

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

---

**Udovičić, Domagoj**

**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:235:449551>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-10-10**

*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# ZAVRŠNI RAD

**Domagoj Udovičić**

Zagreb, 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# ZAVRŠNI RAD

Mentori:

Prof. dr. sc. Krešimir Grilec, dipl. ing.

Student:

Domagoj Udovičić

Zagreb, 2020.

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

Zahvaljujem se prof. dr. sc. Krešimiru Grilecu, prof. dr. sc. Lidiji Ćurković 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).

Domagoj Udovičić



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 Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur.broj:	

## ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Domagoj Udovičić** Mat. br.: 0035212081

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

Naslov rada na engleskom jeziku: **Microstructure of slip cast alumina-zirconia 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 cirkonijevog oksida. Tako dobiveni materijal naziva se kompozitna aluminij oksidna - cirkonij oksidna keramika.

U ovom radu je potrebno:

- 1) Navesti primjenu i svojstva kompozitne aluminij oksidne - cirkonij oksidne keramike.
- 2) Opisati postupak dobivanja kompozitne keramike metodom lijevanja suspenzije.
- 3) Izraditi uzorke sinterirane kompozitne keramike s različitim udjelima cirkonijevog 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.

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.

Zadatak zadao:

*K. Grilec*

Prof.dr.sc. Krešimir Grilec

Predsjednik Povjerenstva:

*B. Bauer*

Prof. dr. sc. Branko Bauer

## SADRŽAJ

SADRŽAJ .....	I
POPIS SLIKA .....	II
POPIS TABLICA.....	IV
POPIS OZNAKA .....	V
SAŽETAK.....	VI
SUMMARY .....	VII
1. UVOD.....	1
2. TEHNIČKA KERAMIKA .....	2
2.1. Svojstva i podjela tehničke keramike.....	2
2.2. Proizvodnja tehničke keramike.....	4
2.3. Aluminijska oksidna keramika.....	7
2.4. Cirkonijska oksidna keramika.....	8
2.5. Kompozitna aluminijska oksidna - cirkonijska oksidna keramika.....	10
3. LIJEVANJE SUSPENZIJA.....	11
4. REOLOGIJA .....	13
5. EKSPERIMENTALNI DIO .....	15
5.1. Polazni materijali .....	15
5.2. Priprava suspenzija .....	16
5.3. Reološka mjerenja.....	19
5.4. Oblikovanje keramike lijevanjem u gipsane kalupe .....	20
5.5. Sinteriranje .....	22
5.6. Analiza mikrostrukture .....	24
6. REZULTATI I RASPRAVA.....	26
6.1. Rezultati reoloških ispitivanja.....	26
6.2. Rezultati mjerenja gustoće .....	30
6.3. Analiza mikrostrukture .....	31
7. ZAKLJUČAK.....	35
LITERATURA.....	36
PRILOZI.....	37

## POPIS SLIKA

Slika 1.	Tradicionalna keramika [5] .....	2
Slika 2.	Keramički proizvodi koje susrećemo u svakodnevnoj upotrebi [5].....	4
Slika 3.	Postupak proizvodnje keramike [4].....	5
Slika 4.	Proces mljevenja u kugličnom mlinu [7] .....	6
Slika 5.	Snimka mikrostrukture aluminijske oksida (99,7%) [4] .....	8
Slika 6.	Molekularne konfiguracije tetragonalne i monoklinske faze cirkonijevog dioksida [10] .....	9
Slika 7.	Primjer uporabe cirkonij oksidne keramike [11].....	10
Slika 8.	Proces lijevanja suspenzija [6] .....	13
Slika 9.	Uređaj za mjerenje viskoznosti (rotacijski viskozimetar) [16] .....	14
Slika 10.	Strukturna formula disperzanta Dolapix CE .....	16
Slika 11.	Keramički prah cirkonijeva oksida (lijevo) i korišteni disperzant Dolapix CE 64 (desno).....	17
Slika 12.	Pozicioniranje posude za miješanje u planetarnom kugličnom mlinu (PM 100, Retsch GmbH, Njemačka).....	18
Slika 13.	Suspenzija u ultrazvučnoj kupelji BRANSONIC 220 (Branson Ultrasonics Corp., SAD).....	19
Slika 14.	Reometar Brookfield DV-III Ultra (Brookfield Engineering Laboratories, Inc., SAD).....	20
Slika 15.	Rastavljeni gipsani kalup korišten za pripremu sirovca .....	21
Slika 16.	Brušenje sirovaca (zelena obrada).....	22
Slika 17.	Mikrovalna peć za sinteriranje Wepex 4000B .....	23
Slika 18.	Dijagram postupka za primijenjeni režim sinteriranja .....	23
Slika 19.	Skenirajući elektronski mikroskop (SEM) Tescan.....	24
Slika 20.	Naparivač Emitech .....	25
Slika 21.	Rezultati reoloških mjerenja na realnim uzorcima suspenzija: ovisnost prividne viskoznosti o brzini smicanja za 100% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (uzorak 1) .....	26
Slika 22.	Rezultati reoloških mjerenja na realnim uzorcima suspenzija: ovisnost prividne viskoznosti o brzini smicanja za 99% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 1% ZrO <sub>2</sub> (uzorak 2).....	27
Slika 23.	Rezultati reoloških mjerenja na realnim uzorcima suspenzija: ovisnost prividne viskoznosti o brzini smicanja za 95% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 5% ZrO <sub>2</sub> (uzorak 3).....	27
Slika 24.	Slika 25. Rezultati reoloških mjerenja na realnim uzorcima suspenzija: ovisnost prividne viskoznosti o brzini smicanja za 90% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 10% ZrO <sub>2</sub> (uzorak 4) .....	28
Slika 25.	Rezultati reoloških mjerenja na realnim uzorcima suspenzija: ovisnost smičnog naprezanja o brzini smicanja za 100% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (uzorak 1) .....	28
Slika 26.	Rezultati reoloških mjerenja na realnim uzorcima suspenzija: ovisnost smičnog naprezanja o brzini smicanja za 99% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 1% ZrO <sub>2</sub> (uzorak 2).....	29
Slika 27.	Rezultati reoloških mjerenja na realnim uzorcima suspenzija: ovisnost smičnog naprezanja o brzini smicanja za 95% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 5% ZrO <sub>2</sub> (uzorak 3).....	29
Slika 28.	Rezultati reoloških mjerenja na realnim uzorcima suspenzija: ovisnost smičnog naprezanja o brzini smicanja za 90% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 10% ZrO <sub>2</sub> (uzorak 4).....	30
Slika 29.	SEM snimke prijelomne površine sinteriranih uzoraka monolitne Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dobivene (A) detektorom sekundarnih elektrona ili SE (eng. Secondary Electron), (B) detektorom povratnog raspršenja ili BSE (eng. Back Scatter Electron) .....	31

---

Slika 30.	SEM snimke prijelomne površine sinteriranih uzoraka kompozitne Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –ZrO <sub>2</sub> keramike (uzorak s 99% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 1% ZrO <sub>2</sub> ) dobivene (A) detektorom sekundarnih elektrona ili SE (eng. Secondary Electron), (B) detektorom povratnog raspršenja ili BSE (eng. Back Scatter Electron) .....	31
Slika 31.	EDS mapiranje prijelomne površine sinteriranih uzoraka kompozitne Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –ZrO <sub>2</sub> keramike (uzorak s 99% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 1% ZrO <sub>2</sub> ); (A) EDS spektar; raspodjela kemijskih elemenata: (B) aluminij; (C) kisik; (D) cirkonij; (E) itrij .....	32
Slika 32.	SEM snimke prijelomne površine sinteriranih uzoraka kompozitne Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –ZrO <sub>2</sub> keramike (uzorak s 95% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 5% ZrO <sub>2</sub> ) dobivene (A) detektorom sekundarnih elektrona ili SE (eng. Secondary Electron), (B) detektorom povratnog raspršenja ili BSE (eng. Back Scatter Electron) .....	32
Slika 33.	EDS mapiranje prijelomne površine sinteriranih uzoraka kompozitne Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –ZrO <sub>2</sub> keramike (uzorak s 95% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 5% ZrO <sub>2</sub> ); (A) EDS spektar; raspodjela kemijskih elemenata: (B) aluminij; (C) kisik; (D) cirkonij; (E) itrij .....	33
Slika 34.	SEM snimke prijelomne površine sinteriranih uzoraka kompozitne Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –ZrO <sub>2</sub> keramike (uzorak s 90% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 10% ZrO <sub>2</sub> ) dobivene (A) detektorom sekundarnih elektrona ili SE (eng. Secondary Electron), (B) detektorom povratnog raspršenja ili BSE (eng. Back Scatter Electron) .....	33
Slika 35.	EDS mapiranje prijelomne površine sinteriranih uzoraka kompozitne Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –ZrO <sub>2</sub> keramike (uzorak s 90% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 10% ZrO <sub>2</sub> ); (A) EDS spektar; raspodjela kemijskih elemenata: (B) aluminij; (C) kisik; (D) cirkonij; (E) itrij .....	34



## POPIS TABLICA

Tablica 1. Orijentacijske vrijednosti za svojstva nekih vrsta tehničke keramike [2] .....	2
Tablica 2. Tipične temperature sinteriranja keramičkih materijala [4] .....	7
Tablica 3. Područje primjene tehničke keramike [4] .....	8
Tablica 4. Kemijski sastav korištenog praha aluminijevog oksida .....	15
Tablica 5. Kemijski sastav korištenog praha cirkonijevog oksida .....	15
Tablica 6. Sastav pripremljenih suspenzija .....	16
Tablica 7. Rezultati mjerenja gustoće ( $\text{g/cm}^3$ ) .....	30

## POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
$A$	$m^2$	površina filtracije
$E$	$kN/mm^2$	modul elastičnosti
$f$	$kHz$	frekvencija
$HK$	-	tvrdoća po Knoop-u
$m$	$g$	masa
$P$	$W$	snaga
$R_m$	$N/mm^2$	vlačna čvrstoća
$R_{ms}$	$N/mm^2$	savojna čvrstoća
$R_{mp}$	$N/mm^2$	tlačna čvrstoća
$t$	$h$	vrijeme
$T$	$^{\circ}C$	temperatura sinteriranja
$v$	$s^{-1}$	brzina vrtnje vretena
$V$	$m^3$	volumen
$V_c$	$m^3$	ekvivalentni volumen filtrata
$w$	$\%$	maseni udio elemenata
$\alpha$	$mm/mmK$	toplinska rastezljivost
$\gamma$	$s^{-1}$	brzina smicanja
$\Delta Pt$	$Pa$	ukupna razlika tlaka jedinice za filtriranje
$\eta$	$MPa s$	prividna viskoznost
$\lambda$	$W/mK$	toplinska provodnost
$\rho$	$g/cm^3$	gustoća
$\tau$	$Pa$	smično naprezanje
$\Phi$	$J/s$	specifični otpor filtracijskom oblogu

## SAŽETAK

U ovom radu istražena su svojstva i mikrostruktura kompozitne aluminij oksidne - cirkonij oksidne keramike dobivene postupkom lijevanja suspenzija. Keramički kompoziti postaju sve šire upotrebljivi materijali zbog svojih povoljnih svojstava. Jedan od bitnijih predstavnika keramičkih kompozita je upravo  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{ZrO}_2$ . Dodavanjem cirkonijeva oksida aluminijevom oksidu povećava se lomna žilavost jer je  $\text{Al}_2\text{O}_3$  izrazito krhak. U radu se zaključuje da se korištenjem kompozitnih keramičkih materijala mogu dobiti povoljnija svojstva u odnosu na monolitne keramičke materijale.

Pripravljene se četiri suspenzije različitog udjela  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{ZrO}_2$ : (i) čisti  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (ii)  $99\% \text{Al}_2\text{O}_3 + 1\% \text{ZrO}_2$ , (iii)  $95\% \text{Al}_2\text{O}_3 + 5\% \text{ZrO}_2$ , (iiii)  $90\% \text{Al}_2\text{O}_3 + 10\% \text{ZrO}_2$ . Suspenzije su najprije homogenizirane u planetarnom kugličnom mlinu da budu što bolje dispergirane, a zatim su tretirane u ultrazvučnoj kupelji. Nakon toga provode se reološka mjerenja na rotacijskom viskozimetru, te lijevanje suspenzija u gipsane kalupe. Potom slijedi sinteriranje, te konačno slijedi mjerenje gustoće i analiza mikrostrukture pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa.

Ključne riječi: aluminijev oksid, cirkonijev oksid, keramički kompozit, mikrostruktura, lijevanje suspenzije

## SUMMARY

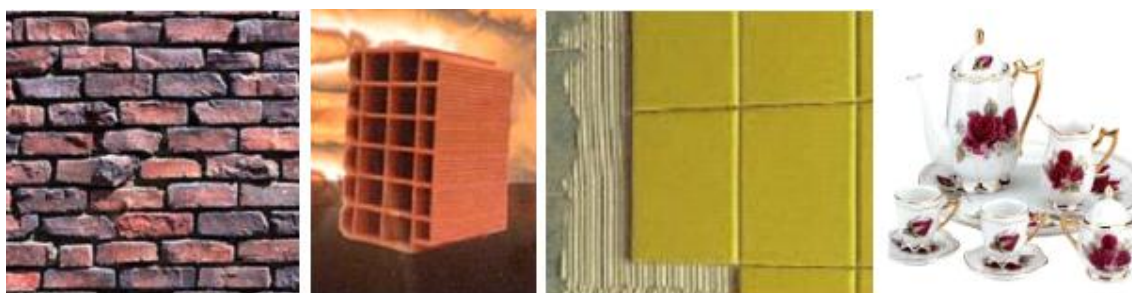
In this thesis properties and microstructure of composite aluminium oxide - zirconium oxide ceramics obtained by slip casting is described. Ceramic composites are becoming more widely used materials due to their favorable properties.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{ZrO}_2$  is one of the most significant representatives of ceramic composites. With addition of zirconium oxide to aluminium oxide, fracture toughness is increased because  $\text{Al}_2\text{O}_3$  is fragile. It is concluded that by using composite ceramic materials we can gain more favorable properties in regard to monolithic ceramic materials.

