

Szent István Egyetem

NANOSZERKEZETŰ FERRIT ALAPANYAGOK ELŐÁLLÍTÁSA MECHANIKAI ŐRLÉSSEL

Doktori (Ph.D.) értekezés

Kakuk Gyula

Gödöllő 2009

A doktori iskola

megnevezése:	Műszaki Tudományi Doktori Iskola				
tudományága:	Agrár Műszaki Tudomány				
vezetője:	Dr. Farkas István egyetemi tanár, az MTA doktora Szent István Egyetem, Gépészmérnöki Kar Környezetipari Rendszerek Intézet Gödöllő				
Témavezető:	Dr. habil. Zsoldos Ibolya Ph.D. egyetemi docens Szent István Egyetem, Gépészmérnöki Kar Gépipari Technológiai Intézet Gödöllő				
Társ-témavezető:	Dr. habil. Csanády Andrásné Bodoky Ágnes tudományos tanácsadó, az MTA doktora, Bay Zoltán Alkalmazott Kutatási Közalapítvány, Anyagtudományi és Technológiai Intézet Budapest				

Az iskolavezető jóváhagyása

A témavezető jóváhagyása

TARTALOMJEGYZÉK

ALKALMAZOTT JELÖLÉSEK	6
1. BEVEZETÉS, CÉLKITŰZÉSEK	9
1.1. A kutatómunka jelentőssége	9
1.2. A kutatómunka célkitűzései	. 10
2. SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS	. 13
2.1. Nanokristályos anyagok	. 13
2.2. Mágneses jelenségek2.2.1. A mágneses tér és az anyag kölcsönhatása2.2.2. Az anyagok mágnesessége	. 19 . 19 . 19
2.2.3. Mágneses anizotrópiák	. 20
2.3. Hexaferritek	. 21
2.3.1. Hexaferritek kristályszerkezete	. 22
2.3.2. W-típusú hexaterritek mágneses tulajdonságai	. 25
2.5.5. Hexalemilek nagyomanyos eloamtasi mouja	. 27
2.4. Mechanikai orles 2.4.1. Mechanikai őrlés, ötvözés, mechanokémiai szintézis folyamata,	. 29
2 4 2 A mechanikai őrlés eszközei (őrlőmalmok típusai)	. 30
2.4.3. Őrlési folyamat modellezése bolygó golyósmalmokban	. 39
2.5. A szakirodalom összefoglalása, kritikai elemzése	. 45
3. BOLYGÓ GOLYÓSMALOM ŐRLÉSI FOLYAMATÁNAK MODELLEZÉSE	. 47
3.1. Az őrlési folyamat kinetikai modellezése	. 47
3.1.1. Bolygó golyósmalom erő- és mozgásviszonyai	. 48
3.1.2. A leválási szög meghatározása	. 50
3.1.3. Az áttétel (<i>i</i>) hatása a leválási szögre, és a golyó röppályájára	. 51
3.1.4. A levalasi sebesseg (v_d) meghatarozasa	. 53
3.2. Az orlógolyó kinetikus energiaja a becsapódás pillanatában 3.2.1. A becsapódási pont paramétereinek meghatározása	. 54
gradiens-modszerrei	. 30
3.2.3. A behatási energia (E_b) és az őrlés teljesítményének (P)	. 01
meghatározása	. 63
3.3. A modell alkalmazása és számítási eredményei	. 66
3.4. Összefoglalás a 3. fejezethez	. 74

4.	KÍSÉRLETI MÓDSZEREK ÉS ESZKÖZÖK	77
	4.1. A kísérletek helyszínei	77
	4.2. A kísérleti berendezések bemutatása	77
	4.2.1. Az alapanyagok kimérése, mintavétel	77
	4.2.2. Az őrlések során alkalmazott berendezés	78
	4.2.3. Az előszinterelésnél alkalmazott csőkemence	79
	4.3. A kísérletek során alkalmazott alap- és segédanyagok	80
	4.3.1. A kıındulásı anyagok jellemzése	80
	4.4. Orlési kísérletek	85
	4.4.1. Az őrlési kísérletek paraméterei	85
	4.4.2. Különböző sorrendben hozzáadott alapanyagok őrlése	88
	4.4.3. W-típusú Ba-hexaferrit előállítása az összes komponens egyidejű	00
	homogenizalasaval es nagyenergiaju orlesevel	89
	4.4.4. Kulolloozo Közegekbell vegzett öllesi kiselletek	90
	4.5. A Ininitak enemorzesere és jenemzésere aikannazott anyagvizsgalati módszerek	01
	4 5 1 Röntgendiffrakció (XRD)	91 91
	4.5.2 Pásztázó elektronmikroszkónia (SEM)	93
	4.5.3. Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM)	93
	4.5.4. Szemcseméret analízis	95
	4.5.5. Termogravimetriás mérések (TG, DTG)	95
	4.5.6. Mössbauer spektrometria	96
	4.5.7. Mágneses tulajdonságok	97
5.	KÍSÉRLETEK EREDMÉNYEI, KIÉRTÉKELÉSE	99
	5.1. Különböző sorrendben hozzáadott alapanyagok őrlése	99
	5.2. W-típusú Ba-hexaferrit előállítása az összes komponens egyidejű	
	homogenizálásával és nagyenergiájú őrlésével 1	01
	5.3. Különböző közegekben végzett őrlési kísérletek 1	04
	5.4. Az őrléssel előállított végtermék jellemzése 1	06
6.	ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK 1	11
7.	KÖVETKEZTETÉSEK, JAVASLATOK 1	13
8.	ÖSSZEFOGLALÁS 1	15
SI	1 1 1 1 1 1	17
	τι τέκι έτεκ	10
IVI	ELLERLE I ER	119 100
	M2 A Fritach D4 malomra falállítatt madall azámítási aradmányai	20
	M_2 . A refusion reference colvé és técolométet alle les se delle se dell	52
	eredményei	35

K	ÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	146
	M9. Az őrlési közegek főbb tulajdonságai	145
	M8. A végtermék előállítása során a második őrlésnél alkalmazott paraméterek	144
	M7. A végtermék előállítása során az első őrlésnél alkalmazott paraméterek	143
	M6. A különböző közegben végzett őrlési kísérletek röntgen-diffrakciós eredményei	141
	 M4. Az őrlési kísérletek dokumentálására készült mérési jegyzőkönyv M5. W-típusú Ba-hexaferrit előállításának XRD eredményei az összes komponens egyidejű homogenizálásával és nagyenergiájú őrlésével 	136 137

ALKALMAZOTT JELÖLÉSEK

Jel	Megnevezés, mértékegység					
a_c	Coriolis-gyorsulás, m/s ²					
a_r	centrifugális gyorsulás, m/s ²					
a_{sz}	szállító gyorsulás, m/s ²					
A	őrlőgolyó- és tégelyfal érintkezési pontja a leválás pillanatában, -					
В	őrlőgolyó- és tégelyfal érintkezési pontja a becsapódás pillanatában					
C_1C_2	őrlőgolyó középpontjának elméleti távolsága a leválás és a					
	becsapódás pillanatában, m					
d_b	őrlőgolyó átmérője, m					
D	átlagos szemcseméret, 10 ⁻¹⁰ m					
E_b	egyetlen ütközéskor felszabaduló becsapódási energia, J					
E_{kum}	az őrlés során bevitt súlyra normalizált kumulatív energia, J/g, Wh/g					
E_s	egyetlen ütközéskor felszabaduló, a becsapódási sebesség érintő					
	irányú komponenséből számított mozgási energia, J					
f_b	becsapódások frekvenciája egy őrlőgolyó esetén, 1/s					
$f_{e\!f\!f}$	effektív becsapódási frekvencia, 1/s					
F_c	Coriolis-erő, N					
F_r	centrifugális erő, N					
F_{sz}	szállító erő, N					
h_v	őrlőtégely magassága, m					
Η	külső mágneses tér, A/m					
H_c	koercitív erő, A/m					
i	áttétel (a tégelyek és a főkorong szögsebessége közötti arány), –					
$\dot{i}_{kritikus}$	kritikus áttétel, –					
\dot{i}_{limit}	minimális áttétel, –					
K_1	anizotrópia állandó, kJ/m ³					
m_b	őrlőgolyó tömege, kg					
m_p	őrölt por mennyisége egy tégelyben, kg					
M	mágnesezettség, T					
M_s	telítési mágnesezettség, T					
n_p	főkorong fordulatszáma, 1/s					
n_v	örlőtégely fordulatszáma, 1/s					
N	az örlögolyót a tégely falához szorító erő, N					
N_b	örlögolyók darabszáma a tégelyben, db					
0	origó (XYZ koordináta-rendszer), –					
O_1	oriotegely középpontja az orlogolyó leválásának pillanatában,					
O_2	oriotegely középpontja az orlogolyó becsapódásának pillanatában,					
ΟA	origo es az orlogolyo- es tegelyfal érintkezési pont távolsága a					
	ievaias pilianataban, m					
OR	origo es az oriogolyo- es tegelyfal erintkezesi pont tavolsága a					
	decsapodas pillanatadan, m					

OC_1	origó és az őrlőgolyó középpontjának a távolsága a leválás
OC_2	pillanatában, m origó és az őrlőgolyó középpontjának a távolsága a becsapódás pillanatában m
Р	őrlési folyamat teljesítménye. W
r_{h}	őrlőgolvó sugara, m
r_v	őrlőtégely sugara, m
r_p	főkorong középpontja és az őrlőtégely középponja közötti távolság, m
T_1, T_2	periódus idők, s
v_b	becsapódási pont sebessége, m/s
<i>v_{bx}</i>	becsapódási pont sebességének abszolút koordináta-rendszerbeli X- irányú sebesség komponense, m/s
v_{by}	becsapódási pont sebességének abszolút koordináta-rendszerbeli Y- irányú sebesség komponense, m/s
v_{bp}	a főkorong forgásából adódó kerületi sebesség a becsapódási pontban, m/s
<i>v_{bpx}</i>	a főkorong forgásából adódó kerületi sebesség abszolút koordináta- rendszerbeli X-irányú sebesség komponense a becsapódási pontban, m/s
<i>V</i> _{bpy}	a főkorong forgásából adódó kerületi sebesség abszolút koordináta- rendszerbeli Y-irányú sebesség komponense a becsapódási pontban, m/s
V _{bv}	az őrlőtégely forgásából adódó kerületi sebesség a becsapódási pontban m/s
<i>v_{bvx}</i>	az őrlőtégely forgásából adódó kerületi sebesség abszolút koordináta-rendszerbeli X-irányú sebesség komponense a becsapódási pontban, m/s
V _{bvy}	az őrlőtégely forgásából adódó kerületi sebesség abszolút koordináta-rendszerbeli Y-irányú sebesség komponense a becsapódási pontban, m/s
V_d	leválási sebesség, m/s
V_{dp}	a főkorong forgásából adódó kerületi sebesség a leválási pontban, m/s
v_{dpx}	a főkorong forgásából adódó kerületi sebesség abszolút koordináta- rendszerbeli X-irányú sebesség komponense a leválási pontban, m/s
V_{dpy}	a főkorong forgásából adódó kerületi sebesség abszolút koordináta- rendszerbeli Y-irányú sebesség komponense a leválási pontban, m/s
V_{dv}	az őrlőtégely forgásából adódó kerületi sebesség a leválási pontban, m/s
<i>V_{dvx}</i>	az őrlőtégely forgásából adódó kerületi sebesség abszolút koordináta-rendszerbeli X-irányú sebesség komponense a leválási pontban, m/s

<i>V</i> _{dvy}	az őrlőtégely forgásából adódó kerületi sebesség abszolút koordináta-rendszerbeli Y-irányú sebesség komponense a leválási
	pontoan, m/s
V_{dx}	levalasi sebesseg abszolut koordinata-rendszerbeli X-iranyu sebesseg
	komponense, m/s
v_{dy}	leválási sebesség abszolút koordináta-rendszerbeli Y-irányú sebesség
	komponense, m/s
v_i	abszolút becsapódási sebesség, m/s
Vin	abszolút becsapódási sebesség normál irányú komponense, m/s
<i>V_{it}</i>	abszolút becsapódási sebesség érintő irányú komponense, m/s
v_{ix}	abszolút becsapódási sebesség abszolút koordináta-rendszerbeli X-
	irányú sebesség komponense, m/s
v_{iy}	abszolút becsapódási sebesség abszolút koordináta-rendszerbeli Y-
,	irányú sebesség komponense, m/s
v_p	a főkorong kerületi sebessége, m/s
v_v	az őrlőtégely kerületi sebessége, m/s
X, Y, Z	abszolút koordináta-rendszer (derékszögű)

Görög betűk

Jel	Megnevezés, mértékegység					
$\alpha, \alpha_l, \beta, \beta_l, \gamma$	geometriai paraméterek (szögek), °					
β_r	félértékszélesség, rad					
ε	dielektromos állandó, F/m					
φ_c	becsapódási szög, °					
φ_d	leválási szög, °					
η	dinamikai viszkozitás 20 °C-on, Pa·s					
K	hátráltatási tényező, -					
λ	geometriai paraméter, °					
λ_r	röntgensugár hullámhossza, 10 ⁻¹⁰ m					
ω_p	főfőkorong szögsebessége, 1/s					
ω_v	őrlőtégely szögsebessége, 1/s					
$arOmega_c$	őrlőtégely szöghelyzete az őrlőgolyó becsapódásának					
	pillanatában, °					
$arOmega_d$	őrlőtégely szöghelyzete az őrlőgolyó leválásának pillanatában, °					
ρ	őrlési közeg sűrűsége, g/cm ³					
$ ho_b$	őrlőgolyó anyagának sűrűsége, kg/m ³					
tg δ	dielektromos veszteségtényező, -					
Θ	geometriai paraméter (szög), °					
Θ_r	elhajlási szög, rad					

1. BEVEZETÉS, CÉLKITŰZÉSEK

1.1. A kutatómunka jelentőssége

A nanotechnológiák olyan eljárások, amelyek termékeinek jellemző méretei 100 nanométernél kisebbek. A tudományos élet kitüntetett érdeklődését a nanoanyagok iránt az okozza, hogy a 100 nanométer alatti méretek skáláján az anyagok tömbi jellemzői megváltoznak és újszerű, korábban nem ismert mágneses, jellemzők) léphetnek tulajdonságok (szilárdsági, stb. fel. Nanoszerkezetű anyagok előállítására ma már számos lehetőség kínálkozik az anyagtudomány, hagyományos és/vagy újonnan kifejlesztetett technológiái közül. Ezen eljárások során a "szemcsék" és/vagy a "fázisok" mérete, szerkezete, összetétele és morfológiai sajátosságai a technológiai paraméterek célirányos megválasztásával változtathatók. Az előállítási lehetőségek közé tartozik az évtizedek óta poranyagok gyártására alkalmazott mechanikai őrlés is. A különböző típusú őrlőmalmok fejlesztési eredményei (pl. a korábbinál nagyobb energiabevitel lehetősége) mára lehetővé tették, hogy mechanikai őrléssel is előállíthassunk nanokristályos por anyagokat. A céltudatos őrlés és az előállítani kívánt termékek minőségbiztosítása érdekében azonban elengedhetetlen az őrlési folyamat korábbiaknál pontosabb szabályozhatósága. A malmok működési elvüktől függően más és más módon idézik elő a szemcsék aprózódását, ezért a folyamat kinetikája is eltérő. A dolgozatban alkalmazott bolygó golyósmalomban lejátszódó folyamatok modellezésével már számos kutató foglalkozott, azonban a folyamatot szabályozó őrlési paraméterek és az őrlendő anyagnak átadott energia kapcsolatával foglalkozó szakirodalomban nem találni egyértelmű információkat különböző őrlési feladatok pontos végzéséhez. E tényt figyelembe véve indokolt a bolygó golyósmalomban lejátszódó folyamatok további tisztázása és az őrlési paraméterek hatásának pontosabb felderítése.

A műszaki tudományok területén napjainkban különös figyelmet fordítanak a különböző mágneses anyagok fejlesztésére. A mágneses kerámiák egyik jelentős csoportja a ferritek, melyeket kedvező mágneses tulajdonságaik folytán számos területen használnak. A ferrit dielektrikum rendszereket milliméteres hullámhosszon működő passzív híradástechnikai alkatrészekhez alkalmazzák. Ezek felhasználása rendkívül széleskörű, ilyenek például: a szélessávú vezetéknélküli összeköttetések, a pont-pont összeköttetésű mikrohullámú rádiók, az üzleti és lakossági felhasználású pont-multipont összeköttetések (mobil-kommunikáció), a műholdas távközlés, az autóiparban használatos radarok, stb.

A távközlés fejlődésével, azaz a frekvencia növekedésével csökken a ferrites eszköz és így a benne lévő ferrit anyagok mérete, és megnő a kémiai és a morfológiai homogenitás szerepe. Csak kevés ferrit anyagrendszer alkalmas a növekvő követelmények kielégítésére. Ez az oka annak, hogy 40 GHz felett a mikrohullámú passzív eszközökben csak egyetlen anyagrendszer, a hexagonális

ferritek alkalmazhatók. Alkalmazásuk jelentőségét jól illusztrálhatjuk a kővetkező példával: a 26-40 GHz-es sávban működő rezonanciás izolátorhoz, amelyik hagyományos spinel-ferrittel működik, 11,3 kg tömegű permanens mágnes szükséges, míg hexaferrit felhasználásával az izolátor teljes súlya 170 g. A hexaferritek nagy mágneses anizotrópiája nagy telítési mágnesezettség értékkel párosul, így ezek az anyagok kiválóan alkalmasak önmágnesező (self-bias), miniatürizált diszkrét elemek készítésére is. Ennél a konstrukciónál azonban a hexaferritnek nemcsak jó mikrohullámú paramétereket kell mutatnia, hanem egyben kiváló állandó mágnesnek is kell lennie. Ennek alapfeltétele, hogy nagy legyen a mágneses anizotrópiája, ami azonban csak egy jól orientált struktúrával érhető el. Nagy mágneses anizotrópiával rendelkező hexagonális ferriteket viszont csak egydoménes szemcseméretű előszinterelt ferritporból lehet előállítani, ehhez pedig 1µm-nél kisebb szemcseméretekre van szükség. Ilyen szemcseméretet hagyományos kerámia technológiával előállítani gyakorlatilag lehetetlen. Erre a hagyományos kerámia technológiától eltérő, úgynevezett "non-conventional" technikákkal (pl. nagyenergiájú őrléssel vagy szol-gél technológiával, stb.) van amelyeknek eredményeként várhatóan nagy lehetőségünk, mágneses anizotrópiával, kis mágneses- és dielektromos veszteségekkel, kis telítési mágnesezettség-hőmérsékletfüggéssel rendelkező hexagonális ferritanyagokat lehet előállítani.

A nanotechnológiák alkalmazása a ferritanyagok előállításánál jelenleg még csak a laboratóriumi kísérletek szintjére szorítkozik. Az első tudományos publikációk 1997-ben, Bordeaux-ban, a Ferritek Nemzetközi Konferenciáján láttak napvilágot. Ezek és az ezt követő eredmények is egyértelműen bizonyították, hogy a nanoszemcsés porok felhasználásával készült mágneses kerámiák (ferritek) tömörsége összemérhető a költséges technológiai hátteret igénylő forrósajtolással készült anyagokéval. Az előzőekben említett, a felhasználás szempontjából kritikus szemcseméret csökkentésén túl a nanotechnológiák másik gazdasági előnye, hogy a szemcseméret csökkentésével nő az anyag reakcióképessége, és ezáltal várhatóan szinterelés hőmérséklete és energiaigénye. Az egydoménes csökken a momentummal rendelkeznek, nanoszemcsék nagyobb mágneses mint az ugyanolyan kémiai összetételű, de hagyományos porkohászati módszerrel előállított anyagok. Jelenleg a különböző nanotechnológiai eljárások még egymással versenyeznek.

1.2. A kutatómunka célkitűzései

Munkám során a bolygó golyósmalomban végzett őrlési folyamat modellezését és a meghatározott összetételű W-típusú bárium-hexaferrit anyag, a hagyományos őrlésnél nagyobb energiával végzett mechanikai őrléssel megvalósított előállítását tűztem ki célul. Célom az volt, hogy a mérnöki és anyagtudományi gyakorlathoz (mechanikai őrlés, mechanokémia, mechanikai ötvözés) hozzájáruljak az őrlési folyamat általánosan használható leírásával, a nagyobb energiával történő őrlés megvalósításához, és ugyanakkor ezeket az ismereteket konkrét anyagrendszer, a hexaferritek esetében alkalmazzam.

Kutatómunkám során a következő főbb feladatok megvalósítását tűztem ki célul:

- egységes szemlélet alapján értékelni és összefoglalni a bolygó golyósmalommal végzett mechanikai őrlés modellezésének eddigi főbb tudományos eredményeit;
- megállapítani azokat az őrlést befolyásoló főbb jellemzőket, amelyek az őrlés hatékonyságát (kinetikus energia) befolyásolják, és ezért a folyamat vezérlő paraméterei lehetnek;
- olyan számítási modellt kifejleszteni a kinetikus energia meghatározására, amely matematikai megjelenésében egységes, és a bolygó golyósmalom őrlési folyamatát bizonyos értelmezési tartományban valósághűen szimulálni képes;
- mechanikai őrlési kísérleteket végezni, amelyek az adott kerámia anyagrendszer, azaz a W-típusú Ba-hexaferrit előállításának egyes lépéseihez tartozó technológiai változásokat korszerű anyagvizsgálati módszerek segítségével feltárják, az alábbiak szerint:
 - a) A ferrit előállításához rendelkezésre bocsátott alapanyagok (Fe₂O₃, BaCO₃, ZnO, NiCO₃) szisztematikus mechanikai őrlése annak érdekében, hogy az őrlés során megállapítsam a kiindulási anyagok őrölhetőségét és az egyes komponensek egymásra gyakorolt hatását.
 - b) Annak megállapítása, hogy a kedvezőtlen őrlési körülmények milyen őrlést segítő adalékkal illetve őrlési közeg használatával javíthatók, szem előtt tartva, hogy ezek az őrlést segítő adalékok a tömbszerű hexaferrit későbbi előállítási lépései során miképpen befolyásolják a technológia egészét.
 - c) A végtermék kívánatos szerkezete és sztöchiometriája alapján előre összekevert, az összes komponenst tartalmazó alapanyagok szisztematikus mechanikai őrlése és abból W-típusú Ba-hexaferrit előállítása, annak a kérdésnek a megválaszolása érdekében, hogy lehet-e a különböző méretűre őrölt, esetleg "mikro" és/vagy "nano" őrlemények kívánt mennyiségben való keverésével újszerű tulajdonságokat kialakítani. Ez a feladat megkívánta az elkészült anyag kialakult mikroszerkezeti és mágneses tulajdonságainak minősítését (pl. szerkezet, morfológia, mágneses- és dielektromos tulajdonságok), és a szemcseméret és a kapott tulajdonságok közötti összefüggések keresését.

Kutatómunkámat egy, a Nemzeti Kutatási és Technológiai Hivatal által támogatott pályázat (NKFP-3A/0004/2004) keretein belül végeztem, melyben ipari vállalatok,

akadémiai és más kutatóintézetek, és egy egyetem alkotta konzorciummal működhettem együtt.

A fentiekben vázolt témákhoz szerteágazó szakirodalom tartozik, ezért irodalmazó munkámat, a dolgozat témái szempontjából legfontosabbakra korlátoztam, és a következő fejezetben ezeket ismertetem.

2. SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1. Nanokristályos anyagok

Az anyagtudomány korábbi, hagyományos és/vagy új technológiái az alaptudományokban felfedezett törvényszerűségek célszerű alkalmazása útján, általában sok energia felhasználásával általában nagy mennyiségű anyag átalakítását célozzák. Ezen technológiák legtöbbjében a technológiai műveletek mindkét alapvető típusát - az anyagokat lebontó "top-down" és az anyagokat felépítő "bottom-up" eljárást - kombinálva művelik.

Az atomi szintű anyagtudomány, a nanotudomány a nanoszerkezetű anyagok előállításával, vizsgálatával, modellezésével és tulajdonságainak megismerésével foglalkozik. A nanotechnológia kifejezést az eljárásokra, a már megvalósuló ipari megoldásokra vonatkoztatják. "A nanotechnológiai játék neve a multidiszciplinaritás" (Chilcott 2001). Fő tétele az, hogy minden kémiailag stabil és specifikálható szerkezet lényegében meg is építhető. Az elmúlt néhány évben a nanotechnológia ágazatot robbanásszerű érdeklődés és befektetői kedv lendítette fel.

A nanotechnológia a nanotudományra épül. Ezek együttesén alapulnak mindazok a kereskedelmi alkalmazások, amelyek már jelenleg is léteznek, és amelyek az elkövetkező években fognak megvalósulni. A nanotechnológiák, (tekintettel arra, hogy az atomi szerkezet ismeretén alapulnak és annak valamilyen változatát tűzik ki célul, továbbá technológiai eszközei atomi szintű szabályozásra törekszenek illetve már lehetővé is teszik azt) általában energiatakarékosabb és főképpen anyagtakarékosabb eljárások a hagyományos technológiáknál. A nanoszerkezetű anyagok esetében a "top-down" (lebontó) és "bottom-up" (felépítő) kifejezést a technológia új anyagot előállító meghatározó lépésére vonatkoztatjuk, és ez legtöbbször az építkező "bottom-up" eljárás. A létrehozott - immáron kisszámú atomot tartalmazó - új részecskék esetében az atomok, elektronok közötti kölcsönhatások meghatározó szerephez jutnak. E kvantumos kölcsönhatások szervezik a részecskéket.

A kristályos anyagokat a rács építőköveinek (az atomoknak, ionoknak, molekuláknak) kapcsolódásában érvényesülő meghatározott hosszú távú rend jellemzi. A polikristályos anyagok ún. "építő elemekből" vagy más néven szemcsékből állnak, ezek egyenként szabályosan elrendezett egykristályok. Az anyagok tulajdonságai (szilárdsága, színe, vezetőképessége stb.) elsősorban két tényezőtől függenek: egyedi szemcséinek tulajdonságaitól és e szemcsék egymással való viszonyától. A nanoméretű szemcsék mindössze 1000-10000 atomból állnak a hagyományos anyagok szemcséinek millió és trillió atomjához képest. Figyelembe véve a nanoszerkezetű anyagok méreteit és azon alapvető tulajdonságukat, hogy a "részecskéket" alkotó atomok túlnyomó többsége a felületen helyezkedik el, nyilvánvaló, hogy ezen anyagok vizsgálata szempontjából a felületvizsgáló eljárások fokozott szerephez jutnak.

A nanoszerkezetű anyagok kutatása és fejlesztése az ezredforduló nagy kihívása. A jövő reménybeli nagy lehetősége, hogy klaszterek vagy részecskék előállítása útján atomról-atomra tervezhetők és állíthatók elő új anyagok és azokból új szerkezetek. Ez a nanotechnológiák új világa. Az elkövetkező évek feladata lesz e technológiák részleteit kimunkálni, felfedezni és hasznosítani.

A nanokristályos anyagok egyfázisú vagy multifázisú polikristályok, amelyeknek krisztallitméretei legalább egyik dimenziójukat tekintve a néhány nanométeres tartományba esnek (tipikusan 1-100 nm). Így attól függően, hogy hány dimenzió tekintetében jellemző a nanométeres méret (2.1. ábra), megkülönböztetünk:

- nanorészecskéket,
- réteges vagy lamellás szerkezeteket,
- szálas szerkezeteket vagy
- nanoszerkezetű tömbanyagokat.



2.1. ábra A nanokristályos anyagok szerkezeti formái: (a) nanorészecske, (b) réteges vagy lamellás szerkezet, (c) szálas szerkezet, (d) nanoszerkezetű tömbanyag; t – magasság, l – hosszúság és w – szélesség

A nanorészecskék lényegében atom-klaszterek, és dimenziómentesnek tekintik őket. A réteges vagy lamellás szerkezet egy olyan egydimenziójú nanoszerkezet, amely esetében a hossz és szélesség nagyságrendekkel nagyobb, mint a vastagságra jellemző néhány nanométer. A szálas szerkezet kétdimenziós nanoszerkezet. A leggyakrabban előforduló nanoszerkezetek azonban a tér mindhárom irányába nanométeres méreteket mutatnak.

A nanoszerkezetű anyagok kristályos, kvázikristályos vagy amorf fázisokból épülhetnek fel, lehetnek fémek, félvezetők, kerámiák és kompozit anyagok. Ha a szemcsék kristályosak, akkor nanokristályos anyagoknak, ha kvázikristályosak, akkor nanokvázikristályos anyagoknak, ha amorfok, akkor nanoüvegeknek nevezzük őket (Suryanarayana 1999, Csanády et al. 2004).

A nanokristályos anyagoknál a határfelület/térfogat arány nagyon nagy. Az átlagos szemcseméret csökkenésével az atomok hányada a szemcsehatárokon vagy határfelületeken növekszik. Például egy 5 nm-es közepes szemcsemérettel rendelkező nanokristályos anyag atomjainak 27-49 %-a tartózkodik határfelületen.

100 nm-es szemcseméretnél ez lecsökken 1-3 %-ra. 1 μm és ennél nagyobb szemcseméretű anyagoknál a felületi hányad elhanyagolható.

Ennek következtében a nanofázisú anyagok tulajdonságai befolyásolhatóak a szemcseméret, a belső határ szerkezete és összetétele segítségével.

A nanokristályos anyagokat négy osztályba szokták sorolni a "modulációdimenzionalitás" szerint (2.2. ábra) (Siegel 1994).



2.2. ábra A nanokristályos anyagok négy csoportja a "moduláció-dimenzionalitás" szerint: 0 – klaszterek, kvantum "pöttyök", 1 – multirétegek, 2 – bevonatok, 3 – nanoszemcsés tömbi anyagok

Az átlagos szemcseméret az anyagok különféle tulajdonságait befolyásolja. Különösen erősen függnek a mechanikai tulajdonságok a szemcsemérettől. Számos polikristályos fém folyáshatárának (R_e) függését az átlagos szemcseátmérőtől (d) a Hall-Petch összefüggés írja le (Hall 1951):

$$R_e = R_0 + k \cdot d^{-0.5} \tag{2.1}$$

ahol: R₀ az egykristály folyáshatára, k: anyagi állandó.

A méretcsökkenés egyik legfontosabb következménye a nanoszerkezetű fémeknél szilárdságuk és keménységük növekedése egy bizonyos határig. Néhány esetben viszont 10 nm alatt jelentős szilárdságcsökkenés figyelhető meg. Nagyon kis szemcsék esetén, a nanométeres tartományban a Hall-Petch összefüggés elveszti érvényességét.

A következőkben a nanoméretű porokkal foglalkozom röviden, különös tekintettel a tulajdonságaikra és előállítási technológiájukra.

Nanoméretű por anyagok és azok előállítási módszerei

A kis szemcseméret nagy fajlagos felületet jelent (általában >200 m²/g), mely kedvez a környezettel való kölcsönhatásnak is, levegő esetén az oxidációnak és a nitrid képződésnek. Ismert, hogy a szubmikronos ($\leq 1 \mu m$ átmérőjű) porok nagy része piroforos, azaz levegővel érintkezve meggyullad. Ez a jelenség nemcsak

fémeknél, hanem egyes kerámiáknál is felléphet. A gázfázisból történő szennyeződés esetenként csak ultranagy $(5x10^{-9} \text{ mbar})$ vákuumban kerülhető el.

A nanokristályos por anyagok előállítási technikái szinte kivétel nélkül az új, nemegyensúlyi (metastabil) anyagok előállítására évtizedek óta alkalmazott, jól ismert eljárások körébe tartoznak (pl. mechanikai őrlés). Ezen eljárások során a szemcsék mérete, szerkezete, összetétele és morfológiai sajátosságai a technológiai paraméterek célirányos megválasztásával változtathatók. A nanokristályos anyagok előállítása céljából olyan technológiai paramétereket kell alkalmazni, amelyek következtében az előállítások során bekövetkező fázisátalakuláskor a nukleáció sebessége növekszik, míg a szemcseméret növekedési sebessége csökken.

A nanoszerkezetű anyagok szintézisének és felépítésének kritikus problémája az ellenőrzés módja. A különböző szintetizáló eljárások sokfélesége ellenére a technológiáknak két lényeges területet kell ellenőrizniük:

- 1. a nanoklaszterek méretét és összetételét,
- 2. a határfelületeket és ezeknek eloszlását a véglegesen kialakított, immáron összeépített anyagban.

Ez a két ellenőrzési kényszer szorosan összefügg. Lényegében a nukleáció és növekedés szabályozásáról van szó. A második meghatározza a felépített nanoszerkezetek kémiai, termikus és időbeli stabilitását, illetve azon lehetőségeit, hogy miképpen valósulhatnak meg olcsó és tömeggyártásra alkalmas technológiák (2.1. táblázat) (Csanády et al. 2004).

2.1.	táblázat	A nanoki	ristályos	anyagokat	előállító	technológiák	csoportosítása	a
kiino	duló fázis	halmazáll	lapota sz	erint				

Kiinduló fázis	Technológia	A termék jellege	
	Inert gáz kondenzáció	3D	
	PVD: párologtatás és porlasztás	1D	
Gáz-gőz	Plazma technológiák	3D, 2D	
	CVD	3D	
	Kémiai reakciók	3D	
	Gyorshűtés	1D, 3D	
Folyadék	Elektrokémiai leválasztás	2D, 3D	
	Kémiai reakciók	3D	
	Mechanikai őrlés	3D	
Scilánd	Devitrifikáció	3D	
Sznaru	Szikraforgácsolás	3D	
	Csúszó-koptatás	3D	

Az összes módszer leírása igen terjedelmes lenne, ezért a következőkben csak néhány jelentősebb módszert mutatok be. A témám alapját képező eljárást, a mechanikai őrlést pedig a 2.3. fejezetben részletesen is tárgyalom.

Inert gáz kondenzáció

Háromdimenziós nanoszerkezetű fémek, ötvözetek és oxidok előállításának első és talán leggyakoribb módja a gázfázisban végzett kondenzáció.

A gőzök lecsapatása megfelelő körülmények között egyaránt eredményezhet nanoméretű részecskéket (legfeljebb néhány ezer atomból álló klasztereket vagy ennél nagyobb részecskéket), valamint bevonatokat. A nanoméretű részecskék állhatnak önmagukban, vagy képezhetnek szigeteket valamilyen hordozón. A részecskék (porok) hagyományos módszerekkel (préselés, szinterelés) nanoméretű szemcsékből álló, nanokristályos anyagokká tömöríthetők.

Fémeknek inert gáz atmoszférában való gőzölését Granqvist és Buhrman (1976) vizsgálta szisztematikusan a múlt század hetvenes éveiben. Később ezt a módszert Gleiter és munkatársai (1989, 2000) fejlesztették tovább a nyolcvanas évek elején, lehetővé téve a keletkezett nanoméretű részecskék összegyűjtését és tömörítését a munkakamrán belül. A kapott minták tömörsége, külön hőkezelés nélkül is, fémeknél megközelítheti az elméleti érték 97%-át, kerámiáknál 75-85%-át. Ennek az eljárásnak a termelékenysége azonban nagyon kicsi volt (fémeknél 1 g/nap, kerámiáknál 20 g/nap).

A részecskék átlagos méretét 3 folyamat sebessége határozza meg: az atomok belépése a túltelített tartományba, ahol a kondenzáció bekövetkezik (gőzölés), az energia elvonás sebessége (az inert gáz atomjaival való ütközés) és a klaszterek távozásának sebessége (gázáramlás). A legkisebb méretű részecskék kis gőzölési sebességnél, alacsony nyomáson és He gáz alkalmazásával állíthatók elő (Granqvist és Buhrman 1976).

A kerámia porok előállítása mindazonáltal bonyolultabb, mivel ilyenkor vagy az inert gázhoz kell oxigént adagolni, vagy később kell oxidálni a részecskéket. Ily módon sikeresen állítottak elő TiO₂-ot (Kim et al. 1999), MgO-ot, ZnO-ot (Zeng et al. 2003), α -Al₂O₃-ot. Az utóbbi esetében az oxidációt 1000°C-on végezték és 18 nm-es szemcséket állítottak elő.

Plazmatermikus eljárás

Cahn és társai (1996) munkájában jó áttekintés található nanoméretű kerámia porok előállítására, melyekből egyébként számos gázfázisú reakció ismeretes.

Az MTA Kémiai Kutatóközpont Anyag- és Környezetkémiai Kutatóintézetében Gál társaival (2006) rádiófrekvenciás termikus plazmában állított elő oxidelegyekből és fém-nitrátokból kiindulva mikro- és nanoszemcsés cinkferritet. Bizonyították, hogy a termékek kémiai összetételét nem befolyásolják az előállítás körülményei, ugyanakkor a kétféle kiindulási anyagból kapott termékek szemcsmérete és morfológiája lényegesen eltér.

Korábban, szintén ebben a kutatólaboratóriumban nanoméretű Si₃N₄ port állítottak elő SiCl₄ és NH₃ reakciójával rádiófrekvenciás termikus plazmában. (Szépvölgyi et al. 1996, 2004, Mohai et al. 1998). A berendezésben nagy tisztaságú, 30-50 nm átlagos szemcseméretű, amorf szilícium-nitrid porok készíthetők. Ezek a porok kiváló tulajdonságokkal rendelkeznek.

Az említett plazmareaktorban egyéb, nanoméretű kerámiaporok (Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , AlN, stb.), különféle ferritek (Mohai et al. 2001), valamint fullerének (Todorovic-Markovic et al. 2003) is előállíthatók. (Csanády et al. 2004)

Kémiai reakciók (szol-gél eljárás)

Nanoméretű fémrészecskék előállítására a kolloid kémiában számos módszer használható, beleértve a sók redukcióját vizes oldatban, a szol-gél technikákat és másokat.

