Određivanje optimalnih parametara sintetiranja Al2O3 keramike

Marković, Luka

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

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:235:771834

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Luka Marković

Zagreb, 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentor:
Prof. dr. sc. Danko Ćorić, dipl. ing.

Student:
Luka Marković

Zagreb, 2019.

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

Zahvaljujem se prof. Danku Ćoriću na svih korisnim savjetima, uloženom vremenu i trudu i pomoći u svakom trenutku, također se zahvaljujem svim profesorima i asistentima na izdvojenom vremenu, svojoj obitelji, prijateljima i svim ljudima koji su mi bili podrška.

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), voditeljice prof. Lidije Ćurković.

Luka Marković

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: **LUKA MARKOVIĆ** Mat. br.: 0035202704

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **ODREĐIVANJE OPTIMALNIH PARAMETARA SINTERIRANJA Al_2O_3 KERAMIKE**

Naslov rada na engleskom jeziku: **DETERMINATION OF OPTIMAL SINTERING PARAMETERS OF Al_2O_3 CERAMICS**

Opis zadatka:

Tehničke keramike imaju sve važniji značaj i danas se uspješno primjenjuju na brojnim područjima. Aluminijev oksid (Al_2O_3) je najvažniji materijal iz skupine oksidne keramike s najširom primjenom. Najvažnija svojstva sinteriranog aluminijeva oksida jesu visoka čvrstoća i tvrdoća, temperaturna stabilnost, velika otpornost na trošenje i korozijska postojanost pri visokim temperaturama. Da bi se načinio materijal takvih svojstava zahtijeva se složen proces proizvodnje koji uključuje odabir praha, oblikovanje i proces sinteriranja koji zajedno utječu na stvaranje određene mikrostrukture a time i željenih svojstava proizvoda.

U radu je potrebno sljedeće:

1. opisati tehničku keramiku s naglaskom na aluminijev oksid;
2. opisati postupke proizvodnje tehničke keramike;
3. oblikovati sirovac Al_2O_3 keramike postupkom lijevanja suspenzije;
4. provesti sinteriranje sirovca na tri temperature i uz tri različita vremena izotremičkog držanja;
5. odrediti Arhimedovu gustoću sinteriranih uzoraka;
6. statistički obraditi i analizirati rezultate mjerenja;
7. donijeti odgovarajuće zaključke.

Zadatak zadan:
29. studenog 2018.

Rok predaje rada:
1. rok: 22. veljače 2019.
2. rok (izvanredni): 28. lipnja 2019.
3. rok: 20. rujna 2019.

Predviđeni datumi obrane:
1. rok: 25.2. - 1.3. 2019.
2. rok (izvanredni): 2.7. 2019.
3. rok: 23.9. - 27.9. 2019.

Zadatak zadao:

Prof. dr. sc. Danko Ćorić

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Branko Bauer

SADRŽAJ

SADRŽAJ V
POPIS SLIKA VI
POPIS TABLICA VII
POPIS OZNAKA VIII
SAŽETAK IX
SUMMARY X
1. UVOD 1
2. TEORIJSKI DIO 2
2.1. Tehnička keramika 2
2.2. Aluminij oksidna keramika 5
2.3. Proizvodnja keramike 8
2.3.1. Aditivi 9
2.3.2. Oblikovanje sirovca 10
2.3.3. Obrada sirovca 12
2.3.4. Priprema za pečenje 13
2.3.5. Sinteriranje 13
2.3.6. Završna obrada 17
2.4. Tvrdoća aluminij oksidne keramike 18
2.5. Lomna žilavost aluminij oksidne keramike 20
2.6. Gustoća aluminij oksidne keramike 21
3. EKSPERIMENTALNI DIO 22
3.1. Polazni materijali 22
3.2. Priprema 70%-tne vodene otopine Al_2O_3 suspenzije 23
3.3. Oblikovanje Al_2O_3 keramike postupkom lijevanja suspenzije u gipsani kalup 24
3.4. Sinteriranje 25
3.4.1. Temperatura sinteriranja 25
3.4.2. Vrijeme sinteriranja 25
3.5. Mjerenje gustoće uzorka 26
3.5.1. Analiza gustoće uzorka 27
3.6. Mjerenje tvrdoće uzorka 29
3.6.1. Priprema uzoraka za mjerenje tvrdoće (keramografija) 29
3.6.2. Mjerenje tvrdoće ..... **Error! Bookmark not defined.**0
3.6.3. Analiza rezultata tvrdoće ..... **Error! Bookmark not defined.**1
3.7. Odnos gustoće i tvrdoće sinteriranih uzoraka ..... **Error! Bookmark not defined.**4
4. ZAKLJUČAK ..... **Error! Bookmark not defined.**5
5. LITERATURA ..... **Error! Bookmark not defined.**6
6. PRILOG ..... **Error! Bookmark not defined.**8

POPIS SLIKA

Slika 1. Struktura korunda: α – Al_2O_3 [11] 5
Slika 2. Mikrostruktura mikrozrnate aluminij oksidne keramike [1] 7
Slika 3. Mikrostruktura grubozrnate aluminij oksidne keramike [1] 8
Slika 4. Utjecaji na mikrostrukturu [1] 8
Slika 5. Bitne faze u procesu proizvodnje keramike [12] 9
Slika 6. Lijevanje suspenzije u gipsani kalup [13] 12
Slika 7. Uzorci prije i poslije sinteriranja [1] 14
Slika 8. Rast zrna tijekom procesa sinteriranja [1] 14
Slika 9. Suho sinteriranje [14] 15
Slika 10. Mokro sinteriranje [14] 15
Slika 11. Shematski prikaz načina kojima čestice uslijed sinteriranja snizuju svoju energiju. 16
Slika 12. Tolerancije mjera nakon sinteriranja i tvrde obrade [1] 18
Slika 13. Shematski prikaz Vickersovog penetratora i mogućih izgleda otisaka nakon rasterećenja [15] 18
Slika 14. Područja vrijednosti tvrdoće i savojne čvrstoće pojedinih vrsta keramika [1] 19
Slika 17. Orijentacijska područja savojne čvrstoće i gustoće odabranih materijala [1] 21
Slika 18. Al2O3 prah 22
Slika 19. Strukturna formula disperzanta Dolapix CE-64 [17] 22
Slika 20. Planetarni kuglični mlin Retsch PM 100 23
Slika 21. Gipsani kalup 24
Slika 22. Analitička vaga Mettler Toledo JP703C 26
Slika 23. 3D prikaz ovisnosti gustoće o temperaturi i vremenu 28
Slika 24. Parametri brušenja uzoraka [19] 29
Slika 25. Površine uzorka Al2O3 keramike nakon poliranja 30
Slika 26. Identec uređaj za mjerenje tvrdoće 31
Slika 27. Otisak Vickersovog indentora na površini uzorka 31
Slika 28. 3D prikaz ovisnosti tvrdoće o temperaturi i vremenu držanja 33

POPIS TABLICA

Tablica 1. Usporedba svojstava keramike, metala i polimera 6
Tablica 2. Kemijski sastav Al_2O_3 praha 23
Tablica 3. Sastav 70%-tne vodene Al_2O_3 suspenzije 23
Tablica 4. Plan pokusa 25
Tablica 5. Izmjerene gustoće uzoraka u ovisnosti o temperaturi i vremenu 27
Tablica 6. Prosječna gustoća u ovisnosti o temperaturi 27
Tablica 7. Prosječna gustoća u ovisnosti o vremenu držanja 27
Tablica 8. Parametri poliranja 30
Tablica 9. Srednje vrijednosti tvrdoće u ovisnosti o vremenu i temperaturi sinteriranja 32
Tablica 10. Prosječna tvrdoća u ovisnosti o temperaturi 32
Tablica 11. Prosječna tvrdoća u ovisnosti o vremenu držanja 33
Tablica 12. Odnos gustoće i tvrdoće uzorka Al_2O_3 keramike 34

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
F	N	Sila
m	kg	Masa
HV	-	Tvrdoća po Vickersu
ρ	kg/m^3	Gustoća
V	m^3	Volumen
$\alpha - Al_2O_3$	-	korund
w	%	Maseni udio
S	mm^2	Površina
d	mm	Veličina dijagonale otiska
ρ_0	kg/m^3	Gustoća medija
ρ_L	kg/m^3	Gustoća zraka

SAŽETAK

U radu su korišetni uzorci aluminij oksidne keramike koji su oblikovani lijevanjem stabilne suspenzije u gipsani kalup. U tu svrhu je napravljena 70%-tna vodena suspenzija aluminij oksida uz dodatak disperzanta (Dolapix CE-64).

Sirovci su sinterirani u električnoj peći na temperaturama od 1600, 1625 i 1650 °C u trajanju od 2, 4 i 6 sati u svrhu određivanja kako parametri sinteriranja djeluju na neka mehanička svojstva aluminij oksidne keramike, u ovom slučaju na gustoću i tvrdoću.

Sinteriranim uzorcima nakon toga je izmjerena gustoća, te su zaliveni u polimernu matricu, pripremljeni, odnosno brušeni i polirani u svrhu mjerenja tvrdoće. Na temelju svih provedenih mjerenja i analize rezultata odabrani su optimalni parametri sinteriranja ispitivane aluminij oksidne keramike.

Ključne riječi: Aluminij oksidna keramika, temperatura sinteriranja, vrijeme sinteriranja, gustoća, tvrdoća

SUMMARY

Aluminium oxide ceramic samples were made for this thesis from stable suspension using slip casting method (casting suspension into plaster molds). For this purpose 70% aqueus suspension of aluminum oxide was made with the addition of Dolapix CE-64 dispersant.

Samples were sintered in an electric furnace on temperatures of 1600, 1625 and 1650 °C during the course of 2, 4 and 6 hours for the purpose of determining how these two sintering parameters make a difference to various mechanical properties. This thesis covers density and hardness.

After the sintering, the density of the samples was measured, samples were poured into a polimeric matrix, sanded and polished in order to measure hardness. Based on all measurements and after analysing the results the optimal aluminium oxide ceramic simtering parameters were chosen.

Key words: aluminum oxide ceramic, sintering temperature, sintering duration, density, hardness

1. UVOD

Keramički materijali su anorganski materijali sastavljeni od metalnih i nemetalnih elemenata koji su povezani ionskim i/ili kovalentnim vezama. Najvažniji materijal zbog svoje izuzetno široke primjene iz grupe oksidne keramike je aluminij oksidna (Al_2O_3) keramika.

Specifična svojstva keramičkih materijala omogućuju njihovu široku primjenu. U izuzetno dobra svojstva ubrajaju se visoka tvrdoća, visoka tlačna i savojna čvrstoća, visoki modul elastičnosti, niska toplinska i električna vodljivost, visoka otpornost na trošenje, relativno niska gustoća, niska toplinska rastezljivost i kemijska postojanost.

Glavni nedostatci kod keramike su visoka krhkost radi njene visoke tvrdoće te niska vlačna čvrstoća i otpornost na toplinske šokove.

Mikrostruktura svih tehničkih materijala pa tako i tehničke keramike utječe na cijeli niz svojstava među kojima su mehanička, tribološka, korozijska, toplinska, električna i dr. Znanstvena istraživanja često pokušavaju staviti u odnos svojstva i ponašanje materijala sa karakteristikama mikrostrukture. Metode i uvjeti proizvodnje općenito se odražavaju na mikrostrukturu. U ovom radu ispitat će se utjecaj temperature i vremena sinteriranja na gustoću jednako kao i na tvrdoću keramike.

