

Priprava i karakterizacija porozne aluminijske oksidne keramike koja sadrži otpadni grafit

Jozić, Leon

Master's thesis / Diplomski rad

2023

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:235:619288>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-14**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Leon Jozić

Zagreb, 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentori:

Prof. dr. sc. Lidija Ćurković

Student:

Leon Jozić

Zagreb, 2023.

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

Zahvaljujem se prof. dr. sc. Lidiji Ćurković i Ivani Gabelici, mag. appl. chem. na korisnim savjetima, ukazanom povjerenju, suradnji i vodstvu tijekom izrade diplomskog rada.

Ovaj rad je izrađen na Zavodu za materijale Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu uz suradnju s Fakultetom kemijskog inženjerstva i tehnologije za analizu mikrostrukture.

Konačno, zahvaljujem se još svojoj obitelji i prijateljima na podršci tijekom studiranja, a posebno mlađem bratu Vidu Joziću.

Leon Jozić



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:
Proizvodno inženjerstvo, inženjerstvo materijala, industrijsko inženjerstvo i menadžment,
mehatronika i robotika, autonomni sustavi i računalna inteligencija

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa: 602 - 04 / 23 - 6 / 1	
Ur.broj: 15 - 23 -	

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **Leon Jozić** JMBAG: 0035216605

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Priprava i karakterizacija porozne aluminijske oksidne keramike koja sadrži otpadni grafit**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Preparation and characterization of porous alumina ceramics which contain waste graphite**

Opis zadatka:

U cjelokupnom procesu proizvodnje, određene sirovine (prah i aditivi), postupak oblikovanja i proces sinteriranja zajedno utječu na stvaranje mikrostrukture i time željenih svojstava keramičkih proizvoda. Jedan od postupaka oblikovanja tehničke keramike je lijevanje suspenzije (engl. *slip casting*) u gipsani kalup. Za pripravu porozne keramike može se koristiti metoda sa žrtvenom fazom kao što je otpadni grafit.

U radu je potrebno:

- pripremiti 60 %-tne vodene Al_2O_3 suspenzije s masenim udjelom 0, 1, 5 i 10 % otpadnog grafita i uz dodatak odgovarajućih aditiva (disperzanta i veziva)
- oblikovati sirovce Al_2O_3 keramike lijevanjem pripremljenih suspenzija u gipsane kalupe
- sirovce sinterirati u električnoj peći pri temperaturi od 1600 °C
- sinteriranim uzorcima pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM) analizirati mikrostrukturu te odrediti gubitak mase, gustoću, poroznost i skupljanje
- analizirati rezultate i dati zaključak.

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

Zadatak zadan:

4. svibnja 2023.

Zadatak zadao:

Prof. dr. sc. Lidija Čurković

Datum predaje rada:

6. srpnja 2023.

Predviđeni datumi obrane:

17. – 21. srpnja 2023.

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Ivica Garašić

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. POROZNA KERAMIKA.....	2
2.1. Svojstva porozne keramike	2
2.2. Postupci izrade porozne keramike	5
2.2.1. Sinteriranje slaganjem čestica.....	5
2.2.2. Dodavanje sredstva za stvaranje pora	6
2.2.3. Metoda replike	7
2.2.4. Izravno pjenjenje.....	8
2.2.5. Postupak žrtvene faze.....	8
2.2.6. Ostali postupci	11
2.3. Primjena porozne keramike	12
3. POSTUPAK OBLIKOVANJA	15
3.1. Koloidni postupci oblikovanja aluminijske oksidne keramike.....	15
3.2. Lijevanje suspenzije.....	16
3.2.1. Stabilizacija suspenzije	17
4. SINTERIRANJE POROZNE ALUMINIJSKE OKSIDNE KERAMIKE.....	20
4.1. Općenito o sinteriranju.....	20
4.2. Suho sinteriranje	21
4.2.1. Atomijski mehanizmi	22
4.2.2. Faze suhog sinteriranja	23
4.3. Mokro sinteriranje.....	24
4.3.1. Faze mokrog sinteriranja.....	24
4.4. Konvencionalno sinteriranje	26
4.4.1. Režim konvencionalnog postupka sinteriranja keramike	27
5. EKSPERIMENTALNI DIO	30
5.1. Priprema suspenzije	30
5.2. Reološka mjerenja.....	34
5.3. Lijevanje suspenzije	35
5.4. Sinteriranje sirovaca.....	35
5.5. Analiza mikrostrukture	37
5.6. Određivanje gubitka mase, gustoće, poroznosti i skupljanja sinteriranih uzoraka	37
6. REZULTATI I RASPRAVA.....	41
6.1. Rezultati reoloških ispitivanja.....	41
6.2. Rezultati analize mikrostrukture	42
6.3. Analiza gustoće, poroznosti, skupljanja i gubitka mase sinteriranih uzoraka.....	47
7. ZAKLJUČAK.....	52

POPIS SLIKA

Slika 1.	Shematski prikaz otvorenih, zatvorenih i "dead-end" pora [2].	3
Slika 2.	Prikaz (a) pjenaste i (b) sačaste porozne strukture keramike [3].	4
Slika 3.	Shematski prikaz promjena čestica koje se dešavaju uslijed sinteriranja [2].	6
Slika 4.	Shematski prikaz postupka izravnog pjenjenja za izradu porozne keramike [2].	8
Slika 5.	Postupak uklanjanja škroba kao prirodne organske žrtvene faze pirolizom [3].	9
Slika 6.	Shematski prikaz izrade porozne keramike postupkom žrtvene faze [4].	10
Slika 7.	Shematski prikaz postupka sinteriranja šupljih tijela [2].	12
Slika 8.	Shematski prikaz umne mape nekih od primjena porozne keramike.	14
Slika 9.	Shematski prikaz oblikovanja keramike postupkom lijevanja suspenzije [9].	16
Slika 10.	Shematski prikaz stabilizacije keramičkih suspenzija (a) elektrostatička, (b) sterička i (c) elektrosterička stabilizacija [12].	18
Slika 11.	Shematski prikaz (a) mokrog i (b) suhog sinteriranja [16].	21
Slika 12.	Shematski prikaz (a) zgušnjavanja i (b) okrupnjavanja [13].	22
Slika 13.	Shematski prikaz atomskih mehanizama sinteriranja [18].	23
Slika 14.	Mikrostrukture keramike dobivene mokrim sinteriranjem u drugoj fazi, (a) zrna okruglog oblika, (b) zrna izduženog oblika.	25
Slika 15.	Shematski prikaz prijenosa topline kod (a) konvencionalnog i (b) nekonvencionalnog sinteriranja [20].	27
Slika 16.	Skica temperaturnog režima sinteriranja [15].	28
Slika 17.	Disperzant DOLAPIX PC 75.	30
Slika 18.	Vezivo – polivinil alkohol (PVA).	31
Slika 19.	Planetarni kuglični mlin (PM 100, Retsch GmbH, Njemačka).	33
Slika 20.	Viskozimetar – Anton Paar ViscoQC 300.	34
Slika 21.	(a) Sirovci dobiveni nakon lijevanja suspenzija i (b) sirovci nakon brušenja.	35
Slika 22.	Režim sinteriranja u električnoj peći s označenim koracima.	36
Slika 23.	Analitička vaga Ohaus AP250D (Ohaus Europe GmbH, Švicarska).	37
Slika 24.	Arhimedova vaga Mettler Toledo (Mettler Toledo GmbH, Švicarska) s dodatkom za mjerenje gustoće i uzorkom.	39
Slika 25.	Krivulje tečenja 60 %-tnih suspenzija s različitim masenim udjelom otpadnoga grafita (0, 1, 5 i 10 %): ovisnost prividne viskoznosti (η , mPa·s) o brzini smicanja ($\dot{\gamma}$, s ⁻¹).	40
Slika 26.	SEM snimke površine uzorka Al ₂ O ₃ keramike s dodatkom 0 % grafita sinteriranog u električnoj peći na 1650 °C, pri različitom povećanju: (A) 5000× i (B) 10000×.	42
Slika 27.	SEM snimke površine uzorka Al ₂ O ₃ keramike s dodatkom 1 % grafita sinteriranog u električnoj peći na 1650 °C, pri različitom povećanju: (A) 5000× i (B) 10000×.	43
Slika 28.	SEM snimke površine uzorka Al ₂ O ₃ keramike s dodatkom 5 % grafita sinteriranog u električnoj peći na 1650 °C, pri različitom povećanju: (A) 5000× i (B) 10000×.	44
Slika 29.	SEM snimke površine uzorka Al ₂ O ₃ keramike s dodatkom 10 % grafita sinteriranog u električnoj peći na 1650 °C, pri različitom povećanju: (A) 5000× i (B) 10000×.	45
Slika 30.	Promjena gustoće (ρ , g·cm ⁻³) uzorka Al ₂ O ₃ keramike u ovisnosti o različitim masenim udjelima otpadnog grafita (0, 1, 5 i 10 %).	47
Slika 31.	Promjena relativne gustoće ($R.D.$, %) uzorka Al ₂ O ₃ keramike u ovisnosti o različitim masenim udjelima otpadnog grafita (0, 1, 5 i 10 %).	48

Slika 32.	Promjena poroznosti (P , %) uzorka Al_2O_3 keramike u ovisnosti o različitim masenim udjelima otpadnog grafita (0, 1, 5 i 10 %).	48
Slika 33.	Promjena skupljanja (S , %) uzorka Al_2O_3 keramike u ovisnosti o različitim masenim udjelima otpadnog grafita (0, 1, 5 i 10 %).	49
Slika 34.	Gubitak mase (Δm , g) uzorka Al_2O_3 keramike u ovisnosti o različitim masenim udjelima otpadnog grafita (0, 1, 5 i 10 %).	50

POPIS TABLICA

Tablica 1. Odnos postupaka izrade porozne keramike i poroznosti te veličine pora [2].	11
Tablica 2 Karakteristike mikrostrukture ovisno o traženim svojstvima [22]	29
Tablica 3. Sastav pripremljenih Al_2O_3 suspenzija iskazan u masenim udjelima (w , %).	31
Tablica 4. Sastav pripremljenih Al_2O_3 suspenzija iskazan u masi (m , g).	32
Tablica 5. Vrijednost dinamičke viskoznosti (η , $\text{mPa}\cdot\text{s}$) za odabrane brzine smicanja ($\dot{\gamma}$, s^{-1}) za 60 %-tne Al_2O_3 suspenzije bez dodatka i s dodatkom otpadnog grafita od 1, 5 i 10 %	41
Tablica 6. Rezultati gustoće (ρ , $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), relativne gustoće ($R.D.$, %), poroznosti (P , %) i skupljanja (S , %) za uzorke Al_2O_3 keramike s dodatkom 0, 1, 5 i 10 % otpadnog grafita.	46
Tablica 7 Mase sirovaca (m_1 , g) prije i (m_2 , g) nakon sinteriranja i gubitak mase (Δm , %) u ovisnosti o različitim udjelima otpadnog grafita (0, 1, 5 i 10 %).	49

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
A	m^2	Površina
A	g	Masa uzorka na zraku
B	g	Masa uzorka u mediju
T	$^{\circ}C$	Temperatura
t	s	Vrijeme
d	m	Promjer pora
d	m	Duljina uzorka
c	m	Visina
T_t	$^{\circ}C$	Temperatura taljenja
w	%	Maseni udio
m	kg	masa
γ	s^{-1}	Brzina smicanja
η	Pa·s	Viskoznost
V	m^3	Volumen
α	-	Korekcijski faktor ($\alpha = 0,99985$)
ρ_0	$g\ cm^{-3}$	Gustoća medija
ρ_L	$g\ cm^{-3}$	Gustoća zraka
$R.D.$	%	Relativna gustoća
P	%	Poroznost
S	%	Skupljanje
d_s	m	Duljina sinteriranog uzorka
N	s^{-1}	Broj okretaja

POPIS KRATICA

PVC	poli(vinil-klorid), engl. <i>polyvinyl chloride</i>
Al ₂ O ₃	Aluminijev oksid
MgO	Magnezijev oksid
PVA	polivinil alkohol
H ₂ O	voda
SEM	skenirajući elektronski mikroskop

SAŽETAK

U ovom radu pripravljena je porozna aluminijska oksidna keramika s različitim udjelima otpadnog grafita. Sirovci su oblikovani postupkom lijevanja suspenzije u gipsani kalup. U tu svrhu pripravljene su 60 %-tne vodene Al_2O_3 suspenzije s različitim masenim udjelima (0, 1, 5 i 10 %) otpadnog grafita te uz dodatke disperzanta Dolapix PC 75 (0,4 %) i veziva PVA (0, 5 %).

Suspenzije su homogenizirane u planetarnom kugličnom mlinu nakon čega slijedi lijevanje u gipsane kalupe za dobivanje sirovaca. Prije samog lijevanja suspenzijama su određena reološka svojstva na rotacijskom viskozimetru. Lijevanjem u gipsani kalup su dobiveni sirovci Al_2O_3 keramike s masenim udjelom 0, 1, 5 i 10 % otpadnog grafita koji su sinterirani (konvencionalnim postupkom) u električnoj peći. Režim sinteriranja se sastojao od zagrijavanja na temperaturu od 800 °C pri brzini zagrijavanja od 5 °C min⁻¹, izoternog držanja na toj temperaturi u trajanju od 2 sata da izgori sav otpadni grafit, zatim zagrijavanje do 1600 °C pri brzini zagrijavanja od 5 °C min⁻¹ te ponovno držanje od 2 sata da se završi proces sinteriranja keramike. Poslije toga je uslijedilo hlađenje u peći na sobnoj temperaturi. Dobivenim keramičkim proizvodima je analizirana mikrostruktura pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM) te je određen gubitak mase, gustoća, poroznost i skupljanje.

Rezultati su na kraju rada raspravljani te je donesen zaključak.

Ključne riječi: aluminijski oksid, porozna keramika, otpadni grafit, sinteriranje, lijevanje suspenzija

SUMMARY

In this study, porous alumina ceramic with varying proportions of waste graphite was prepared. Green bodies were formed by pouring the suspension in plaster mold. For this purpose, 60 % aqueous Al₂O₃ suspension with different mass fractions (0, 1, 5 and 10 %) of waste graphite, along with addition of dispersant Dolapix PC 75 (0,4 %) and a binder PVA (0, 5 %) were prepared.

The suspensions were homogenized in a planetary ball mill, followed by pouring into a plaster mold to obtain green bodies. Prior to pouring of the suspensions, the rheological properties were determined using a rotational viscometer. Casting into plaster mold yielded green boodies of Al₂O₃ ceramic with mass fractions of 0, 1, 5 and 10 % of waste graphite, which were then sintered (by conventional technique) in an electric furnace. The sintering regime involved heating to a temperature of 800 °C at a heating rate of 5 °C min⁻¹, isothermic holding at that temperature for 2 hours to burn off all the waste graphite, followed by heating to 1600 °C at a heating rate of 5 °C min⁻¹ and another 2-hour hold to complete the ceramic sintering process. Subsequently, cooling was performed in the furnace at room temperature. The obtained ceramic products microstructure was analyzed using a scanning electronic microscope (SEM), and the mass loss, density, porosity and shrinkage were determined.

The results were discussed at the end of the study, and a conclusion was reached.

Key words: alumina, porous ceramics, waste graphite, sintering, slip-casting

1. UVOD

Potruga za održivim i ekološki prihvatljivim materijalima postala je sve važnija posljednjih godina. Uz sve veću zabrinutost oko gospodarenja otpadom i iscrpljivanja prirodnih resursa, istraživači traže inovativne pristupe prenamjeni otpadnih materijala i razvoju učinkovitih, ekološki prihvatljivih alternativa. U tom kontekstu, korištenje otpadnog grafita kao sredstva za ojačanje u poroznim keramičkim materijalima pokazalo se kao obećavajuće rješenje.

Aluminijeva oksidna keramika pripada tehničkoj keramici jer posjeduje izvrsna mehanička, toplinska, tribološka svojstva i otpornost na koroziju, što je čini poželjnom za različite primjene u industriji. Dodavanjem otpadnog grafita možemo potencijalno poboljšati učinkovitost i održivost ove vrste keramike, a istovremeno pridonijeti učinkovitom gospodarenju grafitnim otpadom.

Ovaj diplomski rad započinje pregledom literature te istraživanju porozne keramike, načina pripreme i sinteriranja. Nadalje će se proučavati svojstva i primjene aluminijeve oksidne keramike, kao i mogućnosti implementacije otpadnog grafita. Uz to će se objasniti glavni postupak oblikovanja ove vrste keramike koji će biti korišten u eksperimentalnom dijelu rada kao i postupak sinteriranja koji je također korišten kasnije. Eksperimentalni dio služiti će za uvid u pripremu porozne aluminijeve oksidne keramike koja sadrži otpadni grafit, uključujući pripravu vodene suspenzije koja sadrži aluminijevu oksidnu keramiku, grafit i dodatke, oblikovanje sirovaca te sinteriranje i analizu mikrostrukture sinterirane keramike. Nakon toga će rezultati biti pažljivo analizirani kako bi se procijenio utjecaj otpadnog grafita na mikrostrukturu i svojstva aluminijeve oksidne keramike.

U konačnici, ovaj diplomski rad ima za cilj pridonijeti razvoju održivih materijala prenamjenom otpadnog grafita i dobivanje porozne keramike na bazi aluminijeva oksida.

2. POROZNA KERAMIKA

Poroznost je svojstvo materijala da sadrži pore odnosno praznine unutar svoje strukture te se mjeri kao omjer volumena praznina u odnosu na ukupni volumen materijala. U slučaju keramike i konkretno porozne keramike, poroznost je željeno svojstvo koje se kreće u rasponu od 20 do 95 %. Općenito je poroznost negativno svojstvo ako nam je željeno svojstvo visoka čvrstoća jer u tom slučaju visoka poroznost djeluje kao defekt i smanjuje samu strukturnu pouzdanost. U posljednje vrijeme, pozorna keramika privlači značajnu pažnju zbog svojih izvandrednih svojstava kao što su mehanička čvrstoća, otpornost na koroziju i postojanost na visokim temperaturama. Neke od najčešće istraživanih vrsta porozne keramike su: aluminijeva oksidna keramika, magnezijev oksid i silicijeva oksidna keramika. Maksimalna radna temperatura za poroznu keramiku se kreće između 1000 i 2000 °C. Zbog svoje lomljive prirode u usporedbi s polimernim ili metalnim proizvodima, keramički materijali obično izbjegavaju prisutnost pora te se tako najčešće ova vrsta keramike koristi u sektorima zaštite okoliša, energetike i kemijskog inženjerstva. Još se široko istražuje primjena u biološke svrhe u vidu filtera za tekućine te poboljšavanje antibakterijskih svojstava materijala [2].

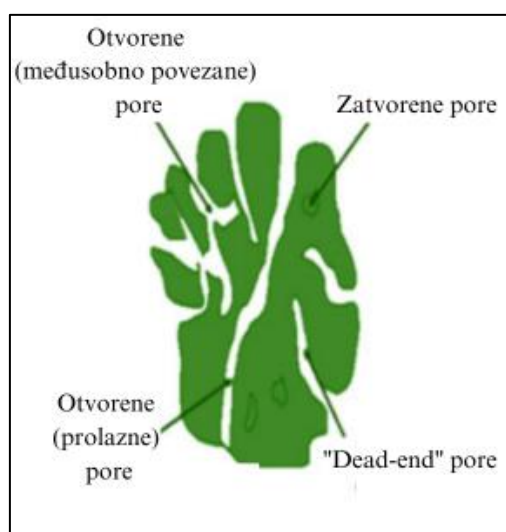
2.1. Svojstva porozne keramike

Na svojstva porozne keramike značajno utječu čimbenici poput strukture pora, morfologije, veličine pora, karakteristike stijenke pora, poroznosti i povezanosti pora. Poroznost i veličina pora mogu biti pod utjecajem raznih čimbenika, uključujući distribuciju veličine čestica keramičkih prahova, koncentraciju veziva, vrste korištenih veziva i postupaka izrade. Istraživanja su pokazala da je željena veličina pora obično dva do pet puta manja od veličine čestica keramičkog praha.

