

## AZ ÖRLÉSI IDŐ FRÖCCSÖNTÖTT AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ÜVEG KERÁMIATERMÉKEK TULAJDONSÁGAIRA GYAKOROLT HATÁSÁNAK VIZSGÁLATA

**Nagy Zsolt**

BSc hallgató, Miskolci Egyetem, Kerámia és Polimermérnöki Intézet  
3515 Miskolc, Miskolc-Egyetemváros, e-mail: [zsolt199513@freemail.hu](mailto:zsolt199513@freemail.hu)

**Mucsi Gábor**

vegyészeti üzemvezető, Cerlux Kft.  
5900 Orosháza, Csorvási út 70., e-mail: [gabor.mucsi@cerlux.hu](mailto:gabor.mucsi@cerlux.hu)

**Simon Andrea**

egyetemi docens, Miskolci Egyetem, Kerámia és Polimermérnöki Intézet  
3515 Miskolc, Miskolc-Egyetemváros, e-mail: [simon.andrea@uni-miskolc.hu](mailto:simon.andrea@uni-miskolc.hu)

### **Absztrakt**

*A kutatásban az őrlési idő fröccsöntött kerámiatermékek tulajdonságaira gyakorolt hatását vizsgáltuk, mivel a kerámiaiparban az egyik legfontosabb technológiai lépés az alapanyagok megfelelő szemcseméret-eloszlásának beállítása. Kísérleteink során különböző ideig (1 és 2 óra) őrlt korund-fritt keverékeket vizsgáltunk. Referencia anyagként kiinduló állapotban levő (őrlés nélküli) keveréket használtunk. A fröccsmasszát paraffin és olajsav felhasználásával készítettük el. A termékek minősítéséhez morfológiai, szemcseméret-eloszlás, testsűrűség, vízfelvétel, porozitás, valamint nyomó- szilárdság vizsgálatokat hajtottunk végre.*

**Kulcsszavak:** fröccsöntés, mikroszerkezet, őrlés, szilárdság, üvegkerámia

### **Abstract**

*In this research, the effect of milling time on the properties of injection-molded ceramic products was investigated, as one of the most important technological steps in the ceramic industry is to adjust the appropriate particle size distribution of raw materials. In our experiments, corundum-frit mixtures milled for different periods of time (1 and 2 hours) were tested. Mixtures without milling were prepared as reference materials. The slurry was made using paraffin and oleic acid. Morphology, particle size distribution, bulk density, water absorption, porosity, and compressive strength tests were performed to characterize the products.*

**Keywords:** glass-ceramic, injection molding, milling, microstructure, strength

### **1. Bevezetés**

A finomkerámiaipari műszaki termékek legfontosabb alapanyagainak összetevői az Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, BaO, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [1]. A kerámiaiparban az egyik legfontosabb technológiai lépés az alapanyagok aprítása és őrlése [2]. A megfelelő szemcseméret-eloszlás az egyik olyan tényező, amely biztosítja a kerámiatermékek tulajdonságainak a megfelelőségét [3-4]. A szinterelés során ugyanis a végső szilárdság és sűrűség a szemcséken keresztül végbemenő anyagtranszport révén alakul ki [5].

A finomkerámiáiparban a fröccsöntés fő alapanyagai oxidszemcsék [6]. Annak érdekében, hogy ezek a szemcsék jól szállíthatóak és formázhatóak legyenek, adalékanyagokra van szükség [7]. Az adalékanyagoknak olyannak kell lenniük, hogy a massa könnyen reprodukálható, állandó sűrűségű, levegőmentes és lassan keményedő legyen, továbbá a fröccsöntéskor illékony komponensek ne szabaduljanak fel, mert az túl nagy zsugorodáshoz, repedések megjelenéséhez vezethet [8-9]. A leggyakoribb adalékanyagok többek között az epoxigyanta, a fenol-formaldehid gyanta, a nagysűrűségű polietilén és a viasz [10]. A fröccsöntött termékek minősítését a mikroszerkezet és a mechanikai tulajdonságok meghatározása alapozza meg. Ennek érdekében érdemes mind az alapanyagok, mind a fröccsöntött termék anyagtulajdonságainak meghatározása [11].