Unatoč nedostatcima, keramika je sve više zastupljena u inženjerskom području, a isto tako se sve više i češće koristi za različite konstrukcijske elemente. Dvije su vrste keramike koja se koristi u tehničke svrhe: tradicionalna i inženjerska keramika.

Tradicionalna keramika je izrađena od tri komponente: gline, silike i feldspata. Upravo zbog višefaznosti, mikrostruktura tradicionalne keramike je neujednačena. Njene najčešće primjene su za cigle i pločice u građevini te električni porculan u električnoj industriji.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Tehnička keramika

Tehnička keramika pripada skupini materijala koji se danas koriste u industriji, različitim proizvodima svih vrsta te se sve više razvija i implementira u različite sfere svakodnevnog života. Ostali tehnički materijali su metali i legure, polimeri, stakla te kompoziti.
Kod keramike, veze između atoma su mješavina kovalentnih i ionskih veza. Za njenu izradu se koriste čiste komponente oksida, karbida ili nitrida. Upravo radi toga struktura tehničke keramike je homogenija i manje porozna u odnosu na tradicionalnu keramiku.

Tehnička keramika se dijeli prema: veličini zrna, prema namjeni i prema kemijskom (odnosno mineralnom) sastavu.

Podjela prema veličini zrna:

1. gruba keramika (zrna veličine 0,1 do 0,2 mm) → tradicionalna keramika
2. fina keramika (zrna veličine < 0,1 mm) → tehnička keramika

Gruba se tehnička keramika uglavnom koristi u građevini (npr. opeke), a fina se keramika koristi kao namjenska i tehnička keramika, te općenito posjeduje bolja mehanička svojstva od grube keramike.

Podjela prema namjeni:

1. visokokvalitetna keramika
2. konstrukcijska keramika
3. industrijska keramika
4. inženjerska keramika
5. funkcionalna keramika
6. elektrokeramika
7. biokeramika
8. rezna keramika

Visokokvalitetna keramika je visokorazvijen, visokokvalitetan keramički materijal koji je pretežno nemetalan i anorganski, te posjeduje određena svrhovita svojstva.

Konstrukcijska keramika (inženjerska, industrijska keramika) podrazumijeva materijale koji u bilo kojem obliku moraju izdržati mehanička opterećenja (npr. savojna i vlačna).

Funkcionalna keramika je visokokvalitetan materijal čija se svojstva koriste u određenu svrhu (npr. keramički dijelovi koji iskazuju posebna električna, magnetska, dielektrična ili optička svojstva).

Elektrokeramika je visokokvalitetna keramika koja se, na račun svojih specifičnih svojstava primjenjuje u elektronici i elektrotehnici.

Rezna keramika je visokokvalitetna keramika, koja je zbog svoje otpornosti na trošenje i visoke temperature prikladna za izradu alata za obradu odvajanjem čestica (tokarenjem bušenje, glodanje). [1]

Podjela keramike prema kemijskom sastavu:

1. **silikatna keramika:**
   - tehnički porculan
   - steatit
   - kordijerit
   - mulit

2. **oksidna keramika:**
   - aluminijev oksid Al_2O_3
   - magnezijev oksid MgO
   - cirkonijev oksid ZrO_2
   - aluminijev titanat
   - olovni cirkonat-titanat

3. **neoksidna keramika:**
   - silicijev karbid SiC
   - silicijev nitrid Si_2N_4
   - aluminijev nitrid AlN
   - borov karbid i borov nitrid, B_4C i BN

Silikatna keramika čini velik dio keramičkih proizvoda. Materijali od silikatne keramike su višefazni i sadrže visok udio staklene faze (>20%), s najvećim dijelom SiO_2.
Jedna od najvećih značajki joj je dobar omjer cijene i kvalitete, te je i pristupačnija od oksidne i neoksidne keramike.
Primjena ove keramike je u termotehnici, mjernoj i regulacijskoj tehnici te za izradu elektroinstalacija i vatrostalnih proizvoda.

Oksidna keramika je puno češća i u široj primjeni od neoksiodne keramike i valja napomenuti da je većina tehničke keramike zapravo oksidna keramika.
Obuhvaća materijale koji se sastoje od jednokomponentnih i jednofaznih metalnih oksida s udjelom > 90% i skoro pa ne sadrži udjele staklenih faza, radi čega i posjeduje jako dobra svojstva.
Jednokomponentni sustavi su građeni od jedne kristalne faze, a to su metalni oksidi (u najvećem broju slučajeva to je aluminijev oksid, magnezijev oksid i cirkonijev oksid), dok su višekomponentni sustavi miješana oksidna keramika (npr. aluminijev titanat ili olovni cirkonij-titanat) te kompozitna keramika (npr. aluminijev oksid koji je ojačan cirkonijevim oksidom).
Sirovine oksidne keramike, koje su visokog stupnja čistoće, proizvode se sinteriranjem pri čemu se dobiva ujednačena mikrostruktura.
Primjena oksidne keramike je u elektrotehnici i elektronici, a primjenjuje se i u neelektrične svrhe kao što je industrija papira i tekstilna industrija.

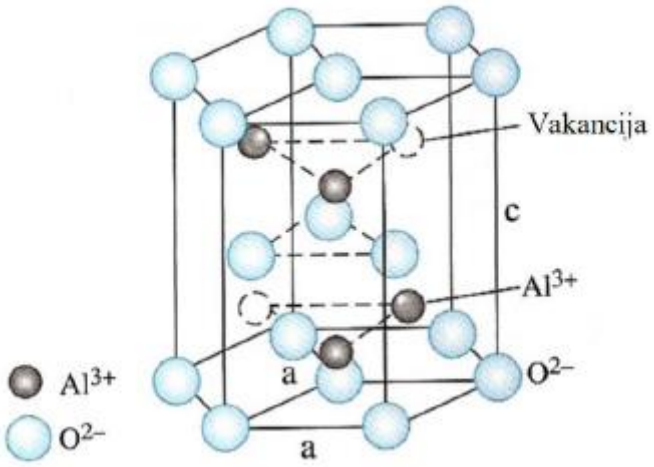
Neoksidna keramika ima visok sadržaj karbida (koji su električni vodiči) i visok udio kovalentnih veza koji neoksidnoj keramici osiguravaju moguću primjenu na visokim temperaturama.
Općenito obuhvaća grupu keramičkih materijala čiji sastav sadrži spojeve bora, dušika i silicija.
Najčešća primjena neoksidne keramike je pri visokim temperaturama (dijelovi motora i turbima, dijelovi filtera i izmjenjivača topline). [1]

2.2. Aluminij oksidna keramika

Aluminij oksidna keramika (Al_2O_3) je najvažniji materijal iz skupine oksidne keramike te ima najširi spektar primjene. Najčešće se primjenjuje keramika s udjelom aluminij oksida Al_2O_3 u rasponu od 80% do 99%.

Jedni termički stabilan, te ujedno i najčešći oblik aluminij oksidne keramike je korund, odnosno struktura korunda $\alpha - Al_2O_3$ (slika 1). Naravno, postoje i drugi poliformni oblici aluminij oksidne keramike, koji se razlikuju po kristalnoj strukturi, a nastaju pri toplinskoj dekompoziciji Al_2O_3 u različitim uvjetima.

Korund ($\alpha - Al_2O_3$) je termodinamički stabilan između sobne temperature i njegovog tališta koje iznosi 2050°C, a formira se na temperaturama višim od 1000°C. Struktura korunda se sastoji od rešetke heksagonalno raspoređenih (HCP rešetka) blisko postavljenih ravnina A i B, u kojima se nalaze veliki anioni kisika, te među kojima se nalaze manji kationi aluminija.



Slika 1. Struktura korunda: $\alpha - Al_2O_3$ [11]

Najznačajnija svojstva aluminij oksidne keramike su:

- visoka čvrstoća (za dijelove koji su izloženi visokim mehaničkim opterećenjima, kao što su brtve pumpi i slavina, oštrice, klizni ležajevi i sl.)
- visoka tvrdoća (aluminijev oksid, s obzirom da je monokristal po tvrdoći sličan safiru, a jedino je manje tvrd od dijamanta, što za cijenu ima nižu duktilnost i slabu razgradnju koncentracije naprezanja, što često zna dovesti do loma)

- mala lomna žilavost i savojna čvrstoća (radi visoke tvrdoće)
- visoka gustoća s obzirom na druge vrste keramika (no niska s obzirom na čelik)
- temperaturna stabilnost (može se koristiti u različitim toplinskim uvjetima, primjerice za izradu mlaznica, industrijskih peći i sl.)
- visoka otpornost prema abrazijskom trošenju (općenito ima nisku vrijednost faktora trenja, čak i bez podmazivanja)
- korozijska postojanost pri povišenim temperaturama
- visoka otpornost na kiseline (posebno visoka otpornost na mineralne kiseline kada je prisutna i sekundarna faza – međufaza na granicama zrna, ali smanjena otpornost na fosfornu i fluorovodičnu kiselinu)
- dobar električni izolator (njegova izolirajuća svojstva su najizraženija u svojstvima visokog vakuuma. Koristi se za otpornike, osigurače, držače antena i sl.) [7]

U tablici 1 prikazan je usporedba svojstava keramike, metala i polimera.

Tablica 1. Usporedba svojstava keramike, metala i polimera

SVOJSTVA	KERAMIKA	METALI	POLIMERI
Tvrdoća	↑↑	↓	↓↓
Modul elastičnosti	↑↑	↑	↓
Otpornost na visoke temperature	↑	↓	↓↓
Toplinska rastezljivost	↓	↑	↑
Duktilnost	↓	↑	↑
Otpornost na koroziju	↑	↓	↓
Otpornost na trošenje	↑	↓	↓
Električna vodljivost	↑↓	↑	↓
Gustoća	↓	↑	↓↓
Toplinska vodljivost	↑↓	↑	↓

Zbog dobrih svojstava aluminij oksidna keramika se primjenjuje u:

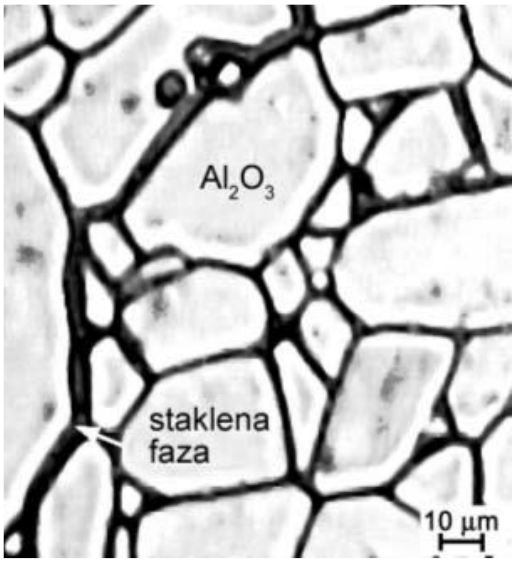
- elektotehnici za izolacijske dijelove
- elektronici za supstrate
- strojogradnji i izgradnji postrojenja za dijelove otporne na trošenje
- kemijskoj industriji za dijelove otporne na koroziju, visoke temperature, paru, taline i trosku
- mjernoj tehnici za zaštitne cijevi termoelemenata za provedbu mjerenja pri povišenim temperaturama
- medicini za razne implantante
- visokotemperaturnoj primjeni, poput sapnica za plamenike i nosače cijevi grijača
- industriji sanitarija za brtvene elemente

U primjeni se najčešće koristi aluminij oksidna keramika s udjelom aluminij oksida u rasponu od 80% do 99%. Naravno, ovisno o udjelu aluminij oksida, aditiva i nečistoća te procesa kompaktiranja i sinteriranja mogu se dobiti različite mikrostrukture, a ujedno s time i različita svojstva aluminij oksidne keramike.

