

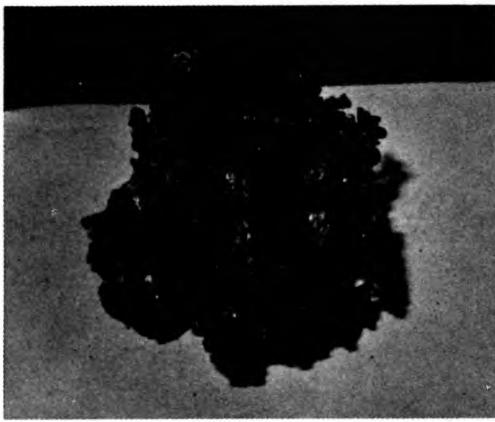
naboranih čeličnih ploča koje su po rubovima ojačane plosnatim željezom (sl. 23a). Ploče se na gradilištu spajaju zavarivanjem vertikalnih pojačanja, tako da u bridovima šesterokutnih (sl. 23b i c) i osmerokutnih čelija nastaje trokutast šupalj stup koji prenosi vertikalno opterećenje. Nosivost se toga stupa može povećati ako se šuplji prostor ispunji betonom i osigura sprezanje betona i čelika.

Celični se silosi štite od korozije naličem, a kad se prefabricirani elementi spajaju na gradilištu samo vijcima, mogu se zaštiti i galvanskom prevlakom.

LIT.: W. Fischer, Silos und Bunker in Stahlbeton. VEB, Berlin 1966. – B. Madarević, Rukovanje materijalom. Tehnička knjiga, Zagreb 1972. – M. i A. Reimbert, Silos. Bauverlag, Wiesbaden-Berlin 1975. – G. Timm, R. Windels, Silos. Beton-Kalender 1984. Ernst & Sohn, Berlin 1984. – R. Ciesielski, A. Mitzel, W. Stachurski, J. Suwalski, Behälter, Bunker, Silos, Schornsteine und Fernsehtürme. Ernst & Sohn, Berlin 1985.

V. Čandrlić

SINTERIRANJE, okrupnjavanje sitnozrnih ruda i koncentrata zagrijavanjem do temperature površinskog taljenja (temperature sinteriranja) na kojoj se zrna sljepljuju u čvrste, ali porozne aglomerate, tzv. *sinter* (od srednjovisokonjemačkog *sinter*, *sinder* žeravica, troska). Sinteriranje je često potrebno u preradbi sitnozrnih ruda i koncentrata, npr. kad se zbog toga svog svojstva ili ne mogu preraditi ili se prerađuju s velikim teškoćama nekim specifičnim procesom. Među ostalim, oni se teško transportiraju, uzrokuju velike gubitke prašenjem, njihovi slojevi pružaju prevelik otpor strujanju plinova, imaju loša nasipna svojstva i sl. Kako je, osim toga, temperatura površinskog taljenja obično $\sim 1000^{\circ}\text{C}$ ili viša, pri sinteriranju se iz sirovine često izdvajaju i štetne i nepoželjne tvari, npr. kristalna voda, ugljik-dioksid iz karbonata, sumpor i arsen, a dobiva se porozan sinter (sl. 1).



Sl. 1. Sinter

Sinteriranje se primjenjuje u ekstraktivnoj metalurgiji (v. *Metalurgija*, TE 8, str. 440) za pripremu komadnih uložaka od koncentrata rude za preradbu u reakcijskim pećima (v. *Reakcijske peći*, TE 11, str. 486). Tako se sinteriranjem oksidnih sitnozrnih željeznih ruda priprema uložak za visoke peći (v. *Gvožđe*, TE 6, str. 319). Tada je aglomeriranje glavna svrha sinteriranja. U proizvodnji metala od sulfidnih ruda, međutim, sinteriranjem se uz aglomeraciju provode i kemijske reakcije tzv. oksidacijskog prženja (v. *Cink*, TE 2, str. 649; *Olovo*, TE 9, str. 595), pa se to običava nazivati *aglomeracijskim prženjem*.

I u proizvodnji nekih građevnih materijala sinteriranjem se aglomerira uz istodobne kemijske reakcije. Tako se, npr., sinteriranjem, koje se naziva pečenjem, oblikuju crepovi i opeke (v. *Opeka*, TE 9, str. 604), te keramički proizvodi (v. *Keramika*, TE 7, str. 63). U proizvodnji nekih drugih

materijala sinterira se samo radi ostvarivanja kemijskih reakcija, npr. u proizvodnji cementa (v. *Cementi*, TE 2, str. 585) i gline (v. *Aluminij*, TE 1, str. 227). Međutim, u proizvodnji cementa i lakih građevnih materijala procesi sinteriranja odvijaju se u reakcijskim pećima, pa se tada govor o *pečenju*, a u proizvodnji gline o *kalcinaciji*, a ne o sinteriranju.

Posebno i vrlo važno područje sinteriranja čine mnogo brojni procesi za dobivanje proizvoda *aglomeracijskim oblikovanjem* od metalnog ili nemetalnog praha. Za takve postupke upotrebljavaju se nazivi *sinterska metalurgija* ili *metalurgija praha*.

Sinteriranje za aglomeracijsko oblikovanje mnogo je starije od sinteriranja u ekstraktivnoj metalurgiji. Tako se već u Egiptu ($\leftarrow 3000$. god.) izradivao željezni alat postupkom koji ima dosta zajedničkoga sa suvremenim aglomeracijskim oblikovanjem. Oko 1750. počeo se proizvoditi platinski prah radi proizvodnje predmeta od platine grijanjem i vrućim kovanjem. Prvi industrijski proizvodi metalurgije prahova bila su žarne niti za električne žarulje, i to najprije od ugljena, zatim od osmija, od 1900. od volframa (F. Hanemann), a nešto poslije od tantala i cirkonija. Tada se od praha najprije priredivala suspenzija koja se lijevala. Odlijevaka se zatim sušio i zagrijavao da se ispari vezivo i dobije konačan proizvod. Danas se volframske niti izrađuju postupcima sinterske metalurgije. Od proizvodnje volframskih žarnih niti razvila se proizvodnja sinteriranih matrica od kobalta i volfram-karbida za izvlačenje žica, a zatim za proizvodnju sinteriranih dijelova brzoreznih alata od tih i drugih materijala. Istodobno su se razvili postupci za proizvodnju sinteriranih poroznih materijala, feritnih jezgara za električnu industriju, magnetnih jezgara i različitih proizvoda od volframa, bakra i nikla. Početkom tridesetih godina počela se razvijati industrijska proizvodnja mnoštva proizvoda od željeznog praha. Velik razvoj sinterske metalurgije bio je uvek uključen razvojem automobilске industrije, a poslije drugoga svjetskog rata razvojem svemirske i nuklearne tehnike, pa se danas proizvodi mnoštvo izradaka od željeznog i bakrenog praha, od praha tvrdih metala (volframa, molibdena, niobijsa, kroma, titana) i metala koji služe u nuklearnoj tehnici (berilija, urana, cirkonija, torija, tantala).

F. Heberlein i T. Huntington prvi su 1897. u Engleskoj primijenili sinteriranje za aglomeracijsko prženje u oplemenjivanju sulfidnih ruda i koncentrata. W. Job je predložio (1902) da se u mješavinu za sinteriranje piritnih izgorjelina dodaje i ugljen, a E. J. Savelberg već 1905. predlaže da se sitnje željezne rude sinterira u mješavini sa sitnim ugljenom i koksom. A. S. Dwight i R. L. Lloyd uveli su 1907. traku za sinteriranje ruda bakra, a zatim i primjenu podtlaka za usisavanje zraka i drugih plinova koji mogu biti potrebni za reakcije pri sinteriranju kroz rudnu posteljicu. Prvo industrijsko postrojenje za sinteriranje tipa Dwight-Lloyd uvedeno je 1911. u SAD, a 1914. je J. E. Greenawalt patentirao pravokutnu posudu, *tavu*, za sinteriranje.

A. Markotić S. Miloševski Ž. Viličić

SINTERIRANJE U EKSTRAKTIVNOJ METALURGIJI

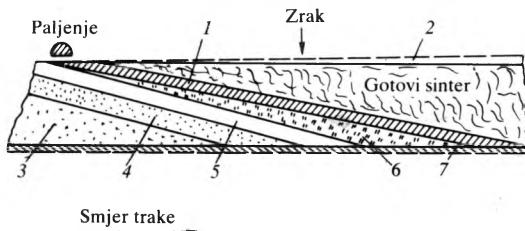
Sinteriranje se danas najviše primjenjuje u oplemenjivanju željeznih ruda, a dominiraju uređaji tipa Dwight-Lloyd, kojima se dobiva više od 95% svjetske proizvodnje sintera.