Neke od glavnih prednosti tj. svojstva porozne keramike uključuju [2]:

- Niska toplinska vodljivost,
- Otpornost na koroziju,
- Kontrolirana propusnost,
- Visoka čvrstoća,
- Niska gustoća,
- Otpornost na visoke temperature,
- Otpornost na trošenje.

Pore se mogu podijeliti na nekoliko načina, a prvi je na otvorene i zatvorene gdje otvorene podrazumijevaju pore koje su povezane s površinom materijala i vanjskim okruženjem i najčešće se koriste za industrijsku primjenu. Zatvorene pore su one koje nisu povezane sa vanjskim okruženjem, ali utječu na mehanička svojstva te se često koriste kod toplinskih izolatora. Također jedna od razlika između ove dvije vrste pora može se vidjeti na slici 1 gdje otvorene pore mogu biti međusobno povezane ili prolazne te je moguće doći do njih dok se do zatvorenih pora ne može doći. Postoji još jedna vrsta otvorenih pora, a to su "dead-end" pore koje su dostupne površini, ali nisu kompletno povezane s vanjskim okruženjem te se često spominju kao kombinacija ove dvije vrste pora [2].



Slika 1. Shematski prikaz otvorenih, zatvorenih i "dead-end" pora [2].

Nakon što su objašnjeni oblici pora, sljedeće na redu je klasifikacija vrsta porozne keramike koja se klasificira prema veličini, građevnom okviru i obliku pora. Najzastupljeniji i najjednostavniji način klasifikacije je upravo prema veličini tj. prema veličini promjera pora, d te je podijeljena na [2]:

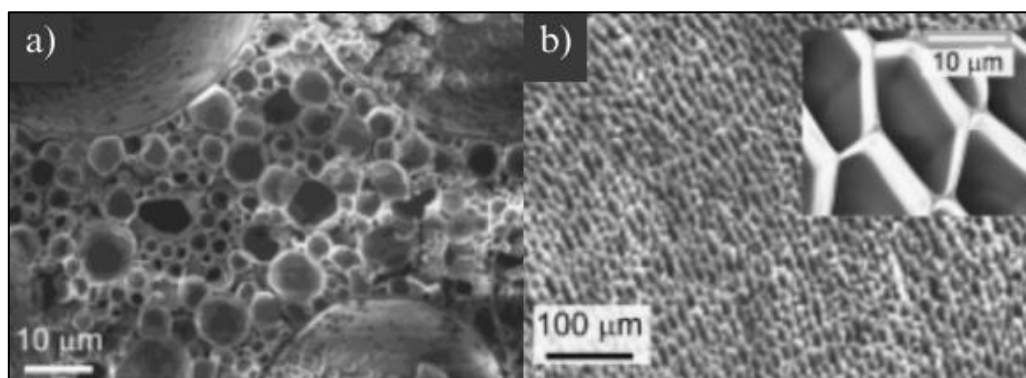
- mikropore (promjer manji od 2 nm),
- mezopore (promjer od 2-50 nm),
- makropore (promjer veći od 50 nm).

Naime, u slučaju porozne aluminijske oksidne keramike, ona najčešće sadrži veličinu pora veću od 2 nm, ali je važno naglasiti da svojstva materijala ovise o veličini pora a s time onda i primjena te način izrade samog materijala. Nadalje, porozna keramika se osim po veličini pora još može klasificirati ovisno o:

- komponentama početnih materijala (silikat, oksid i drugi),
- unutarnjoj strukturi (vlaknasta, čestična i granularna),
- postotku poroznosti (jako visoka, visoka i umjerena),
- prirodi poroznosti (prirodna i sintetička keramika).

Nadalje, porozna keramika može imati dvije vrste raspodjele samih pora, a to su [3]:

- pjenaste porozne strukture.
- saćaste porozne strukture.



Slika 2. Prikaz (a) pjenaste i (b) saćaste porozne strukture keramike [3].

Također, postoje postupci poboljšavanja poroznosti porozne keramike koji uključuju [2]:

- Odabir granularnog sastava za primarnu smjesu koja ide u kalup,
- Stvaranje saćaste strukture oblikovanjem ekstrudiranjem plastične keramičke smjese,
- Uključivanje sintetiziranih ili prirodnih punila u smjesu,
- Dodavanje aditiva u primarnu smjesu, koji se naknadno uklanjaju isparavanjem, sublimacijom i otapanjem,

- Putem toplinske obrade,
- Dodatkom zraka u keramičku suspenziju putem mehaničke obrade,
- Impregnaciju polimerne matrice i keramičke suspenzije nakon čega slijedi stiskanje, sušenje i toplinska obrada,
- Dodavanje keramičkih vlakana u mješavinu i oblikovanje s vezivom, nakon čega slijedi toplinska obrada oblikovanih materijala.

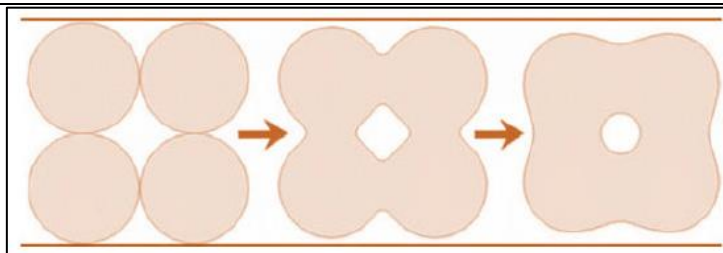
2.2. Postupci izrade porozne keramike

Postoji nekoliko konvencionalnih metoda izrade porozne keramike, a to su [3]:

1. Sinteriranje slaganjem čestica,
2. Metoda replike,
3. Izravno pjenjenje,
4. Postupak žrtvene faze,
5. Ostali postupci (lijevanje gela, sušenje zamrzavanjem, sinteriranje šupljih tijela).

2.2.1. Sinteriranje slaganjem čestica

Proizvodnja porozne keramike uključuje sinteriranje agregatnih čestica, pri čemu se uključuju čestice sličnih veličina radi osiguranja povezanosti. Također se dodaju aditivi s koeficijentima toplinskog širenja koji su kompatibilni s agregatnim česticama za formiranje tekuće faze. Naime, male čestice istog tipa se dodaju i sinteriraju kako bi se povezale u veće agregatne čestice (Slika 3) koje obično rezultiraju većim prosječnim veličinama pora, dok manje agregatne čestice dovode do veće raspodjele veličina pora. Postupak sinteriranja se provodi djelomično, a za keramiku s porama većim od 50 nm može se uzeti u obzir postupak izotermnog statičkog prešanja. Niska poroznost (< 40 %) postiže se prešanjem keramičkih prahova na željenu veličinu, a prilagodbom količine prahova se može kontrolirati gustoća [2].



Slika 3. Shematski prikaz promjena čestica koje se dešavaju uslijed sinteriranja [2].

2.2.2. Dodavanje sredstva za stvaranje pora

Keramički prah

Jedan način dodavanja sredstva za stvaranje pora je dodavanjem u keramički prah, omogućujući formiranje pora koje isparavaju na visokim temperaturama te je moguća proizvodnja materijala raznih oblika i razne strukture pora. Naime, ovaj postupak je jako sličan klasičnom postupku pripreme keramike jer se za dobivanje porozne keramike ovim postupkom dodaju prah na bazi ugljika, vlakna, drvni otpaci i organski prah (brašno, naftalen) te se zatim prešaju i sinteriraju kako bi se dobila porozna keramika. Za veličinu i raspodjelu pora, te volumen veliku ulogu ima količina sredstva za stvaranje pora gdje se povećanjem količine dobije povećana poroznost, dok se za smanjenje poroznosti koristi povećanje temperature i produljenje vremena sinteriranja. Uz smanjenje poroznosti, povećanje temperature i produljenje sinteriranja utječu i na poboljšavanje gustoće i čvrstoće [2].

Keramička suspenzija

Drugi način dodavanja sredstva za stvaranje pora je kada se ugljični prah ili organska sredstva dodaju u keramičku suspenziju te pri sinteriranju izgore i formiraju brojne pore te stvaraju poroznu keramiku. Uz razvoj tehnologije je porasla i briga za okolišem te se u svim industrijama radi na odabiru ekološki prihvatljivih materijala, tako se i za razvijanje porozne keramike počeo koristiti škrob kao sredstvo za stvaranje pora. Najveće prednosti škroba kao sredstva za stvaranje pora i ove metode su jednostavnost, niska cijena i kontrolirana poroznost. Naime, postupak započinje pripremanjem škroba i vodene suspenzije keramičkog praha te njihovim dodavanjem u kalup i zagrijavanjem na temperaturi između 50 i 70 °C. Zbog svojstava škroba, prah se širi i apsorbira vodu te suspenzija prelazi u čvrsto tijelo koje se nakon izvlačenja iz kalupa suši i sinterira nakon čega se dobije porozna keramika čija će poroznost ovisiti o udjelu škroba u prahu [2].

2.2.3. *Metoda replike*

Metoda replike je jedan od najčešće korištenih postupaka za dobivanje porozne keramike koji se temelji na dodavanju prethodno oblikovane keramičke suspenzije u organsku pjenu te njeno sinteriranje kako bi se stvorila porozna keramika. Ovaj postupak služi za dobivanje porozne keramike sa visokom stopom poroznosti (70 – 95 %) te slovi kao jednostavna i jeftina metoda. Ono što ovaj postupak čini posebnim u usporedbama sa drugim postupcima za dobivanje porozne keramike je struktura pora samog proizvoda slična prekursoru organske pjene. Iz tog razloga je bitno odabrati organsku pjenu sa veličinom pora koja utječe na veličinu pora u završnom proizvodu.

Postupak se može podijeliti na onaj u kojem se koristi sintetički ili umjetni predložak tj. pjena te na onaj u kojem se koristi prirodni predložak. Koraci samog postupka su u oba slučaja isti [2]:

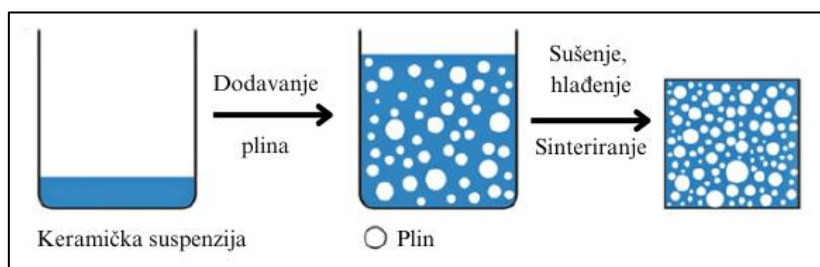
1. Natapanje predložaka u keramičku suspenziju te impregnacija,
2. Sušenje i zagrijavanje za uklanjanje polimerne spužve,
3. Sinteriranje na određenoj temperaturi koja nije visoka zbog zgušnjavanja preostalih slojeva suspenzije.

Neke od najčešćih sintetičkih materijala za predloške su: poliuretan, celuloza i poli(vinil-klorid) gdje svaki od njih zadovoljava zahtjeve kao što su: hidrofilnost (za primanje keramičke suspenzije), isparavanje na niskoj temperaturi sinteriranja, mrežasta struktura (za dodavanje keramičke suspenzije i vezivanje) te dovoljna otpornost za uklanjanje viška suspenzije. Također, prirodni predlošci moraju zadovoljavati iste zahtjeve te se najčešće u primjeni koriste koralji, morske spužve i drvo.

Ovim postupkom se proizvodi porozna keramika sa visokim postotkom poroznosti i velikim porama što zna negativno utjecati na mehanička svojstva dobivene keramike te su potrebni postupci za poboljšanje iste. Najjednostavnije je povećati sadržaj suspenzije, modificirati sinteriranje ili dodatno premazivanje [2].

2.2.4. Izravno pjenjenje

Postupak izravnog pjenjenja se temelji na pjenjenju keramičke suspenzije ili sirovca na način da se u oksidirajućoj atmosferi pod pritiskom izbacuje plin iz sredstava za pjenjenje koji popuni kalup te nakon hlađenja nastaje porozna keramika (Slika 4). Pjenjenje keramičke suspenzije je jeftinija opcija te se koristi za skoro svaki postupak pjenjenja gdje u samoj suspenziji nastaju mjehurići koje treba zadržati stabilnima hlađenjem do postupka sinteriranja kada na visokoj temperaturi postiže tražena svojstva kao što je visoka čvrstoća. Poroznost nastale porozne keramike ovisi o količini plina koji se dodaje u suspenziju, a viskoznost se može izmjeriti sadržajem vode gdje neće doći do skupljanja pjenaste strukture u slučaju da je sadržaj vode mali [2].



Slika 4. Shematski prikaz postupka izravnog pjenjenja za izradu porozne keramike [2].

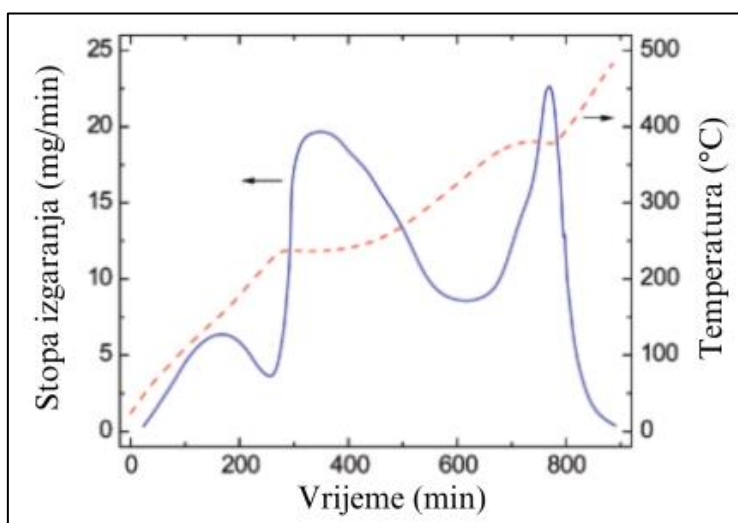
2.2.5. Postupak žrtvene faze

Iako ne spada pod najviše upotrebljene postupke za dobivanje porozne keramike, postupak žrtvene faze je najprikladniji postupak za kontrolu veličine pora, oblika i poroznosti. Kontrola poroznosti se provodi odabirom materijala za žrtvenu fazu koja se miješa s keramičkim prahom. Naime, zbog kombinacije keramičke matrice i dispergirane žrtvene faze, ovaj postupak je zaslužan za stvaranje dvofaznog kompozita, a način na koji on postaje porozan je uklanjanjem žrtvene faze prije ili tijekom sinteriranja. Materijali koji se koriste za žrtvenu fazu su podijeljeni u pet skupina:

- Prirodne organske faze (celuloza, škrob, sjemenke),
- Sintetičke organske faze (PVC zrna, polimerni gelovi, polietilen),
- Metalne i keramičke žrtvene faze (grafit, ugljična vlakna, nikal, cinkov oksid),
- Tekućine (voda, ulje),

- Soli (natrijev klorid, barijev sulfat).

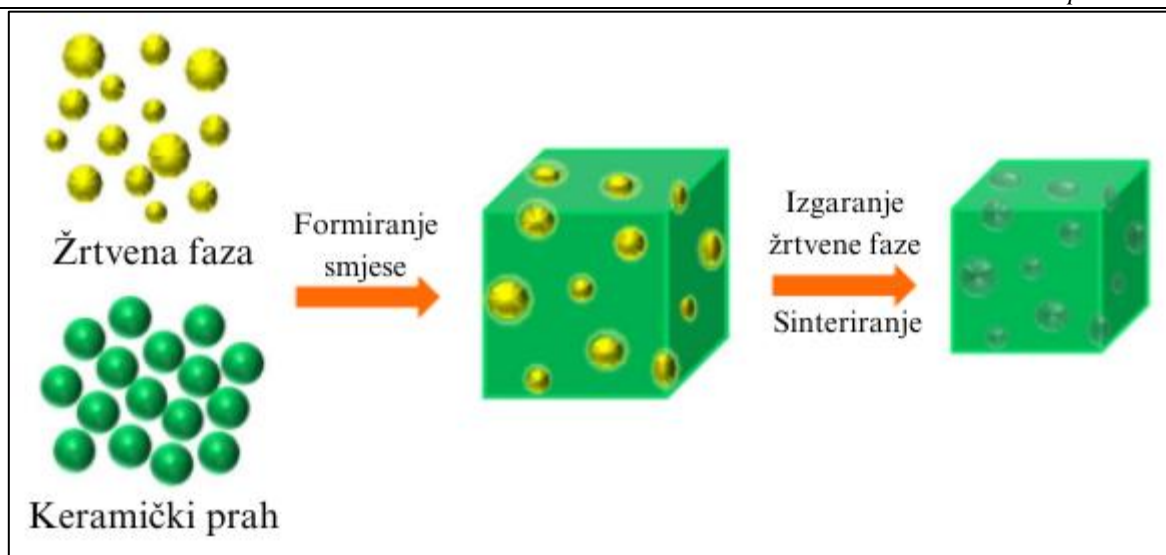
U zagradama su samo neki od primjera navedenih žrtvenih faza te njihov odabir direktno utječe na proizvodnju porozne keramike i proces sinteriranja. Prirodne organske žrtvene faze se uklanjaju pirolizom tako da se materijal toplinski obrađuje na visokim temperaturama kao što prikazuje Slika 5. **Postupak uklanjanja škroba kao prirodne organske žrtvene faze pirolizom** gdje se za žrtvenu fazu koristio škrob koji je uklonjen u dva koraka tijekom toplinske obrade na otprilike 250 °C i 370 °C [3].



Slika 5. Postupak uklanjanja škroba kao prirodne organske žrtvene faze pirolizom [3].

U ovom diplomskom radu se za postupak žrtvene faze koristio otpadni grafit koji spada pod kategoriju materijala na bazi ugljika kao žrtvene faze. Kasnije u eksperimentalnom dijelu radu će se detaljnije opisati postupak, ali je bitno navesti da su prvo u vodu dodani aditivi, a zatim keramički prah i grafit koji su prethodno pomiješani. Tek tada se dobije suspenzija koja se može lijevati.

Slika 6. Shematski prikaz izrade porozne keramike postupkom žrtvene faze [4] prikazuje postupak izrade porozne keramike korištenjem žrtvene faze u kojem prvo imamo miješanje keramičkog praha i žrtvene faze kao sredstva za stvaranje pora. Nakon toga slijedi proces sinteriranja ili zagrijavanja na visokim temperaturama, tijekom procesa sinteriranja tj. toplinske obrade žrtvena faza izgara ili isparava. Na taj način se stvaraju pore unutar strukture materijala te sama keramika postiže već ranije navedena svojstva kao što su visoka specifična površina, toplinska vodljivost i druga [4].



Slika 6. Shematski prikaz izrade porozne keramike postupkom žrtvene faze [4].

