## Středoškolská odborná činnost 2005-2006

Obor 03 – Chemie

# Příprava aluminy pro aplikace v progresivní keramice

Autor:

Petr Koutník 4. ročník SPŠ, Stará 3299/99 400 11 Ústí nad Labem

Konzultant práce:

Dr. Ing. Věnceslava Tokarová

Výzkumný ústav anorganické chemie, a. s. Revoluční 1521/84 400 01 Ústí nad Labem

Ústí nad Labem, 2006 Ústecký kraj Prohlašuji tímto, že jsem soutěžní práci vypracoval samostatně pod odborným vedením Dr. Ing. Věnceslavy Tokarové a uvedl v seznamu literatury veškerou použitou literaturu a další informační zdroje včetně internetu.

V Ústí nad Labem dne

vlastnoruční podpis autora

#### Místo zpracování

Práce byla realizována ve Výzkumném ústavu anorganické chemie, a. s., Ústí nad Labem a jako dílčí téma tvoří samostatnou součást státní vědecko výzkumné zakázky *Vývoj progresivních typů aluminy pro speciální aplikace*, která je zde řešena. Aplikační testy poloprovozních vzorků korundu byly prováděny na externím pracovišti u firmy TECERAM – technická keramika, s. r. o. Ing. Vladimíra Kotka v Hradci Králové.

### Seznam použitých zkratek

VÚAnCh	Výzkumný ústav anorganické chemie, a. s., Ústí nad Labem		
SEM	řádkovací elektronový mikroskop		
PEG	polyethylenglykol		
D <sub>50</sub>	údaj z měření velikosti částic udávající jakého rozměru (menší, či rovno) dosahuje		
	50 % částic vzorku		
D <sub>90</sub>	údaj z měření velikosti částic udávající jakého rozměru (menší, či rovno) dosahuje		
	90 % částic vzorku		
UZ	ultrazvuk		
RTG	rentgenové záření		

### Poznámka

Pro účely tohoto textu je používán pojem hydratovaný oxid hlinitý, čímž je zde myšleno obecnější označení bez jasného složení a zahrnuje stechiometrii Al(OH)<sub>3</sub>, AlOOH nebo Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.x H<sub>2</sub>O.

## 1 OBSAH

1	OBSAH					
2	Úvo	Úvod5				
3	Teoretická část					
4	METODIKA A POPIS EXPERIMENTŮ					
	4.1	11				
		4.1.1 Rekrystalizace				
		4.1.2 Amonolýza, filtrace a promývání	12			
		4.1.3 Mletí suspenze hydratovaného Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> boehmitovského typu				
		4.1.4 Transformace na bayerit	14			
		4.1.5 Sušení na rozprašovací sušárně	15			
		<b>4.1.6</b> Kalcinace	16			
	4.2	Analytické metody	17			
5	VÝS	Výsledky				
	5.1	Charakterizace vzorků z výsledků analýzy SEM	19			
	5.2	Aplikace vzorků korundu v progresivní keramice	19			
		5.2.1 Příprava pracovních směsí	19			
		5.2.2 Mletí				
		5.2.3 Slinování				
		5.2.4 Testy mechanické pevnosti				
		5.2.5 Hodnocení mikrostruktury				
6	ZÁVĚR A DISKUSE					
7	Použitá literatura					
8	Ркі́lohy					

## 2 Úvod

Cílem předložené práce je vývoj technologie přípravy krystalické struktury oxidu hlinitého alfa-modifikace (korund) o velikosti primárních krystalů z oblasti nanočástic, tedy do 200 nm, takových vlastností, které by umožnily jeho aplikace ve speciální korundové keramice s vysokými nároky na kvalitu (advanced ceramics). Dále nachází uplatnění jako abrazivní aditivní činidlo (např. v čisticích prostředcích), plnivo při výrobě plastických hmot s účinky retardéru hoření, aditivum do speciálních keramických hmot atp. Výběrem základní technologické suroviny je projekt rovněž koncipován jako řešení ekologické zátěže.

Tato práce volně navazuje na práci *Příprava nanočástic α-aluminy* a její výsledky dosažené ve školním roce 2004-2005, kdy byla připravována nanoalumina z různých typů hydratovaného oxidu hlinitého. V roce 2005-2006 byla kromě experimentů v poloprovozním měřítku věnována pozornost i studiu možností uplatnění nanoaluminy a případným inspirativním metodám její přípravy. V oboru nanočástic nachází své pole působnosti i nanoalumina, avšak především u vědeckých článků a příspěvků na konferencích, což svědčí o zájmu akademického světa. K průmyslovým velkotonážním realizacím si nanoalumina dosud cestu příliš nenachází.

Ve světě vědy jsou zkoumané aplikace nanočástic aluminy poměrně rozmanité a zasahují do různých oborů. Například u polymerních kompozitů používaných jako elektricky vodivá adheziva (ECA) se uplatňují nanočástice stříbra na nanoalumině jako nosiči. Nanorozměry aluminového nosiče jsou důležité pro dosažení cílových vlastností kompozitu [1].

Nanočástice aluminy byly též použity v kompozitu obsahujícím hořčík jako další základní komponentu. Relativně uniformní velikost nanočástic aluminy umožnila vyhnout se mletí. Nanoalumina působila jako zpevňující přísada zvyšující tvrdost, modul pružnosti, pevnost a tažnost Mg-nanokompozitů. Obsah 0,66-1,11 obj. % aluminy vedl k lepšímu účinku na mechanické vlastnosti kompozitu než mnohem větší obsah karbidu křemíku o velikosti částic v řádu mikrometrů [2].

Příznivě působí nanoalumina i v kompozitech na bázi mědi s vysokou pevností a vysokou vodivostí, jež jsou potenciálně aplikovatelné v elektrotechnickém průmyslu a ve svařovacích technologiích, kde jejich přítomnost vede k velmi dobrým mechanickým vlastnostem takto vzniklého spoje [3].

