Konvencionalni i nekonvencionalni postupci sinteriranja tehničke keramike

Šola, Mateja

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:343359

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

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







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mateja Šola

Zagreb, 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentori:

Prof. dr. sc. Lidija Ćurković

Student:

Mateja Šola

Zagreb, 2020.

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

Zahvaljujem svojoj mentorici prof. dr. sc. Lidiji Ćurković na ukazanom povjerenju, suradnji, prijedlozima i vodstvu tijekom trajanja studiranja i izrade diplomskog rada.

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

Mateja Erlač (rođ. Šola)

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE
Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske radove studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment,
inženjerstvo materijala te mehatronika i robotika

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

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **MATEJA ŠOLA** Mat. br.: 0035196979

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Konvencionalni i nekonvencionalni postupci sinteriranja tehničke keramike**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Conventional and non-conventional sintering methods of technical ceramics**

Opis zadatka:

U cjelokupnom složenom procesu proizvodnje keramičkog materijala, sastav i svojstva polaznog praha, postupak oblikovanja i sinteriranja, zajedno utječu na stvaranje mikrostrukture i zahtijevanih svojstava proizvoda. Za sinteriranje keramičkih materijala koriste se konvencionalni postupci sinteriranja, u visokotemperaturnim električnim i plinskim pećima te nekonvencionalni postupci sinteriranja kao što su dvostupanjsko sinteriranje, sinteriranje u električnom luku i mikrovalno sinteriranje.

U okviru ovog diplomskog rada potrebno je:
1. proučiti postupke sinteriranja tehničke keramike
2. opisati konvencionalne i nekonvencionalne postupke sinteriranja tehničke keramike
4. usporediti svojstva tehničke keramike dobivene različitim postupcima siteriranja.

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

Zadatak zadan:	Rok predaje rada:	Predviđeni datum obrane:
24. rujna 2020.	26. studenog 2020.	30. studenog do 4. prosinca 2020.

Zadatak zadao:
prof. dr. sc. Lidija Ćurković

Predsjednica Povjerenstva:
prof. dr. sc. Biserka Runje

SADRŽAJ

SADRŽAJ I
POPIS SLIKA III
POPIS TABLICA V
POPIS OZNAKA VI
POPIS KRATICA VII
SAŽETAK VIII
SUMMARY IX
1. UVOD 1
2. OSNOVE SINTERIRANJA 2
2.1. Definicija, podjela, parametri 2
2.2. Suho sinteriranje 7
2.2.1. Atomski mehanizmi 8
2.2.2. Faze suhog sinteriranja 10
2.3. Mokro sinteriranje 13
2.4. Klasifikacija postupaka sinteriranja 15
3. KONVENCIONALNO SINTERIRANJE 17
3.1. Peći za sinteriranje 19
3.2. Prednosti i nedostatci konvencionalnog sinteriranja 22
4. NEKONVENCIONALNI POSTUPCI SINTERIRANJA 23
4.1. Dvostupanjsko sinteriranje 23
4.1.1. Dvostupanjsko sinteriranje s toplinskom predobradom na nižoj temperaturi 23
4.1.2. Dvostupanjsko sinteriranje s višom temperaturom sinteriranja u prvom koraku 25
4.2. Sinteriranje u električnom luku 27
4.2.1. Utjecaj električne struje na sinteriranje 29
4.2.2. Prednosti i nedostatci sinteriranja iskrenjem plazme 31
4.3. Mikrovalno sinteriranje 31
4.3.1. Utjecaj mikrovalova na sinteriranje 34
4.3.2. Prednosti i nedostatci mikrovalnog sinteriranja 34
5. MEHANIČKA SVOJSTVA KERAMIKE POSTIGNUTA RAZLIČITIM POSTUPCIMA SINTERIRANJA 36
5.1. Utjecaj dvostupanjskog sinteriranja na mehanička svojstva keramičkih materijala .. 36
5.1.1. Aluminijeva oksidna keramika 36
5.1.2. Hidroksiapatitna keramika 38
5.1.3. Silicijeva karbidna keramika 40
5.2. Utjecaj SPS sinteriranja na mehanička svojstva keramičkih materijala 42
5.2.1. Biokeramika 42
5.2.2. MMC kompozit s keramičkim ojačanjima 45
5.3. Utjecaj mikrovalnog sinteriranja na mehanička svojstva keramičkih materijala 48
5.3.1. Al_2O_3 – SiC keramika 48

5.3.2. Utjecaj mikrovalnog sinteriranja na cirkonij oksidnu keramiku stabiliziranu itrijem 50
5.4. Usporedba različitih postupaka sinteriranja na mehanička svojstva aluminijeve oksidne keramike 55
6. ZAKLJUČAK 59
LITERATURA 60
PRILOZI 65

POPIS SLIKA

Slika 1. Općenita shema proizvodnje sinteriranih dijelova [1] 1
Slika 2. Pokretačke sile sinteriranja: (a) slobodna energija površine, (b) primijenjeni tlak i (c) kemijska reakcija [5] 4
Slika 3. Shematski prikaz (a) suhog i (b) mokrog sinteriranja [6] 5
Slika 4. Shematski prikaz različitih tipova sinteriranja obzirom na prisutne faze [1] 6
Slika 5. Prikaz ovisnosti veličine zrna i gustoće uz shematski prikaz kompetentnih mehanizama zgušnjavanja i okrupnjavanja zrna tijekom suhog sinteriranja [8] 7
Slika 6. Atomski mehanizmi prijenosa mase u procesu sinteriranja [5] 9
Slika 7. Faze suhog sinteriranja [10] 10
Slika 8. SEM slika formiranja vrata kod sinteriranja Al_2O_3 keramike [11] 11
Slika 9. Krivulja zgušnjavanja zelenog izratka u ovisnosti o vremenskom trajanju sinteriranja uz prikaz pojedinih faza [1] 12
Slika 10. Mikrostruktura postignuta (a) suhim sinteriranjem Al_2O_3 i (b) mokrim sinteriranjem 98W-1Ni-1Fe [1] 13
Slika 11. Shematski prikaz mikrostrukturnih promjena u pojedinim fazama mokrog sinteriranja [14] 15
Slika 12. Klasifikacija postupaka sinteriranja [16] 16
Slika 13. Općenit dijagram postupka (a) konvencionalnog sinteriranja i (b) krivulja zgušnjavanja izratka tijekom konvencionalnog sinteriranja s označenim fazama [18] 19
Slika 14. Shematski prikaz konvencionalne komorne peći za sinteriranje [19] 20
Slika 15. Protočna peć za sinteriranje [13] 20
Slika 16. Opći dijagram dvostupanjskog sinteriranja s toplinskom predobradom [24] 23
Slika 17. Shematski prikaz mikrostrukturnih promjena kod dvostupanjskog sinteriranja s predobradom i usporedba s konvencionalnim postupkom [23] 25
Slika 18. Opći dijagram dvostupanjskog sinteriranja s višom temperaturom sinteriranja u prvom koraku [24] 26
Slika 19. Shematski prikaz zgušnjavanja i rasta zrna kod dvostupanjskog i konvencionalnog sinteriranja [24] 27
Slika 20. Shematski prikaz uređaja za sinteriranje iskrenjem plazme [25] 28
Slika 21. Koraci sinteriranja iskrenjem plazme [26] 29
Slika 22. Tok pulsirajuće struje kroz čestice praha pri sinteriranju iskrenjem plazme [26] 30
Slika 23. Shematski prikaz mikrovalne peći za sinteriranje [19] 32
Slika 24. Tri vrste interakcije materijala s mikrovalovima: (a) prozirna, (b) neprozirna i (c) apsorpcijska [20] 33
Slika 25. SEM fotografije mikrostrukture Al_2O_3 keramike postignute (a, b, c, d) dvostupanjskim sinteriranjem (TSS) i (e) konvencionalnim (CS) [37] 37
Slika 26. Parametri konvencionalnog i dvostupanjskog sinteriranja hidroksiapatita [38] 39
Slika 27. SEM mikrostruktura hidroksiapatita sinteriranog: (a) konvencionalnim i (b) dvostupanjskim postupkom [38] 39
Slika 28. Mikrostrukture SiC keramike postignute (a) konvencionalnim i (b) dvostupanjskim sinteriranjem [39] 41
Slika 29. Mikrostruktura sintetizirane biokeramike nakon konvencionalnog sinteriranja na temperaturi od (a i b) 1000 °C te (c i d) 1200 °C [40] 43

Slika 30. Mikrostruktura sintetizirane biokeramike nakon SPS sinteriranja na temperaturi od (a i b) 800 °C te (c i d) 950 °C [40] 43
Slika 31. Usporedba (a) modula elastičnosti i (b) tlačne čvrstoće konvencionalno i SPS sinterirane biokeramike [40] 44
Slika 32. Mikrostruktura konvencionalno sinteriranog Al-SiC-TiC kompozita (uz različito povećanje) [41] 45
Slika 33. Mikrostruktura SPS sinteriranog Al-SiC-TiC kompozita (uz različito povećanje) [41] 46
Slika 34. Dijagram sila-produljenje trotočkastog savijanja Al-SiC-TiC kompozita nakon konvencionalnog i SPS sineriranja [41] 47
Slika 35. Tvrdoća prema Vickers-u određena nakon različitih postupaka sinteriranja za Al_2O_3-SiC kompozit s različitim udjelima SiC komponente [47] 49
Slika 36. Lomna žilavost određena nakon različitih postupaka sinteriranja za Al_2O_3-SiC kompozit s različitim udjelima SiC komponente [47] 50
Slika 37. Relativne gustoće nakon mikrovalnog i konvencionalnog sinteriranja pri različitim temperaturama: (a) komercijalne i (b) laboratorijski sintetizirane Y-TZP keramike [48] 51
Slika 38. Vrijednosti mikrotvrdoće nakon mikrovalnog i konvencionalnog sinteriranja pri različitim temperaturama: (a) komercijalne i (b) laboratorijski sintetizirane Y-TZP keramike [48] 52
Slika 39. Vrijednosti lomne žilavosti nakon mikrovalnog i konvencionalnog sinteriranja pri različitim temperaturama: (a) komercijalne i (b) laboratorijski sintetizirane Y-TZP keramike [48] 53
Slika 40. Mikrostrukture (a, c) komercijalno i (b, d) laboratorijski sintetizirane Y-TZP keramike nakon (a, b) mikrovalnog (MW) i (c, d) konvencionalnog sinteriranja (CS) [48] 54
Slika 41. Dijagram postupka konvencionalnog sinteriranja Al_2O_3 keramike [29] 56
Slika 42. Dijagram postupka mikrovalnog sinteriranja Al_2O_3 keramike [29] 56
Slika 43. Dijagram postupka SPS sinteriranja Al_2O_3 keramike [29] 57

POPIS TABLICA

Tablica 1. Tipične temperature sinteriranja keramičkih materijala [2] 17
Tablica 2. Optimalna mikrostruktura izratka obzirom na zahtijevana svojstva [17] 18
Tablica 3. Relativne gustoće (ρ_{rel}) i prosječne veličine zrne (d_p) uzoraka postignute konvencionalnim (CS) i dvostupanjskim sinteriranjem (TSS) s različitim režimima [37] 36
Tablica 4. Usporedba mehaničkih svojstva konvencionalno i dvostupanjski sinterirane Al_2O_3 keramike [37] 38
Tablica 5. Usporedba mehaničkih svojstava HA keramike proizvedene konvencionalnim i dvostupanjskim sinteriranjem [38] 40
Tablica 6. Parametri konvencionalnog i dvostupanjskog sinteriranja SiC keramike [39] 41
Tablica 7. Usporedba vrijednosti mehaničkih svojstva postignutih konvencionalnim i dvostupanjskim sinteriranjem SiC keramike [39] 41
Tablica 8. Vrijednosti relativne gustoće i mehaničkih svojstava konvencionalno i SPS sinteriranog Al-SiC-TiC kompozita [41] 46
Tablica 9. Relativne gustoće i prosječna veličina zrna konvencionalno i mikrovalno sintetiziranih Al_2O_3-SiC uzoraka [47] 48
Tablica 10. Vrijednosti gustoće, poroznosti, Youngovog modula elastičnosti i tvrdoće za tehnički i čisti aluminijev oksid pripravljen različitim metodama sinteriranja [29] 58

POPIS OZNAKA

Oznaka	Mjerna jedinica	Opis oznake
d_p	μm	Prosječna veličina zrna
E	GPa	Youngov modul elastičnosti
F	N	Sila
HK		Tvrdoća prema Knoppu
HV		Tvrdoća prema Vickersu
K_{IC}	N mm$^{-3/2}$	Lomna žilavost
P	%	Poroznost
p	Pa	Tlak
R_{ms}	MPa	Savojna čvrstoća
R_{mt}	MPa	Tlačna čvrstoća
T_t	K	Temperatura taljenja
t	s	Vrijeme
α	°C min^{-1}	Brzina ugrijavanja na temperaturu sinteriranja
β	°C min^{-1}	Brzina ohlađivanja s temperature sinteriranja
Δl	mm	Produljenje
ρ_{rel}	%	Relativna gustoća
ϑ	°C	Temperatura

POPIS KRATICA

Kratica	**Opis**
CS	Konvencionalno sinteriranje (engl. *Conventional sintering*)
FAST	Tehnika terenskog sinteriranja (engl. *Field assisted sintering*)
MMC	Kompozit s metalnom matricom (engl. *Metal Matrix Composite*)
PECS	Pulsno električno sinteriranje (engl. *Pulse electric current sintering*)
RSIC	Rekristalizirani silicijev karbid
SEM	Skenirajući elektronski mikroskop
SPS	Sinteriranje iskrenjem plazme (engl. *Spark plasma sintering*)
SSIC	Silicijev karbid sintetiziran bez tlaka
TSS	Dvostupanjsko sinteriranje (engl. *Two-step sintering*)

SAŽETAK

U cjelokupnom složenom procesu proizvodnje keramičkih materijala, sastav i svojstva polaznog praha te postupak oblikovanja i sinteriranja zajedno utječu na stvaranje mikrostrukture i zahtijevanih svojstava proizvoda. Za sinteriranje keramičkih materijala koriste se konvencionalni postupci sinteriranja u visokotemperaturnim električnim i plinskim pećima te nekonvencionalni postupci sinteriranja kao što su dvostupanjsko sinteriranje, sinteriranje u električnom luku i mikrovalno sinteriranje. U radu su opisani postupci sinteriranja te je dana usporedba svojstava materijala sinteriranih konvencionalnim i nekonvencionalnim postupcima.

Ključne riječi: konvencionalno sinteriranje, nekonvencionalno sinteriranje, svojstva keramike

SUMMARY

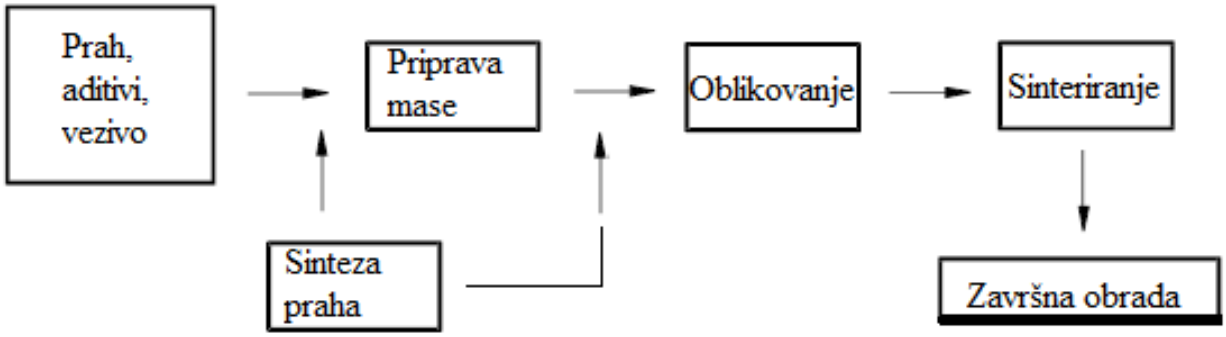
In the whole complex process of production of ceramic materials, the composition and properties of the starting powder and the process of shaping and sintering together influence the creation of the microstructure and the required properties of the product. For sintering ceramic materials, conventional sintering processes in high-temperature electric and gas furnaces and unconventional sintering processes such as two-step sintering, spark plasma sintering and microwave sintering are used. The paper describes sintering procedures and compares the properties of materials sintered by conventional and unconventional processes.

Key words: conventional sintering, unconventional sintering, ceramic properties

1. UVOD

Sinteriranje tehničke keramike dio je postupaka oblikovanja keramičkih izradaka. Za sinteriranje se tradicionalno koristi izraz pečenje jer se radi o tehnologiji korištenoj još u prahistorijsko doba za izradu odnosno pečenje keramičkog posuđa. Od 1940. godine sinteriranje se proučava sa znanstvenog aspekta jer se otkriva korelacijska veza između proizvodnje i mikrostrukture, te mikrostrukture i konačnih svojstava proizvoda. [1]

Općenita shema proizvodnje sinteriranih dijelova prikazana je na slici 1.



Slika 1. Općenita shema proizvodnje sinteriranih dijelova [1]

U svakom koraku proizvodnje postoji niz mogućih varijacija koje naposljetku utječu na svojstva. To su primjerice razni postupci oblikovanja proizvoda poput izostatičkog prešanja, ekstrudiranja, injekcijskog prešanja itd., koji se odabiru prema željenom konačnom obliku proizvoda. Ovisno o postupku oblikovanja biraju se uvjeti sinteriranja koji se stoga također značajno razlikuju. U tom kompleksnom procesu proizvodnje, izborom polazne sirovine, aditiva i veziva te postupcima oblikovanja i sinteriranja, utječe se na konačnu mikrostrukturu i svojstva proizvoda. Dobivanje kontrolirane mikrostrukture znači postizanje određene gustoće, veličine zrna, distribucije faza i pora. Za razliku od proizvodnje metala ili stakla, postupci sinteriranja tj. toplinska obrada slijedi nakon izrade oblika proizvoda s određenim odstupanjem te prije njegove završne obrade. Sinteriranje ili sraščivanje, ireverzibilan je proces koji predstavlja najvažniju obradu u proizvodnji keramičkih dijelova jer nakon te obrade proizvod poprima svoja uporabna svojstva. [1,2]

2. OSNOVE SINTERIRANJA

2.1. Definicija, podjela, parametri

Nakon oblikovanja, u početnom sirovom izratku vladaju slabe veze između čestica. Tek se primjenom visoke temperature tvore keramičke veze te materijal poprima konačna svojstva. Zeleni izradci, odnosno proizvedeni sirovci, osim keramičkog praha sadrže i tvari poput pomoćnih sredstva za tečenje, određeni udio vlage, tvari za vezanje, plastificiranje i dr., a te se tvari koje mogu ishlapiti ili izgorjeti tijekom procesa sinteriranja moraju prethodno ukloniti iz sustava. Sušenjem se uklanja vodena ovojnica kojom su okružene sve čestice u masi. Time se čestice međusobno približavaju i dolazi do smanjenja volumena. Smanjenje volumena naziva se skupljanje zbog sušenja te se mora uzeti u obzir prilikom dimenzioniranja. Što je veći udio vlage, veće je i skupljanje zbog sušenja. Udio vlage ovisi o vrsti sirovine, veličini zrna i postupku oblikovanja. Sredstva za plastificiranje, očvršćivanje te drugi organski aditivi uklanjaju se izgaranjem pri određenoj temperaturi, tlaku i atmosferi. U izratku su često nakon postupaka sušenja i izgaranja veziva prisutne samo adhezijske veze. Kako bi se smanjili rizici rukovanja takvim izratkom, izradak se podvrgava ili pretpečenju ili se sušenje i pretpečenje spajaju s postupkom sinteriranja. Prednost sušenja i pretpečenja prije sinteriranja je lakša strojna obrada dijela zbog manje tvrdoće i čvrstoće izratka. Porastom tvrdoće nakon pečenja raste i cijena obrade. [2]

U fazi sinteriranja, zeleni se izradak zagrijava do određene temperature kako bi se formirala željena mikrostruktura. Temperatura sinteriranja niža je od temperature taljenja glavnog konstituenta, a kod keramičkih materijala obično iznosi između 0,5 do 0,75 temperature taljenja. Promjene koje se pritom odvijaju u materijalu mogu biti manje ili više kompleksne, ovisno o složenosti početnog sastava. Sinteriranje (sraščivanje pečenjem) može se definirati kao toplinska obrada u kojoj zbivanjima na atomskoj razini dolazi do povezivanja čestica praha u koherentnu strukturu pri čemu dolazi do smanjenja poroznosti i specifične površine te zgušnjavanja. S tehnološkog aspekta može se reći da je sinteriranje postupak konsolidacije praha određenog sastava u kontroliranim uvjetima. [3,4] Pore koje su sastavni dio zelenog izratka mogu promijeniti oblik i u potpunosti nestati. Tipična posljedica je skupljanje, zgušnjavanje i nastanak konačne mikrostrukture te povećanje čvrstoće i tvrdoće. Obično dolazi do porasta prosječne veličine zrna. [4]

Povećanje gustoće izratka, zgušnjavanje, najvažnija je pojava tijekom sinteriranja. Gustoća izratka približava se ciljanoj teorijskog gustoći ukoliko su parametri sinteriranja povoljni.

Parametri sinteriranja obuhvaćaju parametre vezane uz materijal i parametre obrade.

Parametri vezani uz materijal su [5]:

- sastav i homogenost smjese,
- veličina, oblik i distribucija čestica praha,
- nečistoće,
- distribucija prisutnih faza i dopanada te
- gustoća i veličina pora.

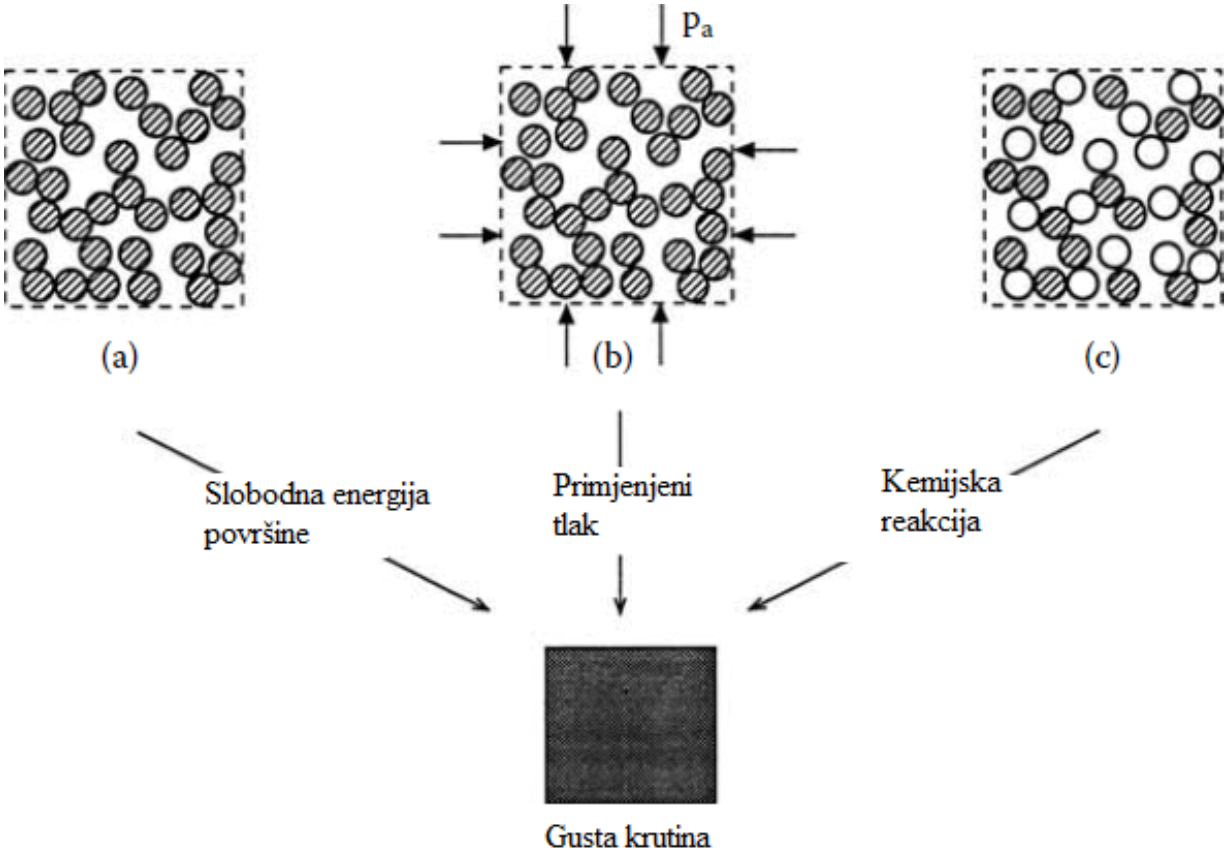
Parametri vezani uz proces su [5]:

- temperatura sinteriranja,
- vrijeme sinteriranja,
- brzina ugrijavanja,
- sastav atmosfere i
- primijenjeni tlak ili drugo fizičko polje.

Procesni parametri sinteriranja mogu se adekvatno kontrolirati. Na parametre vezane uz prah teže je utjecati, a mikrostruktura krajnjeg proizvoda značajno ovisi o svim parametrima. Općenito vrijedi, što je veća temperatura sinteriranja i što su manje čestice praha, povezivanje čestica u kompaktnu cjelinu odvija se brže. U određenim uvjetima fini prah s visokom gustoćom pora srašćuje brže zbog veće specifične površine. S druge strane, što je veća gustoća kompakta, veća je dodirna površina između susjednih čestica te brzina vezivanja također raste. [5]

Dvije osnovne pojave koje se odvijaju tijekom procesa sinteriranja su adhezija čestica ili „zavarivanje“ površina te promjena oblika čestica. Promjena oblika čestica vodi zgušnjavanju izratka.