## 2. Kísérleti és vizsgálati módszerek

Kísérleteink során különböző ideig (1 és 2 óra) őrlött porkeverékeket vizsgáltunk. Referencia anyagként a kiinduló állapotban levő (őrlés nélküli) keveréket használtuk. A porkeverékhez az alapanyagokat az alábbi arányban (m/m%) kevertük: korund:fritt= 66:34. Az őrlést kísérleti dobmalomban végeztük el. A keverést követően a porkeverékeket szárítószekrényben tömegállandóságig szárítottuk a nedvességtartalom eltávolítása érdekében. A fröccsmassza fő adalékanyagai a paraffin és az olajsav voltak. A paraffin olvadékképző, az olajsav a szemcsék agglomerációját akadályozza meg. A fröccsöntő massa előállításánál egy masszakeverőbe adagoltuk a szükséges komponenseket, majd három órán át kevertük. Az elkészült nyers próbatestek először egy deparaffináló kemencébe kerültek, amelyben a plasztifikáló adalékanyag távolítható el. Ezt követően égető kemencében a fröccsöntött kerámiákat szintereltük.

A korund-fritt keverékeket alkotó szemcsék morfológiáját pásztázó elektronmikroszkóppal (Hitachi TM1000), szemcseméret-eloszlását szitaanalízissel vizsgáltuk. A szitaanalízis során alkalmazott sziták lyukméretei a következők voltak: 630  $\mu\text{m}$ , 400  $\mu\text{m}$ , 315  $\mu\text{m}$ , 125  $\mu\text{m}$ , 90  $\mu\text{m}$ , 50  $\mu\text{m}$ , 40  $\mu\text{m}$ , 36  $\mu\text{m}$  és 25  $\mu\text{m}$ . A szitalás után a fennmaradt szemcsék tömegét (szitamaradék) határoztuk meg.

A szinterelt termékek testsűrűségét ( $\rho_t$ ) a száraz tömegük ( $m_1$ ) és a térfogatuk ( $V$ ) hányadosaként számítottuk ki:

$$\rho_t = \frac{m_1}{V} \quad (1)$$

A porozitás és a vízfelvétel meghatározásához a próbatesteket négy órán át desztillált vízben forraltuk, majd további 24 órára a vízben hagytuk, hogy valamennyi nyílt pórus telítődjön vízzel. A vízfelvételt ( $V_k$ ) a minta vízzel teljesen telített, illetve száraz állapotban mért tömegének az aránya jellemzi:

$$V_k = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \quad (2)$$

A fenti képletben  $m_2$  a vízbe merített minták tömege, melyet egy hidrosztatikai mérleg segítségével, a vízbe lógatott mintán határozunk meg. A porozitás ( $P$ ) kiszámításához az alábbi képlet szükséges:

$$P = \frac{m_v - m_1}{m_v - m_2} \quad (3)$$

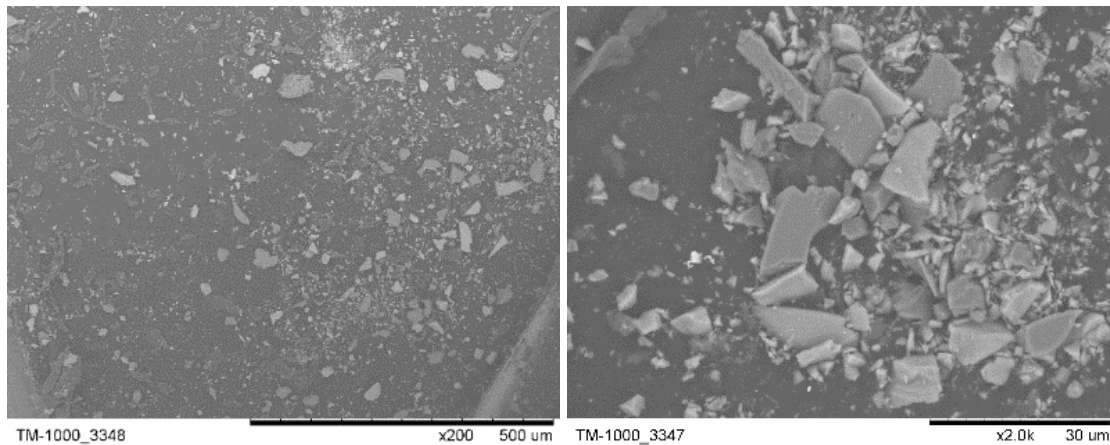
ahol  $m_v$  a nedves minta tömege.

