

# Mikrostruktura kompozitne aluminijske oksidne - titan oksidne keramike oblikovane lijevanjem suspenzije

---

**Soldo, Kata**

**Undergraduate thesis / Završni 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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:990435>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-08-19**

*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# ZAVRŠNI RAD

**Kata Soldo**

Zagreb, 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Krešimir Grilec

Student:

Kata Soldo

Zagreb, 2020.

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

Zahvaljujem se prof. dr. sc. Krešimiru Grilecu i mag.appl.chem. Rei Veseli na korisnim savjetima, pruženoj literaturi, te pomoći pri eksperimentalnom dijelu rada.

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)*.

Kata Soldo



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
**FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE**



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

|  |        |
|--|--------|
| Sveučilište u Zagrebu<br>Fakultet strojarstva i brodogradnje |        |
| Datum  | Prilog |
| Klasa:   |        |
| Ur.broj:   |        |

## ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Kata Soldo** Mat. br.: 0035211266

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Mikrostruktura kompozitne aluminij oksidne - titan oksidne keramike oblikovane lijevanjem suspenzije**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Microstructure of slip cast alumina-titania composite ceramics**

Opis zadatka:

Aluminijev oksid ( $Al_2O_3$ ) je najvažniji tehnički materijal iz skupine oksidne keramike. Neka njegova svojstva mogu se poboljšati tako da se u početnoj fazi oblikovanja prah aluminijevog oksida pomiješa s prahom titanovog oksida. Tako dobiveni materijal naziva se kompozitna aluminij oksidna - titan oksidna keramika.

U ovom radu je potrebno:

- 1) Navesti primjenu i svojstva kompozitne aluminij oksidne - titan oksidne keramike.
- 2) Opisati postupak dobivanja kompozitne keramike metodom lijevanja suspenzije.
- 3) Izraditi uzorke sinterirane kompozitne keramike s različitim udjelima titanovog oksida.
- 4) Provesti reološka mjerenja suspenzija i mjerenje gustoće sirovaca.
- 5) Analizirati mikrostrukturu kompozitne keramike.

U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć

Zadatak zadan:

28. studenog 2019.

Zadatak zadao:

*K. Grilec*

Prof.dr.sc. Krešimir Grilec

Datum predaje rada:

1. rok: 21. veljače 2020.

2. rok (izvanredni): 1. srpnja 2020.

3. rok: 17. rujna 2020.

Predviđeni datumi obrane:

1. rok: 24.2. – 28.2.2020.

2. rok (izvanredni): 3.7.2020.

3. rok: 21.9. - 25.9.2020.

Predsjednik Povjerenstva:

*B. Bauer*

Prof. dr. sc. Branko Bauer

## SADRŽAJ

|  |    |
|--|----|
| 1.UVOD.....  | 1  |
| 2.KERAMIKA .....   | 2  |
| 2.1 Podjela keramike .....   | 2  |
| 2.2Proizvodnja keramike .....  | 4  |
| 3.KOMPOZITNA KERAMIKA.....   | 7  |
| 3.1 Aluminihev oksid .....   | 8  |
| 3.2 Titanov oksid .....  | 9  |
| 3.3 Svojstva i primjena Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - TiO <sub>2</sub> kompozitne keramike.....   | 10 |
| 4.LIJEVANJE SUSPENZIJA .....   | 11 |
| 4.1 Stabilnost suspenzije.....   | 12 |
| 4.2 Reologija .....  | 13 |
| 5.EKSPERIMENTALNI DIO .....  | 14 |
| 5.1 Polazni materijali .....   | 14 |
| 5.2 Homogeniziranje suspenzije.....  | 15 |
| 5.3 Ultrazvučna kupelj.....  | 16 |
| 5.4 Reološka ispitivanja.....  | 17 |
| 5.5 Oblikovanje Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> i TiO <sub>2</sub> keramike lijevanjem u gipsane kalupe .....                                   | 18 |
| 5.6 Sinteriranje Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> i TiO <sub>2</sub> keramike .....  | 19 |
| 5.7 Analiza mikrostrukture .....   | 20 |
| 6.REZULTATI ISPITIVANJA.....   | 22 |
| 6.1 Reološka ispitivanja monolitne Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> i kompozitne Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> keramike ..... | 22 |
| 6.2 Mjerenje gustoće uzoraka.....  | 28 |
| 6.3 Analiza mikrostrukture .....   | 29 |
| 7.ZAKLJUČAK .....  | 32 |

**POPIS SLIKA**

|   |    |
|---|----|
| Slika 1. Najstarija pronađena keramika u špiljama Yuchanyan i Xianrendong [1] .....   | 1  |
| Slika 2. Keramičke (porculanske) ljuskice za zube [4] .....   | 3  |
| Slika 3. Postupak sušenja raspršivanjem [5] .....   | 4  |
| Slika 4. Zgušnjavanje i spajanje kuglica praha sinteriranjem [6] .....  | 6  |
| Slika 5. Prah aluminijevog oksida [9] .....   | 8  |
| Slika 6. Različiti postotci titanovog dioksida na šarži [12] .....  | 9  |
| Slika 7. Lijevanje suspenzije [17] .....  | 11 |
| Slika 8. Korišteni disperzant(A) i titanov dioksid(B).....  | 14 |
| Slika 9. Planetarni kuglični mlin za homogenizaciju (A); pozicioniranje posude za miješanje u planetarni kuglični mlin(B).....  | 15 |
| Slika 10. Tretiranje suspenzije u ultrazvučnoj kupelji .....  | 16 |
| Slika 11. Viskozimetar Brookfield DV-III Ultra (A); Vreteno s pripadajućom komorom(B) .   | 17 |
| Slika 12. Gipsani kalupi za lijevanje suspenzija .....  | 18 |
| Slika 13. Obikovanje uzoraka nožem(A); brusnim papirom(B) .....   | 18 |
| Slika 14. Nabertherm P310 peć za sinteriranje(A); raspored uzoraka unutar peći(B) .....   | 19 |
| Slika 15. Dijagram postupka za primijenjeni režim sinteriranja .....  | 19 |
| Slika 16. Skenirajući elektronski mikroskop (SEM) Tescan .....  | 20 |
| Slika 17. Naparivalica Emitech.....   | 21 |
| Slika 18. Rezultati reoloških mjerenja na uzorcima suspenzija monolitne $Al_2O_3$ i kompozitne $Al_2O_3 - TiO_2$ keramike: ovisnost prividne viskoznosti o brzini smicanja za 100% $Al_2O_3$ .....                | 22 |
| Slika 19. Rezultati reoloških mjerenja na uzorcima suspenzija monolitne $Al_2O_3$ i kompozitne $Al_2O_3 - TiO_2$ keramike: ovisnost prividne viskoznosti o brzini smicanja za 99,5% $Al_2O_3 + 0,5\% TiO_2$ ..... | 23 |
| Slika 20. Rezultati reoloških mjerenja na uzorcima suspenzija monolitne $Al_2O_3$ i kompozitne $Al_2O_3 - TiO_2$ keramike: ovisnost prividne viskoznosti o brzini smicanja za 99% $Al_2O_3 + 1\% TiO_2$ .....     | 23 |
| Slika 21. Rezultati reoloških mjerenja na uzorcima suspenzija monolitne $Al_2O_3$ i kompozitne $Al_2O_3 - TiO_2$ keramike: ovisnost prividne viskoznosti o brzini smicanja za 95% $Al_2O_3 + 5\% TiO_2$ .....     | 24 |
| Slika 22. Rezultati reoloških mjerenja na uzorcima suspenzija monolitne $Al_2O_3$ i kompozitne $Al_2O_3 - TiO_2$ keramike: ovisnost prividne viskoznosti o brzini smicanja za 95% $Al_2O_3 + 5\% TiO_2$ .....     | 24 |
| Slika 23. Rezultati reoloških mjerenja na uzorcima suspenzija monolitne $Al_2O_3$ i kompozitne $Al_2O_3 - TiO_2$ keramike: ovisnost smičnog naprežanja o brzini smicanja za 100% $Al_2O_3$ .....                  | 25 |
| Slika 24. Rezultati reoloških mjerenja na uzorcima suspenzija monolitne $Al_2O_3$ i kompozitne $Al_2O_3 - TiO_2$ keramike: ovisnost smičnog naprežanja o brzini smicanja za 99,5% $Al_2O_3 + 0,5\% TiO_2$ .....   | 25 |
| Slika 25. Rezultati reoloških mjerenja na uzorcima suspenzija monolitne $Al_2O_3$ i kompozitne $Al_2O_3 - TiO_2$ keramike: ovisnost smičnog naprežanja o brzini smicanja za 99% $Al_2O_3 + 1\% TiO_2$ .....       | 26 |
| Slika 26. Rezultati reoloških mjerenja na uzorcima suspenzija monolitne $Al_2O_3$ i kompozitne $Al_2O_3 - TiO_2$ keramike: ovisnost smičnog naprežanja o brzini smicanja za 95% $Al_2O_3 + 5\% TiO_2$ .....       | 26 |
| Slika 27. Rezultati reoloških mjerenja na uzorcima suspenzija monolitne $Al_2O_3$ i kompozitne $Al_2O_3 - TiO_2$ keramike: ovisnost smičnog naprežanja o brzini smicanja za 95% $Al_2O_3 + 5\% TiO_2$ .....       | 27 |

---

|  |    |
|--|----|
| Slika 28. Prijelomne površine uzoraka .....  | 29 |
| Slika 29. SEM snimka prijelomne površine sinteriranih uzoraka kompozitne $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ keramike (uzorak s 99,5% $\text{Al}_2\text{O}_3$ + 0,5% $\text{TiO}_2$ ) dobivene detektorom povratnog raspršenja ili BSE (eng. Back Scatter Electron) ..... | 29 |
| Slika 30. SEM snimka prijelomne površine sinteriranih uzoraka kompozitne $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ keramike (uzorak s 99% $\text{Al}_2\text{O}_3$ + 1% $\text{TiO}_2$ ) dobivene detektorom povratnog raspršenja ili BSE (eng. Back Scatter Electron) .....     | 30 |
| Slika 31. SEM snimka prijelomne površine sinteriranih uzoraka kompozitne $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ keramike (uzorak s 95% $\text{Al}_2\text{O}_3$ 5% $\text{TiO}_2$ ) dobivene detektorom povratnog raspršenja ili BSE (eng. Back Scatter Electron) .....       | 30 |
| Slika 32. SEM snimka prijelomne površine sinteriranih uzoraka kompozitne $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ keramike (uzorak s 95% $\text{Al}_2\text{O}_3$ 5% $\text{TiO}_2$ ) dobivene detektorom povratnog raspršenja ili BSE (eng. Back Scatter Electron) .....       | 31 |



---

**POPIS TABLICA**

|   |    |
|---|----|
| Tablica 1.Podjela keramike prema veličini zrna .....                          | 2  |
| Tablica 2. Vrste postupaka prešanja i lijevanja pri oblikovanju sirovca ..... | 5  |
| Tablica 3. Disperzije krutih tvari u kapljevinama [18].....                   | 12 |
| Tablica 4.Sastav suspenzija .....   | 14 |
| Tablica 5. Rezultati gustoće uzoraka.....                                     | 28 |

---

## POPIS OZNAKA

Latinične oznake:

| Oznaka | Jedinica        | Opis                     |
|--------|-----------------|--------------------------|
| $d$    | mm              | veličina zrna keramike   |
| $f$    | kHz             | frekvencija              |
| $m$    | g               | masa                     |
| $P$    | W               | snaga                    |
| $t$    | h               | vrijeme                  |
| $T$    | °C              | temperatura sinteriranja |
| $v$    | s <sup>-1</sup> | brzina vrtnje vretena    |

Grčke oznake:

|           |                 |                     |
|-----------|-----------------|---------------------|
| $\gamma$  | s <sup>-1</sup> | brzina smicanja     |
| $\eta$    | MPa s           | prividna viskoznost |
| $\lambda$ | nm              | valna duljina       |
| $\tau$    | Pa              | smično naprezanje   |

---

## **SAŽETAK**

Kompozitna keramika se smatra podskupinom keramike i kompozitnih materijala. Kompozitni materijali sastoje se od najmanje dva dijela: ojačala, koje daje posebna mehanička svojstva poput krutosti i čvrstoće i matrice koja drži sve zajedno.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{TiO}_2$  je dvofazni kompozit u kojem se titanov dioksid koristi za pojačanje aluminijevog oksida. Ima visoku emisiju pod vakuumom na visokim temperaturama u dužem periodu, nisku toplinsku vodljivost, izuzetno nizak koeficijent toplinske rastezljivosti, a samim tim i veliku otpornost na promjene temperature, malu kvašljivost rastaljenim aluminijem i obojenim metalima. Zbog mnogih povoljnih svojstava, primjena kompozitne keramike je široka: solarna svemirska energija, visokofrekventna tehnika, biomedicinski procesi, elektroničke i optičke primjene, ljevarstvo.

