Poboljšanje svojstava Al2O3 keramike dodatkom nanočestica ZrO2

Majić Renjo, Marijana

Doctoral thesis / Disertacija

2016

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:235:366803

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

Marijana Majić Renjo

POBOLJŠANJE SVOJSTAVA ALUMINIJEVE OKSIDNE KERAMIKE DODATKOM NANOČESTICA CIRKONIJEVA OKSIDA

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2016.

Sveučilište u Zagrebu

Fakultet strojarstva i brodogradnje

Marijana Majić Renjo

POBOLJŠANJE SVOJSTAVA Al_2O_3 KERAMIKE DODATKOM NANOČESTICA ZrO_2

DOKTORSKI RAD

Mentor:
prof. dr. sc. Lidija Ćurković

Zagreb, 2016.



University of Zagreb

Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture

Marijana Majić Renjo

THE IMPROVEMENT OF Al_2O_3 CERAMICS PROPERTIES BY THE ADDITION OF ZrO_2 NANOPARTICLES

DOCTORAL THESIS

Supervisor:
Lidija Ćurković, PhD, Full professor

Zagreb, 2016

PODACI ZA BIBLIOGRAFSKU KARTICU

UDK:	
Ključne riječi:	tehnička keramika, aluminijev oksid (Al_2O_3), cirkonijev oksid (ZrO_2), aluminijev oksid ojačan cirkonijevim oksidom (ZTA), kompozitna keramika, lijevanje suspenzija, erozija česticama
Znanstveno područje:	Tehničke znanosti
Znanstveno polje:	Strojarstvo
Institucija u kojoj je rad izrađen:	Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje
Mentor rada:	Prof. dr. sc. Lidija Ćurković
Broj stranica:	163
Broj tablica:	31
Broj slika:	110
Broj korištenih bibliografskih jedinica:	151
Datum obrane:	7. listopada 2016.
Povjerenstvo:	Prof. dr. sc. Krešimir Grilec, predsjednik Prof. dr. sc. Lidija Ćurković, mentorica Prof. dr. sc. Stanislav Kurajica, član (Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije)
Institucija u kojoj je rad pohranjen:	Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje

ZAHVALA

*Željela bih zahvaliti **svima** koji su mi pomogli u izradi ove disertacije, bilo konkretnim radom, bilo savjetima i podrškom. Ponajprije zahvaljujem svojoj mentorici, prof. dr. sc. **Lidiji Ćurković**, jer je u meni prepoznala potencijal i zaposlila me u trenutku kad nije bilo lako naći posao; omogućila mi učenje i usavršavanje; uvijek vjerovala u mene i bolje od mene znala koliko vrijedim. Oprostite što Vas nisam uvijek slušala.*

*Iskrene zahvale upućujem i ostalim članovima povjerenstva: prof. dr. sc. **Stanislavu Kurajici** te prof. dr. sc. **Krešimiru Grilecu** jer su svojim sugestijama dotjerali i poboljšali ovu disertaciju.*

*Hvala poduzeću **Applied Ceramics d.o.o.**, posebno gospodinu **Mattu Sertiću** i **Milanu Sladojeviću**, dipl. ing. za pomoć u nabavi prahova te **Harisu Kovačeviću** za brušenje i poliranje uzoraka, uz detaljna pojašnjenja. Hvala **Dariju Stankoviću**, dipl. ing. za beskrajnu susretljivost, fotografije pogona i proizvoda, pametne razgovore te neizostavni široki osmijeh.*

*Zahvaljujem poduzeću **Zschimmer&Schwartz GmbH** za besplatne uzorke disperzanta DOLAPIX CE 64 bez kojeg ne bi bilo moguće provesti ovo istraživanje.*

Hvala svima koji su mi pomogli u eksperimentalnom dijelu ovog rada:

- ***Ivani Bačić**, dipl. ing. iz Centra za forenzična ispitivanja, istraživanja i vještačenja Ivan Vučetić na analizi uzoraka Ramanovom spektroskopijom te na vječitoj spremnosti na znanstvenu diskusiju,*
- *dr. sc. **Vilku Mandiću** za analizu uzoraka rendgenskom difrakcijom na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije,*
- *doc. dr. sc. **Krunoslavu Žižeku** s Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije za određivanje raspodjele veličine čestica,*
- *dr. sc. **Peteru Panjanu** s Instituta Jožef Stefan u Ljubljani za mjerenje nanotvrdoće te **Ivani Ropuš**, mag. ing. mech. za pomoć pri transportu uzoraka,*
- *doc. dr. sc. **Gorani Baršić** za određivanje hrapavosti uzoraka,*
- ***Ani Bezmalinović**, ing. i **Zrinki Šokčević**, mag. appl. chem. za pomoć oko oblikovanja uzoraka, triboloških ispitivanja i svih drugih usputnih sitnica,*

- *izv. prof. dr. sc.* ***Suzani Jakovljević*** *za SEM/EDS analizu uzoraka,*
- *izv. prof. dr. sc.* ***Danku Ćoriću*** *i* ***Matiji Sakomanu****, mag. ing. mech. za pomoć u mjerenju tvrdoće i žilavosti,*
- ***Ivanu Vovku*** *za pomoć pri keramografskoj pripremi uzoraka,*
- *dr. sc.* ***Saši Kovačiću*** *za pomoć oko tehničkih pitanja.*

Zahvaljujem svim kolegama koji su se zanimali za moje istraživanje, raspravljali sa mnom, hrabrili me i dijelili svoje iskustvo. Budući da je protekla godina za mene bila vrlo zahtjevna, zahvaljujem svima onima koji su bili i prijatelji, a ne samo kolege i suradnici. Posebno bih izdvojila svog bivšeg „cimera" i najboljeg prijatelja (u cijelom svemiru i okolo) ***Josipa Župana*** *i njegovu divnu ženu* ***Teu Nađ Župan****. Beskrajno hvala* ***Zrinki****, mojoj zapisničarki* ***Ireni****, zatim* ***Evi****,* ***Ivani B.*** *i* ***R.****,* ***Nadi****,* ***Danielu****,* ***Jasni****,* ***Snježani****,* ***Boženi****,* ***Vesni****,* ***Veri****,* ***Božidaru****,* ***Darku****,* ***Peri****,* ***Ivanu****,* ***Inge*** *i* ***Marku*** *na razgovorima, savjetima, smijehu i neupitnoj vjeri u mene. Hvala studentima koji su se zanimali za moje istraživanje te „navijali" za mene. Želim vam da postanete izvrsni inženjeri i da uživate u svom poslu. Veliku zahvalu dugujem i svojim dragim prijateljima, obitelji* ***Tomić*** *(****Tomislavu****,* ***Rudolfu*** *i* ***Teodoru****), koji su najveći krivci što sam uopće upisala strojarstvo. Hvala vam što ste u meni probudili interes za tehničku struku; hvala za mnogobrojne diskusije, konkretne primjere iz prakse i pomoć u prikupljanju stručne literature.*

Hvala ***svim*** *članovima moje velike obitelji, posebno majci* ***Marini*** *i sestri* ***Jasmini****, za sve što su ikad učinili za mene i moje obrazovanje. Mami posebno zahvaljujem što je čuvala moju kćer Tamaru kad god je mogla. Za podršku i pomoć oko Tamare zahvaljujem i seki* ***Jasmini*** *te* ***Ivanu****,* ***Teni-Vionei****,* ***Tatjani*** *i* ***Zrinki****.*

Svom mužu ***Robertu*** *zahvaljujem na podršci, razumijevanju te ljubavi koja je pomogla da sve sjedne na svoje mjesto, baš onda kad je trebalo. Apsolutno najveću zahvalu dugujem svojoj kćeri* ***Tamari*** *za bezuvjetnu ljubav, smijeh, strpljenje i nevjerojatno mudre izjave koje su me spašavale u trenucima malodušja. Hvala ti što obogaćuješ moj život iz sekunde u sekundu i što si me podsjetila koliko je važnosti u malim životnim radostima.*

Hvala vam svima što ste dio mog života.

