

# Porozna keramika

---

**Kesner, Martina**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2020**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:235:885666>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-18**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# **DIPLOMSKI RAD**

**Martina Kesner**

Zagreb, 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# DIPLOMSKI RAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Lidija Čurković

Student:

Martina Kesner

Zagreb, 2020.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradila samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Ovaj rad izrađen je na Zavodu za materijale Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu uz financijsku potporu Hrvatske zaklade za znanost projektom IP-2016-06-6000 Napredna monolitna i kompozitna keramika za zaštitu od trošenja i korozije (WECOR).

Zahvaljujem se svojoj mentorici prof. dr. sc. Lidiji Ćurković na iskazanoj pomoći tijekom pisanja diplomskog rada. Zahvalna sam na usmjeravanju, strpljenju i divnoj suradnji.

Zahvaljujem se svojim prijateljicama i prijateljima na razumijevanju i ohrabrivanju tijekom cijelog studija, a posebice tijekom pisanja diplomskog rada.

Naposljetku, iznimnu zahvalnost iskazujem svojim roditeljima i bratu Marku na nesebičnoj podršci, svim riječima ohrabrenja i povjerenju kroz cijeli studij.

Martina Kesner



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
**FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE**



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite  
Povjerenstvo za diplomske radove studija strojarstva za smjerove:  
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment,  
inženjerstvo materijala te mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum:	Prilog:
Klasa: 602 - 04 / 20 - 6 / 3	
Ur. broj: 15 - 1703 - 20 -	

## DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **MARTINA KESNER** Mat. br.: **0035206061**

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Porozna keramika**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Porous ceramics**

Opis zadatka:

Porozni materijali su materijali koji imaju pore (šupljine, kanali i međuprostori). Karakteristike poroznih materijala ovise o veličini i rasporedu pora, kao i poroznosti (omjer ukupnog volumena pora u odnosu na volumen materijala) te sastavu materijala. Zbog svojih svojstava porozna keramika pronalazi uporabu u različitim područjima kao što su katalizatori, nosači katalizatora, implantni materijali, upravljanje energijom, suzbijanje vibracija, toplinska izolacija, apsorpcija zvuka, filtracija fluida, lake strukturne komponente.

U okviru ovog diplomskog rada potrebno je:

1. proučiti postupke proizvodnje porozne keramike
2. navesti podjelu i primjenu porozne keramike
3. opisati metode proizvodnje porozne keramike
4. usporediti svojstva porozne keramike dobivene različitim metodama.

U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:  
30. travnja 2020.

Rok predaje rada:  
2. srpnja 2020.

Predviđeni datum obrane:  
6. srpnja do 10. srpnja 2020.

Zadatak zadao:  
prof. dr. sc. Lidija Čurković

Predsjednica Povjerenstva:  
prof. dr. sc. Biserka Runje

## SADRŽAJ

SADRŽAJ .....	I
POPIS SLIKA .....	III
POPIS TABLICA.....	V
POPIS OZNAKA .....	VI
SAŽETAK.....	VII
SUMMARY .....	VIII
1. UVOD.....	1
2. DEFINICIJA I PODJELA POROZNE KERAMIKE.....	2
2.1. Klasifikacija pora .....	2
2.2. Čelijaste porozne strukture.....	4
2.3. Sačaste porozne strukture.....	5
3. POSTUPCI PROIZVODNJE POROZNE KERAMIKE.....	6
3.1. Metoda replike .....	6
3.1.1. Sintetički predložak .....	7
3.1.2. Prirodni predložak.....	8
3.2. Izravno pjenjenje.....	10
3.2.1. Stabilizacija pjene površinskim aktivnim tvarima.....	12
3.2.2. Stabilizacija pjene česticama .....	13
3.3. Tehnika žrtvene faze .....	15
3.4. Ekstrudiranje pasti.....	19
3.5. Aditivne tehnologije.....	20
3.5.1. Stereolitografija.....	22
3.5.2. 3D ispis .....	24
3.5.3. Selektivno lasersko sinteriranje .....	26
3.5.4. Selektivno lasersko taljenje.....	28
3.5.5. Taložno očvršćivanje .....	31
4. SVOJSTVA POROZNE KERAMIKE.....	34
4.1. Mehanička svojstva.....	34
4.1.1. Čvrstoća .....	34
4.1.2. Lomna žilavost.....	36
4.1.3. Modul elastičnosti.....	37
4.2. Toplinska svojstva.....	38
4.2.1. Toplinska vodljivost.....	38
5. PRIMJENA POROZNE KERAMIKE .....	40
5.1. Medicina.....	40
5.1.1. Implantati .....	41
5.2. Industrija .....	44
5.2.1. Toplinski izolatori .....	44
5.2.2. Filteri.....	46

---

5.2.2.1. Filteri za vodu .....	47
5.2.2.2. Filteri za vroće plinove .....	47
5.2.2.3. Filteri za taljene metale .....	48
5.2.3. Katalizatori.....	49
5.2.4. Apsorberi zvuka .....	51
6. ZAKLJUČAK.....	54
7. LITERATURA .....	55

## POPIS SLIKA

Slika 1.	Otvorena pora [5] .....	3
Slika 2.	Zatvorena pora [4] .....	3
Slika 3.	Aluminij oksidna ćelijasta struktura sa različitim masenim udjelima čvrste faze: a) 76 % b) 72 %, 68 %, d) 60 % [6] .....	5
Slika 4.	Saćasta struktura [8] .....	5
Slika 5.	Princip rada metode replike [13] .....	7
Slika 6.	a) poliuretanska pjena, b) keramička pjena ( $Al_2O_3$ ), c) šuplji keramički nosač (SiC) [9].....	7
Slika 7.	a) SiC keramika iz početnog drvenog predloška, b) makroporozni hidroksiapatit iz početne koraljne strukture [14].....	9
Slika 8.	Princip rada izravnog pjenjenja [10] .....	11
Slika 9.	Mehanizmi destabilizacije [12] .....	12
Slika 10.	a) zatvorena poroznost stabilizirana s tenzidima, b) otvorena poroznost stabilizirana sa tenzidima [14].....	13
Slika 11.	a) zatvorena poroznost stabilizirana česticama, b) otvorena poroznost stabilizirana česticama [14].....	15
Slika 12.	a) pjena SiC korištenjem polimernih mikrozrna, b) pjena SiC korištenjem polimernih mikrozrna uz keramički prekursor, c) pjena SiC korištenjem metode sušenje zamrzavanjem, d) pjena SiC korištenjem metode sušenje zamrzavanjem (okomito na smjer zamrzavanja) [15] .....	18
Slika 13.	a) postupak ekstrudiranja paste, b) saćasta struktura, c) porozne cjevčice [16]....	19
Slika 14.	Princip rada stereolitografije [21].....	23
Slika 15.	Primjeri proizvoda dobiveni stereolitografijom: a) biokeramički potporni sustav, b) fotonski kristali, c) šuplja lopatica turbine, d) rotor, e-f) kalupi za lijevanje [19] .....	24
Slika 16.	Princip rada 3D ispisa [23] .....	25
Slika 17.	Potporni sustavi proizvedeni 3D ispisom: a) hidroksiapatit, b) kalcijev fosfat [19] .....	26
Slika 18.	Princip rada selektivnog laserskog sinteriranja [21] .....	27
Slika 19.	Proizvodi dobiveni selektivnim laserskim sinteriranjem[21].....	28
Slika 20.	Princip rada selektivnog laserskog taljenja [22].....	29
Slika 21.	a) 3D CAD model, b) proizvedeni dio selektivnim laserskim taljenjem, C) SEM snimka poprečnog presjeka (visoka poroznost) [19].....	30
Slika 22.	Princip rada taložnog očvršćivanja [24] .....	31
Slika 23.	Primjeri proizvoda dobiveni taložnim očvršćivanjem [25].....	33
Slika 24.	Porozna keramika sa 85 % poroznosti sa različitim porama po inču [26] .....	35
Slika 25.	Tlačna čvrstoća (poroznost 85 %) u ovisnosti o broju nosača i veličini pora [26] 36	
Slika 26.	Energija loma u ovisnosti o veličini zrna oksidne keramike na 22 °C [26] .....	37
Slika 27.	Modul elastičnosti za porozne i krhke materijale [26] .....	38
Slika 28.	Toplinska vodljivost porozne keramike [29].....	39
Slika 29.	Proteza kuka od aluminijeva oksida [33] .....	42
Slika 30.	Zubni implantat od cirkonij oksidne keramike [36].....	43
Slika 31.	Primjena hidroksiapatita u liječenju tumora kostiju; a) nakon operacije, b) 3 mjeseca nakon operacije, c) 6 mjeseci nakon operacije, d) 12 mjeseci nakon operacije, e) 27 mjeseci nakon operacije [37] .....	43
Slika 32.	Kranijalni segment od trikalcij fosfata i beta trikalcij fosfata [38] .....	44



---

Slika 33.	Shematski prikaz; a) porozna mikrostruktura, b) idealna porozna mikrostruktura sa povezanim i zatvorenim kanalima [13].....	46
Slika 34.	a) površinska filtracija, b) filtracija kroz kolač, c) dubinska filtracija [13].....	47
Slika 35.	Keramički filter dizelskih motora [39].....	48
Slika 36.	Keramički filter za filtraciju taljenih metala [40].....	49
Slika 37.	Struktura katalizatora [43].....	50
Slika 38.	Vrste poroznih apsorbena [46].....	52
Slika 39.	a) Makroskopska struktura kompozitne keramike, b) SEM slika površine ćelija, c) utjecaj frekvencije i udjela SiC na koeficijent apsorpcije zvuka [47].....	53

## **POPIS TABLICA**

Tablica 1. Pregled žrtvenih faza [14] .....	16
Tablica 2. Podjela aditivnih tehnologija za proizvodnju keramike prema obliku sirovine [19] .....	22

**POPIS OZNAKA**

<b>Oznaka</b>	<b>Jedinica</b>	<b>Opis</b>
$d$	mm	promjer pore
$t$	°C	temperatura
$\eta$	Pa·s	viskoznost
$K_{IC}$	J/mm <sup>2</sup>	lomna žilavost
$\sigma$	N/mm <sup>2</sup>	čvrstoća
$E$	GPa	modul elastičnosti
$\lambda$	W/mK	toplinska vodljivost

## **SAŽETAK**

Porozni materijali su materijali koji imaju pore (šupljine, kanali i međuprostori). Karakteristike poroznih materijala ovise o veličini i rasporedu pora, kao i poroznosti koja je definira kao omjer ukupnog volumena pora u odnosu na volumen materijala te o sastavu materijala. Zbog svojih svojstava, porozna keramika pronalazi uporabu u različitim područjima kao što su katalizatori, nosači katalizatora, implantantni materijali, suzbijanje vibracija, toplinska izolacija, apsorpcija zvuka, filtracija fluida te lake strukturne komponente. U radu su prikazani postupci proizvodnje porozne keramike te njihova najvažnija svojstva i područja primjene.

Ključne riječi: porozna keramika, poroznost, primjena porozne keramike, svojstva porozne keramike

## **SUMMARY**

Porous ceramics are materials that have pores i.e. voids, channels and interspace. Characteristics of porous materials depend on pore size, pore size distribution, porosity, which is define like ratio of the total porosity and material volume, and material composition. Because of its properties, porous ceramic is used in many fields for different applications like catalysts, catalysts carriers, implants, absorption of sound and vibrations, filters and lightweight structures components. In this paper, technology, properties and applications of porous ceramics are shown.

Key words: porous ceramics, porosity, properties of porous ceramics, application of porous ceramics

## 1. UVOD

Tehnička keramika je materijal koji se koristi u mnogim industrijskim primjenama zahvaljujućim odličnim svojstvima. Kombinacijom dobrih mehaničkih, kemijskih, električnih i toplinskih svojstava prikladna je za upotrebu u uvjetima visoke temperature i visokih radnih opterećenja [1]. Najveći nedostaci tehničke keramike su niska žilavost i nemogućnost kvalitetne raspodjele čvrstoće zbog čega je smanjen spektar konstrukcijske primjene [1]. Istraživanjem i razvojem tehnologija proizvodnje, pokušavaju se usavršiti procesi izrade keramike sa što manje mehaničkih pogrešaka.

Porozna keramika je zadnjih godina postala sve češći predmet istraživanja. Iako porozna keramika ima svoju određenu ulogu u industrijskim primjenama i koristi se u sve većoj mjeri, još se uvijek pokušava pronaći dobro rješenje za vječiti izazov u oblikovanju ovakvog materijala. Ostvarenje poroznosti i kontrola pora predstavlja ključan korak u postizanju zahtijevanih svojstava za određenu primjenu [2]. Važno je pravilno pristupiti svakom koraku proizvodnje i odrediti parametre i uvjete oblikovanja, precizno i adekvatno, što daje puno prostora u istraživanju novih načina i tehnologija proizvodnje.

Cilj ovoga rada je dati pregled postupaka proizvodnje sa njihovim karakteristikama, uvjetima i ograničenjima. S obzirom na širok spektar tehnologija, odabrani su i objašnjeni najčešći proizvodni postupci. Također, u radu je prikazan pregled uloge porozne keramike u određenim industrijskim i medicinskim primjenama te općenita svojstva porozne keramike.

Porozna keramika ima važno mjesto u tehničkim materijalima stoga je nužno razumijevanje načina dobivanja takve keramike, njezinih svojstava pa i mogućnosti primjene. U ovom radu koji obuhvaća temeljne karakteristike porozne keramike, pružena je šira slika i potencijal ove vrste materijale.

## 2. DEFINICIJA I PODJELA POROZNE KERAMIKE

Porozna keramika je definirana kao keramika sa visokim udjelom poroznosti u rasponu od 20 do 95 % [2]. Sastoji se od najmanje dvije faze pri čemu je jedna faza ispunjena plinom (porozna faza), a druga je čvrsta keramička faza. Mikrostruktura porozne keramike zahtjeva vrlo dobru kontrolu procesa kako bi se uspješno postigla željena svojstva. S obzirom na sve češće istraživanje i razvijanje tehnologija proizvodnje porozne keramike, postoji niz parametara koji na određeni način utječu na samu poroznost materijala.

### 2.1. Klasifikacija pora

Cilj klasificiranja je organizacija pora u skupine raspodjeljujući ih prema nekoj karakteristici kao što je struktura, veličina, oblik, pristupačnost itd. Zbog toga, porozna keramika se može podijeliti prema raznim karakternim atributima kao što je kemijski sastav početnog keramičkog materijala, postotak poroznosti, otpornost povezana sa radnom temperaturom i s obzirom na radno okruženje [2].

Teško se može odrediti općenita klasifikacija koja uključuje sve parametre koji određuju poroznu strukturu, ali načelno se pore dijele na [3]:

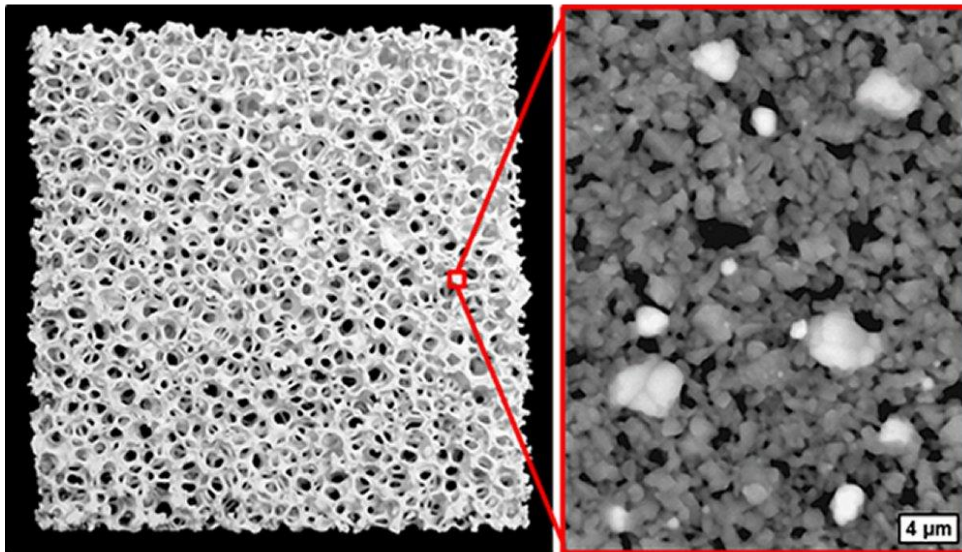
- intračestične pore,
- interčestične pore.

Ova podjela temelji se na strukturi odnosno stanju i rasporedu pora izazvane silama između čestica pri određenim uvjetima sustava i okruženja. Intračestične pore specifične su po nastanku pora iz unutarnje kristalne strukture. Ako pore nastaju zbog nemogućnosti savršenog rasporeda u kristalnoj rešetci, onda se radi o intrinzičnim intračestičnim porama. Ako se namjernim dodavanjem elemenata u početni materijal uzrokuje promjena u strukturi i stvaranje pora, tada je riječ o ekstrinzičnim intračestičnim porama. Interčestične pore nastaju međusobnim povezivanjem čestice u agregate ili aglomerate. Agregati tvore fleksibilne pore dok aglomerati zbog jačih veza tvore krute pore. Najčešće, sva sinterirana porozna tijela imaju krute pore upravo zbog jakih kemijskih veza između čestica [3].

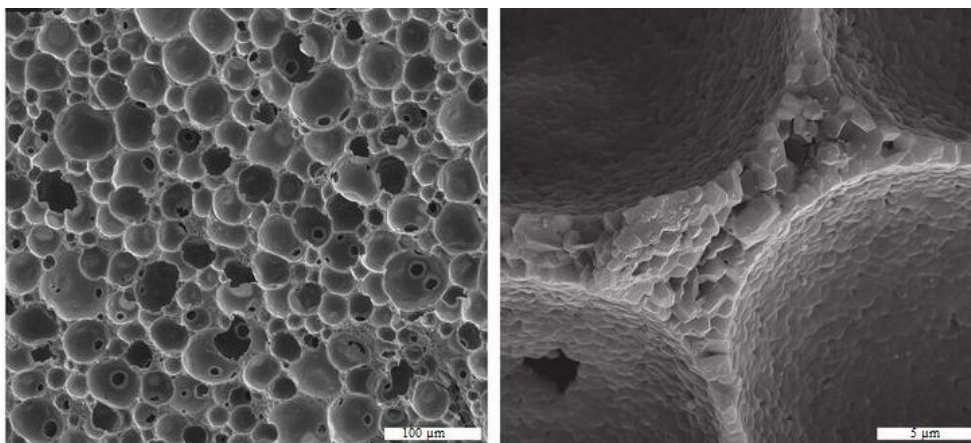
Česta je podjela pora prema dostupnosti okolini na [2]:

- otvorene pore,
- zatvorene pore.

Otvorena pora dostupna je molekulama i ionima iz vanjskog okruženja te se nalaze u neposrednoj blizini površine. Na slici 1 prikazana je struktura otvorenih pora aluminijevog nitrida [4]. Zatvorene pore nemaju povezanost sa vanjskim okruženjem, a često mogu nastati urušavanjem otvorenih pora. Na slici 2 prikazana je struktura zatvorenih pora aluminijevog oksida. Slijepa pora je kombinacija otvorene i zatvorene pore odnosno to je pora koja je dostupna površini i povezana s vanjskim okruženjem, ali ne u potpunosti [3].



Slika 1. Otvorena pora [5]



Slika 2. Zatvorena pora [4]



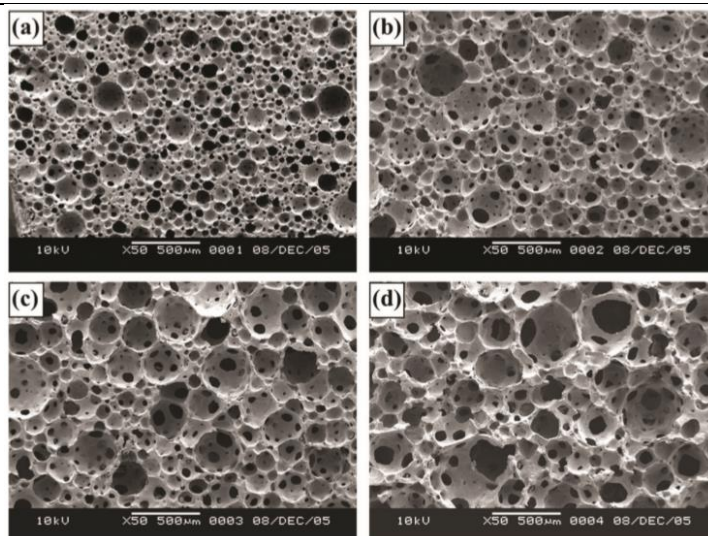
Najpoznatija podjela pora je prema veličini odnosno promjeru pora,  $d$ . Na taj se način pore dijele na [2]:

- mikropore (promjer otvora pora manji od 2 nm),
- mezopore (promjer otvora pora od 2-50 nm),
- makropore (promjer otvora pora veći od 50 nm).

Veličina pora uvjetuje cjelokupnu strukturu i svojstva poroznog materijala. Ovisno o veličini pora, razlikuju se svojstva, primjena i način proizvodnje određenog materijala. Ono što je ključno, uz veličinu pora, jest i njihova raspodijeljenost. Ta dva parametra čine osnovu poroznosti i određuju se različitim metodama prilikom oblikovanja i proizvodnje porozne keramike. Uz njih vrlo su bitni oblik, površina pora i način povezanosti. Svaki keramički materijal ima određenu strukturu i kemijsko ponašanje, stoga je važno za svaki materijal posebno utvrditi važne karakteristike kako bi se postigla bolja kontrola nad proizvodnjom porozne strukture.