Proces sinteriranja. Mješavina za sinteriranje sastoji se od rude ili koncentrata, dodataka i povratnog sintera (*povratka*). Dodaci su topitelji (vapnenac, dolomit ili vapno) i gorivo (sitni koks ili ugljen). Udio goriva čini 4...10% mase mješavine. Povratak se dodaje radi bolje propusnosti šarže, ali u ograničenim količinama, da se previše ne smanji proizvodnost postrojenja.

Granulometrijski sastav mješavine osobito je važan za proizvodnost. Maksimalna veličina zrna ne treba biti veća od 6 mm, a za dodatke je optimalna 2...5 mm. Ako su zrna manja od 1 mm, za preradbu je potrebno njihovo okrupnjavanje. To se čini mikropeletiziranjem u bubnjevima. Pritom, što su veličinom rudna zrna veća, veća je i propusnost njihovih slojeva za plinove i vertikalna brzina sinteriranja. Na propusnost plina utječe i bazičnost sintera. Bazični sinter ima nekoliko puta veću propusnost od kiselog ili neutralnog sintera, jer je u kiselim sinteru veći udio silikata, a zbog toga se više materijala rastali i djelomično zapuni pore. Zato se upotrebljom bazičnoga umjesto kiselog sintera povećava proizvodnost uređaja za 10...12%.

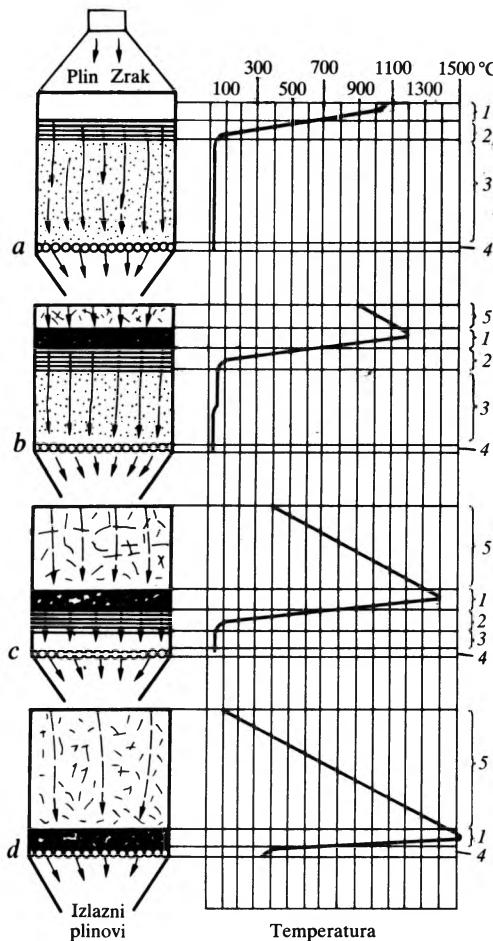
Pri kontinuiranom sinteriranju u postrojenjima s rešetkastom trakom (sl. 2) na nju se najprije nanosi tanki sloj povratka (*posteljica*) veličine zrna 10...20 mm, pa ovlažena i promiješana mješavina s udjelom vlage od 4...6%. Zadatak je posteljice da sprječi propadanje mješavine kroz traku i zaštiti posljednju rešetu od visokih temperatura. Sloj mješavine na posteljici može biti visok 180...500 mm, a najčešće je 250...400 mm. Ekshauztorom se ispod rešetke proizvodi

podtlak od $4\text{--}16 \text{ kPa}$. Time se u mješavinu usisava za izgaranje potreban zrak. Proces započinje paljenjem mješavine plinom ili električnom energijom i njezinim zagrijavanjem na temperaturu od $1200\text{--}1400^\circ\text{C}$. Tokom procesa podtlak pod trakom osigurava još i prolaz plinova od izgaranja kroz mješavinu i time njeno predgrijavanje između njihove topline. Vertikalna je brzina takvog sinteriranja $\sim 25 \text{ mm/min}$, pa je potrebno $10\text{--}15 \text{ min}$ da se zona izgaranja premjesti od površine do posteljice. Nakon padanja s kraja trake gotovi se sinter drobi i klasira. Povrat čine frakcije s česticama manjim od 5 mm . Frakcije s česticama većim od 5 mm otpremaju se na dalju preradbu ili na skladištenje.



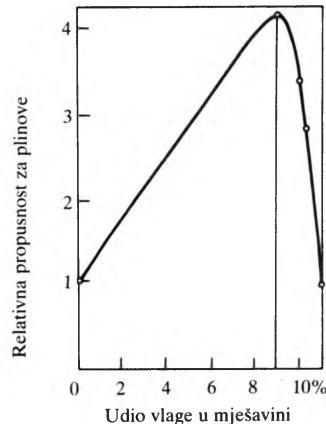
Sl. 2. Princip sinteriranja na trakama, presjek kroz sloj mješavine.
1 zona sinteriranja, 2 zona skrućivanja, 3 ulazna mješavina, 4 zona kondenzacije, 5 zona sušenja, 6 zona kalcinacije, 7 posteljica

Takvo vodenje sinteriranja uvjetuje specifičnu raspodjelu procesne temperature (sl. 3). Pritom brzina procesa uglavnom zavisi od količine zraka koja se privodi mješavini ili od udjela kisika u zraku ako se upotrebljava kisikom obogaćeni zrak. Povećanjem količine mješavini privedenog zraka intenzivira se ne samo izgaranje goriva nego i izmjena topline. Postoji



Sl. 3. Shematski presjek po visini sloja i temperaturni profil u različitim fazama. *a* paljenje mješavine, *b* stanje nakon $1\text{--}2 \text{ min}$, *c* stanje nakon $8\text{--}10 \text{ min}$, *d* završetak procesa; 1 zona sinteriranja, 2 zona zagrijavanja i sušenja, 3 zona (hladne) mješavine, 4 posteljica, 5 zona gotovog sintera

linearna zavisnost između količine zraka i vertikalne brzine sinteriranja, koja je proporcionalna propusnosti mješavine za plin. Proizvodnost (kapacitet) uređaja za sinteriranje može se poboljšati povećanjem propusnosti mješavine za plin uz isti podtlak. Propusnost mješavine za plin raste i s povećanjem njene vlažnosti, ali samo do odredene njene optimalne vrijednosti (sl. 4).



Sl. 4. Zavisnost relativne propusnosti za plinove od vlažnosti, ako je indeks propusnosti suhe mješavine 1

Podtlak pod slojem mješavine koji je potreban za proces proporcionalan je visini njenog sloja. Pri konstantnom podtlaku s povećanjem visine sloja smanjuje se količina usisanog zraka i vertikalna brzina sinteriranja. Međutim, time se povećava i temperatura privedenog zraka u procesnoj zoni, tj. povećava se dovođenje topline. Time se povećava temperaturna razina procesa i poboljšava kvalitetu sintera. Prema tome, povećanje debljine sloja dvojako utječe na proces: smanjuje se vertikalna brzina sinteriranja i dobiva se kvalitetniji sinter. Konačni učinak zavisi od međusobnog odnosa tih faktora. Noviji se postupci sinteriranja vode pod većim podtlakom (20 kPa i više).

Izgaranje goriva odvija se u uskoj zoni debljine manje od 20 mm (sl. 2). Temperatura je paljenja koksa $700\text{--}750^\circ\text{C}$, a antracita $750\text{--}800^\circ\text{C}$. Upotreboom koksa postiže se temperatura do 1400°C , a proces izgaranja prestaje kad udio kisika u mješavini za sinteriranje postane manji od $5\text{--}6\%$. Vertikalna brzina sinteriranja proporcionalna je koncentraciji kisika, pa se obogaćivanjem zraka kisikom može povećati proizvodnost uređaja za sinteriranje.