Four groups of suspensions were prepared with different amounts of aluminium and zirconium oxide: (i) 100%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (ii) 99%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 1%  $\text{ZrO}_2$ , (iii) 95%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 5%  $\text{ZrO}_2$ , (iiii) 90%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 10%  $\text{ZrO}_2$ . Firstly, suspensions were homogenized in a planetary ball mill to be better dispersed, then they are treated in an ultrasonic bath. After that, rheological measurements are conducted on rotational viscometer, as well as slip casting in gypsum molds. This is followed by sintering, and finally density measurements, as well as microstructure analysis by using scanning microscope are performed.

Key words: aluminium oxide, zirconium oxide, ceramic composite, microstructure, slip casting

## 1. UVOD

Keramika je jedan od najstarijih materijala s kojim je čovjek upoznat, najstarije keramičke opeke koje su pronađene stare su čak i do 15000 godina. Riječ keramika dolazi od grčke riječi “keramos” koja je označavala glinu za lončarske proizvode. Klasična keramika temeljila se na oblikovanju gline i njezinim pečenjem na višim temperaturama. Takva keramika se u počecima koristila za izradu posuđa i građevinskog materijala. Povoljna svojstva keramike te razvoj znanosti i tehnologije uvjetuju potrebi daljnjeg razvoja tog materijala. Moderna keramika, odnosno keramički materijali koji se danas koriste su kompleksni kemijski spojevi. Oni se pri proizvodnji prvo oblikuju pri sobnoj temperaturi, a zatim se podvrgavaju procesu sinteriranja pri visokim temperaturama kojim se dobivaju konačna svojstva keramike. [1,2] Keramiku možemo definirati kao anorganski i nemetalni materijal koji se sastoji od metala i nemetala međusobno povezanih kovalentnim i/ili ionskim vezama. Ionske i kovalentne veze omogućuju dobra svojstva keramike kao što su: visoka tvrdoća, krutost, otpornost na trošenje, korozijska postojanost, visoka tlačna i savojna čvrstoća pri povišenim temperaturama, niska gustoća i toplinska rastezljivost i razna druga svojstva. Nepovoljna svojstva keramike su krhkost, niska vlačna čvrstoća, niska otpornost toplinskom umoru, visoka cijena sirovine i oblikovanja. Zbog zadovoljavajućih svojstava keramika je potrebna za mnoge inženjerske primjene. Manji dio se primjenjuje za konstrukcijske dijelove, osim toga koriste se kao izolacijski dijelovi, dijelovi ventila i pumpa; a osim u strojarstvu primjenjuje se i u medicini, građevinarstvu, elektrotehnici i brojnim drugim granama. Nemogućnost još šire primjene keramike je prisutna zbog rasipanja vrijednosti pri serijskoj proizvodnji. Prisutna je različitost u kvaliteti i raspodjeli čvrstoće te nedovoljna žilavost. [3,4] Jedan od glavnih uzročnika loma kod keramike je pojava pora. Pore su mjesta gdje dolazi do velike koncentracije naprezanja koje uzrokuju nastanak mikropukotina. Veličina zrna također ima ulogu u broju pora, sitnije zrno znači manje mikropukotina te veću čvrstoću. Čvrstoća keramike dakle ovisi o: kemijskom sastavu, mikrostrukturi, stanju površine i ostalim faktorima. [3]



Slika 1. Tradicionalna keramika [5]

## 2. TEHNIČKA KERAMIKA

### 2.1. Svojstva i podjela tehničke keramike

Svojstva tehničke keramike posljedica su mikrostrukture, koja i sama ovisi o nekoliko faktora. Neki od tih faktora su: izbor sirovine (prah i aditivi), parametri, postupak oblikovanja te parametri sinteriranja. [6] Kada usporedimo neka svojstva keramike sa svojstvima metalnih materijala vidimo da keramički materijali imaju brojne prednosti. Neke tipične vrijednosti za svojstva tehničke keramike prema metalnim materijalima prikazane su u tablici 1.

Tablica 1. Orijentacijske vrijednosti za svojstva nekih vrsta tehničke keramike [2]

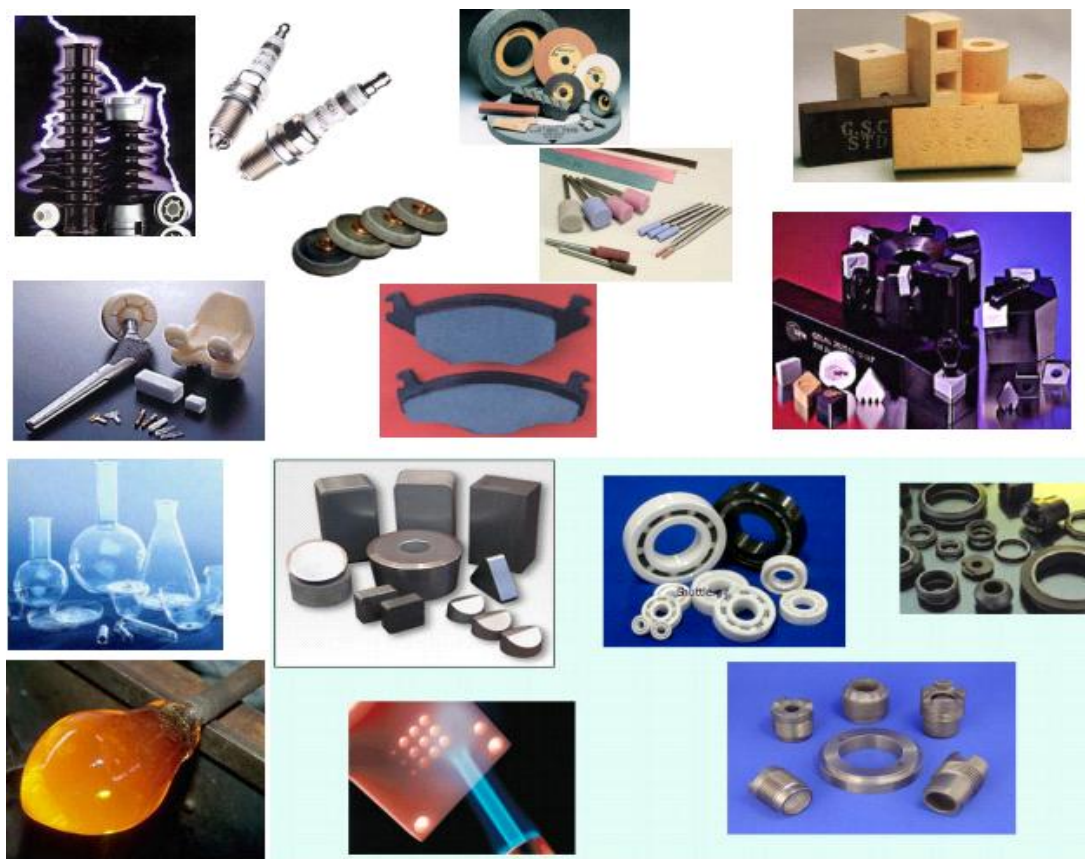
VRSTA MATERIJALA	$\rho$ g/cm <sup>3</sup>	$R_m$	$R_{mp}$	$R_{ms}$	HK	$E$ kN/mm <sup>2</sup>	$\alpha$ , 10 <sup>-6</sup> mm/mmK	$\lambda$ W/mK
		N/mm <sup>2</sup>						
Opći konstr. čelik	7,87	400-700		550		210	13	50
Aluminij	2,80	100-200		160		70	21	150
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (99%)	3,90	200	2570	340	1450	380	8	20
Al <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub>	3,00			38		26	2,4	2
PSZ(9%MgO)			1850	685	1520	140	11	8
PSZ(3%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	5,6		2950	1165	980			
TTZ	5,8	350	1750	345	1050			
SSiC	3,2	170	3840	550	2800	410	4	125
RBSiC		135	685	255	2700			
SiSiC	3,0	165	1030	320	1900	380	4,5	150
HPSN	3,0		3430	855	1040			
RBSN	2,5		770	220	900	170	3	11

Tehničku keramiku može se podijeliti prema više kriterija kao što su:

- prema veličini zrna:
  - gruba keramika (veličina zrna između 0,1 i 0,2 mm)
  - fina keramika (veličina zrna manja od 0,1 mm)
- prema kemijskom sastavu:
  - silikatna keramika
  - oksidna keramika
  - neoksidna keramika

U grubozrnatu keramiku ubrajamo opeku i druge vatrootporne materijale, dok tehnička keramika spada u sitnozrnatu keramiku. Što se tiče podjele prema kemijskom sastavu silikatna keramika se ubraja u najstariju vrstu keramike te je u današnjoj proizvodnji najobuhvatnija u odnosu na druge vrste keramike. Jedan od razloga velike primjene je jeftinija i pristupačnija cijena, zbog relativno niskih temperature sinteriranja. Silikatna keramika ima široku primjenu, u nju možemo ubrojiti: porculan, steatit, kordijerit, mulit. Oksidna keramika je materijal koji se uglavnom sastoji od jednofaznih i jednokomponentnih metalnih oksida, uz nizak ili nikakav udio staklene faze. Poboljšana svojstva omogućuje ujednačena mikrostruktura koja je dobivena pri visokim temperaturama sinteriranja. Najznačajnija svojstva ove vrste keramike su lomna žilavost, otpornost na trošenje i visoke temperature te korozijska postojanost. Neki od predstavnika oksidne keramike su: aluminijev oksid, magnezijev oksid, cirkonijev oksid, aluminijev titanat, olovo-cirkonijev titanat, titanov oksid. Oksidne keramike koje su predviđene za korištenje pri vrlo visokim temperaturama, koje još nazivamo vatrostalni materijali, trebaju ispuniti dva uvjeta. Ti uvjeti su da trebaju imati visoko talište i moraju se sastojati od stabilnih faza koje nisu sklone kemijskim reakcijama. Za to su povoljni kristalizirani oksidi viševaljanih metala, uz zahtjev da ne dolazi do velikih promjena obujma pri zagrijavanju i hlađenju. Neoksidna keramika ima visok udio kovalentnih veza što osigurava mnoga povoljna svojstva te primjenu pri visokim temperaturama. Kao i oksidna, neoksidna keramika se također proizvodi isključivo od sintetičkih sirovina. Postupak dobivanja gotovog dijela iz sintetičkog praha nešto je skuplji nego što je to slučaj kod oksidne

keramike. U ovu skupinu ubrajamo materijale na bazi bora, ugljika, dušika i silicija. Neki od njih su: silicijev karbid, silicijev nitrid, aluminijev nitrid, borov karbid, borov nitrid. Važno područje primjene neoksidne keramike povezuje se s potrebom sniženja kliznog trošenja, a to je moguće zahvaljujući njihovoj visokoj tvrdoći. Dijelovi se troše jer su izloženi trenju, a to se sprječava s keramičkim prevlakama ili se dio u cijelosti izrađuje od keramike. Kao primjer možemo uzeti  $\text{Si}_3\text{N}_4$  koji se koristi za brtvene letvice kod motora s rotacijskim klipom. [4,6]



Slika 2. Keramički proizvodi koje susrećemo u svakodnevnoj upotrebi [5]

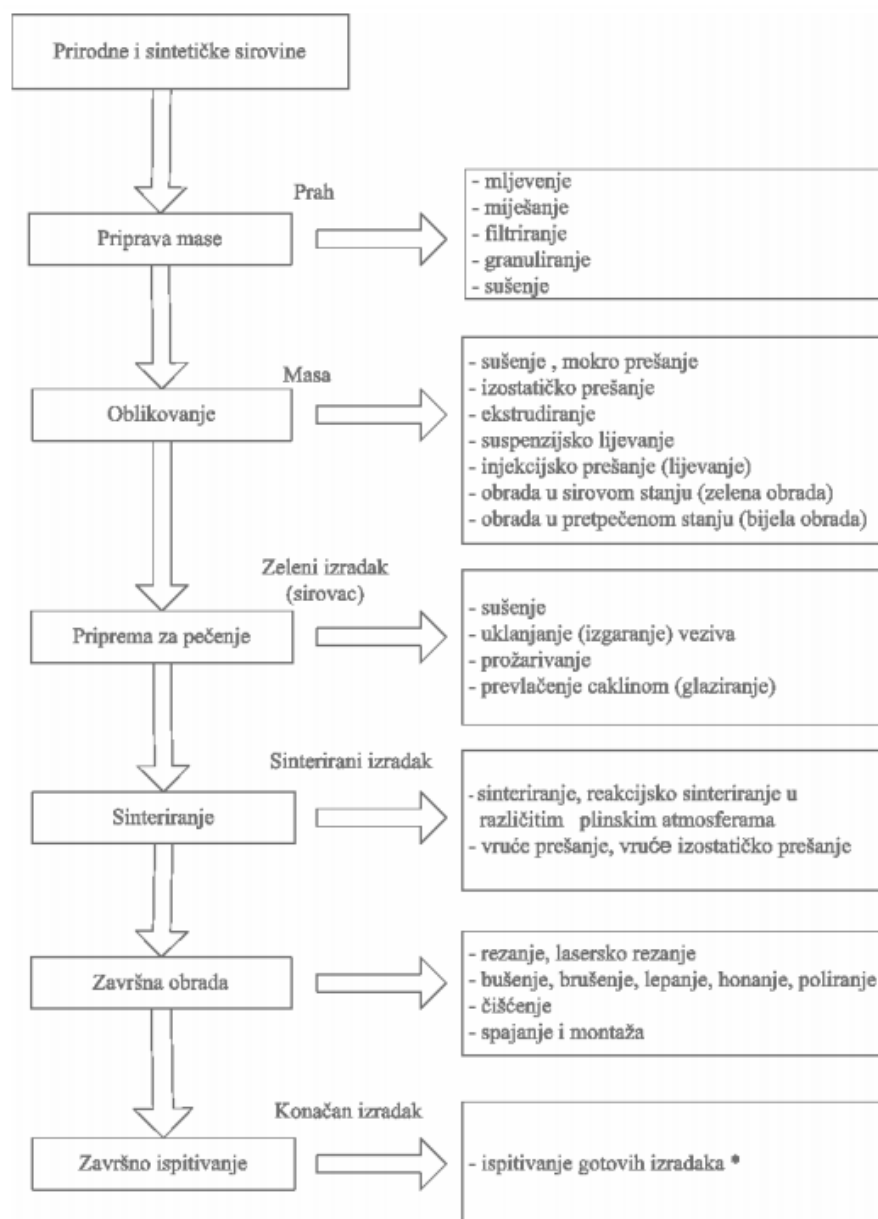
## 2.2. Proizvodnja tehničke keramike

Odabir sirovine i postupak proizvodnje utječu na stvaranje mikrostrukture te time i na svojstva keramičkih materijala. Osnovna sirovina pri proizvodnji je prah koji mora biti visoke čistoće. Prah se dobiva različitim postupcima kao što su: atomizacija, mehaničko drobljenje, kemijska redukcija i elektrolitičko taloženje. Sirovina se odabire prema vrsti, čistoći, veličini



