

Miskolci Egyetem
Műszaki Anyagtudományi Kar
Kerpely Antal Agyagtudományok és Technológiák Doktori Iskola



MEGNÖVELT MULLIT TARTALMÚ MŰSZAKI KERÁMIA FEJLESZTÉSE KAOLIN ÁSVÁNYBÓL NÖVÉNYI EREDETŰ ADALÉK HOZZÁADÁSÁVAL

PhD értekezés téziszülete

Mesterné Kurovics Emese

okleveles anyagmérnök

Tudományos témavezető:

Dr. Gömze A. László

professzor emeritus

Miskolc

2021.

1 Bevezetés, az értekezés célkitűzése

Napjainkban egyre több kutatómunka foglalkozik a hulladék-, vagy megújuló, növényi eredetű anyagok felhasználásával nagy hozzáadott értékű termék előállításával, ami az újabb kerámia anyagok és termékek kutatása, fejlesztése esetén is megfigyelhető. Ezért részben ezt a trendet követve láttam hozzá egy új műszaki kerámia kifejlesztéséhez, amelyhez relatíve olcsó alapanyagokat használtam. A kutatás megvalósításához a viszonylag egyszerű felépítésű kaolin ásványt választottam, amihez megújuló növényi eredetű adalékot, kukoricadarát adtam. A kaolin, illetve a kaolin típusú agyagásványok felhasználása főként a hagyományos kerámiaiparban valósul meg (pl.: porcelángyártás), de alacsonyabb teljesítményű műszaki kerámiák alapanyagaként is találkozhatunk velük (pl.: 1200-1400 °C közötti maximális hőmérsékletű kemencék falazata). A kaolinok hőbomlásával is előállítható mullit kerámiák széles körben kutatott és alkalmazott termékek (pl.: kopó alkatrészek, vágószerszámok, speciális tűzálló anyagok és égetési segédanyagok 1700 °C-ig) [1]. Ezen felül a kaolin és más alumínium-szilikátok alkalmasak arra, hogy speciális hőkezelések alkalmazásával, a mullit mellett más nagy teljesítőképességű műszaki kerámiák alapanyagai legyenek. Ilyen hőkezelési eljárás többek között a karbotermikus redukció (CR), amellyel SiC képezhető [2, 3] vagy a karbotermikus redukciós és nitridációs (CRN) szinterelés, amely során Si_2ON_2 , Si_3N_4 és SiAlON -ok állíthatóak elő [4-8]. Ilyen módon a viszonylag olcsó agyagásványokból műszaki kerámia porok, kerámia kompozitok készíthetők.

A doktori kutatási témám: *Műszaki kerámia fejlesztése biológiai eredetű adalék hozzáadásával*. Ez egy igen tág tématerület, amelyen belül a fentiek alapján egy újfajta, erősített szerkezetű mullit tartalmú kerámia előállítását kívántam megvalósítani, főalapanyagként hagyományos kaolin felhasználásával, valamint az agyagásványokra jellemző karbotermikus redukciós és nitridációs folyamatok alkalmazásával. A **kutatómunka célja** viszonylag olcsó alapanyagok felhasználásával magas mullit tartalmú műszaki kerámiák és kerámia kompozitok kifejlesztése; és amennyiben lehetséges Si_2ON_2 , Si_3N_4 és SiAlON részecskékkel történő megerősítése. Továbbá feltárni, hogy az alkalmazott anyagösszetétel és technológiai műveletek - paraméterek - hogyan befolyásolják az előállított kerámiák és kerámia kompozitok anyagszerkezetét, összetételét, porozitását, hővezetési tényezőjét, keménységét, mechanikai szilárdságát és kopásállóságát.

A cél elérése érdekében a következő kísérleti munkát végeztem:

1. A kiválasztott kaolin alapanyag termikus tulajdonságainak előzetes vizsgálata, valamint a fázisok képződésének tanulmányozása a SiO_2 - Al_2O_3 fázisdiagram alapján.
2. A munkához megújuló növényi eredetű adalékanyag választása, majd az alkalmazásával különböző összetételű keverékek készítése.
3. Próbatestek gyártása egyoldalú porsajtóval, valamint a porok tömörödési viselkedésének – tulajdonságainak – megismerése, különös tekintettel a bekevert növényi adalékanyagok mennyiségére és tulajdonságaira.
4. A porok és a próbatestek hőkezelése hagyományos és speciális eljárásokkal.
5. Az előállított kerámia próbatestek laboratóriumi vizsgálata és a célként megfogalmazott jellemző tulajdonságainak feltárása.

2 Anyagok és módszerek

A kutatómunka során viszonylag olcsó **Sedleky ml típusú kaolin** került felhasználásra fő alapanyagként, amelyhez a nagy tisztaságú **Nabalox No. 315 alumínium-oxidot** adagoltam a kész termékben a mullit és a SiAlON részarányának növelésének elősegítésére [9, 10]. A kerámia anyagokhoz növényi eredetű, bioadalekként **Monostori kukoricadarát** alkalmaztam. Az alapanyagokat Retsch PM 400 bolygóműves golyósmalomban őrltem együtt, homogenizáltam 20 percen át, 200 fordulat/perc-es sebességgel. A próbatestek gyártásához az 1. táblázatban összefoglalt keverékeket készítettem. A keverékek jelének értelmezése: **K** – kaolin; **A** – alumínium-oxid; **D** – kukoricadara; **arab szám** – a kerámia anyagokhoz képest a növényi adalék relatív mennyisége/10. Pl.: **KA-D-4** kaolin–alumínium-oxid alapkeverék (29 m/m%) kukoricadara hozzáadásával, aminek a relatív mennyisége a kerámia alapkeverékhez képest $40 m_D/m_{(K+A)}\%$.

1. táblázat: A kutatás során alkalmazott keverékek jele és tömegszázalékos összetétele

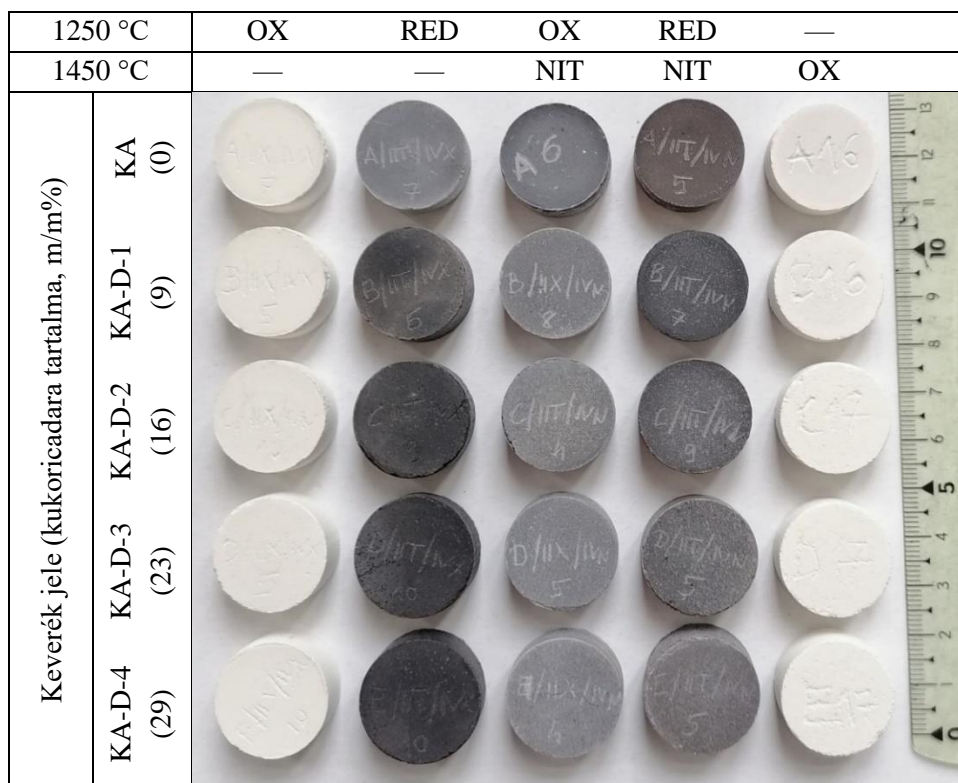
Keverék jele	Keverék összetétel, m/m%			Növényi adalék relatív mennyisége, $m_D/m_{(K+A)}\%$
	Kaolin	Alumínium-oxid	Kukoricadara	
K	100	-	-	-
KA	90	10	-	-
KA-D-1	82	9	9	10
KA-D-2	75	9	16	20
KA-D-3	69	8	23	30
KA-D-4	64	7	29	40

A próbatestek alakadása egyoldalú porsajtolással, 100 kN-os mechanikus húzó-nyomógép és egy 25 mm belső átmérőjű hengeres forma alkalmazásával történt. A porsajtolás során elmozdulás- és erőmérők segítségével folyamatosan rögzítettem az porok tömörödésére jellemző adatokat (1. ábra).