U posljednje vrijeme dovodi se plinom predgrijani zrak na površinu mješavine. Predgrijani zrak dovodi toplinu u gornje dijelove mješavine i povisuje temperaturu zone

Tablica 1
PRIMJER TOPLINSKE BALANCE PROCESA SINTERIRANJA ŽELJEZNIH RUDA

Dovedena toplina		Utrošena toplina	
	MJ %		MJ %
Izgaranje goriva	227,9 77,5	Isparivanje vlage	22,6 7,7
Izgaranje sulfida	0,5 0,2	Disocijacija hidrata i isparivanje hidratne vode	34,2 11,6
Energija potrebna za paljenje	33,5 11,4	Razgradnja karbonata	56,9 19,3
Toplina mješavine	10,1 3,4	Disocijacija oksida	15,9 5,4
Toplina usisanog zraka	2,4 0,8	Toplina izlaznih plinova	42,6 14,5
Toplina egzotermnih reakcija	20,0 6,7	Toplina gotovog sintera	93,9 31,9
<i>Ukupno</i>		<i>Ukupno</i>	
294,4 100,0		294,4 100,0	

izgaranja. Tako se smanjuje brzina hlađenja taline, a time i unutrašnje naprezanje u sinteru, što mu poboljšava kvalitetu. Optimalna je temperatura predgrijanog zraka 1100°C . U SSSR, Njemačkoj i Švedskoj zrak se predgrijava na temperaturu od $600\cdots800^{\circ}\text{C}$. Pritom se ugljen u mješavini suši i djelomično izgara, pa se štedi $50\cdots60\%$ goriva. U tabl. 1 prikazan je primjer toplinske bilance sinteriranja.

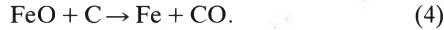
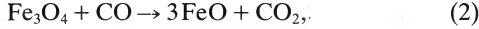
Fizikalno-kemijski procesi u mješavini. U mješavini se, u zavisnosti od temperature, odvijaju fizikalno-kemijski procesi, uzrokujući transformaciju komponenata prisutnih u mješavini. To su razgradnja hidrata i karbonata, oksidacijsko-reduksijski procesi i reakcije među čvrstim česticama.

Razgradnja hidrata. Većina mješavina za sinteriranje sadrži hidrate željezne okside i hidratnu vodu minerala jalovine. Pri zagrijavanju na temperature do 300°C minerali gube vodu. Hidroksilne skupine ($-\text{OH}$) napuštaju kristalnu rešetku na temperaturama do 1000°C . Dehidriratiranje se završava u zoni sušenja i predgrijavanja. Vrlo je nepovoljno ako se taj proces odvija u zoni izgaranja, što je redovito u mješavini s krupnjom rudom. Tada se snizuje temperatura u zoni izgaranja i povećava potrošak goriva.

Razgradnja karbonata započinje na temperaturi višoj od 400°C raspadanjem siderita (FeCO_3), a završava se na temperaturi 895°C raspadanjem kalcij-karbonata (CaCO_3). Reakcije su endotermne, a završavaju se za $3\cdots4$ minute. Dodatkom vapnenca krupnoće manje od 2 mm povećava se brzina razgradnje, pa to pospješuje sinteriranje.

Oksidacijsko-reduksijski procesi zavise od količine kisika u oksidima mješavine. U sinteriranju željeznih ruda procesi započinju termičkom disocijacijom pojedinih oksida, a temperatura ovisi o koncentraciji kisika u sloju.

Osim disocijacije, zbivaju se i procesi redukcije željeznih oksida djelovanjem ugljik-monoksida i ugljika na temperaturama nižim od temperature disocijacije. To su sljedeći reduksijski procesi:



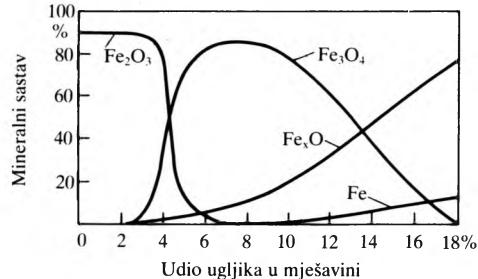
Endotermne su reakcije (1), (2) i (4).

S porastom potroška goriva povećava se broj mikrozona u kojima dominira reduksijska atmosfera, pa temperatura reduksijskih procesa ovisi o potrošku goriva. Zbog toga s porastom potroška goriva raste udio ugljik-monoksida pa se željezni oksidi intenzivnije reduciraju uz povećanje udjela oksida Fe_3O_4 u gotovom sinteru, a može se pojaviti i metalno željezo. Takav je sinter vrlo čvrst, ali je manje reaktivan. Ta dva svojstva moraju biti uravnotežena, jer ekstremne vrijednosti čvrstoće ili reaktivnosti bitno smanjuju kvalitetu sintera.

Ako je udio goriva u mješavini nedovoljan, u sloju prevladava oksidacijska atmosfera. Tada se pri sinteriranju npr. magnetitnih ruda na temperaturama nižim od 1380°C u sinteru pojavljuje hematit koji nastaje reakcijom



Oksidaciji su posebno podložni magnetitni koncentrati sitnije granulacije zbog veće dodirne površine sa zrakom. Kako je proces (5) egzoterman, dobiva se kvalitetan i čvrst sinter iako



Sl. 5. Mineralni sastav sintera prema udjelu ugljika u mješavini

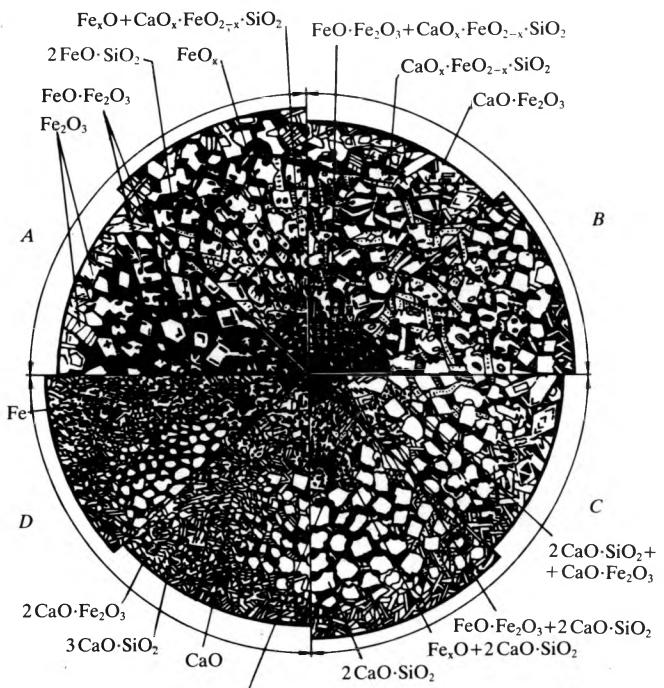
je udio goriva u sinteru nedovoljan. Na sl. 5 prikazan je mineralni sastav sintera prema udjelu ugljika u mješavini.

Reakcije među čvrstim česticama odvijaju se u zonama predgrijavanja i izgaranja. Te su reakcije veoma važne za kvalitetu proizvoda sinteriranja, jer neki od produkata takvih reakcija utječu na svojstva i kvalitetu gotovog sintera. To su fajalit ($2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$), koji nastaje kad je bazičnost mješavine niska i kalcij-ferit ($2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$), koji nastaje kad je bazičnost mješavine povišena. Ti su minerali eutektičkog sastava s temperaturom taljenja nižom od tališta njihovih komponenata.

Mineralni sastav sintera, pa i njegova struktura, znatno se razlikuju od mineralnoga sastava koji je imala mješavina prije taljenja. Taj sastav ovisi o bazičnosti nastale taline, jer pri nižoj bazičnosti prevladavaju fajalitne taline, a pri višoj bazičnosti kalcij-feritne taline. Tako se prema karakteristikama mineralnog sastava razlikuju tri skupine sintera.

U prvu skupinu ubrajuju se sinteri niske bazičnosti (omjer $\text{CaO}/\text{SiO}_2 < 0,5$). Tada u talini prevladava SiO_2 koji sa željezo-oksidima tvori fajalit, a gotovi sinter ne sadrži kalcij-ferita.

U drugoj su skupini sinteri s omjerom CaO/SiO_2 između 0,5 i 1,0. Gotovi sinter ima nešto više CaO koji na sebe veže SiO_2 , pa se pojavljuju uglavnom različiti kalcij-silikati, dok je mnogo manje fajalita.



Sl. 6. Mineralna struktura sintera hematitne rude prema bazičnosti. A $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,3\cdots0,8$, B $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,8\cdots1,3$, C $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,3\cdots2,0$, D $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2,0\cdots4,0$

Treću skupinu čine sinteri s omjerom CaO/SiO_2 većim od 1,0. Tada višak CaO veže sav SiO_2 , pa ga nema za nastanak fajalita. Kad je omjer CaO/SiO_2 veći od 1,5, u sinteru se pojavljuje veća količina trikalcij-silikata ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$). Na sl. 6 prikazana je ovisnost strukture sintera hematitne rude o bazičnosti (omjer CaO/SiO_2).