A fröccsöntött termékek mechanikai tulajdonságait nyomóvizsgálattal jellemeztük (Instron univerzális anyagvizsgáló berendezéssel), a vizsgálathoz hasáb geometriájú próbatesteket készítettünk. Az alakváltozási sebesség 5 mm/min volt.

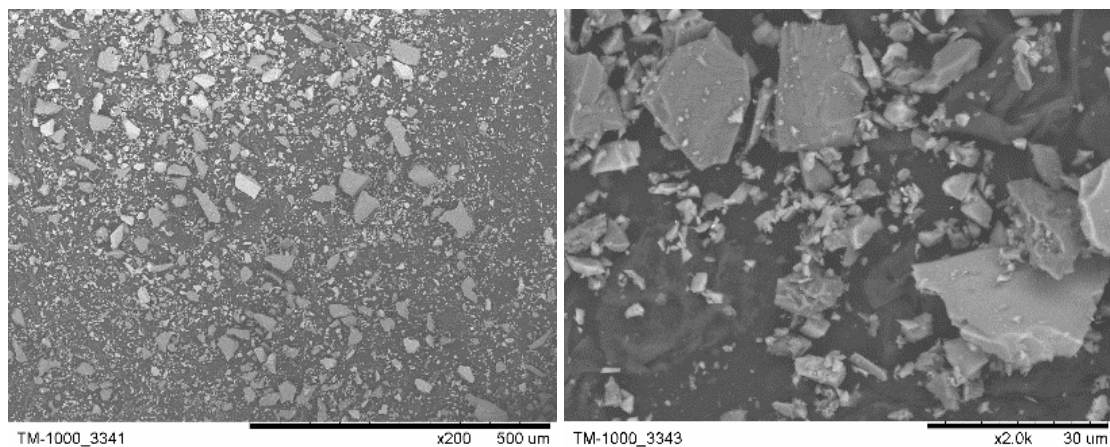
### 3. Eredmények

A következő ábrák a porkeverékről készült pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvételeket mutatják. A keverékek minden esetben fritt és korund szemcsékből állnak. Kiindulási állapotban (**1. ábra**) a szemcsék többsége hosszúkás, szögletes alakú, felületeik sík lapokkal határoltak. Az egy órás őrlés hatására a nagyobb méretű szemcsék alakja megváltozik (**2. ábra**), a hosszúkás alakú, nyújtott szemcsék mennyisége csökken ebben a frakcióban. Az apróbb szemcsék között még előfordulnak nyújtott szemcsék is.