Kao i kod drugih ireverzibilnih reakcija, sinteriranjem zeleni izradak prelazi u termodinamički stabilnije stanje smanjenjem slobodne energije. Do navedenog dolazi ukoliko je prisutna jedna od tri glavne pokretačke sile sinteriranja, a to su kemijska reakcija, primjena tlaka ili smanjenje slobodne energije površine (slika 2). [5]



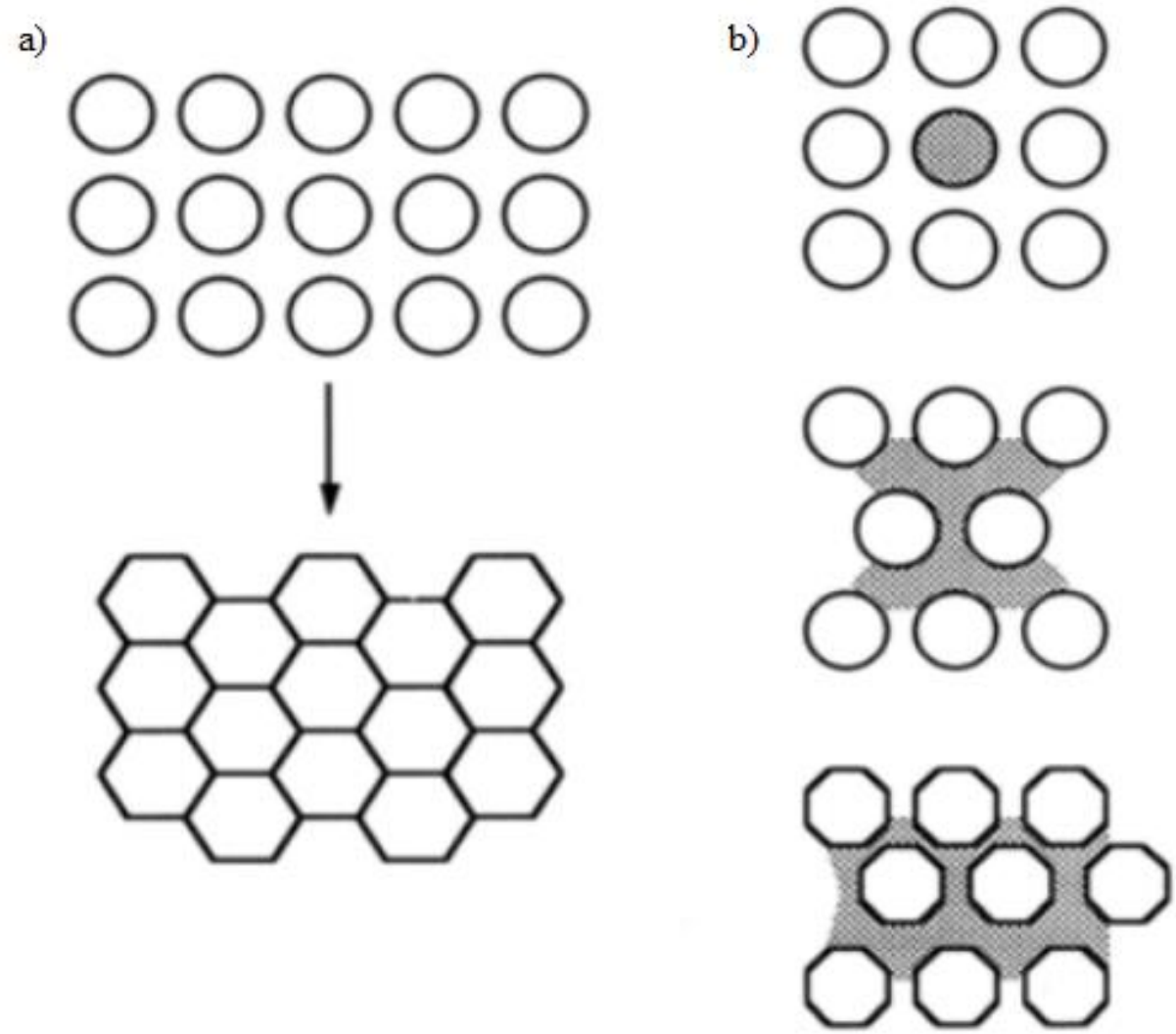
Slika 2. Pokretačke sile sinteriranja: (a) slobodna energija površine, (b) primijenjeni tlak i (c) kemijska reakcija [5]

Obzirom na broj prisutnih faza i komponenata u sustavu, sinteriranje se dijeli na [1,5]:

- sinteriranje jednokomponentnih sustava,
- sinteriranje višekomponentnih sustava,
- suho sinteriranje,
- mokro sinteriranje.

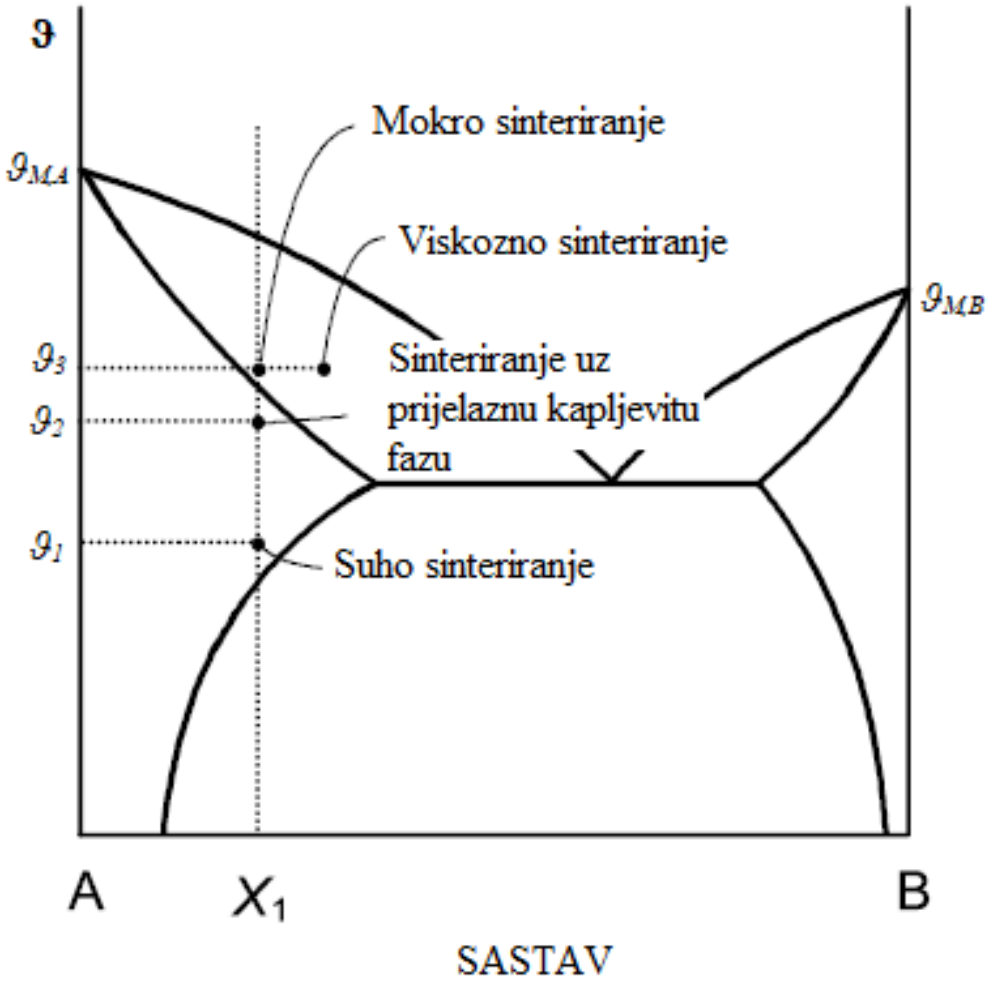
Kod jednokomponentnih sustava, promjena termodinamičkog stanja izazvana je smanjenjem koncentracije defekata kristalne strukture te smanjenjem unutrašnjih i vanjskih površina. Unutrašnje površine su stijenke zatvorenih pora i granice zrna, a vanjske površine su površine vanjskih otvorenih pora te površine kontakta između čestica praha.

Suho sinteriranje je sinteriranje bez prisutnosti kapljevite faze. Međusobno povezivanje čestica odvija se u čvrstom, suhom stanju (slika 3.a). Pri mokrom sinteriranju na temperaturi sinteriranja prisutna je i kapljevita faza (slika 3.b). [1]



Slika 3. Shematski prikaz (a) suhog i (b) mokrog sinteriranja [6]

Shematskim faznim dijagramom na slici 4 prikazani su različiti tipovi sinteriranja obzirom na prisutne faze.



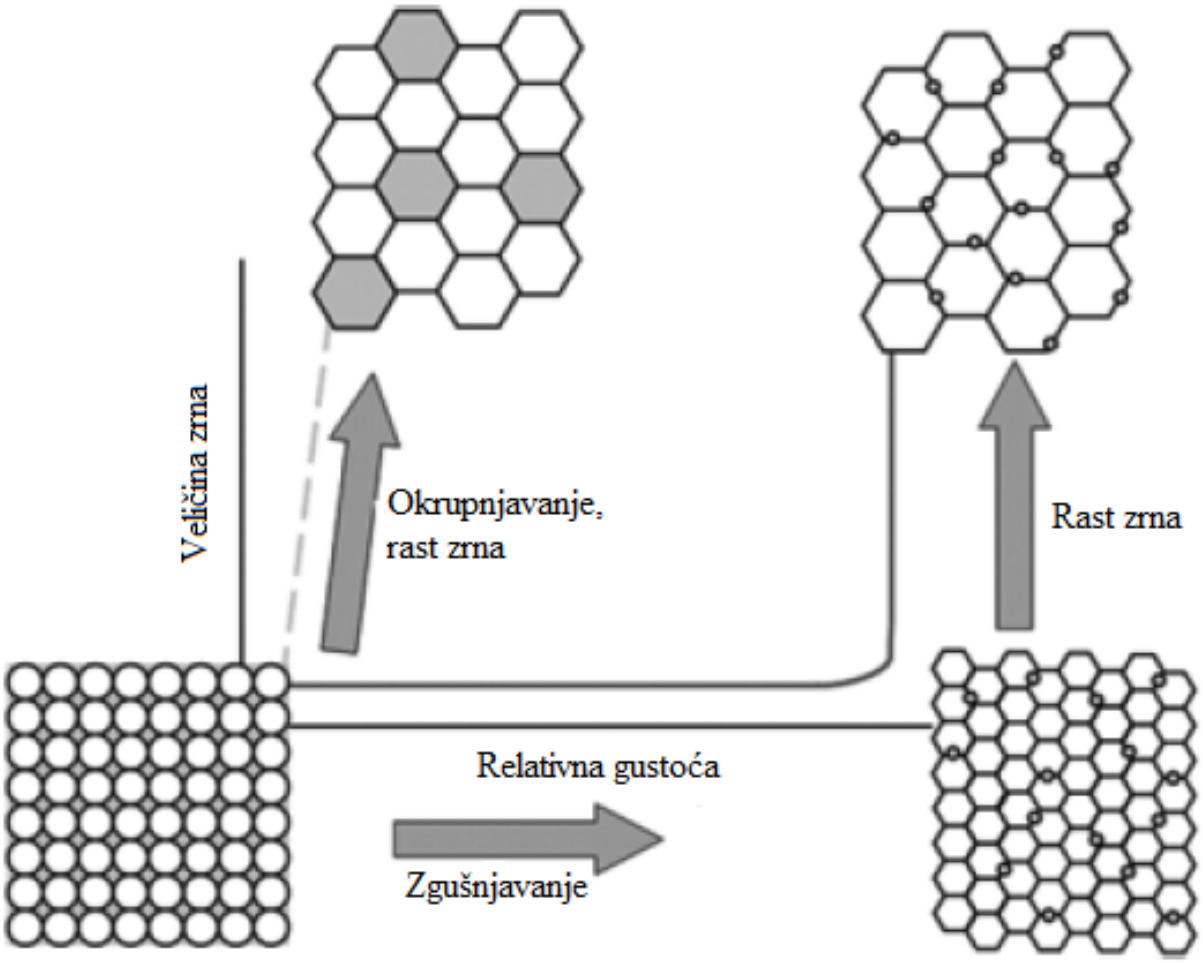
Slika 4. Shematski prikaz različitih tipova sinteriranja obzirom na prisutne faze [1]

Na formiranje kapljevite faze utječu sastav i temperatura pa će se za neki sastav X_1 sinteriranje odviti bez prisutnosti kapljevite faze pri nižim temperaturama, ϑ_1, dok će se kod viših temperatura, ϑ_3, formirati male količine kapljevite faze. Sinteriranje uz viskozni tok nastaje kada je volumen praha dovoljan da dolazi do tečenja, ali nema promjene oblika čestica. Sinteriranje uz prisustvo prijelazne kapljevite faze odvija se na temperaturama između eutektičke temperature i solidus linije. Tijekom zagrijavanja iznad eutektičke temperature, ϑ_2, nastaje kapljevita faza koja tijekom zagrijavanja nestaje, stoga ovaj tip sinteriranja predstavlja kombinaciju suhog i mokrog sinteriranja. Određeni aditivi, koji se u malim količinama dodaju u početni prah, također na temperaturi sinteriranja formiraju male količine kapljevite faze između zrna. Te su količine nedovoljne za popunjavanje pora, ali olakšavaju transport tvari u pore i time unaprjeđuju proces zgušnjavanja. Općenito vrijedi da su troškovi mokrog

sinteriranja manji, prisutnost tekuće faze omogućuje lakšu kontrolu mikrostrukture, ali mehanička svojstva izradaka često su lošija. Međutim, neki proizvodi poput cink oksidnih varistora moraju biti sinterirani uz prisustvo tekuće faze radi poprimanja specifičnih svojstava. [1,7]

2.2. Suho sinteriranje

Najjednostavniji primjer sinteriranja je pečenje jednofaznih materijala poput aluminijeve oksidne keramike zagrijavanjem na temperaturu sinteriranja koja u ovom slučaju iznosi između 1400 °C i 1650 °C. Keramički prah se ne tali već dolazi do difuzije atoma u čvrstom stanju. Smanjenje energije uzrokovano procesima difuzije može voditi do već spomenute pojave zgušnjavanja tvari ili do pogrubljenja zrna to jest pojave okrupnjavanja (slika 5). [7]



Slika 5. Prikaz ovisnosti veličine zrna i gustoće uz shematski prikaz kompetentnih mehanizama zgušnjavanja i okrupnjavanja zrna tijekom suhog sinteriranja [8]

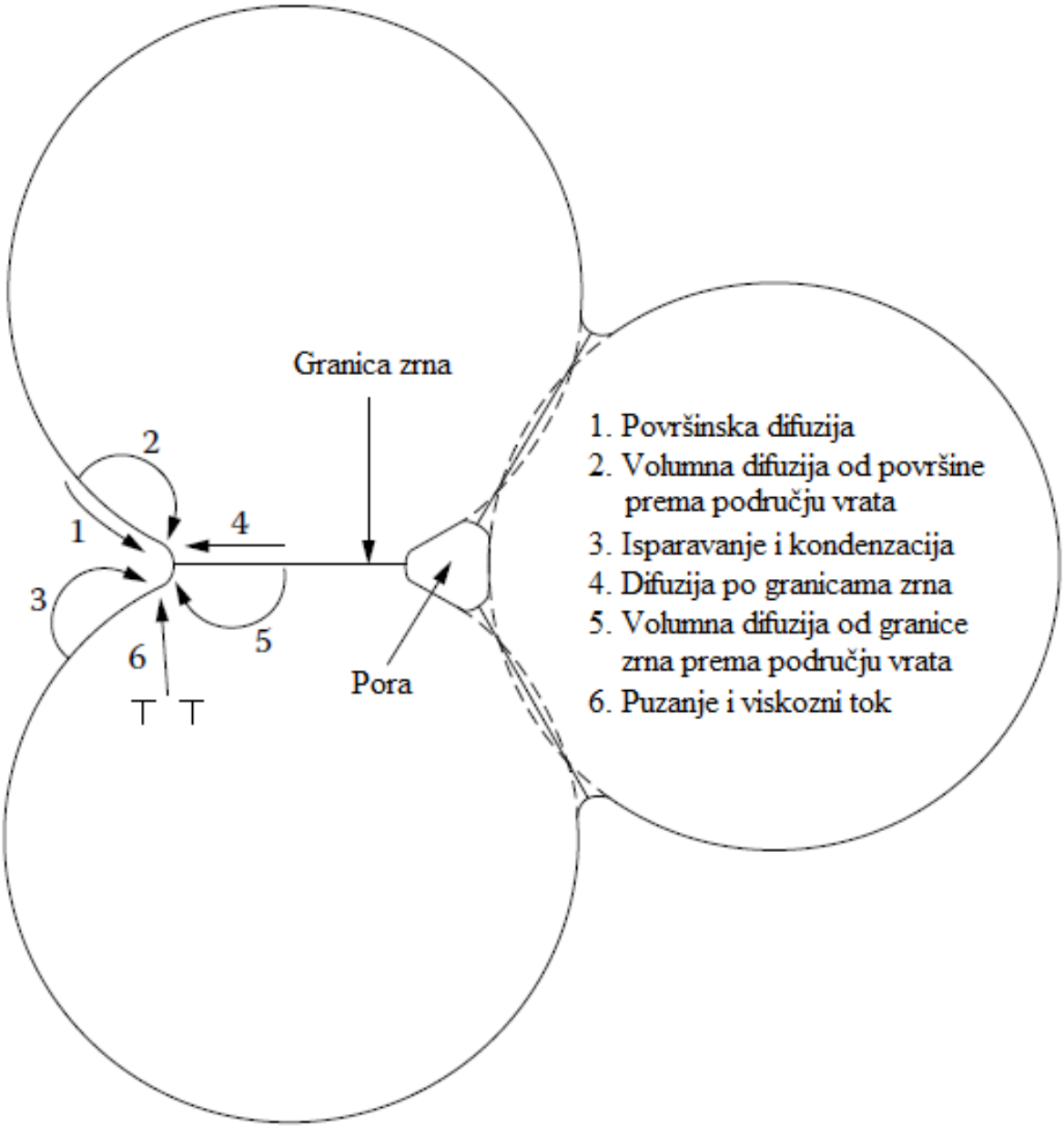
Ako se u proizvodnji keramičkog dijela teži približavanju teorijske gustoće izratka, onda procesi okrupnjavanja zrna predstavljaju velik problem jer su ova dva procesa u međusobnoj kompetenciji. Kada dominira proces zgušnjavanja, pore s vremenom postaju manje te mogu u potpunosti nestati, a rezultat je kompaktnije skupljanje i postizanje teorijske gustoće. Kada je proces okrupnjavanja zrna brži, ne rastu samo zrna nego i pore. Parametri koji utječu na ova dva procesa su temperatura, veličina zrna, tlak i atmosfera. Brzina zgušnjavanja i okrupnjavanja može se povećati porastom temperature sinteriranja ili smanjenjem početnog zrna. Proces zgušnjavanja se nadalje potiče primjenom vanjskog tlaka ili metodama nekonvencionalnog sinteriranja. [7]

2.2.1. Atomski mehanizmi

Kontakt idealno sferičnih čestica i atomski mehanizmi prijenosa mase tijekom procesa zgušnjavanja i okrupnjavanja prikazani su na slici 6. Mehanizmi se međusobno dijele na one koji ne vode procesu zgušnjavanja (mehanizmi 1, 2 i 3 na slici 6) i na one koji uzrokuju zgušnjavanje (mehanizmi 4 i 5 na slici 6). [7]

Atomski mehanizmi obuhvaćaju [5]:

- površinsku difuziju (putanja 1 na slici 6),
- volumnu difuziju (obuhvaća prijenos mase od površine prema području vrata, označeno putanjom 2 na slici 6 te prijenos mase od granice zrna prema području vrata, označeno putanjom 5 na slici 6),
- isparavanje i kondenzaciju (putanja 3 na slici 6),
- difuziju po granicama zrna od područja granice zrna prema području vrata (putanja 4 na slici 6),
- puzanje i viskozni tok (putanja 6 na slici 6).



Slika 6. Atomski mehanizmi prijenosa mase u procesu sinteriranja [5]

Površinska difuzija je prijenos atoma između površinskih defekata. Aktivna je na nižim temperaturama, a odvija se tijekom ugrijavanja izratka do temperature sinteriranja. Budući da nema atomskog prijenosa unutar samog materijala, nema niti povećanja gustoće. Ovaj mehanizam ima važan utjecaj na pokretljivost pora tijekom rasta zrna.

Volumna difuzija odvija se pri visokim temperaturama te dolazi do kretanja vakancija kroz kristalnu strukturu materijala. Prijenos mase odvija se iz unutrašnjosti materijala prema vratu

što uzrokuje porast gustoće. Međutim, ovakav prijenos mase ima veću energiju aktivacije te često nije dominantan tijekom sinteriranja.

Uslijed isparavanja i kondenzacije, prijenos mase odvija se s površine čestica stoga ovaj mehanizam ne vodi zgušnjavanju. Ovaj proces uzrokuje smanjenje površinske energije te smanjuje potencijal sinteriranja.

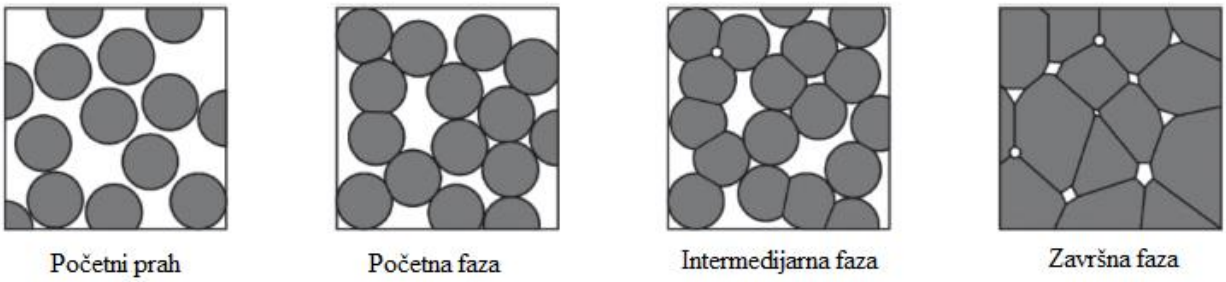
Kod difuzije po granicama zrna, prijenos mase odvija se duž granice zrna te dolazi do deponiranja mase na međučestičnim kontaktima. Uz volumnu difuziju tj. prijenos mase od granice zrna prema vratu, ovaj je mehanizam prijenosa mase najvažniji kod sinteriranja keramičkih materijala jer vodi zgušnjavanju.

Procesi puzanja i viskozni tok čestica od područja visokih napetosti prema područjima nižih napetosti karakteristični su za amorfne materijale te uzrokuju povećanje gustoće. [5,7]

2.2.2. Faze suhog sinteriranja

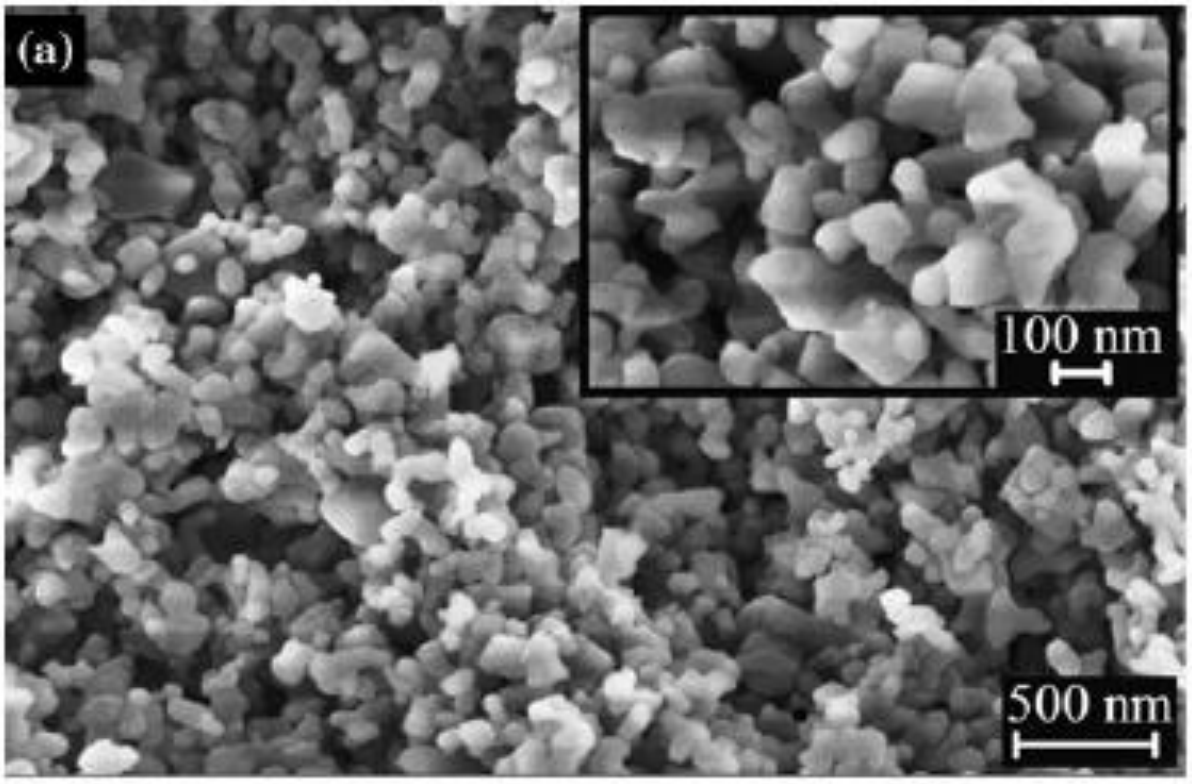
Kinetika procesa sinteriranja dijeli se na tri osnovne faze u kojima se pojavljuju različiti mehanizmi prijenosa mase. To su (slika 7) [9]:

- početna faza (obuhvaća pregrupiranje čestica te stvaranje kontakata),
- intermedijarna faza (obuhvaća rast zrna i formiranje granice zrna te daljnji rast kontakta i zgušnjavanje),
- završna faza (obuhvaća smanjenje i zatvaranje pora te rast zrna).