Kćeri Tamari

Ceramic, muddy Queen of human Arts,
First served as simple Stone. Feldspar supplied
Crude Clay; and Rubies, Porcelain, and Quartz
Came each to light. Aluminum Oxide
Is typical – a Metal is allied
With Oxygen ionically; no free
Electrons form a lubricating tide,
Hence, Empresslike, *Ceramics* tend to be
Resistant, porous, brittle, and refractory.

John Updike, The Dance of the Solids, 1969.

SAŽETAK

Aluminijev i cirkonijev oksid pripadaju skupini oksidnih tehničkih keramika. Zbog svojih dobrih svojstava našli su široku primjenu. Najveći nedostatak Al_2O_3 jest niska lomna žilavost. Nasuprot tome, ZrO_2 relativno je žilav. Kako bi proizvodnja tehničke keramike bila ekološki i ekonomski prihvatljivija, razmatraju se nekonvencionalni tehnološki postupci, kao što je lijevanje suspenzija. Dosad se taj postupak uglavnom primjenjivao za proizvodnju tankostijenih predmeta od silikatne keramike, a danas se nastoji koristiti za dobivanje odljevaka različitih presjeka i dimenzija od monolitne i kompozitne oksidne keramike. Cilj ovog doktorskog rada bio je poboljšati mehanička i tribološka svojstva monolitne Al_2O_3 keramike, proizvedene postupkom lijevanja suspenzija, dodatkom nanočestica ZrO_2.

Pripravljene su tri skupine 70%-tnih suspenzija koje su sadržavale: (i) čisti Al_2O_3 prah, (ii) 99 % Al_2O_3 praha i 1 % ZrO_2 praha te (iii) 90 % Al_2O_3 i 10 % ZrO_2 praha. Karakterizirani su polazni keramički prahovi: određen je fazni sastav i veličina čestica. Suspenzije su pripravljene homogenizacijom u planetarnom kugličnom mlinu, nakon čega su im određena reološka svojstva na rotacijskom viskozimetru, kako bi se odredili optimalni udjeli komercijalnog disperzanta. Optimalni sastavi suspenzija potvrđeni su sedimentacijskim testovima.

U sljedećoj fazi istraživanja pripravljene su stabilne suspenzije i njihovim lijevanjem u gipsani kalup oblikovani su sirovci monolitne Al_2O_3 i kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike. Sirovcima je određena gustoća te analizirana mikrostruktura i elementni sastav površine SEM/EDS analizom. Nakon sinteriranja u laboratorijskoj peći, karakterizirani su sinterirani uzorci: određena je Arhimedova gustoća i skupljanje tijekom sinteriranja, analizirana je mikrostruktura i elementni sastav površine (SEM/EDS).

U posljednjoj fazi istraživanja ispitana su mehanička svojstva sinteriranih uzoraka: izmjerena je tvrdoća po Vickersu te određena lomna žilavost metodom utiskivanja. Tribološka svojstava sinteriranih uzoraka monolitne Al_2O_3 i kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike određena su erozijom česticama, uz dva erodenta i tri kuta upada. Mehanizmi erozijskog trošenja analizirani su usporedbom svojstava prije i poslije erozije: morfologije površine uzoraka (SEM/EDS), parametara hrapavosti i mase sinteriranih uzoraka. Dobiveni rezultati potvrdili su hipotezu da se mehanička i tribološka svojstva Al_2O_3 keramike mogu poboljšati dodatkom nanočestica ZrO_2.

SUMMARY

Aluminium and zirconium oxide belong to the group of the oxide ceramics. Due to their advantages, their application is fairly wide. The biggest disadvantage of Al_2O_3 is its low fracture toughness. In contrast, ZrO_2 is relatively tough. Unconventional technologies, such as slip casting, are being developed to make the production of technical ceramics more economically acceptable and environmentally friendly. This technology was mostly used for the manufacturing of thin-walled silicate items, but nowadays it is used for the production of objects of different cross-sections and sizes, made from monolithic and composite oxide ceramics. The objective of this thesis was to improve the mechanical and tribological properties of slip cast alumina with the addition of zirconia nanoparticles.

Three groups of suspensions, with solid loading of 70 wt. %, were prepared: (i) pure Al_2O_3, (ii) 99 wt. % of Al_2O_3 and 1 wt. % of ZrO_2 powder and (iii) 90 wt. % of Al_2O_3 and 10 wt. % of ZrO_2 powder. Ceramic powders were characterized: phase composition and particle size were determined. Suspensions were homogenized in a planetary ball mill, whereupon their rheological properties were determined on a rotational viscometer, in order to found the optimal amount of a commercially available dispersant. The optimal compositions of prepared suspensions were confirmed by sedimentation tests.

In the next phase of this investigation, stable suspensions were prepared and cast into plaster moulds to prepare green bodies of monolithic Al_2O_3 and composite Al_2O_3–ZrO_2 ceramics. Density of green bodies was determined as well as their microstructure and elemental composition by SEM/EDS analysis. After the sintering in a laboratory kiln, sintered samples were characterized: Archimedes' density as well as shrinkage while sintering were determined; microstructure and elemental composition were analysed (SEM/EDS).

In the final phase of the research, mechanical properties were determined: Vickers hardness and fracture toughness by the indentation method. Tribological properties of the sintered samples of monolithic Al_2O_3 and composite Al_2O_3–ZrO_2 ceramics were determined by solid particle erosion, using two erodents and three impact angles. Erosion wear mechanisms were analysed by comparing the properties before and after erosion: surface morphology (SEM/EDS), roughness parameters and weight of the sintered samples. Obtained results confirmed the hypothesis that mechanical and tribological properties of alumina can be improved with the addition of zirconia nanoparticles.