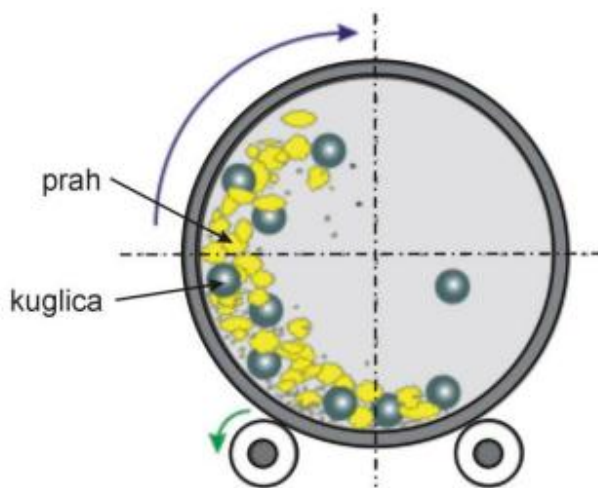
zrna i specifičnoj površini. Osim sirovine biraju se i odgovarajući aditivi koji služe kao pomoćna sredstva za sinteriranje (anorganska) i za oblikovanje (uglavnom organska), njihova važnost slična je važnosti same sirovine. Prah se prerađuje u gotov proizvod kroz tri osnovne faze, a to su:

1. priprema sirovine
2. oblikovanje sirovine
3. sinteriranje.



Slika 3. Postupak proizvodnje keramike [4]

Pod pripremom sirovine ubrajamo postupke mljevenja, miješanja, filtriranja, granuliranja i sušenja. U fazi oblikovanja dolazi do zgušnjavanja prahova čime se definira oblik uz dovoljnu čvrstoću za daljnje rukovanje. Ukoliko je potrebno takvi sirovci mogu se dodatno prerađivati prije pečenja, a postupke oblikovanja možemo podijeliti na suhe i mokre postupke. Pod suhim postupcima podrazumijevaju se postupci prešanja, oni mogu biti topli ili hladni i jednoosni ili izostatski. Kod mokrih postupaka dolazi do miješanja keramičkog praha s vodom i aditivima, sirovac se proizvodi raznim ljevačkim postupcima ili ekstrudiranjem tzv. keramičkog “tijesta”. Nakon oblikovanja treba voditi računa o stanju sirovca, te po potrebi on se treba dodatno pripremiti za pečenje nekim od postupaka kao što je predsinteriranje. Zadnji i najbitniji postupak u proizvodnji tehničke keramike jest sinteriranje. Prilikom sinteriranja dolazi do spajanja čestica praha reakcijama u čvrstom stanju, osim kod sustava s više komponenata gdje može biti prisutna i tekuća faza. Proces sinteriranja je kompleksan i odvija se različito brzo ovisno o sirovinama i atmosferi. Konačan rezultat ovog procesa je postizanje maksimalne gustoće i uporabnih mehaničkih svojstava te zapravo formiranje keramičkog materijala. [3,4,6]



**Slika 4. Proces mljevenja u kugličnom mlinu [7]**

**Tablica 2. Tipične temperature sinteriranja keramičkih materijala [4]**

<b>Keramika</b>	<b>Temperatura sinteriranja</b>
Porculan od glinice	oko 1250°C
Kvarcni porculan	oko 1300°C
Steatit	oko 1350°C
Kordijerit	1350-1400°C
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1600-1800°C
RSIC	2300-2500°C
SSIC	oko 1900°C

### 2.3. Aluminijska oksidna keramika

Aluminijski oksid se smatra najvažnijim materijalom iz skupine oksidne keramike zbog njegove izrazito široke primjene. Najvažnija ruda iz koje možemo dobiti aluminijski oksid kao i sam aluminijski je boksit. Aluminijski oksid možemo pronaći u raznim rudama, ali vrlo rijetko sam. Boksit se prevodi u aluminijski oksid (glinicu) postupcima čišćenja od primjesa. [6] Aluminijski oksid možemo pronaći u različitim kristalnim strukturama ( $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$ ). Najstabilniji i najvažniji oblik aluminijsko-oksidne keramike je heksagonska modifikacija ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) poznatija kao korund. On se dobiva žarenjem hidroksida ili  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na temperaturi višoj od 1100°C. Najvažnija svojstva aluminijsko-oksidne keramike su visoka čvrstoća i tvrdoća, temperaturna stabilnost, otpornost na abraziju, otpornost na djelovanje agresivne okoline i korozivna postojanost pri povišenim temperaturama. Zadovoljavajuća svojstva rezultat su jake ionske veze Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mikrostrukturne razlike kristala definiraju različita konačna svojstva. Tehnička keramika s visokim udjelom aluminijskog oksida može biti mikrokristalna i grubokristalna, to ovisi o kvaliteti i pripremi sintetičkog praha aluminijskog oksida (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). [2,8] Zahvaljujući povoljnom omjeru cijene i kvalitete uz zadovoljavajuća svojstva, ovaj materijal je najrašireniji u primjeni u određenim područjima što je prikazano u tablici 3. [4]

Tablica 3: Područje primjene tehničke keramike [4]	
Područje	Primjena
Elektrotehnika	Izolacijski dijelovi
Elektronika	Supstrati
Strojogradnja i postrojenja	Dijelovi otporni na trošenje
Kemijska industrija	Materijal otporan na koroziju, otporan pri visokim temperaturama na pare, taljevinu i trosku
Mjerna tehnika	Zaštitne cijevi termoelemenata za mjerenja pri visokim temperaturama
Medicina	Implantati
Visoke temperature	Sapnice plamenika, nosive cijevi grijača

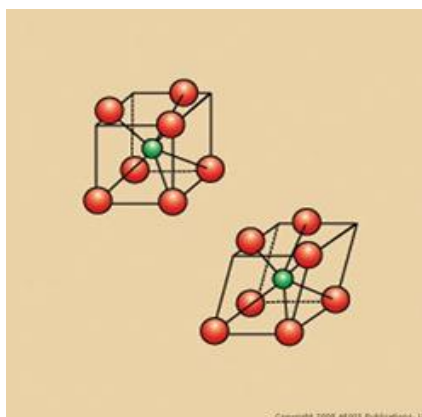


Slika 5. Snimka mikrostrukture aluminijeva oksida (99,7%) [4]

#### 2.4. Cirkonij oksidna keramika

Najvažnije rude iz kojih dobivamo cirkonij su cirkon i badaleit. Cirkon je mineral koji pronalazimo u prirodi, a on je zapravo cirkonijev silikat ( $ZrSiO_4$ ), on u čistom stanju tvori tetragonske kristale dijamantnog sjaja. Njegovim zagrijavanjem preko temperature  $1550^\circ C$  razdvaja se na  $SiO_2$  i  $ZrO_2$ . On je glavna sirovina za dobivanje cirkonija i njegovih spojeva. [9] Cirkonijev oksid ( $ZrO_2$ ) se pojavljuje u različitim modifikacijama kao što su monoklinska, tetragonska, i kubična kristalna modifikacija. Zbog stabilizacije kubične kristalne modifikacije,  $ZrO_2$  se dodaju stabilizatori u obliku magnezijeva, kalcijeva i itrijeva oksida ( $MgO$ ,  $CaO$ ,  $Y_2O_3$ ). Kao posljedicu ugradnje stranih oksida u kristalnu rešetku zadržava se kubična visokotemperaturna struktura nakon hlađenja kod potpuno stabiliziranog cirkonijeva

oksida (FSZ). Osim te pojave razlikujemo još djelomičnu stabilizaciju (PZ) koja je prisutna prilikom smanjenja broja stranih iona u tolikom razmjeru da osim kubične faze nastaje i udio tetragonskog cirkonijeva oksida sposobnog za pretvorbu. Cirkonijev oksid koji se naziva TZP (tetragonalni cirkonijev polikristal) ima izuzetno finu strukturu zbog koje dolazi do pretvorbe iz kubične u tetragonalnu fazu prilikom hlađenja, ali zatim nema pretvorbe u monoklinsku fazu. Ovoj vrsti keramike daje se prednost kod izrade mehanički visokooterećenih dijelova zbog izuzetno velike čvrstoće dijelova primjenjivih do temperatura oko 600°C. To se omogućava pretvorbom tetragonalne u monoklinsku kristalnu modifikaciju kod PSZ i TPZ keramike pri čemu se nastoji spriječiti nastajanje ili širenje napuklina. Cirkonijev oksid postaje sve važniji materijal, a glavni razlog tomu su njegova svojstva kao što su: velika savojna i vlačna čvrstoća, veća lomna žilavost, veća otpornost na trošenje i koroziju, niža toplinska vodljivost, toplinska rastezljivost slična sivim ljevovima, velik modul elastičnosti, vodljivost kisikovih iona i vrlo dobra tribološka svojstva. [4] Ovaj materijal najpoznatiji je po primjeni u medicini za zubne implantate i umjetne zglobove, kukove i slično. Uz to, primjena cirkonijevog oksida prisutna je i u područjima kao što su: elektronika/elektrotehnika, tekstilna industrija, strojogradnja i postrojenja, nuklearna postrojenja, pri visokim temperaturama, obrada odvajanjem čestica te obrada deformiranjem. [6]



**Slika 6. Molekularne konfiguracije tetragonalne i monoklinske faze cirkonijevog dioksida [10]**



**Slika 7. Primjer uporabe cirkonij oksidne keramike [11]**

## **2.5. Kompozitna aluminij oksidna - cirkonij oksidna keramika**

Kompozitni materijali su umjetno proizvedeni materijali koji se dobivaju spajanjem dvaju ili više materijala različitih svojstava s ciljem dobivanja materijala koji posjeduje svojstva kakva ne posjeduje niti jedna komponenta sama za sebe. [3] Proizvodnja kompozitne  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$  keramike omogućena je njihovim miješanjem u obliku praha.  $\text{ZrO}_2$  dodaje se  $\text{Al}_2\text{O}_3$  radi povećanja lomne žilavosti, s obzirom na to da je aluminijev oksid vrlo krhak. Prilikom povećanih naprezanja može doći do stvaranja pukotine kod keramičkih materijala. Kod  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  keramike prisutna je tehnika za usporavanje širenja pukotine koja se naziva transformacijsko očvršnuće. Ta tehnika djeluje tako da polje naprezanja ispred propagirajuće pukotine dovodi do transformacije  $\text{ZrO}_2$  iz tetragonske u stabilnu monoklinsku fazu. Prilikom te transformacije dolazi do povećanja volumnog udjela čestica ispred pukotine te kao posljedica toga djeluje tlačno naprezanje oko pukotine koju nastoji zatvoriti. Cirkonijev oksid ima brojna dobra svojstva, ali njegova mana je cijena. Zbog toga se teži pravilnom kombiniranju prahova kako bismo mogli uz mali dodatak  $\text{ZrO}_2$  dobiti kompozitnu keramiku s izvrsnim svojstvima. Kompozitna aluminij oksidna - cirkonij oksidna keramika ima široku primjenu, uključujući proizvodnju reznih alata i implantanta.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{ZrO}_2$  dobri su biomaterijali i imaju svojstva slična kostima. Keramike su sličnije koštanom tkivu u odnosu na metale, no njihova mana je nedovoljna žilavost. Zato se i razvijaju ovakvi kompozitni materijali kao što je aluminij oksidna - cirkonij oksidna keramika koji je izrazito perspektivan biomaterijal. [3,6]