Pripravljene su četiri skupine suspenzija s različitim udjelima aluminijevog i titanovog oksida: (i) 100%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (ii) 99,5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 0,5%  $\text{TiO}_2$ , (iii) 99%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 1%  $\text{TiO}_2$ , (iiii) 95%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 5%  $\text{TiO}_2$ . Pripravljene suspenzije su homogenizirane u planetarnom kugličnom mlinu, te tretirane u ultrazvučnoj kupelji. Potom su provedena reološka ispitivanja da bi se odredio optimalni sadržaj disperzanata. Jedan od posljednjih koraka pri proizvodnji uzoraka je lijevanje u gipsane kalupe i sinteriranje. Na kraju je provedena analiza skenirajućim elektronskim mikroskopom.

## **SUMMARY**

Composite ceramics are considered as a subset of ceramics and composite materials. Composite materials consist of at least two parts: reinforcers, which give special mechanical properties such as rigidity and strength, and a matrix that holds everything together.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{TiO}_2$  is a two-phase composite in which titanium dioxide is used to reinforce aluminum oxide. It has high vacuum emission at high temperatures for long periods, low thermal conductivity, extremely low coefficient of thermal expansion, and therefore high resistance to temperature changes, low wettability with molten aluminum and non-ferrous metals. Due to its many favorable properties, the application of composite ceramics is wide-ranging: solar space energy, high-frequency technology, biomedical processes, electronic and optical applications, foundry.

Four groups of suspensions were prepared with different proportions of aluminum and titanium oxide: (i) 100%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (ii) 99.5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 0.5%  $\text{TiO}_2$ , (iii) 99%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 1%  $\text{TiO}_2$ , (iiii) 95 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 5%  $\text{TiO}_2$ . The prepared suspensions were homogenized in a planetary ball mill and treated in an ultrasonic bath. Rheological tests were then performed to determine the optimum dispersant content. One of the last steps in the production of samples is casting in plaster molds and sintering. Finally, the analysis was performed by scanning electron microscope.

## 1. UVOD

Riječ keramika dolazi od imena grada Cerami, koji se nalazi u blizini Atene, u kojemu su lončari izrađivali keramičke predmete. Keramički predmeti se smatraju jednim od najstarijih predmeta izrađenih ljudskom rukom. Najstariji predmeti izrađeni od keramike su pronađeni u Kini i stari su 20000 godina. Povijesno gledano, keramika označava proizvodnju posuđa, građevinskog materijala i raznih predmeta od gline, koji pečenjem na visokoj temperaturi postižu željena svojstva. Svojstva keramičkih materijala, zbog različitih načina vezivanja značajno variraju.



**Slika 1. Najstarija pronađena keramika u špiljama Yuchanyan i Xianrendong [1]**

Keramički materijali su anorganski materijali koji su sastavljeni od metalnih i nemetalnih elemenata koji su spojeni ionskim i/ili kovalentnim vezama. Općenito, keramika je tvrda, ima visoku tlačnu i savojnu čvrstoću, visoku krutost. Ima visoko talište i veliku kemijsku postojanost u mnogim agresivnim sredinama. Keramika je dobar električni i toplinski izolator. Ima malu gustoću i nisku toplinsku rastezljivost. Zbog navedenih povoljnih svojstava i jednostavne proizvodnje, područja primjene keramike su različita: elektronika, elektrotehnika, medicina, strojarstvo, građevinarstvo, bijela tehnika, tekstilna industrija i umjetnost. Keramika ima i svoje nedostatke kao što su visoka krhkost, mala žilavost i duktilnost. Mehaničke greške keramičkih materijala pojavljuju se uglavnom zbog mikrostrukturnih grešaka. Glavni razlozi loma su porozitet i uključci, površinske pukotine nastale kod završne obrade površina i velika zrna nastala tijekom proizvodnje. Manji dio keramičkih materijala se upotrebljava u konstrukcijske svrhe. Ti su materijali poznati kao tehnička keramika, inženjerska keramika ili konstrukcijska keramika. Neki od keramičkih predmeta su: dijelovi za vučenje i vođenje žice, dijelovi pumpi i ventila, visokotemperaturni zaštitni i izolacijski dijelovi, laboratorijski pribor, umjetni kukovi, keramički kondenzatori, posuđe u kućanstvu, i mnogi drugi. [2,3]

## 2. KERAMIKA

### 2.1 Podjela keramike

Tablica 1. Podjela keramike prema veličini zrna

| GRUBA (od 0,1 do 0,2 mm) KERAMIKA  | FINA (manje od 0,1 mm) KERAMIKA   |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>- opeka</li> <li>- drugi konvencionalni materijali</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- tehnička keramika,</li> <li>- keramika za kuhinjsko posuđe,</li> <li>- ukrasna keramika,</li> <li>- keramika za sanitarije,</li> <li>- zidne i podne pločice,</li> <li>- brusna sredstva na keramičkoj osnovi</li> </ul> |

Također je možemo podijeliti prema kemijskom sastavu:

#### 1. Silikatna keramika

U keramici su najzastupljeniji predmeti od silikatne keramike. U tu skupinu spadaju sinetarije, pločice, posuđe i naziva se tradicionalnom keramikom. Njena proizvodnja je jeftinija i pristupačnija od ostale dvije skupine zbog niskih temperatura sinteriranja i velike dostupnosti sirovina.

#### 2. Oksidna keramika

Uglavnom se sastoji od jednokomponentnih i jednofaznih metalnih oksida. Njena proizvodnja je skuplja od silikatne i zahtjeva sintetičke sirovine visoke čistoće i visoke temperature sinteriranja. U oksidnu keramiku se ubrajaju:

- Jednokomponentni sustavi (aluminijev oksid, cirkonijev oksid, magnezijev oksid, titanijev oksid)
- Višekomponentni sustavi
  - miješana oksidna keramika (aluminijev titanat, olovni cirkonat-titanat)
  - kompozitna keramika (aluminijev oksid ojačan cirkonijevim oksidom, cirkonijev oksid ojačan aluminijevim oksidom)

### 3. Neoksidna keramika

Prikladna je za upotrebu na visokim temperaturama zbog visokog dijela kovalentnih veza. Ima visok modul elastičnosti, tvrdoću i čvrstoću te dobru otpornost na koroziju i trošenje. U neoksidnu keramiku se ubrajaju silicijev karbid, silicijev nitrid, aluminijev nitrid, borov karbid, borov nitrid i dr.

Oksidna i neoksidna keramika se naziva modernom/naprednom i spada u visokokvalitetnu keramiku. Njena proizvodnja je procvjetala tek u posljednjih stotinjak godina zbog razvoja znanosti i tehnologije.

Keramiku dijelimo i prema namjeni na visokokvalitetnu, konstrukcijsku, industrijsku keramiku, funkcionalnu keramiku, elektrokeramiku, reznu keramiku, biokeramiku. [2]



**Slika 2. Keramičke (porculanske) ljuskice za zube [4]**

## 2.2 Proizvodnja keramike

Osnovna sirovina za proizvodnju konstrukcijske keramike je prah, koji mora biti visoke čistoće, a dobiva se različitim postupcima. Proizvodnja praha ovisi o tome je li materijal od kojeg se dobiva prah oblikovljiv ili krhak.

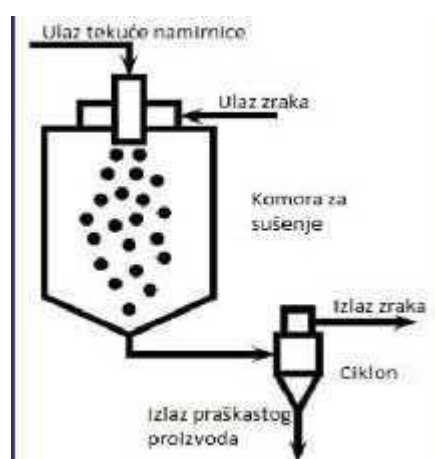
Za proizvodnju praha se koriste sljedeću postupci:

1. Atomizacija (pretvaranje u prah)
2. Kemijska redukcija
3. Mehaničko drobljenje
4. Elektrolitičko taloženje

Dobiveni se prah dalje upotrebljava za proces dobivanja keramike kroz nekoliko faza.

### 1. PRIPRAVA SIROVINE

- određivanje sastava,
- mljevenje,
- miješanje i priprema samljevenog praha,
- granuliranje,
- spajanje pomoću veziva,
- sušenje raspršivanjem.



Slika 3. Postupak sušenja raspršivanjem [5]



## 2. OBLIKOVANJE SIROVCA

Odabir postupka oblikovanja ovisi o količini vode i oblikovljivosti sirovine, ali i konačnoj geometriji dijela, veličini i broju komada. Prema DIN 8580 razlikuju se postupci praoblikovanja i preoblikovanja keramičkih dijelova. Mogu se razvrstati na prešanje i lijevanje.

Tablica 2. Vrste postupaka prešanja i lijevanja pri oblikovanju sirovca

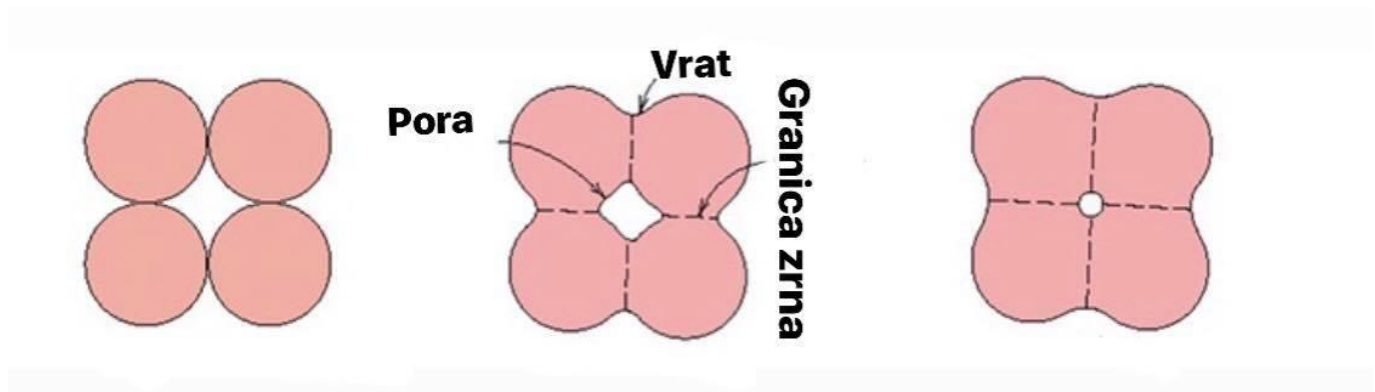
| PREŠANJE   | LIJEVANJE   |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>- rotacijsko oblikovanje (za simetrične okrugle dijelove)</li> <li>- isprešavanje profila (cijevi i šipke - sirovina s oko 20 % vode)</li> <li>- suho prešanje (&lt; 8 % vode, tlak je veći od 30 MPa, mogućnost automatizacije)</li> <li>- mokro prešanje (8 - 12 % vode, za složenije oblike, tlak je od 1 - 20 MPa)</li> <li>- izostatičko prešanje (tlak je veći od 400 MPa sirovina postiže 85 % gustoće)</li> <li>- injekcijsko prešanje (za velik broj sitnih dijelova složenog oblika)</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- lijevanje suspenzija (za pojedinačne komplicirane oblike)</li> </ul> |

## 3. SINTERIRANJE

Najvažnija faza u proizvodnji keramičkih dijelova. Tijekom sinteriranja dolazi do spajanja čestica praha reakcijama u čvrstom stanju. Pokretačka sila za reakciju je velika površinska energija praha po jedinici količine. Ovisno o temperaturi mogu djelovati adhezija, površinska i volumna difuzija. Ako se govori o jednodijelovnim sustavima zbog temperature  $0,8 T_t$ , prevladava difuzija. Na mjestu dodira dviju kuglica, dolazi do njihovog povezivanja stvaranjem vrata. Na taj način se smanjuje površina i površinska energija. Rezultat sinteriranja je postignuće maksimalno moguće gustoće (smanjenje poroznosti) i uporabnih mehaničkih svojstava keramičkog dijela. Brzina difuzije ovisi o temperaturi, adhezijskoj energiji, difuzijskoj konstanti i početnoj veličini čestica praha.