Szol-gél eljárás alatt azt a műveletsort értjük, amelynek első lépésében a kialakítandó nanoszemcsés por alkotóelemeit, vagyis a kolloid mérettartományba eső (1-500 nm átmérőjű) részecskéket az un. prekurzor anyagból kiindulva folyadék közegben állítjuk elő. A folyamat során kémiai reakcióval szervetlen oxidok képződnek. A kiindulási anyag az szerves vagy vizes közegű prekurzor oldat. (Wright et al. 2000)

A részecskék keletkezésének folyamata minden esetben két egymást követő lépésből áll: először a prekurzor molekulák hidrolízise következik be, majd ezt követően kondenzációs lépések során alakulnak ki a nanoméretű részecskék. Ennek eredményeképpen egy stabil kolloid rendszer, azaz szol keletkezik. A második lépésben ebből a folyadék közegű rendszerből melegítéssel először gél keletkezik, majd megfelelő szárítási és hőkezelési eljárásokat alkalmazva jutunk a szilárd részecskékhez (por) (Ozin 1994).

A szol-gél eljárás népszerűsége és számos előnye következtében főként a 90-es évek közepétől kezdődően rendkívül elterjedtté vált a modern anyagtudománnyal foglalkozó kutatók körében. Ebből adódóan nagyszámú, különböző összetételű valamint alkalmazási területű nanoméretű anyagot, részecskét állítottak elő a szolgél technika valamely változatával. A 2.3. ábrán a szol-gél technológia folyamatait illetve az előállítható anyagok körét láthatjuk.



Ferritanyagok előállítására a 90-es évek elejétől találunk adatokat, ám ebben az időben még a "szol-gél" elnevezés nem volt általánosan elterjedt, sok esetben inkább a "koprecipitáció" elnevezést használták.

Wang és munkatársai (1996) M és W-típusú hexaferritek előállítására alkalmas módszert fejlesztettek ki. A keletkezett részecskék alakját TEM vizsgálatok alapján hatszögletűnek találták. Későbbi 1998-as közleményükben (Wang et al. 1998) a korábbi technológiát ismertetik, de már csak W-típusú, Co és Zn szubsztituált hexaferritek előállítására vonatkozóan sztearinsavas közegben.

Mali és társa (2005) szintén szol-gél technológiával állított elő nanoszemcsés bárium-hexaferritet. Az 1000 °C-on kalcinált anyagon igen jó mágneses tulajdonságokat mértek.

Trif munkatársaival (2007) új típusú, nitrát-citrát önégésen alapuló szol-gél technológiával, nikkel- és cinkhelyettesítéses W-típusú Ba-hexaferrit nanorészecskéket állított elő.

2.2. Mágneses jelenségek

2.2.1. A mágneses tér és az anyag kölcsönhatása

Az anyagokat felépítő részecskékben (atomokban, molekulákban, ionokban) külső H mágneses térerősség hatására mágneses polarizáció megy végbe, melynek során mágneses momentum, azaz mágneses nyomaték alakul ki (Mészáros É.n.). A térfogategység dipólusmomentuma makroszkopikusan az M mágnesezettség, amellyel az anyag belsejében megnövekszik a B mágneses indukció (mágneses erővonal sűrűség) a vákuumhoz képest. A mágnesezettség az anyagon belüli elemi mágneses momentumok vektori eredője, térfogategységre vonatkoztatva.

2.2.2. Az anyagok mágnesessége

Az anyagokat mágneses térben való viselkedésük alapján két nagy csoportba sorolhatjuk, így beszélhetünk gyengén mágneses és rendezett mágneses anyagokról. Gyengén mágneses anyagok csoportjába a dia- és paramágnesek, a rendezett mágneses anyagok csoportjába az antiferro- a ferro- és a ferrimágneses anyagok tartoznak (Prohászka 2002).

A legtöbb anyag a *gyengén mágneses anyagok* csoportba tartozik. A hétköznapi gyakorlatban ezek közismerten a nem mágnesezhető elemek, ötvözetek stb. A *diamágneses anyagoknak* elemi mágneses momentumuk nincs, ill. az elektronok mágneses momentumai teljesen kompenzálják egymást. Külső mágneses tér hatására, bennük az elektronpályák deformációja révén, mágneses momentum indukálódik. Az indukció-törvény szerint, az indukált momentum a külső térrel ellentétes irányú, s nagysága lineáris függvénye a térnek. A vázolt polarizációs mechanizmus minden anyagban létrejön, de csak akkor észlelhető, ha más erősebb mágneses hatás el nem nyomja. A paramágneses anyagoknak elemi mágneses momentumuk van, de a hőmozgás miatt, statisztikusan rendezetlen irányeloszlást

mutatnak, emiatt a makroszkopikus mágnesezettségük zérus. Külső mágneses tér hatására a momentumok, a termikus mozgás ellenében, igyekeznek beállni a térirányba.

Mágnesesen rendezett szerkezetű anyagok a ténylegesen mágnesesnek, közismerten mágneseknek nevezett anyagok, ötvözetek, kerámiák. Spontán mágneses momentummal rendelkeznek, s egy jellegzetes hőmérséklet alatt, az ezen momentumok közti csatolás a momentumokat a kristály tengelyeihez képest valamilyen rendbe sorakoztatja egy-egy adott mágneses tartományon belül, tehát domenszerkezetűek.

Az atomi mágneses momentumok parallel beállása esetén *ferromágneses*, a szomszédos momentumok antiparallel beállása esetén *antiferromágneses* anyagokról beszélünk. Az antiferromágneses rend speciális megvalósulási formája az ún. *ferrimágneses* elrendeződés. Itt az elemi momentumok ellentett beállításúak ugyan, de abszolút értékben különböznek.

Az eredő mágneses momentumok elhelyezkedését mutatja a 2.4. ábra különböző mágneses anyagok esetében.



2.4. ábra Az eredő mágneses momentumok elhelyzkedése (Bokor és Szeless 1975) a) paramágneses, b) ferromágneses, c) antiferromágneses, d) ferrimágneses

2.2.3. Mágneses anizotrópiák

A ferro- és ferrimágneses anyagok mágnesezhetőségi tulajdonságai az alkalmazott mágneses tér irányától függően erőteljesen változhatnak. A spontán mágnesezett tartományok mágnesezési irányainak átfordításához munka szükséges, mely a választott tér irányától függ. A mágneses tulajdonságok ilyen irányfüggéseit mágneses anizotrópiának nevezzük. A mágneses anizotrópiát állandómágnesek esetében több anizotrópikus tulajdonság együttesen adja, melyek közül a kristály-, a feszültség-, az alak-, és a csereanizotrópia a legfontosabbak. A következőkben a hexaferriteknél legfontosabb kristály- és alakanizotrópiát ismertetem részletesebben.

A *kristályanizotrópia* eredete még nem teljesen felderített, valószínűleg a spin és a pályanyomatékok kölcsönhatásának eredménye. A ferromágneses tulajdonságok különböző anyagok esetében más és más kristályszerkezethez kötöttek. Az anyagoknak könnyebb és nehezebb mágnesezési irányai vannak. A könnyű mágnesezés, vagyis a legkisebb mágnesezőmunka irányai, a ferromágneses kristályok anizotrópiairányai. Egy anyag anizotrópikus sajátosságát anizotrópiatere

jellemzi. Ennek a térnek megfelelő külső mágneses tér szükséges ahhoz, hogy a kristályt a nehéz mágnesezési irányban telítésbe vigyük.

Az *alakanizotrópia* elnyúlt alakú részecskékben fordul elő, mert a spontán mágnesezés iránya megközelíti a főtengely irányát, ahol a lemágnesezési tényező, és ezzel összefüggésben a magnetosztatikus energia minimális. A doménelméletből következik, hogy egy ferromágneses testben csak egy minimális méretnagyság fölött előnyös energetikailag a Bloch-falak kialakulása. E meghatározható minimális méret alatti részecskék önálló mágneses elemi tartományként viselkednek, mágnesezettségük irányát a részecskék alakja szabja meg (Bokor és Szeless 1975).

2.3. Hexaferritek

A ferritek általános definíciója: vas és más fémek vegyes oxidjai. A ferritek a korszerű műszaki kerámiák csoportjába tartoznak. Pontosabban jellemezve a ferritek fémoxidok keverékéből felépülő keramikus anyagok, melyekben a fémoxidok között minden esetben megtalálható a vas (III) oxid, a hematit (Fe₂O₃).

A ferritek az alábbi nagy csoportokba sorolhatóak:

- a köbös rendszerben kristályosodó (spinel rendszerű), az MeO.Fe₂O₃ általános tapasztalati képlettel felírható, lágymágneses tulajdonságú ferritek;
- a köbös szerkezetű gránátok;
- ➢ az antiferromágneses anyagok;
- a magnetoplumbit típusú hexagonális rendszerben kristályosodó, a BaO.6Fe₂O₃ általános tapasztalati képlettel felírható, keménymágneses tulajdonságú ferritek.

Az imént felsorolt négy ferrittípus közül a hexagonális ferritek családja az, amelynél a kémiai összetétel és az előállítási technológia változtatásával az anyag belső mágneses anizotrópiatere, telítési mágnesezettsége és rezonanciavonalszélessége széles határok közt változtatható, és így a legszélesebb frekvencia tartományokban használható. Egyik legnagyobb előnyük a felsorolt többi típussal szemben, hogy nagy belső mágneses terük következtében a rezonanciaállapot kis külső térerősség (néhány 100 Oe) alkalmazásával, sőt bizonyos esetekben külső mágneses tér nélkül is megvalósítható a milliméteres hullámhossztartományban. Ezáltal az eszköz mérete rendkívüli módon lecsökkenthető, tehát a miniatürizálási igényeknek is megfelel. A hexaferrit típusok közös problémája azonban az, hogy magas dielektromos veszteségekkel rendelkeznek.

Az M-típusú hexaferriteket először permanens mágnesanyagoknak használták, és csak az utóbbi években kezdték alkalmazni hírközlési berendezések ferritanyagaiként. A permanens mágnesek általában M kristálytípusúak (pl. $BaFe_{12}O_{19}$), amelyek főleg Fe_2O_3 -ból és BaO-ból állnak, és többnyire kevés

szennyező iont tartalmaznak (főként a koercitív erő növelésére), addig a hexagonális mikrohullámú ferritek Fe_2O_3 -ból, BaO-ból, és MeO-ból képződnek (ahol Me kétvegyértékű fém). Ezek W, Z és U, sőt planáris anizotrópiával rendelkező Y kristálystruktúrájuak is lehetnek, nemcsak M típusúak. A különböző betűjelzések eltérő kémiai összetételeket és kristály szerkezeteket takarnak.

1951-ben a Philips Research Lab.-ban Eindhovenben állítottak elő először Bahexaferriteket, akkor még nem mikrohullámú felhasználásra. Mágneses tulajdonságaikat 1952-ben Went írta le (Sztaniszláv 1979).

A ferrimágneses oxidoknak létezik olyan csoportja, amelyben hasonló hexagonális kristályszerkezetű oxidok találhatók. A hexagonális ferrimágneses oxidok csoportjába tartozó vegyületeket a következő (2.5. ábra) háromszögdiagramon tekinthetjük át:



2.5. ábra: A hexagonális ferritek összetétele (Smit 1959)

A kiindulási oxidokat a diagram csúcsain találjuk, ezek a BaO, a Fe_2O_3 és a MeO, ahol Me kétvegyértékű fémion. A háromszög BaO-Fe₂O₃ szakaszán található a nem ferromágneses BaFe₂O₄ bárium-monoferrit. Az MeO-Fe₂O₃ szakaszon helyezkedik el az Me₂Fe₄O₈ (S) köbös kristálystruktúrájú spinel vegyület. A BaO-Fe₂O₃ szakaszon jelölt M pont a BaO.6Fe₂O₃-nak felel meg. Ugyanezen a szakaszon jelöltem be a BaO.2Fe₂O₃ hipotetikus vegyületet. E pontot az S ponttal összekötő szakaszon található az Y típusú (Ba₂Me₂Fe₁₂O₂₂) hexaferrit. A hexagonális ferritek összetételtartományát az M-Y-S háromszög oldalai határolják. A számomra fontos és a kutatási munka céljában megfogalmazott, előállítani kívánt összetétel a W (BaMe₂Fe₁₆O₂₇) is ebben az összetételtartományban helyezkedik el.

2.3.1. Hexaferritek kristályszerkezete

A politípusos szerkezeti egységet alkotó hexagonális ferritekben, hexagonális szorosilleszkedésű szerkezeti egységek váltakoznak felületen centrált köbös (spinel) szerkezeti egységekkel úgy, hogy azok összességében hexagonális

szimmetriát adnak. A kristályszerkezet vázát oxigénrétegek alkotják, melyeknek két csoportja különböztethető meg: az egyik esetben a réteg csak oxigén atomokat tartalmaz oly módon, hogy minden oxigén atomot hat másik oxigén atom vesz körül. A másik esetben Ba atom helyettesít minden negyedik oxigén atomot, és így itt a bárium és oxigén atomok aránya 1:3 lesz az oxigénrétegben. A különböző típusú hexaferritek egymástól az oxigénrétegek számában és sorrendjében, továbbá a kationok számában különböznek, mely utóbbiak a rétegekben és a rétegek között is elhelyezkedhetnek.

A hexagonális ferritek elemi cellája egy olyan paralellepipedon, melynek oldalait 60°-os rombuszok alkotják. A cella élhosszúsága "a" az összes hexaferritnél hasonló, ~ 5.88 Å. A cella magassága "c", az alapra merőlegesen helyezkedik el, amelynek nagyságát a kapcsolódó oxigén-rétegek száma határozza meg. A hexaferritek oxigénváza három egyszerű blokkból építhető fel, melyek az oxigénrétegek számában és azok elhelyezkedési módjában, az oxigén-anionok által közrefogott különböző koordinációjú helyek minőségében és mennyiségében különböznek. Az elemi blokkok a következők: S blokk, R blokk, T blokk. *S blokk:*

A három szerkezeti egység közül a legegyszerűbb és a legkisebb az S blokk. Ba (Sr és Pb) iont nem tartalmaz. Az oxigén anionok és az intersticiális fém-kationok elhelyezkedése spinel elrendezést ad. A két oxigénsík párhuzamos az [111] kristálytani síkkal, és merőlegesek az <111> c tengelyre. A spinel blokk képlete Fe₆O₈, ami két formulaegység Fe₃O₄-et tartalmaz. Az oxigénrétegek között, a rétegek közti távolság felénél, egy külön síkban helyezkednek el a vas (III) kationok. Ezek a kation-síkok alkotják a spinel-blokk határát is. Az S blokkban az oxigén anionok két tetraéderes és négy oktaéderes koordinációjú helyet fognak közre.

R blokk:

Ez az egység három oxigénréteget tartalmaz, képlete $BaFe_6O_{11}$. A középső oxigénrétegben, mely egyben az egység tükörsíkja is, egy oxigén-iont Ba-ion helyettesít. Az oxigén-anionok ebben a blokkban tetraéderes koordinációjú helyet nem fognak közre. A cellában elhelyezkedő hat kation közül öt oktaéderes koordinációjú. Ezek a kationok az egyes oxigénrétegek közötti távolság felénél, illetőleg az R blokk határán, az oxigén síkoktól fele távolságra helyezkednek el. Egy kation, a középső oxigénsík középpontjában, egy, a spineleknél szokatlan ötös koordinációjú helyen található. Az oxigén anionok ezt a helyet trigonális bipiramis formájában veszik körül. Az R blokk felépítését az 2.6. ábrán szemléltetem.



2.6. ábra Az R blokk kation és anion vázlata (Valenzuela 1994)

T blokk:

Ez a szerkezeti egység négy oxigénréteget tartalmaz. Képlete $Ba_2Fe_8O_{14}$. Két középső oxigénrétegében egy-egy oxigént barium ion helyettesít. A fémionok négy tetra-, és hat oktaéderes hely között oszlanak meg. Az oktaéderes koordinációjú ionok közül három a T blokkot határoló síkban fekszik, három pedig az oxigénsíkok közötti távolság felénél, a c tengellyel párhuzamos vonalon. A két tetraéderes ion egyike az első és a második oxigénsík közti távolság felénél, közvetlenül az alsó bárium-ion felett, a másik tetraéderes ion a harmadik és a negyedik oxigénsík között, közvetlenül a felső bárium ion alatt helyezkedik el. A T blokk felépítését az 2.7. ábrán szemléltetem.



2.7. ábra A T blokk kation és anion vázlata (Valenzuela 1994)

E három szerkezeti egység kombinációjával építhetők fel a politípusos szerkezeti család különböző tagjai (M-,Y-,W-,Z-típusok) melyek közül az alábbiakban csak a kutatómunkám céljaként kitűzött, előállítani kívánt W-típust ismertetem.

W – típusú hexaferritek kristályszerkezete

S és R blokkok váltakozó sorozatából áll, úgy, hogy a kapcsolódási sorrend: $SSRS^+S^+R^+$. Elfogadott jelölés, hogy a felső indexben lévő + jel olyan blokkokat jelöl, melyek a c tengely körül 180° -kal el vannak forgatva. Végső soron úgy vizsgálhatjuk, mint egy M-típusú ferrit (SRS^+R^+) és egy S spinel blokk összekapcsolódását. Képlete BaMe₂Fe₁₆O₂₇, elemi cellája e formulaegységből kettőt tartalmaz. A kristály egytengelyű anizotrópiával rendelkezik. Elemi cellájának méretei: c = 32.85 Å, a = 5.88 Å. (Sztaniszláv 1979) A W struktúra vázlatát a 2.8. ábrán láthatjuk.

A nyilak a spinorientáltságot mutatják. Az ábra a hármasszimmertiájú helyeket vízszintes vonallal, a szimmetriacentrumokat kereszttel jelöli. Minden bárium iont tartalmazó réteg tükörszimmetria-tengely (m). Az S* és R*-gal jelölt réteg az S és R 180°-os elforgatottja a c tengely irányában. A vas (Fe³⁺) ionok intersztíciós szilárd oldatként oszlanak meg az alaprácsban. A Ba-iont tartalmazó réteg hexagonális szerkezetű, ellentétben az oxigénréteggel, mely kockarácsú. A szerkezetben váltakozva kapcsolódnak hexagonális és kockarács rétegek.



2.8. ábra A W = BaMe₂Fe₁₆O₂₇ szerkezet keresztmetszete függőlegesen elhelyezkedő c-tengellyel (Smit 1959)

2.3.2. W-típusú hexaferritek mágneses tulajdonságai

A mágneses tulajdonságok két csoportba sorolhatók:

- természetes belső tulajdonságok,
- > makroszkópikus szerkezettől függő tulajdonságok.

Belső tulajdonság a kristályanizotrópia, a magnetostrikció, a Neél-hőmérséklet, és a telítési indukció. A makroszkópikus szerkezettől függő tulajdonság a koercitív erő, a permeabilitás, a hiszterézis görbe alakja és az alakanizotrópia. Mivel a ferritek telítési indukciója a fémes anyagokéhez képest kicsi, a koercitív erőt létrehozó hatások közül az alakanizotrópiának a ferritek esetében nincs nagy jelentősége. Állandómágnesként való felhasználás szempontjából a hexagonális ferritek legfontosabb belső tulajdonságai a koercitív erő és a nagy értékű kristályanizotrópia. Ha a kristály mágnesezettségét ki akarjuk mozdítani az

anizotrópia-irányból, külső mágneses tér energiájára van szükség. A szükséges energia mértéke a mágneses kristályanizotrópia-állandó.

A hexagonális ferritek elemi cellájának sajátos felépítése folytán nagy magnetokristályos anizotrópiával rendelkeznek (a kristály elemi cellájának ctengelye négyszer vagy többször nagyobb, mint a másik két tengely). Anizotrópiairányuk a hexagonális tengellyel (c) esik egybe. A kristály c tengelye a könnyű-, és a nehéz mágnesezési irány is lehet. Ennek alapján a hexagonális ferriteket két nagy csoportra oszthatjuk (Sztaniszláv 1979):

- egytengelyű ferritek;
- planáris ferritek.

A W-típusú hexagonális ferritek az egytengelyű ferritek közé sorolhatók, hiszen a kristály könnyű mágnesezési tengellyel rendelkezik, és ez egybeesik a kristály ctengelyével. A planáris ferritek egyébként nem könnyű mágnesezési tengellyel, hanem könnyű mágnesezési síkkal rendelkeznek, amely sík merőleges a ctengelyre.

Mivel a koercitív erő a kristályanizotrópiával ellentétben a makroszkópikus szerkezettől függő sajátosság, az állandómágneses ferritek gyártásánál előnyösebb, ha az egyes krisztallitokat "igen kicsire", mikron nagyságrendűre készítik. (Jelen kutatómunka egyik célja, hogy a mikronos nagyságrend alatti, nano méretű krisztallitokat állítson elő, és annak hatásait vizsgálja a mágneses tulajdonságokra.) Ilyen kicsi kristálykörzetekben doménfalak nem alakulhatnak ki, átmágnesezést doménméretű kristályanizotrópia legyőzésével, részecskék csak а a mágnesezettségének elforgatásával lehet elérni. Mivel a koercitív erő az átforgatással való mágnesezéskor arányos az anizotrópiaállandó és a telítési mágnesezettség hányadosával, nagy koercitív erőt kapunk eredményül.

Izotróp polikristályos ferritekben a doménméretű krisztallitok hexagonális tengelye valamennyi lehetséges irányban elhelyezkedhet. E véletlenszerű orientációnak az eredménye, hogy a remanens indukció legfeljebb a fele lehet a telítési indukció értékének. Ha a polikristályos anyag minden krisztallitja úgy illeszkedik, hogy valamennyi a hexagonális tengely egy irányba esik, a remanens indukció elméleti maximuma megegyezik a telítési indukció értékével. Ennek elérése, illetve megközelítése az állandómágneses ferritek gyártóinak a legfontosabb célja. (Bokor és Szeless 1975)

A hexaferritek anizotrópia típusa, továbbá a kristály belső anizotrópiaterének (H_A) nagysága a kémiai összetétellel, különböző szubsztitúciókkal változtatható. Így például a W-típusú hexaferrit egytengelyű anizotrópiája kobalt szubsztitúcióval planáris anizotrópiává alakul. H_A nagyságát is széles határok közt lehet változtatni a kémiai összetétel alakításával. A hexaferritek belső anizotrópiaterének nagysága fontos tényező ezen anyagok felhasználásával készült mikrohullámú eszközök működési frekvenciájának, az eszköz térigényének, és így közvetve méretének kialakítása szempontjából is. (Sztaniszláv 1979) A következőkben röviden a különböző szubsztituensek hatását vizsgálom különös tekintettel a mágneses tulajdonságokra.

Szubsztituensek hatása

A hexagonális ferritekben a bárium és a vas, sőt az oxigén is helyettesíthető különböző ionokkal. A szubsztitúciók céljuk alapján két fő csoportra oszthatók:

- A ferritek belső anizotrópiaterének és telítési mágnesezettségének megváltoztatása. Ily módon befolyásolható a rezonanciafrekvencia és az eszköz külső térigénye, így az eszköz mérete is;
- A ferritek veszteségeinek csökkentése. Ebben az esetben a dielektromos veszteségeket és a vezetőképességet növelő vas(II) képződését igyekszenek megakadályozni, továbbá a minta tömörségének növelésével a rezonancia vonalszélességet csökkenteni.

Az elemi cellában a töltés semlegességnek érvényesülnie kell. Ezért a különböző szubsztitúciókat kémiai szempontból is két nagy csoportra oszthatjuk, úgymint töltéskompenzációt nem igénylő és töltéskompenzációt igénylő szubsztitúciókra. A következőkben csak a töltéskompenzációt igénylő, ritkaföldfémionok és egy-, vagy kétvegyértékű kationok együttes szubsztitúciójával történő Ba²⁺ ion helyettesítését mutatom be, annál is inkább, mert ilyen kémiai összetétel szerinti W-típusú hexaferrit előállítását vizsgálom a kutatómunkám során.

képződését elkerülhetjük, ha ritkaföldfémionokkal А vas(II) а együtt egyvegyértékű nagy iont (Na⁺, K⁺, Rb⁺), vagy kétvegyértékű kationokat szubsztituálunk (Cu²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Mg²⁺). A felsorolt kétvegyértékű kationok közül a Zn²⁺ és a Cd²⁺ a tetraéderes, a Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ és a Mg²⁺ pedig az oktaéderes helyeket kedveli. Szubsztitúciójuk növeli a telítési mágnesezettséget a Cu²⁺, Co²⁺, Mg²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺ sor szerint. A telítési mágnesezettség értéke a sor végén a legnagyobb. Az általam előállítani kívánt kémiai összetétel a fentiek figyelembevételével a Ba(Zn_{0.5}Ni_{0.5})₂Fe₁₆O₂₇ képlettel írható le, Ni és Zn helyettesítéses W-típusú hexaferrit. А nikkel és a cink szimultán szubsztitúciójának eredményeképpen olyan anyagot állítottak elő, amelynek H_A értéke gyakorlatilag független volt a hőmérséklettől 0-125 °C hőmérséklettartományban. (Sztaniszláv 1979)

2.3.3. Hexaferritek hagyományos előállítási módja

A hexaferriteket leggyakrabban fémoxidok vagy fémkarbonátok megfelelő arányú keverékéből, porkohászati úton állítják elő. Általában Fe₂O₃ és BaCO₃ megfelelő arányú keverékéből indulnak ki. A megfelelő arányban összemért prekurzorokat malmokban őrlik, homogenizálják.

Az őrlési művelet után az előállt porkeveréket 1000-1350 °C között oxigén atmoszférában vagy levegőben néhány órán keresztül előszinterelik. Az előszinterelt port többnyire az első őrléshez hasonló körülmények között tovább őrlik. A második őrlés időtartamának helyes megválasztása nagyon fontos a végtermék tulajdonságainak kialakítása szempontjából. Mivel a mikrohullámú felhasználásra kerülő hexagonális ferriteket orientált kristálystruktúrával állítják

elő, amit mágneses térben történő sajtolással alakítanak ki, a por orientálhatósága szempontjából nagyon fontos a préselésre kerülő por szemcsemérete. Legjobban orientálható a ferritpor akkor, ha az őrléssel egydoménes szerkezetet alakítunk ki. Ez bárium-hexaferrit esetén 500-1000 nm-es szemcseméretnek felel meg. Problémát jelenthet azonban, hogy a golyósmalomban őrölt porok széles szemcsemérettartományban változó szemcseméretűek, mivel semmiféle őrlési módszer nem képes egységes méretű szemcséket produkálni. Ezért – amennyire csak lehet – a részecskeméret eloszlást úgy kell alakítani, hogy a pórusosság a lehető legkisebb legyen, és a legnagyobb szemcsék legyenek egydoménes méretűek (<1 μ m). További problémát jelent, hogy a golyósmalomban őrölt porok szemcséi sérültek, és nagyszámú hibahelyet tartalmaznak. A hibák a koercitív erőt erősen csökkentik, és hőkezeléssel sem kompenzálhatók teljes mértékben.

Az őrlés befejeztével a ferritport sajtolják. A ferrit orientáltságának mértékét tovább növelhetjük mágneses térben történő préseléssel. Fontos, hogy a por szemcséi teljesen diszpergált állapotban legyenek préselés előtt, hogy mindegyik részecske szabadon elfordulhasson a mágneses tér hatására. Préseléskor végső soron kétfajta orientáció megy végbe. Egy mechanikus orientáció már a por présformába töltésekor létrejön, őrléskor ugyanis a szemcsék apró lemezekre törnek, amelynek c-tengelyei a lemezek síkjára merőleges irányában vannak. A préselést vizes szuszpenzióból végzik kötőanyag alkalmazásával. Általában a nedves szuszpenzióból készült formatestek orientáltsága nagyobb, mint a szárazon préselt poroké, ugyanakkor a száraz préselés sokkal gyorsabb eljárás.

A kipréselt formatesteket 1150-1350 °C között néhány órán át szinterelik levegő vagy oxigén atmoszférában. A szinterelés körülményeit úgy választják meg, hogy serkentse az egyenletes szemcsenövekedést, és tömör szerkezetet eredményezzen, ugyanakkor megmaradjon az orientált kristálystruktúra is. A kristálynövekedés adott irányokban kitüntetetten megy végbe, így a zsugorítás során a szerkezet orientáltsága nem változik lényegesen. W-típusú hexaferriteket 1300-1400 °C hőmérséklet tartományban állítottak elő, azonban kétvegyértékű szubsztituensre mindig szükség volt, mert ellenkező esetben a minták mindig tartalmaztak vas(II)-t. (Sztaniszláv 1979)

A hexaferritek előállítási folyamatát a hagyományos kerámia módszer (2.9. ábra bal oldala) és az "új módszerek" (2.9. ábra jobb oldala) szerint az alábbi ábrán tanulmányozhatjuk.



2.9. ábra A ferritek előállítási folyamata

2.4. Mechanikai őrlés

Nanoméretű kristályoknak egy lehetséges és igen elterjedt előállítási módszere a mechanikai őrlés (Csanády 2007, Kakuk 2006,a). A mechanikai őrlés alapja a nanoméretnél durvább szerkezetű anyag képlékeny alakítás útján végzett lebontása. A módszer szinte minden anyagféleségre alkalmazható, laboratóriumi méretekben viszonylag gazdaságosan megvalósítható, és a technológia egyszerűen adaptálható nagy mennyiségekre (1 kg-tól felfelé).

Fémek esetében a nagy mechanikai deformáció közben nanoméretű szemcsék keletkeznek, amelyek együttesen durvább részecskékké állhatnak össze, azaz az eredeti mikronos szemcseszerkezet nanofázisos szerkezetté alakulhat át. A módszernek egyik legnagyobb hátránya, hogy az őrlőtartály falából és az őrlőgolyókból származó szennyeződés nehezen kerülhető el. Részben ennek adalékokat bórax. ellenszereként felületaktív (bór. stb.) alkalmazhatunk. Nanoszerkezetű tömbi anyag előállításához a mikroszerkezet durvulásmentes konszolidációja szükséges, amit nagyenergiájú tömörítéssel, robbantással végzett tömörítéssel vagy nagyhőmérsékletű izosztatikus sajtolással valósíthatunk meg. Az őrléssel előállítható különböző nanoszerkezetű anyagok a következők:

- őrölt egyfázisú anyagok,
- mechanikailag ötvözött anyagok,
- > amorf anyagokból őrléssel kialakított nanokristályos anyagok,
- nanokompozitok, azaz olyan kétfázisú rendszerek, melyekben legalább az egyik fázis legalább egyik dimenziója nanoméretű.

A mechanikai őrléssel létrehozott anyagállapotok legjellemzőbb közös tulajdonsága a metastabil állapot. Erre az jellemző, hogy az egyensúlyi állapothoz képest többletenergiát hordoz. Az anyag metastabil lehet összetétele, szerkezete és morfológiai állapota vonatkozásában. Ha az anyag előállítása során nagyszámú diszlokáció, szemcsehatár és határfelület alakul ki, nagy határfelület/térfogat $(10^4-10^7 \text{ cm}^{-1})$ jellemzi (modulált filmek, hidegen hengerelt fémek, őrlemények, kompozitok) (Csanády et al. 2004).

2.4.1. Mechanikai őrlés, ötvözés, mechanokémiai szintézis folyamata, mechanizmusa

A módszer viszonylag egyszerű: porok vagy porkeverékek száraz vagy nedves őrlése golyós malomban, amely történhet különböző adalékokkal és különböző atmoszférában. Egy homogén keverék részecskéi az őrlés alatt fémek esetében újra meg újra összehegednek és széttöredeznek, rideg anyagok esetében széthasadnak.

A legfontosabb lépés a golyó és a por ütközése (2.10. ábra). A képlékeny poroknál (Al, Ti, Fe, Ni stb.) az őrlés a porrészecskék ellaposodását eredményezi. Ezután következik az ismételt összehegedés.



2.10. ábra Golyó-por-golyó ütközése fémek őrlése közben

Az új részecskék jellemzően réteges szerkezetűek. A sok ütközés következtében a rétegek addig vékonyodnak, amíg optikailag már nem lesznek meghatározhatóak. Végül a komponensek alkothatnak atomi méretekben homogén keveréket is.

Az őrlés kezdetén a szemcsékben a deformáció a nyírási sávokban nagy diszlokáció-sűrűséget hoz létre. Meghatározott feszültség elérését követően a diszlokációk megsemmisülnek, és nagyszögű szemcsehatárokká alakulnak át, amelyek azután egyedi krisztallitokként mutatkoznak (Csanády et al. 1996). Krisztallitok alatt a röntgen- vagy elektronsugarakat koherensen szóró tartományokat értjük. Az őrlés hőmérsékletének csökkentésével, fémek és intermetallikus fázisok esetében, csökken a minimálisan elérhető szemcseméret. Az ötvözött nanokristályos termékeknél megfigyelték, hogy a minimálisan elérhető

szemcseméret fordítottan arányos a keménységgel (Koch 1993). (Megjegyzés: mivel a legtöbb esetben röntgen-pordiffrakcióval határozták meg ezeket a méreteket, feltehetően Koch dolgozatában is a minimális krisztallitméretről van szó, ámbár a közlemény "grain size" kifejezést használja. Számos estben használják az irodalomban a szemcse kifejezést úgy, hogy nem különböztetik meg az egymástól különálló és a közös szemcsehatárfelületű szemcséket.)

Mechanikai ötvözés céljából különféle nagyenergiájú golyós őrléseket lehet végrehajtani. Nagyenergiájú mechanikai őrlés alatt olyan őrlési műveletet tekintek, mellyel 200 nm alatti átlagos krisztallitméret érhető el. Kutatásokban vibrációs és rázómalmok változatait, valamint bolygó golyósmalmokat, az iparban többnyire attritorokat használnak a nagyobb termelékenység miatt. A folyamatot számos paraméterrel befolyásolhatjuk, melyek a golyó-por tömegarány (általában 4:1 és 50:1 között változik), a hőmérséklet, az őrlési idő (1-40 óra a jellemző, de 800 óra is előfordult), a golyók és tégelyek anyaga (edzett acél, rozsdamentes acél, volfrám-karbid vagy speciális kerámia), mérete, az őrlés során bevitt energia, mely jellemzően a malom geometriai méreteitől és a beállított fordulatszámoktól függ például bolygó golyósmalmok esetében.

Mechanikai őrlés a mechanokémia szemszögéből, aggregáció, agglomeráció

Fentiektől némiképpen eltérően megy végbe a nemfémes, legtöbb esetben rideg anyagok őrlése. A mechanikai aprítási folyamat eredménye a részecskeméret csökkenése, de az őrleményben ennél mélyrehatóbb anyagi változások, illetve jelenségek is végbemennek. A jelenségek egyik része az őrlemény aktivitásának, reakcióképességének növekedését, másik része viszont azok csökkenését idézheti elő. Ez utóbbinak klasszikus példája az őrlemény részecskéinek kölcsönhatása – az agglomeráció –, amely egyben az őrlés nagy energiafogyasztásának egyik fő okozója is.

A szilárd anyagokban a törés, ill. őrlés a részecskeméret csökkenése mellett szerkezeti változásokat is előidéz. Az őrlés során létrejövő anyagszerkezeti változásokat három jelenség váltja ki: a szilárd test széttörése, illetve a kémiai kötések felszakadása, a törés okozta képlékeny deformáció és felmelegedés, valamint a mechanikai és hőhatások következtében a kristályrácsban bekövetkező deformáció.

A törés azonban Juhász (1993) szerint energetikai probléma. Az őrlés során az anyagban létrejött kezdeti repedés továbbterjedéséhez a rugalmas deformáció energiája a rendszer határfelületi energiájával legalább egyenlő kell, hogy legyen. A törési energia valójában sokkal nagyobb, mint a felületi szabadenergia. A törési energiatöbblet részint a képlékeny deformáció energiáját fedezi, részint pedig hővé alakul át, aminek következtében a törési zónában, a törés pillanatában magas hőmérsékletek lépnek fel. A törés hatására az anyagban új felületek jönnek létre, amelyek morfológiailag és energetikailag is különböznek az egyensúlyi felülettől. A friss törési felület igen aktív állapota miatt azon adszorpciós és kémiai reakciók mehetnek végbe, melyek a felületi szabadenergia csökkenését eredményezik.

Általánosan az őrlést a kristályos szilárd testek kötési energiájával szemben végzett munkának foghatjuk fel. Kötési energián azt az energiát értjük, amelyet akkor végzünk, amikor a diszperz rendszer atomjait (ionjait) környezetükből kiemelve egymástól elvileg végtelen távolságra visszük. A kötési energia változásának figyelembevételével az őrlés – mint mechanikai energiával történő aktiválás – a következő egyenlettel jellemezhető:

$$\Delta E_k = \Delta E_r - \Delta (e_r \cdot a_s) = \eta_z W_z$$
(2.2)

ahol, ΔE_k : a kötési energia változása az őrlés következtében, ΔE_r : a nem-diszperz rendszer kötési energiájának (tökéletes kristály esetén a rácsenergiának) változása az őrlés következtében, e_r: a fajlagos felületi szabadenergia, a_s: a fajlagos felület, W_z : az őrléskor végzett munka, η_z : az őrlés hatásfoka.

Az őrlési gyakorlat azt mutatja, hogy bizonyos diszperzitásfok elérése után az anyag további finomodása lelassul, sőt a részecskeméret növekedése, azaz az őrlemény durvulása következik be (Juhász et al. 2003). A diszperzitásfok őrlési idővel történő változását a 2.11. ábra szemlélteti.



2.11. ábra A diszperzitásfok változása az őrlési idő függvényében (Juhász et al. 2003)

Az őrlési folyamat kezdetén az anyag aránylag gyorsan finomodik, az őrléshez szükséges munka (az őrlési idő) megközelítőleg arányos a létrejött új felülettel, azaz a képződő őrlemény diszperzitásfokával. Ezen a szakaszon a részecskék közötti kölcsönhatás elhanyagolhatóan kicsi (2.11. ábra, a szakasz). Az őrlés előrehaladásával, az őrlemény diszperzitásfokának növekedésével csökken az anyagban lévő hibahelyek száma és nő a törési szilárdság. Ezzel párhuzamosan megkezdődik a részecskéknek az őrlőtestekre és a malom falára, valamint egymáshoz való tapadása. A diszperzitásfok görbéjének laposodásából arra következtethetünk, hogy az őrléshez szükséges munka és a létrejött új felület

közötti arányosság megszűnt, de a diszperzitásfok növekedése – ennek ellenére – még mindig jelentős (2.11. ábra, b szakasz).

