što su talište, vrelište, gustoća prikazani su u tablici 1.

Tablica 1. Osnovna fizikalna svojstva magnezija^{1,2}

Simbol elementa	Redni broj	Atomska težina	Gustoća, g/cm ³	Talište, °C	Vrelište, °C	Električna otpornost pri 20 °C, Ω cm
Mg	12	24,305	1,74	650	1100	$4,5 \cdot 10^{-6}$

Površina magnezija na zraku oksidira pri čemu se stvara tamni, pasivizirani sloj. Stvaranje pasiviziranog sloja zaustavlja proces korozije magnezija i omogućuju njegovo čuvanje u doticaju s kisikom jer nastali sloj je teško skinuti (postojan je pri zagrijavanju od 350 °C). U tablici 2 dani su podatci² za koeficijent elektronegativnosti i redoks-potencijal magnezija.

Tablica 2. Koeficijent elektronegativnosti i redoks potencijal magnezija²

Koeficijent elektronegativnosti	Redoks potencijal, V
1,2	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg(s)}$ $E^0 = -2,36 \text{ V}$

Magnezij oksidira u reakcijama zbog negativne vrijednosti redoks potencijala. S većinom nemetala stvara ionske spojeve zbog male elektronegativnosti. Stupanj oksidacije magnezija u spojevima je +2. Reakcija s vodom pri povišenim temperaturama odvija se egzotermno uz oslobađanje vodika, dok se reakcija s hladnom vodom odvija vrlo sporo. Korišten kao katalizator, magnezij potiče organske reakcije kondenzacije, redukcije i dehalogenizacije. Snažno je redukcijsko sredstvo koje reducira veliki broj metalnih oksida.

Magnezij je vrlo zapaljiv metal. Lakoća zapaljenja raste s njegovom površinom koju zauzima. U obliku praha će se najbrže zapaliti. Na zraku gori uz prisustvo blještavog bijelog svjetla od usijanog oksida. Jednom zapaljen vrlo ga je teško ugasiti te nastavlja sagorijevati i nakon što nestane kisika. Može gorjeti u atmosferi dušika (pri čemu stvara magnezijev nitrid), u atmosferi ugljičnog dioksida (stvarajući magnezijev oksid i ugljik) te u vodi (stvarajući magnezijev oksid i vodik). Najbolji način naglog hlađenja je pokrivanjem suhim pijeskom kako bi se požar „ugušio“.

1.1.2. Rasprostranjenost magnezija

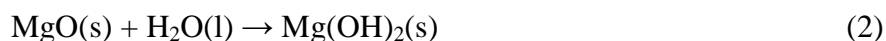
Prema zastupljenosti u Zemljinoj kori magnezij čini oko 2,5% što ga svrstava na 8. mjesto po zastupljenosti elemenata i na 3. mjesto po zastupljenosti kao strukturni metal (odmah nakon aluminijske i željezne), a treći je najzastupljeniji element otopljen u morskoj vodi (nakon klora i natrija). Zbog navedenih svojstava i velike reaktivnosti u prirodi ga nema u elementarnom stanju. Nalazi se u mineralima magnezita, dolomita, serpentina, brucita, olivina i karnalita. Prisutan je i u biljkama kao sastavni dio klorofila, i životinjama (u kostima, krvi, mlijeku). Morska voda sadrži oko 0,13% masenog udjela magnezija (1300 ppm), uglavnom u obliku otopljenog klorida i sulfata, koji joj daje karakterističan gorak okus.

1.2. MAGNEZIJEV OKSID

Magnezijev oksid je anorganski spoj koji ima kemijsku formulu MgO. Molarna masa ovog spoja je 40,304 g/mol. To je bijeli prah koji je higroskopan. To znači da može apsorbirati vodu iz zraka kad je izložen atmosferi. Nema mirisa te nije toksičan. Kristalna struktura MgO je kubična, tj. MgO čini rešetka iona Mg^{2+} i O^{2-} povezanih ionskom vezom. Zasićena otopina magnezijevog oksida ima pH vrijednost 10,3. Pri 20 °C gustoća je 3,58 g/cm³, točka vrenja 3600 °C, a talište 2852 °C. Sinteriranjem pri visokim temperaturama (> 1750 °C) magnezijev oksid prelazi u mineral periklas i druge minerale koji ovise o njegovoj čistoći te se koristi kao bazni vatrostalni materijal. Fino zrnati magnezijev oksid je kemijski vrlo aktivan. Kada je izložen ugljičnom dioksidu u zraku, prelazi u magnezijev karbonat prema reakciji:



Kada se u ovaj spoj doda vodi, nastaje magnezijev hidroksid.



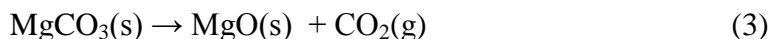
Ali kada se magnezijev hidroksid zagrije, ponovno prelazi u magnezijev oksid.

Većina metoda dobivanja magnezijeva oksida vrši se preko magnezijeva hidroksida postupkom kalcinacije. Kalcinacija³ (prema kalcij) je zagrijavanje (žarenje) tvari na visoku temperaturu, ali nižu od tališta, pri čemu se iz tvari istjeruje CO₂, voda ili oboje, ili se iz kristaliziranih soli istjeruje kristalna voda.

1.2.1. Dobivanje magnezijeva oksida

Magnezijev oksid za industrijsku primjenu uglavnom se dobiva iz dva izvora:

- Rudarenjem mineralnih resursa na kopnu, prvenstveno rude magnezita, MgCO₃, reakcijom žarenja pri povišenim temperaturama (do 1000 °C), prema reakciji



- Izdvajanjem magnezijevih iona prisutnih u morskoj/oceanskoj vodi.

Minerali koji se također mogu primijeniti za dobivanje magnezijeva oksida su:

- dolomit, CaCO₃·MgCO₃,
- brucit, Mg(OH)₂,
- hidromagnezit, Mg₅(CO₃)₄(OH)₂·4H₂O i
- olivin, (Fe,Mg)₂SiO₄.

Proizvodnja magnezijeva oksida iz mineralnih izvora⁴ sastoji se od nekoliko faza:

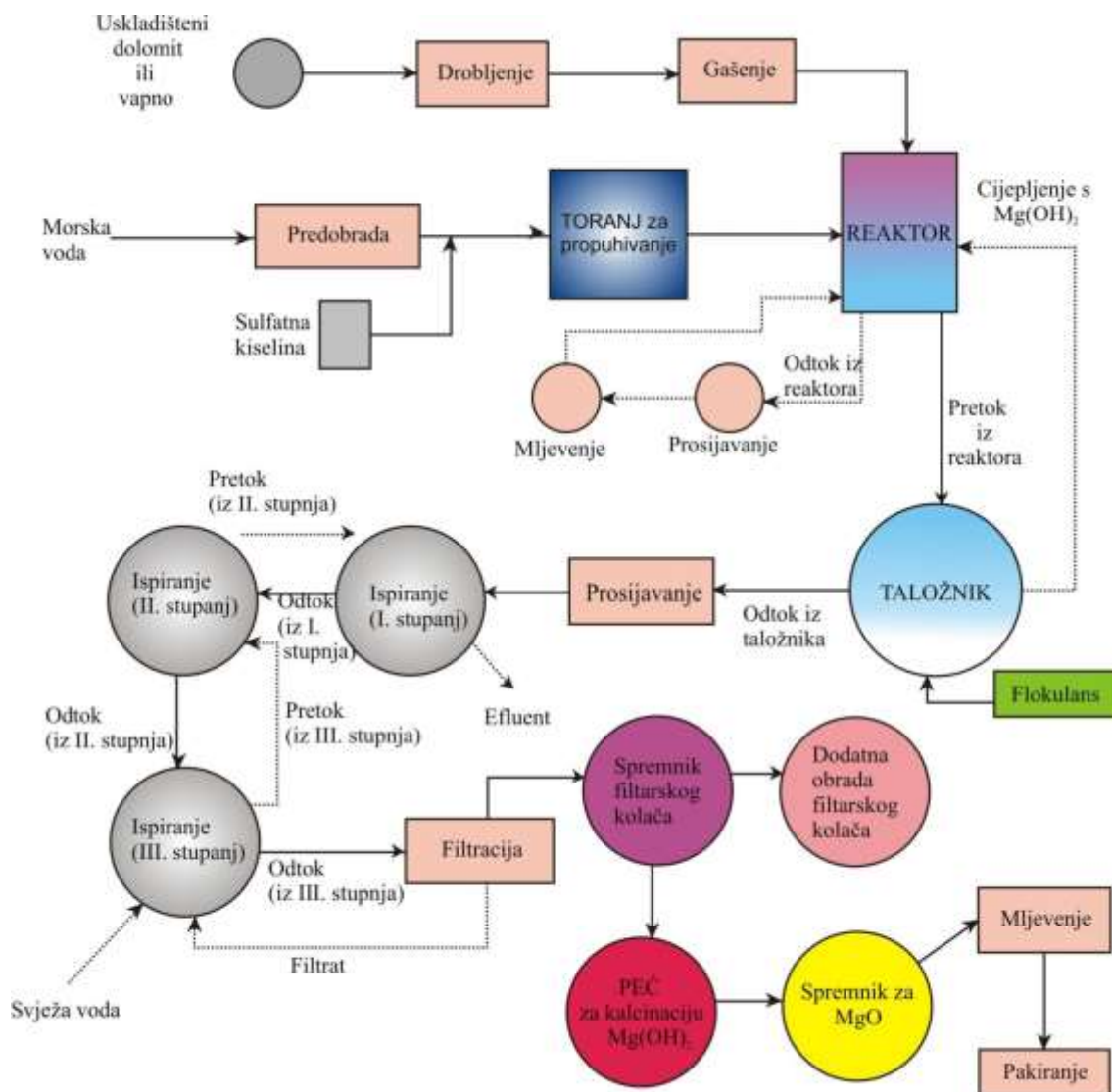
ekstrakcija, fizička obrada i kemijska obrada. Fizikalnom obradom vrši se koncentriranje, pročišćavanje i definiranje konačnih karakteristika MgO. Ove karakteristike se dobivaju grubim mljevenjem, prosijavanjem, kalcinacijom, flotacijom, magnetskom separacijom elemenata, pročišćavanjem, dodatnim mljevenjem i konačnim prosijavanjem. Koncentriranje i pročišćavanje provodi se nakon kalcinacije zbog velike promjene volumena materijala. Najveći utjecaj na promjenu volumena ima gubitak ugljikova dioksida.⁴