Slika 7. Faze suhog sinteriranja [10]

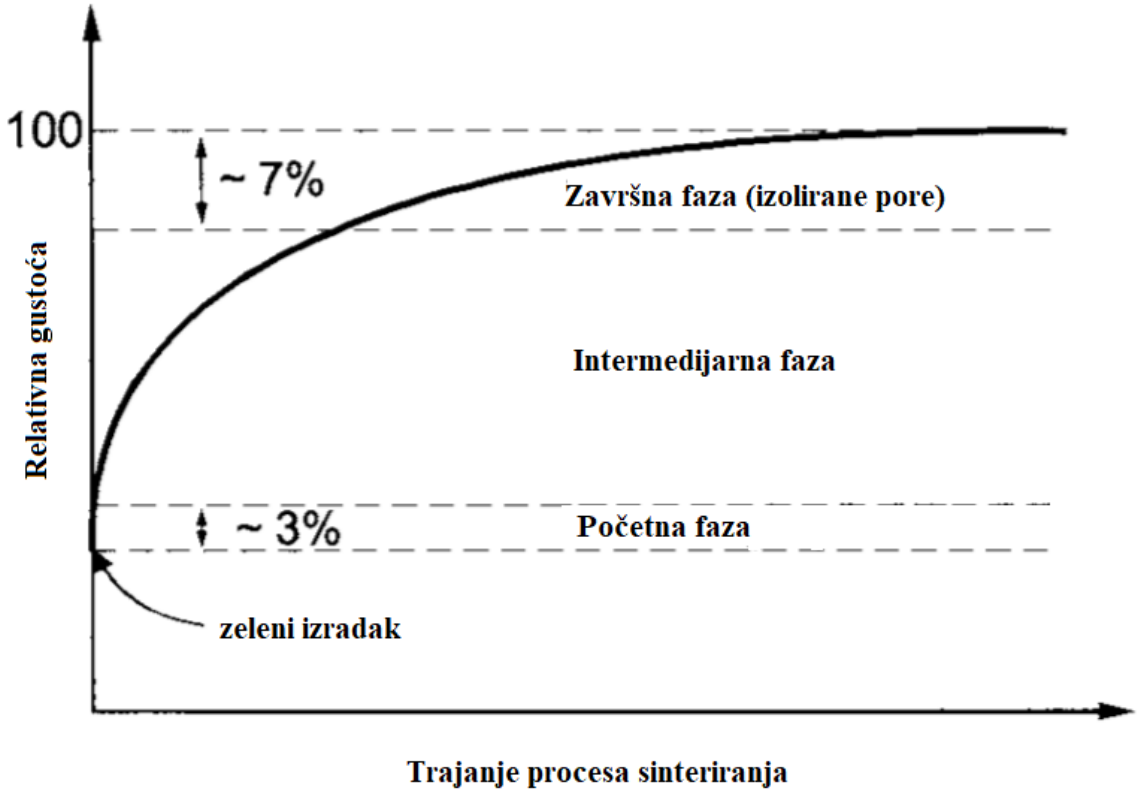
U početnoj fazi sinteriranja, čestice koje su u međusobnom kontaktu, na mjestima dodira formiraju tzv. vrat (slika 8). Pritom ne dolazi do dimenzionalnih promjena niti do smanjenja poroznosti. Dominantan mehanizam prijenosa u ovoj fazi je površinska difuzija.



Slika 8. SEM slika formiranja vrata kod sinteriranja Al_2O_3 keramike [11]

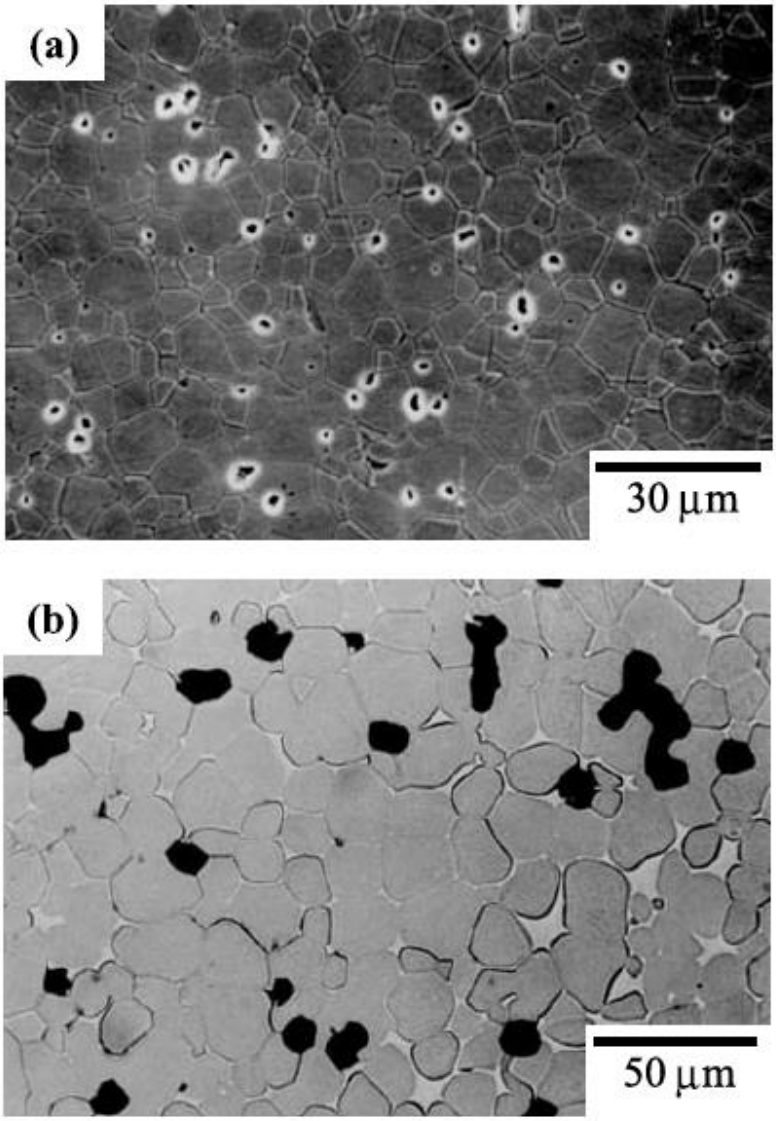
U intermedijarnoj fazi javljaju se i zgušnjavanje i rast zrna. Brzina sinteriranja u ovoj fazi ovisi o gustoći zelenog izratka. Što je veća zelena gustoća, to je veća i brzina sinteriranja, a na kraju je prisutno manje pora. Kod jako malih gustoća zelenog izratka može doći do pogrubljenja zrna bez pojave zgušnjavanja i nastanka otvorenih pora. [12]

Na početku intermedijarne faze, pore su nepravilnog oblika te su međusobno isprekidane kontaktima između čestica, odnosno vratom. Površinska difuzija utječe na migraciju pora, a očituje se u njihovom zaobljavanju. Kako faza odmiče kraju, pore se sve više zaglađuju te se na kraju međusobno izoliraju. Dominantni mehanizmi prijenosa tvari u ovoj su fazi difuzija po granicama zrna te volumna difuzija. Kao što je prethodno spomenuto, ovi mehanizmi uzrokuju prijenos tvari od unutrašnjosti prema površini i posljedično tome zgušnjavanje izratka. Za ovu je fazu karakterističan najveći postotni dobitak na gustoći (slika 9.) [12]



Slika 9. Krivulja zgušnjavanja zelenog izratka u ovisnosti o vremenskom trajanju sinteriranja uz prikaz pojedinih faza [1]

Završna faza započinje kada je većina pora zatvorena. Na slici 10 prikazana je mikrostruktura s prisutnim izoliranim porama u završnoj fazi.



Slika 10. Mikrostruktura postignuta (a) suhim sinteriranjem Al_2O_3 i (b) mokrim sinteriranjem 98W-1Ni-1Fe [1]

Zagrijavanjem izratka na temperaturu sinteriranja, izolirane pore nastaju relativno brzo. Međutim, eliminacija izoliranih pora dugotrajan je proces te zahtijeva većinu vremena sinteriranja (slika 9). Kako bi eliminacija pora u ovoj fazi bila uspješna, mora postojati prijenos mase u pore, a plinovi koji su do tada ispunjavali šupljine moraju izaći na površinu. Posljedično tome, smanjuje se volumen. [1,7]

2.3. Mokro sinteriranje

Nehomogenosti prisutne u sirovcu (gustoća, veličina zrna, razlike u sastavu) ometaju mogućnost postizanja visoke gustoće te otežavaju adekvatno kontroliranje mikrostrukture,

stoga se velika pažnja posvećuje kvaliteti polazne sirovine. Kod keramičkih materijala u kojima prevladavaju kovalentne veze poput Si_3N_4 ili SiC, često je proces okrupnjavanja zrna brži te dominira nad procesom zgušnjavanja zbog čega je postizanje visokih gustoća teško. Zbog toga se u početnu smjesu dodaju tvari koje će na temperaturama sinteriranja preći u kapljevitu fazu. Tipičan primjer je dodatak 5 – 10 % magnezijeva oksida Si_3N_4 keramici. Dodatak tekuće faze pospješuje difuziju i prijenos mase te omogućuje postizanje visokih gustoća bez primjene vanjskog tlaka. Kapljevita faza može nastati tijekom zagrijavanja izratka i biti prisutna cijelo vrijeme trajanja sinteriranja ili nastaje djelomičnim taljenjem određenih komponenata praha iznad linije solidusa. [1,7]

Kinetika procesa mokrog sinteriranja dijeli se na tri faze [7]:

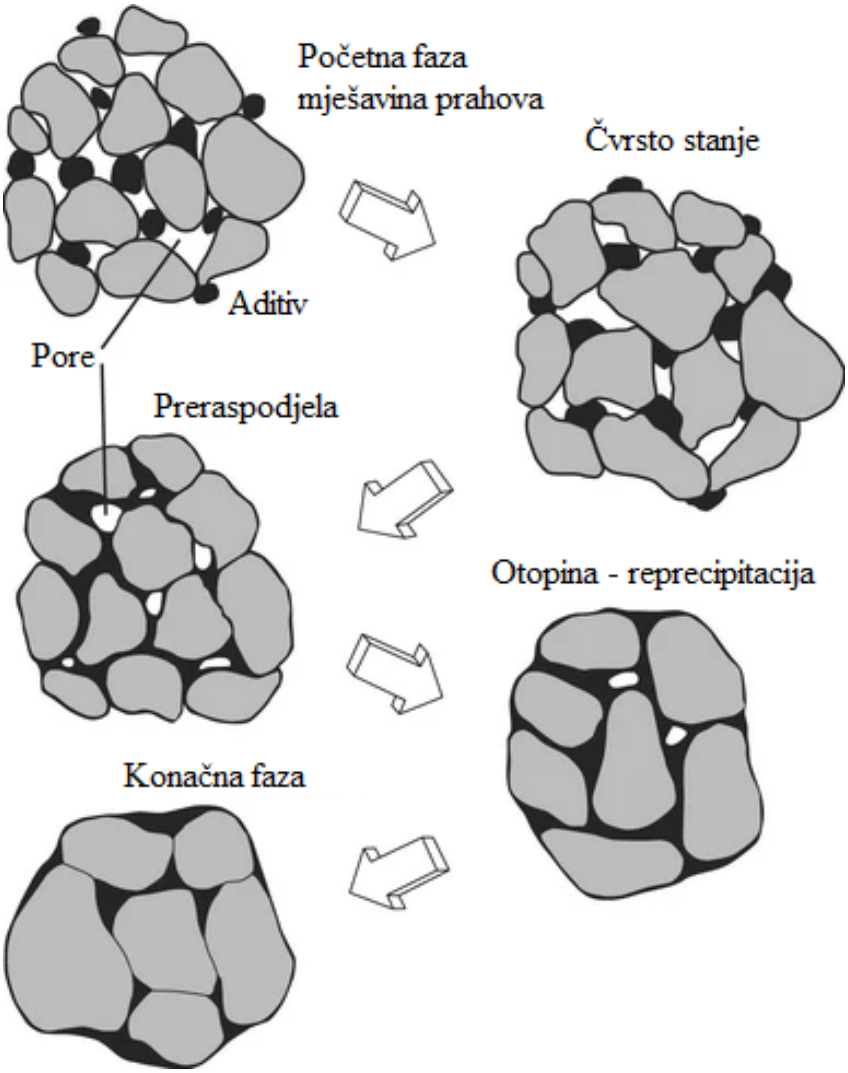
- preraspodjela čestica,
- otopina – reprecipitacija,
- konačna faza.

Kada se formira, tekuća se faza kapilarnim silama uvlači između čestica kompakta te nastupa prva faza mokrog sinteriranja, preraspodjela čestica i brzo skupljanje. Zgušnjavanje nastupa kao posljedica privlačenja čestica praha uslijed kapilarnih sila, a kasnije zbog preraspodjele manjih čestica između velikih. Na zgušnjavanje tijekom ove faze utječu količina taline, veličina čestica te topivost krutine u talini. [1,7]

U većini sustava, tijekom faze preraspodjele čestica, nije prisutna dostatna količina tekuće faze za popunjavanje svih pora. Zgušnjavanje se u tom slučaju postiže reprecipitacijom otopine tijekom koje dolazi do promjene oblika i raspodjele veličine čestica. Posljedično tome, zrna se bolje slažu i omogućuju kapljevini da popuni preostale pore. Rezultat eliminacije pore je smanjenje slobodne energije površine. U ovoj fazi dolazi do porasta prosječne veličine zrna, a fenomen je poznat pod nazivom Ostwaldov efekt ili srašćivanje zrna. [13]

Zgušnjavanje u konačnoj fazi nastupa vrlo sporo radi formiranja čvrste strukture. Ukoliko se u ovoj fazi u strukturi nalazi zaostali zrak, on uzrokuje povećanje pora. Ako je zrak topljiv u matrici, velike pore rastu na račun malih. Ukoliko zrak nije topljiv u matrici, tlak zraka unutar pora onemogućuje zgušnjavanje. Naposljetku nastupa suho sinteriranje kao posljedica kontakta među zrnima. [13]

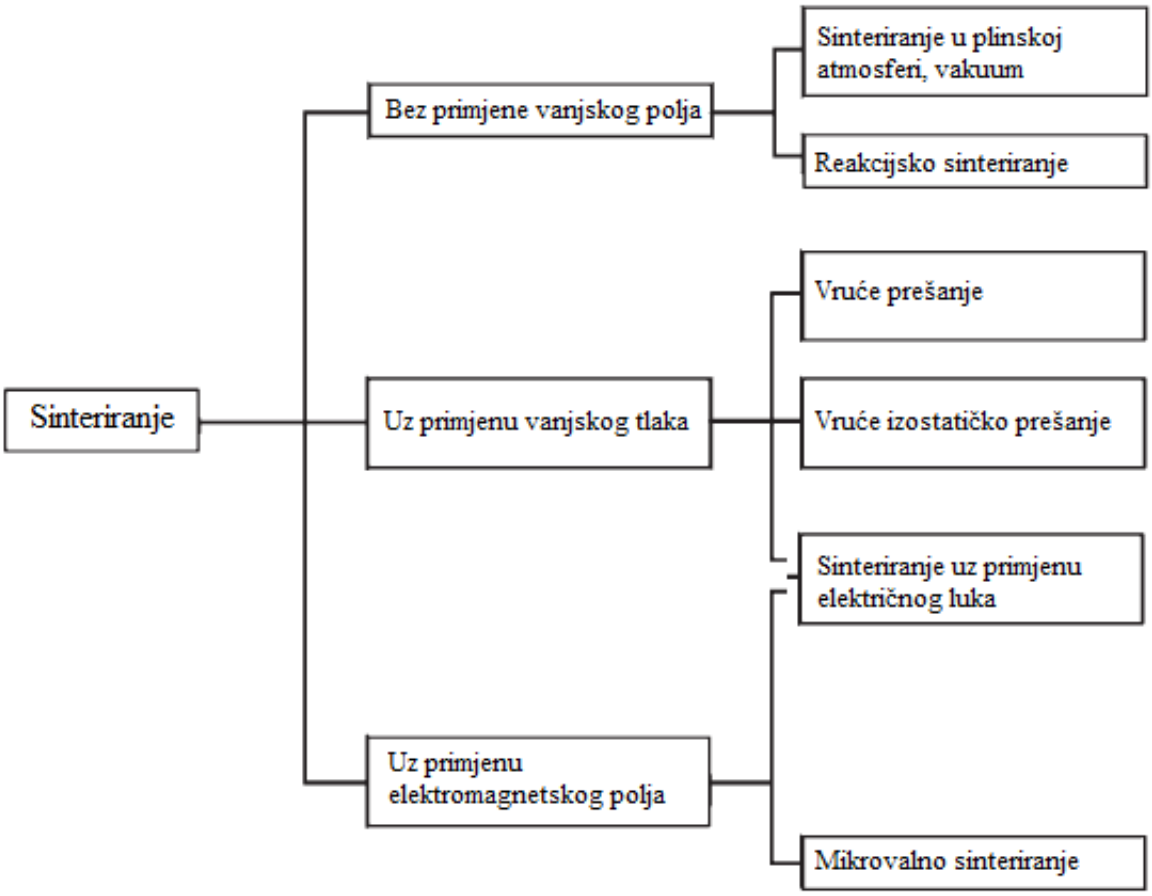
Mikrostrukturne promjene u pojedinim fazama mokrog sinteriranja prikazane su na slici 11.



Slika 11. Shematski prikaz mikrostrukturnih promjena u pojedinim fazama mokrog sinteriranja [14]

2.4. Klasifikacija postupaka sinteriranja

Teorija sinteriranja najtočnije opisuje fenomene koji se javljaju pri suhom sinteriranju jednokomponentnih sustava. Međutim, potreba za specifičnom primjenom keramičkih materijala, smanjenje vremena i troškova proizvodnje te ekološka pitanja uzrokuju razvoj novih metoda sinteriranja. Sinteriranje uz prisustvo tekuće faze najstariji je i najrašireniji postupak sinteriranja koji je razvijen da bi otklonio nedostatke suhog sinteriranja. Danas se sve više istražuju i primjenjuju novi postupci kod kojih se primjenom tlaka ili drugog fizičkog polja ostvaruje preciznije kontroliranje mikrostrukture. Osnovna podjela postupaka sinteriranja prikazana je na slici 12. [15]



Slika 12. Klasifikacija postupaka sinteriranja [16]

Sinteriranje uz primjenu vanjskog tlaka naziva se još mehaničko sinteriranje. Prema pokretačkoj sili koja djeluje pri sinteriranju razlikuju se kemijsko sinteriranje gdje je pokretačka sila kemijski potencijal, prešanje na toplo pri kojem se konsolidacija praha odvija primjenom tlaka i topline te toplinsko sinteriranje u kojem je pokretačka sila povišena temperatura.

Kako bi se postigla optimalna mikrostruktura za određenu primjenu, koriste se razne tehnike koje utječu na rast zrna i zgušnjavanje te različite metode optimizacije mikrostrukturnih karakteristika. Neke od tehnika koje utječu na rast zrna su: neizotermičko sinteriranje velikom brzinom, sinteriranje kontroliranom brzinom te dvostupanjsko sinteriranje. Kod metoda optimizacije, za konsolidaciju materijala osim povišenog tlaka koriste se i druga fizička polja. Osnovna podjela takvih postupaka svodi se na vruće prešanje, vruće izostatičko prešanje, sinteriranje u električnom luku te mikrovalno sinteriranje (slika 12). [2,15]

3. KONVENCIONALNO SINTERIRANJE

Pod pojmom konvencionalno sinteriranje podrazumijeva se jednostupanjsko zagrijavanje materijala na temperaturu sinteriranja kroz određeni vremenski period i bez primjene visokih tlakova ($p < 0{,}2$ GPa). Kao što je prethodno spomenuto, temperatura sinteriranja za keramičke materijale obično iznosi 0,5-0,75 T_t, gdje je T_t temperatura taljenja glavnog konstituenta mješavine. U tablici 1 navedene su tipične temperature sinteriranja za neke keramičke materijale. [15]

Tablica 1. Tipične temperature sinteriranja keramičkih materijala [2]

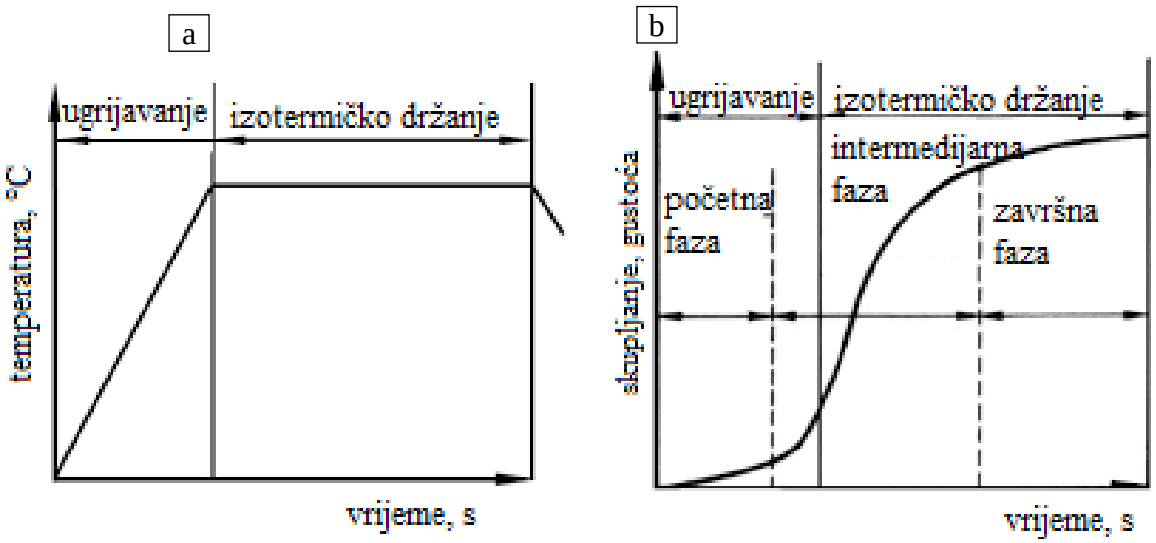
Keramika	Temperatura sinteriranja, °C
Porculan od glinice	oko 1250
Kvarcni porculan	oko 1300
Steatit	oko 1350
Kordijerit	1350-1400
Al_2O_3	1600-1800
RSIC	2300-2500
SSIC	oko 1900
SI_3N_4	oko 1700

Iz podataka prikazanih u tablici 1 može se uočiti da temperature konvencionalnog sinteriranja keramičkih materijala moraju biti visoke, preko 1000 °C, kako bi se aktivacijom atomskih mehanizama ostvario prijenos mase kroz uzorak. Izbor temperature sinteriranja određen je točkom u kojoj započinje nagli rast zrna. Za pronalaženje optimalne temperature i općenito uvjeta sinteriranja prvo treba postaviti zahtjeve na svojstva koja se očekuju od proizvedenog materijala, primjerice visoka gustoća, čvrstoća, određeni stupanj poroznosti itd. Zatim se provodi niz eksperimenata kako bi se utvrdilo koji parametri daju idealno rješenje. U tablici 2 navedene su poželjne karakteristike mikrostrukture za postizanje željenih svojstava izratka. [2,15,17]

Tablica 2. Optimalna mikrostruktura izratka obzirom na zahtijevana svojstva [17]

Svojstvo	Mikrostruktura
Visoka čvrstoća	Mala veličina zrna, izotropna mikrostruktura bez napuklina
Visoka žilavost	Duplex mikrostruktura s velikim omjerom najvećeg i najmanjeg promjera zrna
Visoka otpornost na puzanje	Velika zrna i izostanak amorfne faze na granicama zrna
Optička transparentnost	Mikrostruktura bez pora, sa zrnima koja su ili puno veća ili puno manja od valne duljine svjetlosti koja se odašilje
Mali dielektrični gubitak, izolacija	Mala, ravnomjerna zrna
Dobar promjenjivi otpornik	Kontrola sastava granica zrna
Katalizator	Vrlo velika površina

Na temelju odabranih procesnih parametra formira se dijagram postupka odnosno ϑ - t dijagram. Vremenski period ugrijavanja i držanja izratka na nekoj temperaturi može trajati od nekoliko minuta do nekoliko sati. Važno je da je trajanje držanja uzoraka na temperaturi sinteriranja dovoljno dugo kako bi se ostvario prijenos mase te konsolidacija praha. Općenit dijagram konvencionalnog sinteriranja s izotermičkim držanjem na temperaturi sinteriranja te krivulja zgušnjavanja s pripadajućim fazama tijekom konvencionalnog sinteriranja prikazani su na slici 13. [15]



Slika 13. Općenit dijagram postupka (a) konvencionalnog sinteriranja i (b) krivulja zgušnjavanja izratka tijekom konvencionalnog sinteriranja s označenim fazama [18]