Udio aluminij oksida ne određuje mehanička svojstva jer ona ovise o pripremi praha za proizvodnju keramike, odnosno, što je čistoća praha veća i što je zrno sitnije, mehanička svojstva će biti bolja. Također, ovisno o kvaliteti praha, aluminij oksidna keramika može biti mikrozrnata (slika 2) ili grubozrnata (slika 3). [1]



Slika 2. Mikrostruktura mikrozrnate aluminij oksidne keramike [1]



Slika 3. Mikrostruktura grubozrnate aluminij oksidne keramike [1]

2.3. Proizvodnja keramike

Proizvodnja tehničke keramike je višefazni proces u kojemu svaka faza ima svoju ulogu u oblikovanju konačnog proizvoda. Na glavna, temeljna svojstva ipak najviše utječe prah, odnosno odabir sirovine, dodataka, oblikovanje i odabrani proces (režim sinteriranja) te oni određuju mikrostrukturu keramičkih materijala, a samim time željena, konačna svojstva keramičkog materijala. Utjecaji procesa proizvodnje keramike na mikrostrukturu su prikazani na slici 4, a bitne faze u proizvodnji keramike na slici 5.



Slika 4. Utjecaji na mikrostrukturu [1]

Proces započinje odabirom praha i pripremom smjese. Veoma je bitan izbor čistoće praha, veličine zrna i specifične površine zrna, jednoličnost u kemijskom i faznom sastavu te da oblik čestica bude ujednačen. Kako bi poboljšali svojstva konačnog proizvoda, dodaju se aditivi, koji imaju jako puno različitih primjena, što će biti kasnije objašnjeno. Kako bi se uopće dobila jednolična veličina čestica, što je ujedno i početni zahtjev, koristi se postupak mljevenja, te se najčešće radi o kugličnim mlinovima. Nakon toga slijedi oblikovanje mase i proizvodnja sirovca, izrada monolitnog izratka sinteriranjem i završna obrada. [1]



Slika 5. Bitne faze u procesu proizvodnje keramike [12]

2.3.1. Aditivi

U prah se dodaju različiti aditivi, kako bi se poboljšala svojstva kao što su tečenje, plastificranje i ojačanje, te kako bi se smanjilo vrijeme i temperatura sinteriranja. Aditivi su uglavnom organskog podrijetla.

Aditivi se dijele na:

- otapala
- veziva
- plastifikatore
- disperzante.

Otapala se koriste za otapanje ostalih organskih aditiva, te poboljšavaju viskoznost smjese. Organska otapala imaju širu primjenu nego voda radi bolje „interakcije“ sa drugim tipovima aditiva.

Veziva imaju ulogu povezivanja mase čime povećavaju njenu fleksibilnost i izdržljivost. Najveći značaj imaju u slučaju kad je potrebno da masa bude poput tijesta. Najbitnije karakteristike veziva su viskoznost, staklište, čvrstoća, temperatura, svojstvo otapanja u drugom otapalu te atmosfera izgaranja.

Plastifikatori su, kao i veziva, bitni kod oblikovanja mase u obliku tijesta jer omogućuju rastezanje i savijanje mase bez pojave pukotina, te naposljetku nakon isparavanja svih aditiva daju čvrst, krhak i krut proizvod kao rezultat.

Disperzanti rješavaju problem aglomeracije, koja je čest problem koji se pojavljuje u keramičkim prahovima. Količina potrebnog otapala je manja što su čestice temeljitije dispergirane. Dva su načina rada disperzanata, jedan je elektrostatska odbojnost (nastaje radi adsorpcije ionskih molekula disoperzanta), a drugi je sterička prepreka (čestice se razdvajaju uslijed adsorpcije organskih dugolančanih molekula disperzanta). [1]

2.3.2. Oblikovanje sirovca

Da bi se dobila željena veličina zrna praha, provodi se postupak mljevenja. Mljevenje je mehanički postupak pri kojemu dolazi do lomljenja i hladnog oblikovanja zrna. Danas se za proces mljevenja najčešće koriste razni kuglični mlinovi koji se pune prahom i kuglicama za mljevenje. Veoma je bitno da kuglice za mljevenje budu od istog materijala kao i prah koji se melje kako se smjesa ne bi kontaminirala njihovim trošenjem.
Kuglice se pri rotaciji mlina podižu na određenu visinu s koje slobodno padaju ili se kotrljaju te na prah djeluju udarno ili silama trenja.

Oblikovanje ili kompaktiranje je postupak zgušnjavanja praha u svrhu dobivanja sirovca (tzv. zelenih izradaka) koji ima dovoljnu čvrstoću za daljnje rukovanje, te se u tom stanju može dalje prerađivati.

Pri postupcima oblikovanja važno je da se dobiju sirovci koji imaju jednaku gustoću i teksturu po cijelom presjeku. Ako bi prilikom oblikovanja dobili sirovce koji imaju različitu gustoću, postupkom pečenja (sinteriranja) pojavit će se zaostala naprezanja i doći će do deformacija. Izbor postupaka oblikovanja ovisi o geometriji i veličini proizvoda, kao i o zahtjevima koji se na njega postavljaju.

Smjese mogu biti u obliku granulata (praha), suspenzija ili keramičkih „tijesta". [10]

Postupci oblikovanja mogu se podijeliti u nekoliko osnovnih skupina prema udjelu vode:

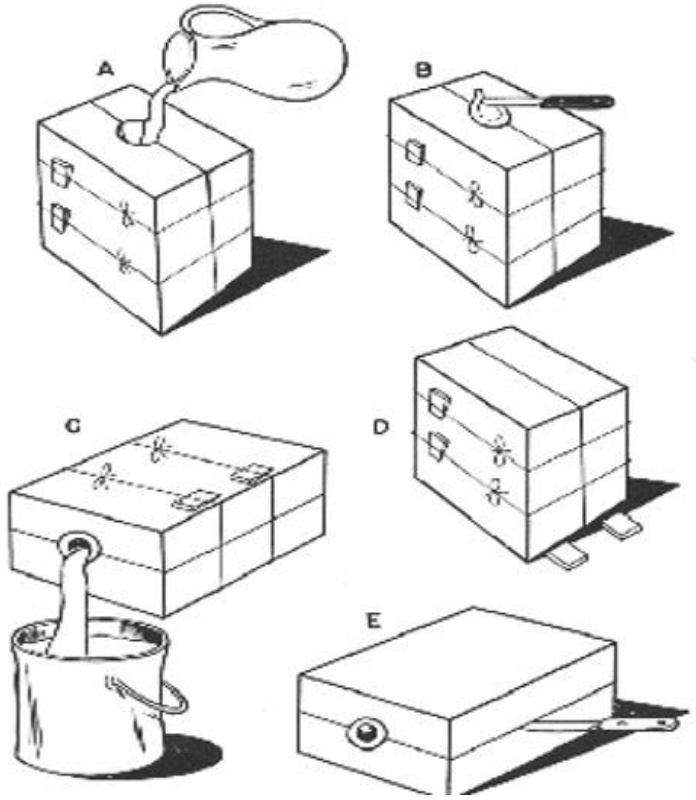
- prešanje (mokro i vlažno) – ugušćivanje oblikovane mase praha (granula), vlažnost 0-15% → prah
- plastično oblikovanje (ekstrudiranje i injekcijsko prešanje), vlažnost 15-25% → keramičko tijesto
- lijevanje (lijevanje suspenzije, tlačno lijevanje i lijevanje folija), vlažnost > 25% → suspenzije

Oblikovanje lijevanjem suspenzije u gipsani kalup

Ovo je najjednostavnija i najpouzdanija metoda oblikovanja keramičkog sirovca, koja će ujedno biti korištena u ovome radu.

Suspenzija, koja sadrži u sebi keramički prah, vodu i disperzant, mora zadovoljiti kriterije optimalne viskoznosti i gustoće da bi bila stabilna, kako bi se izbjegle greške poput poroznosti i pucanja sirovca tijekom vađenja iz kalupa. Ovom metodom se mogu proizvoditi i jednostavni i kompliciraniji keramički oblici.

Kod lijevanje suspenzije u kalup (slika 6), stabilna se suspenzije ulijeva u pozorne gipsane oblike. Izdvajanjem suspenzijske tekućine, na stijenkama se stvara čvrsti sloj, koji u slučaju punog odljevka raste do konačnog oblika izratka.



Slika 6. Lijevanje suspenzije u gipsani kalup [13]

Gipsani kalup se najčešće sastoji od dva dijela, te ne smije biti niti prevlažan (proces zgušnjavanja se onda zaustavlja zbog slabe propusnosti kalupa) i ne smije biti ni presuh (tada se suspenzija prebrzo stvrdnjava). Također, postoji mogućnost šupljeg lijevanja gdje se nakon nekog vremena, nakon postignute željene debljine stijenke izlijeva suvišna masa suspenzije iz kalupa.

2.3.3. Obrada sirovca

Obrada sirovca prije sinteriranja znatno povećava ekonomsku efikasnost i fleksibilnost samog procesa. Nažalost, veoma je kompliciran jer su zeleni izraci veoma osjetljivi.

Naime, sami cilj obrade sirovca prije sinteriranja je postizanje što veće točnosti mjere i oblika i kvalitete površine, sve kako bi se smanjila potreba za skupom završnom obradom. U tom slučaju, obradci se namjerno predimenzioniraju, te je potrebno izračunati njihovo skupljanje.

Obrada sirovaca se može vršiti u zelenom stanju (nakon oblikovanja) i u bijelom stanju (nakon pretpečenja). Pretpečenje služi za povećanje čvrstoće, koje se postiže zbog male brzine skupljanja.

2.3.4. Priprema za pečenje

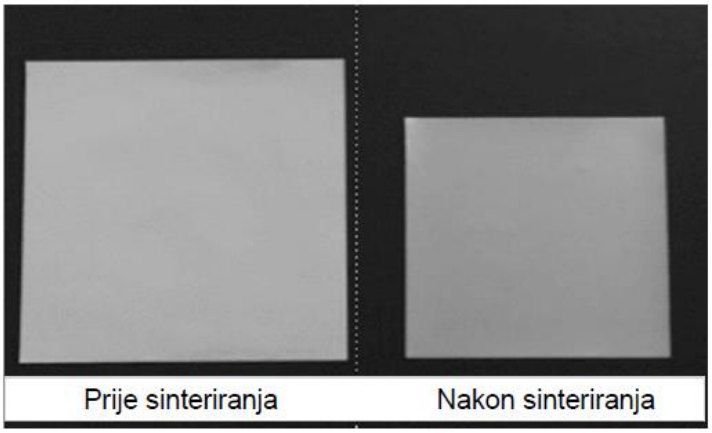
Kada se postigne željeni oblik sirovca, potrebno je provesti postupak pripreme za pečenje (sinteriranje ili sraščivanje). Budući da sirovci u sebi sadrže velik udio vlage i raznih pomoćnih sredstava potrebno ih je ukloniti procesima izgaranja ili hlapljenja pri visokim temperaturama (sušenje i izgaranje aditiva). Što je veći sadržaj vlage u sirovcu, skupljanje će biti veće. Ono ovisi o vrsti sirovine, o veličini zrna i o postupku oblikovanja. Sušenje se mora provesti polagano i prilagoditi se pojedinim keramičkim izradcima jer pri prebrzom sušenju može doći do deformacije ili pojave pukotina.

