

Szent István Egyetem

NANOSZERKEZETŰ FERRIT ALAPANYAGOK ELŐÁLLÍTÁSA MECHANIKAI ŐRLÉSSEL

Doktori (Ph.D.) értekezés tézisei

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

1. BEVEZETÉS, CÉLKITŰZÉSEK4
1.1. A kutatómunka jelentőssége4
1.2. A kutatómunka célkitűzései
2. ANYAG ÉS MÓDSZER
2.1. Bolygó golyósmalom őrlési folyamatának modellezése6
2.1.1. Az őrlési folyamat kinetikai modellezése6
2.1.2. Az őrlőgolyó kinetikus energiája a becsapódás pillanatában8
2.2. Ba-hexaferrit előállításának kísérleti eszközei és módszerei11
2.2.1. A kísérletek helyszínei
2.2.2. Kísérleti berendezések bemutatása11
2.2.3. Kísérletek során alkalmazott alap- és segédanyagok12
2.2.4. Őrlési kísérletek12
2.2.4. A minták ellenőrzésére és jellemzésére alkalmazott anyagvizsgálati módszerek15
3. EREDMÉNYEK
3.1. A bolygó golyósmalomra felállított modell alkalmazása és számítási eredményei17
3.2. Ba-hexaferrit előállítási kísérleteinek eredményei21
3.2.1. Különböző sorrendben hozzáadott alapanyagok őrlése21
3.2.2. W-típusú Ba-hexaferrit előállítása az összes komponens egyidejű homogenizálásával és nagyenergiájú őrlésével
3.2.3. Különböző közegekben végzett őrlési kísérletek
3.2.4. Az őrléssel előállított végtermék jellemzése25
3.3. Új tudományos eredmények
4. KÖVETKEZTETÉSEK, JAVASLATOK
5. ÖSSZEFOGLALÁS
6. TÉMÁHOZ KAPCSOLÓDÓ SAJÁT PUBLIKÁCIÓK JEGYZÉKE

1. BEVEZETÉS, CÉLKITŰZÉSEK

1.1. A kutatómunka jelentőssége

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 összeköttetése (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. 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 lehetőségünk, amelyeknek eredményeként várhatóan nagy mágneses anizotrópiával, kis mágnesesés 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. 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 csökken a szinterelés hőmérséklete, energiaigénye. Az egydoménes nanoszemcsék nagyobb mágneses

momentummal rendelkeznek, 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 képes szimulálni;
- mechanikai őrlési kísérleteket végezni, amelyek az adott kerámia anyagrendszer, azaz a Wtípusú Ba-hexaferrit előállításának egyes lépéseihez tartozó technológiai változásokat korszerű anyagvizsgálati módszerek segítségével feltárják, az alábbiak szerint:
 - 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 (pl. agglomeráció) 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.

2. ANYAG ÉS MÓDSZER

2.1. Bolygó golyósmalom őrlési folyamatának 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).

(b) Nincs relatív mozgás (megcsúszás) a golyó és a tégely fala között az elválási pontot megelőzően.

(c) Elhanyagolom a tégelyben lévő közeg ellenállását.

(d) Nem veszem figyelembe a golyóra ható (a vizsgált síkra merőleges) gravitációs erőt.

(e) Nem veszem figyelembe a golyó esetleges forgását.

(f) A modellt 65 mm belső átmérőjű, 80 ml térfogatú tégely és 10 mm átmérőjű golyók alkalmazására dolgoztam ki.

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.

2.1.1. Az őrlési folyamat kinetikai modellezése

A bolygó golyósmalomban az őrlőgolyóra ható erőviszonyok leírását Lü és Lai 1998-as munkája alapján végeztem. Ezt a számítást ellenőrzés után alkalmasnak találtam arra, hogy az általam felállítani kívánt modellhez jó kiinduló pontot szolgáltasson.

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 2.1. 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.



2.1. 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 felírható. A 2.1. ábra alapján felírható a rendszerben lévő erők eredője:

$$\Sigma \vec{F} = m_{\rm h} \cdot (\vec{a}_{\rm sz} + \vec{a}_{\rm r} + \vec{a}_{\rm c})$$
(2.1)

$$N = F_r - F_c - F_{sr} \cdot \cos(\pi - \theta)$$
(2.2)