KLJUČNE RIJEČI

- tehnička keramika
- aluminijev oksid (Al_2O_3)
- cirkonijev oksid (ZrO_2)
- aluminijev oksid ojačan cirkonijevim oksidom (ZTA)
- kompozitna keramika
- lijevanje suspenzija
- erozija česticama

KEYWORDS

- technical ceramics
- alumina (Al_2O_3)
- zirconia (ZrO_2)
- zirconia toughened alumina (ZTA)
- composite ceramics
- slip casting
- solid particle erosion

SADRŽAJ

PODACI ZA BIBLIOGRAFSKU KARTICU 4
ZAHVALA 5
SAŽETAK I
SUMMARY II
KLJUČNE RIJEČI III
KEYWORDS III
SADRŽAJ IV
POPIS SLIKA VIII
POPIS TABLICA XV
POPIS OZNAKA I MJERNIH JEDINICA XVII
POPIS KEMIJSKIH SIMBOLA I FORMULA XXII
POPIS KRATICA XXIV
1. UVOD 1
1.1. Obrazloženje i motivacija istraživanja 1
1.2. Cilj i hipoteza istraživanja 3
1.3. Metodologija i plan istraživanja 4
2. TEHNIČKA KERAMIKA 1
2.1. Definicija i primjena 1
2.1.1. Značenje pojma 1
2.1.2. Podjela keramike 2
2.1.3. Svojstva tehničke keramike 7
2.1.4. Primjena keramičkih materijala 10
2.2. Aluminijev oksid – Al_2O_3 13
2.2.1. Dobivanje aluminijeva oksida 14
2.2.2. Svojstva aluminijeva oksida 16
2.2.3. Primjena aluminijeva oksida 17
2.3. Cirkonijev oksid – ZrO_2 18
2.3.1. Dobivanje cirkonijeva oksida 18
2.3.2. Polimorfne modifikacije cirkonijeva oksida 19
2.3.3. Transformacijsko očvrsnuće cirkonijeva oksida 21
2.3.4. Svojstva cirkonijeva oksida 22
2.3.5. Primjena cirkonijeva oksida 23

2.4. Kompozitna keramika ... 25
2.4.1. Aluminijev oksid ojačan cirkonijevim oksidom ... 27
2.4.2. Sigurnosna i etička pitanja ... 29
2.5. Proizvodnja tehničke keramike ... 30
3. LIJEVANJE SUSPENZIJA ... 32
3.1. Stabilizacija suspenzija ... 34
3.1.1. Električni dvosloj ... 34
3.1.2. Stabilnost suspenzije ... 37
3.1.3. Zeta potencijal ... 39
3.1.4. Elektrostatička stabilizacija ... 40
3.1.5. Sterička stabilizacija ... 41
3.1.6. Osiromašena stabilizacija ... 42
3.1.7. Elektrosterička stabilizacija ... 42
3.2. Procjena stabilnosti suspenzije ... 43
3.2.1. Mjerenje zeta potencijala ... 43
3.2.2. Sedimentacijski testovi ... 44
3.2.3. Reološka mjerenja ... 45
3.2.3.1. Pseudoplastični fluidi ... 48
3.2.3.2. Dilatantni fluidi ... 49
3.2.3.3. Plastični fluidi ... 49
3.2.3.4. Tiksotropija i reopeksija ... 50
4. TRIBOLOGIJA ... 51
4.1. Definicija pojma ... 51
4.2. Mehanizmi trošenja ... 53
4.2.1. Abrazija ... 53
4.2.2. Umor površine ... 55
4.2.3. Erozija česticama ... 57
4.3. Ekonomski aspekti trošenja ... 59
5. EKSPERIMENTALNI DIO ... 60
5.1. Polazni materijali ... 60
5.2. Karakterizacija keramičkih prahova ... 61
5.2.1. Određivanje faznog sastava ... 61
5.2.1.1. Rendgenska difrakcijska analiza prašaka ... 61
5.2.1.2. Ramanova spektroskopija ... 64
5.2.2. Određivanje raspodjele veličine čestica ... 64

5.3. Priprava visokokoncentriranih vodenih suspenzija 66
5.4. Karakterizacija visokokoncentriranih vodenih suspenzija 68
5.4.1. Reološka mjerenja 68
5.4.2. Sedimentacijski testovi 70
5.5. Priprava stabilnih 70%-tnih vodenih suspenzija 71
5.6. Priprava i karakterizacija sirovaca 72
5.6.1. Priprava sirovaca u gipsanom kalupu 72
5.6.2. Određivanje dimenzija i gustoće sirovaca 73
5.6.3. Analiza mikrostrukture i elementnog sastava površine sirovaca 74
5.7. Priprava i karakterizacija sinteriranih uzoraka 76
5.7.1. Sinteriranje pripravljenih sirovaca 76
5.7.2. Određivanje skupljanja i gustoće sinteriranih uzoraka 77
5.7.3. Keramografska priprema sinteriranih uzoraka 79
5.7.4. Analiza mikrostrukture i elementnog sastava površine sinteriranih uzoraka 80
5.7.5. Ispitivanje mehaničkih svojstava sinteriranih uzoraka 80
5.7.5.1. Određivanje tvrdoće po Vickersu 81
5.7.5.2. Određivanje nanotvrdoće i modula elastičnosti 82
5.7.5.3. Određivanje lomne žilavosti 85
5.7.6. Ispitivanje triboloških svojstava sinteriranih uzoraka 90
5.7.6.1. Određivanje gubitka mase erodiranih uzoraka 93
5.7.6.2. Određivanje hrapavosti površine 94
5.7.6.3. Morfologija površine erodiranih uzoraka 95
6. REZULTATI I RASPRAVA 96
6.1. Rezultati karakterizacije keramičkih prahova 96
6.1.1. Fazni sastav 96
6.1.1.1. Rezultati rendgenske difrakcijske analize prašaka 96
6.1.1.2. Rezultati Ramanove spektroskopije 97
6.1.2. Raspodjela veličine čestica keramičkih prahova 99
6.1.3. Rezultati analize mikrostrukture keramičkih prahova 100
6.2. Rezultati karakterizacije visokokoncentriranih keramičkih suspenzija 101
6.2.1. Preliminarna reološka mjerenja 101
6.2.2. Sedimentacijski testovi 103
6.2.3. Reološka karakterizacija realnih suspenzija monolitne Al_2O_3 i kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike 104
6.3. Rezultati karakterizacije pripravljenih sirovaca 112

6.3.1. Rezultati određivanja dimenzija i gustoće sirovaca 112
6.3.2. Rezultati analize mikrostrukture i elementnog sastava površine sirovaca 114
6.4. Rezultati karakterizacije sinteriranih uzoraka 115
6.4.1. Skupljanje i gustoća sinteriranih uzoraka 115
6.4.2. Mikrostruktura i elementni sastav površine sinteriranih uzoraka 119
6.4.3. Mehanička svojstva sinteriranih uzoraka 123
6.4.3.1. Nanotvrdoća i utisni modul elastičnosti 123
6.4.3.2. Vickersova tvrdoća i lomna žilavost 126
6.4.4. Tribološka svojstva sinteriranih uzoraka 128
6.4.4.1. Gubitak mase sinteriranih uzoraka 128
6.4.4.2. Parametri hrapavosti površine monolitne i kompozitne keramike prije i poslije erozijskog trošenja 130
6.4.4.3. SEM snimke površine monolitne i kompozitne keramike nakon erozijskog trošenja 135
7. ZAKLJUČAK 140
7.1. Glavna postignuća rada 140
7.2. Izvorni znanstveni doprinos 143
7.3. Mogući smjerovi nastavka istraživačkog rada 143
8. POPIS LITERATURE 144
ŽIVOTOPIS 157
BIOGRAPHY 158
POPIS OBJAVLJENIH RADOVA 159