1. ábra: Az erő- és elmozdulás mérővel felszerelt sajtológép

A sajtolt próbatetek relatíve alacsony hőmérsékletű (1250 °C) elő-szinterelése a Kerámia- és Polimermérnöki Intézetben található elektromos fűtésű laboratóriumi kamrás kemencében végeztem kétféle módon: hagyományos oxidációs (OX) és oxigénhiányos redukáló atmoszféra alkalmazásával (RED). A kerámia próbatetek utó-hőkezelése, szinterelése 1450 °C hőmérsékleten valósult meg áramló nitrogén gázban (NIT), valamint a próbatetek egy része oxidáló atmoszférában (14 OX) lett szinterelve. Az elő-szinterelt és szinterelt kerámia próbatetek a 2. ábrán láthatók.



2. ábra: A próbatetek színének változása a hőkezelések hatására

3 A kutatómunka összefoglalása és a tézisek ismertetése

A kutatómunka során Sedlecky ml kaolin ($\geq 80\%$ kaolinit), Nabalox No. 315 alumínium-oxid ($\geq 99,6\%$ Al_2O_3) és Monostori kukoricadara (EDAX: 60,77 m/m% C és 39,23 m/m% O) alkalmazásával az alábbi új tudományos eredményeket fogalmaztam meg.

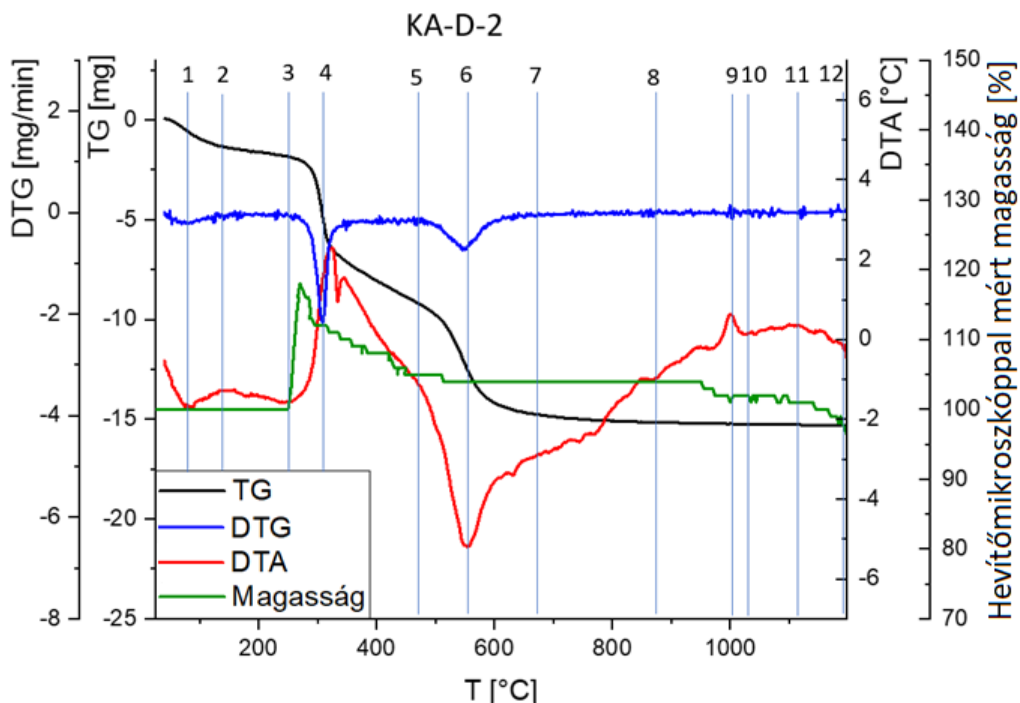
3.1 Jellemző termoanalitikai görbék (TG, DTG, DTA, magasságváltozás)

Az elkészített próbatetek szinterelése előtt *MOM Derivatograph-C* és *Camar Elettronica hevítőmikroszkóp* segítségével vizsgáltam a hőmérséklet növelésének hatását a kaolin, alumínium-oxid és kukoricadara tartalmú porkeverékekre. A *hevítőmikroszkóppal* készített bináris képeken jól látható a behelyezett kisminták alakváltozása a hőmérséklet növelés hatására, különös tekintettel annak magasságára. A termoanalitikai vizsgálatok rendszerint a hőmérséklet függvényében a TG, DTG és DTA görbék felvételére terjednek ki. A fázisátalakulások hőmérsékletének pontosabb meghatározása céljából a disszertációmban ezeket kiegészítettem a hevítőmikroszkóppal készített magasságváltozások hőmérséklettől való függésével.

1. Tézis

Közös diagramban ábrázolva a derivatográffal felvett TG, DTG, DTA görbét és a hevítómikroszkóppal mért magasságváltozásokat pontosabban meghatározhatóvá válnak a kerámia porkeverékek égetése – szinterelés – során lejátszódó folyamatokhoz tartozó hőmérsékletek és fázisátalakulások.

Így például a 75 m/m% kaolint, 9 m/m% alumínium-oxidot és 16 m/m% kukoricadara adalékot tartalmazó (KA-D-2) porkeverék esetén: 1 – a nedvességtartalom legintenzívebb távozása, 2 – a száradás vége, 3 – a növényi adalékanyag elgázosodásának kezdete, 4 – égése, 5 – a metakaolin képződés kezdete, 6 – a metakaolin képződés legintenzívebb hőmérséklete, 7 – a metakaolin képződés vége, 8 – kvarc-tridimit fázisátalakulás, 9 – a legintenzívebb az elsőrendű mullit képződés, 10 – az elsőrendű mullit képződés vége, 11 – megkezdődik a nyakképződés, szemcsenövekedés, 12 – szinterelődési hőmérséklet (3. ábra).

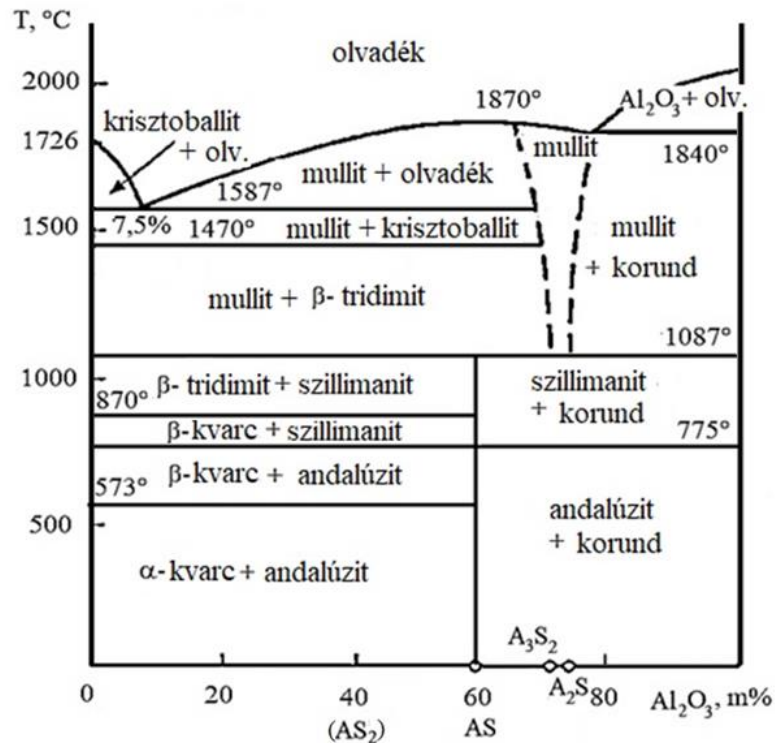


3. ábra: Kaolin, alumínium-oxid és kukoricadara tartalmú **KA-D-2** keverék termoanalitikai és hevítómikroszkópos görbéi