## 2.2. Čelijaste porozne strukture

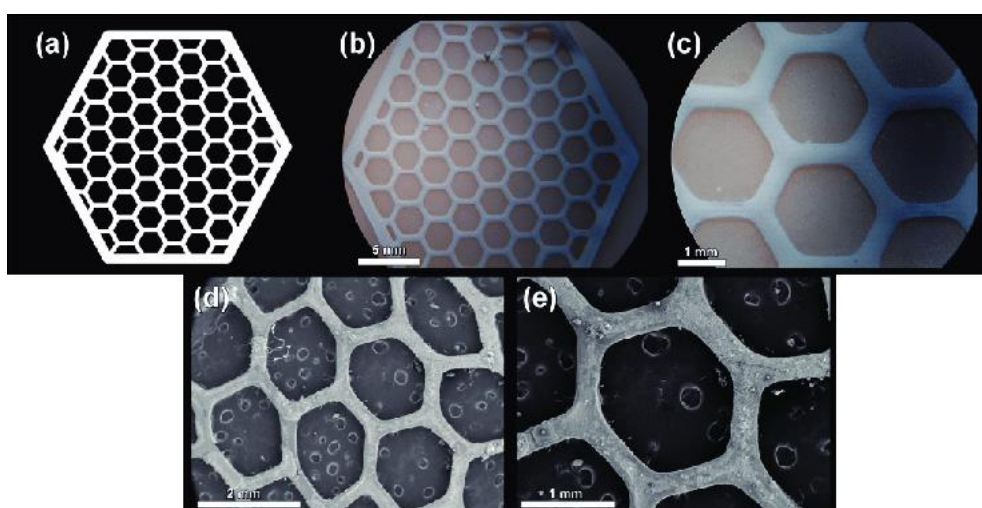
Čelijaste porozne strukture (pjene) najčešće imaju gustoću između 10 i 40 % teorijske gustoće i veličinu pora manju od 1 mm [2]. Naziv čelijaste strukture potječe iz oblika ponovljenih jedinica strukture odnosno ćelija. Ako je ćelija izolirana od susjedne ćelija, onda se govori o zatvorenoj čelijastoj strukturi. Ukoliko su ćelije međusobne povezane sa čvrstom fazom na krajevima pora, onda se govori o otvorenoj čelijastoj strukturi. Česta je i kombinacija ovih dviju struktura što se pokazalo, ponekad, vrlo optimalnim rješenjem. Na slici 3 je primjer keramičke pjene različite poroznosti [6].



**Slika 3. Aluminij oksidna ćelijasta struktura sa različitim masenim udjelima čvrste faze: a) 76 % b) 72 %, 68 %, d) 60 % [6]**

### 2.3. Saćaste porozne strukture

Saćaste strukture inspirirane su primjerom pčelinjih saća iz prirode. Saćasta struktura se sastoji od jednoliko raspoređenih dvostrukih slojeva heksagonskih ćelija (slika 4). Najčešće su zatvorenog tipa, a promjeri pora mogu varirati od mikrometarskih do milimetarskih dimenzija. Ćelija saća se dvostruko ponavljaju u dvije dimenzije kako bi se stvorila porozna struktura. Postoji više vrsta saćastih struktura, a najčešće su trokutastog, kvadratnog, heksagonskog i okruglog oblika. Razvoj proizvodnje i primjene saćastih struktura sve više raste, pa se primjena ovakvih struktura može pronaći u mnogim industrijskim i medicinskim područjima [7].



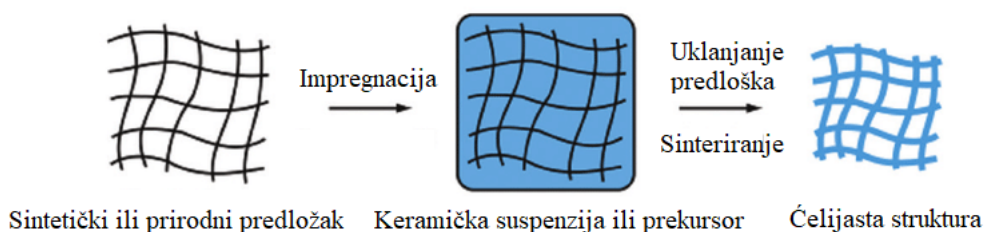
**Slika 4. Saćasta struktura [8]**

### 3. POSTUPCI PROIZVODNJE POROZNE KERAMIKE

#### 3.1. Metoda replike

Metoda replike proizvodi keramiku ćelijaste strukture koja se sastoji od povezanih otvorenih pora koje su okružene mrežom keramičkih ligamenata odnosno nosača [9]. Princip rada zasniva se na impregnaciji poroznog organskog materijala sa keramičkom suspenzijom ili keramičkim prekursorom, što je tvar čija je osnova keramika [10], slika 5. Općenito se metoda replike može podijeliti u dvije grupe prema različitom tipu predloška odnosno na umjetni ili sintetički predložak i prirodni predložak. Najčešće korišteni sintetički predložak je poliuretanska (PU) porozna polimerna spužva, ali također se može upotrijebiti poli-vinil klorid (PVC) i polistiren (PS). Prirodni izvori porozne strukture kao što je drvo, koralji i morske spužve također se mogu koristiti kao predlošci za metodu replike [11].

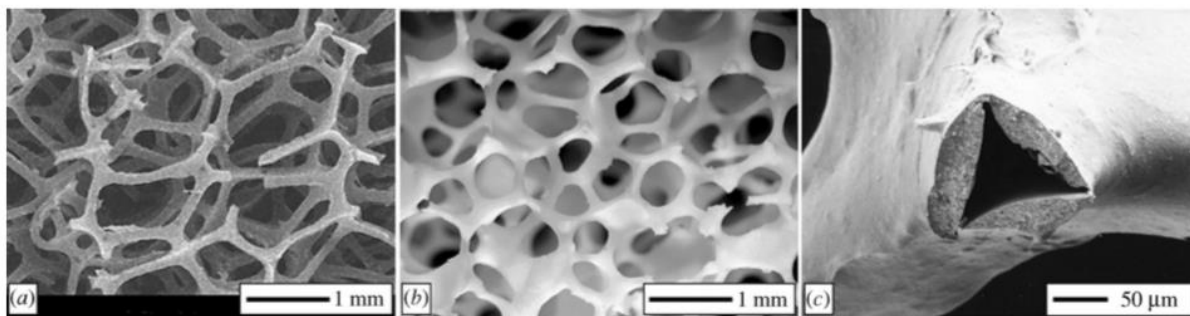
Predlošci se natope u keramičku suspenziju ili prekursor nakon čega slijedi impregnacija. Višak keramičke suspenzije se ukloni mehanizmom centrifugalne kompresije ili kompresijom valjaka [11]. Sljedeći korak odnosi se na sušenje i pažljivo zagrijavanje u cilju uklanjanja polimerne spužve. Na samom kraju je zgušnjavanje preostalih slojeva keramičke suspenzije kroz postupak sinteriranja na prikladnoj temperaturi. Na ovaj način dobije se makroporozni proizvod vrlo sličan početnom poroznom materijalu. Struktura dobivena ovom metodom sadrži pore u obliku trokuta što nepovoljno djeluje na mehanička svojstva u pogledu veće osjetljivosti na opterećenja što ograničava njihovu upotrebu. Kako bi se povećala mehanička čvrstoća ovakve porozne strukture, ponekad se proces impregnacije provodi kroz dvije faze. U prvoj fazi se ostvaruje jednoliko prevlačenje polimerne spužve debljim slojem suspenzije. Zatim se obradak, koji se u ovoj fazi naziva zeleni sirovac, zagrijava u cilju proizvodnje trokutastih pora sa dovoljnom čvrstoćom za daljnje rukovanje s obzirom da polimerna spužva u ovoj fazi izgara. Nakon toga slijedi drugo prevlačenje strukture, ali ovog puta sa tanjim slojem suspenzije. Ovako se mehanička čvrstoća značajno povećava. Istraživanja pokazuju da se savojna čvrstoća može povećati ukoliko je veći udio čvrste faze u keramičkim suspenzijama što opet djeluje negativno na viskoznost, ali optimalnim kombinacijama i dodatnim istraživanjem moguće je dobiti bolja mehanička svojstva ovako proizvedene strukture [12].



Slika 5. Princip rada metode replike [13]

### 3.1.1. Sintetički predložak

Polimerni predložak prevučeni keramičkom suspenzijom se suši i prolazi kroz proces pirolize uz pažljivo zagrijavanje između 300 °C i 800 °C. Brzina zagrijavanja je uglavnom manja od 1 °C/min kako bi se polimer ravnomjerno razgradio uz izbjegavanje nastanka opterećenja na prevučene slojeve. Veziva i plastifikatori se dodaju u inicijalnu suspenziju kako bi osigurali dovoljnu čvrstoću keramičkog sloja te kako bi se izbjeglo pucanje tijekom pirolize. Veziva koja se najčešće koriste su aluminijev ortofosfat, kalijevi i natrijevi silikati i polimerizirani monomeri. Nakon što se ukloni polimerni predložak, keramika se sinterira na temperaturi između 1100 °C do 1700 °C, ovisno o materijalu. Vrlo je važna viskoznost suspenzije i njezino ponašanje tijekom opterećenja. Poželjna ponašanja vezana za viskoznost se mogu postići tiksotropnim aditivima i aditivima za zgušnjavanje uz uobičajene disperzante. Ti aditivi mogu biti glina, koloidni silicijev dioksid, polietilenski oksid i dr. Polimernim predlošcima mogu se postići ćelijaste keramičke strukture različitih veličina pora, ukupnih poroznosti i kemijskog sastava [14]. Na slici 6, prikazan je primjer keramičke pjene nastale metodom replike preko sintetičkog predloška.



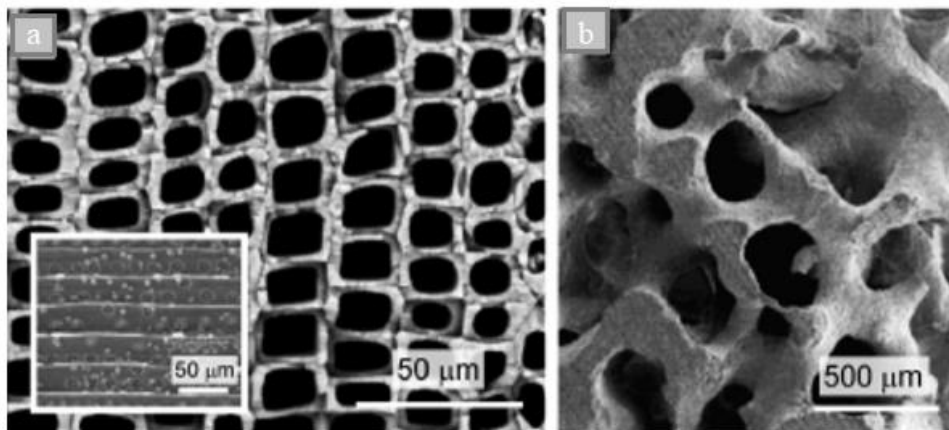
Slika 6. a) poliuretanska pjena, b) keramička pjena ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), c) šuplji keramički nosač ( $\text{SiC}$ ) [9]

### 3.1.2. *Prirodni predložak*

Ćelijaste strukture dostupne u prirodi su posebno zanimljive u ulozi predložka za metodu replike zbog specifične morfologije pore i mikrostrukture, što je ponekad vrlo teško za proizvesti umjetnim putem (slika 7) [14].

Koralji se već dugo upotrebljavaju kao prirodni predlošci za proizvodnju makroporoznih keramičkih materijala posebice za proizvodnju potpornih sustava za inženjerstvo tkiva i u medicini za nadomjeske kostiju. U ovoj tehnici, koralj se impregnira sa voskom u vakuumu kako bi zadržao ćelijastu strukturu. Nakon što vosak otvrdne, kalcijev karbonat iz koraljnog kostura se izlučuje pomoću jake kiseline. Makroporozna keramika se dobiva impregnacijom voštanog modela sa keramičkom suspenzijom nakon čega se pirolizom uklanja organski materijal. Ovaj postupak je uspješan u proizvodnji makroporozne piezoelektrične keramike sa ciljanim piezoelektričnim svojstvima [14].

Također se proučavala drvena ćelijasta struktura. Postojanje orijentiranih traheja u drvetu omogućava proizvodnju makroporozne keramike sa visokim stupnjem anizotropno raspoređenih pora koje se ne mogu proizvesti nijednim metodama replike. Najpoznatiji način jest da se prvo pripremi ćelijasti ugljični predoblik zagrijavanjem drvene strukture u inertnoj atmosferi između 600 °C i 1800 °C. Ugljični predoblik se zatim ispunjava plinom ili tekućinom na visokoj temperaturi kako bi se održala makroporozna struktura keramike. Na kraju, ugljični predoblik se ispunjava tekućinom na sobnoj temperaturi nakon čega slijedi oksidacija. Distribucija veličine pora makroporozne keramike određena je sa poroznosti originalnog predložka drveta. Strukture mogu imati veličine ćelija do nekoliko mikrometara i općenito se na ovaj način dobiva poroznost koja može imati nešto manje veličine pora od ostalih, u rasponu od 10 do 300 μm [14].



**Slika 7. a) SiC keramika iz početnog drvenog predloška, b) makroporozni hidroksiapatit iz početne koraljne strukture [14]**

Metoda replike je prva metoda razvijena za proizvodnju porozne keramičke strukture. Važan zahtjev na keramičku suspenziju je dovoljno niska viskoznost suspenzije kako bi mogla dobro popuniti poroznu strukturu polimerne pjene. Tako se može jednoliko prevući svaka šupljina. Općenito, keramičke pjene koje se dobivaju ovim putem imaju visoku permeabilnost zahvaljujući porama otvorenog tipa. Veličina pora dobivena metodom replike može biti od 200  $\mu\text{m}$  do 3 mm. Može se postići visoka poroznost između 60 i 95 % što ponekad i ograničava mehaničke mogućnosti pjena. Ukupno gledajući, jednostavnost procesa i dostupnost polimernih pjena i spužvi kao i dobro kontrolirana makroporozna i mikroporozna struktura, čine ovu metodu izrazito korištenom pogotovo u proizvodnji ćelijastih struktura kao što su filteri od aluminijevog oksida i silicijevog karbida [11].

Otvorene pore ili ćelije su povezane što omogućava mediju protok kroz pjenu sa relativno malim padom tlakom. Međutim, zbog pucanja potpornih struktura tijekom pirolize, keramički materijali imaju nešto lošija mehanička svojstva. Kako bi se izbjeglo pucanje i nastajanje ikakvih inicijalnih pukotina, postoji niz raznih pristupa koje se razvijaju sve u cilju veće čvrstoće potpornih struktura. To može biti uzastopno prevlačenje tankim slojevima suspenzije istog kemijskog sastava [12].

Ćelijaste strukture zbog svoje strukture imaju nisku gustoću, toplinsku provodnost, dielektričnu konstantu, visoku specifičnu čvrstoću, permeabilnost, otpornost prema toplinskom šoku, poroznost, specifičnu površinu, otpornost trošenju i visoku otpornost prema koroziji što čini keramiku vrlo pogodnim materijalom za razne upotrebe. Keramički materijali su puno stabilniji pri višim temperaturama u usporedbi sa metalima i polimerima. Metodom replike najčešće se

proizvode ćelijaste strukture od materijala kao što je silicijev karbid, aluminijev oksid, cirkonijev oksid, kordijerit, mulit ali i silikatno staklo [15].

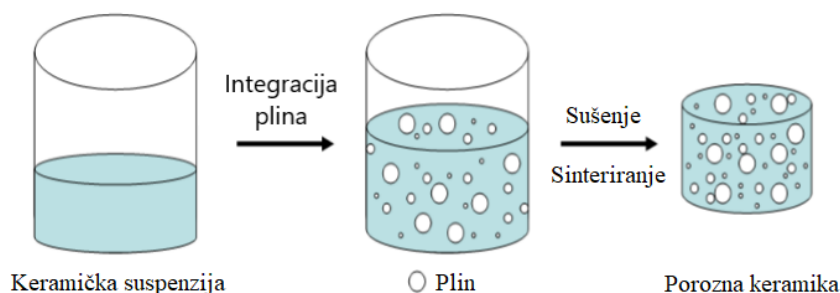
Što se tiče primjene, uglavnom se koriste u filtraciji rastaljenih metala ili čestica ispušnih plinova, u dijelovima zračnih plamenika, za proizvodnju nosača katalizatora, biomedicinskih pomagala, u primjeni ojačala za metalne i polimerne matrice, u dijelovima bioreaktora te u proizvodnji potpornih sustava [15].

Kritična točka u proizvodnji jest upravo dobivanje zelene prevlake na polimernoj ćelijastoj strukturi, pogotovo kad sadrži oštre kutove na krajevima potpornih nosača. Ako se ne ukloni sav višak keramičke suspenzije prije zagrijavanja i sinteriranja, to može prouzročiti stvaranje zatvorenih pora što bi nepovoljno utjecalo na mehanička svojstva i permeabilnost. Zagrijavanje mora biti provedeno pri optimalnoj i određenoj brzini dok se eliminira polimerni predložak kako ne bi došlo do pucanja ili stvaranja defekata u strukturi uzrokovanih prevelikim opterećenjima [15].

Karakteristično kod ovakvih pjena je da su keramička vlakna šuplja zbog izgaranja polimera tijekom sinteriranja. Postojanost šupljih vlakana generalno ne narušava svojstva i čak može biti prednost u smislu manje mase. Međutim, tijekom zagrijavanja, izgaranjem polimera i ispuštanjem plinova mogu se oštetiti keramički slojevi ukoliko se proces ne kontrolira [15].

### **3.2. Izravno pjenjenje**

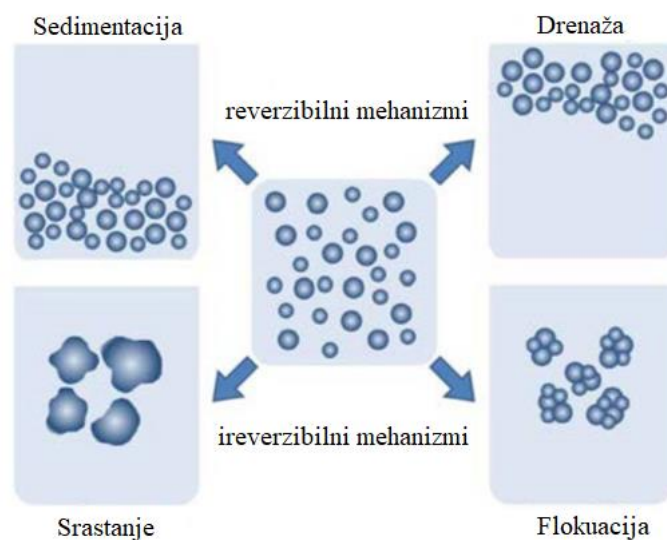
U metodi izravnog pjenjenja, porozni materijali se proizvode pjenjenjem keramičke suspenzije mehaničkim rasprostiranjem čestica ili razvijanjem plinova, slika 8. Nakon postizanja zračnih mjehurića u suspenziji ili tekućem mediju, potrebno je takvu strukturu zadržati stabilnom do procesa sinteriranja. Konsolidirana pjena sinterirana na visokoj temperaturi postiže visoku čvrstoću i odlična mehanička svojstva. Ova metoda koristi se za proizvodnju ćelijastih struktura, ali s generalno manjom otvorenosti nego kod ćelijastih struktura nastalih metodom replike [12].



**Slika 8. Princip rada izravnog pjenjenja [10]**

Ukupna poroznost keramike nastale izravnim pjenjenjem je proporcionalna količini plina koji se implementira u suspenziju ili tekućinu tijekom procesa. Veličina pora ovisi o stabilnosti mokre pjene prije faze zadržavanja strukture. Mokre pjene su termodinamički nestabilni sustavi zbog visoke energije na granicama faza između tekućine i plina. Postoji nekoliko fizikalnih procesa koji se odvijaju u mokroj pjeni za smanjenje slobodne energije sustava. Međutim, ti procesi se odražavaju u velikim porama u gotovoj poroznoj strukturi što općenito dovodi do destabilizacije pjene. Glavni destabilizacijski mehanizmi su srastanje mjehurića, sedimentacija, flokuacija i drenaža, slika 9. Kombinacijom ovih procesa, raspad pjene moguć je nakon svega par sekundi poslije implementiranja plinskih mjehurića. Stoga, ključan faktor u izravnom pjenjenju je pristup stabilizaciji zračnih mjehurića u početnoj suspenziji ili tekućem mediju [12].