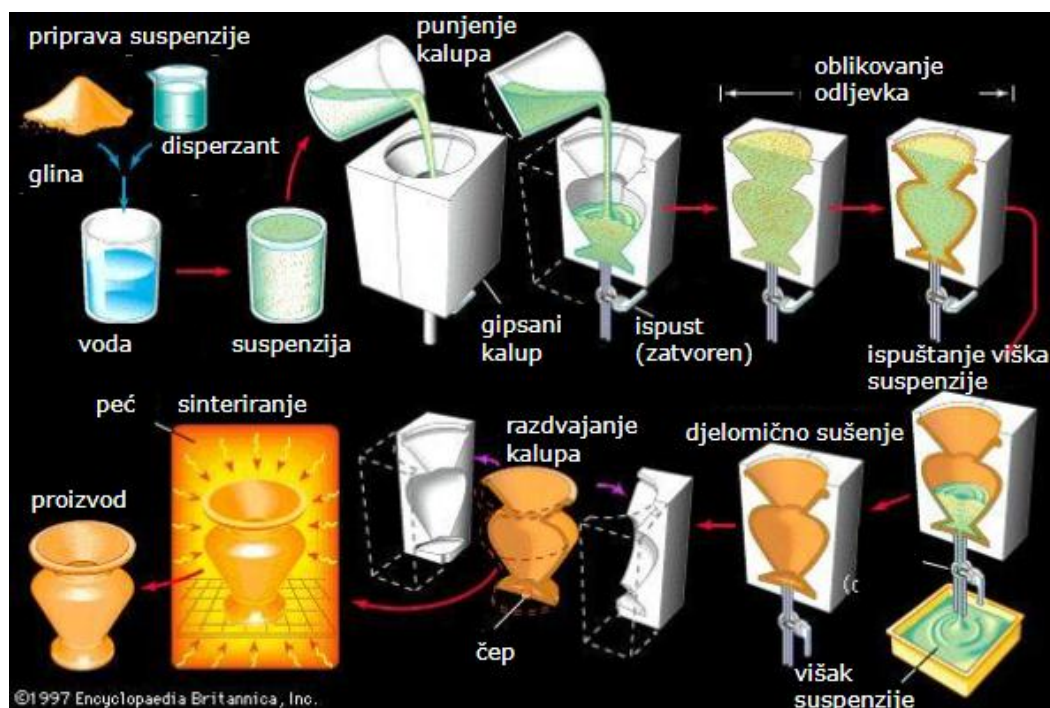
### 3. LIJEVANJE SUSPENZIJA

Tehnike koloidnog oblikovanja privlače interese sve više znanstvenika i inženjera zbog oblikovanja keramičkih dijelova bez defekata s visokom i jednolikom gustoćom. Općenito proizvodnja keramike se može podijeliti na suhe i mokre postupke. Kod mokrog postupka dolazi do miješanja keramičkog praha s vodom i potrebnim aditivima te se sirovac proizvodi raznim ljevačkim postupcima. Aditivi se dodaju kako bi se olakšalo sinteriranje, vezivanje i ostalo. Najvažniji aditivi koji se dodaju kod postupaka lijevanja suspenzija su disperzanti koji olakšavaju miješanje keramičkog praha s vodom. Lijevanje suspenzija je postupak koji je prikladan za izradu velikih komponenti i tankostijenih tijela kompleksnih oblika. Ovaj postupak ima i druge prednosti kao što su jeftina, brza i ekološki prihvatljiva proizvodnja. Veličina čestica keramičkog praha i njihov udio u suspenziji značajno utječu na svojstva keramičkih proizvoda dobivenih ovim postupkom. Poželjnije je imati manje čestice uz višu koncentraciju suspenzije, no korištenjem vrlo sitnih čestica uz povećanu koncentraciju suspenzije otežava se lijevanje u kalupe zbog povećane viskoznosti. Kako bismo to spriječili potrebno je stabilizirati suspenziju, tj. dodati disperzant koji značajno snižava viskoznost. Ovaj postupak se odvija lijevanjem u kalupe od gipsa koji je dobar materijal za kalupe jer lako i brzo upija vodu. Lijevanje suspenzija može se koristiti za proizvodnju monolitnih i kompozitnih keramičkih proizvoda različitih oblika i dimenzija. Kako bi iskoristili sve prednosti ovoga postupka potrebna je dobra priprema i izvedba. Prilikom pripreme trebamo voditi računa o svojstvima suspenzije koja moraju biti optimalna, kao i o parametrima lijevanja. Svojstva keramičkih proizvoda mogu se poboljšati razvijanjem kompozitnih keramika, te korištenjem boljih kombinacija aditiva u suspenziji kod postupka lijevanja suspenzija. Trenutno su većinom u primjeni anorganski disperzanti, ali kao njihova zamjena počinju se koristiti polielektroliti. Oni imaju veću stabilnost, bolju kontrolu tiksotropije ili stanje flokulacije, uz mogućnost pripreme visoko koncentrirane suspenzije i veću fleksibilnost pri obradi višefaznih sustava. Osim toga, teži se razvijanju novih metoda lijevanja suspenzija. Jedna od tih metoda je lijevanje suspenzija pod tlakom (PSC). Ona je zanimljiva jer omogućuje proizvodnju s izrazito tankim dijelovima, čak i do 50 mm. Osim toga, ovom metodom smanjuje se vrijeme oblikovanja što rezultira smanjenjem troškova izrade. Metoda ovisi o određenim parametrima od kojih su ova dva najbitnija: priprema suspenzije i njezina svojstva te konstrukcija same preše, pod čime se moraju uzeti u obzir i svojstva kalupa i

karakteristike preše. [6,12,13] Teorijski pristupi kinetici lijevanja suspenzija keramike se baziraju na jednostavnim matematičkim modelima. Za kompleksne oblike s poroznim kalupima i odljevcima potrebno je razviti univerzalni matematički model koji se može koristiti za sve oblike neovisno o geometriji. Kako bi definirali taj matematički model potrebno je uvesti parameter koji se zove koeficijent lijevanja suspenzijom. Taj parameter nam govori o propagiranju procesa lijevanja suspenzijom neovisno o obliku kalupa i odljevka. Zahvaljujući tom koeficijentu postignuta je ravnoteža između masa krutih i tekućih komponenti keramičke suspenzije. Ta ravnoteža povezana s Carman-Kozeny jednadžbom nam daje univerzalni matematički model lijevanja suspenzija u porozne kalupe. Prema toj jednadžbi tekuća komponenta koja teče kroz porozni sloj je:  $(1/A) \times (dV/dt) = \Delta P_t / (\eta \Phi G/A) \times (V+V_c)$ , gdje je:

- $\Delta P_t$  - ukupna razlika tlaka jedinice za filtriranje
- $A$  - površina filtracije
- $G$  - jedinica mase čvrste komponente po volumenu u suspenziji
- $V$  - volumen filtrata
- $\eta$  - viskoznost filtrata
- $\Phi$  - specifični otpor filtracijskom oblogu
- $V_c$  - ekvivalentni volumen filtrata [14]





Slika 8. Proces lijevanja suspenzija [6]

#### 4. REOLOGIJA

Reologija je znanstvena disciplina koja se bavi proučavanjem tečenja materijala i rastom deformacija kao posljedice naprezanja na materijal. Promatrajući reološka svojstva materijala dobivamo informacije o njegovoj strukturi. S obzirom na odziv materijala na djelovanje sila razlikujemo elastično, viskozno i plastično stanje deformacije materijala. Viskoznost je posljedica trenja u fluidu koje se događa prilikom strujanja fluida, što je veće trenje veća je i viskoznost jer je potrebna veća sila za gibanje fluida. Viskoznost keramičkih suspenzija mijenja se i promjenom brzine smicanja što je karakteristično za nenenewtonovske fluide. Kako bismo postigli potpunu kontrolu reoloških svojstava suspenzije, stabilnost suspenzije mora biti dobro procijenjena. Kako bi si to osiguralo provode se sedimentacijski testovi i mjerenja prividne viskoznosti, no njihova upotreba je prilično ograničena pri ocjenjivanju stabilnosti koncentrirane suspenzije. Umjesto tih postupaka češće se koriste reološke krivulje protoka. One pokazuju razliku između smičnog naprezanja i viskoznosti pri brzini smicanja, što se može koristiti za predviđanje prirode interakcija između čestica u suspenziji. Brojni modeli su razvijeni kako bi se opisalo ponašanje nenenewtonskih sustava. Ti modeli koriste se kako bi se objasnio, karakterizirao i predvidio tok i pseudoplastično ponašanje raznih sustava. Nakon

homogenizacije sve suspenzije se podvrgavaju reološkom mjerenju. Mjerenje reoloških svojstava odvija se na viskozimetrima ili reometrima. Viskoznosti ovisi o mnogim parametrima, a neki od njih su: temperatura, vrijeme, tlak, mjerni uvjeti, brzina smicanja, povijest uzorka i sastav fluida. [6,13,15]

Osim newtonskih fluida razlikujemo još:

1. Pseudoplastične fluide - viskoznost se smanjuje povećanjem brzine smicanja
2. Dilatantne fluide - viskoznost se povećava povećanjem brzine smicanja
3. Plastične fluide - u mirovanju ponašaju se kao čvrsta tvar, fluid počinje teći nakon dostizanja granice tečenja pokazujući karakteristike od ostalih skupina (newtonovski, pseudoplastični, dilatantni)



**Slika 9. Uređaj za mjerenje viskoznosti (rotacijski viskozimetar) [16]**

## 5. EKSPERIMENTALNI DIO

Priprema i ispitivanje uzoraka provedeni su u Laboratoriju za inženjersku keramiku na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.

### 5.1. Polazni materijali

Za pripravu keramičkih uzoraka korišten je postupak lijevanja suspenzija u kalupe. Keramičke suspenzije dobivene su miješanjem destilirane vode s keramičkim prahovima. Korišteni su keramički prahovi aluminijevog oksida ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) i cirkonijevog oksida ( $\text{ZrO}_2$ ), osim toga dodan je i disperzant Dolapix CE 64 radi stabilizacije suspenzija. Kemijski sastavi korištenih prahova prikazani su u tablicama 4. i 5.

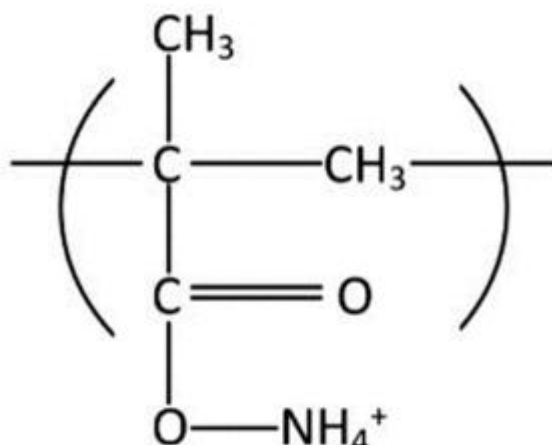
**Tablica 4. Kemijski sastav korištenog praha aluminijevog oksida**

komponenta	MgO	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$	CaO	$\text{Al}_2\text{O}_3$
w, %	0,066	0,015	0,02	0,05	0,013	ostatak

**Tablica 5. Kemijski sastav korištenog praha cirkonijevog oksida**

komponenta	$\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{HfO}_2$	$\text{ZrO}_2$
w, %	13,5	<0,05	<0,05	0,017	0,0023	0,0079	0,052	ostatak

Na slici 10. prikazana je struktura Dolapix CE 64 disperzanta:



Slika 10. Strukturna formula disperzanta Dolapix CE

## 5.2. Priprava suspenzija

Pripravljene su četiri suspenzije, od kojih se jedna sastoji od čistog  $\text{Al}_2\text{O}_3$  s određenim sadržajem disperzanta Dolapix CE 64. Ostale tri suspenzije sadržavaju različite udjele  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{ZrO}_2$  uz različit sadržaj disperzanta Dolapix CE 64 u svim suspenzijama. Podatci o sastavu suspenzija prikazani su u tablici 6.

Tablica 6. Sastav pripravljenih suspenzija

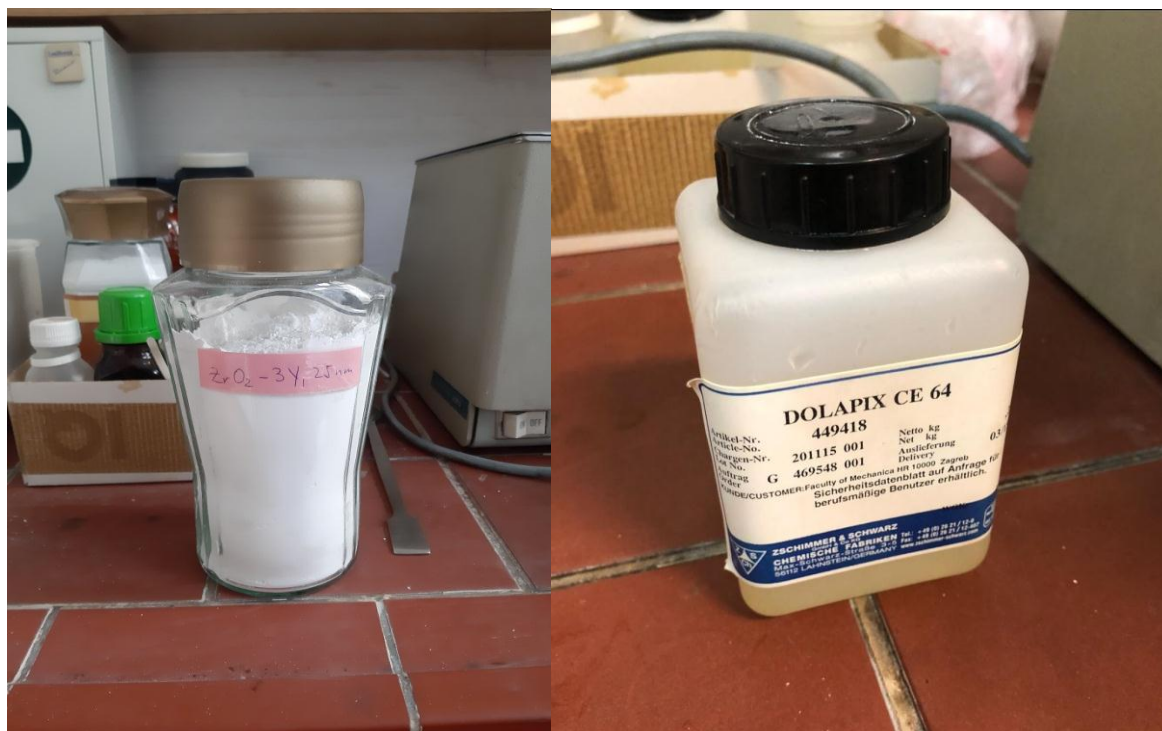
suspenzija	$m(\text{Al}_2\text{O}_3), \text{g}$	$m(\text{ZrO}_2(3\text{Y})), \text{g}$	$m(\text{H}_2\text{O}), \text{g}$	$m \text{ Dolapix CE 64}, \text{g}$	$m(\text{Mgspinel}), \text{g}$
1	288	-	120	0,720	0,576
2	285,12	2,88	120	0,864	0,576
3	273,60	14,40	120	2,016	0,576
4	259,20	28,80	120	2,880	0,576