3.2 A kaolin fázisátalakulásának vizsgálata a $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ fázisdiagram alapján

A kaolin, illetve más alumínium-szilikát felhasználásakor ismert alapanyagösszetétel esetén a $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ fázisdiagram ismeretében már a hőkezelések előtt következtethetünk arra, hogy milyen fázisokból, alkotókból fog felépülni a termékünk. Ugyanakkor figyelembe kell vennünk azt, hogy a felhasznált anyagokban található szennyezők, egyéb oxidok miatt az egyensúlyi hőmérsékletek eltolódhatnak, illetve új fázisok jelenhetnek meg. A Berezhny-féle $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ fázisdiagram [11] már szobahőmérséklettől megadja a rendszerben előforduló fázisokat. Azonban a fázisdiagram leírásánál nem tisztázott, hogy hagyományos kaolin ásvány esetén is az adott hőmérsékletek szerint megy végbe az andalúzit-szillimanit-mullit fázisátalakulás, vagy csak andalúzit nyersanyag alkalmazásakor adja meg pontosan a Berezhny-féle rendszer a várható fázisösszetételt. Ezért a kutatómunkám részeként a Sedlecky ml kaolin esetén kísérleti úton

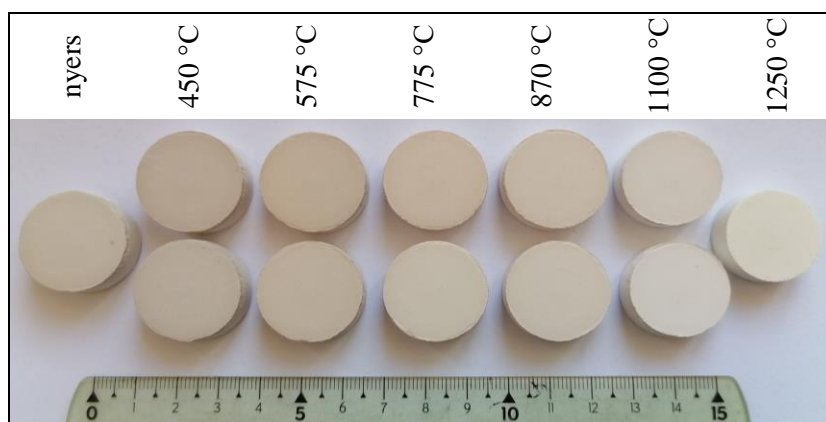
ellenőriztem a 4. ábrán látható fázisdiagramot. Különböző maximális kemence hőmérsékleteken 450 °C, 575 °C, 775 °C, 870 °C és 1100 °C-on, 3 órás hőntartás alkalmazásával szintereltem a Sedlecky ml kaolinból készült, sajtolt próbatesteket, majd meghatároztam a kerámia próbatestek fázisösszetételét.



4. ábra: A SiO₂-Al₂O₃ fázisdiagram [11]

(Átvéve: N. M. Bobkova (2007): Fizicheskaya Himiya Tugoplavkih Nemetallicheskih i Silicatnyh Materialov)

Az alkalmazott maximális hőmérséklet növelésével folyamatosan halványult a minták színe, míg 1000 °C felett fehér színűek lettek (5. ábra). A hőmérséklet változtatásának a kerámia színére gyakorolt hatása utalhat arra, hogy a várt fázisátalakulások végbementek. A minták fázisösszetételével kapcsolatos eredményeket a 2. táblázatban foglaltam össze.



5. ábra: A nyers és a különböző hőmérsékleteken szinterelt próbatestek

2. táblázat: A különböző hőmérsékleten szinterelt kaolin és alumínium-oxid tartalmú minták ásványi összetétele

Keverék jele (összetétele)	K (Sedlecky ml kaolin)						KA (90 m/m% kaolin + 10 m/m% Al ₂ O ₃)					
	-	450	575	775	870	1100	450	575	775	870	1100	
Hőkezelési hőmérséklet, °C	-	450	575	775	870	1100	450	575	775	870	1100	
Ásványi (fázis) összetétel, m/m%	röntgenamorf	13,0	21,0	73,2	70,5	68,0	61,4	17,0	57,0	55,2	54,0	47,0
	kaolinit	80,0	71,0	-	-	-	-	58,0	-	-	-	-
	andalúzit	-	-	19,3	-	-	-	-	19,6	-	-	-
	szillimanit	-	-	-	26,5	26,0	-	-	-	25,4	26,4	-
	mullit	-	-	-	-	-	35,3	-	-	-	-	33,5
	illit	5,0	4,5	4,5	-	-	-	4,0	4,0	-	-	-
	halloysit	-	1,5	-	-	-	-	2,0	-	-	-	-
	α-kvarc	2,0	3,0	3,0	-	-	-	3,0	3,0	-	-	-
	β-kvarc	-	-	-	3,0	3,0	-	-	-	3,0	1,2	-
	tridimit	-	-	-	-	3,0	3,3	-	-	-	2,0	3,2
korund	-	-	-	-	-	-	16,0	16,4	16,4	16,4	16,4	

A SiO₂ – Al₂O₃ fázisdiagramnak [11] megfelelően a vizsgált minták esetén megjelent kristályos fázisként az andalúzit 575 °C-on, a szillimanit 775 °C-on és a mullit 1100 °C-on. Ezáltal vizsgálati eredményekkel igazoltam, hogy a *Berezchny-féle* diagramban részletezett 1100 °C alatti fázisátalakulások a Sedlecky kaolin esetén is bekövetkeznek.

2. Tézis

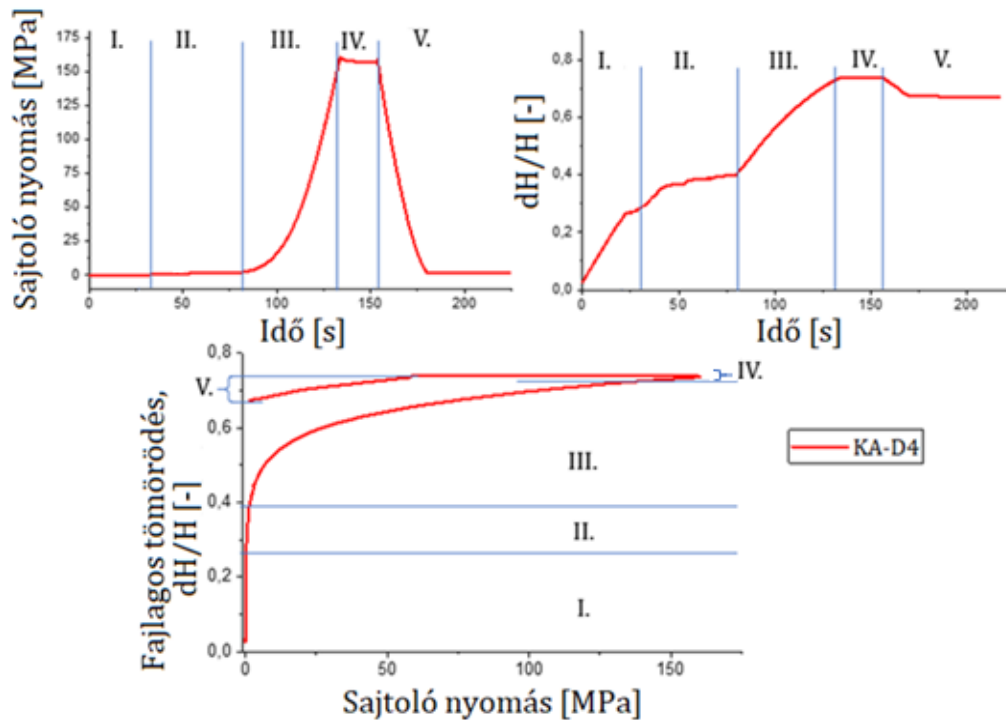
A SiO₂-Al₂O₃ rendszerhez tartozó Sedlecky kaolin termikus bomlásának és fázisátalakulásainak vizsgálata során kísérleti úton meghatároztam a keletkező fázisokat, azok létrejöttének hőmérsékleteit és mennyiségi arányait: metakaolin (Al₂O₃ · 2 SiO₂) T ≥ 450°C, andalúzit (Al₂O₃ · SiO₂) T=575 °C, szillimanit (Al₂O₃ · SiO₂) T=775 °C, valamint mullit (3 Al₂O₃ · 2 SiO₂) T=1100 °C (11. táblázat). **Ezzel sikerült kísérleti úton is igazolni a SiO₂-Al₂O₃ rendszer Berezchny-féle [22] fázisdiagramjában ismertetett andalúzit és szillimanit jelenlétét.**