Hosszabb ideig tartó őrlés után az anyag aprózódása csökken, majd teljesen megszűnik, sőt a diszperzitásfok csökkenése, azaz az őrlemény durvulása következik be (2.11. ábra, c szakasz). Ezen a szakaszon a rideg anyagokban kristályszerkezeti, illetve mechanokémiai változások is létrejöhetnek. A b szakaszt az aggregáció, a c szakaszt az agglomeráció szakaszának nevezzük, mivel a megjelölt szakaszokon a részecske-kölcsönhatás folyamatai nemcsak mennyiségileg, hanem minőségileg is különböznek egymástól. A két szakaszt az alábbiak jellemzik:

- az aggregációt a részecskék van der Waals-féle adhéziós erők hatására történő gyenge összetapadása, valamint
- az agglomerációt a részecskék igen tömör, "irreverzibilis" összetapadása (összekristályosodás, összehegedés, mechanokémiai reakciók), melyben kémiai kötések is szerepet játszanak.

Az aggregáció viszonylag rövid őrlés után lép fel, és elsősorban a finomodási folyamatot befolyásolja kedvezőtlenül. Az agglomeráció a hosszan tartó őrlés következménye lehet, és az őrlemény minőségét általában kedvezőtlenül befolyásolja. Az agglomeráció egyértelműen akkor mutatható ki, amikor az őrlés hatására az anyagban kristályszerkezeti, illetve mechanokémiai változások is végbemennek. (Juhász et al. 2003)

Mechanikai őrlés, mechanikai ötvözés és reaktív őrlés

A nagyenergiájú golyós őrlésre általában kétféle kifejezést használnak a nemzetközi szakirodalomban, attól függően, hogy egyfázisú vagy éppen többfázisú anyagokat dolgozunk fel. Azonos (gyakran sztöchiometrikus) összetételű porok (egyfázisú anyagok) - mint például tiszta fémek vagy meglévő vegyületfázisok (intermetallikus ötvözetek) - őrlését mechanikai őrlésnek (mechanical milling, MM) nevezik. Ebben a folyamatban az anyagoknak összetétele alapjaiban nem változik Néhány kutató a mechanikai őrlés helyett mechanikai zúzásként (mechanical grinding, MG) emlegeti a folyamatot. A mechanikai ötvözés (mechanical alloying, MA) azt a folyamatot jelenti, amikor különböző fémekből vagy ötvözetekből/ egyéb komponensek keverékéből. az atomi szinten lejátszódó folyamatok következtében új fázist(okat) állítunk elő. A mechanikai ötvözés kifejezését Benjamin (1970) vezeti be először, mint egy golyós őrléssel megvalósított szilárd állapotú ötvözési folyamatot (Yamada et al. 1999). A reaktív őrlést Jangg és társai (1975) fejlesztették ki 1975-ben. Ők folyamatszabályozó adalék segítsége nélkül őröltek úgy, hogy karbidok és oxidok finom diszperzióit állították elő alumíniumban (Jangg 1989). A reaktív őrlés kifejezés akkor használatos, mikor az őrlés során egy kémiai reakció elősegítése és megvalósítása a célunk, akár az őrlendő anyag és közeg, akár az őrlendő anyagok között. Előnye, hogy ezúton például egy mátrixban a keletkezett részecskék ultrafinom diszperzióját lehet létrehozni (Kaupp et al. 2002).

A mechanikai őrlés nemcsak nanoméretű porok előállítására alkalmas, hanem különféle fémes anyagok (ötvözetek, intermetallikus vegyületek (Liu et al. 1994), fémmátrixú kompozitok (Csanády et al. 1997, Zhang et al. 2000), amorf (Saji et al. 1992) és nanokristályos anyagok (Ding et al. 2001)) szintézisére is.

Nagyenergiájú őrlési kísérletek ferritek előállítására

A különböző összetételű- és szerkezetű nanoferriteket előállító, nagyenergiájú őrlési kísérletek irodalmát táblázatosan (2.2. táblázat) is összefoglaltam.

Irodalmi hivatkozás	A malom típusa	A por-golyó tömegaránya	A tégely és a golyók anyaga	A golyók mérete [mm]	A főkorong fordulatszáma [1/min]	Az őrlés ideje [h]	Az őrlés atmoszférája
Ding et al. 1995	Spex 8000	1:8	edzett acél	12mm/10db	n.a.	24	levegő
Wu et al. 1998	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	800	levegő, vákuum
Kaczmarek et al. 1998	vertikális BM.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	800	levegő, vákuum
Zhiqiang et al. 1998	centrifugális PBM.	1:7.5 1:15	edzett acél	10 mm 8,10,12 mm	125 400	"hosszú"	levegő
Bercoff et al. 1998	n.a.	1:10	keményfém	n.a.	120	80 (4x20)	levegő
Bercoff et al. 1999	n.a.	1:10	keményfém	n.a.	200	40 (60)	levegő
Menzel et al. 2001	AGO 2 PBM.	1:20	rozsdamentes acél	n.a.	750	"változó"	levegő
Paulin et al. 2002	Spex	1:10, 1:4	n.a.	n.a.	n.a.	1 és 5	n.a.
Bercoff et al. 2002	PBM.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Paulin et al. 2003	n.a.	1:10, 1:4	n.a.	n.a.	n.a.	1 és 5h	n.a.
González-Angeles et al. 2004,b	Szegvári attritor	1:15	n.a.	n.a.	400	28h	benzol
González-Angeles et al. 2004,a	Szegvári attritor	1:15	n.a.	n.a.	400	30h	benzol
Sepelák et al. 2004,a	EI 2x150 PBM.	1:50	$\alpha - Al_2O_3$	n.a.	750	n.a.	levegő
Sepelák et al. 2004,b	EI 2x150 PBM.	1:50	$\alpha - Al_2O_3$	n.a.	750	n.a.	levegő
Sepelák et al. 2004,c	Fritsch P6	1:20	keményfém	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Jianxun et al. 2005	GN1	1:10	keményfém	5 mm	520	5, 10, 15, 20	alkohol
Sinha et al. 2005	Fritsch P5	1:40	kemény krómacél	10 mm	MD:300/450, RR:1,5	15min, 25h	levegő
Pradhan et al. 2005	Fritsch P5	1:40	kemény krómacél	10 mm	MD:325/475, RR:~1,5	1-11	őrlés előtt 5h acetonos desztilláció
Lileev et al. 2005	AGO-2U	n.a.	acél	n.a.	n.a.	0.5-7	n.a.
González-Angeles et al. 2005,c	Szegvári attritor	1:15	acél	9 mm	n.a.	28	benzol
González-Angeles et al. 2005,a	Szegvári attritor	1:15	n.a.	n.a.	n.a.	28	benzol
González-Angeles et al. 2005,b	Szegvári attritor	n.a.	n.a.	n.a.	400	40	benzol
Töpfer et al. 2005	Attritor	1:10	acél	3 mm	n.a.	24	desztillált víz

2.2. táblázat Ferritek őrlési kísérletei

rövidítések: n.a.: nincs adat, BM: ball mill (golyós malom), PBM: planetary ball mill (bolygó golyósmalom), MD: main disk (főkorong), RR: relativ ratio (áttétel)

Jól látható, hogy az elmúlt években a legkülönbözőbb összetételű ferrit anyagokkal igen nagyszámú kísérletet végeztek, különböző őrlési feltételek mellett. Az is tanulmányozható a táblázatban összefoglalt irodalom alapján, hogy melyek azok a paraméterek, amelyeket a szerzők általában közölnek cikkükben.

Mint arról már korábban írtam, a mechanikai őrlés hátrányos vonása, hogy az őrlőkészlet (tégely és golyók anyagának bekopása) és az atmoszféra elszennyezheti az őrölt anyagot. Ha inert gáz közegben vagy vákuumban őrölünk, akkor megelőzhetjük az őrlemény oxidálódását. Mechanikailag őrölt porok fajlagos felülete igen nagy, részben ezért is kémiailag nagyon aktív, gyakran gyúlékony (piroforos) is. Így különös figyelmet kell fordítani arra, hogy elkerüljük az oxidációt az őrlés után. A porokat általában fülkében, inert gáz alatt kezelik. Az irodalomban, a dolgozatban alkalmazott összetételű hexaferrit, nagyenergiájú őrléssel kombinált előállításával foglalkozó közlemény nem volt fellelhető. Jól tanulmányozhatók azonban a hasonló tárgyú közlemények egymástól eltérő kísérleti feltételei és az, hogy az őrlési paramétereket csupán empirikusan választották meg.

2.4.2. A mechanikai őrlés eszközei (őrlőmalmok típusai)

A mechanikai őrlést különböző berendezésekben valósíthatjuk meg. A kifejlesztett eljárások különböző energiával, különböző atmoszférában, különböző méretű- és mennyiségű golyókkal végzett őrlést tesznek lehetővé. Egyes megoldások esetében az őrlőtégely és a golyók anyaga szabadon változtatható. Alapelvként szem előtt tartandó, hogy az őrlőkészlet (tégely, golyók) anyagának mindig keményebbnek kell lenniük, mint az őrölni kívánt anyag. A mechanikailag ötvözött porok és mechanokémiai reakciók előállítására használt őrlőberendezések típusai többek között különböznek kapacitásukban, őrlési hatékonyságukban (az őrlés során különböző mértékű törő- és/vagy nyíróerőket alkalmazhatunk) és egyéb kiegészítő részeikben (vezérlés, hűtés, fűtés, stb.). Léteznek főleg az anyagkutatás területén alkalmazható laborméretű malmok, de számos berendezésnek nagyobb ipari méretekben használható változata is elterjedt.

Attritorok

Az attritornak nevezett őrlőberendezés volt az első malom, melyet nagyenergiájú mechanikai őrléshez használtak (Benjamin 1970).

Az attritorok olyan malmok, melyek egyszerre nagy mennyiségű port (max. ~45 kg) tudnak őrölni. Az őrlőgolyók sebessége sokkal kisebb (kb. 0.5 m/s), mint a Fritsch bolygómalomnál vagy a Spex rázómalmoknál. Különböző méretű és kapacitású attritorok léteznek.

Az attritorok működése egyszerű. Az őrlendő anyag az őrlőgolyókkal együtt egy álló tartályban van. Ezt a keveréket egy nagy sebességgel (kb. 250 ford./perc) forgó, karokkal rendelkező tengely keveri (Gilman et al. 1983). Általában függőleges tengelyű attritorokkal találkozunk (2.12. ábra), de létezik vízszintes tengelyű változata is.



2.12. ábra: Sematikus ábra a függőleges tengelyű attritorról

A nemzetközi szakirodalomban szintén jelentős számban találunk olyan tanulmányokat, melyekben attritoros őrléssel állítottak elő Ba-hexaferriteket. González-Angeles és társai (2004,a) először 2004-ben készítettek nikkel és ón helyettesítéses Ba-hexaferritet attritorban. A szubsztituenseket különböző arányban mérték be és annak hatását vizsgálták a mágneses tulajdonságokra. Az őrlést 1:15 por-golyó tömegarány mellett 30 órán keresztül végezték. Adalékként benzolt alkalmaztak az agglomeráció elkerülése érdekében. Szintén 2004-es munkájukban Sn²⁺ és Sn⁴⁺ keverék-helyettesítéses Ba-hexaferritet állítottak elő attritorban (González-Angeles et al. 2004,b). 2005-es munkáikban (González-Angeles et al. 2005,a) először NiRu és NiZn szubsztituált, majd (González-Angeles et al. 2005,b) további helyettesítéses (Zn és Ti) Ba-hexaferritet állítottak elő attritorban, azonban ebben a munkájukban az őrlési időt 40 órára emelték. Mindkét esetben benzol adalékkal, 1:15 por-golyó tömegarány mellett őröltek. Szintén 2005-ben attritoros őrléssel előállított, Sn²⁺Ru⁴⁺ szubsztituált Ba-hexaferrit mágneses struktúráját és tulajdonságait vizsgálták (González-Angeles et al. 2005,c). Mások SiO₂ és CaO additívek hatását vizsgálták Sr-hexaferrit esetén (Töpfer et al. 2004). Az előállítás szintén attritorban történt, 1:10-es por-golyó tömegaránnyal, desztillált víz hozzáadásával 24 órán keresztül tartó őrléssel.

Bolygó golyósmalmok

A bolygó golyósmalom igen gyakran használt berendezés mechanikai őrlési, ötvözési kísérletekre. Általában néhány száz gramm port lehet egy alkalommal őrölni bennük, de léteznek nagyobb változataik is, melyekkel kisebb ipari igények (néhány kg) is kielégíthetőek. A bolygómalom nevében szereplő "bolygó" elnevezés a tégelyek mozgására utal. Az őrlőtégelyek egy forgó korongon (ún. főkorog) excentrikusan elhelyezve forognak saját és keringenek a főkorong függőleges helyzetű tengelye körül. A golyók lineáris sebessége és az ütközések gyakorisága ennél a malomtípusban nagyobb, mint a Spex malmokban. Azonban ha a Spex malmokkal összehasonlítunk egy német gyártmányú Fritsch

"pulverisette" bolygómalmot, akkor az őrléskor alkalmazott energia utóbbinál az kisebb. Α bolygómalmokat nem csak aprításra használják, hanem porkeverékek homogenizációjára, deformációjára és nagyenergiájú keverésére. А golyós malmokat mechanokémiai szintézisekre is használják. A 2.13. ábrán egy tipikus bolygó golyósmalmot láthatunk.



2.13. ábra Fritsch Vario-Planetary Mill "Pulverisette 4" bolygó golyósmalom
Munkám során az őrlési kísérletekhez egy ilyen típusú malmot használtam, mert ilyen berendezés állt a rendelkezésemre a Bay Zoltán Alkalmazott Kutatási Közalapítvány Anyagtudományi és Technológiai Intézetben. Nemzetközi viszonylatban is számos kutató használ ilyen malmot anyagfejlesztésre. A malmot gyártó cég folyamatosan újabb és újabb konstrukciókkal jelenik meg a piacon, amelyek esetében az őrlési folyamat csak újabb modellezés segítségével írható le.

A hagyományos bolygómalmoknál az őrlőtégelyek egy forgó korongon excentrikus helyzetben forognak (2.14. ábra). A korong és az őrlőtégelyek forgási sebességét a főkorong sebesség és egy áttétel megadásával definiálhatjuk. Az áttétel változtatásával lehetőség nyílik arra is, hogy az őrlőgolyók mozgását és röppályáját kívánság szerint szabályozzuk.



2.14. ábra Az őrlőtégelyek és a főkorong forgási viszonyai

Mivel az őrlőtégelyek az un. főkorongon helyezkednek el, az őrlendő anyag és az őrlőgolyók olyan mozgásokat végeznek, illetve röppályákat írnak le, amelyek formája és hatása az áttételtől függ. A nagy finomságú aprítás a nagy energiájú súrlódás és ütközés együttes kombinációjának eredménye.

A golyók vagy merőlegesen ütköznek a tégely belső falának (nagy ütközési energia), vagy tangenciálisan közelednek egymáshoz (erős súrlódás), vagy egyszerűen a tégely belső falához "tapadva" gördülnek (centrifugális malmok).

Minden közbülső energia szint, valamint súrlódási és ütközési erőhatás kombináció tetszőlegesen beállítható. Az áttétel változtatásával befolyásolhatjuk az őrlendő anyag felé továbbított energiaátadás típusát és mértékét attól függően, hogy mechanikai őrlést, aktiválást vagy mechanikai ötvözést hajtunk végre. Arra is van lehetőség, hogy a bolygómalmot az őrlendő anyaghoz állítsuk be az őrlőtégelyek anyagának és az őrlőgolyók méretének és mennyiségének megfelelő megválasztásával.

Számos tanulmány található az irodalomban, melyekben ferritporokat állítanak elő bolygó golyósmalommal. Zhiqiang és társai (1998) finomszemcsés M-típusú Srhexaferritet állítottak elő mechanikai őrléssel, és vizsgálták annak mágneses tulajdonságait. Elsősorban a különböző őrlési körülmények (por-golyó tömegarány, golyóátmérő, őrlési idő) és szinterelési körülmények (hőmérséklet és hőntartási idő) kapcsolatát vizsgálták. Megállapították, hogy az őrlés időtartamának növelése csak a koercitivitást növeli, a telítési mágnesezettséget nem. Menzel munkatársaival (2001) szintén nagyenergiájú bolygómalommal állított elő olyan nikkel-ferritport, melynek az átlagos krisztallitméretét nanométeres méretűnek találták.

Később Sepelák és munkatársai (2004,a) szintén nagyenergiájú őrléssel állítottak elő ugyanilyen típusú ~9 nm krisztallitméretű ferritet. Egy másik munkájukban vizsgálták (Sepelák et al. 2004,b), hogy a kationcserék (Mg, Zn) nagyenergiával végzett őrlések esetén milyen hatással vannak az előállított ferritek tulajdonságaira. Egy másik cikkükben a bolygómalommal előállított, nanoszemcsés spinel ferrit hőmérséklet stabilitását vizsgálták, nem egyensúlyi kation eloszlás mellett (Sepelák et al. 2004,c).

Sinha és társai (2005) a dolgozatomban alkalmazott malomtípussal, külőnböző őrlési- és hőkezelési időkkel állítottak elő nanokristályos Mg-Ni-ferritet.

A fent említett néhány tanulmány is egyértelműen igazolja, hogy a bolygó golyósmalmok (egyéb más anyagok őrlésén kívűl) jól és hatásosan alkalmazhatóak nanoszemcsés ferritek előállításánál. A cikkek túlnyomó részében a szerzők csak receptszerűen, nem teljeskörüen adják meg a kísérleteiknél alkalmazott őrlési paraméterek leírását, így az általuk végzett kísérletek nehezen reprodukálhatóak, illetve más őrlési feladatok beállítási paramétereihez sem szolgáltatnak megfelelő támpontot.

Tekintettel arra, hogy a Fritsch bolygó golyósmalmokat mind kutatóintézetekben mind pedig ipari vállalatoknál széleskörüen alkalmaznak különböző porok, így különböző ferrit alapanyagok előállítására is, jogosan vetődhet fel a kérdés, hogy alkalmas-e a fent említett berendezés W-típusú Ba-hexaferrit előállítására is.

Spex vibrációs és rázómalmok

A vibrációs és rázómalmok - mint például a Spex (2.15. ábra) malmok is -, melyek egyszerre körülbelül 10g port képesek őrölni, a leggyakrabban használt laboratóriumi malmok közé tartoznak.



2.15. ábra SPEX-8000 vibrációs malom

Ebben a malomtípusban a henger alakú tartály (benne az őrlendő por és az őrlőgolyók), amit biztonságosan rögzítettek, függőlegesen rezeg, vagy kb. 20 Hz frekvenciával rázódik 3 ortogonális irányban. Egy perc alatt több mint ezerszer leng oda-vissza. Az előre-hátra "rázódást" a tégely végének oldalirányú mozgásával kombinálják, a tégely mozgási pályája mintha egy nyolcast vagy végtelen jelet írna le. A golyók ütközési sebessége nagy, körülbelül 3-5 m/s, következésképpen a golyók ütközési energiája szokatlanul nagy. Gyakran csak egy nagyobb golyót használnak. Az őrlés hatékonysága függ a rezgés frekvenciájától és amplitúdójától (~5 cm).

Ding és munkatársai (1995) különböző hexaferrit típusokat állítottak elő Spex-8000 malommal. Az így előállított Ba- és Sr-hexaferriteknél igen magas (6-7 kOe) koercitívitást mértek, melyet a kis szemcsemérettel (~100 nm) és az egymást követő hőkezelésekkel magyaráztak. Az őrlési körülményekre jellemző volt, hogy edzett acél golyókat és tégelyt használtak, a por- és golyó tömegaránya 1:8 érték volt, és az őrlést 24 órán keresztül levegő közegben végezték.

Paulin és társa (2002) vas-oxidból és bárium-karbonátból állított elő Bahexaferritet Spex berendezésben. Az őrléseket 1:4 és 1:10 por-golyó tömegaránnyal valamint egy és öt órán át végezték.

2.4.3. Őrlési folyamat modellezése bolygó golyósmalmokban

Mint már korábban említettem, a mechanikai őrlés egy olyan eljárás, amely a képlékeny deformáció és az ismétlődő összehegedés és törés jelenségein alapszik. A hideg hegesztés és a törés mértéke, ennél fogva a mechanikai őrlés hatása közvetlenül összefüggésben van azzal az energiával, amely felszabadul a golyóknak a porrészecskékre gyakorolt hatása következtében. A mechanikai őrlés elméletének jobb megértéséhez különböző megközelítéseket dolgoztak ki, hogy az eljárásra minél jobb fizikai modellt alkossanak (Courtney et al. 1989, 1990, Hashimoto et al. 1990, 1992, Basset et al. 1994). Általánosságban elmondható, hogy a golyók és a tégelyek közötti ütközéseket vagy tökéletesen rugalmasnak tekintjük, amelyben nincs kinetikai energia-veszteség, vagy pedig rugalmatlannak, ahol energia szóródik szét (Courtney et al. 1990, Maurice et al. 1990). Az őrlés folyamatának szimulálásához számos kulcsfontosságú tényezőt kell figyelembe venni: (a) a golyó kinetikai energiáját, (b) a porszemcséknek átadott kinetikai energiát, és (c) a behatás alkalmával elnyelt energia mennyiségét (Maurice et al. 1990, Magini et al. 1995). Courtney és Mauric (1996) az őrlési folyamat modellezését három csoportra választotta szét: lokális modellezésre, globális modellezésre és a modellezés szintézisére.

A bolygó golyósmalom egy olyan berendezés, amelyet kimondottan laboratóriumi körülmények között történő golyós őrlésre terveztek, de iparban is alkalmazható nagyobb kapacitású változataik is megvalósíthatóak. Az őrlési folyamat során a repülő golyónak az őrlendő porrészecskéknek átadott energiájára lényeges hatással

van a behatási sebesség és a golyónak más tárgyakhoz, mint például másik golyókhoz vagy a tégely falához viszonyított szöge. Ebből adódóan a golyók mozgása és behatása fontos tényezők, melyek vizsgálatából alapos matematikai tanulmányok készültek (Brun et al. 1993, Raasch 1992, Abdellaoui et al. 1995). Már 1950-es években kutatók grafikus konstrukciót alkalmazva megfigyelték a golyók mozgásának röppályáját. A későbbiekben azonban analitikai megoldások kezdtek előtérbe kerülni. 1992-ben Raasch (1992) egy másik elméletet javasolt a golyós bolygómalomban történő golyó-mozgásra, annak érdekében, hogy meghatározza az őrlő golyók repülő mozgását. A behatás idejének és helyének iterációs kalkulációját a röppályák kiértékelése adja. A Raasch által felállított formulák alapján a behatás következményei és a golyós bolygómalom optimális kialakítása kikövetkeztethetőek (Brun et al. 1993, Raasch 1992).

Nagysebességű felvételeket készítettek és megfigyelték a golyók röppályáját. Az egyes kísérletekben más és más tégelyt alkalmaztak és a 120 perces őrlési folyamatok után meghatározták a behatási nyomokat. Az eredmények a 2.16. (a)-(d) ábrákon láthatóak (Brun et al. 1993) nyomán.



2.16. ábra A tégely felszínén látható becsapódási nyomok sematikus ábrája 250 l/perc fordulatszámon, különböző méretű és darabszámú golyó alkalmazása esetén:

(a) 2 db 20 mm átmérőjű golyó, (b) 3 db 15 mm átmérőjű golyó,

(c) 5 db 20 mm átmérőjű golyó, és (d) 40 db 15 mm átmérőjű golyó

Egyértelmű, hogy adott tégelyméret esetében a tégely falán a golyók behatásának pozíciója golyóméretfüggő. A legtöbb becsapódás egy bizonyos magasságban észlelhető. Ha kevesebb golyót alkalmaztak (2.16. (a) és (b) ábra), a két nyom közötti távolság többé-kevésbé megegyezik az alkalmazott golyó átmérőjével. Amikor a 20 mm átmérőjű golyók számát növelték, a golyók a tégely falának felső részén csapódtak be, miközben a szomszédos becsapódások közötti távolság csökkent (2.16. (c) ábra). A golyók és a tégely fedele között is felfedezhetők a behatások nyomai. Amikor 40 db 15 mm átmérőjű golyót alkalmaztak 400 órás

őrlési kísérletben, négy darab 1-2 mm mélységű behatási nyomot különböztettek meg, figyelembe véve, hogy noha több golyót alkalmaztak, a golyók röppályája meghatározható a golyók mérete alapján. A két becsapódás közötti távolság ebben az esetben 12-13 mm. Ennek a mérésnek az alapján a golyók legvalószínűbb csoportosulási sorozatait a 2.17. ábra mutatja 15 mm átmérőjű golyók alkalmazása esetében. A golyók csoport sorozatának képe adja ki a két szomszédos becsapódási nyom közötti 13 mm-es távolságot. Az eredmény 20 mm-es golyóátmérő esetén 16,3 mm-es becsapódási távolság, ami egyezik a 2.16. (c) ábrán feltüntetett nyomtávolsággal.



2.17. ábra A golyók csoportosulási sorozata a repülés közben

A behatási sávok általában nagyon keskenyek, ami azt jelzi, hogy az ismétlődő becsapódások egy adott magasságban történnek. Abban az esetben, amikor különböző átmérőjű golyókat alkalmaztak egy tégelyben, összetettebb behatási nyomokat tapasztaltak. Ilyen esetben nehéz összefüggést találni a golyók mérete és a becsapódások nyomai között. A becsapódási sávok ebben az esetben szélesebbé váltak a különböző méretű golyók kölcsönhatásának következtében, ami leginkább a golyók méretének hatását jelzi. Kevesebb golyó alkalmazásakor nem tapasztaltak ütközési nyomot a fedél felszínén és csak egyetlen nyom volt látható a fedélen, amikor több golyót alkalmaztak. Ebből az a következtetés vonható le, hogy a golyók repülési kinetikája szimulálható egyetlen golyó röppályájával, ha a golyók közötti kölcsönhatástól eltekintünk. Egy másik nyilvánvaló tény a golyó elhelyezkedése a behatás után. Amikor 5 golyót alkalmaztak (2.16. (c) ábra) a bolygó golyósmalomban, az öt golyó elhelyezkedése a behatás után azt mutatta, hogy kicsi a golyók közötti kölcsönhatás (McCormick et al. 1993).

Többnyire az őrléseknél a golyók méretét (átmérőjét), anyagminőségét és darabszámát adják meg, mint a golyókat legjobban jellemző paramétereket. Természetesen a golyó tömege is fontos jellemző - különösen az őrlés során bevitt kinetikus energia meghatározásához – amely adott anyagtípus és méret választása esetén könnyen számítható a sűrűségből és a golyó térfogatából. Az őrlés szempontjából fontos paraméter lehetne még a tégely térfogatához viszonyított relatív golyó térfogat érték is, azonban ezt a malmok gyártói használati utasításaikban úgy adják meg, hogy adott tégely- és golyóméret esetén meghatározzák a maximálisan behelyezhetó golyók darabszámát (lásd 4.1. táblázat).

Egy "Fritsch Pulverisette 5" bolygó golyósmalomra végzett kísérletnél az áttételt i=2,17-re választották, a tégelyek a főkorongon $r_p=125 mm$ sugáron helyezkedtek el valamint a tégely sugara, $r_v=50 mm$ volt. A szimuláció eredményei azt mutatták, hogy az ütközési energia változtatása a főkorong szögsebességének változtatásán keresztül lehetővé teszi, hogy az ütközési sebesség és az ütközési frekvencia úgy változzanak, hogy közben a golyó röppályája és behatási szöge is változna. (Lü és Lai 1998) A 2.18. ábra azt az időt mutatja, amely a golyó egy ciklusnyi útjának megtételéhez szükséges az első leválási eseménytől a másodikig.



2.18. ábra Az őrlőgolyó repülésének és tapadásának ideje a főkorong fordulatszámának függvényében (Lü és Lai 1998)

Mind a golyó repülési ideje az első leválás és az első ütközés között, T_1 , mind pedig a tapadási idő az első ütközéstől a második leválásig, T_2 , exponenciálisan csökkennek, ahogy a főkorong szögsebességét növelték. Ez azt jelzi, hogy ahogy a szögsebesség növekszik, a golyó egyre rövidebb idő alatt tesz meg egyetlen ciklust. A megnövekedett leválási sebesség és a rövidebb repülési idő kombinációjával, az ütközési sebesség a főkorong szögsebességével együtt növekszik. Ez az ütközési (becsapódási) sebesség fontos paraméter, amelyből meghatározható, hogy mekkora kinetikus energia szabadul fel a porrészecskék felé a mechanikus őrlés során. (Lü és Lai 1998)

A 2.19. ábra a főkorong fordulatszámának függvényében mutatja a Lü és Lai (1998) által meghatározott ütközési és a súrlódási energiák alakulását.



2.19. ábra: A behatási és súrlódási energiák változása a főkorong fordulatszámának függvényében (Lü és Lai 1998)

Az ütközésekként felszabaduló behatási energia és a súrlódási energia láthatóan növekszik, ahogy a főkorong sebessége nő. Az eredmények azt mutatják, hogy csak a főkorong szögsebességének növelése önmagában nem egyértelműen jobb módszer, az őrlendő anyag felé történő behatási energia növelésére. A súrlódási energia növekedése nagyobb súrlódási erőt eredményezhet, ami az őrlőkészlet (tégely és golyók) túlzott kopását okozhatja és azok idő előtti tönkremeneteléhez vezet.

A golyók által az őrlendő anyagnak átadott energia meghatározásával Lü és Lai-n kívűl számos szerző és tanulmány foglalkozott már korábban is.

Burgio és társainak (1991) tanulmányát többen is kiindulási alapnak tekintették a golyó behatási sebességének meghatározására. Az említett munkát áttekintve megállapítható, hogy ők a leválási szög és a leválás sebesség meghatározásánál nem veszik figyelembe a relatív mozgásokból adódó erőket (pl. Coriolis-erő). A behatási energiát a golyó leválási pillanatában számolt és a golyó becsapódás utáni sebességéből számolt mozgási energia különbségeként írják le. A becsapódás helyének meghatározására semmilyen információt nem közölnek. Munkájukban, Pulverisette P5 malomtípus bizonyos beállítására és különböző golyóméretekre sebesség és leválási szög adatokat ugyan megadnak, de konkrét számított behatási energiát nem.

Brun társaival (1993) az őrlőgolyó leválási szögének meghatározására már más rávilágít főkorong, valamint őrlőtégely összefüggést közöl, és a az sebességviszonyának (áttétel) fontosságára, amely befolyásolja golyók a röppályáját, és az őrlendő anyagnak átadható behatási és súrlódási energiák nagyságát is. Ezt szemléltetem a 2.20. ábrán. Munkájukban a golyók röppályáját nagysebességű fényképezőgéppel készített képekkel is igazolták.



2.20. ábra A behatási- és súrlódási energiák változása az áttétel függvényében (Brun et al. 1993)

Abdellaoui és Gaffet (1994) munkájukban elsősorban G5 és G7 típusú bolygómalmokra (de más őrlőberendezésekre is) ugyan közlik a behatási energiaés teljesítmény változását a főkorong fordulatszámának függvényében, azonban számítási összefüggéseket nem adnak közre. Egy másik munkájukban (Abdellaoui 1995) a fent említett Burgio munkájára támaszkodva számítási összefüggéseket is ismertetnek a behatási energia meghatározására, de a behatás helyére vonatkozólag nem találni információkat. A relatív mozgásból adódó erőket ők sem veszik figyelembe számításaik során.

Magini és társai (1996) írásukban a behatási energia meghatározására egy leegyszerűsített összefüggést közölnek, és a hangsúlyt a golyó és az őrlendő anyag ütközésének vizsgálatára helyezik.

Az őrlési folyamat során, a beállított paraméterek eredményeként létrejövő behatási energia ismeretének fontosságára világít rá Murty társaival (1995). Az őrlés során az anyaggal közölt összenergia és a behatási energia ismeretében ún. "őrlési térképet" szerkesztettek, melynek alapján adott anyagrendszer őrléssel kialakítható különböző fázisaihoz meghatározható a szükséges behatási energia nagysága.

Iasonna és társa Magini (1996) egy munkájukban az őrlési folyamat során az energiaátadást és a teljesítményfelvételt vizsgálták. Az elektromos- és mechanikai teljesítményfelvételt Fritsch P5 őrlőberendezésen mérték. Fe-Zr por őrlése közben vizsgálták a golyók számának és méretének, valamit a betöltött por mennyiségének hatását a teljesítményfelvételre.

NaNbO₃ kerámia-oxid rendszer őrlési térképét készítették el Rojac és társai (2006). Az őrlési térképhez felhasznált behatási energiák számolásához Burgio egyenleteit használták fel kisebb módosításokkal.

2.5. A szakirodalom összefoglalása, kritikai elemzése

Kutatási munkám jellegéből adódóan különböző tudományterületek együttes alkalmazását igényli, azaz interdiszciplináris feladat. Ebben az esetben ez az elméleti anyagtudománytól az alkalmazott anyagtudományon (korszerű anyagvizsgálati módszerek alkalmazása) keresztül egészen a technológiáig tartó tudományágak integrálását igényli. A kutatómunkám megalapozásához az áttekintett szakirodalmat három fő téma köré csoportosítottam:

- elsőként a nanokristályos anyagokkal kapcsolatos ismereteket foglaltam össze, különös tekintettel a nanokristályos porokra és azok előállítási technológiáira,
- a második részben az őrlési kísérleteim tárgyát képező anyagtípusra, a hexaferritekre vonatkozó legfontosabb jellemzőket tekintettem át,
- végül pedig a mechanikai őrlésre, mint választott technológiára vonatkozó szakirodalmi ismereteket foglaltam össze.

A különböző műszaki kerámiákkal (ferritekkel) régóta foglalkozik a szakirodalom. A különböző tanulmányokból és könyvekből pontosan megtudhatjuk a Bahexaferritek felépítését, tulajdonságaikat valamint a különböző módszerekkel lehetséges előállítási technikák részleteit. A kémiai módszereken kívül létjogosultsága van a mechanikai előállítási módnak is, annál is inkább, mert a hagyományos kerámiatechnológiában általában mindig jelen van az őrlési művelet. Jogosan vetődik fel a kérdés, hogy a korábban alkalmazott őrlési energiáknál nagyobb energiákkal tudunk-e jobb tulajdonságú, jobb mágneses paraméterekkel rendelkező anyagot előállítani, melynek kulcsa az anyag morfológiájának szerkezetének megváltoztatásában, nanoszerkezetűvé szemcseméretének és tételében van. Sztaniszláv (1979) irodalmi összefoglalójában olvashatjuk, hogy "a részecskeméret eloszlást úgy kell alakítani, hogy a pórusosság a lehető legkisebb legyen, és a legnagyobb szemcsék legyenek egydoménes méretűek (<1 µm)". Az általam előállítani kívánt "nanoszemcsézet" alatt nem csak nanoméretű szemcséket értek, hanem egy homogénebb mikroszerkezetet, amelynek következtében az őrléssel előállított anyag hőkezeléskor bekövetkező reakciója majd pedig fázisátalakulása során bizonyos mágneses tulajdonságai kedvezően változhatnak.

Néhány tanulmány foglalkozik a bolygó golyósmalomban lejátszódó folyamatok és az őrlést befolyásoló paraméterek kutatásával (Burgio et al. 1991, Brun et al. 1993, Lü és Lai 1998, stb.). A közölt eredmények azonban elméleti jellegűek, egyszerűsítésekre törekszenek és az eredményeket nem vagy csak részben alkalmazzák konkrét anyagtudományi kísérletekben. Azonban mind elméleti mind gyakorlati oldalról igényként merül fel a folyamat jobb programozhatósága és az azt befolyásoló paraméterek hatásának a korábbiaknál pontosabb meghatározása. A bolygó golyósmalomban adott őrlési paraméterek alkalmazásával végrehajtott mechanokémiai szintézis eredménye és a beállított paraméterek hatásának vizsgálata, megismerése több gyakorlati szempontú eredményt is adhat. Egyrészt annak vagy azoknak az őrlési paramétereknek a meghatározása, melyek valóban hatással vannak a kialakult (elért) szemcseméretre, másrészt segít annak meghatározásában, hogy milyen mértékű energianöveléssel lehet egy alacsonyabb szinterelési hőmérsékletet elérni, hiszen ez a technológia gazdaságossági szempontjából mértékadó lehet ipari méretekben történő alkalmazhatóság eldöntéséhez.

Ahhoz, hogy egy meghatározott kísérleti őrlés esetében tudatosan választhassam meg a kísérleti paramétereket, nélkülözhetetlen, hogy a lehető legpontosabban elemezzem az őrlés mechanizmusát. Az így felismert összefüggések alapján végezzem el a kísérleti munkát. Ennek érdekében modelleztem a Fritsch Planetary Mill 4-es típusát, és a kísérleti paramétereket ennek alapján határoztam meg.

3. BOLYGÓ GOLYÓSMALOM ŐRLÉSI FOLYAMATÁNAK MODELLEZÉSE

3.1. Az őrlési folyamat kinetikai modellezése

A mechanikai őrlési folyamat kinetikai modellezénél abból a megállapításból indultam ki, hogy az őrlőgolyó akkor tud leválni a tégely faláról, amikor a rá ható, a tégely sugárirányába mutató kényszererő zérus. A bolygó golyósmalom modellezésénél a következőkben felsorolt egyszerűsítő feltételezéseket vettem figyelembe:

(a) A golyó és a tégely új találkozási pontja behatási pontként szerepel a golyó rugalmas ütközésének figyelmen kívül hagyásával (a tégelyt és a golyót merev testnek tekintem). Tekintettel arra, hogy az őrlendő anyag szemcséinek aprózódása leginkább akkor megy végbe, mikor a tégely fala és az éppen oda becsapódó golyó közé anyagrészecskék kerülnek, így célszerűen ezt a pontot szükséges vizsgálni az átadott energia meghatározásának szempontjából. Ha a tégelyt és a golyót nem merev testnek tekintem, azaz ütközésük tökéletesen rugalmas lenne, abban az esetben nem lenne kinetikai energiaveszteség, így az őrlés sem valósulhatna meg.