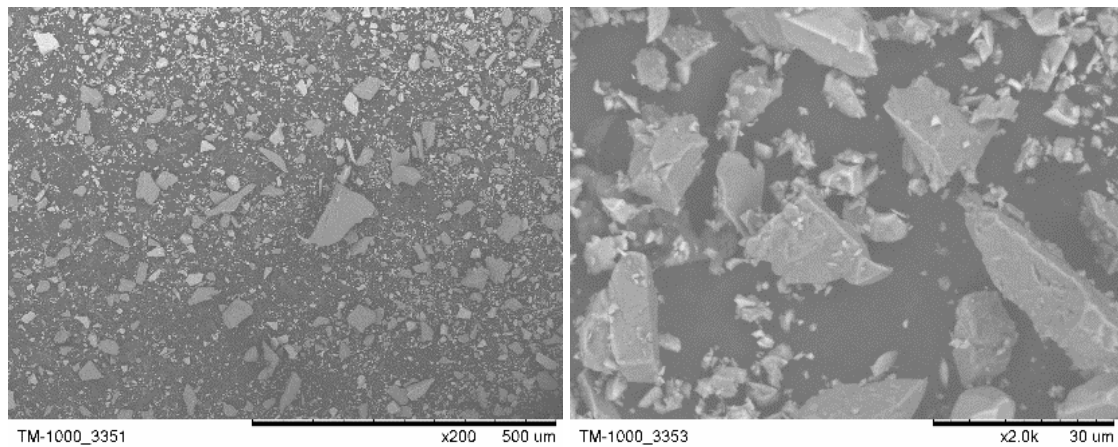
A további őrlés hatására a nagyobb méretű szemcsék között újra láthatóak nyújtottabb szemcsék is (**3. ábra**). Mindkét őrlésidő esetében a szemcsék felülete módosult, az őrlés nélküli keverékben látható sík felületek barázdákkal és gödrökkel tagolttá váltak.