3.3 Kerámia próbatetek alakadása során a porok jellemző viselkedése

A porok tömörítése során a mechanikus gép folyamatosan növelte a terhelő erőt (nyomást), aminek hatására a porkeverék tömörödni kezdett. A leterheléskor a nyomás csökkenésének következtében a keverék rugalmas deformációjához tartozó feszültség relaxációját tapasztaltuk; melynek következtében a sajtolt próbatest magassága megnövekedett [12]. A kukoricadara szemcsék nagyobb mértékű rugalmas deformációra képesek, de a feszültség relaxációt követően jellemzően a fajlagos tömörödés (dH/H) aránya 0,67 lett a KA és a KA-D-4 keverék esetén is. A növényi adalék mintegy „kvázi kenést” biztosított, ami javította a sajtolt próbatetek eltávolítását a sajtoló szerszámból, valamint a nagyobb szemcseméretű kukoricadara hozzáadásával lecsökkent a kiporzás mértéke is. A sajtolás folyamatát öt szakaszra osztottam fel a porkeverékek tömörítése során rögzített adatokból számolt sajtoló nyomás és fajlagos tömörödés változása alapján. Az egyes szakaszokban eltérő jellegű tömörödés-sajtoló nyomás függvénykapcsolat figyelhető meg, amely különböző reológiai anyagmodellel írható le.

3. Tézis

A porsajtolási folyamat alatt rögzítettem a kaolin tartalmú porkeverékek reo-mechanikai viselkedését (6. ábra). Reo-mechanikai szempontból a tömörödési folyamat 5 szakaszra bontható az alábbiak szerint (3. táblázat).



6. ábra: Kerámia porkeverék tömörítése és annak szakaszai (I-V.)

I. szakasz: a lazán elhelyezkedő, „kvázi-folyadékként” viselkedő szemcsék könnyedén elmozdulnak és kitöltik a rendelkezésre álló teret (szemcsehézagokat).

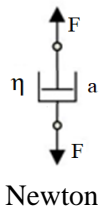

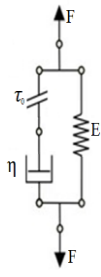
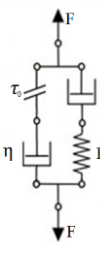
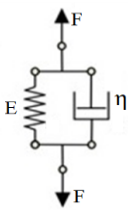
II. szakasz: a „viszkózus folyás” mellett megjelenik a por szemcsék és agglomerátumok egymáson történő megcsúsztatása, súrlódása.

III. szakasz: a keverékben jelenlévő szemcse-agglomerátumok aprózódnak, roncsolódnak és tovább töltik fel a keverékben rendelkezésre álló hézagokat, üregeket. Ezáltal relatíve kis tömörödés mellett ugrásszerűen megnő a sajtoló nyomás.

IV. szakasz: a maximális sajtoló erő tartása során a sajtoló nyomás kis mértékben csökken, megkezdődik a préselt termékben a feszültség relaxációja.

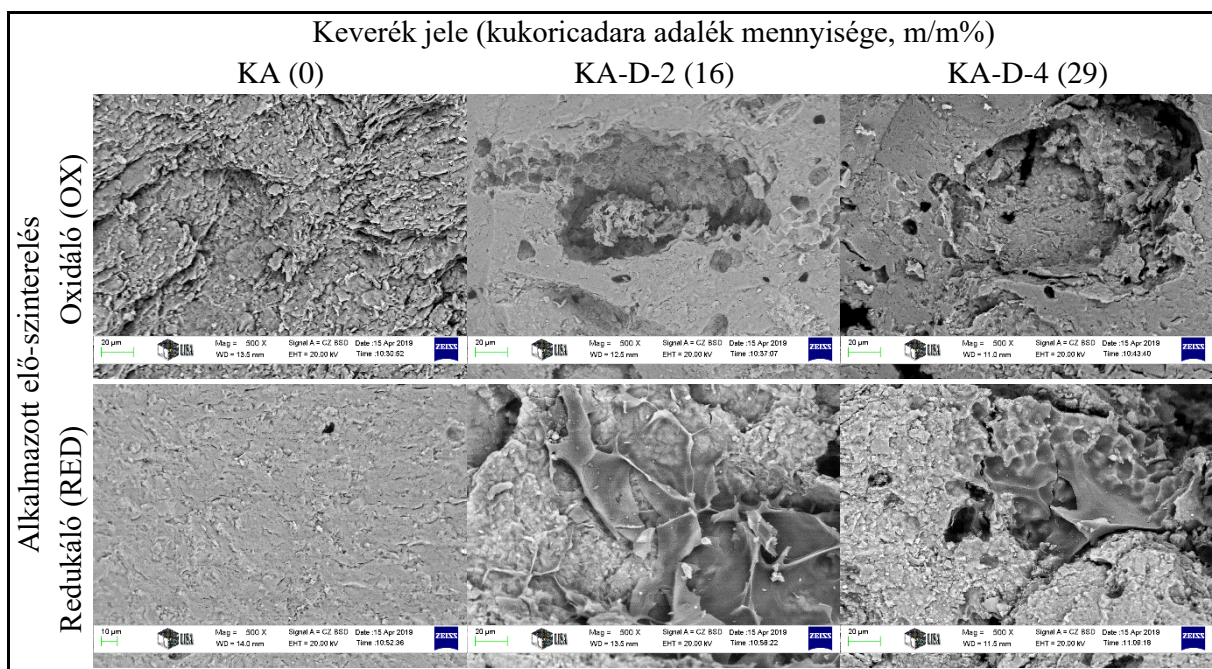
V. szakasz: a leterhelés a Voigt-Kelvin anyagmodellel jellemezhető. Ekkor a sajtolás után a termékben visszamaradó mechanikai feszültségek relaxációjának következtében magasság- és térfogatnövekedés figyelhető meg, ami csökkenti a maximális sajtolónyomáson elért tömörödés mértékét.

3. táblázat: A tömörítés különböző szakaszaiban jellemző reológiai anyagmodellek

Szakasz	I.	II.	III.	IV.	V.
Anyagmodell	 <p>Newton</p>				 <p>Voigt-Kelvin</p>

3.4 Az elő-szinterelt kerámia minták mikrostruktúrája

Az alkalmazott elő-szinterelési eljárás jelentős hatással van a keletkező kerámia termék anyagszerkezetére (7. ábra). A növényi eredetű adalékanyag (D) az oxidációs elő-szinterelés során üregeket, pórusokat hagyva hátra teljesen kiég a készített próbatestekből. Az így képződött pórusok struktúrája visszaadja az alkalmazott adalék külső mikroszerkezetét [13, 14].

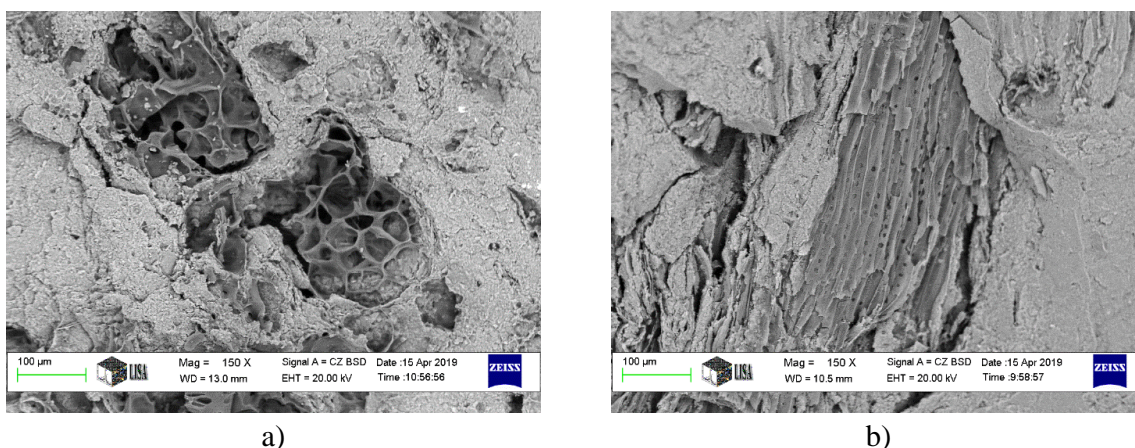


7. ábra: Az elő-szinterelt próbatestek töretfelületének mikrostruktúrája (nagyítás 500x)

Redukáló elő-szinterelés esetén a szerves kukoricadara adalék az oxigénhiány következtében nem tudott kiégni, vagyis CO, CO₂ gáz formájában teljes mértékben eltávozni a kerámia testből. Ezáltal a relatíve magas karbon tartalommal (≥ 60 m/m%) rendelkező dara váz szerkezetének egy része karbonizálódva a kerámia termékben maradt és új amorf, illetve részben kristályos fázisként beépült a kerámia termék anyagszerkezetébe. A RED hőkezeléssel készült kerámia mintákban jelentős mennyiségű karbon tartalom (C) mérhető, aminek a mennyisége növekszik a növényi eredetű adalék arányának növelésével.