(b) Nincs relatív mozgás (megcsúszás) a golyó és a tégely fala között az elválási pontot megelőzően. Ez a feltételezés a golyó leválási helyzetének meghatározásához elengedhetetlen. Amikor a golyó hozzácsapódik a tégely falához, a ráható normálerő következtében, az a tégely falával együtt mozog mindaddig, míg a kényszererő nagysága nullára nem csökken és a tégely falától újra el nem válik.

(c) Elhanyagolom a tégelyben lévő közeg ellenállását, azaz az általam felállított modellben nem vettem figyelembe a golyókkal együtt mozgó őrlemény golyókra vonatkoztatott fékező hatását. Az őrlőgolyók mozgási sebessége az általam felállított modellben ~0,5-8 m/s-ig terjed. Számításokat végeztem arra vonatkozólag, hogy ha porrészecskék a tégely szabad térfogatában egyenletesen oszlanak el, a golyó sebességét 1,7 %-ban lassítják. Ez természetesen durva közelítés, hiszen a valóságban a porrészecskék a golyókkal együtt mozognak a tégelyben, sőtt a mozgásból adódó erők hatására fel is tapadhatnak a tégely falára, ennek megfelelően a közeg ellenállását elhanyagolhatónak tekintem.

(d) Nem veszem figyelembe a golyóra ható (a vizsgált síkra merőleges) gravitációs erőt. Korábbi, mások által végzett (Brun et al. 1993) kísérletek bebizonyították, hogy a golyók által okozott behatási nyomok a tégely falán a golyók méretétől és számától függően több síkban is létrejöhetnek, azonban a behatási sávok mindenképpen arról árulkodnak, hogy a golyók mozgása síkban történik.

(e) Nem veszem figyelembe a golyó esetleges forgását. Ahhoz, hogy e jelenséget és az ebből számítható forgási energiát számításaimhoz figyelembe tudjam venni, a golyó forgási sebességét kellene ismernem, azonban ennek meghatározására kutatási munkám során nem tértem ki. (f) A modellt 65 mm belső átmérőjű, 80 ml térfogatú tégely és 10 mm átmérőjű golyókra alkalmaztam. A tégelybe maximálisan 30 db golyó és 30 ml por helyezhető. Tekintettel arra, hogy az őrlőkészlet adott volt számomra, célszerűnek mutatkozott a modellezést is a meglévő készletre elvégezni. A behelyezhető golyó és por maximális mennyiségét a malom gyártója által rendelkezésre bocsátott üzemeltetési utasítás rögzíti.

Az előbb taglalt feltételezésekből adódó elhanyagolások a kísérleti munka korlátozottságából adódtak, melyek az esetleges további kísérletek során már figyelembe vehetők.

A modellezés lépései a következők:

- > mozgás- és erőviszonyok leírása
- leválási szög meghatározása
- leválási sebesség meghatározása
- becsapódási pont meghatározása
- becsapódási sebesség meghatározása
- behatási energia és teljesítmény meghatározása
- bolygó golyósmalom munkagörbéinek felvétele.

3.1.1. Bolygó golyósmalom erő- és mozgásviszonyai

A bolygó golyósmalomban az őrlőgolyóra ható erőviszonyok leírását Lü és Lai (Lü és Lai 1998) 1998-as munkájából veszem át. Ezt a számítást ellenőrzés után alkalmasnak találtam arra, hogy az általam felállítani kívánt modellhez jó kiinduló pontot szolgáltasson. A 3.1. fejezetben a leírás egy részét vázlatosan közlöm a teljes modell megértése érdekében, a 3.2. fejezettől ismertetem, hogyan építettem tovább Lü és Lai által bevezetett modellt.

Golyós malomban az őrlőtégely bolygómozgást végez. A két (vagy esetenként négy) r_v sugarú őrlő tégely a főkorongon helyezkedik el állandó r_p sugárnyi távolságra az O ponttól, amely körül ω_p szögsebességgel forognak, ahogy az a 3.1. ábrán látható. A tégelyeknek az O₁ pont a középpontjuk és ω_v szögsebességgel forognak a saját tengelyeik körül az ω_p forgással ellentétes irányban. Az alábbi matematikai egyenletben az "abszolút" és a "relatív" kifejezések azokra a paraméterekre vonatkoznak, amelyeket megfelelően az XOY abszolút és az xO₁y relatív koordináta rendszerek alapján határoztam meg. Ebből következően az m_b tömegű golyó mozgását az őrlőtégely fala mentén a következőkben ismertetem.



3.1. ábra Erő- és mozgásviszonyok bolygó golyósmalomnál

Az őrlő tégelyben a golyóra ható erők a szállító erő, a relatív erő, amelyek a főkorong közepéből és a tégely közepéből kifelé hatnak, F_{sz} és F_r jelöléssel. Kényszererő az N és F_s , normál és súrlódási erő, ami a golyó és a tégely kölcsönhatásából keletkezik, valamint a Coriolis hatásból eredő F_c erő, és a gravitációs erő. A D'Alembert-elv felhasználásával a golyókat statikai egyensúlyi egyenletekkel leírhatjuk, ha a gyorsulásokat inerciaerőkként vesszük figyelembe, amelyek egyenlőek a golyó tömegének és gyorsulásainak a szorzatával. Ebből adódóan az O felől kifelé ható szállító erő, az O₁ felől kifelé ható relatív erő, valamint az O₁ felé ható Coriolis-erő az alábbiak szerint írható fel:

$$\vec{F}_{sz} = -m_b \cdot \vec{a}_{sz}$$
(3.1)

$$\vec{F}_{r} = -m_{b} \cdot \vec{a}_{r}$$
(3.2)

$$\vec{F}_c = -m_b \cdot \vec{a}_c \tag{3.3}$$

ahol, m_b a golyó tömege, és a_{sz} , a_r és a_c a szállítási gyorsulás O felől, a relatív gyorsulás O₁ felől, valamint a Coriolis gyorsulás. A gyorsulások az alábbiak szerint írhatók fel:

$$\vec{a}_{sz} = \vec{\omega}_p \times \vec{v}_p$$
(3.4)

$$a_{sz} = \overline{OA} \cdot \omega_{p}^{2} = \frac{r_{p} + r_{v} \cdot \cos\varphi_{d}}{\cos\beta} \cdot \omega_{p}^{2}$$
(3.5)

$$\vec{a}_{r} = \vec{\omega}_{v} \times \vec{v}_{v}$$
(3.6)

$$\mathbf{a}_{\mathrm{r}} = \mathbf{r}_{\mathrm{v}} \cdot \boldsymbol{\omega}_{\mathrm{v}}^2 \tag{3.7}$$

és

$$\vec{a}_{c} = 2\vec{\omega}_{p} \times \vec{v}_{v}$$
(3.8)

$$\mathbf{a}_{c} = 2 \cdot \boldsymbol{\omega}_{p} \cdot \boldsymbol{\omega}_{v} \cdot \mathbf{r}_{v} \tag{3.9}$$

A 3.1. ábra alapján felírható a rendszerben lévő erők eredője:

$$\Sigma \vec{F} = m_{b} \cdot (\vec{a}_{sz} + \vec{a}_{r} + \vec{a}_{c})$$
(3.10)

$$N = F_r - F_c - F_{sz} \cdot \cos(\pi - \theta)$$
(3.11)

ahol N a tégely felületére ható normál erő, amely a golyót a tégely falához nyomja.

A 3.5, 3.7, 3.9 egyenleteket felhasználva az erők felírhatóak:

$$F_{sz} \cdot \cos(\pi - \theta) = m_{b} \cdot a_{sz} \cdot \cos(\pi - \theta) = m_{b} \cdot \omega_{p}^{2} \cdot \frac{r_{p} + r_{v} \cdot \cos\varphi_{d}}{\cos\beta} \cdot \cos(\pi - \theta) \quad (3.12)$$

$$\mathbf{F}_{\mathbf{r}} = \mathbf{m}_{\mathbf{b}} \cdot \mathbf{r}_{\mathbf{v}} \cdot \boldsymbol{\omega}_{\mathbf{v}}^2 \tag{3.13}$$

$$F_{c} = 2 \cdot m_{b} \cdot \omega_{p} \cdot \omega_{v} \cdot r_{v}$$
(3.14)

3.1.2. A leválási szög meghatározása

Feltételezem, hogy amikor N=0, akkor a golyó önmagától elválik a tégely falának felületétől. Ez a kritikus feltétel az alábbiak szerint írható le:

$$N = 0$$
 (3.15)

$$\mathbf{m}_{\mathbf{b}} \cdot \boldsymbol{\omega}_{\mathbf{p}}^{2} \cdot \frac{\mathbf{r}_{\mathbf{p}} + \mathbf{r}_{\mathbf{v}} \cdot \cos \varphi_{\mathbf{d}}}{\cos \beta} \cdot \cos(\pi - \theta) + 2 \cdot \mathbf{m}_{\mathbf{b}} \cdot \mathbf{r}_{\mathbf{v}} \cdot \boldsymbol{\omega}_{\mathbf{p}} \cdot \boldsymbol{\omega}_{\mathbf{v}} = \mathbf{m}_{\mathbf{b}} \cdot \mathbf{r}_{\mathbf{v}} \cdot \boldsymbol{\omega}_{\mathbf{v}}^{2}$$
(3.16)

ahol φ_d a golyó, tégely falától történő elválásának a szöge, 3.1. ábra.

Legyen a tégely és a főkorong szögsebességének az aránya (áttétel):

$$i = \frac{\omega_v}{\omega_p}.$$
 (3.17)

– 50 –

A 3.16 egyenletet rendezve és a megfelelő átalakítások elvégzése után, valamint a 3.17 egyenletet felhasználva a golyó tégely faláról történő leválásának szöge meghatározható. (Lü és Lai 1998)

Ha a főkorong és a tégely ellentétes irányba forog a leválási szög az alábbi lesz:

$$\varphi_{d} = \arccos(-\frac{r_{v} \cdot (1-i)^{2}}{r_{p}})$$
(3.18)

3.1.3. Az áttétel (i) hatása a leválási szögre, és a golyó röppályájára

A leválási és a behatási pozíciók a tégely méretének (r_v) , a tégely helyzetének a főkorongon (r_p) , valamint a forgási sebességek arányának, azaz az áttételnek (i) a függvénye. Amikor r_v és r_p rögzítettek, a leválás csak az *i*-től függ, ezért célszerűnek látszik meghatározni azokat az áttétel értékeket, amelyek alatt, között illetve fölött eltérő pályát ír le az őrlőgolyó.

Az áttétel határértékeinek a meghatározásánál a 3.18 összefüggésből indultam ki. A koszinusz függvény definiciójából következik, hogy a

$$-\frac{r_{v}}{r_{p}} \cdot (1-i)^{2} \ge -1, \text{ illetve az}$$
(3.19)

$$-\frac{r_{\rm v}}{r_{\rm p}} \cdot (1-i)^2 \le 1 \tag{3.20}$$

egyenlőtlenségek megoldásai adják rögzített geometriai paraméterek (r_p , r_v) esetén i_{limit} és $i_{kritikus}$ értékeit.

A 3.20 egyenlőtlenség az $\frac{r_v}{r_p}$ tört előtt lévő negatív előjel miatt bármilyen

tetszőlegesen választott sebességarány és geometriai jellemzők esetén fennáll.

A 3.19 egyenlőtlenség megoldásai adják az áttétel határértékeit, melyek a levezetést mellőzve az alábbiak szerint adódnak:

$$1 - \sqrt{\frac{r_p}{r_v}} \le i \le 1 + \sqrt{\frac{r_p}{r_v}}$$
(3.21)

A 3.17 és a 3.21 összefüggésekből megállapítható, hogy egy adott malom szerkezeti felépítése (r_p) és adott őrlőtégely (r_v) alkalmazása esetén a főkorong (ω_p) és a tégelyek (ω_v) forgási sebességét úgy kell a legjobb őrlési teljesítmény elérése érdekében beállítani, hogy a 3.21 feltétel teljesüljön, ugyanis ekkor válik le az őrlőgolyó a tégely faláról. Ha ez a feltétel teljesül, azaz $i_{limit} \le i \le i_{kritikus}$, akkor az őrlés a behatási és a súrlódási mód szerint megy végbe, amikor a legnagyobb az őrlőgolyók által a pornak átadott kinetikus energia. Az i_{limit} és $i_{kritikus}$ függvényében a golyók röppályája három működési módot határoz meg, amelyeknek létezését Brun és társai (Brun et al. 1993) kísérletileg igazoltak is:

- kaotikus mód
- behatási és súrlódási mód
- tisztán súrlódásos mód.

A golyók állapotát ebben a három módban a 3.2 (a), (b) és (c) ábrák szemléltetik.



3.2. ábra A golyók mozgásának módjai eltérő áttétel (*i*) esetén (a főkorong és a tégely forgásiránya ellentétes)

Kaotikus mód ($i < i_{limit}$ esetén)

Ebben a sebességtartományban a golyóra ható eredő erő az őrlőtégely belseje felé mutat és értéke nem zérus (N \neq 0). Tapasztalatok szerint (Brun et al. 1993), a golyókat érő erők tolják be az őrlőgolyókat a tégely belseje felé, amik rögtön, a megváltozott erőviszonyok hatására vissza is kényszerülnek a tégely falához. Kaotikus helyzet áll elő az őrlő golyók közötti kölcsönhatás eredményeképpen, így a falra tett behatás eredménye jelentéktelenné válik. (3.2. a) ábra) A korlátozó forgási sebességarányt ebben az állapotban i_{limit} -nek nevezik. Mivel a golyók behatási energiája nagyon kicsi, bármely i_{limit} -nél kisebb i érték úgy tekinthető, mint aminek nincs hatása az őrlésre.

Tiszta súrlódási mód ($i > i_{kritikus}$ esetén)

Az $i_{kritikus}$ -nél nagyobb sebességek esetén, a golyóra ható eredő erő nem az őrlő tégely belseje felé mutat, ennek megfelelően a golyó mindig hozzátapad a tégely falához. Az elméleti számítások azt mutatják (Brun et al. 1993), hogy nincs leválás, így nincs energiaveszteség sem behatási energia formájában. Gyakorlatban azonban, a golyó és a tégely fala között kölcsönhatás alakul ki, amikor a golyó a tégely falán csúszik, noha ez csak a súrlódási energiát növeli (3.2. (c) ábra). Ebből adódóan ez tiszta súrlódási módként ismert, és az ennek megfelelő *i* áttételi értéket $i_{kritikus}$ -nak nevezik. Ez a mód sem alkalmas hatékony őrlés végzésére, ráadásul az őrlőtégely és a golyók igénybevétele kopás szempontjából ekkor a legnagyobb.

Behatási és súrlódási mód ($i_{limit} \le i \le i_{kritikus}$ esetén)

Ebben a módban, mint azt a 3.2. (b) ábra is jelzi, a golyó röppályáját a dinamika alapelvei nagyon jól leírják, amint az a 3.3. ábrán is látszik. Az energia a behatás pillanatában lebontható két komponensre. Nevezetesen a normál komponensre, ami a porrészecskékhez jutó effektív behatási energia növekedését eredményezi, és az érintő irányú komponensre, ami pedig súrlódási energiaként jelenhet meg.



3.3. ábra A golyó mozgása leválás után, amikor $i_{\text{limit}} \leq i \leq i_{\text{kritikus}}$

Az őrlőgolyók ez utóbb leírt módon történő viselkedése a legelőnyösebb hatékony őrlési munka végzésére, ezért célszerű megvizsgálni, hogy adott geometriai paraméterek esetében milyen beállított forgási sebességek mellett teljesül $i_{limit} \leq i$ $\leq i_{kritikus}$ feltétel.

3.1.4. A leválási sebesség (v_d) meghatározása

Ahhoz, hogy a leválást követően a golyó becsapódása során felszabaduló energia meghatározható legyen, szükséges az elválási pontban ismernünk a golyó sebességét és annak irányát. Miután a leválási szöget meghatároztam (3.18), a leválás abszolút pontja 'A' (X_d,Y_d), és a leválási sebesség két komponense, v_{dx} és v_{dy} , az X és az Y irányokban meghatározható, feltételezve, hogy a golyó és a tégely a leválás pillanatában együtt mozog.



A leválási sebességet (v_d) az 'A' pontban a főkorong kerületi sebességének (v_{dp}) és a tégely kerületi sebességének (v_{dv}) az összege adja.

3.4. ábra A leválási sebesség értelmezése

A 3.4. ábra jelölései alapján a tégely forgásából adódó kerületi sebesség és annak X- és Y-irányú komponensei:

$$\mathbf{v}_{dv} = \mathbf{r}_{v} \cdot \boldsymbol{\omega}_{v} \tag{3.22}$$

$$\mathbf{v}_{dvx} = -\left[\mathbf{v}_{dv} \cdot \cos\left(\frac{\pi}{2} - \left(\boldsymbol{\varphi}_{d} - \boldsymbol{\Omega}_{d}\right)\right)\right] = -\left[\mathbf{r}_{v} \cdot \boldsymbol{\omega}_{v} \cdot \sin\left(\boldsymbol{\varphi}_{d} - \boldsymbol{\Omega}_{d}\right)\right]$$
(3.23)

$$\mathbf{v}_{dvy} = -\left[\mathbf{v}_{dv} \cdot \sin\left(\frac{\pi}{2} - (\boldsymbol{\varphi}_{d} - \boldsymbol{\Omega}_{d})\right)\right] = -\left[\mathbf{r}_{v} \cdot \boldsymbol{\omega}_{v} \cdot \cos(\boldsymbol{\varphi}_{d} - \boldsymbol{\Omega}_{d})\right]$$
(3.24)

Hasonlóképpen felírhatóak a főkorong kerületi sebességéből adódó X- és Y-irányú komponensek is:

$$\mathbf{v}_{dp} = \overline{\mathbf{OA}} \cdot \boldsymbol{\omega}_{p} \tag{3.25}$$

ahol, OA a főkorong középpontjának és az 'A' leválási pontnak a távolsága:

$$\overline{OA} = \sqrt{r_p^2 + r_v^2 - 2 \cdot r_p \cdot r_v \cdot \cos(\pi - \phi_d)}$$
(3.26)

$$\mathbf{v}_{dpx} = -\left[\mathbf{v}_{dp} \cdot \cos\left(\frac{\pi}{2} - (\Omega_d - \beta)\right)\right] = -\left[\overline{\mathbf{OA}} \cdot \omega_p \cdot \sin(\Omega_d - \beta)\right]$$
(3.27)

$$\mathbf{v}_{dpy} = \mathbf{v}_{dp} \cdot \sin\left(\frac{\pi}{2} - (\Omega_d - \beta)\right) = \overline{OA} \cdot \omega_p \cdot \cos(\Omega_d - \beta)$$
(3.28)

Ezek alapján felírható a leválási sebesség illetve azok X- és Y-irányú vetületei:

$$\mathbf{v}_{dx} = \mathbf{v}_{dvx} + \mathbf{v}_{dpx} \tag{3.29}$$

$$\mathbf{v}_{dx} = -\mathbf{r}_{v} \cdot \boldsymbol{\omega}_{v} \cdot \sin(\boldsymbol{\varphi}_{d} - \boldsymbol{\Omega}_{d}) - \overline{\mathbf{OA}} \cdot \boldsymbol{\omega}_{p} \cdot \sin(\boldsymbol{\Omega}_{d} - \boldsymbol{\beta})$$
(3.30)

$$\mathbf{v}_{dy} = \mathbf{v}_{dvy} + \mathbf{v}_{dpy} \tag{3.31}$$

$$v_{dy} = -r_{v} \cdot \omega_{v} \cdot \cos(\varphi_{d} - \Omega_{d}) + \overline{OA} \cdot \omega_{p} \cdot \cos(\Omega_{d} - \beta)$$
(3.32)

A (3.30. és 3.32.) összefüggések alapján már meghatározható a leválási sebesség:

$$v_{d} = \sqrt{v_{dx}^{2} + v_{dy}^{2}}$$
(3.33)

3.2. Az őrlőgolyó kinetikus energiája a becsapódás pillanatában (Kakuk 2009)

Ettől a lépéstől kezdve (ideértve az előzőekben meghatározott leválási sebességet is) a modellt saját algoritmusommal építettem tovább. Az ismert és

rendelkezésre álló szakirodalmi forrásokban mások munkáját nem tudtam követni, mert:

- nem mutatják a becsapódási pont meghatározására vonatkozó számításokat, annak ellenére, hogy ez a modell egyik legnehezebb és legmeghatározóbb lépése,
- > a bolygó golyósmalmokra vonatkozó modellekben elhanyagolják a golyó méretét, azaz azt pontszerűnek tekintik. Ezt az egyszerűsítést én nem tartom megengedhetőnek. A 3.6. ábrán látszik, hogy a valóságos becsapódási ponthoz (*B*) tartozó φ_c szög akár többszöröse is lehet annak az értéknek, amelyet pontszerű golyó esetén határoznánk meg (*B*' pont, φ_c ' szög).

Tehát az általam felállítani kívánt modellel pontosan meg kívánom határozni a golyók becsapódásának helyét úgy, hogy a golyók kiterjedését is figyelembe veszem. Ennek eredményeképpen a behatási energia is pontosabban becsülhető lesz.

A becsapódás helyének számítási menetét részletesen mutatom ebben a fejezetben úgy, hogy figyelembe veszem a golyó kiterjedését.

A golyó valós kinetikus energiájának a meghatározásához ismernünk kell a becsapódás pontjának abszolút sebességét. A becsapódási pontban számított sebesség és a leválási sebesség különbsége adja a tényleges becsapódási sebességet. E sebesség a tégely sugárirányára vett vetülete lesz az a sebességkomponens, amelyet a kinetikus energia meghatározásánál figyelembe kell vennünk.

Amint a golyó leválik a tégely faláról, azt feltételezem, hogy a leválási sebességével egyenes vonalú egyenletes mozgással halad. A gravitációs gyorsulás a vizsgált mozgási síkra merőleges, így csak a közegellenálás befolyásolja a golyó mozgási sebességét, ennek hatását viszont elhanyagolom. A merev testek kinetikáját alkalmazom a golyó szabad mozgásának leírásához, amíg az ismét nem találkozik a tégellyel. A 3.5. ábra szemlélteti a golyó mozgását a leválástól a behatásig, ahol a 'A' és 'B' pontok jelölik a leszakadás, valamint a becsapódás helyét.

A 'B' pontnak, azaz a behatás pontjának pontos ismerete alapvető, hogy ott az abszolút sebességeket meghatározzam. Ehhez meg kell határozni, hogy rögzített főkorong (ω_p) – és tégely (ω_v) forgási sebességek, valamint a már ismert leválási sebesség esetén milyen tégely szögállásnál (Ω_c) és a tégelyhez viszonyítva milyen szögértéknél (φ_c) következik be a golyó becsapódása.



3.5. ábra A golyó mozgása leválástól behatásig

A becsapódási pont abszolút sebességét közvetett módon határoztam meg, amelyet a következőkben ismertetek.

3.2.1. A becsapódási pont paramétereinek meghatározása gradiens-módszerrel

A becsapódás pontjának meghatározásához a golyó illetve a tégely mozgásának törvényszerűségeiből, valamit a szerkezet geometriai jellemzőiből indultam ki. Tekintsük a 3.6. ábrát, amely a golyó becsapódásának geometriai viszonyait szemlélteti.

A golyó mozgásának illetve a tégely mozgásának a viszonyára a becsapódási pont tekintetében igaz, hogy amennyi idő alatt a golyó a becsapódási ponthoz ér a leválási sebességgel (v_d) indulva a leválás pillanatától, a tégely az alatt ω_p szögsebességgel Ω_c - Ω_d szögelfordulást végez az 'O' pont körül. Összefüggésben:

$$\frac{\overline{C_1 C_2}}{v_d} = \frac{\Omega_c - \Omega_d}{\omega_p}$$
(3.34)



3.6. ábra A golyó becsapódásának geometriai viszonyai

Mivel a C_1C_2 távolság és az Ω_c szög is ismeretlen, ezenkívül szükség van még a φ_c szög ismeretére is, további összefüggéseket kell keresnem. A 3.6. ábra alapján az OC_2O_2 háromszögre felírható geometriai törvényszerűségek:

$$\frac{\sin\alpha_1}{\sin(\varphi_c - \alpha_1)} = \frac{r_v - r_b}{r_p}$$
(3.35)

$$\overline{OC_2}^2 = r_p^2 + (r_v - r_b)^2 - 2 \cdot r_p \cdot (r_v - r_b) \cdot \cos(\pi - \phi_c)$$
(3.36)

Szintén a 3.6. ábra alapján igazak az OC_1C_2 háromszög esetén az alábbi összefüggések:

$$\frac{\sin(\pi - \gamma - (\Omega_c \pm \alpha_1))}{\sin(\Omega_c - \Omega_d \pm \alpha_1 + \beta_1)} = \frac{\overline{OC_1}}{\overline{C_1 C_2}}$$
(3.37)

$$\overline{C_1 C_2}^2 = \overline{OC_1}^2 + \overline{OC_2}^2 - 2 \cdot \overline{OC_1} \cdot \overline{OC_2} \cdot \cos(\Omega_c - \Omega_d \pm \alpha_1 + \beta_1)$$
(3.38)

Annak ellenére, hogy elemi matematikai és fizikai összefüggésekről van szó, a (3.34-3.38) összefüggések együtt egy öt ismeretlenes nem lineáris egyenletrendszert alkotnak, melyekben az ismeretlen paraméterek a becsapódás szöge (φ_c), a tégely szögpozíciója a becsapódás pillanatában (Ω_c), a golyó középpontjának távolsága a főkorong forgástengelyétől (OC_2) és a leválási ponttól

 (C_1C_2) , valamint az OC_2 és OO_2 által bezárt szög (α_1) . A ' φ_c ' és ' Ω_c ' paraméterek meghatározása közvetlenül, míg a többi előbb említett paraméter csak közvetve szükséges a becsapódási pont abszolút sebességének a meghatározásához. A probléma megoldását tovább nehezíti, hogy a becsapódási pont OO_2 –től jobbra és balra is eshet (± α_1).

További figyelmet kíván a megoldás során, hogy a változók a mozgás egyező fázisaiban más és más intervallumokban vehetnek fel értékeket (lásd a melléklet M2/2. táblázata).

A fenti egyenletrendszer megoldását numerikusan, az un. gradiens-módszerrel oldottam meg. A következőkben ezt ismertetem röviden.

Tekintsük a (3.34-3.38) összefüggések alapján az alábbi függvényeket:

$$f_1(\overline{C_1C_2},\Omega_c) = \omega_p \cdot \overline{C_1C_2} - v_d \cdot (\Omega_c - \Omega_d) = 0$$
(3.39)

$$f_{2}(\phi_{c}, \alpha_{1}) = r_{p} \cdot \sin(\alpha_{1}) - (r_{v} - r_{b}) \cdot \sin(\phi_{c} - \alpha_{1}) = 0$$
(3.40)

$$f_{3}(\overline{OC_{2}}, \phi_{c}) = r_{p}^{2} + (r_{v} - r_{b})^{2} - \overline{OC_{2}}^{2} - 2 \cdot r_{p} \cdot (r_{v} - r_{b}) \cdot \cos(\pi - \phi_{c}) = 0$$
(3.41)

$$f_4(\Omega_c, \alpha_1, \overline{C_1C_2}) = \overline{C_1C_2} \cdot \sin(\pi - \gamma - (\Omega_c - \alpha_1)) - \overline{OC_1} \cdot \sin(\Omega_c - \Omega_d - \alpha_1 + \beta_1) = 0$$
(3.42)

$$f_{5}(\overline{OC_{2}}, \overline{C_{1}C_{2}}, \Omega_{c}, \alpha_{1}) = \overline{OC_{1}}^{2} + \overline{OC_{2}}^{2} - \overline{C_{1}C_{2}}^{2} - - -2 \cdot \overline{OC_{1}} \cdot \overline{OC_{2}} \cdot \cos(\Omega_{c} - \Omega_{d} - \alpha_{1} + \beta_{1}) = 0$$
(3.43)

Használjuk a következő jelöléseket:

$$\underline{\mathbf{f}} = \begin{bmatrix} \mathbf{f}_1 \\ \mathbf{f}_2 \\ \mathbf{f}_3 \\ \mathbf{f}_4 \\ \mathbf{f}_5 \end{bmatrix} \qquad \text{és} \qquad (3.44)$$

$$\underline{\mathbf{x}} = \begin{bmatrix} \overline{\mathbf{C}_{1}\mathbf{C}_{2}} \\ \boldsymbol{\varphi}_{c} \\ \boldsymbol{\Omega}_{c} \\ \boldsymbol{\alpha}_{1} \\ \hline \mathbf{OC}_{2} \end{bmatrix}$$
(3.45)

Az

$$f_i(\underline{\mathbf{x}}) = \underline{\mathbf{0}} \tag{3.46}$$

egyenletrendszer megoldásával ekvivalens a

$$V(\underline{\mathbf{x}}) = \sum_{i=1}^{5} f_i^2(\underline{\mathbf{x}})$$
(3.47)

függvény abszolút minimumhelyének a megkeresése. Ha az abszolút minimum értéke pozitív, akkor az egyenletrendszernek nincs megoldása. Ha az abszolút minimum értéke zérus, akkor valamennyi abszolút minimumhely az egyenletrendszer megoldását adja.

Legyen:

$$\underline{\mathbf{X}}_{0} = \begin{bmatrix} \overline{\mathbf{C}_{1} \mathbf{C}_{2}}_{0} \\ \boldsymbol{\varphi}_{c0} \\ \boldsymbol{\Omega}_{c0} \\ \boldsymbol{\Omega}_{c0} \\ \boldsymbol{\alpha}_{10} \\ \overline{\mathbf{OC}_{2}}_{0} \end{bmatrix}$$
(3.48)

ahol x₀ egy kezdeti közelítése a megoldásvektornak.

Tekintsük a

$$V(\underline{\mathbf{x}}) = V(\underline{\mathbf{x}}_0) \tag{3.49}$$

egyenletű (n-1)-dimenziós hiperfelületet az n-dimenziós térben (n=5). Ennek a felületnek az \underline{x}_0 pontbeli normális vektorát az

$$(\operatorname{grad} V(\underline{x}))_{\underline{x}=\underline{x}_{0}} = \underline{n} \cdot (\underline{x}_{0}) = \begin{vmatrix} \frac{\partial V(\underline{x})}{\partial \overline{C_{1}C_{2}}} \\ \frac{\partial V(\underline{x})}{\partial \varphi_{c}} \\ \frac{\partial V(\underline{x})}{\partial \Omega_{c}} \\ \frac{\partial V(\underline{x})}{\partial \alpha_{1}} \\ \frac{\partial V(\underline{x})}{\partial \overline{OC_{2}}} \end{vmatrix}_{\underline{x}=\underline{x}_{0}}$$
(3.50)

adja, és $V(\underline{x})$ a legjobban a

$$-\mathbf{n} \cdot (\underline{\mathbf{x}}_0) \tag{3.51}$$

irányában csökken, vagyis az

$$\underline{\mathbf{x}}(\mathbf{t}) = \underline{\mathbf{x}}_0 - \mathbf{t} \cdot \underline{\mathbf{n}} \cdot (\underline{\mathbf{x}}_0) \tag{3.52}$$

egyenlettel megadott egyenes mentén.

A következőkben a

$$\mathbf{V}(\underline{\mathbf{x}}_0 - \mathbf{t} \cdot \underline{\mathbf{n}} \cdot (\underline{\mathbf{x}}_0)) \tag{3.53}$$

függvény minimumhelyét kell meghatároznom. Minimum csak ott lehet, ahol a

$$\mathbf{V}(\underline{\mathbf{x}}_0 - \mathbf{t} \cdot \underline{\mathbf{n}} \cdot (\underline{\mathbf{x}}_0)) = \mathbf{0}.$$
(3.54)

(Itt $\mathbf{V} = \frac{\mathrm{dV}}{\mathrm{dt}}$.) Ha az egyenlet legkisebb pozitív megoldása t_0 , akkor az

$$\underline{\mathbf{x}}_1 = \underline{\mathbf{x}}_0 - \mathbf{t}_0 \cdot \underline{\mathbf{n}} \cdot (\underline{\mathbf{x}}_0) \tag{3.55}$$

vektor a $V(\underline{x})$ minimumhelyének jobb közelítését adja, mint az x_0 . Hasonló módon meghatároztam x_1 -ből kiindulva x_2 -t és így tovább.

A kapott x₀, x₁, x₂, x₃, x₄, x₅, vektorsorozat mentén a

$$V(x_1), V(x_2), V(x_3), V(x_4), V(x_5)$$

monoton csökken és biztosan alulról korlátos (hiszen $V(x) \ge 0$), ezért a $\{V(x_k)\}$ sorozat konvergens. Amennyiben fennáll, hogy

$$\lim_{k \to \infty} \mathbf{V}(\mathbf{x}_k) = 0, \qquad (3.56)$$

akkor elegendően nagy k-ra $V(x_k)$ tetszőlegesen kicsivé tehető.

Az egyenletrendszer megoldásának lépéseit mutatom be az alábbi folyamatábrán:



3.7. ábra Az egyenletrendszer megoldásának lépései

Az egyenletrendszer megoldásának eredményeit és a számítások hibáját különböző vizsgálati esetekhez tartozó peremfeltételek mellett az M.2. –es mellékletben ismertetem. A számításokat szerkesztéssel meghatározott határártékek között végeztem el. A szerkesztésekhez a Pro/ENGINEER mérnöki szoftvercsomagot alkalmaztam.

3.2.2. A becsapódási pont sebességének (v_b) meghatározása

v_{bvy} v_{bvx} Miután előző pontban az meg-V_{bpx} B határoztam a becsapódás helyét (Ω_c) és ω. szögét (φ_c), a becsapódási pontban 'B' **√**bv számítható a pont abszolút sebességének ϕ_{c} két alkotója, v_{bx} és v_{by}, az X - Y koordináta-rendszerben. A becsapódási pont sebességét (v_b) a 'B' pontban a főkorong kerületi sebességének (v_{bp}) és a tégely kerületi sebességének (v_{by}) az összege adja. Ω Ο **3.8. ábra** A becsapódási pont sebességének értelmezése

Х

 ω_{p}

A 3.8. ábra jelölései alapján a tégely forgásából adódó kerületi sebesség és annak X- és Y-irányú komponensei:

$$\mathbf{v}_{\mathsf{bv}} = \mathbf{r}_{\mathsf{v}} \cdot \boldsymbol{\omega}_{\mathsf{v}} \tag{3.57}$$

$$v_{bvx} = v_{bv} \cdot \cos\left(\frac{\pi}{2} - (\Omega_c - \varphi_c)\right) = r_v \cdot \omega_v \cdot \sin(\Omega_c - \varphi_c)$$
(3.58)

$$\mathbf{v}_{\rm bvy} = -\left[\mathbf{v}_{\rm bv} \cdot \sin\left(\frac{\pi}{2} - \left(\Omega_{\rm c} - \varphi_{\rm c}\right)\right)\right] = -\left[\mathbf{r}_{\rm v} \cdot \omega_{\rm v} \cdot \cos\left(\Omega_{\rm c} - \varphi_{\rm c}\right)\right] \tag{3.59}$$

Hasonlóképpen felírhatóak a főkorong kerületi sebességéből adódó X- és Y-irányú komponensek is:

$$\mathbf{v}_{\rm bp} = \overline{\rm OB} \cdot \boldsymbol{\omega}_{\rm p} \tag{3.60}$$

ahol, OB a főkorong középpontjának és az 'B' becsapódási pontnak a távolsága:

$$\overline{OB} = \sqrt{r_p^2 + r_v^2 - 2 \cdot r_p \cdot r_v \cdot \cos(\pi - \varphi_c)}$$
(3.61)

$$\mathbf{v}_{\rm bpx} = -\left[\mathbf{v}_{\rm bp} \cdot \cos\left(\left(\Omega_{\rm c} - \alpha\right) - \frac{\pi}{2}\right)\right] = -\left[\overline{\rm OB} \cdot \omega_{\rm p} \cdot \sin\left(\Omega_{\rm c} - \alpha\right)\right]$$
(3.62)

$$\mathbf{v}_{\rm bpy} = -\left[\mathbf{v}_{\rm bp} \cdot \sin\left(\left(\Omega_{\rm c} - \alpha\right) - \frac{\pi}{2}\right)\right] = \overline{\rm OB} \cdot \omega_{\rm p} \cdot \cos\left(\Omega_{\rm c} - \alpha\right) \tag{3.63}$$

A v_{bpx} (3.62) előjele minden esetben negatív. A v_{bpy} (3.63) előjele abban az esetben, ha a becsapódási pont az abszolút koordináta-rendszer Y-tengelyétől jobbra esik pozitív, ha balra esik, akkor negatív előjelet kap.

Ezek alapján felírható a becsapódási pont sebességének X- és Y-irányú vetületei:

$$\mathbf{v}_{bx} = \mathbf{v}_{bvx} + \mathbf{v}_{bpx} \tag{3.64}$$

$$v_{bx} = r_{v} \cdot \omega_{v} \cdot \sin(\Omega_{c} - \varphi_{c}) - \overline{OB} \cdot \omega_{p} \cdot \sin(\Omega_{c} - \alpha)$$
(3.65)

$$\mathbf{v}_{by} = \mathbf{v}_{bvy} + \mathbf{v}_{bpy} \tag{3.66}$$

$$v_{by} = -r_{v} \cdot \omega_{v} \cdot \cos(\Omega_{c} - \varphi_{c}) + \overline{OB} \cdot \omega_{p} \cdot \cos(\Omega_{c} - \alpha)$$
(3.67)

A (3.58, 3.59) kifejezések előjele attól függ, hogy a becsapódás, az x-y koordinátarendszerben nézve, annak mely térnegyedében történt. A 3.9. ábra alapján a tengelyvetületek előjeleit a 3.1. táblázat tartalmazza.