- Suspenzija 1.- čisti  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , udio dolapixa 0,25%
- Suspenzija 2.- 99%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  s 1%  $\text{ZrO}_2(3\text{Y})$ , udio dolapixa 0,30%
- Suspenzija 3.- 95%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  s 5%  $\text{ZrO}_2(3\text{Y})$ , udio dolapixa 0,70%
- Suspenzija 4.- 90%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  s 10%  $\text{ZrO}_2(3\text{Y})$ , udio dolapixa 1,00%

Potrebna količina disperzanta otapa se u destiliranoj vodi te se zatim dodaju prahovi aluminijevog i cirkonijevog oksida. Prahovi se dodaju uz lagano umiješavanje staklenim

štapićem. Homogenizacija suspenzija odvija se u planetarnom kugličnom mlinu (PM 100, Retsch GmbH, Njemačka) pri brzini od 300 okretaja u minuti i trajanju od 60

minuta. Prije homogenizacije u posudu su stavljene keramičke kuglice, one su izrađene od  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike kao i sama posuda radi izbjegavanja kontaminacije smjese. Dobro miješanje potrebno je da suspenzija bude bolje dispergirana.



**Slika 11. Keramički prah cirkonijeva oksida (lijevo) i korišteni disperzant Dolapix CE 64 (desno)**



**Slika 12. Pozicioniranje posude za miješanje u planetarnom kugličnom mlinu (PM 100, Retsch GmbH, Njemačka)**

Nakon homogenizacije keramičke se kuglice odvajaju od suspenzije filtriranjem. Potrebno je ukloniti mjehuriće zraka i aglomerate iz suspenzije prije reoloških mjerenja. Zbog toga se suspenzija stavlja u ultrazvučnu kupelj, koja općenito služi za tretiranje i čišćenje uzoraka ultrazvukom. Za ovaj slučaj korištena je ultrazvučna kupelj BRANSONIC 220 (Branson Ultrasonics Corp., SAD). Suspenzije su tretirane 15 minuta uz frekvenciju od 50 kHz, te uz snagu u iznosu od 120 W. Nakon takvog tretiranja suspenzija provode se reološka ispitivanja.





**Slika 13. Suspenzija u ultrazvučnoj kupelji BRANSONIC 220 (Branson Ultrasonics Corp., SAD)**

### **5.3. Reološka mjerenja**

Reološkim mjerenjima pripremljenih suspenzija određuje se njihova viskoznost. Kao što je rečeno i u teorijskom dijelu povećana viskoznost otežava lijevanje suspenzija u kalupe, zbog čega se dodaje disperzant koji snizuje viskoznost. Stoga, možemo reći i da se ta mjerenja provode radi određivanja optimalnog sadržaja disperzanata. Mjerenja su provedena na rotacijskom viskozimetru Brookfield DV-III Ultra (Brookfield Engineering Laboratories, Inc., SAD). Suspenzija se ulijeva u cilindar koji se zatim stavlja u vreteno. Mjerenje se odvija tijekom rotacije vretena promjenjivim brzinama, viskoznost se očitava pri definiranim brzinama smicanja. Brzina smicanja se prvo

povećava od  $0,1 \text{ s}^{-1}$  do  $180 \text{ s}^{-1}$ , a zatim se ponovno smanjuje do početne vrijednosti od  $0,1 \text{ s}^{-1}$ . Na definiranim brzinama smicanja uzorak se zadržava 3 sekunde, a viskoznost se očitava neposredno prije promjene brzine.

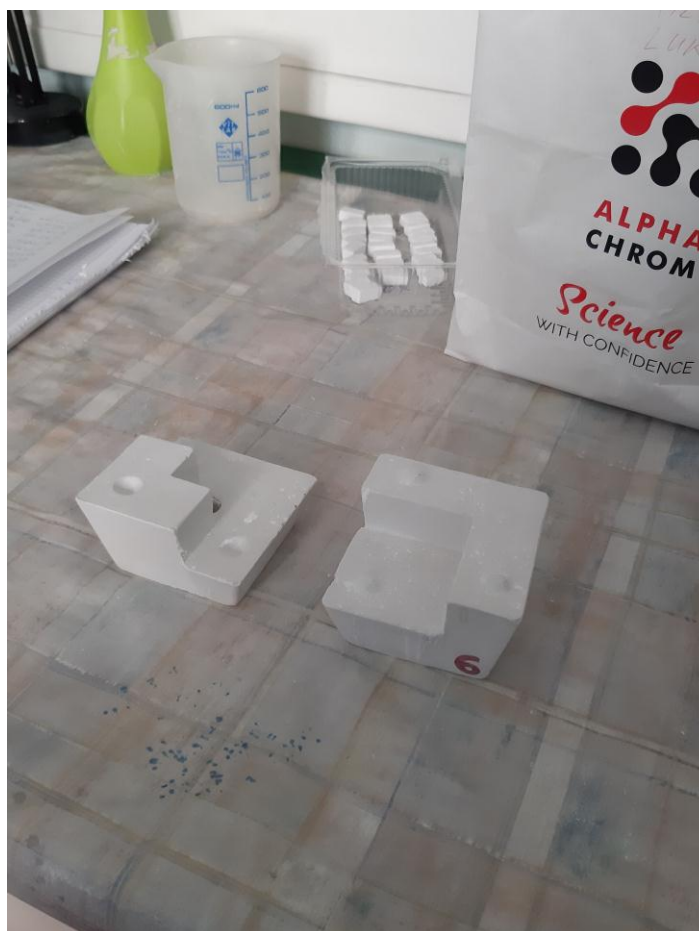


**Slika 14. Reometar Brookfield DV-III Ultra (Brookfield Engineering Laboratories, Inc., SAD)**

#### **5.4. Oblikovanje keramike lijevanjem u gipsane kalupe**

Izrađeno je ukupno 24 rastavljivih gipsanih kalupa, odnosno po 6 uzoraka za sva 4 različita sastava. Prije lijevanja kalup je navlažen vodom, kako bi kasnije lakše odvojili sirovce od kalupa. Dobiveni sirovci su oblikovani u kocke.





**Slika 15. Rastavljeni gipsani kalup korišten za pripravu sirovca**

Nakon vađenja iz kalupa sirovci su podvrgnuti brušenju kako bi se izgladila površina i kako bi se postigle određene tolerancije. Ovakva obrada naziva se još i zelenom obradom jer se odvija prije sinteriranja. Nakon sinteriranja procesi zaglađivanja kojima se postižu određene tolerancije puno su skuplji.



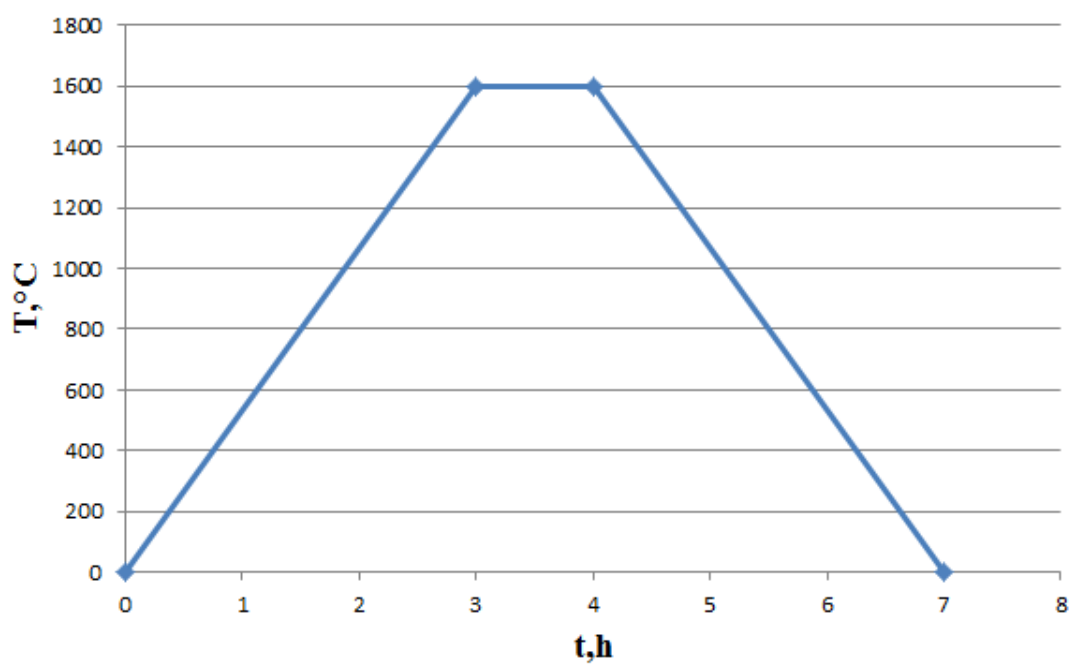
**Slika 16. Brušenje sirovaca (zelena obrada)**

### **5.5. Sinteriranje**

Uzorci se sinteriraju u mikrovalnoj peći Wepex 4000B. Zagrijavaju se do temperature u iznosu od 1600°C i drže na toj temperaturi sat vremena. Nakon toga se nekontrolirano hlade do sobne temperature.



Slika 17. Mikrovalna peć za sinteriranje Wepex 4000B



Slika 18. Dijagram postupka za primijenjeni režim sinteriranja

## 5.6. Analiza mikrostrukture

Mikrostruktura je analizirana na skenirajućem elektronskom mikroskopu (SEM) Tescan. SEM radi na principu skeniranja površine ispitivanog uzorka preciznim fokusiranim snopom elektrona. Kada elektroni udare u površinu uzorka, događaju se efekti pomoću kojih se tvori slika i provodi analiza. Prednost elektronskog mikroskopa u odnosu na svjetlosni je ta da elektroni imaju puno kraću valnu duljinu, što rezultira boljom razlučivosti.



**Slika 19. Skenirajući elektronski mikroskop (SEM) Tescan**

Keramika nije vodljiva pa se mora naporiti kako bi joj se poboljšala vodljivost, što je potrebno da bude vidljiva na SEM - u. Uzorci su napareni zlatom na naporivaču Emitech.