4. Tézis

Oxigénhiányos, redukáló hőkezelés során a növényi eredetű adalékanyag nem távozik el teljes mértékben CO, CO₂ gáz formájában a kerámia termék anyagszerkezetéből, hanem a vázszerkezetének egy része karbonizálódva a termékben marad (8. ábra) magas karentartalmú amorf karbon (koks) formájában. A karbonizálódott anyagréz az alkalmazott növényi adalékanyagra jellemző mikrostruktúráját megtartja.



8. ábra: A karbonizálódott kukoricadara (a) és fűrészpor (b) a kerámia mátrixban

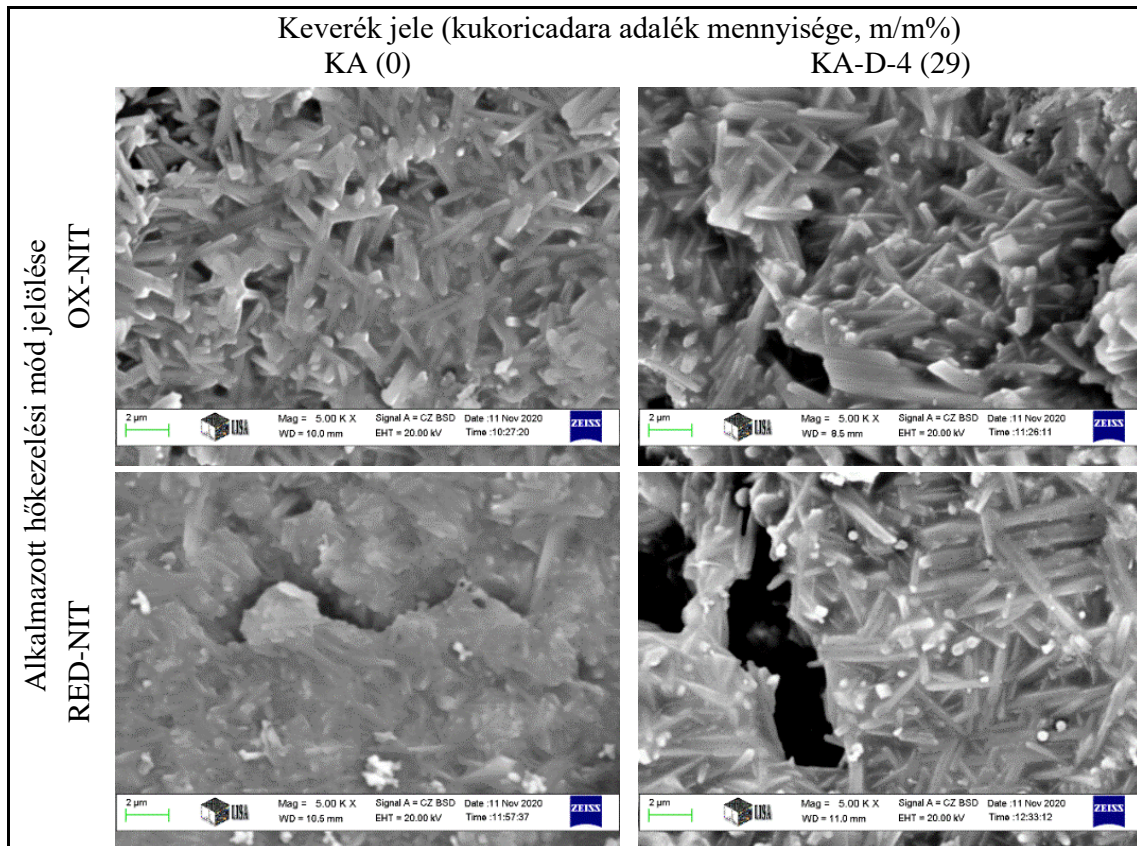
3.5 A szinterelt, megnövelt mullit tartalmú kerámia minták mikrostruktúrája, elemi és fázisösszetétele

A nitridált (NIT) minták SEM felvételein mullit tűkristályok láthatók, amelyek jellemzően néhány µm hosszúak és a vastagságuk 1 µm-nél kisebb. A szinterelések során a növényi adalék és annak maradványainak égése miatti gázképződés következtében új pórusok alakultak ki. Ezért a RED-NIT minták mikroszerkezetének vizsgálatakor nagyobb méretű pórusok figyelhetők meg, mint az OX-NIT próbatetek esetén. A KA-D-4 mintáknál jól látható, hogy a kerámia alapanyagokhoz a dara hozzáadásával már az elő-szinterelések során porózusabb szerkezet alakult ki. A pórusok a második hőkezelés (NIT szinterelés) alkalmával lehetővé teszik a nitrogén gáz bejutását a próbatetek belsejébe is.

A 4. táblázat összefoglalja az elő-szinterelt és szinterelt kerámia próbatetek véletlenszerűen kiválasztott 100-szoros nagyítású töretfelületének átlagos elemi összetételét. A kémiai analízissel (EDAX) a vizsgált mintákról 0,5-10 µm rétegvastagságban kaptunk információt. Az előállított kerámiák elsősorban szilícium (Si), alumínium (Al) és oxigén (O) elemekből épültek fel, ami a RED elő-szinterelés esetén kiegészült a karbon (C) elemmel. Valamint a NIT szinterelés során a nitrogén beépült a kerámia szerkezetébe. A kukoricadara adalékkal készült minták esetén nagyobb a nitrogén (N) aránya, eléri a 4,6 m/m%-ot. Ezek mellett a táblázatban az alkalmazott alapanyagok (Sedlecky kaolin) fő szennyezői (K, Ca, Na, Fe) találhatóak meg.

A NIT szinterelt próbatetek PFIB-SEM mikroszkóppal készült felvételein látható, hogy a mullit tűkristályokat tömör, amorf anyagréz is összeköti, valamint az amorf részben 200 nm alatti mérettartományban szabályos alakú kristályok is vannak (10. ábra). Az elemi összetételük

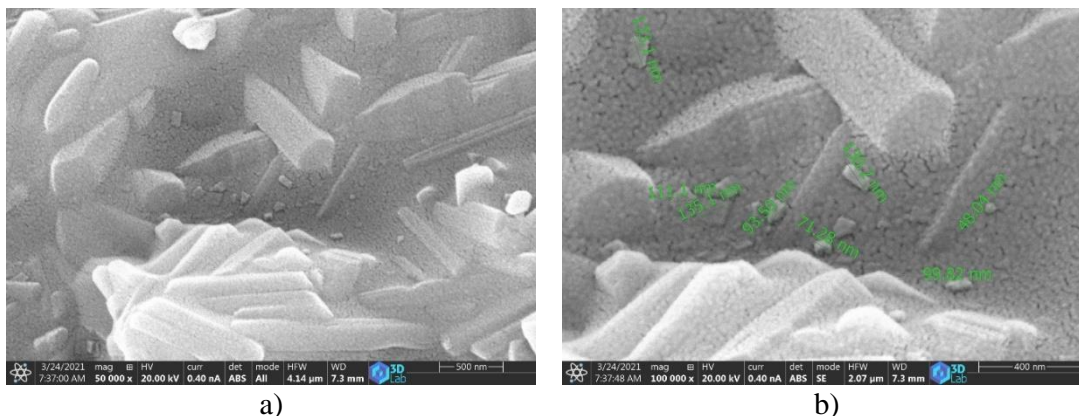
vizsgálata során Si, Al, O, K, Ca és Fe elemek jelenlétét tudtuk kimutatni, tehát a nanokristályok a nagyobb tükrisztályokhoz hasonlóan mullit kristályok.