POPIS SLIKA

Slika 2.1 Vučedolska golubica [27] 1
Slika 2.2 Primjeri različitih komponenti napravljenih od tehničke keramike: (A) vodilice konca za tekstilnu industriju; (B) rezni alati [31] 3
Slika 2.3 Porculanski servis za bijelu kavu Stella (dizajnerica Dragica Perhač, Inker, 1974.) [33] 3
Slika 2.4 Primjer komponenata od silikatne tehničke keramike [31] 4
Slika 2.5 Proizvodi od Al_2O_3 keramike (uz dopuštenje tvrtke Applied Ceramics d.o.o.) 5
Slika 2.6 Primjeri proizvoda od silicijevog nitrida (Si_3N_4) korištenih u zavarivanju [31] 5
Slika 2.7 Shematski prikaz utjecaja na konačna svojstva keramičkog proizvoda (prema [1]) .. 8
Slika 2.8 Piezokeramika – komponente za sonde i senzore [31] 9
Slika 2.9 Primjeri biokeramike: (A) dijelovi umjetnog kuka i koljena [31]; (B) SiC keramika nastala korištenjem drva kao prekursora (poprečni presjek) [37] 11
Slika 2.10 Shematski prikaz kristalne rešetke korunda (α–Al_2O_3): plave kugle predstavljaju Al^{3+} ione, a crvene O^{2-} ione [40] 13
Slika 2.11 Različiti oblici korunda: (A) neobrađeni mineral; (B) brušeno drago kamenje različitih boja (različite vrste safira) [41] 14
Slika 2.12 Monokristal safira i proizvodi od istog (uz dopuštenje tvrtke Applied Ceramics d.o.o.) 14
Slika 2.13 Boksit – najvažnija ruda za dobivanje aluminija i aluminijeva oksida [46] 15
Slika 2.14 Komponente od aluminijeva oksida (uz dopuštenje tvrtke Applied Ceramics d.o.o.)17
Slika 2.15 Kristalna struktura polimorfa ZrO_2 (prema [59]) 20
Slika 2.16 Fazni dijagram cirkonija i kisika (prema [60]) 21
Slika 2.17 Shematski prikaz mehanizma zatvaranja pukotine kod djelomično stabilizirane cirkonijeve oksidne keramike (prema [15]) 22
Slika 2.18 Predsinterirana ZrO_2 keramika za proizvodnju zubnih implantata [31] 24
Slika 2.19 Razvoj zubnog implantata: (A) implantat od titanijeve legure (1980.); (B) implantat od titanijeve legure s upornjakom načinjenim od ZrO_2 (2000.); (C) cjeloviti implantat od cirkonijeve oksidne keramike (Cera Root, 2005.) [68] 25
Slika 2.20 Shematski prikaz nanokompozita (prema [69]) 27
Slika 2.21 Mehanizam očvrsnuća ZTA keramike (1 – kristalno zrno Al_2O_3; 2 – kristalno zrno ZrO_2) [71] 28

Slika 2.22 Postupak proizvodnje keramike (prema [1]) 31
Slika 3.1 Shematski prikaz proizvodnje tradicionalne keramike lijevanjem suspenzija (prema [74]) 33
Slika 3.2 Shematski prikaz električnog dvosloja (prema [79]) 34
Slika 3.3 Shematski prikaz električnog dvosloja i naboja na česticama (prema [72,80,82]) ... 35
Slika 3.4 Promjena ukupne potencijalne energije među česticama ovisno o njihovoj međusobnoj udaljenosti (prema [72,80,81]) 36
Slika 3.5 Shematski prikaz koagulacije i aglomeracije (prema [80]) 38
Slika 3.6 Važnost disperzije čestica u lijevanju keramičkih suspenzija: (A) slijepljene čestice sušenjem stvaraju nepravilne porozne nakupine; (B) disperzirane čestice se sušenjem gusto pravilno slažu [30] 38
Slika 3.7 Ovisnost zeta potencijala o pH-vrijednosti 0,01%-tnih Al_2O_3–ZrO_2 suspenzija s različitim sadržajem disperzanta DOLAPIX CE 64 [75] 40
Slika 3.8 Mehanizam elektrostatičke stabilizacije [94] 40
Slika 3.9 Shematski prikaz steričke stabilizacije [94] 41
Slika 3.10 Pokrivenost keramičke čestice disperzantom kao pokazatelj stabilnosti: (A) nedovoljno disperzanta – premala pokrivenost; (B) optimalna količina disperzanta i pokrivenost; (C) previše disperzanta – kolaps sloja [94] 42
Slika 3.11 Prikaz mehanizma osiromašene stabilizacije [91] 42
Slika 3.12 Shematski prikaz elektrosteričke stabilizacije [91] 43
Slika 3.13 Sedimentacijski test za 20%-tnu Al_2O_3 suspenziju 44
Slika 3.14 Shematski prikaz gibanja fluida [93] 45
Slika 3.15 Ovisnost smičnog naprezanja τ (A) i dinamičke viskoznosti η (B) o brzini smicanja γ za proizvoljni newtonovski fluid (prema [93]) 45
Slika 3.16 (A) Dio rotacijskog viskozimetar Brookfield DV-III Ultra – komora za male uzorke s uronjenim vretenom; (B) geometrija vretena rotacijskog viskozimetra [93] 47
Slika 3.17 Ovisnost smičnog naprezanja τ (A) i dinamičke viskoznosti η (B) o brzini smicanja γ za proizvoljni pseudoplastični fluid (prema [93]) 48
Slika 3.18 Ovisnost smičnog naprezanja τ (A) i dinamičke viskoznosti η (B) o brzini smicanja γ za proizvoljni dilatantni fluid (prema [93]) 49
Slika 3.19 Ovisnost smičnog naprezanja τ (A) i dinamičke viskoznosti η (B) o brzini smicanja γ za proizvoljni dilatantni fluid (prema [93]) 50

Slika 3.20 Ovisnost dinamičke viskoznosti o vremenu: (A) tiksotropija; (B) reopeksija (prema [93]) 50
Slika 4.1 Shema jednostavnog tribosustava [96] 52
Slika 4.2 Opći oblik procesa trošenja [96,97] 52
Slika 4.3 Abrazija – jedinični događaj [96,97] 53
Slika 4.4 Shematski prikaz abrazije: (A) jednostavni slučaj abrazije između dva tijela, pri čemu je površina jednog tvrđa i hrapavija; (B) abrazija između dva tijela, pri čemu je dodatni abraziv nalijepljen na jednu površinu; (C) abrazija između tri tijela – dvije plohe i slobodni abraziv (prema [69]) 54
Slika 4.5 Jedinični događaj kod umora površine [96] 55
Slika 4.6 Trokut sila kod erozije česticama (F_V – vertikalna komponenta; F_H – horizontalna komponenta; F_R – rezultantna sila): (A) abrazivna erozija; (B) udarna erozija [99] 58
Slika 5.1 Sirovine korištene za pripravu uzoraka monolitne Al_2O_3 i kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike (disperzant i dvije vrste keramičkog praha) 61
Slika 5.2 Strukturna formula disperzanta DOLAPIX CE 64 (prema [86]) 61
Slika 5.3 Uređaji korišteni za karakterizaciju keramičkih prahova: (A) unutrašnjost rendgenskog difraktometra Shimadzu XRD-6000; (B) Ramanov disperzivni spektrometar SENTERRA, Bruker 63
Slika 5.4 Uređaj za određivanje raspodjele veličina čestica metodom laserske difrakcije Shimadzu SALD-3101 [116] 65
Slika 5.5 Priprava keramičkih suspenzija: (A) planetarni kuglični mlin Retsch PM 100; (B) pozicioniranje posude za miješanje u planetarnom kugličnom mlinu; (C) otvorena posuda mlina nakon provedene homogenizacije; (D) filtracija suspenzije (odvajanje keramičkih kuglica). 67
Slika 5.6 Ispitivanje reoloških svojstava suspenzija: (A) pripravljena suspenzija nakon homogenizacije; (B) korišteno vreteno s pripadajućom komorom 69
Slika 5.7 Postav za određivanje reoloških svojstava – reometar Brookfield DV-III Ultra i termostatirana kupelj Lauda Eco RE 415, uz pripadajuće računalo za softversku analizu 69
Slika 5.8 (A) Tretiranje suspenzije u ultrazvučnoj kupelji; (B) određivanje pH vrijednosti suspenzije 72
Slika 5.9 Gipsani kalupi korišteni za pripravu sirovaca monolitne i kompozitne keramike: (A) zatvoren kalup; (B) rastavljen kalup; (C) sirovac tijekom sušenja u kalupu 73