Razlikujemo sljedeće postupke sinteriranja:

- Sinteriranje u različitim atmosferama
- Reakcijsko sinteriranje
- Sinteriranje uz vruće prešanje ( HP – Hot Pressing)
- Sinteriranje uz vruće izostatičko prešanje ( HIP – Hot Isostatic Pressing)



Slika 4. Zgušnjavanje i spajanje kuglica praha sinteriranjem [6]

#### 4. ZAVRŠNA OBRADA

- brušenje dijamantnim alatima,
- lepanje,
- honanje,
- poliranje,
- elektroerozija,
- lasersko rezanje i obrada [2,3]

### 3. KOMPOZITNA KERAMIKA

Kompozitni materijali su kombinacija dvaju materijala različitih fizikalnih i kemijskih svojstava. Njihovom kombinacijom nastaje materijal specijaliziran za obavljanje određene funkcije, na primjer, da postane čvršći, lakši ili bolji izolator. Razlog njihove upotrebe je taj što poboljšavaju svojstva osnovnih materijala i primjenjivi su u mnogim situacijama.

Prve kompozite su napravili Mezopotamci 3400. pr. Kr. u Iraku. Drevno društvo je lijepilo drvene trake jedne na drugu pod različitim kutovima kako bi stvorilo šperploču. Nakon toga, oko 2181. pr. Kr., Egipćani su počeli izrađivati maske smrti od platna ili papirusa natopljenog u gipsu. Kasnije su oba ova društva počela ojačavati svoje materijale slamom, kako bi ojačali cigle od blata, keramike i čamaca. [7]

Kompozitna keramika (*engl. CMC- Ceramic Matrix Composite*) se smatra podskupinom keramike i kompozitnih materijala. Kompozitni materijali sastoje se od najmanje dva dijela: ojačala, koje daje posebna mehanička svojstva poput krutosti i čvrstoće i matrice koja drži sve zajedno. U slučaju kompozitne keramičke matrice, i materijal za ojačavanje i materijal za matricu su keramika. U nekim se slučajevima koristi isti keramički materijal i za matricu i za vlakna, a mogu se uključiti i dodatna sekundarna vlakna.

Tipični materijali za ojačala, kao i za matricu su:

- Ugljik, C
- Silicij-karbid, SiC
- Glinica, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- Mullite ili glinica Silica, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -SiO<sub>2</sub>

Kompozitna keramika se ponaša mnogo drugačije od klasične keramike i puno se razlikuje od metalnih slitina visokih performansi koje su se nekada primjenjivale. Kao i keramika, tvrda je i postojana na višim temperaturama, ali također je vrlo lagana i posjeduju značajno veću žilavost na lom i otpornost na toplinske promjene. Postoji izuzetno širok raspon primjene kompozitne keramike, kao što su: izmjenjivači topline, lopatice turbine, statorski noževi, cijevi za uranjanje, protupožarni oklop, dijelovi plamenika na plin, vatrostalne komponente, izolacija u platformama oružja za malo naoružanje, filteri za vruće tekućine, sustavi toplinskog štitnika za svemirska vozila tijekom povratka, stabilizatori plamenika i dr. [8]

### 3.1 Aluminijev oksid

Aluminijev oksid je, s obzirom na široku primjenu, najvažniji materijal iz skupine oksidne keramike. Najbitnija svojstva aluminij oksidne keramike su visoka čvrstoća, tvrdoća, temperaturna stabilnost, biokompatibilnost, velika otpornost na abraziju, otpornost na agresivne okoline (osim otpornosti prema lužinama) i korozijska postojanost na povišenim temperaturama. Toplinska vodljivost sinterirane aluminij oksidne keramike ovisi o uvjetima ispitivanja, poroznosti i vlažnosti uzorka. Glavni nedostatak aluminijeva oksida je lomna žilavost, koja je niža nego kod ostalih oksidnih keramika.

Zbog navedenih povoljnih svojstava i relativno povoljne cijene, aluminij oksidna keramika se upotrebljava u industriji sanitarija za brtvene elemente, elektrotehnici za izolacijske dijelove, za izradu elektroničkih podloga, strojogradnji i graditeljstvu za dijelove otporne na trošenje, kemijskoj industriji za dijelove otporne na koroziju, visoke temperature, paru, taline i trosku, mjerne tehnici za zaštitne cijevi termoelemenata za mjerenja pri visokim temperaturama, medicini za implantate te za visokotemperaturnu primjenu poput sapnica za plamenike te nosače grijača.

Općenito, može se reći da se  $Al_2O_3$  upotrebljava za različite mehanički opterećene komponente u različitim okolinama koje su izložene djelovanju agresivnog medija, visoke temperature i tlaka.



**Slika 5. Prah aluminijevog oksida [9]**

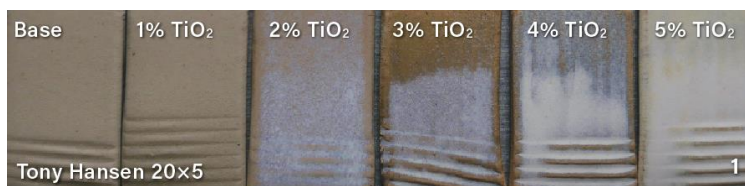
Keramika može biti čisto sinterirani aluminijev-oksidi, kao i smjesa aluminijeva-oksida s dodatkom drugih materijala. Keramika od čistih oksida upotrebljava se za izradu posebnih elektrotehničkih i visokovatrostalnih dijelova, čija su svojstva vrlo cijenjena. [10]

### 3.2 Titanov oksid

Titanov oksid ili titanov dioksid, mineral je iz skupine oksida čija je formula  $\text{TiO}_2$ , obično je smeđe boje i poznat je kao rutil.

Titanov dioksid ima visok indeks loma (raspršuje svjetlost bolje od dijamanta). Zbog tog svojstva, titanov dioksid sastavni je dio bijele boje keramičkih proizvoda, kućanskih aparata, kao pigment u bojama za zidove, u kremama, pasti za zube, hrani, polimernim materijalima, pa čak i u duhanskoj industriji. Također se koristi i u mnogim kozmetičkim preparatima, kao što su kreme za sunčanje u kojima sprječava djelovanje UV zračenja na kožu. Osim kao pigment titanov dioksid ima široku upotrebu u područjima fotokatalize, memorijskih medija, fotonaponskih ćelija, poluvodiča, nano cijevi, te mnogim drugim područjima. Zbog male električne vodljivosti koristi se kao električni izolator na sobnoj temperaturi. Električna otpornost titanovog dioksida osjetljiva je na plinovito okruženje, pa se koristi kao senzor kisika. Lako se proizvodi u potrebnoj veličini (oko  $0,2 \mu\text{m}$ ), a stabilan je i netoksičan.

Iako je titan najjači bijeli pigment koji je poznat u mnogim uporabama, u keramici bjelina (i neprozirnost) koju daje glazurama proizlazi iz njegove sklonosti kristalizaciji tijekom hlađenja. Povećanje postotka titanovog dioksida utječe na neprozirnost glazure. Male količine titanovog dioksida, do 1%, rastope se u otopljenoj glazuri. Kada se titan poveća na samo 2%, pri hlađenju se odvajaju od glazure, stvarajući mikrokristale na površini glazure koji raspršuju svjetlost, slika 7. Titanov dioksid se koristi u glazurama kao omekšivač. Može se koristiti kao dodatak za oživljavanje (raznolikost, kristaliziranje) boje i teksture glazura (rutil djeluje na sličan način). U umjerenim količinama potiče snažne rastopljenosti, trajne površine i bogate vizualne teksture. [11-13]



**Slika 6. Različiti postotci titanovog dioksida na šarži [12]**

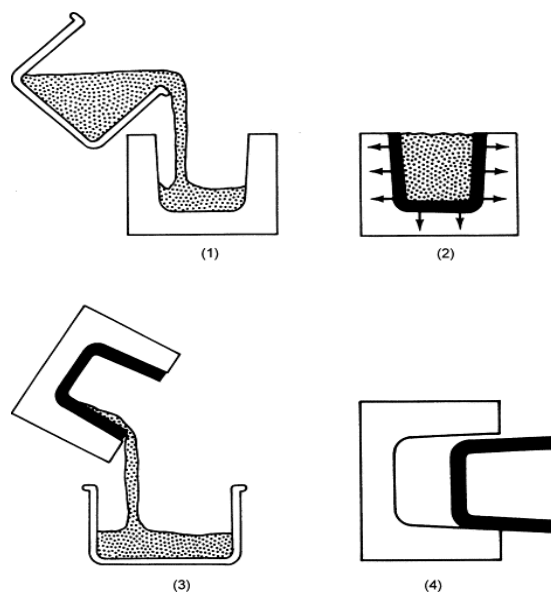
### 3.3 Svojstva i primjena $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ kompozitne keramike

$\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{TiO}_2$  je dvofazni kompozit u kojem se titanov dioksid koristi za pojačanje aluminijevog oksida. Ima visoku emisiju pod vakuumom na visokim temperaturama u dužem periodu, nisku toplinsku vodljivost, izuzetno nizak koeficijent toplinske rastezljivosti, a samim tim i veliku otpornost na promjene temperature, malu kvašljivost rastaljenim aluminijem i obojenim metalima. Njihova smjesa ima otvorenu poroznost koja rezultira jednom posebnosću prilikom hlađenja. Tada nastaju kritična zaostala naprezanja, koja dovode do stvaranja mikronapuklina. Zagrijavanjem se mikronapukline djelomično ponovo liječe. Tako nastaju materijali čija su svojstva ovisna o temperaturi i koji imaju relativno malu čvrstoću. Otpornost na lom i otpornost na trošenje aluminijevog oksida poboljšana je disperzijom titanovog oksida. Dodavanje titanovog dioksida u aluminijev oksid značajno je promijenilo postupke sinteriranja. Također način na koji se provodi sinteriranje značajno utječe na mikrostrukturu keramike. Mikrostruktura keramike sinterirane konvencionalnim postupkom bez pritiska je porozna. Mikrovalno sinterirana keramika ima finiju i homogeniju mikrostrukturu u usporedbi s konvencionalno sinteriranom  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{TiO}_2$  kompozitnom keramikom. Bolja svojstva kod mikrovalnog sinteriranja se pripisuju karakteristikama brzog i volumetrijskog zagrijavanja.

$\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{TiO}_2$  kompozitna keramika se koristi u solarnoj dinamičkoj svemirskoj energiji u sustavima za trajne i velike emisijske površine, visokofrekventnoj tehnici za izradu kondenzatora, za upotrebe kao što su odvajanje plina, biomedicinski procesi, elektroničke i optičke primjene. Koristi se i u ljevarstvu, za prevlačenje cilindara motora i zatvarača pećnica, u pogonima za taljenje aluminija. [14-16]

#### 4.LIJEVANJE SUSPENZIJA

Lijevanje suspenzija se koristi za izradu kompleksnih keramičkih proizvoda. Ta tehnologija proizvodnje nije nova, već se koristi već stotinama godina za proizvodnju posuđa. Proizvodnja keramike postupkom lijevanja suspenzije, podrazumijeva postupak u kojem se keramički prah miješa s destiliranom vodom i potrebnim aditivima. Keramički prah je potrebno pomiješati i s određenim disperzantima jer se keramika ne miješa dobro s vodom. Miješanje se odvija u nekoj vrsti mlina pri definiranom vremenu i brzini miješanja. Nakon toga slijedi lijevanje suspenzije u kalup. Kalup je izrađen od gipsa jer je porozan i lako i brzo upija vodu. Ovim postupkom možemo dobiti i šuplje i pune proizvode, ovisno o tome hoće li se višak suspenzije izljevati iz kalupa ili ne. Prednosti ovog postupka su: jednostavnost, fleksibilnost, pouzdanost, te ekonomska i ekološka prihvatljivost. Također, ovaj postupak je prikladan za proizvodnju i monolitne i kompozitne keramike, kao i za različite oblike i veličine. Da bi se dobio keramički proizvod određenih željenih svojstava, potrebno je posvetiti pažnju svakom koraku u proizvodnji – od odabira sirovina, njihovog udjela u suspenziji, parametara miješanja i dr. [17]



Slika 7. Lijevanje suspenzije [17]

#### 4.1 Stabilnost suspenzije

Da bi keramički proizvod imao homogenu mikrostrukturu, potrebno je postizanje stabilne koloidne suspenzije. Uvjet za stabilnu koloidnu suspenziju je uspješna disperzija čestica keramičkog praha. Sve nesavršenosti, prilikom pripreve suspenzije, rezultiraju će heterogenom mikrostrukturu. U svrhu smanjenja heterogenosti, nastoji se postići što bolja disperzija čestica. Koloidni sustav čini disperzni sustav prema tablici 3 u kojem su čestice dispergirane faze veće nego u molekularnim otopinama a manje nego u krupnih disperzija. Svojstva koloida određuju se prema interakcijama na površini čestice. Većom površinom čestica ostvaruje se veća interakcija među česticama.