Neki se keramički materijali prije sinteriranja prožaruju kako bi se dobila bolja mehanička svojstava sirovca, u prvom redu viša čvrstoća, koja je niža od one nakon sinteriranja, čime se i dalje omogućuje provedba strojne obrade (tzv. bijela obrada).

2.3.5. Sinteriranje

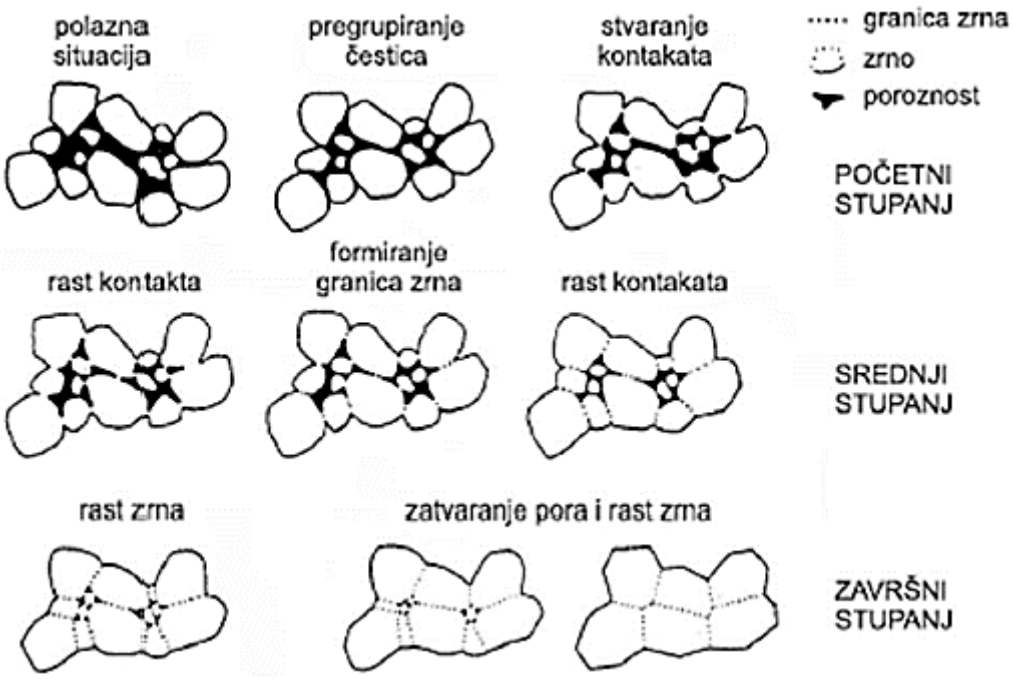
Keramička veza, a time i veća čvrstoća, postiže se tek pečenjem pri visokim temperaturama (sinteriranjem) budući da u sirovom izratku postoje slabe veze između čestica.

Sinteriranje (pečenje ili sraščivanje) je postupak zagrijavanja sirovca na visoku temperaturu pri čemu dolazi do spajanja čestica uz smanjenje poroznosti i istovremenog skupljanja otpreska u svrhu povećanja gustoće, čvrstoće i tvrdoće keramičkih materijala.
Proces sinteriranja se najčešće provodi pri temperaturama od 1050 °C do 2200 °C u zaštitnim atmosferama (po potrebi). Skupljanje nastalo uklanjanjem vlage i aditiva može dosegnuti čak do 20% (slika 7). [3]



Slika 7. Uzorci prije i poslije sinteriranja [1]

Kod sinteriranja prvo dolazi do pregrupiranja čestica, zatim se stvaraju kontakti koji rastu, formiraju se granice zrna i na kraju zrna rastu uz zatvaranje pora (slika 8).

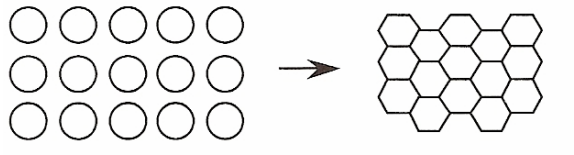


Slika 8. Rast zrna tijekom procesa sinteriranja [1]

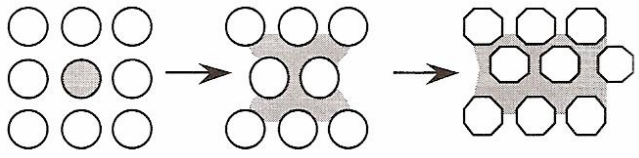
Temperature sinteriranja su ispod temperatura tališta (cca. $2/3 \cdot T_t$), tako da je izradak još u krutom stanju, ali je olakšana difuzija atoma.

Proizvodi od oksidne keramike s visokim stupnjem čistoće sinteriraju se reakcijama u čvrstom stanju, dok u nekim stadijima sinteriranja se može javiti i talina. Općenito, procesi sinteriranja keramičkih izradaka su veoma kompleksni i odvijaju se različitim brzinama, ovisno o čistoći

sirovina, veličini zrna, gustoći i atmosferi. Prema broju komponenata i prisutnih faza sinteriranje može biti: sinteriranje jednokomponentnih sustava, sinteriranje višekomponentnih sustava, suho sinteriranje (slika 9) te mokro sinteriranje (slika 10).



Slika 9. Suho sinteriranje [14]



Slika 10. Mokro sinteriranje [14]

U slučaju sinteriranja jednofaznog materijala kao što je $\alpha - Al_2O_3$, sinteriranje zelenog tijela se provodi na temperama koje su u rangu 50% - 80% T_t, što bi značilo da se $\alpha - Al_2O_3$ sinterira na temperaturama od 1400°C do 1650°C. Pri tim temperaturama ne dolazi do stvaranja taline, već do slijepljivanja čestica, povećanja gustoće izratka i smanjenja poroznosti (to se naziva sinteriranje u krutoj fazi), te je ovakav postupak sinteriranja korišten u ovom radu. [1]

Procesni parametri sinteriranja su:

- parametri ovisni o peći:
  - temperatura sinteriranja
  - brzina ugrijavanja
  - tlak
  - plinska atmosfera
- parametri ovisni o prahu:
  - geometrija čestica
  - sastav smjese prahova
- parametri ovisni o sirovcu
  - gustoća
  - homogenost
- trajanje sinteriranja.

Postoje dva tipa sinteriranja prema tipu ugrijavanja:

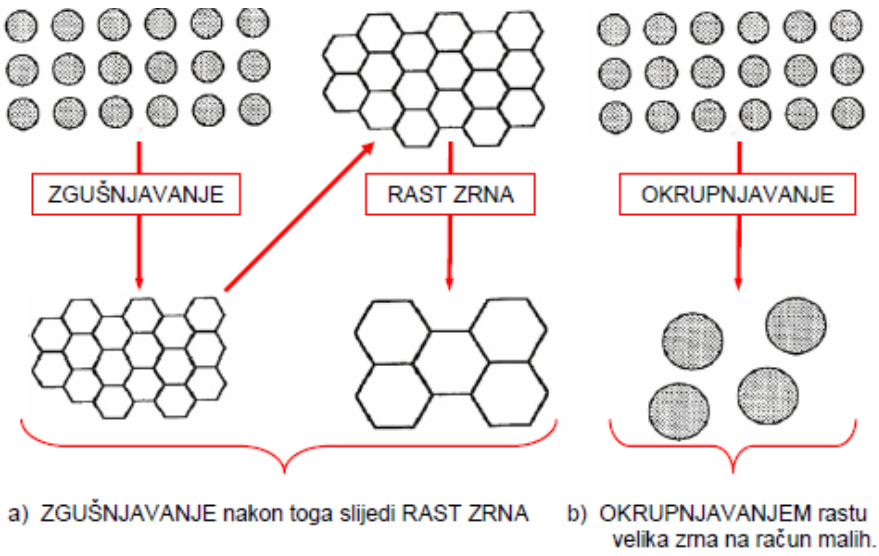
- izotermičko ugrijavanje (temperatura se naglo povećava do određene vrijednosti, nakon čega se izradak drži neko zadano vrijeme na toj temperaturi te se ohlađuje na sobnu temperaturu)
- konstantno ugrijavanje (izradak se ugrijava uz konstantni porast temperature sve do zadane temperature sinteriranja, zatim se ohlađuje na sobnu temperaturu)

Suho sinteriranje

Pokretačka sila tijekom suhog sinteriranja je redukcija površinske energije. Smanjenje površinske energije se može postići na dva načina:

- redukcijom na ukupnoj površini prosječne veličine zrna, što vodi procesu okrupnjavanja
- i/ili uklanjanjem sučelja kruto/plinovito i stvaranjem granica zrna iz čega slijedi rast zrna, te proces zgušnjavanja.

Najčešće su ta dva mehanizma u kompeticiji. Ako je proces zgušnjavanja dominantniji, pore će postati manje i s vremenom će nestati i rezultirati će kompaktnim skupljanjem. U slučaju ako je proces okrupnjavanja brži, s vremenom će i pore i zrna postati veće. Shematski prikaz snižavanja energije čestica je prikazan na slici 11.



Slika 11. Shematski prikaz načina kojima čestice uslijed sinteriranja snizuju svoju energiju [14]

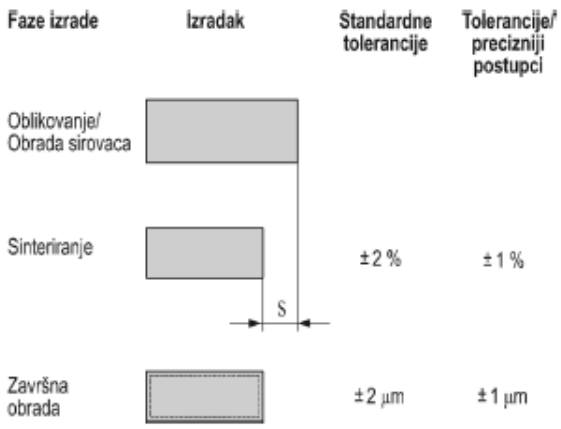
Kako bi se razumjela zbivanja tijekom procesa sinteriranja potrebno je mjeriti skupljanje veličine zrna i pora u ovisnosti o varijablama sinteriranja, kao što su vrijeme, brzina, temperatura i početna veličina čestica. Ako je skupljanje oblikovanog uzorka jednoliko, gustoća će mu rasti s vremenom, što je povoljno.
Najbolji način određivanja skupljanja je mjerenje gustoće sinteriranog uzorka, koja se prikazuje kao postotak teoretske gustoće u ovisnosti o vremenu sinteriranja ili mjerenjem promjene dimenzije. [4]

2.3.6. Završna obrada

Naposljetku, zadnji korak kod proizvodnje keramike je završna obrada, koja obuhvaća postupke kao što su:

- brušenje → cilj obrade brušenjem može biti gruba i fina površina poput profilne i ležajne površine, a provodi se također za izradu funkcionalnih površina prema zahtijevanim tolerancijama i stanjima površine
- lepanje → provodi se u svrhu poboljšanja dimenzijske točnosti i stanja površine (npr. priprema za brušenje)
- honanje → provodi se u svrhu poboljšanja dimenzijske stabilnosti (npr. za klizne površine)
- rezanje → rezanje sirovca u svrhu dobivanja željenih dimenzija i oblika, također je moguće rezanje vodenim mlazom
- erodiranje → provodi se električno uz pomoć bakrenih, volframovih ili grafitnih elektroda, služi za izradu kompleksnih oblika, ali praktički samo SISIC keramike (reakcijski povezan silicij karbid s infiltriranim silicijem)
- bušenje → izrada provrta
- obrada laserom → služi za bušenje, rezanje i brušenje.