**1. ábra.** *Őrlés nélküli porminta 200x és 2000x nagyítású SEM felvételei*

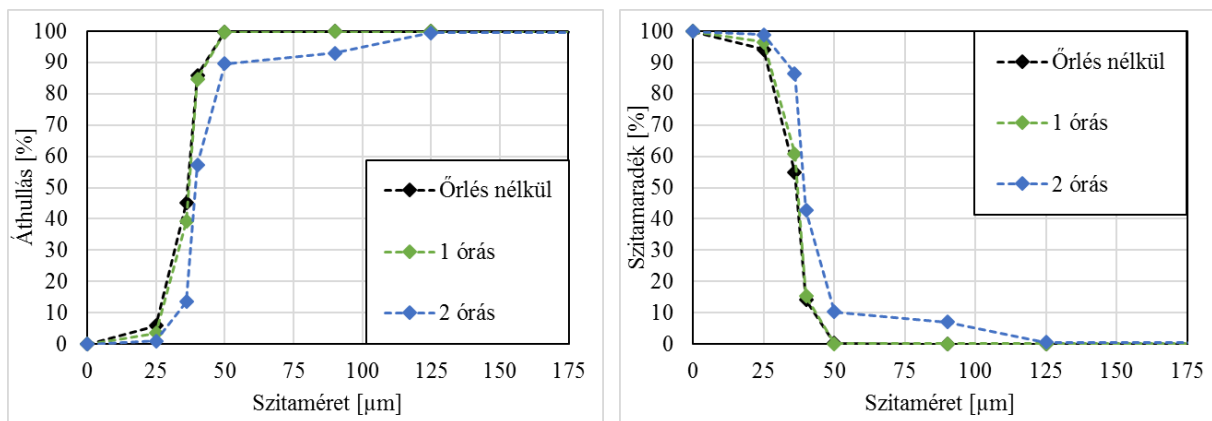


**2. ábra.** *1 órás őrlésű porminta 200x és 2000x nagyítású SEM felvételei*



3. ábra. 2 órás őrlésű porminta 200x és 2000x nagyítású SEM felvételei

A 4. ábra a porkeverékek szitaanalízise eredményeként felvett áthullási és szitamaredek-görbéket összesíti. Látható, hogy míg az egy órás őrlés nem változtatta meg jelentősen a porkeverékek szemcseméreteit, addig a kétórás őrlés hatására a görbék a nagyobb szemcseméret felé tolódtak. Az ábráról meghatároztuk a keverékek  $D_{50}$  szemcseméretét, ami az őrlés nélküli, valamint az 1 és 2 órás őrlés esetében ~36, ~37, illetve ~40  $\mu\text{m}$  volt, vagyis ez nem változott szignifikáns mértékben az őrlés hatására. Ennél nagyobb eltérések mutatkoztak a  $D_{10}$  és  $D_{90}$  szemcseméretekben (1. táblázat). A kétórás őrlés hatására tehát az átlagostól kisebb és nagyobb szemcsefrakciók aránya egyaránt nőtt. Míg az őrlés nélkül és az 1 órás őrlés esetében valamennyi szemcse mérete kisebb 90  $\mu\text{m}$ -nél, addig a 2 órás őrlés esetében ez az érték 125  $\mu\text{m}$ -re nőtt.



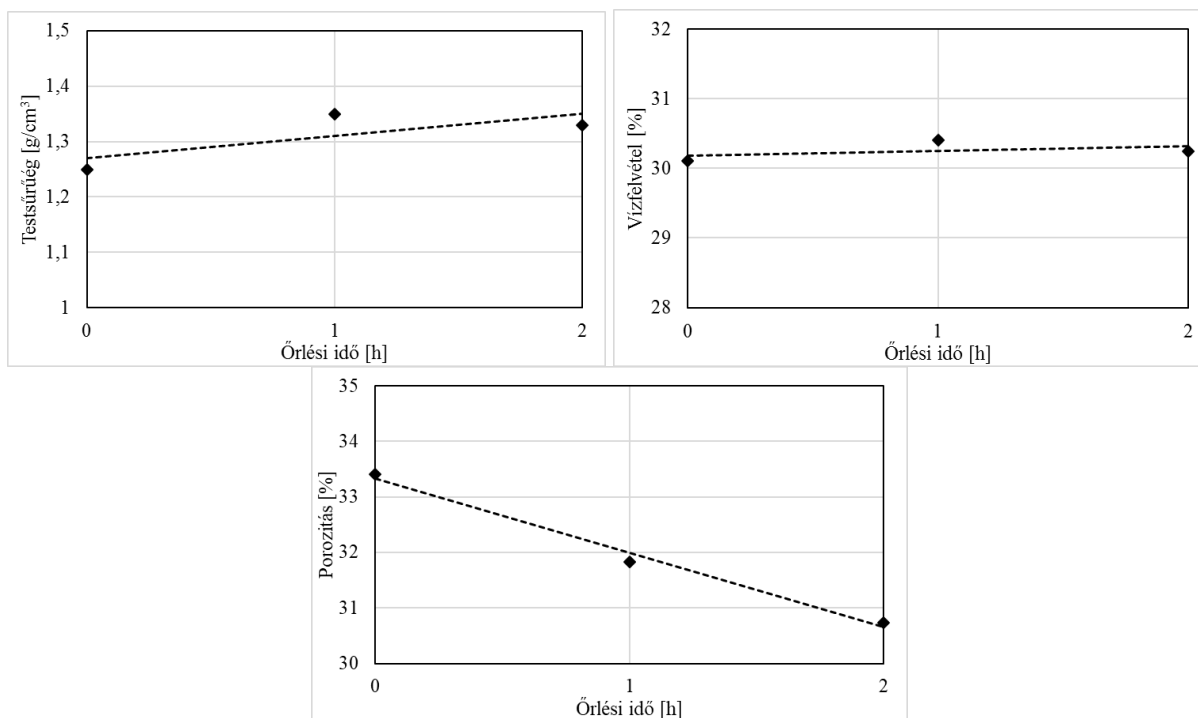
4. ábra. Áthullási és szitamaredek-görbék az őrlési idő függvényében

A szinterelt termékek testsűrűségét, porozitását és vízfelvételét az 5. ábra szemlélteti. Ha összehasonlítjuk a három tulajdonság eredményeit, azt láthatjuk, hogy az őrlési idő növelésével a testsűrűség és a vízfelvétel enyhén növekvő, míg a porozitás csökkenő tendenciát mutat. Habár a szitaanalízis alapján az őrlés nélküli és az 1 órás őrlésű minták szemcseméret-eloszlása hasonló, a SEM felvételek alapján láthatjuk, hogy a szemcsék morfológiája, felületének tagoltsága már eltérő. Ez a különbség hozzájárul

ruhlat az egyenletesebb térkitöltéshez, így a porozitás csökkenéséhez. A minták vízfelvétele jelentősen nem változott, így a nyitott pórusok mennyiségében nincs jelentős különbség.