Použití nanoaluminy v ultravysokomolekulárním polyethylenovém kompozitu ve srovnání s použitím slitiny Ti-6Al-4V vedlo ke zlepšení odolnosti proti vlhnutí a opotřebení tohoto kompozitu, zatímco koeficient tření byl o něco horší než u neplněného polyethylenu [4].

Podobně částice nanoaluminy zlepšovaly odolnost proti opotřebení u kompozitů polyamidu-6 připravených polymerací in-situ a jejich optimálního účinku bylo dosaženo při obsahu 3 % nanoaluminy. Další zvyšování obsahu vedlo jen k pomalému nárůstu odolnosti proti opotřebení, zatímco koeficient tření se postupně stával nepřijatelným [5].

V čínské literatuře je publikován přehledový článek popisující aplikace, ale především různé způsoby přípravy nanoaluminy. Techniky přípravy tohoto obdivuhodného materiálu mohou probíhat v plynné, kapalné i pevné fázi. Nejčastější způsob přípravy nanoaluminy je realizován v kapalné fázi a nejdůležitější technikou pro přípravu vysoce kvalitních nanočástic vysoké čistoty, přesně definovaného složení a nízké kalcinační teploty je *sol-gel* přechod [6].

Porovnáním způsobu přípravy nanoaluminy hydrolýzou kovu a procesem sol-gel se zabývá článek Thiruchitrambalama [7]. V úvodu článku jsou diskutovány možnosti přípravy Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> boehmitického typu z různých surovin (alkoxidů nebo hlinitých solí) a za nejvýhodnější surovinu je zde považován kovový hliník, z něhož lze připravit boehmit hydrolýzou v horké vodě za varu. Takto připravený gelovitý boehmit byl poté ponechán zrát při 80 °C 4 hodiny za vzniku solu a výsledný sol byl poté odpařen na horké misce na suchý prášek, což je označeno jako sol-gel proces. Díky rychlému odpaření vody gel popraskal. Po vysušení gelu byly hrubé částice gelu ručně drceny po dobu půl hodiny. Autoři dokládají, že k transformaci na alfa modifikaci Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> postačí u boehmitu připraveného sol-gel procesem 1000 °C s prodlevou 1 h, zatímco u boehmitu připraveného jiným postupem je nutná vyšší kalcinační teplota (1200 °C).

Již ve zprávě [8] byl citován patent amerických autorů o přípravě alfa-aluminy z práškového boehmitu upraveného před kalcinací dispergací nanosolu siliky [9]. Přítomnost tohoto nanosolu siliky zabránila sintrování při kalcinaci. Vzniklá nanoalumina byla doporučována jako lešticí prášek. Příměs siliky však znemožňuje aplikaci tohoto materiálu v průmyslu keramických hmot, kde je křemík nežádoucí příměsí.

Z výše uvedených poznatků vyplývá, že výhody nanočástic aluminy budou postupně nacházet uplatnění v různých oborech. V této práci je předmětem zájmu *progresivní korundová keramika*. Testy aplikace vzorků korundu byly prováděny na pracovišti firmy TECERAM – technická keramika, s. r. o. Ing. Vladimíra Kotka v Hradci Králové.

6

#### **3 TEORETICKÁ ČÁST**

V minulém roce, v práci *Příprava nanočástic α-aluminy*, byla podrobně popsána problematika přípravy korundu z polotovarů různých typů hydratovaného Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. V České republice je k dispozici jako netradiční surovina pro výrobu  $\alpha$ -aluminy (korundu) kamenec amonno-hlinitý (dodekahydrát síranu amonno-hlinitého), NH<sub>4</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.12 H<sub>2</sub>O, který je produkován procesem asanace ekologické zátěže v lokalitě hlubinné těžby uranových rud ve Stráži pod Ralskem v Libereckém kraji. Technologii provozuje společnost Diamo, s. p. Uranové rudy zde byly těženy chemickou cestou, nešetrnou k životnímu prostředí. Chemická těžba spočívá v podpovrchovém loužení rudného ložiska roztokem kyseliny sírové za vzniku síranů uranové rudy a značného množství silně kontaminovaných kyselých podzemních vod, obsahujících ve vysoké koncentraci kationty hlinité. V procesu sanace těchto kontaminovaných vod vzniká kamenec amonno-hlinitý, který je sám o sobě komerčně v takovém množství neupotřebitelný. Součástí procesu sanace kontaminovaných vod tedy musí být alespoň jedna technologie přepracování kamence na takový produkt, který je možné uplatnit na trhu a zhodnotit alespoň část prostředků vynaložených na likvidaci této ekologické zátěže. Jednou možností zpracování tohoto kamence je výroba oxidu hlinitého korundové struktury, který je vyhledávanou surovinou pro výrobu pokročilé korundové keramiky (advanced ceramics). V práci Příprava nanočástic α-aluminy bylo experimentálně prověřeno, jaký vliv má struktura a velikost částic výchozího hydratovaného oxidu hlinitého na velikost primárních krystalů korundu a byly nalezeny možnosti přípravy korundu s krystaly do velikosti 200 nm.

Základní technologie přepracování kamence amonno-hlinitého je jeho rozklad vodným roztokem amoniaku, jde tedy o amonolýzu, za vzniku hydratovaného oxidu hlinitého poloamorfního charakteru s již nedokonale vyvinutou boehmitickou strukturou. Chemizmus tohoto technologického kroku vystihuje rovnice (1).