Najveće prednosti ovog postupka su kontrola poroznosti, preciznost oblika i raznolikost materijala koji se koristi kao žrtvena faza te raznolikost u materijalima za koje je ovaj postupak prikladan. Neki od nedostataka uključuju složenost samog postupka iz razloga što dodavanje, obrada i uklanjanje žrtvene faze zahtijeva zasebnih nekoliko koraka što je u nekim slučajevima vremenski zahtjevno. Također, dodavanje i uklanjanje žrtvene faze može negativno utjecati na mehanička svojstva materijala jer povećanjem poroznosti obično dolazi do smanjenja čvrstoće [5].

Naime, tijekom svakog od navedenih postupaka je potrebna kontrola pora koje nastaju u keramičkoj matrici kako bi se dobila zahtijevana svojstva. Iz tog razloga je svaki postupak iskoristiv za određenu veličinu pora, poroznost i tražena svojstva u proizvodu. Tablica 1.

Odnos postupaka izrade porozne keramike i poroznosti te veličine pora prikazuje odnos između navedenih postupaka i veličina pora te poroznosti nakon svakog [2].

Uz konvencionalne postupke izrade porozne keramike, isplivao je novi postupak koji se zove aditivna proizvodnja što je u prijevodu industrijski naziv za klasično 3D-printanje.

Tablica 1. Odnos postupaka izrade porozne keramike i poroznosti te veličine pora [2].

	Poroznost	Veličina pora
Postupak žrtvene faze	5 - 95%	1 nm – 0.5 mm
Metoda replike	45 – 92 %	0.5 μm – 1mm
Izravno pjenjenje	25 – 95 %	10 μm – 2mm
Djelomično sinteriranje	0 – 60 %	1 nm - 10μm
Aditivna proizvodnja	0 – 90 %	5 μm – 2mm

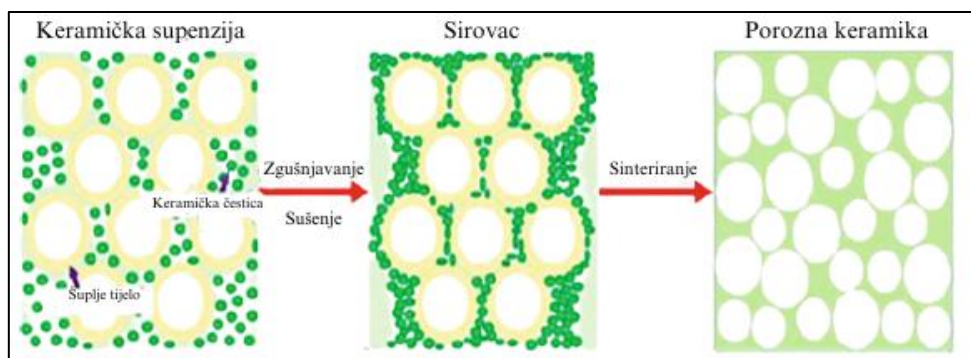
U ovom diplomskom radu za izradu porozne aluminijske oksidne keramike korišten je postupak žrtvene faze uz dodatak otpadnog grafita.

2.2.6. Ostali postupci

Uz sve navedene najčešće korištene postupke izrade porozne keramike, postoje i oni koji također služe istoj svrsi ali nisu toliko korišteni zbog boljih opcija. Postupak lijevanja gela se koristi za izradu keramičkih materijala mrežaste strukture. Temelji se na lijevanju suspenzije koja je sačinjena od otopine keramičkog praha, disperzanata, vode i monomera u posudi bez prisutnosti kisika. Ono što se dobije je gumena struktura (gel) koji se suši i spaljuje za izvlačenje polimera te jedino što ostaje je gusta keramika [2].

Postupak zamrzavanja sušenjem je postupak u kojem se sirovac dobiva tako da se vodenasta suspenzija hladi i stvaraju se kristalići leda nakon čega slijedi sublimacija leda sušenjem na niskom tlaku. Ti sirovci se zatim sinteriraju i postižu kompleksnu strukturu pora [2].

Sinteriranje šupljih tijela spada pod najjednostavniji postupak dobivanja porozne keramike gdje se šuplja tijela u obliku pora dodaju u suspenziju pod utjecajem tlaka kako bi se dobio sirovac koji se zatim mikrovalno sinterira. Ovim postupkom se dobiva porozna keramika sa zatvorenim porama te Slika 7. *Shematski prikaz postupka sinteriranja šupljih tijela [2]* prikazuje shematski navedeni postupak [2].



Slika 7. Shematski prikaz postupka sinteriranja šupljih tijela [2].

2.3. Primjena porozne keramike

Zbog odličnih svojstava toplinske i kemijske stabilnosti, mehaničke čvrstoće, te otpornosti na koroziju, porozna keramika je svoju primjenu pronašla u raznim granama kao što je kemijsko inženjersvo, funkcionalni materijali, filtracija i druge. Jedna od njih je i ionska izmjena tj. uklanjanje teških metala. Ovo je iznimno bitna primjena iz razloga što su danas život u moru i na kopnu u opasnosti zbog jako toksičnih teških metala kao što su arsen (As), olovo (Pb), kadmij (Cd), živa (Hg) i krom (Cr). Također, ionska izmjena je prisutna i u poboljšavanju svojstava keramičkih pjena zbog uklanjanja ionskih materijala kao što su natrij i kalij. Ovi alkalijski ioni stvaraju problem u kristalnim strukturama tako što zauzimaju šupljine [2].

Uz ionsku izmjenu, porozna keramika se koristi za izradu nosača katalizatora koji su glavni dio postupka katalize. Kataliza je postupak koji se pokazao izvrsnim za smanjenje i uklanjanje zagađivača kao što su već navedeni teški metali i drugi spojevi koji zagađuju vodu. Koriste se zbog svojih odličnih toplinskih svojstava, kemijske stabilnosti i niske cijene izrade. Također, svojstva kao što su otpornost na koroziju, stabilnost na visokim temperaturama i visoka propusnost čine poroznu keramiku odličnim izborom i za same katalizatore [2].

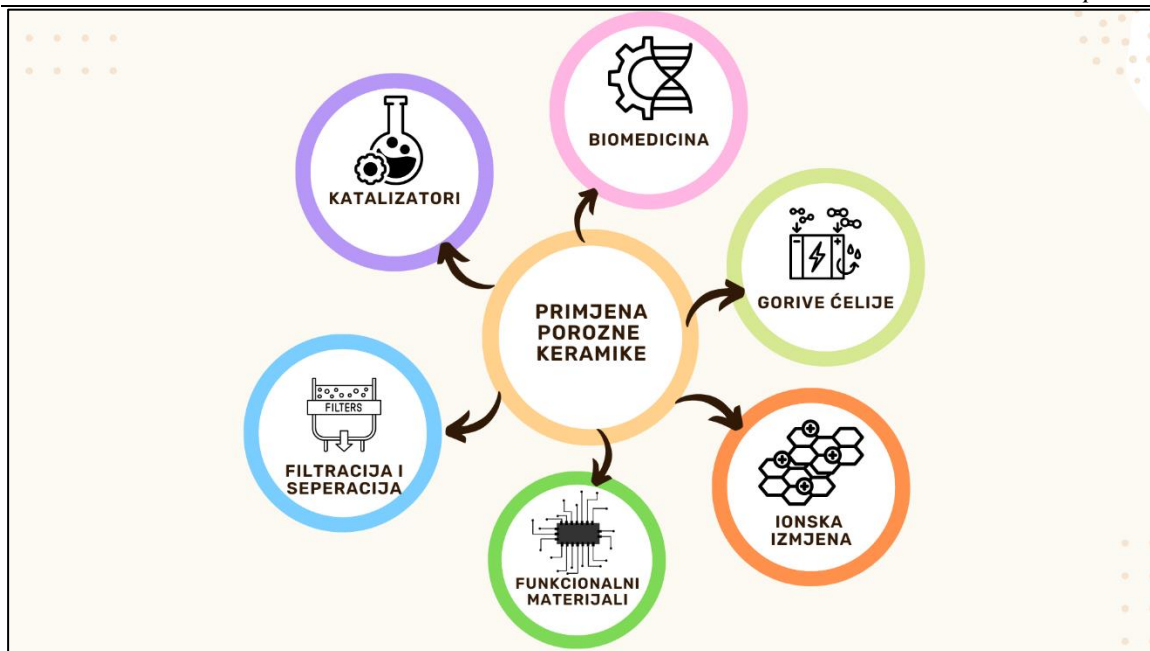
Svoju primjenu je porozna keramika pronašla i u gorivim ćelijama koje su u posljednjih nekoliko godina dobile na značaju zbog mogućnost da provode ione i odličnih svojstava kao što su stabilnost na visokim temperaturama. Jedno od istraživanja je pokazalo da su korištenjem lijevane porozne keramike sa katalizatorom od bakrovog oksida dobili povećanje u gustoći snage od 40 % [2].

Keramika je općenito najčešće korištena u postupcima filtracije i separacije gdje se filtracija dijeli na: filtraciju iz vrućeg plina, filtraciju rastaljenih metala i mikrofiltraciju. Separacija se tako odnosi na separaciju fluida kao što je separacija ulja iz vode te dobivanje čiste vode [2].

Još jedna od navedenih primjena porozne keramike je za funkcionalne materijale koji pripadaju skupini naprednih materijala. Industrije u kojima se ova vrsta materijala koristi su elektronička oprema, računala i svemirska tehnologija. Najveća ograničenja koja se trebaju poboljšati kod porozne keramike kako bi se koristila u ovim industrijama su žilavost i kompleksan postupak kalupljenja. Pod funkcionalne materijala spadaju i fleksibilni materijali te se tako porozna keramika proučava i u tim primjenama iako općenito ne posjeduju dobru fleksibilnost. Rezultat su porozne membrane koje posjeduju kombinaciju visoke poroznosti i izvrsne fleksibilnosti. Porozna keramika se također pronašla u primjeni u sensorima, pretvaračima i komunikacijama gdje su zahtjevana svojstva: piezoelektričnost, piroelektričnost i prilagodljivost. Zbog poroznosti, porozna keramika omogućuje postizanje ovih svojstva u primjenama kao što je medicinski ultrazvuk i pokretačima na visokom naprezanju [2].

Zbog svoje jedinstvene kombinacije svojstava kao što su kemijska i toplinska stabilnost, čvrstoća, otpornost na koroziju i dobra provodljivost, čini poroznu keramiku jednim od najviše proučavanih materijala u posljednjih nekoliko godina. Ovaj materijal pokazuje mogućnost primjene u širokom spektru industrija što ga čini jako privlačnim. Za buduće izazove i perspektivu ovog materijala se treba odrediti središnja tema u izradi same porozne keramike: kontroliranje, manipuliranje i karakteriziranje defekata te raspodjela veličine pora. Ovim izazovima i rješavanjem istih se porozna keramika može probiti u još širi spektar industrija te se to kroz nekoliko godina i razvojem tehnologije i očekuje [2].

Slika 8 shematski prikazuje neke od primjena porozne keramike koje su navedene u ovom poglavlju. Ovdje se spominju najčešće primjene porozne keramike dok se daljnjim razvijanjem tehnologija i industrija očekuje da će porozna keramike svoju primjenu pronaći u raznim industrijskim granama.



Slika 8. Shematski prikaz umne mape nekih od primjena porozne keramike.

3. POSTUPAK OBLIKOVANJA

Kao što je i ranije navedeno, za dobivanje porozne aluminijske oksidne keramike, jedan od neizostavnih postupaka je samo oblikovanje. Naime, oblikovanje je podijeljeno na suhe postupke oblikovanja (<7 % tekućina), plastično oblikovanje (15-40 % tekućina) i koloidne postupke oblikovanja (>50 % tekućina). S obzirom da se u ovom radu koristi keramička suspenzija u kombinaciji sa otpadnim grafitom, koristiti će se koloidni postupak oblikovanja jer keramičke suspenzije pripadaju koloidnim sustavima [6].

3.1. Koloidni postupci oblikovanja aluminijske oksidne keramike

Sustavi u kojima su čestice bilo kojeg agregatnog stanja i koloidne veličine (1-100 nm) raspršene u kontinuiranoj fazi drugog sustava nazvane su koloidne disperzije. Naime, keramička suspenzija je koloidni sustav kod kojeg je čvrsta tvar raspršena u kapljevini. Kako bi se proizvela keramika koja u sebi ima raspršenu čvrstu tvar, potreban je odgovarajući postupak oblikovanja.

Koloidni postupci oblikovanja su jedni od najboljih postupaka dobivanja gotovih tijela s prilagođenom mikrostrukturom. Najlakša podjela ovih postupaka je po namjeni te su tako podijeljeni na [6]:

- Konsolidaciju uslijed uklanjanja tekućine,
- Konsolidaciju uslijed toka čestica,
- Konsolidaciju uslijed geliranja.

Za ovaj diplomski rad je bitna upravo konsolidacija uslijed uklanjanja tekućine gdje je ista podijeljena na mehanizme filtracije i isparavanja. Naime, isparavanje se koristi za proizvodnju premaza i tankih podloga, dok je filtracija svoju primjenu našla u proizvodnji 3-D dijelova. Mehanizam filtracije povezan je uz samo jedan postupak, a to je lijevanje suspenzije (eng. *slip casting*) dok je isparavanje sastavni dio nekoliko njih kao što su: sitotisk, uranjanje, raspršivanje. Za ovaj diplomski rad će biti bitniji postupak lijevanja suspenzije [6].

Jedna od glavnih prednosti koloidnih postupaka je postizanje homogene mikrostrukture sirovaca što utječe na smanjenje proizvodne cijene i dodatne strojne obrade nakon sinteriranja [7].

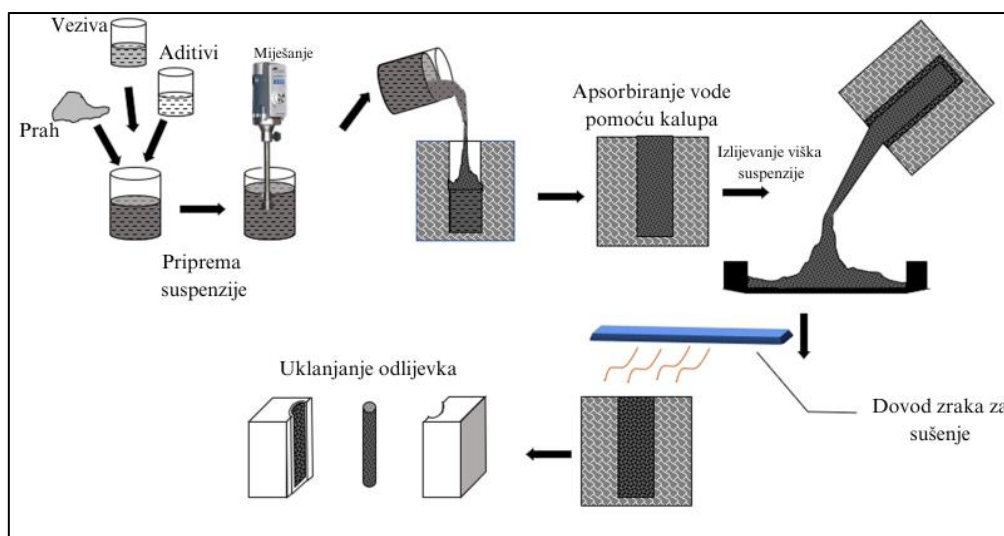
3.2. Lijevanje suspenzije

Lijevanje suspenzije je jedan od najčešće korištenih postupaka za dobivanje kompleksnih keramičkih proizvoda i temelji se na miješanju keramičkog praha, destilirane vode i aditiva te je prikazan na slici 9. Potrebni dodaci tj. aditivi se dodaju mješavini keramičkog praha i destilirane vode u obliku disperzanta i veziva. Disperzant se dodaje kako bi se onemogućila interakcija između keramičkih čestica što dovodi do lakšeg lijevanja suspenzije. Do onemogućavanja interakcije se dolazi uz elektrostatičku i/ili steričku stabilizaciju suspenzije. Vezivo se dodaje kako bi se keramičke čestice bolje povezale tijekom sinteriranja. Nakon dobivanja suspenzije, ona se ulijeva u porozni kalup, najčešće gipsani, koji iz nje upija vodu te se dobiva sirovac koji je spreman za sinteriranje. Slika 9 shematski prikazuje cijeli postupak za lakše razumijevanje postupka.

Neke od prednosti ovog postupka su [7]:

- Jednostavnost postupka,
- Cijena,
- Fleksibilnost,
- Pouzdanost.

Najvažniji dio postupka lijevanja suspenzije je priprava stabilne suspenzije odgovarajućih svojstava kao što su viskoznost, gustoća i sastav. Stabilnost suspenzije utječe na svojstva sirovca, koja utječu na svojstva završnog proizvoda te je iz tog razloga bitno oprezno pristupiti svakom koraku proizvodnje [8].



Slika 9. Shematski prikaz oblikovanja keramike postupkom lijevanja suspenzije [9].

3.2.1. Stabilizacija suspenzije

Stabilizacija suspenzije temelji se na dodavanju disperzanta čiji je glavni cilj onemogućavanje interakcije između čestica i njihovo sedimentiranje. Naime, keramičke čestice su sklone taloženju zbog toga što imaju veću gustoću od vode. Suspenzije kod kojih nije došlo do taloženja se smatraju stabilnima. Dok se suspenzije kod kojih je došlo do sedimentacije (taloženje) ili aglomeracije smatraju nestabilnim suspenzijama. Navedena aglomeracija će se desiti uslijed privlačnih van der Waalsovih sila između čestica te se upravo dodavanjem disperzanta to može spriječiti zato što se njegovo djelovanje temelji na onemogućavanju interakcije između čestica. Postizanje stabilnosti pomoću dodavanja disperzanta je podijeljeno na tri načina: elektrostatička, sterička, i elektrosterička stabilizacija (kombinacija obe) [10].

Zbog sprječavanja interakcije među česticama neće doći do aglomeracije ni sedimentacije te će čestice biti homogeno dispergirane što dovodi do pravilnog gustog slaganja, niže viskoznosti i boljeg popunjavanja kalupa. Reološka ispitivanja su jedan od načina ispitivanja stabilnosti suspenzije. Reologija je znanost koja se bavi proučavanjem tečenja fluida, a uz nju se za provjeru stabilnosti suspenzije još koriste sedimentacijski testovi i mjerenje zeta potencijala keramičkih čestica. Od navedenih metoda ispitivanja stabilnosti suspenzije najčešće se koriste reološka ispitivanja tj. snimanje dijagrama tečenja [7].

3.2.1.1. Elektrostatička stabilizacija

Kako bi se spriječile interakcije među česticama, odbojne sile moraju biti jače od privlačnih, a kod elektrostatičke stabilizacije se to postiže stvaranjem električnog dvosloja na česticama. Kod ove metode se stabilnost suspenzije postiže dodavanjem novih elemenata koji reagiraju sa česticama na površini keramike. Upravo ti elementi stvaraju nabijeni sloj iona te se međusobno odbijaju od jednakog broj protuiona što stvara električnu stabilnost. Rezultat je formiranje neutralnog dvosloja koji dovodi do stabilnosti suspenzije [7].

Istraživanja su pokazala da elektrostatička stabilizacija nije dugoročno rješenje za ovaj problem.