Slika 5.10 Pripravljeni sirovci: (A) nakon vađenja iz kalupa; (B) nakon zelene obrade 73
Slika 5.11 (A) SEM Tescan Vega TS5136MM; (B) naparivač SC7620 Sputter Coater Quorum [99] 75
Slika 5.12 Laboratorijska peć za sinteriranje Nabertherm P310: (A) vanjski izgled peći; (B) komora za sinteriranje; (C) uzorci u peći nakon sinteriranja i hlađenja 76
Slika 5.13 Dijagram postupka za primijenjeni režim sinteriranja 77
Slika 5.14 Određivanje Arhimedove gustoće [99] 78
Slika 5.15 Zaliveni uzorci za keramografsku pripremu 80
Slika 5.16 Vickersova metoda: prikaz indentora i otiska [122] 81
Slika 5.17 Referentni tvrdomjer Indentec 5030 TKV 82
Slika 5.18 Vrh indentora za određivanje tvrdoće po Berkovichu [125] 83
Slika 5.19 Krivulja opterećenja i rasterećenja pri nanoindentaciji (prema [54]) 84
Slika 5.20 Uređaj za nanoindentaciju Fischerscope H100C 85
Slika 5.21 Načini otvaranja pukotine [129] 86
Slika 5.22 Otisak Vickersovog indentora na krhkom materijalu : (A) karakteristične veličine; (B) otisak s pukotinama snimljen optičkim mikroskopom [130] 87
Slika 5.23 Razlika između Palmqvistove i medijan pukotine prije i poslije uklanjanja površinskog sloja otiska (prema [12,28,130,131,139,140]) 88
Slika 5.24 Sinterirani uzorci pripravljeni za tribološka ispitivanja 91
Slika 5.25 Uređaj za ispitivanje otpornosti na eroziju: (A) vanjski izgled uređaja; (B) detalj: držač s uzorkom; (C) shematski prikaz uređaja 92
Slika 5.26 SEM snimke erodenta: (A) silicijev dioksid; (B) silicijev karbid [21] 93
Slika 6.1 Difraktogrami upotrijebljenih keramičkih prahova 97
Slika 6.2 Ramanov spektar za analizirani Al_2O_3 prah 98
Slika 6.3 Ramanov spektar za analizirani ZrO_2 prah 98
Slika 6.4 Morfologija korištenih keramičkih prahova: (A) Al_2O_3 prah; (B) ZrO_2 prah 100
Slika 6.5 EDS spektri korištenih keramičkih prahova: (A) Al_2O_3 prah; (B) ZrO_2 prah 101
Slika 6.6 Usporedba rezultata preliminarnih reoloških mjerenja za sve uzorke (uzorak 1: 100% Al_2O_3; uzorak 2: 99% Al_2O_3 + 1% ZrO_2; uzorak 3: 90% Al_2O_3 + 10% ZrO_2) 102
Slika 6.7 Sedimentacijski testovi stabilnih suspenzija monolitne i kompozitne keramike: (A) 100% Al_2O_3; (B) 99% Al_2O_3 + 1% ZrO_2; (C) 90% Al_2O_3 + 10% ZrO_2 104

Slika 6.8 Rezultati reoloških mjerenja na realnim uzorcima suspenzija monolitne Al_2O_3 i kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike: ovisnost prividne viskoznosti o brzini smicanja (uzorak 1: 100% Al_2O_3; uzorak 2: 99% Al_2O_3 + 1% ZrO_2; uzorak 3: 90% Al_2O_3 + 10% ZrO_2) 105

Slika 6.9 Rezultati reoloških mjerenja na realnim uzorcima suspenzija monolitne Al_2O_3 i kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike: ovisnost smičnog naprezanja o brzini smicanja (uzorak 1: 100% Al_2O_3; uzorak 2: 99% Al_2O_3 + 1% ZrO_2; uzorak 3: 90% Al_2O_3 + 10% ZrO_2) 106

Slika 6.10 Obrada rezultata reoloških mjerenja u programskom paketu Rheocalc V3.3 (uzorak: 100% Al_2O_3): (A) potencijski model; (B) Binghamov plastični model; (C) Herschel-Bulklyjev model 109

Slika 6.11 Obrada rezultata reoloških mjerenja u programskom paketu Rheocalc V3.3 (uzorak: 99% Al_2O_3 + 1% ZrO_2): (A) potencijski model; (B) Binghamov plastični model; (C) Herschel-Bulklyjev model 110

Slika 6.12 Obrada rezultata reoloških mjerenja u programskom paketu Rheocalc V3.3 (uzorak: 90% Al_2O_3 + 10% ZrO_2): (A) potencijski model; (B) Binghamov plastični model; (C) Herschel-Bulklyjev model..... 111

Slika 6.13 SEM snimke prijelomne površine sirovca monolitne Al_2O_3 keramike..... 114

Slika 6.14 SEM snimke prijelomne površine sirovaca kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike: (A) uzorak s 99% Al_2O_3 + 1% ZrO_2; (B) uzorak s 90% Al_2O_3 + 10% ZrO_2..... 115

Slika 6.15 SEM snimke prijelomne površine sinteriranog uzorka monolitne Al_2O_3 keramike119

Slika 6.16 SEM snimke prijelomne površine sinteriranih uzoraka kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike: (A) uzorak s 99% Al_2O_3 + 1% ZrO_2; (B) uzorak s 90% Al_2O_3 + 10% ZrO_2 120

Slika 6.17 SEM/EDS spektar monolitne Al_2O_3 keramike: (A) SEM snimka površine; (B) EDS spektar 120

Slika 6.18 SEM/EDS spektar kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike – uzorak s 99% Al_2O_3 + 1% ZrO_2: (A) SEM snimka površine; (B) EDS spektar 121

Slika 6.19 SEM/EDS spektar kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike – uzorak s 90% Al_2O_3 + 10% ZrO_2: (A) SEM snimka površine; (B) EDS spektar 121

Slika 6.20 EDS mapiranje prijelomne površine sinteriranih uzoraka monolitne Al_2O_3 keramike: (A) analizirana površina; (B) raspodjela aluminija po analiziranoj površini; (C) raspodjela kisika po analiziranoj površini 122