(1) 
$$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O + 3 NH_4OH \rightarrow Al(OH)_3 + 2 (NH_4)_2SO_4 + 12 H_2O$$

V závislosti na reakčních podmínkách může vznikat různá forma hydratovaného oxidu hlinitého, tedy Al(OH)<sub>3</sub>, AlO(OH) a další gelové, amorfní nebo i krystalické struktury boehmitického typu [10, 11]. Vlastnosti vznikající sraženiny hydratovaného oxidu hlinitého

velmi závisí nejen na podmínkách, ale i na způsobu provedení reakce [12, 13]. Dá se však říci, že struktura hydroxidu hlinitého vznikajícího touto reakcí – amonolýzou – je spíše amorfního charakteru, ale s již vytvářející se nedokonale vytvořenou boehmitickou strukturou. Dalšími technologickými operacemi (*Příloha 1*) lze získat krystalický produkt struktury bayeritu o Al(OH)<sub>3</sub> nebo krystalický boehmit AlOOH. Transformace poloamorfního stechiometrii meziproduktu na krystalický boehmit a bayerit je součástí technologie vyvinuté ve VÚAnCh. V rámci vývoje technologie přepracování kamence na α-korund byl experimentálně vyvinut postup transformace hydratovaného oxidu hlinitého vznikajícího amonolýzou po následném vymytí elektrolytů na bayerit několikadenním zráním suspenze promytého meziproduktu amonolýzy v roztoku amoniaku při pH 10,7. Bylo zjištěno, že v rozmezí 10-40 °C není rychlost tohoto zrání významně závislá na teplotě, při teplotách blízkých 100 °C vzniká přednostně typ boehmit. Nutnou podmínkou vzniku bayeritu během 2-4 dní je zrání suspenze v klidu, bez pohybu. I při mírném míchání či přečerpávání suspenze probíhá transformace na bayerit podstatně hůře. Důvodem je pravděpodobně tvorba micel v okolí částic původně poloamorfního meziproduktu, které se následně přetvářejí na krystalické částice bayeritu Al(OH)<sub>3</sub>. Pohyb nejspíš narušuje tvorbu těchto micel a následnou transformaci.

Pro přípravu korundu lze využít meziprodukt jakékoliv struktury. Dá se však předpokládat, že velikost krystalů korundu může záviset na velikosti částic i struktuře výchozího typu hydratovaného oxidu hlinitého (*Schéma 1*).



Schéma 1. Termická transformace hydrátů Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [14]



Různé formy hydratovaného oxidu hlinitého nejsou jedinou možností přípravy korundu z kamence. Přímá kalcinace velmi čistého kamence na korund se využívá i v průmyslovém měřítku a vede k velmi jemným částicím, vhodným pro aplikace právě v transparentní keramice. Nevýhodou technologie přímé kalcinace kamence je však vysoká spotřeba energie, když jeden mol vstupní suroviny obsahuje 12 mol vody, a dále vznik škodlivých látek, jejichž odstraňování z kalcinačních odplynů znamená další navyšování již tak vysokých nákladů na realizaci této technologie. Složení kalcinačních odplynů je přísně závislé na podmínkách provedení kalcinace, zvláště pak na teplotě. Při tepelném rozkladu kamence se nejprve uvolňuje krystalová voda, poté amoniak, který v oxidačním prostředí přechází na dusík s malým podílem oxidů dusíku, a z kamence vzniká síran hlinitý. Při dalším zvyšování teploty dochází k odštěpení oxidu sírového a v závislosti na koncentraci kyslíku v kalcinační peci může vznikat též oxid siřičitý. Vznikající oxid hlinitý prochází s rostoucí teplotou různými přechodovými strukturami značného měrného povrchu. Z těchto přechodových struktur je nejznámější modifikace  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Konečným produktem kalcinace je  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – korund, který vzniká při teplotě cca 1200 °C. Celkově, při zanedbání vedlejších reakcí, lze popsat kalcinaci kamence rovnicí (2).

(2) 2 NH<sub>4</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.12 H<sub>2</sub>O + 
$$3/2$$
 O<sub>2</sub>  $\rightarrow$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 4 SO<sub>3</sub> + 28 H<sub>2</sub>O + N<sub>2</sub>

Pokud je cílem projektu zpracovat zcela konkrétní kamenec ze sanace odpadních vod, není možné jej přímo kalcinovat na oxid hlinitý, produkt získaný touto cestou je totiž znečištěn vysokým obsahem nežádoucích příměsí, tedy draselných kationtů v nepřijatelně vysokých koncentracích. Tyto příměsi nelze odstranit levně dostupnými čisticími operacemi, tj. např. rekrystalizací, z důvodu izomorfie. Naproti tomu při hydrolýze a následném promytí se draselné ionty odstraní a přepracování rekrystalovaného kamence na hydratovaný oxid hlinitý, ať už jakéhokoliv strukturního typu, umožní získat dostatečně čistou surovinu pro výrobu kvalitních typů aluminy, určených pro nejrůznější aplikace.

Dopace, tedy záměrné vnášení příměsí do připravovaných hmot, je výhodná, jestliže chceme pří kalcinaci zabránit slinovacím procesům, které v praxi vedou ke snižování měrného povrchu kalcinací vznikajícího materiálu. Již v rámci práce *Příprava nanočástic α-aluminy* byly ověřeny možnosti a účinky dopace a její vliv na vlastnosti speciálních keramických hmot připravených z dopovaných směsí. Při provádění experimentů se vycházelo ze zkušeností nabytých v rámci práce *Příprava nanočástic α-aluminy*. Použití dopantů na bázi křemíku (nanosilika) je sice účinné ve schopnosti zamezit procesům sintrování, k nimž dochází při kalcinaci směsí, ale jejich použití při vyšších koncentracích je pro aplikace v keramice nežádoucí. Na druhé straně nadějně se jeví použití některých, v tomto směru účinných a zároveň ekonomicky dostupných, organických látek (močovina, kyselina citronová), jež mají tu vlastnost, že se při zahřátí na kalcinační teplotu (cca 1200 °C) termicky rozkládají na plynné produkty, čímž je zabráněno slinování primárních částic. Nedochází zde tedy k nežádoucímu vnášení nečistot do pracovních směsí. Vedle těchto látek byly použity sloučeniny hořčíku ve formě suspenze s vysokým podílem tuhé fáze – pasty Mg(OH)<sub>2</sub>, jehož užití pro účely dopace se jeví nejperspektivněji, a proto mu byla věnována největší pozornost.