Štetne primjese u mješavini praktički se uklanjaju za vrijeme izgaranja. To su uglavnom (vezani) sumpor i arsen. Prvi je u sulfidima ili sulfatima, piritu (FeS_2) ili pirotinu (FeS_2), odnosno gipsu (CaSO_4) ili baritu (BaSO_4). Na temperaturama od $280\cdots565^{\circ}\text{C}$ pirit se oksidira, a na $565\cdots1380^{\circ}\text{C}$ termički se disocira. U prisutnosti željezo-oksida (katalizatora) nastali se SO_2 s kisikom iz zraka oksidira u SO_3 koji odlazi s izlaznim plinom. Pri optimalnim se uvjetima uklanja i do 97% sulfidnog sumpora. Disocijacija se sulfata odvija tek u zoni visokih temperatura, gdje se mješavina zadržava vrlo kratko,

pa je stupanj uklanjanja sulfatnog sumpora 60...80%. Pri oksidaciji sumpora oslobađa se toliko topline da se u sinteriranju željeznih ruda s udjelom od nekoliko postotaka sumpora ta okolnost uzima u obzir u toplinskoj bilanci.

Arsen, najčešće kao arsenopirit ($\text{Fe}[\text{AsS}]$), mnogo je rđed u ulaznoj mješavini, ali se i teže uklanja. Na temperaturama višim od 500°C oksidira se u vrlo stabilni As_2O_5 , koji se u uvjetima sinteriranja ne može ukloniti. Djelomično uklanjanje moguće je uz povećan potrošak goriva i dodatak 2...5% CaCl_2 u mješavinu. Tada nastaje plinoviti AsCl_3 , pa se tako uklanja do 60% arsena.

Kvaliteta i svojstva sintera. Uspješnost sinteriranja prosuduje se prema kemijskom i mineralnom sastavu, čvrstoći, reduktivnosti, poroznosti i mogućnosti mešanja sintera.

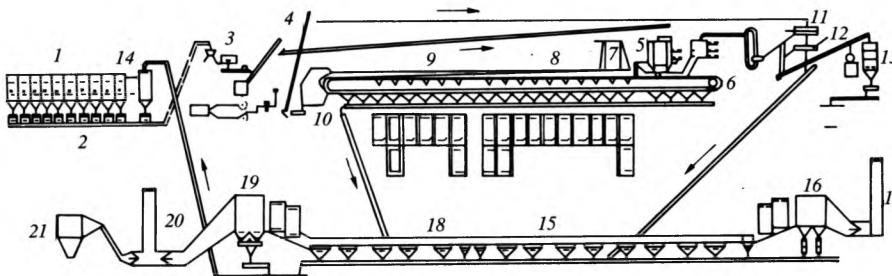
S obzirom na kemijski i mineralni sastav sintera od željeznih ruda, kontrolira se udio željeza, FeO , SiO_2 , CaO , MgO , Al_2O_3 i sumpora. Promjene udjela metalnog željeza moraju biti u granicama $\pm 0,50\%$, promjene udjela SiO_2 u granicama $\pm 0,25\%$, a promjene udjela FeO u granicama $\pm 1,50\%$.

Reduktivnost sintera određena je njegovom sposobnošću da u kontaktu s reduksijskim plinom oslobađa kisik. Reduktivnost ovisi o kemijskom i mineralnom sastavu, a osobito o poroznosti. Poroznost sintera iznosi 20...50%, a oko 95% reakcijske površine sintera čine pore promjera manjeg od 0,5 mm. Sinteri s većim udjelom staklastih tvari i fajalita slabije su reaktivni.

Čvrstoća sintera u prvom redu ovisi o potrošku goriva pri sinteriranju. Veći udio goriva u sloju omogućuje stvaranje većih količina taline, zbog viših temperatura, što povećava čvrstoću sintera. Na čvrstoću utječe i bazičnost sintera. Veća bazičnost omogućuje stvaranje kalcij-silikata, a sprečava formiranje fajalita, pa to povećava čvrstoću sintera. Dodatkom magnezij-oksida, dolomita ili vapnenca povećava se čvrstoća. Čvrstoća sintera određuje se u uvjetima koji vladaju u talioničkim pećima, u prvom redu u visokim pećima (opterećenje, temperatura, sastav reduksijskog plina). Mehanička čvrstoća određuje se ispitivanjem u bubenju koji rotira ili bacanjem s neke odredene visine.

Brzina mešanja određuje se prema trajanju taljenja sintera. Traži se da sinter brzo omekšava i da se vrlo brzo tali, uz uvjet da ima visoku temperaturu taljenja.

Hlađenje je završna faza sinteriranja. Za vrijeme hlađenja treba sniziti temperaturu gotovog sintera od nekoliko stotina stupnjeva na 100...150 °C, dakle na temperaturu koja omogućuje dalju obradbu (drobljenje, klasiranje, transport). Sinter se hlađi vodom ili zrakom, i to neposredno na traci uredaja za sinteriranje ili u posebnih hladionicima. Danas je češće hlađenje zrakom. Ako se hlađi na traci, ona mora biti dovoljno duga, tako da 60...70% duljine trake služi za sinteriranje, a ostatak za hlađenje. Brzina hlađenja ne smije biti veća od 30...70 °C/min, jer bi prevelika brzina hlađenja uzrokovala štetna unutrašnja naprezanja u sinteru.

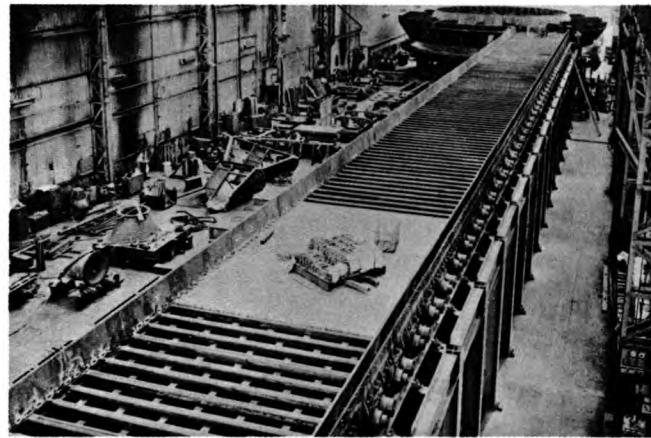


Uredaji za sinteriranje. Sinterirati se može diskontinuiranim i kontinuiranim postupkom. Diskontinuirani se postupak sve više napašta, pa se danas grade samo uredaji za kontinuirano sinteriranje.

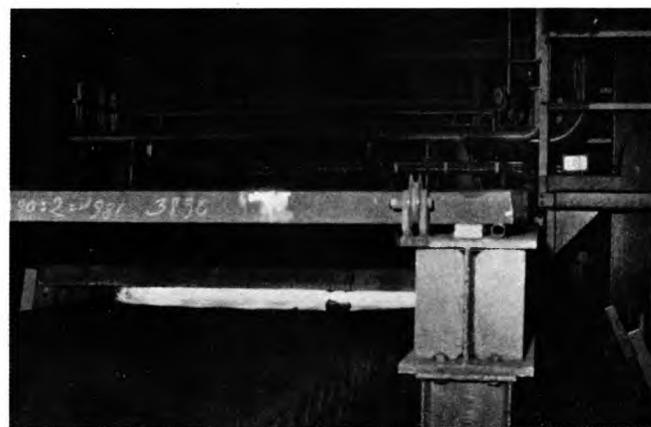
Uredaji za diskontinuirano sinteriranje imaju dvije ili više pravokutnih tava s rešetkastim dnom koje se mogu okretati oko okomite osovine. Proces je u principu jednak onome na trakama. Nakon što se završi sinteriranje, tave se prazne

zakretanjem, pa se nakon nasipanja mješavine proces ponavlja. Proizvodni kapacitet takvih uredaja ovisi o broju i površini tava, a najčešće iznosi 19...30 t sintera dnevno po četvornom metru površine tave.

Danas se najviše upotrebljava Dwight-Lloydov uredaj za kontinuirano sinteriranje (sl. 7). Sastoji se od niza medusobno povezanih metalnih segmenata s rešetkastim dnom. Segmenti su na kotačima koji se gibaju tračnicama gonjeni električnim motorom. Brzina je gibanja uskladjena s procesom sinteriranja, tako da se sinteriranje završava prije nego što mješavina stigne do mjesta na kojem sinter pada s trake. Brzina gibanja trake iznosi 1...4 m/min. Kroz traku odozgo naniže struji zrak djelovanjem podtlaka (8...16 kPa) održavanog ekshaustorom.