Tvrda obrada (brušenje, poliranje i dr.) koristi se na dijelovima koji nakon zelene obrade (nakon oblikovanja) imaju gotovo konačne mjere. Na slici 12 se vide tolerancije mjera nakon sinteriranja i tvrde obrade. Time se postižu uske tolerancije i razni zahtjevi kao što su točnost dimenzija, raznovrsnost oblika, stanje površine itd. Radi visoke tvrdoće keramičkih dijelova, za obradu se koriste dijamantni alati. [1]



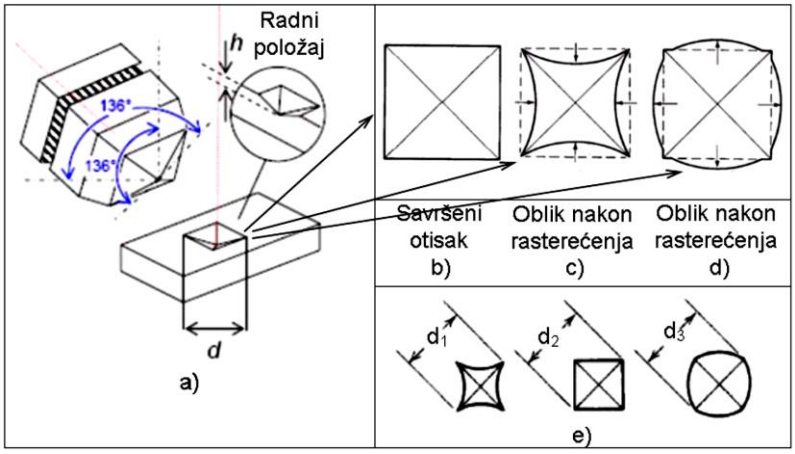
Slika 12. Tolerancije mjera nakon sinteriranja i tvrde obrade [1]

2.4. Tvrdoća aluminij oksidne keramike

Tvrdoća ukazuje na sposobnost prema deformiranju, koja je veća što je veći modul elastičnosti. Tehnička keramika pokazuje veliku krutost i stabilnost oblika.

Veća tvrdoća tehničke keramike vodi prema veoma dobroj otpornosti na trošenje, no međutim cijena povećane tvrdoće keramike je slaba mogućnost plastične deformacije (niska duktilnost) i razgradnje koncentracije naprezanja. Stoga često puca bez prethodne najave.

Za određivanje tvrdoće keramičkih materijala koristi se metoda po Vickersu ili po Knoopu. Određivanje tvrdoće po Vickersu temelji se na mjerenju veličine otiska koji je nastao nakon utiskivanja dijamantnog penetratora u obliku četverostrane piramide s kutom između stranica koji iznosi 136°. Utiskivanjem penetratora ovakvog oblika u materijalu ostaje otisak šuplje piramide. Prikaz Vickersovog penetratora i otisaka je prikazan na slici 13.



Slika 13. Shematski prikaz Vickersovog penetratora i mogućih izgleda otisaka nakon rasterećenja [15]

Otisak koji ostavi Vickersova piramida nije uvijek savršenog oblika, nego dolazi do iskrivljenja uslijed elastičnog efekta. Na slici 13 c) prikazan je oblik otiska nakon rasterećenja koji se deformirao uslijed elastičnog povrata materijala oko ravnih površina penetratora. Na slici 13 d) vidi se deformacija uslijed proširenja površina oko ravnih površina penetratora. Utjecaj elastične deformacije na veličinu otiska prikazuje slika 13 e) na kojoj su shematski prikazana tri otiska jednakih dijagonala, ali različitih površina. [1, 4]

Tvrdoća po Vickersu se određuje iz jednadžbe:

$$HV = \alpha * \frac{F}{d^2}$$

gdje je:

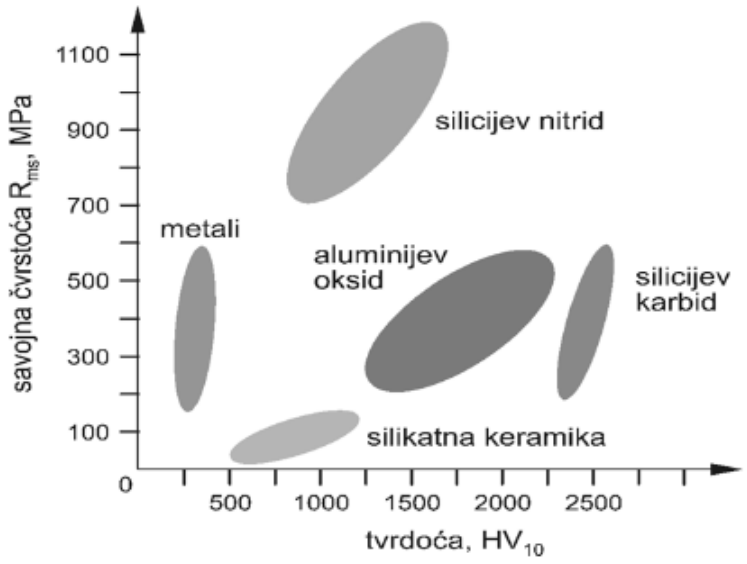
F – primijenjena sila

d – srednja vrijednost dijagonala baze piramide, $d = \frac{d_1 + d_2}{2}$

α = 0,1891 za Vickersov penetrator.

Pomoću mjernog mikroskopa mjere se dijagonale (d_1, d_2) baze piramide otisnute u materijalu.

Na slici 14 može se vidjeti odnos tvrdoće i savojne čvrstoće pojedinih vrsta keramika.



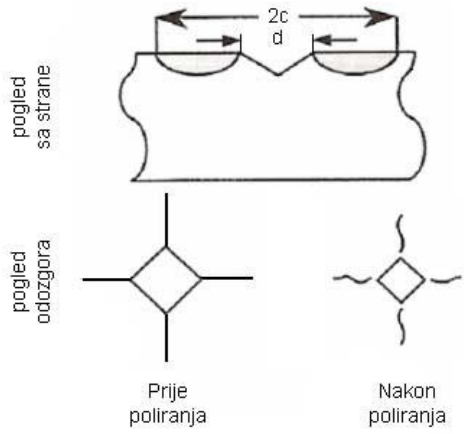
Slika 14. Područja vrijednosti tvrdoće i savojne čvrstoće pojedinih vrsta keramika [1]

2.5. Lomna žilavost aluminij oksidne keramike

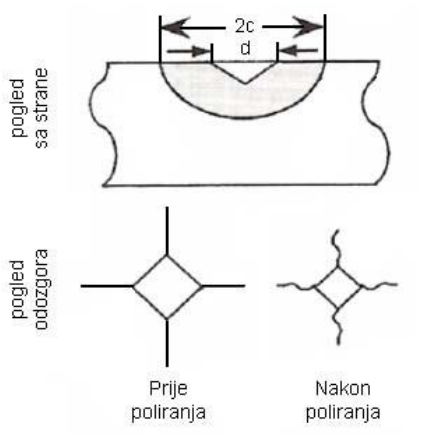
Lomna žilavost (K_{IC}) je jedna od veličina koje karakteriziraju lomno ponašanje materijala pod djelovanjem opterećenja što je posebno važno kod keramike koja je po svojoj prirodi vrlo krhka. Osim klasičnih metoda određivanja lomne žilavosti postoje i tzv. indentacijske tehnike u kojima se lomna žilavost određuje utiskivanjem penetratora i mjerenjem duljina pukotina koje se šire iz vrhova otiska. Duljina pukotina koje nastaju iz vrhova otiska kada se Vickersov penetrator utiskuje na ravnu ispoliranu površinu keramičkog materijala su obrnuto proporcionalne s vrijednostima lomne žilavosti materijala.
Mjerenjem duljina pukotina i uvrštavanjem u odgovarajuće matematičke modele, ovisne o tipu pukotine, moguće je računskim putem odrediti vrijednost lomne žilavosti materijala.

Postoje dva najčešća tipa pukotina, te je njihov pogled na poprečni presjek i pogled odozgo prikazan na slikama 15 i 16.

Pri niskim opterećenjima češće nastaju Palmqvist pukotine, dok pri višim opterećenjima nastaju Medijan pukotine. Veoma jednostavan način na koji možemo razlikovati ta dva tipa širenja pukotina je uklanjanje površinskih slojeva poliranjem, pri čemu će Medijan pukotina ostati uvijek povezana s vrhom otiska, dok će se Palmqvist pukotina odvojiti od vrha otiska.



Slika 15. Palmqvist pukotina [16]

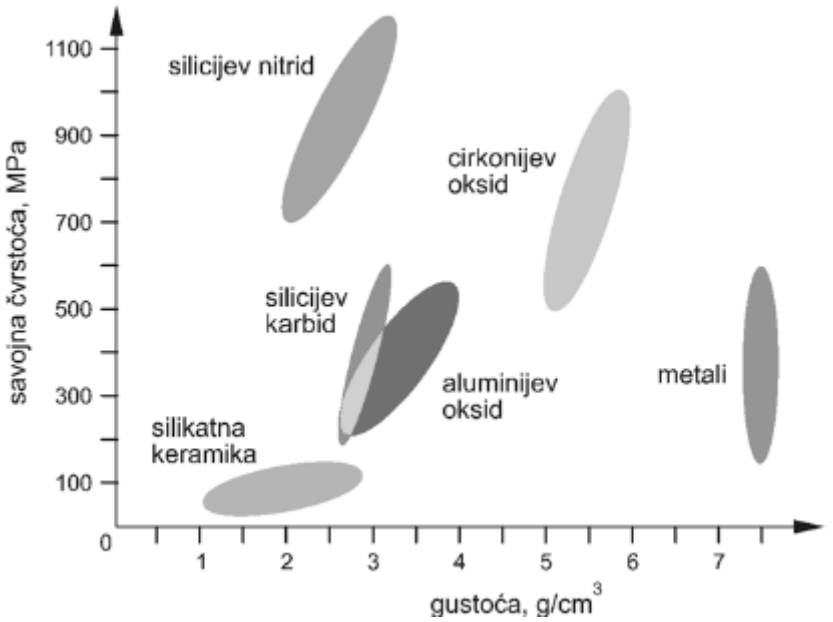


Slika 16. Medijan pukotina [16]

2.6. Gustoća aluminij oksidne keramike

Gustoća aluminij oksidne keramike iznosi 20 do 70% gustoće čelika. To znači da postoje velike mogućnosti za smanjenje mase, što je prednosti pri izradi pokretnih dijelova u strojarstvu.

Relativna gustoća bitno utječe na svojstva keramike te je upravo radi toga veoma bitno, naročito za primjenu gdje se javljaju mehanička opterećenja, da se postigne gustoća koja je veoma blizu teoretske i bez većih gradijenata rasipanja. Time se osiguravaju dobra mehanička svojstva. Nasuprot tome, mala relativna gustoća, koja se temelji na jednoličnoj poroznosti može imati pozitivan utjecaj na npr. otpornost na promjene temperature. [3, 7]
Na slici 17 su prikazana orijentacijska područja savojne čvrstoće i gustoće materijala.