**Slika 9. Mehanizmi destabilizacije [12]**

Mokra pjena se može stabilizirati na dva načina [14]:

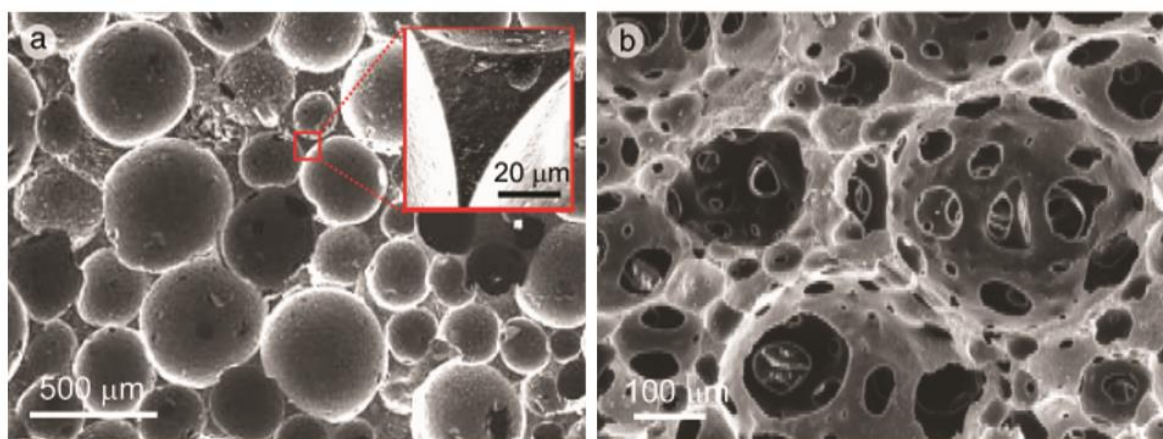
- površinskim aktivnim tvarima,
- česticama.

### **3.2.1. Stabilizacija pjene površinskim aktivnim tvarima**

Jedan od najčešćih pristupa stabilizacije mokre pjene je upotreba površinskih aktivnih tvari (tenzida) koji smanjuju slobodnu energiju na granici dviju faza, odnosno sučelju plina i tekućine. Nekoliko se dugolančanih površinskih tvari koriste u stabilizaciji, a dijele se u sljedeće grupe: neionski, anionski, kationski i proteinski. Kontrolom stabilnosti pjene i kinetikom zadržavanja strukture, može se postići veličina pora u rasponu od 35  $\mu\text{m}$  do 1,2 mm. Molekule usporavaju sjedinjenje mjehurića adsorpcijom na površini mjehurića i smanjenjem energije na granici faza. Međutim, dugolančani tenzidi i biomolekule imaju nisku adsorpcijsku energiju na sučelju pa zato ne mogu spriječiti destabilizaciju pjene na duže vrijeme [14]. Mokre pjene stabilizirane korištenjem dugolančanih tenzida se raspadaju za par minuta nakon integracije plina, dok pjene stabilizirane proteinima pokazuju dulju otpornost raspadanju od nekoliko sati. Zbog toga, potrebno je dodati sredstvo za održavanje strukture koji će potaknuti zgušnjavanje pjene prije nego što počne sjedinjenje mjehurića i ostali negativni mehanizmi. Poroznost ćelijaste strukture koja nastaje na ovaj način može biti između 40 i 97 %. Pore su uglavnom sferičnog oblika i ovisno o procesu mogu biti otvorenog ili zatvorenog tipa, slika 10.

Otvorene pore koje pokazuju povezanost mogu se održati ukoliko čestice segregiraju na ravnim granicama pjene. Zatvorene pore se uglavnom postižu kada su čestice jednolike distribuirane oko zračnih mjehurića. Ovi uvjeti mogu biti kontrolirani prilagođavanjem stabilnosti pjene, sastavom zraka, koncentracijom čestica i kinetikom zadržavanja oblika [12].

Izravno pjenjenje sa stabilizacijom površinskim aktivnim tvarima bilježi gušće keramičke slojeve bez grešaka nakon sinteriranja, što pogodno djeluje na mehaničku čvrstoću poroznih materijala u usporedbi sa metodom replike. Kod poroznosti većoj od 90 %, zidovi ćelija su izrazito tanki što dovodi do manje čvrstoće. Regulacijom i smanjenjem poroznosti, moguće je dobivanje izrazito zatvorene poroznosti sa kvalitetnim svojstvima. Male veličine pora (ispod 50  $\mu\text{m}$ ) mogu jedino biti ostvarive korištenjem efikasne površinske tvari i brzim zadržavanjem pjene [14].



Slika 10. a) zatvorena poroznost stabilizirana s tenzidima, b) otvorena poroznost stabilizirana sa tenzidima [14]

### 3.2.2. Stabilizacija pjene česticama

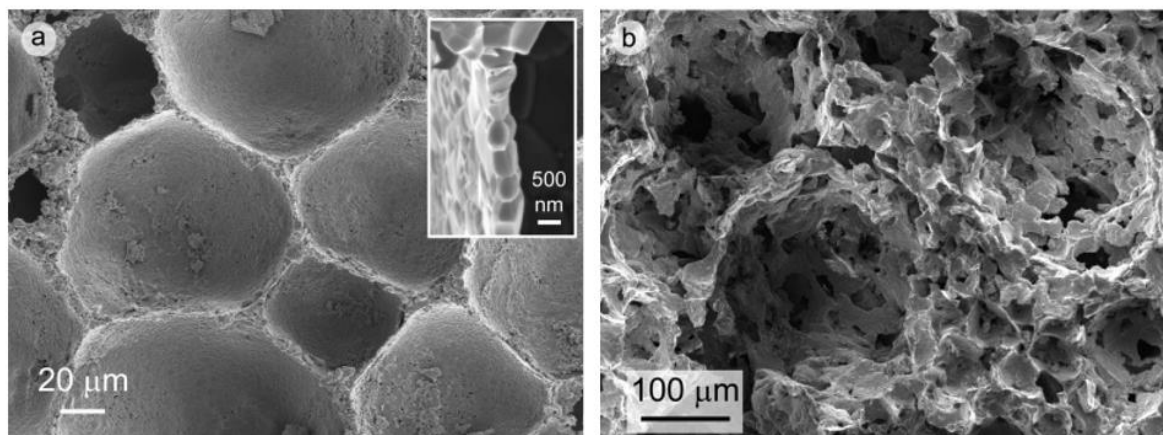
Krute čestice sa određenim kemijskim sastavom površine su u zadnje vrijeme pokazale efikasan način stabilizacije plinskih mjehurića preko mehanizma adsorpcije na sučelju vode i zraka. Adsorbirane čestice na sučelju zrak-tekućina u cilju sprječavanja destabilizacijskih mehanizama odgovornih za sjedinjenje mjehurića, pokazuju stabilnost i to za nekoliko dana, za razliku od par minuta potrebnih za raspad pjene koja se priprema sa površinskim aktivnim tvarima. Ova odlična dugotrajna stabilnost pridonosi direktnom pjenjenju pri proizvodnji makroporoznih struktura sa manjim veličinama pora uz korištenje koloidnih čestica kao stabilizatora pjene. U ovoj metodi, vezanje koloidnih čestica na sučelje je potaknuto namjernim mijenjanjem vlažnosti čestica nakon adsorpcije kratkih lančanih molekula na površini.

Kontaktni kut između čestica i tekućine ovisi o kemijskom sastavu površine, hrapavosti, nečistoćama, veličini čestica kao i sastavu tekuće faze. Različiti materijali imaju različite kontaktne kutove na granici kruto-tekuće-plinovito. Keramički materijali imaju visoku slobodnu površinsku energiju i zato u principu imaju visoku sposobnost kvašenja. Kontrola kontaktnog kuta je od velike važnosti za cjelokupan proces budući da i taj parametar određuje stabilnost pjene. Molekule koje su se dodale u suspenziju čine čestice djelomično hidrofobnima. Vrlo je važno imati dovoljnu koncentraciju molekula koja uzrokuje hidrofobnost na površini čestice i koja potiče njihovo vezanje na sučelju. Nakon modifikacije površine čestica, zrak može biti lako ukomponiran mehaničkim pjenjenjem, injekcijskim strujanjem plina ili inicijacijom kemijske reakcije koja otpušta plinove direktno u početnu suspenziju [12].

Odlična stabilnost postignuta ovom metodom bazira se na ireverzibilnoj adsorpciji koloidnih čestica na sučelju mjehurića zrak-voda, što je suprotnost klasičnoj adsorpciji i desorpciji u konvencionalnim površinskim aktivnim tvarima. Čestice ireverzibilno apsorbiraju na sučelju i ometaju sjedinjenje susjednih mjehurića te tvore sloj koji brani širenje mjehurića [12].

Zbog dobre stabilnosti, ova metoda ne zahtjeva korak održavanja strukture te se može odmah proces nastaviti na sušenje i sinteriranje markoporozne keramike. U odsutnosti sustava za održavanje strukture, preraspodjela čestica u pjenu može se dogoditi tijekom sušenja što vodi do smanjenja volumena od otprilike 3-5 %. U tom slučaju, ravnomjerno sušenje je preporučeno kako bi se održalo homogeno skupljanje. Na taj se način izbjegava formiranje pora unutar tijela zbog ograničenja skupljanja vanjskog osušenog sloja koji se formira u početnim fazama sušenja [12].

Poroznost ovom metodom je tipično između 40 i 93 % gdje je prosječna veličina čestica od 10 do 300  $\mu\text{m}$ . S obzirom da zračni mjehurići u mokroj pjenu mogu biti kompletno prekriveni slojem čestica, lako je proizvesti strukturu sa zatvorenim porama [12].



**Slika 11. a) zatvorena poroznost stabilizirana česticama, b) otvorena poroznost stabilizirana česticama [14]**

### 3.3. Tehnika žrtvene faze

Tehnika žrtvene faze ili predloška se sastoji od pripreme dvofaznog kompozita koji sadrži kontinuiranu matricu od keramičkih čestica ili keramičkog prekursora i disperzirane žrtvene faze. Homogeno raspodijeljena žrtvena faza se uklanja prije ili tijekom sinteriranja te na taj način ostavlja šupljine odnosno pore [15].

Ovom se metodom proizvode porozni materijali koji pokazuju negativnu kopiju originalnog žrtvenog predloška što je suprotno pozitivnoj kopiji kod metode replike. Dvofazni kompozit se uglavnom priprema na tri načina. Prvo je sinteriranjem praškaste mješavine dviju komponenti dok je drugi način tvorba dvofazne suspenzije koja se obrađuje mokrim koloidnim tehnikama kao što je lijevanje. Treći način je impregnacija prethodnog dobivenog predoblika žrtvene faze sa keramičkom suspenzijom ili predkeramičkim polimerom. Način na koji se žrtveni materijal uklanja iz oblikovanog kompozita ovisi najviše o vrsti tog materijala za oblikovanje pore. Širok raspon žrtvenih materijala se koristi u ulozi sredstva za formiranje pore, od prirodnih i sintetičkih organskih tvari, soli, tekućina, metala i keramičkih spojeva, tablica 1 [14].

Žrtvena faza se može podijeliti na [15]:

- sintetičke organske faze,
- prirodne organske faze,
- metalne i anorganske faze,
- tekućine,
- soli.

Tablica 1. Pregled žrtvenih faza [14]

Podjela žrtvenih faza	
Sintetičke organske žrtvene faze	PVC zrna
	PS zrna
	PMMA zrna
	naftalin
	polimerni gelovi
	fenolna smola
Prirodne organske žrtvene faze	želatina
	grašak i sjemenke
	celuloza/pamuk
	saharoza
	vosak
	škrob
Tekućine	voda
	ulje
Soli	natrijev klorid
	barijev sulfat
	kalijev sulfid
Metalne i keramičke žrtvene faze	nikal
	ugljik u obliku grafita, vlakana
	silicijev dioksid u obliku čestica i vlakana
	cinkov oksid

Sintetički i prirodni organski spojevi se često izlučuju kroz proces pirolize uz dugotrajne toplinske obrade na temperaturama između 200 i 600 °C. Duži periodi potrebni za kompletnu pirolizu organskih komponenti i opsežne količine plinova koji se stvore tijekom procesa su glavni nedostaci korištenja organskih materijala za žrtvenu fazu. Također je potrebno da stopa izgaranja bude ograničena na oko 20 mg/min kako bi se spriječilo pucanje relativno tankih keramičkih slojeva. Ako se radi o većim proizvodima, s ovakvom stopom izgaranja neki bi keramički materijali sa određenom poroznošću mogli imati toplinske procese u trajanju od nekoliko tjedana. Još jedan nedostatak je i razlika u toplinskoj dilataciji između organske i

neorganske faze koja može uzrokovati pukotine unutar porozne strukture tijekom procesa pirolize [14].

Većina ovih nedostataka mogu biti riješeni uvođenjem tekućih tvari za stvaranje pora kao što je voda ili ulje ili neka kruta tvar koja lako može sublimirati (npr. naftalen). Iako je proces ekstrakcije i u ovom slučaju dugotrajan, tekućine i isparljiva ulja mogu ispariti ili sublimirati pri blažim uvjetima bez proizvodnje toksičnih plinova i dodatnih opterećenja na samoj poroznoj strukturi [14].

Žrtveni materijali kao soli, keramičke i metalne čestice se češće uklanjaju kemijskim putem nego toplinskim. Ekstrakcija soli je lako ostvariva ispiranjem vodom u više navrata. Keramičke i metalne čestice ili vlakna zahtijevaju agresivnija sredstva i uglavnom se uklanjaju ispiranjem kiselinom [14].

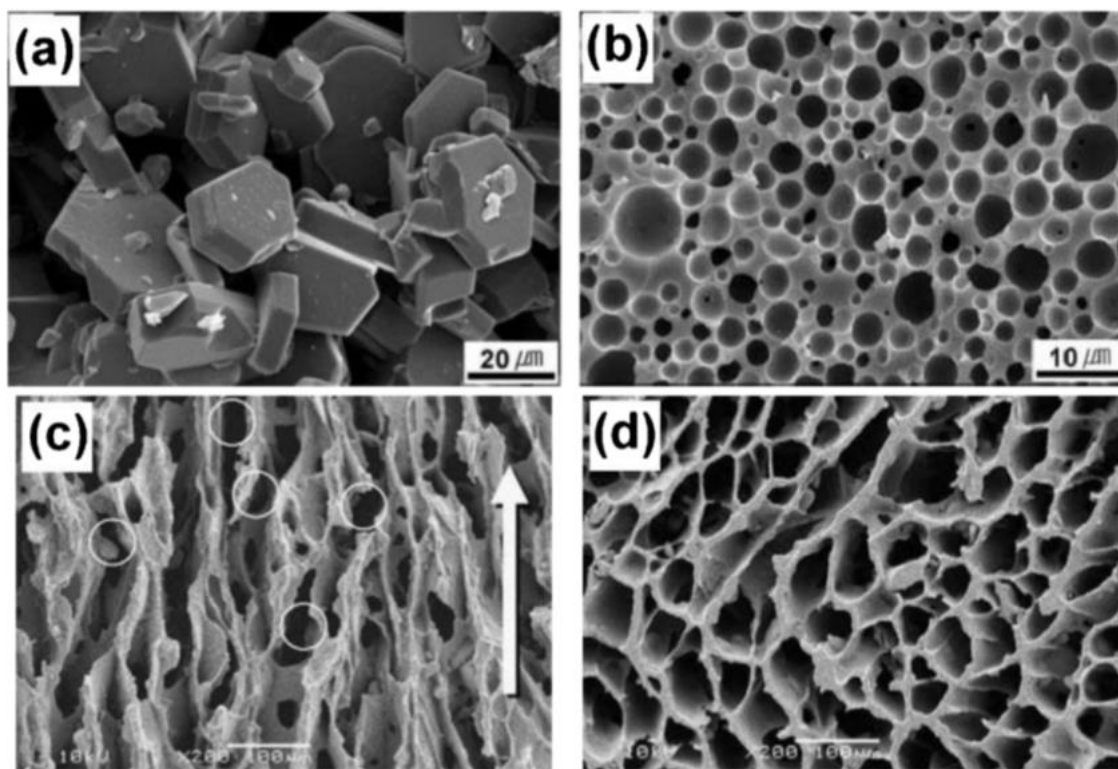
U svakom od ovih procesa, kontinuirana matrica mora biti djelomično oblikovana prije uklanjanja žrtvenog materijala tako da porozna struktura se ne raspadne tijekom procesa ekstrakcije. Kada je kontinuirana faza suspenzija koloidnih keramičkih čestica, konsolidacija se uglavnom postiže pomoću veziva i sredstava za zgušnjavanje ili kroz formaciju krutih privlačnih mreža čestica kroz matricu. U slučaju predkeramičkih polimera, konsolidacija se postiže povezivanjem makromolekula kroz postupak otvrdnjavanja koje se odvija na temperaturi malo ispod temperature za pirolizu [14].

Korist relativno ispravljivih ulja kao žrtvene faze u razvodnjenoj ili nerazvodnjenoj emulziji je zanimljiva alternativa za postupak proizvodnje porozne keramike ovom metodom. Glavne prednosti ovog pristupa su u tome da je predložak lako ukomponiran u kontinuiranu fazu jednostavnim miješanjem. Drugo je da se mogu postići vrlo male veličine pora korištenjem ovakvih tekućina zbog vrlo niske energije i treće je da su uvjeti blaži kod uklanjanja ovakvog predloška. Materijali sa poroznosti do 90 % se također proizvode iz razvodnjenih emulzija korištenjem čestica koje mijenjaju površinu u cilju stabilizacije sučelja u kapljici između ulja i vode. Uvođenjem treće faze u emulziju npr. vodu u nerazvodnjeni sustav i zrak u razvodnjenu emulziju, omogućava se proizvodnja keramika sa dobro definiranom distribucijom veličine pora [14].

Velik broj različitih organskih žrtvenih faza se koristi za proizvodnju porozne keramike, npr. čestice škroba. Glavne prednosti ove metode jest jednostavnost, dostupnost čestica škroba različitih morfologija i veličina (2-100  $\mu\text{m}$ ) i činjenica da se može upotrijebiti u bilo kojem materijalu koji može biti dobro disperziran u razvodnjenoj suspenziji. Neoksidna porozna

keramika, s druge strane, se češće proizvodi predkeramičkim polimerima u kombinaciji sa različitim predlošcima [14].

Jedna od glavnih prednosti ove metode u odnosu na druge je mogućnost proizvodnje ciljane poroznosti, distribucije veličine pora i morfologije pora konačne porozno keramičke komponente kroz prikladan izbor žrtvenog materijala. Porozna keramika proizvedena ovom metodom pokazuje spektar poroznosti od 20 do 90 % sa rasponom veličine pora 1 – 700  $\mu\text{m}$  [15]. Porozni materijali pokazuju jednoliku distribuciju veličine pora na različitim razinama poroznosti te se lako proizvode pomoću različitih početnih količina monodisperznih čestica žrtvenog predloška [14].

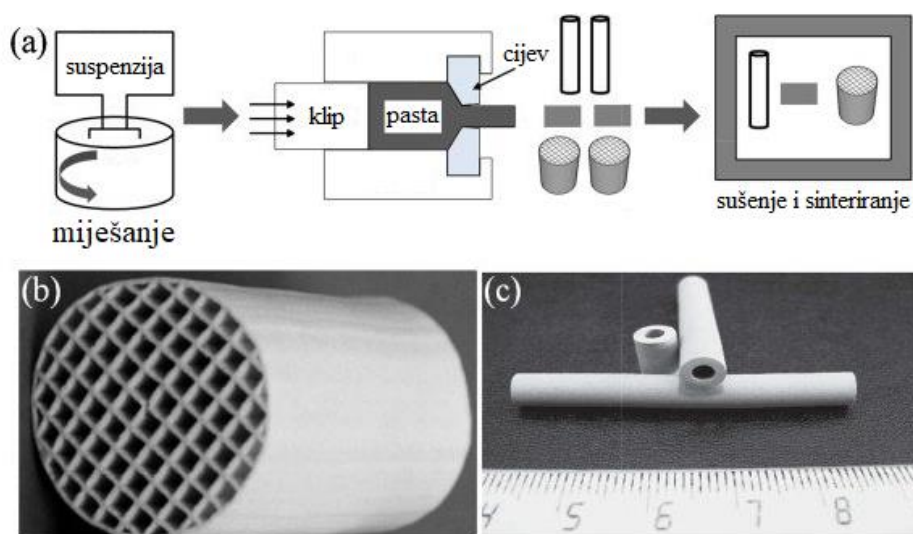


**Slika 12.** a) pjena SiC korištenjem polimernih mikrozrna, b) pjena SiC korištenjem polimernih mikrozrna uz keramički prekursor, c) pjena SiC korištenjem metode sušenja zamrzavanjem, d) pjena SiC korištenjem metode sušenja zamrzavanjem (okomito na smjer zamrzavanja) [15]

Budući da u ovoj metodi, keramička komponenta je negativna kopija originalnog predloška, uklanjanje žrtvene faze ne vodi do pogrešaka u keramičkim nosačima kao što je kod metode replike. Mehanička čvrstoća porozne keramike proizvedene na ovaj način je uglavnom puno veća nego kod poroznih materijala proizvedenih metodom replike. Makroporozna keramika pokazuje dobru tlačnu čvrstoću u rangu predviđenom za otvorene i zatvorene strukture [14].

### 3.4. Ekstrudiranje pasti

Ekstruzija paste je tradicionalna tehnika za proizvodnju saćastih i ćelijastih struktura koje se koriste u katalizatorima, filterima i slično. U ovoj metodi, pasta koja sadrži keramičke čestice sadrži i polimerna ili mineralna veziva koja povećavaju fleksibilnost mase. Keramički prah sa aditivima se priprema miješanjem s velikom brzinom smicanja. Nakon mehaničke ekstruzije, zeleni sirovac prolazi kroz klasični proces sušenja, uklanjanja veziva i sinteriranja na prikladnoj temperaturi za postizanje određene gustoće, slika 13. Na ovaj način, osim složenijih struktura, mogu se proizvoditi porozne cjevčice [16]. Glavna prednost ove tehnike je da saćaste strukture mogu biti ekstrudirane sa dobro definiranim i jednoliko usmjerenim kanalima uz različite oblike (kružne, kvadratne, trokutaste) za određene primjene. Međutim, nedostatak je upotreba većih količina polimernih veziva i lubrikanata koji imaju nepovoljan učinak u pitanju ekoloških značajki [10].