3.9. ábra A tégely forgásából adódó sebesség x-y irányú komponenseinek előjelváltása a becspódási pont helyzetétől függően

3.1.	táblázat	Sebességkomponensek	előjelváltása	а	becsapódási	pont
függv	vényében					

térnegyed	V _{bvx}	V _{bvy}
Ι	+	-
II	_	_
III	_	+
IV	+	+

A v_{ix} és a v_{iy} abszolút behatási sebesség sebességkomponensei a leválási sebesség (3.30, 3.32) és a becsapódási pont megfelelő sebességkomponenseinek a különbsége lesz:

$\mathbf{v}_{ix} = \mathbf{v}_{dx} - \mathbf{v}_{bx}$	(3.68)
---	--------

$$v_{iy} = v_{dy} - v_{by}$$
 (3.69)

$$v_{i} = \sqrt{v_{ix}^{2} + v_{iy}^{2}}$$
(3.70)

3.2.3. A behatási energia (E_b) és az őrlés teljesítményének (P) meghatározása

A golyó kinetikus energiája, azaz a behatási energia meghatározásához még meg kell határoznom az abszolút behatási sebesség normálirányú komponensét. Az a szög, amelynél a golyó behatása a tégely falára történik (φ_c), meghatározza azt az energiamennyiséget, amely átadódik a golyótól a porrészecskékre. Az effektív behatási sebesség, ami a behatási energiát létrehozza, a behatási sebesség normál irányú komponense, az őrlőtégely sugár irányába lebontva. A 3.10. ábra jelöléseivel a normál irányú komponens az

$$\mathbf{v}_{\rm in} = \mathbf{v}_{\rm ix} \cdot \cos\lambda + \mathbf{v}_{\rm iv} \cdot \sin\lambda, \tag{3.71}$$

az érintő irányú sebességkomponens a

$$\mathbf{v}_{it} = -\mathbf{v}_{ix} \cdot \sin\lambda + \mathbf{v}_{iy} \cdot \cos\lambda \tag{3.72}$$

összefüggésekkel számíthatók, ahol λ a 3.10. ábrán szemléltetett szög.



3.10. ábra Az abszolút behatási sebesség normál- és érintőirányú komponenseinek értelmezése

A fentiek meghatározása után a mechanikai őrlési folyamat során egyetlen ütközéskor felszabaduló effektív behatási energia az alábbiak szerint számítható:

$$E_{b} = \frac{1}{2} \cdot m_{b} \cdot v_{in}^{2}$$
(3.73)

ahol m_b: az őrlőgolyó tömege [kg]
 v_{in}: az effektív behatási sebesség [m/s]
 E_b: az ütközéskor felszabaduló behatási energia [J].

A behatási sebesség érintő irányú alkotója (v_{it}) adja annak a mozgási energiának (E_s) a növekedését, mely szintén az őrlési folyamat során képződik.

$$\mathbf{E}_{s} = \frac{1}{2} \cdot \mathbf{m}_{b} \cdot \mathbf{v}_{it}^{2} \tag{3.74}$$

A (3.73.) és (3.74.) összefüggésekkel meghatározott energiák annyiszor adódnak át az őrlőgolyótól a porrészecskékhez, ahányszor a golyók a tégely falával ütköznek.

A behatási frekvencia a golyónak a tégelyhez való ütközése másodpercenként. A teljes idő ismeretében az első és a második elválás közötti időt kell ismerni a behatások frekvenciájának kiszámításához. Minden ciklus lebontható két periódusra: T_1 az az idő, amely alatt a golyó az első elválási ponttól az első behatásig eljut, és T_2 az az idő, amely a második elválásig az első becsapódás után bekövetkezik. A T_1 a (3.34) összefüggés alapján számítható. A T_2 kiszámításához a φ_c behatási szöget (amely a relatív (mozgó) koordináta-rendszerben (xy) értendő) már meghatároztam. Az idők számításánál azt feltételezem, hogy a golyó ugyanolyan leválási szögnél válik el, azaz nincs megcsúszás a mozgó golyó és a tégely fala között. Az abszolút különbség a leválási szög (φ_d) és a behatási szög (φ_c) között a relatív koordináta-rendszerben (xy) adja azt a szöget, amelyet a golyónak be kell járnia, mielőtt eléri a második leválási pontot. T_2 az alábbiak szerint számítható:

$$T_2 = \frac{\phi_d - \phi_c}{\omega_r}$$
(3.75)

Mivel a ciklus periódusideje a T_1 és a T_2 összege, az f_b behatási frekvencia számítható. A behatás frekvencia tulajdonképpen a másodpercenkénti behatások számát jelenti ebben az esetben.

$$f_{b} = \frac{1}{T_{1} + T_{2}}$$
(3.76)

Ez a behatási frekvencia megfelel az őrlő tégelyben lévő egyetlen golyó behatásának. Figyelembe véve azt a körülményt, hogy a gyakorlatban az őrlést nem egy golyóval végezzük, azaz a tégelyben lévő golyók számának figyelembe vételével az effektív behatási frekvenciát, f_{eff} -et meghatározhatjuk. Feltételezem azonban, hogy kevés golyó van ahhoz a tégelyben, hogy a golyók egymás mozgását hátráltassák.

$$\mathbf{f}_{\rm eff} = \mathbf{f}_{\rm b} \cdot \mathbf{N}_{\rm b} \tag{3.77}$$

ahol N_b : a golyók száma a tégelyben.

A becsapódáskor felszabaduló energia (E_b) és az effektív behatási frekvencia (f_{eff}) ismeretében meghatározható az őrlési folyamat teljesítménye (P).

$$P = f_{eff} \cdot E_b \tag{3.78}$$

Az előbb ismertetett teljesítmény alkalmas lehet különböző behatási energiákkal végzett őrlések összehasonlítására. A golyótól a szemcsék felé átadott nagyobb teljesítmény azt jelenti, hogy rövidebb őrlési időre van szükség az őrlési folyamathoz.

Tekintettel arra, hogy az őrléseket meghatározott ideig (*t*) végezzük adott mennyiségű (m_p) őrlőtégelybe bemért poron, meghatározható az őrlés során bevitt, az őrölt anyag mennyiségére normalizált kumulatív energia (E_{kum}):

$$E_{kum} = \frac{E_{b} \cdot f_{eff} \cdot t}{m_{p}}$$
(3.79)

Ebben a fejezetben bemutatott számítási metódus alapján a golyó behatási energiája és a golyó behatási frekvenciája számíthatóak, és látható, hogy függetlenül szabályozhatók egymástól, ha az őrlési paramétereket helyesen állítjuk be. A golyók számának változtatásával a golyó behatási frekvencia (f_{eff}) változtatható, miközben a golyó behatási energiája (E_b) nem változik. Másrészről a golyó átmérőjének (d_b) és sűrűségének (ρ_b) változtatásával a golyó behatási energiája változtatható anélkül, hogy a golyó behatási frekvenciája megváltozna.

Fontos megjegyezni, hogy a bemutatott modell abban az esetben igaz és érvényes, ha a főkorong és az őrlőtégelyek fordulatszámának arányára (azaz az áttételre (*i*)) igaz, hogy $i_{limit} \le i \le i_{kritikus}$.

3.3. A modell alkalmazása és számítási eredményei (Kakuk 2009)

A 3.1. és 3.2. fejezetekben ismertetett számítási módszerrel az őrlési kísérletekhez is alkalmazott FRITSCH P4 bolygó golyósmalom őrlési energiáit határoztam meg, különböző beállítási paraméterek mellett. A számításoknál különböző főkorong fordulatszámokat és áttételeket vettem figyelembe úgy, hogy közben arra törekedtem, hogy a malom teljes fordulatszám-tartományát vizsgáljam, valamint a golyók mozgáspályája a behatási és súrlódási módnak azaz $i_{limit} \le i \le i_{kritikus}$ -nak megfeleljen.

Mivel adott malomtípusra végeztem a számításokat, bizonyos kiindulási paraméterek adottak voltak. Ezek főleg a berendezés adottságai:

\triangleright	a főkorong és a tégelyek közti távolság:	$r_p = 0,125 \ m$
\triangleright	a vizsgálati főkorong fordulatszám-tartomány:	$n_p = 50 - 400 \ 1/min$

A további, általam meghatározott kiindulási értékek kiválasztását a malomhoz rendelkezésre álló felszerelések alapján végeztem:

	a tégely (80 ml) belső sugara:	$r_v = 0,0325 \ m$
\triangleright	az őrlőgolyó sugara:	$r_b = 0,005 \ m$
\triangleright	az őrlőgolyó sűrűsége (rozsdamentes acél):	$\rho_b = 7800 \ kg/m^3$

A fent meghatározott geometriai paraméterek (r_p, r_v) ismeretében a 3.21. összefügéssel meghatározhatóak az áttétel (*i*) szélsőértékei is (*i*_{limit}, *i*_{kritikus}), melyek közvetetten befolyásolják a főkorong fordulatszámával együtt a tégelyek fordulatszámát is, a vizsgálati tartományra vonatkozólag. Az áttétel (*i*) szélsőértékei:

\triangleright	alsó határ:	$i_{limit} = 0,96$
\triangleright	felső határ:	$i_{kritikus} = 2,96$

A következő számításokat i = 1; 1,5; 2; 2,5; 2,96 értékekre végeztem el.

A számítások első részében, azaz a leválási szög- és sebesség meghatározásánál azt tapasztaltam, hogy rögzített geometriai viszonyok (r_p , r_v , r_b) és áttétel (i) esetén, növekvő főkorong fordulatszámhoz azonos leválási szög értékek tartoznak, míg a leválási sebesség értéke a főkorong fordulatszámával egyenes arányban növekszik (lásd M.2. melléklet, M2/1. táblázat).

A számítások hibáját a melléklet M2/2. táblázat utolsó oszlopa tartalmazza.

A becsapódási szög- és sebesség kiszámítása után az egyes főkorong fordulatszámokhoz tartozó elméleti behatási energiákat az előző alfejezet összefüggéseivel határoztam meg, egyetlen golyó esetére. A számítási eredményeket a M2/3. táblázat és az abból szerkesztett 3.11. ábra mutatja.



3.11. ábra A behatási energia (E_b) változása a főkorong fordulatszámának (n_p) és az áttétel (i) függvényében $(E_b(n_p))$

A 3.11. ábrából az látszik, hogy a főkorong fordulatszámát növelve, a behatási energia értéke egy bizonyos áttétel eléréséig négyzetesen növekszik. Látható, hogy az i=2,96-os sebességarány mellett a behatási energia görbéje az i=1,5 és az i=2 görbék között helyezkedik el. Ebből az következik, hogy az i=2 és i=2,96 értékek között valószínűleg létezik egy optimum, melynél a legnagyobb a behatási energia.

Ezt a feltevést igazolja a 3.12. ábrán bemutatott görbesereg. A görbék a behatási energia változását mutatják az áttétel növelése mellett, különböző főkorong fordulatszámokhoz tartozóan. A diagramból megállapítható, hogy az adott geometriai viszonyok és beállított paraméterek mellett körülbelül i=2,5-nél érhető el a legnagyobb behatási energia. Ha a golyók behatási frekvenciáját is figyelembe veszem, ami főleg a leválási- és behatási szögek függvénye, akkor a 3.78. összefüggéssel meghatározható az őrlési folyamat teljesítménye.



3.12. ábra A behatási energia (E_b) változása az áttétel (i) növelésének függvényében $(E_b(i))$ különböző fordulatszámokon (n_p)

Ha a különböző főkorong-fordulatszámokhoz és sebességarányokhoz tartozó elméleti teljesítményeket vizsgáljuk (3.13. ábra), akkor azt láthatjuk, hogy növekvő fordulatszámokhoz egyre nagyobb teljesítményértékek tartoznak. A számított görbék jellege harmadfokú.



3.13. ábra Az őrlési teljesítmény (P) változása a főkorong fordulatszáma (n_p) és az áttétel (i) függvényében $(P(n_p))$

A 3.11. ábrán bemutatott behatási energia változásával ellentétben, a 3.13. ábrán megfigyelhető, hogy itt az i=2,5-höz tartozó görbe értékei alacsonybbak az i=2 és i=2,96-nál. Az eredmény azért meglepő, mert a legnagyobb behatási energiát eredményező sebességarányhoz kisebb teljesítmény tartozik. Ez azzal magyarázható, hogy ennél az áttételnél (i=2,5) viszont kisebb a behatási frekvencia, azaz a golyók több időt töltenek a tégely falán.

Ha az őrlési teljesítményt az áttétel függvényében ábrázolom, különböző főkorong fordulatszámokon (3.14. ábra), akkor meghatározható az őrlési teljesítmény szempontjából optimális sebességarány. A 3.14. ábrán ez i=2,96 érték körül van.



3.14. ábra Az őrlési teljesítmény (P) változása az áttétel (i) növelésének függvényében (P(i)) különböző főkorong fordulatszámokon (n_p)

A 3.12. és 3.14. ábrák segítségével kijelölhető egy olyan optimális áttétel tartomány, amely mind a behatási energia, mind pedig az őrlési teljesítmény szempontjából maximális. Ez a tartomány a fent meghatározott geometriai paraméterek mellett egyértelműen az i=2-2,5 között van.

A (3.79) összefüggés alapján az őrölt por mennyiségére vonatkoztatott, az őrlés során bevitt összenergia változását láthatjuk a főkorong fordulatszámának (3.15. ábra) és az áttétel (3.16. ábra) függvényében különböző áttételek és főkorong fordulatszámok mellett. A diagrammok a korábban bemutatott ábrákkal (3.13. és 3.14. ábrák) jellegüket tekintve teljesen megegyeznek, ellenben a feltüntetett őrlési összenergia értékek már a ténylegesen őrölt por mennyiségére számított értékek.



3.15. ábra Az őrlés során bevitt, tömegre vonatkoztatott energia (E_{kum}) változása a főkorong fordulatszáma (n_p) és az áttétel (i) függvényében (E_{kum}(n_p))



3.16. ábra Az őrlés során bevitt, tömegre vonatkoztatott energia (E_{kum}) változása az áttétel (i) növelésének függvényében ($E_{kum}(i)$) különböző főkorong fordulatszámokon (n_p)

Az általam felállított modell számítási eredményeit (diagramjait) ugyan adott kiindulási paraméterekre határoztam meg, bemutatva ezzel a módszer alkalmazhatóságát, de alkalmas tetszőlegesen kiválasztott más beállítási és geometiai paraméterek esetén is az őrlési folyamat jellemzésére bolygó golyósmalom esetében. Természetesen alapvető követelmény, hogy a választott geometriai paraméterek olyanok legyenek, hogy a sebességarány tartományra mindenkor teljesüljön az $i_{limit} \le i \le i_{kritikus}$ feltétel.

Az őrlőgolyó- és őrlőtégely méretváltozásának valamint őrlőgolyók számának hatása

A fent bemutatott eredményeket rögzített golyó- és tégelyméret esetében határoztam meg. Annak érdekében, hogy az őrlőkészlet (golyó, tégely) méretváltozásának hatását a behatási energiára- és teljesítményre megvizsgáljam, újabb számításokat végeztem.

Először csak a tégely méretváltozását vizsgáltam ugyanolyan golyóméret esetén, majd a gólyó méretét növeltem, és a tégely méretét változatlanul hagytam, végül pedig mind a golyó méretet, mind a tégelyméretet a kétszeresére vettem. A kapott eredményeket az M.2. –es mellékletben látható táblázat 24. esetével hasonlítottam össze. A számítások főbb kiinduló paramétereit a 3.2. táblázatban foglaltam össze, a számítási eredményeket pedig az M.3.-as melléklet M3/3. táblázatában közlöm.

3.2.	táblázat	А	golyó-	és	tégelyméret	hatását	vizsgáló	számítások	kiinduló
para	méterei								

	Beállított paraméterek					
Vizsgält esetek	<i>n_p</i> [min ⁻¹]	i	r _p [m]	r _v [m]	r _b [m]	
szimpla tégely- és golyóméret (24. eset)	400	2	0,125	0,0325	0,01	
dupla golyóméret	400	2	0,125	0,0325	0,02	
dupla tégelyméret	400	2	0,125	0,065	0,01	
dupla tégely- és golyóméret	400	2	0,125	0,065	0,02	

A behatási energia változását bemutató diagramot a 3.17. ábrán szemléltetem.


3.17. ábra A behatási energia alakulása az őrlőgolyó- és őrlőtégely méretének változása következtében

Az ábrán látható, hogy a számítási eredmények jól visszaadják és tükrözik az előre remélt behatási energia növekedést. Az eredményekből látható, hogy a tégely méretének növelése nincs akkora hatással a behatási energia növelésére, mint a golyó méretének megváltozása. Az őrlőkészlet (golyó, tégely) méretének együttes növelésével érhető el a legnagyobb behatási energia.

Az őrlési teljesítmény változásában már valamivel kisebb mértékű növekedés tapasztalható (3.18. ábra).



3.18. ábra Az őrlési teljesítmény alakulása az őrlőgolyó- és őrlőtégely méretének változása következtében

A 3.18. ábrát tanulmányozva megállapítható, hogy az őrlőkészlet méreteinek növelése egyértelműen az őrlési teljesítmény növekedéséhez is vezet, azonban ez a változás nincs akkora mértékű, mint a behatási energia növekedésének esetében. Ezt bizonyítja a számítási eredményeket összehasonlító 3.3. táblázat is.

	<u> </u>			
	szimpla tégely- és golyóméret (24. eset)	dupla tégelyméret	dupla golyóméret	dupla tégely- és golyóméret
Behatási energia [mJ/becsapódás]	24,14	76,14	236,03	331,81
Behatási energia %-os növekedése a 24. esethez viszonyítva [%]	100	315	978	1375
Őrlési teljesítmény [mW/becsapódás]	1949,1	1942,79	5626,1	6759,59
Őrlési teljesítmény %-os növekedése a 24. esethez viszonyítva [%]	100	130	377	452

3.3. táblázat A golyó- és tégelyméret hatását vizsgáló számítások eredményei

Burgio (Burgio et al. 1990) mérései szerint az őrlőtégely, golyókkal egy bizonyos szintnél jobban való feltöltésnél energiacsökkenés tapasztalható. Erre az energiafogyasztásban tapasztalható csökkenésre a magyarázat, hogy a golyók egymást hátráltathatják, ami csökkenti a golyó behatási energiájának hatékonyságát. Ezért bevezetett egy un. hátráltatási tényezőt (κ), amellyel a számított golyó behatási energiája módosítható.

$$\mathbf{E}_{\mathbf{b}} = \mathbf{E}_{\mathbf{b}} \cdot \mathbf{\kappa} \tag{3.80}$$

A golyó röppályájának és méretének ismeretében tulajdonképpen meghatározható az az elméleti darabszám, ahol a golyók még nem hátráltatják egymást.

Egyes szerzők (Magini et al. 1996) a golyóméret hatását a (3.77) összefüggés számításánál veszik figyelembe úgy, hogy még egy *K* tényzővel szoroznak, ami a golyók méretétől függő állandó. *K* értéke például 10 mm-es golyókat alkalmazva 1,5 körül van.

3.4. Összefoglalás a 3. fejezethez

Ebben a fejezetben egy számítási módszert mutattam be bolygó golyósmalom munkavégző képességének meghatározására.

A 3.1.1. alfejezetben ismertetett számításokból indultam ki. A 3.1.2. alfejezetben, a golyók becsapódási helyének meghatározásától kezdve az eredeti (Lü és Lai) modelltől eltértem, és saját számításokkal határoztam meg a golyók pontos becsapódási helyét majd abból az őrlési energiát és teljesítményt. A számított

adatokból és diagramokból kijelölhetőek azok az optimális őrlési paraméterek, amelyek a hatékony munkavégzést lehetővé teszik. A 3.3. fejezetben ismertetett számítási eredményeket ugyan egy konkrét malomtípusra (Fritsch Pulverisette 4) és geometriai viszonyokra határoztam meg, illetve mutattam be, de a modell bármilyen bolygó golyósmalomra alkalmazható, az általam is megadott peremfeltételek betartása mellett.

Az őrlőgolyó- és tégelyméret változásának, a becsapódási energiára és teljesítményre vonatkozó hatására összességében megállapítható, hogy ha rendelkezésünkre állnak további őrlőkészletek, akkor azok használatával további energiákat nyerhetünk ki a bolygó golyósmalmunkból (ugyanolyan főkorong-fordulatszám és áttétel mellett), növelve ezzel az őrlés hatékonyságát, és csökkentve az őrlés idejét.

A számítási eredmények illetve a nomogramok (3.12. és 3.14. ábra) alapján kijelölhető az az optimális malombeállítás, amely az őrlési feladat szempontjából a leghatékonyabb munkavégzést teszi lehetővé. Kutatási munkám során ilyen vagy ehhez hasonló nomogrammokkal a bolygó golyósmalmok modellezésével foglalkozó szakirodalomban eddig nem találkoztam. Ilyen módon például egy kisebb keménységű anyag őrlése esetén, a kisebb behatási energia is gyors munkavégzést tehet lehetővé, kímélve ezzel az őrlőkészlet és a malom terhelését.

4. KÍSÉRLETI MÓDSZEREK ÉS ESZKÖZÖK

Ebben a fejezetben a Ba-hexaferrittel végzett kísérletekhez kapcsolódó kutatási céljaim megvalósításában szerepet játszó körülményeket (módszereket, eszközöket) ismertetem részletesen.

4.1. A kísérletek helyszínei

A 1. fejezetben megfogalmazott célkitűzések megvalósításához szükséges kísérleteket és méréseket számos helyszínen, több kutatóintézetben és ipari vállalatnál részben személyesen, részben különböző kutatók segítségével végeztem. Az őrlési kísérleteket a Bay Zoltán Alkalmazott Kutatási Közalapítvány Anyagtudományi és Technológiai Intézetében (BAYATI) végeztem, mivel itt álltak rendelkezésre a kutatás feltételei. Itt található az a német gyártmányú nagyenergiájú golyós bolygómalom is, amelyet én használhattam először. A malmot a 4.2. fejezetben ismertetem részletesen. A BAYATI-ban végeztem a Bahexaferrit alapanyag előállítását nagyenergiájú őrléssel. A ferrit előállításának következő technológiai lépése az őrölt por előszinterelése. Kezdetben ezt a (Budapest) végeztettem, TKI-Ferrit Kft.-ben műveletet a egy közös NKTH/3A/004/2004 számú kutatási projekt keretein belül. Később a BAYATI-ban lehetőségünk nyílt egy új csőkemence beszerzésére, amely 1500 °C-ig képes hevíteni vákuumban vagy éppen inert gázos közegben. Ettől kezdve az előszinterelési munkákat is a BAYATI-ban végezhettem. A hexaferrit technológiai sorát követve, az előszinterelés utáni homogenizáló őrlést megint csak a BAYATIban végezhettem el, azonban a további műveleteket (a préselést és a végső szinterelést) a TKI-Ferrit telephelyén és a TKI munkatársai végezték.

Az őrlemények és elkészült minták szerkezetének (XRD)- és morfológiájának (SEM, TEM) vizsgálatát a Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézet munkatársai segítségével végeztem.

Az elkészült Ba-hexaferrit tömbi anyagok mágneses tulajdonságainak minősítése a Magyar Tudományos Akadémia Szilárdtestfizikai és Optikai Kutatóintézetben, a mikrohullámú paraméterek meghatározása a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Mikrohullámú Tanszékén történt.

A fent leírtakból látható, hogy több neves kutatóintézettel kellett kapcsolatokat kiépítenem, ami ugyan időigényes volt, de jelentős segítséget adott munkám sikeres elvégzéséhez.

4.2. A kísérleti berendezések bemutatása

4.2.1. Az alapanyagok kimérése, mintavétel

A kísérletekhez felhasznált anyagokat "EXPLORER" típusú digitális labormérlegen mértem ki. A mérleg leolvasási pontossága 0,001 g. Az anyagok preparálása során kötelező az egyéni védőeszközök alkalmazása. Ezért minden esetben gumikesztyűt, porálarcot és védőszemüveget viseltem.

Az alapanyagokból és az őrléssel előállított anyagokból a kémiai analitikában szokásos módszerrel vettem ki az őrléshez és az anyagvizsgálatokhoz szükséges mennyiségeket. A helyes mintavétel nélkülözhetetlen alapja annak, hogy az anyagaimat az eszközök nyújtotta lehetőségeken belül jellemezhessem. A mintavételnél a következő módon jártam el:

- Az őrlendő és a vizsgálandó anyagok különböző részeiből kb. azonos mennyiségű mintát vettem.
- Az így nyert anyagot alaposan összekevertem és vékony kör alakú rétegben szétterítettem.
- A mintaréteget két egymásra merőleges átmérővel négy részre osztottam, majd a két szemben fekvő negyedben lévő részt félretettem, a másik két negyedben lévő részt pedig újra összekevertem, kör alakú rétegben kiterítettem, negyedeltem.

Ezt a műveletsort addig ismételtem, amíg az őrléshez illetve a vizsgálatokhoz szükséges anyagmennyiség elő nem állt.

4.2.2. Az őrlések során alkalmazott berendezés

Az őrlési kísérleteket egy német gyártmányú Fritsch "pulverisette 4" Vario-Planetary Mill típusú bolygó golyósmalommal végezetem (4.1. ábra). Ilyen berendezés már korábban is működött az intézetben, azonban egy baleset következtében tönkrement. Az új berendezés a kutatásom megkezdésével egyidőben érkezett meg, így annak üzembehelyezését és újbóli használatának megkezdését én végezhettem el.



4.1. ábra Fritsch Vario-Planetary Mill "Pulverisette 4" bolygó golyósmalom

A malom a hagyományos kivitelű golyós malmokhoz hasonló tulajdonságokkal rendelkezik. Ez a malomtípus a korábbi hasonló malmokhoz képest (az őrlési paraméterek kiválasztásában elérhető nagy változatossága következtében) azonban

nagyobb energiával végzett őrlést tesz lehetővé. A berendezés ideális különféle anyagok mechanikai aktiváláshoz és ötvözéshez. Fő használati területe az anyagkutatás, és természetesen bárhol kiválóan használható, ahol egy erőteljes, innovatív bolygómalomra van szükség.

A malom hasznos térfogata a 80 ml-es őrlőtégelyek használata esetén 2x30 ml, a 250 ml-es őrlőtégelyek használata esetén 2x125 ml. A berendezés lehetőséget adott arra, hogy az őrlendő anyaghoz az ideális őrlőtégely és golyó anyagot valamint az őrlőgolyók méretét és mennyiségét kiválasszam, továbbá az őrlési folyamatot befolyásoló paramétereket is pontosan beállíthassam, adott esetben a tégelyben jelentkező hőmérséklet- és nyomásváltozást érzékelhessem.

4.2.3. Az előszinterelésnél alkalmazott csőkemence

Az általam végzett előszinterelési művelethez az időközben a BAYATI-hoz újonnan beszerzett K-1550 °C Vákuum/Argon típusú 1500 W-os csőkemencét használtam (4.2. ábra). A berendezést egy magyar gyártó, a Kalória Hőtechnikai Kft. készítette a mi kívánalmainknak (hőmérséklettartomány, vákuumozható illetve inert gázzal feltölthető égéstér) megfelelően.



4.2. ábra K-1550 °C Vákuum/Argon típusú csőkemence

A berendezés speciális hőkezelésre készült. A kemence névleges hevítési hőmérséklete max. 1550 °C. A belső hasznos tér mérete Ø65x150 mm. A beállított hőmérséklet pontossága középen, egyensúlyi állapotban $\pm 0.5\%$. A kemencetestet egy kerekeken guruló szekrényre szerelték, melynek alsó zárt egysége az első részben tartalmazza a villamos alkatrészeket és azok kötéseit, hátsó része pedig a vákuumszivattyút és az elosztóegységet a szelepekkel.

A kemence szabályozása szabadon konfigurálható digitális kijelzésű PID szabályozóval történik. Ez a HAGA KD48P típusú vezérlő egység működteti és szabályozza a hőmérsékletet, a felfűtési sebességet valamint a gázfeltöltést és a vákuumozást is. A gázvezérlés szabályozását az egyes szakaszok hőntartásához rendelték.

4.3. A kísérletek során alkalmazott alap- és segédanyagok

Az őrlési kísérletek során előállítani kívánt W-típusú Ba-hexaferrit kémiai összetétele a $Ba(Zn_{0.5}Ni_{0.5})_2Fe_{16}O_{27}$ képlettel írható le. Az imént említett összetételű mintákat $BaCO_3$ (Reanal) és ZnO (Reanal), továbbá NiCO₃-ból (Riedel) és Fe₂O₃ (Bayferrox) alapanyagokból kiindulva állítottam elő. Ezek az anyagok kereskedelmi forgalomban is kapható, minősített termékek.

Alapvetően kis mennyiségű adalékkal kiegészített szárazanyag őrlést végeztem. Segédanyagok közé azokat az őrlés során alkalmazott adalékokat sorolom, melyeket legfőképpen a kedvező őrlési körülmények elérése szempontjából alkalmaztam. Ezek a desztillált víz, az aceton, az etanol és az olajsav voltak.

4.3.1. A kiindulási anyagok jellemzése

```
Vas-oxid (Fe_2O_3)
```

Az előállítani kívánt Ba-hexaferrit legfontosabb komponense a Fe_2O_3 por, melynek típusa 1352 Bayferrox. Az alapanyagot a TKI Ferrit Kft. bocsátotta rendelkezésemre. A 4.3. ábrán az őrletlen kiindulási anyag XRD-diffraktogramja látható. A vízszintes tengelyen a diffrakciós szög, a függőleges tengelyen pedig a visszavert röntgensugárzás intenzitása látható.



4.3. ábra A kiindulási Fe₂O₃ minta röntgendiffrakciós felvétele

A röntgendiffrakciós felvételen a csúcsok félértékszélességéből következtetni lehet az átlagos krisztallitméretre (Scherrer-egyenlet). A vas-oxidra kapott érték > 1000 nm. Ezt igazolja a Malvern cég által végzett átlagos szemcseméret meghatározása során kapott diagram is (4.4. ábra). E vizsgálat szerint az átlagos szemcseméret 1,954 μm.



4.4. ábra Az őrletlen vas-oxid minta szemcsméret eloszlása

A vas-oxid minta morfológiáját a 4.5. ábrán látható pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvételén szemléltetem.



4.5. ábra A kiindulási Fe₂O₃ minta röntgendiffrakciós felvétele

A vas-oxid Mohs-keménysége 5,5-6,5.

Cink-oxid (ZnO)

A cink-oxid pordiffrakciós röntgenvizsgálata alapján a kiindulási anyag átlagos krisztallit mérete 987 nm. A diffrakciós spektrumot a 4.6. ábra mutatja.



4.6. ábra A kiindulási ZnO minta röntgendiffrakciós felvétele

A minta morfológiáját a 4.7. ábrán látható pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvételén szemléltetem.



4.7. ábra A kiindulási ZnO minta pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvétele

A cink-oxid a Reanal terméke, de a TKI-Ferrit Kft. bocsátotta rendelkezésemre a kísérletekhez. A Mohs skálán a vas-oxid kétszer keményebb, mint a cink-oxid.

Nikkel-karbonát (NiCO3)

A nikkel-karbonát kiindulási anyag valószínűleg a levegőből vizet vett fel. Ezt a pordiffrakciós röntgenvizsgálat alapján állíthatom, miszerit a felvett spektrumra a Nullaginite $(Ni_2(CO_3)(OH)_2)$ spektruma illeszkedett a legjobban. A vizsgálat

szerint ennek átlagos krisztallit mérete 2,5 nm. A diffrakciós spektrumot a 4.8. ábra mutatja.



4.8. ábra A kiindulási NiCO3 minta röntgendiffrakciós felvétele

A NiCO₃ minta morfológiáját szemlélve (4.9. ábra) láthatjuk, hogy a kiindulási anyag kisebb szemcsékből összeállt nagyobb agglomerátumokból áll.

A őrlési kísérletekhez felhasznált nikkel-karbonát a Riedel terméke, de a TKI-Ferrit Kft. bocsátotta rendelkezésemre. A nikkel-karbonát keménysége Mohs-féle skálán: 4,0.



4.9. ábra A kiindulási NiCO3 minta pásztázó elektronmikroszkópos felvétele

Bárium-karbonát (BaCO₃)

A TKI-Ferrit Kft.-től kapott, de eredetileg a Reanaltól beszerzett báriumkarbonát röntgendiffrakciós felvétele (4.10. ábra) alapján a kiindulási anyag átlagos krisztallitmérete 247 nm.





A 4.11. ábrán látható pásztázó elektronmikroszkópos felvételen a bárium-karbonát morfológiáját láthatjuk. A bárium-karbonát Mohs-keménysége 3,0-3,5.



4.11. ábra A kiindulási BaCO3 minta pásztázó elektronmikroszkópos felvétele

4.4. Őrlési kísérletek

A nanokristályos hexaferritek nagyenergiájú őrléssel történő kísérleti előállítását több irányból közelítettem meg, és minden esetben vizsgáltam az őrlés és az anyag egymásra gyakorolt hatását. Először azt tanulmányoztam (4.4.2. fejezet), hogy a kiindulási alapanyagok között lejátszódik-e már az őrlés során valamiféle szilárdfázisú reakció. A második részben (4.4.3. fejezet) a teljes összetételű homogenizált és őrölt alapanyagokból kiindulva, a teljes technológiai sort követve (előszinterelés, őrlés, préselés, végső szinterelés) W-típusú Bahexaferritet készítettem. A harmadik részben (4.4.4. fejezet) a különböző őrlő közegek (levegő, desztillált víz, etanol, aceton, olajsav) hatását vizsgáltam elsősorban az őrlőkészlet igénybevétele és a kialakult szemcsenagyság szempontjából. A következőkben e három vizsgálati részt ismertetem részletesen, de előtte szükséges tisztáznunk, hogy az őrlés különböző technológiai paramétereit milyen szempontok szerint és hogyan választottam meg.

4.4.1. Az őrlési kísérletek paraméterei

Az őrlési folyamatot befolyásoló legfontosabb paramétereket szemléltetem a 4.12. ábrán.



4.12. ábra Golyós bolygómalom őrlési folyamatát befolyásoló tényezők (Kakuk 2007,b)

Az őrlési kísérletek megkezdése előtt az összes olyan paramétert és körülményt számba vettem, amelyek a kísérletben részt vesznek. Minden őrlési műveletről mérési jegyzőkönyvet készítettem, melyből egy példát az M.4. mellékletben

mutatok. A jegyzőkönyvekben minden fontos vizsgálati körülményt, beállított paramétert, őrölt- és segédanyagot, mintaazonosítót, stb. rögzítettem, hogy a kísérlet szükség esetén később is reprodukálható legyen. Egy őrlési folyamat műveletei a következőek:

- őrlőtégely, őrlőgolyó minőségének, golyók mennyiségének kiválasztása (r_v, h_v, d_b, m_b, N_b)
- őrlőgolyók behelyezése a tégelybe
- ➢ őrlendő anyag(ok) és azok kimérése (m_p)
- > a kimért por beadagolása a tégelybe (a golyókra)
- az őrlés közegének és az esetleges segédanyagoknak a meghatározása, esetleges kimérése
- > a lezárt tégely rögzítése a malomban
- > a tégelyek esetleges inert gázzal való feltöltése
- > az őrlési program kiválasztása (őrlési paraméterek meghatározása).
- őrlés (szünetek alatt a tégelyek hőmérsékletének, rögzítettségének ellenőrzése)
- > őrlés leállása, őrölt por kivétele, lemérése, mintavételezés
- őrlőeszközök tisztítása (2-3 perces homokkal és vízzel való őrlés, majd vízben illetve alkoholban való mosás).

A meghatározandó őrlési paraméterek a következők voltak:

- ➢ főkorong fordulatszáma (n_p)
- főkorong és a tégelyek közti áttétel (i)
- > az őrlési ciklus meghatározása (őrlés és szünet ideje egy ciklusban)
- az őrlés időtartamának meghatározása

Az őrlendő alap- és segédanyagokat illetve azok bemért mennyiségét a 4.3. fejezetben már bemutattam.

Az első lépésben az őrlőtégelyeket és az őrlőgolyókat választottam ki. A malomhoz edzett- és rozsdamentes acél, keményfém és alumínium-oxid őrlőkészletek álltak a rendelkezésemre. A túlzott kopás elkerülése érdekében a használt őrlőtégelyek és őrlőgolyók keménységének nagyobbnak kell lennie, mint az őrölni kívánt anyagé. Rendszerint azonos anyagból készült őrlőtégelyt és őrlőgolyókat választanak, azok egyenletes kopásának érdekében. E szempontok figyelembevételével rozsdamentes Cr-Ni acél anyagminőségű őrlőkészletet választottam, ahol a tégely 2x80 ml térfogatú, a golyók átmérője pedig 10 mm. A golyók darabszámának meghatározásában elsősorban a por és a golyó tömegarány játszik jelentős szerepet, de a gyártó is maximálja az adott térfogatú tégelybe betölthető golyók számát (4.1. táblázat). Az ismertetett kísérletben 25db golyót használtam.

Golyóátmérő	Őrl	ő <mark>tégely térfogata</mark> [1	ml]
[mm]	500	250	80
10	100	50	30
20	25	15	5
30	10	6	-
40	4	-	-

4.1.	táblázat	Az	őrlőtégelvbe	n lévő	golvók	maximális	száma	[db]	I
					0				4

A por és golyó tömegarányának meghatározására nincsen szigorú szabály. A ferritek mechanikai őrléssel történő előállításával foglalkozó kutatók széles határok közt választották ki a por és a golyó tömegarányát kísérleteikben, amelyet természetesen az alkalmazott malom és tégelyméret is erősen befolyásolt. Ebben a munkában ezért elsősorban a szakirodalomban fellelhető adatokra támaszkodtam (2.2. táblázat). A kísérleteimben, figyelembe véve azt a tényt, hogy 80 ml-es tégelyeket használtam, a bemért por mennyisége $m_p=20$ g volt, és 25 db őrlőgolyót alkalmaztam, a por és a golyók tömegaránya 1:5-re adódott. A malom gyártója a tégelyek feltöltésére az 4.2. táblázatban található ajánlásokat teszi.