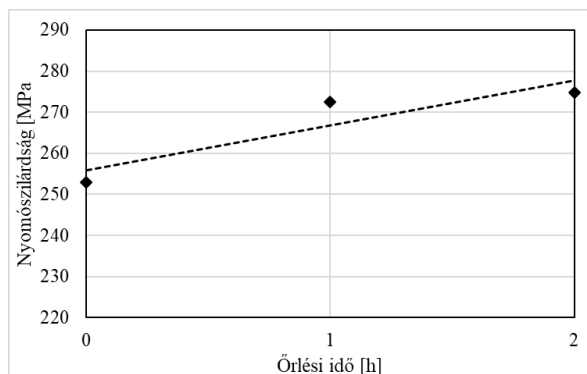
1. táblázat. A keverékek  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  és  $D_{90}$  szemcseméretei

Jellemző szemcseméret, $\mu\text{m}$	Őrlési idő [h]		
	Őrlés nélkül	1	2
$D_{10}$	25,8	27	32,8
$D_{50}$	36,3	37,2	39,6
$D_{90}$	43	43,5	50,1



5. ábra. A fröccsöntött minták átlagos testsűrűsége, vízfelvétele és porozitása az őrlési idő függvényében

A fröccsöntött termékek mechanikai tulajdonságait nyomóvizsgálattal jellemeztük (6. ábra), mely szerint a nyomószilárdság nőtt az őrlési idő függvényében. A nyomószilárdság javulásához egyaránt hozzájárulhatott a pórusok mennyiségének csökkenése, illetve a szemcseméret-eloszlás változása. A két órás őrléssel megjelenő, nagyobb mennyiségű finom szemcsék jobban ki tudják tölteni a durvább szemcsék közti teret, így elősegítve a termék jobb tömörödését az égetés folyamán.



6. ábra. A fröccsöntött minták nyomószilárdsága az őrlési idő függvényében

#### 4. Összefoglalás

Kísérleteink során fröccsöntött kerámiatermékek gyártásának egyik fontos technológiai lépésének, az őrlési időnek a hatását vizsgáltuk. Ennek érdekében alapanyagként korund-fritt keverékeket különböző ideig (0, 1 és 2 óra) őrltünk, majd paraffin és olajsav felhasználásával fröccsmasszát készítettünk. Az alapanyagokon morfológia és szemcseméret-eloszlás, a szinterelt termékeken testsűrűség, vízfelvétel, porozitás, valamint nyomószilárdság vizsgálatokat hajtottunk végre.

Az őrlés nélküli alapanyagban a szemcsék jellemzően poliéderes alakúak, felületeik sík lapokkal határoltak. Az egy órás őrlés hatására a nagyobb méretű szemcsék alakja, a további (két órás) őrlés hatására a szemcsék méreteloszlása is megváltozott. Mindkét őrlésidő esetében a szemcsék felülete barázdákkal és gödrökkel tagolttá vált.

A szitaanalízis során megállapítottuk, hogy míg az egy órás őrlés nem változtatta meg jelentősen a porkeverékek szemcseméreteit ( $D < 90 \mu\text{m}$ ), addig a két órás őrlés hatására a görbék a nagyobb szemcseméret felé tolódtak ( $D < 125 \mu\text{m}$ ). A két órás őrlés hatására az átlagostól kisebb és nagyobb szemcsefrakciók aránya egyaránt nőtt a kiindulási szemcseméretetekhez képest.