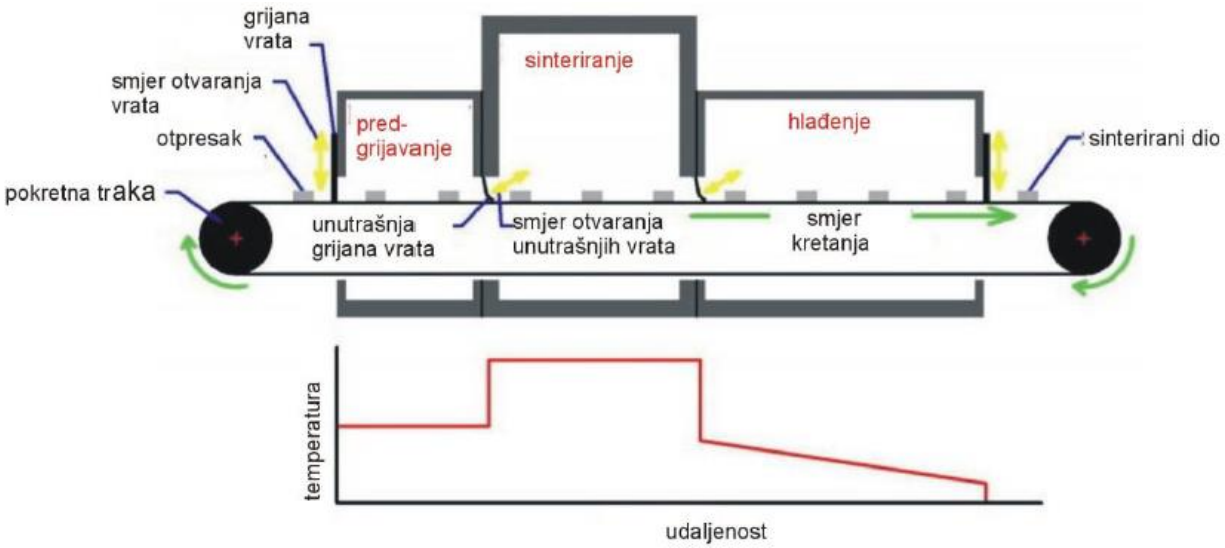
3.1. Peći za sinteriranje

Zagrijavanje uzorka odvija se pomoću tri konvencionalna mehanizma prijenosa topline: kondukcijom, konvekcijom i zračenjem. Kondukcija uzrokuje toplinsku difuziju između tijela u kontaktu kao što su primjerice stijenka peći i uzorka. Toplinsko zračenje emitiraju visokotemperaturni elementi peći, grijači, uslijed čega dolazi do zagrijavanja površine uzorka. Toplina od zračenja je poprilično niska, najveći dio zagrijavanja kompakta vrši se kondukcijom i konvekcijom. Zbog prirode mehanizama prijenosa topline, površina materijala uvijek se prva zagrije te nastaje temperaturni gradijent između površine i jezgre uzroka koji uzrokuje provođenje topline s površine u unutrašnjost. Posljedično tome, za uspostavu temperaturne ravnoteže potrebna su duga vremena držanja na temperaturi sinteriranja. [19,20] Sinteriranje u visokotemperaturnim plinskim i električnim pećima koje se temelji na kondukciji, konvekciji i zračenju spada u kontaktne metode zagrijavanja uzorka jer je toplinska energija u direktnom kontaktu s uzorkom. Ovom se metodom može zagrijavati bilo koji materijal. Grijači elementi mogu biti izrađeni od metalnih legura (Ni-Cr, Fe-Cr-Al, Pt, Mo), keramike (SiC) ili prevučenih metala ($MoSi_2$). Izbor ovisi o temperaturi koju bi grijači element trebao postići, atmosferi u peći te o vijeku trajanja. Shematski prikaz konvencionalne peći za sinteriranje prikazan je na slici 14. [19-21]



Slika 14. Shematski prikaz konvencionalne komorne peći za sinteriranje [19]

Peći za sinteriranje dijele se prema količini proizvodnje na komorne i protočne peći. Komorne se peći rabe za pojedinačnu i malu proizvodnju u kojima instalacija protočnih peći nije isplativa. Protočne se peći koriste u industriji za serijsku i masovnu proizvodnju. Shema protočne peći prikazana je na slici 15.



Slika 15. Protočna peć za sinteriranje [13]

U slučaju sinteriranja u protočnim pećima, izradci se slažu u ladice i ulažu u peć na jednoj strani, prolaze kroz peć i izlaze na drugoj strani. Peć se može podijeliti na tri zone: ulazna zona, zona visokotemperaturnog sinteriranja i izlazna zona. Glavna zadaća ulazne zone je isparavanje i eliminacija umiješanih maziva. Izradak se u ulaznoj zoni sporo ugrijava kako ne bi došlo do prekomjernih tlakova i loma te ona mora biti dovoljno duga kako bi se omogućilo potpuno isparavanje organskih aditiva. U visokotemperaturnoj zoni odvija se sinteriranje izratka stoga ova zona mora biti odgovarajuće zagrijavana kako bi se postigle potrebne temperature za sinteriranje te također mora biti dovoljno duga kako bi se postigla toplinska ravnoteža i zgušnjavanje. Prva i druga zona gotovo su jednako duge. Zona hlađenja sastoji se od izoliranih i relativno dugih dijelova. Najprije se izradci hlade sporo kako bi se izbjegao toplinski šok i oštećenja, potom se hlade do temperature prigodne za rukovanje. [13]

U praksi se koriste i pretežito komorne, vakuumske peći, a razvijaju se i protočne. Važno je napomenuti da komorne peći omogućuju bolju kontrolu ciklusa sinteriranja od protočnih peći. [13]

Komorne peći dalje se mogu podijeliti prema namjeni na: laboratorijske peći, cijevne peći, industrijske peći, peći za žarenje, visokotemperaturne komorne peći za sinteriranje dentalne keramike i sl. [22]

3.2. Prednosti i nedostatci konvencionalnog sinteriranja

Prednosti konvencionalnog postupka sinteriranja su [15-21]:

- jednostavnost postupka,
- dostupnost i jednostavnost opreme,
- jednostavna integracija u proizvodnji,
- cijena,
- mogućnost obrade bilo koje vrste materijala.

Nedostatci konvencionalnog postupka sinteriranja su [15-21]:

- visoke temperature sinteriranja,
- utrošak energije potreban za sinteriranje,
- dugotrajnost,
- mogućnost nastajanja temperaturnog gradijenta i oštećenja izratka,
- moguće nehomogenosti u strukturi,
- okrupnjavanje i lošija mehanička svojstva,
- toplinski gubici,
- emisija CO_2 u okoliš.

Metodom konvencionalnog sinteriranja često se ne može postići željena teorijska gustoća izratka s malom veličinom zrna jer u završnoj fazi istim mehanizmima difuzije dolazi do zgušnjavanja i okrupnjavanja zrna. Jedan od načina poticanja zgušnjavanja je dodatak malih količina sredstva za sinteriranje u polazni prah, primjerice MgO u Al_2O_3. Drugi način je primjena odgovarajuće atmosfere za sinteriranje (sinteriranje na zraku, vakuumsko sinteriranje, reakcijsko sinteriranje u različitim plinskim atmosferama) i treći način je kontrola temperaturnog režima u peći. [17]

Kontrola krivulje zagrijavanja za postizanje teorijske gustoće uzorka pruža brojne prednosti poput jednostavnosti i ekonomičnosti. Metoda se bazira na pronalaženju odnosa između brzine zgušnjavanja i brzine okrupnjavanja te utvrđivanju temperature sinteriranja pri kojoj je brzina zgušnjavanja maksimalna. [21]

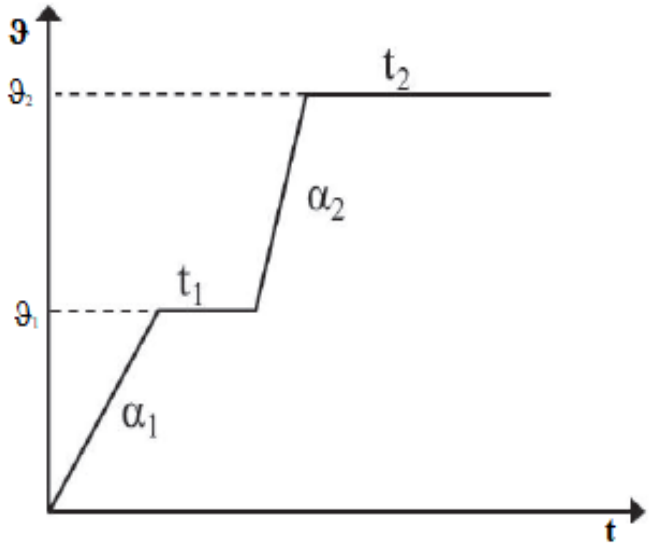
4. NEKONVENCIONALNI POSTUPCI SINTERIRANJA

4.1. Dvostupanjsko sinteriranje

Dvostupanjsko sinteriranje *(*engl. *Two-step sintering – TSS)* učinkovita je, jeftina i jednostavna metoda kojom se postižu gustoće blizu teorijske uz sitnozrnatu mikrostrukturu izratka. Postoje dvije metodologije dvostupanjskog sinteriranja, a to su sinteriranje s toplinskom predobradom na nižim temperaturama i sinteriranje s višom temperaturom sinteriranja u prvom koraku. Metode se razlikuju po primijenjenoj temperaturi i trajanju držanja u pojedinim koracima. Uz odgovarajuće parametre sinteriranja (temperatura, brzina ugrijavanja, vrijeme držanja) ove se metode mogu primijeniti za bilo kakav početni sastav praha i bilo koju veličinu zrna. Drugim riječima, dvostupanjsko sinteriranje prikladno je za proizvodnju svih vrsta keramike kao što su strukturna keramika, biokeramika, piezoelektrična keramika i elektrolitna keramika. [23,24]

4.1.1. Dvostupanjsko sinteriranje s toplinskom predobradom na nižoj temperaturi

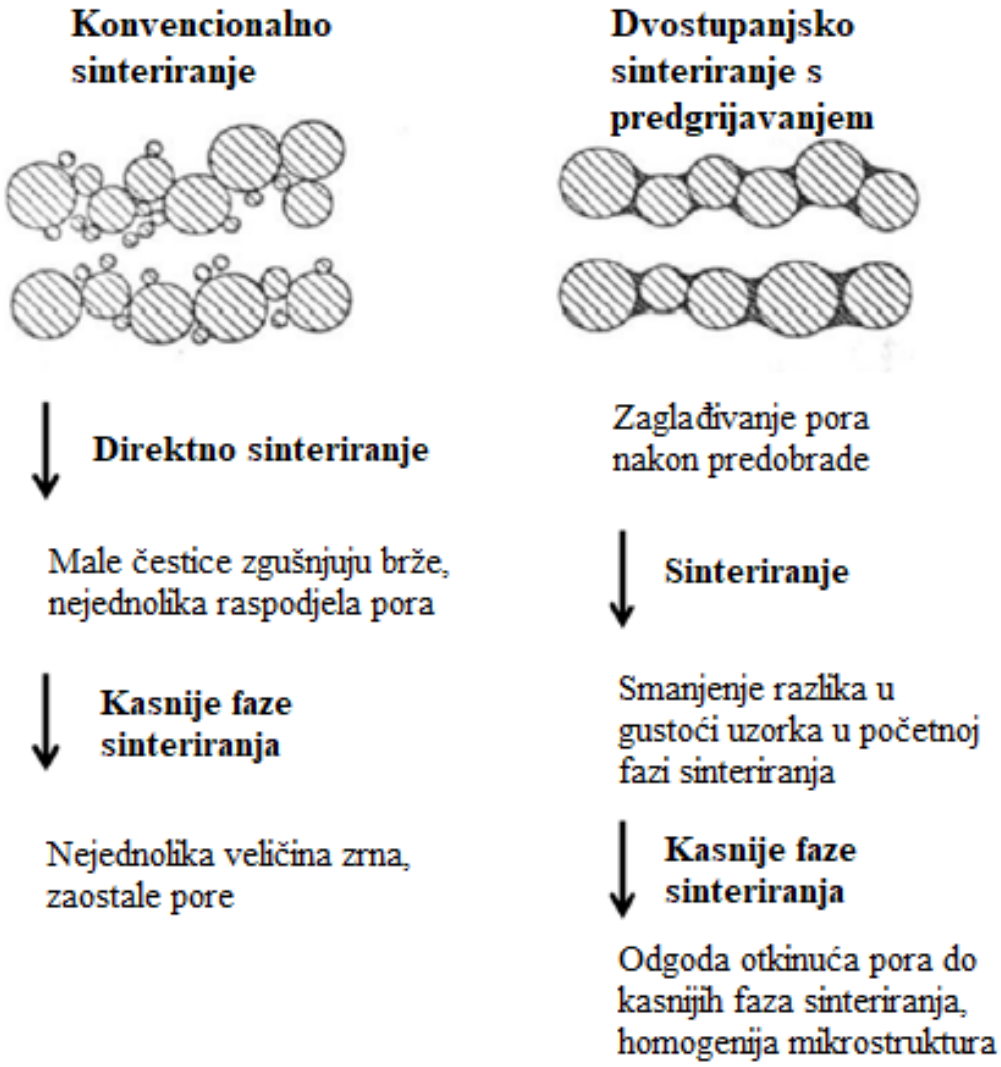
Dijagram općeg postupka sinteriranja s toplinskom predobradom prikazan je na slici 16.



Slika 16. Opći dijagram dvostupanjskog sinteriranja s toplinskom predobradom [24]

Kao što samo ime kaže, dvostupanjsko sinteriranje sastoji se od dva stupnja tj. koraka. U ovom se slučaju izradak najprije ugrijava na nižu temperaturu, ϑ_1, a potom na višu temperaturu ϑ_2. Vrijeme držanja na nižoj temperaturi sinteriranja, t_1, u prvom koraku obično je veće od vremena držanja uzorka na višoj temperaturi sinteriranja, t_2. Od ostalih parametra razlikuju se još α_1 tj. brzina ugrijavanja na temperaturu ϑ_1 i α_2 brzina ugrijavanja na temperaturu ϑ_2. [24]

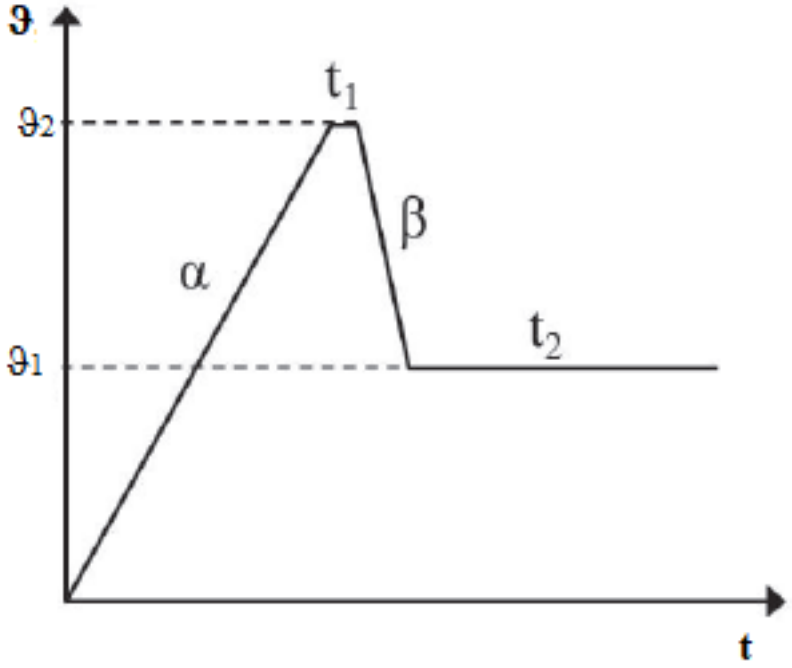
Predobrada na nižim temperaturama vrši se kako bi se iz materijala prije procesa okrupnjavanja zrna uklonili hlapljivi dijelovi i zagladile pore. Zbog eliminacije finijih čestica dolazi do odgode inicijalnog zgušnjavanja. Sprječavanje inicijalnog zgušnjavanja sprječava i nastajanje razlika u gustoći u početnim fazama te naposljetku vodi postizanju homogenije mikrostrukture s ujednačenim svojstvima. Shematski prikaz pročišćavanja mikrostrukture kod dvostupanjskog sinteriranja s predobradom prikazan je na slici 17. [23]



Slika 17. Shematski prikaz mikrostrukturnih promjena kod dvostupanjskog sinteriranja s predobradom i usporedba s konvencionalnim postupkom [23]

4.1.2. Dvostupanjsko sinteriranje s višom temperaturom sinteriranja u prvom koraku

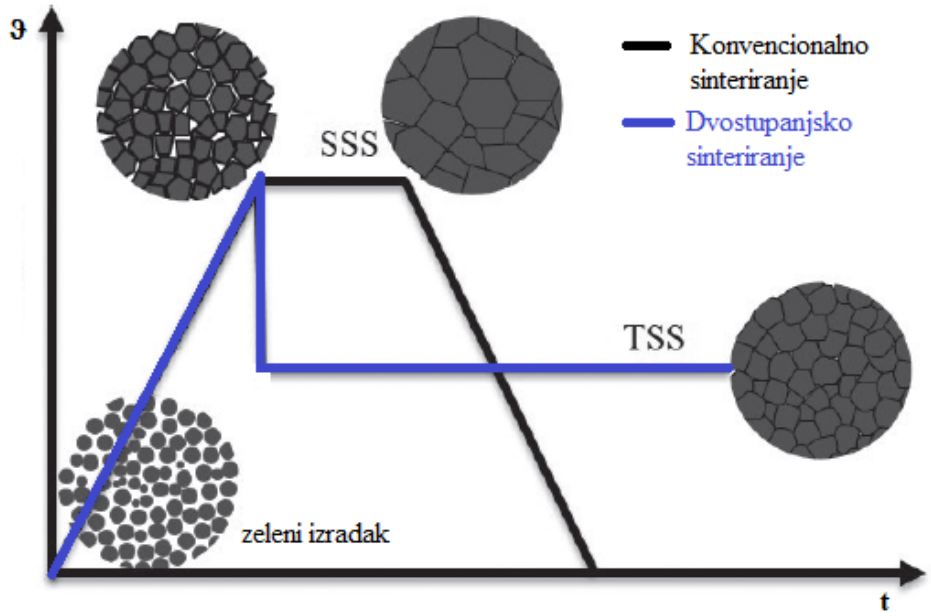
Dvostupanjsko sinteriranje s višom temperaturom sinteriranja u prvom koraku novija je i šire primjenjiva metoda kontroliranja mikrostrukture. Dijagram općeg postupka sinteriranja s višom temperaturom sinteriranja u prvom koraku prikazan je na slici 18.



Slika 18. Opći dijagram dvostupanjskog sinteriranja s višom temperaturom sinteriranja u prvom koraku [24]

Kod ovog je postupka sinteriranja temperatura u prvom koraku, ϑ_1, viša od temperature sinteriranja u drugom koraku, ϑ_2. Vrijeme držanja izratka u prvom koraku, t_1, vrlo je kratkotrajno te je u prvim istraživanjima iznosilo približno nula pa do nekoliko minuta. Vrijeme držanja na temperaturi ϑ_2 može biti znatno duže. Brzina hlađenja, β, također se razlikuje od istraživanja do istraživanja, ponekad se izradak ohlađuje u određenim uvjetima i kontroliranom brzinom, a ponekad je hlađenje na sobnu temperaturu naglo. [24]

Utjecaj na mikrostrukturu dvostupanjskog sinteriranja s višom temperaturom sinteriranja u prvom koraku prikazan je na slici 19.



Slika 19. Shematski prikaz zgušnjavanja i rasta zrna kod dvostupanjskog i konvencionalnog sinteriranja [24]

U konvencionalnom, jednostupanjskom sinteriranju, zgušnjavanje i rast zrna u završnoj fazi sinteriranja određeni su mehanizmima difuzije po granicama zrna te pomicanjem granice zrna. Stalna pomicanja granice zrna uzrokuju okrupnjavanje mikrostrukture u završnoj fazi. Sprječavanje naglog rasta u toj fazi postiže se brzim hlađenjem izratka s temperature sinteriranja čime se ostvaruje imobilizacija čvorišta granica zrna i zamrzavanje mikrostrukture. Daljnje zgušnjavanje ostvaruje se prijenosom mase po granicama zrna. [24]

Nagli rast zrna u završnoj fazi kod dvostupanjskog sinteriranja sprječava se postizanjem kritične gustoće keramike na kraju prvog koraka sinteriranja. Postizanje kritične gustoće ključno je za smanjenje pora i omogućavanje difuzije po granicama zrna. Na taj se način u drugom koraku aktivira zgušnjavanje i kontrolira okrupnjavanje. Kritična gustoća razlikuje se od materijala do materijala, obično prelazi 70% teorijske gustoće. Primjerice za Y_2O_3 iznosi 75% teorijske gustoće dok za $BaTiO_3$ iznosi 73% teorijske gustoće. Optimalne temperature sinteriranja i vremena držanja u pojedinim koracima određuju se eksperimentalno. [24]

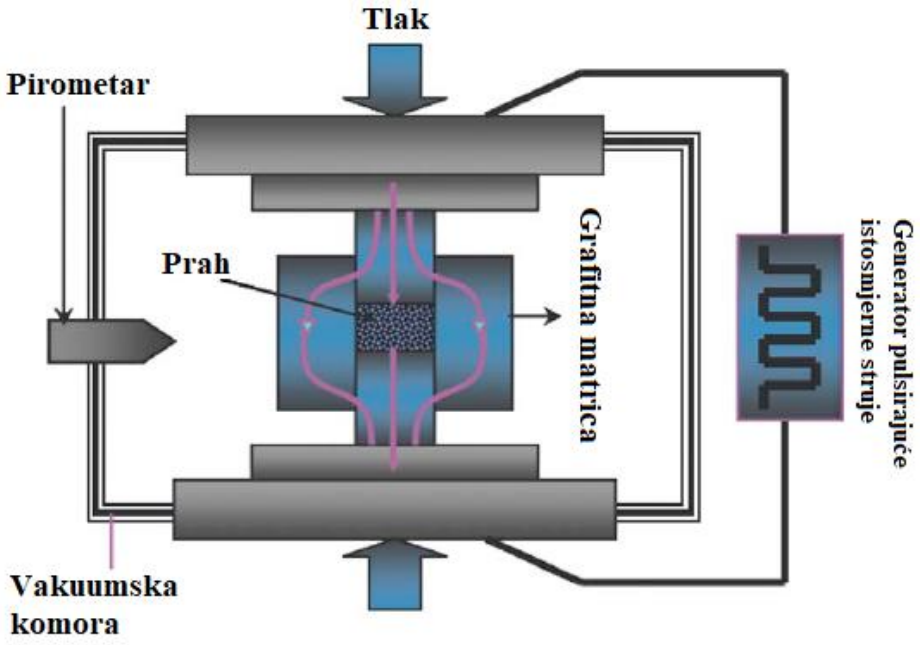
4.2. Sinteriranje u električnom luku

Sinteriranje u električnom luku metoda je brzog zgušnjavanja izratka slična vrućem prešanju. Također je poznata pod nazivima pulsno električno sinteriranje (engl. *pulse electric current sintering – PECS*), tehnika terenskog sinteriranja (engl. *field assisted sintering – FAST*) i

sinteriranje iskrenjem plazme (engl. *Spark plasma sintering – SPS*). Sinteriranje iskrenjem plazme najšire je primjenjiv naziv preuzet od proizvođača istoimenih peći za sinteriranje te će se koristiti u daljnjem tekstu. [25]

Kao što je već spomenuto, ova je metoda slična vrućem prešanju, a temelji se na istovremenoj primjeni vanjskog tlaka i električnog polja. Temperature sinteriranja mogu biti do nekoliko stotina stupnjeva manje u odnosu na vruće prešanje. Osnovna razlika je u generiranju topline i prijelazu na sinterirani materijal. Za razliku od vrućeg prešanja u kojem se koristi vanjski izvor topline, kod sinteriranja iskrenjem plazme impulsna istosmjerna struja prolazi kroz grafitni kalup, generira električno polje te uzrokuje zagrijavanje materijala izvana i iznutra. Postoji niz teorija o intrinzičnim mehanizmima koji se javljaju tijekom SPS-a i uzrokuju dodatno zgušnjavanje, a koje se tek trebaju eksperimentalno utvrditi. Generiranje plazme na mjestu dodira čestica nije eksperimentalno potvrđeno. Od do sada predloženih teorija, dobro su prihvaćene one koje uključuju pojavu Joulove topline uslijed prolaska visokofrekventne istosmjerne struje te lokalno taljenje i isparavanje opisano u daljnjem tekstu. [25,26]

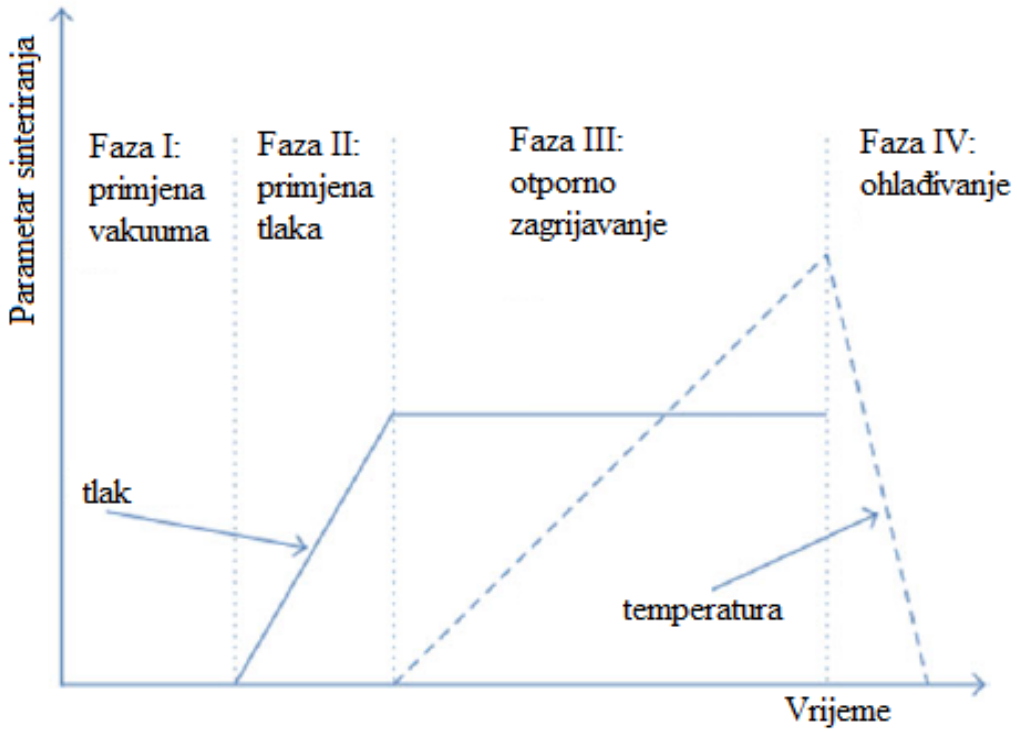
Na slici 20 prikazan je shematski prikaz sklopa za sinteriranje.