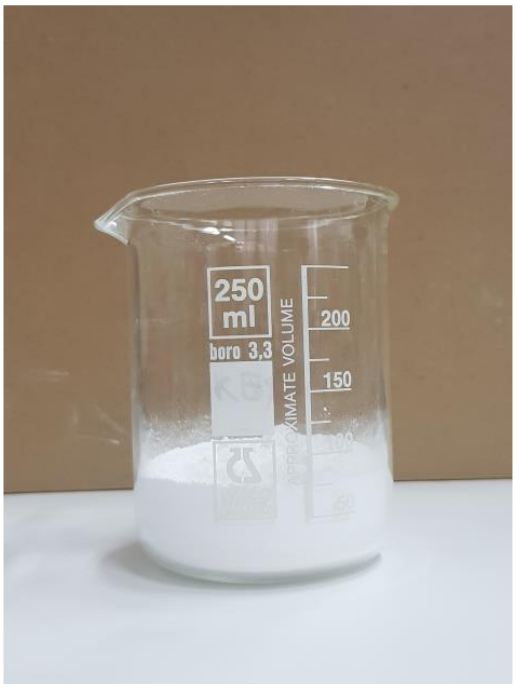
Slika 15. Orijentacijska područja savojne čvrstoće i gustoće odabranih materijala [1]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

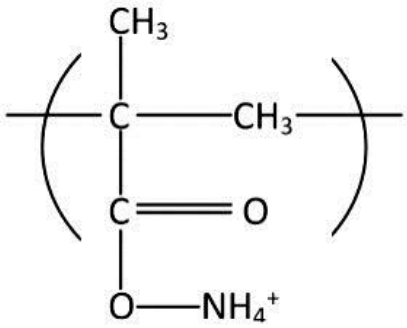
3.1. Polazni materijali

Za pripremu keramičke suspenzije korišteno je:

- keramički Al_2O_3 prah visoke čistoće (proizvođač Alcan Chemicals, SAD), slika 18
- disperzant Dolapix CE-64, slika 19
- destilirana voda



Slika 16. Al_2O_3 prah



Slika 17. Strukturna formula disperzanta Dolapix CE-64 [17]

U tablici 2 naveden je kemijski sastav korištenog Al_2O_3 praha.

Tablica 2. Kemijski sastav Al_2O_3 praha

Komponenta	**MgO**	**Fe_2O_3**	**SiO_2**	**Na_2O**	**CaO**	**Al_2O_3**
w, %	0,066	0,015	0,02	0,05	0,013	ostatak

3.2. Priprema 70%-tne vodene otopine Al_2O_3 suspenzije

Pripravljena je 70%-tna Al_2O_3 suspenzije uz udio disperzanta od 0,2% mase suhe tvari. Sastav suspenzije je prikazan u tablici 3.

Tablica 3. Sastav 70%-tne vodene Al_2O_3 suspenzije

m (Al_2O_3), g	**V (voda), mL**	**w (disperzant na masu suhe tvari), %**	**w (disperzant), g**
96	40	0,2	0,192

Pripravljena suspenzija je stavljena u posudu za homogenizaciju u kojoj se nalazilo 10 kuglica. Posuda kao i kuglice izrađene od aluminijevog oksida kako ne bi došlo do kontaminacije suspenzije, te je posuda stavljena u planetarni kuglični mlin (Retsch PM 100), slika 20, da bi se izvršio proces homogenizacije. Planetarni kuglični mlin funkcionira na način da se homogenizacijska posuda rotira oko svoje osi i oko središnje osi mlina, a parametri miješanja su bili sljedeći: 300 okretaja u minuti i vrijeme homogenizacije 90 minuta.



Slika 18. Planetarni kuglični mlin Retsch PM 100

Nakon završetka procesa miješanja slijedi proces odvajanja suspenzije od kulica uz pomoć sita. Pri procesu homogenizacije dolazi do pojave mjehurića koje je potrebno također ukloniti. Za eliminiranje zračnih mjehurića korištena je ultrazvučna kupelj BRANSONIC 220 s parametrima:

- frekvencija 50 kHz
- snaga 120 W
- trajanje 15 minuta

3.3. Oblikovanje aluminij oksidne keramike postupkom lijevanja suspenzije u gipsani kalup

Nakon homogenizacije, suspenzija je odijeljena od kuglica, zatim ulivena u gipsane kalupe (slika 21) i ostavljena tako u trajanju od 24 sata. Nakon otvaranja kalupa, sirovci su izrezani u obliku kvadra, te alatom i brusnim papirom obrađeni kako bi imali približno pravilan oblik te glatku površinu.



Slika 19. Gipsani kalup

3.4. Sinteriranje

Prema planu pokusa je provedeno sinteriranje na tri različite temperature uz tri različita vremena držanja. Sirovci su sinterirani u peći Nabentherm P310.

3.4.1. Temperatura sinteriranja

Razmatrane su sljedeće vrijednosti temperature sinteriranja:

- 1600 °C
- 1625 °C
- 1650 °C.

3.4.2. Vrijeme sinteriranja

Za vrijeme sinteriranja uzete su sljedeće vrijednosti:

- 2 h
- 4 h
- 6 h.

Iz navedenog proizlazi da se radi o planu pokusa s dva faktora (temperatura i vrijeme sinteriranja) na tri razine, odnosno 3^2, sa 9 mogućih stanja uzoraka, tablica 4.

Tablica 4. Plan pokusa

Broj uzorka	Temperatura, °C	Vrijeme, h
1	1600	2
2	1600	4
3	1600	6
4	1625	2
5	1625	4
6	1625	6
7	1650	2
8	1650	4
9	1650	6

3.5. Mjerenje gustoće uzoraka

Na svakom uzorku su provedena tri mjerenja gustoće (vidi tablicu P1 u prilogu) i izračunata je aritmetička srednja vrijednost koja je prikazana u tablici 5.
Gustoća uzoraka je izmjerena na analitičkoj vagi Mettler Toledo JP703C, slika 22.



Slika 20. Analitička vaga Mettler Toledo JP703C

Princip rada Mettler Toledo JP703C vage temelji se na Arhimedovom zakonu koji kaže da tijelo uronjeno u tekućinu je lakše za težinu istisnute tekućine. Prvo je potrebno izvagati težinu uzorka na zraku (masa A), a nakon toga se ponovno važe, ali u mediju poznate gustoće (masa B), koji je u ovom slučaju voda pomiješana sa medijem za smanjenje površinske napetosti.
Gustoća se određuje iz jednadžbe: [18]

$$\rho = \frac{A}{A-B} * (\rho_0 - \rho_L) + \rho_L$$

gdje su:

ρ - Arhimedova gustoća uzorka

A – masa uzorka izmjerena na zraku

B – masa uzorka izmjerena u pomoćnom mediju

ρ_0 – gustoća pomoćnog medija

ρ_L – gustoća zraka

Također, veoma je bitno napomenuti da se u obzir mora uzeti i temperatura zraka i temperatura pomoćnoga medija, jer ona može značajno utjecati na rezultate mjerenja.

Tablica 5. Izmjerene gustoće uzoraka u ovisnosti o temperaturi i vremenu

Broj uzorka	Temperatura, °C	Vrijeme, h	Gustoća g/cm^3
1	1600	2	3,879
2	1600	4	**3,836**
3	1600	6	3,869
4	1625	2	3,844
5	1625	4	3,885
6	1625	6	**3,891**
7	1650	2	3,841
8	1650	4	3,887
9	1650	6	3,887

3.5.1. Analiza gustoće uzoraka

Kod uzorka 6 (1625 °C, 6h) izmjerena je maksimalna gustoća (3,891 g/cm^3), a kod uzorka 2 (1600°C, 4h) minimalan iznos gustoće (3,836 g/cm^3), te zaključujemo da je raspon izmjerenih vrijednosti gustoća 0,055 g/cm^3.

Tablica 6. Prosječna gustoća u ovisnosti o temperaturi

Temperatura, °C	1600	1625	1650
Prosječna gustoća, g/cm^3	3,8613	3,8733	3,8716

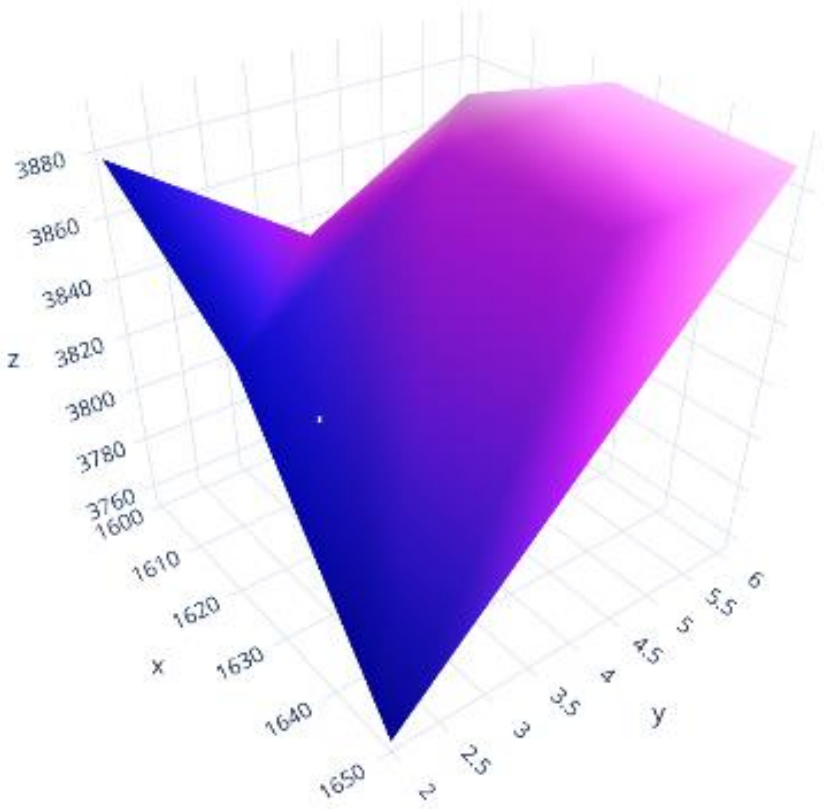
Iz tablice 6 možemo donijeti zaključak kako se gustoća aluminij oksidne keramike povećava s porastom temperature.

Tablica 7. Prosječna gustoća u ovisnosti o vremenu držanja

Vrijeme držanja, h	2	4	6
Prosječna gustoća, g/cm^3	3,8547	3,8693	3,8823

Iz tablice 7. proizlazi kako se također vrijednost gustoće povećava u odnosu na vrijeme držanja.

Slika 23 sadrži 3D prikaz ovisnosti gustoće Al_2O_3 keramike o temperaturi i vremenu, gdje os x predstavlja temperaturu u °C, os y vrijeme držanja u satima i os z gustoću uzoraka u mg/cm^3, iz čega je jasno vidljivo da se gustoća sinterirane aluminij oksidne keramike povećava s rastom temperature i vremena držanja.



Slika 21. 3D prikaz ovisnosti gustoće o temperaturi i vremenu

3.6. Mjerenje tvrdoće uzoraka

3.6.1. Priprema uzoraka za mjerenje tvrdoće (keramografija)

Da bi bilo moguće izmjeriti tvrdoću uzoraka, prvo ih je potrebno odgovarajuće pripremiti. Tehnike koje uključuju pripremu uzorka za analizu mikrostrukture su: [1]

- zalijevanje uzorka u polimernu masu
- brušenje
- poliranje
- nagrizanje.

Zalijevanje

Masa korištena za zalijevanje uzorka je „Durofix kit“, to je dvokomponentna masa pomoću koje se vrši hladno zalijevanje. Tekućina i prašak se miješaju u omjeru 1:1 dok samo skrućivanje traje 30 minuta.

Brušenje

Brušenje se provodi u svrhu uklanjanja tragova rezanja. Za brušenje se koriste brusni papiri sa SiC abrazivom s time da se ono provodi u nekoliko faza. Prvo se brusi grubljim brusnim papirima veće granulacije brusnog zrna, a potom finijim papirima, sitnije granulacije abraziva. Brušenje je provedeno na uređaju DAP – V prema protokolu brušenja definiranog od strane proizvođača (Struers), slika 24.