**Slika 13.** a) postupak ekstrudiranja paste, b) saćasta struktura, c) porozne cjevčice [16]

Saćaste strukture se proizvode ovom metodom najčešće iz keramičkih prahova kordijerita ili silicijevog karbida. Što se tiče primjene, koristi se u katalitičkim pretvaračima i filterima u motorima gdje je niska kontrola povratnog tlaka uz zahtjeve visoke čvrstoće, kemijske inertnosti, niske mase, visoke specifične površine i dobrih toplinskih svojstava [16].



Proizvodi nastali ovom metodom pokazuju visoku permeabilnost u longitudinalnom smjeru komponente. Debljine slojeva u proizvedenim mrežama mogu biti različite u radijalnom i aksijalnom smjeru, ako je potrebno za neke specifične primjene. Veličine ćelija su uglavnom u milimetarskom rasponu, dok se proizvodi većih dimenzija zapravo vrlo lako proizvode ovom metodom [16].

Metoda ekstruzije je prikladna metoda za materijale koji mogu biti deformirani bez pojave pukotina i koji mogu zadržati deformirani oblik nakon što se opterećenje smanji ili ukloni. Plastično ponašanje paste je ključno u metodi ekstruzije odnosno poželjno je da pasta ima visoku plastičnost kako bi zadržala oblik nakon ekstrudiranja. Osim toga, vrlo je važan postupak sušenja u postupku ekstrudiranja paste. Sušenjem se uklanja voda korištena u procesu oblikovanja. Sušenje uzrokuje skupljanje materijala koje treba biti linearno pa se ovaj proces najčešće odvija u dvije faze zbog bolje kontrole procesa. Prvo se sušenje odvija na zraku pa potom u peći [17].

Procjena keramičkih paste za ekstrudiranje temelji se na nekoliko parametara: protok keramičke paste, koeficijent trenja i plastičnost. Suspenzije u ovom postupku moraju imati određenu viskoznost približno 0,5 Pa·s. Stabilnost keramičke suspenzije je također od velike važnosti za postizanje željene mikrostrukture. Dodavanjem disperzanata i različitih aditiva postiže se homogena distribucija keramičkih čestica te ukupna stabilnost suspenzije. Lubrikanti smanjuju koeficijent trenje što direktno utječe na trošenje odnosno abraziju ekstrudera. Trošenje ekstrudera je potrebno svesti na minimum zbog mogućnosti spajanja abrazivnih čestica u keramičku pastu što nije poželjno. Nakon ekstrudiranja oblika, dijelove je potrebno sinterirati na prikladnoj temperaturi ovisnoj o kemijskom sastavu paste odnosno materijala koji se koristi [17].

Ekstrudiranje keramičkih paste je metoda prikladna za proizvodnju poroznih tijela sa konstantnim i kompleksnim presjekom uz visoku ekonomičnost procesa [17].

### **3.5. Aditivne tehnologije**

Aditivna tehnologija se definira kao proces spajanja materijala za proizvodnju dijelova iz podataka trodimenzionalnog modela uglavnom po principu slaganja slojeva. Postoje dvije glavne kategorije procesa: izravna aditivna proizvodnja i neizravna aditivna proizvodnja. Izravna aditivna proizvodnja se još i naziva postupkom u jednom koraku jer se dijelovi proizvode u jednoj operaciji u kojoj se postiže oblik i osnovna svojstva. Postupak u više koraka

ili neizravna aditivna proizvodnja podrazumijeva više operacija za postizanje geometrijskog oblika i određenih svojstava [18].

Konstantnim razvojem i prilagođavanjem parametara pokušava se postići željena svojstva materijala određena za specifičnu primjenu. Izravnom aditivnom proizvodnjom se mogu proizvesti porozne strukture i određene veličine pora. Ono što još uvijek predstavlja izazov je pitanje površinske kvalitete, ostataka praha ili suspenzije u strukturama i ograničenja vezana za veličinu komponenata. Neizravna aditivna tehnologija podrazumijeva postojanje kalupa u koji se lijeva keramička suspenzija. Princip rada temelji se na dobivanju negativnog oblika željene strukture. Kalupi su uglavnom izrađeni od polimernih materijala ili voska. Nakon lijevanja keramičke suspenzije, zagrijavanjem se kalup uklanja što ostavlja keramičku strukturu koju je potrebno sinterirati za postizanje dovoljne gustoće. I ovim metodama se mogu postići vrlo kompleksne geometrije sa točno određenim porama i kanalima [13].

Postoji niz različitih aditivnih tehnologija za proizvodnje keramike, a najčešća podjela je prema osnovnom obliku sirovine kao što je prikazano u tablici 2. U sljedećim poglavljima objašnjeni su principi rada i najvažnije karakteristike postupaka koji se najčešće koriste pri proizvodnji porozne keramičke strukture.

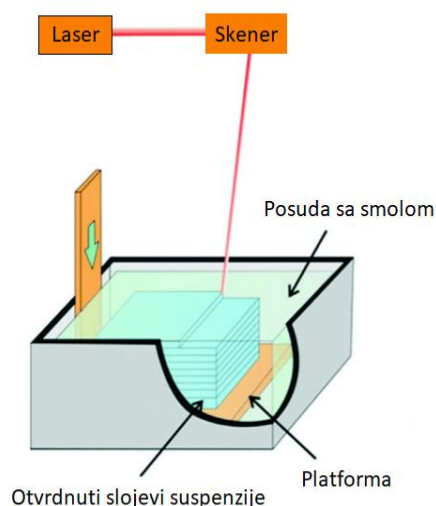
Tablica 2. Podjela aditivnih tehnologija za proizvodnju keramike prema obliku sirovine [19]

ADITIVNA PROIZVODNJA KERAMIKE		
Oblik sirovine	Tehnologija	Kratica
suspenzija	stereolitografija	SL ( <i>eng. Stereolithography</i> )
	digitalna obrada svjetla	DLP ( <i>eng. Digital light processing</i> )
	dvo fotonska polimerizacija	TPP ( <i>eng. Two-photon polymerisation</i> )
	injekcijsko printanje tintom	IJP ( <i>eng. Inkjet printing</i> )
	izravno pisanje tintom	DIW ( <i>eng. Direct ink writing</i> )
prah	3D ispis	3DP ( <i>eng. Three-dimensional printing</i> )
	selektivno lasersko sinteriranje	SLS ( <i>eng. Selective laser sintering</i> )
	selektivno lasersko taljenje	SLM ( <i>eng. Selective laser melting</i> )
čvrsta masa	proizvodnja laminarnih objekata	LOM ( <i>eng. Laminated object manufacturing</i> )
	taložno očvršćivanje	FDM ( <i>eng. Fused deposition modelling</i> )

### 3.5.1. Stereolitografija

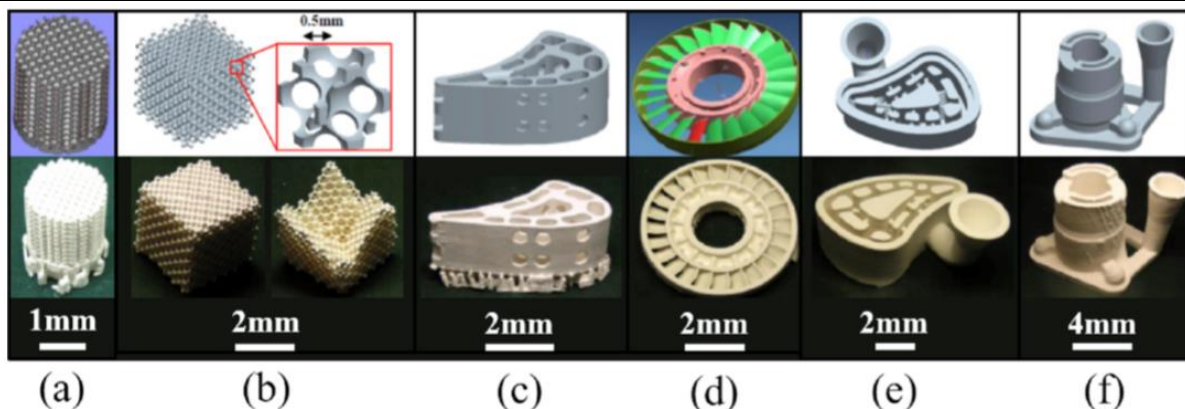
Stereolitografija je postupak 3D ispisa koji se koristi za proizvodnju keramičkih dijelova najčešće ćelijaste strukture. Keramički prah, s veličinom čestica mikrometarskih ili nanometarskih dimenzija, postavlja se u posudu sa fotoosjetljivom tekućinom (uglavnom smola) koja može i ne mora biti razvodnjena. Osim praha, dodaju se i različiti aditivi koji pospješuju miješanje i disperziju keramičkih čestica, sve u cilju ostvarenja stabilne keramičke suspenzije koja je prikladna za daljnji tijek procesa. Fotoosjetljiva smola pod utjecajem ultraljubičastog zračenja otvrdnjava što je i glavna uloga ovog medija budući da su keramičke čestice inertne na ultraljubičasto zračenje [20]. Na taj način keramičke čestice ostaju okružene umreženim organskim fazama čime se formira željeni sloj 3D keramičkog dijela. Kada je polimerizacija jednog sloja završena, tada se posuda sa keramičkom suspenzijom i fotoosjetljivom tekućinom spušta ili podiže za određenu debljinu sloja. Spuštanje ili podizanje posude ovisi o postupku izrade modela od dna prema vrhu ili obrnuto. Postupak se ponavlja dok se ne postigne kompletni 3D keramički dio nakon čega slijedi uklanjanje organske faze.

Proizvod u ovoj fazi odgovara zelenom sirovcu u konvencionalnom postupku izrade keramičkih materijala te se podvrgava postupku sinteriranja za postizanje željene gustoće i mehaničkih svojstava (slika 14) [19].



**Slika 14. Princip rada stereolitografije [21]**

Da bi se cjelokupni proces uspješno proveo, potrebno je ispuniti određene uvjete i ograničenja. Za početak vrlo je bitno napraviti keramičku suspenziju sa odgovarajućim reološkim karakteristikama odnosno sa potrebnom viskoznosti i stabilnosti. Keramičke čestice se moraju podjednako distribuirati u suspenziji kako bi se ostvarila homogena suspenzije bez afiniteta prema pojavama segregacije ili aglomeracije. Volumni udio keramičkih čestica također igra bitnu ulogu u pravilnoj proizvodnji keramičkog dijela. Veći volumni udio keramičkih čestica znači manje skupljanje tijekom sinteriranja odnosno veću gustoću. S druge strane, manji volumni udio keramičkih čestica olakšava postizanje niže viskoznosti i sprječava moguću segregaciju čestica. Važno je pravilno odrediti volumni udio čestica i svesti negativne pojave na minimum. Iako su keramičke čestice inertne na zračenja u procesu, javlja se raspršenje svjetlosti koje negativno utječe na povećanje površine djelovanja zračenja što rezultira konstantnim preklapanjima ultraljubičastog zračenja i dovodi do dimenzijske netočnosti. Razlika u indeksu loma keramičkih čestica i fotoosjetljivog medija, važan je faktor u procesu stereolitografije. U različitim studijama je pokazano da razlika u indeksu loma uz viskoznost, ima važan utjecaj na polimerizaciju suspenzije [19].



**Slika 15. Primjeri proizvoda dobiveni stereolitografijom: a) biokeramički potporni sustav, b) fotonski kristali, c) šuplja lopatica turbine, d) rotor, e-f) kalupi za lijevanje [19]**

Zajednički utjecaj svih ključnih parametara postupka definira debljinu sloja, uspješnost procesa, a time i svojstva keramičkog materijala. Prednosti stereolitografije se očituju u dobroj kontroli poroznosti i visokoj točnosti i preciznost složenih geometrijskih dijelova. Ono što je nedostatak ove metode je dugotrajnost postupka uz potrebne dodatne obrade i postupke [19].

### 3.5.2. 3D ispis

U metodi 3D ispis vezivo se može izravno ukomponirati u keramički prah. To uključuje stvaranje modela na podesivoj platformi na koju se nanosi prah. Glava printera se koristi za nanošenje tekućeg veziva u prikladni praškasti sloj. Kada se vezivo nanese na prah, taj prah postiže dovoljnu gustoću. Radna platforma se nakon toga spušta za određenu debljinu sloja te se nanosi sljedeći sloj praha. Proces se ponavlja dok se u potpunosti ne izgradi kompletni keramički objekt. Sav višak praha se uklanja nakon postupka. Keramička komponenta još prolazi kroz proces sinteriranja gdje se višak veziva uklanja, a komponenta dobiva zadovoljavajuću čvrstoću [22].



Slika 16. Princip rada 3D ispisa [23]

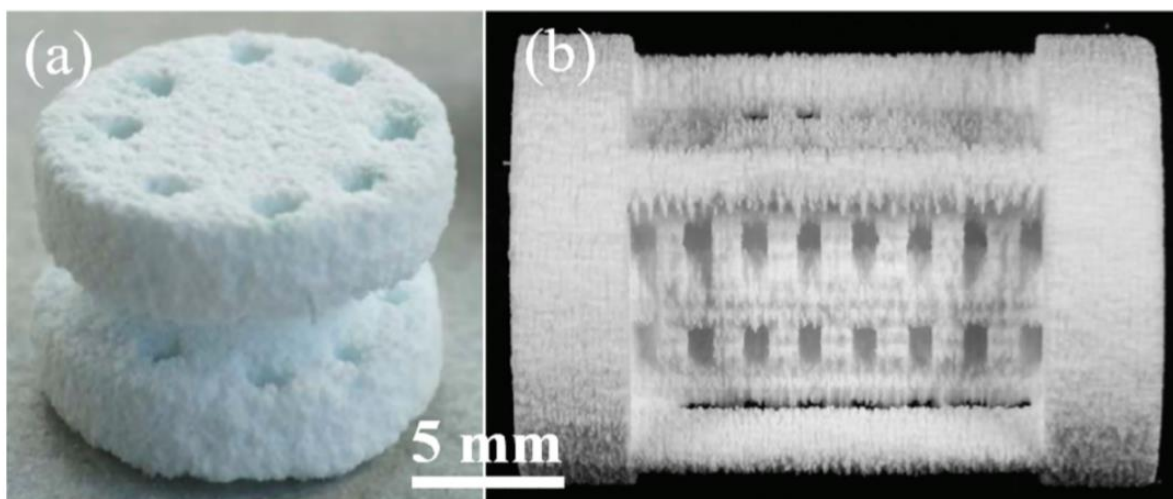
Prah se može nanesti u suhom ili mokrom stanju (za postizanje veće gustoće). Postoje dvije vrste postupaka u 3D ispisu: 3D ispis suhog praha i 3D ispis suspenzije. Tradicionalan način proizvodnje keramičkih dijelova je upravo 3D ispisa suhog praškastog materijala. Postepeno nanošenje keramičkih čestica i izbacivanje vezivnog materijala na taj sloj, tvori postupak stvaranja očvrnutih slojeva i kasnije cijele keramičke komponente. Nakon izgaranja veziva i sinteriranja dobiva se konačan keramički proizvod. Sve se češće umjesto korištenja mokrih prahova, koriste suspenzije. Tijekom ovog procesa, svaki sloj praha se stvara izbacivanjem keramičke suspenzije na supstrat. Nakon što je sloj nanesen, on se postepeno suši te se nanosi vezivo kako bi se keramičke čestice povezale [18].

3D ispis se široko koristi u proizvodnji poroznih potpornih sustava kao i sintetičkih kostiju zbog odlične biokompatibilnosti i mehaničke čvrstoće. Razvoj metode bilježi se u korištenju različitih veziva za skrućivanje keramičkog praha. Značajne rezultate, 3D ispis postiže u medicini pri proizvodnji potpornih sustava kostiju gdje se mogu postići točne i precizne strukture ljudskih kostiju. Veziva su zapravo osnova 3D ispisa o čemu ovise sve karakteristike metode od difuzije praha i veziva, sinteriranja, završnih obradi, mehaničke čvrstoće i svojstava gotovog proizvoda [22].

Željene karakteristike veziva, kao što su odgovarajuća reološka svojstva, moraju biti zadovoljene kako bi se uspješno proveo proces izbacivanja veziva kroz glavu printera. Opsežna istraživanja se vode u smjeru optimizacije parametara kao što je keramički prah i svojstva veziva, njihovi interakcijski mehanizmi i ključni faktori u procesu. Ono što se pokazalo vrlo bitnim pri izbacivanju veziva na keramički prah jest molekularna masa veziva. Također su važna reološka svojstva poput površinske napetosti i viskoznosti veziva zbog boljeg i lakšeg izbacivanja veziva čime se može povećati dimenzijska točnost. Finije čestice praha određuju tanje slojeve koji se teže raspršuju po radnoj platformi. Smanjenjem debljine sloja, smanjuje se

poroznost, iako je u ovoj metodi karakteristična veća veličina pora u usporedbi sa selektivnim laserskim taljenjem i sinteriranjem [19].

3D ispis je prvotno razvijeno za proizvodnju prototipova, a danas ova metoda prelazi sva očekivanja. 3D ispis keramike najčešće svoju primjenu pronalazi u medicini pa se tako najčešće printaju dijelovi od hidroksiapatita, kalcijeva fosfata i trikalcijeva-fosfata (slika 17) [19].



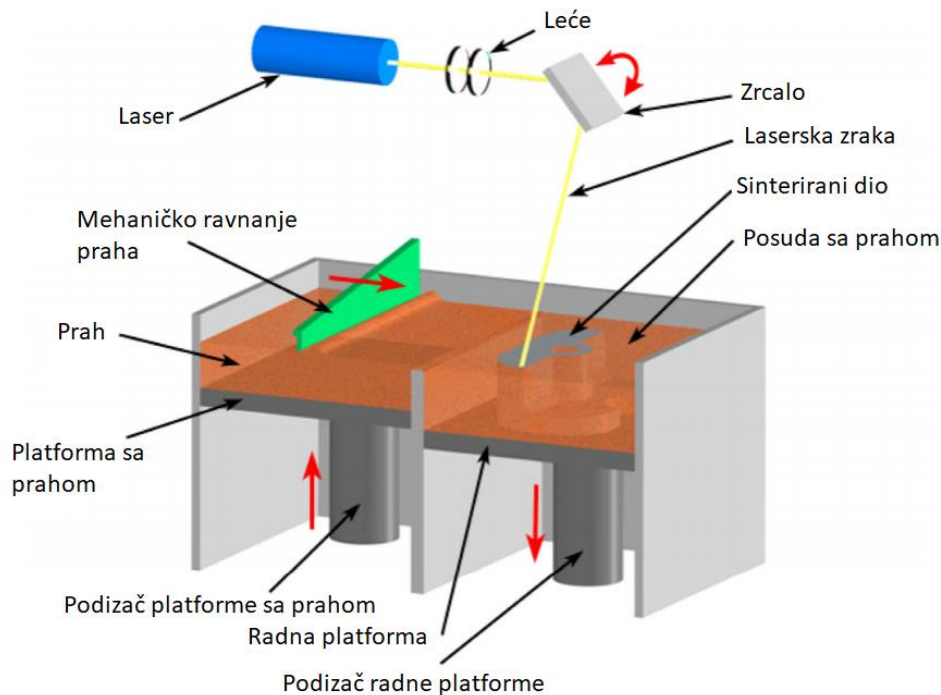
**Slika 17. Potporni sustavi proizvedeni 3D ispisom: a) hidroksiapatit, b) kalcijev fosfat [19]**

Prednosti 3D ispisa su fleksibilnost u geometriji dijelova bez potrebnih potpornih elemenata. Ovom metodom mogu se postići porozni dijelovi visoke preciznosti. Nešto lošija površinska kvaliteta može biti nedostatak iako za primjenu u medicini, gdje se ova metoda najviše i primjenjuje, to predstavlja prednost [19].