Slika 20. Shematski prikaz uređaja za sinteriranje iskrenjem plazme [25]

Od uređaja za sinteriranje iskrenjem plazme zahtijeva se brzo sinteriranje vodljivih, nevodljivih i/ili praškastih materijala do određene ili teorijske gustoće. Uređaj se sastoji od jedinice za izostatičko prešanje, reakcijske komore, generatora pulsirajuće istosmjerne struje te jedinica za praćenje parametara sinteriranja. Za SPS sinteriranje najčešće se koristi

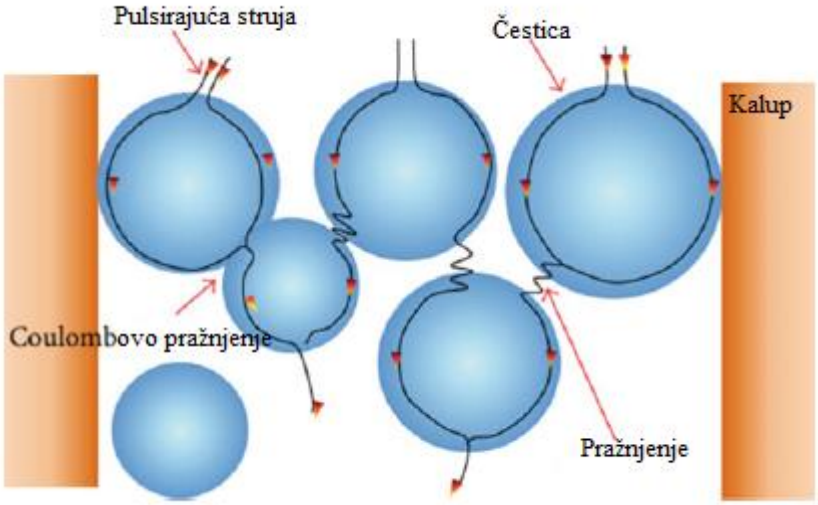
vakuum, ali može se provesti i u inertnoj atmosferi argona, dušika ili na zraku. Kalup može biti izrađen od različitih materijala poput ugljika, WC-a, vatrostalnih legura itd. Svi korišteni materijali moraju izdržati vakuum i visoke temperature, stoga se cijeli sustav hladi cirkulacijom vode. Cijeli postupak odvija se kroz četiri koraka prikazana na slici 21. [16,26]



Slika 21. Koraci sinteriranja iskrenjem plazme [26]

4.2.1. Utjecaj električne struje na sinteriranje

Srašćivanje čestica temelji se na električnom pražnjenju pulsirajuće istosmjerne struje između površina čestica praha i formiranju iskre. Iskra koja nastaje u praznim prostorima ili kontaktnim točkama čestica praha uzrokuje lokalno zagrijavanje i privremeni porast temperature na više od 1000 °C. Tok struje kroz čestice prikazan je na slici 21.



Slika 22. Tok pulsirajuće struje kroz čestice praha pri sinteriranju iskrenjem plazme [26]

Visoka temperatura uzrokuje isparavanje nečistoća te isparavanje i taljenje površine čestica praha. Rastaljena područja međusobno se privlače pomoću električne struje i vakuuma te u konačnici formiraju vrat. Primijenjenim tlačnim naprezanjem povećava se broj kontaktnih područja i ostvaruje se bolji kontakt između čestica čime se unaprjeđuju mehanizmi zgušnjavanja ili aktiviraju novi mehanizmi poput klizanja po granicama zrna ili plastične deformacije. Povećanje lokalnog tlaka može iznositi do sto puta što u teoriji rezultira tlakovima u iznosu od 1 000 do 10 000 MPa. Nastali tlak može uzrokovati lom aglomerata i preraspodjelu čestica na nižim temperaturama što vodi postizanju viših gustoća. Uklanjanjem pora, naročito onih velikih, ostvaruje se homogenizacija, zgušnjavanje i ograničenje rasta zrna. Nasuprot tome, pri višim temperaturama može doći do okrupnjavanja, stoga je sinteriranje na nižim temperaturama učinkovitije. [26]

Valja napomenuti da usprkos 40 godina istraživanja i razvoja, postoji veliki jaz između temeljnog razumijevanja SPS procesa i tehnološkog napretka. Bez teorijskog razumijevanja mehanizama koji se odvijaju pri SPS-u, očekuje se odgoda napretka ove vrste postupka. [25]

4.2.2. Prednosti i nedostatci sinteriranja iskrenjem plazme

Prednosti sinteriranja iskrenjem plazme u odnosu na konvencionalno sinteriranje su [26]:

- dobra kontrola parametara sinteriranja,
- niže temperature sinteriranja u odnosu na konvencionalno sinteriranje,
- veće brzine ugrijavanja,
- kraće vrijeme držanja na temperaturi sinteriranja,
- energetska učinkovitost i manji troškovi postupka,
- proizvodnja keramičkih materijala visoke gustoće i male poroznosti,
- mogućnost sinteriranja širokog raspona novih i tradicionalnih materijala (kompozita od različitih materijala, nanokeramika itd.),
- nemogućnost nastanka nepoželjnih faza zbog primjenjenih procesnih parametara,
- istovremeno oblikovanje i sinteriranje.

Nedostatci sinteriranja iskrenjem plazme u odnosnu na konvencionalno sinteriranje su [26]:

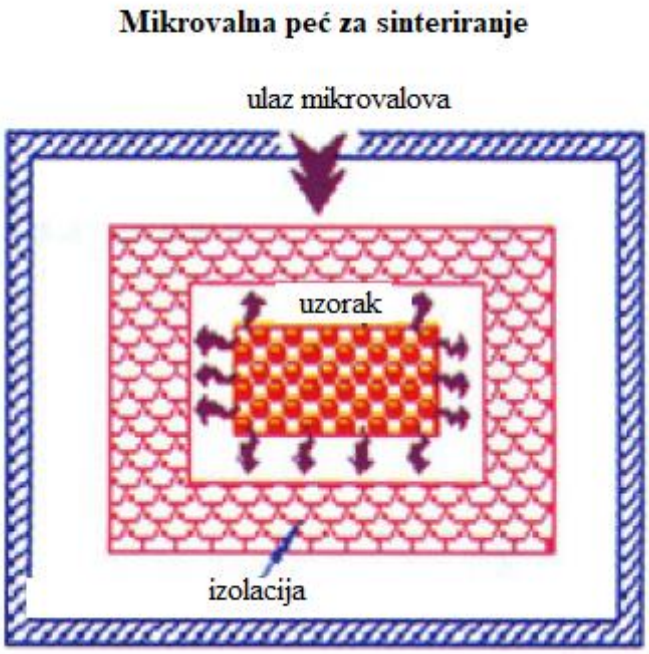
- ograničenost oblika proizvoda,
- skupa oprema,
- mogućnost nastanka temperaturnog gradijenta i nejednolikog zgušnjavanja kod polaznog praha s česticama promjera manjeg od 100 nm.

4.3. Mikrovalno sinteriranje

Mikrovalovi su elektromagnetski valovi valne duljine 1 mm do 1 m što odgovara frekvencijama u iznosu 0,3 i 300 GHz. Većina današnje uporabe mikrovalova svodi se na telekomunikacije, medicinu, prehrambenu i polimernu industriju međutim postoji sve veći interes za mikrovalnim sinteriranjem keramike zbog brojnih prednosti nad konvencionalnim postupkom. [19,20,27]

Osnovna razlika je u načinu prijenosa topline kroz materijal. Dok se kod konvencionalnog sinteriranja prijenos topline odvija kondukcijom, konvekcijom i zračenjem, zbog čega nastaju i toplinski gubici, kod mikrovalnog se sinteriranja uzorak zagrijava apsorpcijom elektromagnetskog zračenja i pretvaranjem istog u toplinu. [19,20,27,28]

Shema mikrovalne peći prikazana je na slici 23.



Slika 23. Shematski prikaz mikrovalne peći za sinteriranje [19]

Mikrovalna peć sastoji se od tri glavna elementa [20]:

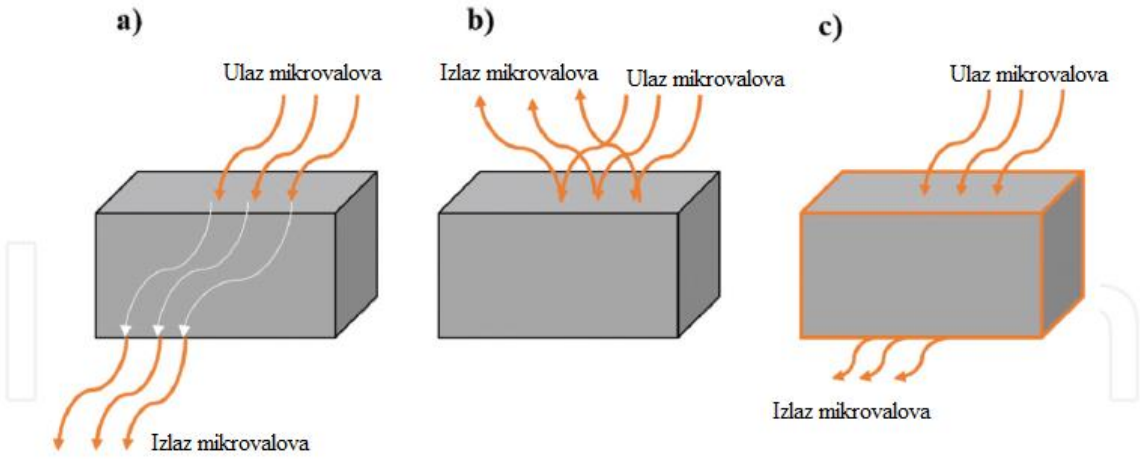
- izvora mikrovalova koji je odgovoran za generiranje elektromagnetskog zračenja,
- dijelova za transmisiju mikrovalova,
- rezonancijske šupljine u kojoj se odvija interakcija valova s materijalom.

Toplinska obrada u mikrovalnoj pećnici eliminira potrebu za dodatnim utroškom energije koja se u konvencionalnim postupcima troši na zagrijavanje zidova peći ili reaktora te njihovih masivnih komponenata. U slučaju mikrovalnog zagrijavanja materijala, toplina se generira unutar samog materijala i prenosi se prema površini. Uzorak se zagrijava volumetrijski, odnosno u cijelosti, stoga nema opasnosti od nastanka velikih temperaturnih gradijenata kao što je slučaj kod konvencionalnog sinteriranja. [27,28]

Međutim, sposobnost mikrovalnog zagrijavanja materijala ovisi o njegovim električnim i magnetskim svojstvima te o komponentama električnog i magnetskog polja mikrovalova, a to su fazni kut, amplituda i sposobnost mikrovala za prijenos energije s jedne točke na drugu.

Prema navedenom, razlikuju se tri vrste interakcija materijala s mikrovalovima [20,27,28]:

- prozirna (transmisija mikrovalova kroz materijal, slika 24. a),
- neprozirna (refleksija mikrovalova od površine materijala, slika 24. b,
- apsorpcijska (apsorpcija mikrovalova, slika 24. c.



Slika 24. Tri vrste interakcije materijala s mikrovalovima: (a) prozirna, (b) neprozirna i (c) apsorpcijska [20]

Kod tzv. prozirne interakcije mikrovalovi prodiru u materijal i prenose se kroz njega u potpunosti. Ovi su materijali poznati kao izolatori. Nema slobodnog toka elektrona kroz materijal te u osnovi nema prijenosa energije i zagrijavanja. Međutim, reorijentacija i distorzije privremenih ili trajnih dipola u materijalu mogu uzrokovati porast temperature. [20,28]

Neprozirna interakcija karakteristična je za vodiče. Elektroni u materijalu, pobuđeni prisutnim električnim poljem, kreću se slobodno te nastaje električna struja. Osim ako se radi o supervodiču, tok elektrona može prouzročiti otporno zagrijavanje. Međutim, većina mikrovalova odbija se od površine metalnih vodiča te nema prijenosa energije i stoga se takvi vodiči ne mogu adekvatno zagrijati mikrovalovima. [20,28]

Apsorpcijom mikrovalova dolazi do razmjene elektromagnetske energije i zagrijavanja materijala. Količina apsorpcije ovisi o dielektričnim svojstvima materijala. [20]

Većina keramike poput aluminijeva oksida, magnezijeva oksida, silicija i stakla djeluje kao električni izolator te su prozirne za mikrovalove na sobnim temperaturama. Međutim, kada se zagriju do neke kritične temperature, počinju apsorbirati mikrovalove. SiC keramika, primjerice, učinkovito apsorbira mikrovalove već pri sobnim temperaturama stoga se adicijom druge faze koja bolje apsorbira mikrovalove može tvoriti višefazni sustav te omogućiti tzv. hibridno zagrijavanje materijala. Za takve je materijale predložena četvrta vrsta interakcije poznata kao miješana apsorpcija. [20]

Mogućnost i brzina mikrovalnog zagrijavanja ovisni su, dakle, o materijalu. Neki od čimbenika koji utječu na zagrijavanje su: dielektrična svojstva materijala, veličina zrna, poroznost, frekvencija, električna vodljivost itd.

4.3.1. Utjecaj mikrovalova na sinteriranje

Korištenje mikrovalova omogućuje prijenos energije izravno u materijale, gdje se ona pretvara u toplinsku energiju putem apsorpcijskih mehanizama, poput ionske kondukcije, dipolne relaksacije i fotonsko-fononskih interakcija. U ovom kontekstu mikrovalnog zagrijavanja svaki dio kristalne rešetke vibrira određenom konstantnom amplitudom, što rezultira vrlo ravnomjernom raspodjelom topline u keramičkom tijelu. Većina dosadašnjih laboratorijskih ispitivanja obrade keramike u mikrovalnim pećima temelji se na korištenju uobičajenih niskofrekventnih mikrovalnih magnetrona (2,45 GHz što odgovara valnoj duljini jednakoj 0,122 m). U slučaju sinteriranja materijala s visokim koeficijentom refleksije, zagrijavanje treba vršiti s uporabom materijala koji apsorbiraju mikrovalno zračenje. U suprotnom bi se magnetron kao izvor mikrovalova mogao oštetiti. Tijekom zagrijavanja, unutrašnjost uzorka zagrijava se izravno. Apsorpcija energije mikrovalova kao i toplinski gubici proporcionalni su površini uzorka. Temperaturni gradijent u uzorku ovisi o omjeru volumena i površine. Lokalno zagrijavanje obično vodi do toplinskog naprezanja i pukotina u keramici. Veličina sinterirane keramike na 2,45 GHz stoga je ograničena na nekoliko centimetara. Kako bi se prijenos topline poboljšao te postigao ravni temperaturni profil kroz keramički uzorak, razvijene su tehnike hibridnog mikrovalnog sinteriranja koje kombiniraju mikrovalno zagrijavanje s infracrvenim izvorima topline. [29]

4.3.2. Prednosti i nedostatci mikrovalnog sinteriranja

Prednosti mikrovalnog sinteriranja u odnosu na konvencionalno su [19,20,27-30]:

- mogućnost sinteriranja proizvoda sa smanjenom opasnosti od nastanka temperaturnog gradijenta,
- jednolika raspodjela veličine zrna i povećana gustoća,
- veće brzine zagrijavanja na temperaturu sinteriranja,
- kraće vrijeme trajanja ciklusa sinteriranja,
- ušteda energije,
- ekološki prihvatljivija metoda.

Nedostatci mikrovalnog sinteriranja u odnosu na konvencionalno su [19,20,27-30]:

- skupa oprema,
- ograničena primjena obzirom na dimenzije i vrstu materijala.

5. MEHANIČKA SVOJSTVA KERAMIKE POSTIGNUTA RAZLIČITIM POSTUPCIMA SINTERIRANJA

5.1. Utjecaj dvostupanjskog sinteriranja na mehanička svojstva keramičkih materijala

Keramički materijali često se koriste u inženjerstvu zbog svojih poželjnih svojstava poput visokog modula elastičnosti, otpornosti na trošenje, otpornosti na koroziju, tvrdoće i prikladnosti za primjenu na visokim temperaturama [31-34]. Također, u usporedbi s metalima imaju manju gustoću te veću specifičnu čvrstoću. Međutim, nedostatci poput krhkosti [35,36] ograničavaju njihovu primjenu stoga se brojna istraživanja baziraju na ispitivanju mehaničkih svojstava keramike nakon različitih parametara sinteriranja.

5.1.1. Aluminijeva oksidna keramika

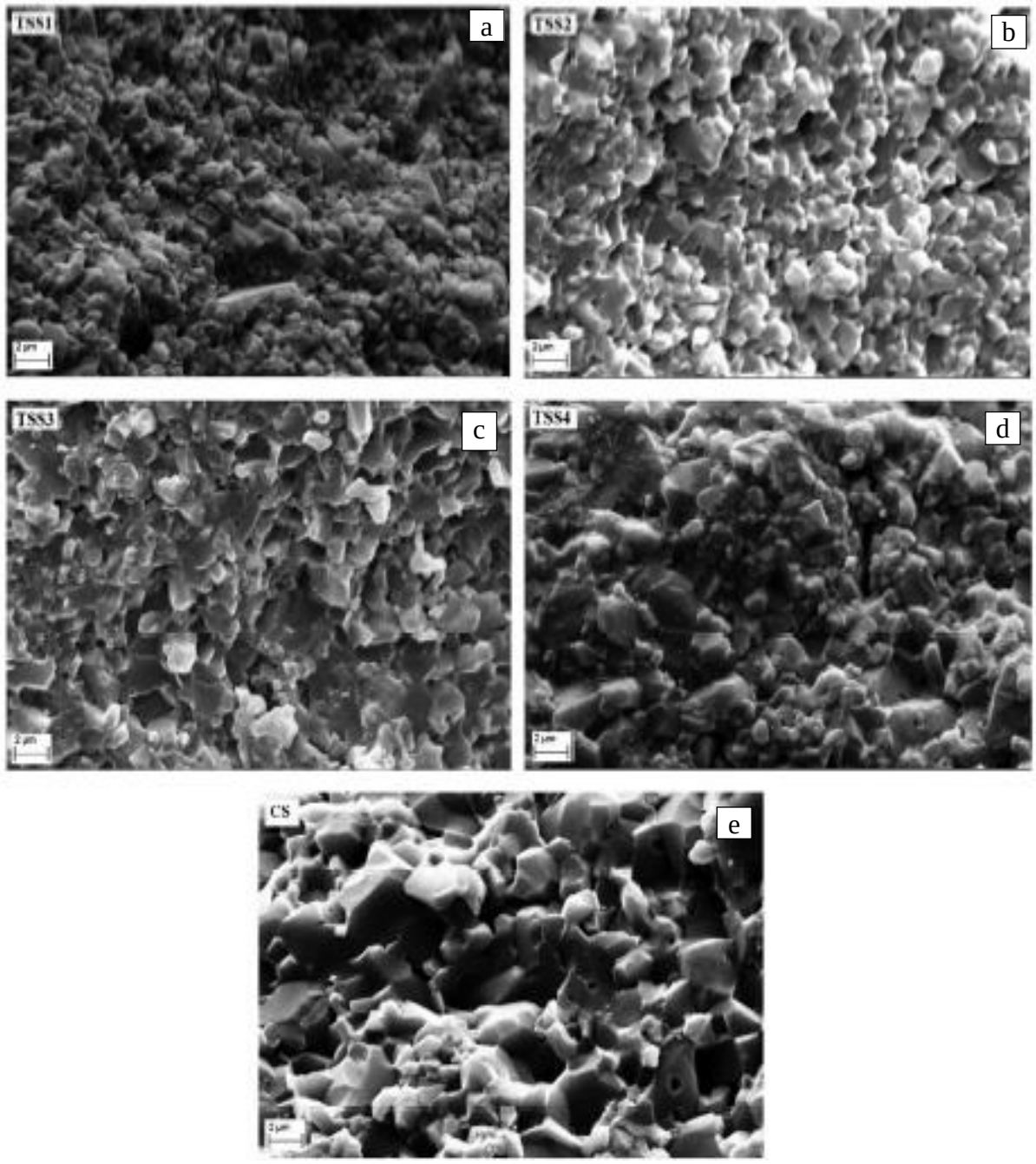
N. J. Lóh i suradnici [37] ispitivali su utjecaj mikrostrukture komercijalno dostupnih aluminijeva oksida različite čistoće i veličine čestica na mehanička svojstva. Uzorci su oblikovani izostatičkim prešanjem, osušeni te podvrgnuti toplinskoj obradi u električnoj visokotemperaturnoj peći. Korišteni su različiti režimi dvostupanjskog sinteriranja čiji su parametri i postignute relativne gustoće prikazani u tablici 3. Konačna svojstva uspoređena su s konvencionalno sinteriranim uzorcima.

Tablica 3. Relativne gustoće (ρ_{rel}) i prosječne veličine zrne (d_p) uzoraka postignute konvencionalnim (CS) i dvostupanjskim sinteriranjem (TSS) s različitim režimima [37]

TSS	ϑ_1, °C	ϑ_2, °C	t_2, h	ρ_{rel}, %	d_p, μm
TSS1	1550	1450	4	94,56 ± 0,36	1,02 ± 0,05
TSS2	1550	1450	8	95,68 ± 0,64	0,95 ± 0,02
TSS3	1550	1500	4	97,04 ± 0,50	0,94 ± 0,15
TSS4	1550	1500	8	97,64 ± 0,30	1,40 ± 0,09
CS	1600	-	2	98,20 ± 0,38	2,65 ± 0,12

Relativna gustoća (ρ_{rel}) omjer je postignute i teorijske gustoće. Veća relativna gustoća i manja veličina zrna postignuta je za veće temperature sinteriranja i manje vrijeme držanja u drugom koraku. Konvencionalnim sinteriranjem postignuta je veća gustoća, ali i grubozrnata struktura. Na

slici 25 prikazane su mikrostrukture uzoraka nakon sinteriranja uz korištenje parametara sinteriranja navedenih u tablici 3.



Slika 25. SEM fotografije mikrostrukture Al_2O_3 keramike postignute (a, b, c, d) dvostupanjskim sinteriranjem (TSS) i (e) konvencionalnim (CS) [37]

Mehanička svojstva ispitivana su standardiziranim postupcima, a mikrotvrdoća je određena prema Knoopovoj metodi. Vrijednosti mehaničkih svojstva dane su u tablici 4.

Tablica 4. Usporedba mehaničkih svojstva konvencionalno i dvostupanjski sinterirane Al_2O_3 keramike [37]

TSS	*P*, %	R_{ms}, MPa	*E*, GPa	K_{IC}, $Nmm^{-3/2}$	HK
TSS1	5,4 ± 0,4	277,8 ± 29,4	334,0 ± 5,4	3,21 ± 0,48	16,5 ± 1,9
TSS2	4,3 ± 0,6	281,0 ± 80,7	340,2 ± 11,3	3,27 ± 0,31	16,5 ± 2,1
TSS3	3,0 ± 0,5	354,3 ± 37,0	358,3 ± 4,1	3,73 ± 0,27	16,6 ± 2,1
TSS4	2,4 ± 0,3	302,6 ± 27,8	367,3 ± 4,0	4,35 ± 0,44	17,6 ± 2,3
CS	1,8 ± 0,4	286,0 ± 9,9	376,5 ± 3,7	4,09 ± 0,28	17,5 ± 3,2

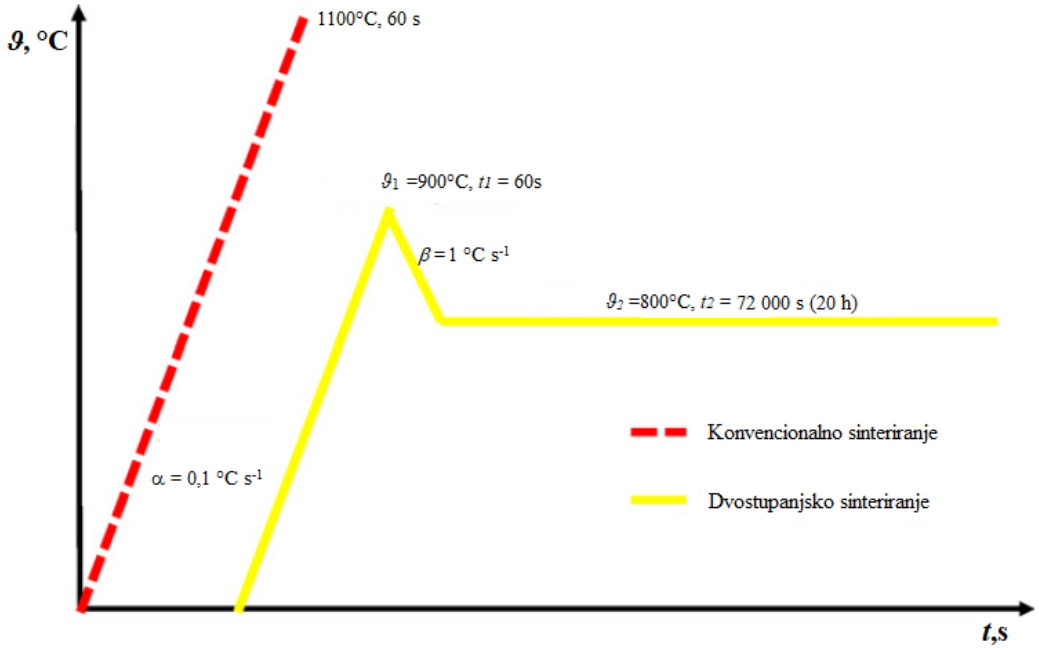
Različiti režimi sinteriranja daju različita mehanička svojstva. Režim 4 pokazao se kao najučinkovitiji za povećanje savojne čvrstoće s 286 do 303 MPa i lomne žilavosti s 4,1 do 4,4 N $mm^{-3/2}$. Mikrotvrdoća konvencionalno sinteriranog uzorka i uzorka sinteriranog režimom 4 otprilike je ista iako je poroznost uzorka sinteriranog režimom 4 veća.