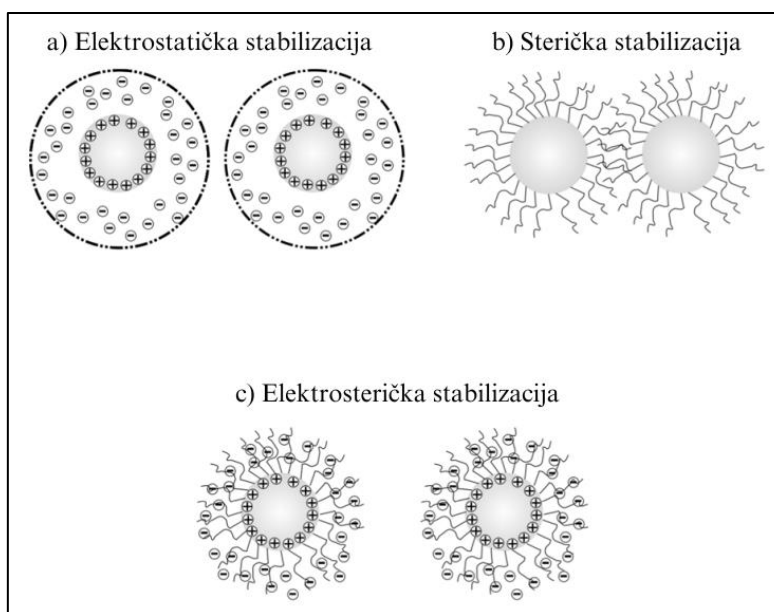
3.2.1.2. Sterička stabilizacija

Stabilizacija suspenzije se u slučaju steričke stabilizacije postiže dodavanjem makromolekula koje se vežu na površinu čestica, stvarajući adsorbirani sloj i tako sprječava izravan kontakt između čestica. Te makromolekule su najčešće polimeri koji pripadaju skupini kopolimera. Važno je napomenuti da ove makromolekule mogu uzrokovati deformacije tijekom sinteriranja te je bitno razmotriti ravnotežu između prednosti stabilnosti suspenzije i potencijalnih nedostataka uslijed deformacija [11].

3.2.1.3. Elektrosterička stabilizacija

Najčešće korištena metoda za stabilizaciju suspenzije je elektrosterička stabilizacija iz razloga što se prethodne metode nisu pokazale učinkovite za sve sustave. Temelji se na kombinaciji obe metode te se za disperzante koriste polielektroliti (polimeri – sterička stabilizacija) koji se vežu na površinu čestica te se istovremeno čestice odbijaju zbog dovoljne razlike u potencijalu. U usporedbi sa anorganskim disperzantom, polielektroliti se koriste zbog nekoliko prednosti. Fleksibilniji su u obradi višefaznih sustava i potiču veću gustoću kod lijevanja suspenzija. Također omogućuju bolju kontrolu nakupina čestica (flokulacije) što dovodi do poboljšane stabilnosti cijele suspenzije [7].

Slika 10 prikazuje sve tri vrste stabilizacije suspenzije na jednostavan način, ali glavna ideja svake se jasno može razaznati.



Slika 10. Shematski prikaz stabilizacije keramičkih suspenzija (a) elektrosterička, (b) sterička i (c) elektrosterička stabilizacija [12].

Razni disperzanti su istraživani za primjenu kod stabilizacije suspenzije te su najpoznatiji: amonijev polimetakrilat (Darvan C), dinatrijeva 4,5-dihidroksi-1,3-benzenedisulfonska kiselina (Tiron) i triamonijeva sol aurintrikarboksilne kiseline (Aluminon) koji su tekućine i koriste se najčešće za dobivanje stabilnosti keramičke suspenzije. Sva tri disperzanta omogućuju stabilnost suspenzije, a jedino se uporabom Darvan C disperzanta minimalno povećava viskoznost. Također se za stabilizaciju aluminijske oksidne keramičke otopine koriste drugi polielektrolitski disperzanti kao što su amonijev poli akrilat (Seruna D-305), sol karboksilne kiseline (Dolapix PC 33) i amonijeva sol poli(metakrilne) kiselina (polielektrolit) pod trgovačkim nazivom Dolapix CE 64. Neki od novih pokušaja ekološki prihvatljivih disperzanata su limunska kiselina i askorbinska kiselina (vitamin C) gdje su obe vrste pokazale pozitivno djelovanje u vidu stabilizacije suspenzije. S obzirom da su jeftine, netoksične i jednostavno nabavljive, limunska i askorbinska kiselina predstavljaju budućnost ekološki prihvatljivih disperzanata u postupku oblikovanja aluminijske oksidne keramike postupkom lijevanja suspenzije [7].

4. SINTERIRANJE POROZNE ALUMINIJEVE OKSIDNE KERAMIKE

4.1. Općenito o sinteriranju

Sinteriranje je postupak koji dolazi nakon pripravljanja suspenzije i oblikovanja sirovca, temelji se na toplinskoj obradi sirovca do određene temperature koja je manja od temperature taljenja u svrhu dobivanja željene mikrostrukture. Procesom sinteriranja se želi dobiti keramički materijal određene gustoće, veličine zrna te ravnomjerne distribucije faza i pora. Kao što je već spomenuto, mikrostruktura i konačna svojstva keramičkog materijala ovisi o svakom koraku u procesu proizvodnje, uključujući pripremu praha, oblikovanje, izradu uzorka i naravno, sinteriranje. Međutim, od svih tih koraka, sinteriranje igra ključnu ulogu jer nakon završetka tog procesa dobivamo proizvod s konačnim svojstvima koji je spreman za uporabu [13].

Zadnja faza sinteriranja je ujedno i najvažnija jer se tijekom zgušnjavanja formira konačna mikrostruktura i dolazi do najvećeg povećanja čvrstoće, tvrdoće i ostalih željenih svojstava [14].

Parametri koje treba zadovoljiti tijekom sinteriranja su podijeljeni na one koji se odnose na materijal i one koji se odnose na sami proces. Naime, ti parametri su usko povezani te njihovom kombinacijom možemo dobiti brže povezivanje čestica, a kao što je i ranije navedeno, mikrostruktura samog proizvoda ovisi o svim ovim parametrima. Tako je parametar koji se odnosi na sami postupak (priprema praha) odmah povezan sa parametrima koji se odnose na materijal kao što su veličina, oblik i distribucija čestica praha. Povezivanje praha je također parametar koji je vezan uz postupak, a uz njega vežemo gustoću i veličinu pora koji su parametri materijala.

Jedan od načina kako se može značajno utjecati na sinteriranje je kontroliranjem gore navedenih parametara, posebno parametara koji su vezani uz materijal. Nažalost, te parametre je jako zahtjevno kontrolirati iako jako utječu na sinteriranje, dok je parametre vezane uz proces kao što su temperatura i vrijeme sinteriranja te tlak puno lakše kontrolirati [15].

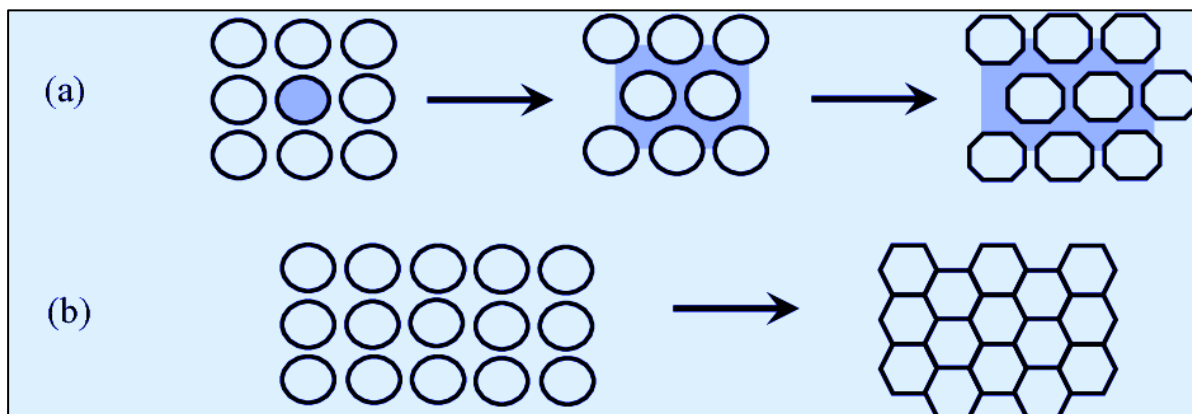
Također postoje parametri koji su glavna pokretačka sila sinteriranja te su podijeljeni u tri vrste [15]:

- Smanjenje slobodne energije površine,
- Primjena tlaka,
- Kemijska reakcija.

Najjednostavniji način podjele postupaka sinteriranja je na mokro i suho sinteriranje gdje se tijekom mokrog sinteriranja čestice povezuju u kapljevitoj fazi koja je prisutna na temperaturi sinteriranja, a kod suhog sinteriranja se povezivanje čestica odvija u čvrstom stanju bez prisutnosti kapljevite faze [16].

Također, jedan od načina podjele postupaka sinteriranja je na konvencionalne (sinteriranje u električnoj ili plinskoj peći) i nekonvencionalne postupke gdje se konvencionalan postupak odnosi na sinteriranje koje će se koristiti u ovom diplomskom radu. Nekonvencionalni postupci su postupci nastali iz konvencionalnog te se koriste za dobivanje specifičnih svojstava materijala ili krajnjeg proizvoda koja jednostavno nisu moguća konvencionalnim postupkom. Nadalje, kod nekonvencionalnih postupaka se toplina prenosi iz unutrašnjosti materijala prema van, a nekonvencionalni postupci obuhvaćaju: mikrovalno sinteriranje, dvostupanjsko sinteriranje i sinteriranje iskrenjem plazme [17].

Slika 11 shematski prikazuje mokro i suho sinteriranje gdje je kapljevita faza u mokrom sinteriranju označena plavom bojom, a u sljedećim poglavljima će se detaljnije objasniti oba postupka.

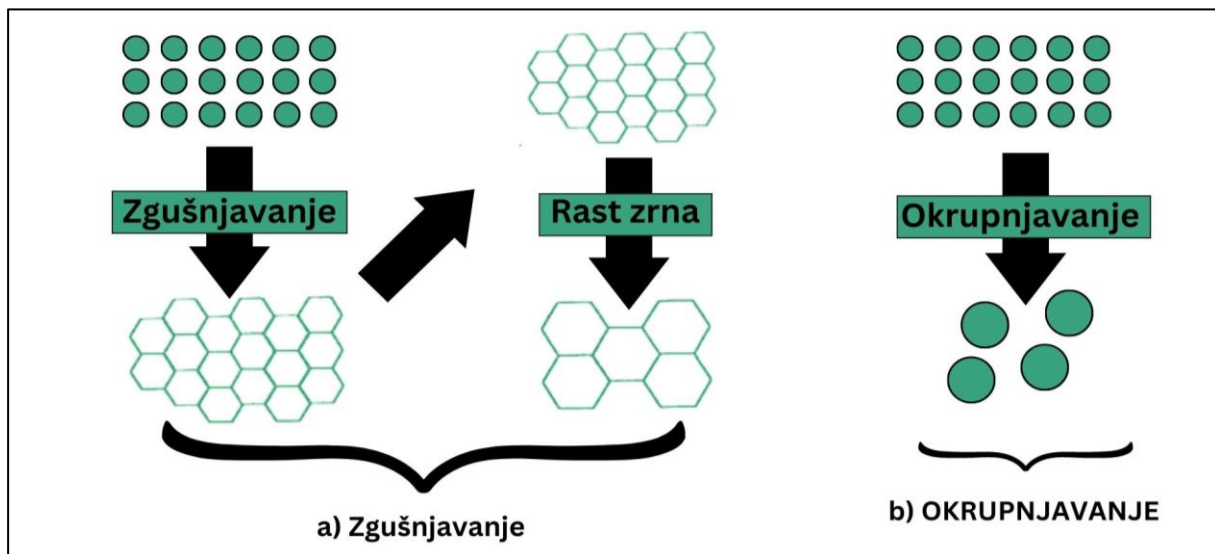


Slika 11. Shematski prikaz (a) mokrog i (b) suhog sinteriranja [16].

4.2. Suho sinteriranje

Ranije je navedeno kako se sinteriranje odnosi na zagrijavanje materijala do temperature niže od temperature taljenja, a to je u prosjeku između 50 i 80 % temperature taljenja. U ovom diplomskom radu se koristi aluminijska oksidna keramika čija je temperatura taljenja 2073 °C te se zagrijavanjem na temperaturu između 1400 °C i 1660 °C keramički prah ne tali već se

smanjuje poroznost i čestice se spajaju difuzijskim procesima tijekom sinteriranja. Glavna pokretačka sila suhog sinteriranja je promjena u slobodnoj energiji sustava tj. smanjenje iste. Okrupnjavanje i zgušnjavanje zrna su osnovni procesi unutar suhog sinteriranja gdje se okrupnjavanje temelji na porastu prosječne veličine zrna uslijed spajanja malih zrna koja zatim tvore veća kao što je prikazano na slici 12. Zgušnjavanje posjeduje drugačiji redoslijed gdje se prvo dešava porast relativne gustoće i stvaranje granice zrna nakon čega slijedi već navedeni rast zrna [15].



Slika 12. Shematski prikaz (a) zgušnjavanja i (b) okrupnjavanja [13].

Prijenos tvari kod ove vrste sinteriranja se dešava iz područja višeg kemijskog potencijala do područja nižeg. Naime, prijenos mase kroz uzorak nije moguć bez odgovarajućih mehanizama sinteriranja koji su nazvani atomski mehanizmi jer su zaslužni za različite puteve kretanja atoma i pora [18].

4.2.1. Atomski mehanizmi

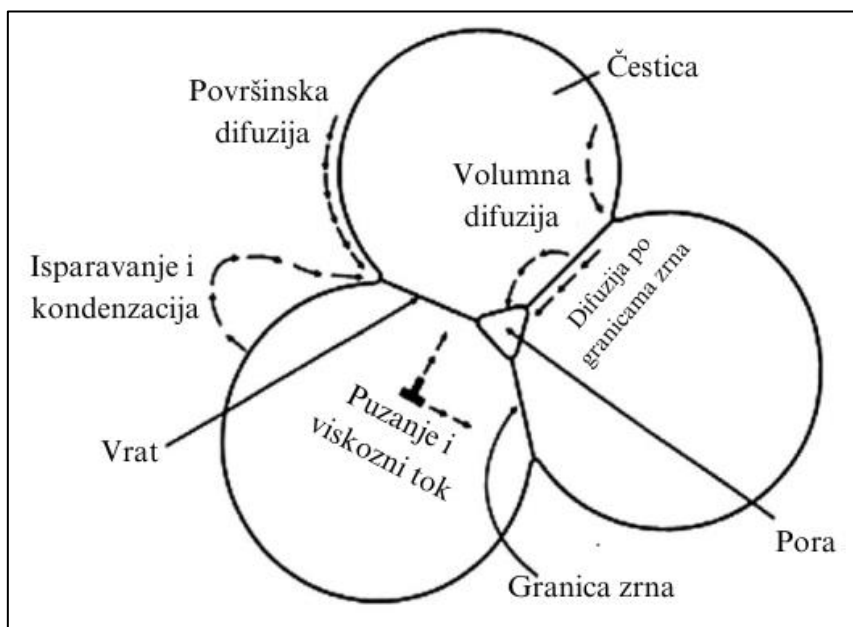
Kao što je i ranije navedeno, atomski mehanizmi su skup mehanizama kojima je glavni zadatak prijenos mase kroz uzorak i obuhvaćaju [18]:

- Površinsku i volumnu difuziju,
- Isparavanje i kondenzaciju,

- Difuziju po granicama zrna,
- Puzanje i viskozni tok.

Svaka od njih obuhvaća jednu putanju prijenosa kao što je prikazano na slici 13 te su podijeljeni na one koji su zaslužni za zgušnjavanje i one koji ne vode zgušnjavanju. Tako je na primjer volumna difuzija podijeljena u dva smjera te spada pod mehanizme koji vode i ne vode zgušnjavanju jer volumna difuzija od površine prema području vrata ne vodi zgušnjavanju, a volumna difuzija od granice zrna prema području vrata vodi zgušnjavanju.

Drugi mehanizam koji uzrokuje zgušnjavanje je difuzija po granicama zrna, a mehanizmi koji ne vode zgušnjavanju osim volumne difuzije od površine prema području vrata su: površinska difuzija te isparavanje i kondenzacija [18].



Slika 13. Shematski prikaz atomskih mehanizama sinteriranja [18].

4.2.2. Faze suhog sinteriranja

Svaki postupak sinteriranja se može podijeliti u tri faze koje su [19]:

1. Početna faza,
2. Intermedijarna faza,

3. Završna faza.

Površinska difuzija glavna je pokretačka sila početne faze koja obuhvaća preraspodjelu čestica i stvaranje kontakata. Zbog kontakata dolazi do formiranja vrata na mjestu dodira čestica iako još nema promjena u obliku i dimenzijama čestica te smanjenja poroznosti.

Intermedijarna faza je najbitnija faza suhog sinteriranja iz razloga što obuhvaća rast zrna i formiranje granice zrna što dovodi do daljnjeg rasta kontakata i zgušnjavanja. Zbog stvaranja vrata u početnoj fazi, ovdje dolazi do promjene oblika i čestica te pore postižu nepravilan oblik i razdvajaju se. Difuzija po granicama zrna i volumna difuzija su glavne pokretačke sile intermedijarne faze te se na kraju pore međusobno izoliraju i dolazi do najveće promjene u gustoći [19].

U završnoj fazi suhog sinteriranja dolazi do zatvaranja svih pora te dodatnim zagrijavanjem na temperaturu sinteriranja vrlo brzo nastaju izolirane pore. Ova faza je vremenski najduža zbog prijelaza iz stanja izoliranih pora u stanje završne gustoće nakon zgušnjavanja [18].

4.3. Mokro sinteriranje

Iako je glavna premisa i jedne i druge vrste sinteriranja ista – izotropija tj. da su fizikalna svojstva u svim smjerovima jednaka; kod mokrog sinteriranja je jako brza promjena mikrostrukture iz razloga što je prijenos materijala kroz fluide brži. Upravo će se zbog te brze promjene u smjesu dodavati tvari kako bi se stvorila kapljevita faza jer je na taj način lakše dobiti visoku gustoću bez upotrebe vanjskog tlaka. Postizanje kapljevite faze pospješuje prijenos mase jer ubrzava sami prijenos i difuziju, a tekuća faza može biti pristupna tijekom cijelog postupka sinteriranja ili samo na trenutke djelomičnim taljenjem komponenata praha [15].

Proces rasta zrna brži je kod mokrog sinteriranja nego kod zgušnjavanja tijekom suhog sinteriranja, a za to je djelomično zaslužan magnezijev oksid (MgO) kojeg se dodaje između 5 i 10 % te sprječava abnormalni rast zrna te pomaže u dobivanju kapljevite faze [23].