Slika 6.21 EDS mapiranje prijelomne površine sinteriranih uzoraka kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike (uzorak s 99% Al_2O_3 + 1% ZrO_2); (A) analizirana površina; raspodjela kemijskih elemenata: (B) aluminij; (C) kisik; (D) cirkonij; (E) itrij 122

Slika 6.22 EDS mapiranje prijelomne površine sinteriranih uzoraka kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike (uzorak s 90% Al_2O_3 + 10% ZrO_2); (A) analizirana površina; raspodjela kemijskih elemenata: (B) aluminij; (C) kisik; (D) cirkonij; (E) itrij 123

Slika 6.23 Ovisnost nanotvrdoće (*HV*), utisnog modula elastičnosti (E_{IT}) i omjera energije elastične deformacije i ukupne deformacije (n_{IT}) o primijenjenom opterećenju za uzorak 1 (100% Al_2O_3)..... 125

Slika 6.24 Ovisnost nanotvrdoće (*HV*), utisnog modula elastičnosti (E_{IT}) i omjera energije elastične deformacije i ukupne deformacije (n_{IT}) o primijenjenom opterećenju za uzorak 2 (99% Al_2O_3 + 1% ZrO_2) 125

Slika 6.25 Ovisnost nanotvrdoće (*HV*), utisnog modula elastičnosti (E_{IT}) i omjera energije elastične deformacije i ukupne deformacije (n_{IT}) o primijenjenom opterećenju za uzorak 3 (90% Al_2O_3 + 10% ZrO_2) 126

Slika 6.26 Gubitak mase uzoraka pri različitom kutu upada (30°, 60°, 90°) erodenta: (A) SiO_2 i (B) SiC..... 129

Slika 6.27 Usporedba gubitka mase ispitivanih uzoraka monolitne Al_2O_3 i kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike za erodent SiO_2 i SiC pri kutu upada erodenta od 90° ($\boldsymbol{x}$±2s).... 130

Slika 6.28 Usporedba vrijednosti parametara hrapavosti površine R_a, R_z, R_{max} prije i nakon erozijskog trošenja erodentom SiO_2 pri kutu upada od 30°, 60° i 90° ($\boldsymbol{x}$±2s): (A) uzorak 1: 100% Al_2O_3; (B) uzorak 2: 99% Al_2O_3 + 1% ZrO_2; (C) uzorak 3: 90% Al_2O_3 + 10% ZrO_2 132

Slika 6.29 Usporedba vrijednosti parametara hrapavosti površine R_a, R_z, R_{max} prije i nakon erozijskog trošenja erodentom SiC pri kutu upada od 30°, 60° i 90° ($\boldsymbol{x}$±2s): (A) uzorak 1: 100% Al_2O_3; (B) uzorak 2: 99% Al_2O_3 + 1% ZrO_2; (C) uzorak 3: 90% Al_2O_3 + 10% ZrO_2 133

Slika 6.30 Usporedba vrijednosti parametara hrapavosti površine R_a, R_z, R_{max} nakon erozijskog trošenja pri kutu upada od 90° ($\boldsymbol{x}$±2s): (A) erodent: SiO_2; (B) erodent: SiC (uzorak 1: 100% Al_2O_3; uzorak 2: 99% Al_2O_3 + 1% ZrO_2; uzorak 3: 90% Al_2O_3 + 10% ZrO_2)..... 134

Slika 6.31 Morfologija površine monolitne Al_2O_3 keramike nakon erozijskog trošenja pri kutu upada od 90°: (A) erodent: SiO_2; (B) erodent: SiC (povećanje ~100 ×)..... 136

Slika 6.32 Morfologija površine monolitne Al_2O_3 keramike nakon erozijskog trošenja pri kutu upada od 90°: (A) erodent: SiO_2; (B) erodent: SiC (povećanje ~2000 ×)..... 137
Slika 6.33 Morfologija površine kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike (99% Al_2O_3 + 1% ZrO_2) nakon erozijskog trošenja pri kutu upada od 90°: (A) erodent: SiO_2; (B) erodent: SiC (povećanje ~100 ×)..... 137
Slika 6.34 Morfologija površine kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike (99% Al_2O_3 + 1% ZrO_2) nakon erozijskog trošenja pri kutu upada od 90°: (A) erodent: SiO_2; (B) erodent: SiC (povećanje ~2000 ×)..... 138
Slika 6.35 Morfologija površine kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike (90% Al_2O_3 + 10% ZrO_2) nakon erozijskog trošenja pri kutu upada od 90°: (A) erodent: SiO_2; (B) erodent: SiC (povećanje ~100 ×)..... 138
Slika 6.36 Morfologija površine kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike (90% Al_2O_3 + 10% ZrO_2) nakon erozijskog trošenja pri kutu upada od 90°: (A) erodent: SiO_2; (B) erodent: SiC (povećanje ~2000 ×)..... 139

POPIS TABLICA

Tablica 2.1 Usporedba proizvodnje tradicionalne i napredne keramike [26] 6
Tablica 2.2 Primjeri primjene keramičkih materijala [26,37,38] 12
Tablica 2.3 Svojstva kristalnog α–Al_2O_3 [1] 16
Tablica 2.4 Svojstva polikristalnog aluminijeva oksida različite čistoće [32] 17
Tablica 2.5 Primjeri primjene aluminijeva oksida [1] 18
Tablica 2.6 Parametri kristalnih rešetki polimorfa ZrO_2 [32] 19
Tablica 2.7 Primjeri primjene cirkonijeva oksida [1,15,32,44,45,54,58] 24
Tablica 2.8 Usporedba svojstava Al_2O_3 i TZP keramike za biomedicinsku primjenu [15] 29
Tablica 3.1 Zeta potencijal kao pokazatelj stabilnosti suspenzije [72,85] 44
Tablica 5.1 Kemijski sastav korištenog praha aluminijeva oksida 60
Tablica 5.2 Kemijski sastav korištenog praha cirkonijeva oksida 60
Tablica 5.3 Sastav pripravljenih suspenzija u preliminarnim ispitivanjima. 66
Tablica 5.4 Radne karakteristike viskozimetra i termostatirane kupelji [117,118] 68
Tablica 5.5 Sastav stabilnih suspenzija za pripravu uzoraka monolitne Al_2O_3 i kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike. 71
Tablica 5.6 Radne karakteristike naparivača i elektronskog mikroskopa [119] 75
Tablica 5.7 Radne karakteristike laboratorijske peći Nabertherm P310 [120] 77
Tablica 5.8 Parametri strojne obrade (brušenja i poliranja) sinteriranih uzoraka 79
Tablica 5.9 Modeli za određivanje lomne žilavosti metodom utiskivanja 89
Tablica 5.10 Značenje simbola iz tablice 5.9 90
Tablica 5.11 Parametri triboloških ispitivanja sinteriranih uzoraka 90
Tablica 5.12 Mehanička svojstva korištenih erodenata 93
Tablica 5.13 Specifikacija uređaja za mjerenje hrapavosti Perthometer S8P [145] 95
Tablica 6.1 Raspodjela veličine čestica 99
Tablica 6.2 Rezultati mjerenja pH vrijednosti na realnim uzorcima stabilnih suspenzija monolitne Al_2O_3 i kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike ($\boldsymbol{x}$ – srednja vrijednost, s – eksperimentalno standardno odstupanje). 103
Tablica 6.3 Obrada reoloških podataka matematičkim modelima ($\boldsymbol{x}$ – srednja vrijednost, s – eksperimentalno standardno odstupanje) 108
Tablica 6.4 Rezultati mjerenja dimenzija, mase i gustoće pripravljenih sirovaca ($\boldsymbol{x}$ – srednja vrijednost, s – eksperimentalno standardno odstupanje) 113