4.2.	táblázat	A különböző	térfogatú	tégelyekhez	tartozó	minimális	és	maximális
tölté	és (csak az	z őrlendő anyag	gra vonatk	kozik)				

Őrlőtégely térfogata [ml]	min. töltés [ml]	max. töltés [ml]
500	80	225
250	30	125
80	1	30
45	3	20
25	1	10
12	0.5	5

A főkorong fordulatszámát és az áttételt, azaz a főkorong és a tégelyek fordulatszáma közötti arányt, a 3.3. fejezetben ismertetett elméleti számítások eredményei alapján határoztam meg úgy, hogy a beállított értékek a golyó becsapódási energiájának és annak teljesítményének szempontjából is optimálisak legyenek. Ennek megfelelően a főkorong fordulatszámát n_p =400 min⁻¹-re az áttételt i=2,25-re határoztam meg. Ennél a beállításnál, ismerve a malom geometriai méreteit, abban az áttételtartományban vagyok, ahol elméletileg mind a behatás (ütés) mind a súrlódás folyamatai érvényesülnek (3.1.3. fejezet). Azonban az említett áttételtartományon belül meghatározható olyan áttétel érték, amelynél a behatási sebesség éppen sugárirányú (azaz érintő irányú komponense zérus). Ilyenkor az őrlés során csak a behatás (ütés) folyamata érvényesül.

Az őrléseket különböző időtartamokban végeztem, amelyeket ún. ciklusokban célszerű elvégezni. Ez azt jelenti, hogy egy ciklus tartalmaz adott effektív őrlési időtartamot és szünetet. A ciklust annyiszor ismétlem, amíg az össz ciklusonkénti

őrlési idő meg nem egyezik a ténylegesen előirányzott őrlési idővel. Erre azért van szükség, hogy a teljes őrlés ideje alatt az őrlőkészletet és az őrlőberendezést megóvjam a túlmelegedéstől.

Az őrlés paramétereinek pontos beállításáról illetve a malom vezérléséről a malom gyártója által rendelkezésre bocsátott "P4 CONTROL" nevű szoftver gondoskodik. Az őrlőberendezés mellé telepített számítógép – melyen az előbb említett szoftver fut – közvetlenül RS232 soros porton kommunikál a malommal és vezérli azt. A program grafikus felhasználó-felülettel rendelkezik (4.13. ábra) melynek következtében az őrlési művelethez kívánatos paraméterek könnyen és gyorsan beállíthatóak, és tárolhatóak.

Control FRITSCH 'pulverisette 4'	×	🔑 Control FRITSCH 'pulverisette 4'
Show Settings Emulation Real Time Control Scientific Settings Mill Settings Communication]	Show Settings Emulation Real Time Control Scientific Settings [Mill Settings] Communication
Speed of Man Duk. Progr. 1 Relative Batio 1 Progr. 1 Relative Batio 1 0.00 Rel Speed PI Pair 1 0.00 Rel Speed PI Pair 1 1 -800 1 1 1 Motor phase pair 1 is in vald range 1 1 Absolute Values Planet Ratio 1: -1.00 Planet Planet		Set Motor Speeds Main - Disk Planet - Pair 1 Image: Set Program Number 1400 238 Image: Set Program Number Image: Set Program Number Set Orgona Set Program Number Image: Set Program Number Set Orgona Image: Set Orgona Image: Set Orgona Miling Time (h) Miling Time (min) Pause (h) Omage: Set Orgona Image: Set Orgona Image: Set Orgona Image: Set Orgona Image: Set Orgona Image: Set Orgona Image: Set Orgona Image: Set Orgona Image: Set Orgona Image: Set Orgona Image: Set Orgona Image: Set Orgona Image: Set Orgona Image: Set Orgona Image: Set Orgona Image: Set Orgona Image: Set Orgona Image:
Start Mill Stgp Mill Send Data		Start Mill Stop Mill Send Data End Program

4.13. ábra A malom vezérlőszoftverének kezelőfelületei

Az ábrán látható fontosabb beállítási lehetőségek: Speed of Main Disk – főkorong fordulatszám, Relative Ratio 1 – áttétel, Milling Time – őrlési idő egy ciklusban

4.4.2. Különböző sorrendben hozzáadott alapanyagok őrlése

Annak érdekében, hogy a kiindulási anyagok egymásra gyakorolt hatását megvizsgálhassam, az őrléseket a kutatómunka első fázisában úgy végeztem el, hogy az alapanyagokat különböző sorrendben és időben tettem az őrlőtégelybe.

A $Ba(Ni_{0,5}Zn_{0,5})_2Fe_{16}O_{27}$ képletű W-típusú Ba-hexaferrit előállításához a sztochiometriai szabályok szerint az alapanyagokból az alábbi mennyiségeket mértem ki:

Alapanyag	Fe ₂ O ₃	ZnO	NiCO ₃	BaCO ₃
Gyártó	Bayferrox	Reanal	Riedel	Reanal
Molekulatömeg [g]	159,6922	81,3894	118,7026	197,3362
Fémtartalom [g]	111,694	65,39	58,6934	137,327
100g hexaferrit				
előállításához bemérendő	76,272	4,859	7,087	11,782
mennyiség [g]				
Sztöchiometria szerinti	76 272	1 850	7 087	11 782
százalékos rész [tömeg%]	10,212	4,039	7,007	11,702

4.3. táblázat A kiindulási anyagok kimért mennyiségei

Az őrlési paramétereket minden variációban azonos értéken tartottam az összehasonlíthatóság érdekében. Az előőrlések és végleges őrlések során keletkezett anyagokat sorban vizsgáltam XRD, SEM és TG/DTA módszerekkel melyek eredményeit a 5.1. fejezetben ismertetem.

Az őrléseket a 4.4. táblázatban látható variációk szerint végeztem el.

	Variációk	Alapanyagok			
Minta száma	őrlés módja	Fe ₂ O ₃	ZnO	NiCO ₃	BaCO ₃
	előőrlés 4 órán keresztül	+	+	-	-
1.	további együtt őrlés még 4 órán keresztül	+	+	-	+
	előőrlés 4 órán keresztül	+	-	+	-
2.	további együtt őrlés még 4 órán keresztül	+	-	+	+
	előőrlés 4 órán keresztül	+	+	+	-
3.	további együtt őrlés még 4 órán keresztül	+	+	+	+
4.	homogenizálás* 0,5 órán keresztül	+	+	+	+
5.	őrlés 8 órán keresztül	+	+	+	+
	előőrlés 4 órán keresztül	-	+	+	+
6.	további együtt őrlés még 4 órán keresztül	+	+	+	+
	előőrlés 4 órán keresztül	-	-	+	+
7.	további együtt őrlés még 4 órán keresztül	+	+	+	+
	előőrlés 4 órán keresztül	-	+	-	+
8.	további együttes őrlés még 4 órán keresztül	+	+	+	+

4.4. t	áblázat	Őrlési	variációk	az ala	panyagok	őrlésére
--------	---------	--------	-----------	--------	----------	----------

* A homogenizálás alatt egy olyan őrlési eljárást értek, amikor a paramétereket úgy választottam meg, hogy az eljárás lehetőleg az anyagot csak keverje

+ az adott anyag jelen van az őrlési folyamatban

- az adott anyag nincsen jelen az őrlési folyamatban

4.4.3. W-típusú Ba-hexaferrit előállítása az összes komponens egyidejű homogenizálásával és nagyenergiájú őrlésével

Két összetétel variáció esetében (lásd 4.4. táblázat, 4. és 5.) a teljes technológiai műveletsort elvégeztem. A 4. variáció esetén a hagyományos kerámia technológiát modellezve nem nagyenergiájú őrléssel ("homogenizálással") állítottam elő W-típusú hexaferritet. Az 5. variáció pedig a nagyenergiájú őrléssel létrehozott

kísérleti W-hexaferrit előállítására irányult. A technológiai sor a 4. és 5. variációjú minta esetében a 4.14. ábrán látható lépésekből áll.



4.14. ábra A hagyományos (balra) és az új eljárás (jobbra) technológiai lépései (Kakuk 2007,b)

E technológiai sort követve sikerült a W-típusú Ba-hexaferritet előállítanom. A előállított anyagok jellemzőit a 5.2. fejezetben ismertetem.

4.4.4. Különböző közegekben végzett őrlési kísérletek

Ebben a kísérleti részben az őrlendő anyagokat különböző mértékben nedvesítő közegek és adalékok segítségével őröltem. A közegek megválasztásában ipari tapasztalatok és szakirodalmi adatok voltak segítségemre. Ferritek őrléssel történő előállítási kísérleteiben (lásd 2.2. táblázat) különböző szerzők számos közegben végeztek őrléseket, azonban olyan tanulmánnyal nem találkoztam, melyben olajsavat alkalmaztak volna adalékként. Más anyagok őrlésénél viszont már korábban is alkalmazták az olajsavat (Franklin 1976, Richerson 1992, Lee 2005, Chakka 2006).

Az őrléseket minden esetben teljes alapanyag összetételű (lásd 4.4. táblázat, 5. variáció) mintán végeztem, az alábbi közegekben:

- ➢ etanol (25 ml)
- ➤ aceton (25 ml)
- desztillált víz (25 ml)
- > olajsav (adalék) (0,045 ml, 0,2 tömegszázalék)

Az őrlési közegek főbb tulajdonságait az M.9. számú melléklet tartalmazza.

A különböző közegekben végzett őrlési kísérletek elsődleges céljaként a szárazon (levegő közegben) végzett őrlés körülményein (agglomeráció, por feltapadása az őrlőkészletre) kívántam javítani.

A hagyományos előállítás esetében acetonban való nedves őrléseket végeztek. Jogosan vetődött fel a kérdés, hogy az egyébként környezetünket is erősen terhelő vegyszerfelhasználást, lehetséges-e más, az őrlést ugyanolyan kedvezően elősegítő környezetkímélőbb adalékkal kiváltani.

4.5. A minták ellenőrzésére és jellemzésére alkalmazott anyagvizsgálati módszerek

Az őrlési kísérletek során előállított minták szerkezetének vizsgálatát röntgen por-diffrakcióval (XRD), a morfológiát pásztázó elektronmikroszkópiai (SEM) illetve transzmissziós elektronmikroszkópiai (TEM) vizsgálatokkal elemeztem. A hexaferrit kialakulását valamint az $M \rightarrow W$ -típusú átalakulási folyamatot termogravimetriás mérésekkel próbáltam követni. A technológiai sor végén a Wtípusú Ba-hexaferrit minták mágneses paramétereinek mérését Foner típusú rezgőmintás magnetométerrel (VSM) végeztük. Végül a mikrohullámú méréseket a BME mikrohullámú tanszékén fejlesztett eszközökkel végeztük.

4.5.1. Röntgendiffrakció (XRD)

Kristályállapotú anyagok esetében rendkívül hatékony módszer áll rendelkezésre a kristályt felépítő elemi építőköveknek, az elemi celláknak a szerkezetének a felderítésére: a röntgendiffrakció.

A vizsgálat során monokromatikus röntgensugarat bocsátanak a mintára, amelyen az rugalmasan szóródik. A szórt sugárzás intenzitását mérik a mintát körülvevő térben, különböző irányokban a beesés irányához képest. A szórt sugárzás interferenciát mutat, ami abban mutatkozik meg, hogy intenzitásában lokális maximumok észlelhetők bizonyos kitüntetett irányokban. A kísérlet során meghatározzák a szórásmaximumok irányát és megmérik ezekben az irányokban a szórt sugárzás relatív intenzitását. Vizsgálhatjuk monokromatikus röntgensugár

polikromatikus fényét szóródását pormintán (Debye-Scherrer-módszer), egykristályon (Laue-módszer), vagy monokromatikus fényét egykristályon eljárást (forgókristályos módszer). Az kiterjedten alkalmazzák szilárd rendszerekben végbemenő fázisátalakulások és kémiai reakciók tanulmányozására. A röntgendiffrakciós mérés célja porminták esetében az elemi cella paramétereinek kiszámítása. Ha a cellán belül az atomi koordinátákat is meg akarjuk határozni, akkor egykristály-mintára van szükség.

A röntgendiffrakciós vonalprofil-analízis alkalmas eszköz egy nagyenergiájú golyós őrléssel készült por viselkedésének jellemzésére. Szinte minden munkában alkalmazzák a golyós őrlési folyamat hatásának vizsgálatára. A cikkek szerzői eredményeket közölnek a méret/deformáció analízisről, amiket gyakran összefüggésbe hoznak a vizsgált anyagok fizikai tulajdonságaival (mechanikai vagy mágneses). A leggyakrabban, mint legegyszerűbb számítást a Scherrer-egyenletet alkalmazzák. A Scherrer-egyenlet egy részecskeméretet (D, Å) ad, amit a hullámhossz (λ , Å), az elhajlási szög (Θ) és a félértékszélesség (β , rad) segítségével számolhatunk ki (Vives et al. 2004):

$$D \approx \frac{0.9 \cdot \lambda_{\rm r}}{\cos \Theta_{\rm r} \cdot \beta_{\rm r}}$$
(4.1)

Egy-egy kristályos anyagra jellemző diffrakciós kép általában akkor is felismerhető, ha az adott kristályszerkezet a mintában más anyagokkal keverve fordul elő. Ezen alapszik a diffrakciós fázisanalízis. A diffrakciós képet, vagyis a reflexiós maximumok szögét és intenzitását pordiffraktométerrel vagy filmes kamra segítségével mérik, és a mért adatokat összehasonlítják a rendelkezésre álló adatgyűjtemények egyikének adataival.

Különböző kiértékelő módszerek segítségével, (a Scherrer-módszer, és a röntgen profilanalízis különböző klasszikus: Williamson–Hall, Warren-Averbach és ezek tovább fejlesztett változatai (Gubicza 2004)) és a különböző modelekkel végzett számításokkal, a nagyenergiájú mechanikai őrléssel kapott nanoszerkezetű anyag esetében a diffrakciós vonalak kiszélesedéséből ($\Delta \Theta_r$) közelítőleg meghatározható az átlagos krisztallitméret, számításokkal vizsgálható a krisztallitokban fellépő rácsfeszültség, követhető a fázisátalakulások kinetikája, meghatározható az egyes, éppen jelenlévő fázisok aránya, elemezhetők a rácsállandó változások. Magnéziumferrit nagyenergiás mechanikai őrlési kísérleteinél erre vonatkozó számításokról már szakirodalomban olvashatunk (Pradhan et al. 2005). A reflexiók szélességének jellemzésére a félértékszélességet (β_r) szokták használni. Az előbbi a maximum felénél meghatározott csúcsszélesség, míg az utóbbi a csúcs alatti terület és a maximális intenzitás hányadosa.

Mintáim röntgendiffrakciós vizsgálatait Sajó István (MTA-KKKI) végezte Philips PW 105 goniométerrel, CuK_{α} sugárzással, 40kV, 35 mA paraméterek mellett, grafit monokromátor, proporcionális számláló alkalmazásával. Az átlagos

krisztallitméreteket Scherrer-módszerrel határoztuk meg. A felvett spektrumokra egy-egy fontos orientáció esetére illesztett görbéket. Ezzel a minták esetleges textúráltságára is nyerhető információ. Az általa az adott anyag krisztallitméretére megadott adat a koherensen szóró tartományok méretének átlagára jellemző érték. Ez az adat nem különbözteti meg a nagyszögű szemcsehatárral elválasztott szemcsék méretét az önállóan létező szemcsék méretétől.

4.5.2. Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)

A pásztázó elektronmikroszkóp (SEM, Scanning Electron Microscope) az egyik leghatékonyabb, legnagyobb nagyítási tartományt (~10x- néhány 100.000x) átfogó (folyamatosan megjelenítő) eszköz a szabad szemmel láthatatlan tárgyaknak ill. tárgyrészleteknek nagy mélységélességgel és sztereo jelleggel való megjelenítésére. A pásztázó elektronmikroszkópban a minta felületét vizsgáljuk (Kálmán et al. 2003).

A SEM a mintából az elektronsugarak hatására kiváltott szekunder elektronokat rögzíti a képernyőn. A szekunder elektronok a minta felszínének geometriai egyenetlenségeiről hordoznak információkat, a minta vékony felületi rétegéből származnak (≤ 200 nm), jelenleg velük készíthetjük a SEM-ben a legnagyobb laterális felbontású képeket. A mintát nem kell előzetesen síkfelületűvé tenni, hanem a minták eredeti domborzatát (morfológiáját) vizsgálhatjuk. A képernyőn megjelenő kép meghatározott nagyítási tartományban nagy mélységélességű (egy kiemelkedés csúcsa és töve egyaránt éles) (Csanády et al. 2004).

Dho és társai (2005) munkájukban különböző hőmérsékleten hőkezelt hexagonális bárium ferrit (BaFe₁₂O₁₉) mintákat vizsgáltak pásztázó elektronmikroszkópiával, melynek eredményeként jól követhető a szinterelési hőmérséklet növelése lévén létrejövő szemcseszerkezet durvulás.

Az átalakult hexaferritek homogenitását csiszolt mintákon, visszaszórt elektronokkal (BEI) célszerű vizsgálni. Ilyen mérések elvégzésére csak egyszer, egy külföldi tanulmányutam során volt lehetőségem a szlovéniai Josef Stephan kutatóintézetben.

A disszertációban látható pásztázó elektronmikroszkópos felvételekkel főleg az őrlés és szinterelés hatását vizsgáltam a minták morfológiai változásának nyomonkövetése érdekében. A felvételekről pontos információt kapok a szemcsék alakjáról és hozzávetőlegesen meghatározható azok méretei is. Mintáimról Dr. Papp Katalin (MTA-KKKI) készítette a képeket, Hitachi S-570-es mikroszkóppal.

4.5.3. Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM)

A szilárd testek szubmikroszkópos területeinek leképezése az elektronmikroszkópok esetében azért lehetséges, mert:

- a >50 keV energiájú elektronhullámoknak elegendően kicsi a hullámhossza (4-5x10⁻³ nm)
- az elektronhullámok alkalmasan megválasztott inhomogén (mágneses ill. elektromos) térrel jól fókuszálhatók.

Az 50-100 keV energiájú elektronokkal csak nagyon vékony ($\leq 0.1 \ \mu m$ vastag) minták átvilágítása lehetséges. Minél nagyobb az elektronok energiája, annál vastagabb minták világíthatók át (1 MeV ~ néhány μm).

Átvilágításra alkalmasak:

- a párologtatott vagy porlasztott vékonyrétegek, vagy réteg-kezdetek (szigetek)
- elvékonyított (kémiai, vagy elektrokémiai úton, továbbá részecske bombázással – ionmaratással előkészített) anyagok
- elmetszett (mikrotommal) anyagok
- > amorf anyagokból (pld. műanyagokból készített lenyomatok)
- > a nanokristályok (morfológiai jellemzőiktől függően).

A transzmissziós elektronmikroszkópban az elektronoptikai kép az elektronoknak a szilárd test atommagjain való rugalmas szóródását ill. elhajlását követően jön létre.

A minta összetételétől és vastagságától (pl. replika, amorf anyagok, biológiai anyagok, stb.) függően egyes elektronok abszorbeálódnak, ezek okozzák az amplitúdó kontrasztot. Más elektronok a minta összetételétől függően (főképpen biológiai mintákban) viszonylag kis szögekben szóródnak és fáziskontrasztot idéznek elő. (Csordás Tóth et al. 1993, Csanády et al. 2004)

Kristályos anyagokban az elektronok meghatározott, a kristályos szerkezettől függő irányokba szóródnak ezt nevezzük diffrakciós kontrasztnak, vagy elhajlási kontrasztnak. Az anyagon áthaladó, de az anyag - elektron ütközések következtében energiát veszítő elektronok energiaveszteségi spektrométerekkel detektálhatók. Ezek az elektronok elemanalízisre használhatók (EELS), de megfelelő lencse kombinációkkal képalkotásra is felhasználhatók.

Az átvilágítható mintákban kiváltott karakterisztikus röntgensugárzás hullámhosszának (WDS) ill. energiájának (EDS) mérése szintén alkalmat ad a minták elemanalízisére. Fentieken kívül az elektronmikroszkópban, mint mikrolaboratóriumban még számos más kombináció is megvalósítható. Megfelelő feltételek és/vagy preparatív technika esetében vizsgálható a minták mágneses doménszerkezete is.

Ismeretesek a hagyományos és a pásztázó transzmissziós elektronmikroszkópok. A pásztázó működési mód főképpen az elemanalíziseknél (EDS, WDS) nyújt járulékos vizsgálati lehetőségeket. (Csanády et al. 2004)

A transzmissziós elektronmikroszkópia nélkülözhetetlen vizsgálati eszköze a nanoferriteknek is. A szerkezetre és morfológiára, stb. vonatkozó ismeretek tekintetében versenytárs nélkül áll. A módszerek egymást kiegészítő és ellenőrző

szerepe folytán gyakran alkalmazzák különböző párosításokban pl. XRD-TEM (Grössinger et al. 2005) vagy AFM-TEM (Vujtek et al. É.n.)

Transzmissziós elektronmikroszkópiával elsősorban a kialakult szemcsék morfológiai jellemzőinek vizsgálata volt a célom. A felvételeket Takács Rózsa (BAYATI) és Németh Péter (MTA-KKKI) készítette Jeol 200A valamint MORGAGNI 268D típusú berendezésen.

4.5.4. Szemcseméret analízis

Ha egy megfelelően monokromatikus lézernyalábot kisméretű részecskékre irányítunk, akkor a részecskéken a fény minden irányban szóródik, azaz diffraktálódik. Nagyobb részecskék esetében viszonylagosan nagyobb a szóródás a fény irányát tekintve előre, kisebb részecskék esetében a szórás elsősorban hátrafelé és oldalirányban következik be. Minél rövidebb hullámhosszúságú fényt kibocsátó lámpákat alkalmaznak, annál kisebb részecskék válnak mérhetővé. A részecskék átmérőjének meghatározását a szórási kép alapján egy szoftver végzi. A különböző készülékgyártó cégek más- más méréshatárokat adnak meg. Általános, hogy a gyártók által meghatározott alsó méréshatár szerint a berendezések alkalmasak a nanométeres részecskék mérésére is.(Horiba LA 920 0,02-2000 µm, Fritsch Nanotec 0,01-1000 µm folyadék közegben és 0,1-1000 µm szárazon, Malvern Mastersizer 2000 0,02-2000 µm-ig mér, de az ú.n. Z-sizer a Brownmozgást hasznosítva 0,006-6 µm közötti méretmeghatározást ígér.) eljárásoknál különösen nagy hangsúlyt kell fektetnünk Ezeknél az

Ezeknél az eljárásoknál különösen nagy hangsúlyt kell fektetnünk a mintaelőkészítésre. Csak akkor kaphatunk a legkisebb egyedi részeket is bemutató részecskeméret eloszlásokat, ha meg tudjuk szüntetni az agglomerációt. Ez pedig esetemben - a kísérlet tárgyát képező hexaferriteknél - a mágneses részecskék közütt lévő vonzóerők miatt az átlagosnál nehezebb feladat. Számomra kedvező azonban, hogy egyes készülékek beépített ultrahangos diszpergátorokkal dolgoznak, amellyel a szimultán végzett mérés és diszpergálás során a preparatív eljárás is kidolgozható.

4.5.5. Termogravimetriás mérések (TG, DTG)

A különböző termikus módszerekkel az anyagban a hő hatására lejátszódó fizikai és kémiai változásokat vizsgálhatjuk. Aszerint, hogy a fizikai vagy kémiai változás az anyag milyen tulajdonságait befolyásolja lényeges mértékben, mérhetünk térfogatváltozást (dilatométeres vizsgálat) entalpiaváltozást (termikus analízis: TA, DTA, kalometria: DSC) vagy súlyváltozást (termogravimetria: TG, DTG). A módszerek érzékenysége növelhető, ha a teljes változás mellett egy alkalmasan választott referenciamintától való eltérést is mérjük.

A termikus analízis különböző fajtái jól használhatók a kémiai reakciók követésére, valamint fémekben és ötvözetekben halmazállapot-változások és szilárd állapotban

lejátszódó fázisátalakulások vizsgálatára. Mivel a termikus vizsgálat is indirekt eljárás, a segítségével észlelt kritikus átalakulási hőmérsékleteken létrejött fázisokat a továbbiakban direkt módszerekkel (TEM, XRD, stb.) kell beazonosítani.

Bercoff és társa (1998) nagyenergiájú őrléssel állított elő magnetitből (Fe₃O₄) és bárium-karbonátból (BaCO₃) bárium-hexaferritet. A kialakult kristályszerkezetet és fázisokat termogravimetriás méréseiket kiegészítve röntgen-pordiffrakcióval és igazolták a létrejött anyag tulajdonságait. Hasonlóképpen vizsgálták, nanokristályos bárium-hexaferritet állított elő Pal társaival (1997) akik a termogravimetriás méréseiket transzmissziós elektronmikroszkópiával kiegészítve alkalmazták. Mások, Kulkarni és munkatársai (1989) hagyományos kerámia technológiával és kémiai eljárással (koprecipitációval) készített ultrafinom ferritizációját Sr-hexaferrit hasonlították össze szemcsés és vizsgálták DTA/DTG/TG módszerekkel. Az előbb említett, hasonló tanulmányról számolnak be munkájukban Bhosale és társai (1998) azzal a különbséggel, hogy ők csak koprecipitációval előállított Cu-Mg-Zn ferriteket vizsgálnak.

Kutatásom során a termogravimetriás méréseket Trif László végezte a BAYATIban Setaram Setsys 16/18 készülékkel. A mérésekhez szintetikus levegő ($80\%N_2$, 20% O₂) közeget, 20-1500 °C hőmérsékleti tartományban, 10 K/min felfűtési sebességet, 100µl-es Al₂O₃ tégelyeket alkalmaztunk. A mérések elsődleges célja az volt, hogy az őrléssel aktivizált kiindulási anyagaim tekintetében, az előállítani kívánt W-típusú hexaferritre vonatkozó szinterelési hőmérsékletet megállapítsam.

4.5.6. Mössbauer spektrometria

A Mössbauer effektus a gamma-sugárzás visszalökődésmentes emissziójával és abszorpciójával kapcsolatos jelenség. Ez a szelektív kölcsönhatás több komponensű rendszerek esetén az abszorpció változása révén érzékenyen mutatja a gerjesztő sugárforrással azonos elem jelenlétét és annak különböző kémiai kötésben lévő állapotát.

A Mössbauer spektrometria sikeresen alkalmazható néhány olyan fázisanalitikai feladat megoldására is, ahol a röntgendiffrakciós és az infravörös spektroszkópia módszere nem szolgáltat kielégítő eredményt. Közvetlen igazolása azonban csak nagyfeloldású transzmissziós elektronmikroszkópiával lehetséges.

Mössbauer–effektussal kiterjedten vizsgálták a vas oxidációs állapotait (Brahma et al. 2002), nyilvánvalóan a különböző ferritek esetében szintén jól alkalmazható. Mivel indirekt eljárás mindenképpen szükség van hitelesítő összehasonlító spektrumokra, továbbá más közvetlen eljárások (XRD, TEM, stb.) verifikációjára. Singhal és társai (2006) alumínium-helyettesítéses nikkel-cink ferriteknél mutattak ki ígéretes tulajdonságokat Mössbauer spektroszkópiával. Mások (Wu et al. 1998) levegő és vákuum közegben végzett nagyenergiájú mechanikai őrléssel előállított hexagonális stroncium ferrit minták között mutattak ki jelentős különbséget.

A Mössbauer spektroszkópiás mérésekben Németh Zoltán (ELTE) volt segítségemre. A mérésekkel az őrlési kísérletek során előállított W-típusú hexaferrit fázis jelenlétének igazolása volt a célom.

4.5.7. Mágneses tulajdonságok

Az anyagok mágneses tulajdonságainak meghatározására széleskörűen alkalmazott vizsgálati eljárás a rezgőmintás magnetométerrel végzett mágneses mérés.

A rezgőmintás magnetométer (VSM- Vibrating Sample Magnetometer), melyet eredetileg Foner (Foner 1950) fejlesztett ki, a korrelált elektron rendszerek alacsony hőmérsékletű és nagy mágneses terű tanulmányozásának legsikeresebb eszköze, köszönhetően egyszerűségének és meglehetősen nagy érzékenységének.

A rezgőmintás magnetométer működési elve (Niazi et al. 2000) a Faraday törvényen alapszik, mely szerint az időben változó mágneses tér egy vezetőben elektromos teret indukál. A VSM-ben a homogén mágneses térrel felmágnesezett minta rögzített, kis amplitúdóval szinuszosan rezeg fix érzékelő tekercsek között. A mágnesezett eszköz rezgéséből fakadó fluxusváltozás hatására a tekercsek között feszültség indukálódik, amely feszültség nagysága kapcsolatban van a minta mágnesezettségével.

A VSM berendezések rendkívül sokoldalúan használhatóak. Alkalmasak erősen eltérő tulajdonságú mágneses anyagok mérésére, beleértve a ferro- és ferrimágneses anyagokat is. A VSM legfontosabb előnyei a relatíve kis mintaméret és a nagy alkalmazható gerjesztő tér, ami lehetővé teszi a mágneses telítés elérését. A VSM magnetométerek további fontos előnye, hogy mód van a minta elforgatására a külső mágneses térben, és így módot adnak a mágneses tulajdonságok irányfüggésének vizsgálatára, ami lehetővé teszi a mágneses anizotrópia mérését (Mészáros 2007).

Az elkészült mintáim mágneses tulajdonságainak (telítési mágnesezettség, koercitív erő) mérését Dr. Kiss László (MTA-SZFKI) és Hosszú Sándor (BME) végezte egy rezgőmintás magnetométerrel. Kiss László útmutatásai alapján azonban jónéhány mintámat magam is megmérhettem.

5. KÍSÉRLETEK EREDMÉNYEI, KIÉRTÉKELÉSE

5.1. Különböző sorrendben hozzáadott alapanyagok őrlése

A 4.4. táblázatban bemutatott őrlési kísérletek előőrölt és végleges anyagait sorban vizsgáltam XRD, SEM és TG/DTA módszerekkel, melyek eredményeit a következőkben foglalom össze.

A pordiffrakciós röntgenvizsgálat (XRD) alapján az összes előőrölt és végleges minta tekintetében 100 nm alatti átlagos krisztallitméretet értem el. A röntgenvizsgálatok eredményeinek tanulmányozása során megállapítottam, hogy csak egy, a 2. variáció esetében mutatható ki az előőrlés hatására új fázis (NiFe₂O₄) keletkezése (5.1 ábra). A többi esetben a röntgen szerkezetvizsgálat új fázisok jelenlétét nem mutatta ki.



5.1. ábra A 2. minta röntgendiffrakciós felvétele

A termogravimetriás mérések alapján bizonyos folyamatok egyértelműen beazonosíthatóak voltak (pl. kötött víz eltávozása, komponensek bomlása), azonban a ferritképződés hőmérsékletét nem sikerült egyértelműen meghatározni. Csak a teljes összetételek esetében (4. és 5. variáció) figyeltem meg, hogy kb. 1300°C körül valamilyen fázisátalakulás következik be (5.2. ábra). Ez nagy valószínűséggel a ferritképződést jelenti. Az irodalom alapján az előállítási technológiától függően a ferritképződés hőmérséklettartománya 900 – 1450° C között van. A termogravimetriás mérések jelentősége az volt, hogy ezekből kiindulva meghatározzam a később elvégzett teljes technológiai sor szinterelésének hőmérsékletét (4.4.3. fejezet).





A különböző sorrendben és időben adalékolt komponensenkénti őrlési kísérletsorozat eredményeképpen megállapítottam, hogy a beállított őrlési paraméterek következtében sikerült az őrlemények átlagos krisztallitméretét 100 nm alá vinni, és egy esettől (4.4. táblázat, 2. őrlési variáció) eltekintve az őrlés nem eredményezte új fázis létrejöttét. A kialakított nanoszemcsés (azaz megnövelt fajlagos felületű) őrleményektől várt, egymással nagyobb reakcióképességre való hajlamot egy eset kivételével nem sikerült bizonyítani. Ezen kívűl még azt is sikerült megmutatni, hogy a W-hexaferrit kialakulása az összes komponens jelenlétében megy várhatóan végbe. A további W-hexaferrit előállítását célzó őrlési kísérleteimben ezért már csak az összes komponens egyidejű és együttes őrlésével foglalkoztam.

5.2. W-típusú Ba-hexaferrit előállítása az összes komponens egyidejű homogenizálásával és nagyenergiájú őrlésével

A 4.13. ábrán ismertetett technológiai lépéseket követve sikerült W-típusú Bahexaferritet előállítanom, mely a 4. variációjú esetben, azaz a hagyományos technológiai sort követve 80%-os fázistisztaságú anyagot, míg az 5. variáció esetében 90%-os fázistisztaságú anyagot eredményezett röntgen szerkezetvizsgálat alapján (5.3. és 5.4. ábrák). Minden technológiai lépés után a kialakult szerkezetet és fázisokat röngen-diffrakciós vizsgálattal ellenőriztem. A vizsgálatok eredményeit az M.5. melléklet tartalmazza.





Az 5.3. ábra diffraktogramján látható, hogy a 80 % W-fázis mellett 10 % M-fázis maradt, amely nem alakult át. Ez a nagyobb átlagos szemcsemérettel és az ezzel járó kisebb reakcióhajlammal magyarázható. A minta morfológiáját tekintve (5.3. ábra jobb felső sarok) elmondható, hogy a hagyományos technológiát követve lazább szerkezetet sikerült kialakítani, mely kb. 1 μm –es szemcsékből áll.



5.4. ábra Nagyenergiájú őrléssel (5. variáció) előállított W-típusú Ba-hexaferrit XRD és SEM vizsgálatainak eredménye (Kakuk 2006,c)

A nagyenergiájú őrléssel előállított minta közel fázistisza anyagot eredményezett (5.4. ábra). A morfológiát vizsgálva, a homogenizálással előállított anyaghoz képest kisebb mértékű pórusosságot mutat az 5. variációban előállított anyag (bár azt pórusméret analízissel nem vizsgáltam), az átlagos krisztallitméret szintén 1 µm körül van.

A SEM töreti felvételek alapján a szemcsék alakjára mindkét esetben az jellemző, hogy általában hatszögletű lemezek.

A minták további ellenőrzése céljából lehetőségem nyílt Mössbauerspektrometriával is méréseket végezni, melyek szintén megerősítették a röntgen vizsgálatok eredményét. Ezt tanusítják az 5.5. ábra hasonló Mössbauer-spektrumai is. Mind az XRD mind a Mössbauer vizsgálatoknál, a kereskedelemben is kapható, az orosz Ferrite Domen Co. által forgalmazott H-6-os W-típusú Ba-hexaferritet is felhasználtam a hitelesítéshez.



5.5. ábra Szobahőmérsékleten végzett Mössbauer-mérések spektrumai, a) Wtípusú Ba- hexaferrit hitelesítő minta, b) "homogenizálással" előállított (4. variáció) szinterelt minta, c) nagyenergiájú őrléssel előállított (5. variáció) szinterelt minta (Kakuk 2007,a)

5.3. Különböző közegekben végzett őrlési kísérletek

A különböző közegben végzett őrlési kísérletek mintáiról készült röntgendiffrakciós spektrumokat az M.6. mellékletben láthatjuk. Az XRD eredmények alapján megállapítottam, hogy az azonos őrlési paraméterek mellett, különböző közegben végzett őrlések más és más átlagos krisztallitméretet eredményeztek (5.1. táblázat).

		Kiindulási	Száraz őrlés	A	z őrlőközegek	ill. adalék típ	ousa
		meretek	után	Etanol	Deszt. víz	Aceton	Olajsav
ok	Fe ₂ O ₃	>1000	25	494	247	110	29
lyag	ZnO	987	52	197	197	110	34
apar	NiCO ₃	2,5	52	110	110	52	25
Als	BaCO ₃	247	25	41	76	41	25

5.1. táblázat A különböző közegekben őrléssel elért krisztallitméretek [nm]

Ahogyan a táblázatból kitűnik, a legfinomabb szerkezetet az olajsavas őrlés eredményezte. Ebben az esetben a Scherrer-egyenlettel számított átlagos szemcseméretek a következőképpen adódtak: $Fe_2O_3 = 29$ nm; ZnO = 34 nm; $NiCO_3 = 25$ nm; $BaCO_3 = 25$ nm. A diffrakciós spektrumokból megállapítható volt még, hogy a desztillált vizes őrlés következtében Zn-OH keletkezett, amely a későbbi technológiai lépések során káros lehet.

A különböző közegben (desztillált víz, aceton, etanol) illetve additív (olajsav) jelenlétében végzett őrlési kísérletek során jelentős változásokat tapasztaltam, melynek során az alábbi megállapításokat tettem:

- A folyadék közegben illetve a megfelelő adalék alkalmazásával végzett őrlések esetén megszűnt az őrlemény feltapadása a tégely falára és a golyókra. Ennek eredményeképpen kedvezőbb őrlési körülményeket alakíthattam ki.
- > Jelentősen csökkent az őrlőkészlet (tégelyek, golyók) kopása.
- Az olajsavas őrlés esetében figyelemre méltó az adalék hatékonysága, ugyanis már 0,2 tömegszázaléknyi mennyiség hozzáadása esetében is – kvázi száraz körülményeket teremtve – rendkívül hatásosnak bizonyult.

A korábban végzett adalékmentes őrlési kísérletek végén az őrlemény jelentősen agglomerálódott és feltapadt a tégely falára valamint a golyókra. Ez egyrészt az őrlemény tégelyből való nehézkes kiűrítésével, másrészt jelentős anyagveszteséggel is járt. Olajsavas őrléseknél ezek a hátrányos jelenségek teljesen megszűntek. Az olajsav alkalmazását tovább erősítheti az a tény is, hogy a folyadék

közegekkel ellentétben, őrlés után nincs szükség az őrlemény szárítására, mely további idő- és energiamegtakarítást eredményez az előállítás folyamatában. Ez a tény kiemelkedő jelentőségű lehet az ipari adaptáció során, nagyobb mennyiségben előállított anyagok esetében.