#### 4 METODIKA A POPIS EXPERIMENTŮ

#### 4.1 Pracovní postupy v poloprovozním měřítku

V návaznosti na výsledky laboratorních pokusů, které byly prezentovány v práci *Příprava nanočástic*  $\alpha$ -aluminy, byla příprava vzorků převedena do poloprovozního měřítka s cílem prověřit proveditelnost jednotlivých technologických operací v poloprovozních podmínkách. Následující popis pracovních postupů je proto sestaven pro poloprovozní realizaci.

Schéma 2. Poloprovozní aparát (Příloha 2)



Legenda:

- R reaktor (*Příloha 3*)
- C chladič/rekrystalizátor (*Příloha 4*)
- N filtrační nuč (*Příloha 5*)
- M elektromotor
- V vrtulové míchadlo
- T<sub>R</sub> elektrický odporový otop reaktoru

- K textilní filtrační přepážka
- 1 suroviny pro amonolýzu/rekrystalizaci
- 2 suspenze produktů amonolýzy/rekrystalizace
- 3 ochlazená suspenze produktů amonolýzy/rekrystalizace
- 4 vstup chladicí vody
- 5 výstup chladicí vody
- 6 odtok filtrátu
- 7 k vývěvě

#### 4.1.1 Rekrystalizace

*Rekrystalizace* sloužila jednak ke snížení obsahu nečistot v kamenci (zejména Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup> a dalších barevných kovů), který byl do VÚAnCh dopraven ze Stráže pod Ralskem, a dále pak k tomu, aby ze spečených krystalových aglomerátů staršího kamence byl připraven čerstvý sypký kamenec krupicovité konzistence s dobře oddělenými jednotlivými krystaly, které jsou nezbytně nutné pro úspěšné provedení amonolýzy.

Pro rekrystalizaci jsem navážil 16 kg kamence technické čistoty a 30 dm<sup>3</sup> vody. Nejprve jsem v reaktoru (*Schéma 2*) na topném hnízdu ohřál vodu na 80 °C, po vsypání kamence poklesla teplota roztoku (suspenze) na cca 65 °C a po rozpuštění veškerého kamence (urychlováno mícháním vrtulovým míchadlem) jsem roztok přečerpaný membránovým čerpadlem do chladiče ochlazoval ke krystalizaci za míchání. Po vychladnutí pod 20 °C jsem krystaly odfiltroval na filtrační nuči za vakua. Obvyklý výtěžek kamence po rekrystalizaci byl cca 12 kg (tj. cca 75 %).

#### 4.1.2 Amonolýza, filrace a promývání

*Amonolýza* je rozklad kamence (dodekahydrátu síranu amonno-hlinitého) 25% vodným roztokem amoniaku za vzniku hydratovaného oxidu hlinitého podle rovnice (1).

Postup amonolýzy, vyvinutý a patentovaný ve VÚAnCh, spočívá ve vsypání krystalického kamence do roztoku amoniaku za stálého míchání tak, aby pevná fáze byla stále ve vznosu. Přitom dochází k reakci na povrchu krystalů suroviny a vzniká dobře filtrovatelná sraženina hydratovaného oxidu hlinitého. V ideálním případě vznikají z jednotlivých krystalů částice hydratovaného oxidu hlinitého přibližně kopírující velikost původních krystalů. Výsledná sraženina má pak hrubozrnný charakter, čímž se výrazně odlišuje od gelovitého produktu běžně prováděného srážení hlinitých solí amoniakem. Částice této sraženiny jsou ale měkké, a proto je třeba, aby je míchání při reakci udrželo ve vznosu, míchání však nesmí být příliš intenzivní, jinak by částice byly míchadlem rozbíjeny. Také je třeba, aby amoniak byl v reakci použit v přebytku 10-20 % vůči stechiometrii reakce, čímž je zajištěna hodnota pH > 8,5.

Do reaktoru jsem předložil 22 dm<sup>3</sup> destilované vody a vyhřál ji na 60 °C. Potom jsem přidal 6,5 dm<sup>3</sup> roztoku amoniaku (w = 25 %) a do tohoto roztoku jsem jednorázově vsypal 10 kg kamence za míchání otáčkami 200 min<sup>-1</sup>. Po nadávkování surovin jsem suspenzi míchal po dobu 10 min, poté jsem objem reaktoru přečerpal do chladiče (*Schéma 2*), kde se směs za klidu (bez míchání) chladila. Suspenzi jsem zfiltroval na filtrační nuči za vakua a filtrační koláč jsem na filtru promyl destilovanou vodou až do vodivosti filtrátu  $\kappa < 100 \,\mu\text{S cm}^{-1}$ .

Celkem bylo provedeno 7 amonolýz a získáno bylo celkem 55,3 kg koláče. Obsah sušiny v koláči v jednotlivých šaržích se pohyboval v rozmezí 14,7-18,8 %.

#### 4.1.3 Mletí suspenze amorfního hydratovaného Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> boehmitovského typu

Promytý koláč jsem rozdělil do dvou polyethylenových hoboků o objemu 50 dm<sup>3</sup>, zalil destilovanou vodou (vždy 27,65 kg koláče a 28,72 dm<sup>3</sup> vody) a obsah hoboku míchal po dobu 3 h. Obsah sušiny (při 105 °C) byl 8,5 %, resp. 8 %.