Tablica 3. Disperzije krutih tvari u kapljevinama [18]

| GRUBE DISPERZIJE   | KOLOIDNE OTOPINE   | MOLEKULARNE OTOPINE   |
|--|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>-Čestice veće od 0,1<math>\mu</math>m</li> <li>-Čestice vidljive mikroskopom</li> <li>-Čestice ne prolaze kroz filter-papir</li> <li>-Ne difundiraju</li> <li>-Ne dijaliziraju</li> <li>-Brzo sedimentiraju</li> <li>-Mutne su</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>-Čestice od 0,001-0,1<math>\mu</math>m</li> <li>-Čestice vidljive ultra-mikroskopom</li> <li>-Čestice prolaze kroz filter-papir</li> <li>-Ne difundiraju</li> <li>-Ne dijaliziraju</li> <li>-Sporo sedimentiraju</li> <li>-Opaliziraju ili su bistre</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>-Čestice manje od 0,001<math>\mu</math>m</li> <li>-Čestice nevidljive ultra-mikroskopom</li> <li>-Čestice prolaze kroz filter-papir</li> <li>-Dobro difundiraju</li> <li>-Dobro dijaliziraju</li> <li>-Ne sedimentiraju</li> <li>-Bistre su</li> </ul> |

Veličina čestica i vrsta disperzne tvari bitno utječu na svojstva koloidnih sustava. Neka od koloidnih svojstava su: Tyndallov fenomen, adsorpcija, koagulacija, elektroforeza, Brownovo gibanje, difuzija, ultrafiltracija, dijaliza itd.



Najbitniji faktori prilikom ulijevanja suspenzije u kalup su viskoznost i stabilnost suspenzije. Ukoliko je viskoznost prevelika, doći će do lošeg popunjavanja kalupne šupljine, što će u konačnici rezultirati nehomogenostima u materijalu. Sastav, viskoznost, gustoća, zeta potencijal su najbitniji parametri za postupak lijevanja suspenzija. [18-19]

## 4.2 Reologija

Reologija je znanstvena disciplina koja se bavi proučavanjem deformacija materijala (krutina) ili njihovog toka (tekućina) uslijed djelovanja sile. [20] Naziv je dao 1920. Eugene Bingham, profesor na Sveučilištu Lehigh, kao rezultat prijedloga kolege Markusa Reinera. Naziv je inspiriran Heraklitovom poznatom izrekom *panta rei*, "sve teče". Mogući odziv materijala na te sile je plastična ili elastična deformacija i gibljivost materijala, tj. viskoznost. [21] Reologija obuhvaća strujanje viskoznih tekućina i deformacije koloida koje odstupaju od klasičnih zakona hidrodinamike i elastodinamike. Reološka svojstva materijala su bitna za mnoga područja tehnike (polimer, keramika, boje i lakovi, smole, bitumen itd.). [22] Reološka svojstva keramičke suspenzije direktno se prenose na svojstva sirovca nakon procesa oblikovanja (npr. lijevanja u kalup). [23]

Glavni pojmovi u reologiji su smično naprezanje  $\tau$  [Pa] i kut smicanja  $\gamma$  [rad], dok su osnovni elementi reoloških modela: Hookov element, Newtonov element, Saint–Venantov element.

Viskozimetrija je znanstvena grana koja se bavi mjerenjem reoloških svojstava materijala. Neke od najčešće korištenih metoda za mjerenje reoloških svojstava su:

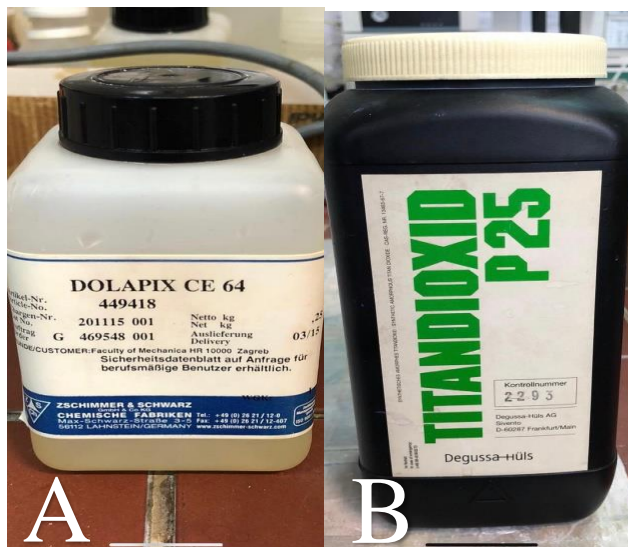
- 1) Binghamova viskozimetrija
- 2) rotacijska viskozimetrija
- 3) kapilarna viskozimetrija
- 4) kinematička viskozimetrija
- 5) viskozimetar konus – ploča [24]

## 5. EKSPERIMENTALNI DIO

Uzorci  $\text{Al}_2\text{O}_3$  odnosno  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$  oksidne keramike pripremljeni su i analizirani na Zavodu za materijale Fakulteta strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Zagrebu

### 5.1 Polazni materijali

Za pripremu suspenzija korišteni su komercijalni keramički prahovi keramike  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{TiO}_2$  uz dodatak destilirane vode i komercijalnog disperzanta DOLAPIX CE 64.



Slika 8. Korišteni disperzant(A) i titanov dioksid(B)

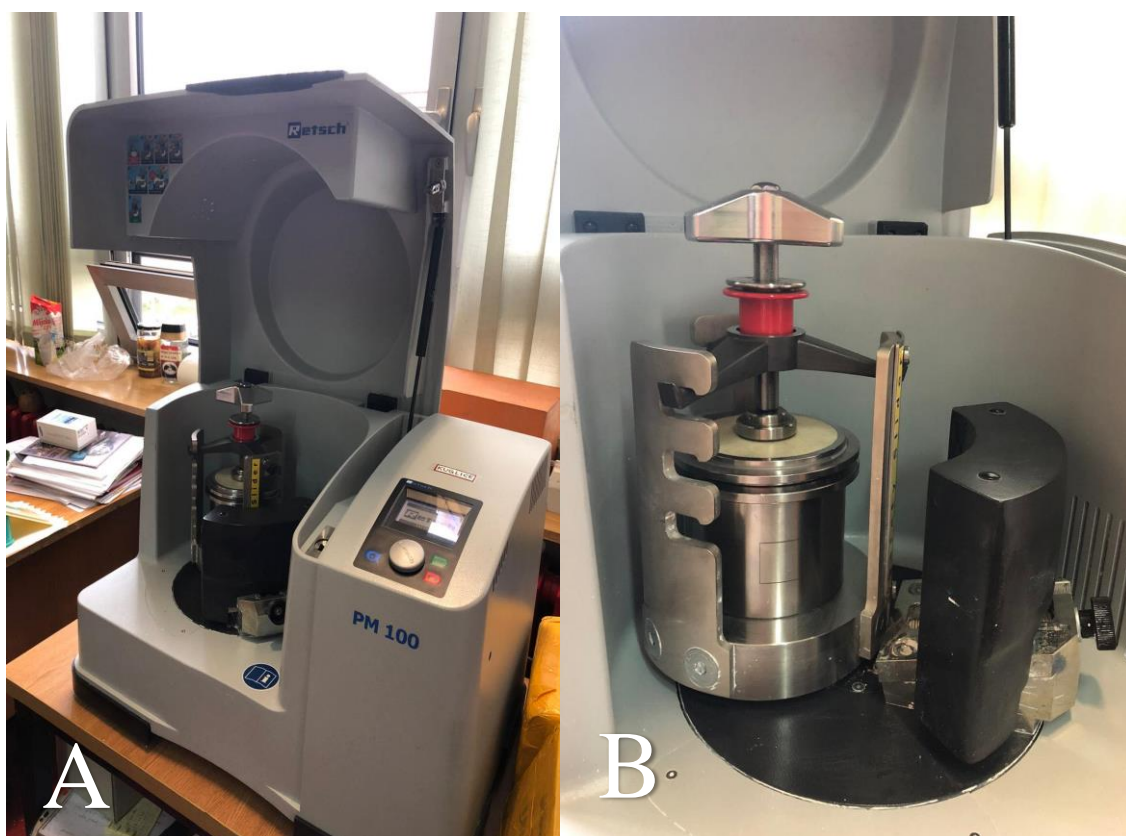
Pripremljene su četiri skupine suspenzija. Svaka skupina sadrži različite omjere  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ . Također, u svakoj skupini je različit omjer disperzanta DOLAPIX CE 64, kako bi se utvrdio njegov optimalni udjel za svaku skupinu suspenzija. Sastav suspenzija prikazan je u tablici 4. Različit udio disperzanta je nužan zbog previsoke, odnosno preniske viskoznosti u sustavu.

Tablica 4. Sastav suspenzija

|   | $m(\text{Al}_2\text{O}_3), \text{g}$ | $m(\text{TiO}_2), \text{g}$ | $m(\text{vode}), \text{g}$ | $m(\text{dolapix}), \text{g}$ |
|---|--------------------------------------|-----------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| Čisti $\text{Al}_2\text{O}_3$                       | 70                                   | -                           | 30                         | 0,175                         |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ 99,5% + $\text{TiO}_2$ 0,5% | 69,65                                | 0,35                        | 30                         | 0,245                         |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ 99% + $\text{TiO}_2$ 1,0%   | 69,30                                | 0,70                        | 30                         | 0,280                         |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ 95% + $\text{TiO}_2$ 5,0%   | 66,50                                | 3,50                        | 30                         | 0,560                         |

## 5.2 Homogeniziranje suspenzije

Nakon određenog sastava smjese, komponente se stavljaju u posudu za homogenizaciju u određenom redoslijedu. Prvo se stavlja destilirana voda, s kojom je ispran disperzant u posudi u kojoj je vagan, nakon čega se dodaju aluminijev oksid i titanov dioksid. Sve se konstantno miješa sa staklenim štapićem. Nakon dovoljnog miješanja, u posudu se dodaju keramičke kuglice. I posuda za homogenizaciju i keramičke kuglice su izrađene od istog materijala – aluminijeve oksidne keramike, da bi se izbjegla kontaminacija uzoraka. Pripremljena posuda za homogenizaciju sa smjesom i keramičkim kuglicama se stavlja u planetarni kuglični mlin (PM 100, Retsch GmbH, Njemačka) u trajanju od 60min i brzini od 300 okretaja u minuti. Posuda za homogenizaciju se vrti se oko središnje osi i oko svoje osi.



**Slika 9. Planetarni kuglični mlin za homogenizaciju (A); pozicioniranje posude za miješanje u planetarni kuglični mlin(B)**

### **5.3 Ultrazvučna kupelj**

Nakon homogenizacije, keramičke kuglice su odvojene sitom od suspenzije. Suspenziju je potrebno premjestiti u mjernu čašu za lakše daljnje rukovanje. Prije mjerenja viskoznosti potrebno je ukloniti mjehuriće zraka iz suspenzije. Kupelj se napuni vodom, a ispod posude se nalaze ultrazvučne sonde. One djeluju na uzorak, odnosno na suspenziju koja se nalazi u kupelji. Moguće je direktno uranjanje čvrstih predmeta u kupelj ili uranjanje posuda sa uzorcima. Ultrazvučna kupelj se koristi za čišćenje osjetljivih materijala određenom snagom, obazrivo miješanje uzoraka, homogeniziranje uzoraka za analize, brzo degaziranje otapala za HPLC. Suspenzije su tretirane 15 minuta u ultrazvučnoj kupelji BRANSONIC 220 (Branson Ultrasonics Corp., SAD), na frekvenciji od 50 kHz i snazi od 120 W.



**Slika 10. Tretiranje suspenzije u ultrazvučnoj kupelji**

## 5.4 Reološka ispitivanja

Reološka ispitivanja su provedena da bi se odredio optimalni sadržaj disperzanata. Mjerenja su provedena na rotacijskom viskozimetru Brookfield DV-III Ultra. Rotacijski viskozimetri se koriste u industriji zbog prednosti poput malih pogrešaka i niske cijene opreme. Pripravljena suspenzija se ulijeva u mali cilindar u koji se stavlja vreteno. Vreteno rotira u cilindru brzinom koja se mijenja od  $0,1$  do  $180\text{ s}^{-1}$ , te od  $180$  do  $0\text{ s}^{-1}$  u  $100$  intervala, kako bi se utvrdila ponovljivost. Viskoznost se mjeri prije svake promjene brzine smicanja, a prije svake promjene brzine uzorak se zadržava  $3$  sekunde na određenoj brzini. Viskoznost se računa na principu rotacije vretena te se mjeri otpor koji pri rotaciji pruža suspenzija.