Općenito, dvostupanjskim sinteriranjem aluminijeve oksidne keramike može se spriječiti okrupnjavanje zrna i utjecati na poboljšanje nekih mehaničkih svojstava. Međutim, za postizanje optimalnih svojstva treba pronaći idealne parametre sinteriranja.

5.1.2. Hidroksiapatitna keramika

Hidroksiapatit (HA) jedan je od najatraktivnijih biokeramičkih materijala za proizvodnju implatanata zbog sličnosti s ljudskim kostima i zubima. Usprkos odličnoj biokompatibilnosti, krhkost i niska lomna žilavost ograničavaju ovaj materijal u primjeni. Svojstva mu se također nastoje poboljšati raznim tehnikama sinteriranja.

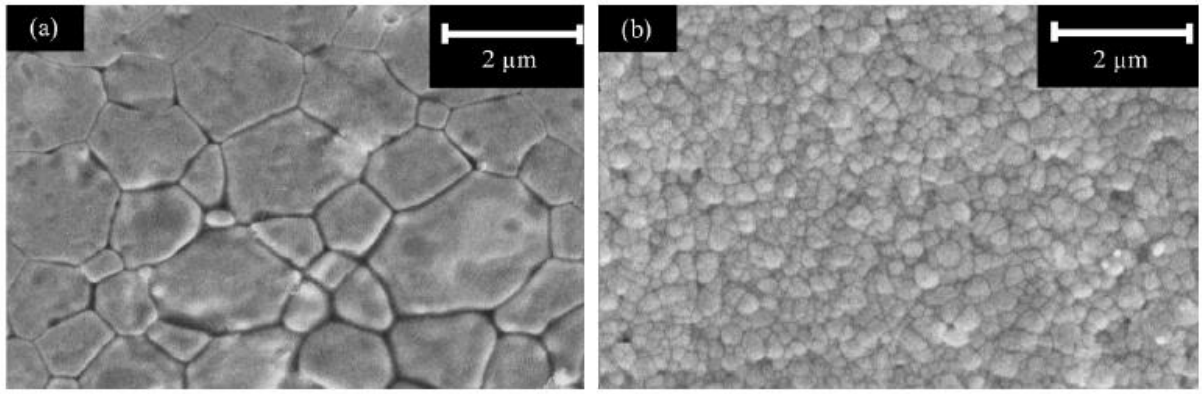
M. Mazaheri [38] i suradnici analizirali su mehanička svojstva konvencionalno i dvostupanjski sinteriranog hidroksiapatita. Dijagram postupka prikazan je na slici 21.



Slika 26. Parametri konvencionalnog i dvostupanjskog sinteriranja hidroksiapatita [38]

Komercijalno dostupan HA nanoprah oblikovan je izostatičkim prešanjem na uzorke promjera 5 mm i debljine 3 mm. Uzorci su zagrijavani u peći do temperature 1100 °C, nakon 60 s postignuta je toplinska ravnoteža i uzorci su ohlađeni. Temperatura sinteriranja u prvom koraku dvostupanjskog sinteriranja iznosila je 900 °C, a vrijeme držanja 60 s. Nakon kontroliranog ohlađivanja brzinom od 1°C s^{-1}, uzorci su izotermički sinterirani na temperaturi 800 °C u trajanju od 20 h.

Mikrostrukture HA uzorka nakon konvencionalnog i dvostupanjskog sinteriranja prikazane su na slici 27.



Slika 27. SEM mikrostruktura hidroksiapatita sinteriranog: (a) konvencionalnim i (b) dvostupanjskim postupkom [38]

Rapidni rast zrna u završnoj fazi konvencionalnog sinteriranja prouzrokovao je tipično okrupnjavanje mikrostrukture (slika 27 a). Dvostupanjskim sinteriranjem s navedenim parametrima uspješno je supresiran rast zrna te je postignuta sitnozrnata mikrostruktura (slika 27 b).

Vrijednosti postignutih mehaničkih svojstva dane su u tablici 5. Mehanička svojstva ispitana su standardiziranim postupcima.

Tablica 5. Usporedba mehaničkih svojstava HA keramike proizvedene konvencionalnim i dvostupanjskim sinteriranjem [38]

Metoda sinteriranja	ρ_{rel}, %	d_p, μm	HV0,5	K_{IC}, Nmm$^{-3/2}$
Konvencionalno sinteriranje	98,3	1,7	7,06 ± 0,27	0,98 ± 0,12
Dvostupanjsko sinteriranje	98,8	0,19	7,8 ± 0,41	1,92 ± 0,20

Gustoća blizu teorijske ($\rho > 98\%$) postignuta je objema metodama. Međutim, dvostupanjskim sinteriranjem smanjena je konačna veličina zrna za otprilike 9 puta. Lomna žilavost postignuta dvostupanjskim sinteriranjem HA veća je za 95% dok se tvrdoća, na koju najviše utječu postignuta gustoća i poroznost, ne razlikuje značajno. Jedna od prednosti dvostupanjskog sinteriranja je prisutnost samo HA faze u uzorku. Temperature konvencionalnog sinteriranja više od 1000 °C u vakuumu ili 1300 °C na zraku uzrokuju disocijaciju HA na trikalcij-fosfat i tetrakalcij-fosfat.

5.1.3. Silicijeva karbidna keramika

Silicijeva karbidna keramika često se koristi u industriji zbog visoke tvrdoće, male gustoće i otpornosti na oksidaciju. Najčešći dodaci SiC keramici, poput bora, uzrokuju ubrzan rast zrna zbog visokih temperatura sinteriranja (2150 °C – 2200 °C).

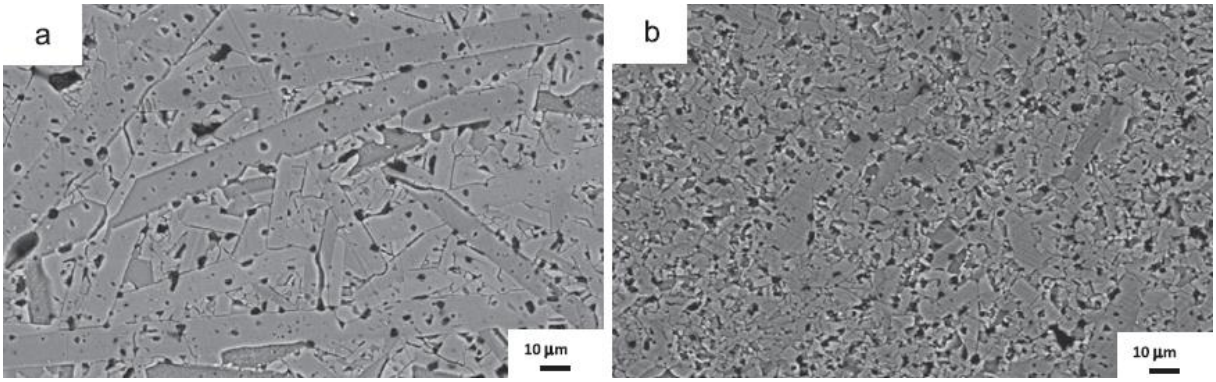
M. Magnani i suradnici [39] dvostupanjskim su sinteriranjem SiC keramike uspješno kontrolirali rast zrna u završnoj fazi sinteriranja te usporedili postignuta mehanička svojstva.

Komercijalno dostupan α-SiC pripremljen je s dodatkom bora i ugljika te odgovarajućom količinom organskog veziva hladnim izostatičkim prešanjem. Sirovac promjera je 35 mm i

debljine 3 mm sinteriran je u visokotemperaturnoj peći s parametrima navedenima u tablici 6, a dobivene mikrostrukture prikazane su na slici 28.

Tablica 6. Parametri konvencionalnog i dvostupanjskog sinteriranja SiC keramike [39]

Metoda sinteriranja	ϑ_1, °C	t_1, h	ϑ_2, °C	t_2, h
Konvencionalno sinteriranje	2200	1	-	-
Dvostupanjsko sinteriranje	2100	-	2050	7



Slika 28. Mikrostrukture SiC keramike postignute (a) konvencionalnim i (b) dvostupanjskim sinteriranjem [39]

Dvostupanjskim sinteriranjem SiC keramike postignuta je nešto veća gustoća (97,7% teorijske) u odnosu na konvencionalno sinteriranu (97 %) te kontrolirani rast zrna u završnoj fazi. Usporedba vrijednosti mehaničkih svojstava dana je tablicom 7.

Tablica 7. Usporedba vrijednosti mehaničkih svojstva postignutih konvencionalnim i dvostupanjskim sinteriranjem SiC keramike [39]

Metoda sinteriranja	R_{ms}, MPa	E, GPa	K_{IC}, Nmm$^{-3/2}$	HV
TSS	556 ± 56	418 ± 2	3,4 ± 0,1	24,4 ± 0,7
CS	341 ± 43	409 ± 1	3,1 ± 0,2	23,3 ± 0,7

Postizanje sitnozrnate strukture SiC keramike značajno je utjecalo na povećanje savojne čvrstoće dok se tvrdoća i lomna žilavost ne razlikuju značajno. Youngov modul elastičnosti veći je kod dvostupanjskog sinteriranja što je u skladu s povećanom gustoćom uzorka.

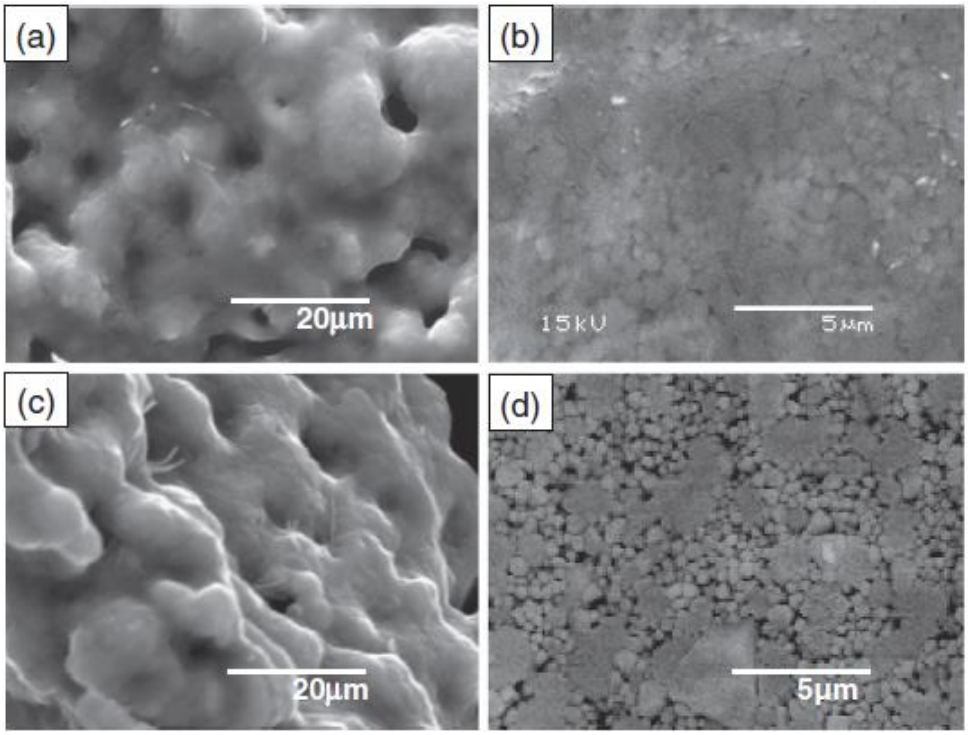
5.2. Utjecaj SPS sinteriranja na mehanička svojstva keramičkih materijala

Sinteriranje iskrenjem plazme uglavnom se koristi za proizvodnju manjih količina keramičkih i kompozitnih materijala sa specijaliziranim mehaničkim, toplinskim i električnim svojstvima za primjenu u medicini, automobilskoj, vojnoj i avioindustriji. [40,41]

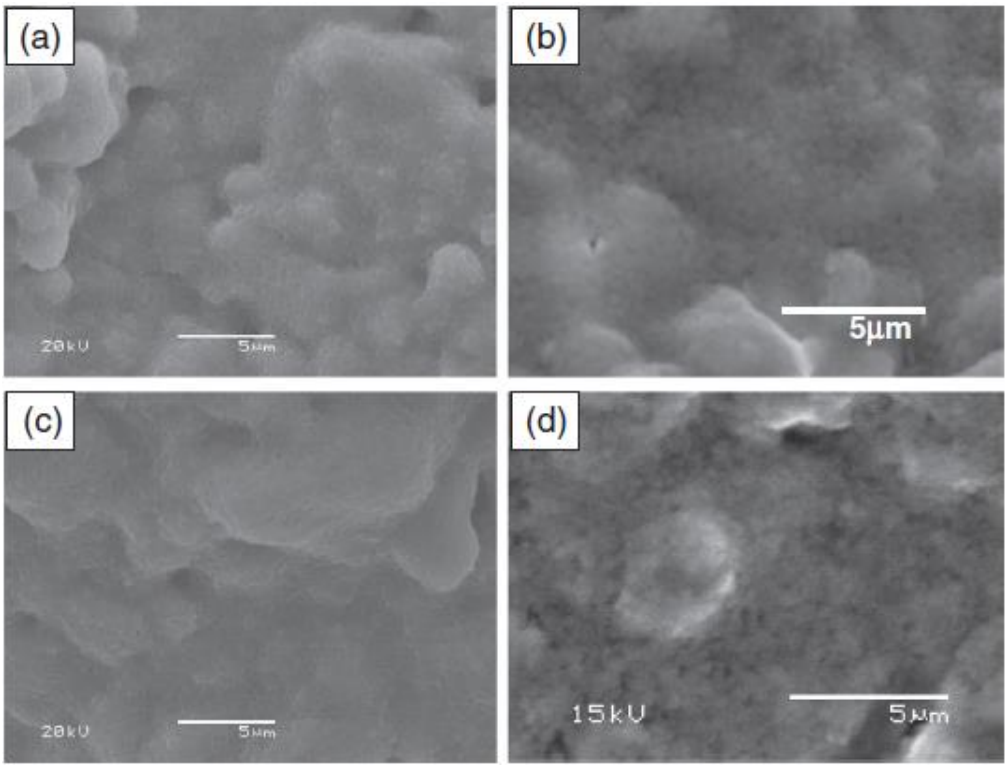
5.2.1. Biokeramika

Od biokeramike koja se koristi za proizvodnju implatanata očekuju se dva antagonistička zahtjeva, a to su biorazgradivost i dobra mehanička svojstva. Prethodno spomenuta keramika na bazi hidroksiapatita vrlo je kompatibilna s kalcijevim fosfatom. Štoviše, ova su dva materijala inertna stoga je proces razgradnje HA u tijelu vrlo dug (6 do 8 godina). Dugo vrijeme razgradnje može biti prednost ili mana, ovisno o tome koji dio tijela nadomješta. Kao dobar izbor za proizvodnju biokeramičkih materijala pokazao se Na_2O s bioaktivnom kristalnom fazom ($Na_2Ca_2Si_3O_9$) koja na temperaturi tijela prelazi u biorazgradivu amorfnu fazu. Ovaj materijal pokazuje jedan od najboljih omjera mehaničkih svojstava i biorazgradljivosti, a pripremu i usporedbu mehaničkih svojstva konvencionalno i SPS sinteriranog proizvoda opisali su Q. Z. Chen i suradnici [40].

Sintetizirani materijal podvrgnut je konvencionalnom sinteriranju na temperaturama od 1000 °C i 1200 °C u trajanju od 1 h, te sinteriranju iskrenjem plazme na temperaturama 800 °C i 950 °C u trajanju od 15 min. Postignute mikrostrukture nakon postupaka prikazane su slikama 29 i 30.



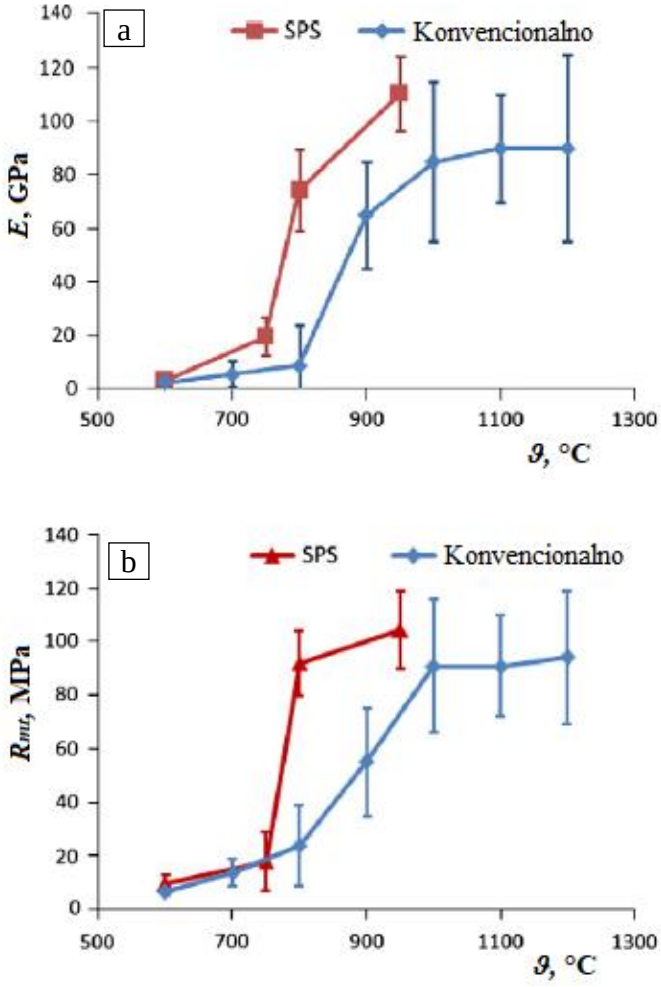
Slika 29. Mikrostruktura sintetizirane biokeramike nakon konvencionalnog sinteriranja na temperaturi od (a i b) 1000 °C te (c i d) 1200 °C [40]



Slika 30. Mikrostruktura sintetizirane biokeramike nakon SPS sinteriranja na temperaturi od (a i b) 800 °C te (c i d) 950 °C [40]

Nakon konvencionalnog sinteriranja pri različitim temperaturama, u materijalu je prisutno mnoštvo mikropora. Sinteriranje pri temperaturi 1000 °C pokazuje dobru raspodjelu kristalne faze u amorfnoj matrici, međutim sinteriranje pri višim temperaturama uzrokovalo je segregaciju staklaste faze u materijalu. Nakon SPS sinteriranja u materijalu je prisutno značajno manje pora te je kristalna faza homogeno distribuirana po staklastoj matrici.

Mehanička svojstva ispitana su standardnim postupcima. Usporedba modula elastičnosti i tlačne čvrstoće nakon sinteriranja različitim postupcima prikazana je na slici 31.



Slika 31. Usporedba (a) modula elastičnosti i (b) tlačne čvrstoće konvencionalno i SPS sinterirane biokeramike [40]

Mehanička svojstva u oba se slučaja povećavaju s porastom temperature. Maksimalna vrijednost modula elastičnosti kod konvencionalnog je sinteriranja postignuta na temperaturi oko 1100 °C te iznosi otprilike 90 GPa, što je manje od vrijednosti modula elastičnosti, koji iznosi 110 GPa, postignutog SPS sinteriranjem na nižoj temperaturi. Slično tome, tlačna čvrstoća nakon SPS sinteriranja veća je od one postignute konvencionalnim sinteriranjem.

Tlačna čvrstoća nakon SPS sinteriranja iznosi otprilike 110 MPa, a nakon konvencionalnog 98 MPa. Valja napomenuti da dobivene razlike u tlačnim čvrstoćama nisu statistički značajne međutim kod ispitivanja mehaničkih svojstava konvencionalno sinteriranih uzoraka veća je standardna devijacija što je u skladu s porama i nehomogenostima u mikrostrukturi. Ispitana mehanička svojstva odraz su mikrostrukture uzorka.

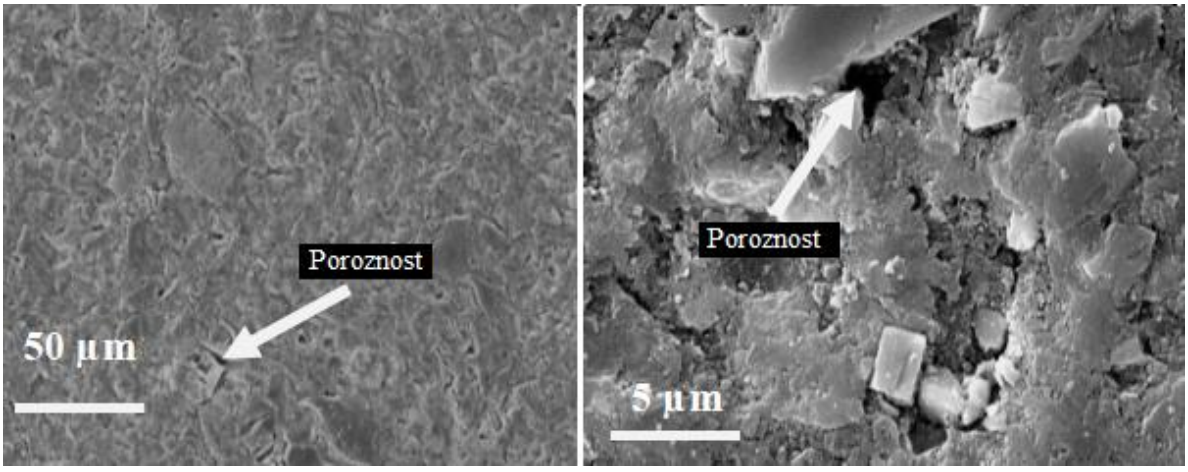
5.2.2. MMC kompozit s keramičkim ojačanjima

Kompoziti s metalnom matricom (engl. *Metal Matrix Composite - MMC*) sve se više primjenjuju u automobilskoj i avioindustriji, a posebna pažnja posvećena je kompozitima na bazi aluminija sa SiC, Al_2O_3 i TiC ojačalima jer posjeduju odličnu kombinaciju svojstva poput male gustoće, visoke vodljivosti i visoke žilavosti.

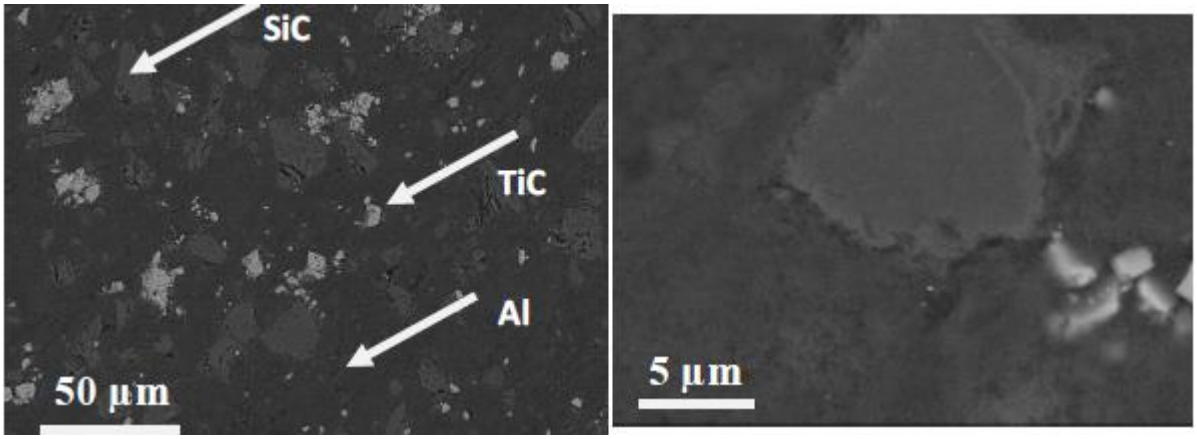
E. Ghasali i suradnici [41] priredili su Al-SiC-TiC kompozit konvencionalnim i SPS sinteriranjem te usporedili dobivene mikrostrukture i mehanička svojstva.

Konvencionalno sinteriranje provedeno je na temperaturi od 600 °C, brzina ugrijavanja iznosila je 10 °C min^{-1}, a trajanje držanja iznosilo je 1 h. Temperatura SPS sinteriranja iznosila je 440 °C uz primjenu jednoosnog tlaka od 10 MPa u prvom koraku. U drugom koraku SPS sinteriranja primijenjen je tlak od 40 MPa pri maksimalnoj temperaturi sinteriranja od 600 °C u trajanju od 5 min u vakuumu. Prosječna brzina zagrijavanja kod SPS sinteriranja iznosila je 22 °C min^{-1}.