9. ábra: 1450 °C-on nitrogén gázban szinterelt kerámia próbatestek töretfelületének mikroszerkezete

4. táblázat: Az elő-szinterelt és szinterelt kerámia próbatestek véletlenszerűen kiválasztott töretfelületeinek átlagos elemi összetétele (EDAX)

Keverék		KA (0 m/m% D)				KA-D-4 (29 m/m% D)			
Hőkezelési mód		OX	RED	OX-NIT	RED-NIT	OX	RED	OX-NIT	RED-NIT
Vizsgált minták felületén mért véletlenszerű elemi összetétel, m/m%	N	-	-	1,79	1,97	-	-	2,24	4,60
	C	0,48	0,93	-	-	1,25	34,2	-	-
	O	38,26	40,32	30	24,28	38,25	28,09	36,17	31,53
	Al	28,86	27,64	34,65	33,66	28,92	18,57	30,95	36,06
	Si	28,25	28,43	30,32	35,92	27,98	16,46	26,16	25,80
	K	1,44	1,19	1,47	1,74	1,36	1,04	1,18	0,75
	Ca	0,87	0,39	0,35	0,77	0,71	0,51	0,46	0,44
	Fe	1,86	1,1	1,2	1,66	1,54	1,13	2,76	0,82
Na	-	-	0,21	-	-	-	0,08	-	



10. ábra: A nanokristályok a RED-NIT szinterelt KA-D-4 (29 m/m% D) mintában

A mikroszerkezet vizsgálatok alapján kijelenthető, hogy az alkalmazott hőkezelési eljárás jelentős hatással bír a kerámia próbatetek mikro- és nanoszerkezetére. A NIT szinterelés következtében néhány μm -es tűkristályok és 200 nm alatti jellemző mérettel rendelkező kristályok is képződtek, amelyek pozitív hatást gyakorolnak a kaolin alapú megnövelt mullit tartalmú műszaki kerámia termékek fizikai és mechanikai tulajdonságaira. A próbatetek elemi összetétel analízise szerint a kukoricadara arányának növelése növeli a kapott próbatetek nitrogén tartalmát, ugyanakkor 25 000-szeres és 100 000-szeres nagyítású felvételek elemzésekor nem sikerült megtalálnom a nitrogén jelenlétét a random megválasztott néhány ezer nm^2 felületen.

A mennyiségi fázisösszetétel analízis elkészítéséhez a próbateteket mozsárban aprítottam kellően finom szemcseméretű porrá. Ilyen módon azok átlagos fázisösszetételéről kaptam információt. Az 5. táblázatban a kukoricadara adalék nélkül (KA) és a 29 m/m% dara hozzáadásával (KA-D-4) készült próbatetek jellemző fázisösszetétele látható.

5. táblázat: KA és KA-D-4 típusú porminták mennyiségi fázisösszetétele

Keverék jele (m/m% D)		KA (0)				KA-D-4 (29)			
Hőkezelés módja		OX	RED	OX-NIT	RED-NIT	OX	RED	OX-NIT	RED-NIT
Kimutatott fázisok mennyisége, m/m%	röntgen- amorf	20	22	22	24	20	37	29	30
	mullit	43	43	70	70	43	43	70	70
	korund	14	9	-	-	14	14	-	-
	krisztobalit	22	25	7,5	5,5	22	4	1	-
	kvarc	1	1	0,5	0,5	1	2	-	-

A fázisok mennyisége alapján a magas hőmérsékletű NIT szinterelés hatására megnőtt a kerámia minták mullit tartalma 43 m/m%-ról 70 m/m%-ra. A mullit típusa átalakult, valamint *Chen* munkájához [9] hasonlóan új mullit kristályok képződtek a kerámia mintákban levő szabad SiO_2 és a kaolinhoz hozzáadott 10 m/m% Al_2O_3 reakciója révén is, ezért a mullit fázis mennyisége 27 m/m%-kal nőtt. Jelentős változás, hogy az OX elő-szinterelés után megállapított röntgenamorf tartalom a RED elő-szinterelés és a NIT szinterelés hatására is növekedett. A röntgenamorf fázis

magába foglalja az 500 nm-nél kisebb méretű kristályokat is. A kaolin nyersanyag a hőkezelési folyamat során a mullit képződése mellett a szennyező oxidokkal (Fe, K, Ca) amorf olvadék fázist is alkotott. Az amorf fázis megakadályozta, hogy a SiO_2 és Al_2O_3 tartalmú kristályos komponensek közvetlenül kapcsolatba léphessenek az áramló nitrogén gázzal, ezért nem jöttek létre nitrogéntartalmú (Si_2ON_2 , Si_3N_4 , SiAlON) kristályos fázisok. Ugyanakkor *Mazzoni* 1996-ban publikálta [15], hogy a nátrium- és káliumtartalmú agyagok esetén az üveges fázisok karbotermikus redukciója és nitridációja is végbe megy. Az kutatómunkám keretében elvégzett elemi összetétel vizsgálatok során a növényi adalékanyag hozzáadásával nagyobb (akár 4,6 m/m%) nitrogén tartalmat mértem. Ezek alapján kijelenthető, hogy a nitrogén beépült a megnövekedett mullit tartalmú műszaki kerámiám röntgenamorf és amorf (üveges) fázisaiba. Ezzel bizonyítottam, hogy a mintegy 1 m/m% K_2O tartalmú Sedlecky kaolin esetén is végbemegy a karbotermikus redukció és nitridáció.

5. Tézis

A hozzáadott növényi adalék (0, 9, 16, 23, 29 m/m% kukoricadara) mennyiségétől függetlenül a Sedlecky kaolin és 10 m/m% alumínium-oxid felhasználásával 1250 °C-on készített kerámiák 43 m/m% mullitot tartalmaznak. Ugyanakkor áramló nitrogén atmoszférában 1450 °C-on történő szinterelés után a mullit tartalom minden esetben 70 m/m%-ra növekedett, ami mellett a röntgenamorf tartalom elérheti a 30 m/m%-ot. A PFIB-SEM vizsgálatok alapján kijelenthető, hogy a mullit tartalom még ennél is nagyobb, mivel a 200 nm alatti mérettartományban is megfigyelhetők a mullit kristályok.

6. Tézis

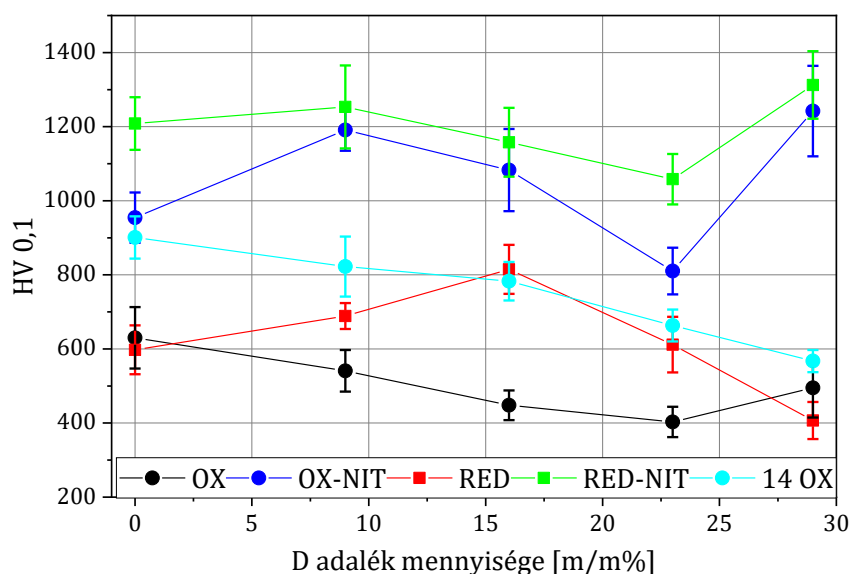
A keverékeinkhez használt, Na, Ca, K, Fe oxidokkal szennyezett Sedlecky kaolin nitrogén atmoszférában 1450 °C hőmérsékleten történő szinterelése során a mullit képződése mellett jelentős amorf fázis is keletkezik, amely megakadályozza a nitrogén behatolását a keletkezett kristályos anyag belső szerkezetébe. Ugyanakkor az EDAX felvételek azt mutatják, hogy a 29 m/m% kukoricadara hozzáadásával készült porkeverékből előállított próbatestek felületén a nitrogén tartalom elérheti akár a 4,60 m/m%-ot is. **Ezzel a megnövelt mullit tartalmú műszaki kerámiák esetére kísérletileg sikerült igazolnom Mazzoni [15] állítását; miszerint a nitrogén beépül az üveges és röntgenamorf fázisba is.**