Ebben a kísérleti munkafázisban azt is vizsgáltam, hogy az őrlésnél egyébként hatékony adalékok hogyan befolyásolják a további technológiai lépéseket illetve a kialakuló fázisokat. Az eredmények szerint a szerves anyagokkal (aceton, olajsav) végzett örlések mintái mind előszinterelt állapotban, mind pedig végső szinterelt állapotban, nagyobb mennyiségben tartalmazták az előállítani kívánt W-ferrit fázist (5.6. ábra), mint az etanolban illetve a vizes közegben őrölt minták.



5.6. ábra A W- ferrit fázis aránya az egyes technológiai lépések után az őrlési közegek tükrében (Kakuk 2007,a)

A szárazon végzett őrlések negatív hatásainak kiküszöbölése érdekében a felületaktív közegben ill. adalék alkalmazásával végzett őrlési kísérletek során megállapítottam a szerves additív – azaz az olajsav – kedvező hatásait, melynek a további technológiai lépésekre vonatkozólag sem volt káros hatása.

A következő alfejezetben (5.4. fejezet) bemutatásra kerülő eredmények, egy ismételt teljes technológiai sor végeredményeképpen előállított anyag tulajdonságait mutatják. E folyamat során az őrléseket olajsav hozzáadásával végeztem a fent említett előnyös tulajdonságai miatt.

5.4. Az őrléssel előállított végtermék jellemzése

A teljes technológiai sort végigkövetve (4.14. ábra), immáron az előzőekben említett olajsav adalékkal végzett nagyenergiájú őrléssel reprodukáltam a W-típusú bárium-hexaferrit előállítását. A következőkben az egyes technológiai lépésekkel elért anyag- (atomi szerkezet, krisztallitméret, stb.) és morfológiai (szemcsék alakja, mérete, stb.) jellemzőket illetve a gyártási sor végén mért mágneses és dielektromos paramétereket mutatom be.

Az első technológiai lépés, a nagyenergiájú mechanikai őrlés körülményeit és a beállított paramétereket az M.7. mellékletben mutatom. Az őrlés eredményeképpen minden alkotó tekintetében sikerült 100nm alá (Fe₂O₃: 35nm, ZnO: 23nm, NiCO₃: 55nm, BaCO₃: 21nm) vinni az átlagos krisztallitméretet, amelynek igazolását röntgen-pordiffrakciós mérés eredményével bizonyítom. (5.7. ábra)



5.7. ábra Nagyenergiájú őrléssel előállított porkeverék XRD vizsgálatainak eredménye (Kakuk 2007,b)

Az őrlést előszinterelés követte, amelyet a TKI-Kft. végzett. A hőkezelést kamrás kemencében, kerámia csónakokban végezték 1100 °C-on 4 órahosszon, levegő atmoszférában. Az előszinterelési művelet hatására az anyagban új fázisok keletkeztek, amelyet röntgen vizsgálattal állapítottam meg. Az 5.8. ábrán az előszinterelt anyag XRD spektrumát láthatjuk. Az anyag az alábbi fázisokból állt a művelet után:

➢ 8% hematit (Fe₂O₃), átlagos krisztallitméret: 494nm

- > 24% magnetit (Fe₃O₄), átlagos krisztallitméret: 494nm
- > 65% M-típusú Ba-hexaferrit (BaFe₁₂O₁₉), átlagos krisztallitméret: 247nm
- ➢ 3% W-típusú Ba-hexaferrit (BaNiZnFe₁₆O₂₇), átlagos krisztallitméret: 165nm



5.8. ábra Az előszinterelt anyag XRD vizsgálatainak eredménye (Kakuk 2007,a)

A legnagyobb mennyiségben jelenlévő M-típusú Ba-hexaferrit fázist nagyfeloldású transzmissziós elektronmikroszkóppal (HRTEM) is sikerült beazonosítani. A 5.9. ábrán az erről készült felvételt láthatjuk.



5.9. ábra (a) HRTEM felvétel az M-ferrit szemcse [010] irányáról, (b) gyors-Fourier transzformációval számolt diffrakciós kép az (a)-ról, (c) szűrt hátterű kép (Kakuk 2007,b)

Az előszinterelést egy újabb nagyenergiájú homogenizáló őrlés követte, melynek körülményeit az M.8. mellékletben lévő őrlési jegyzőkönyvben rögzítettem. A művelet után készült röntgen-pordiffrakciós vizsgálat szerint az előszintereléshez képest újabb fázisok nem keletkeztek, viszont arányuk és átlagos krisztallitméretük kismértékben változott az alábbiak szerint:

- > 10% hematit (Fe₂O₃), átlagos krisztallitméret: 123nm
- > 22% magnetit (Fe₃O₄), átlagos krisztallitméret: 82nm
- ➢ 65% M-típusú Ba-hexaferrit (BaFe₁₂O₁₉), átlagos krisztallitméret: 43nm
- ➢ 3% W-típusú Ba-hexaferrit (BaNiZnFe₁₆O₂₇), átlagos krisztallitméret: 165nm

A homogenizáló őrlést a mágnestérben történő préselés és végső szinterelés követte. A préselést 100 tonnás hidraulikus présen a TKI-ferrit munkatársai végezték, a megfelelő méretű présszerszámban 1 t/cm² nyomással, ~20 másodpercig kb. 6,5 kOe mágneses térben. A véső szinterelés 1300 °C-on, oxigén áramban, négy órán keresztül történt, szintén a TKI-ferrit telephelyén. Az így elkészült anyag fázisösszetételét és a kristályfázis-tisztaságot szintén röntgendíffrakciós mérésekkel igazolom.

Az 5.10. ábrán látható diffraktogram alapján megállapítható, hogy az előállított anyag közel W-hexaferrit fázistiszta, mindösszesen 3% M-hexaferrit fázist tartalmaz. Ezen kívül semmilyen egyéb vastartalmú oxidot vagy egyéb kristályos illetve amorf komponenst nem tartalmaz. A W-hexaferrit krisztallitmérete 247 nm.



5.10. ábra A végtermék XRD vizsgálatának eredménye (Kakuk 2008,b)
Pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) végzett morfológiai vizsgálatokkal tanulmányoztam az előállított anyag szemcséinek alakját, méretét illetve ezek homogenitását.

A felvételek alapján megállapítható, hogy az előállított anyag szemcséi hexagonális alakúak. A kristályok jellegzetes morfológiával rendelkeznek, lapszerűek, a hexagonális lapokra merőleges c-tengely irányában túlnyomó részük mérete 200 nm körüli érték. A kristálylapok egyéb méretei néhány száz nanométeresek (~225-400 nm). Az XRD méréssel meghatározott nanokrisztallit méretek fenti, a ctengelyre mért adatokkal közel azonosak. A végtermékről készült pásztázó elektronmikroszkópos felvételt az 5.11. ábrán láthatjuk. A felvétel alapján megállapítható, hogy ilyen finom szemcsék mágnestérben tőrténő préselése nem megoldott, hiszen nem kaptunk tömör szerkezetet. Ezért indokoltnak látszik a mágnestérben történő préselési folyamatnak, mint a hexaferrit előállításának egyik jelentős technológiai lépésének, a további optimalizálása. Ennek a problémának a megoldása nem tartozott a feladataim közé és lehetőségem sem volt vizsgálódni, viszont véleményem szerint további elmélyült kutatómunkával a préselés körülményeit lehetséges tisztázni.



5.11. ábra A végtermék pásztázó elektronmikroszkópos felvétele (Kakuk 2008,b)

Az előállított W-típusú Ba-hexaferrit végtermék mágneses és mikrohullámú paramétereit is vizsgáltam. A rezgőmintás magnetométerrel (VSM) végzett mágneses méréseket két irányban (könnyű és nehéz mágnesezési irány) vizsgáltam. A mérés eredményét mutató mágnesezési görbét az 5.12. ábrán mutatom. A mérésből számolt mágneses tulajdonságok:





A végtermék dielektromos tulajdonságainak méréséhez a BME Mikrohullámú Tanszéke által fejlesztett mérőberendezést alkalmaztam. A méréseket különböző frekvenciákon végeztük, és határoztuk meg a végtermék dielektromos állandóit (ϵ) és veszteségeit (tg δ). Az 5.2. táblázat a végtermék mért értékeit mutatja, melyekből jól látható a dielektromos állandó és a dielektromos veszteségek frekvenciafüggése.

5.2. táblázat A dielektromos állandó (ϵ) és a dielektromos veszteségek (tg δ) frekvenciafüggése

frekvencia [GHz]	ε [F/m]	tg ð
8,7688	11,8635	0,0001
11,7016	12,7301	0,0002
14,1224	12,5581	0,0014
17,4500	14,4130	0,0021
18,9733	11,4958	0,0011
21,6010	12,1340	0,0034
24,4906	12,7242	0,0156

6. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

A bolygó golyósmalomban történő őrlési folyamat kutatása alapján eredményeim az alábbiak:

- tézis: A klasszikus mechanika mozgástörvényeit alkalmazva reális, kinetikus modellt állítottam fel bolygó golyósmalmokra. Általános érvényű összefüggéseket határoztam meg az őrlés technológiai paraméterei és a kinyerhető energia, illetve teljesítmény között, adott peremfeltételek mellett, figyelembe véve az őrlőgolyó kiterjedését.
- tézis: Meghatároztam azokat az általánosan is használható jelleggörbéket (E_b(i), P(i)), amelyek segítségével Fritsch Pulverisette P4 bolygó golyósmalomban kijelölhető az őrlési paraméterek (n_p, i) és az őrlési energia optimális kombinációja.
- 3. tézis: A rendelkezésre álló bolygó golyósmalomra (Fritsch Pulverisette P4) és a hozzátartozó őrlőkészlet (80 ml-es rozsdamentes tégely és d_b=Ø10 mmes, N_b=25 db golyó) alkalmazására az új módszer segítségével meghatároztam az optimális őrlési paramétereket (n_p=400 min⁻¹, n_v=800 min⁻¹, i=2) Ba(Zn_{0.5}Ni_{0.5})₂Fe₁₆O₂₇ kémiai összetételű, m_p=20 g mennyiségű W-típusú Ba-hexaferrit kerámia anyagrendszer őrléséhez.

A W-típusú bárium-hexaferrit nagyenergiájú őrléssel történő előállítására irányuló kísérleteim alapján az alábbi megállapításokat tettem:

- 4. tézis: Őrlési kísérletsorozattal megmutattam, hogy az alapanyagok (Fe₂O₃, ZnO, NiCO₃, BaCO₃) különböző időkben és párosításokban történő őrlése nem hozott olyan előnyt a szilárdfázisú reakció megvalósulásában, amiért az kedvezőbb eredményre vezetett volna az összes komponens együttőrlésével szemben. Az összes komponens egyidejű őrlése szolgáltatja a legjobb eredményt.
- 5. tézis: A hagyományos hexaferritek előállítási technológiájába beépített, nagyenergiájú bolygó golyósmalomban végzett őrlésen alapuló módszerrel elsőként sikerült előállítanom Ba(Zn_{0.5}Ni_{0.5})₂Fe₁₆O₂₇ kémiai összetételű W-típusú Ba-hexaferritet.
- 6. tézis: A hexaferrit porok nagyenergiájú őrléséhez egy új adalék (olajsav) használatát vezettem be és annak kedvező hatásait igazoltam az adott anyagrendszer bolygó golyósmalomban történő száraz őrlésénél. Az olajsav adalék mellett végzett őrlés az őrleményben kisebb szemcseméretet, a szinterelt végtermékben nagyobb fázistisztaságot eredményezett, és kiküszöbölte a környezetvédelmi szempontból káros, a hagyományos eljárásban alkalmazott szerves folyadékközeg (aceton) használatát.

7. KÖVETKEZTETÉSEK, JAVASLATOK

Az elvégzett kutató munkám alapján a következőkben azokat az összefüggéseket foglalom össze, amelyek tovább bővítik ismereteinket, és segítséget jelenthetnek a gyakorlati alkalmazások terén.

A bolygó golyósmalom őrlési folyamatainak vizsgálata az alábbiakra engednek következtetni:

- Felállítottam egy olyan számítási módszert, amellyel tetszőleges bolygó golyósmalmokra adott peremfeltételek mellett meghatározható az őrlőgolyó becsapódása során a porrészecskéknek átadott energia és az őrlés teljesítménye.
- A behatási energia pontosabb ismeretében bizonyos anyagokra ún. őrlési térkép szerkeszthető, melynek segítségével előre meghatározható az az energiamennyiség, amellyel a kívánt fázis mechanikai őrléssel előállítható.
- A kísérleti eredmények abba az irányba mutatnak, hogy a nagyenergiájú őrléssel előállított hexaferrit por nem csak tömbi anyagok készítésére alkalmas, hanem nyomtatott áramkörök vastagréteg technológiáihoz is alkalmazható. E célból az ilyen módszerrel kombinált technológiai sor alkalmazásával lehetőség nyílik olyan ferritpor előállítására, amelyből önmágnesező, rendkívül kisméretű (néhány milliméteres nagyságú) ferrites eszközök gyárthatók litográfiai módszerekkel vastagréteg áramkörök előállításához.

A téma által felvetett, további kutatási területeket érintő javaslataim a következőek:

- A bolygó golyósmalom modellezése során peremfeltételként kötöttem ki, hogy az őrlemény fékező hatását nem veszem figyelembe a becsapódási sebesség meghatározásánál. Jövőbeli feladatként érdemes lenne megvizsgálni nagyobb mennyiségben betöltött adott őrlemény hatását a becsapódási sebesség változására, amely lehetővé tehetné a becsapódás során a porrészecskéknek átadott energia mennyiség pontosítását.
- Az általam felállított számítási modell száraz őrlések esetén alkalmazható. A gyakorlatban azonban különböző technológiai indokoltság miatt (pl. porzás csökkentése) bizonyos anyagoknál alkalmaznak folyadék közegben végezett őrléseket is. Jövőbeli feladatként egy módosított modell kidolgozása javasolt, amely lehetővé tenné a folyadék közegben végzett őrlések során a behatási energia meghatározását.
- A W-típusú Ba-hexaferrit nagyenergiájú mechanikai őrléssel kombinált előállítási folyamatának és egyes technológiai lépéseinek felülvizsgálata és további optimalizálása minden bizonnyal a végtermék kedvezőbb mágneses- és dielektromos tulajdonságaihoz vezethet. Az 5.11. ábrán bemutatott végtermék igen porózus szerkezetet mutat, amely kétség kívűl a mágneses tulajdonságok romlását okozza. A termék tömörségének javítására elsősorban a mágnestérben történő préselés technológiai paramétereinek kidolgozása volna kívánatos. Ez a feladat azonban a TKI-Ferrit Kft. programja szerint csak egy következő kutatási projektben válik lehetővé.

8. ÖSSZEFOGLALÁS

A mechanikai őrlés évtizedek óta alkalmazott eljárás poranyagok előállítására. A nagyenergiájú mechanikai őrlés lehetőséget kínál az anyagok kutatásával és fejlesztésével foglalkozó szakembereknek arra, hogy újszerű valamint kedvezőbb tulajdonságú anyagokat is előállíthassanak (pl. nanoszerkezetű anyagok, amorf-, kvázikristályos-, kristályos metastabil ötvözetek, stb.). Idesorolhatók kedvező mágneses tulajdonságaik miatt a mágneses kerámiák egyik jelentős csoportja, a hexaferritek is, melyek alkalmazása igen elterjedt a különböző híradástechnikai berendezésekben. A távközlés dinamikus fejlődése azonban a ferrites eszközök és így a bennük lévő ferrit anyagok méretének csökkenését igényli, amelynek következménye az, hogy az anyagban a kémiai és morfológiai homogenitás szerepe megnő. A felmerülő követelményeket hagyományos kerámia technológiával nem lehet teljesíteni, de a nagyenergiájú őrlést a technológiai sorba illesztve lehetőség nyílik a kívánt tulajdonságok kialakítására. Nagyenergiájú mechanikai őrlést számos különböző elven működő berendezésben végezhetünk, melyeknek a kutatók által egyik legelterjedtebben használt változata a bolygó golyósmalom. Az őrlési folyamat szabályozhatósága és tervezhetősége igényli, hogy az őrlést paraméterek és az őrleménynek átadott energia befolyásoló közötti kölcsönhatásokat minél pontosabban megértsük és feltárjuk.

Dolgozatom első részében megállapítottam bolygó golyósmalom esetén azokat az őrlést befolyásoló főbb jellemzőket, amelyek az őrlés hatékonyságát (kinetikus energia) befolyásolják, és a folyamat vezérlő paraméterei lehetnek. Ezzel párhuzamosan kifejlesztettem az őrlési energia meghatározására olyan számítási modellt, amely matematikai megjelenésében egységes és a bolygó golyósmalom őrlési folyamatát adott körülmények között valósághűen képes szimulálni. Munkám második részében mechanikai őrlési kísérleteket végeztem, amelyeknek célja adott kerámia anyagrendszer, a W-típusú Ba-hexaferrit előállítása volt. Az egyes lépésekhez tartozó technológiai változásokat korszerű anyagvizsgálati módszerek segítségével ellenőriztem.

A szakirodalom áttekintése során több mint száz, többségében külföldi tudományos cikket dolgoztam fel. Összefoglaltam a nanoszerkezetű anyagok, elsősorban a nanoporok gyártási technológiáit különös tekintettel a mechanikai őrlésre, a hexaferritek tulajdonságait és az előállításukra irányuló kísérleteket valamint a bolygó golyósmalmok modellezésének területén eddig elért eredményeket, és értékeltem azokat. A fejezet végén összefoglaló jelleggel utaltam az adott terület hiányosságaira és a megoldásra váró feladatokra.

Számítási modellt dolgoztam ki bolygó golyósmalomra az őrlés során az anyag felé továbbított behatási energia és teljesítmény meghatározására. Összefüggéseket mutattam ki a főkorong és a tégelyek forgási sebességei közti áttétel és a malom geometriai paramétereire vonatkozólag. A számítási eredményekre támaszkodva meghatároztam a hexaferritek őrléséhez szükséges paramétereket, melyekkel a kísérleteket végeztem.

Az őrlési kísérletek során, először a kiindulási alapanyagok (Fe₂O₃, ZnO, NiCO₃, előőrlési kísérleteit végeztem el. А beállított paraméterek BaCO₃) eredményeképpen az őrlésekkel sikerült 100 nanométer alatti krisztallitméreteket elérni. A kísérleti munka második fázisában, különböző közegekben (etanol, desztillált víz, aceton) és adalékkal (olajsav) végzett őrléseket végeztem, és vizsgáltam azok hatását az őrlésre, valamint a W-típusú Ba-hexaferrit előállítás további technológiai lépéseire. A kísérletek elvégzése után megállapítottam, hogy az alkalmazott őrlést segítő adalékok közül a legkedvezőbbnek az olajsav Használatának előnye, hogy megakadályozza a porrészecskék bizonvult. agglomerációját, csökkenti az őrlőkészlet (tégely és golyók) kopását, valamint ezzel az adalékkal a környezetünket is kíméljük, hiszen alkalmazása már igen kis mennyiség (0,2 tömegszázalék) mellett is hatásos. A kutató munkám utolsó részében a hagyományos kerámiatechnológiát követve, de részben módosítva (azaz a kisenergiájú golyós őrlések helyett nagyenergiájú őrlést és alacsonyabb szinterelési hőmérsékletet alkalmaztam) sikerült W-típusú bárium-hexaferritet előállítanom. Az előállított anyagot szerkezet, morfológia, mágneses- és dielektromos tulajdonságok tekintetében jellemeztem, az előállítási technológiát dokumentáltam.

A vizsgálataim alapján megfogalmaztam az új tudományos eredményeimet, amelyeket külön tézisfüzetben is összefoglaltam. Végezetül javaslatokat tettem az elért eredmények gyakorlati hasznosítására, és további kutatási feladatok elvégzésére.

A bolygó golyósmalomban zajló őrlési folyamatra alkotott modell és az őrlési paraméterek közötti kapcsolat feltárásával, valamint az elvégzett számításaim eredményeképpen új információkat szereztünk az őrlési folyamat során az őrleménynek átadott energiáról, és az őrlés hatékonyságáról. Az anyagok kutatásával és az előállítási technológiák fejlesztésével foglalkozó szakembereknek az általam feltárt ismeretek egy tervezhetőbb mechanikai őrlést tesznek lehetővé, és a feldolgozás konkrét kerámia anyag esetében új alkalmazási lehetőségek felé is utat nyithat.

SUMMARY

The mechanical milling is a common method for producing fine material that is used for decades. The high energy mechanical milling gives a great opportunity for the researching and developing experts for producing new and more advantageous materials (for example nanostructured materials, amorphous-, quasi-crystalline-, crystalline metastable alloys). A great group of the magnetic ceramics can also be listed here because of their advantageous magnetic character and also hexaferrites that are often applied in several communication electronics devices. Although the dynamic improvement of telecommunication needs the size reducement of the devices that contain ferrite and the ferrite materials that are inside them that leads to the increased importance of the chemical and morphological homogeneity in the material. The new requirements can't be fulfilled with the classical ceramic technologies, but placing the high energy mechanical milling in the technological line it becomes possible to create the required characteristics. High energy mechanical milling can be implemented in several devices that work different ways, but the most widespread method among the researchers is the planetary ball mill. The controllability and designability of the grinding procedure needs the accurate understanding and discovering of the interaction between the parameters that affect the milling and the delivered energy to the grinds.

In the first part of my thesis I determined the main factors of the milling in case of a planetary ball mill that affects the efficiency of the grinding (kinetic energy) and can be the controlling parameters of the method. Parallel to this, I developed a calculation model for determining the milling energy that is mathematically common and it can simulate the grinding method of the planetary ball mill at given conditions. In the second part of my thesis I write down the milling experiments I have made. The goals of the experimens were to create a type of a ceramic material system, the W-type Ba-hexaferrite. I have checked the technological changings of each step by using modern material testing methods.

During the reading of the professional literature, I have processed more than a hundred, mostly foreign scientific publications. I have summarized the manufacturing processes of the nanostructure materials, mainly the nanopowders, with a special focus on the mechanical milling; the characteristics of the hexaferrites and the experiments for their creation and the results that are reached so far in the field of the modeling of the planetary ball mills. At the end I have rated these methods. In the end of the chapter I have named the deficiencies of the given field and listed the problems that should be solved.

I have formulated a calculation method for planetary ball mills to determine the transferred influence energy and output. I have found correlations between ratio of the speed of the main disc and the vials and the geometric parameters of the mill.

Based on the rsults of the calculations I have determined the required parameters for the grinding of hexaferrites and have done experiments.

During the milling experiments first I have done the premilling experiments of the base materials (Fe₂O₃, ZnO, NiCO₃, BaCO₃). With the set parameters I could reach crystallite size less than 100 nanometer during the millings. In the second phase of the experiments I have done millings in different medium (ethanol, distilled water, acetone) and also with additive (oleic acid) and studied the effect of these materials on milling and the further technological steps of the production of W-type Bahexaferrite. After the finishing of the experiments I could show that from the used additives that were used to help the milling, the best was the oleic acid. By using oleic acid the agglomeration of the dust particles is blocked, it reduces the abrasion of the milling set (vial and balls) and last, but not least this additive is ecologically beneficial, because it is effective at a very low amount (0,2 mass percent). In the final part of my research I have partly modified the classical ceramic technology (used high energy ball milling instead of low energy ball milling and applied lower sintering temperature). With these I could produce W-type barium-hexaferrite. I have featured the structural, morphological, magnetic and dielectric characteristics of the produced material and fully documented the producing procedure

According to my examinations I have formulated my new scientific results that are summarized in an individual thesis booklet. At last I have made suggestions for the empirical usage of the results and for further research tasks.

By developing the correlation between the created model of the grinding process in the planetary ball mill and the milling parameters; and by the results of the completed calculations we could get new information about the delivered energies to the grinds and the efficiency of milling. The discovered new information lead to a more designable mechanical milling for the experts who develop production technologies and research materials and the process also opens new ways for different applications in case of factual ceramic materials. MELLÉKLETEK

-

M1. Irodalomjegyzék

- 1. ABDELLAOUI M., GAFFET E. (1994): A mathematical and experimental dynamical phase diagram for ball-milled Ni₁₀Zr₇, *Journal of Alloys and Compounds*, 209 351-361. p.
- 2. ABDELLAOUI M., GAFFET E. (1995): The physics of mechanical alloying in a planetary ball mill: mathematical treatment, *Acta Metall. Mater.*, 43 (3) 1087-1098. p.
- 3. ALBANESE A. et al. (1994): Mössbauer and magnetic study of Sr (ZnLi_{0.5}Fe_{0.5})Fe₁₆O₂₇ hexaferrite, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 137 (3) 313-321. p.
- 4. BASSET D. et al. (1994): Nanophase Materials: Synthesis-Properties-Applications, In: HADJIPANAYIS G.C., SIEGEL R.W. (Szerk.): Nato-Asi Series E: *Applied Sci.*, 260, Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, The Netherlands, 149 p.
- 5. BENJAMIN J.S. (1976): Mechanical Alloying, *Scientific American*, 234 (5) 40-49. p.
- 6. BENJAMIN J.S. (1981): Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying, *Metallurgical Transactions*, 1 2943. p.
- 7. BERCOFF P.G., BERTORELLO H.R. (1998): High-energy ball milling of Ba-hexaferrite/Fe magnetic composite, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 187 169-176. p.
- 8. BERCOFF P.G., BERTORELLO H.R. (1999): Magnetic properties of Ba hexaferrite and Fe compounds produced by milling and annealing in air, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 205 261-269. p.
- 9. BERCOFF P.G. et al. (2002): Magnetic interactions and preisach distributions of nanostructured barium hexaferrite, *Physica B*, 320 291-293. p.
- BHOSALE D.N. et al. (1998): Thermal study of ferritization temperature of CU-Mg-Zn ferrites: TG/DTG/DTA (STA) studies, *Thermochimica Acta*, 316 (2) 159-165. p.

- 11. BOKOR F., SZELESS L. (1975): Állandómágnesek és alkalmazásaik, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 293 p.
- 12. BRAHMA P. et al. (2002): Properties of nanocomposites of α-Fe and Fe₃O₄, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 246 162-168. p.
- 13. BRUN P. Le et al. (1993): The modelling of the mechanical alloying process in a planetary ball mill: comparison between theory and in-situ observations, *Materials Science and Engineering A*, 161 (1) 75-82. p.
- 14. BRÜMMER O., HEYDENREICH J., KREBS K.H., SCHNEIDER H.G. (1984): Szilárd testek vizsgálata elektronokkal, ionokkal és röntgensugárzással, Budapest, Műszaki Könyvkiadó, 300 p.
- 15. BURGIO N. et al. (1991): Mechanical alloying of the Fe-Zr system, Correlation between input energy and end products, *Il Nuovo Cimento*, 13 (4) 459-476. p.
- 16. CAHN R.W. et al. (1996): *Material Science and Technology*: A comprehensive treatment, vol. 17A. Processing of Ceramics, Part 1. VCH Weinheim, 405 p.
- CHAKKA V. M., ALTUNCEVAHIR B., JIN Z. Q., LI Y., LIU J. P. (2006): Magnetic nanoparticles produced by surfactant-assisted ball milling, *J. Appl. Phys.*, 99 (8)
- 18. CHILCOTT J. (2001): Nanotechnology: Commercial Opportunity, *Applied Materials Science*, Evolution Limited
- 19. COLLOMB A., VALLET-REGI M. (1987): Zinc location int he W-type hexagonal ferrite: BaZn₂Fe₁₆O₂₇, *Materials Research Bulletin*, 22 (6) 753-760. p.
- COURTNEY T.H. et al. (1989): Diffusion Analysis & Applications, In: ROMOG A.D., DAYANANDA M.A. (Szerk.): Pupl. TMS, Warrendale, PA, 225 p.
- COURTNEY T.H., MAURICE D.R. (1990): Solid State Powder Processing, In: CLAUER A.H., DEBARBADILLO J.J. (Szerk.): Proc. of the Confer., Indianapolis, IN, 1-5 Oct. 1989, Publ. TMS, Warrendale, PA, 3. p.
- 22. COURTNEY T.H. (1995): Process modeling of mechanical alloying, *Mater. Trans. JIM*, 36 (2) 110-122. p.

- 23. COURTNEY T.H., MAURICE D.R. (1996): Process modeling of the mechanics of mechanical alloying, *Scripta Mater.*, 34 5-11. p.
- 24. CSANÁDY Á., CSORDÁS-PINTÉR A., VARGA L., TÓTH L., VINCZE GY. (1996): Solid state reactions in aluminium-nikkel composites made by mechanofusion, *Journal de Physique I.*, 6 925-940. p.
- 25. CSANÁDY Á., CSORDÁS-PINTÉR A., VARGA L., TÓTH L., VINCZE GY. (1997): Solid state reactions in Al based composites made by mechanofusion, *Microchimica Acta*, 125 53-62. p.
- 26. CSANÁDY Á., KÁLMÁN E., KONCZOS G. (2004): Nanoszerkezetű anyagok, egyetemi jegyzet, kézirat, 183 p.
- CSANÁDY Á., SAJÓ I., LÁBÁR J.L., SZALAY A., PAPP K., BALATON G., KÁLMÁN E. (2005): Nanocomposite Bulk of Mechanically Milled Al-Pb Samples Consolidated Pore-Free by the High-Energy Rate Forming Technique, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 5 (6) 869-874. p.
- CSANÁDY Á., IPACS L., KAKUK GY., KÁLMÁN E., NAGY P.M., PAPP K., SAJÓ I., SZALAY A. (2007): Characterization and comparison of rapidly solidified Al particles, mechanically milled nanostructures and their consolidated structures made by high energy rate forming technology (HERF), *Material Science Forum*, 537-538 321-328. p.
- 29. CSORDÁS TÓTH A., CSANÁDY Á., VINCZE GY. (1993): Structure and composition of composite powders made by mechanofusion, Proceedings Multinational Congress on Electron Microscopy, Parma, 297-298. p.
- 30. DHO J. et al. (2005): Effects of the grain boundary on the coercivity of barium ferrite BaFe₁₂O₁₉, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 285 164-168. p.
- 31. DING J. et al. (1995): Hexaferrite magnetic materials prepared by mechanical alloying, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 150 417-420. p.
- 32. FONER S. (1959): Rev. Sci. Instrum, 30 548-557. p.
- 33. FONER S. (1996): The vibrating sample magnetometer: Experiences of a volunteer, J. Appl. Phys., 79 (8) 4740–4745. p.

- 34. FÖLDVÁRI M. (1986): A földtani kutatásban alkalmazott termoanalitikai módszerek, Magyar Állami Földtani Intézet, *Módszertani Közlemények*, 9 (1) 1-70. p.
- 35. FRANKLIN F., WANG Y. (1976): Ceramic Fabrication Processes, Academic Press, 379 p.
- 36. GAFFET E. (1991): Planetary ball-milling: an experimental parameter phase diagram, *Materials Science and Engineering A*, 132 181-193. p.
- 37. GÁL L., MOHAI I., SZÉPVÖLGYI J. (2006): Cinkferritek előállítása rádiófrekvenciás termikus plazmában, *Építőanyag*, 58 (3) 66-70. p.
- 38. GILMAN P.S., BENJAMIN J.S. (1983): Mechanical alloying, *Annual Review* of Materials Science, 13 279-300. p.
- 39. GLEITER H. (1989): Nanocrystalline Materials, *Progr. In Material Science*, 33 223-315. p.
- 40. GLEITER H. (2000): Nanostructured Materials: Basic Concepts and Microstructure, *Acta Materia*, 48 1-29. p.
- 41. GONZÁLEZ-ANGELES A. et al. (2004,a): Magnetic studies of NiSnsubstituted barium hexaferrites processed by attrition milling, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 270 77-83. p.
- 42. GONZÁLEZ-ANGELES A. et al. (2004,b): Magnetic studies of Sn²⁺–Sn⁴⁺-substituted barium hexaferrites synthesized by mechanical alloying, *Materials Letters*, 58 (22-23) 2906-2910. p.
- 43. GONZÁLEZ-ANGELES A. et al. (2005,a): Effect of (Ni, Zn)Ru mixtures on magnetic properties of barium hexaferrites yielded by high-energy milling, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 285 450-455. p.
- 44. GONZÁLEZ-ANGELES A. et al. (2005,c): Magnetic structure of Sn²⁺Ru⁴⁺substituted barium hexaferrites prepared by mechanical alloying, *Materials Letters*, 59 (14-15) 1815-1819. p.
- 45. GONZÁLEZ-ANGELES A. et al. (2005,b): Magnetic studies of Zn–Tisubstituted barium hexaferrites prepared by mechanical milling, *Materials Letters*, 59 (1) 26-31. p.

- 46. GRANQVIST C.G., BUHRMAN R.A. (1976): Ultrafine metal particles, *Journal Appled Physic*, 47 2200-2219. p.
- 47. GRÖSSINGER R. et al. (2005): Structural methods for studying nanocrystalline materials, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 294 152-158. p.
- 48. GUBICZA J. (2004): Nanokristályos anyagok mikroszerkezetének vizsgálata röntgen vonalprofil analízissel, habilitációs értekezés, Eötvös Loránd Tudományegyetem, Szilárdtest Fizika Tanszék, Budapest, 104 p.
- 49. HASHIMOTO H., WATANABE R. (1990): Model simulation of energyconsumption during vibratory ball milling of metal-powder, *Mater. Trans. JIM*, 31 (3) 219-224. p.
- 50. HASHIMOTO H., WATANABE R. (1992): Model simulation of vibratory ball milling of metal powders, *Material Science Forum*, 88-90 89-96. p.
- 51. IASONNA A., MAGINI M. (1996): Power measurements during mechanical milling. An experimental way to investigate the energy transfer phenomena, *Acta Mater.*, 44 (3) 1109-1117. p.
- 52. JANGG G., KUTTNER F., KORB G. (1975): Herstellung und sigenschaften von dispersionsgeharteten aluminium, *Aluminium*, 51 641-645. p.
- 53. JANGG G. (1989): New Materials by Mechanical Alloying Techniques, DGM (*Deutsche Gesellschaft für Materialkunde*), Frankfurt, Germany, 39 p.
- 54. JIANXUN Q., HAIGEN S., MINGYUAN G. (2005): Microwave absorption of nanosized barium ferrite particles prepared using high-energy ball milling, *Powder Techology* 154 (2-3) 116-119. p.
- 55. JUHÁSZ A.Z. (1980): A mechanikai kémia helyzete és eredményei a szakirodalom tükrében, *Tudományos közlemények*, 33, Budapesti Műszaki Egyetem
- 56. JUHÁSZ A.Z., OPOCZKY L. (2003): Mechanokémia és agglomeráció, *Építőanyag*, 55 (3) 86-90. p.
- 57. KACZMAREK W.A. et al. (1998): XRD and VSM study of ball-milled SrFe₁₂O₁₉ powder, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 177-181 921-922. p.

- 58. KAKUK GY., CSANÁDY Á. (2006,a): Nanoszerkezetű anyagok előállítása mechanikai őrléssel, *Gép*, 57 (1) 24-28. p.
- 59. KAKUK GY., CSANADY Á., TRIF L., SAJÓ I., PAPP K., SZTANISZLAV A., KÁLMÁN E. (2006,b): The influence of nanomilling on the formation of Ba- hexaferrite, International Symposium on Metastable and Nano Materials, Warsaw, 27-31 August 2006.
- KAKUK GY., CSANADY Á., TRIF L., SAJÓ I., SZTANISZLAV A., KÁLMÁN E. (2006,c): The effect of nanomilling on the formation of Bahexaferrite, Inorganic Materials, Ljubljana, 23-26 September 2006.
- KAKUK GY., TRIF L., SAJÓ I., CSANADY Á., SZTANISZLAV A., KÁLMÁN E., VÉRTES A. (2006,d): The study of W-type Ba-hexaferrite production by nanomilling and sol-gel route, HUNN - Hungarian Network of Excellent Centres on Nanosciences, Tecnology Transfer Day, Miskolc, 16 October 2006.
- 62. KAKUK GY., CSANADY Á., TRIF L., SAJÓ I., SZTANISZLAV A., KÁLMÁN E., VÉRTES A. (2007,a): The effect of mechanical milling on the formation of W-type Ba-hexaferrite, 18th International Conference on Electromagnetic Fields and Materials, Budapest, 17-18 May, 2007.
- 63. KAKUK GY., CSANÁDY Á., SAJÓ I., PAPP K., HARGITAI H., SZTANISZLÁV A. (2007,b): The effect of high-energy mechanical milling and heat treatment on the formation of W-type hexaferrite, 6th Hungarian Materials Science Conference, Siófok, 14-16 October 2007.
- 64. KAKUK GY., CSANADY Á., TRIF L., SAJÓ I., PAPP K., SZTANISZLAV A., KÁLMÁN E. (2008,a): The influence of nanomilling on the formation of Ba- hexaferrite, *Reviews on Advanced Materials Science*, 4 (18) 317-321. p.
- 65. KAKUK GY., CSANÁDY Á., SAJÓ I., PAPP K., NÉMETH P., HARGITAI H., SZTANISZLÁV A. (2008,b): The influence of high-energy ball milling parameters on the traditional W-type Ba-hexaferrite properties, *Material Science Forum*, 589 397-402. p.
- 66. KAKUK GY., ZSOLDOS I., CSANADY Á., OLDAL I. (2009): The modelling of the milling process in a planetary ball mill, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, Ref: MSMS/310854/PAP/225011, megjelenés alatt

- 67. KAUPP G., NAIMI-JAMAL M.R., REN H., ZOZ H. (2002): Environmentally Protecting Reactive Milling, *Chemie Technik*, 31 206-208. p.
- 68. KÁLMÁN E., NAGY P., CSANÁDY Á., PAPP K., CSORBAI H.K., HUNYADI CS., TELEGDI J. (2003): AFM and SEM: Competing or Complementary Techniques?, *Mat. Sci. Forum*, 414-415, 241. p.
- 69. KEMÉNY S., DEÁK A. (2002): Kísérletek tervezése és értékelése, Budapest, Műszaki Könyvkiadó, 492 p.
- 70. KIM S.Y., YU J.H., LEE J.S. (1999): The characteristics of nanosized TiO₂ powders synthesized by chemical vapor condensation, *Nanostructured Materials*, 12 (1-4) 471-474. p.
- 71. KOCH C.C. (1993): The synthesis and structure of nanocrystalline materials produced by mechanical attrition: a review, *Nanostructured Materials*, 2 109-129. p.
- 72. KULKARNI S.D. et al. (1989): Thermochemical characterization of ultrafine Sr-hexaferrite, *Thermochimica Acta*, 153 (1) 47-61. p.
- 73. LEE B. I., KOMARNENI S. (2005): Chemical Processing of Ceramics, CRC Press, 756 p.
- 74. LILEEV A.S., YAGODKIN YU.D. et al. (2005): Hard magnetic nanocrystalline alloys of Fe–Fe₂O₃ system, *Journal of Magnetism and Magnetic Material*, 290-291 (2) 1217-1220. p.
- 75. LÜ L., LAI M.O. (1998): Mechanical Alloying, Massachusetts, Kluwer Academic Publishers, 273 p.
- 76. MAGINI M., IASONNA A. (1995): Energy-transfer in mechanical alloying, *Mater. Trans. JIM*, 36 (2) 123-133. p.
- 77. MAGINI M. et al. (1996): Ball milling: an experimental support to the energy transfer evaluated by the collision model, *Sripta Mater.*, 34 (1) 13-19. p.
- MALI A., ATAIE A. (2005): Structural characterization of nano-crystalline BaFe₁₂O₁₉ powders synthesized by sol-gel combustion route, *Scripta Materialia*, 53 (9) 1065-1070. p.