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

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:

$$\mathbf{m}_{\mathbf{b}} \cdot \boldsymbol{\omega}_{\mathbf{p}}^{2} \cdot \frac{\mathbf{r}_{\mathbf{p}} + \mathbf{r}_{\mathbf{v}} \cdot \cos \boldsymbol{\varphi}_{\mathbf{d}}}{\cos \beta} \cdot \cos(\pi - \theta) + 2 \cdot \mathbf{m}_{\mathbf{b}} \cdot \mathbf{r}_{\mathbf{v}} \cdot \boldsymbol{\omega}_{\mathbf{p}} \cdot \boldsymbol{\omega}_{\mathbf{v}} = \mathbf{m}_{\mathbf{b}} \cdot \mathbf{r}_{\mathbf{v}} \cdot \boldsymbol{\omega}_{\mathbf{v}}^{2}$$
(2.3)

ahol φ_d a golyó, tégely falától történő elválásának a szöge (2.1. ábra). Legyen a tégely és a főkorong szögsebességének az aránya (áttétel):

$$i = \frac{\omega_v}{\omega_p}.$$
 (2.4)

A (2.3) egyenletet rendezve és a megfelelő átalakítások elvégzése után, valamint a (2.4) 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:

$$\varphi_{d} = \arccos(-\frac{r_{v} \cdot (1-i)^{2}}{r_{p}})$$
(2.5)

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 2.5 összefüggésből indultam ki. A áttétel határértékei rögzített geometriai paraméterek (r_p , r_v) esetén, a levezetést mellőzve az alábbiak szerint adódnak:

$$i_{\text{limit}} = 1 - \sqrt{\frac{r_p}{r_v}} \le i \le 1 + \sqrt{\frac{r_p}{r_v}} = i_{\text{kritikus}}$$
(2.6)

A (2.4) és a (2.6) 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 (2.6) 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.

Behatási és súrlódási módban ($i_{limit} \le i \le i_{kritikus}$ esetén) a golyó röppályáját a dinamika alapelvei nagyon jól leírják, amint az a 2.2. 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.



2.2. ábra A golyó mozgása leválás után, amikor $i_{limit} \le i \le i_{kritikus}$

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 (2.5), a leválás abszolút pontja 'A' (2.1 ábra) és a leválási sebesség meghatározható, feltételezve, hogy együtt mozog a golyó és a tégely a leválás pillanatában. A leválási sebességet az 'A' pontban a főkorong kerületi sebességének és a tégely kerületi sebességének az összege adja.

2.1.2. Az őrlőgolyó kinetikus energiája a becsapódás pillanatában

A modellezés ettől a pontjától 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 2.3. 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, amelynek eredményeképpen a behatási energia is pontosabban becsülhető.

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 2.3. 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.

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





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 2.3. 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:

$$\frac{C_1 C_2}{v_d} = \frac{\Omega_c - \Omega_d}{\omega_p}$$
(2.7)

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 2.3. ábra alapján az OC_2O_2 háromszögre felírható geometriai törvényszerűségek:

$$\frac{\sin\alpha_{\rm I}}{\sin(\varphi_{\rm c}-\alpha_{\rm I})} = \frac{r_{\rm v}-r_{\rm b}}{r_{\rm p}}$$
(2.8)

$$\overline{OC_{2}}^{2} = r_{p}^{2} + (r_{v} - r_{b})^{2} - 2 \cdot r_{p} \cdot (r_{v} - r_{b}) \cdot \cos(\pi - \varphi_{c})$$
(2.9)

Szintén a 2.3. ábra alapján igazak az OC_1C_2 háromszög esetén az alábbi összefüggések:

$$\frac{\sin(\pi - \gamma - (\Omega_c \pm \alpha_1))}{\sin(\Omega_c - \Omega_d \pm \alpha_1 + \beta_1)} = \frac{OC_1}{\overline{C_1 C_2}}$$
(2.10)

$$\overline{\mathbf{C}_{1}\mathbf{C}_{2}}^{2} = \overline{\mathbf{O}\mathbf{C}_{1}}^{2} + \overline{\mathbf{O}\mathbf{C}_{2}}^{2} - 2 \cdot \overline{\mathbf{O}\mathbf{C}_{1}} \cdot \overline{\mathbf{O}\mathbf{C}_{2}} \cdot \cos(\Omega_{c} - \Omega_{d} \pm \alpha_{1} + \beta_{1})$$
(2.11)

Annak ellenére, hogy elemi matematikai és fizikai összefüggésekről van szó, a (2.7-2.11) 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_l). 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.

A fenti egyenletrendszer megoldását numerikusan, az ún. gradiens-módszerrel oldottam meg. A számításokat szerkesztéssel meghatározott határártékek között végeztem el. A szerkesztésekhez a Pro/ENGINEER mérnöki szoftvercsomagot alkalmaztam.