Tablica 6.5 Dimenzije pripravljenih sirovaca te skupljanje nakon sinteriranja ($\boldsymbol{x}$ – srednja vrijednost, *s* – eksperimentalno standardno odstupanje) 117

Tablica 6.6 Masa i gustoća sirovaca te sinteriranih uzoraka ($\boldsymbol{x}$ – srednja vrijednost, *s* – eksperimentalno standardno odstupanje) 118

Tablica 6.7 Rezultati nanoindentacije sinteriranih uzoraka: nanotvrdoća (HV_{pl}), utisni modul elastičnosti (E_{IT}) te omjer energije elastične deformacije i ukupne deformacije (n_{IT}), (srednja vrijednost ± eksperimentalno standardno odstupanje)..... 124

Tablica 6.8 Tvrdoća sinteriranih uzoraka te omjer duljine pukotine i polovice dijagonale otiska 127

Tablica 6.9 Lomna žilavost sinteriranih uzoraka prema izabranim modelima 127

POPIS OZNAKA I MJERNIH JEDINICA

LATINIČNE OZNAKE

OZNAKA	MJERNA JEDINICA	ZNAČENJE
A	10^{-20} J	Hamakerova konstanta
A	g	masa uzorka na zraku kod određivanja Arhimedove gustoće
A	mm^2	površina otiska Vickersovog indentora
a	mm	radijus čestice
a	cm	duljina uzorka
a	m	polovica dijagonale otiska Vickersovog indentora $\left(\frac{d}{2}\right)$
b	cm	širina uzorka
B	g	masa uzorka u mediju kod određivanja Arhimedove gustoće
c	cm	visina uzorka
c	m	duljina pukotine od centra otiska do vrha pukotine
D	Å	veličina kristalita
D	mm	razmak između čestica
d	nm	razmak atoma
d	mm	srednja duljina dijagonale otiska pri mjerenju tvrdoće po Vickersu
d_1	mm	duljina jedne dijagonale otiska pri mjerenju tvrdoće po Vickersu
d_2	mm	duljina druge dijagonale otiska pri mjerenju tvrdoće po Vickersu

E	GPa	modul elastičnosti
E_i	GPa	modul elastičnosti indentora
E_r	GPa	reducirani modul elastičnosti
E_{IT}	GPa	utisni modul elastičnosti
F	N	sila; primijenjeno opterećenje pri mjerenju tvrdoće
F_H	N	horizontalna komponenta sile
F_{max}	N	maksimalna sila utiskivanja
F_N	N	normalna komponenta sile
F_R	N	rezultantna sila
F_t	N	tangencijalna komponenta sile
F_V	N	vertikalna komponenta sile
h	μm	dubina utiskivanja
h_{max}	μm	maksimalna dubina utiskivanja
h_{min}	μm	dubina na koju se utisnuta površina vraća nakon rasterećenja
h_T	μm	kontaktna dubina
H	GPa	tvrdoća (H=0,009807 HV)
HV	-	tvrdoća po Vickersu
HV_{pl}	-	plastična tvrdoća prema Vickersu
K	-	korekcijski faktor ovisan o obliku kristalita
k	-	indeks konzistencije (tečenja)
K_I	MN $m^{-3/2}$	faktor intenzivnosti naprezanja na vrhu pukotine
K_{Ic}	MPa $m^{1/2}$	kritični faktor intenzivnosti naprezanja (lomna žilavost)
L	cm	efektivna duljina vretena
l_1, l_2, l_3, l_4	m	duljina pukotine, mjerena od svakog pojedinog vrha

		otiska Vickersovog indentora
M	N cm	moment vretena
m	g	masa
m_1	g	masa uzorka prije sinteriranja
m_2	g	masa uzorka nakon sinteriranja
n		red difrakcije
n	-	konstanta brzine smicanja
n_{IT}	%	omjer energije elastične deformacije i ukupne deformacije
$R_b{}^2$	cm	promjer komore
$R_c{}^2$	cm	promjer vretena
T	m	ukupna duljina pukotina, mjerena od vrha otiska Vickersovog indentora ($T = l_1 + l_2 + l_3 + l_4$)
t	h	vrijeme
V	cm^3, m^3	volumen
v	m s^{-1}	brzina
V_A	J	energija privlačnih sila
V_R	J	energija odbojnih sila
V_S	J	potencijalna energija otapala
V_T	J	ukupna potencijalna energija čestice
W_p	J	rad plastične deformacije
W_e	J	rad elastične deformacije
x_1	cm	dimenzija uzorka (*a*, *b* ili *c*) prije sinteriranja
x_2	cm	dimenzija uzorka (*a*, *b* ili *c*) nakon sinteriranja
Y	-	konstanta za određivanje faktora intenzivnosti naprezanja

ΔV	m^3	gubitak volumena prilikom trošenja
Δm	%	gubitak mase pri sinteriranju
Δm	mg	gubitak mase prilikom trošenja
Δx	%	veličina za koju se određuje promjena (dimenzija *a*, *b* ili *c*) nakon sinteriranja

GRČKE OZNAKE

OZNAKA	MJERNA JEDINICA	ZNAČENJE
α	-	korekcijski faktor za računanje Arhimedove gustoće (α=0,99985)
α	-	geometrijska konstanta indentora (α=0,1891 za Vickersov indentor)
β	°	širina difrakcijskog maksimuma na polovici visine korigirana za instrumentalno proširenje
γ	s^{-1}	brzina smicanja
ε	F m^{-1}	dielektrična permitivnost
ζ	mV	zeta potencijal
η	Pa s	dinamička viskoznost
θ	°	kut upada rendgenskih zraka
θ	°	kut upada rendgenskih zraka (Braggov kut)
κ	mm^{-1}	funkcija ionskog sastava (κ^{-1} predstavlja karakterističnu duljinu električnog dvosloja)
λ	nm	valna duljina
λ	nm	valna duljina rendgenskih zraka (λ=0,15418 nm za CuKα)
ν	–	Poissonov faktor uzorka

ν_i	–	Poissonov faktor indentora
ρ	g cm^{-3}	gustoća
ρ	Pa	plastična viskoznost
ρ_0	g cm^{-3}	gustoća medija
ρ_L	g cm^{-3}	gustoća zraka
σ	N mm^{-2}	naprezanje
τ	N m^{-2} (Pa)	smično naprezanje
τ_0	N m^{-2} (Pa)	granica tečenja
Φ	-	geometrijska konstanta
ω	rad s^{-1}	kutna brzina vretena