Suspenze byla mleta u firmy Ing. Tomášková Lea, s. r. o., Pardubice v perličkovém mlýně *Dyno-Mill, KDL – Pilot (Příloha 6*), vyrobeném švýcarskou firmou *Willy A. Bachofen, AG.* K mletí byly použity kuličky na bázi ZrO<sub>2</sub> na povrchu ošetřené Ce o průměru 0,8 - 1 mm. Obvodová rychlost mlecích kuliček (perliček) byla 10 m s<sup>-1</sup>.

Před vstupem do mlýna byla suspenze nejprve promíchána v hoboku. Mlecí válec s kuličkami byl zaplněn destilovanou vodou. Peristaltickým čerpadlem byla do válce čerpána

suspenze nastavitelným průtokem. Nejprve byly provedeny mlecí zkoušky, kdy byla část suspenze různými průtoky ponechána procházet mlýnem několikrát a po každém průchodu mlýnem byly odebírány vzorky (*Tabulka 1*).

	Průtok	Doba mletí	nletí Počet n] Počet průchodů mlýnem	Velikost částic po 10 min UZ [µm]		
Vzorek	suspenze [kg h <sup>-1</sup> ]	[min]		D <sub>10</sub>	D <sub>50</sub>	D <sub>90</sub>
1	0	0	0	6,08	21,50	55,62
2A	15	15	1	1,17	3,39	8,93
3A	15	30	1	0,84	2,77	8,14
6A	14	15	2	1,03	2,96	19,35
7A	14	30	2	0,46	0,83	1,86
8A	14	20	3	0,45	0,80	1,60
4B	9	15	1	1,27	3,90	19,66
5B	9	30	1	0,59	1,57	5,77
9B	10	15	2	0,52	1,09	2,38
10B	10	30	2	0,51	1,06	2,16
11B	10	20	3	0,44	0,73	1,27

Tabulka 1. Velikost částic suspenze mleté v perličkovém mlýně za různých podmínek

Jako nejvhodnější způsob mletí byl pro celou suspenzi vybrán způsob podle vzorku 8A, který je tvořen třemi průchody mlýnem s průtokem cca 14 kg h<sup>-1</sup>.

Část suspenze byla před mletím dopována pastou Mg(OH)<sub>2</sub> obsahující 10,83 % MgO v množství 26 g pasty na 33,5 kg suspenze o obsahu 8,5 % sušiny.

#### 4.1.4 Transformace na bayerit

K části mleté suspenze o hmotnosti 32,7 kg jsem za míchání postupně přidal 1,3 dm<sup>3</sup> 25% roztoku amoniaku k dosažení hodnoty pH 10,7 a 3 dm<sup>3</sup> zárodečné očkovací suspenze bayeritu. Po 10 min míchání byl barel ponechán stát při laboratorní teplotě (cca 20 °C). Je vyzkoušeno, že k vytvoření dobře vyvinuté struktury bayeritu stačí stání po dobu 72 hodin. Z důvodů organizace práce a kapacity rozprašovací sušárny byla suspenze ponechána zrát delší dobu (cca 1 týden), což nemá negativní vliv na průběh zrání, jak bylo experimentálně potvrzeno. Poté jsem suspenzi

zfiltroval a filtrační koláč jsem na filtru promyl destilovanou vodou. Promytý koláč jsem rozplavil a suspenzi jsem sušil v rozprašovací sušárně.

#### 4.1.5 Sušení na rozprašovací sušárně

Suspenzi jsem sušil na rozprašovací sušárně *Niro Atomizer (Příloha 7)*, vyrobeném dánskou firmou *Niro*, *Copenhagen*, *Denmark*. Suspenze hydratovaného oxidu hlinitého byla čerpána peristaltickým čerpadlem do kotoučového atomizéru, kde byla rozprášena na kapky a tyto kapky pak usychaly na kulové částice v protiproudu horkého vzduchu. Výsledný prášek byl zachycován v cyklonovém třídiči a jímán do sběrné nádoby (*Schéma 3*).





### Legenda:

- 1 zásobník suspenze
- 2 peristaltické čerpadlo
- 3 kompresní jednotka
- 4 atomizér
- 5 tělo rozprašovací sušárny
- 6 vstup horkého vzduchu
- 7 ohřev vzduchu
- 8 vstup vzduchu
- 9 palivo (zemní plyn)
- 10 cyklonový třídič
- 11 filtr
- 12 čerpadlo
- 13 odpadní plyn, odtah
- 14 produkt (sušina)

 $t_1 = 490-500 \ ^{\circ}C$ 

 $t_2 = 100-110 \ ^{\circ}C$ 

#### 4.1.6 Kalcinace

Kalcinaci vysušených vzorků hydratovaného oxidu hlinitého jsem prováděl v peci *Klasik* (*Příloha 8*) s programovatelným nárůstem teploty. Při kalcinaci jsem jednotně nastavil počáteční nárůst teploty rychlostí 2 °C min<sup>-1</sup> na 195 °C s prodlevou 2 hodiny při této teplotě a poté s opětovným nárůstem 2 °C na 1200 °C s prodlevou 40 min při této teplotě, průběh kalcinace uvádím v *Grafu 1*.

#### Graf 1. Průběh teploty při kalcinaci hydratovaného Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na korund



#### 4.2 Analytické metody

K charakterizaci vzorků surovin i korundu jsem využil analytické laboratoře VÚAnCh, jejichž pracovníci provedli příslušná stanovení.

Vzorky hydratovaného oxidu hlinitého i výsledné aluminy byly charakterizovány metodou RTG difrakce pro určení krystalografické struktury (XRD) vzorku, u vzorků s přidanými dopanty bylo též stanoveno chemické složení metodou RTG fluorescenční spektrometrie (XRF).