Step	PG	FG
Surface	MD-Piano 220	MD-Plan
Abrasive	Diamond	DiaPro Plan 9
Grit/ Grain size		9 µm
Lubricant	Water	
Rotational speed [rpm]	300	150
Force[N]/ specimen	30	35
Time [min]	Until plane	10

Slika 22. Parametri brušenja uzoraka [19]

Poliranje

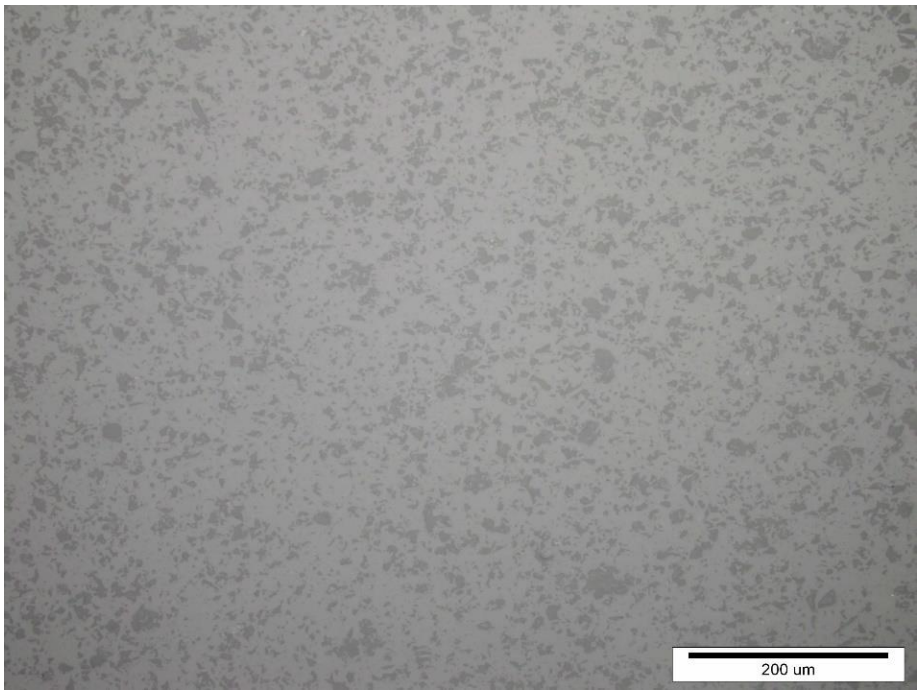
Poliranje se provodi u svrhu uklanjanja tragova (riseva) brušenja, ravnanja i dovođenja površine uzorka do „sjaja“.

Poliranje se sastojalo od 4 faze koje su prikazane u tablici 8. Sredstvo za hlađenje i podmazivanje je bila mješavina vode i alkohola, a podloga je bila tkanina na koju se stavlja dijamantna pasta različite veličine dijamantnog abraziva.

Tablica 8. Parametri poliranja

Faza poliranja	**Faza 1**	**Faza 2**	**Faza 3**	**Faza 4**
Abraziv	Dijamantna pasta, 9 µm	Dijamantna pasta, 6 µm	Dijamantna pasta, 3 µm	Dijamantna pasta, 1 µm
Vrijeme trajanja, min	3	3	3	3
Broj okretaja / min	150	150	150	150
Sila, N	20	20	20	20

Površina keramičkog uzorka nakon poliranja snimljena kamerom na optičkom mikroskopu Olympus GX 51 prikazana je na slici 25.



Slika 23. Površine uzorka Al2O3 keramike nakon poliranja

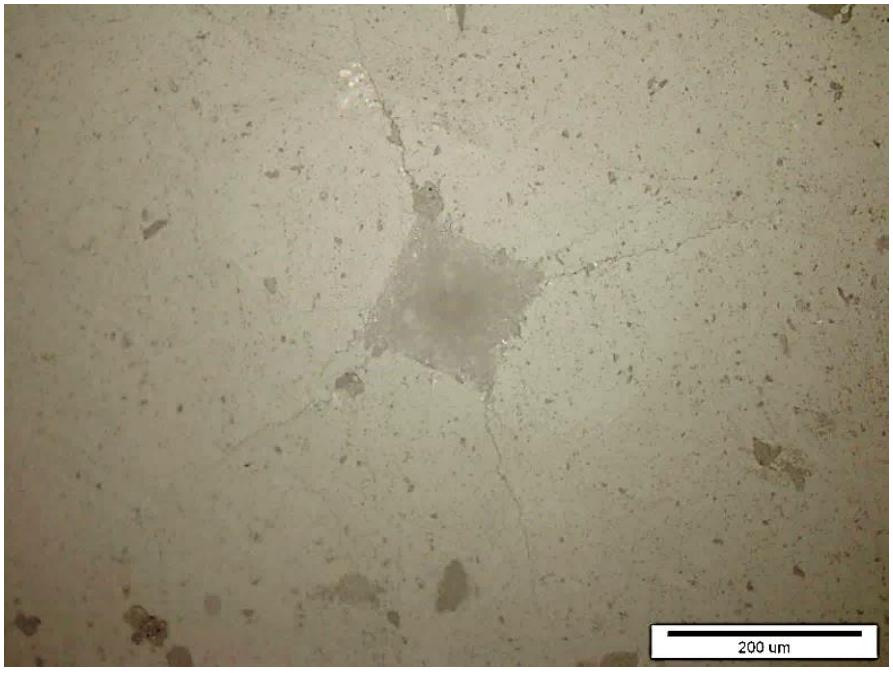
3.6.2. Mjerenje tvrdoće

Mjerenje tvrdoće sinteriranih Al_2O_3 uzoraka je provedeno po Vickersovoj metodi. Ispitivanja su provedena na tvrdomjeru proizvođača Identec, slika 26.



Slika 24. Identec uređaj za mjerenje tvrdoće

Tvrdoća je mjerena metodom HV30 uz opterećenje 30 x 9,81 N i vrijeme držanja indentora od 10 sekundi. Na slici 27 prikazan je otisak nastao utiskivanjem dijamante četverostrane piramide u uzorak Al_2O_3 keramike.



Slika 25. Otisak Vickersovog indentora na površini uzorka

Na svakom uzorku je provedeno 10 mjerenja čiji su rezultati prikazani u tablicama P2 do P10 u privitku ovog rada. U sljedećoj tablici su prikazane srednje vrijednosti tvrdoće u ovisnosti o temperaturi i vremenu sinteriranja.

Tablica 9. Srednje vrijednosti tvrdoće u ovisnosti o vremenu i temperaturi sinteriranja

Broj uzorka	Temperatura, °C	Vrijeme, h	Tvrdoća, $HV30_{sr.}$
1	1600	2	1283,2
2	1600	4	1417,3
3	1600	6	1456,3
4	1625	2	**1466,5**
5	1625	4	1434,1
6	1625	6	**1191,9**
7	1650	2	1338,0
8	1650	4	1330,5
9	1650	6	1206,7

Jasno se vidi iz tablice 9. da je maksimalna tvrdoća zabilježena na uzorcima 2, 3, 4 i 5 koji su sinterirani na nižim temperaturama 1600 i 1625°C, neovisno o vremenu držanja, dok je na ostalim uzorcima ona puno niža.

3.6.3. Analiza rezultata tvrdoće

Iz tablice 9 može se zaključiti da uzorak 6 (1625°C, 6h) ima najnižu vrijednost tvrdoće (1191,9 HV30), dok s druge strane uzorak 4 (1625°C, 2h) ima najvišu vrijednost izmjerene tvrdoće (1466,5 HV30). Raspon izmjerenih tvrdoća na svih 9 uzoraka iznosi 274,6 HV30.

U tablicama 10 i 11 navedene su prosječne tvrdoće u ovisnosti o temperaturi odnosno vremenu držanja.

Tablica 10. Prosječna tvrdoća u ovisnosti o temperaturi

Temperatura, °C	1600	1625	1650
Prosječna tvrdoća, HV30	1385,6	1364,2	1291,7

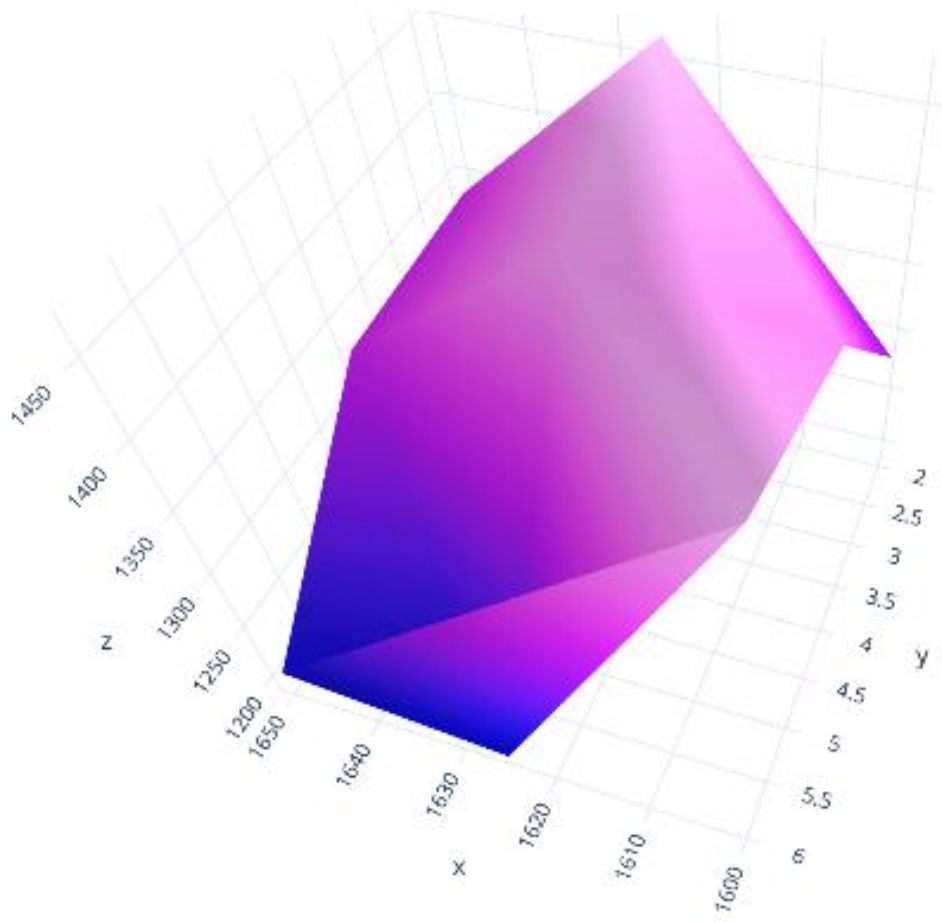
Iz tablice 10 jasno proizlazi da tvrdoća opada s porastom temperature sinteriranja.

Tablica 11. Prosječna tvrdoća u ovisnosti o vremenu držanja

Vrijeme držanja, h	2	4	6
Prosječna tvrdoća, HV30	1362,6	1393,97	1284,96

Iz tablice 11 se vidi kako prosječna tvrdoća varira s obzirom na vrijeme držanja, te kako je maksimalna prosječna tvrdoća na uzorcima koji imaju vrijeme držanja od 4 sata.