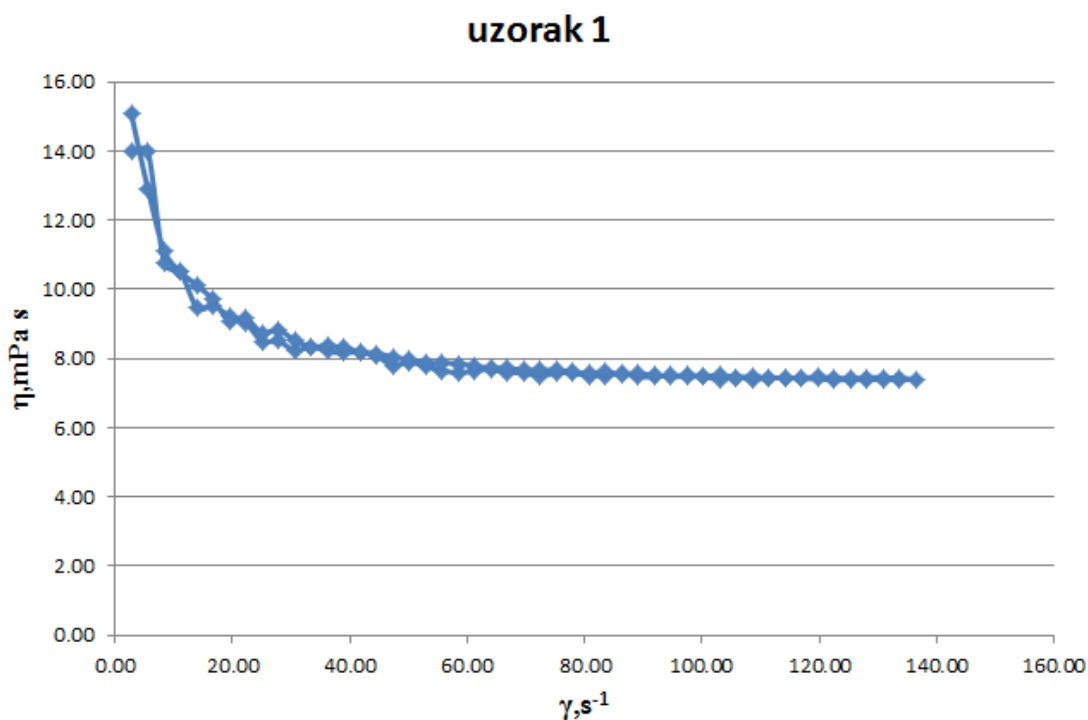


Slika 20. Naparivač Emitech

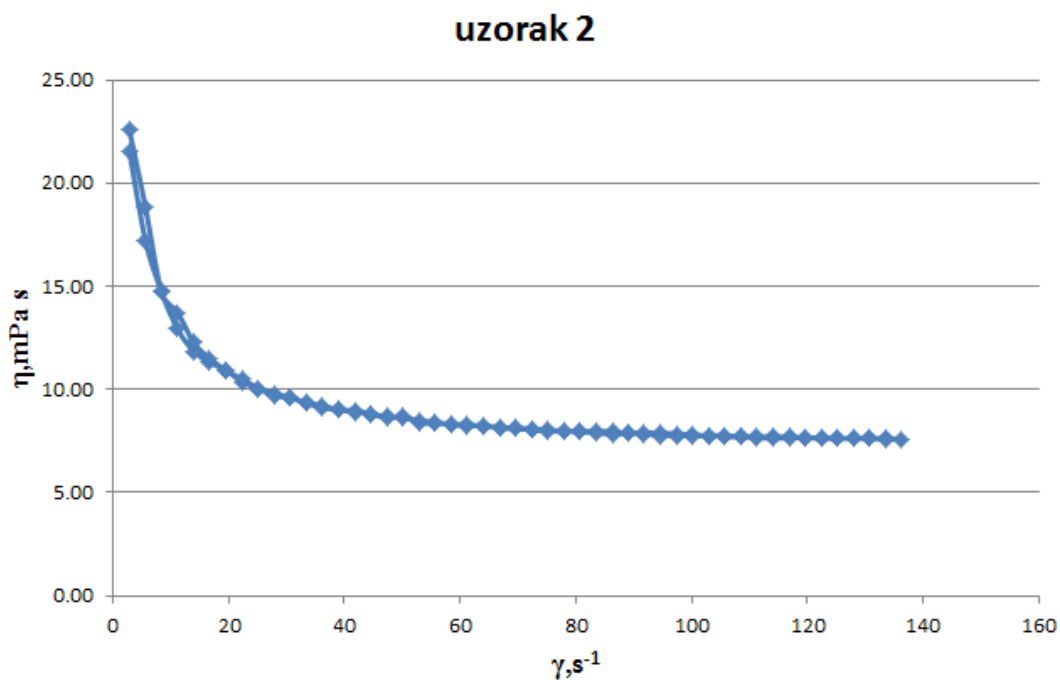
## 6. REZULTATI I RASPRAVA

### 6.1. Rezultati reoloških ispitivanja

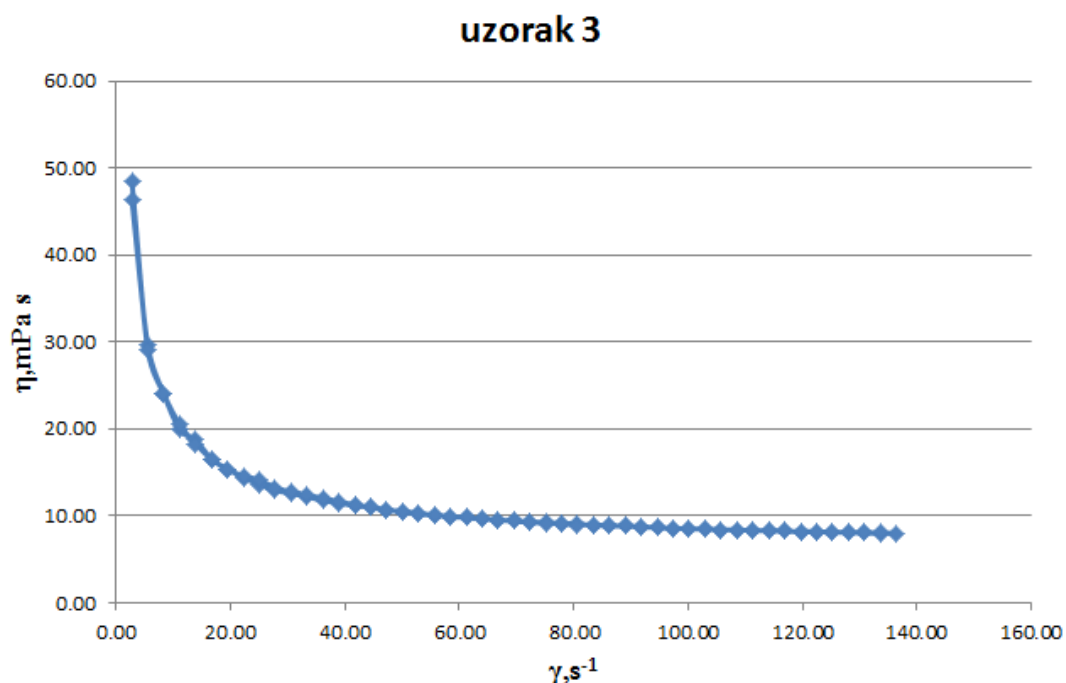
Reološka ispitivanja daju nam vrijednosti iz kojih dobivamo informacije o otporu suspenzije prema tečenju. Reološka mjerenja provedena su na rotacijskom viskozimetru postupkom kako je ranije opisano u radu. Na slikama 21., 22., 23. i 24. prikazani su dijagrami ovisnosti prividne viskoznosti o brzini smicanja za svaku skupinu suspenzija. Iz dijagrama vidimo da je povećanjem brzine smicanja prisutan pad prividne viskoznosti kod sve četiri skupine suspenzija. To ukazuje na činjenicu da suspenzije pripadaju skupini nenewtonovskih fluida. Osim toga na slikama 25., 26., 27. i 28. prikazana je druga skupina dijagrama u kojoj se vidi ovisnost smičnog naprežanja o brzini smicanja. Povećanjem brzine smicanja povećava se i smično naprežanje, što je također karakteristično za skupinu nenewtonovskih fluida.



**Slika 21. Rezultati reoloških mjerenja na realnim uzorcima suspenzija: ovisnost prividne viskoznosti o brzini smicanja za 100%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (uzorak 1)**

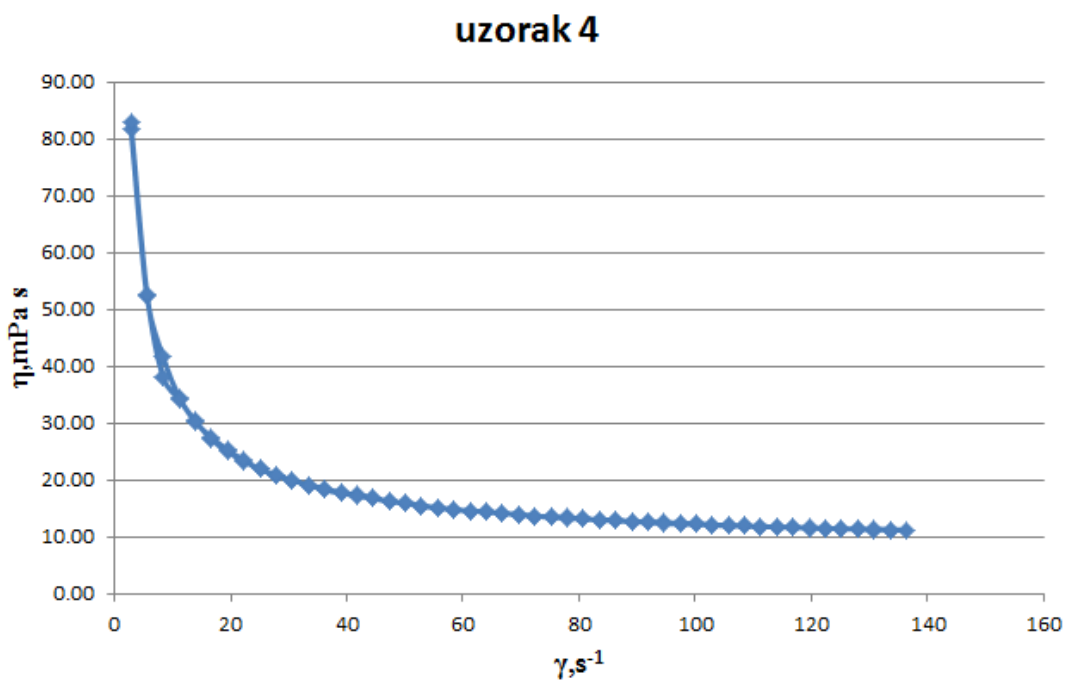


**Slika 22. Rezultati reoloških mjerenja na realnim uzorcima suspenzija: ovisnost prividne viskoznosti o brzini smicanja za 99%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 1%ZrO<sub>2</sub> (uzorak 2)**

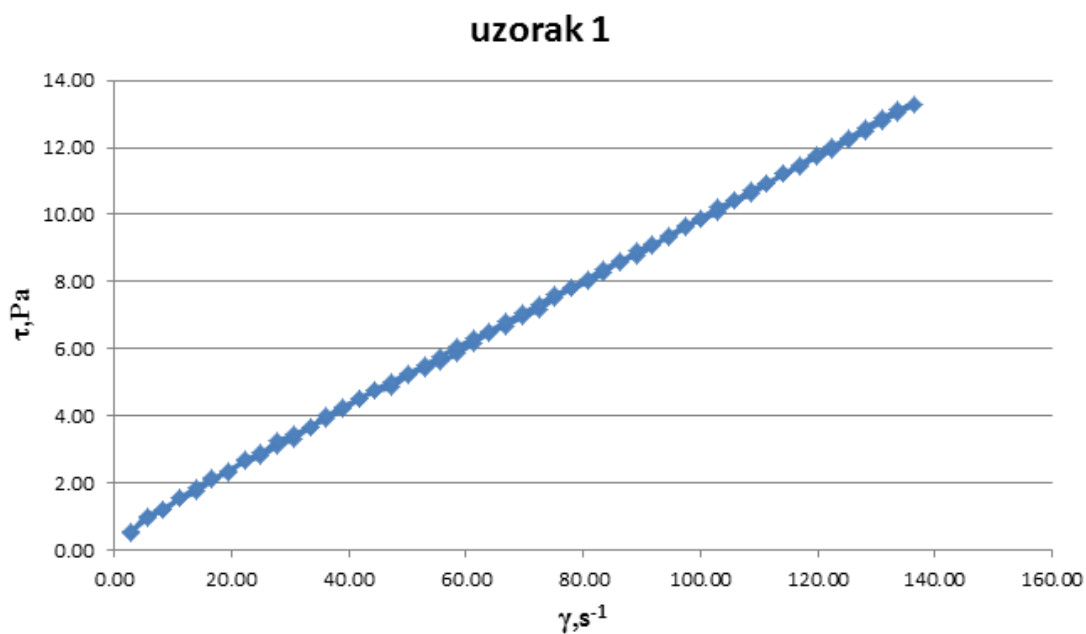


**Slika 23. Rezultati reoloških mjerenja na realnim uzorcima suspenzija: ovisnost prividne viskoznosti o brzini smicanja za 95%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 5%ZrO<sub>2</sub> (uzorak 3)**



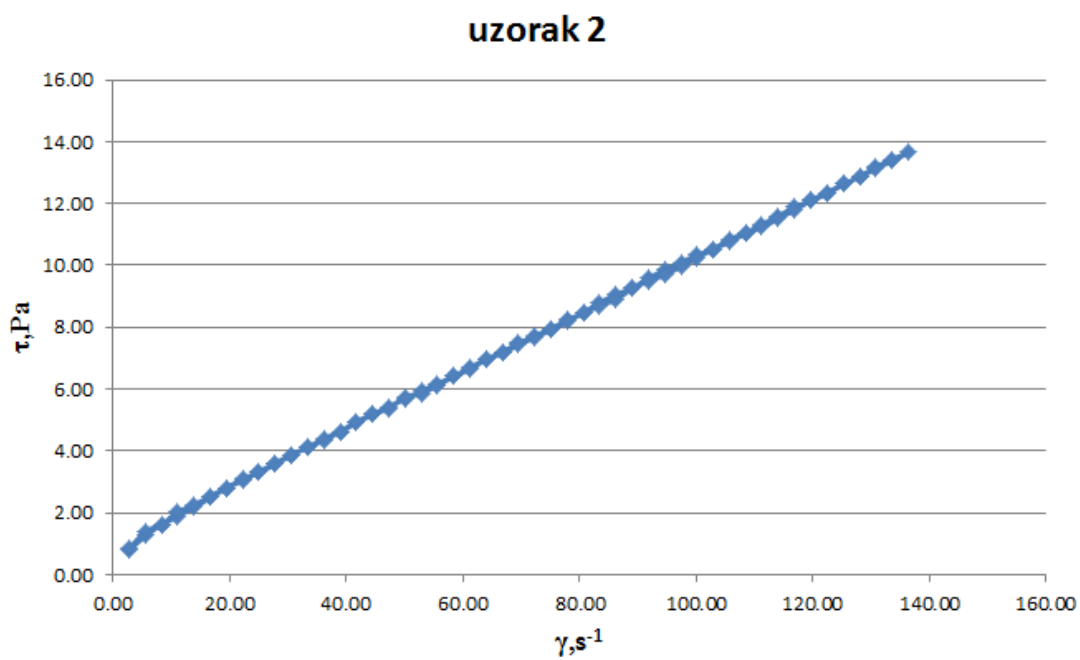


**Slika 24. Rezultati reoloških mjerenja na realnim uzorcima suspenzija: ovisnost prividne viskoznosti o brzini smicanja za 90%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 10%ZrO<sub>2</sub> (uzorak 4)**