Sl. 7. Traka Dwight-Lloydova uredaja za sinteriranje u montaži



Sl. 8. Uredaj za plinsko paljenje mješavine

Sl. 9. Tehnološka shema sinteriranja u Željezari Skopje. 1 bunkeri za mješavinu, 2 transportna traka, 3 mješanje i vlaženje mješavine, 4 mikro-peletizator, 5 bunker za ulaganje na traku, 6 traka za sinteriranje, 7 uredaj za paljenje, 8 zona sinteriranja, 9 zona hlađenja, 10 drobilica, 11 i 12 primarno i sekundarno sito, 13 bunker za sinter, 14 bunker za povratak, 15 ciklonski kolektor za vruće plinove, 16 elektrostatski filter, 17 dimnjak, 18 ciklonski kolektor za hladne plinove, 19 mehanički filter, 20 dimnjak, 21 ciklon za otprešavanje zraka iz radnog prostora

Proizvodni kapacitet uredaja ovisi o površini trake (najčešće 50...600 m²). Projektiraju se uredaji s površinom trake i do 1000 m². Učinci suvremenih uredaja nekoliko su stotina do nekoliko desetaka tisuća tona sintera dnevno.

Na sl. 8 prikazan je uredaj za paljenje plinom sloja mješavine, a na sl. 9 shema postrojenja za kontinuirano sinteriranje.

SINTERIRANJE U PROIZVODNJI GRAĐEVNIH MATERIJALA

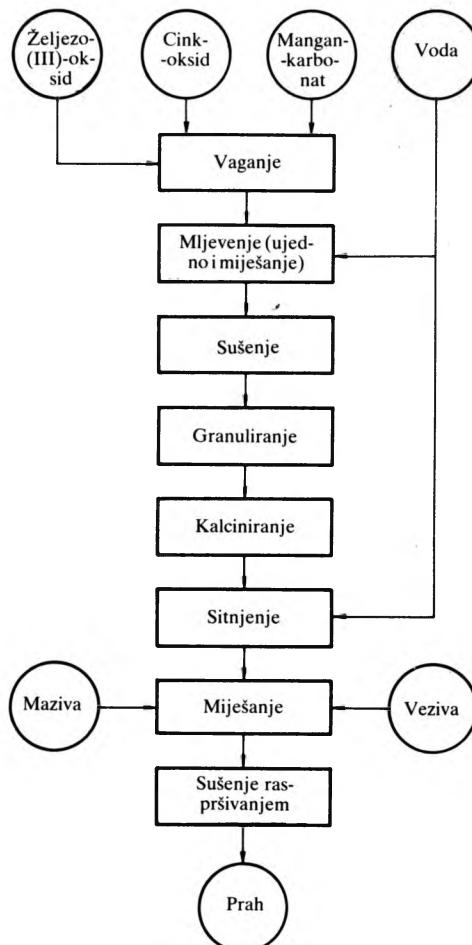
Za proizvodnju građevnih materijala bez upotrebe reakcijskih peći najvažnija je proizvodnja klinkera portland-cementa (v. *Cementi*, TE 2, str. 585) od gline i vapnenca uz dodatak željezo-oksida i pijeska sinteriranjem na rešetki. Sirovine se sitne i miješaju, pa se tako dobivena smjesa miješa sa zrnjem povratnog klinkera i čvrstom gorivom (sitnozrnatim koksom ili antracitom). Da bi se dobio kvalitetan klinker portland-cement, mora u ulošku za sinteriranje biti oko polovinu povratnog klinkera. Taj je postupak ekonomski opravdan kad su njegovi troškovi za gorivo niži od troškova za gorivo potrebnog za proizvodnju klinkera u rotacijskim pećima.

Sličnim se postupkom ponegdje proizvode i dodaci različitim vrstama cementa i cement za proizvodnju nekih vrsta betonskih blokova. Tada su sirovine neke vrste jalovine, industrijskog pepela i troske.

SINTERSKA METALURGIJA

Postupcima sinterske metalurgije (metalurgije praha) dobivaju se proizvodi koji se ne mogu proizvoditi drugim postupcima, odnosno koji se drugim postupcima ne mogu ekonomično proizvoditi. Procesi sinterske metalurgije obično imaju tri faze: pripremu (*dobivanje praha*), konsolidaciju (*oblikovanje prešanjem ili vibracijskim zgušnjavanjem*) i ojačavanje (*sinteriranje*). Poslije sinteriranja ponekad je potrebna doradba izradaka.

Dobivanje i svojstva praha. Već prema specifičnim zahtjevima prah se dobiva različitim postupcima. To su sitnjenje (pogotovo mljevenje), ponekad uz kalciniranje i kemijske reakcije (sl. 10), atomiziranje (raspršivanje taline u plinovima ili kapljevinama), kondenzacija metalnih para (pogotovo za



Sl. 10. Shema tipičnog postupka dobivanja praha u proizvodnji feritnih materijala

dobivanje sublimata), redukcija oksida ili halogenida u čvrstim ili plinovitim sredinama, razlaganje metalnih karbonila ili hidrida, te elektroliza ili redukcija otopina soli, obično kombinirana sa sitnjnjem.

Svojstva praha koja su bitna za aglomeracijsko oblikovanje sinteriranjem obuhvačaju: svojstva čestica praha, svojstva mase čestica i svojstva u vezi sa šupljinama u masi čestica.

Svojstva čestica praha ovise u prvom redu o postupku dobivanja praha. Najvažnija su svojstva praha: dimenzije, oblik i gustoća čestica, površina čestica, te veličina i orientacija kristala u česticama. Za određivanje dimenzija čestica obično je dovoljno razlikovati čestice koje se dobivaju kao prosjev i osjev na situ s očicama od 44 µm. Oblik je čestica teško utvrditi, pa sve metode za utvrđivanje oblika imaju svojih nedostataka. Oblik se najčešće opisuje odstupanjem od kugle jednaka obujma i omjerom duljine, širine i visine čestica. Gustoća je praha manja od gustoće kompaktnog materijala, pa to može biti mjeru njihove poroznosti. Budući da sve reakcije između dviju različitih vrsta praha počinju na površinama čestica, za oblikovanje je vrlo važna njihova površina. Dimenzije i orientacija kristala u česticama utječu na njihovu aktivnost (sklonost reagiranju s okolinom) i na intenzivnost prijelaza tvari kroz graničnu površinu. Ta aktivnost ovisi i o omjeru mase i površine čestica. Što su, naime, čestice praha manje, to je omjer između površine i mase veći, pa je i ta aktivnost veća. I defekti kristalne strukture površine čestica i njihova konfiguracija utječu na aktivnost praha, jer su čestice s više defekata i one s oštrim bridovima aktivnije.

Osim toga, aktivnost čestica i ukupna aktivnost praha ovise i o kemijskim svojstvima osnovne tvari. Tako se površinski slojevi oksida na česticama praha od nekih metala (npr. bakra, željeza, nikla, volframa, molibdena) mogu reducirati u reduktivskoj atmosferi na temperaturi sinteriranja, dok je takva redukcija oksida drugih metala (npr. aluminija, berilija) nemoguća. Na česticama tih drugih metala debljina oksidnih slojeva usporeno raste s trajanjem izloženosti utjecaju oksidansa (tabl. 2), a udio je oksida to veći što je čestica manja (tabl. 3). Oksidni slojevi znatno utječu na proizvodnju izradaka od tih materijala. Prah kojem se oksidni slojevi mogu reducirati pri sinteriranju ima veću aktivnost. Tada se mogu utvrditi i optimalni udjeli oksida u prahu uz koje se postižu potrebna svojstva proizvoda.

Tablica 2
DEBLJINA OKSIDNOG FILMA NA ALUMINIJU ČL-STOĆE 99,6%, NA ZRAKU PRI SOBNOJ TEMPERATURI

Izloženost djelovanju zraka dani	Debljina filma µm
0	0
1	0,0025
2	0,005
4	0,0065
8	0,008
16	0,0088

Tablica 3
OVISNOST UDJELA OKSIDA U ALUMINIJSKOM PRAHU O KRUPNOĆI ČESTICA

Promjer čestica µm	Volumni udio oksida %
0,1	30
1,0	3
10	0,3
100	0,03
1000	0,003

Svojstva praha važna za aglomeracijsko oblikovanje sinteriranjem jesu: prosječna dimenzija i raspodjela dimenzija čestica, specifična površina, gustoća i sposobnost tečenja. Prva su dva svojstva granulometrijska te se određuju granulometrijskim metodama. Zbog utjecaja površine čestica na njihovu aktivnost *specifična površina praha* (omjer ukupne površine čestica i njihove mase) važan je činilac koji utječe

na tok sinteriranja i na kvalitetu izradaka. Specifična površina praha približno je proporcionalna dimenzijama čestica, ali odstupanja od te proporcionalnosti mogu biti vrlo velika, što ovisi o obliku čestica. Tako je npr. specifična površina željeznog praha dobivenog redukcijom željezo(III)-oksida mnogo veća nego željeznog praha jednakih dimenzija čestica dobivenog razlaganjem željezo-karbonita.