4.3.1. Faze mokrog sinteriranja

Naime, zgušnjavanje čestica u mokrom sinteriranju je podijeljeno u tri faze:

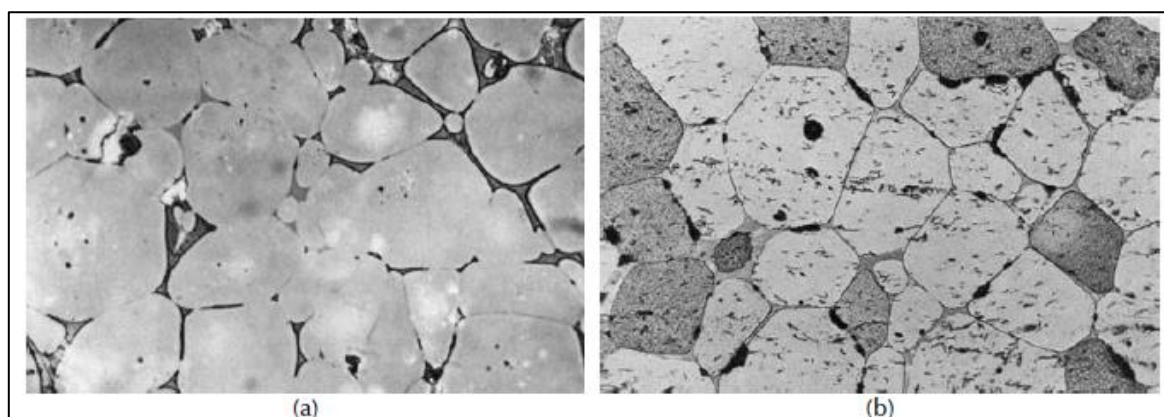
1. preraspodjela i brzo skupljanje čestica,

2. zgušnjavanje i rast zrna pomoću otopina – reprecipitacija,
3. konačna faza.

Važno je napomenuti da utjecaj svake faze ovog postupka ovisi o volumnom udjelu tekućine što znači da do zgušnjavanja može doći i u prvoj fazi preraspodjele ako je volumni udio visok. To neće biti čest slučaj te su najčešće u upotrebi sustavi sa niskim udjelom tekućina za koje je potrebna i druga i treća faza kako bi se desilo zgušnjavanje.

Prva faza – preraspodjela je podijeljena na primarnu i sekundarnu jer su prilikom primarne preraspodjele prisutne kapilarne sile koje su zaslužne za odvlačenje tekućine u pore između čestica te tako istovremeno i djeluju na njih, a sekundarna preraspodjela je klasično djelovanje tekuće faze te brzo skupljanje čestica. Brzo skupljanje čestica uzrokuje zgušnjavanje, ali zbog toga raste viskoznost te posljedično tome brzina zgušnjavanja opada i potrebne su daljnje faze kako bi došlo do potpunog zgušnjavanja.

Druga faza – zgušnjavanje pomoću reprecipitacije otopine. Tijekom ove faze mokrog sinteriranja dešavaju se promjene oblika. Također dolazi i do raspodjele veličine čestica što u kombinaciji sa reprecipitacijom dovodi do lakšeg popunjavanja preostalih pora i smanjenje slobodne energije površine. Prije konačne faze još dolazi do rasta prosječne veličine zrna na način da se male čestice dovode do velikih što je poznato kao Ostwaldovo sazrijevanje tj. srašćivanje zrna. Ovaj postupak dovodi do ogrubljiivanja mikrostrukture te zgušnjavanje u ovoj fazi dolazi uz promjenu oblika zrna kao što je navedeno na način da zrnca razvijaju izdužene površine uz prisutnost malih količina tekućina te poprimaju oblik poliedra kao što je prikazano na slici 14 [15].



Slika 14. Mikrostrukture keramike dobivene mokrim sinteriranjem u drugoj fazi, (a) zrna okruglog oblika, (b) zrna izduženog oblika.

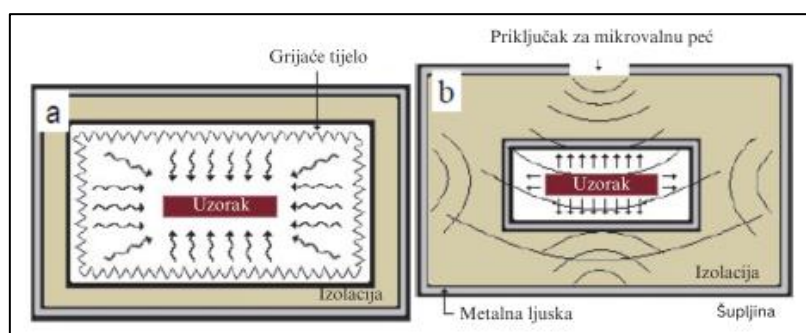
Treća (Konačna) faza – s obzirom da je čvrsta faza već formirana i većina pora se popunila tekućinom, zgušnjavanje koje slijedi je vrlo sporo i glavna pokretačka sila ove faze je upravo Ostwaldovo sazrijevanje. Jedan od problema na koji se može naići u ovoj fazi je prisustvo zaostalog plina u porama koji uzrokuje povećanje pora i tako dodatno usporava zgušnjavanje. No ako nema puno zaostalog zraka, uslijed postignutog kontakta između zrna i novog (plosnatog) oblika, tekućina može teći u izolirane pore što dovodi do završnog zgušnjavanja [15].

4.4. Konvencionalno sinteriranje

Kao što je ranije navedeno, jedan od načina podjele postupaka sinteriranja je na konvencionalno i nekonvencionalno gdje oba sadrže neke elemente mokrog i suhog sinteriranja objašnjenog u ranijem poglavlju. Najjednostavniji opis konvencionalnog postupka sinteriranja je da se zagrijavanjem sirovca toplina prenosi izvana prema unutra, a kod nekonvencionalnog postupka je suprotno (unutra prema van) kao što se može vidjeti na slici 15 [20].

Također, kod konvencionalnog sinteriranja nema primjene visokih tlakova i sami materijal se zagrijava na temperaturu sinteriranja koja je u ovisnosti sa temperaturom taljenja glavnog konstituenta mješavine (T_f), a to je obično između 0,5 i 0,75 T_f [21].

Konvencionalno sinteriranje se najčešće odvija u električnim pećima koje dopuštaju temperaturu do otprilike 2500 °C. Temperature konvencionalnog sinteriranja su skoro uvijek iznad 1000 °C zato što se sa manjim temperaturama ne aktiviraju atomski mehanizmi dok se za aluminijevu oksidnu keramiku koristi temperatura od oko 1600 °C.



Slika 15. Shematski prikaz prijenosa topline kod (a) konvencionalnog i (b) nekonvencionalnog sinteriranja [20].

Neki od nekonvencionalnih postupaka sinteriranja uključuju: mikrovalno sinteriranje, dvostupanjsko sinteriranje i sinteriranje iskrenjem plazme [21].

Najveće prednosti konvencionalnog sinteriranja nad nekonvencionalnim postupcima su [21]:

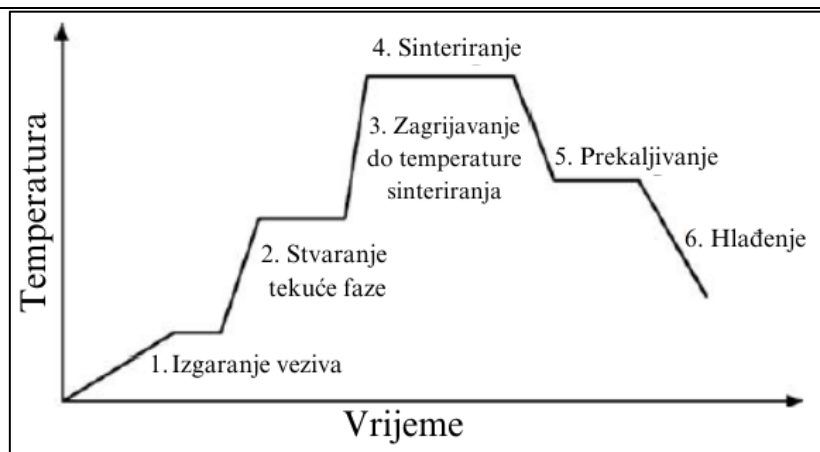
- Ekonomičnost,
- Jednotavnost upravljanja postupkom,
- Obrada svih materijala,
- Poznata metoda sa već poznatim parametrima za većinu materijala,
- Dostupnost opreme,
- Kontrola mikrostrukture.

Nedostaci konvencionalnog sinteriranja zbog kojih se odabiru nekonvencionalne metode:

- Česta nemogućnost dobivanja teorijske gustoće,
- Loš utjecaj na okoliš,
- Visoka temperatura sinteriranja,
- Mogućnost toplinskih gubitaka,
- Dugo trajanje postupka,
- Nemogućnost dobivanja specifičnih svojstava.

4.4.1. Režim konvencionalnog postupka sinteriranja keramike

Iako postoje slučajevi u kojima je zagrijavanje sirovca linearno, oni su jako rijetki te u industrijskoj primjeni ni ne postoje. Režim zagrijavanja sirovca kod konvencionalnog sinteriranja je najčešće podijeljen u šest faza koje su prikazane na slici 16 [15].



Slika 16. Skica temperaturnog režima sinteriranja [15].

Prva faza – tijekom ove faze, isparavaju komponente kao što su adsorbirana voda, te dolazi do pretvorbe aditiva kao što su organski metalni spojevi i veziva. Brzo zagrijavanje često može dovesti do isparavanja organskih aditiva što nadalje dovodi do bubrenja i pucanja samog uzorka te je iz tog razloga brzina zagrijavanja kontrolirana i spora ($< 2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$). Također, temperatura držanja u ovoj fazi je između $400 \text{ }^\circ\text{C}$ i $500 \text{ }^\circ\text{C}$ iz već navedenih razloga.

Druga faza – ova faza može biti karakterizirana kao međufaza između prve faze i sljedeće koja će sadržavati zagrijavanje do temperature sinteriranja. Naime, u ovoj fazi je moguća reakcija komponenti praha ili kemijska homogenizacija koja uključuje, na primjer, dodavanje malih količina sredstva za dopiranje uslijed reakcije u čvrstom stanju ili reakciju koja dovodi do već ranije spomenute tekuće faze zbog koje može uslijediti proces mokrog sinteriranja.

Treća faza – zagrijavanje do izotermne temperature sinteriranja. Brzo zagrijavanje malih sirovaca poboljšava zgušnjavanje u daljnjim fazama sinteriranja, ali to nije slučaj za veća tijela čije zagrijavanje do temperature sinteriranja može trajati i do nekoliko sati iz razloga da se izbjegnu moguća puknuća ili formiranje kompletno zgusnute jezgre. Iz ovih razloga se može zaključiti da je brzina zagrijavanja ograničena veličinom uzoraka te toplinskim karakteristikama peći u kojoj se oni zagrijavaju [15].

Četvrta faza – sinteriranje gdje se uzorak dovodi do najniže moguće temperature na kojoj je moguće zgušnjavanje. Različite temperature sinteriranja mogu dovesti to bržeg zgušnjavanja, ali to ne znači nužno da se preporučaju iz razloga što može doći do formiranja zaostalih pora unutar zrna te završna gustoća može biti narušena. Zbog toga je bitno odabrati optimalnu temperaturu i vrijeme sinteriranja ovisno o zahtjevima na mikrostrukturu i gustoću koji su

navedeni prije samog postupka. Nakon dobrog odabira navedenih parametara slijedi jednoliko povećanje temperature do temperature sinteriranja te držanje onoliko dugo koliko je utvrđeno prije nakon čega slijedi smanjenje temperature do razine sobne temperature.

Peta faza – prekaljivanje za smanjivanje toplinskih naprezanja nastalih sinteriranjem prije završne faze ohlađivanja na sobnoj temperaturi.

Šesta faza – hlađenje kod kojeg sama brzina hlađenja ovisi o veličini uzoraka. Naime, brzo hlađenje velikih uzoraka može dovesti do pucanja, te je brzo hlađenje prihvatljivo samo za male uzorke. Ukoliko nije postignuta željena mikrostruktura ili kompozicija, potrebno je ispraviti i kontrolirati brzinu hlađenja jer može negativno utjecati na mikrostrukturu završnog materijala [15].

Svojstva keramičkog materijala koja želimo postići nakon postupka sinteriranja ovise o mikrostrukturi. Tablica 2 ***Karakteristike mikrostrukture ovisno o traženim svojstvima*** prikazuje primjere mikrostrukture ovisno o zahtijevanim svojstvima sinteriranog proizvoda [22].

Tablica 2 Karakteristike mikrostrukture ovisno o traženim svojstvima [22]

Svojstvo	Mikrostruktura
Visoka čvrstoća	Mala veličina zrna, ujednačena mikrostruktura bez grešaka
Visoka žilavost	Duplex mikrostruktura sa velikim omjerom veličine zrna
Visoka otpornost na puzanje	Velika zrna i odsustvo amorfnih faza na granicama zrna

5. EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperimentalni dio ovog diplomskog rada se sastoji od pripreme suspenzije, oblikovanje sirovaca lijevanjem pripravljene suspenzije u gipsane kalupe, sinteriranje sirovaca, analiza mikrostrukture sirovaca te određivanje gubitka mase, gustoće, poroznosti i skupljanja. Nakon svega slijedi analiza rezultata i zaključak, a kompletna priprema i izrada uzoraka je provedena u Laboratoriju za inženjersku keramiku na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Analiza mikrostrukture sinteriranih uzoraka provedena je pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM) na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije.

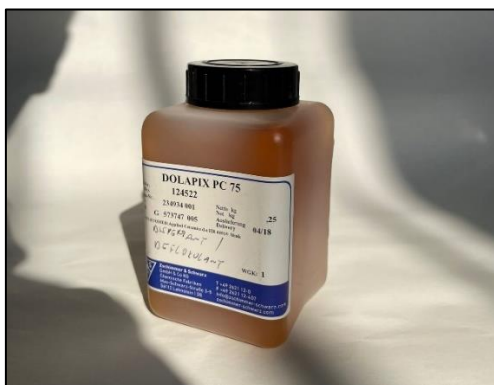
5.1. Priprema suspenzije

Kao što je navedeno, prvi dio eksperimentalnog dijela rada bila je priprema suspenzije. Pripremljene su 60 %-tne vodene aluminijske oksidne (Al_2O_3) suspenzije s masenim udjelom 0, 1, 5 i 10 % otpadnog grafita i uz dodatak odgovarajućih aditiva (disperzanti i veziva).

Za pripremu suspenzije na bazi aluminijskog oksida i otpadnog grafita korišteni su:

- Al_2O_3 prah visoke čistoće,
- Otpadni grafit,
- Disperzant/deflokulant koji se koristi za elektrosteričku stabilizaciju Al_2O_3 suspenzije – amonijeva sol poli(akrilne) kiseline (sintetički polielektrolit) pod trgovačkim nazivom DOLAPIX PC 75 (Zschimmer & Schwarz GmbH & Co KG, Chemische Fabriken, Njemačka) – Slika 17,
- Vezivo – polivinil alkohol, PVA (Sigma Aldrich, USA) – Slika 18.

Tablica 3 prikazuje sve sastave uzoraka pripremljenih Al_2O_3 suspenzija s masenim udjelom 0, 1, 5 i 10 % otpadnog grafita.



Slika 17. Disperzant DOLAPIX PC 75.



Slika 18. Vezivo – polivinil alkohol (PVA).

Tablica 3. Sastav pripremljenih Al_2O_3 suspenzija iskazan u masenim udjelima (w , %).

w , %					
Al_2O_3 + otpadni grafit	H_2O	Al_2O_3 , u smjesi praha	Otpadni grafit, u smjesi praha	DOLAPIX PC 75	PVA
60	40	100	0	0,4	0,5
60	40	99	1	0,4	0,5
60	40	95	5	0,4	0,5
60	40	90	10	0,4	0,5

Za pripremu Al_2O_3 suspenzija se koristilo 160 g vode, 0,96 g disperzanta i 1,2 g veziva dok se otpadni grafit i Al_2O_3 prah za svaki uzorak dodavao u drugačijim gramažama ovisno o masenom udjelu u samoj suspenziji. Tablica 4 prikazuje sastav pripremljenih Al_2O_3 suspenzija iskazan u masi.

Tablica 4. Sastav pripremljenih Al_2O_3 suspenzija iskazan u masi (m , g).

<i>m, g</i>					
Al_2O_3 + otpadni grafit	H_2O	Al_2O_3 , u smjesi praha	Otpadni grafit, u smjesi praha	DOLAPIX PC 75	PVA
240	160	240	0	0,96	1,2
240	160	237,6	2,4	0,96	1,2
240	160	228	12	0,96	1,2
240	160	216	24	0,96	1,2

Ravnomjerna raspodjela suspenzije tj. homogenizacija se odvila na sljedeći način:

1. Voda je dodana u čašu te je u njoj otopljeno 1,2 g polivinil alkohola, tj. veziva,
2. U mješavinu vode i veziva dodano je 0,96 g DOLAPIX PC 75 disperzanta, te je otopina prebačena u posudu izrađenu od aluminijske oksidne keramike
3. U otopinu vode, disperzanta i veziva dodan je Al_2O_3 prah sa dodatkom različitih masenih udjela otpadnog grafita uz istovremeno miješanje,
4. U suspenziju su dodane keramičke kuglice (od istog materijala kao i posuda) radi boljeg miješanja i ravnomjerne raspodjele,
5. Homogenizacija suspenzije u planetarnom kugličnom mlinu (PM 100, Retsch GmbH, Njemačka) pri brzini od 300 okretaja u minuti u trajanju od 60 minuta - Slika 19.

Važno je napomenuti da je Al_2O_3 prah sa dodatkom različitih masenih udjela otpadnog grafita pomiješan prije postupka homogenizacije.



Slika 19. Planetarni kuglični mlin (PM 100, Retsch GmbH, Njemačka).

Prije samog reološkog mjerenja, još se nekoliko postupaka treba odviti nakon homogenizacije, a to su sljedeći:

1. Filtriranje za odvajanje keramičkih kuglica od suspenzije,
2. Uklanjanje mjehurića zraka 15 minutnim tretiranjem u ultrazvučnoj kupelji za pouzdanije rezultate reoloških mjerenja i razbijanje aglomerata.

Ultrazvučna kupelj koja se koristila za uklanjanje mjehurića je BRANSONIC 220 (Branson Ultrasonic Corp., Danbury, CT, SAD).

5.2. Reološka mjerenja

Reološka ispitivanja su provedena na viskozimetru Anton Paar ViscoQC 300 koji se može vidjeti na Slika 20 . Reološki dijagrami, tj. krivulje tečenja pokazuju ovisnosti prividne viskoznosti i smičnog naprezanja o brzini smicanja te su snimljene za sve pripravljene suspenzije – Tablica 3. Viskozimetar funkcionira na način da se suspenzija ulije u spremnik za uzorak te se odabire program sa kojim će se mjeriti podaci. U ovom slučaju se odabrao *speed ramp* program kod kojeg brzina smicanja kreće iz minimalne vrijednosti ($0,1 \text{ s}^{-1}$) te se povećava do maksimalne vrijednosti (180 s^{-1}). Nakon što se dostigne maksimalna brzina smicanja od 180 s^{-1} onda se ponovno snižava na minimalnu vrijednost brzine smicanja te se na svakoj od tih vrijednosti uzorak zadržava 5 sekundi. Netom prije promjene brzine se mjeri viskoznost na vrijednostima zadržavanja.



Slika 20. Viskozimetar – Anton Paar ViscoQC 300.

5.3. Lijevanje suspenzije

Sirovci se oblikuju na način da se pripravljena Al_2O_3 bez dodatka i s dodatkom otpadnog grafita lijeva u rastavljive gipsane kalupe iz razloga što gips odlično upija vodu te se u njima izliveni uzorci suše na sobnoj temperaturi. Postupak sušenja traje otprilike 48 h nakon čega se sirovci vade iz kalupa i dodatno suše pri temperaturi od $100\text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od 3 h u sušioniku Instrumentaria ST05 (Instrumentaria d.d., Sesvete). Sirovci se zatim bruse i uređuju uz pomoć brusnog papira i noža kako bi se dobile glatke površine. Slika 21 prikazuje sirovce prije (a) i poslije (b) brušenja brusnim papirom.