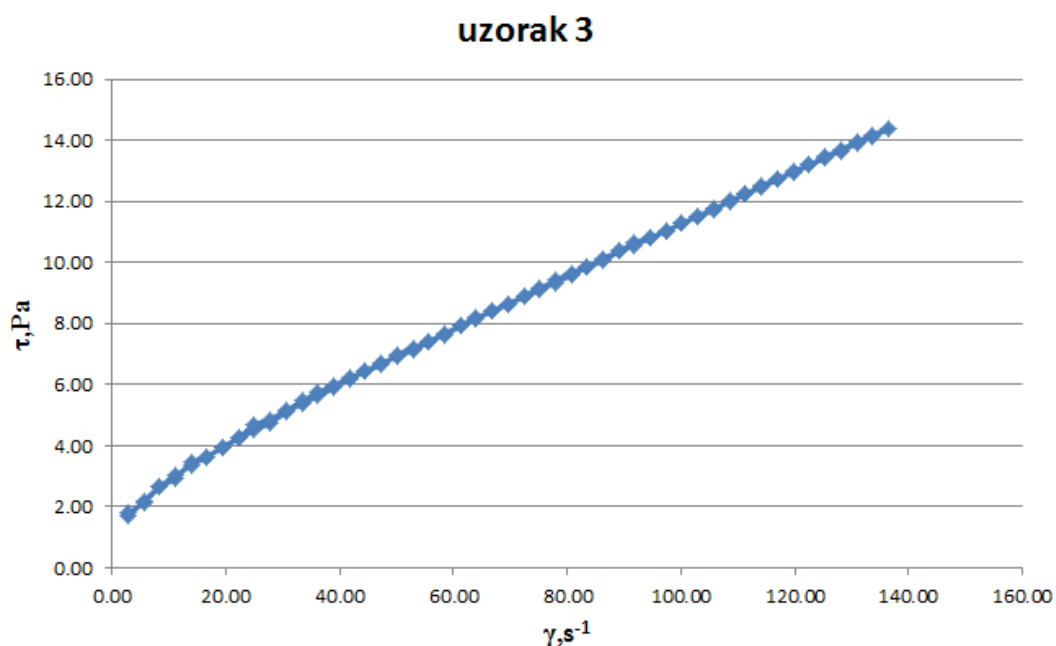


**Slika 25. Rezultati reoloških mjerenja na realnim uzorcima suspenzija: ovisnost smičnog napreznja o brzini smicanja za 100%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (uzorak 1)**

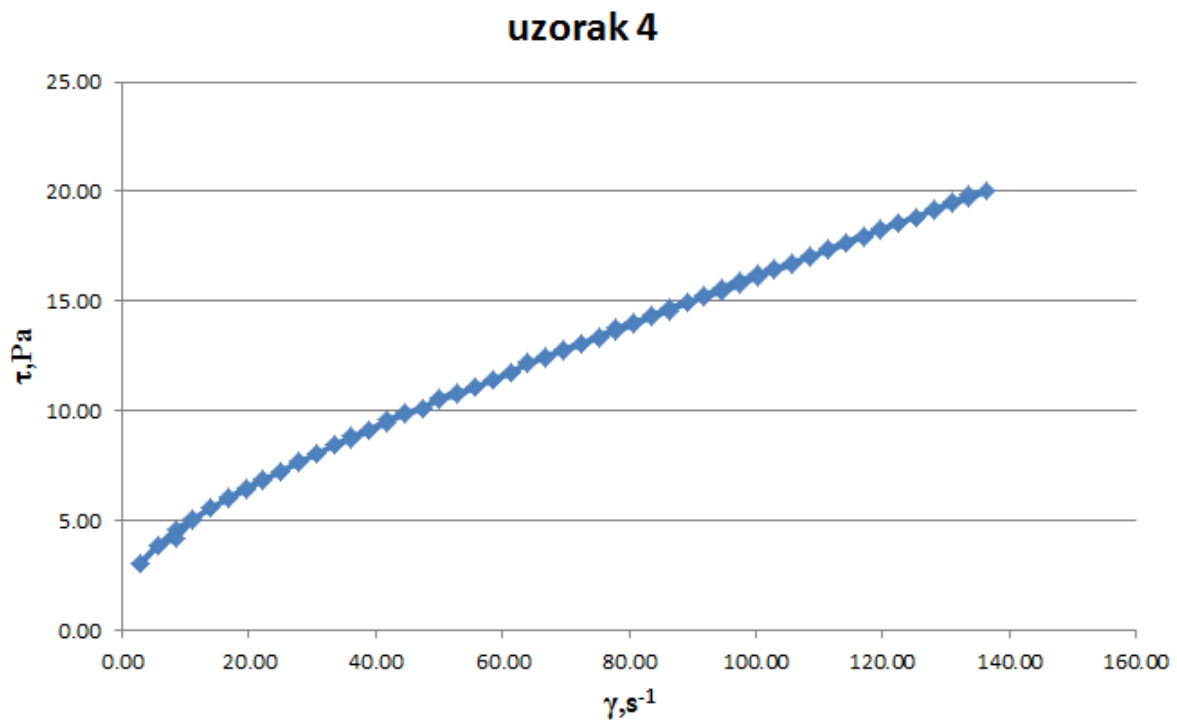




Slika 26. Rezultati reoloških mjerenja na realnim uzorcima suspenzija: ovisnost smičnog naprezanja o brzini smicanja za 99% $Al_2O_3$  + 1% $ZrO_2$  (uzorak 2)



Slika 27. Rezultati reoloških mjerenja na realnim uzorcima suspenzija: ovisnost smičnog naprezanja o brzini smicanja za 95% $Al_2O_3$  + 5% $ZrO_2$  (uzorak 3)



**Slika 28. Rezultati reoloških mjerenja na realnim uzorcima suspenzija: ovisnost smičnog napreznja o brzini smicanja za 90%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 10%ZrO<sub>2</sub> (uzorak 4)**

## 6.2. Rezultati mjerenja gustoće

Prilikom mjerenja gustoće provedena su po tri mjerenja za tri uzoraka kompozitne keramike. Rezultati su prikazani u tablici 7. (svi rezultati su u g/cm<sup>3</sup>)

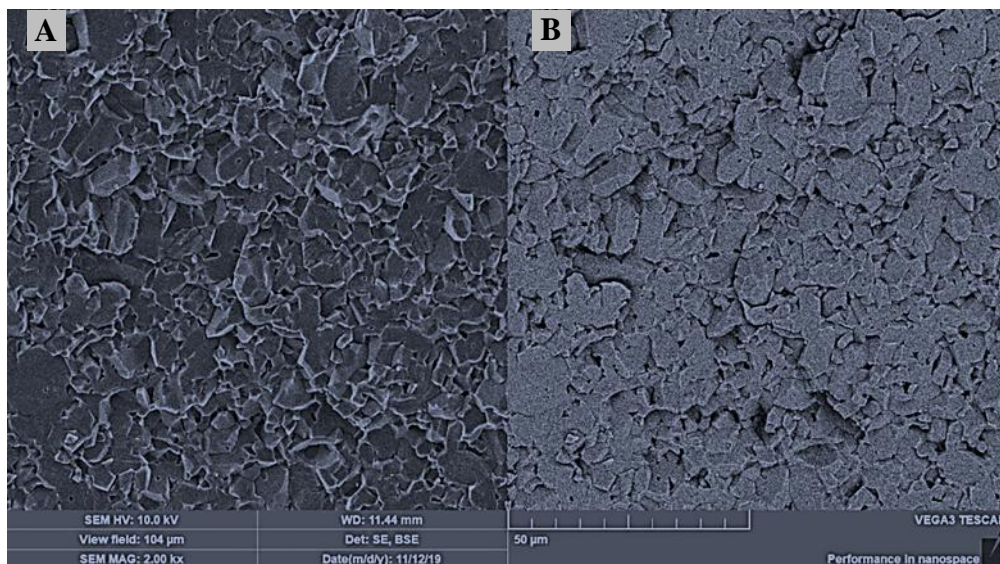
**Tablica 7. Rezultati mjerenja gustoće (g/cm<sup>3</sup>)**

UZORAK	1	2	3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 99%+1%ZrO <sub>2</sub>	3,214	3,203	3,198
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 95%+5%ZrO <sub>2</sub>	3,681	3,676	3,673
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 90%+10%ZrO <sub>2</sub>	3,802	3,791	3,789

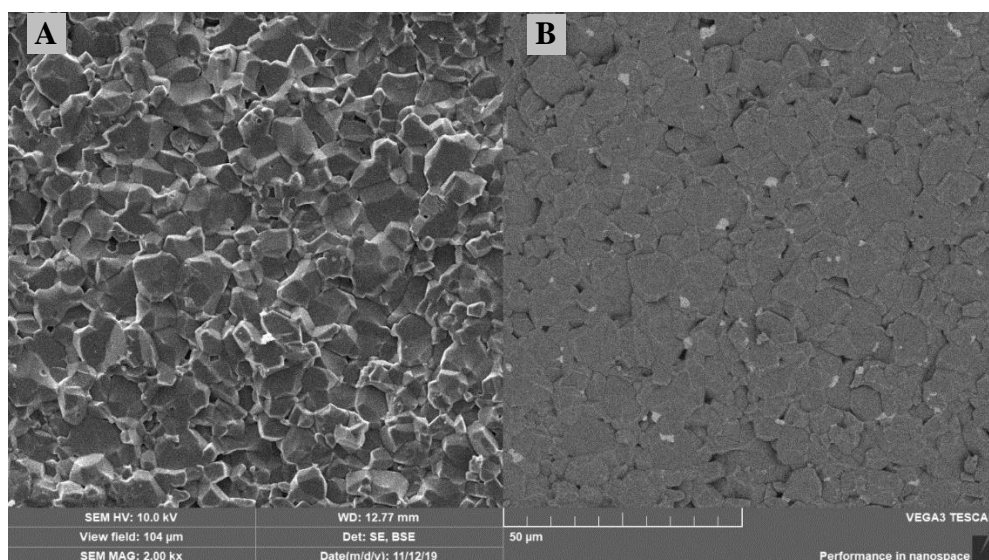
Dobiveni rezultati značajno su manji od očekivanih teorijskih vrijednosti za takvu kompozitnu keramiku zbog mikrovalnog sinteriranja i posljedične poroznosti.

### 6.3. Analiza mikrostrukture

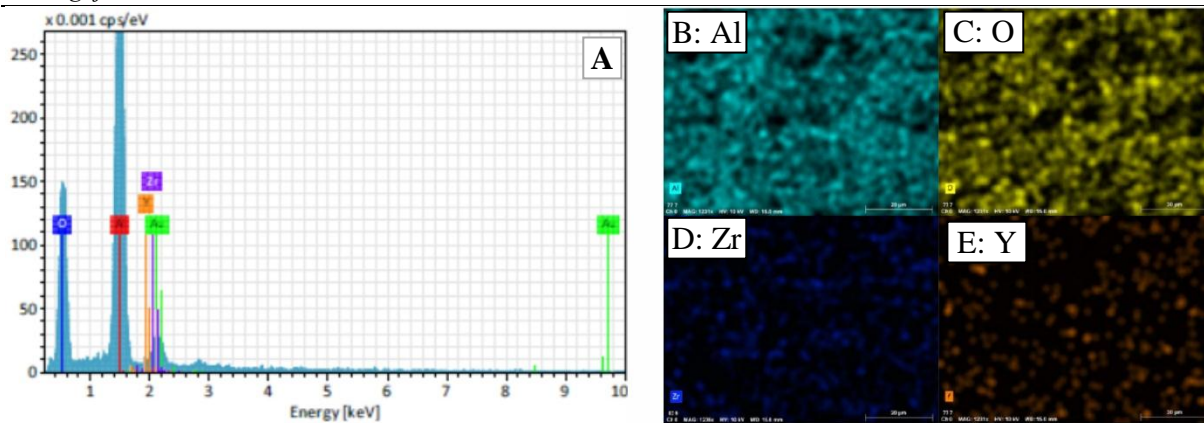
Mikrostruktura je analizirana pomoću elektronskog mikroskopa. Prikazane su mikrostrukture čistog  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , te kombinacija  $\text{Al}_2\text{O}_3$  uz različite udjele  $\text{ZrO}_2$  (1%, 5%, 10%).