Pod gustoćom praha obično se razumijeva njegova *prividna (nasipna) gustoća* (omjer mase nasutog praha i njegova obujma). Ona ovisi o gustoći čestica praha, o obliku i dimenzijama čestica te o raspodjeli dimenzija čestica ali i o trenju među česticama, prostornoj zbijenosti čestica i metodi određivanja te gustoće. Obično je prividna gustoća to manja što je specifična površina praha veća, jer je tada i veće trenje među česticama. To pravilo, međutim, ne vrijedi kad je trenje među česticama vrlo malo, npr. kad su čestice kuglaste. Općenito vrijedi da je prividna gustoća to manja što je oblik čestica nepravilniji. Često se određuje i *udarna gustoća*, i to laganim lupkanjem po mjernoj posudi u koju je usuta određena masa praha. Udarna je gustoća uvijek veća od prividne gustoće, jer se lupkanjem svladava trenje, pa se povećava zbijenost čestica.

Sposobnost tečenja karakterizirana je vremenom potrebnim da određena masa praha (obično 50 g) isteče kroz otvor standardiziranog oblika. To je svojstvo mjera trenja praha o stijenke otvora. Istovrsni prahovi jednakih dimenzija čestica teku brže što su im čestice po obliku bliže kuglicama. Metalni prah s oksidnim slojem teče dobro, ali mu se nakon redukcije oksida može smanjiti sposobnost tečenja. Ta je sposobnost vrlo važno svojstvo za konsolidaciju. Tako je, npr., strojno konsolidacijsko kalupljenje praha s malom sposobnošću tečenja moguće samo uz vibracije, dok se prah koji ima vrlo malu sposobnost tečenja može kalupiti samo ručno.

Svojstva praha s obzirom na šupljine karakterizirana su ukupnim obujmom šupljina V_u , ukupnim obujmom šupljina među česticama V_c i ukupnim obujmom pora u česticama V_p ($V_p = V_u - V_c$), zatim brojem šupljina n_c među česticama i prosječnim obujmom šupljine među česticama V_c/n_c . Ta su svojstva vrlo važna jer šupljine čine 60–70% ukupnog obujma praha.

Konsolidacija. U sinterskoj metalurgiji pod konsolidacijom se razumijeva oblikovanje praha u oblik izratka dovoljne čvrstoće koji može podnijeti sinteriranje. Najčešće je konsolidacija prešanjem, ali i uzastopnim tlačenjem i grijanjem, samim grijanjem ili istodobnim tlačenjem i grijanjem.

Mehanizam vezanja čestica i stvaranje koherentne mase konsolidacijom nisu dovoljno objašnjeni. To se pokušava rastumačiti površinskim cementiranjem (staljivanje slojeva susjednih čestica), površinskim međuatomnim djelovanjem (adhezija, hladno zavarivanje), i mehaničkim povezivanjem čestica. Pretpostavlja se da grijanje u toku konsolidacije smanjuje otpore konsolidaciji smanjenjem elastičnosti i tvrdoće materijala. Konsolidacija prešanjem može se uspješnije rastumačiti mehaničkim vezanjem čestica. Prešanjem praha s česticama nepravilnog oblika dobivaju se gušći i čvršći izraci nego kad se tlači prah s česticama pravilnog oblika. To može biti i zbog hladnog zavarivanja čestica.

Na rezultat konsolidacije prešanjem utječu: brzina povećanja tlaka i maksimalni tlak, oblik šupljine kalupa, temperatura, materijal i stanje površine kalupa, način prešanja i upotreba maziva. Maziva se najčešće dodaju prahu prije konsolidacije samo da bi se smanjilo trenje među česticama i trenje praha o površine s kojima prah dolazi u dodir kad to trenje stvara teškoće. Maziva se, osim toga, dodaju da bi se stvorile šupljine među česticama, pogotovo kad se proizvode porozni sinterirani materijali. Za mazivo upotrebljavaju se stearinska kiselina, stearati litija, kalcija i cinka, volfram(IV)-sulfid, grafit i parafin. Udio maziva u prahu unutar je 0,25–1%. Maziva još služe za zaštitu kalupa, matrica i žigova. Mazivo mora pri sinteriranju izgorjeti bez štetnih ostataka, mora se lako mijesati s prahom i ne smije ometati njegovo tečenje.

Jednosmjerno kompaktiranje najvažniji je postupak konsolidacije hladnim prešanjem. Prah se obično sipa u kalupe koji su s donje strane zatvoreni mirujućim žigom, a tlači se drugim žigom s gornje strane tlakom od $10^2 \dots 10^3$ MPa. Uz te tlakove postižu se omjeri zgušnjavanja od 1,5:1 do 3,5:1 (omjer nasipnog obujma i obujma otpreška), što ovisi o tlaku i stlačivosti praha (omjer gustoće otpreška i gustoće praha). Nakon prešanja izvlači se gornji žig, a izradak se istisne donjim žigom. Broj otprešaka u minuti može biti 5–200, ovisno o složenosti otpreška. Postoje i strojevi za dvoradno prešanje s oba žiga za proizvodnju jednostavnih otprešaka.

Izostatičko prešanje (v. *Keramika*, TE 7, str. 73) hladno je prešanje u fleksibilnim kalupima koji se izvana tlače kapljevinom. Prednost je izostatičkog prešanja što se dobivaju otprešci jednolike gustoće, dok mu je nedostatak što se ne može postići točnost dimenzija otprešaka koja se postiže jednosmjernim kompaktiranjem. Izostatičko prešanje upotrebljava se za proizvodnju malih serija velikih otprešaka (duljine do 2 m) koji se nakon sinteriranja doraduju, otprešaka složena oblika i otprešaka koji moraju imati jednoliku gustoću.

Drugi postupci konsolidacije. Uz hladno prešanje u kalupima primjenjuju se i drugi postupci konsolidacije: kontinuirano hladno i vruće valjanje (proizvodnja specijalnih traka i limova), kontinuirano kompaktiranje (proizvodnja izradaka neograničene duljine i većeg presjeka), kompaktiranje velikim energijama (u krutim kalupima pomoću visokotlačnih brzohodnih preša ili pomoću eksploziva), lijevanje u suspenziji kao u proizvodnji keramičkih proizvoda (v. *Keramika*, TE 7, str. 71), vibracijska konsolidacija (prešanje u kalupima uz vibracije) te vruće prešanje (u kalupima grijanim u pećima ili induksijski). Vruće se prešanje primjenjuje kad se prah ne može dovoljno kompaktirati ili kad se konsolidacija vodi istodobno sa sinteriranjem. Tome treba pribrojiti ekstrudiranje, štancanje i valjanje, koji se vode na višim temperaturama u kombinaciji s prethodnim izostatičkim prešanjem ili lijevanjem u suspenziji.

Ojačavanje sinteriranjem vodi se u različitim pećima (tabl. 4), ovisno o procesnim temperaturama. To mogu biti šaržni i kontinuirani postupci.

Izbor atmosfere u pećima za sinteriranje ovisi o tome da li je za vrijeme sinteriranja potrebno ostvariti ili sprječiti neku kemijsku reakciju. To, dakle, može biti reduksijska (vodik, amonijak, ugljik(II)-oksid, ugljikovodici) ili neutralna atmosfera (argon, helij, ugljik(IV)-oksid, dušik). Ponekad se sinterira u vakuumu.