Slika 21. (a) Sirovci dobiveni nakon lijevanja suspenzija i (b) sirovci nakon brušenja.

5.4. Sinteriranje sirovaca

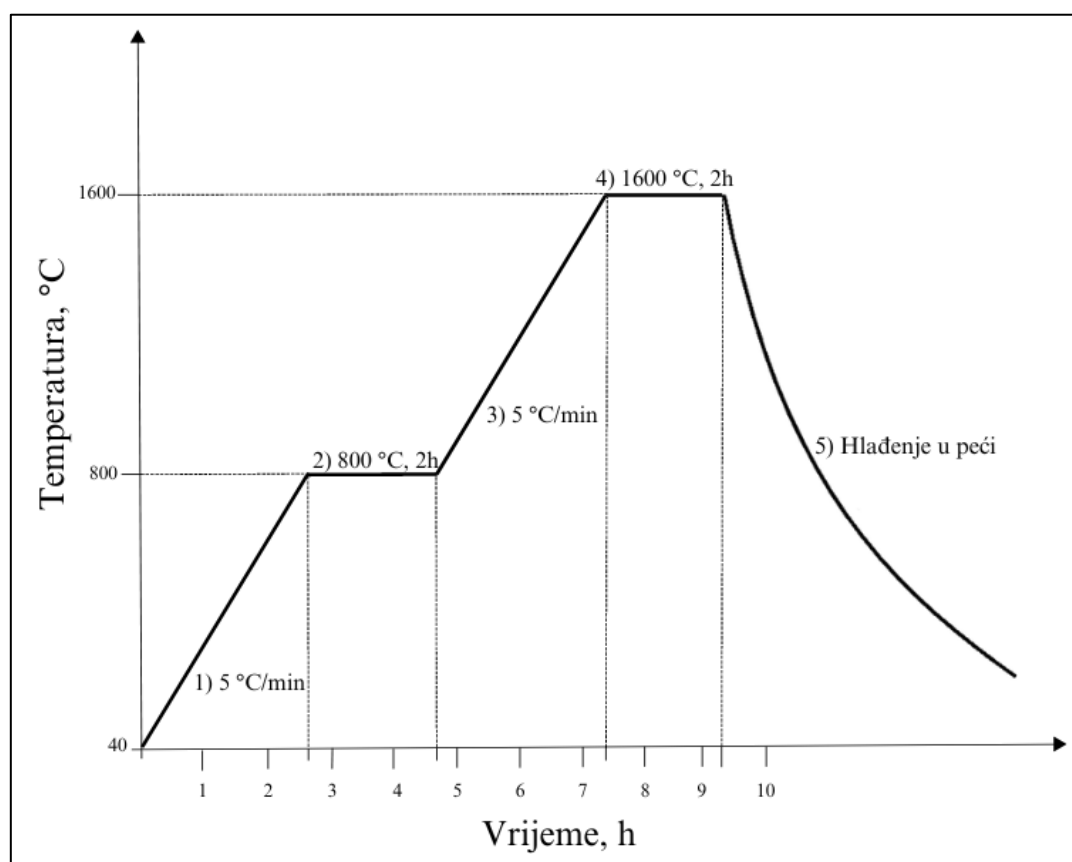
Sinteriranje sirovaca je provedeno u električnoj peći industrijskog naziva Nabertherm P310 (Nabertherm GmbH, Njemačka). Postupak sinteriranja se sastojao od tri faze koje su podijeljene u pet koraka:

1. Zagrijavanje,
2. Izotermno držanje na temperaturi sinteriranja,
3. Hlađenje.

Naime, zagrijavanje i držanje se međusobno izmjenjivalo dok se hlađenje odnosi samo na zadnji korak postupka gdje se uzorci u peći hlade do sobne temperature.

Režim sinteriranja je prikazan na slici te se sastoji od sljedećih koraka:

1. Zagrijavanje na temperaturu od 800 °C s brzinom zagrijavanja 5 °C min⁻¹,
2. Izotermno držanje na temperaturi od 800 °C u trajanju od 2 h,
3. Zagrijavanje na temperaturu od 1600 °C s brzinom zagrijavanja 5 °C min⁻¹,
4. Izotermno držanje na temperaturi od 1600 °C u trajanju od 2 h,
5. Hlađenje do sobne temperature brzinom kojom se uzorci uspiju hladiti u ugašenoj peći.



Slika 22. Režim sinteriranja u električnoj peći s označenim koracima.

Tijekom drugog koraka su se uzorci držali na temperaturi od 800 °C u trajanju od 2 h kako bi izgorio sav grafit, a tijekom četvrtog koraka je bilo potrebno držanje od 2 h na temperaturi od 1600 °C kako bi se završio proces sinteriranja keramike.

5.5. Analiza mikrostrukture

Analiza mikrostrukture sinteriranih uzoraka Al_2O_3 porozne keramike bez dodataka i s dodatkom otpadnog grafita provedena je pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM) Tescan Vega TS5136MM (Tescan Orsay Holding, a.s., Češka). Naime, ova vrsta mikroskopa funkcionira na način da snop elektrona udara u površinu i izaziva reakcije s atomima površine što dovodi do formiranja raspršenih elektrona koji služe za analizu preko formiranja slike. Jedan od problema je lošija vidljivost te se mora provesti neparivanje koje se provodi uz pomoć naparivača te je u ovom radu korišten SC7620 Sputter Coater Quorum (Quorum Technologies Ltd, UK) na kojem su uzorci napareni legurom zlato-paladij. Slike mikrostrukture i sama analiza te rezultati će biti raspravljani kasnije u radu.

5.6. Određivanje gubitka mase, gustoće, poroznosti i skupljanja sinteriranih uzoraka

Prije samog postupka sinteriranja izmjerile su se dimenzije svakog uzorka kako bi se kasnije odredilo skupljanje nakon sinteriranja. Arhimedova metoda se koristila za određivanje gustoće sinteriranih uzoraka koji ne sadrže otpadni grafit, a za uzorke koji sadrže otpadni grafit je gustoća određena omjerom mase i volumena sinteriranih uzoraka.

Volumen uzoraka je određen kao umnožak dimenzija triju stranica.

Za mjerenje mase uzoraka koristila se analitička vaga Ohaus AP250D (Ohaus Europe GmbH, Švicarska) te se najprije masa mjerila na zraku, a zatim u destiliranoj vodi. Slika 23 prikazuje analitičku vagu Ohaus AP250D i jedan od uzoraka.



Slika 23. Analitička vaga Ohaus AP250D (Ohaus Europe GmbH, Švicarska).

Računalnim programom je određena gustoća prema standardu ASTM C373-88. Taj standard je opisan sljedećim jednadžbama:

$$V = \alpha \left(\frac{A-B}{\rho_0 - \rho_L} \right) \quad (1)$$

$$\rho = \left(\frac{A}{A-B} \right) \cdot (\rho_0 - \rho_L) + \rho_L \quad (2)$$

Gdje je:

V	cm^3	volumen
α	–	korekcijski faktor (uzima u obzir atmosferski tlak; $\alpha=0,99985$)
A	g	masa uzorka na zraku
B	g	masa uzorka u mediju
ρ_0	g cm^{-3}	gustoća medija
ρ_L	g cm^{-3}	gustoća zraka, ($\rho_L=0,0012 \text{ g cm}^{-3}$).

Za računanje relativne gustoće (*R.D.*, %) potrebno je imati vrijednost Arhimedove gustoće koja je određena vaganjem na laboratorijskoj vagi Mettler Toledo (Mettler Toledo GmbH, Švicarska) koja je prikazana na Slika 24. Na Slika 24 se također nalazi dodatak za mjerenje gustoće (Mettler Toledo density kit MS-DNY-43).

Nakon mjerenja gustoće izračunata je relativna gustoća prema sljedećem izrazu:

$$\rho_{\text{relativna}} = \left(\frac{\rho_{\text{Arhimedova}}}{\rho_{\text{teorijska}}} \right) \cdot 100, \% \quad (3)$$

Gdje je teorijska gustoća aluminijska oksida: $\rho_{\text{teorijska}} = 3,987 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [24].

Nakon dobivene vrijednosti za relativnu gustoću izračunata je vrijednost poroznosti (*P*, %) prema sljedećem izrazu:

$$P, \% = (1 - \rho_{\text{relativna}}) \cdot 100 \quad (4)$$

Osim gustoće, poroznosti i relativne gustoće su još izračunati i podaci za skupljanje (*S*, %) uz vrijednosti standardnog odstupanja. Skupljanje se odnosi na smanjenje dimenzija nakon sinteriranja iskazano u postocima. Zbog toga su se mjerile dimenzije uzoraka prije i poslije sinteriranja te je skupljanje određeno prema izrazu:

$$S, \% = \frac{d_s}{d - d_s} \cdot 100 \quad (5)$$

Gdje je:

<i>S</i>	%	Skupljanje
<i>d</i>	mm	duljina sinteriranog uzorka aluminijska oksida
<i>d_s</i>	mm	duljina sirovca aluminijska oksida.

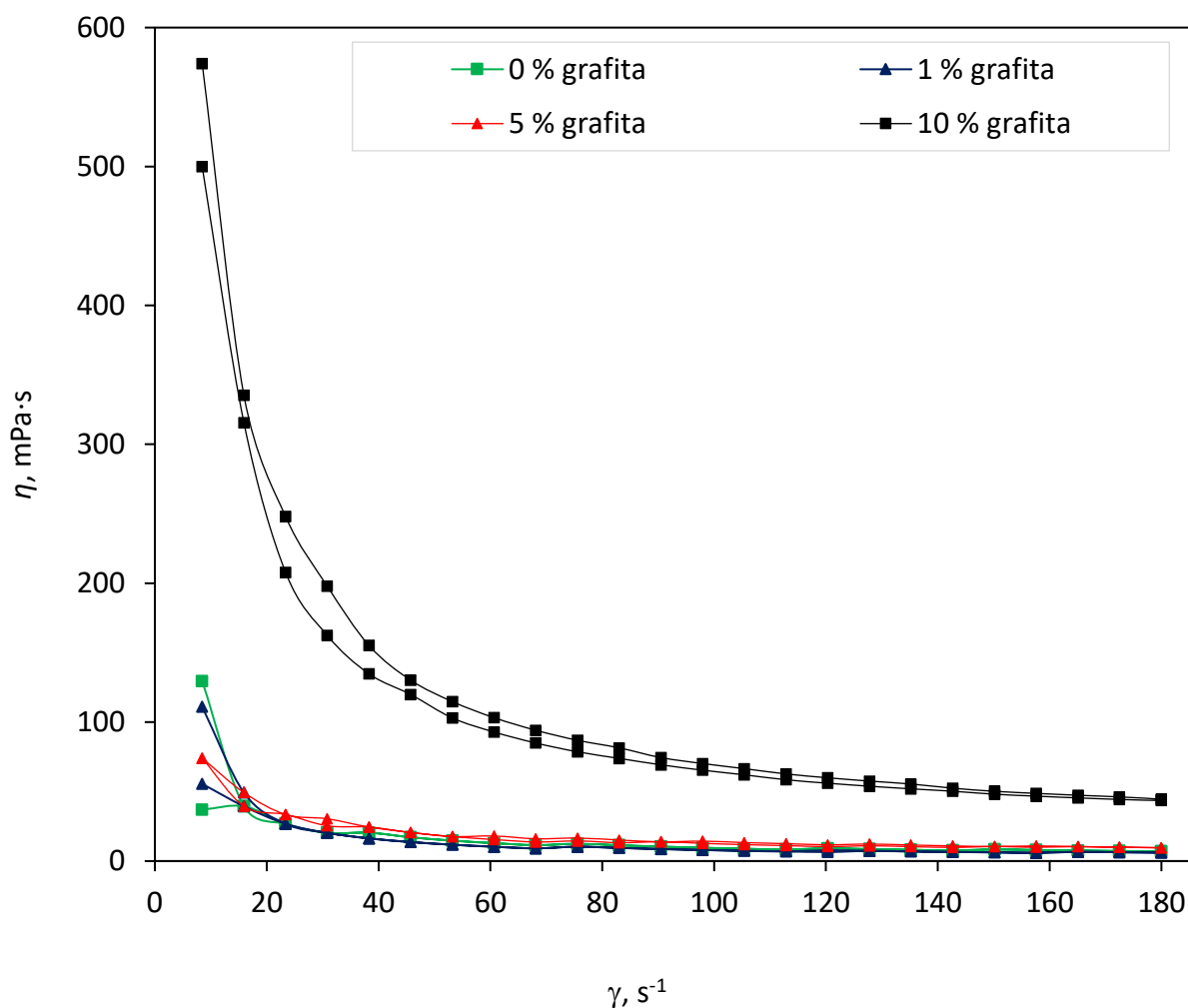


Slika 24. Arhimedova vaga Mettler Toledo (Mettler Toledo GmbH, Švicarska) s dodatkom za mjerenje gustoće i uzorkom.

6. REZULTATI I RASPRAVA

6.1. Rezultati reoloških ispitivanja

Reološkim mjerenjima snimljene su krivulje tečenja tj. ovisnosti prividne viskoznosti (η , mPa·s) o brzini smicanja (γ , s⁻¹). Slika 25 prikazuje dijagram tečenja (ovisnost prividne viskoznosti o brzini smicanja) za 60 %-tne aluminijeve oksidne suspenzije bez dodatka i s dodatkom otpadnog grafita od 1 %, 5 % i 10 %.



Slika 25. Krivulje tečenja 60 %-tnih suspenzija s različitim masenim udjelom otpadnoga grafita (0, 1, 5 i 10 %): ovisnost prividne viskoznosti (η , mPa·s) o brzini smicanja (γ , s⁻¹).

Može se uočiti da vrijednost prividne viskoznosti pada povećanjem brzine smicanja u svim suspenzijama što je karakteristično ponašanje nenewtonovskih pseudoplastičnih fluida.

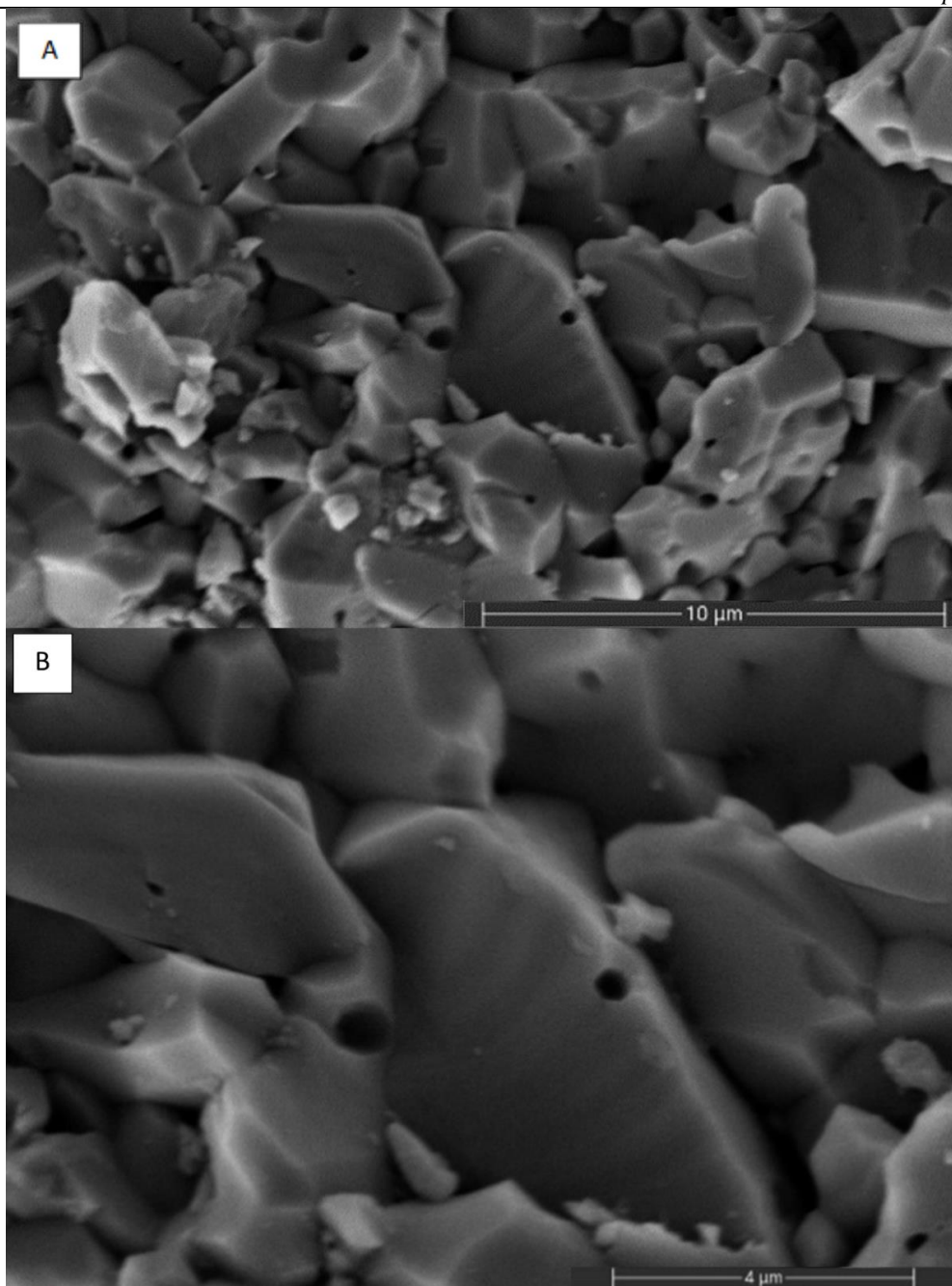
Tablica 5 prikazuje vrijednosti dinamičke viskoznosti (η , mPa·s) za odabrane brzine smicanja ($\dot{\gamma}$, s⁻¹) od 50 i 100 s⁻¹. Iz tablice se može uočiti da dodavanjem 1 % otpadnog grafita u smjesu viskoznost opada za brzinu smicanja gravitacijskog lijevanja od 50 s⁻¹. U slučaju brzine smicanja od 100 s⁻¹ pad nije toliko drastičan, ali viskoznost i dalje pokazuje nižu vrijednost te tek dodavanjem 5 % otpadnog grafita raste na veću vrijednost od početne na kojoj suspenzija nije sadržavala otpadni grafit. Uzorci s 0 % otpadnog grafita pri brzini smicanja od 50 s⁻¹ imaju vrijednost viskoznosti 14,72 mPa·s dok uzorci s 10 % otpadnog grafita pri brzini smicanja od 50 s⁻¹ imaju vrijednost od 114,8 mPa·s zbog čega se može zaključiti da povećanjem udjela otpadnog grafita raste i prividna viskoznost.

Tablica 5. Vrijednost dinamičke viskoznosti (η , mPa·s) za odabrane brzine smicanja ($\dot{\gamma}$, s⁻¹) za 60 %-tne Al₂O₃ suspenzije bez dodatka i s dodatkom otpadnog grafita od 1, 5 i 10 %.