### 3.5.3. *Selektivno lasersko sinteriranje*

Selektivno lasersko sinteriranje keramike odnosi se na proizvodnju keramičkih dijelova kompleksne geometrije iz početnog keramičkog praha. Laser visoke energije djeluje na sloj praha čime se postiže sinteriranje praha odnosno zagrijavanje praha nakon čega slijedi povezivanje čestica praha i naposljetku zgušnjavanje. Proces započinje automatskim rasprostiranjem tankog sloja praškastog materijala na radnu platformu. Prah se sastoji od veće količine veziva koji služi za spajanje keramičkih čestica. Energija lasera zagrijava prah neposredno do točke taljenja što dovodi do stvaranja kompaktnog sloja uz izgaranje veziva. Nakon što je ostvaren jedan sloj, platforma se spušta za određenu debljinu sloja te se postupak ponavlja dok se ne formira kompletan 3D objekt. Proces se odvija u internoj atmosferi kako bi

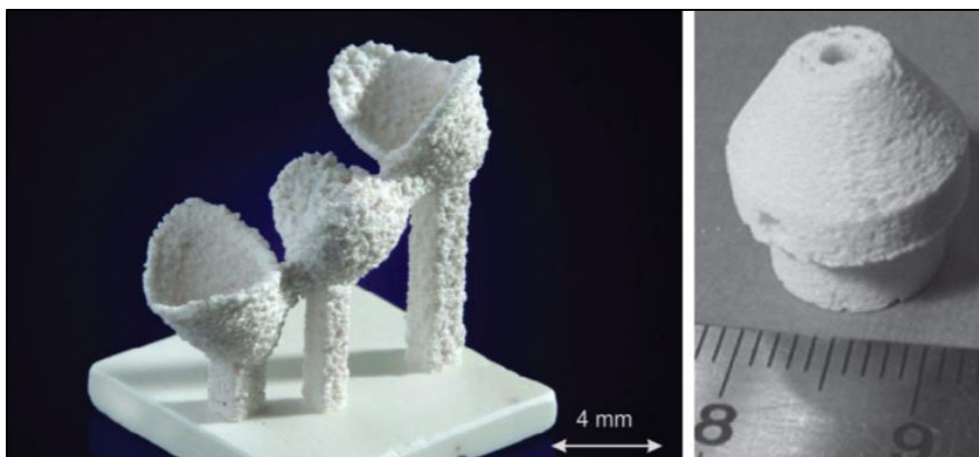
se izbjegla oksidacija praha [19]. U ovom postupku nije potreban potporni sustav jer slojevi imaju dovoljnu čvrstoću koju postižu sinteriranjem. Moguće je proizvoditi slojeve debljine 100  $\mu\text{m}$ , 120  $\mu\text{m}$  i 150  $\mu\text{m}$  [22].



**Slika 18. Princip rada selektivnog laserskog sinteriranja [21]**

Na svojstva gotovog izratka utječe niz faktora povezanih sa početnim prahom materijala i karakteristikama lasera. Karakteristično za ovu metodu je povećani volumni udio veziva u početnom keramičkom prahu koji doseže do 60 %. Posljedica toga je nešto lošija dimenzijska stabilnost i površinska hrapavost. Također o količini veziva ovisi i poroznost što može biti nedostatak, ali i prednost ukoliko je to poželjno. Veziva koja se koriste u ovoj metodi su uglavnom termoplastični materijali koji služe kao prevlaka keramičkim česticama [22]. Na taj način, zagrijavanjem se postiže taljenje termoplastičnog sloja što omogućava bolje spajanje čestica. Energija lasera ovisi o kompoziciji praha, toplinskim svojstvima praha kao što je talište i toplinska vodljivost. Ako je energija lasera premala, može doći do nedovoljnog otapanja veziva kao i lošeg povezivanja čestica što će rezultirati niskom čvrstoćom zelenog sirovca. Prevelika energija lasera dovest će do prekomjernog otapanja veziva što uzrokuje mnoge greške u strukturi i dimenzijama. Prednost selektivnog laserskog sinteriranja je moguća upotreba neiskorištenog praha [21].



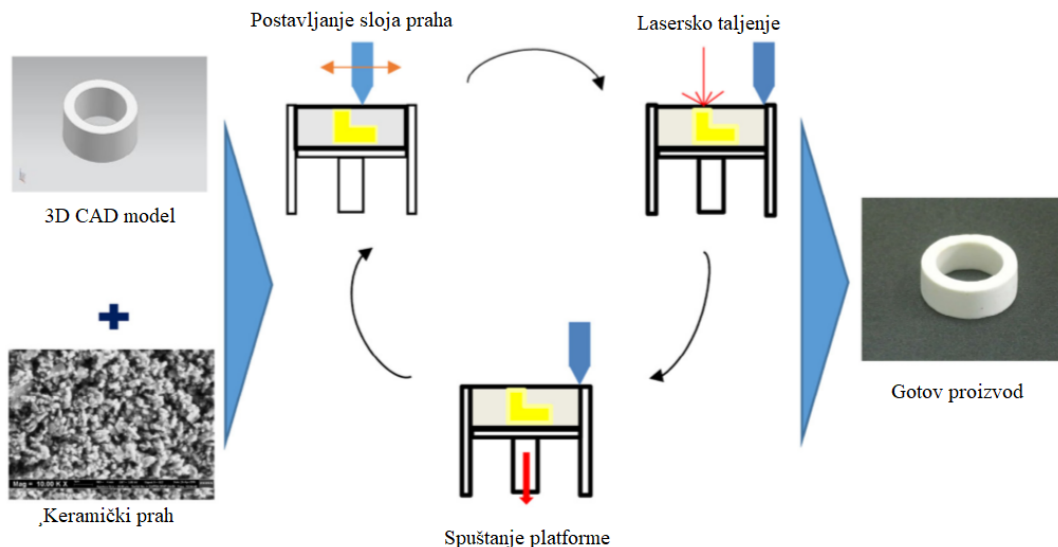


Slika 19. Proizvodi dobiveni selektivnim laserskim sinteriranjem [21]

Ovaj postupak je relativno brz te je dodatna prednost to što su dijelovi dovoljne čvrstoće zbog čega nema potrebe za konstruiranjem potpornih elemenata. Nedostatak selektivnog laserskog sinteriranja je nešto lošija kvaliteta površine koja zapravo u području medicine predstavlja prednost. Ovaj postupak zahtjeva zaštitnu atmosferu pa je time cjelokupni proces visoke cijene [19].

#### 3.5.4. *Selektivno lasersko taljenje*

Selektivno lasersko taljenje je proces 3D ispisa vrlo sličan selektivnom laserskom sinteriranju. Selektivno lasersko taljenje koristi visoke energije što dovodi do potpuno otapanja keramičkog praha i ostvarivanja funkcionalnih dijelova visoke gustoće. Keramički se prah raspoređuje na radnu platformu i selektivno se tali prema podacima iz CAD modela. Spuštanjem platforme i ponovnim nanošenjem određene količine praha, postiže se temelj za stvaranje novog sloja. Usmjerene laserske zrake visoke energije zagrijavaju određene pozicije uzrokujući velike toplinske gradijente, a time i lokalne koncentratore naprezanja. Keramika pokazuje nizak potencijal za plastičnu deformaciju pa ovakva opterećenja mogu eventualno uzrokovati mikropukotine. Ukoliko se uvede prethodno zagrijavanje praha, mogu se smanjiti toplinski šokovi tijekom procesa, a time se može izbjeći stvaranje pukotina [22].

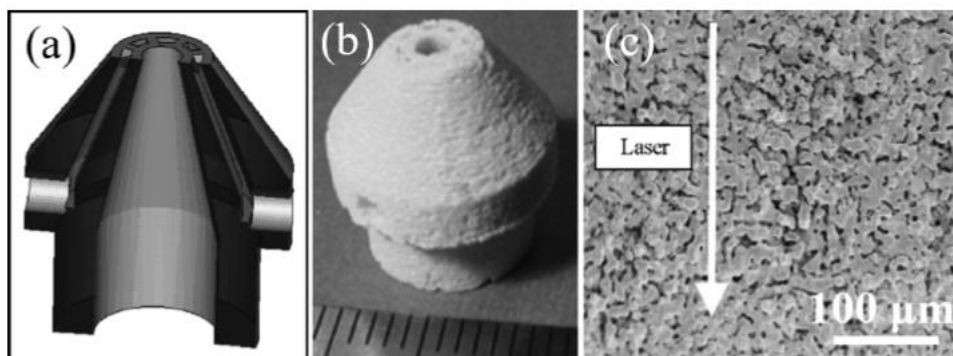


Slika 20. Princip rada selektivnog laserskog taljenja [22]

Selektivno lasersko taljenje je jedna od metoda koja bilježi veliki razvoj pogotovo u području metala. Kod primjena u keramici, selektivno lasersko taljenje podrazumijeva potpuno taljenje praha za proizvodnju čvrstog dijela, sloj po sloj, bez veziva i naknadnog sinteriranja uz visoku energiju lasera. Zbog toga se lako proizvode geometrijski složeni dijelovi visoke čistoće, gustoće i čvrstoće. Selektivno lasersko taljenje je jedina metoda 3D ispisa koja nudi mogućnost proizvodnje dijelova koji su odmah spremni za upotrebu sa zadovoljavajućim svojstvima. Ukupna kvaliteta keramičkih proizvoda nastalih ovom metodom ovisi o mnogim faktorima kao što su svojstva početnog praha, parametri proizvodnje, kemijski i fizikalni mehanizmi koji se događaju tijekom procesa, izvor energije, materijal itd. Jedan od najvažnijih parametara je debljina sloja koja može utjecati na vrijeme proizvodnje i hrapavost površine. Manja debljina sloja smanjuje površinsku hrapavost ali povećava vrijeme proizvodnje dok veća debljina sloja uzrokuje lošiju površinsku hrapavost. Debljina sloja ovisi o dubini prodiranja lasera koja direktno ovisi o karakteristikama materijala i interakcijama koje se postižu prilikom djelovanja lasera na taj materijal. Optimalna kombinacija parametara procesa određuje kvalitetu konačnog keramičkog proizvoda [19].

Selektivno lasersko taljenje je mnogo zahtjevniji postupak kad se radi o keramici za razliku od metala ili kompozitnih materijala. Tijekom procesa, ključni faktor je parametar lasera. Ukoliko je energija lasera nedovoljna, to može stvoriti negativne pojave u mikrostrukтури. S druge strane, prevelika energija lasera može uzrokovati raspršenje praha. Izravno taljenje zahtjeva ekstremno visoke temperature i određene mehanizme između praha i lasera u kratkom periodu što može

voditi velikim temperaturnim gradijentima na malom volumenu materijala. Jedan od najznačajnijih problema ovog procesa su toplinski šokovi uzrokovani drastičnim zagrijavanjem pa hlađenjem. Pukotine i distorzije su najčešći rezultat ovakvih pojava jer iako keramički materijali imaju dobru otpornost na toplinske šokove, postoji ograničenost ovog svojstva. Kratko vrijeme interakcije između lasera i praha može voditi do nedovoljnog taljenja čime se pogoršava površinska kvaliteta i povećava poroznost [19].



**Slika 21. a) 3D CAD model, b) proizvedeni dio selektivnim laserskim taljenjem, C) SEM snimka poprečnog presjeka (visoka poroznost) [19]**

Postoje modificirane metode selektivnog laserskog taljenja za keramičke materijala. Jedna metoda je selektivno lasersko taljenje na bazi suspenzije, a druga oblikovanje mreža laserskom energijom, LENS (*eng. laser-engineered net shaping*). Kako bi se povećala gustoća, a ujedno i spriječilo pucanje materijala, pokušalo se eksperimentirati sa različitim kemijskim sastavima prahova pa tako i suspenzijom. Obećavajuća prednost suspenzije je mogućnost bolje homogenizacije što daje kompaktniju mikrostrukturu. U LENS metodi, prah je koaksijalno raspoređen na točno određenim mjestima gdje prolazi laserska zraka. Ovom se metodom mogu značajno poboljšati mehanička svojstva, ali površinska kvaliteta i dimenzijska točnost je poprilično nezadovoljavajuća [19].

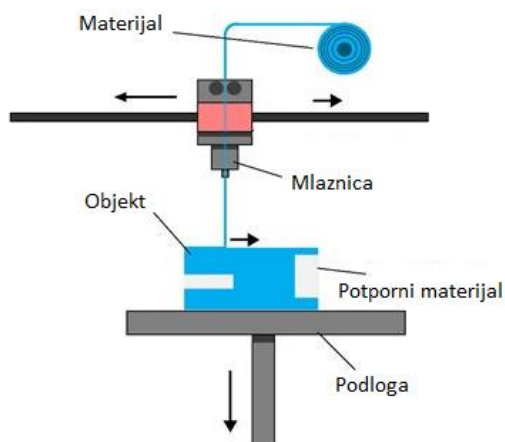
Optimizacija parametara lasera se pokazala nedovoljno učinkovitom pri smanjenju toplinskih šokova. Raznim istraživanjima se pokazalo da prethodno zagrijavanje praha smanjuje toplinske šokove i uklanja tendenciju prema stvaranju pukotina. U tom smjeru pomaže i istovremena kristalizacija tijekom zgušnjavanja što rezultira sitnozrnatom mikrostrukturom pa tako boljim mehaničkim svojstvima keramičkog dijela [19].

Selektivno lasersko taljenje se široko primjenjuje zahvaljujući visokoj lomnoj žilavosti i dobrim mehaničkim svojstvima. Međutim, ograničenost keramičkih materijala može biti nedostatak s

obzirom da nije sva keramika jednako taljiva visokom energijom lasera. Naknadnim i završnim obrada potrebno je ukloniti sav višak keramičkog praha. Veličine pora su također ograničene ovom metodom. Prvotno veličine pora ovise o veličinama čestica početnog praha koje ne smiju biti manje od 5  $\mu\text{m}$  zbog slabijeg raspršenja. Selektivno lasersko taljenje omogućava proizvodnju komponenata šupljih presjeka [22].

### 3.5.5. Taložno očvršćivanje

Taložno očvršćivanje ili srašćivanje temelji se korištenju keramičko polimernog kompozita. Kako bi ovom metodom bilo moguće proizvesti keramičke dijelove i s obzirom na krhkost keramike, dodaju se polimerna veziva. Na taj se način postiže fleksibilnija masa pogodna za proces proizvodnje. Materijal kontinuirano prolazi kroz ekstruzijsku mlaznicu koja služi za kontrolu protoka materijala. Dio se izrađuje postepenim ekstrudiranjem materijala sloj po sloj. Kada materijal dođe u doticaj sa podlogom ili prethodnom izrađenim slojem, on se gotovo trenutno skrućuje. Nakon što su izrađeni slojevi slijedi sinteriranje pri čemu se uklanjaju polimerna veziva i postiže zgušnjavanje strukture [19].

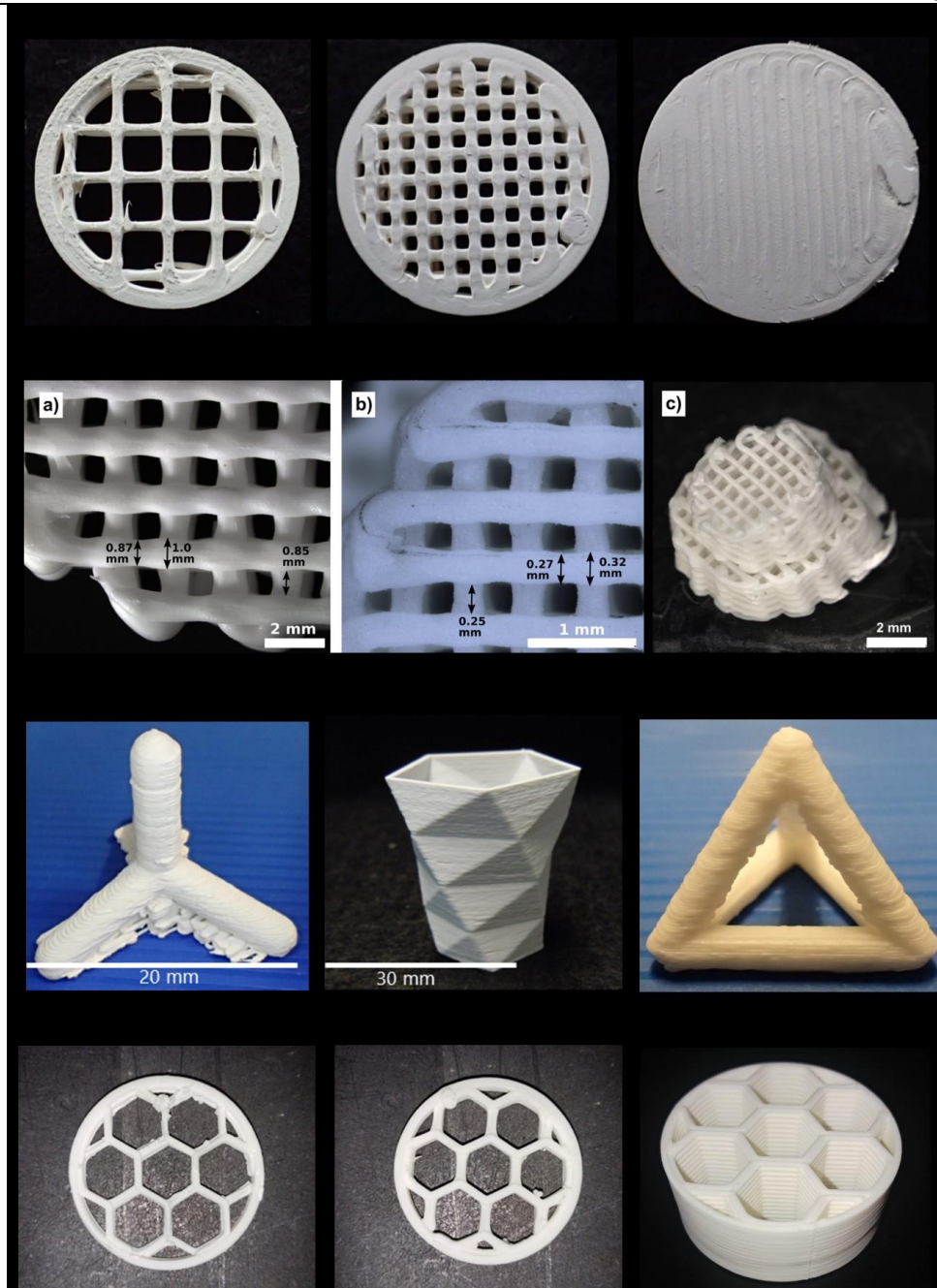


Slika 22. Princip rada taložnog očvršćivanja [24]

Taložno očvršćivanje se najčešće provodi kroz četiri faze. Prvo je optimizacija kemijskog sastava termoplastičnog veziva nakon čega slijedi proizvodnja filamena odnosno polurastaljenog materijala. Treća faza je sam proces proizvodnje strukture dok zadnju fazu čini uklanjanje veziva i sinteriranje. Filamenti koji se koriste za ovu metodu moraju imati nisku viskoznost i visoku mehaničku čvrstoću. Niska viskoznost veziva sprječava povratak rastaljenog materijala. Visoka čvrstoća filamena može služiti za sprječavanje mehanizma

torzije tijekom procesa. Dobra svojstva veziva i keramičkih čestica zajedno tvore kvalitetan filament. Polimerna veziva moraju lako izgarati tijekom procesa uklanjanja veziva. Fine keramičke čestice sa širokom distribucijom poboljšavaju kvalitetu filameta jer smanjuju ukupnu viskoznost. Važno je maksimalno opteretiti krutu keramiku kako bi se minimizirali problemi u kasnijim operacijama [22].

Keramičke čestice bi trebale biti pravilno distribuirane u čvrstoj masi kako bi se osigurao stabilni protok materijala. Vrlo je važna viskoznost materijala jer ona uvjetuje željenu tečnost i količinu materijala po sloju. Brzo očvršćivanje sloja je poželjno kako bi se spriječili progibi čvrste mase bez potpornih struktura što je često slučaj kod visokoporoznih dijelova. Ono što je također bitno uz debljinu sloja je i duljina tog ekstrudiranog sloja. Kombinacijom ovih parametara sa promjenjivim kutovima između slojeva, mogu se proizvesti različite veličine pora i kanala. Iz ovog razloga se taložnim srašćivanjem često proizvode potporni sustavi sa vrlo kontroliranim poroznostima [22].



Slika 23. Primjeri proizvoda dobiveni taložnim očvršćivanjem [25]

Ova jednostavna i brza metoda je relativno niskih proizvodnih troškova. Iako se mogu proizvoditi dijelovi dobrih mehaničkih svojstava, moguća je delaminacija između slojeva. Druga negativnost metode je nešto lošija preciznost i hrapavost površine [19].

## 4. SVOJSTVA POROZNE KERAMIKE

Porozna keramika posjeduje niz dobrih svojstava koja su kombinacija keramičkih i poroznih materijala. Niska gustoća i mala masa određena su poroznom mikrostrukturom. Zbog poroznosti velika je specifična površina što uz visoku specifičnu čvrstoću povoljno djeluje u mnogim konstrukcijskim primjenama. Poroznu keramiku karakterizira kemijska otpornost i otpornost trošenju što je i svojstvo tehničke keramike, a uzrokovano je visokom tvrdoćom i kemijskom inertnosti. Toplinska svojstva porozne keramike vidljiva su u niskoj toplinskoj provodnosti i otpornosti na temperaturne šokove, dok od električnih svojstava naglašena je niska dielektrična konstanta. Ono što je ključno u poroznoj keramici je svojstvo permeabilnosti zbog čega se porozna keramika često veže za proizvodnju filtera gdje je ovo svojstvo izrazito bitno u padu tlaku tijekom postupka filtracije [2].