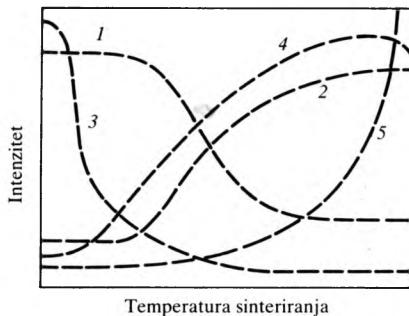
Tablica 4
PEĆI ZA SINTERIRANJE U SINTERSKOJ METALURGIJI
U OVISNOSTI O PROCESnim TEMPERATURAMA

Procesne temperature °C	Vrste peći
1100	plinske peći
1150 1300 1350 1800 2500	otporne peći s otpornicima od
2750	peći s kratkospojnim ugljičnim cijevima
3000	peći s konsolidatima kao otpornicima
3200	indukcijske peći

Transportom materijala u čvrstom stanju pri sinteriranju konsolidata bez pojave kapljevitne faze, dakle na temperaturi nižoj od talista njegovih sastojaka, mijenaju se i njegova svojstva (sl. 11). Mehanizam tog transporta vrlo je složen, ali se može promatrati kao da je osnovni proces difuzija šupljina, bez obzira da li su to pore na površini čestica ili šupljine među česticama, zatim smanjenje broja šupljina i sferifikacija šupljina nepravilnog oblika. Zbog toga se smanjuje poroznost

materijala, a povećava njegova gustoća. Na gustoću materijala utječu dimenzijske čestice konsolidata, tlak prešanja za konsolidaciju, te temperatura i tlak u toku sinteriranja.

Ako, međutim, konsolidat sadrži jedan ili više sastojaka niskog tališta, tada se temperatura sinteriranja odabere tako da se rastale samo niskotaljivi sastojci, pa je osnovni mehanizam sinteriranja transport materijala kroz granicu faza između čvrste tvari i taline. Zatim slijedi očvršćivanje taline postepenom pretvorbom u čvrstu otopinu zbog porasta koncentracije čvrste tvari u njoj. Tako se postiže velika gustoća proizvoda. Pritom je bitno da je udio sastojaka niskog tališta manji od udjela sastojaka visokog tališta.



Sl. 11. Ovisnost promjene svojstava materijala o temperaturi u toku sinteriranja. 1 poroznost, 2 gustoća, 3 električna otpornost, 4 čvrstoća, 5 veličina čestica

Dodatna obradba sinteriranih izradaka može obuhvaćati: plastičnu deformaciju te toplinsku i strojnu obradbu.

Plastičnom deformacijom obrađuju se proizvodi sinteriranja konvencionalnim postupcima (v. *Plastična obradba metala*, TE 10, str. 309).

Toplinskom obradbom poboljšavaju se svojstva sinteriranih izradaka kaljenjem, temperiranjem ili ponovnim sinteriranjem (v. *Toplinska obradba metala*). Izraci se ponovno sinteriraju da bi se uklonili učinci prethodnih operacija, pa se tim postupkom obično povećava kovkost i gustoća, a smanjuje čvrstoća materijala. Procesi se takva sinteriranja nazivaju *dvostepenim sinteriranjem*.

Strojnom obradbom najčešće se dotjeruje oblik izratka, kad je to potrebno, ili njegova površina (brušenjem, poliranjem, abrazijom i dr.).

Proizvodi sinterske metalurgije mogu se razvrstati u proizvode od teško taljivih metala, poroznih, friksijskih, elektrotehničkih i keramičko-metaličnih materijala (tzv. kermeta), cementiranih karbida, te od materijala potrebnih u uređajima za svemirske letove i u nuklearnoj tehnologiji.

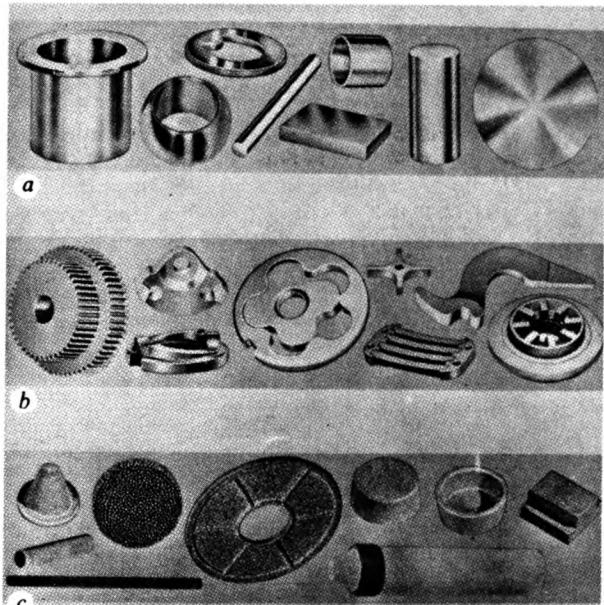
Proizvodi od teško taljivih metala obuhvaćaju metale visoka tališta (volfram, renij, tantal, molibden, niobij, osmij, bor, titan, torij, cirkonij, vanadij i njihove slitine), od kojih se metalurgijom praha proizvode kompaktne metale. Uobičajenim postupcima ekstraktivne metalurgije, naime, dobiva se od ruda teško taljivih metala samo njihov prah. Tipičan je takav primjer dobivanje praha od volframovih oksidnih ruda njihovom redukcijom vodikom. Od toga se praha najprije dobiva vrlo slabo veziv konsolidat koji se prije sinteriranja učvršćuje u mufolnoj peći. To i sinteriranje nakon toga provode se u atmosferi vodika, da se sprijeći ponovna oksidacija. Nakon toga se izraci mogu obradivati na zraku pri temperaturi od 900...1200 °C postupcima kojima se povećava čvrstoća, kovkost i gustoća materijala.

Volframove slitine najvažnije su slitine teško taljivih metala.

Proizvodi od poroznih materijala karakterizirani su brojem pora u određenom obujmu i stupnjem njihove povezanosti. Među tim proizvodima najvažniji su: *samopodmazivi dijelovi strojeva* i *filtrarska sredstva* (sl. 12). Među prvima posebno su važni samopodmazivi ležajevi. Filtrarska sredstva od sinteriranih materijala (v. *Filtracija*, TE 5, str. 415) tipični su proizvodi sinterske metalurgije koji se dobivaju prešanjem bez konsolidacije. Porozni proizvodi slični su sinteriranim filtrarskim

sredstvima, a upotrebljavaju se za plinske difuzore, za zaštitu od plamena i za prigušivanje zvuka.

Proizvodi od friksijskih materijala sastoje se od metala i često od nemetala. Najvažniji su proizvodi spojničke ploče, kočničke trake i obloge. Njihovu osnovnu strukturu čini metalna matrica (od bakra ili bakrenih bronci) u koju su ugrađene čestice drugog metala (olovo, željezo, metali visokog tališta) koji je netopljiv u materijalu matrice ili pak nemetala (silicij(IV)-oksid, korund, azbest, grafit).



Sl. 12. Tipični proizvodi od poroznih materijala dobivenih procesima sinterske metalurgije. a dijelovi samopodmazivih ležaja, b elementi strojeva, c filterska sredstva

Sinterirani elektrotehnički proizvodi obuhvaćaju feritne magnetske jezgre, žarne elemente, kontakte i dijelove elektrotehničkih elemenata (v. *Elektronika, sastavni dijelovi*, TE 4, str. 450; v. *Elektrotehnički materijali*, TE 5, str. 58 i 70; v. *Keramika*, TE 7, str. 74). Proizvode se i sinterirani materijali od slitina aluminija, nikla i kobalta (alnico), jer su čvršći od ljevenih materijala.

Kermeti su nastali kao rezultat nastojanja da se dobiju materijali koji imaju čvrstoću keramičkih materijala i toplinsku vodljivost metala na visokim temperaturama, te kovkost metala dovoljnu za obradbu na niskim temperaturama. Najvažniji među kermetima sastoje se od tvrde i meke faze. U jednoj skupini kermeta tvrda je faza titan-karbid, a meka neka slinita (krom-nikal, krom-kobalt, krom-nikal-kobalt, nikal-aluminij, nikal-molibden). U drugoj skupini tvrda su faza boridi cirkonija, tantala ili kroma, a meka razni metali. Među kermete se ubrajaju i neki sinterirani proizvodi dobiveni od pahuljice aluminija s velikim udjelom aluminij-(III)-oksidom, te neki dobiveni od nikla i torija.

Proizvodi od cementiranih karbida služe za izradbu brzoreznog alata (v. *Alati*, TE 1, str. 77). Budući da oni imaju tvrdu fazu od nemetala (volfram-karbid, ili u multikarbidoj fazi od karbida volframa i molibdена, tantal i niobia, odnosno od karbida volframa, titana i tantal) i meku fazu kao matricu, od kobalta, oni su zapravo kermeti, ali se obično posebno promatraju. Osim za izradbu brzoreznih alata, proizvodi od cementiranih karbida upotrebljavaju se i u proizvodnji jezgri i vrhova protuoklopnih projektila, dijelova otpornih na mehaničko trošenje, kalupa i alata za brušenje, sapnica za pjeskarenje, zubi pneumatika za snijeg, rudarskih svrdala, ventila za pumpe te različitim vodilicama.