Slika 11. Viskozimetar Brookfield DV-III Ultra (A); Vreteno s pripadajućom komorom(B)

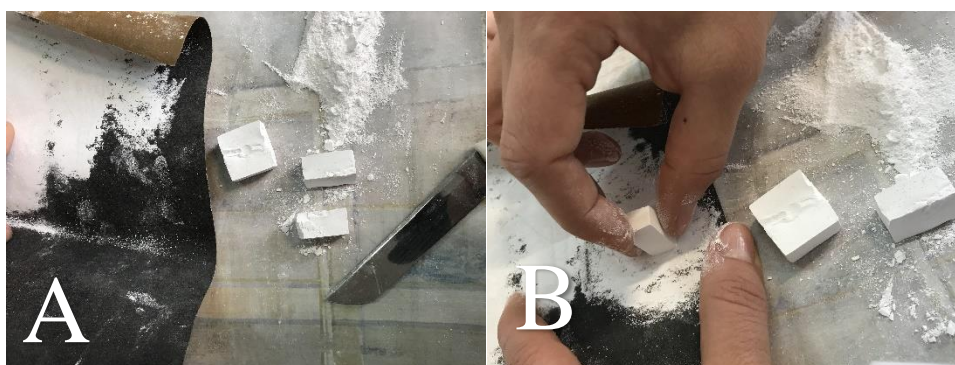
### 5.5 Oblikovanje $\text{Al}_2\text{O}_3$ i $\text{TiO}_2$ keramike lijevanjem u gipsane kalupe

Za potrebe lijevanja napravljeno je 12 gipsanih kalupa (po 3 uzorka za 4 različita sastava). Prije svakog lijevanja, kalup je navlažen običnom vodom, kako ne bi došlo do prebrzog stvrdnjavanja. Nakon ulijevanja, suspenzije su ostavljene u kalupu 24 sata. Nakon otvaranja kalupa, dobiveni uzorci su kvadratnog oblika.



Slika 12. Gipsani kalupi za lijevanje suspenzija

Prije sinteriranja, svaki uzorak je obrađen nožem i brusnim papirom, kako bi se dobile što ravnije, glađe površine.



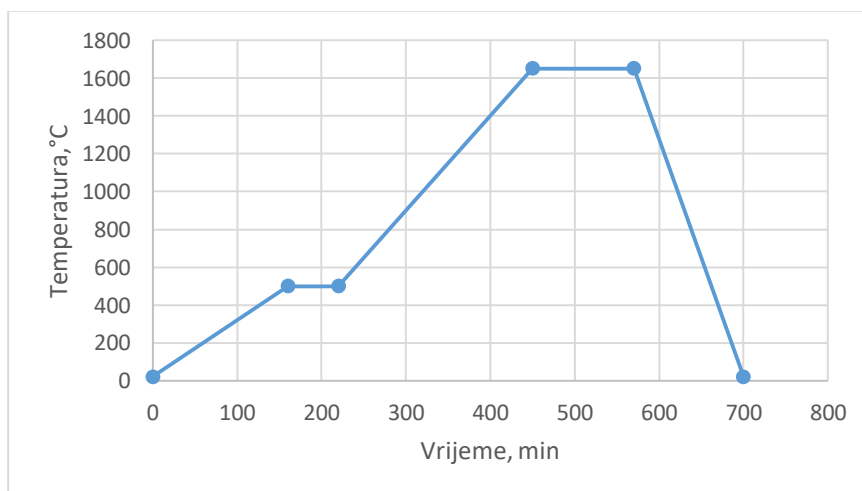
Slika 13. Oblikovanje uzoraka nožem(A); brusnim papirom(B)

## 5.6 Sinteriranje $\text{Al}_2\text{O}_3$ i $\text{TiO}_2$ keramike

Nakon obrade uzoraka nožem i brusnim papirom, uzorci su stavljeni u peć za sinteriranje Nabertherm P31, u kojoj su sinterirani konvencionalnim postupkom sinteriranja. Uzorci su sa sobne temperature zagrijavani 2 sata i 40 minuta do temperature  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Na toj temperaturi uzorci su držani 1 sat. Nakon toga je zagrijavanje nastavljeno do temperature  $1650\text{ }^\circ\text{C}$  u roku 3 sata i 50 minuta, na kojoj su držani 2 sata, te hlađeni do sobne temperature.



Slika 14. Nabertherm P310 peć za sinteriranje(A); raspored uzoraka unutar peći(B)



Slika 15. Dijagram postupka za primijenjeni režim sinteriranja

## 5.7 Analiza mikrostrukture

Analiza mikrostrukture provedena je na skenirajućem elektronskom mikroskopu (SEM) Tescan (slika 16).



**Slika 16. Skenirajući elektronski mikroskop (SEM) Tescan**

Skenirajući elektronski mikroskop (SEM) skenira površinu pomoću snopa elektrona kako bi stvorio sliku. Elektroni u snopu međusobno djeluju s uzorkom, proizvodeći različite signale koji se mogu koristiti za dobivanje podataka o površinskoj topografiji i sastavu.

S obzirom na dovoljno svjetla, ljudsko oko može razlikovati dvije točke udaljene 0,2 mm, bez ikakvih dodatnih leća. Ta se udaljenost naziva razlučujuća snaga ili rezolucija oka. Leća ili sklop leća (mikroskop) mogu se koristiti za uvećanje ove udaljenosti i omogućiti oku da vidi točke još bliže.

Moderni svjetlosni mikroskop ima maksimalno povećanje od oko 1000 puta. Snaga razlučivosti mikroskopa nije ograničena samo brojem i kvalitetom leća, već i valnom duljinom svjetlosti koja se koristi za osvjetljenje. Bijelo svjetlo ima valnu duljinu od 400 do 700 nanometara (nm). Prosječna valna duljina je 550 nm što rezultira teoretskom granicom razlučivosti (a ne vidljivosti) svjetlosnog mikroskopa pri bijeloj svjetlosti od oko 200 - 250 nm. Elektronski mikroskop je razvijen kada je valna duljina postala ograničavajući faktor u

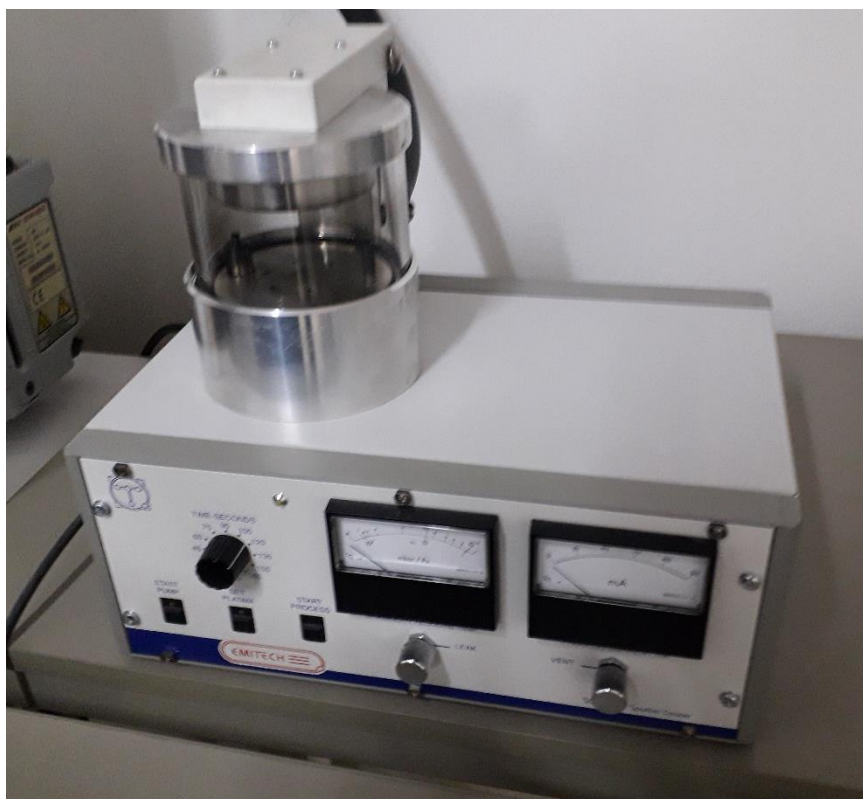


svjetlosnim mikroskopima. Elektroni imaju puno kraće valne duljine, što omogućava bolju razlučivost.

Elektroni se proizvode na vrhu kolone, ubrzavaju se prema dolje i prolaze kroz kombinaciju leća i otvora kako bi se dobila fokusirana zraka elektrona koja udara u površinu uzorka. Uzorak se postavlja na mjesto u prostoru komore i, osim ako je mikroskop konstruiran za rad u vakuumu, i kolona i komora se miču pomoću crpki. Razina vakuuma ovisi o konstrukciji mikroskopa.

Položaj elektronske zrake na uzorku kontrolira se zavojnicama skeniranja koje se nalaze iznad objektivne leće. Ove zavojnice omogućuju skeniranje snopa preko površine uzorka. Raster ili skeniranje snopa, kao što naziv mikroskopa sugerira, omogućuje prikupljanje podataka o definiranom području na uzorku. Kao rezultat interakcije između elektrona i uzorka, stvara se niz signala. Te signale tada detektiraju odgovarajući detektori.

Budući da su ispitni uzorci od keramike, prije analize mikrostrukture potrebno ih je nepariti kako bi im se povećala vodljivost. Neparivanje je provedeno neparivalicom Emitech (slika 17) pri čemu su uzorci nepareni zlatom i paladijem.