A becsapódási pont sebességének (v_b) meghatározása

Miután az előző pontban meghatároztam a becsapódás helyét (Ω_c) és szögét (φ_c), a becsapódási pontban 'B' számítható a pont abszolút sebessége. A becsapódási pont sebességét a 'B' pontban a főkorong kerületi sebességének és a tégely kerületi sebességének az összege adja. Az abszolút behatási sebesség sebességkomponenseit a leválási sebesség és a becsapódási pont megfelelő sebességkomponenseinek a különbsége adja.

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

A golyó kinetikus energiája, azaz a behatási energia meghatározásához meg kell határozni 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 (v_{in}), ami a behatási energiát létrehozza, a behatási sebesség normál irányú komponense, az őrlőtégely sugár irányába lebontva.

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

$$\mathbf{E}_{b} = \frac{1}{2} \cdot \mathbf{m}_{b} \cdot \mathbf{v}_{in}^{2} \quad [J/becsapódás]$$
(2.12)

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

$$\mathbf{E}_{s} = \frac{1}{2} \cdot \mathbf{m}_{b} \cdot \mathbf{v}_{it}^{2} \quad [J/\text{becsapódás}]$$
(2.13)

A (2.12) és (2.13) összefüggésekkel meghatározott energiák annyiszor adódnak át az őrlőgolyótól a porrészecskékhez, ahányszor a golyók a tégely falával ütköznek. A behatási frekvencia a golyó a tégelyhez való ütközése másodpercenként, amely a következőképpen számítható:

$$f_{b} = \frac{1}{T_{1} + T_{2}} \qquad [s^{-1}]$$
(2.14)

ahol

 T_1 : az az idő, amely alatt a golyó az első elválási ponttól az első behatásig eljut, T_2 : az az idő, amely a második elválásig az első becsapódás után bekövetkezik.

A gyakorlatban azonban az őrlést nem egy golyóval végezzük, azaz a tégelyben lévő golyók számának figyelembe vételével az effektív behatási frekvenciát, f_{eff} -et meghatározhatjuk:

$$\mathbf{f}_{\rm eff} = \mathbf{f}_{\rm b} \cdot \mathbf{N}_{\rm b} \qquad [\mathrm{s}^{-1}] \tag{2.15}$$

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).

$$P = f_{eff} \cdot E_{b}$$
 [W]

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}):

$$E_{kum} = \frac{E_{b} \cdot f_{eff} \cdot t}{m_{p}} \qquad [J/g, Wh/g] \qquad (2.17)$$

Ebben az alfejezetben 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 és sűrűségének 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 $i_{limit} \le i \le i_{kritikus}$.

2.2. Ba-hexaferrit előállításának kísérleti eszközei és módszerei

2.2.1. 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. Szintén itt végeztem a Ba-hexaferrit alapanyag előállítását is nagyenergiájú őrléssel. A ferrit előállításának következő technológiai lépése az őrölt por előszinterelése. Kezdetben ezt a műveletet a TKI-Ferrit Kft.-ben (Budapest) végeztettem. 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, 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 MTA 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.

2.2.2. Kísérleti berendezések bemutatása

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 védőszeműveget viseltem. Az alapanyagokból és az őrléssel előállított anyagokból a kémiai analitikában szokásos módszerrel vettem ki az őrléshez és az anyagvizsgálatokhoz szükséges mennyiségeket.

Az őrlések során alkalmazott berendezés

Az őrlési kísérleteket egy német gyártmányú Fritsch "pulverisette 4" Vario-Planetary Mill típusú bolygó golyósmalommal végezetem (2.4. ábra).



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

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.

A malom hasznos térfogata a 80 ml-es őrlőtégelyek használata esetén 2x30 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.

Az előszinterelésnél alkalmazott csőkemence

Az általam végzett előszinterelési művelethez K-1550 °C Vákuum/Argon típusú 1500 W-os csőkemencét használtam. A kemence névleges hevítési hőmérséklete max. 1550 °C. A belső hasznos tér mérete Ø65x150 mm. A beállított hőmérséklet pontossága középen, egyensúlyi állapotban ±0,5%. 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.

2.2.3. 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. 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.

2.2.4. 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, hogy a kiindulási alapanyagok között lejátszódik-e már az őrlés során valamiféle szilárdfázisú reakció. A második részben a teljes összetételű homogenizált és őrölt alapanyagokból kiindulva, a teljes technológiai sort követve (előszinterelés, őrlés, préselés, végső szinterelés) készítettem W-típusú Ba-hexaferritet. A harmadik részben 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, de előtte szükséges tisztáznunk, hogy az őrlés különböző technológiai paramétereit milyen szempontok szerint és hogyan választottam meg.