### 4.1. Mehanička svojstva

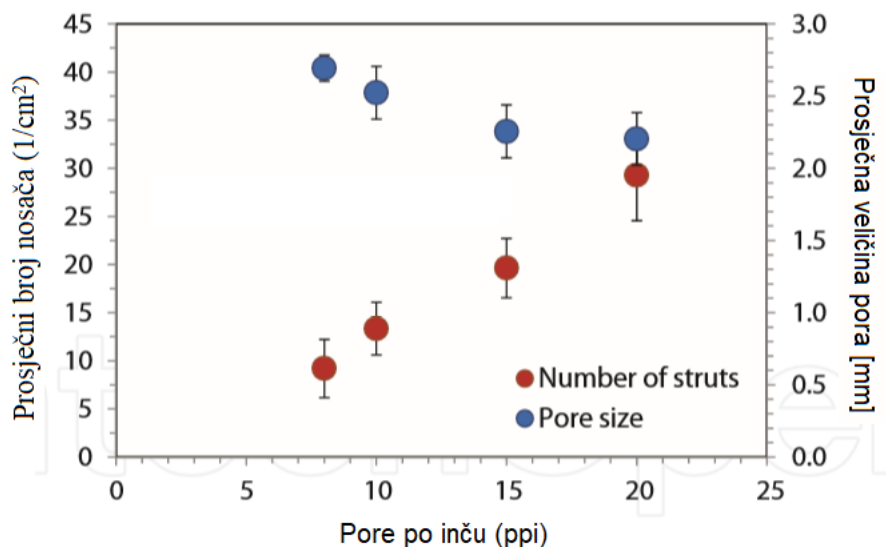
Mehanička svojstva su određena strukturalnim parametrima kao što su postotak poroznosti, veličina i oblik pora. Osim toga, na mehanička svojstva utječe i rast zrna u čvrstoj fazi i njena neprekidnost. Neke važne pojave vezane uz rast čestica, površinu i volumnu difuziju mogu utjecati na povećanje mehaničkih svojstava uz minimalno povećanje gustoće [2].

#### 4.1.1. Čvrstoća

Čvrstoća porozne keramike ovisi o nizu parametara. Osim strukturalnih karakteristika, veličine i oblika pora, distribucije pora i ukupnog postotka poroznosti, važna je i gustoća i postupak proizvodnje porozne keramike. Ukoliko bi se proizvele porozne keramike sličnog postotka poroznosti, ali različitim metodama, uvidjela bi se razlika u čvrstoćama što se može pripisati utjecaju proizvodnje i razlikama u orijentaciji i povezanosti pora. Osim gustoće, prilikom određivanja čvrstoće važno je uzeti u obzir i površinu krute faze s obzirom da upravo ona služi za prijenos mehaničkog opterećenja te toplinskih i električnih protoka [26].

Istraživanjem i kombinacijom različitih parametara, jedni znanstvenici zaključuju da mehanička svojstva ovise o relativnoj poroznosti, dok drugi znanstvenici uključuju i interakcije opterećenja na pore [26].

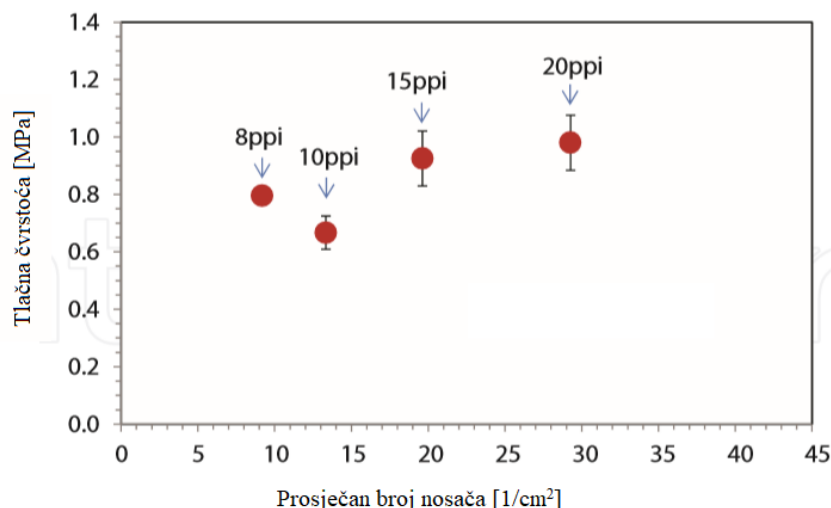
Postoji povezanost između broja različitih pora po inču, ppi (*eng. pore per inch*), broja nosača i prosječnih veličina pora [26]. Iz sljedeće slike je vidljivo da raste broj nosača uz smanjenje broja različitih pora po inču (1 inč = 2,54 cm).



**Slika 24.** Porozna keramika sa 85 % poroznosti sa različitim porama po inču [26]

Razlike se pronalaze i između broja nosača i tendencijama veličine pora kao funkciji pora po inču. Iz tog proizlazi da broj nosača je osjetljiv na varijaciju broja pora po inču. Visok broj nosača uz visok broj pora po inču vjerojatno povećava mehaničku čvrstoću kao što je prikazano na sljedećoj slici. Razlog tomu je smanjenje koncentracije naprezanja uslijed djelovanja opterećenja na pore koje je vrlo malo za poroznosti iznad 78 % [26].





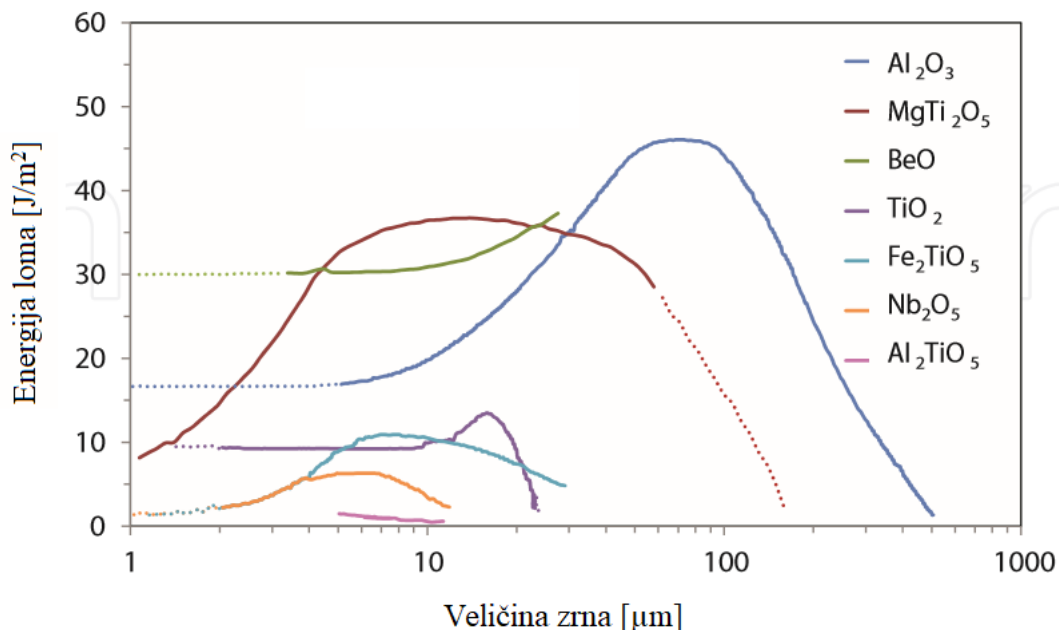
**Slika 25.** Tlačna čvrstoća (poroznost 85 %) u ovisnosti o broju nosača i veličini pora [26]

Čvrstoća porozne keramike je kompleksno svojstvo koje ovisi o mnogim varijacijama parametara koje je potrebno poznavati kako bi se postigla optimalna i željena čvrstoća određenog poroznog keramičkog proizvoda.

#### 4.1.2. Lomna žilavost

Važno mehaničko svojstvo materijala je i lomna žilavost koja je zahtjev za mnoge primjene. Uglavnom kod većine materijala je slučaj da svojstvo čvrstoće i žilavosti su međusobno obrnuto proporcionalni. Čvrstoća kao svojstvo materijala prikazuje otpornost prema plastičnim deformacijama, žilavost pak pokazuje otpornost materijala prema propagaciji pukotine, a mjeri se u energiji potrebnoj za pojavu loma. Sposobnost materijala da ostvari ograničenu plastičnu deformaciju je kritični faktor kod određivanja žilavosti jer takva karakteristika omogućava lokalno rasipanje opterećenja koje bi inače izazvalo lom materijala [26].

Kada se govori o lomnoj žilavosti ( $K_{IC}$ ) krhke keramike, postoji nekoliko metoda ispitivanja koje uključuju primjenu sile na epruvete u tri ili četiri točke savijanja. Energija loma ovisi o veličini zrna, kemijskom sastavu, poroznosti i zajedničkim utjecajima tih faktora. Energija loma uglavnom raste do neke maksimalne vrijednosti nakon čega pada kako se povećava veličina zrna, slika 26. To se može objasniti anizotropnošću toplinskog širenja što se razlikuje ovisno o materijalu [26].



Slika 26. Energija loma u ovisnosti o veličini zrna oksidne keramike na 22 °C [26]

Lomna žilavost se ponaša slično kao i čvrstoća odnosno lomna energija se smanjuje kako se povećava poroznost. Ovakav trend se pokazao u mnogim keramikama sa poroznosti do 50 %. Teško je utvrditi direktnu poveznicu između lomne žilavost i poroznosti zbog čega se sve više radi na istraživanjima ispitivanja utjecaja poroznosti na energiju loma, a posljedično i na lomnu žilavost [26].

#### 4.1.3. Modul elastičnosti

Modul elastičnosti je odraz atomske mase, načina slaganja atoma u materijalu i krutosti veza koje ih drže zajedno. S obzirom da je lako moguće oštetiti keramiku u procesu proizvodnje i uporabe, u pogledu mikrodimenzijskih oštećenja, vrlo je važna metoda koja detektira mikropukotine točno ondje gdje se događaju (*in situ* metoda). S takvim metodama moguće je procijeniti radni vijek materijala. Mjerenjem elastičnog modula, *in situ* metodom, kao funkcijom temperature moguće je otkriti mikropukotine u materijalu što povoljno djeluje na prilagođavanje modeliranja proizvoda i procesa proizvodnje, a sve u cilju produljenja životnog vijeka [26].

Sve se više pokušava otkriti poveznica između elastičnog modula i poroznosti pa se raznim ispitivanjima, studijama i kombinacijama parametara određuju teorijski modeli koji bi vrijedili za određene poroznosti. Uglavnom se radi o niskim postocima poroznosti odnosno do 50 %.

Tako je zaključeno da modul elastičnosti ovisi o relativnoj gustoći i morfologiji pore (oblik i

orijentacija). Kod određivanja modula elastičnosti visokoporoznih dijelova, velik utjecaj ima anizotropnost materijala koji ovisi o razini poroznosti uglavnom za poroznosti veće od 40 %. Na sljedećoj slici, prikazane su vrijednosti modula elastičnosti poroznih materijala različite poroznosti [26].

Materijal	Poroznost, %	Modul elastičnosti, GPa
Porozni hidroksiapatit	82–86	0.002–0.83
Kortikalna kost	5–15	7–18
Spuzvasto koštano tkivo	~90	0.1–5
Kordijeritni filter	~50	12–13
Porozna glina	35–50	1–3
Keramička pjena silicijevog oksikarbida	70–85	1–7
Porozni predoblik silicijevog karbida, SiC	30–65	30–120
Porozni Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	35–55	45–105
Pjena Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – lijevanje gela	60–85	10–65
Pjena Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – direktno pjenjenje	76–80	15–18
SiC filteri	85–92	2–3

**Slika 27. Modul elastičnosti za porozne i krhke materijale [26]**

## 4.2. Toplinska svojstva

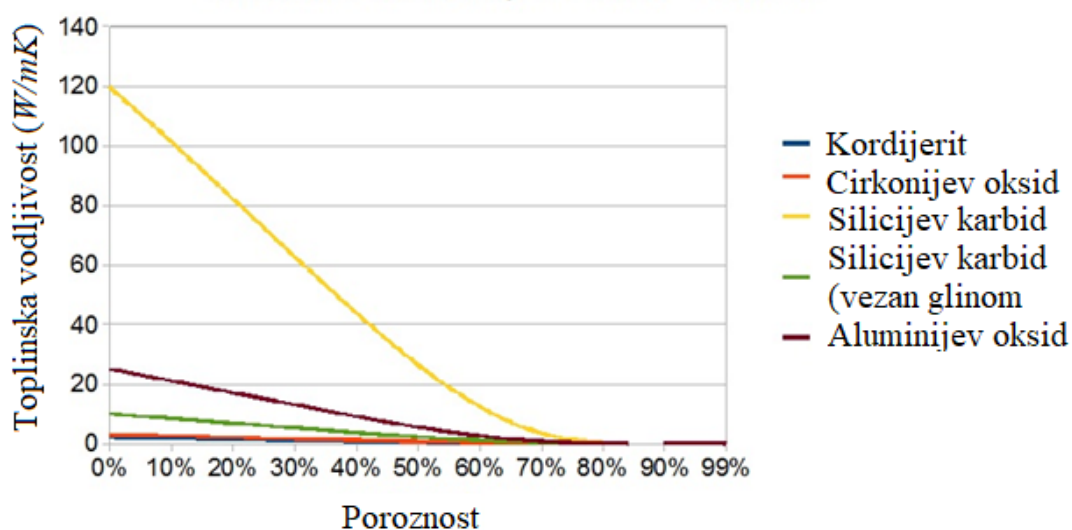
### 4.2.1. Toplinska vodljivost

Kod porozne keramika, najvažnije toplinsko svojstvo je toplinska vodljivost. Prijenos topline kroz materijal se kontrolira kombinacijom toplinske vodljivosti i specifičnog toplinskog kapaciteta. Kada se na porozni materijal djeluje toplinom, onda prijenos topline uključuje vibracijsko provođenje u čvrstoj fazi i provođenje topline sudarom molekula plina u porama [27].

Toplinska vodljivost čvrste faze ovisi o [27]:

- toplinskoj vodljivosti čvrste faze,
- utjecaju granice faza,
- toplinskoj vodljivosti pora,
- volumenu pora,
- prostornoj raspodijeljenosti pora.

Relativna vodljivost keramike kao što je aluminijev oksid, zbog toplinske otpornosti granica zrna, može se prije mijenjati zbog promjena u veličini zrna nego zbog varijacije poroziteta [27]. Toplinska vodljivost porozne faze je zanemariva u usporedbi sa toplinskom vodljivošću čvrste faze. Pogotovo u slučaju poroznog aluminijevog oksida čija je toplinska vodljivost gusto kompaktnog aluminijevog oksida sa veličinom zrna većom od  $1\ \mu\text{m}$ ,  $33\ \text{W/mK}$  na sobnoj temperaturi i  $12\ \text{W/mK}$  na  $500\ ^\circ\text{C}$  dok toplinska vodljivost zraka pri atmosferskom tlaku je otprilike  $0,025\ \text{W/mK}$  na sobnoj temperaturi i  $0,050\ \text{W/mK}$  na  $500\ ^\circ\text{C}$  [28].



Slika 28. Toplinska vodljivost porozne keramike [29]

## 5. PRIMJENA POROZNE KERAMIKE

### 5.1. Medicina

Biokompatibilnost određenih keramičkih materijala je rezultat njihovog kemijskog sastava koji se sastoji od iona koji se nalaze i u tijelu (kalcij, kalij, magnezij, fosfor, natrij...) i drugih iona kao što su aluminij i titanij koji pokazuju nisku toksičnost prema ljudskom tkivu. Potencijal koji nudi porozna keramika odražava se u njenoj inertnosti u kombinaciji sa mehaničkom stabilnosti na granici kosti i keramike. Zahtjevi na materijal za protezu ipak ograničavaju neke vrste porozne keramike npr. porozna keramika niske čvrstoće se ne može upotrijebiti u ove svrhe. Kada veličina pora prekorači 100  $\mu\text{m}$ , kost urasta u kanaliće koji povezuju pore blizu površine i na taj se način održava prokrvljenost. Tada implantat služi kao strukturni prijelaz i model za formiranje kosti [30].

Neke mikrostrukture koralja služe kao idealni predložak za oblikovanje strukture sa visokom kontrolom veličine pora. Uglavnom su to tipovi koralja sa veličinom pora u rasponu od 140 do 160  $\mu\text{m}$  i od 200 do 1000  $\mu\text{m}$  [30].

Poroznost ima i neke nedostatke u primjeni implantata. Porozni materijali su općenito slabiji odnosno što je veća poroznost, to je čvrstoća materijala manja. Zbog visoke specifične površine, veća je i izloženost koroziji i eventualnom otapanju nego kod neporoznih materijala. Prodiranje čestica u mikropore također rezultira smanjenjem čvrstoće. Najveći mogući nedostatak je neizbježno nepopunjavanje implantata s kosti zbog čega onda te pore postaju poželjna mjesta za bakterije i prouzrokovane infekcije [30].

Bioaktivni materijal je onaj materijal koji pokazuje specifične biološke odgovore na sučelju materijala što rezultira u formiranju veze između materijala i tkiva. Bioaktivni materijal tvori okruženje pogodno za rast kosti (osteogenezu) i prirodnu vezu između živog i neživog materijala [30].

Resporbilnost je svojstvo prodora rasta kosti od površine prema dubini. Resporbilna keramika se koristi kao privremeni potporni sustav ili punilo prostora za razvijanje i rast novog tkiva. Prirodna rekonstrukcija tkiva se događa istovremeno sa resorpcijom odnosno razgradnjom i apsorpcijom. Resporbilna biokeramika je sastavljena od materijala koji se sporo otapaju i pritom otpuštaju ione za simulaciju i poticaj stvaranja i rasta kosti. Naposljetku, resporbilni implantat postaje u potpunosti integriran sa kosti. Specifično svojstvo ovakve vrste keramike je da inicijalna veličina pora može biti vrlo mala uz visoku čvrstoću. Kako se keramika otapa, postaje sve više i više porozna omogućavajući srastanje kosti i tkiva sa materijalom. Za rezultat,

mehanička svojstva su očuvana, a koncentracija naprezanja se smanjuje. Postoje dvije vrste resorbilne keramike koje se dijele prema brzini razgradnje. Spora razgradnja keramike je poželjna kada je poželjno proširenje tkiva odnosno kod popunjavanja praznih prostora npr. između kralježaka ili zubi. Brza razgradnja keramika je potrebna kada se želi zamijeniti tkivo najčešće u operacijama za saniranje oštećenja ili praznih prostora [30].

### **5.1.1. Implantati**

Tipični materijali za implantate su nehrđajući čelici, legure kobalta, titanij i njegove legure i nitinol (legura nikla i titanija). Nehrđajući čelik se koristi za fiksaciju prijeloma s obzirom da pokazuje visok modul elastičnosti, visoku vlačnu čvrstoću, dobru duktilnost i prihvatljivu biokompatibilnost. Nedostatak nehrđajućih čelika kao biomaterijala je u pojavi umora materijala, a i visoka cijena postupka i materijala ne ide u korist većoj primjeni. Legure kobalta imaju svojstva visokog modula elastičnosti, čvrstoće i tvrdoće uz odličnu korozijsku postojanost. Zbog tih svojstava, legure kobalta su često izbor za umjetne zglobove ili cijele proteze i također u dentalnoj medicini za razne nadomjeske. Lošija strana kobaltovih legura je njihova teška obrada i niska žilavost. Titanij i njegove legure se najčešće koriste u zamjeni kostiju koji trpe opterećenja. Široko se primjenjuje u dentalnoj medicini i za implantate kralježnice. Nitinol se koristi za pružanje tlačne sile na lom što pospješuje liječenje i zacjeljivanje. Zbog korozije, trošenja i negativnih reakcija tkiva, metalni materijali se suočavaju sa raznim problemima kada se koriste kao materijali u ljudskom tijelu [31].

Osim metala, polimeri se često koriste kao biomaterijali zbog jednostavne proizvodnje, niskih troškova i prikladnih mehaničkih i fizikalnih svojstava. Mogu se koristiti sintetički i prirodni polimeri za razne primjene kao što su proteze za lice ili nadomjesci dušnika, komponente za srce, bubrege i jetru te proteze kuka i koljena. Prirodni polimeri kao što je kolagen, škrob, kitozan ili hitin se koriste za reparaciju živaca, kože, kostiju i hrskavice. Prirodni polimeri imaju nešto lošija mehanička svojstva za transplantaciju potpornih sustava. Sintetički polimeri kao što je poliglikolna kiselina ili poliaktična kiselina su biorazgradivi polimeri koji mogu biti privremeni implantati dok se ne završi proces liječenja nakon čega se razgrade. Često se polimeri koriste kao implantirani sustavi za dostavu lijekova [31].

Keramika koja se koristi za implantate naziva se biokeramika. S obzirom na visoku tlačnu čvrstoću najčešće se koristi za nadomjeske tvrdih vezivnih tkiva kao što su kosti, zglobovi i zubi [31].

Biokeramički materijali koji se najčešće koriste su [31]:

- aluminijev oksid,
- cirkonijev oksid,
- hidroksiapatit,
- trikalcij-fosfat.

Aluminijev, cirkonijev i titanijev oksid pripadaju skupini inertne biokeramike, dok hidroksiapatit i trikalcij-fosfat pripadaju bioaktivnoj i biorazgradivoj skupini. Ovi biokeramički materijali se mogu upotrijebiti u ljudskom tijelu bez odbacivanja zahvaljujući biokompatibilnosti, niskoj gustoći, kemijskoj stabilnosti i visokoj otpornosti na trošenje [31].

Porozna aluminij oksidna keramika ima široku primjenu u biomedicinskom i mikrobiološkom području zbog odlične kemijske stabilnosti, visoke poroznosti, čvrstoće i zahtijevane biokompatibilnosti. Porozni aluminijev oksid zbog jedinstvenih svojstava dozvoljava precizno detektiranje mikroba što daje veliki potencijal u razvoju bioorganskih i bioanorganskih struktura. Također se često koristi u prepoznavanju patogena u obliku biosenzora gdje je porozna aluminij oksidna membrana u kombinaciji sa električnim vodljivim slojem [32].