Na slici 32 prikazana je mikrostruktura konvencionalno sinteriranog uzorka, a na slici 33 mikrostruktura SPS sinteriranog uzorka.



Slika 32. Mikrostruktura konvencionalno sinteriranog Al-SiC-TiC kompozita (uz različito povećanje) [41]



Slika 33. Mikrostruktura SPS sinteriranog Al-SiC-TiC kompozita (uz različito povećanje) [41]

Oksidacija aluminija koja zahvaća površinu početnog praha sprječava tok tekuće faze (rastaljenog aluminija) u matrici i smanjuje mogućnost adekvatnog sraščivanja. Posljedično tome, u mikrostrukturi konvencionalno sinteriranog uzorka nalaze se zaostale pore (označene bijelim strjelicama na slici 32) koje značajno utječu na propagaciju pukotine kroz materijal.

SPS sinteriranjem učinkovito se uklanjaju nastali oksidi što uzrokuje proizvodnju materijala veće čistoće, bez prisutnih pora i pukotina i s jednolikom raspodjelom čestica ojačala.

Vrijednosti relativne gustoće i mehaničkih svojstva postignutih konvencionalnim i SPS sinteriranjem metalnog kompozita dane su u tablici 8.

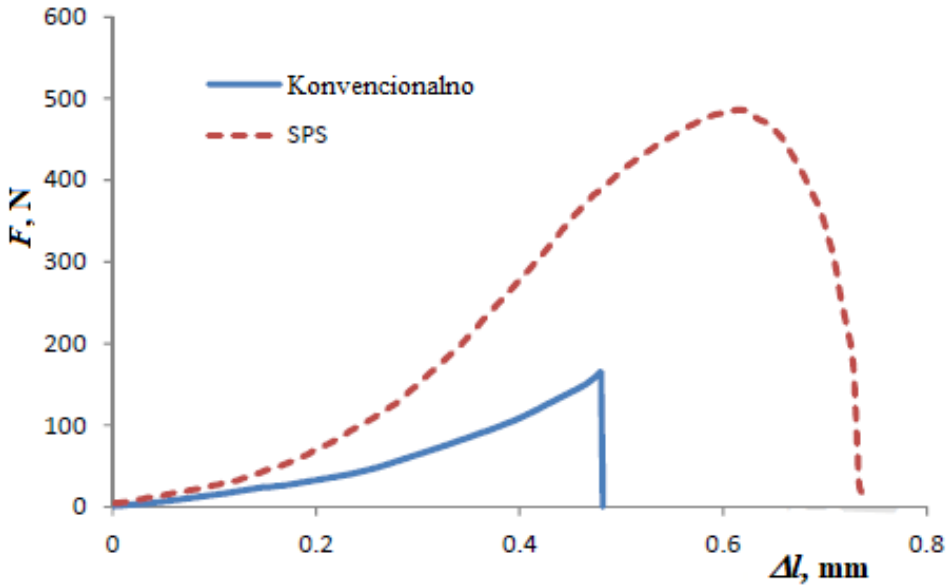
Tablica 8. Vrijednosti relativne gustoće i mehaničkih svojstava konvencionalno i SPS sinteriranog Al-SiC-TiC kompozita [41]

Postupak	ρ_{rel}, %	R_{ms}, MPa	HV1
Konvencionalno sinteriranje	90,4 ± 0,7	74 ± 17	92 ± 10
Sinteriranje iskrenjem plazme	99,2 ± 0,4	312 ± 11	312 ± 15

Vrijednost relativne gustoće SPS sinteriranog Al-SiC-TiC kompozita iznosi 99,2 %, a konvencionalno sinteriranog 90,4 % što je u skladu s mikrostrukturom bez pora postignutom SPS sinteriranjem. Također je određena mikrotvrdoća koja je za SPS sinterirane uzorke viša i iznosi 312 HV dok za konvencionalno sinterirane uzorke iznosi 92 HV. Za razliku od većine

prethodno navedenih primjera, razlike u vrijednosti gustoće i mehaničkih svojstava nakon različitih metoda sinteriranja statistički su značajne.

Na slici 34 prikazan je *F-Δl* dijagram trotočkastog savijanja uzoraka nakon sinteriranja.



Slika 34. Dijagram sila-produljenje trotočkastog savijanja Al-SiC-TiC kompozita nakon konvencionalnog i SPS sinteriranja [41]

Čvrstoća kompozitnog materijala ovisna je o kombinaciji učinkovitosti prijenosa opterećenja s matrice na ojačalo, povećane gustoće dislokacija u matrici te međufazne precipitacije. Jedan od razloga značajne razlike u vrijednostima savojne čvrstoće nakon provedenih postupaka sinteriranja su različiti koeficijenti toplinskog istezanja komponenata prisutnih u kompozitu. Koeficijent toplinskog istezanja za Al iznosi otprilike $23{,}2\times10^{-6}$/°C, a za SiC i TiC 4,2 odnosno $7{,}6\times10^{-6}$/°C. Hlađenje s temperature SPS sinteriranja uzrokovalo je povećanu gustoću dislokacija te porast vrijednosti savojne čvrstoće od cca. 238 MPa u odnosu na konvencionalno sinterirani uzorak.

Navedeni primjeri u skladu su s brojnim istraživanjima u kojima se ispituju mehanička, ali i ostala svojstva keramičkih materijala nakon SPS sinteriranja. Primjerice S. H. Song i suradnici [42] ispitivali su dielektrična, feroelektrična i magnetska svojstva $BiFeO_3$ keramike i zapazili poboljšanje svojstava nakon SPS sinteriranja.

Podešavanjem parametara SPS sinteriranja (primijenjene temperature, tlaka, atmosfere, brzine ugrijavanja/ohlađivanja i vremena sinteriranja) postignute su gustoće blizu teorijskima (često i do 99%) te homogena mikrostruktura. [43-46]

5.3. Utjecaj mikrovalnog sinteriranja na mehanička svojstva keramičkih materijala

5.3.1. Al_2O_3 – SiC keramika

Aluminijeva oksidna keramika nalazi primjenu u svim industrijskim granama. Ograničenja u primjeni zbog lošijih mehaničkih svojstva mogu biti posljedica nekontroliranog rasta zrna u završnim fazama konvencionalnog sinteriranja. Kako bi se poboljšala mehanička svojstva, često se tvore keramički kompoziti koji u usporedbi s monolitnom keramikom pokazuju bolja svojstva. Dodatak silicijeva karbida utječe na porast tvrdoće i lomne žilavosti aluminijeve oksidne keramike. Utjecaj udjela dodatne komponente i parametara sinteriranja ispituje se u brojnim istraživanjima.

M. Madhan i suradnici [47] sintetizirali su i izostatičkim prešanjem oblikovali Al_2O_3-SiC uzorke te usporedili mikrostrukture, mehanička svojstva i utjecaj udjela SiC komponente na gustoću nakon konvencionalnog i mikrovalnog sinteriranja. Udjeli SiC komponente u uzorcima 1, 2, 3 i 4 iznosili su redom 5, 10, 15 i 20 %.

Set uzoraka promjera 15 mm i debljine 5 mm sintetiziran je u električnoj peći na temperaturi od 1500 °C u trajanju 300 min. Drugi set uzoraka podvrgnut je mikrovalnom sinteriranju, također pri temperaturi od 1500 °C i 2,45 GHz u trajanju od 15 min. Ulazna snaga sinteriranja iznosila je od 0,9 do 2,4 kW.

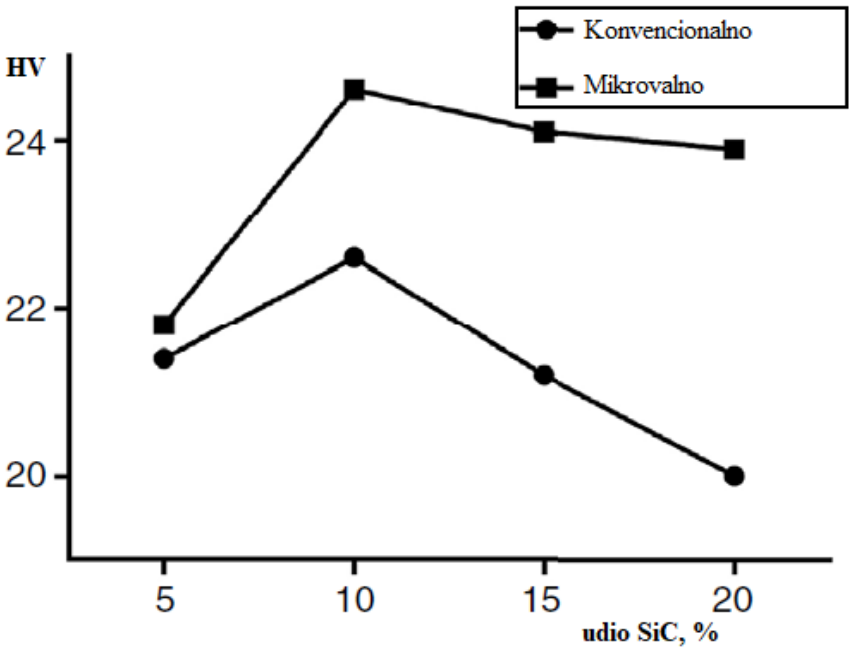
Postignute relativne gustoće i prosječne veličine zrna za uzorke s različitim udjelom SiC komponente navedene su u tablici.

Tablica 9. Relativne gustoće i prosječna veličina zrna konvencionalno i mikrovalno sintetiziranih Al_2O_3-SiC uzoraka [47]

Uzorak	ρ_{rel}, %		d_p, μm	
	Konvencionalno	**Mikrovalno**	**Konvencionalno**	**Mikrovalno**
1	98,2	99,7	4,4	3,6
2	97,9	99,6	3,5	3,2
3	96,4	99,2	2,3	2,5
4	95,8	98,7	1,8	2,0

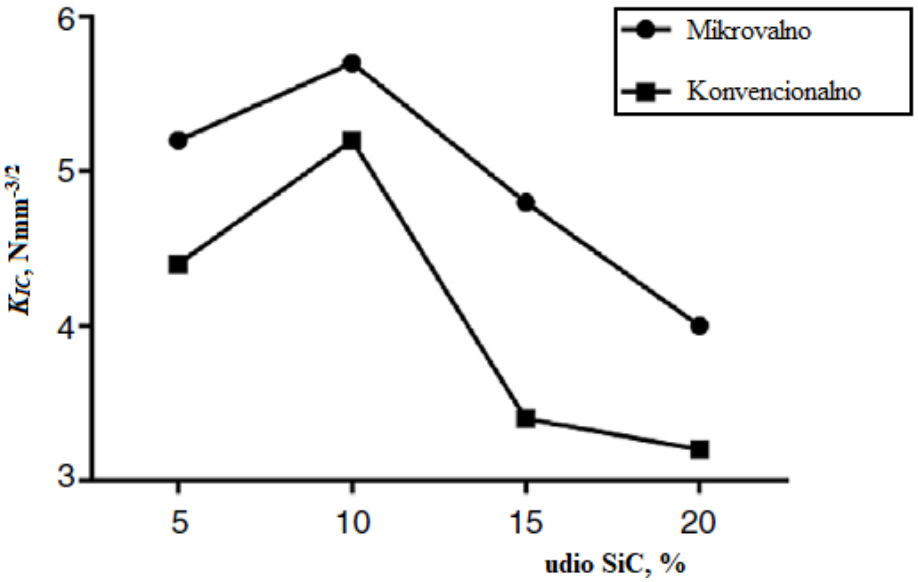
Bez obzira na postupak sinteriranja, povećanjem udjela SiC komponente u keramičkom kompozitu povećava se udio karbida na granicama zrna koji koče difuziju po granicama zrna.

Rezultat je supresija rasta zrna te je kod uzoraka s 15 i 20 % SiC-a postignuta mikrostruktura finijeg zrna, ali manje gustoće. Kod mikrovalno sinteriranih uzoraka zapažena je jednoličnima raspodjela veličine zrna, a gustoće svih uzoraka veće su od onih konvencionalno sinteriranih.
Tvrdoće uzoraka ispitane su s opterećenjem od 5 kg u trajanju od 30 s te prikazane pomoću dijagrama na slici 35.



Slika 35. Tvrdoća prema Vickers-u određena nakon različitih postupaka sinteriranja za Al_2O_3-SiC kompozit s različitim udjelima SiC komponente [47]

Tvrdoća određena nakon oba postupaka sinteriranja maksimalna je kod kompozita s 10 % SiC-a zbog manjeg zrna u mikrostrukturi i prisutnosti sekundarne SiC faze. Daljnjim povećanjem SiC komponente smanjuje se i tvrdoća koja je u pozitivnoj korelaciji s gustoćom. Konvencionalno sinterirani uzorci pokazuju manju tvrdoću koja se objašnjava porozitetom i pukotinama nastalim zbog zaostalih naprezanja uzrokovanih različitim koeficijenta toplinske rastezljivosti Al_2O_3 i SiC komponente. Nadalje, povećanjem udjela SiC komponente dolazi do njegove aglomeracije, daljnjeg povećanja poroziteta i smanjenja tvrdoće.
Osim tvrdoće, ispitana je lomna žilavost za konvencionalno i mikrovalno sinterirane uzorke, a usporedba je prikazana na slici 36.



Slika 36. Lomna žilavost određena nakon različitih postupaka sinteriranja za Al_2O_3-SiC kompozit s različitim udjelima SiC komponente [47]

Povećanjem udjela SiC komponente s 5 na 10 %, rastu vrijednosti lomne žilavosti koja postiže maksimum pri udjelu od 10 % SiC komponente. Pri nižim je udjelima prosječna veličina zrna veća i smanjena je kritična površina granice zrna po kojoj dolazi do propagacije pukotine. Veće vrijednosti lomne žilavosti nakon mikrovalnog sinteriranja odraz su jednoličnog volumetrijskog zagrijavanja uzoraka i difuzije iona Al_2O_3 čestica. Toplinski gradijenti i posljedična zaostala naprezanja kod konvencionalnog sinteriranja također utječu na niže vrijednosti lomne žilavosti Al_2O_3-SiC kompozita.

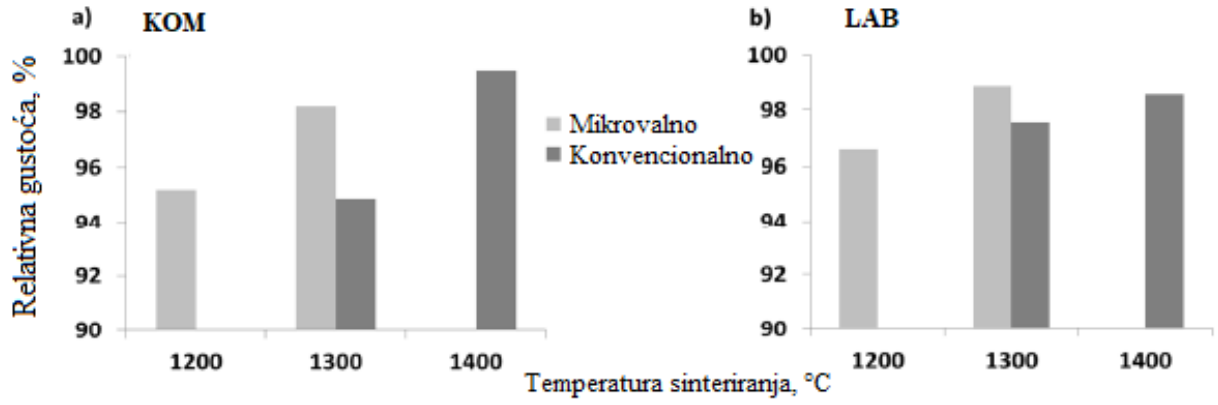
5.3.2. Utjecaj mikrovalnog sinteriranja na cirkonij oksidnu keramiku stabiliziranu itrijem

Cirkonij oksidna keramika stabilizirana itrijem (Y-TZP) postaje sve važnija tijekom posljednjih deset godina kao biomaterijali u stomatološkoj industriji. Svoju široku komercijalnu primjenu, Y-TZP keramika duguje superiornim mehaničkim i optičkim svojstvima te inertnosti prema ljudskom tkivu. Lomna žilavost od 6 - 10 N mm$^{-3/2}$ i tvrdoća od 1200 HV relativno su visoke u usporedbi s drugim keramičkim materijalima te uz vrijednosti čvrstoće koje osciliraju u rasponu od 900 do 1200 MPa i mogućnošću transformacijskog ojačanja zadovoljavaju zahtjeve propisane za primjenu u dentalnoj medicini.

Sintezom Y-TZP keramike mogu se dobiti vrlo sitnozrnate mikrostrukture s česticama manjima od 0,5 μm, a nekonvencionalni postupci sinteriranja omogućuju proizvodnju materijala visokih gustoća.

Á. Presenda i suradnici [48] pripremili su uzorke Y-TZP keramike kako bi usporedili mikrostrukture i svojstva postignuta nakon konvencionalnog i mikrovalnog sinteriranja. U istraživanju su rabili komercijalno dostupan polazni prah koji se koristi za proizvodnju zubnih i medicinskih implatanata (dalje označeno kao KOM) te laboratorijski sintetizirani prah (dalje označeno kao LAB). Izostatičkim prešanjem izrađeni su zeleni sirovci promjera 10 mm. Uzorci su sinterirani u električnoj peći na temperaturama sinteriranja od 1300 °C i 1400 °C u trajanju od 2 sata te u mikrovalnoj peći. Parametri sinteriranja u mikrovalnoj peći automatski su generirani prema apsorpciji mikrovalova u odabrani materijal tako da su postignuti optimalni uvjeti sinteriranja. Temperature sinteriranja iznosile su 1200 °C i 1300 °C, a brzina ugrijavanja 100°C min^{-1}. Karakterizacija mikrostrukture ispitana je SEM-om, a mehanička svojstva i gustoća utvrđeni su standardnim postupcima.

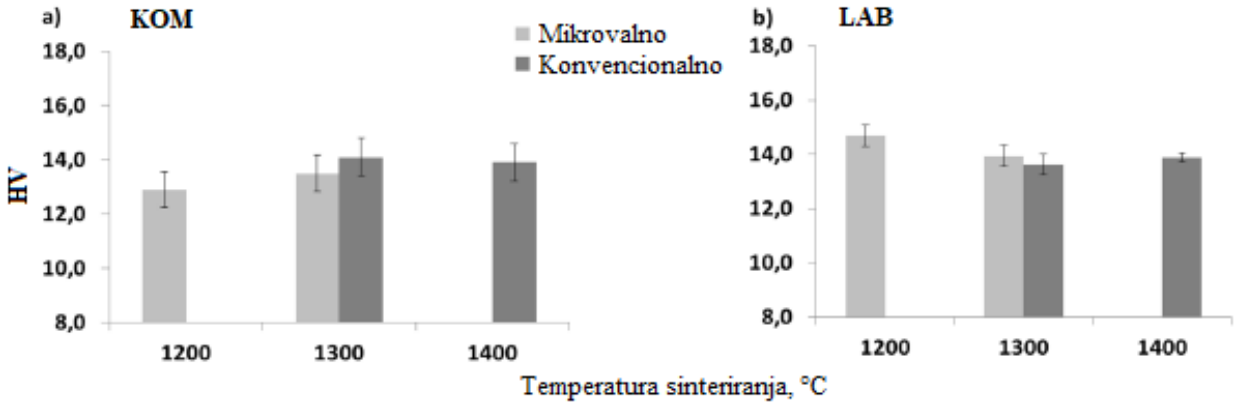
Postignute gustoće komercijalno i laboratorijski sintetiziranih uzoraka nakon različitih postupaka sinteriranja prikazane su na slici 37.



Slika 37. Relativne gustoće nakon mikrovalnog i konvencionalnog sinteriranja pri različitim temperaturama: (a) komercijalne i (b) laboratorijski sintetizirane Y-TZP keramike [48]

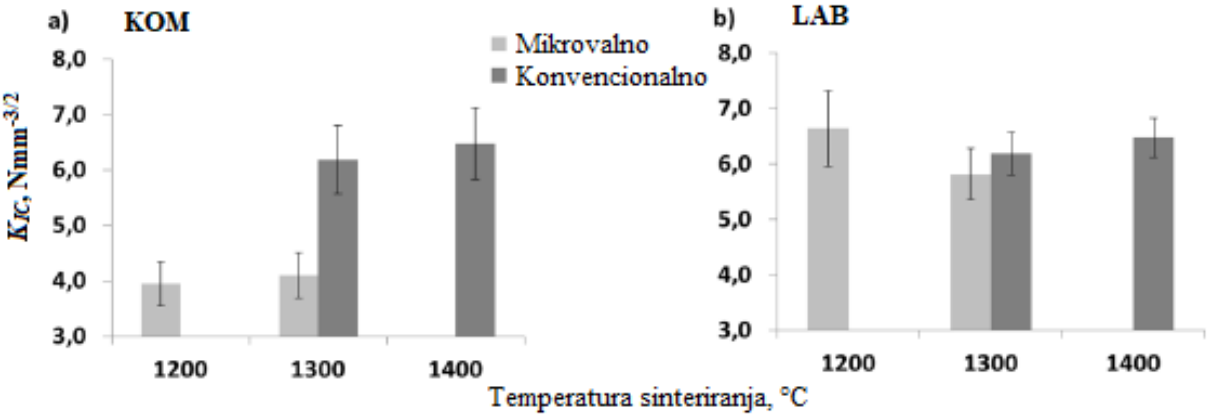
Relativna gustoća od 95,2 % nakon mikrovalnog sinteriranja pri temperaturi od 1200 °C uzoraka od komercijalno dostupnog polaznog praha neočekivano je mala. Međutim, gustoća postignuta mikrovalnim sinteriranjem pri temperaturi od 1300 °C veća je od one postignute konvencionalnim sinteriranjem. Gustoća od 98 % postignuta mikrovalnim sinteriranjem pri 1300 °C usporediva je s gustoćom od 99,5 % dobivenom konvencionalnim sinteriranjem pri

1400 °C, a trajanje mikrovalnog sinteriranja iznosilo je osam puta manje. Gustoća laboratorijski sintetiziranog uzorka pri temperaturi od 1300 °C veća je od one dobivene konvencionalnim sinteriranjem pri temperaturama 1300 °C i 1400 °C. Valja uočiti da je kod obje metode prisutan pozitivan trend porasta gustoće s povećanjem temperature sinteriranja. Ispitana tvrdoća određena je prema Vickers metodi s opterećenjem 5 N u trajanju od 10 s, a rezultati su prikazani dijagramima na slici 38.



Slika 38. Vrijednosti mikrotvrdoće nakon mikrovalnog i konvencionalnog sinteriranja pri različitim temperaturama: (a) komercijalne i (b) laboratorijski sintetizirane Y-TZP keramike [48]

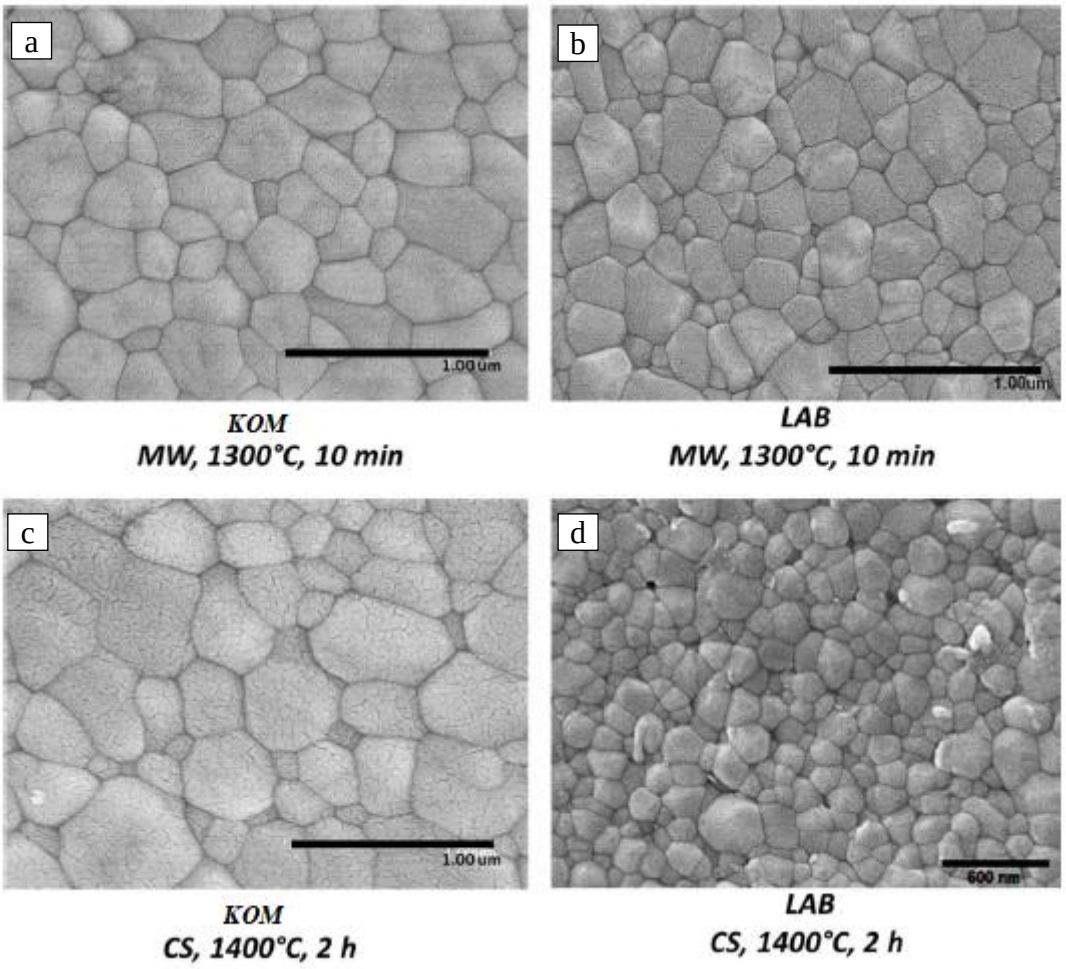
Postignute vrijednosti tvrdoće više su za laboratorijski sintetiziran uzorak jer je proizvedeni prah homogenije strukture te bez prisutnih aglomerata. Iako se vrijednosti tvrdoće ne razlikuju značajno obzirom na postupak, mikrovalnim sinteriranjem postignute su gotovo jednake vrijednosti kao i kod konvencionalnog sinteriranja uz trajanje sinteriranja od 10 min. Vrijednosti lomne žilavosti uzoraka Y-TZP dane su na slici 39.