3.6 A kifejlesztett megnövelt mullit tartalmú műszaki kerámiák mechanikai tulajdonságai

Az előállított mullit tartalmú műszaki kerámiák mechanikai tulajdonságai is nagy mértékben függenek az alkalmazott alapkeverék összetételétől, az előállítás módjától és a hőkezelési módszertől. A műszaki kerámiák esetén igen fontos a termék keménységének megállapítása. A munkám keretében a kerámia minták porusossága miatt a hagyományos makro keménységmérés nem volt megvalósítható, ezért azok mikro Vickers keménységét határoztam meg (6. táblázat és 11. ábra), amellyel a próbatestek felszíni rétegének keménységét vizsgáltam.

6. táblázat: A HV 0,1 keménység változása különböző szinterelési módszer esetén

Elő-szinterelés (1250 °C)		OX	RED	OX	RED	-
Szinterelés (1450 °C)		-	-	NIT		OX
Keverék jele (D tartalma, m/m%)	KA (0)	630 ± 83	598 ± 66	954 ± 68	1209 ± 71	901 ± 57
	KA-D-1 (9)	541 ± 56	689 ± 35	1191 ± 56	1253 ± 112	822 ± 81
	KA-D-2 (16)	448 ± 40	815 ± 66	1083 ± 111	1158 ± 93	783 ± 52
	KA-D-3 (23)	403 ± 41	612 ± 75	810 ± 63	1058 ± 68	663 ± 43
	KA-D-4 (29)	495 ± 80	407 ± 50	1242 ± 122	1313 ± 91	567 ± 30



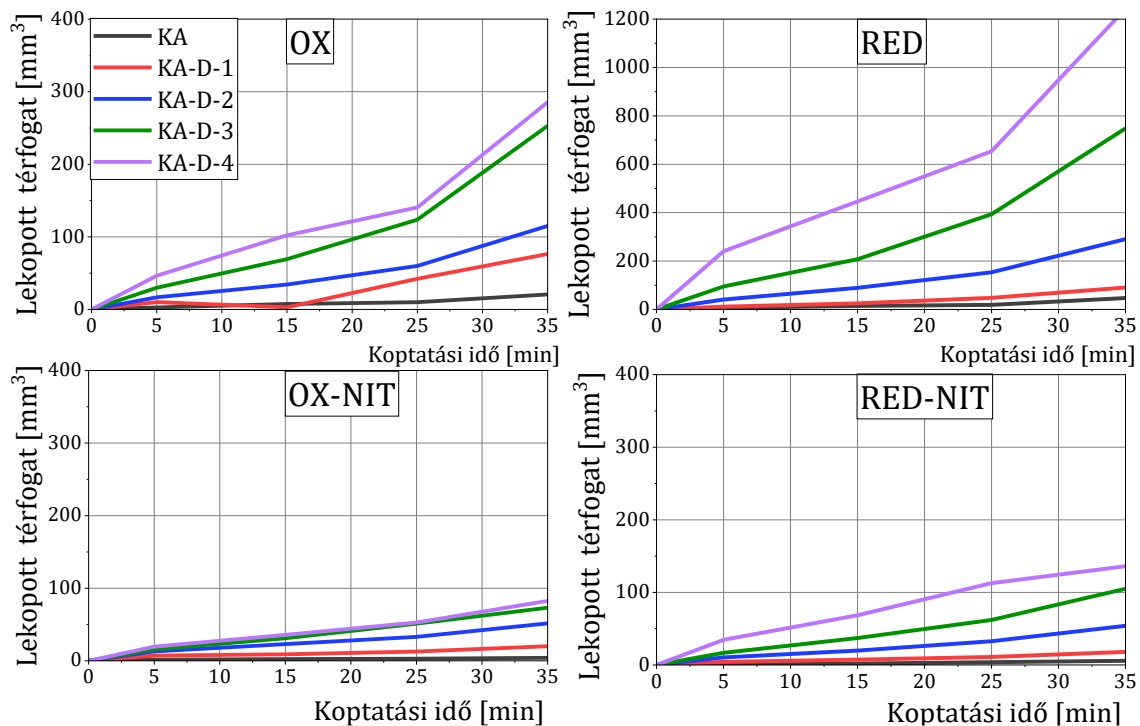
11. ábra: A különböző módon szinterelt mullit tartalmú kerámiák HV 0,1 mikrokeménysége

A magas hőmérsékletű nitrogén védőgázban történt szinterelés hatására minden esetben jelentősen nőtt a mikrokeménység értéke. A szinterelt megnövelt mullit tartalmú műszaki kerámia próbatestek mikrokeménysége a legtöbb esetben az eredeti, elő-szinterelt minta keménységének a kétszerese lett, vagyis jelentős mértékű növekedést értem el az nitrogén atmoszférában végzett utó-szinterelés alkalmazásával.

Csiszoló hatású kopásvizsgálattal tanulmányoztam a kerámia minták kopásállóságát. A 12. ábra szemléletesen mutatja be minden keveréktípus esetén hogyan változott a lekopott anyag térfogata a koptatási idő növelésével (5-35 min). A keveréktípustól és az alkalmazott hőkezeléstől függően a koptatott próbatestek eredeti térfogata 3 360-4 670 mm³ között volt.

A D adalék mennyiségének növelésével fokozatosan nőtt az időegység alatt kopott anyagtérfogat. RED elő-szinterelés alkalmazásakor a D adalék mennyiségét 16 m/m%-ról 23 vagy 29 m/m%-ra növelve, a kerámia minták kopási anyagvesztesége ugrásszerűen megnőtt. Ennek oka az adalékanyag miatt létrejött új anyagszerkezet. A RED atmoszféra alkalmazásakor a kukoricadarából a kerámia mintában benne maradt magas karbontartalmú anyagrészek lazább szerkezettel rendelkeztek, mint az alap kerámia mátrix. Ezért amint a kezdeti kopás következtében a felszíni réteg „megsérül” a kopott anyagtérfogatban hirtelen növekedést tapasztaltam, ahogy a kvarchomok szemcsék egyre nagyobb anyagrészeket voltak képesek eltávolítani (kiszakítani) a koptatás során.

Ezért a RED módon készült próbatesteknek kisebb lett a kopási ellenállásuk az OX mintákhoz képest.



12. ábra: A csiszoló hatású koptatás utáni anyagvesztés a koptatási idő függvényében

A NIT szinterelések hatására jelentős javulást tapasztaltam. Az OX elő-szinterelt minták esetén keverék típustól függően 1/2-ed, 1/3-ad részére esett vissza a jellemző kopás, míg a RED módon elő-szinterelt 29 m/m%-os D adaléktartalmú próbatestek esetén közel 1/12-ed részére lecsökkent a kopott anyagvesztés a magasabb hőmérsékletű NIT szinterelés alkalmazásának köszönhetően.

7. Tézis

Kísérleti eredményekkel igazoltam, hogy nitridálással a Sedlecky kaolin, Nabalox 315 alumínium-oxid és Monostori kukoricadara felhasználásával készített, megnövelt mullit tartalmú műszaki kerámiák mechanikai tulajdonságai jelentősen javulnak a hagyományos oxidációs atmoszférában szinterelt próbatestekhez képest. A nitrogén atmoszférában 1450 °C-on történő szintereléssel jelentősen megnőtt a kerámia próbatestek mikro Vickers keménysége és bizonyos esetekben elérte az (1313 ± 91) HV 0,1 értéket is, miközben a kopásállóságuk is jelentősen javult.