**Slika 29. Proteza kuka od aluminijeva oksida [33]**

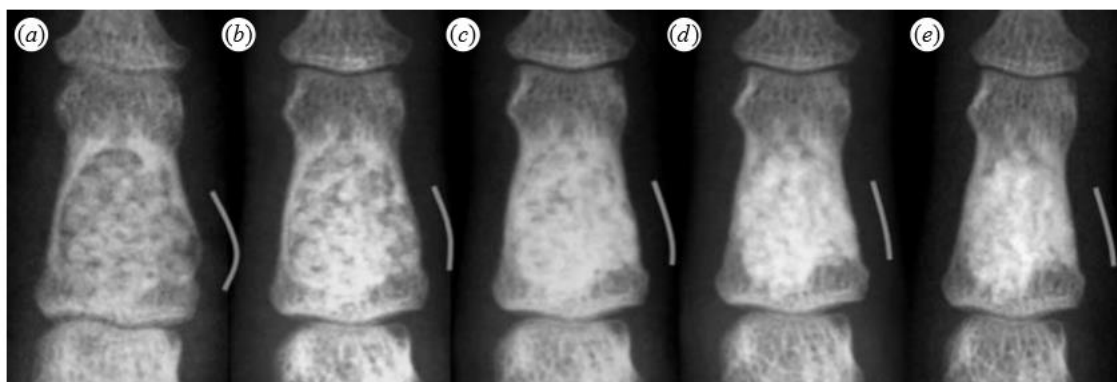
Cirkonij oksidna keramika najčešće se upotrebljava u dentalnoj medicini upravo zbog visoke lomne žilavosti i dobre čvrstoće [34]. Cirkonijev oksid pokazuje odličnu povezanost sa tkivom

dok osteogeneza odnosno srastanje sa kosti je poprilično nerazvijeno. Jednostavna proizvodnja točno definiranih dentalnih implantata i zadovoljavajuća svojstva čine ovu keramiku pogodnom za ovu vrstu primjene iako postoje nedostaci kao što je lošija estetičnost [35].



**Slika 30. Zubni implantat od cirkonij oksidne keramike [36]**

Porozni hidroksiapatit (HA) koristi se za punjenje stanica, otpuštanje lijekova u sustavu dobave lijekova, kromatografsku analizu i najčešće kao materijal tvrdog tkivnog potpornog sustava. Kemijski sastav, koji je vrlo sličnom samoj kosti, ga čini izuzetno biokompatibilnim sa koštanim tkivom. Visok udio kristalnosti i kemijska stabilnost su također ključni faktori primjene. Poroznost znači i veću specifičnu površinu koja pogoduje rastu i prijanjanju stanica [31].



**Slika 31. Primjena hidroksiapatita u liječenju tumora kostiju; a) nakon operacije, b) 3 mjeseca nakon operacije, c) 6 mjeseci nakon operacije, d) 12 mjeseci nakon operacije, e) 27 mjeseci nakon operacije [37]**



Porozni trikalcij-fosfat je vrsta bioresorbilne keramike koji se koristi kao implantat kosti te se njime sprječava ostanak implantata u koštanom tkivu s obzirom da se tijekom vremena potpuno integrira sa koštanim tkivom. Najčešći oblik je beta trikalcij-fosfat čiji je omjer kalcija i fosfata 1,5 čiji omjer označava bržu osteogenezu [31].



Slika 32. Kranijalni segment od trikalcij fosfata i beta trikalcij fosfata [38]

## 5.2. Industrija

### 5.2.1. Toplinski izolatori

Potreba za toplinskom izolacijom nije kritičan zahtjev u tehnološkom razvoju, međutim mnogi industrijski procesi nisu mogući bez primjerene toplinske izolacije. Pomoću nje se smanjuje potrošnja energije u toplinskim obradama materijala i također se na taj način štiti okolni prostor od emitirane topline. Keramički materijali imaju visoku temperaturnu stabilnost i nisku toplinsku vodljivost što su ključni uvjeti za toplinske izolatore. Keramika, osim strukturne stabilnosti, pokazuje visoku kemijsku stabilnost na povišenim temperaturama zbog čega se i upotrebljavaju u visokotemperaturnim procesima [13].

Kako bi se na svojstvo niske toplinske vodljivosti dodala niska gustoća, koriste se porozni keramički materijali. Iako je toplinska vodljivost krutih materijala intrinzično svojstvo, postotak poroznosti, veličina pora i raspodijeljenost značajno utječe na toplinsku vodljivost materijala. Kako bi porozna keramika pokazivala određenu toplinsku vodljivost, vrlo je važno provesti primjerene proizvodne procese. Visoka poroznost veže visoku izolacijsku sposobnost, međutim

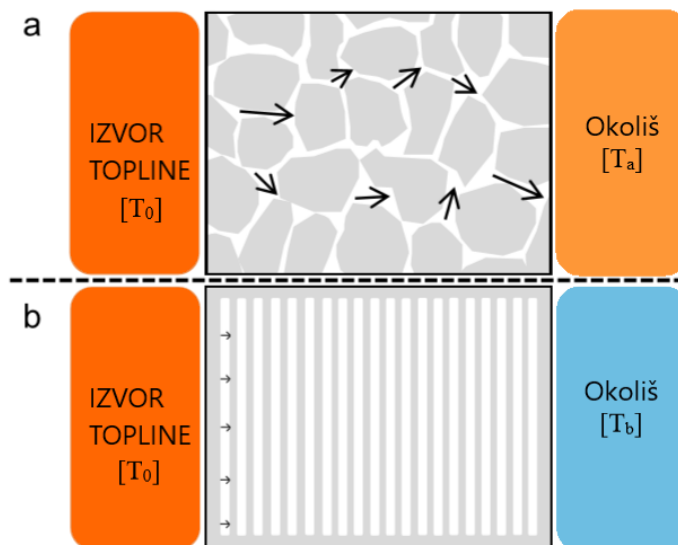
poroznost mora biti u poveznici sa mehaničkom čvrstoćom jer su ta svojstva međusobno obrnuto proporcionalna [13].

Zatvorena poroznost je pogodna za svojstvo toplinske izolacije s obzirom da sprječava konvektivnu komponentu u prijenosu topline. Keramičke pjene posjeduju zatvorenu poroznost, međutim zbog visokog udjela čvrstih faza u pjeni, toplinska vodljivost nije značajno smanjena. Povećanjem poroznosti, što se može postići smanjenjem gustoće zelenog sirovca ili smanjenjem temperature i vremena sinteriranja, značajno se smanjuje čvrstoća i ostala mehanička svojstva keramičkih pjena. Ono što se može dogoditi u visoko poroznim strukturama jest povezivanje nekih pora iako su pore zatvorene. Takva pojava negativno utječe na toplinsku vodljivost jer povećava prijenos topline i smanjuje svojstvo toplinske izolacije [13].

Što se tiče proizvodnih procesa i njihove povezanosti sa toplinskom vodljivošću, postoje određeni proizvodni postupci koji pozitivno i negativno utječu na ukupno svojstvo provodljivosti topline. Keramika proizvedena parcijalnim sinteriranjem nije dobar izbor zbog pojave skupljanja nakon duže upotrebe, pogotovo na temperaturama oko ili višim od početne temperature sinteriranja. Metoda replika također nije dobra proizvodna metoda za izolacijske pjene iako se mogu postići vrlo visoke poroznosti. Razlog je u nastajanju otvorenih pora koje pokazuju nisku čvrstoću. Metodama žrtvene faze i direktnog pjenjenja proizvode se otvorene pore uz visoku poroznost, međutim takva struktura nije poželjna za toplinske izolacijske materijale [13].

Najčešća metoda koja daje najbolje rezultate po pitanju toplinske vodljivosti je metoda lijevanja smrzavanjem. Ovom metodom, visokoporozne pjene zadržavaju relativno visoku čvrstoću i kontrolu nad mikrostrukturom. Efektivnost izolatora se povećava sa kapacitetom otpornosti prema toku topline svih mehanizama prijenosa topline (kondukcija, konvekcija i radijacija) [13].

Na slici 33 prikazan je utjecaj mikrostrukture na svojstvo toplinske vodljivosti kod idealne porozne mikrostrukture (slika 33 b) i neke obične porozne mikrostrukture (slika 33 a). Obična mikrostruktura dozvoljava prijenos topline kroz strukturu zbog čega je niska toplinska izolacija, za razliku od idealne mikrostrukture gdje povezane i pravilno raspoređene pore sprječavaju prijenos topline. Na taj se način smanjuje konvektivni gubitak topline i povećava kapacitet toplinske izolacije materijala [13].



Slika 33. Shematski prikaz; a) porozna mikrostruktura, b) idealna porozna mikrostruktura sa povezanim i zatvorenim kanalima [13]

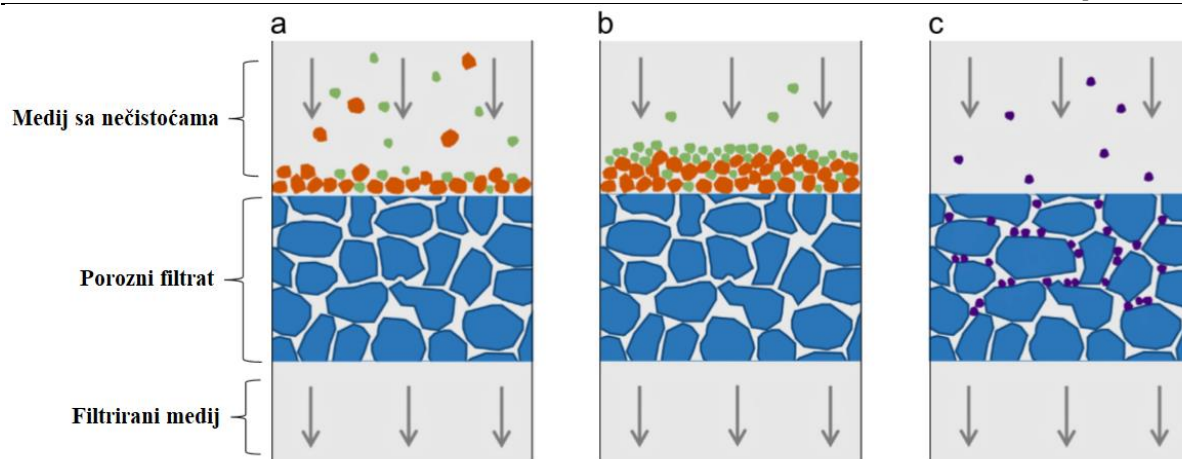
### 5.2.2. Filteri

Porozna keramika je korisna komponenta filtracije u mnogim primjenama gdje je cilj odvajanje i uklanjanje nečistoća, promjenjivih veličina od mikrometarskih do nanometarskih dimenzija, od različitih fluida. Porozna keramika najveću primjenu ima u filtraciji vode, vrućih plinova i taljenih metala [13].

Razlikuju se tri načina filtracije [13]:

- površinska filtracija,
- filtracija kroz kolač,
- dubinska filtracija.

Mehanizmi filtracije prikazani su na sljedećoj slici 34. Površinska filtracija zadržava čestice, većih dimenzija od samih pora, na površini filtera. Filtracija kroz kolač je kombinacija površinske filtracije i dubinske filtracije gdje nakupljene nečistoće svojevrсно filtriraju ostatak medija. Dubinsku filtraciju karakterizira zadržavanje nečistoća u porama u samoj unutrašnjosti filtera [13].



**Slika 34. a) površinska filtracija, b) filtracija kroz kolač, c) dubinska filtracija [13]**

#### 5.2.2.1. Filteri za vodu

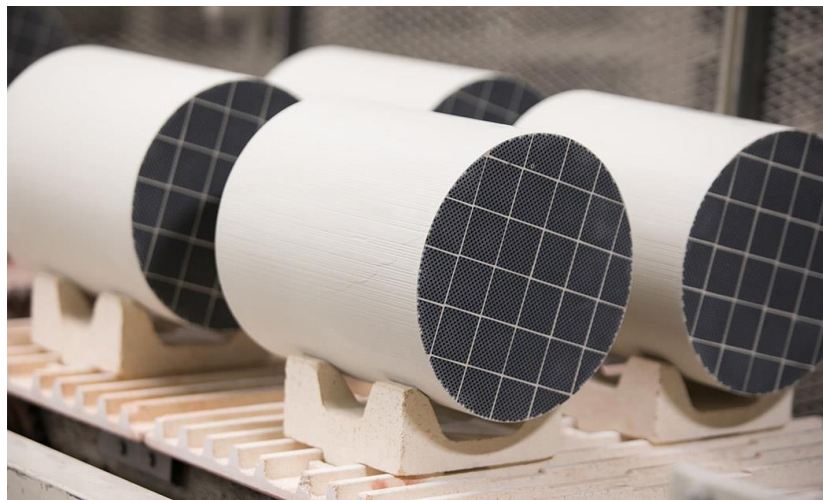
Filtracija pitke vode smanjuje mogućnost širenja raznih bolesti uzrokovanih bakterijama i virusima. Filtracija otpadnih voda, koje proizvode industrijska postrojenja, smanjuje negativne učinke na okoliš. Najčešće se ovakvi filteri proizvode metodom žrtvene faze gdje se zbog pokušaja smanjenja cijene, koriste organske žrtvene faze kao što je piljevina, riža ili škrob. Mnogi se ovako proizvedeni filteri naknadno prevlače koloidnom otopinom srebra ili nanočesticama srebra kako bi bakterija, koja uđe u filter, ostala zarobljena i uništena. Virusni rade probleme jer su često nanometarskih dimenzija i teško ostaju zarobljeni u filteru. Jedan od rješenja je integracija magnezijevog oksihidroksida koji omogućava zarobljavanje virusa mehanizmom adsorpcije [13].

#### 5.2.2.2. Filteri za vruće plinove

Filtracija vrućih plinova odvija se u mnogim procesima u cilju uklanjanja nečistoća koje mogu zagađivati okoliš ili opremu. Neki specifični procesi koji zahtijevaju filtraciju vrućih plinova su proizvodnja metala, prahova metalnih oksida, stakla, katalizatora, recikliranja materijala itd. Filtracija je potrebna često ili zakonskim odredbama zbog ekoloških pitanja ili iz razloga povećanja efikasnosti procesa [13].

Temperature filtracije, u rasponu između 260 °C i 900 °C, smatraju se temperaturama za filtraciju vrućih plinova i prikladni filteri tada mogu trpjeti tlakove do 8 MPa. Kako se filtracija odvija u ovim uvjetima, ključno je da keramički filteri imaju prikladnu otpornost temperaturnim

šokovima i mehaničku čvrstoću. Porozna keramika se često koristi u filterima dizelskih čestica u cilju zarobljavanja čestica čađe koje se javljaju u ispušnim plinovima dizelskih motora [13].



**Slika 35. Keramički filter dizelskih motora [39]**

#### 5.2.2.3. *Filteri za taljene metale*

Taljeni metali kao aluminij, trebaju proći kroz filtracijski proces kako bi se uklonile ili smanjile potencijalne greške u gotovom dijelu, prije samog lijevanja u cilju kvalitetnog i pouzdanog odljevka. Vrlo je važno održati visoku čistoću taline metala jer nečistoće negativno djeluju na čvrstoću i tvrdoću gotovog proizvoda. Keramičke pjene koje se koriste kao filteri za pročišćavanje taline metala, uklanjaju nečistoće koje ulaze u talinu tijekom obrade ili su već prisutne u sirovom materijalu. Takve nečistoće su najčešće otopljeni plinovi, nemetalni i intermetalni spojevi i zemnoalkalijske nečistoće [13].

Potrebna veličina pora za keramičke filtere ovisi o materijalu koji se filtrira. Osim o materijalu, veličina pora ovisi i o primjeni i zahtijevanoj čistoći tog metala. Modificiranjem površina materijala filtera se također može olakšati proces filtracije nečistoća. Aktivne i reaktivne prevlake se koriste za interakciju sa nečistoćama i otopljenim plinovima u talini metala kako bi se povećala količina čestica koje se mogu zadržati na filteru. Osim toga, takve prevlake pozitivno utječu na mehanička svojstva filtera [13].



**Slika 36. Keramički filter za filtraciju taljenih metala [40]**

Filteri moraju imati prikladna toplinska, mehanička i kemijska svojstva kako bi se održala zahtijevana funkcija. Zbog temperatura u procesu filtracije vrućih plinova, javljaju se toplinski šokovi pa je potrebno da materijal takve promjene temperature izdrži bez negativnih pojava. Mehanička svojstva filtera moraju imati odgovarajuće vrijednosti koje se ne smiju mijenjati s porastom temperature. Također, filteri ne smiju korodirati tijekom vremena i ne smiju reagirati sa tekućinom ili plinom koji prolazi kroz njega. Keramički materijali koji se upotrebljavaju za visokotemperaturne filtracije su kordijerit, mulit, aluminijev oksid i silicijev karbid jer pokazuju zadovoljavajuća toplinska, mehanička i kemijska svojstva [13].

### **5.2.3. Katalizatori**

Porozna keramika je vrlo aktivan materijal sa visokom apsorpcijom što ju čini prikladnom za ulogu katalizatora čiji je cilj podupiranje kemijske reakcije. U ovom slučaju keramika mora imati povezanu poroznost, a veličina pora može varirati između 6 nm do 500  $\mu\text{m}$ . S obzirom na kemijsku otpornost i otpornost na temperaturne šokove, mogu biti iskorišteni u visokopterećenim uvjetima kao što su reaktori u kemijskom inženjerstvu ili u izmjenjivaču plinova u automobilu. Keramika može biti i u funkciji nosača katalizatora. Katalizatori postaju sve značajniji u ekološkom smislu jer smanjuju i kontroliraju zagađenja industrijskih i automobilskih postrojenja [2].

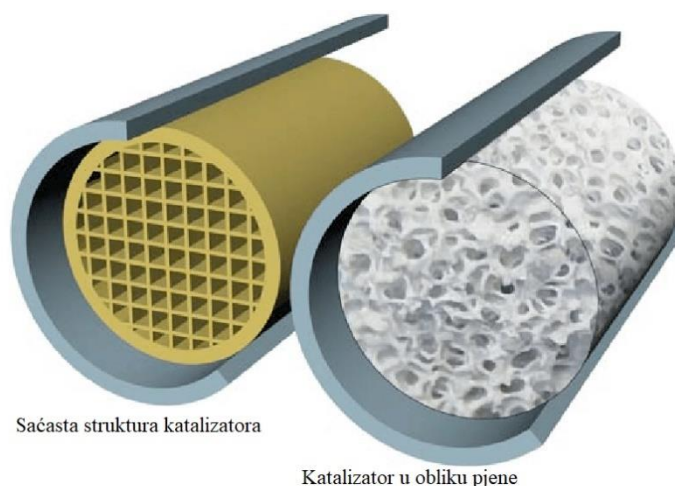
Katalitička reakcija često se događa u samom poroznom tijelu gdje reaktanti i katalizatori dođu u kontakt. Porozno tijelo ima funkciju nosača kada se katalizator nalazi unutar strukture odnosno na njoj. Nosači katalizatora moraju imati visoku specifičnu površinu kako bi

cjelokupan proces bio efektivan. Porozne strukture za katalizatore koje djeluju najpovoljnije su u obliku pjena, saćastih struktura ili u strukturi nepokretnog katalizatora. Pjene nude nekoliko prednosti u odnosu na ostale dvije strukture, a to je veći radijalni protok mase, veća radijalna izmjena toplina, visoka zavojitost protoka, što rezultira zanimljivim dinamikama fluida, niži pad tlaka i visoka geometrijsku poroznost. Pjene se uglavnom upotrebljavaju u procesima prijenosa topline, difuzije i procesima sa problemima kontrole [41].

Procesi ograničenog prijenosa topline često koriste katalizatore. Prijenos topline u ili iz procesa se ostvaruje korištenjem dugih reaktorskih cijevi malog promjera kako bi se zadovoljila dovoljna površina prijenosa topline. Posljedica dugačkih uskih cijevi može biti značajni pad tlaka. Kad bi se produljile cijevi, to bi utjecalo na pad tlaka procesa i povećao bi se radijalni prijenos topline, ali bi se smanjio faktor efektivnosti i bila bi potrebna veća količina katalizatora. Keramičke pjene mogu riješiti sve ove probleme. Radijalni prijenos topline je značajan, pad tlaka niži te se ostvaruju potrebni faktori efektivnosti [42].

Procesi ograničene difuzije koriste katalizatore gdje se zahtijeva povećanje omjera površine i volumena. To uglavnom dovodi do povećanog pada tlaka na što keramički katalizatori porozne strukture djeluju povećanjem efektivnosti [42].

Procesi sa problemima kontrole u uzastopnim reakcijama, gdje je visok protok nužan za postizanje visokih prinosa, mogu stvoriti probleme sa padom tlaka. U ovom pogledu, keramičke pjene kao katalizatori ograničavaju sekundarne reakcije što je poželjno [42].