Velikost částic výsledné aluminy byla určena ze snímků řádkovacího elektronového mikroskopu (SEM). Pro určení velikosti aglomerátů bylo použito měření v suspenzi metodou rozptylu laserového paprsku přístrojem *Malvern* po působení ultrazvuku, který měl rozdružit nepevné aglomeráty.

Měrný povrch byl stanoven měřením adsorpce kapalného dusíku. Vzorek byl navážen do trubičky a umístěn do držáku přístroje, kde jím procházela plynná směs helia a dusíku o konstantním průtoku. Po určité době ustálení byla trubička se vzorkem ochlazena kapalným dusíkem a z plynné směsi, procházející trubičkou, došlo k adsorpci dusíku na povrch měřeného vzorku. Tepelně vodivostní detektor zaznamenal snížení koncentrace dusíku v plynné směsi v důsledku adsorpce a tento úbytek dusíku ve směsi byl zaznamenán jako plocha píku. Tato plocha byla porovnána s plochou naměřenou u standardu známého povrchu. Použitý standard byl

volen tak, aby jeho plocha alespoň řádově odpovídala měřených hodnotám povrchu, čímž byla zajištěna přímá úměrnost plochy měřenému povrchu.

## 5 VÝSLEDKY

Poloprovozní vzorky korundu připravené kalcinací poloamorfního hydratovaného oxidu hlinitého a bayeritu měly před odesláním do firmy TECERAM, technická keramika Ing. Vladimíra Kotka, níže uvedené vlastnosti.

Označení vzorků:

- A4-2 kalcinovaný z bayeritu
- C4-2 kalcinované z amorfních vzorků
- C5-2 kalcinované z amorfních vzorků

Tabulka 2. Vlastnosti aglomerátů poloprovozních vzorků α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> po působení ultrazvuku

Vzorek	Dopant	Struktura	Měrný povrch $[m^2 g^{-1}]$	Velikost částic [µm]	
				D <sub>50</sub>	D <sub>90</sub>
A4-2	nebyl	téměř čistý α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,44	13,93	21,79
C4-2	nebyl	téměř čistý α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,19	11,83	20,03
C5-2	0,15 % MgO	téměř čistý α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,12	12,21	21,33

Tabulka 3. Chemická analýza poloprovozních vzorků korundu

Vzorek	Fe [%]	Cr [%]	Ca [%]	Mg [%]
A4-2	0,04	< 0,01	0,03	< 0,01
C4-2	0,04	< 0,01	0,02	0,02
C5-2	0,04	< 0,01	0,03	0,09

#### 5.1 Charakterizace vzorků z výsledků analýzy SEM

Všechny vzorky této série (A4-2, C4-2 a C5-2) jsou si velmi podobné a není viditelný rozdíl mezi vzorkem A4-2, jenž byl připraven kalcinací z modifikace bayerit, a vzorky C4-2 a C5-2, jež byly připraveny kalcinací z poloamorfního meziproduktu. Původní krystaly jsou slinuté do částic zaoblených tvarů o velikosti 200-1000 nm. Tyto částice tvoří aglomeráty do velikosti až 20 µm.

#### 5.2 Aplikace vzorků korundu v progresivní keramice

Testy aplikovatelnosti vzorků korundu připraveného uvedenou technologií v progresivní keramice byly prováděny na spolupracujícím pracovišti firmy TECERAM – technická keramika, s. r. o. Ing. Vladimíra Kotka v Hradci Králové a spočívaly v několika krocích (v následujícím pořadí):

- příprava pracovních směsi ze vzorků korundu přidáním mlecích a lisovacích přísad,
- mletí pracovních směsí a jejich následné lisování,
- výpal,
- testy mechanické pevnosti.

#### 5.2.1 Příprava pracovních směsí

U vzorků aluminy A4-2, C4-2 a C5-2 byly připraveny dvě řady pracovních směsí, které se lišily organickou mlecí a lisovací přísadou (stearan hořečnatý a polyethylenglykol, PEG 1500). Pracovní směsi na bázi aluminy A4-2 a C4-2 byly navíc dopovány MgO v podobě roztoku dusičnanu hořečnatého,  $Mg(NO_3)_2$  (c = 1 mol dm<sup>-3</sup>), v množství odpovídajícím 0,15 hmotnostních dílů MgO po tepelné dekompozici v průběhu tepelného zpracování. Navážka aluminy byla vždy 500 g. Vzorky aluminy C9 a C10, které byly zpracovávány po ukončení a vyhodnocení zkoušek tří výše uvedených surovin, byly testovány pouze s přísadou stearanu

hořečnatého (pracovní varianta A), protože PEG 1500 (varianta B) vykázal v rámci provedeného experimentálního programu se surovinami A4-2, C4-2 a z větší části i C5-2 horší výsledky ve srovnání s variantou A, a z hlediska cílů projektu se tedy jeví jako méně perspektivní mlecí i lisovací přísada.

#### 5.2.2 Mletí

Pracovní směsi byly mlety za sucha v intervalu mlecích časů 8 až 80 hodin, průběžně byly odebírány vzorky meliva pro sestavení mlecích křivek (*Graf 2*). Je patrné, že hustoty výlisků hmot se stearanem hořečnatým (ve variantě A) jsou vždy vyšší než u varianty B, kde byl použit PEG 1500. Varianta A všech experimentálních hmot má proto lepší předpoklady pro průběh následných slinovacích procesů, kdy lze očekávat vyšší stupeň zhutnění střepu výpalem. SEM snímky hmoty C5-2 A (z řady A), která se později ukázala jako nejperspektivnější pracovní směs, z různých fází mlecího procesu ukazují, že po 80 hodinách mletí dochází k dokonalé desintegraci práškové soustavy na jednotlivé primární krystaly submikronové velikosti, což je pro následný zhutňovací a slinovací proces ideální stav.