Az őrlési kísérletek paraméterei

Az őrlési folyamatot befolyásoló legfontosabb paramétereket szemléltetem a 2.5. ábrán.



2.5. ábra Golyós bolygómalom őrlési folyamatát befolyásoló tényezők

Az őrlési kísérletek megkezdése előtt az összes olyan paramétert és körülményt számba vettem, amelyek a kísérletben részt vesznek. Minden őrlési műveletről mérési jegyzőkönyvet készítettem, amelyben minden fontos vizsgálati körülményt, beállított paramétert, őrölt- és segédanyagot, mintaazonosítót, stb. rögzítettem, hogy a kísérlet szükség esetén később is reprodukálható legyen. 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 őrléseket rozsdamentes őrlőkészlettel végeztem, ahol a tégely 2x80 ml térfogatú, a golyók átmérője pedig 10 mm. 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 főkorong fordulatszámát és az áttételt a 2.1. 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. Az őrlés paramétereinek pontos beállításáról illetve a malom vezérléséről a malom gyártója által rendelkezésre bocsátott szoftver gondoskodik. A program grafikus felhasználó-felülettel rendelkezik, melynek következtében az őrlési művelethez kívánatos paraméterek könnyen és gyorsan beállíthatóak, és tárolhatóak.

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
100g hexaferrit előállításához bemérendő mennyiség [g]	76,272	4,859	7,087	11,782

2.1. 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. Az őrléseket a 2.2. táblázatban látható variációk szerint végeztem el.

	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	+	+	+	+

2.2. táblázat Őrlési variációk az alapanyagok 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

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

Két összetétel variáció esetében (lásd 2.2. 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 2.6. ábrán látható lépésekből áll.

E technológiai sort követve sikerült a W-típusú Ba-hexaferritet előállítanom. A előállított anyagok jellemzőit a 3.2.2. fejezetben ismertetem.



2.6. ábra A hagyományos (balra) és az új eljárás (jobbra) technológiai lépései

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. Az őrléseket minden esetben teljes alapanyag összetételű (5. variáció, lásd 2.2. táblázat) mintán végeztem, az alábbi közegekben:

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

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

2.2.4. 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→W-típusú átalakulási folyamatot termogravimetriás mérésekkel próbáltam követni. A technológiai sor végén a W-típusú Ba-hexaferrit minták mágneses paramétereinek mérését Foner típusú rezgőmintás magnetométerrel (VSM) végeztük. Végül a mikrohullámú méréseket a BME mikrohullámú tanszékén fejlesztett eszközökkel végeztük.

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

A 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.

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.

Kutatásom során a termogravimetriás méréseket Trif László végezte a BAYATI-ban Setaram Setsys 16/18 készülékkel. A mérésekhez szintetikus levegő (80%N₂, 20% O₂) közeget, 20-1500 °C hőmérsékleti tartományban, 10 K/min felfűtési sebességet, 100µl-es Al₂O₃ tégelyeket alkalmaztunk. 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.

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.

3. EREDMÉNYEK

3.1. A bolygó golyósmalomra felállított modell alkalmazása és számítási eredményei

A 2.1.1. és 2.1.2. 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 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. A 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.

A becsapódási szög- és sebesség kiszámítása után az egyes főkorong fordulatszámokhoz tartozó elméleti behatási energiákat határoztam meg, egyetlen golyó esetére. A számítási eredményekből szerkesztett görbéket 3.1. ábra mutatja.



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

A 3.1. 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 3.2. 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 (2.16) összefüggéssel meghatározható az őrlési folyamat teljesítménye.



3.2. 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 (3.3. ábra), akkor láthatjuk, hogy a növekvő fordulatszámokhoz egyre nagyobb teljesítményértékek tartoznak. A számított görbék jellege harmadfokú.



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

A 3.1. ábrán bemutatott behatási energia változásával ellentétben, a 3.3. 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 (3.4. ábra), akkor meghatározható az őrlési teljesítmény szempontjából optimális sebességarány. A 3.4. ábrán ez i=2,96 érték körül van.



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

A 3.2. és 3.4. 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 (2.17) összefüggés alapján az őrölt por mennyiségére vonatkoztatott, az őrlés során bevitt összenergia változását láthatjuk a főkorong fordulatszámának (3.5. ábra) és az áttétel (3.6. ábra) függvényében különböző áttételek és főkorong fordulatszámok mellett. A diagrammok a korábban bemutatott ábrákkal (3.3. és 3.4. ábrák) jellegüket tekintve teljesen megegyeznek, ellenben a feltüntetett őrlési összenergia értékek már a ténylegesen őrölt por mennyiségére számított értékek.



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



3.6. 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.