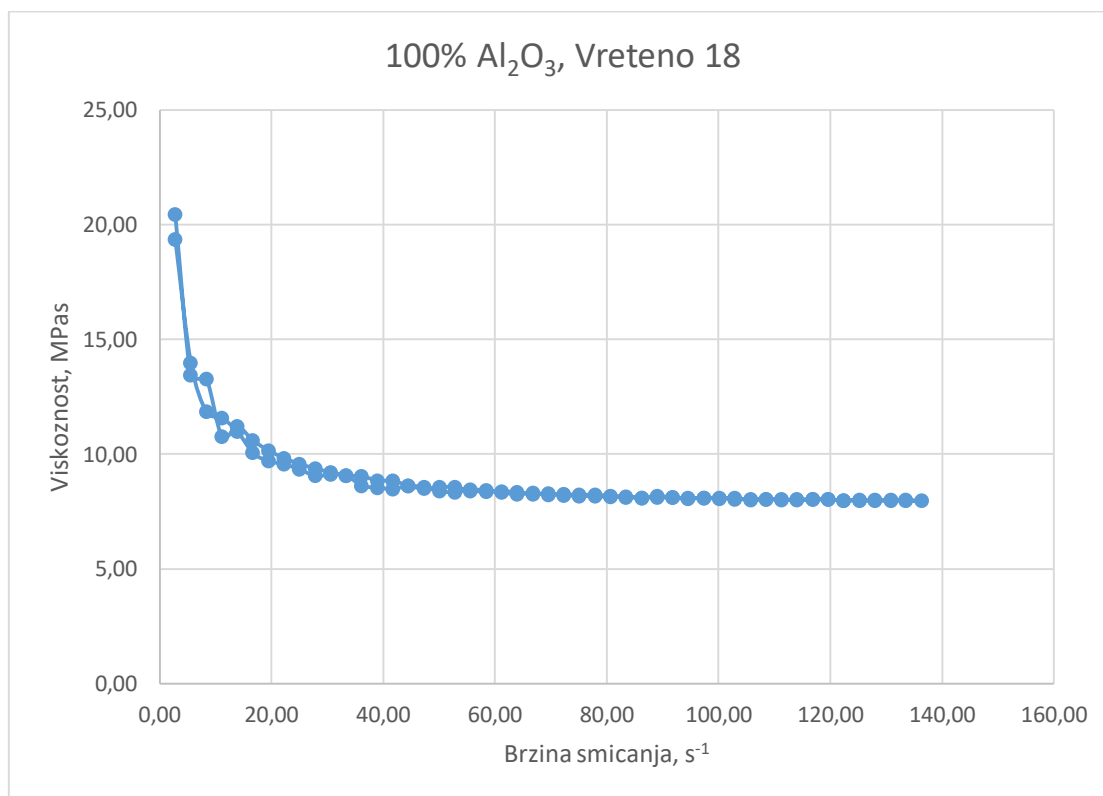


**Slika 17. Neparivalica Emitech**

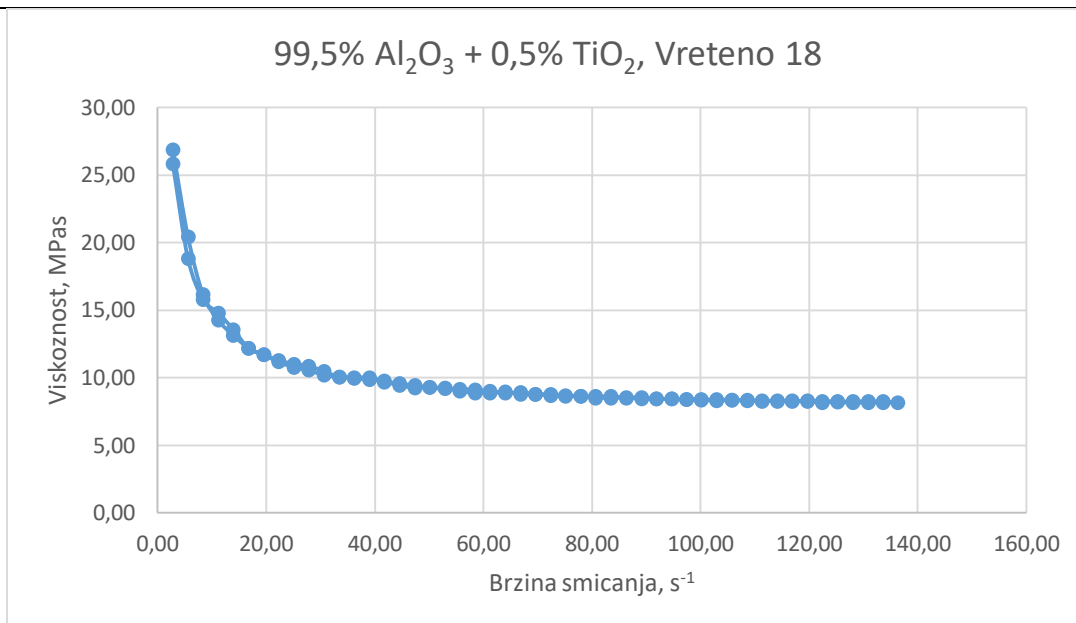
## 6. REZULTATI ISPITIVANJA

### 6.1 Reološka ispitivanja monolitne $\text{Al}_2\text{O}_3$ i kompozitne $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ keramike

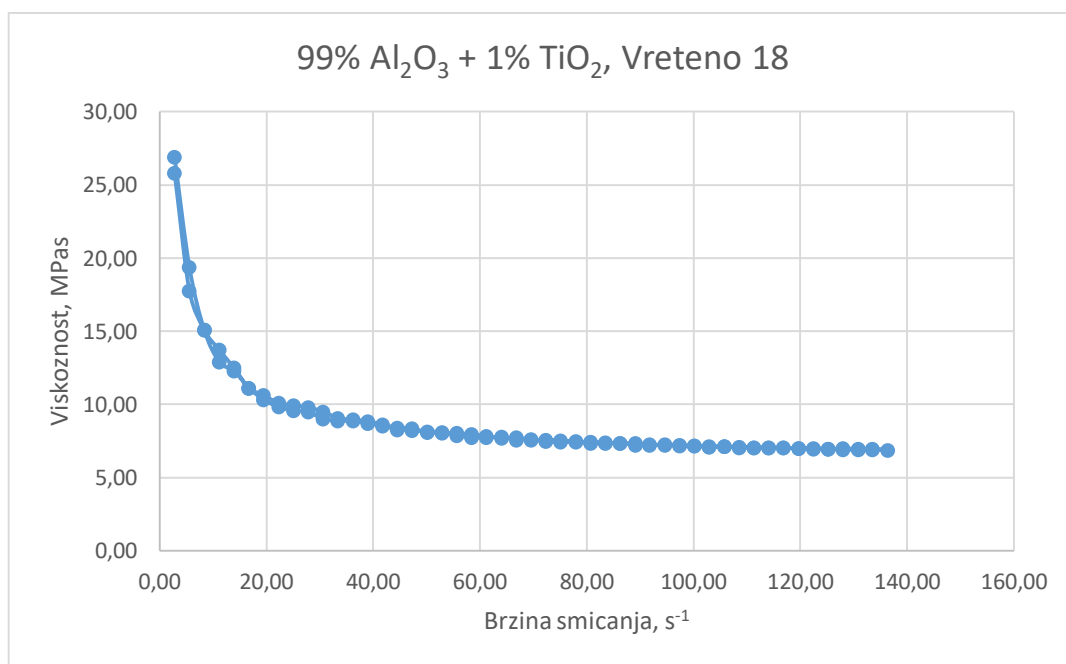
Provedena su reološka ispitivanja monolitne  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i kompozitne  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  keramike po protokolu upisanom u 5.4 poglavlju.



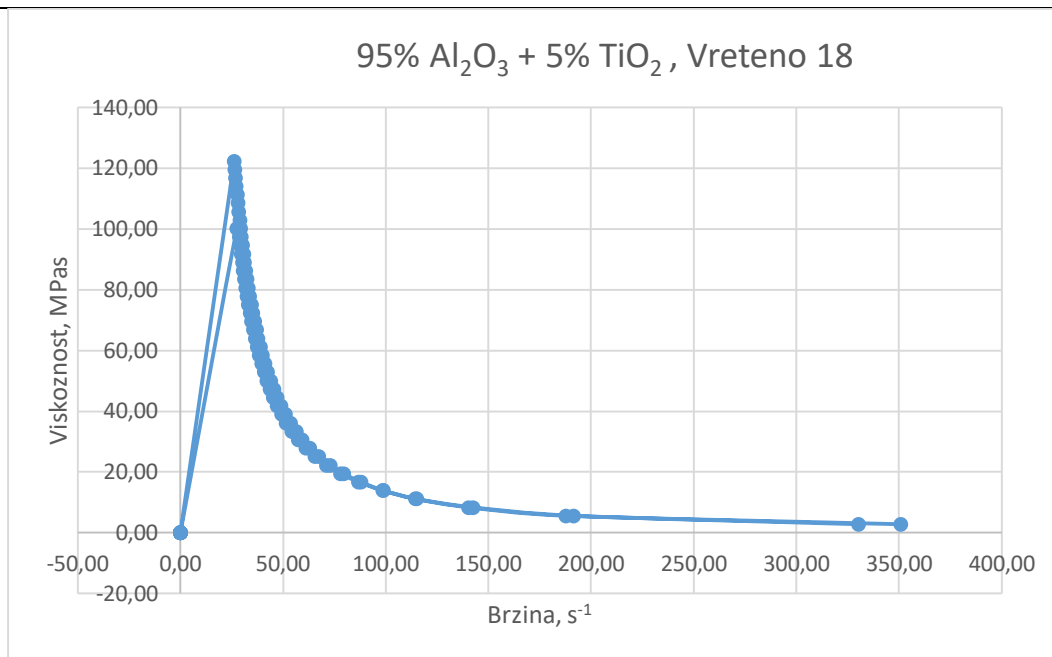
Slika 18. Rezultati reoloških mjerenja na uzorcima suspenzija monolitne  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i kompozitne  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$  keramike: ovisnost prividne viskoznosti o brzini smicanja za 100%  $\text{Al}_2\text{O}_3$



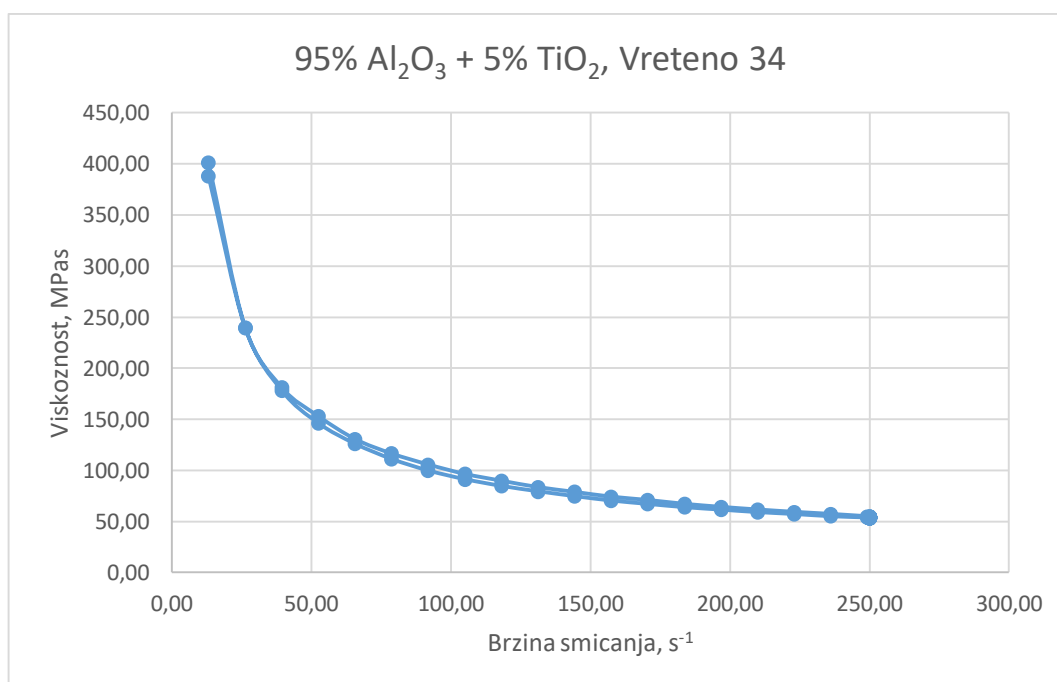
**Slika 19.** Rezultati reoloških mjerenja na uzorcima suspenzija monolitne Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i kompozitne Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – TiO<sub>2</sub> keramike: ovisnost prividne viskoznosti o brzini smicanja za 99,5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 0,5% TiO<sub>2</sub>



**Slika 20.** Rezultati reoloških mjerenja na uzorcima suspenzija monolitne Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i kompozitne Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – TiO<sub>2</sub> keramike: ovisnost prividne viskoznosti o brzini smicanja za 99% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 1% TiO<sub>2</sub>

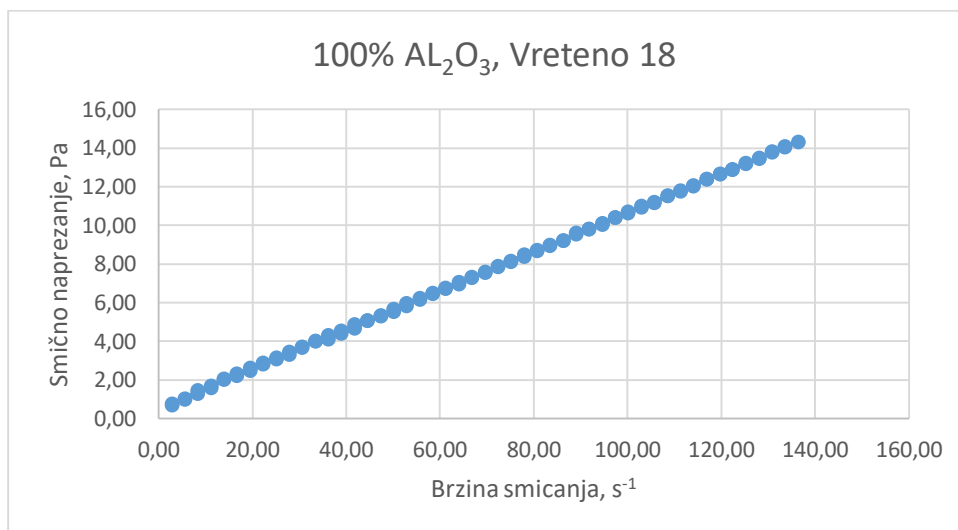


**Slika 21.** Rezultati reoloških mjerenja na uzorcima suspenzija monolitne Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i kompozitne Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – TiO<sub>2</sub> keramike: ovisnost prividne viskoznosti o brzini smicanja za 95% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 5% TiO<sub>2</sub>

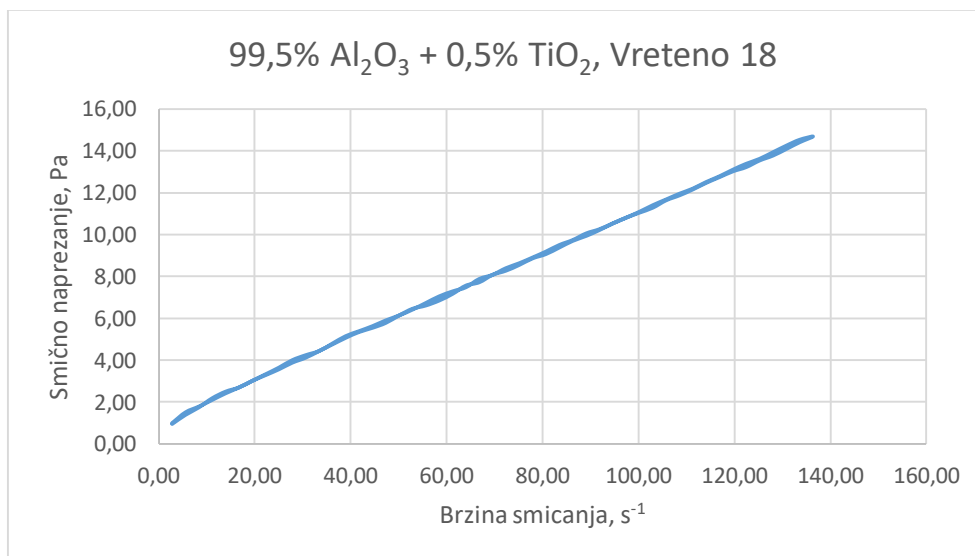


**Slika 22.** Rezultati reoloških mjerenja na uzorcima suspenzija monolitne Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i kompozitne Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – TiO<sub>2</sub> keramike: ovisnost prividne viskoznosti o brzini smicanja za 95% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 5% TiO<sub>2</sub>