Sinterirani strojni dijelovi (sl. 13) proizvode se od sinteriranih materijala kad je takva proizvodnja ekonomičnija nego proizvodnja konvencionalnim postupcima. Tako se sinterira-

njem mogu ekonomično proizvoditi lakši zupčanici u serijama većim od 50 000 komada. Velika je prednost takve proizvodnje da se potpuno iskorištava sirovina, a izradak ima vrlo točne dimenzije, pa nije potrebna naknadna obradba.

Sinterirani materijali za svemirske letove tipični su proizvodi koji se ne mogu proizvesti konvencionalnim postupcima ili se tim postupcima vrlo teško proizvode. To su u prvom redu izraci od poroznih materijala male gustoće, najčešće od volframa i srebra, od berilija, od čestica torija obloženih niklom, od slitina s oksidima kroma i magnezija, te samopodmazivi ležaji s molibden(IV)-sulfidom kao mazivom. Zbog vrlo velike toksičnosti berilija i torija operacije se s njima moraju voditi u zatvorenim spremnicima bez izravnog dodira sa zaposlenim osobljem. Zbog pirofornosti torija mora se s proizvodima koji ga sadrže raditi u atmosferi argona ili helija.



Sl. 13. Neki strojni elementi proizvedeni procesima sinterske metalurgije

Proizvodi za nuklearnu tehniku. Među tim su proizvodima najvažnije gorivne tablete od urana ili torija, te gorivne šipke (cijevi od slitina s berilijem i cirkonijem napunjene nuklearnim gorivom). Sinteriranje se primjenjuje obično zato što su ti materijali u blizini tališta nestabilni, a na temperaturama su sinteriranja stabilni. Sirovine od kojih se ti proizvodi dobivaju vrlo su toksične, a neke i piroforne, pa treba raditi u zatvorenim spremnicima, odnosno u atmosferi argona ili helija.

Ž. Viličić

LIT.: A. M. Парфенов, Основы агломерации железных руд. Металлургиздат, Москва 1961. – D. F. Ball, J. Dornell, J. Davison, A. Grieve, R. W. Id, Agglomeration of Iron Ores. Heineman Educational Books, Ltd., London 1973. – W. Schatt, Pulvermetallurgie der Sinter- und Verbundwerkstoffe. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1977. – Э. Ф. Вегман, Б. Н. Жеребин, А. Н. Лохвицьев, Ю. С. Юсфин, Металлургия чугуна. Металлургия, Москва 1978. – Š. Majerčák, Hutištvo surovného železa. II. Aglomeracia. Vysoká škola technická, Košice 1981. – Э. Ф. Вегман, Окискование руд и концентратов. Металлургия, Москва 1984. – E. F. Vegman, A Reference Book for Blast Furnace Operators. Mir Publishers, Moscow 1984. – Metals Handbook, Vol. 7. Powder Metallurgy. American Society for Metals, Metals Park, Ohio '1984.

A. Marković

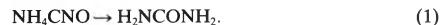
S. Miloševski

Ž. Viličić

SINTEZA, ORGANSKA, priprava kemijskih organskih spojeva definirane strukture od jednostavnih i dostupnih spojeva jednom kemijskom reakcijom ili s više njih. Katkada je za postizanje tog cilja potrebno provesti desetak pa i više pojedinačnih reakcija. Organska je sinteza bitan dio organske kemije, tj. kemije ugljikovih spojeva (v. *Ugljik*), i osnova je organskoj kemijskoj industriji, a najčešće je usmjerena pripravljanju organskih spojeva za specifične svrhe. Tako npr. kemičari koji se bave kemijom prirodnih spojeva sintetiziraju spojeve koji su već dobiveni iz prirodnih izvora, ponajprije zato da bi tako dokazali njihovu strukturu i objasnili kako oni nastaju u prirodi. Često se na osnovi teorijskih pretpostavki proriču posebna svojstva nekih spojeva koji do tada nisu nađeni u prirodi ni pripravljeni u laboratoriju, a sintezom se te teorijske pretpostavke pokušavaju potvrditi. Za proučavanje kompleksnih prirodnih spojeva, npr. proteina i njihova mogućeg enzimskog djelovanja, sintetiziraju se modelni spojevi na kojima se proučava djelovanje pravih spojeva. Danas su proizvodi organske sinteze postali integralni dio svjetske ekonomije, ali i svakodnevnog života. Učinak organske sinteze bit će sve veći s povećanjem znanja o materijalima i s unapredavanjem uvida u biološke mehanizme, omogućujući tako i pripravu novih tehničkih i građevnih materijala, poljoprivrednih kemikalija, važnih lijekova pa i materijala koji će moći nadomjestiti dijelove ljudskog tijela.

U ovom se članku opisuju samo principi planiranja sinteze i laboratorijske mogućnosti njene provedbe. Tehnička strana pojedinih reakcija, potrebna aparatura i postrojenje, reakcijski uvjeti i provedba u industrijskom mjerilu opisani su u člancima o pojedinim važnijim organskim reakcijama ili klasama organskih spojeva te u općenitim člancima o kemijskoj tehnologiji (v. *Procesna aparatura*, TE 11, str. 209; v. *Procesna tehnika*, TE 11, str. 229).

Moderna se kemija počela jače razvijati početkom XIX. st. Međutim, razvoj organske sinteze u tim godinama zaostaje zbog vjerovanja da organski spojevi mogu nastati samo u živim organizmima i da ih nije moguće pripraviti u laboratoriju. Ta tzv. vitalistička teorija zadržala se do polovice prošlog stoljeća, iako je već 1828. njemački kemičar F. Wöhler sintetizirao ureu iz anorganskog amonij-cijanata



Dakle, dobio je spoj za koji se do tada vjerovalo da može nastati samo u živom organizmu. To je bio dokaz da nema oštare granice između organskih i anorganskih spojeva, a to je potvrđeno i kasnijim sličnim sintezama drugih organskih spojeva, kao što su octena kiselina (H. Kolbe, 1845) i metan (M. P. E. Berthelot, 1856). Te godine označuju i kraj vitalističke teorije. Od tada započinje razvoj sinteze ne samo organskih spojeva koji nastaju u prirodi već i takvih koji se mogu dobiti samo u laboratoriju. Daljem razvoju sinteze pridonijela je predodžba o organskim radikalima kao organskim ekvivalentima atoma (J. Liebig i F. Wöhler). Radovi A. W. Hofmanna na aminima, A. W. Williamsona na eterima i C. A. Wurtza na ugljikovodicima doveli su do izolacije čitava niza sintetskih organskih spojeva. Friedel-Craftsova reakcija pomoću AlCl_3 uvedena je 1877. L. Claisen i W. H. Perkin tih godina razvili su reakciju kondenzacije, a 1901. V. Grignard metodu za dobivanje organomagnezijevih halogenida, dragocjenih spojeva za organsku sintezu. T. Curtius, E. Beckmann i G. Gabriel istražuju kemiju dušikovih spojeva i objavljaju seriju radova o sintezi tih spojeva. Od 1875. E. Fischer razvija kemiju ugljikohidrata, purina i proteinu (prve sinteze proteina). Od 1890. do 1910. sintetiziraju se analgetici i hipnotici (aspirin, veronal, novokain). Od 1925, kada se kao sirovina za sintezu organskih spojeva počinje upotrebljavati nafta, proizvode se velike količine otapala, polimernih materijala, gume i umjetnih tekstilnih vlakana. Farmaceutska industrijia naglo razvija. Napredak u znanstvenoj tehnologiji (instrumentalne metode analize) odražava se i u sintetskoj kemiji. U posljednjih četrdesetak godina sintetizirani su vrlo složeni prirodni spojevi iz reda steroida, zatim kinin, morfin, rezerpin, klorofil, vitamin B_{12} , porfirin, sintetski peptidi (oksitocin, 1954), proteini, inzulin (1965), ribonukleaza (1969) i mnogi drugi. Razvoj sinteze na polimernim nosaćima (npr. Merrifieldova sinteza peptida) omogućio je primjenu i potpuno automatiziranih postupaka sinteze.

Ža sinteze nekog organskog spoja većinom postoji više različitih putova. Tako se, npr., sinteza acetona, CH_3COCH_3 , može ostvariti ako se kao polazna sirovina upotrijebi etil-acetat, acetonitril, acetaldehid ili 2-metylpropen:

