

Maja Kokunešoski*, Dušan Kićević, Đorđe Šaponjić,
Svetlana Ilić, Adela Egelja, Aleksandra Šaponjić

Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke „Vinča“,
Beograd, Srbija

Naučni rad

ISSN 0351-9465, E-ISSN 2466-2585

UDC: 678.744.33:539.5

doi: 10.5937/zasmat1902157K



Zastita Materijala 60 (2)
157 - 161 (2019)

Utica j metil metakrilatoma kao akrilnog veziva na mašinsku obradljivost ispresaka alumine

IZVOD

Ispitana je mogućnost primene metil metakrilata, MMA, kao akrilnog veziva u pripremi keramičkog praha alumine za presovanje sa namerom da se poboljša mašinska obradljivost ispresaka od alumine. Poređene su osobine ispresaka i osobine njima odgovarajućih sinterovanih uzoraka koji su pripremljeni sa i bez akrilnog veziva. Visoka gustina ispresaka sa MMA ($2,35 \text{ g/cm}^3$) u odnosu na ispreske samo od alumine ($2,11 \text{ g/cm}^3$) formiranih pod optimalnim pritiskom presovanja od 60 MPa, ukazuje na utica j akrilata na poboljšano pakovanje praha alumine i njihovu odličnu mašinsku obradljivost; kod sinterovanih uzoraka povećana je poroznost, a smanjene su gustina i procenat linearnog skupljanja. Pokazano je da se mašinskom obradom ispresaka alumine sa MMA, mogu napraviti složene forme poput keramičkog zavrtnja ili keramički delovi sklopova, sa velikim mogućnostima komercijalne primene.

Ključne reči: alumina, akrilna veziva, metil metakrilat, mašinska obradljivost ispresaka.

1. UVOD

Mašinska obrada kako ispresaka tako i sinte-rovanih proizvoda može da bude deo procesa u proizvodnji keramičkih proizvoda. Mašinska obrada ispresaka koristi se u proizvodnji kompleksnih oblika koji imaju velike mogućnosti primene u mnogim oblastima medicine i tehnologije [1-6], a kao način obrade može da se sprovede i u multidisciplinarnim laboratorijama.

Primena odgovarajućeg veziva u pripremi keramičkog praha poboljšava obradljivost ispreska. Mnoge osobine ispresaka zavise od osobina veziva [7-11].

Temperatura ostakljivanja, T_g , na kojoj se odvi-ja prelaz polimernog veziva iz staklastog u gum-oliko stanje, utiče na svojstva ispresaka [10, 12-15]. Kada se presovanje izvodi na temperaturi nižoj od T_g polimera, menja se mikrostruktura ispreska.

Već je ispitan i poređen utica j metil metakrilata, MMA i poli(metil metakrilata), PMMA, sa ciljem da se poveća gustina i poboljša mašinska obradljivost ispresaka alumine [11]. Akrilati su primenjeni u višekomponentnoj smeši za presovanje u kojoj je

između ostalog bio prisutan i polivinil alkohol, PVA. Vezivo PVA je jedno od najčešće primenjivanih polimera za pripremu keramičkog praha kako za presovanje tako i za mašinsku obradljivost ispresaka i sinterovanih proizvoda [5,6,16,17].

Zbog svoje hidrofobne prirode akrilati tokom isparavanja vode, utiču na grupisanje čestica praha alumine i uz optimizaciju uslova mašinske obrade ispresaka doprinose uspešnom formiranju složenih keramičkih oblika [4,6,17,18].

U ovom radu pokazano je da MMA može uspešno da se primeni kao vezivo u izradi složenih formi keramičkih proizvoda, sa unapred definisanim dimenzijama nakon sinterovanja poput keramičkog zavrtnja sa navrtkom. Ispitane su i analizirane osobine sinterovanih uzoraka sa MMA kao što su gustina, otvorena i ukupna poroznost i skupljanje nakon sinterovanja. Ove osobine sinterovanih uzoraka mogu da uticu na izbor MMA za pripremu keramičkog praha alumine u proizvodnji komer-cijalnih keramičkih proizvoda.

2. EXPERIMENTALNI DEO

Primenjen je standardni keramički prah alumine (CT 3000 SG, Alcoa, USA) specifične površine 6-8 m^2/g sa česticama srednjeg prečnika 0,6-0,8 μm . Kao akrilno vezivo korišćen je MMA (Galenika-Klirit, Beograd, Srbija). Kao organska veziva primenjeni su PVA (Alkaloid, MKD) $M_w = 94000$, T_g

*Autor za korespondenciju: Maja Kokunešoski

E-mail: maja.kokunesoski@gmail.com

Rad primljen: 20. 11. 2018.

Rad prihvaćen: 27. 01. 2019.

Rad je dostupan na sajtu: www.idk.org.rs/casopis

= 85 °C i Mobilcer C (Mobil Oil, New Zealand), parafinska suspenzija voskova u vodi. Glicerini (Zorka-Pharma, Šabac, Srbija) i magnezijum stearat (Galenika, Beograd, Srbija) su korišćeni kao podmazivači praha, a destilovana voda i etalon (Zorka-Pharma, Šabac, Srbija) kao rastvarači.

Polazna smeša za presovanje je sintetisana homogenizovanjem praha alumine sa PVA, Mobilcer C, glicerinom, magnezijum stearatom, destilovanom vodom i etanolom. Nakon stajanja preko noći i naknadnog homogenizovanja, smeša je granulirana do čestica praha veličine 250 µm. Smeša sa MMA je pripremljena tako što je u već pripremljenu smešu za presovanje dodat MMA u količini od 2 mas%. Nakon homogenizovanja prah je granulisan do veličine čestica 250 µm [11].

Na osnovu rezultata testa kompresibilnosti primenom pritiska presovanja u rasponu od 30 MPa do 150 MPa, određen je optimalan pritisak od 60 MPa za presovanje prahove sa i bez MMA. Po tri ispreska mase 2 g, prečnika 10 mm i visine oko 10 mm ispresovano je na svakom primenjenom pritisku presovanja. Geometrijska gustina ispresaka je izračunata kao količnik mase i zapremine ispresaka iz dimenzija ispresaka koje su određene pomoću mikrometarskog zavrtnja [11].

Ispresci sa MMA ispresovani na sobnoj temperaturi, kontinualno su termički tretirani na 40 °C, 95 °C i 115 °C. Na ovaj način je produžen uticaj akrilnog veziva i ispresovani materijal je dodatno ojačan radi poboljšanja mašinske obradljivosti ispresaka. U literaturi je opisano da tokom reakcije prepilimerizacije na 40 °C, 16 h i tokom reakcije polimerizacije na 95 °C, 4h nastaju lanci polimera MMA (PMMA) male molekulske mase koji ostvaruju bolji kontakt sa česticama praha [19], dok se aktivacija funkcionalnih grupa lanaca PMMA odvija na 115 °C, 4 h [20] što je nešto viša temperatura od T_g PMMA od 103 °C.

Predsinterovanje ispresaka je izvedeno na 1000 °C, 1h. Ova temperatura je postignuta zagrevanjem brzinom od 30 °/h. Sinterovanje je izvedeno na 1620 °C, 2h. Do postizanja ove temperature uzorak je zagrevan brzinom od 240 °/h. Relativno linearno skupljanje sinterovanih uzoraka određeno je poređenjem dimenzija ispresaka pre i nakon sinterovanja, merenjem njihovih dimenzija mikrometarskim zavrtnjem. Gustina, otvorena i ukupna poroznost sinterovanih uzoraka određene su njihovim potapanjem u vodi Arhimedesovim metodom.

Analiza površine sinterovanih uzoraka ispitana je pomoću optičkog mikroskopa (Carl Zeiss) pri uvećanju 200X.

Ispresci koji su ispresovani na 60 MPa i termički tretirani na 40 °C, 95 °C i 115 °C mašinski suobrađeni na strugu, glodalici i bušenjem.

Korišćen je strug Potisje PA 501M i glodalica Progres MUG 2. Složenija mašinska obrada ispresaka do konačne forme zavrtnja i navrtke je izvedena na cilindričnim isprescima prečnika oko 22 mm. Takođe je pokazano da je moguće mašinska obrada ispresaka malih dimenzija do oko 10 mm.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Geometrijske gustine su veće kod ispresaka od smeša keramičkog praha koje su pripremljene sa i bez MMA u odnosu na geometrijske gustine ispresaka presovanih samo od komercijalnog praha CT 3000 SG pripremljenog bez dodatka (tabela 1). Ostvarene geometrijske gustine kod svih ispresaka su u rasponu od 53,3% do 59,3% u odnosu na teorijsku gustinu alumine od 3,96 g/cm³ i slažu se literaturnim podacima (50-65 mas. %) [21]. Ispresak sa MMA ima najvišu vrednost geometrijske gustine.

Za razliku od ostalih, ispresak sa MMA ima glatku i veoma sjajnu površinu što ukazuje na postignutu dobru kompaktnost praha sa MMA. Ovaj ispresak je zadržao sjajan izgled površine i nakon kontinualnog termičkog tretmana na 40 °C, 16 h zatim na 95 °C, 4 h i na kraju na 115 °C, 4 h kao i nakon mašinske obrade.

Tabela 1. Za selektovane ispreske ispresovane na 60 MPa: geometrijska gustina, ρ_{gi} i ostvarena vrednost od teorijske gustine alumine (3,96 g/cm³), ρ_{oti}

Table 1. For selected green compacts compressed at 60 MPa: geometric density, ρ_{gi} and achieved theoretical density of alumina (3.96 g/cm³), ρ_{oti} .

Ispresak alumine:	ρ_{gi} , g/cm ³	ρ_{oti} , %
bez aditiva	2,11	53,3
sa aditivima	2,30*	58,1
sa aditivima i MMA	2,35*	59,3

*[11]

Sinterovana gustina i ostvareni % gustine od teorijske gustine alumine (3,96 g/cm³) su najniže kod uzorka sa MMA. Sinterovani uzorak sa MMA ima i veću otvorenu i ukupnu poroznost od svih ispitivanih uzoraka kao i najniži procenat linearnog skupljanja nakon sinterovanja. Sa povećanjem količine aditiva u smeši za presovanje, smanjila se vrednost sinterovanih gustina uzoraka, a povećala otvorena i ukupna poroznost kod ispitivanih uzoraka (tabela 2). Poznato je da u uslovima kada vezivo ima T_g višu od sobne temperature na kojoj se odvija presovanje ispresaka, kruti lanci polimernog veziva umanjuju uticaj primenjenog pritiska presovanja; nastali ispresak nije homogen i ima promenjenu mikrostrukturu.

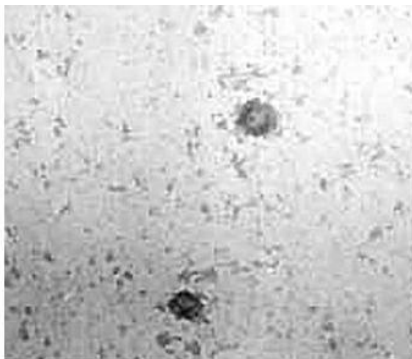
Tabela 2. Za sinterovane uzorke: gustina, ρ_s , ostvarena gustina od teorijske gustine alumine ($3,96 \text{ g/cm}^3$), ρ_{ts} , otvorena poroznost, O_p , ukupna poroznost, U_p i linearno skupljanje, I_s , nakon sinterovanja

Table 2. For the sintered samples: density, ρ_s , achieved theoretical density of alumina (3.96 g/cm^3), ρ_{ts} , open porosity, O_p , total porosity, U_p and linear shrinkage, I_s

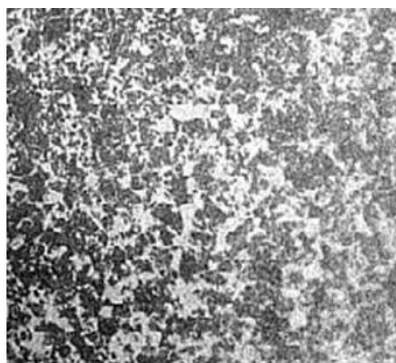
Sinterovani ispresak:	ρ_s , g/cm^3	ρ_{ts} , %	O_p , %	U_p , %	I_s , %
CT 3000 SG	3,91	98,7	0,00	2,01	18,5
bez MMA	3,85	97,2	0,03	2,78	18,0*
sa MMA	3,82	96,5	0,31	3,54	14,5*

*[11]

Optička mikroskopija je pokazala da MMA menja morfologiju površine sinterovane alumine (slika 1). Tečno vezivo MMA se dobro dispergovalo na površinu čestica alumine što je uticalo da se nakon termičkog tretmana u intervalu $40\text{-}115 \text{ }^\circ\text{C}$ izmeni morfologija površina materijala uz nastanak rupa na celoj površini sinterovanih uzoraka.



a)



b)

Slika 1. Morfologija površine sinterovanih uzoraka: a) bez MMA i b) sa MMA (200X)

Figure 1. Surface morphology of the sintered samples: a) without MMA and b) with MMA (200X)

Probe mašinske obradljivosti su urađene na isprescima sa i bez MMA. Ispresci sa MMA su se bolje mašinski obrađivali u poređenju sa isprescima bez MMA. Nakon obrade ispresaka sa MMA na

strugu, nastali otpad je bio u trakama i imao je izgled kao otpad koji nastaje nakon mašinske obrade mekog metala aluminijuma. Naknadna mašinska obrada sinterovanih komada na glodalici takođe je bila bolja na uzorcima sa MMA.

Odabrani primeri sinterovanih uzoraka koji su bili predhodno mašinski obrađeni ispresci sa MMA su predstavljeni na slikama 2-4. Prečnici ispresaka pre mašinske obrade su bili u rasponu od oko 10 mm do oko 85 mm.

Skupljanje uzoraka zavisi od dimenzija, mase i složenosti izgleda ispreska. U cilju dobijanja sinterovanih uzoraka sa unapred zadatim dimenzijama, dimenzije ispreska nakon završene mašinske obrade bile su uvećane za % linearnog skupljanja, koji je određen za svaki oblik, metodom probe i greške. Podaci o linearnom skupljanju iz tabele 2 su orjentacionog tipa za istraživača s obzirom da su izračunati za ispresak mase 2 g, prečnika 10 mm i visine 10 mm.

Na slici 2 predstavljeni su zavrtnj i navrtka. Oni su nastali mašinskom obradom ispresaka sa MMA na strugu. Zavrtnj ima narezan, a navrtka urezan metrični navoj M10 (SRPS M.BO.012-1972) [22]. Zavrtnj je urađen od punog ispreska mase 22 g, prečnika 21,6 mm i visine 26,7 mm. Navrtka je urađena od ispreska mase 10 g i visine 13,1 mm, sa rupom spoljašnjeg prečnika 21,6 mm i unutrašnjeg prečnika 6,48 mm.

Nakon kontinualnog termičkog tretmana u intervalu $40\text{-}115 \text{ }^\circ\text{C}$, ispresak je prvo uzdužno obrađen radi smanjenja prečnika tela zavrtnja, a zatim mu je narezan navoj. Pri izradi navrtke nakon termičkog tretmana, na ispresku sa rupom prvo je proširena rupa, a zatim je urezan navoj.

Kod izrade zavrtnja i navrtke, korak i dubina navoja su uvećane za iskustveno određen koeficijent linearnog skupljanja od 18%. Nakon sinterovanja, naknadnom obradom na glodalici, glava zavrtnja i telo navrtke su dobili konačni izgled (slika 2).



Slika 2. Sinterovani keramički zavrtnjevi i navrtke

Figure 2. Sintered ceramic screws with nuts

Na primeru keramičkih prstenova za zaptivne setove pumpi za transport fluida (slika 3), poka-

zано je da se mogu uspešno proizvesti veći predmeti uz naknadnu minimalnu mašinsku obradu nakon sinterovanja do postizanja unapred zadatih dimenzija. Za presovanje ispreska u obliku prstena korišćeno je 90 g praha za presovanje sa MMA i kalup sa rupom spoljeg prečnik 83,1 mm i unutrašnjeg prečnika 59,9 mm. Nakon produženog termičkog tretmana u intervalu 40-115 °C, ispresak je mašinski obrađen i sveden na dimenziju spoljnog prečnika od 77,6 mm i unutrašnjeg prečnika od 64 mm. Ove dimenzije su uvećane za usvojene % linearnog skupljanja, za ovaj oblik: spoljni prečnik je uvećan za 20 %, a unutrašnji za 18,5%. Nakon sinterovanja i minimalne naknadne mašinske obrade na brusilici postignute su dimenzije spoljnog i unutrašnjeg prečnika od 63 mm i 51 mm (slika 3).



Slika 3. Keramički prstenovi za zaptivne setove pumpi za transport fluida spoljnih prečnika 63 mm i unutrašnjih prečnika 51 mm

Figure 3. Sintered ceramic rings for sealing sets of pumps used for fluid transport with external diameters of 63 mm and internal diameters of 51 mm

Mašinskom obradom ispresaka napravljeni su predmeti malih dimenzija. Na slici 4 su delovi satnog mehanizma stonog sata. Na predstavljenim uzorcima izbušene su rupe različitih dimenzija. Ovi sinterovani delovi imaju spoljni prečnik do oko 10 mm i poreklom su od ispresaka koji su mašinski obrađeni na strugu.



Slika 4. Delovi satnog mehanizma stonog sata. Dimenzije delova posmatrano sa leva na desno: spoljni prečnici 8,1; 5,22 i 8 mm, visine 1; 7,13 i 6,65 mm i prečnici rupa u sredini 2,55; 2,55 i 5,24 mm

Figure 4. Sintered parts of table clock mechanism. Dimensions of parts from left to right: external diameter 8.1; 5.22; 8 mm, height 2.55; 2.55; 5.24 mm and diameter of holes in the middle 1; 7.13; 6.65 mm

U ovim isprescima je izbušena rupa u sredini nakon produženog termičkog tretmana u intervalu 40-115 °C.

4. ZAKLJUČAK

Sastojci koji su se koristili za pripremu smeša za presovanje, veziva i podmazivači praha, promeni su svojstva kako kod ispresaka tako i njima odgovarajućim sinterovanim uzorcima. Ispresak od smeše praha alumine sa MMA presovan na 60 MPa imao je glatku i sjajnu površinu što je pokazalo da se bolje ispresovao od ostalih ispitivanih prahova. Mašinska obrada je pokazala da je nakon produženog termičkog tretmana na 40 °C, 95 °C i 115 °C ispresak sa MMA dodatno ojačan.

Mašinskom obradom, pokazano je da mogu da se naprave od ispresaka alumine sa MMA funkcionalni proizvodi složenog oblika u širokom rasponu dimenzija nakon sinterovanja (10-65 mm). Od praha alumine sa MMA ističemo da je napravljen keramički zavrtanj i njemu odgovarajuća keramička navrtka. Ovaj sinterovani proizvod mogao bi da ima raznovrsne mogućnosti praktične primene u agresivnim sredinama.

Zahvalnica

Ovo istraživanje finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog Republike Srbije u okviru projekta OI 172045.

5. LITERATURA

- [1] A.Margarido, B.M.Purquerio, C.R.Foschini, C.A.Fortulan (2017) Influence of the green-machining parameters on the mechanical properties of alumina rods, The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 88(9-12), 3475-3484.
- [2] S.Mohanty, A.P.Rameshbabu, S.Dhara (2013) Net shape forming of green alumina via CNC machining using diamond embedded tool, Ceramics International, 39, 8985-8993.
- [3] M.Rahaman, A.Yao, B.Bal, J.Garino, M.Ries (2007) Ceramics for prosthetic hip and knee joint replacement, J Am Ceram Soc, 90(7), 1965-1988.
- [4] S.Mohanty, A.P.Rameshbabu, S.Mandal, S.Bo, S.Dhara (2013) Critical issues in near net shape forming via green machining of ceramics: a case study of alumina dental crown, Journal of Asian Ceramic Societies, 1(3), 274-281.
- [5] B.Su, S.Dhara, L.Wang (2008) Green ceramic machining: A top-down approach for the rapid fabrication of complex-shaped ceramics, Journal of the European Ceramic Society, 28, 2109-2115.
- [6] J.-Z. Li, T. Wu, Z.-Y. Yu, L. Zhang, G.-Q. Chen, D.-M. Guo (2012) Micro machining of pre-sintered ceramic green body, Journal of Materials Processing Technology, 212, 571-579.