Slika 39. Vrijednosti lomne žilavosti nakon mikrovalnog i konvencionalnog sinteriranja pri različitim temperaturama: (a) komercijalne i (b) laboratorijski sintetizirane Y-TZP keramike [48]

Vrijednosti lomne žilavosti variraju ovisno o uzorku i metodi sinteriranja međutim sve dobivene vrijednosti u rasponu su prikladnom za uporabu u stomatološkoj industriji. Najveća vrijednost od 6,64 N mm$^{-3/2}$ postignuta je mikrovalnim sinteriranjem pri 1200°C u trajanju od 10 min.

SEM mikrostrukture nakon različitih postupaka sinteriranja prikazane su na slici 40.



Slika 40. Mikrostrukture (a, c) komercijalno i (b, d) laboratorijski sintetizirane Y-TZP keramike nakon (a, b) mikrovalnog (MW) i (c, d) konvencionalnog sinteriranja (CS) [48]

Kod uzorka sinteriranog iz komercijalno dostupnog praha, prisutna je značajna varijacija veličine čestica bez obzira na primijenjeni postupak sinteriranja. Međutim, mikrovalnim sinteriranjem postignuta je struktura sitnijeg zrna. Kod laboratorijski pripravljenog uzorka, varijacija je manja. Općenito, bolja mehanička svojstva uz ujednačenu mikrostrukturu s manjim zrnom postignuta su za polazni materijal sintetiziran u laboratoriju s finijim česticama bez aglomerata i poznate reološke povijesti. Kontroliranom sintezom polaznog praha uz metodu mikrovalnog sinteriranja može se skratiti vrijeme trajanja izrade, smanjiti potrebna temperatura sinteriranja i utjecati na povećanje mehaničkih svojstava.

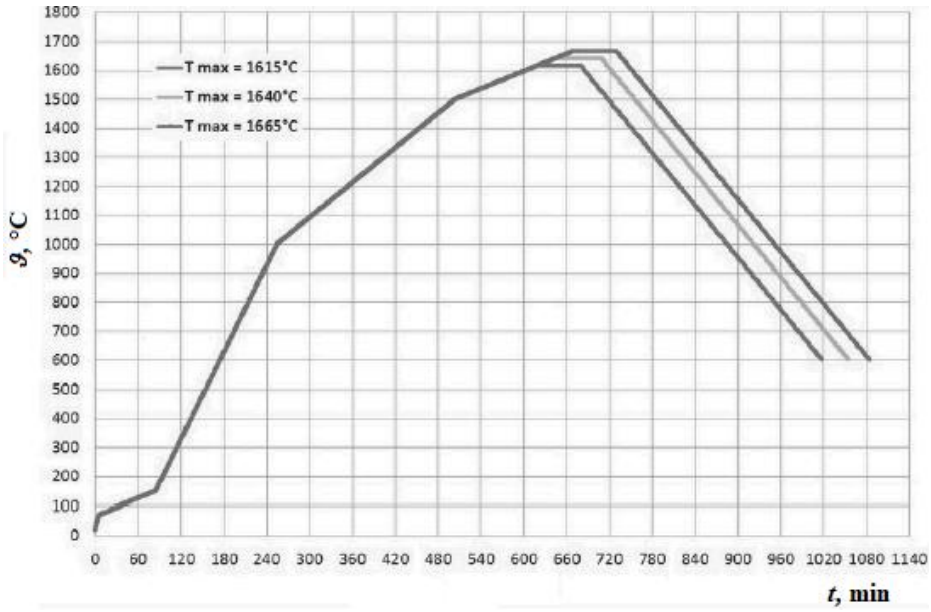
Osim primjerima opisanih poboljšanja u vrijednostima mehaničkih svojstava, mikrovalnim sinteriranjem postiže se zadovoljavajuća otpornost na trenje i trošenje kao i poboljšanje optičkih svojstava dentalne keramike. [49,50]

Mikrovalno sinteriranje pogodno je za proizvodnju napredne keramike poput biokeramike ili elektrokeramike specifičnih svojstava. Elektrokeramika je kategorija keramike koja se primarno koristi zbog svojih električnih svojstava, npr. feroelektrični materijali, feriti, čvrsti elektroliti, piezoelektrici. Primjerice, mikrovalno sinteriranje praha stroncijevog bizmut-titanata pripremljenog u krutom stanju dovodi do većeg zgušnjavanja (97% od teorijske gustoće), finije mikrostrukture i dobrih mehaničkih i feroelektričnih svojstava u mnogo kraćem vremenskom trajanju, u usporedbi s onim sinteriranim u konvencionalnoj peći. Nadalje, olovni cirkonij-titanat (PZT) keramički je perovskitni materijal koji pokazuje izraziti piezoelektrični efekt, a koristi se u brojnim praktičnim primjenama na području elektrokeramike. Veća gustoća i ravnomjernija raspodjela zrna s usporedivim dielektričnim i piezoelektričnim svojstvima postignuta su u kraćem vremenu trajanja za uzorke PTZ-a dopiranog lantanom pripravljenog u mikrovalnoj peći nego u konvencionalnoj. [19]

5.4. Usporedba različitih postupaka sinteriranja na mehanička svojstva aluminijeve oksidne keramike

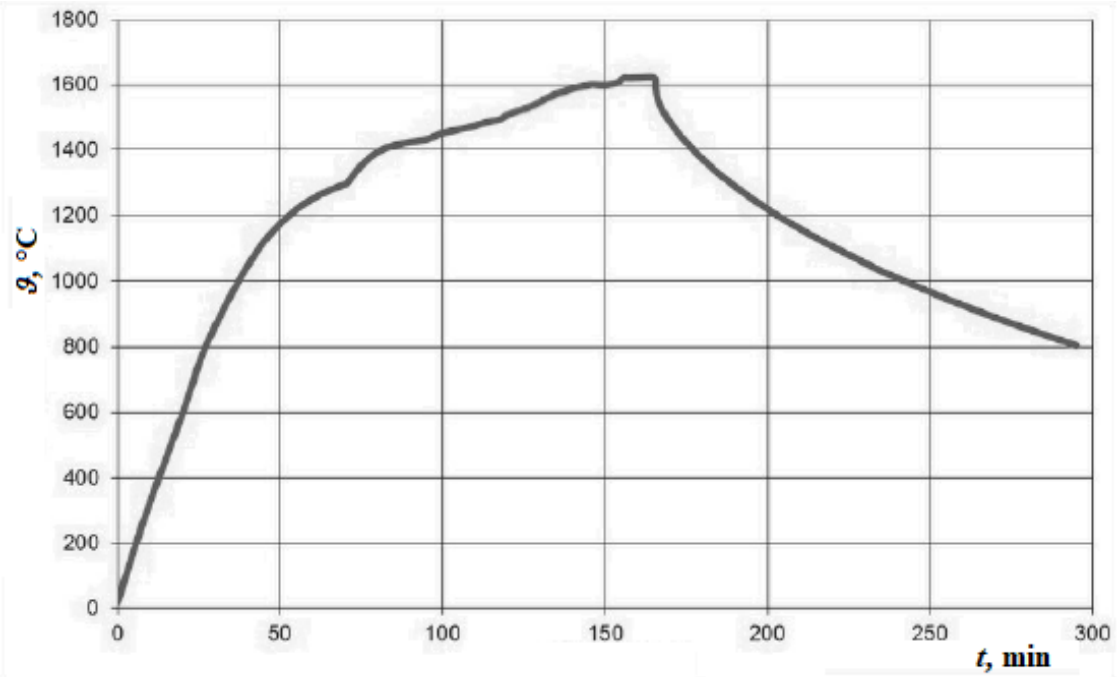
P. Figiel i suradnici [29] proizveli su Al_2O_3 keramiku konvencionalnim postupkom sinteriranja i mikrovalnim sinteriranjem pri 2,45 GHz te sinteriranjem iskrenjem plazme kako bi usporedili dobivene mikrostrukture i svojstva. Za dobivanje uzoraka koristili su tehnički i ultra čisti Al_2O_3 dopiran magnezijevim oksidom. Utvrdili su učinak temperature i vremena sinteriranja na gustoću, poroznost, Youngov modul elastičnosti i Vickersovu tvrdoću.

Dijagrami postupka za različite metode sinteriranja prikazani su na slikama 41 – 43.



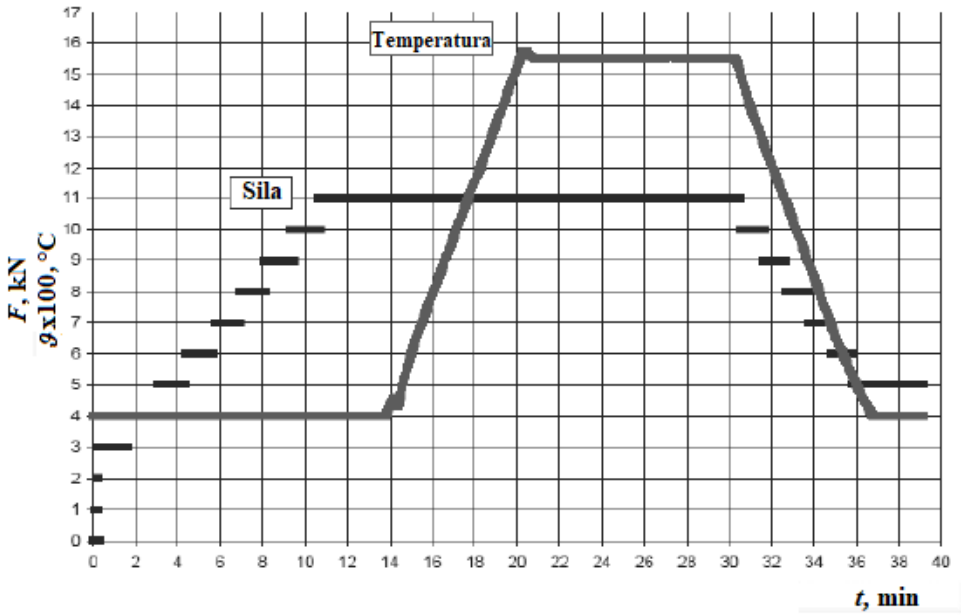
Slika 41. Dijagram postupka konvencionalnog sinteriranja Al_2O_3 keramike [29]

Konvencionalno sinteriranje provelo se na tri različite temperature, 1615 °C, 1640 °C i 1665 °C u trajanju od 60 min.



Slika 42. Dijagram postupka mikrovalnog sinteriranja Al_2O_3 keramike [29]

Temperatura mikrovalnog sinteriranja iznosila je 1620 °C, a trajanje držanja na toj temperaturi 1 min.



Slika 43. Dijagram postupka SPS sinteriranja Al_2O_3 keramike [29]

Sinteriranje iskrenjem plazme provedeno je na temperaturi od 1550°C u trajanju od 10 min. Rezultati mjerenja gustoće, poroznosti i mehaničkih svojstva za različite metode prikazane su u tablici 10 gdje je uzorak 1 sintetiziran iz tehničkog polaznog praha aluminijeva oksida prosječne veličine zrna od 0,48 μm, a uzorak 2 sintetiziran je iz ultra finog aluminijeva oksida prosječne veličine zrna od 1,68 μm.

Za uzorke izrađene od tehničkog aluminijeva oksida, gustoća postignuta konvencionalnim sinteriranjem iznosi cca. 3,91 g cm^{-3} uz modul elastičnosti od ~380 GPa. Usprkos očekivanome, porast temperature sinteriranja nije izazvao poboljšanje mehaničkih svojstava, ali porast temperature sinteriranja uzrokovao je pad tvrdoće. U ovom slučaju, sinteriranje bi se trebalo provoditi na nižim temperaturama kako bi se izbjegao nekontrolirani rast zrna. Kod čistog aluminijeva oksida, povećanjem temperature sinteriranja dolazi do povećanja gustoće i mehaničkih svojstava. U slučaju primjene naprednih metoda sinteriranja, u kratkom vremenskom periodu postignute su zadovoljavajuće gustoće i struktura bez pora te zadovoljavajuća mehanička svojstva.

Tablica 10. Vrijednosti gustoće, poroznosti, Youngovog modula elastičnosti i tvrdoće za tehnički i čisti aluminijev oksid pripravljen različitim metodama sinteriranja [29]

Metoda	Uzorak	ρ, g cm^{-3}	P, %	*E*, GPa	HV1
Konvencionalno sinteriranje, 1615 °C	1	3,91	0,19	386	1870
	2	3,54	5,62	279	1200
Konvencionalno sinteriranje, 1640 °C	1	3,92	0,00	387	1760
	2	3,68	0,04	312	1330
Konvencionalno sinteriranje, 1665 °C	1	3,91	0,04	384	1600
	2	3,75	0,05	329	1460
Mikrovalno sinteriranje	1	3,87	0,00	376	1600
	2	3,83	0,00	379	1610
SPS sinteriranje	1	3,88	0,01	381	1600
	2	3,83	-	362	1700

6. ZAKLJUČAK

- Kontroliranjem raznih parametra poput veličine čestica polaznog praha, aditiva, gustoće zelenog izratka i uvjeta sinteriranja moguće je adekvatno spriječiti mehanizme okrupnjavanja zrna, postići visoke gustoće keramičkih materijala bez poroziteta uz homogenu, sitnozrnatu mikrostrukturu. Takva struktura općenito utječe na poboljšanje mehaničkih, električkih, magnetskih, piezoelektričnih i ostalih svojstava keramičkih materijala.
- Konvencionalno sinteriranje jednostavan je postupak koji je najduže u uporabi te ne zahtijeva sofisticiranu opremu. Peći za sinteriranje lako se uklapaju u ciklus proizvodnje te je moguća proizvodnja velikih količina proizvoda svih oblika i veličina. Potreba za specifičnim svojstvima materijala dovela je do razvoja raznih nekonvencionalnih metoda sinteriranja kojima je zajednička prednost bolja kontrola mikrostrukture te smanjenje trajanja ciklusa proizvodnje.
- Mikrovalno sinteriranje zahtjeva najkraće vrijeme ciklusa, ali proizvodi su ograničeni veličinom i vrstom materijala.
- Sinteriranje iskrenjem plazme zahtijeva najskuplju opremu, duže vrijeme držanja na temperaturi sinteriranja od mikrovalnog sinteriranja te su proizvodi ograničeni oblikom i dimenzijama.
- Dvostupanjsko sinteriranje učinkovita je i povoljna metoda koja se lako uklapa u velikoserijsku proizvodnju.
- Nekonvencionalnim metodama moguće je spriječiti pojavu nepoželjnih faza te proizvesti materijal boljih ili barem jednako dobrih mehaničkih svojstava u kraćem vremenskom roku. Skraćenjem trajanja ciklusa proizvodnje i smanjenjem potrebne temperature sinteriranja ostvaruju se energetske uštede te su nekonvencionalne metode uglavnom prihvatljivije za okoliš.
- Izbor optimalne metode s ekonomskog stajališta ovisi o odnosu količine proizvodnje i isplativosti nabave skupe opreme te utrošku energije.
- Koju metodu odabrati u konačnici ovisi o samom materijalu i zahtijevanim svojstvima na krajnji proizvod, obliku i veličini proizvoda te količini proizvodnje.

LITERATURA

[1] Kang Suk-Joong L. Sintering densification, grain growth and microstructure. Elsevier Butterworth-Heinemann; Oxford 2005.

[2] Filetin T, Kramer I. Tehnička keramika. Fakultet strojarstva i brodogradnje; Zagreb 2005., p. 43-63.

[3] Coble RL, Burke JE. Sintering in Ceramics, Progress in Ceramic Science. Pergamon Press, New York, 1964.

[4] Fang ZZ. Sintering of advanced materials fundamentals and processes. Woodhead Publishing Limited; Cambridge 2010.

[5] Rahaman MN. Sintering of Ceramics. CRC Press, Boca Ranton; 2007.

[6] Halim J. Synthesis and transport properties of 2D transition metal carbides. Linköping University, SE-581 83, Linköping, Sweden 2018.

[7] Rahaman MN. Ceramic processing and sintering. 2nd edition, Marcel Dekker Inc. New York 2003.

[8] Putlayev V, Veresov A, Pulkin M, Soin A, Kuznetsov V. Silicon-substituted hydroxyapatite ceramics (Si-HAp): densification and grain growth through the prism of sintering theories. Mat.-wiss. u. Werkstofftech. 2006. 37(6): 416-421; doi: 10.1002/mawe.200600007

[9] Coble RL, A model for boundry diffusion controlled creep in polycrystalline materials. J. Appl. Phys. (34) 1679-82; 1963.

[10] Van Nguyen C, Sistla SK, Van Kempen S, Giang NA, Bezold A, Broeckmann C, Lange F. A comparative study of different sintering models for Al_2O_3. Journal of the Ceramic Society of Japan 124 (4) 301-312; 2016.

[11] Aman Y, Garnier V, Djurado E. Pressure-less spark plasma sintering effect on non-conventional necking process during the initial stage of sintering of copper and alumina. J Mater Sci (47):5766–5773; 2012.

[12] 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, (35):263–305; 2010.

[13] Slokar Lj. Metalurgija praha i sinter materijali. Sisak: Metalurški fakultet 2015.

[14] German RM, Suri P. Review: liquid phase sintering. Journal of Materials Science (44) p.1–39; 2009.

[15] Ibn-Mohammed T, Randall CA, Mustapha KB, Guo J, Walker J, Berbano S, Koh SCL, Wang D, Sinclair DC, Reaney IM. Decarbonising ceramic manufacturing: A techno-economic analysis of energy efficient sintering technologies in the functional materials sector. Journal of the European Ceramic Society (39): 5213–5235; 2019.

[16] Hungria T, Galy J, Castro A. Spark Plasma Sintering as a Useful Technique to the Nanostructuration of Piezo-Ferroelectric Materials. Advanced engineering materials 11 (8): 615 – 631; 2009.

[17] Barsoum MW. Fundamentals of Ceramics. Institute of Physics Publishing, London; 2003.

[18] Sinteriranje: https://www.epfl.ch/labs/lmc/wp-content/uploads/2018/06/PowderTech-11.pdf Pristupljeno: 01.10.2020.

[19] Agrawal D. Microwave Sintering of Ceramics, Composites and Metallic Materials, and Melting of Glasses. Transactions of the Indian Ceramic Society. Vol. 65 (3) July-September 129-144; 2006.

[20] Borrell, A.; Salvador, MD. Advanced Ceramic Materials Sintered by Microwave Technology, In: *IntechOpen*.; **2018**. DOI: 10.5772/intechopen.78831

[21] Watson R, Mudway R, Sidoti M. Heating Element Materials for the Ceramics Industry Cerarn. Eng. Sci. Proc. 11(11-12) 1922-1934; 1990.

[22] Vrste peći: https://estherm.hr/dental-i-laboratoriji/ Pristupljeno 01.10.2020.

[23] Lóh NJ, Simão L, Faller CA, De Noni A, Montedo ORK. A review of two-step sintering for ceramics. Ceramics International; 2016. http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.065

[24] Sutharsini U, Thanihaichelvan M, Singh R. Two-Step Sintering of Ceramics. InTech licensee; http://dx.doi.org/10.5772/68083

[25] Hulbert DM, Anders A, Dudina DV, Andersson J, Jiang D. The absence of plasma in "spark plasma sintering". J. Appl. Phys. 104, 033305; 2008. doi: 10.1063/1.2963701

[26] Cavaliere P. Spark Plasma Sintering of Materials. E-book; Springer Nature Switzerland AG 2019.

[27] Ćurković, L, Veseli, R, Gabelica, I, Žmak, I, Ropuš, I, Vukšić, M. Microwave assisted materials sintering technique: a review, Transactions of FAMENA, in press

[28] Lakshmanan A. Sintering of ceramics – new emerging techniques. InTech Rijeka, Croatia 2012.

[29] Figiel P, Rozmus M, Smuk B. Properties of alumina ceramics obtained by conventional and non-conventional methods for sintering ceramics. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering 48(1): 29-34; 2011.

[30] Oghbaei M, Mirzaee O. Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications. Journal of Alloys and Compounds v. 494 (1–2); 2010., p. 175-189

[31] 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, 12 (2019) 11.

[32] Sever I, Žmak I, Ćurković L, Švagelj Z. Stabilization of highly concentrated alumina suspensions with different dispersants, Transactions of Famena 2018, 42 (3), 61-70.

[33] Majić Renjo M, Rede V, Ćurković L. Reverse indentation size effect of a duplex steel, Kovove materialy-metallic materials, 52 (2014) 299–304.

[34] Ćurković L, Bakić A, Kodvanj J, Haramina, T. Flexural strength of alumina ceramics: Weibull analysis, Transactions of FAMENA, 34(1) (2010) 13-19.

[35] Ćurković L, Rede V, Lalić M. Statistical analysis of fracture toughness of SiC ceramics determined Vickers indentation method, International Journal of Microstructure and Materials Properties, 6(5) (2011) 359-365.

[36] Žmak I, Ćorić D, Mandić V, Ćurković L. Hardness and Indentation Fracture Toughness of Slip Cast Alumina and Alumina-Zirconia Ceramics, Materials, 13 (2020) 1-17.

[37] Lóh NJ, Simão L, Jiusti J, Arcaro S, Raupp-Pereira F, De Noni A, Montedo ORK. Densified alumina obtained by two-step sintering: Impact of the microstructure on mechanical properties. Ceramics International 2020, https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.042

[38] Mazaheri M, Haghighatzadeh M, Zahedi AM, Sadrnezhaad SK. Effect of a novel sintering process on mechanical properties of hydroxyapatite ceramics. Journal of Alloys and Compounds 471 (2009) 180–184

[39] Magnanin G, Brentari A, Burresi E, Raiteri G. Pressureless sintered silicon carbide with enhanced mechanical properties obtained by the two-step sintering method. Ceramics International (40) 1759–1763; 2014.

[40] Chen QZ, Xu JL, Yu LG, Fang XY, Khor KA. Spark plasma sintering of sol–gel derived 45S5 Bioglass®-ceramics: Mechanical properties and biocompatibility evaluation. Materials Science and Engineering C (32) 494–502; 2012.

[41] Ghasali E, Pakseresht AH, Rahbari A, Eslami-shahed H, Alizadeh M, Ebadzadeh T. Mechanical properties and microstructure characterization of spark plasma and conventional sintering of Al-SiC-TiC composites. Journal of Alloys and Compounds (2016), doi: 10.1016/j.jallcom.2016.01.118.

[42] Song SH, Zhu QS, Weng LQ, Mudinepalli VR. A comparative study of dielectric, ferroelectric and magnetic properties of $BiFeO_3$ multiferroic ceramics synthesized by conventional and spark plasma sintering techniques. Journal of the European Ceramic Society (35) 131–138; 2015.

[43] Ghafuria F, Ahmadiana M, Emadia R, Zakerib M. Effects of SPS parameters on the densification and mechanical properties of TiB_2-SiC composite. Ceramics International (45) 10550–10557; 2019.

[44] Maiwa H. Preparation and Properties of $BaTiO_3$ Ceramics by Spark Plasma Sintering. Japanese Journal of Applied Physics vol. 47 (9), 7646–7649; 2008.

[45] Takeuchi T, Kondoh I, Tamari N, Balakrishnan N, Nomura K, Kageyama H, Takeda Y. Improvement of Mechanical Strength of 8 mol % Yttria-Stabilized Zirconia Ceramics by Spark-Plasma Sintering. Journal of The Electrochemical Society, 149 (4) A455-A461; 2002.

[46] Sairama K, Sonber JK, Murthy THRC, Subramanian C, Fotedar RK, Nanekar P, Hubli RC. Influence of spark plasma sintering parameters on densification and mechanical properties of boron carbide. Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials (42)185–192; 2014.

[47] Madhan M, Prabhakaran G. Microwave versus conventional sintering: Microstructure and mechanical properties of Al_2O_3–SiC ceramic composites. Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio (58) 4–22; 2019.

[48] Presenda A, Salvador MD, Peñaranda-Foix F, Catalá JM, Borrell A. Mechanical Characterization of Conventional and Non-conventional Sintering Methods of Commercial and Lab-synthesized Y-TZP Zirconia for Dental Applications. Advances in Science and Technology (87) 151-156; 2014.

[49] Guoxin H, Ying Y, Yuemei J, Wenjing X. Study on friction and wear properties of dental zirconia ceramics processed by microwave and conventional sintering methods. Hua Xi Kou Qiang Yi Xue Za Zhi. 2017. 1;35(2): p. 150-154. doi: 10.7518/hxkq.2017.02.008.

[50] Yuemei J, Ying Y, Wenhui Z, Guoxin H, Qiuxia Y. Translucency of dental zirconia ceramics sintered in conventional and microwave ovens. Hua Xi Kou Qiang Yi Xue Za Zhi. 2015. 33(6): p. 642-5. doi: 10.7518/hxkq.2015.06.019.

PRILOZI

I. CD-R disk