4 A témában megjelent saját publikációk

- [1] **E. Kurovics**, L.A. Gömze (2017): “Influence of sintering atmosphere and IG-017 bio-original additives on porosity of ceramics made from high purity Al₂O₃ and SiO₂ powders” *MultiScience - XXXI. microCAD International Multidisciplinary Scientific Conference University of Miskolc, Hungary, 20-21 April 2017* ISBN 978-963-358-132-2 DOI: [10.26649/musci.2017.031](https://doi.org/10.26649/musci.2017.031)
- [2] **E. Kurovics**, A. Shmakova, B. Kanev, L.A. Gömze (2017): “Development ceramic composites based on Al₂O₃, SiO₂ and IG-017 additive”, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, Vol. 175, 012013, <http://dx.doi.org/10.1088/1757-899X/175/1/012013>
- [3] **E. Kurovics**, S.N. Kulkov, L.A. Gömze (2018): “Investigation of ceramic brick rods with blackened materials inside”, *Építőanyag – JSBCM*, Vol. 70, No. 1, pp. 3–7. <https://doi.org/10.14382/epitoanyag-jsbcm.2018.1>
- [4] L.A. Gömze, **E. Kurovics** (2018): “Influence of compacting times and pressures on rheological properties of alumina and quartz ceramic powder mixtures”, *J. Phys.: Conf. Ser.* Vol. 1045. 012011 <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1045/1/012011>
- [5] **E. Kurovics**, S.N. Kulkov, L.A. Gömze (2019): “Short overview of mullite based ceramic composites reinforced with silicon-carbides” *Materials Science and Engineering, A Publication of the University of Miskolc*, Vol. 44, No. 1, pp. 50-61 HU ISSN 2063-6792
- [6] **E. Kurovics**, L.A. Gömze (2019): Thermo-analytical analysis of kaolin and bio-additive mixtures using a derivatograph and heating microscope, *Conference: XIIIth International Conference Preparation of Ceramic Materials, Jahodná, Slovakia*
- [7] **E. Kurovics**, O.B. Kotova, L.A. Gömze, D.A. Shushkov, G.V. Ignatiev, P.A. Sitnikov, Y.I. Ryabkov, I.N. Vaseneva, L.N. Gömze (2019): „Preparation of particle-reinforced mullite composite ceramic materials using kaolin and IG-017 bio-origin additives”, *Építőanyag – JSBCM*, Vol. 71, No. 4 114–119. p. <https://doi.org/10.14382/epitoanyag-jsbcm.2019.20>
- [8] **E. Kurovics**, L.A. Gömze, J.F.M. Ibrahim, L.N. Gömze (2019): “Effect of composition and heat treatment on porosity and microstructures of technical ceramics made from kaolin and IG-017 additive”, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* Vol. 613 012025 <https://doi.org/10.1088/1757-899X/613/1/012025>
- [9] **E. Kurovics**, B. Udvardi, K. Román, J. E. F. M. Ibrahim, L. A. Gömze (2019): Examination of the carbonization process using kaolin and sawdust. *WIT Transactions on Engineering Sciences* Vol. 124 p. 17 <https://doi.org/10.2495/MC190021>
- [10] **E. Kurovics**, J.F.M. Ibrahim, L.A. Gömze (2020): “Influence of compaction times and pressures on rheological properties of kaolin and sawdust powder mixtures”, *J. Phys.: Conf. Ser.* Vol. 1527. 012002 <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1527/1/012002>
- [11] **E. Kurovics**, O.B. Kotova, J.F.M. Ibrahim, M. Tihtih, S. Sun, P. Pala, L.A. Gömze (2020): „Characterization of phase transformation and thermal behavior of Sedlecky Kaolin” *Építőanyag – JSBCM*, Vol. 72, No. 4, pp. 144–147. <https://doi.org/10.14382/epitoanyag-jsbcm.2020.24>

A téziséhez irodalomjegyzéke

- [1] L.A. Gömze, Á. Liszátné Helvei, A. Simonné Odler, M. Szabó (2001): „Kerámiaipari évkönyv I. 2001”, *ÉTK and MÉASZ*, Budapest, ISBN 963 512 774 X pp.30-85 Elérhető:
https://www.researchgate.net/publication/Keramiaipari_evkonyv_I_2001
- [2] Shuhai Jia (2005): “Synthesis of SiC Ceramics from Coal Gangue”, *Materials Science Forum* Vols. 486-487. pp. 378-381. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.486-487.378>
- [3] Chao Yu, Hongxi Zhu, Wenjie Yuan, Chengji Deng, Shimin Zhou (2014): “Progress in the Synthesis of Ternary Carbide by Carbothermal Reduction from Natural Raw Material”, *Advanced Materials Research* Vols. 881-883. pp. 854-857, <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.881-883.854>
- [4] J.G. Lee, I.B. Cutler (1979): "Sinterable sialon powder by reaction of clay with carbon and nitrogen", *American Ceramic Society Bulletin*, Vol. 58. pp. 869-871.
- [5] Y.W. Cho, J.A. Charles (1991): "Synthesis of nitrogen ceramic powders by carbothermal reduction and nitridation. 2. Silicon aluminum oxynitride (Sialon)", *Materials Science and Technology*, Vol. 7, pp. 399-406. <https://doi.org/10.1179/mst.1991.7.4.289>
- [6] K.J.D. Mackenzie, R.H. Meinhold, G.V. White, C.M. Sheppard, B.L. Sherriff (1994): “Carbothermal formation of β -Sialon from kaolinite and halloysite studied by ^{29}Si and ^{27}Al solid state MAS NMR”, *Journal of Materials Science* **29** 2611-2619 <https://doi.org/10.1007/BF00356808>
- [7] Li-Hua Xu, Fang Lian, Han Zhang, Yu-Bao Bi, Ke Cheng, Yang-Bao Qian (2004): “Optimal design and preparation of beta-SiAlON multiphase materials from natural clay”, *Materials and Design* Vol. **27** pp. 595–600 <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2004.12.017>
- [8] Halil Arik, Cengiz Bagci (2019): “Effects of nitridation time and precursor particle size on yield of β -SiAlON synthesized from calcined kaolinite”, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, Vol. 57, Nos. 9-10, <https://doi.org/10.1007/s11106-019-00015-w>
- [9] C.Y. Chen, G.S. Lan, W.H. Tuan (2000): “Preparation of mullite by the reaction sintering of kaolinite and alumina”, *Journal of the European Ceramic Society* Vol. 20. pp. 2519-2525.
[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00125-4](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00125-4)
- [10] Z. Kovziridze, N. Nizharadze, G. Tabatadze, T. Cheishvili, Z. Mestvirishvili, E. Nikoleishvili, M. Mshvildadze, N. Darakhvelidze (2014): “Obtaining of Nanocomposites in SiC-SiAlON and Al_2O_3 -SiAlON System by Alumothermal Processes”, *Journal of Electronics Cooling and Thermal Control*, Vol. 4, pp. 105-117. <http://dx.doi.org/10.4236/jectc.2014.44012>
- [11] N.M. Bobkova (2007): „Fizicheskaya Himiya Tugoplavkih Nemetallicheskikh i Silicatnyh Materialov”, *Yvyshej Shaya*, Minszk, pp. 88-90, [E-book] ISBN 978-985-06-1389-9
- [12] L.A. Gömze, E. Kurovics (2018): “Influence of compacting times and pressures on rheological properties of alumina and quartz ceramic powder mixtures”, *J. Phys.: Conf. Ser.* Vol. 1045. 012011
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1045/1/012011>
- [13] F. Kristály, L.A. Gömze (2008): „Remnants of organic pore-forming additives in conventional clay brick materials: Optical Microscopy and Scanning Electron Microscopy study”, *Építőanyag – JSBCM*, Vol. 60, No. 2, pp. 34–38 <http://dx.doi.org/10.14382/epitoanyag-jsbcm.2008.7>
- [14] E. Kurovics, S.N. Kulkov, L.A. Gömze (2018): „Investigation of ceramic brick rods with blackened materials inside”, *Építőanyag – JSBCM*, Vol. 70, No. 1, pp. 3–7.
<https://doi.org/10.14382/epitoanyag-jsbcm.2018.1>
- [15] A.D. Mazzoni, E. F. Aglietti (1996): "Study of carbonitriding reactions of bentonites", *Applied Clay Science*, Vol.11, pp. 143-154. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(96\)00024-5](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(96)00024-5)