- 79. MAURICE D.R., COURTNEY T.H. (1990): The physics of mechanical alloying A 1st report, *Metall. Trans. A-Physical Metallugy and Materials Science*, 21 (2) 289-303. p.
- 80. MENZEL M. et al. (2001): Mechanochemical reduction of nickel ferrite, *Solid State Ionics*, 141-142 663-669. p.
- 81. MÉSZÁROS I. (2007): Rezgőmintás magnetométeres mérések az anyagvizsgálatban, *Anyagok világa*, 1 (1) 3-12. p.
- 82. MÉSZÁROS I. (É.n.): Mágneses anyagok vizsgálata (gyakorlati útmutató), Budapesti Műszaki Egyetem Mechanikai Technológiai és Anyagszerkezettani Tanszék,http://villamos.vein.hu/tananyag/1felev/anyagtudomany/jegyzetek/A nyagtudom%E1ny/m%A0gnes_1.pdf 2009. 02. 15-i állapot
- MOHAI A., SZÉPVÖLGYI J., BERTÓTI I., MOHAI M., TÓTH M. (1998): A szilícium-nitrid gázfázisú szintézisének optimálása termikus plazmában, *Építőanyag*, 50 98-104. p.
- 84. MOHAI A., SZÉPVÖLGYI J., BERTÓTI I., MOHAI M., GUBICZA J., UNGÁR T. (2001): Thermal plasma synthesis of zinc ferrite nanopowders, *Solid State Ionics*, 141-142 163-168. p.
- 85. MURTY B.S. et al. (1995): Milling maps and amorphization during mechanical alloying, *Acta Metall. Mater.*, 43 (6) 2443-2450. p.
- 86. MURTY B.S., RANGANATHAN S. (1998): Novel materials synthesis by mechanical alloying/milling, *International Materials Reviews*, 43 (3) 101-141. p.
- 87. NEJEZCHLEBA M. et al. (1997): Magnetic structure of hexagonal ferrites studied by Moessbauer spectroscopy, *Journal De Physique IV.*, 7 (1) 345-346. p.
- 88. NIAZI A. et al. (2000): A precision, low-cost vibrating sample magnetometer, *Current Science*, 79 (1) 99-109. p.
- 89. OZIN G.A. (1994): The zeolate ligand from hydrolysis to capped semiconductor nanoclusters, *Advanced Materials*, 6 (1) 71-76. p.
- 90. PAL M. et al. (1997): Preparation of nanocrystalline barium hexaferrite in a glass medium, *Nanostructured Materials*, 8 (6) 731-738. p.

- 91. PAULIN P.I., CORREA R.R. (2002): Metastable and Nanosrtuctured Materials Nanomat-2001, *Proceedings Materials Science Forum*, 403 77-82. p.
- 92. PAULIN P.I., CORREA R.R. (2003): Advanced Powder Technology III., *Materials Science Forum*, 416 (4) 150-155. p.
- 93. PIERRE A.C. (1998): Introduction to Sol–Gel Processing, Boston, Kluwer Academic Publishers, 394 p.
- 94. POZSGAI I. (1995): A pásztázó elektronmikroszkópia és az elektronsugaras mikroanalízis alapjai, ELTE Eötvös Kiadó, Budapest, 172 p.
- 95. PRADHAN S.K., BID S., GATESHKI M., PETKOV V. (2005): Microstructure characterization and cation distribution of nanocrystalline magnesium ferrite prepared by ball milling, *Materials Chemistry and Physics*, 93 224-230. p.
- 96. PROHÁSZKA J. (2002): Bevezetés az anyagtudományba I., Budapest, Nemzeti Tankönyvkiadó, 345 p.
- 97. RAASCH J. (1992): Trajectories and impact velocities of grinding bodies in planetary ball mills, *Chemical Engineering & Tecnology*, 15 (4) 245-253. p.
- 98. RICHERSON David W. (1992): Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design, Marcel Dekker, 860 p.
- 99. ROHRSETZER S. (Szerk.) (1999): Kolloidika, Budapest, Nemzeti Tankönyvkiadó, 332 p.
- 100. ROJAC T. et al. (2006): The application of a milling map in the mechanochemical synthesis of ceramic oxides, *Journal of the European Ceramic society*, 26 3711-3716. p.
- 101. SCHILZ J. (1998): Internal kinematics of tumbler and planetary ball mills: a mathematical model for the parameter setting, *Materials Transactions, JIM*, 39 (11) 1152-1157. p.
- 102. SCHILZ J. et al. (1999): Synthesis of thermoelectric materials by mechanical alloying in planetary ball mills, *Powder Technology*, 105 149-154. p.

- 103. SEPELÁK V. et al. (2004,a): Comparison of the cation inversion parameter of the nanoscale milled spinel ferrites with that of the quenched bulk materials, *Materials Science and Engineering A*, 375-377 861-864. p.
- 104. SEPELÁK V. et al. (2004,b): Thermal stability of the non-equilibrium cation distribution in nanocrystalline high-energy milled spinel ferrite, *Materials Science and Engineering A*, 375-377 865-868. p.
- 105. SEPELÁK V. et al. (2004,c): Structural and magnetic properties of nanosize mechanosynthesized nickel ferrite, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 272-276 1616-1618. p.
- 106. SIEGEL R.W. (1994): Nanostructured materials -mind over matter-, *Nanostructured Materials*, 4 (1) 121-138. p.
- 107. SINGHAL S. et al. (2006): Structural, magnetic and Mössbauer spectral studies of nanosize aluminium substituted nickel zinc ferrites, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 296 (2) 94-103. p.
- 108. SINHA M., DUTTA H., PRADHAN S.K. (2005): X-ray characterization and phase transformation kinetics of ball-mill prepared nanocrystalline Mg–Ni-ferrite at elevated temperatures, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 28 (1) 43-49. p.
- 109. SMIT J., WIJN H.P.J. (1959): Ferrites, N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, The Netherlands, 384 p.
- 110. SURYANARAYANA C., KOCH G.G. (1999): Nanostructured Materials, 313-314 p. In: SURYANARAYANA C. (Szerk.): Non-Equilibrium Processing of Materials, Amsterdam, Pergamon Press, 419 p.
- 111. SZÉPVÖLGYI J. et al. (1996): Composition and microstructure of nanosized, amorphous and crystalline silicon nitride powders before, during and after densification, *Journal Material Chemistry*, 6 (7) 1175-1186. p.
- 112. SZÉPVÖLGYI J. et al. (2004): Nanoporok szintézise termikus plazmában, *Építőanyag*, 56 (1) 12-18. p.
- 113. SZTANISZLÁV D. (1979): A Hexagonális Ferritek, irodalmi összefoglaló, TKI-Ferrit Kft. Budapest, 150 p.
- 114. TODOROVIC-MARKOVIC B. et al. (2003): Efficient synthesis of fullerenes in RF thermal plasma reactor, *Chem. Phys. Letters* 378 434-439. p.

- 115. TÖPFER J. et al. (2005): Influence of SiO₂ and CaO additions on the microstructure and magnetic properties of sintered Sr-hexaferrite, *Journal of the European Ceramic Society*, 25 1681-1688. p.
- 116. TRIF L., TOLNAI GY., SZTANISZLÁV A., KÁLMÁN E. (2007): Preparation of W-type hexagonal Ba-ferrite nanoparticles for microwave applications, 18th International Conference on Electromagnetic Fields and Materials, Proceedings, 97-102. p.
- 117. VALENZUELA R. (Szerk.) (1994): Magnetic Ceramics, Cambridge University Press, 340 p.
- 118. VÉRTES A., HOMONNAY Z. (1997): Mössbauer Spectroscopy of Sophisticated Oxides, Akadémia Kiadó, Budapest, 339 p.
- 119. WANG X., DAN L., LUDE L., XIN W. (1996): Synthesis of substituted Mand W-type barium ferrite nanostructured powders by stearic acid gel method, *Journal of Alloys and Compounds*, 237 45-48. p.
- 120. WANG X. et al. (1998): Preparation and magnetic properties of $BaZn_{2-x}Co_xFe_{16}O_{27}$ nanocrystalline powders by the stearic acid gel method, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 189 96-100. p.
- 121. WEI W. (2000): Modelling and simulation of the dynamic process in high energy ball milling of metal powders, Ph.D. dolgozat, The University of Waikato, 194 p.
- 122. WRIGHT J.D., SOMMERDIJK N.A.J.M. (2000): Sol-gel materials, Chemistry and applications, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, 125 p.
- 123. WU E., et al. (1998): A Mössbauer effect study of ball-milled strontium ferrite, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 177-181 255-256. p.
- 124. YAMADA K., TAKAHASHI T., MOTOYAMA M. (1999): X-ray spectroscopic analysis of solid state reaction during mechanical alloying, *Spectrochimica Acta Part B*, 54 197-203. p.
- 125. ZENG D.W. et al. (2003): Synthesis and characteristics of Sb-doped ZnO nanoparticles, *Materials Science and Engineering B*, 104 68-72. p.

126. ZHIQIANG J. et al. (1998): Magnetic properties of isotropic SrFe₁₂O₁₉ fine particles prepared by mechanical alloying, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 182 231-237. p.

M2. A Fritsch P4 malomra felállított modell számítási eredményei

M2/1. táblázat

	Beállíto	ott paramét	erek	Számolt paraméterek						
Esetek	n _p [1/min]	$\omega_p[1/s]$	i	φ _d [rad]	φ _d [°]	v _d [m/s]	γ [rad]	γ [°]	β_1 [rad]	OC ₁ [m]
1	50	5,2360	1	1,5708	90,0002	0,6545	0,5236	30,0001	0,2166	0,128
2	100	10,4720	1	1,5708	90,0002	1,309	0,5236	30,0001	0,2166	0,128
3	150	15,7080	1	1,5708	90,0002	1,9635	0,5236	30,0001	0,2166	0,128
4	200	20,9440	1	1,5708	90,0002	2,6149	0,5236	30,0001	0,2166	0,128
5	250	26,1799	1	1,5708	90,0002	3,2725	0,5236	30,0001	0,2166	0,128
6	300	31,4159	1	1,5708	90,0002	3,9269	0,5236	30,0001	0,2166	0,128
7	350	36,6519	1	1,5708	90,0002	4,5815	0,5236	30,0001	0,2166	0,128
8	400	41,8879	1	1,5708	90,0002	5,2359	0,5236	30,0001	0,2166	0,128
9	50	5,2360	1,5	1,6358	93,7244	0,6655	0,3957	22,6719	0,2191	0,1262
10	100	10,4720	1,5	1,6358	93,7244	1,3309	0,3957	22,6719	0,2191	0,1262
11	150	15,7080	1,5	1,6358	93,7244	1,9964	0,3957	22,6719	0,2191	0,1262
12	200	20,9440	1,5	1,6358	93,7244	2,6619	0,3957	22,6719	0,2191	0,1262
13	250	26,1799	1,5	1,6358	93,7244	3,3273	0,3957	22,6719	0,2191	0,1262
14	300	31,4159	1,5	1,6358	93,7244	3,9928	0,3957	22,6719	0,2191	0,1262
15	350	36,6519	1,5	1,6358	93,7244	4,6583	0,3957	22,6719	0,2191	0,1262
16	400	41,8879	1,5	1,6358	93,7244	5,3237	0,3957	22,6719	0,2191	0,1262
17	50	5,2360	2	1,8338	105,0690	0,7178	0,2926	16,7647	0,2216	0,1208
18	100	10,4720	2	1,8338	105,0690	1,4356	0,2926	16,7647	0,2216	0,1208
19	150	15,7080	2	1,8338	105,0690	2,1534	0,2926	16,7647	0,2216	0,1208
20	200	20,9440	2	1,8338	105,0690	2,8712	0,2926	16,7647	0,2216	0,1208
21	250	26,1799	2	1,8338	105,0690	3,589	0,2926	16,7647	0,2216	0,1208
22	300	31,4159	2	1,8338	105,0690	4,3068	0,2926	16,7647	0,2216	0,1208
23	350	36,6519	2	1,8338	105,0690	5,0246	0,2926	16,7647	0,2216	0,1208
24	400	41,8879	2	1,8338	105,0690	5,7424	0,2926	16,7647	0,2216	0,1208
25	50	5,2360	2,5	2,1957	125,8043	0,83	0,2715	15,5558	0,202	0,1112
26	100	10,4720	2,5	2,1957	125,8043	1,6601	0,2715	15,5558	0,202	0,1112
27	150	15,7080	2,5	2,1957	125,8043	2,4902	0,2715	15,5558	0,202	0,1112
28	200	20,9440	2,5	2,1957	125,8043	3,3202	0,2715	15,5558	0,202	0,1112
29	250	26,1799	2,5	2,1957	125,8043	4,1503	0,2715	15,5558	0,202	0,1112
30	300	31,4159	2,5	2,1957	125,8043	4,9803	0,2715	15,5558	0,202	0,1112
31	350	36,6519	2,5	2,1957	125,8043	5,8104	0,2715	15,5558	0,202	0,1112
32	400	41,8879	2,5	2,1957	125,8043	6,6404	0,2715	15,5558	0,202	0,1112
33	50	5,2360	2,96	3,0929	177,2101	0,9877	0,5072	29,0604	0,0137	0,0975
34	100	10,4720	2,96	3,0929	177,2101	1,9755	0,5072	29,0604	0,0137	0,0975
35	150	15,7080	2,96	3,0929	177,2101	2,9633	0,5072	29,0604	0,0137	0,0975
36	200	20,9440	2,96	3,0929	177,2101	3,9511	0,5072	29,0604	0,0137	0,0975
37	250	26,1799	2,96	3,0929	177,2101	4,9389	0,5072	29,0604	0,0137	0,0975
38	300	31,4159	2,96	3,0929	177,2101	5,9266	0,5072	29,0604	0,0137	0,0975
39	350	36,6519	2,96	3,0929	177,2101	6,9144	0,5072	29,0604	0,0137	0,0975
40	400	41,8879	2,96	3,0929	177,2101	7,9022	0,5072	29,0604	0,0137	0,0975

M2/2. táblázat

	Szerkesztett határértékek						Számított paraméterek				Számítás hibája
Esetek	α ₁ [°]	φ _c [°]	Ω _c [°]	OC ₂ [m]	C ₁ C ₂ [m]	α_1 [rad]	ϕ_c [rad]	$\Omega_{\rm c}$ [rad]	OC ₂ [m]	C ₁ C ₂ [m]	Σf
1	13-0	95-0	60-95	0,11-0,16	0,04-0,12	0,2268	1,608	1,4472	0,128	0,05	0,002
2	13-0	95-0	60-95	0,11-0,16	0,04-0,12	0,2268	1,608	1,4472	0,128	0,05	0,002
3	13-0	95-0	60-95	0,11-0,16	0,04-0,12	0,2268	1,608	1,4472	0,128	0,05	0,002
4	13-0	95-0	60-95	0,11-0,16	0,04-0,12	0,2268	1,608	1,4472	0,128	0,05	0,002
5	13-0	95-0	60-95	0,11-0,16	0,04-0,12	0,2268	1,608	1,4472	0,128	0,05	0,002
6	13-0	95-0	60-95	0,11-0,16	0,04-0,12	0,2268	1,608	1,4472	0,128	0,05	0,002
7	13-0	95-0	60-95	0,11-0,16	0,04-0,12	0,2268	1,608	1,4472	0,128	0,05	0,002
8	13-0	95-0	60-95	0,11-0,16	0,04-0,12	0,2268	1,608	1,4472	0,128	0,05	0,002
9	13-0	110-0	60-107	0,11-0,16	0,05-0,15	0,2268	1,6453	1,9872	0,126	0,108	0,003
10	13-0	110-0	60-107	0,11-0,16	0,05-0,15	0,2268	1,6453	1,9872	0,126	0,108	0,003
11	13-0	110-0	60-107	0,11-0,16	0,05-0,15	0,2268	1,6453	1,9872	0,126	0,108	0,003
12	13-0	110-0	60-107	0,11-0,16	0,05-0,15	0,2268	1,6453	1,9872	0,126	0,108	0,003
13	13-0	110-0	60-107	0,11-0,16	0,05-0,15	0,2268	1,6453	1,9872	0,126	0,108	0,003
14	13-0	110-0	60-107	0,11-0,16	0,05-0,15	0,2268	1,6453	1,9872	0,126	0,108	0,003
15	13-0	110-0	60-107	0,11-0,16	0,05-0,15	0,2268	1,6453	1,9872	0,126	0,108	0,003
16	13-0	110-0	60-107	0,11-0,16	0,05-0,15	0,2268	1,6453	1,9872	0,126	0,108	0,003
17	13-0	132-0	60-118	0,1-0,16	0,05-0,16	0,1768	2,2689	1,4472	0,109	0,055	0,006
18	13-0	132-0	60-118	0,1-0,16	0,05-0,16	0,1768	2,2689	1,4472	0,109	0,055	0,006
19	13-0	132-0	60-118	0,1-0,16	0,05-0,16	0,1768	2,2689	1,4472	0,109	0,055	0,006
20	13-0	132-0	60-118	0,1-0,16	0,05-0,16	0,1768	2,2689	1,4472	0,109	0,055	0,006
21	13-0	132-0	60-118	0,1-0,16	0,05-0,16	0,1768	2,2689	1,4472	0,109	0,055	0,006
22	13-0	132-0	60-118	0,1-0,16	0,05-0,16	0,1768	2,2689	1,4472	0,109	0,055	0,006
23	13-0	132-0	60-118	0,1-0,16	0,05-0,16	0,1768	2,2689	1,4472	0,109	0,055	0,006
24	13-0	132-0	60-118	0,1-0,16	0,05-0,16	0,1768	2,2689	1,4472	0,109	0,055	0,006
25	13-0	155-0	60-124	0,09-0,16	0,05-0,17	0,0768	0,4118	2,0472	0,15	0,158	0,004
26	13-0	155-0	60-124	0,09-0,16	0,05-0,17	0,0768	0,4118	2,0472	0,15	0,158	0,004
27	13-0	155-0	60-124	0,09-0,16	0,05-0,17	0,0768	0,4118	2,0472	0,15	0,158	0,004
28	13-0	155-0	60-124	0,09-0,16	0,05-0,17	0,0768	0,4118	2,0472	0,15	0,158	0,004
29	13-0	155-0	60-124	0,09-0,16	0,05-0,17	0,0768	0,4118	2,0472	0,15	0,158	0,004
30	13-0	155-0	60-124	0,09-0,16	0,05-0,17	0,0768	0,4118	2,0472	0,15	0,158	0,004
31	13-0	155-0	60-124	0,09-0,16	0,05-0,17	0,0768	0,4118	2,0472	0,15	0,158	0,004
32	13-0	155-0	60-124	0,09-0,16	0,05-0,17	0,0768	0,4118	2,0472	0,15	0,158	0,004
33	13-0	120-0	60-112	0,09-0,16	0,05-0,13	0,2118	2,0543	1,3972	1,005	0,066	0,005
34	13-0	120-0	60-112	0,09-0,16	0,05-0,13	0,2118	2,0543	1,3972	1,005	0,066	0,005
35	13-0	120-0	60-112	0,09-0,16	0,05-0,13	0,2118	2,0543	1,3972	1,005	0,066	0,005
36	13-0	120-0	60-112	0,09-0,16	0,05-0,13	0,2118	2,0543	1,3972	1,005	0,066	0,005
37	13-0	120-0	60-112	0,09-0,16	0,05-0,13	0,2118	2,0543	1,3972	1,005	0,066	0,005
38	13-0	120-0	60-112	0,09-0,16	0,05-0,13	0,2118	2,0543	1,3972	1,005	0,066	0,005
39	13-0	120-0	60-112	0,09-0,16	0,05-0,13	0,2118	2,0543	1,3972	1,005	0,066	0,005
40	13-0	120-0	60-112	0,09-0,16	0,05-0,13	0,2118	2,0543	1,3972	1,005	0,066	0,005

	Behatási energia	Őrlési teljesítmény
Esetek	E _b [mJ/becsapódás]	P [mW]
1	0,0036	0,07
2	0,145	0,52
3	0,0327	1,76
4	0,0581	4,18
5	0,0908	8,16
6	0,1308	14,1
7	0,1780	22,39
8	0,2326	33,42
9	0,0303	0,28
10	0,1215	2,23
11	0,2735	7,53
12	0,4863	17,84
13	0,7599	34,85
14	1,0943	60,22
15	1,4895	95,63
16	1,9455	142,75
17	0,3771	2,92
18	1,5084	23,35
19	3,3941	78,79
20	6,0339	186,76
21	9,4281	364,77
22	13,5764	630,32
23	18,4790	1000,93
24	24,1359	1494,1
25	0,5123	2,35
26	2,0493	18,79
27	4,6110	63,4
28	8,1975	150,29
29	12,8085	293,54
30	18,4443	507,14
31	25,1048	805,48
32	32,7899	1202,34
33	0,3104	3,48
34	1,2418	27,83
35	2,7941	93,93
36	4,9673	222,65
37	7,7614	434,87
38	11,1768	751,46
39	15,2125	1193,29
40	19,8693	1781,23

M2/3. táblázat

M3. A kétszeres golyó- és tégelyméretet alkalmazó modell számítási eredményei

M3/1. táblázat

	Beállítot	tt paraméte	rek	Számolt paraméterek						
Esetek	n _p [1/min]	ω _p [1/s]	i	φ _d [rad]	φ _d [°]	v _d [m/s]	γ [rad]	γ [°]	β_1 [rad]	OC ₁ [m]
DG	400	41,8879	2	1,8338	105,069	5,7424	0,2926	16,7667	0,1804	0,1211
DT	400	41,8879	2	2,1176	121,3322	7,0466	0,1873	10,729	0,5001	0,1069
DGDT	400	41,8879	2	2,1176	121,3322	7,0466	0,1873	10,729	0,4535	0,1072

M3/2. táblázat

Szerkesztett határértékek					Számított paraméterek				Számítás hibája		
Esetek	α ₁ [°]	φ _c [°]	Ω _c [°]	OC ₂ [m]	C ₁ C ₂ [m]	α_1 [rad]	φ _c [rad]	Ω_{c} [rad]	OC ₂ [m]	C ₁ C ₂ [m]	Σf
DG	10,33-0	105,07-0	60-114,41	0,11-0,15	0,09-0,16	0,0943	0,6561	2,0472	0,143	0,137	0,0044
DT	29-0	121,33-0	60-147	0,1-0,19	0,01-0,22	0,0236	0,0925	2,4972	0,182	0,244	0,0096
DGDT	26-0	122-0	60-145	0,1-0,19	0,12-0,25	0,1538	0,4925	2,2717	0,151	0,206	0,0095

M3/3. táblázat

	Behatási energia	Őrlési teljesítmény
Esetek	etek E _b [mJ/becsapódás] P [mW]	
DG	236,0345	5626,1
DT	76,1435	1942,79
DGDT	331,8145	6759,59

Jelmagyarázat:

- DG: az eredeti számításhoz képest kétszeres (Ø 20 mm) golyóméretű számítási esetet jelöli
- DT: az eredeti számításhoz képest kétszeres (Ø 130 mm) tégelyméretű számítási esetet jelöli
- DGDT: az eredeti számításhoz képest kétszeres golyó (Ø 20 mm) és tégelyméretű (Ø 130 mm) számítási esetet jelöli

M4. Az őrlési kísérletek dokumentálására készült mérési jegyzőkönyv



Mérési jegyzőkönyv mechanikai őrléshez

Bay Zoltán Közalapítvány

Anyagtudományi és Technológiai Intézet

Az őrlés körülményei:							
Az őrlést végezte:	Kakuk Gyula						
Berendezés:	FRITSCH Pulverisette 4 golyós bolygómalom						
Őrlés időpontja:	2007. 06. 15. péntek, 12.00 h						
Őrölt anyag megnevezése:	Fe ₂ O ₃ + ZnO + NiCO ₃ + BaCO ₃						
Minta tömege (tégelyenként):	15.25g + 0.97g + 1.42g + 2.36g = 20.00g						
Tégelyek és golyók anyagminősége:	Rozsdamentes acél						
Golyók száma és mérete (tégelyenként):	25db Ø10 mm-es						
Golyók össztömege (tégelyenként):	100.07g (100 g)						
Tégelyek száma:	2db 80 ml-es						
Por- golyó tömegarány:	~1:5						
Adalékanyag típusa és mennyisége:	0,2 % olajsav (0.04g)						
Őrlés atmoszférája:	levegő						
Őrlési paraméterek:							
Főkorong fordulatszáma [1/min]:	400						
A főkorong és a tégelyek közti relatív áttétel:	- 2,25						
A tégelyek relatív fordulatszáma [1/min]:	-900						
A főkorong hajtó motorjának fordulatszáma [1/min]:	1400						
A tégelyek hajtó motorjának fordulatszáma [1/min]:	120						
A főkorong hajtó motorjának energia-felvétele [W]:	390						
A tégelyek hajtó motorjának energia-felvétele [W]:	30						
Az őrlési program:							
Egy ciklusban az őrlési idő:	40 min						
Szünet:	10 min						
Ismétlések száma:	11 (+1)						
A program időtartama:	10 h						
A tényleges őrlési idő:	8 h						
A minták azonosítása:	A minták azonosítása:						
Mintakivételre csak az őrlési program végén került sor. A	kivett mintát a 70615-1 jellel láttuk el.						
Megjegyzés:							
A kiindulási anvag a TKI-Ferrit Feilesztő és Gvártó Kfttől kapott TKI-050421/1 iellel ellátott Fe ₂ O ₂							

A kiindulási anyag a TKI-Ferrit Fejlesztő és Gyártó Kft.-től kapott TKI-050421/1 jellel ellátott Fe₂O₃ (Bayferrox), TKI-051214/1 jellel ellátott ZnO (Reanal), TKI-051214/2 jellel ellátott NiCO₃ (Riedel) és TKI-051214/3 jellel ellátott BaCO₃ (Reanal)

A kiindulási anyagok W-Hexaferrit alapanyagok.





M5.1. ábra Homogenizálással (4. variáció) előállított minta röntgen-diffrakciós vizsgálatainak eredménye

4% ZnO: 987 nm, 1% NiCO₃: 52 nm, 13% BaCO₃: 110 nm, 82% Fe₂O₃: 987 nm



M5.2. ábra Homogenizálással (4. variáció) előállított előszinterelt minta röntgendiffrakciós vizsgálatainak eredménye 66% BaFe₁₂O₁₉: 76 nm, 10% BaFe₂O₄: 329 nm, 16% Fe₃O₄: 110 nm, 8% Fe₂O₃: 110 nm





35% BaFe₁₂O₁₉: 20 nm, 3% BaFe₂O₄: 25 nm, 12% Fe₃O₄ 41 nm, 50% Fe₂O₃ 76 nm



M5.4. ábra Homogenizálással (4. variáció) előállított szinterelt minta röntgendiffrakciós vizsgálatainak eredménye
 10% BaFe₁₂O₁₉: 52 nm, 80% BaNiZnFe₁₆O₂₇: 987 nm, 10% egyéb



M5.5. ábra Nagyenergiájú őrléssel (5. variáció) előállított minta röntgendiffrakciós vizsgálatainak eredménye





M5.6. ábra Nagyenergiájú őrléssel (5. variáció) előállított előszinterelt minta röntgen-diffrakciós vizsgálatainak eredménye
 72% BaFe₁₂O₁₉: 76 nm, 8% Fe₃O₄: 197 nm, 20% Fe₂O₃: 329 nm



M5.7. ábra Nagyenergiájú őrléssel (5. variáció) előállított előszinterelt és újraőrölt minta röntgen-diffrakciós vizsgálatainak eredménye
 72% BaFe₁₂O₁₉: 34 nm, 8% Fe₃O₄: 52 nm, 20% Fe₂O₃: 110 nm



M5.8. ábra Nagyenergiájú őrléssel (5. variáció) előállított W-típusú Ba-hexaferrit röntgen-diffrakciós vizsgálatainak eredménye 90% BaNiZnFe₁₆O₂₇: 987 nm, 10% egyéb



M6. A különböző közegben végzett őrlési kísérletek röntgen-diffrakciós eredményei

M6.1. ábra Az összes komponenst tartalmazó, etanolban végzett őrlés röntgendiffrakciós vizsgálatainak eredménye





M6.2. ábra Az összes komponenst tartalmazó, desztillált vízben végzett őrlés röntgen-diffrakciós vizsgálatainak eredménye

3% ZnO: 197 nm, 2% NiCO₃: 110 nm, 10% BaCO₃: 76 nm, 85% Fe₂O₃: 247 nm, valamint Zn-OH-karbonát képződött benne



M6.3. ábra Az összes komponenst tartalmazó, olajsav adalékkal végzett őrlés röntgen-diffrakciós vizsgálatainak eredménye

5% ZnO: 34 nm, 2% NiCO₃: 25 nm, 3% BaCO₃: 25 nm, 90% Fe₂O₃: 29 nm



M6.4. ábra Az összes komponenst tartalmazó, acetonban végzett őrlés röntgendiffrakciós vizsgálatainak eredménye

4% ZnO: 110 nm, 3% NiCO₃: 52 nm, 8% BaCO₃: 41 nm, 85% Fe₂O₃: 110 nm

M7. A végtermék előállítása során az első őrlésnél alkalmazott paraméterek



Mérési jegyzőkönyv mechanikai őrléshez

Bay Zoltán Közalapítvány

Anyagtudományi és Technológiai Intézet

Az örlés körülményei:						
Az őrlést végezte:	Kakuk Gyula					
Berendezés:	FRITSCH Pulverisette 4 golyós bolygómalom					
Őrlés időpontja:	2007. 06. 27. szerda, 11.00 h					
Őrölt anyag megnevezése:	Fe ₂ O ₃ + ZnO + NiCO ₃ + BaCO ₃					
Minta tömege (tégelyenként):	15.25g + 0.97g + 1.42g + 2.36g = 20.00g					
Tégelyek és golyók anyagminősége:	Rozsdamentes acél					
Golyók száma és mérete (tégelyenként):	25db Ø10 mm-es					
Golyók össztömege (tégelyenként):	100.07g (100 g)					
Tégelyek száma:	2db 80 ml-es					
Por- golyó tömegarány:	~1:5					
Adalékanyag típusa és mennyisége:	0,2 % olajsav (0.04g)					
Őrlés atmoszférája:	levegő					
Őrlési paraméterek:						
Főkorong fordulatszáma [1/min]:	400					
A főkorong és a tégelyek közti relatív áttétel (arány):	- 2					
A tégelyek relatív fordulatszáma [1/min]:	-800					
A főkorong hajtó motorjának fordulatszáma [1/min]:	1400					
A tégelyek hajtó motorjának fordulatszáma [1/min]:	240					
A főkorong hajtó motorjának energia-felvétele [W]:	380					
A tégelyek hajtó motorjának energia-felvétele [W]:	20					
Az őrlési program:						
Egy ciklusban az őrlési idő:	40 min					
Szünet:	10 min					
Ismétlések száma:	11 (+1)					
A program időtartama:	10 h					
A tényleges őrlési idő:	8 h					
A minták azonosítása:						
Mintakivételre csak az őrlési program végén került sor. A kivett mintát a 70627-1 jellel láttuk el.						
Megjegyzés:						
A kiindulási anyag a TKI-Ferrit Fejlesztő és Gyártó Kfttől kapott TKI-050421/1 jellel ellátott Fe ₂ O ₃ (Bayferrox), TKI-051214/1 jellel ellátott ZnO (Reanal), TKI-051214/2 jellel ellátott NiCO ₃ (Riedel) és TKI- 051214/3 jellel ellátott BaCO ₃ (Reanal)						

A kiindulási anyagok W-Hexaferrit alapanyagok.

M8. A végtermék előállítása során a második őrlésnél alkalmazott paraméterek

Mérési jegyzőkönyy me	Bay Zoltán Közalapítvány					
	Anyagtudományi és Technológiai Intézet					
Az őrlés körülményei:						
Az őrlést végezte:	Kakuk Gyula					
Berendezés:	FRITSCH Pulverisette 4 golyo	ós bolygómalom				
Őrlés időpontja:	2007. 07. 17. kedd, 10.00 h					
Őrölt anyag megnevezése:	Fe ₂ O ₃ + ZnO + NiCO ₃ + BaC	O ₃				
Minta tömege (tégelyenként):	15.25g + 0.97g + 1.42g + 2.3	6g = 20.00g				
Tégelyek és golyók anyagminősége:	Rozsdamentes acél					
Golyók száma és mérete (tégelyenként):	25db Ø10 mm-es					
Golyók össztömege (tégelyenként):	100.07g (100 g)					
Tégelyek száma:	2db 80 ml-es					
Por- golyó tömegarány:	~1:5					
Adalékanyag típusa és mennyisége:	0,2 % olajsav (0.04g)					
Őrlés atmoszférája:	levegő					
Őrlési paraméterek:						
Főkorong fordulatszáma [1/min]:	400					
A főkorong és a tégelyek közti relatív áttétel (arány):	- 2					
A tégelyek relatív fordulatszáma [1/min]:	-800					
A főkorong hajtó motorjának fordulatszáma [1/min]:	1400					
A tégelyek hajtó motorjának fordulatszáma [1/min]:	240					
A főkorong hajtó motorjának energia-felvétele [W]:	380					
A tégelyek hajtó motorjának energia-felvétele [W]:	20					
Az őrlési program:	•					
Egy ciklusban az őrlési idő:	40 min					
Szünet:	10 min					
lsmétlések száma:	2 (+1)					
A program időtartama:	2,5 h					
A tényleges őrlési idő:	2 h					
A minták azonosítása:						
Mintakivételre csak az őrlési program végén került sor. A	kivett mintát a 70627-1b jellel l	áttuk el.				
Megjegyzés:						
A kiindulási anyag a 70627-1a jelű, 1100 °C –on 4 órán keresztül a TKI Ferrit Kft-nél előszinterelt minta.						
Tulajdonság	közeg			adalék		
---	---------------------------------	-----------	--------------------	-------------------		
Megnevezés	aceton	etanol	desztillált víz	olajsav		
Képlet	C ₃ H ₆ O	C_2H_6O	H ₂ O	$C_{18}H_{34}O_2$		
Sűrűség (ρ) [g/cm ³]	0,8	0,8	1	0,9		
Dinamikai viszkozitás 20 °C-on (η) [mPa·s]	0,326	0,248	1	39,1		
Az őrléseknél alkalmazott mennyiség [ml]	25	25	25	0,045		
Az alkalmazott mennyiség 20g bemért por arányában [tömeg%]	100	100	125	0,2		

M9. Az őrlési közegek főbb tulajdonságai

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Legelőször szeretnék köszönetet mondani témavezetőimnek, Csanády Andrásné Dr. tudományos tanácsadónak és Dr. Zsoldos Ibolya egyetemi docensnek, a sokéves szakmai támogatásért, fáradságért, a munkámhoz szükséges feltételek megteremtéséért és nem utolsó sorban lelki támaszért, amit dolgozatom elkészítése során nyújtottak.

Külön köszönettel tartozom a Bay Zoltán Alkalmazott Kutatási Közalapítvány Anyagtudományi és Technológiai Intézetézet akkori igazgatójának Dr. Kálmán Erikának, hogy lehetővé tette számomra az őrlő berendezés és mérőműszerek használatát. Köszönöm a Nanoőrlő laboratórium munkatársainak, Dr. Hargitai Hajnalkának és Fazakas Évának, hogy az őrlési kísérleteimhez hathatós segítséget és tanácsokat nyújtottak.

Köszönöm a TKI-Ferrit Kft. ügyvezető igazgatójának, Dr. Sztaniszláv Dánielnének támogatását az őrlési alapanyagok rendelkezére bocsátásában és a szinterelési műveletek elvégzésében.

Ezúton szeretném megköszönni az MTA Kémiai Kutatóközpont Felületkémiai és Katalízis Intézet igazgatójának Dr. Kálmán Erikának és munkatársainak segítségét, Sajó Istvánnak a röntgen-pordiffrakciós méréseket és Dr. Papp Katalinnak a pásztázó-elektronmikroszkópos felvételeket. További köszönet illeti még az MTA Szilárdtestfizikai és Optikai Kutatóintézet munkatársait, Dr. Kiss Lászlót és Dr. Varga Lajos Károlyt.

Ugyancsak köszönettel tartozom a tanszéki és a tanszéken kívüli kollegáimnak, volt tanáraimnak, különösen Dr. Janik József professzornak, a műhelyvita bírálóinak, a sok javaslatért és észrevételért, valamint az építő jellegű kritikákért.

Végül, de nem utolsó sorban szeretném megköszönni családomnak, hogy végtelen türelemmel segítették ennek a munkának az elkészültét, és mindazoknak a támogatását, akik a dolgozat megszületéséhez kisebb-nagyobb mértékben hozzájárultak.