Az őrlőgolyó- és őrlőtégely méretváltozásának valamint őrlőgolyók számának hatása

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

Először csak a tégely méretváltozását vizsgáltam ugyanolyan golyóméret esetén, majd a golyó méretét növeltem, és a tégely méretét változatlanul hagytam, végül pedig mind a golyó méretet, mind a tégelyméretet a kétszeresére vettem. A kapott eredményeket az n_p =400 1/min és i=2 beállítási paraméterekhez tartózó esettel hasonlítottam össze. A behatási energia változását bemutató diagramot a 3.7. ábrán szemléltetem.

Az ábrán látható, hogy a számítási eredmények jól visszaadják és tükrözik az előre remélt behatási energia növekedését. 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 volt tapasztalható (3.8. ábra).



következtében





-20 -

A számított adatokból és diagramokból kijelölhetőek azok az optimális őrlési paraméterek, amelyek a hatékony munkavégzést lehetővé teszik. A 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 tégely méretének 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 (3.2. és 3.4. 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.

3.2. Ba-hexaferrit előállítási kísérleteinek eredményei

3.2.1. Különböző sorrendben hozzáadott alapanyagok őrlése

A 2.2. 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 (3.9. ábra). A többi esetben a röntgen szerkezetvizsgálat új fázisok jelenlétét nem mutatta ki.



3.9. 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 (3.10. ábra). Ez

nagy valószínűséggel a ferritképződést jelenti, az ábrán a fekete kör jelzi az általam vélt ferritképződés kezdetének helyét. Az irodalom alapján az előállítási technológiától függően a ferritképződés hőmérséklet-tartománya 900 – 1450 °C között van. A termogravimetriás mérések jelentősége az volt, hogy ezekből kiindulva meghatározzam a később elvégzett teljes technológiai sor szinterelésének hőmérsékletét.



3.10. ábra A "homogenizálással" (4. variáció (1)) és a nagyenergiájú őrléssel (5. variáció (2)) előállított minták DTA görbéinek összehasonlítása.

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 (2.2. 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.

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

A 2.6. ábrán ismertetett technológiai lépéseket követve sikerült W-típusú Ba-hexaferritet 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 (3.11. és 3.12. ábrák). Minden technológiai lépés után a kialakult szerkezetet és fázisokat röngen-diffrakciós vizsgálattal ellenőriztem.



3.11. ábra A "homogenizálással" (4. variáció) előállított W-típusú Ba-hexaferrit XRD és SEM vizsgálatainak eredménye

Az 3.11. 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 (3.11. ábra jobb felső sarok) elmondható, hogy a hagyományos technológiát követve lazább szerkezetet sikerült kialakítani, mely kb. 1 μ m –es szemcsékből áll.



3.12. ábra Nagyenergiájú őrléssel (5. variáció) előállított W-típusú Ba-hexaferrit XRD és SEM vizsgálatainak eredménye

A nagyenergiájú őrléssel előállított minta közel fázistisza anyagot eredményezett (3.12. 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 Mössbauer-spektrometriával is méréseket végezni, melyek szintén

megerősítették a röntgen vizsgálatok eredményét. Mind az XRD mind a Mössbauer vizsgálatoknál, a kereskedelemben is kapható, az orosz Ferrite Domen Co. által forgalmazott H-6-os W-típusú Bahexaferritet is felhasználtam a hitelesítéshez.

3.2.3. Különböző közegekben végzett őrlési kísérletek

A különböző közegben végzett őrlési kísérletek mintáiról készült XRD eredmények alapján megállapítottam, hogy az azonos őrlési paraméterek mellett, különböző közegben végzett őrlések más és más átlagos krisztallitméretet eredményeztek (3.1. táblázat).

		kiindulási	száraz őrlés	Az őrlőközegek ill. adalék típusa			
		meretek	után	etanol	deszt. víz	aceton	olajsav
ok	Fe ₂ O ₃	>1000	25	494	247	110	29
yage	ZnO	987	52	197	197	110	34
apan	NiCO ₃	2,5	52	110	110	52	25
ala	BaCO ₃	247	25	41	76	41	25

3.1. 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: $Fe_2O_3 = 29 \text{ nm}$; ZnO = 34 nm; $NiCO_3 = 25 \text{ nm}$; $BaCO_3 = 25 \text{ nm}$. A diffrakciós spektrumokból megállapítható volt még, hogy a desztillált vizes őrlés következtében Zn-OH keletkezett, amely káros lehet a későbbi technológiai lépések során.

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 járt, másrészt jelentős anyagveszteséggel is. 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 (3.13. ábra), mint az etanolban illetve a vizes közegben őrölt minták.