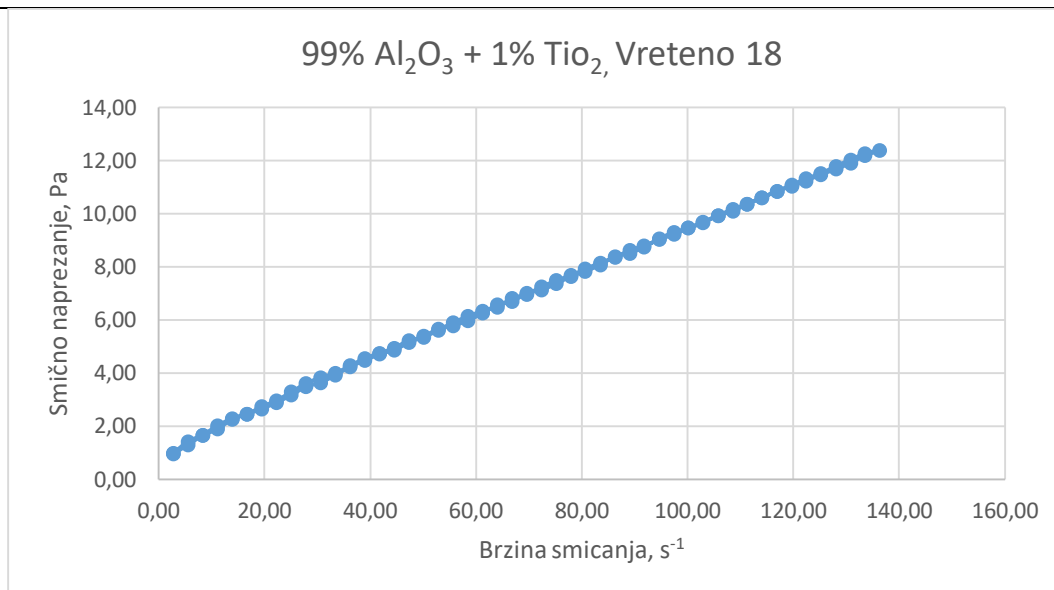
Mjerenjem viskoznosti suspenzije 95%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 5%  $\text{TiO}_2$  prvo se koristilo vreteno 18. Međutim izmjerena vrijednost prividne viskoznosti pri većim brzinama se neko vrijeme pokazivala kao nula. Nakon toga se u istoj suspenziji koristilo vreteno 34, pri čemu su dobivene druge vrijednosti prividne viskoznosti.



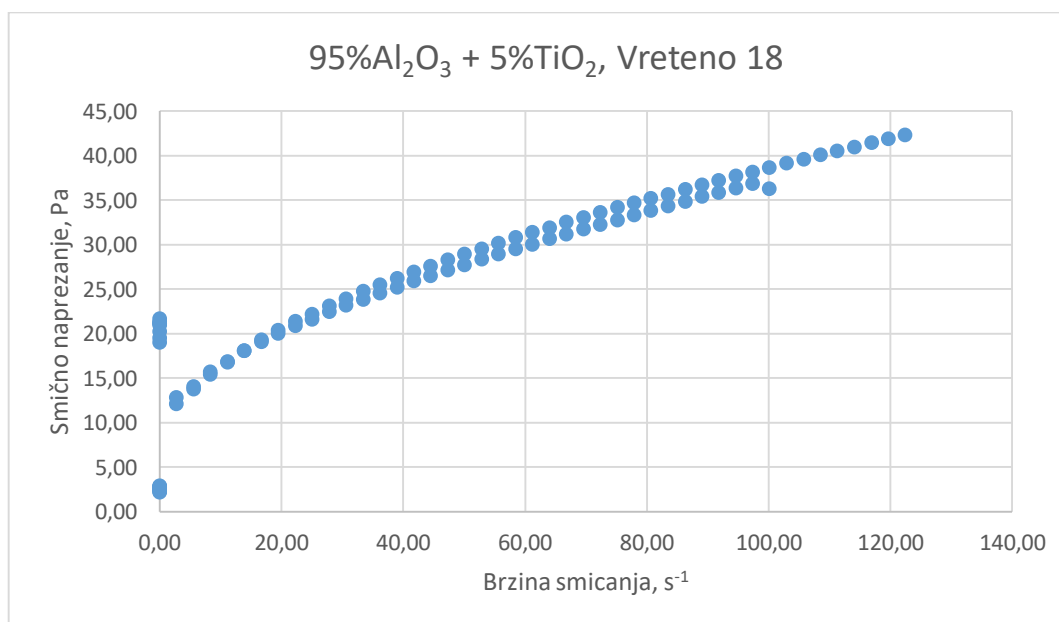
**Slika 23. Rezultati reoloških mjerenja na uzorcima suspenzija monolitne  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i kompozitne  $\text{Al}_2\text{O}_3$  –  $\text{TiO}_2$  keramike: ovisnost smičnog naprezanja o brzini smicanja za 100%  $\text{Al}_2\text{O}_3$**



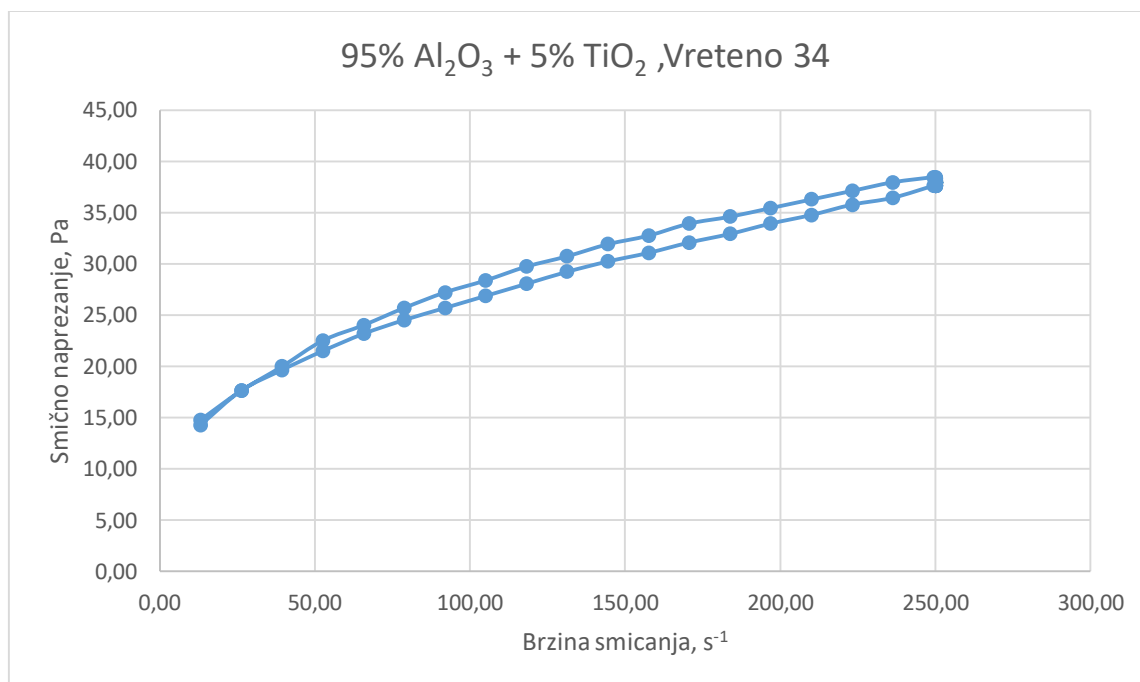
**Slika 24. Rezultati reoloških mjerenja na uzorcima suspenzija monolitne  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i kompozitne  $\text{Al}_2\text{O}_3$  –  $\text{TiO}_2$  keramike: ovisnost smičnog naprezanja o brzini smicanja za 99,5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 0,5%  $\text{TiO}_2$**



**Slika 25.** Rezultati reoloških mjerenja na uzorcima suspenzija monolitne Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i kompozitne Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – TiO<sub>2</sub> keramike: ovisnost smičnog napreznaja o brzini smicanja za 99% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 1% TiO<sub>2</sub>



**Slika 26.** Rezultati reoloških mjerenja na uzorcima suspenzija monolitne Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i kompozitne Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – TiO<sub>2</sub> keramike: ovisnost smičnog napreznaja o brzini smicanja za 95% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 5% TiO<sub>2</sub>



**Slika 27. Rezultati reoloških mjerenja na uzorcima suspenzija monolitne Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i kompozitne Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – TiO<sub>2</sub> keramike: ovisnost smičnog napreznja o brzini smicanja za 95% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 5% TiO<sub>2</sub>**

Sve skupine suspenzija pokazuju pad prividne viskoznosti pri povećanju brzine smicanja. Navedeno ukazuje na to da suspenzije pripadaju skupini newtonovskih fluida. Na slikama 18-22. prikazani su dijagrami ovisnosti prividne viskoznosti o brzini smicanja, dok su na slici 23-27. prikazani dijagrami ovisnosti smičnog napreznja o brzini smicanja. Smično napreznje se povećava povećanjem brzine smicanja, što potvrđuje pripadnost skupini newtonovskih fluida.

## 6.2 Mjerenje gustoće uzoraka

Nakon reoloških ispitivanja, uslijedilo je mjerenje gustoće uzoraka (tablica 5.). Na svakom uzorku su provedena tri mjerenja.

Tablica 5. Rezultati gustoće uzoraka

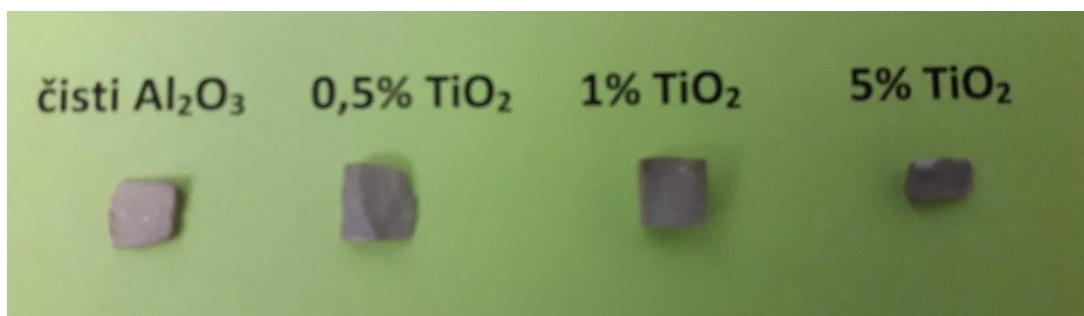
| Uzorak   | 1, g/cm <sup>3</sup> | 2, g/cm <sup>3</sup> | 3, g/cm <sup>3</sup> | Prosjek, g/cm <sup>3</sup> |
|--|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------------|
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> čisti</b>                         | 3,900                | 3,872                | 3,872                | 3,881                      |
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 99,5% - 0,5% TiO<sub>2</sub></b>  | 3,895                | 3,871                | 3,881                | 3,882                      |
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 95,0% - 5,0% TiO<sub>2</sub></b>  | 3,904                | 3,887                | 3,890                | 3,894                      |
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 90,0% - 10,0% TiO<sub>2</sub></b> | 3,905                | 3,910                | 3,909                | 3,908                      |

Iz navedenih rezultata mjerenja gustoće je vidljivo da porastom udjela TiO<sub>2</sub> dolazi do rasta gustoće uzorka.