- [7] A.R.Teter (1966) Binders for machinable ceramics, *Ceramic Age*, 82(8), 30-32.
- [8] N.R.Gurak, P.L.Josty, R.J.Thompson (1987) Properties and uses of synthetic emulsion polymers as binders in advanced ceramics processing, *American Ceramic Society Bulletin*, 66, (10), 1495-1497.
- [9] X.K.Wu, W.J. Mc Anany (1995) An acrylic binder for green machining, *American Ceramic Society Bulletin*, 74(5), 61-64.
- [10] D.B.R.Kumar, M.R. Reddy, V.Mulay, N.Krishnamurti (2000) Acrylic co-polymer emulsion binders for green machining of ceramics, *European Polymer Journal*, 36, 1503-1510.
- [11] M.Kokunešoski, D.Kičević, D.Marković (2003) Machining of alumina ceramics with acrylic binders, *Science of Sintering: Current Problems and New Trends*, 191-196.
- [12] R.A.DiMillia, J.S.Reed (1983) Dependence of compaction on the glass transition temperature of the binder phase, *American Ceramic Society Bulletin*, 62(4), 484-488.
- [13] C.W.Nies, G.L.Messing (1984) Effect of glass transition temperature of polyethylene glycol-plasticized polyvinyl alcohol on granule compaction, *Journal of the American Ceramic Society*, 67(4), 301-304.
- [14] R.Taktak, S.Baklouti, J.Bouaziz (2011) Effect of binders on microstructural and mechanical properties of sintered alumina, *Materials Characterization*, 62, 912-916.
- [15] X.K.Wu, D.W.Whitman, W.L.Kautell, W.Finch, D.I.Cumbers (1997) Acrylic binders for dry pressing ceramics, *American Ceramic Society Bulletin*, 76, 49-52.
- [16] F.Chabert, D.E.Dunstan, G.V.Franks (2008) Cross-linked polyvinyl alcohol as a binder for gelcasting and green machining, *Journal of the American Ceramic Society*, 91(10), 3038-3146.
- [17] A.Margarido, B.M.Purquerio, C.R.Foschini, C.A.Fortulan (2017) Influence of the green-machining parameters on the mechanical properties of alumina rods, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 88, 3475-3484.
- [18] K.Prabhakaran, C.Pavithran, M.Brahmakumar, S.Ananthakumar (2001) Gelcastin of alumina using urea-formaldehyde: III. Machinable green bodies by copolymerization with acrylic acid, *Ceramics International*, 27(2), 185-189.
- [19] G.Odian, (1970) Overall Kinetics of Chain Polymerisation, knjiga Principles of Polymerization Izdavač McGraw-Hill, New York, 1970.
- [20] K.E.Howard, C.D.E.Lakeman, A.D.Payne (1990) Surface chemistry of various Poly(vinyl butyral) polymers adsorbed onto alumina, *American Ceramic Society Bulletin*, 73, 2543-2546.
- [21] R.J.Pugh, L.Bergström (1994) Surface Chemistry in Dry Pressing, knjiga Surface Colloid Chemistry in Advanced Ceramics Processing, Izdavač Marcel Dekker, New York.
- [22] B.Kraut (1988) Strojarski priručnik, Izdavač Tehnička knjiga, Zagreb.

ABSTRACT

INFLUENCE OF METHYL METHACRYLATE AS AN ACRYLIC BINDER ON A GREEN MACHINING OF ALUMINA CERAMICS

Investigated the possibility of using methyl methacrylate (MMA) as an acrylic binder in the preparation of ceramic powder of alumina for pressing with the intention of improving machinability of alumina flakes. Compared the properties of the green bodies and the properties of their corresponding sintered samples that are prepared with and without acrylic binder. The achieved higher density of green bodies with MMA (2.35 g/cm^3) compared to green bodies without MMA (2.11 g/cm^3) were formed under the optimal pressure of 60 MPa, indicating the improved packing of alumina powder with addition of acrylate. In the case of sintered samples, the porosities were increased, and the density and percentage of linear shrinkage were reduced. It has been shown that machining of green bodies, prepared with MMA, can be produced in the form of complex ceramic products of alumina like a screw with a nut and with great possibilities of commercial application.

Keywords: alumina, acrylic binder, methyl methacrylate, green machining.

Scientific paper

Paper received: 20. 11. 2018.

Paper accepted: 27. 01. 2019.

Paper is available on the website: www.idk.org.rs/journal