3.13. ábra A W- ferrit fázis aránya az egyes technológiai lépések után az őrlési közegek tükrében

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 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.

3.2.4. Az őrléssel előállított végtermék jellemzése

A teljes technológiai sort végigkövetve (2.6. ábra), immáron az előzőekben említett olajsav adalékkal végzett nagyenergiájú őrléssel reprodukáltam a W-típusú bárium-hexaferrit előállítását. Az első technológiai lépés a nagyenergiájú mechanikai őrlés. Az őrlés eredményeképpen minden alkotó tekintetében sikerült 100 nm alá (Fe₂O₃ 35 nm, ZnO 23 nm, NiCO₃ 55 nm, BaCO₃ 21 nm) vinni az átlagos krisztallitméretet, amelynek igazolását röntgen-pordiffrakciós mérés eredményével bizonyítottam.

Az őrlést előszinterelés követte, amelyet a TKI-Kft. végzett. A hőkezelést kamrás kemencében, kerámia csónakokban végezték 1100 °C-on 4 óra hosszon, levegő atmoszférában. Az előszinterelési művelet hatására az anyagban új fázisok keletkeztek, amelyet röntgen vizsgálattal állapítottam meg. Az 3.14. ábrán az előszinterelt anyag XRD spektrumát láthatjuk. Az anyag az alábbi fázisokból állt a művelet után:

- ➢ 8% hematit (Fe₂O₃), átlagos krisztallitméret: 494 nm
- > 24% magnetit (Fe₃O₄), átlagos krisztallitméret: 494 nm
- ➢ 65% M-típusú Ba-hexaferrit (BaFe₁₂O₁9), átlagos krisztallitméret: 247 nm
- ➢ 3% W-típusú Ba-hexaferrit (BaNiZnFe₁₆O₂₇), átlagos krisztallitméret: 165 nm



3.14. ábra Az előszinterelt anyag XRD vizsgálatainak eredménye

A legnagyobb mennyiségben jelenlévő M-típusú Ba-hexaferrit fázist nagyfeloldású transzmissziós elektronmikroszkóppal (HRTEM) is sikerült beazonosítani. A 3.15. ábrán az erről készült felvételt láthatjuk.



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

Az előszinterelést egy újabb nagyenergiájú homogenizáló őrlés követte. 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: 123 nm
- ➢ 22% magnetit (Fe₃O₄), átlagos krisztallitméret: 82 nm
- > 65% M-típusú Ba-hexaferrit (BaFe₁₂O₁₉), átlagos krisztallitméret: 43 nm
- ➢ 3% W-típusú Ba-hexaferrit (BaNiZnFe₁₆O₂₇), átlagos krisztallitméret: 165 nm

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 röntgen-diffrakciós mérésekkel igazolom.

Az 3.16. ábrán látható diffraktogram alapján megállapítható, hogy az előállított anyag közel Whexaferrit 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.



3.16. ábra A végtermék XRD vizsgálatának eredménye

Pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) végzett morfológiai vizsgálatok 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 c-tengelyre mért adatokkal közel azonosak. A végtermékről készült pásztázó elektronmikroszkópos felvételt az 3.17. 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.



3.17. ábra A végtermék pásztázó elektronmikroszkópos felvétele

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 3.18. ábrán mutatom. A mérésből számolt mágneses tulajdonságok:



3.18. ábra A végtermék mágneses mérésének eredménye (70627ms1: könnyű mágnesezési irányban (párhuzamosan az anizotrópia térrel), 70627ms2: a nehéz mágnesezési irányban (merőlegesen az anizotrópia térrel))

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 3.2. táblázat a végtermék mért értékeit mutatja, melyekből jól látható a dielektromos állandó és a dielektromos veszteségek frekvenciafüggése.

3.2. táblázat	A dielektromos álland	5 (ε) és a	a dielektromos	veszteségek	(tg δ) f	rekvencia	függése

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

3.3. Új tudományos eredmények

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

- 1. 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.
- 2. 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 $d_b=\emptyset10$ mm-es, $N_b=25$ db golyó) alkalmazására az új módszer segítségével meghatároztam az optimális őrlési paramétereket ($n_p=400 \text{ min}^{-1}$, $n_v=800 \text{ min}^{-1}$, 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 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.

4. 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 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 3.17. 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.

5. 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 igényli a ferrites eszközök és így a bennük lévő ferrit anyagok méretének csökkenését, 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 befolyásoló paraméterek és az őrleménynek átadott energia 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 lépéseihez 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, BaCO₃) előőrlési kísérleteit végeztem el. A beállított paraméterek 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 bizonyult. Használatának előnye, hogy megakadályozza a porrészecskék 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.

6. TÉMÁHOZ KAPCSOLÓDÓ SAJÁT PUBLIKÁCIÓK JEGYZÉKE

Folyóirat cikkek:

- IF-es idegen nyelvű folyóiratcikk:

I. ZSOLDOS, GY. KAKUK et al. (2004): Geometric construction of carbon nanotube [1] junctions, Modelling and Simulation in Material Science and Engineering, 12 1251-1266. p. Hivatkozások: Graovac A., László I., Pisanski T.: Match 60 (3) 917-926. p., 2008 Qin Z., Feng X.Q., Zou J. et al.: J. Nanosci. and Nanotech. 8 (12) 6274-6282. p. 2008 Laszlo I.: Croatica Chem. Acta 81 (2) 267-272. p. 2008 Kyoko Nakada et al.: J. Math. Chem. 2008, DOI 10.1007/S10910-008-9419-Y Laszlo I.: Solid State Phys. 244 (11) 4265-4268 p. 2007 Tasci E, Erkoc S.: J. Nanosci. and Nanotech. 7 (4-5) 1653-1661 p. 2007 Coluci V.R. et. al.: Phys. Rev. B 75 (7) Art. No. 075417 Feb 2007 Tasci E: Ph.D. thesis, The Grad. School of Nat. and Appl. Sci. of Mid. East Tech. Univ., Ankara, 2007 Coluci V.R. et al.: Nanotech. 17 (3) 617-622. p. 2006 Laszlo I.: Solid State Phys. 243 (13) 3468-3471 p. 2006 Coluci V.R. et al.: Ma. Res. Society Symp. Proc. 963 1-6. p. 2006 I. ZSOLDOS, GY. KAKUK et al. (2005): Set of Carbon Nanotube Junctions, Diamond and [2] Related Materials, 14 (3-7) 763-765. p. Hivatkozások:

Graovac A., László I., Pisanski T.: Match 60 (3) 917-926. p., 2008
Laszlo I.: Croatica Chem. Acta 81 (2) 267-272. p. 2008
D. C. Wei, Y. Q. Liu: Adv. Mat. 20 (15) 2815-2841. p. 2008
Kyoko Nakada et al.: J. Math. Chem. 2008, DOI 10.1007/S10910-008-9419-Y
Laszlo I.: Solid State Phys. 244 (11) 4265-4268 p. 2007
Tasci E, Erkoc S.: J. Nanosci. and Nanotech. 7 (4-5) 1653-1661 p. 2007
Tasci E: Ph.D. thesis, The Grad. School of Nat. and Appl. Sci. of Mid. East Tech. Univ., Ankara, 2007
Laszlo I.: Solid State Phys. 243 (13) 3468-3471 p. 2006

- [3] T. PATAKI, **GY. KAKUK**, I. ZSOLDOS (2007): Dynamical Behaviour of Carbon Nanotubes, *Diamond and Related Materials*, 16. 288-291. p.
- [4] Á. CSANÁDY, L. IPACS, GY. KAKUK et al. (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.
- [5] I. ZSOLDOS, GY. KAKUK (2007): New formations of carbon nanotube junctions, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 15 1–7. p. Hivatkozások:
 D. C. Wei, Y. Q. Liu: *Adv. Mat.* 20 (15) 2815-2841. p. 2008
 Velmre E. et al.: *International Biennial Baltic Electronics Conf., Proc.*75-78. p. 2008
- [6] **GY. KAKUK**, A. CSANADY et al. (2008): The influence of nanomilling on the formation of Ba- hexaferrite, *Reviews on Advanced Materials Science*, 4 (18) 317-321. p.
- [7] **GY. KAKUK,** Á. CSANÁDY et al. (2008): The influence of high-energy ball milling parameters on the traditional W-type Ba-hexaferrite properties, *Material Science Forum*, 589 397-402. p.
- [8] SZ. HERCZEG, J. TAKÁCS, Á. CSANÁDY, GY. KAKUK et al. (2008): Solid-state transformation produced by laser tratment and mechanical alloying of Fe-Ni-Cu(P) powders, *Material Science Forum*, 589 391-396. p.