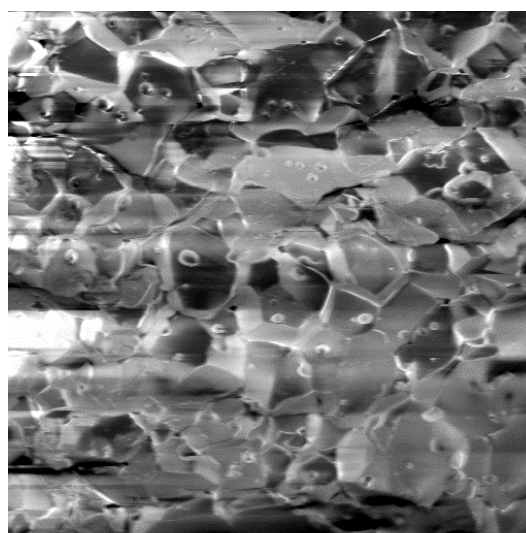


### 6.3 Analiza mikrostrukture

Elektronskim mikroskopom snimljene su prijelomne površine uzoraka (slika 28). Snimljene su mikrostrukture za različit udio  $\text{TiO}_2$  – 0,5%, 1,0% i 5,0%. Svaki uzorak je snimljen pod povećanjem od 1000 puta.

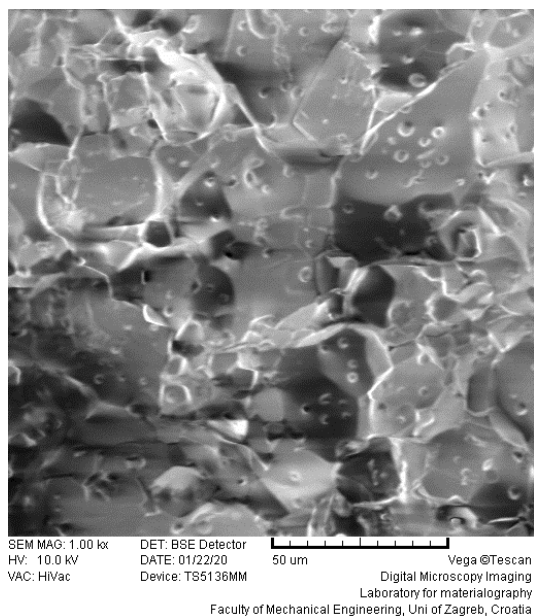


Slika 28. Prijelomne površine uzoraka

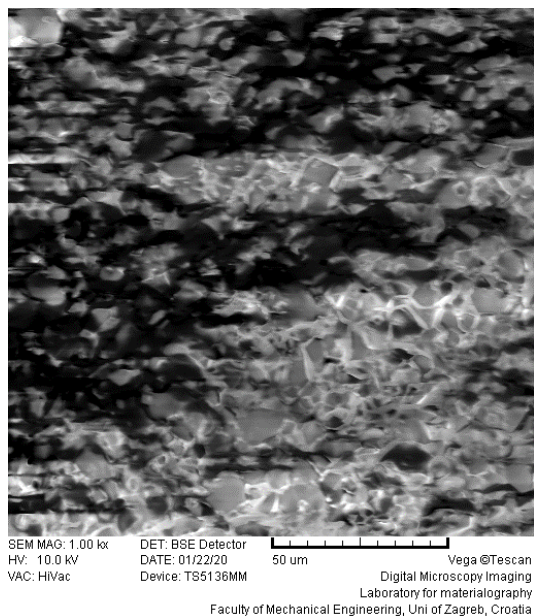


SEM MAG: 1.00 kx DET: BSE Detector  
HV: 10.0 kV DATE: 01/22/20 50 um Vega®Tescan  
VAC: HiVac Device: TS5136MM Digital Microscopy Imaging  
Laboratory for materialography  
Faculty of Mechanical Engineering, Uni of Zagreb, Croatia

Slika 29. SEM snimka prijelomne površine sinteriranih uzoraka kompozitne  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  keramike (uzorak s 99,5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 0,5%  $\text{TiO}_2$ ) dobivene detektorom povratnog raspršenja ili BSE (eng. Back Scatter Electron)



**Slika 30. SEM snimka prijelomne površine sinteriranih uzoraka kompozitne  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$  keramike (uzorak s 99%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 1%  $\text{TiO}_2$ ) dobivene detektorom povratnog raspršenja ili BSE (eng. Back Scatter Electron)**

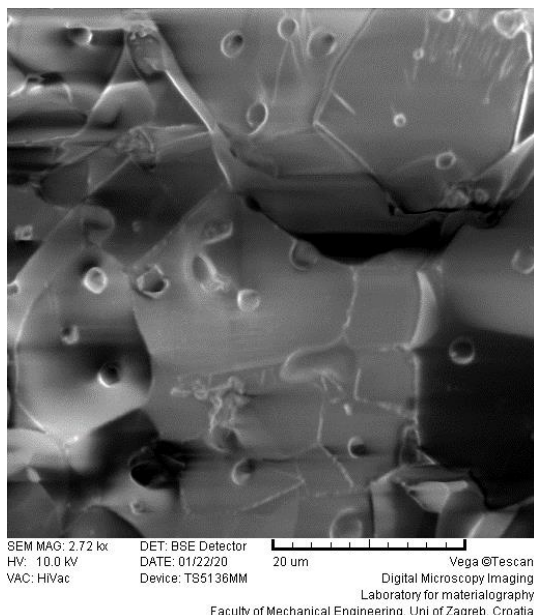


**Slika 31. SEM snimka prijelomne površine sinteriranih uzoraka kompozitne  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$  keramike (uzorak s 95%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  5%  $\text{TiO}_2$ ) dobivene detektorom povratnog raspršenja ili BSE (eng. Back Scatter Electron)**

Mikrostruktura nije sasvim jasno prikazana zbog toga što su se uzorci nepovoljno prelomili pa su prijelomne površine izrazito neravne.

Usporedbom slika 29-31 vidljivo je da je veličina zrna kod kompozitne keramike s većim udjelom  $\text{TiO}_2$  značajno manja nego u ostalim slučajevima. To je u skladu s rezultatima objavljenim u [26] gdje se pokazalo da kristalna zrna  $\text{Al}_2\text{O}_3$  rastu s porastom udjela  $\text{TiO}_2$ , ali samo do udjela 0,2%, nakon čega se smanjuju s porastom udjela  $\text{TiO}_2$ .

Za detaljniju analizu slike prikazan je uzorak s 5%  $\text{TiO}_2$  pri većem povećanju (slika 32).



**Slika 32. SEM snimka prijelomne površine sinteriranih uzoraka kompozitne  $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{TiO}_2$  keramike (uzorak s 95%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  5%  $\text{TiO}_2$ ) dobivene detektorom povratnog raspršenja ili BSE (eng. Back Scatter Electron)**

Vidljivo je da veličina zrna nije ujednačena (veličina od svega nekoliko  $\mu\text{m}$  do 20-tak  $\mu\text{m}$ ). Tamne površine vjerojatno predstavljaju mjesta gdje su iz površine ispala kristalna zrna  $\text{Al}_2\text{O}_3$  prilikom loma uzorka. Na svim kristalnim zrnima vidljive su sitne rupice koje vjerojatno predstavljaju prisutne sitne pore (veličine 1-2  $\mu\text{m}$ ) na granicama kristalnih zrna.

Na slici se ne može vidjeti koja su kristalna zrna  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a koja  $\text{TiO}_2$ . Za to bi bilo potrebno napraviti analizu uzorka energijskom razlučujućom rendgenskom spektroskopijom (EDS).

## 7. ZAKLJUČAK

Reološka ispitivanja su provedena na četiri suspenzije s različitim udjelima  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{TiO}_2$ . Jedna suspenzija je bila 100%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , dok su preostale tri sadržavale 0,5%, 1% i 5%  $\text{TiO}_2$ . Sve suspenzije stabilizirane su sa disperzantom Dolapix CE-64. Na temelju dobivenih rezultata mjerenja reoloških svojstava može se zaključiti:

- 1) Sve skupine suspenzija pokazuju pad prividne viskoznosti pri povećanju brzine smicanja. Navedeno ukazuje na to da suspenzije pripadaju skupini newtonovskih fluida.
- 2) Smično naprezanje se povećava povećanjem brzine smicanja, što potvrđuje pripadnost skupini newtonovskih fluida.

Povećavanje udjela  $\text{TiO}_2$  u uzorku, rezultira rastom gustoće.

Veličina zrna kod kompozitne keramike s većim udjelom  $\text{TiO}_2$  značajno manja nego u ostalim slučajevima. Kristalna zrna  $\text{Al}_2\text{O}_3$  rastu s porastom udjela  $\text{TiO}_2$ , ali nakon određenog udjela se smanjuju s porastom udjela  $\text{TiO}_2$ .

Analiza mikrostrukture pokazuje neujednačenost veličine kristalnih zrna. Na svim kristalnim zrnima vidljive su sitne rupice koje vjerojatno predstavljaju prisutne sitne pore (veličine 1-2  $\mu\text{m}$ ) na granicama kristalnih zrna.

---

## LITERATURA

- [1] <https://www.thoughtco.com/yuchanyan-cave-hunan-province-china-173074> ,siječanj 2020.
- [2] Filetin T, Kovačićek F, Indof J. Svojstva i primjena materijala. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2002.
- [3] Majić Renjo, M. (2016). *Poboljšanje svojstava aluminijske oksidne keramike dodatkom nanočestica cirkonijske oksida* (Doktorski rad). Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb.
- [4] [http://www.ordinacija-valter.hr/dentalna\\_protetika.html](http://www.ordinacija-valter.hr/dentalna_protetika.html) ,siječanj 2020.
- [5] <http://bioactive-winewaste.com/wp-content/uploads/2016/02/Pedisi%C4%87.pdf> ,siječanj 2020.
- [6] <https://www.slideshare.net/edwardmenezes1/ceramic-pppt> ,siječanj 2020.
- [7] <https://www.twi-global.com/technical-knowledge/faqs/what-is-a-composite-material>
- [8] <https://l1furnace.com/blog/what-are-ceramic-matrix-composites/> ,siječanj 2020.
- [9] [https://www.wikiwand.com/sl/Aluminijev\\_oksid](https://www.wikiwand.com/sl/Aluminijev_oksid) ,siječanj 2020.
- [10] <file:///C:/Users/Korisnik/Downloads/397.pdf> ,siječanj 2020.
- [11] <https://www.skolskiportal.hr/clanak/1702-titanij-prijelazni-metal-izvanrednih-svojstava/> ,siječanj 2020.
- [12] [https://digitalfire.com/4sight/material/titanium\\_dioxide\\_1644.html](https://digitalfire.com/4sight/material/titanium_dioxide_1644.html) ,siječanj 2020.
- [13] <http://www.goodfellow.com/E/Titanium-Dioxide-Ceramic.html> ,siječanj 2020.
- [14] L. Yina, H. Huangb, K. Rameshc, T. Huang (2004), High speed versus conventional grinding in high removal rate machining of alumina and alumina–titania, International Journal of Machine Tools & Manufacture, 897.-907.
- [15] Han-min B., Yong Y., You W., Wei T., Hai-fu J., Zhi-juan H., Wei-min Y. (2012), Alumina–titania ceramics prepared by microwave sintering and conventional pressureless sintering, Science Direct, Journal of Alloys and Compounds 63.-67.
- [16] Steffen D., Da´niel V., Christos G. A., Erik S., Rolf W. S., Nano- and micrometre additions of SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> in fine grained alumina refractory ceramics for improved thermal shock performance (2012), Ceramics International 2011.-2019.
- [17] <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0924013603008574?fbclid=IwAR3qPquAyAItbAGK9KdehG5PakGhzlCh6GOGxBt6yKrFGGr3PULtthUcKH18> ,siječanj 2020.
- [18] Andrić I. Priprava stabilne suspenzije za lijevanje kompozitne keramike [rad nagrađen Rektorovom nagradom]. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2012.

- 
- [19] Lalić M, Ćurković L. Utjecaj sadržaja Darvana na reološke karakteristike 70% - tne Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suspenzije. In: Schauerl Z, Šnajdar M, editors. International conference on materials, tribology, recycling, MATRIB 2010; Vela Luka, Hrvatska, 23.06.-25.06.2010. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2010.
- [20] J. Stiernstedt, Dispersions and Rheology in Ceramics Processing, Seventh Framework Programme, Swerea IVF AB, 2010.
- [21] Brookfield, A Guide to Getting More From Your Brookfield Viscosimeter, More Solutions to Sticky Problems, Chapter 4, 2005.
- [22] <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=52475>
- [23] K. Holmberg, L. Bergstrom, Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry, Chapter 9: Colloidal Processing of Ceramics, John wiley and Sons, Ltd, Stockholm, 2001, 202-203.
- [24] Briševac D. Karakterizacija Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suspenzija stabiliziranih polielektrolitnim disperzantom [završni rad]. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2018
- [25] <https://www.nanoscience.com/techniques/scanning-electron-microscopy/> , veljača 2020.
- [26] M. Sathiyakumar, F.D. Gnanam, Influence of MnO and TiO<sub>2</sub> additives on density, microstructure and mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ceramics International 28 (2002),195–200.

---

**PRILOZI**

- I. CD-R disc