**Slika 37. Struktura katalizatora [43]**

Sve više raste potencijal keramičkih pjena u ulozi nosača katalizatora, glave plamenika ili elektroda gorivih ćelija. Za nosače katalizatora je keramička pjena izrazito pogodna kada je zahtjevan nizak tlak. U usporedbi sa sačastim strukturama, keramičke pjene su bolje po pitanju radijalnog miješanja i poboljšanog protoka mase i topline zahvaljujući turbulencijama protoka. Pjene pokazuju visoku kontaktnu površinu između plinovitih faza i krutih faza, a mogu se proizvoditi u različitim geometrijskim oblicima što dozvoljava prilagodljivi aksijalni i radijalni protok u reaktoru. Najprikladniji način proizvodnje keramičkih pjena za ovu primjenu je metoda replike čime se postižu lako dostupne otvorene ćelije. Kontrola poroznosti je izrazito važna u pogledu mehaničkih svojstava koja su zahtijevana na keramičke pjene u ulozi katalizatora [44].

Razlog korištenja keramičkih pjena u ulozi nosača katalizatora je njihova visoka poroznost (85-90 %) uz karakteristične makropore. Osim što se takvom strukturom smanjuje pad tlaka u reaktoru, povoljno djeluje na reakcije sa vremenskim kratkim kontaktom (parcijalna oksidacija). Najveću primjenu porozne keramičke pjene u ulozi katalizatora pronalaze u reakcijama oksidacije amonijaka, katalitičkog izgaranja, ispušnih plinova, solarnih procesa i slično. Keramički materijali koji se najčešće upotrebljavaju su aluminijev oksid, titanijev dioksid, cirkonijev oksid, silicijev dioksid i silicijev karbid [45].

#### **5.2.4. Apsorberi zvuka**

Buka i vibracije čest su problem mnogih mehaničkih sustava uključujući industrijske strojeve, kućanske uređaje, vozila i građevine. Jednom kada se identificira izvor buke i vibracije, onda je moguće djelovati na njihovo uklanjanje izolatorima vibracije, barijerama ili materijalima koji apsorbiraju zvukove. Sve je češća upotreba takvih materijala u mnogim primjenama i to u kombinaciji sa barijerama i unutarnjim kućištima što povećava cjelokupnu efektivnost. Široka primjena u zrakoplovnoj industriji, brodogradnji i industriji svemirskih letjelica, postiže se pogodnim svojstvima niske gustoće i visoke efektivnosti gdje su zahtjevi visok teretni kapacitet uz optimalnu potrošnju goriva [46].

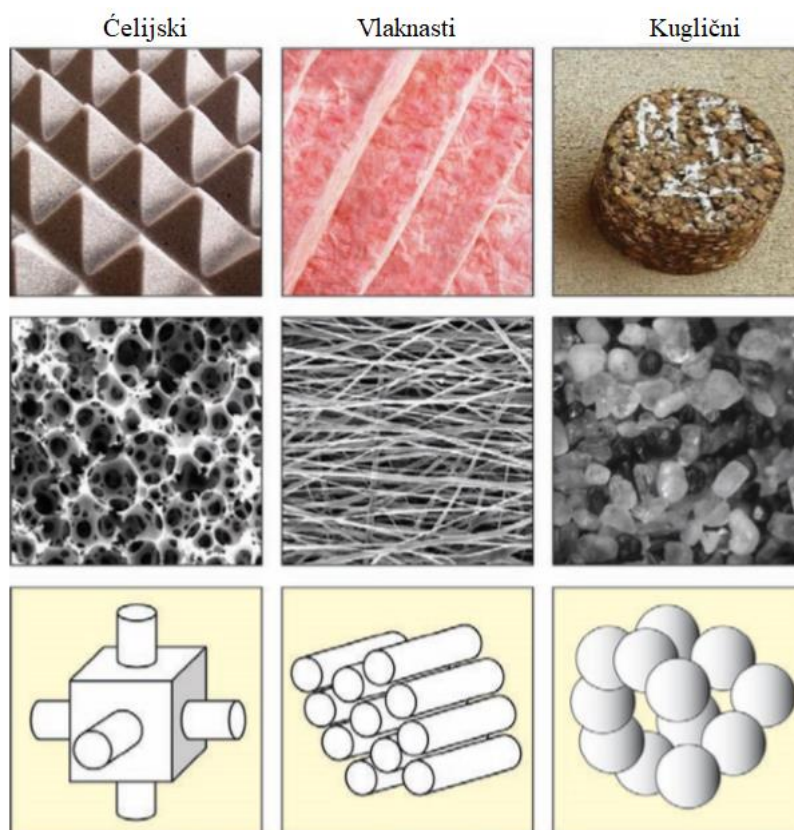
Apsorberi zvuka upijaju većinu energije zvuka uz vrlo malo reflektiranje što ih čini vrlo pogodnim za kontrolu zvuka. Mogu se koristiti na različitim lokacijama bilo da se radi blizu izvora zvuka, blizu krajnjeg odredišta zvuka ili negdje između. Svojstva apsorpcije zvuka ovise o frekvenciji, sastavu, debljini i površinskoj kvaliteti materijala. Upravo su najpoželjniji materijali, za ovakvu primjenu, porozne strukture [46].



Porozni materijali koji se sastoje od različitih šupljina i kanala dopuštaju prolazak zračnih valova. Zatvorena poroznost ima lošiju učinkovitost u pogledu suzbijanja zvuka u odnosu na otvorenu poroznost [46].

Postoje tri vrste poroznih apsorbera zvuka temeljenih na konfiguraciji strukture, slika, [46]:

- ćelijski porozni apsorberi,
- vlaknasti porozni apsorberi,
- kuglični porozni apsorberi.



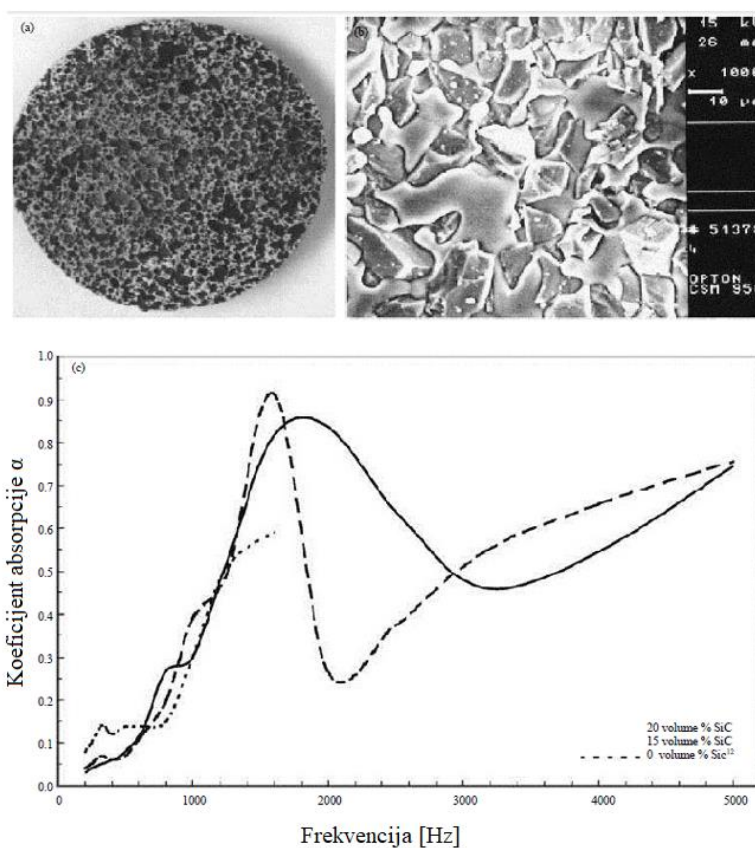
**Slika 38. Vrste poroznih apsorbera [46]**

Apsorberi zvuka sa ćelijastom strukturom zapravo se odnose na porozne strukture sa otvorenom poroznosti i pjenaste strukture. Vlaknasti apsorberi zvuka sastoje se od serije kanala i međuprostora. Kuglični ili granularni apsorberi karakteristični su po relativno krutim tijelima koji tvore aglomerate odnosno nakupine tih tijela i na taj način stvaraju šupljine i praznine u strukturi [46].

Kada je porozno tijelo izloženo djelovanju zvučnih valova, molekule zraka na površini i unutar pora materijala počinju vibrirati i na taj način gubiti dio svoje energije. Gubitak energije je djelomično uzrokovan pretvorbom energije u toplinu zbog toplinskog i viskoznog gubitka na

granicama pora i kanala u samom materijalu. Na nižim frekvencijama su ovakve promjene izotermne, dok na višim frekvencijama su adijabatske [46].

Keramičke pjene, u ulozi apsorbera zvuka, pokazuju najbolja svojstva pogotovo u uvjetima visoke temperature. Uglavnom se rabe keramike silicijevog karbida, cirkonijskog oksida, titanijskog dioksida i borovog oksida. Sa visokom poroznošću u rasponu od 80 do 90 %, mogu se koristiti na temperaturama čak iznad 1500 °C. Postoje istraživanja u kojima se rade keramičke pjene za ovu primjenu od aluminijskog oksida sa poroznošću od 94 %. Najveću primjenu poroznih keramičkih apsorbera zvuka bilježe zrakoplovna industrija i strojogradnja u dijelovima mlaznice raketa, kompozitnih ploča, toplinskih barijera i akustičnih obloga na zrakoplovima [46].



**Slika 39.** a) Makroskopska struktura kompozitne keramike, b) SEM slika površine ćelija, c) utjecaj frekvencije i udjela SiC na koeficijent apsorpcije zvuka [47]

## 6. ZAKLJUČAK

Porozna keramika posjeduje niz izvrsnih svojstava koja joj omogućuju široku primjenu najčešće u industrijskoj i medicinskoj primjeni. Najveći izazov predstavlja kontrola poroznosti i njezin utjecaj na svojstva, međutim razvojem i unaprjeđenjem tehnologija proizvodnje, danas je moguće proizvesti vrlo kontrolirane i željene porozne mikrostrukture sa odgovarajućim svojstvima. Pregled najčešćih postupaka proizvodnje sa važnim karakteristikama, svojstva takve keramike i njezina primjena su temelj razumijevanja važne i široke skupine materijala čiji razvoj sve više raste.

Zaključno, u ovom radu bitno je naglasiti sljedeće:

- porozna keramika karakterizirana je postotkom poroznosti između 20 i 95 %,
- važni parametri određivanja poroznosti su veličina pora, distribucija veličine pora i oblik pora,
- kontrola nad poroznom mikrostrukturom jedna je od najbitnijih zahtjeva u postupku proizvodnje porozne keramike,
- postoji niz proizvodnih postupaka i različitih procesa proizvodnje porozne keramike,
- aditivne tehnologije bilježe najširi spektar mogućih kombinacija poroznosti,
- tehnologija proizvodnje porozne keramike direktno utječe na svojstva porozne keramike,
- poroznu keramiku karakteriziraju niska gustoća, dobra čvrstoća, niska toplinska vodljivost, visoka otpornost temperaturnim šokovima, niska električna vodljivost, kemijska inertnost i visoka permeabilnost,
- porozna keramika se najčešće upotrebljava u ulozi implantata, katalizatora, nosača katalizatora, filtera, apsorbera zvuka i vibracija, toplinskih izolatora itd.

Porozna keramika je materijal budućnosti koji još tek mora ostvariti svoj maksimalni potencijal, a razvojem tehnologija i istraživanjem utjecaja različitih parametara, ograničenja i uvjeta za stvaranje porozne mikrostrukture, to je moguće postići.

---

## 7. LITERATURA

- [1] T. Filetin, F. Kovačiček i J. Indof, *Svojstva i primjena materijala*, Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje , 2013.
- [2] U. M. B. Al-Naib, »Recent Advances in Porous Ceramic,« u *Introductory Chapter: A Brief Introduction to Porous Ceramic*, IntechOpen, 2018, pp. 1-10.
- [3] K. Kaneko, »Determination of pora size and pore size distribution: 1. Adsorbents and catalysts,« *Journal of Membrane Science*, pp. 59-89, 1994.
- [4] J. T. Muth, P. G. Dixon, L. Woish, L. J. Gibson i J. A. Lewis, »Architected cellular ceramics with tailored stiffness via direct foam writing,« *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, pp. 1832-1837, 2017.
- [5] S. Kalveram, »Advanced Science News,« 2016. [Mrežno]. Available: <https://www.advancedsciencenews.com/manufacturing-reticulated-open-cellular-aluminum-nitride-ceramic-foams/>. [Pristupljeno: 3. 5. 2020].
- [6] X. Mao, »Processing of Ceramic Foams,« *Recent Advances in Porous Ceramics*, pp. 31-47, 2017.
- [7] Q. Zhang, X. Yang, P. Li, G. Haung, S. Feng, C. Shen, B. Han, X. Zhang , F. Jin, F. Xu i T. J. Lu, »Bioinspired engineering of honeycomb structure - Using nature to inspire human innovation,« *Progress in Materials Science* , pp. 332-400, 2015.
- [8] E. Hernandez, P. Acosta-Mora, J. Mendez-Ramos, M. Borges, P. Esparza , J. Canales-Vazquez , P. Nunez i J. C. Ruiz-Morales, »Prospective use of the 3D printing technology for the microstructural engineering of Solid Oxide Fuel Cell components,« *Boletin de la Sociedad Espanola de Ceramica* , pp. 213-216, 2014.
- [9] P. Colombo, »Conventional and novel processing methods for cellular ceramics,« *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* , pp. 109-124, 2006.
- [10] G. Liu, *Fabrication of porous ceramics and composites by a novel freeze casting process [PhD Thesis]*, Birmingham: College of Engineering and Physical Sciences, 2011.

- [11] N. D. Dhavale, *A Comparison of Microstructure and Uniaxial Compressive Response of Ice-Templated Porous Alumina Scaffolds Fabricated from Two Different Particle Sizes [Master of Science]*, Old Dominion University, 2016..
- [12] R. Ahmad, J.-H. Ha i I.-H. Song, »Processing Methods for the Preparation of Porous Ceramics,« *Journal of Korean Powder Metallurgy Institute* , pp. 389-398, 2014.
- [13] E. Hammel, O.-R. Ighodaro i O. Okoli, »Processing and properties of advanced porous ceramics: An application based review,« *Ceramics International* , pp. 15351-15370, 2014. .
- [14] A. R. Studart, U. T. Gonzenbach, E. Tervoort i L. J. Gauckler , »Processing Routes to Macroporous Ceramics: A review,« *Journal of the American Ceramic Society* , pp. 1771-1789, 2006.
- [15] J.-H. Eom, Y.-W. Kim i S. Raju, »Processing and properties of macroporous silicon carbide ceramics: A review,« *Journal of Asian Ceramic Societies* , pp. 220-242, 2013.
- [16] F. Akhtar , L. Andersson, S. Ogunwumi, N. Hedin i L. Bergstrom, »Structuring adsorbents and catalysts by processing of porous powders,« *Journal of the European Ceramic Society* , pp. 1643-1666, 2014.
- [17] N. Vitorino, C. Freitas, M. Ribeiro, J. Abrantes i J. Frade, »Porous hollow tubes processed by extrusion of ceramic emulsions,« *Applied Clay Science*, pp. 60-65, 2015.
- [18] J. Deckers , J. Vleugels i J.-P. Kruth, »Additive Manufacturing of Ceramics: A review,« *Journal of Ceramic Science and Technology* , pp. 245-260, 2014.
- [19] Z. Chen, Z. Li, J. Li, C. Liu, C. Lao, Y. Fu, C. Liu, Y. Li, P. Wang i Y. He , »3D printing of ceramics: A review,« *Journal of the European Ceramic Society* , pp. 661-687, 2019.
- [20] M. L. Griffith i J. W. Halloran , »Freeform Fabrication of Ceramics via Stereolithography,« *Journal of the American Ceramic Society* , pp. 2601-2608, 1996.
- [21] T. Moritz i S. Maleksaeedi, »Additive manufacturing of ceramic components,« u *Additive Manufacturing* , Butterworth-Heinemann, 2018, pp. 105-161 .
- [22] L. C. Hwa, S. Rajoo, A. M. Noor, N. Ahmad i M. B. Uday, »Recent advances in 3D printing of porous ceramics: A review,« *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, pp. 323-347, 2017.

- [23] S. Meininger, E. Vorndran, M. Castilho , P. Fernandes i U. Gbureck, »Low Temperature 3D Printing of Drug Loaded Bioceramic Scaffolds and Implants,« *Computational Methods in Applied Sciences* , pp. 51-66, 2019.
- [24] »The Technology House,« [Mrežno]. Available: <http://www.tth.com/3d-printing/fdm-prototyping/>. [Pristupljeno: 27. 4. 2020].
- [25] »Europe Makes Ceramics,« [Mrežno]. Available: <https://www.euroceram.org/en/technologies/material-extrusion/fused-deposition-modeling.html>. [Pristupljeno: 11. 5. 2020].
- [26] V. R. Salvini , V. C. Pandolfelli i D. Spinelli, Mechanical Properties of Porous Ceramics, IntechOpen , 2018.
- [27] D. Smith, A. Alzina, J. Bourret, B. Nait-Ali , F. Pennec, N. Tessier-Doyen, K. Otsu, H. Matsubara , P. Elser i U. Gozenbach, »Thermal Conductivity of Porous Materials,« *Journal of Materials Research* , pp. 2260-2272, 2013.
- [28] Z. Živcova, E. Gregorova , W. Pabst, D. S. Smith , A. Michot i C. Poulier , »Thermal conductivity of porous alumina ceramics prepared using starch as a pore-forming agent,« *Journal of the European Ceramic Society* , pp. 347-353, 2009.
- [29] »Induc ceramic,« [Mrežno]. Available: <http://www.induc ceramic.com/porous-ceramics-application/thermal-insulation-application>. [Pristupljeno: 4. 6. 2020. ].
- [30] M. Solati-Hashjin i F. Moztaarzadeh, »Medical use of ceramic materials,« *Medical Journal of the Islamic Republic of Iran* , pp. 267-273, 1997.
- [31] R. Toibah Abd i S. Iis, »Recent Progress on the Development of Porous Bioactive Calcium Phosphate for Biomedical Applications,« *Recent Patents on Biomedical Engineering* , pp. 213-229, 2008.
- [32] N. L. Bragazzi, R. Gasparini , D. Amicizia , D. Panatto i C. Larosa , »Porous Alumina as a Promising Biomaterial for Public Health,« *Advances in Protein Chemistry and Structural Biology* , pp. 213-229, 2015.
- [33] C. Piconi , G. Maccauro , F. Muratori i E. Prever , »Alumina and Zirconia Ceramics in Joint Replacements,« *Journal of applied biomaterials & biomechanics* , pp. 19-32, 2003.

- [34] W. Xia, C. Persson, E. Unosson, I. Ajaxon , J. Unosson i H. Engqvist , »Translucent Zirconia-Silica Glass Ceramics for Dental Crowns,« *Ceramic Engineering and Science Proceedings* , 2012.
- [35] O. S. A. El-Ghany i A. H. Sherief, »Zirconia based ceramics, some clinical and biological aspects: Review,« *Future Dental Journal* , pp. 55-64, 2016.
- [36] »Lithoz,« [Mrežno]. Available: <https://www.lithoz.com/en/3D-printing/medical-dental>. [Pristupljeno: 20. 5. 2020.].
- [37] H. Yoshikawa, N. Tamai, T. Murase i A. Myoui, »Interconnected porous hydroxyapatite ceramics for bone tissue engineering,« *Journal of The Royal Society Interface* , pp. S341-S348, 2009.
- [38] J. Jeong, J. H. Kim, J. H. Shim, N. S. Hwang i C. Y. Heo, »Bioactive calcium phosphate materials and applications in bone regeneration,« *Biomaterials Research* , pp. 1-11, 2019.
- [39] »IBIDEN,« [Mrežno]. Available: <https://www.ibiden.com/product/ceramics/merchandise/dpf/>. [Pristupljeno: 21. 5. 2020.].
- [40] »Induc ceramic,« [Mrežno]. Available: [http://www.induc ceramic.com/industrial-ceramic-product/ceramic-foam-filter\\_molten-metal-filtration](http://www.induc ceramic.com/industrial-ceramic-product/ceramic-foam-filter_molten-metal-filtration). [Pristupljeno: 21. 5. 2020. ].
- [41] D. G. Claudio, *Si-SiC based materials obtained by infiltration of silicon: study and applications [PhD Thesis]*, Torino : Politecnico di Torino , 2015.
- [42] M. V. Twigg i J. Richardson , »Theory and applications of ceramic foam catalysts,« *Chemical Engineering Research and Design* , pp. 183-189, 2002.
- [43] G. Goldin , H. Zhu, K. Kattke , A. Dean , R. Braun , R. Kee, D. Zhang , L. Maier i O. Deutschmann , »Coupling Complex Reformer Chemical Kinetics With Three-Dimensional Computational Fluid Dynamics,« *ESC Transactions* , pp. 1253-1262, 2009.
- [44] F. C. Buciuman i B. Kraushaar-Czarnetzki, »Ceramic Foam Monoliths as Catalyst Carriers: 1. Adjustment and Description of the Morphology,« *Industrial & Engineering Chemistry Research* , pp. 1863-1869, 2003.
- [45] J. Richardson , Y. Peng i D. Remue, »Properties of ceramic foam catalyst supports: pressure drop,« *Applied Catalysis A: General* , pp. 19-32, 2000.

- 
- [46] J. P. Arenas i M. J. Crocker , »Recent Trends in Porous Sound-Absorbing Materials,«  
*Sound & Vibration* , pp. 12-17, 2010.
- [47] S. Rajappan, P. Bhaskaran i P. Ravindran , »An Insight into the Composite Materials for  
Passive Sound Absorption,« *Journal of Applied Sciences* , pp. 339-356, 2017.