- [9] **GY. KAKUK** et al. (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
- Lektorált cikk magyar nyelven:
- [10] **KAKUK GY.,** CSANÁDY Á. (2006): Nanoszerkezetű anyagok előállítása mechanikai őrléssel, *Gép*, LVII. évf. 1. szám, 24-28. p.
- [11] **KAKUK GY.**, ZSOLDOS I., CSANÁDY Á., OLDAL I. (2009): Bolygó golyósmalom őrlési folyamatának vizsgálata I.: kinematikai és kinetikai modellezés, Gépgyártás, megjelenés alatt
- [12] KAKUK GY., ZSOLDOS I., CSANÁDY Á., OLDAL I. (2009): Bolygó golyósmalom őrlési folyamatának vizsgálata II.: behatási energia és őrlési teljesítmény optimálása, Gépgyártás, megjelenés alatt

Konferencia kiadványok:

- Nemzetközi konferencia proceeding:

- [13] GY. KAKUK, A. CSANADY, L. TRIF, I. SAJÓ, A. SZTANISZLAV, E. KÁLMÁN, A. VÉRTES (2007): The effect of mechanical milling on the formation of W-type Bahexaferrite, 18th International Conference on Electromagnetic Fields and Materials, Budapest, 17-18 May, 2007.
- Magyar nyelvű proceeding:
- [14] ZSOLDOS, I., **KAKUK, GY.** (2005): Szén nanocső elágazások rendszere, XXIX. Kutatási és Fejlesztési Tanácskozás, Gödöllő, 2005. január 18 -19.
- Nemzetközi konferencia abstract:
- [15] I. ZSOLDOS, GY. KAKUK (2005): New formations of carbon nanotube junctions, 5th Hungarian Materials Science Conference, 9th - 11st October 2005, Balatonfüred
- [16] GY. KAKUK, Á. CSANADY, L. TRIF, I. SAJÓ, K. PAPP, A. SZTANISZLAV, E. KÁLMÁN (2006): The influence of nanomilling on the formation of Ba- hexaferrite, International Symposium on Metastable and Nano Materials, 27th - 31st August 2006, Warsaw, Poland
- [17] GY. KAKUK, A. CSANADY, L. TRIF, I. SAJÓ, A. SZTANISZLAV, E. KÁLMÁN (2006): The effect of nanomilling on the formation of Ba-hexaferrite, Inorganic Materials, 23rd - 26th September 2006, Slovenia, Ljubljana
- [18] **GY. KAKUK** et al. (2006): 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, 16 October 2006, Miskolc
- [19] **GY. KAKUK** et al. (2007): The Effect of High-energy Mechanical Milling and Heat Treatment on the Formation of W-type Hexaferrite, HUNN Hungarian Network of Excellent Centres on Nanosciences, Tecnology Transfer Day, 11 October 2007, Budapest
- [20] GY. KAKUK et al. (2007): The Effect of High-energy Mechanical Milling and Heat Treatment on the Formation of W-type Hexaferrite, 6th Hungarian Materials Science Conference, 14th - 16st October 2007, Siófok
- [21] SZ. HERCZEG, J. TAKÁCS, Á. CSANÁDY, GY. KAKUK et al. (2007): Solid-state Reactions Produced by Laser Tratment and Mechanical Alloying of Fe-Ni-Cu(P) Powders, 6th Hungarian Materials Science Conference, 14th - 16st October 2007, Siófok

- Magyar nyelvű abstract:

- [22] KAKUK, GY., TRIF, L., SAJÓ, I., CSANÁDY, Á., SZTANISZLÁV, A., KÁLMÁN, E., VÉRTES, A. (2006): W-típusú Ba- hexaferrit előállítása nanoőrléssel és szol-gél eljárással, HUNN - Hungarian Network of Excellent Centres on Nanosciences, Technológiai Tudástranszfer Napja, 2006. 10. 16.
- [23] KAKUK GY., CSANÁDY Á. et al. (2007): Nagyenergiájú mechanikai őrlés és hőkezelés hatása W-típusú hexaferrit kialakulására, HUNN - Hungarian Network of Excellent Centres on Nanosciences, Technológiai Tudástranszfer Napja, 2007. 10. 11.

Kutatási jelentés:

- [24] KAKUK GY. (2005): Hexaferritek előállítása nanotechnológiai módszerekkel (nagyenergiájú mechanikai őrléssel), (1. részjelentés), (társszerző) (Szerk.: Sztaniszláv A.) NKTH nyilvántartási szám: NKFP-3A/0004/2004
- [25] KAKUK GY. (2006): Hexaferritek előállítása nagyenergiájú mechanikai őrléssel), (2. részjelentés), (társszerző) (Szerk.: Sztaniszláv A.) NKTH nyilvántartási szám: NKFP-3A/0004/2004
- [26] KAKUK GY. (2007): Hexaferritek előállítása nagyenergiájú mechanikai őrléssel, technológia dokumentálása), (zárójelentés), (társszerző) (Szerk.: Sztaniszláv A.) NKTH nyilvántartási szám: NKFP-3A/0004/2004