Magnezijev oksid koji se komercijalno koristi može se dobiti na tri načina pri čemu se razlikuju tri vrste magnezijeva oksida:

1. kalcinirani ili kaustični magnezijev oksid,
2. sinterirani ili mrtvo pečeni magnezijev oksid te
3. topljeni ili teško pečeni magnezijev oksid.

Kalcinirani magnezijev oksid dobiva se pri temperaturi približno 900 °C, reaktivan je te mu čestice imaju veliku površinu ($> 25 \text{ m}^2/\text{g}$). Sinterirani magnezijev oksid nastaje pri temperaturama iznad 1200 °C, površina čestica mu je manja od kalciniranog ($< 20 \text{ m}^2/\text{g}$) i kemijski je manje reaktivan. Topljeni magnezijev oksid nastaje pri temperaturi oko 2800 °C i manje je reaktivan od mrtvo pečenog MgO. Sinterirani ili mrtvo pečeni magnezijev oksid je najviše korišten oblik magnezijeva oksida. Oko 85% magnezijeva oksida u svijetu proizvodi se kao sinterirani ili pak topljeni, a samo 15% kao kalcinirani magnezijev oksid.⁵

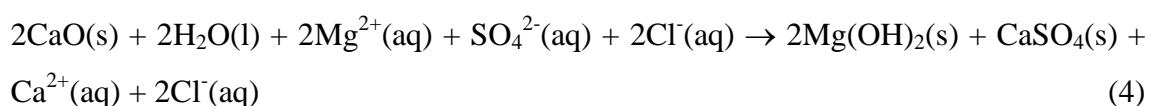
Morska/oceanska voda predstavlja neiscrpan depozit magnezija i posljednjih desetljeća prošlog stoljeća postaje i glavni izvor za dobivanje magnezijeva oksida.⁵ Tehnološki proces dobivanja prikazan je na slici 1.



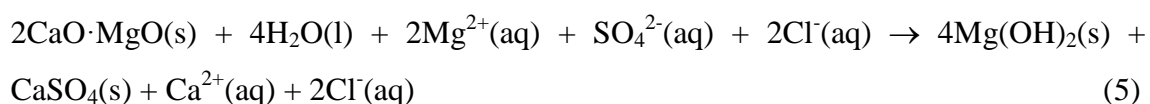
Slika 1. Tehnološki proces dobivanja magnezijeva oksida iz morske vode⁵

Pri tehnološkom procesu dobivanja iz morske vode dolazi do reakcije topljivih magnezijevih soli (klorida i sulfata) koji su prisutni u morskoj vodi s taložnim sredstvom (vapnom iz vapnenca ili dolomitnim vapnom) pri čemu nastaje teško topljivi talog magnezijeva hidroksida.⁵

Dodatkom vapna iz vapnenca odvija se sljedeća reakcija⁵:



Dodatkom dolomitnog vapna odvija se sljedeća reakcija⁵:



Uočava se da je dodatkom dolomitnog vapna kao taložnog sredstva količina dobivenog magnezijeva hidroksida po jedinici volumena morske vode dvostruko veća (magnezijev oksid iz dolomitnog vapna se hidratizira i istaloži zajedno s magnezijevim hidroksidom iz morske vode).

2. SINTERIRANJE

Sinteriranje⁵⁻¹¹ je postupak spontanog zgušnjavanja poroznog tijela pri visokim temperaturama pri čemu se istovremeno smanjuju poroznost i volumen ispreska (kompaktnog praha) što rezultira smanjenjem dimenzija, tj. skupljanjem ispreska. Time se povećava gustoća, čvrstoća i tvrdoća sinteriranog materijala. Ovaj postupak provodi se u visokotemperaturnim električnim ili plinskim pećima u kojima se može regulirati temperatura. Temperatura sinteriranja je otprilike $2/3$ temperature tališta glavnog sastojka. Kako bi proces sinteriranja bio što uspješniji polazna sirovina mora biti pogodna. Na svojstva sirovine utječu oblik i veličina čestica, kemijski sastav, mogućnost miješanja, raspodjela veličine čestice, aglomeracija, primjese i nestehiometrija. Prahovi koji se koriste za sinteriranje nastaju fizikalno-kemijskim, fizikalnim i elektrokemijskim postupkom.

Navedeni postupci utječu na oblik i veličinu čestice⁶, a njihov izgled je prikazan na slici 2.



Slika 2. Oblici čestica praha i metode njihova dobivanja⁶

Praškasti materijali nisu idealni za provođenje sinteriranja te se radi toga podvrgavaju kompaktiranju. Kompaktiranje polaznog praha se može provesti na nekoliko načina:

- prešanjem,
- valjanjem ili
- istiskivanjem.

Sinteriranje se provodi na prešanim materijalima. Prešani materijali su bolji za sinteriranje radi veće površinske energije što ubrzava proces sinteriranja.

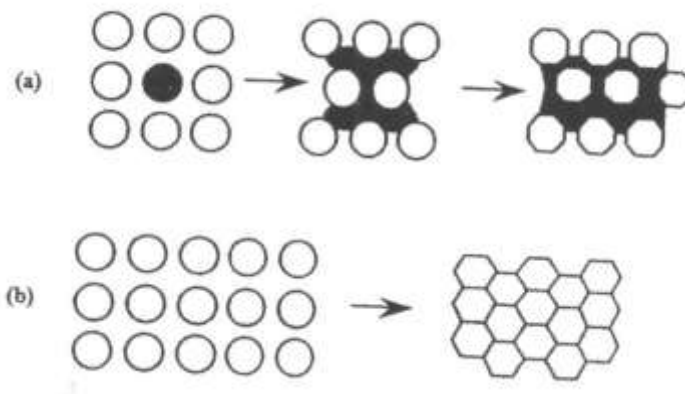
Glavne procesne varijable pri samom sinteriranju koje utječu na svojstva proizvoda su:

- temperatura,
- vrijeme trajanja procesa,
- tlak,
- brzina zagrijavanja,
- sastav atmosfere u peći te
- hlađenje materijala.

Općenito se može reći da veća temperatura sinteriranja i što manje čestice praha, uzrokuju brže povezivanje čestica u kompaktnu cjelinu. Što je veća gustoća kompaktne cjeline, veća je dodirna površina između susjednih čestica te brzina vezivanja također raste.

U odnosu na prisutne faze (slika 3a i b) sinteriranje se može podijeliti na:

- sinteriranje u prisustvu kapljevite faze ili mokro sinteriranje (engl. *liquid phase sintering*),
- sinteriranje u čvrstom stanju ili suho sinteriranje (engl. *solid state sintering*).



Slika 3. Shematski prikaz (a) mokrog i (b) suhog sinteriranja⁷

S obzirom na broj faza u sustavu⁷⁻⁹ sinteriranje se dijeli na:

- sinteriranje jednofaznih (homogeni prahovi) i
- sinteriranje višefaznih sustava (heterogeni prahovi).

Pri sinteriranju disperzni sustav (slobodno nasuti prah ili ispresak) koji posjeduje veliku slobodnu energiju prelazi u termodinamički stabilnije stanje. Pokretačka sila koja se pri tome javlja je razlika slobodnih energija početnog i konačnog stanja.

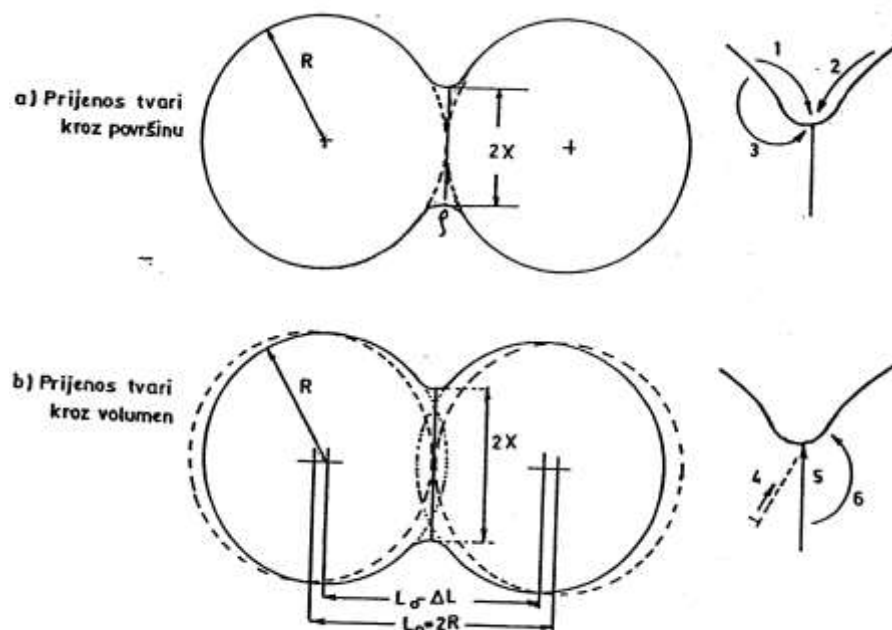
Kod jednofaznih sustava, promjena termodinamičkog stanja izazvana je:

- smanjenjem koncentracije defekata kristalne strukture te
- smanjenjem vanjskih površina (površine vanjskih otvorenih pora te površine kontakata između čestica praha) i unutrašnjih površina (stjenke zatvorenih pora, granice zrna).

Kod višefaznih sustava s međusobnom topljivošću komponenata značajnu ulogu ima smanjenje termodinamičkog potencijala pri kojem sustav dolazi to bliže ravnotežnom stanju. Prema osnovnoj pokretačkoj sili koja djeluje pri sinteriranju razlikuje se:

- kemijsko sinteriranje, pokretačka sila je kemijski potencijal
- sinteriranje uz primjenu tlaka, mehaničko sinteriranje
- sinteriranje pri povišenoj temperaturi, toplinsko sinteriranje
- sinteriranje uz istovremenu primjenu tlaka i temperature, prešanje na toplo.

Pri svim ovim promjenama dolazi do kretanja materijala koji se odvijaju različitim mehanizmima prijenosa¹⁰ (slika 4).



Slika 4. Mehanizmi prijenosa mase pri sinteriranju¹⁰

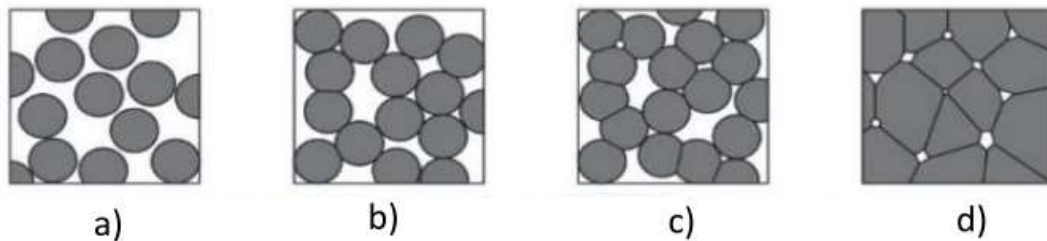
Mehanizmi prijenosa mase, prikazani na slici 4, pri sinteriranju su⁸⁻¹⁰:

- isparavanje i kondenzacija (1) – prijenos mase se vrši kroz plinsku fazu putem isparavanja tvari s površine čestice i kondenzacije na mjestima kontakta,
- difuzija po površini (2) i duž granice zrna (5) – prijenos mase uzrokovan je postojanjem gradijenta koncentracije atomskih šupljina u funkciji zakrivljenosti površine čestice i pojave napreznja u strukturi materijala,
- volumna difuzija (3) i (6) – prijenos tvari vrši se kroz volumen, tj. smjer kretanja je od granice zrna prema području „vrata“,
- plastično-viskozni tok (4) – prijenos tvari se ostvaruje kretanjem grupa atoma, puzanjem, plastičnim deformacijama pod utjecajem sila smicanja.

Sinteriranje u čvrstoj fazi (suho sinteriranje) može se podijeliti u tri faze:

- početna faza u kojoj se stvaraju kontakti i grupiraju čestice,
- intermedijarne faze u kojoj se odvija zgrušavanje te
- završne faze gdje se pore zatvaraju i zrno raste.

Faze suhog sinteriranja¹⁰ prikazane su na slici 5.



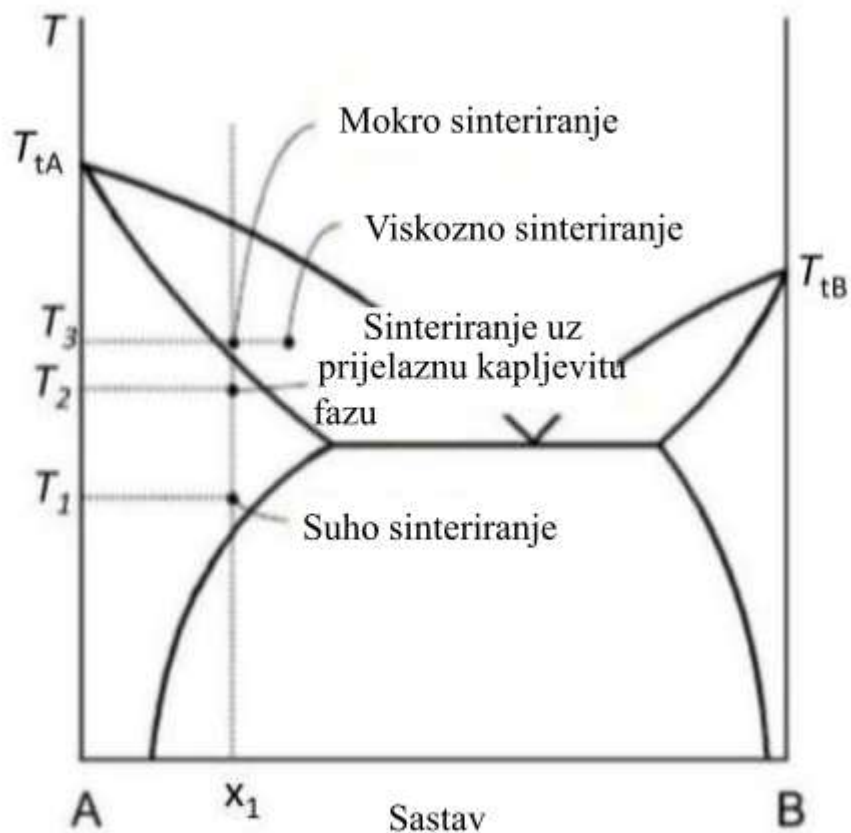
Slika 5. Prikaz strukturnih promjena tijekom odgovarajućih faza procesa sinteriranja¹⁰

a) polazni prah, b) početna faza, c) intermedijarna faza, d) konačna faza

Na slici 5a) prikazano je polazno stanje pri kojem dolazi do početnog kontakta između susjednih čestica uz očuvanje oblika zrna.

U početnoj fazi (slika 5b) dolazi do stvaranja „vrata“ na mjestu kontakta. U ovoj fazi dolazi do stvaranja kontakata i srastanja čestica te skupljanja odnosno zgušnjavanja materijala, ali bez nastajanja zatvorenih pora. Površinska difuzija je glavni mehanizam prijenosa mase u ovoj fazi. U intermedijarnoj fazi (slika 5c) zrna rastu i dolazi do zgušnjavanja. Odvijanjem ove faze pore se smanjuju i nestaju otvorene pore. Mehanizmi prijenosa tvari su volumna difuzija i difuzija kroz granicu zrna. U konačnoj (završnoj) fazi (slika 5d) dolazi do nestanka zatvorenih pora i rasta zrna. Pore koje su zaostale na granici zrna su izduženog oblika, a unutar zrna su kružnog oblika.

Dijagram sinteriranja⁶ prikazan je na slici 6.



Slika 6. Dijagram sinteriranja u čvrstom i kapljevitom stanju⁶

Ovisno o sastavu (X_1) i temperaturi (T), doći će ili neće doći do nastajanja kapljevite faze pri sinteriranju ispreska A-B. Pri nižim temperaturama (T_1) i sastavu X_1 odvijat će se sinteriranje u čvrstoj fazi, a pri višim temperaturama (T_3) sinteriranje se odvija u prisustvu kapljevite faze za isti sastav praha. Sinteriranje uz viskozni tok karakterizira veliki volumen praha dovoljan da dođe do njegova tečenja, ali bez promjene oblika čestica. Sinteriranje uz prijelaznu kapljevitu fazu događa se kad je temperatura pri kojoj se odvija sinteriranje (T_2) iznad eutektičke temperature, a ispod solidus linije. Tada se reakcijom prahova A i B tijekom zagrijavanja pojavljuje kapljevita faza koja daljnjim zagrijavanjem nestane. Pri ovom sinteriranju dolazi do kombinacije sinteriranja u čvrstom i kapljevitom stanju.

Ukoliko se u polazni materijal koji se sinterira dodaju odgovarajući dodatci (aditivi) može doći do stvaranja kapljevite faze između zrna tijekom sinteriranja. Količina

nastale kapljevite faze nije dovoljna da popuni pore, ali omogućuje lakši prijenos mase u pore i time doprinosi procesu zgušnjavanja.

Osim dobre raspodjele veličina čestica važno je kontrolirati temperaturu, tlak i kemijski sastav. Povišenjem temperature brzina sinteriranja raste. Nastaju materijali veće gustoće. Temperatura povećava koeficijent difuzije pri prijenosu mase i udio kapljevite faze. Promjena temperature utječe na izgled dobivenog materijala.

Povišenjem tlaka iznad 200 MPa dolazi do smanjenja pora pri čemu nastaje materijal veće gustoće i ujednačenosti strukture.⁶

2.1. UTJECAJ ADITIVA NA SINTERIRANJE

Aditivi^{5,11} su spojevi koji se dodaju osnovnom materijalu pri sinteriranju kako bi aktivirali kemijski proces sinteriranja u cilju:

- postizanje veće brzine sinteriranja,
- smanjenja potrebne temperature sinteriranja,
- povećanja zgušnjavanja te
- smanjenja poroznosti.

Dodavanjem aditiva postiže se smanjenje energije aktivacije pri procesu difuzije koja se najsporije provodi. Aditivi se dodaju u malim količinama te njihova raspodjela mora biti dobra kako bi proces sinteriranja bio uspješniji. Kako bi se aditivi primjenjivali u sinteriranju moraju ispunjavati određene uvjete:

- topljivost u osnovnom materijalu,
- odijeljenost na granici faza za vrijeme sinteriranja,
- stvaranje faza niskog tališta,
- veća difuzija od primarnog materijala.

S obzirom na to kako aditivi utječu na sinteriranje¹¹ postoji pet podjela:

1. Stvaranje kapljevite faze reakcijom glavne faze i aditiva (NaCl i LiF).
2. Sprječavanje pomicanje granica zrna prilikom nastajanja nove faze na granici zrna.
3. Utjecaj na difuznost među granicama zrna poboljšanjem nedostataka na granici.
4. Sprječavanje rasta zrna blokiranjem mjesta rasta (Cr_2O_3 , Fe_2O_3).
5. Sprječavanje rasta zrna stvaranjem inkluzije na površini zrna.

Često korišteni aditivi su: halidi (LiCl, LiF, KCl i NaCl), aktivni ugljen i oksidi (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Li_2O , TiO_2 , ZrO_2 i V_2O_5).

U tablici 3. prikazan je utjecaj različitih metalnih oksida na zgušnjavanje MgO kod procesu sinteriranja pri različitim temperaturama.⁵

Tablica 3. Utjecaj različitih aditiva na zgušnjavanje MgO⁵

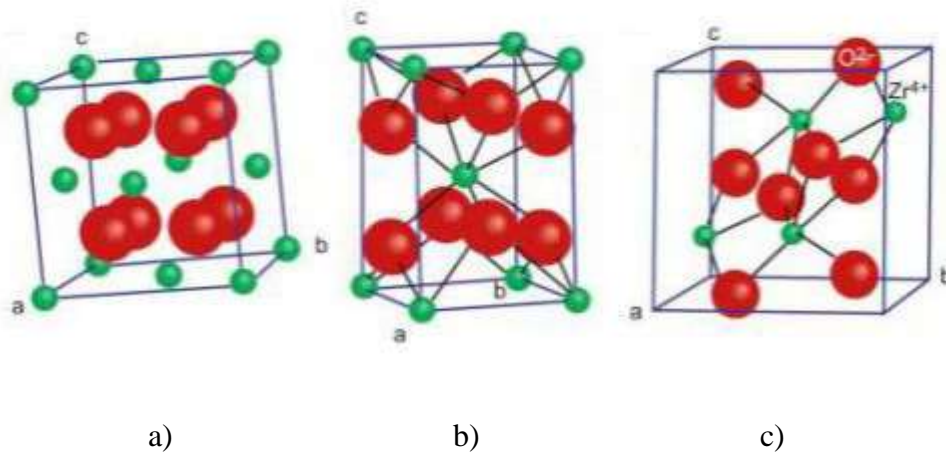
Aditiv	Valencija	Ionski radijus / nm	Temperatura sinteriranja / °C				
			1225 – 1720	1700 – 1800	1300 – 1500	1500 – 1600	1300
MgO	+2	0,066					
Li ₂ O	+1	0,068	+	+/-			+
Na ₂ O	+1	0,097	-				
CaO	+2	0,099	-	-	+		
BaO	+2	0,0134	-				
ZnO	+2	0,074		-		+	
FeO	+2	0,074	+	+			+
B ₂ O ₃	+3	0,023					+
Al ₂ O ₃	+3	0,051	+/-	-	+		+
Fe ₂ O ₃	+3	0,064	+	+	+		+
Cr ₂ O ₃	+3	0,063	+/-	-			+
SiO ₂	+4	0,042	+/-	+/-	+		+/-
MnO ₂	+4	0,060	+	+			
TiO ₂	+4	0,068	+	+	+		+

+ pozitivan utjecaj na zgušnjavanje, - negativan utjecaj na zgušnjavanje, +/- efekt ovisan o koncentraciji dodatka i/ili nečistoća

2.1.1. Cirkonijev dioksid

Cirkonijev dioksid,¹² ZrO_2 , je 1789. godine otkrio njemački kemičar M. H. Klaproth. Cirkonijev dioksid su prozirni, bezbojni kristali koji dolaze u tri kristalne modifikacije¹³ (slika 7):

- pri sobnoj temperaturi postoji samo monoklinska struktura koja je stabilna do temperature 1170 °C,
- tetragonska struktura stabilna je u temperaturnom intervalu (1170-2370) °C te
- iznad 2370 °C do temperature taljenja 2680 °C prelazi u kubičnu strukturu.



Slika 7. Izgled kristalnih modifikacija ZrO_2 , a) kubična, b) tetragonska i c) monoklinska kristalna rešetka¹³

U proizvodnji keramike na bazi cirkonijeva oksida dolazi do velike krтости odnosno pucanja materijala. Naime hlađenjem ispod temperature 1070 °C javljaju se promjene iz tetragonske u monoklinsku. Transformacijom ZrO_2 tijekom hlađenja dolazi do povećanja volumena što uzrokuje naprezanje odnosno nastanak pukotina u keramici od čistog ZrO_2 . Da bi se izvršila stabilizacija dodaju se različiti stabilizatori, tj. oksidi magnezija, kalcija, cerija i itrija.¹²

Dodavanjem stabilizirajućih oksida (CaO , MgO , CeO_2 , Y_2O_3) čistom cirkonijevu dioksidu dobiva se višefazni materijal poznat kao djelomično stabilizirani dioksid (engl. *Partly Stabilized Zirconia*, PSZ).^{12,14}

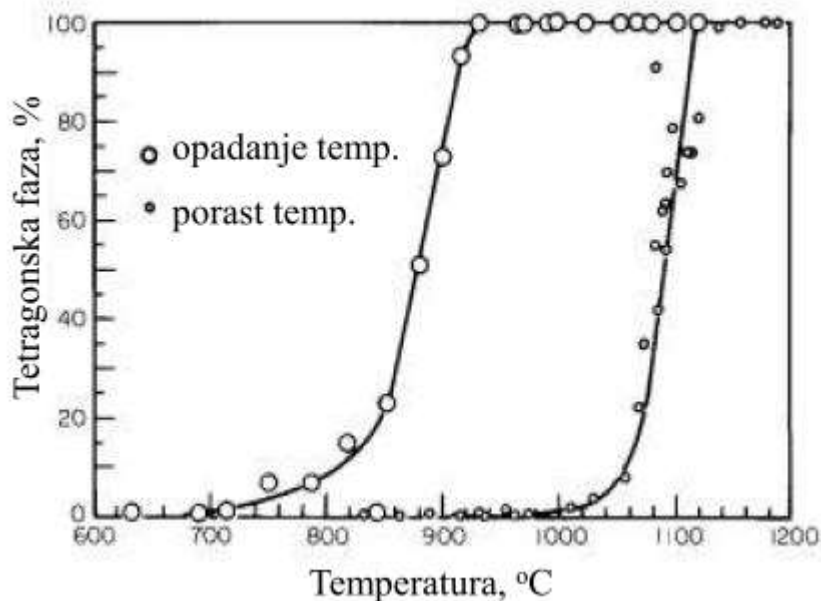
Dodatak ovih stabilizatora uzrokuje snižavanje temperature transformacije iz tetragonske u monoklinsku modifikaciju.

Veća količina stabilizatora, poput MgO, inducira kubnu kristalnu strukturu tijekom taljenja, koja nakon hlađenja više ne prelazi u monoklinsku fazu.¹²

Cirkonijev dioksid stabilan je u oksidirajućoj atmosferi, a pri sobnoj temperaturi je inertan prema bazama i kiselinama izuzev prema fluoridnoj kiselini. S ugljikom, dušikom i vodikom reagira tek iznad 2200 °C.¹²

Tetragonska kristalna struktura pokazuje elektronsku i ionsku vodljivost u širokom temperaturnom intervalu i parcijalnom tlaku kisika. Elektronska vodljivost n-tipa pri visokim temperaturama i niskim parcijalnim tlakovima kisika pripisuje se potpuno ioniziranim slobodnim mjestima kisika.^{15,16}

Proračunom je M. Hoch¹⁵ došao do vrijednosti -19,26 kJ/mol za procjenu energije interakcije praznina u rešetki kisika, pri čemu minus označava da praznine privlače jedna drugu. Ovakav oblik ZrO₂ ne može se zadržati pri naglom hlađenju no vrlo je postojan pri sobnim temperaturama. Pri prijelaznoj temperaturi između monoklinske i tetragonske strukture u velikim temperaturnim intervalima dolazi do koegzistencije obje strukture. Promjena struktura u ovisnosti o temperaturi prikazana je na slici 8.¹⁶



Slika 8. Transformacija monoklinske u tetragonsku strukturu ZrO₂¹⁶

Međusobna pretvorba struktura nije konkretno objašnjena. Naime, kad god se kristal monoklinskog ZrO₂ zagrije na temperaturu unutar prijelaznog područja, u monoklinskoj

matrici stvaraju se dijelovi tetragonske faze. Tijekom transformacije sustav se opisuje kao hibridni monokristal u kojem su dvije faze međusobno povezane. U ovom slučaju dolazi do iznimke u Gibbsovom pravilu faza jer se ono temelji na principu da faze u ravnoteži moraju biti različite i odvojene što ovdje nije slučaj. No, ako se uzme u obzir da su granice koherentne i da postoji promjena u volumenu između tih dviju faza Gibbsovo pravilo postaje primjenjivo.¹⁷

Ova pretvorba¹⁷ ima nekoliko značajki:

- odvija se bez difuzije u kojoj atomi zadržavaju svoje susjede u bilo kojoj fazi, a pomaci atoma su mali i događaju se uglavnom s atomima kisika,
- uključuje veliko smično naprezanje (8%) i promjenu volumena (3-5%),
- tetragonska faza se ne može zadržati pri sobnoj temperaturi čak ni uz brzo gašenje,
- transformacija je atermalna (tj. količina transformirane faze mijenja se mijenjanjem temperature, ali ne kao funkcija vremena o temperaturi) te
- prisutna je toplinska histereza, pri transformaciji monoklinske u tetragonsku fazu temperatura je oko 1170 °C, a pri obrnutoj transformaciji od 600 °C do 1000 °C.

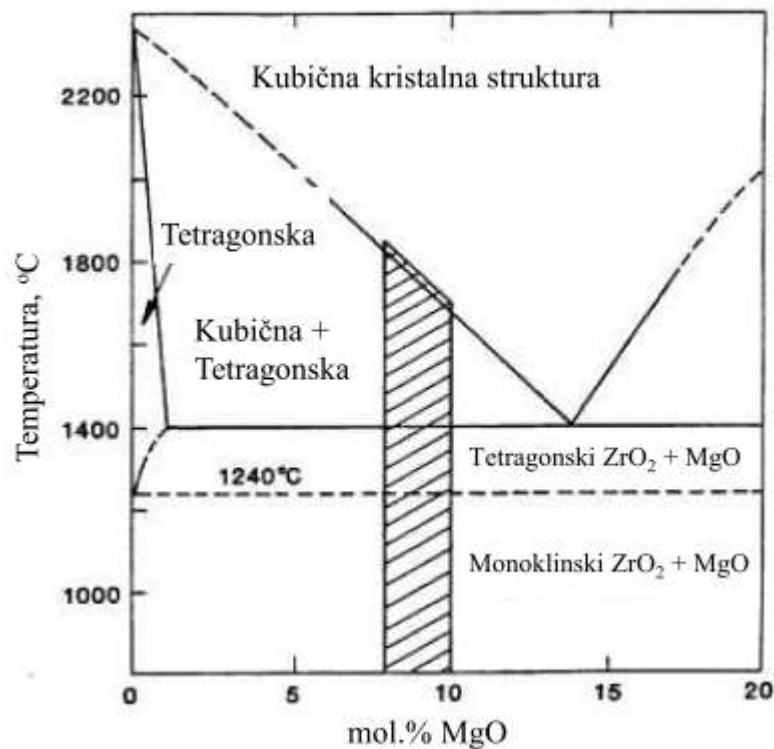
Kubična kristalna struktura također ne može biti postojana pri naglom hlađenju. Pri naglom hlađenju struktura postane nestabilna zbog gubitka kisika te dolazi do kontaminacije u pećima.

Korištenjem kubične kristalne strukture i dodatkom stabilizatora smanjuje se mogućnost transformacije u drugi oblik pri sobnoj temperaturi. Uvjeti koje stabilizirajući oksidi moraju ispunjavati su:¹⁴

- radijus kationa treba biti blizu radijusa cirkonija kako bi se smanjila distorzija rešetke koja može dovesti do smičnih naprezanja i spontane transformacije,
- kation treba imati stabilno stanje +2 ili +3 kako bi mogao proizvesti slobodna mjesta u kisiku kada dođe u interakciju s ZrO₂,
- kristalna struktura oksida treba biti kubična ili tetragonalna, ovisno koja se faza treba stabilizirati te
- mora imati određen stupanj topljivosti u ZrO₂ (poželjna veća topljivost).

Pri dodatku stabilizatora može nastati potpuno stabiliziran ili djelomično stabiliziran cirkonijev dioksid, ovisno o zadržanom obliku kristalne strukture. Cirkonijev dioksid, s magnezijevim oksidom tvori djelomično stabilan cirkonijev dioksid, ako je koncentracija dodanog magnezija između 8-10 mol.%. Struktura mu je kubična s

dijelovima tetragonske strukture. Prisutnost tetragonske strukture koja prelazi u monoklinsku strukturu i dovodi do povećanja volumena poboljšava žilavost i čvrstoću produkta. Magnezijev oksid tetragonalnu transformaciju održava stabilnom pri sobnoj temperaturi smanjenjem transformacije Gibbsove energije i izbjegavajući štetnu promjenu volumena. Dodatkom veće koncentracije MgO nastaje potpuno stabilizirani cirkonijev dioksid, kubične strukturne građe. Fazni dijagram¹⁴ MgO i ZrO₂ prikazan je na slici 9.



Slika 9. MgO-ZrO₂ fazni dijagram¹⁴

Iz slike je vidljivo da magnezijev oksid nije topljiv u monoklinskom ZrO₂, dok se pri temperaturi između 1240 °C i 1400 °C topljivost neznatno povećava (oko 1 mol.%) iako se cirkonijev dioksid transformira u tetragonski oblik ZrO₂. Daljnjim povećanjem temperature, ZrO₂ prelazi u područje kubične čvrste otopine s eutektikumom od 13 mol.% MgO.

Cirkonijev dioksid ima veliku otpornost na koroziju. Zbog svoje građe može se modelirati i rastezati pri visokim temperaturama bez utjecaja na čvrstoću. Ima malu toplinsku vodljivost i vrlo dobru vodljivost kisikovih iona.¹⁴

2.1.2. Djelovanje cirkonijeva dioksida pri sinteriranju magnezijeva oksida

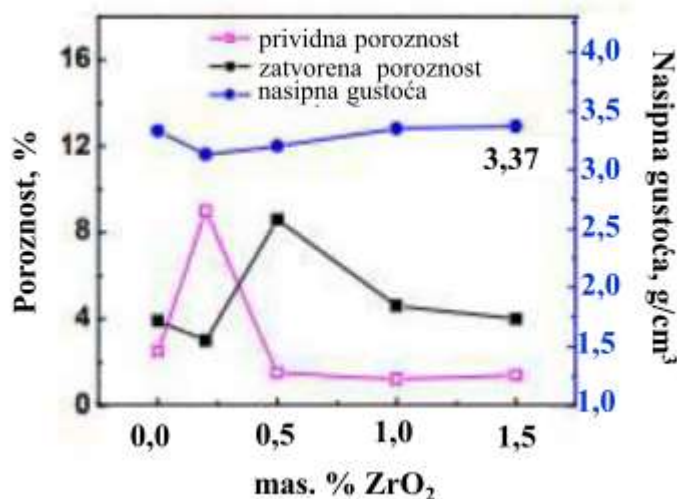
Dodatak ZrO_2 na proces sinteriranja magnezijeva oksida¹⁸ ima pozitivan učinak, bez obzira na način dobivanja MgO. Ispitivani uzorci magnezijeva oksida dobiveni su iz prirodnih slanih voda, kristalnog bišofta i $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ p.a.

Eksperimentalni dio je proveden u nekoliko koraka:

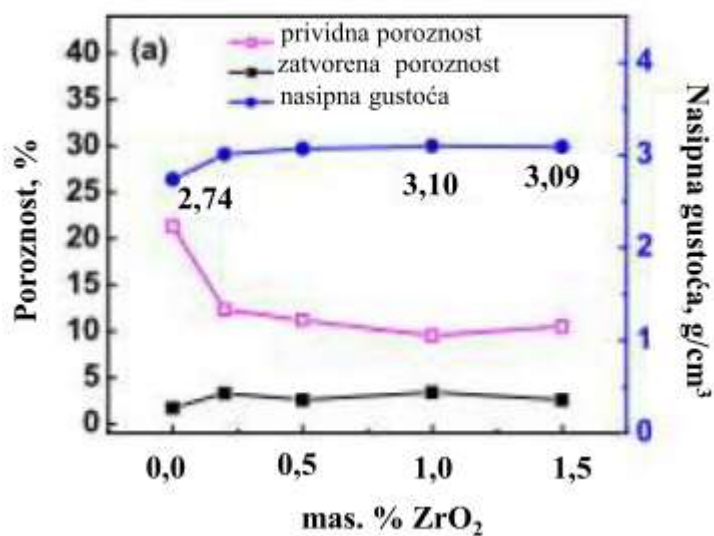
- kalcinacija pri $800\text{ }^\circ\text{C}$ u vremenskom trajanju od 1 h,
- dodavanje ZrO_2 u različitim masenim udjelima (0,2; 0,5; 1,0 i 1,5 mas.%),
- mljevenje u trajanju od 2 sata,
- prešanje pri tlaku od 400 MPa,
- sinteriranje pri temperaturi $1500\text{ }^\circ\text{C}$ uz brzinu zagrijavanja $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ i vremenskom trajanju od 3 sata te
- prirodno hlađenje u peći do sobne temperature.

Najuspješniji proces sinteriranja proveden je na magnezijevom oksidu dobivenom iz $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ p.a. Sinterabilnost MgO dobivenog iz kristalnog bišofta i prirodne slane vode je lošija zbog prisutnosti hlapljivih nečistoća tijekom procesa sinteriranja.

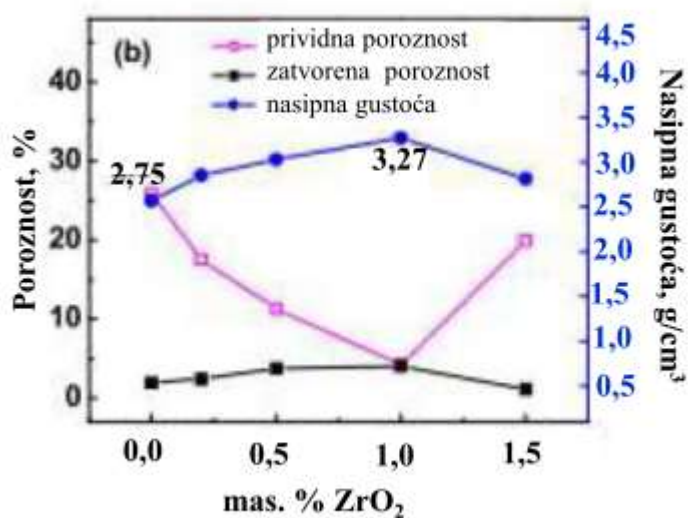
Gustoće i poroznosti sinteriranog magnezijeva oksida dobivenog iz različitih izvora u ovisnosti o dodatku ZrO_2 kao aditiva prikazane su na slikama od 10-12.



Slika 10. Ovisnost nasipne gustoće i poroznosti o dodatku ZrO_2 pri procesu sinteriranja MgO dobivenom iz $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ p.a.¹⁸



Slika 11. Ovisnost nasipne gustoće i poroznosti o dodatku ZrO₂ pri procesu sinteriranja MgO dobivenom iz kristalnog bišofita¹⁸



Slika 12. Ovisnost nasipne gustoće i poroznosti o dodatku ZrO₂ pri procesu sinteriranja MgO dobivenom iz prirodnih slanah voda¹⁸

Uspoređujući prikazane dijagrame na slikama 10-12 vidljivo je da se prividna poroznost u MgO dobivenom iz MgCl₂·6H₂O p.a. smanjuje povećanjem mas.% ZrO₂. Nešto linearnije opadanje prisutno je u MgO dobivenom iz kristalnog bišofita dok u MgO

dobivenom iz prirodnih slanih voda pokazuje skok prividne poroznosti pri dodatku većem od 1 mas.% ZrO_2 . Iz dijagrama je također uočljivo da gustoća raste kod svih uzoraka osim kod dodatka aditiva magnezijevu oksidu dobivenom iz prirodnih slanih voda u iznosu većem od 1 %.

U uzorcima MgO dobivenim iz kristalnog bišofita i $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ p.a. povećanjem dodatka aditiva raste i sadržaj $Mg_{0,13}Zr_{0,87}O_{1,87}$. Naime ZrO_2 iz monoklinske faze prelazi u kubičnu i u reakciji s MgO nastaje $Mg_{0,13}Zr_{0,87}O_{1,87}$ koji aktivira kristalnu rešetku i difuziju iona tijekom procesa sinteriranja.

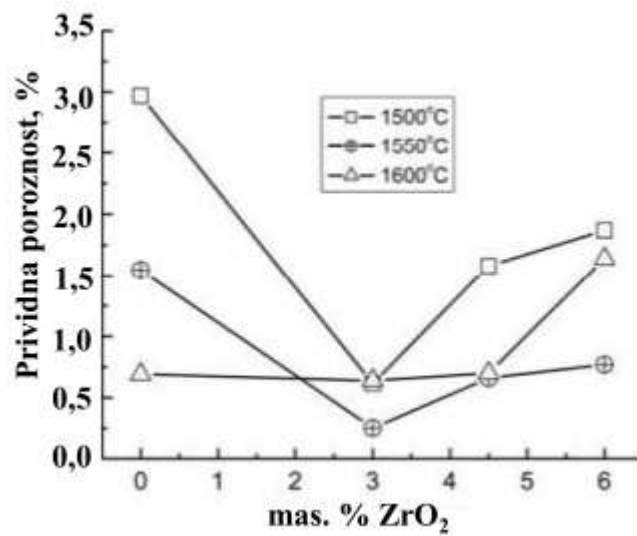
Djelovanje aditiva može se objasniti ulaskom kationa Zr^{4+} u kristalnu strukturu pri čemu se stvaraju defekti, tj. kationske šupljine. Zbog razlike u radijusu Zr^{4+} i Mg^{2+} , ZrO_2 nije topljiv u MgO, te se može zaključiti da je glavni razlog poboljšanja sinteriranja fazna transformacija strukture ZrO_2 , a ne čvrsta otopina ZrO_2 -MgO.

U magnezijevom oksidu dobivenom iz prirodnih slanih voda prisutne su nečistoće kao što su: $MgAl_2O_4$, $CaZrO_2$, $CaZrO_3$, $CaSiO_3$. $CaZrO_3$ u uzorku nastaje reakcijom ZrO_2 s CaO koji je prisutan u polaznom materijalu. S dodatkom 1 mas.% ZrO_2 gustoća je veća ($3,27 \text{ g/cm}^3$) od gustoće magnezijeva oksida dobivenog iz kristalnog bišofita ($3,10 \text{ g/cm}^3$) zbog prisutnosti spojeva niskog tališta u magnezijevom oksidu iz prirodnih slanih voda i poroznost mu značajno opada zbog prisustva tekuće faze tijekom sinteriranja. Kada je dodatak ZrO_2 veći od 1 mas.% tada povećana količina ZrO_2 smanjuje izravan kontakt između MgO čestica i time se sprječava difuzija iona što ima negativan učinak na sinteriranje.¹⁸

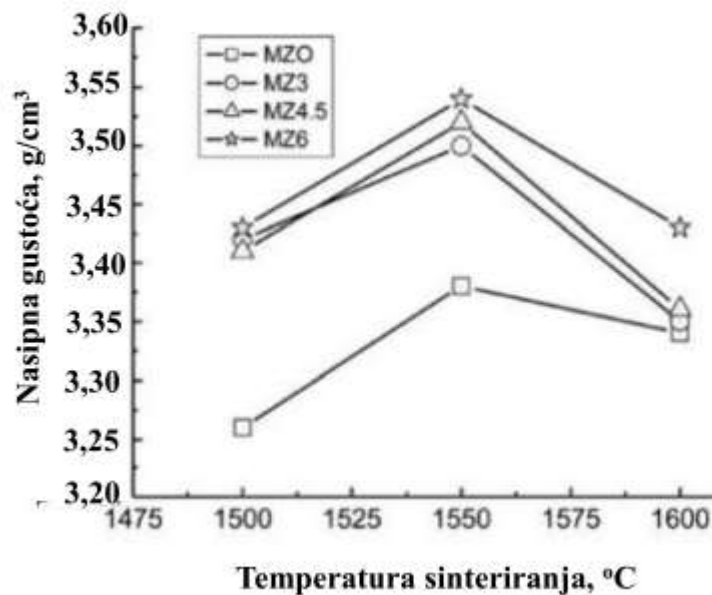
U radu¹⁹ D. Kaberi Das i sur. proveli su ispitivanja utjecaja dodatka ZrO_2 na proces sinteriranja magnezijeva oksida dobivenog iz magnezita. Dodatak ZrO_2 iznosio je u rasponu od 3 do 6 mas.%, pri različitim temperaturama sinteriranja u rasponu od 1500 do 1600 °C. Provedeni postupak sastojao se od:

- mljevenja praha magnezita u trajanju od 4 sata,
- dodatka ZrO_2 (monoklinskog) i njegova miješanja s PVA otopinom,
- prešanja smjese hidrauličkom presom,
- sušenja isprešanog uzorka pri temperaturi 110 °C te
- sinteriranja pri temperaturama 1500, 1550 i 1600 °C u trajanju od 2 sata

Ovisnost prividne poroznosti i nasipne gustoće sinteriranih uzoraka u ovisnosti o količini dodanog ZrO_2 i temperaturi sinteriranja prikazane su na slikama 13 i 14.



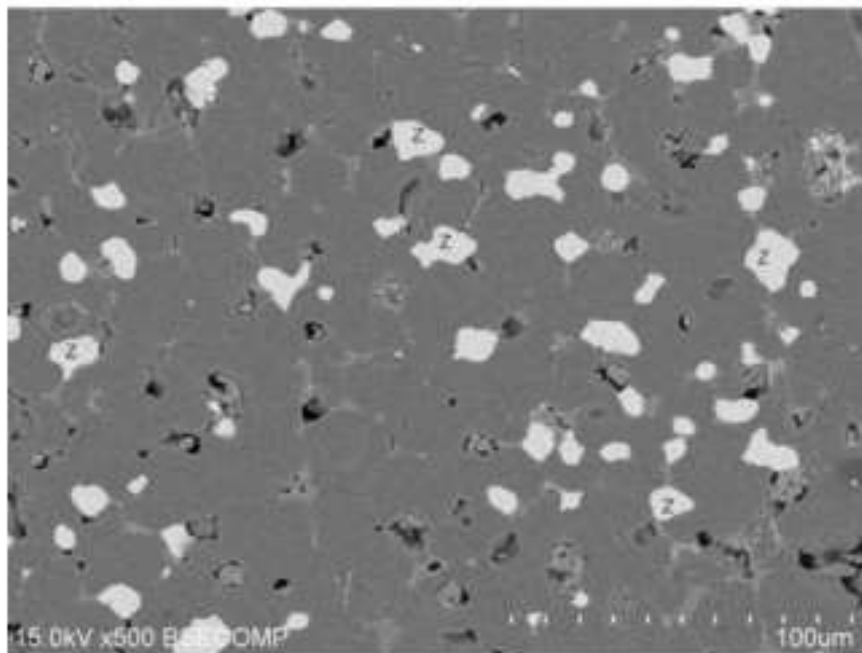
Slika 13. Ovisnost prividne poroznosti sinteriranih uzoraka o količini dodanog ZrO₂ pri različitim temperaturama sinteriranja¹⁹



Slika 14. Ovisnost nasipne gustoće sinteriranih uzoraka o temperaturi sinteriranja za različite količine dodanog ZrO₂ (0%, 3%, 4,5% i 6%)¹⁹

Pri uspoređivanju temperature sinteriranja s prividnom poroznosti vidljivo je da pri temperaturi od 1600 °C prividna poroznost ostaje praktički ista do dodatka aditiva od 4,5 mas.% kada dolazi do naglog porasta. Pri temperaturama od 1500 °C i 1550 °C promjene su slične uz iznimku da je pri 1500°C postotak poroznosti viši. Dodatkom 6 mas.% ZrO₂ pri temperaturi sinteriranja 1550 °C gustoća je najveća iako su razlike u gustoći vrlo male pri toj istoj temperaturi neovisno o količini dodanog aditiva.

Dodatkom cirkonijeva dioksida promijenio se oblik čestice periklasa. Zrna periklasa su direktno povezana što je vidljivo na slici 15., a prisutnost cirkonijeva oksida utječe na formiranje zrna periklasa i vidljivija je granica zrna. Svjetla kristalna faza predstavlja magnezijev cirkonat i prisutna je na spojevima zrna periklasa. Također uočena je i prisutnost tekuće faze koja ostaje izolirana na granici zrna.



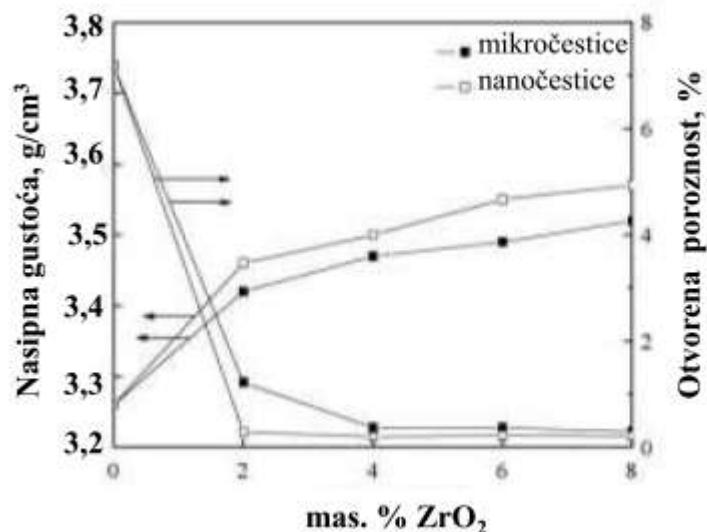
Slika 15. SEM snimka uzorka magnezita uz dodatak ZrO₂ sinteriran pri 1550 °C / 2 h. (Z - svjetla zrna magnezijeva cirkonata; I - izolirana tekuća faza)¹⁹

M. Chen i sur.²⁰ su proveli eksperiment testirajući kako utječe veličina čestica (mikro/nano) ZrO₂ na sinteriranje MgO-CaO klinkera. Sinteriranje je provedeno pri 1600 °C.

Postupak se proveo:

- miješanjem dvije vrste praha ZrO_2 (čistoće veće od 99 mas.% i prosječne veličine 30 μm i 46 nm) udjela od 0-8 mas.%,
- prešanjem pomiješanih prahova u ispreske pri tlaku od 200 MPa,
- sinteriranjem do 1600 $^{\circ}C$ u električnoj peći pri brzini 5 $^{\circ}C/min.$ u trajanju od 3 sata te
- hlađenjem u peći do sobne temperature.

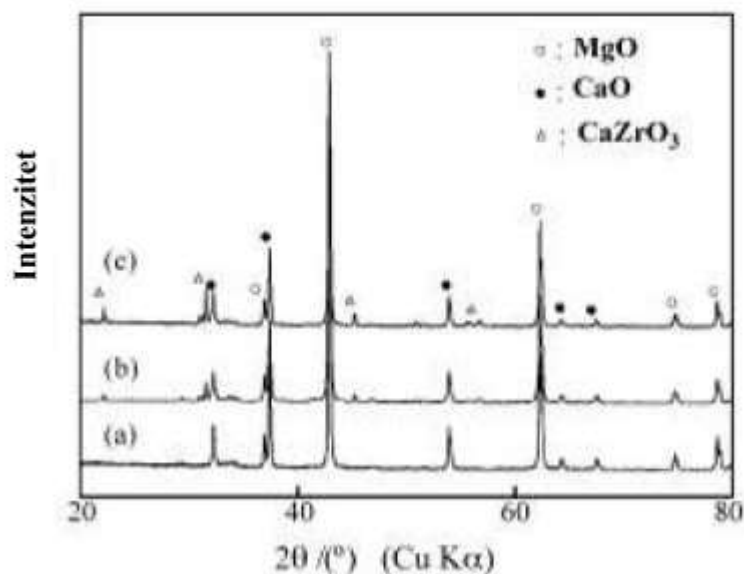
Utjecaj dodatka ZrO_2 mikro i nano čestica na nasipnu gustoću i otvorenu poroznost sinteriranih uzoraka prikazana je slici 16.



Slika 16. Utjecaj dodatka ZrO_2 na zgušnjavanje MgO-CaO vatrostalnog materijala²⁰

Iz dijagrama je uočeno da dodatkom 2 mas.% ZrO_2 dolazi do naglog porasta gustoće i naglog opadanja prividne poroznosti. Daljnjim dodavanjem aditiva dolazi do blage promjene porasta gustoće i opadanja prividne poroznosti. Rezultati pokazuju da je korištenjem nanočestica ZrO_2 gustoća sinteriranog uzorka veća u odnosu na čestice ZrO_2 mikro veličine.

Sastav sinteriranog produkta analiziran je rendgenskom difrakcijom praha, a rezultati su prikazani na slici 17.



Slika 17. XRD snimka uzoraka (a) bez dodatka ZrO₂, (b) s dodatkom 2 mas.% ZrO₂ i (c) s dodatkom 4 mas.% ZrO₂²⁰

U uzorku bez dodatka ZrO₂ prisutne su dvije glavne kristalne faze MgO i CaO. Dodatkom 2 mas.% i 4 mas.% ZrO₂ veličine nano čestica došlo je do nastajanja spoja CaZrO₃. Intermedijarni spojevi (CaZr₄O₉, Ca₆Zr₁₉O₄₄, Mg₂Zr₅O₁₂, MgZr₆O₁₃) koji obično nastaju u sustavima CaO-ZrO₂ i MgO-ZrO₂ tijekom sinteriranja nisu detektirani što navodi na zaključak da je sav dodani ZrO₂ reagirao s kalcijevim oksidom pri čemu je nastao CaZrO₃. Promjene u kristalnoj rešetki MgO faze nisu uočene iz čega proizlazi da ZrO₂ nije stvorio čvrstu otopinu s MgO.

Pri dodavanju veće količine aditiva ZrO₂ dolazi do porasta volumena nastalog CaZrO₃ što dovodi do smanjenja pora i poboljšanja zgušnjavanja. Uz povećanje gustoće i zgušnjavanja, dolazi i do poboljšanja otpornosti na toplinski udar dodatkom aditiva ZrO₂. Dodavanjem nanočestica ZrO₂ otpornost na toplinski udar bolja je od onog dodanog u mikro veličini. Do poboljšanja dolazi radi bolje disperzije i homogenije mikrostrukture. Korištenjem 6 mas.% ZrO₂ nano veličine povećat će otpornost na toplinski udar koliko i primjena 8 mas.% ZrO₂ mikro veličine. Otpornost na vezanje vode je dvostruko veća upotrebom nanočestica ZrO₂.

Dodatkom ZrO₂, dio CaO prelazi u nehidratizirani CaZrO₃ dok se dio CaO obavija česticama MgO i CaZrO₃. Smanjenjem količine slobodnog CaO dolazi do smanjenja poroznosti, a time i do povećanja gustoće vatrotopnih materijala.²⁰

3. RASPRAVA

Magnezijev oksid ima veoma značajnu ulogu u proizvodnji visoko kvalitetnih vatrostalnih materijala. I upravo zbog takvih svojstava predmet je proučavanja raznih autora. Magnezijev oksid se uglavnom dobiva iz magnezita, prirodnih slanih voda, iz morske/oceanske vode ili pak iz gorke morske vode (eng. *seawater bittern*) koja zaostaje nakon isparavanja i kristalizacije NaCl iz morske vode, a također i iz ugušćene slane vode nakon procesa desalinizacije (engl *brine*).

Svojstva sinteriranog magnezijeva oksida mogu se poboljšati dodatkom aditiva odnosno malih količina drugog materijala. U ovom radu je na osnovi dostupne literature proučen utjecaj dodatka cirkonijeva dioksida na svojstva sinteriranog proizvoda. Magnezijev oksid koji je korišten u ispitivanjima dobiven je iz prirodnih slanih voda, kristalnog bišofita, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ p.a. (čistoće >99 %), magnezita te MgO-CaO klinkera.

Dobiveni rezultati ukazuju da dodatak cirkonijeva dioksida smanjuje poroznost i povećava gustoću sinteriranog proizvoda.

Djelovanje aditiva može se objasniti ulaskom kationa Zr^{4+} u kristalnu strukturu pri čemu se stvaraju defekti, tj. kationske šupljine. Zbog razlike u radijusu Zr^{4+} i Mg^{2+} , ZrO_2 nije topljiv u MgO, te se može zaključiti da je glavni razlog poboljšanja sinteriranja fazna transformacija strukture ZrO_2 , a ne čvrsta otopina ZrO_2 -MgO.

Dodatkom cirkonijeva dioksida, ZrO_2 iz monoklinske faze prelazi u kubičnu i u reakciji s MgO nastaje magnezijev cirkonat, $Mg_{0,13}Zr_{0,87}O_{1,87}$, koji aktivira kristalnu rešetku i difuziju iona tijekom procesa sinteriranja. Kada je dodatak ZrO_2 veći od 1 mas.% tada povećana količina ZrO_2 smanjuje izravan kontakt između MgO čestica i time se sprječava difuzija iona što ima negativan učinak na sinteriranje.

Također dodatak aditiva utječe na formiranje zrna periklasa, a nastali magnezijev cirkonat prisutan je na granici zrna. Prisutnost tekuće faze koja je uočena tijekom sinteriranja ostaje izolirana na granici zrna.

Ispitivanja ovisnosti promjene gustoće i prividne poroznosti s obzirom na veličinu čestica i količinu dodanog aditiva u MgO-CaO klinker ukazuje da dodatak od 2 mas.% ZrO_2 dovodi do naglog porasta gustoće i naglog opadanja prividne poroznosti. Daljnjim dodavanjem aditiva dolazi do blage promjene porasta gustoće i pada prividne poroznosti. Također je uočljivo da korištenjem nanočestica ZrO_2 gustoća sinteriranog uzorka je veća u odnosu na čestice ZrO_2 mikro veličine.

Korištenjem ZrO_2 nano veličine raspršenost nastalog $CaZrO_3$ po površini je bolja, a time i kvaliteta sinteriranog magnezijeva oksida.

Dodatkom 2 mas.% i 4 mas.% ZrO_2 veličine nano čestica došlo je do nastajanja spoja $CaZrO_3$. Inetermedijarni spojevi ($CaZr_4O_9$, $Ca_6Zr_{19}O_{44}$, $Mg_2Zr_5O_{12}$, $MgZr_6O_{13}$) koji obično nastaju u sustavima $CaO-ZrO_2$ i $MgO-ZrO_2$ tijekom sinteriranja nisu detektirani što navodi na zaključak da je sav dodani ZrO_2 reagirao s kalcijevim oksidom pri čemu je nastao $CaZrO_3$. Promjene u kristalnoj rešetci MgO faze nisu uočene iz čega proizlazi da ZrO_2 nije stvorio čvrstu otopinu s MgO .

4. ZAKLJUČAK

Korištenjem cirkonijeva oksida kao aditiva u procesu sinteriranja magnezijeva oksida poboljšava se učinkovitost sinteriranja.

Za uspješniju provedbu sinteriranja potrebno je koristiti cirkonijev dioksid koji ima djelomičnu ili potpunu monoklinsku strukturu.

Dodatkom cirkonijeva dioksida, ZrO_2 iz monoklinske faze prelazi u kubičnu i u reakciji s MgO nastaje magnezijev cirkonat, $Mg_{0,13}Zr_{0,87}O_{1,87}$, koji aktivira kristalnu rešetku i difuziju iona tijekom procesa sinteriranja.

Mokro sinteriranje je učinkovitije za magnezijev oksid dobiven iz prirodne slane vode od suhog sinteriranja.

Korištenjem aditiva nano veličine čestica postiže se veća učinkovitost u odnosu na aditiv mikro veličine čestica.

Vatrostalni materijali dobiveni sinteriranjem uz dodatak aditiva ZrO_2 nano veličine čestica pokazali su bolju otpornost na toplinske udare i hidrataciju.

5. LITERATURA

1. Tehnička enciklopedija, Magnezij,
URL: <https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/magnezij.pdf>
(pristupljen 18.09.2022.)
2. I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemija, 9 izdanje, Školska knjiga, Zagreb, 1995.
3. Hrvatska enciklopedija, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021. URL:
<http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=29870> (pristupljeno 19.09.2022.)
4. M. Fraga de Sousa, Magnesium oxide: A Forgotten Specialty Chemical, Buckman, Lather Technologies, 2010, 1-10.
<https://www.buckman.com/wp-content/uploads/2018/04/Magnesium-Oxide-paper-nov2010-Fraga.pdf> (pristupljeno 04.09.2022.)
5. V. Martinac, Magnezijev oksid iz morske vode, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2010.
6. Lj. Slokar, Metalurgija praha i sinter materijali, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2015.
7. A. Rađenović, Vatrostalni materijali, Tiskara Polygraf, Sisak, 2010.
8. M. Tecilazić-Stevanović, Osnovi tehnologije keramike, Tehnološko metalurški fakultet, Beograd, 1990.
9. Suk-Joong L. Kang, Sintering, Elsevier, Tokyo, 2005.
10. R. German, Sintering: From Empirical Observations to Scientific Principles, Butterworth-Heinemann, Elsevier, Ltd, Oxford, United Kingdom, 2014.
11. M. A. Shand, The Chemistry and Technology of Magnesia, Wiley, New York, 2006.

12. J. Živko-Babić, A. Carwek, M. Jakovac, Cirkonijeva keramika u stomatološkoj protetici, *Acta Stomat Croat*, **39** (2005) 1 19-23.
doi: <https://hrcak.srce.hr/file/1661>
13. N. Attarzadeh, C. V. Ramana, Plasma Electrolytic Oxidation Ceramic Coatings on Zirconium (Zr) and ZrAlloys: Part I—Growth Mechanisms, Microstructure, and Chemical Composition. *Coatings* 11 (2021) 634 1-23.
<https://doi.org/10.3390/coatings11060634>
14. J. J. Swab, Role of Oxide Additives in Stabilizing Zirconia for Coating Applications, Army Research Laboratory, Aberdeen Proving Ground, MD 21005-5069, 2001, 1-42.
URL: https://www.researchgate.net/profile/Jeffrey-Swab-2/publication/235117738_Role_of_Oxide_Additives_in_Stabilizing_Zirconia_for_Coating_Applications/links/542bdcee0cf27e39fa91b636/Role-of-Oxide-Additives-in-Stabilizing-Zirconia-for-Coating-Applications.pdf
(pristupljeno 04.09.2022.)
15. M. Hoch, Lattice defects in tetragonal ZrO₂, *J. Am. Ceram. Soc.*, **47** (1964) 12 630-632. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1964.tb13122.x>
16. G. M. Wolten, Diffusionless phase transformations in zirconia and hafnia, *J. Am. Ceram. Soc.*, **46** (1963) 9 418-422.
17. R. C. Garvie, Zirconium Dioxide and Some of its Binary Systems in High Temperature Oxides, *Oxides of Rare Earths, Titanium, Zirconium, Hafnium, Niobium and Tantalum, Part II*, Ed. by Allen M. Alper, Academic Press, New York, 1970., 117-166.
18. Q. Huang, G. Lu, J. Yu, Sintering and Performance of MgO from Bischofite with ZrO₂ Additive, *Applied Mechanics and Materials*, **455** (2014) 11-17.

19. K. Das, S. Mukherjee, P. K. Maiti, P. G. Pal, Microstructural and densification study of natural Indian magnesite in presence of zirconia additive, *Bull. Mater. Sci.*, **33** (2010) 439–444.

20. M. Chen, C. Lu, J. Yu, Improvement in performance of MgO–CaO refractories by addition of nano-sized ZrO₂, *Journal of the European Ceramic Society*, **27** (2007) 4633–4638.