Slika 28 predočava trend promjene tvrdoće za svih 9 uzoraka sinteriranih uz različite temperaturno-vremenske parametre. Na osi x ovog dijagrama nalaze se vrijednosti temperature u °C, na osi y je vrijeme držanja u satima, a na osi z tvrdoća HV30. Može se zaključiti kako je tvrdoća veća na nižim temperaturama i za kraća vremena držanja (2 i 4 sata).



Slika 26. 3D prikaz ovisnosti tvrdoće o temperaturi i vremenu držanja

3.7. Odnos gustoće i tvrdoće sinteriranih uzoraka

U tablici 12. sažete su srednje vrijednosti gustoće i tvrdoće za svih 9 uzoraka sinteriranih uz različite temperaturno vremenske režime.

Tablica 12. Odnos gustoće i tvrdoće uzorka Al_2O_3 keramike

Broj uzorka	**Gustoća g/cm^3**	**Tvrdoća, HV30$_{sr.}$**
1	3,879	1283,2
2	**3,836**	1417,3
3	3,869	1456,3
4	3,844	**1466,5**
5	3,885	1434,1
6	**3,891**	**1191,9**
7	3,841	1338,0
8	3,887	1330,5
9	3,887	1206,7

4. ZAKLJUČAK

Iz dobivenih rezultata ispitivanja slijedi da je utjecajniji faktor koji određuje gustoću sinterirane aluminij oksidne keramike zapravo vrijeme držanja na određenoj temperaturi sinteriranja. Iako temperatura također ima utjecaj na gustoću, njen je utjecaj nešto manji od vremena izotermičkog držanja. Isto tako iz dobivenih rezultata ispitivanja se vidi da je najutjecajniji parametar koji utječe na tvrdoću aluminij oksidne keramike zapravo temperatura.

Najviša vrijednost gustoće aluminij oksidne keramije, u iznosu od 3,891 g/cm^3 je ostvarena na uzorku br. 6 sinteriranom pri temperaturi 1625°C u trajanju 6 sati.

Najviša vrijednost tvrdoće aluminij oksidne keramike, u iznosu od 1466,5 HV30 je ostvarena na uzorku br. 4 sinteriranom 2 sata na temperaturi 1625°C.

Potrebno je uzeti u obzir da ova ispitivanja rađena na vrlo uskom spektru parametara i broja uzoraka. Iako je spektar i broj uzoraka uzak, svi rezultati se mogu primijeniti u praksi.

Najoptimalniji režim sinteriranja, prema ovom ispitivanju, uzimajući u obzir da se želi postići maksimalna gustoća i maksimalna tvrdoća bilo bi sinteriranje aluminij oksidne keramike na temperaturi 1600°C tijekom 6 sati.

5. LITERATURA

[1] Filetin T., Kramer I.: *Tehnička keramika*, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, 2005.

[2] Marković, I.: *Utjecaj temperature sinteriranja na tvrdoću aluminij oksidne keramike*. Završni rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, 2009. http://repozitorij.fsb.hr/563/

[3] Ćurković, L.: Nastavni materijali za kolegij Keramika, beton i drvo. Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, 2017.

[4] Briševac, D.: *Karakterizacija Al2O3 suspenzija stabiliziranih polielektrolitnim disperzantom*. Završni rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, 2012.

[5] https://en.wikipedia.org/wiki/Ceramic

[6] Martinko M., *Utjecaj temperature sinteriranja na mikrostrukturu aluminij oksidne keramike,* Završni rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, 2009. http://repozitorij.fsb.hr/564/1/26_02_2009_Utjecaj_temperature_sinteriranja_na_mikrostrukturu_aluminij_oksidne_keramike.pdf

[7] Tonković M. E., *Utjecaj procesnih parametara sinteriranja na gustoću aluminijeve oksidne keramike,* Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, 2019 http://repozitorij.fsb.hr/9015/1/Tonkovic_2019%20_diplomski_finalno.pdf

[8] https://chart-studio.plot.ly/create/

[9] Filetin T.: *Svojstva i primjena tehničke keramike,* Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, http://titan.fsb.hr/~tfiletin/pdf/keramika_korema92.pdf

[10] M. W. Barsoum, Fundamentals of ceramics, McGraw – Hill 1997.

[11] Ćurković, L., Fudurić Jelača, M., Kurajica, S. (2008) Corrosion behavior of alumina ceramics in aqueous HCl and H2SO4 solutions, Corrosion Science.

[12] Nemetalni materijali – keramika. (2010). [Powerpoint prezentacija].

[13] *Ceramics-booket.pdf* https://virginiadecolombani.files.wordpress.com/2013/11/ceramics-booket.pdf, 2013.

[14] Ćurković, L.: ACI_Sisak.ppt – prezentacija o proizvodnji keramike u kompaniji Applied Ceramics, Inc.

[15] https://en.wikipedia.org/wiki/Vickers_hardness_test

[16] Gong, J.; Guan, Z.: Load dependence of low-load Knoop hardness in ceramics: a modified PRS model, *Mater. Lett.*

[17] https://www.researchgate.net/figure/The-molecule-structure-of-Dolapix-CE64_fig2_280908060

[18] https://www.mt.com/dam/P5/labtec/07_Special_And_Segment_Solutions/01_Jewelry

[19] Laboratorij za materijalografiju, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb

6. PRILOG

Tablica P1: Rezultati mjerenja gustoće uzoraka Al_2O_3 keramike

Broj uzorka	**Temperatura, °C**	**Vrijeme, h**	**Gustoća g/cm^3**			
			1. mjerenje	2. mjerenje	3. mjerenje	Srednja vrijednost
1	1600	2	3,883	3,877	3,878	3,879
2	1600	4	3,864	3,832	3,811	3,836
3	1600	6	3,868	3,870	3,870	3,869
4	1625	2	3,845	3,840	3,847	3,844
5	1625	4	3,880	3,886	3,890	3,885
6	1625	6	3,883	3,894	3,897	3,891
7	1650	2	3,850	3,833	3,840	3,841
8	1650	4	3,894	3,890	3,876	3,887
9	1650	6	3,892	3,884	3,884	3,887

Tablica P2: Rezultati mjerenja tvrdoće uzorka br. 1

Mjerenje br.	d_1, mm	d_2, mm	HV30	$HV30_{sr.}$
1	0,2057	0,2037	1327,6	1283,2
2	0,2194	0,2217	1143,1	
3	0,2170	0,2112	1213,6	
4	0,2127	0,2041	1280,9	
5	0,2020	0,2032	1355,3	
6	0,2025	0,2073	1325,0	
7	0,2160	0,2162	1191,2	
8	0,1995	0,2014	1383,8	
9	0,2086	0,2018	1321,1	
10	0,2114	0,2038	1290,8	

Tablica P3: Rezultati mjerenja tvrdoće uzorka br. 2

Mjerenje br.	d_1, mm	d_2, mm	HV30	$HV30_{sr.}$
1	0,2002	0,1982	1401,9	1417,3
2	0,2026	0,2011	1364,7	
3	0,1986	0,1979	1414,7	
4	0,1952	0,2026	1406,2	
5	0,2010	0,1985	1393,5	
6	0,1935	0,1960	1466,0	
7	0,1966	0,1975	1432,0	
8	0,1943	0,1976	1448,1	
9	0,2009	0,1988	1392,1	
10	0,1989	0,1923	1454,0	

Tablica P4: Rezultati mjerenja tvrdoće uzorka br. 3

Mjerenje br.	d_1, mm	d_2, mm	HV30	$HV30_{sr.}$
1	0,1947	0,1945	1469,0	1456,3
2	0,1918	0,1894	1531,3	
3	0,1928	0,1994	1446,6	
4	0,1904	0,1933	1510,6	
5	0,1918	0,1996	1452,5	
6	0,1995	0,1907	1461,5	
7	0,2028	0,2030	1351,3	
8	0,2019	0,1941	1419,0	
9	0,1879	0,1878	1575,6	
10	0,2037	0,2028	1345,9	

Tablica P5: Rezultati mjerenja tvrdoće uzorka br. 4

Mjerenje br.	d_1, mm	d_2, mm	HV30	$HV30_{sr.}$
1	0,1955	0,1902	1495,0	1466,5
2	0,2002	0,1992	1394,9	
3	0,1915	0,1949	1490,4	
4	0,1918	0,1933	1499,7	
5	0,1901	0,1947	1502,8	
6	0,1999	0,2055	1353,9	
7	0,1976	0,1883	1493,4	
8	0,1979	0,1940	1448,1	
9	0,1923	0,1927	1501,2	
10	0,1931	0,1938	1485,7	

Tablica P6: Rezultati mjerenja tvrdoće uzorka br. 5

Mjerenje br.	d_1, mm	d_2, mm	HV30	$HV30_{sr.}$
1	0,2115	0,2005	1310,9	1434,1
2	0,1918	0,1920	1510,6	
3	0,1950	0,1935	1473,5	
4	0,1948	0,1937	1473,5	
5	0,2043	0,1995	1364,7	
6	0,1950	0,1937	1472,0	
7	0,1930	0,1970	1463,0	
8	0,1900	0,1935	1512,2	
9	0,2079	0,2069	1293,3	
10	0,1994	0,1900	1467,5	

Tablica P7: Rezultati mjerenja tvrdoće uzorka br. 6

Mjerenje br.	d_1, mm	d_2, mm	HV30	$HV30_{sr.}$
1	0,2082	0,2199	1213,6	1191,9
2	0,2083	0,2159	1236,6	
3	0,2043	0,2230	1218,1	
4	0,2061	0,2099	1285,8	
5	0,2091	0,2142	1241,2	
6	0,2083	0,1937	1376,9	
7	0,2202	0,2150	1174,8	
8	0,2187	0,2282	1113,6	
9	0,2337	0,2323	1024,7	
10	0,2345	0,2295	1033,5	

Tablica P8: Rezultati mjerenja tvrdoće uzorka br. 7

Mjerenje br.	d_1, mm	d_2, mm	HV30	$HV30_{sr.}$
1	0,2069	0,2027	1326,3	1338,0
2	0,2027	0,2027	1353,9	
3	0,2027	0,2038	1345,9	
4	0,2050	0,2045	1326,3	
5	0,2035	0,2019	1353,9	
6	0,2197	0,2111	1199,0	
7	0,2006	0,2007	1381,0	
8	0,2026	0,2039	1345,9	
9	0,2067	0,2047	1314,7	
10	0,1985	0,1954	1433,4	

Tablica P9: Rezultati mjerenja tvrdoće uzorka br. 8

Mjerenje br.	d_1, mm	d_2, mm	HV30	$HV30_{sr.}$
1	0,1998	0,2017	1379,7	1330,5
2	0,2073	0,2017	1330,2	
3	0,2065	0,2004	1343,3	
4	0,2021	0,2063	1334,1	
5	0,2113	0,2057	1279,6	
6	0,2156	0,1912	1344,6	
7	0,2004	0,2026	1370,1	
8	0,2040	0,2062	1322,4	
9	0,1931	0,2095	1372,8	
10	0,2102	0,2154	1228,4	

Tablica P10: Rezultati mjerenja tvrdoće uzorka br. 9

Mjerenje br.	d_1, mm	d_2, mm	HV30	$HV30_{sr.}$
1	0,2123	0,2095	1250,7	1206,7
2	0,2093	0,2113	1257,8	
3	0,2011	0,2005	1379,7	
4	0,2113	0,2172	1211,3	
5	0,2165	0,2152	1193,4	
6	0,2180	0,2183	1168,4	
7	0,2121	0,2127	1233,1	
8	0,2420	0,2237	1025,6	
9	0,2176	0,2054	1243,6	
10	0,2180	0,2309	1103,7	