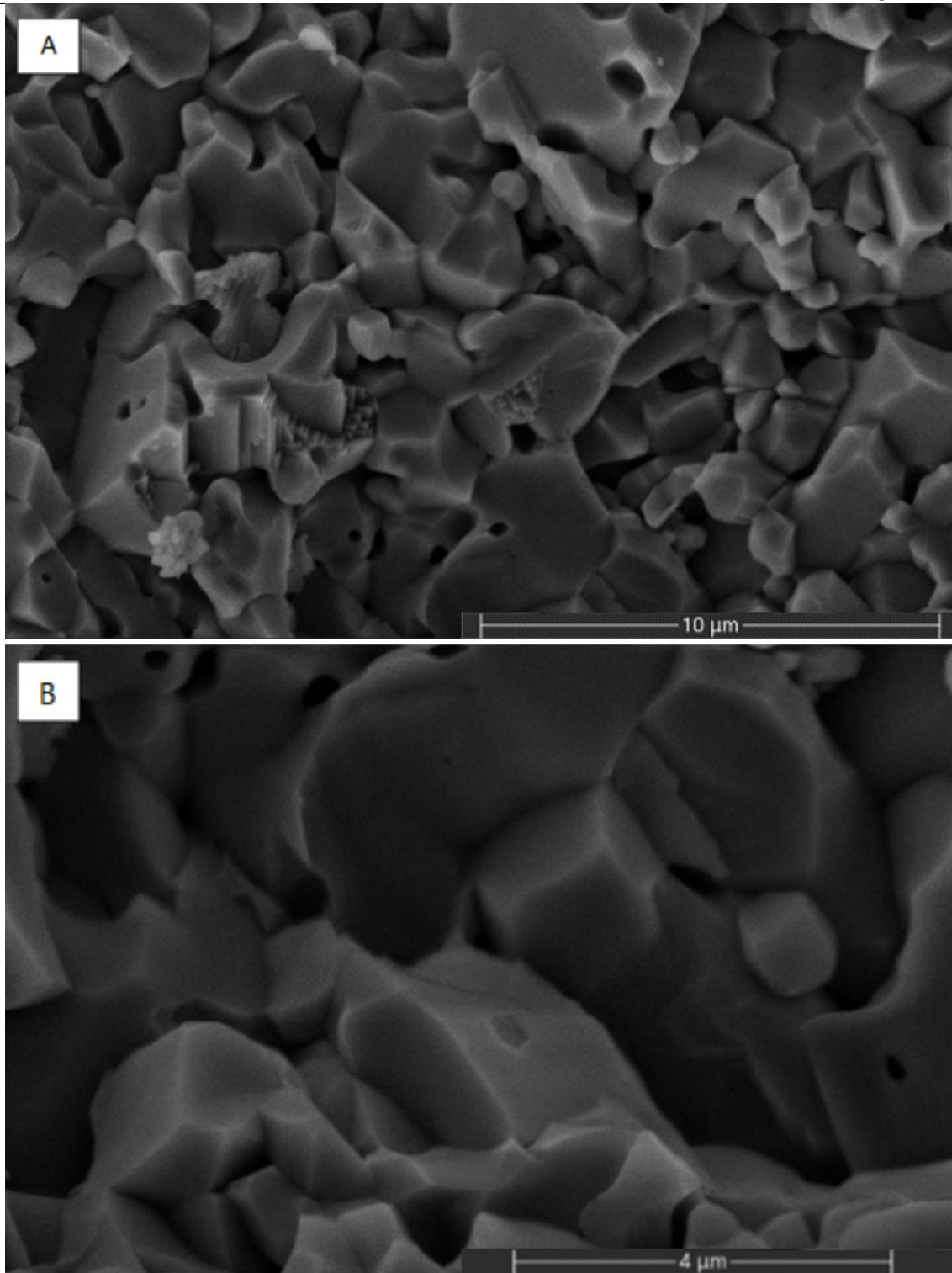
w (Al ₂ O ₃ , u smjesi praha), %	w (otpadni grafit, u smjesi praha), %	η , mPa·s	
		$\dot{\gamma}$, 50 s ⁻¹	$\dot{\gamma}$, 100 s ⁻¹
100	0	14,72	8,9
99	1	11,78	7,4
95	5	17,7	14,4
90	10	114,8	66,5

6.2. Rezultati analize mikrostrukture

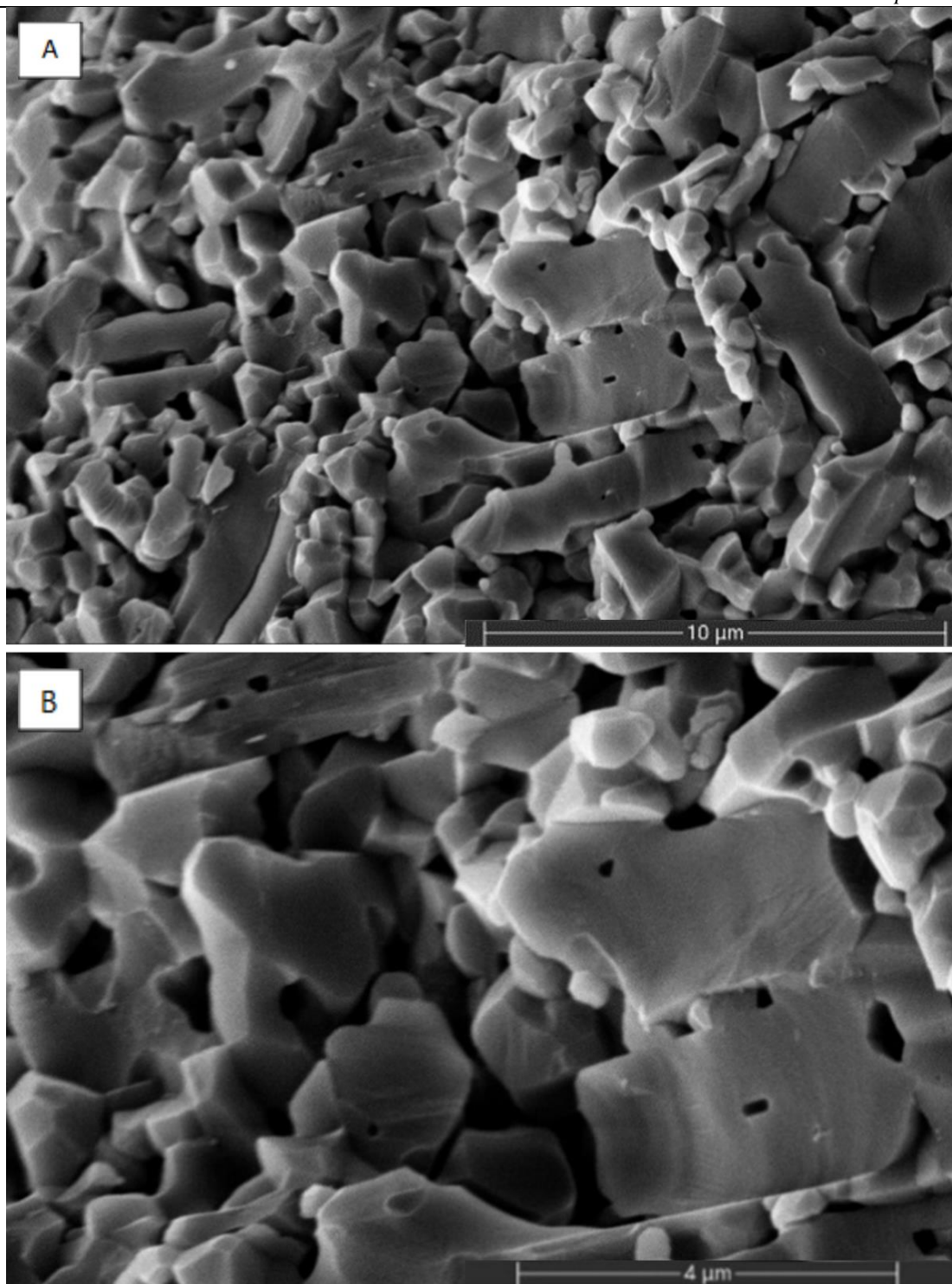
Za analizu mikrostrukture prijelomne površine uzoraka Al₂O₃ keramike s 0, 1, 5 i 10 % otpadnog grafita sinteriranih u električnoj peći na 1650 °C koristio se pretražni elektronski mikroskop (SEM). Za svaki uzorak dobivene su dvije snimke pod različitim povećanjima od 5000 × i 10000 ×. Slika 26 - Slika 29 prikazuju navedene snimke.



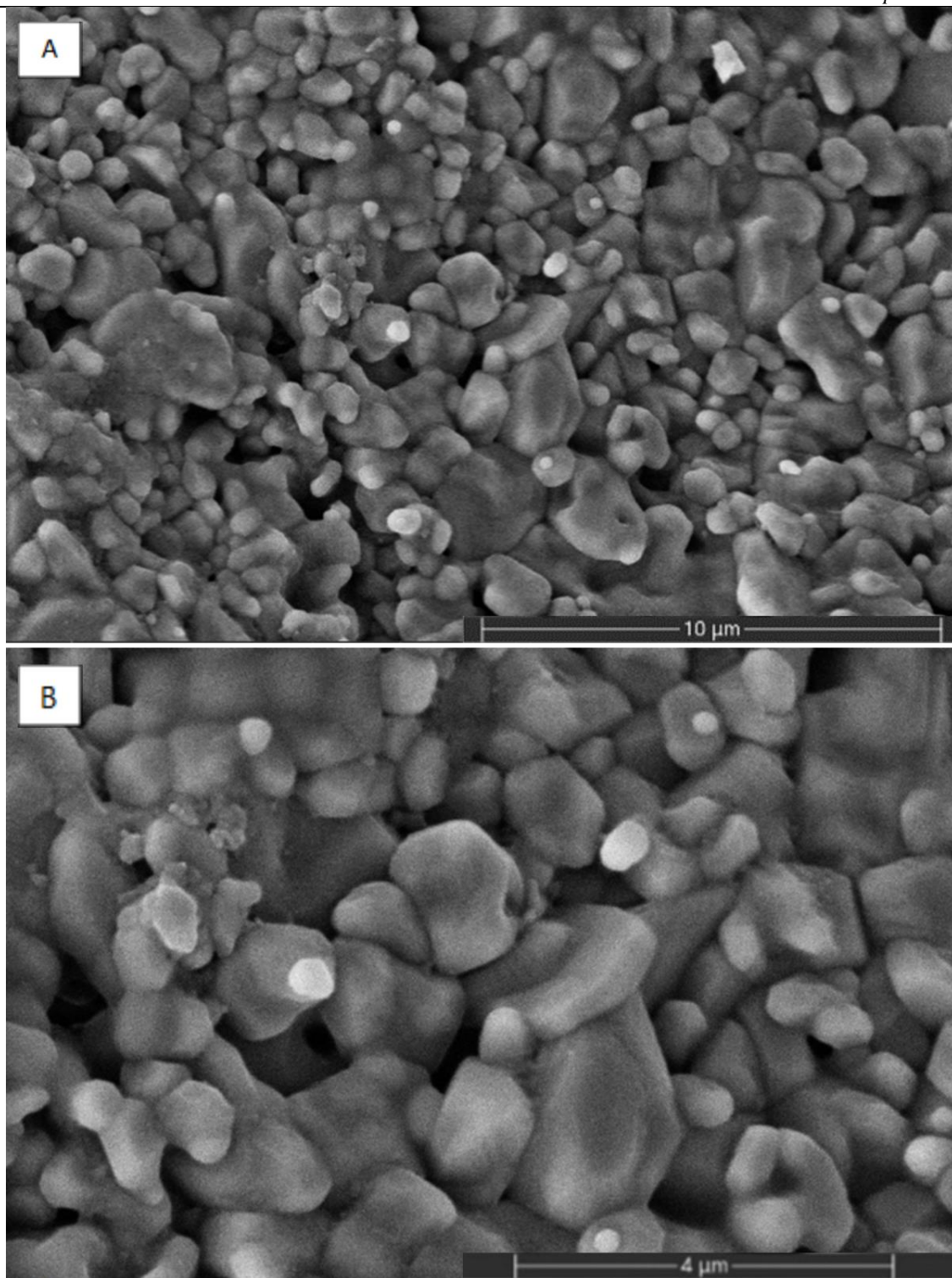
Slika 26. SEM snimke površine uzorka Al₂O₃ keramike s dodatkom 0 % grafita sinteriranog u električnoj peći na 1650 °C, pri različitom povećanju: (A) 5000 × i (B) 10000 ×.



Slika 27. SEM snimke površine uzorka Al₂O₃ keramike s dodatkom 1 % grafita sinteriranog u električnoj peći na 1650 °C, pri različitom povećanju: (A) 5000 × i (B) 10000 ×.



Slika 28. SEM snimke površine uzorka Al₂O₃ keramike s dodatkom 5 % grafita sinteriranog u električnoj peći na 1650 °C, pri različitom povećanju: (A) 5000 × i (B) 10000 ×.



Slika 29. SEM snimke površine uzorka Al₂O₃ keramike s dodatkom 10 % grafita sinteriranog u električnoj peći na 1650 °C, pri različitim povećanju: (A) 5000 × i (B) 10000 ×.

Analizom mikrostrukture može se zaključiti da se povećanjem udjela otpadnog grafita povećava poroznost materijala. Ovo je očekivana posljedica zato što je otpadni grafit odabran kao sredstvo za stvaranje pora. Također, povećanjem udjela otpadnog grafita može se vidjeti kako se smanjuju veličine zrna. Najveća promjena je vidljiva kod uzorka Al_2O_3 keramike s 5 i 10 % otpadnog grafita.

6.3. Analiza gustoće, poroznosti, skupljanja i gubitka mase sinteriranih uzoraka

U ranijem poglavlju (5.6.) su navedene jednadžbe za računanje relativne gustoće, poroznosti i skupljanja. Također, navedeno je da se gustoća sinteriranih uzoraka koji ne sadrže otpadni grafit određuje Arhimedovom metodom. Gustoća sinteriranih uzoraka koji sadrže različite udjele otpadnog grafita je određena omjerom mase i volumena uz korištenje jednadžbi (1) i (2).

Tablica 6 prikazuje rezultate, sinteriranih uzoraka uzorka Al_2O_3 keramike s dodatkom 0, 1, 5 i 10 % otpadnog grafita, srednjih vrijednosti za gustoću, relativnu gustoću, poroznost i skupljanje uz standardno odstupanje.

Tablica 6. Rezultati gustoće (ρ , $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), relativne gustoće ($R.D.$, %), poroznosti (P , %) i skupljanja (S , %) za uzorke Al_2O_3 keramike s dodatkom 0, 1, 5 i 10 % otpadnog grafita

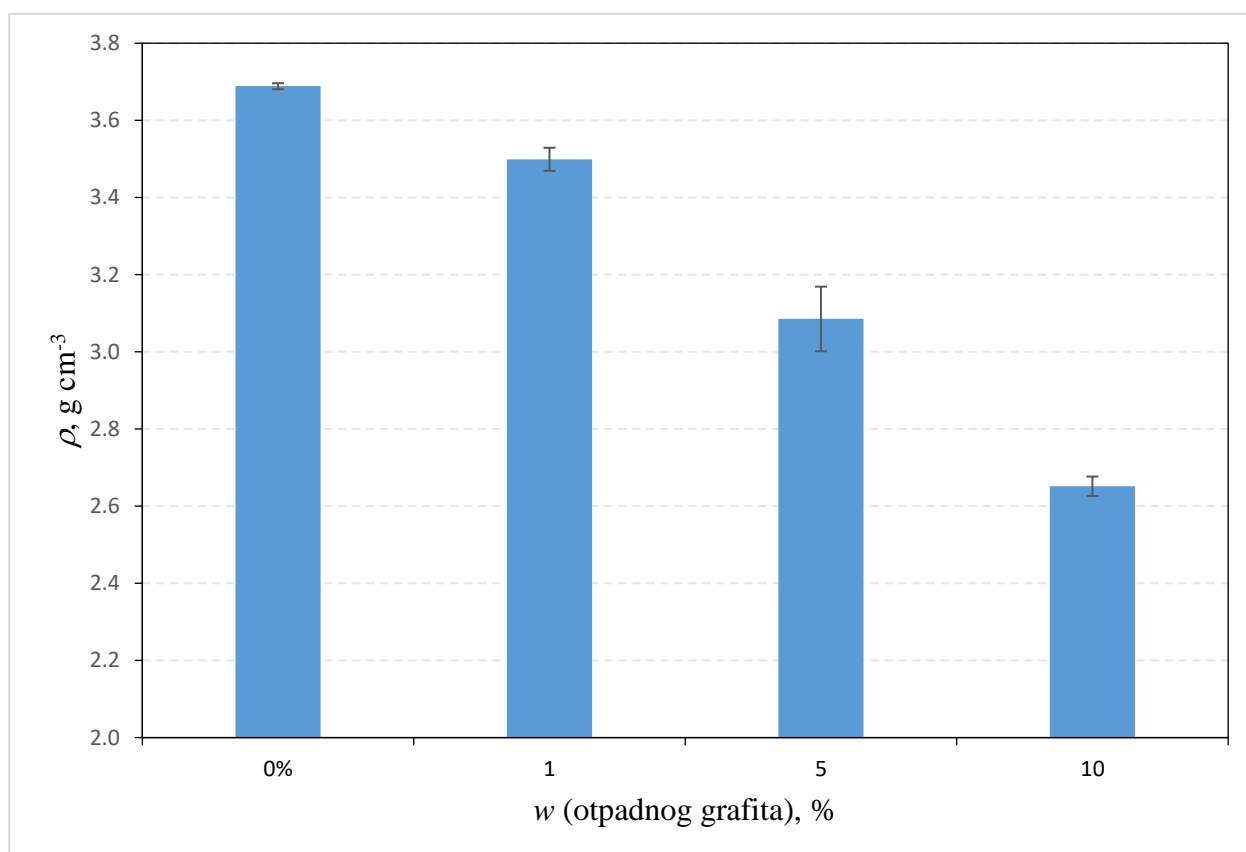
w (otpadni grafit), %	ρ , $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ sred. v. \pm std. dev.	$R.D.$, % sred. v. \pm std. dev.	P , % sred. v. \pm std. dev.	S , % sred. v. \pm std. dev.
0	$3,689 \pm 0,0078$	$92,513 \pm 0,1951$	$7,487 \pm 0,1951$	$12,49 \pm 0,1131$
1	$3,499 \pm 0,03$	$87,761 \pm 0,7528$	$12,239 \pm 0,7528$	$13,44 \pm 0,1869$
5	$3,085 \pm 0,0837$	$77,382 \pm 2,0999$	$22,618 \pm 2,0999$	$11,12 \pm 0,5186$
10	$2,657 \pm 0,0251$	$66,605 \pm 0,6319$	$33,495 \pm 0,6319$	$11,465 \pm 0,4886$

Iz Tablica 6 se može uočiti kako vrijednosti gustoće i relativne gustoće padaju, tj. povećanjem udjela otpadnog grafita smanjuje se gustoća sinteriranih uzoraka Al_2O_3 keramike. Slika 31 prikazuje promjenu relativne gustoće dodavanjem otpadnog grafita gdje se također vidi značajni pad relativne gustoće od 92,513 do 66,605 %.