#### 5.2.3 Slinování

Slinovací křivky byly získány výpalem výlisků experimentálních hmot připravených lisováním do tvaru tablet tlakem 100 MPa. Zvolené vypalovací teploty: 1450 °C, 1500 °C, 1530 °C, 1600 °C a 1510 °C (pouze u hmot řady C5-2). Průběh slinovacích křivek je uveden v *Grafu 3*.

Jednoznačně nejlepší výsledky vykazují experimentální hmoty připravené z aluminy C5-2, kde byl zaveden dopant MgO již při její přípravě. Obě varianty pracovních směsí na bázi této aluminy dosahují při mletí v oblasti vyšších mlecích časů velmi vysokých hodnot hustoty po výpalu. Špičkových hodnot (až 3,95 g cm<sup>-3</sup>) pak dosahují výpalky připravené z pracovní směsi A. Velmi významným zjištěním je, že těchto hodnot bylo dosaženo již při nejnižší úrovni vypalovací teploty, což je typické pro výpal tzv. *mikrozrnného korundu*, který byl zvolen za cílový modelový materiál pro úvodní etapy řešení. U takovéhoto materiálu lze předpokládat velmi kvalitní jemnozrnnou až mikrozrnnou strukturu s příznivým dopadem na užitné vlastnosti, zejména pak vlastnosti mechanické.

Vysoký stupeň slinutí střepu materiálu C5-2 je zachován ještě při teplotě 1530 °C, i když zde již mají hodnoty hustoty mírně sestupnou tendenci. Při nejvyšší úrovni teploty výpalu je již zřetelně patrný očekávaný degradující účinek tohoto režimu tepelného zpracování na hutnost střepu výpalků, způsobený rekrystalizačním procesem, materiál je již "přepálen".



Graf 3. Závislost hustoty umletých a lisovaných vzorků korundu na teplotě výpalu

#### 5.2.4 Testy mechanické pevnosti

Mechanická pevnost je jedním z nejvýznamnějších materiálových parametrů progresivních keramických materiálů, s jejichž využitím se počítá v náročných aplikacích v nejrůznějších oborech vědy a techniky. Materiály vyvíjené v rámci řešeného projektu mají být určeny zejména pro takovéto typy využití, a tak je nezbytné hodnotit jejich mechanické pevnosti ve vztahu k technologii přípravy výchozích surovin a postupům jejich zpracování keramickou technologií. Nejčastěji udávanou charakteristikou mechanických vlastností keramických materiálů je údaj mechanické pevnosti v ohybu R<sub>f</sub>. Pro její měření byl vybrán korundový materiál připravený z výchozí aluminy C5-2, technologická varianta A, který byl vypálen při teplotách 1450 °C a 1530 °C.

Zkušební vzorky ve tvaru tyčí kruhového průřezu byly zhotoveny izostatickým lisováním při pracovním tlaku 100 MPa a po přežahu obrobeny tak, že finální rozměry vypálených tyček byly následující: průměr 7,5 mm, délka 25 mm. Výsledky testů jsou uvedeny v *Tabulce 4*.

Označení	Teplota výpalu [°C]		
	1450	1530	
1	369	282	
2	333	261	
3	398	242	
4	345	376	
5	426	353	
Průměrná hodnota	374 (371)	303 (299)	

Tabulka 4. Mechanická pevnost v ohybu R<sub>f</sub> [MPa] pro materiál C5-2A

Z výsledků měření je patrný značný rozptyl naměřených hodnot mechanických pevností. U keramickým materiálů to však není neobvyklé. Při jejich přípravě se v povrchových vrstvách materiálu vytvářejí nahodilé zárodky defektů, které pak ve vypáleném střepu reprezentují defektní místa ve struktuře, na nichž pak dochází k destrukci materiálu při mechanickém zatížení.

Z provedených zkoušek vychází jako jednoznačně nejlepší materiál připravený při nižší teplotě výpalu, který vykazuje ohybovou pevnost na úrovni 374, resp. 371 MPa (údaj v závorce uvádí průměrnou hodnotu ze tří hodnot po vypuštění nejvyšší a nejnižší naměřené pevnosti). Tato hodnota mechanické pevnosti v ohybu je velmi blízká pevnosti uváděné pro mikrozrnný korund, který je pro nás cílovým materiálem.

#### 5.2.5 Hodnocení mikrostruktury

Pro hodnocení mikrostruktury pomocí SEM byl vybrán korund připravený z aluminy C5-2, technologická varianta A, výpal 1450 °C, 1530 °C a 1600 °C. Při různých zvětšeních byl sledován charakter struktury povrchu a lomové plochy tablet připravených z těchto materiálů. materiálů. Na snímcích SEM (*Příloha 9*) je patrný výrazný nárůst velikosti krystalů a zásadní změna v celkovém charakteru struktury střepu s rostoucí teplotou výpalu. Zcela rovnoměrná struktura s velikostí krystalů na úrovni l μm u materiálu připraveného výpalem na 1450 °C se postupně výrazně mění.

V důsledku rekrystalizace střepu dochází k dramatickému nárůstu velikosti krystalů až do velikosti řádu desítek mikrometrů. Tvar krystalů se mění z původně sférického na protáhlý, jejich délka je násobně větší než šířka. Na záběru lomové plochy jsou u materiálu vypáleného při 1600 °C je vidět, že tento materiál je "přepálen", důsledkem toho pak je degradace jeho vlastností, zejména mechanických. Dokládají to i výsledky měření mechanické pevnosti, kdy již po zvýšení teploty výpalu z 1450 °C na 1530 °C došlo ke zřetelnému poklesu ohybové pevnosti. Pro materiál připravený při nejvyšší ze sledovaných vypalovacích teplot lze očekávat ještě mnohem nižší hodnoty.

Mikrostrukturu materiálu C5-2 A páleného na 1450 °C je možno považovat za optimální, svým charakterem i vlastnostmi odpovídající cílovému mikrozrnnému korundu.