Slika 29. SEM snimke prijelomne površine sinteriranih uzoraka monolitne  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dobivene (A) detektorom sekundarnih elektrona ili SE (eng. *Secondary Electron*), (B) detektorom povratnog raspršenja ili BSE (eng. *Back Scatter Electron*)

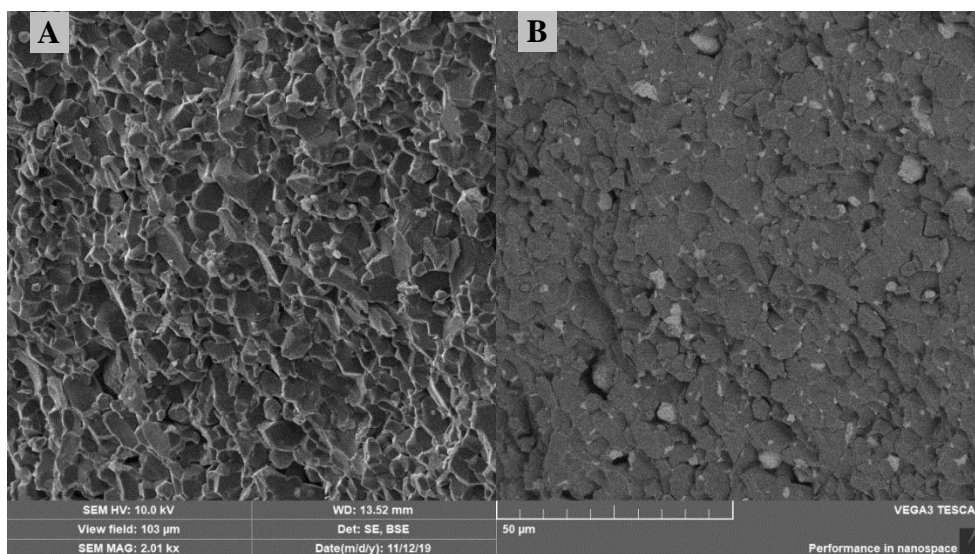


Slika 30. SEM snimke prijelomne površine sinteriranih uzoraka kompozitne  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  keramike (uzorak s 99%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 1%  $\text{ZrO}_2$ ) dobivene (A) detektorom sekundarnih elektrona ili SE (eng. *Secondary Electron*), (B) detektorom povratnog raspršenja ili BSE (eng. *Back Scatter Electron*)



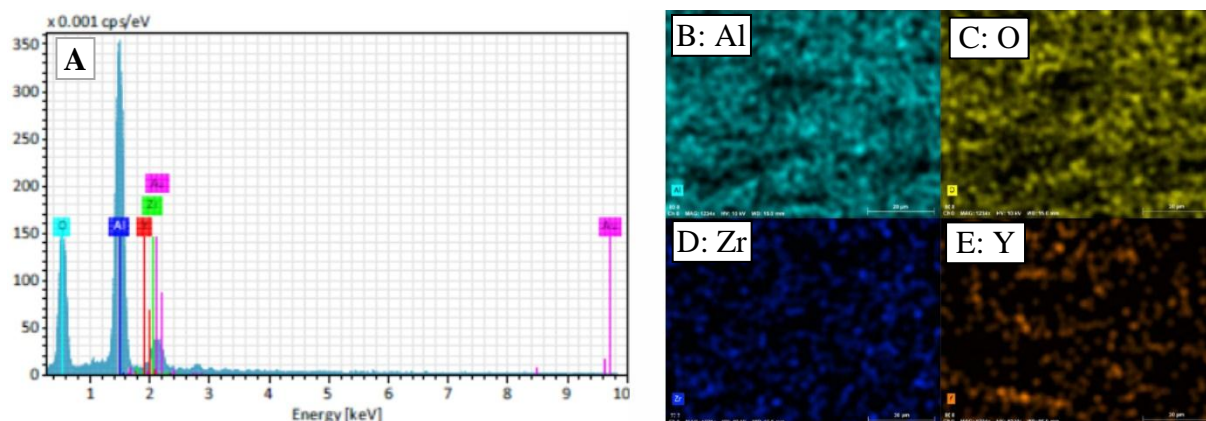
**Slika 31. EDS mapiranje prijelomne površine sinteriranih uzoraka kompozitne  $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{ZrO}_2$  keramike (uzorak s 99%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 1%  $\text{ZrO}_2$ ); (A) EDS spektar; raspodjela kemijskih elemenata: (B) aluminij; (C) kisik; (D) cirkonij; (E) itrij**

Pomoću EDS spektrografije dobiveni su podatci o raspodjeli kemijskih elemenata. Aluminij, cirkonij i kisik su prisutni zbog korištenih prahova  $\text{Al}_2\text{O}_3$  te  $\text{ZrO}_2$ . Osim tih elemenata prisutni su još i itrij te zlato. Itrij je prisutan jer se on dodaje cirkonijevu oksidu zbog stabilizacije kristalne kubične modifikacije. On se dodaje cirkonijevom oksidu u obliku itrijevog oksida ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ). Itrijev oksid omogućuje zadržavanje kubične visokotemperaturne strukture nakon hlađenja kod potpuno stabiliziranog cirkonijeva oksida (FSZ) kao što je opisano u poglavlju 2.4. Kako bi se uzorak mogao promatrati na SEM-u on mora biti vodljiv, a keramika nije vodljiv materijal. Uzorak se iz tog razloga mora napariti, te je u ovom slučaju naparen zlatom. Na desnoj slici prikazano je gdje su točno prisutni određeni elementi na uzorku.

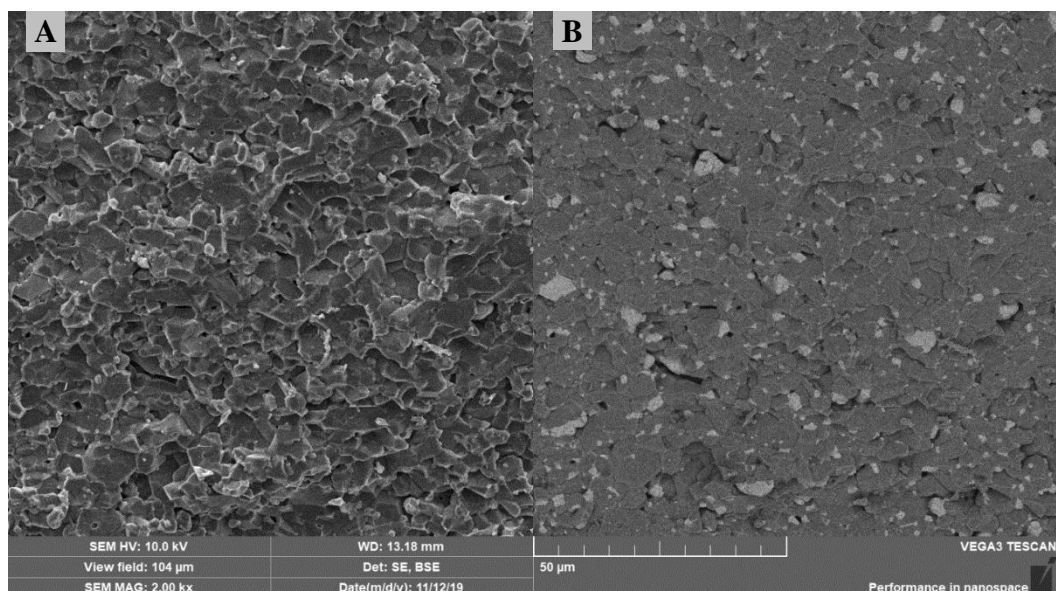


**Slika 32. SEM snimke prijelomne površine sinteriranih uzoraka kompozitne  $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{ZrO}_2$  keramike (uzorak s 95%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 5%  $\text{ZrO}_2$ ) dobivene (A) detektorom sekundarnih elektrona ili SE (eng. *Secondary Electron*), (B) detektorom povratnog raspršenja ili BSE (eng. *Back Scatter Electron*)**

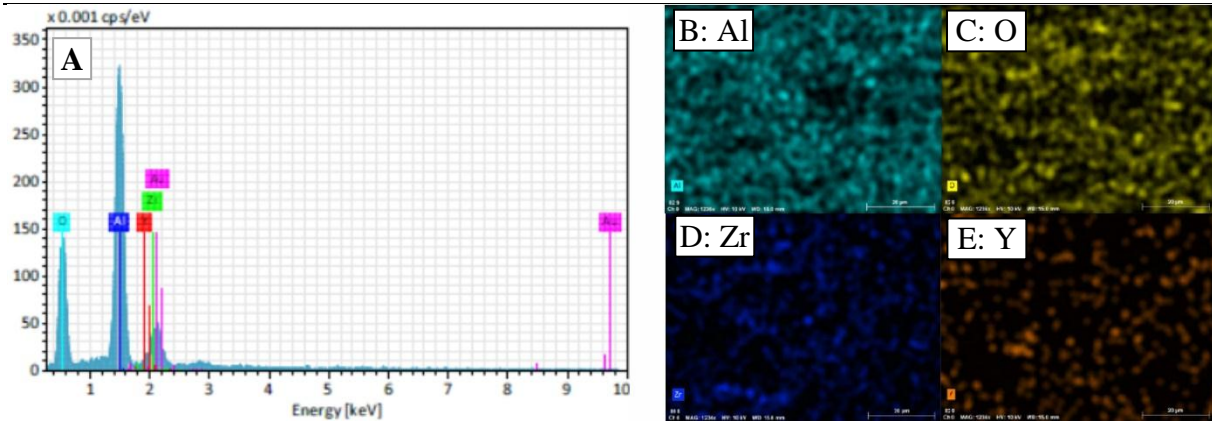




Slika 33. EDS mapiranje prijelomne površine sinteriranih uzoraka kompozitne  $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{ZrO}_2$  keramike (uzorak s 95%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 5%  $\text{ZrO}_2$ ); (A) EDS spektar; raspodjela kemijskih elemenata: (B) aluminij; (C) kisik; (D) cirkonij; (E) itrij



Slika 34. SEM snimke prijelomne površine sinteriranih uzoraka kompozitne  $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{ZrO}_2$  keramike (uzorak s 90%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 10%  $\text{ZrO}_2$ ) dobivene (A) detektorom sekundarnih elektrona ili SE (eng. *Secondary Electron*), (B) detektorom povratnog raspršenja ili BSE (eng. *Back Scatter Electron*)



**Slika 35. EDS mapiranje prijelomne površine sinteriranih uzoraka kompozitne  $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{ZrO}_2$  keramike (uzorak s 90%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 10%  $\text{ZrO}_2$ ); (A) EDS spektar; raspodjela kemijskih elemenata: (B) aluminij; (C) kisik; (D) cirkonij; (E) itrij**

Na slikama 30., 32. i 34. jasno su vidljiva svjetlija zrna  $\text{ZrO}_2$  keramike u matrici  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .  $\text{ZrO}_2$  zrna su homogeno raspoređena u matrici pri čemu su vidljive različite veličine tih zrna unutar istog uzorka. S porastom udjela  $\text{ZrO}_2$  osim rasta broja zrna, raste i njihova veličina.

## 7. ZAKLJUČAK

U zadatku su analizirane reološke karakteristike pripremljenih realnih suspenzija, koji se zatim lijevaju u gipsane kalupe te sinteriraju čime se formiraju njihova konačna svojstva. Nakon toga im je izmjerena gustoća i analizirana mikrostruktura. Za zadatak su bili pripremljeni uzorci sljedećih sastava: 100%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 99%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sa 1%  $\text{ZrO}_2$ , 95%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sa 5%  $\text{ZrO}_2$  i 90%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sa 10%  $\text{ZrO}_2$ . Za stabilizaciju suspenzija korišten je disperzant Dolapix CE 64. S obzirom na rezultate reoloških ispitivanja može se zaključiti:

- pri povećanju brzine smicanja svi uzorci pokazuju pad prividne viskoznosti, što ukazuje na to da suspenzije pripadaju skupini nenewtonovskih fluida.
- povećanjem brzine smicanja povećava se i smično naprezanje, a to je također karakteristika nenewtonovskih fluida.

Analizom rezultata mjerenja gustoće vidljivo je da je mikrovalno sinteriranje utjecalo na rezultate, jer su rezultati niži od očekivanih teorijskih vrijednosti.

Analizom mikrostrukture kod monolitne  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike mogu se uočiti kristalna zrna aluminijske oksida podjednake veličine i oblika. Kod uzoraka kompozitne  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{ZrO}_2$  keramike vidljiva su svjetlija homogeno raspoređena zrna  $\text{ZrO}_2$  u matrici, vidljivo je da porastom udjela  $\text{ZrO}_2$  raste broj zrna i njihova veličina. Pomoću EDS spektra vidi se homogena raspodjela aluminijske oksida i kisika kod svih uzoraka, dok su cirkonij i itrij kod uzoraka kompozitne  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{ZrO}_2$  keramike koncentrirani na područjima zrna cirkonijske oksida.

## LITERATURA

- [1] <https://korak.com.hr/korak-009-ozujak-2005-povijest-i-tehnologija-keramike/> [siječanj 2020.]
- [2] [http://titan.fsb.hr/~tfiletin/pdf/keramika\\_korema92.pdf](http://titan.fsb.hr/~tfiletin/pdf/keramika_korema92.pdf)
- [3] Filetin T, Kovačićek F, Indof J. Svojstva i primjena materijala. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2002.
- [4] T. Filetin, I. Kramer, Tehnička keramika, Verband der Keramischen Industrie e.V., Bravier, Technische Keramik, 2005.
- [5] Sveučilište u Splitu, Sveučilišni odjel za stručne studije, Studij: Konstrukcijsko strojarstvo (MATERIJALI I), skripta (2012.)
- [6] Marijana Majić Renjo, Poboljšanje svojstava aluminij oksidne keramike dodatkom nanočestica cirkonijeva oksida, doktorska disertacija, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2016
- [7] Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Metalurgija praha i sinter materijali, skripta, 2015.
- [8] S. Hoda et al.: Priprava aluminij-oksidne ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) keramike visoke čistoće za oblikovanje ekstrudiranjem (znanstveni rad) (2014.)
- [9] <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/zr/spojevi.html> [siječanj 2020.]
- [10] Hana Kralj, Klasifikacija i liječenje kiselinskih erozija, poslijediplomski specijalistički rad, Stomatološki fakultet u Zagrebu (2011.)
- [11] <http://dental4u.ba/aktuelnosti-iz-stomatologije/clanci/bioloski-faktori-i-preparacija-zuba-za-cirkonij-oksidne-i-metal-keramicke-proteticke-radove/> [siječanj 2020.]
- [12] R. Moreno, A. Salomoni, I. Stamenković, Influence of Slip Rheology on Pressure Casting of Alumina, Journal of the European Ceramic Society 17 (1997), 327-33
- [13] M. Majić Renjo, M. Lalić, L. Ćurković, G. Matijašić, Rheological properties of aqueous alumina suspensions, Mat.-wiss. u. Werkstofftech. (2012), 43, No. 11
- [14] B. Kostić, D. Kićević, M. Gašić, Mathematical Modelling of Ceramic Slip-Casting, Ceramics International 16 (1990), 281-284
- [15] <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=52475> [siječanj 2020.]
- [16] <https://www.kobis.hr/Prodajni-program/prodajni-program/oprema/reologija/rotacijski-viskozimetri/> [siječanj 2020.]



## **PRILOZI**

- I. CD-R disc
- II. Tehnička dokumentacija