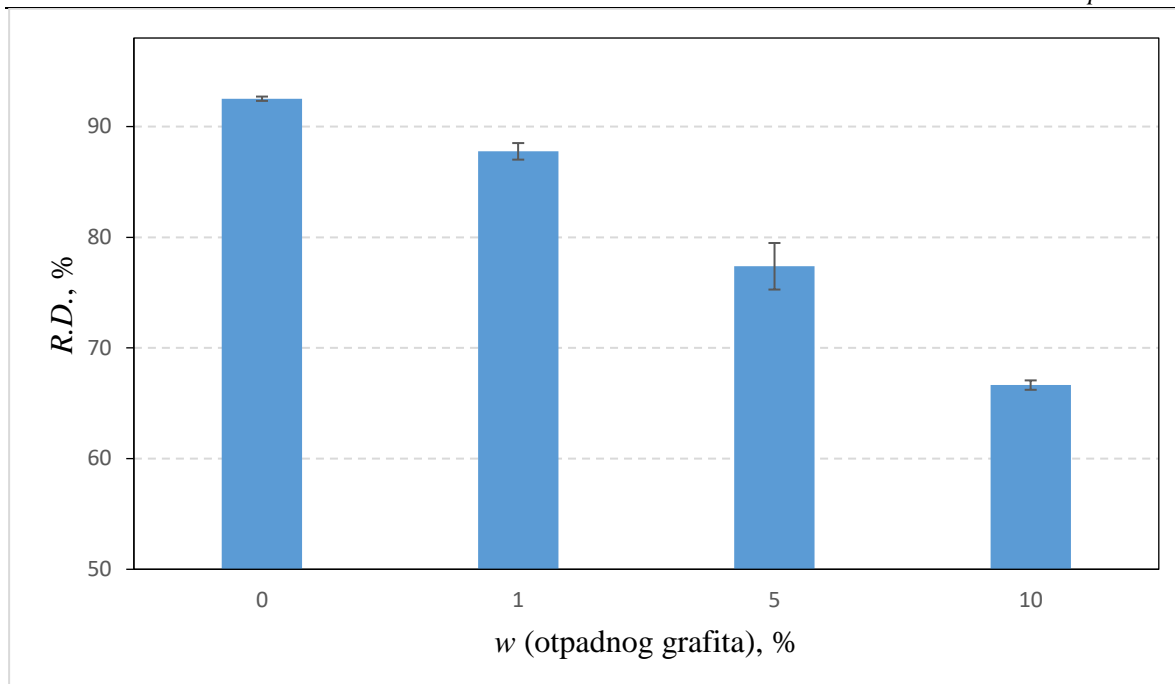
Za razliku od gustoće, poroznost sinteriranih uzoraka Al_2O_3 keramike je značajno porasla sa 7,487 % na 33,495 % s povećanjem udjela otpadnog grafita od 0 do 10 % (Slika 32). Kao što

je ranije navedeno, pore su nastale uslijed sagorijevanja otpadnog grafita tijekom držanja od dva sata na temperaturi sinteriranja od 800 °C. Dok se na temperaturi od 1600 °C uzorak držao zbog dovršavanja samog postupka sinteriranja.

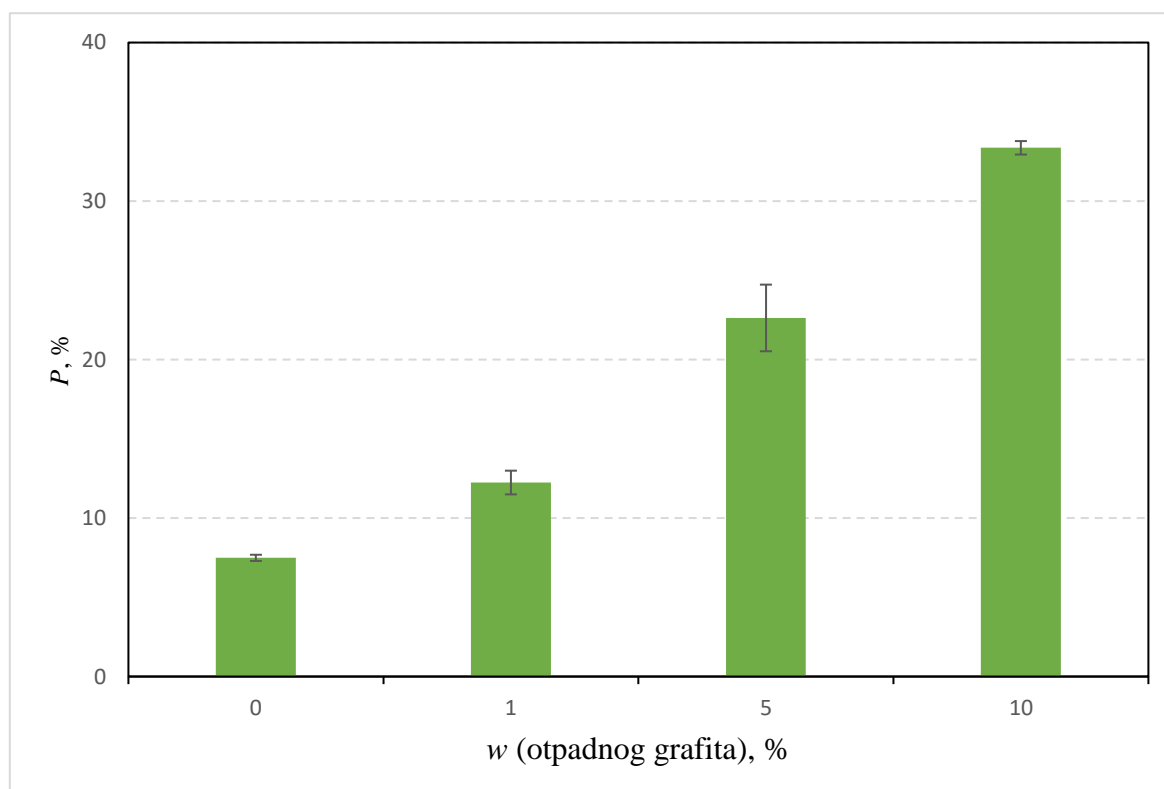
Rezultati skupljanja uzoraka Al₂O₃ keramike pokazuju kako nije došlo do velike promjene kao u slučaju relativne gustoće i poroznosti (slika 33) Najveću vrijednost skupljanja je uzorak Al₂O₃ keramike postigao uz 1 % otpadnog grafita nakon čega se povećanjem otpadnog grafita na 5 % skupljanje smanjilo na 11,12 %. Skupljanje minimalno raste povećanjem udjela otpadnog grafita sa 5 na 10 % te se iz Tablica 6 vidi kako je najnižu vrijednost skupljanja uzorak Al₂O₃ keramike postigao uz 5 % otpadnog grafita.



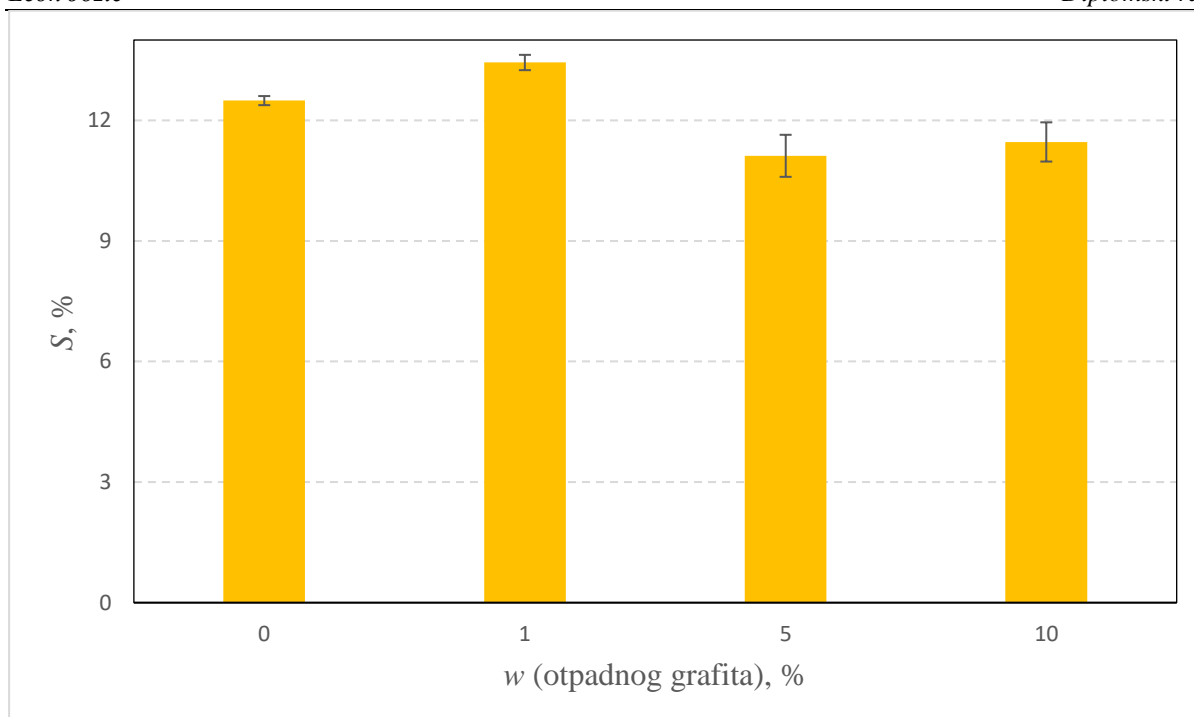
Slika 30. Promjena gustoće ($\rho, \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) uzorka Al₂O₃ keramike u ovisnosti o različitim masenim udjelima otpadnog grafita (0, 1, 5 i 10 %).



Slika 31. Promjena relativne gustoće ($R.D.$, %) uzorka Al_2O_3 keramike u ovisnosti o različitim masenim udjelima otpadnog grafita (0, 1, 5 i 10 %).



Slika 32. Promjena poroznosti (P , %) uzorka Al_2O_3 keramike u ovisnosti o različitim masenim udjelima otpadnog grafita (0, 1, 5 i 10 %).



Slika 33. Promjena skupljanja (S , %) uzorka Al_2O_3 keramike u ovisnosti o različitim masenim udjelima otpadnog grafita (0, 1, 5 i 10 %).

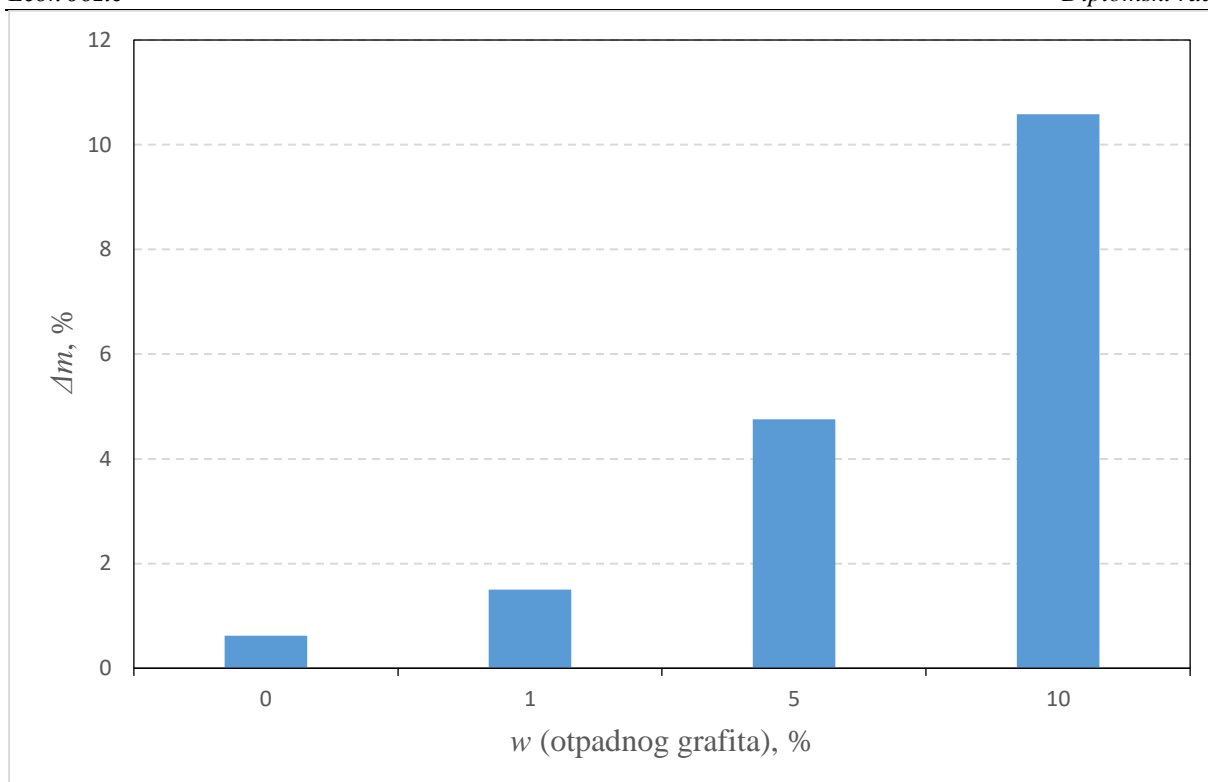
Tablica 7 Mase sirovaca (m_1 , g), i sinteriranih uzoraka (m_2 , g) i gubitak mase (Δm , %) u ovisnosti o različitim udjelima otpadnog grafita (0, 1, 5 i 10 %).

w (otpadni grafit), %	m_1 , g	m_2 , g	Δm , %
0	11,543	11,472	0,623
1	24,645	24,275	1,503
5	24,598	23,428	4,754
10	23,593	21,097	10,581

Gubitak mase se računao prema sljedećoj jednadžbi:

$$\Delta m = \left(\frac{m_1 - m_2}{m_1} \right) \cdot 100, \% \quad (6)$$

Gubitak mase je grafički prikazan na slici 34.



Slika 34. Gubitak mase (Δm , g) uzoraka Al_2O_3 keramike u ovisnosti o različitim masenim udjelima otpadnog grafita (0, 1, 5 i 10 %).

7. ZAKLJUČAK

Iz dobivenih rezultata reoloških ispitivanja može se zaključiti:

- Sve suspenzije pokazuju pad prividne viskoznosti povećanjem brzine smicanja što dovodi do zaključka da se suspenzije ponašaju kao nenevtonovski fluidi kod kojih se viskoznost mijenja s vremenom ili promjenom brzine smicanja.

Rezultati analize mikrostrukture na SEM-u pokazuju sljedeće:

- Poroznost uzoraka Al_2O_3 keramike povećava se uslijed povećanja udjela otpadnog grafita.
- Povećanje udjela otpadnog grafita također utječe na smanjenje veličine kristalnih zrna Al_2O_3 keramike.

Analizom rezultata gustoće, relativne gustoće, poroznosti, skupljanja i gubitka mase može se zaključiti da se povećanjem udjela otpadnog grafita:

- Smanjuju gustoća i relativna gustoća uzoraka Al_2O_3 keramike,
- Značajno povećava poroznost uzoraka Al_2O_3 keramike,
- Smanjuje skupljanje uzoraka Al_2O_3 keramike,
- Povećava gubitak mase..

LITERATURA

- [1] Ohji T, Fukushima M. Macro-porous ceramics: processing and properties. *International Materials Reviews*. 2012;57(2):115–31.
- [2] Uthaman A, Thomas S, Li T, Maria H. *Advanced Functional Porous Materials*. SPRINGER; 2022.
- [3] Studart AR, Gonzenbach UT, Tervoort E, Gauckler LJ. Processing Routes to Macroporous Ceramics: A Review. *Journal of the American Ceramic Society*. 2006;89(6):1771–89.
- [4] Hedayat N, Du Y, Ilkhani H. Review on fabrication techniques for porous electrodes of solid oxide fuel cells by sacrificial template methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017;77:1221–39.
- [5] Ali MK, M.A. Azmah Hanim, Suraya Mohd Tahir, Che, M. Norkhairunnisa, Khamirul Amin Matori. Preparation and characterization of porous alumina ceramics using different pore agents. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2017;125(5):402–12.
- [6] Moreno R. Colloidal processing of ceramics and composites. *Advances in Applied Ceramics*. 2012;111(5-6):246–53.
- [7] Sever I, Žmak I, Ćurković L, Švigelj Z. Stabilization of Highly Concentrated Alumina Suspensions by Different Dispersants. *Transactions of FAMENA*. 2018;42(3):61–70.
- [8] Vukšić M, Žmak I, Ćurković L, Ćorić D. Effect of Additives on Stability of Alumina—Waste Alumina Suspension for Slip Casting: Optimization Using Box-Behnken Design. *Materials*. 2019;12(11):1738.
- [9] Ewis D, Norhan Ashraf Ismail, Hafiz M, Abdelbaki Benamor, Hawari AH. Nanoparticles functionalized ceramic membranes: fabrication, surface modification, and performance. *Environmental Science and Pollution Research*. 2021;28(10):12256–81.
- [10] Tsetsekou A, Agrafiotis C, Miliadis A. Optimization of the rheological properties of alumina slurries for ceramic processing applications Part I: Slip-casting. *Journal of the European Ceramic Society* [Internet]. 2001;21(3):363–73.
- [11] Dey D, Kumar P, Samantaray S. A review of nanofluid preparation, stability, and thermo-physical properties. *Heat Transfer-Asian Research*. 2017;46(8):1413–42.
- [12] Sehleier YH, Abdali A, Schnurre SM, Wiggers H, Schulz C. Surface functionalization of microwave plasma-synthesized silica nanoparticles for enhancing the stability of dispersions. *Journal of Nanoparticle Research*. 2014;16(8).

- [13] Zhigang Zak Fang. Sintering of advanced materials. Cambridge: Woodhead Publishing; 2010.
- [14] Chung Van Nguyen, S. Sistla, Stanley Van Kempen, Ngoc Anh Giang, Bezold A, Christoph Broeckmann, et al. A comparative study of different sintering models for Al_2O_3 . JOURNAL OF THE CERAMIC SOCIETY OF JAPAN. 2016;124(4):301–12.
- [15] Rahaman MN. Sintering of ceramics. Boca Raton (Fl) ; London ; New York: Crc Press, Cop; 2008.
- [16] Kang Suk-Joong L. Sintering densification, grain growth and microstructure. Elsevier Butterworth-Heinemann; Oxford 2005.
- [17] Arunachalam Lakshmanan. Sintering of ceramics : new emerging techniques / monograph. Rijeka, Croatia: Intech; 2012.
- [18] Al-Qudsi A, Kammler M, Anas Bouguecha, Bonk C, Behrens BA. Comparison between different numerical models of densification during solid-state sintering of pure aluminium powder. PRODUCTION PROCESS. 2014;9(1):11–24.
- [19] German RM. Coarsening in Sintering: Grain Shape Distribution, Grain Size Distribution, and Grain Growth Kinetics in Solid-Pore Systems. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. 2010;35(4):263–305.
- [20] Ropuš I, Ćurković L, Mandić V, Kerolli Mustafa M, Gabelica I. Conventional and Non-conventional Sintering Techniques of High Purity Alumina Ceramics. Tehnicki vjesnik - Technical Gazette. 2021;28(5).
- [21] Taofeeq Ibn-Mohammed, Randall CA, Khameel Bayo Mustapha, Guo J, Walker JP, Berbano SS, et al. Decarbonising ceramic manufacturing: A techno-economic analysis of energy efficient sintering technologies in the functional materials sector. Journal of the European Ceramic Society. 2019;39(16):5213–35.
- [22] Barsoum MW. Fundamentals of Ceramics. Boca Raton ; London ; New York Crc Press, Taylor Et Francis Group; 2020.
- [23] Rahaman MN. Ceramic Processing and Sintering. CRC Press; 2003.
- [24] Cho KS, Min JH, Lee HK, Kim HD. Reducing the density deviation in alumina by pressure-vacuum hybrid slip casting by employing powders with different particle sizes. Journal of Asian Ceramic Societies. 2020;8(2):407–15.

PRILOZI

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