#### 6 ZÁVĚR A DISKUSE

U poloprovozních vzorků mletých v perličkovém mlýně a poté sušených v rozprašovací sušárně není patrný významný rozdíl ve velikosti primárních krystalů vzorků připravených z poloamorfního pseudoboehmitu a bayeritu, takže do budoucna se výhodnějším stává jednodušeji připravitelný poloamorfní pseudoboehmit.

Zkušební testy pro aplikace v keramice prokázaly jako nejperspektivnější technologii vedoucí ke vzorku C5-2 se zavedenou přísadou oxidu hořečnatého ve formě pasty hydroxidu hořečnatého. Pracovní směsi na bázi této aluminy po odpovídajícím technologickém zpracování slinují již při velmi nízkých teplotách do nenasákavého, vysoce hutného střepu s rovnoměrnou mikrozrnnou strukturou a vysokou mechanickou pevností v ohybu. Je možno říci, že z hlediska těchto parametrů bylo prakticky dosaženo cíle, který byl vytyčen. Na bázi aluminy C5-2 byl zvoleným postupem keramického zpracování připraven kvalitní korundový materiál, odpovídající svými vlastnostmi zvolenému modelovému typu "mikrozrnného korundu", který patří do skupiny pokročilých keramických materiálů označovaných názvem *advanced ceramics.* Na druhé straně všechny ostatní poloprovozní vzorky se v aplikačních testech ukázaly všechny přibližně stejné kvality – velmi dobré, avšak o podstatný krok vzadu za nejlepším vzorkem, není mezi nimi výrazný rozdíl. Spíše se tato skutečnost jeví tak, jako by největší vliv na výsledné

vlastnosti neměla velikost primárních krystalů korundu, ale hlavně dopace hořčíkem ještě před samotným provedením kalcinace, tedy převedením materiálu na korund.

### 7 POUŽITÁ LITERATURA

- FAN, L., SU, B., QU, J., WONG, CP. Proceedings International Symposium on Advanced Packaging Materials: Processes, Properties and Interfaces. Atlanta, GA, USA. 9<sup>th</sup> Ed., 2004, p. 193-199.
- HASSAN, SF., GUPTA, M. Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing. Materials Science & Engineering. 2005, vol. 392, p. 163-168
- TIAN, B., LIU, P., HAN, S., SONG, K., DONG, Q., CAO, X., NIU, L. Advances in Engineering Plasticity and Its Applications: Key Engineering Materials. 2004, p. 274-276, p. 367-372.
- FAN, D., XIONG, D. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2004, vol. 14, p. 354-358.
- 5. ZHENG, L., ZHAO, L., LIU, Z., ZHAO, Y. Zhongguo Suliao. 2004, vol. 18, p. 30-33.
- 6. ZHANG, S., HU, S., WEI, Z. Xiyou Jinshu. 2004, vol. 28, p. 735-737.
- THIRUCHITRAMBALAM, M., PALKAR, VR., GOPINATHAN, V. Materials Letters. 2004, vol. 58, p. 3063-3066.
- TOKAROVÁ, V., KOTEK, V., ČEJKA, J. Zpráva VÚAnCh VZ-S-1512. Ústí nad Labem: Výzkumný ústav anorganické chemie, a. s., 2005.
- 9. US 6048577
- 10. REMY, H. Anorganická chemie I. Praha: SNTL Nakladatelství technické literatury, 1961.
- 11. GAŽO, J. a kol. Všeobecná a anorganická chémia. Bratislava: ALFA, 1978
- KIRK-OTHMER. Encyclopedia of Chemical Technology 2. Willey-Interscience, 3<sup>rd</sup> Ed., 1978.
- 13. JÍLEK, A., KOŤA, J. Vážková analýza a elektroanalýza II. Praha: Technicko-vědecké vydavatelství, 1951.

- 14. HLAVÁČ, J. Základy technologie silikátů. Praha: SNTL Nakladatelství technické literatury, 1988.
- DAUČÍK, K., MIKULA, O., ŠMERINGA, F. Stroje a zařízení chemické inženýrství.
  Praha: SNTL Nakladatelství technické literatury, 1969. s. 241. ISBN 04-601-69

## 8 PŘÍLOHY

### 8.1 Příloha 1. Technologie přípravy α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



## 8.2 Příloha 2. Poloprovozní aparát



## 8.3 Příloha 3. Reaktor



## 8.4 Příloha 4. Chladič - rekrystalizátor



## 8.5 Příloha 5. Filtrační nuč





## 8.6 Příloha 6. Perličkový mlýn Dyno-Mill



## 8.7 Příloha 7. Rozprašovací sušárna Niro Atomizer

## 8.8 Příloha 8. Kalcinační pec Klasik



## 8.9 Příloha 9. Vybrané snímky SEM



A4-2, 3000x zvětšeno



A4-2, 10 000x zvětšeno



C4-2, 3 000x zvětšeno



C4-2, 10 000x zvětšeno



C5-2, 3 000x zvětšeno



C5-2, 10 000x zvětšeno



C5-2 A, po 80 h mletí v perličkovém mlýnu, 3 000x zvětšeno



C5-2 A, po 80 h mletí, 10 000x zvětšeno



Tableta C5-2 A, 1 600 °C výpal, lom, 10 000x zvětšeno



Tableta C5-2 A, výpal 1600 °C, povrch tablety, 10 000x zvětšeno



Tableta vzorku C5-2 A, výpal 1450 °C, lom, 10 000x zvětšeno



Tableta vzorku C5-2 A, výpal 1450 °C, povrch tablety, 10 000x zvětšeno



Tableta C5-2 A, výpal 1530 °C, lom, 10 000x zvětšeno



Tableta C5-2 A, výpal 1530 °C, povrch tablety, 10 000x zvětšeno