A szinterelt termékek testsűrűségét, porozitását és vízfelvételét összehasonlítva megállapítható, hogy az őrlési idő növelésével a testsűrűség és a vízfelvétel enyhén nő, míg a porozitás csökken. Az őrlésidő növelésével a szemcseméret-eloszlás megváltozott. A két órás őrléssel megjelenő, nagyobb mennyiségű finom szemcsék jobban ki tudják tölteni a durvább szemcsék közti teret, így elősegítve az égetés folyamán a termék jobb tömörödését, a pórusok mennyiségének csökkenését, melynek következtében a termék nyomószilárdsága is javult.

#### Köszönetnyilvánítás

A cikkben ismertetett kutató munka az EFOP-3.6.1-16-2016-00011 jelű „Fiatalodó és Megújuló Egyetem – Innovatív Tudásváros – a Miskolci Egyetem intelligens szakosodást szolgáló intézményi fejlesztése” projekt részeként – a Széchenyi 2020 keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg. Jelen kutatómunka az Európai Szociális Alap és Magyarország Kormányának társfinanszírozásával valósult meg a GINOP-2.1.2-8-1-4-16-2017-00219 azonosító számú projekt keretén belül.

**Irodalom**

- [1] CIM Materials, <https://www.morgantechnicalceramics.com/en-gb/products/ceramic-injection-moulded-components/cim-materials/> (Letöltve: 2021. január 07.)
- [2] InTech, Open Access books, [https://cdn.intechopen.com/pdfs/33648/InTech-Ceramic\\_injection\\_molding.pdf](https://cdn.intechopen.com/pdfs/33648/InTech-Ceramic_injection_molding.pdf) (Letöltve: 2021. január 07.)
- [3] Somodi Zsuzsanna, Pálffy András, Dr. Kámory Lajos: *Finomkerámiaipari Technológiák*, Műszaki Könyvkiadó Budapest, 1984.
- [4] T. Hanemann, R. Heldele, J. Hausselt: Particle size dependent viscosity of polymer-silica-composites, in 4M 2006 - Second International Conference on Multi-Material Micro Manufacture (2006) edited by Wolfgang Menz, Stefan Dimov and Bertrand Fillon, Pages 191-194, ISBN 978-0-08-045263-0, <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-045263-0.X5000-4>
- [5] *Advanced Ceramics for Dentistry* edited by J. Z. Shen and T. Kosmač (2014), ISBN 978-0-12-394619-5, <https://doi.org/10.1016/C2011-0-07169-7>
- [6] P. Thomas, B. Levenfeld, A. Várez, A. Cervera: *Production of Alumina Microparts by Powder Injection Molding*, International Journal of Applied Ceramic Technology Volume 8, Issue 3 May/June (2011) 617-626 <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2009.02471.x>
- [7] *Additive Manufacturing: Materials, Processes, Quantifications and Applications* edited by: J. Zhang and Y.-G. Jung (2018) ISBN 978-0-12-812155-9, <https://doi.org/10.1016/C2016-0-01595-4>
- [8] W. Liu, Z. Xie: *Pressureless Sintering Behavior of Injection Molded Alumina Ceramics*, Science of Sintering, 46 (2014) 3-13 <https://doi.org/10.2298/SOS1401003L>
- [9] A. J. Medesi, D. Nötzel, T. Hanemann: *PVB/PEG-Based Feedstocks for Injection Molding of Alumina Microreactor Components*, Materials (2019), 12, 1219; <https://doi.org/10.3390/ma12081219>
- [10] P. Thomas-Vielma, A. Cervera, B. Levenfeld, A. Várez: *Production of alumina parts by powder injection molding with a binder system based on high density polyethylene*, Journal of the European Ceramic Society 28 (2008) 763–771 <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.08.004>
- [11] Á. Egész, L. A. Gömze: *Measurable properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic injection molding raw materials*, Epitoanyag-Journal of Silicate Based and Composite Materials 65(4):107-111 <https://doi.org/10.14382/epitoanyag-jsbcm.2013.20>