POPIS KEMIJSKIH SIMBOLA I FORMULA

OZNAKA	**ZNAČENJE**
$3NaF \cdot AlF_3$	kriolit
α-AlO(OH)	bemit
α-Al_2O_3	korund
Al	aluminij
$Al(OH)_3$	hidrargilit
Al_2O_3	aluminijev oksid
$Al_2O_3 \cdot H_2O$	boksit
Al_2O_3–ZrO_2	aluminijev oksid ojačan cirkonijevim oksidom
AlGaAs	aluminij-galijev arsenid
AlN	aluminijev nitrid
β-AlO(OH)	dijaspor
B_4C	borov karbid
$BaTiO_3$	barijev titanat
C/SiC	silicijev karbid ojačan ugljičnim vlaknima
$Ca_3(PO_4)_2$	trikalcijfosfat
$CaCl_2$	kalcijev klorid
CaO	kalcijev oksid
CeO_2	cerijev oksid
Fe_2O_3	željezov(III) oksid
He	helij
I_2	jod
MgO	magnezijev oksid
m-ZrO_2	monoklinska faza cirkonijeva oksida
$Na_2[Al_2SiO_6] \cdot 2H_2O$	natrijev alumosilikat
Na_2O	natrijev oksid
NaCl	natrijev klorid
Nd	neodimij
Ne	neon
$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	amonijev aluminijev sulfat

$Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$	olovni cirkonat-titanat
Si_3N_4	silicijev nitrid
SiC	silicijev karbid
SiO_2	silicijev dioksid
TiO_2	titanijev dioksid
t-ZrO_2	tetragonska faza cirkonijeva oksida
YAG ($Y_3Al_5O_{12}$)	itrij-aluminijev granat
Y_2O_3	itrijev oksid
ZnO	cinkov oksid
Zr	cirkonij
$ZrCl_4$	cirkonijev tetraklorid
ZrO_2	cirkonijev oksid
$ZrOCl_2$	cirkonijev oksiklorid

POPIS KRATICA

OZNAKA	ZNAČENJE
ATZ	cirkonijev oksid ojačan aluminijevim oksidom, engl. *alumina toughened zirconia*
CCD	detektor u Ramanovoj spektroskopiji, engl. *charge-coupled device*
CIP	hladno izostatsko prešanje, engl. *cold isostatic pressing*
CIP-Al_2O_3	hladno izostatski prešan aluminijev oksid
CMC	kompozit s keramičkom matricom, engl. *ceramics matrix composite*
DLVO	teorija električnog dvosloja, prema znanstvenicima koji su je razvili: Boris Derjaguin i Lev Landau te Evert Verwey i Theodoor Overbeek
HIP	vruće izostatsko prešanje, engl. *hot isostatic pressing*
HTSC	supravodiči za visokotemperaturnu primjenu, engl. *high-temperature superconductors*
FMENA	*Faculty of mechanical engineering and naval architecture* (Fakultet strojarstva i brodogradnje)
FSB	Fakultet strojarstva i brodogradnje
FSZ	potpuno stabiliziran cirkonijev oksid, engl. *fully stabilized zirconia*
IET	izoelektrična točka
ISE	utjecaj opterećenja na tvrdoću, engl. *indentation size effect*
LEFM	linearno-elastična mehanika loma, engl. *linear elastic fracture mechanics*
MEMS	mikroelektromehanički sustavi, engl. *microelectromechanical systems*
NIR	bliski infracrveni dio spektra elektromagnetskog zračenja, engl. *near-infrared*
PSZ	djelomično stabiliziran cirkonijev oksid, engl. *pa rtially stabilized zirconia*
PXRD	rendgenska difrakcijska analiza prašaka, engl. *powder X-ray diffraction*
RVČ	raspodjela veličine čestica
SAD	Sjedinjene Američke Države
SEM	pretražni elektronski mikroskop, engl. *scanning electron microscope*
SEM/EDS	pretražna elektronska mikroskopija uz energijski razlučujuću rendgensku spektroskopiju (engl. *scanning electron microscope with energy-dispersive X-*

ray spectroscopy)

TZP polikristalni tetragonski cirkonijev oksid, engl. *tetragonal zirconia polycrystal*

UK Ujedinjeno Kraljevstvo Velike Britanije i Sjeverne Irske

VIS vidljivi dio spektra elektromagnetskog zračenja, engl. *visible spectral region*

XRD rendgenska difrakcija, engl. *X-ray diffraction*

ZTA aluminijev oksid ojačan cirkonijevim oksidom, engl. *zirconia toughened alumina*

1. UVOD

1.1. Obrazloženje i motivacija istraživanja

Keramički su materijali anorganski i nemetalni, a sastoje se od metalnih i nemetalnih elemenata međusobno povezanih ionskim i/ili kovalentnim vezama. Oblikuju se pri sobnoj temperaturi iz sirove mase, a svoja konačna svojstva postižu nakon sinteriranja pri visokim temperaturama [1,2].

Suvremeni trendovi u razvoju materijala usredotočeni su na poboljšanje svojstava postojećih, kao i na razvoj novih materijala. Istovremeno se, u svrhu očuvanja okoliša, razvijaju i prikladne tehnologije kojima se materijali proizvode ili obrađuju. Zahvaljujući svojim specifičnim svojstvima, keramički materijali mogu odgovoriti na mnoge zahtjeve koji se danas postavljaju pri izboru materijala, što uzrokuje značajno širenje područja njihove primjene. Kako bi njihova proizvodnja postala povoljnija, a ujedno i ekološki prihvatljivija, u posljednjih nekoliko godina porastao je interes za proizvodnju tehničke keramike postupkom lijevanja suspenzija. Ova je tehnologija jeftina, jednostavna, brza, ekološki prihvatljiva i fleksibilna. Omogućuje izradu keramičkih proizvoda različitih veličina i kompleksnosti oblika, no zahtijeva adekvatno razumijevanje koloidnih otopina, kako bi se parametri procesa optimirali, što rezultira konačnim keramičkim proizvodom traženih mehaničkih i drugih svojstava [3,4].

Svojstva keramičkih proizvoda dobivenih postupkom lijevanja suspenzija ovise o veličini čestica keramičkog praha i njihovom udjelu u suspenziji. Općenito, manje čestice i viša koncentracija suspenzije u konačnici rezultiraju boljim svojstvima. Međutim, visoka koncentracija suspenzije i promjer čestica manji od 1 μm uzrokuju pojačanu interakciju među česticama, što značajno povećava viskoznost i otežava lijevanje suspenzije u gipsani kalup [4-8]. Iz tog se razloga visokokoncentrirane suspenzije stabiliziraju dodatkom različitih aditiva (disperzanata). Stabilnost suspenzije procjenjuje se pomoću nekoliko metoda: sedimentacijskim testovima, mjerenjem zeta potencijala, određivanjem viskoznosti te snimanjem reoloških dijagrama. Očekuje se da će čestice manjih dimenzija, uz adekvatnu količinu disperzanta, omogućiti pripravu sinteriranog keramičkog materijala poboljšanih svojstava i gustoće vrlo blizu teorijskoj [2-11].

Aluminijev oksid (Al_2O_3) najvažniji je tehnički materijal iz skupine oksidne keramike, pogodan za vrlo različite primjene, uključujući električnu, elektroničku, kemijsku i

medicinsku industriju. Gusto sinterirani Al_2O_3 karakterizira visoka čvrstoća i tvrdoća, temperaturna stabilnost, dobra otpornost na trošenje, korozijska postojanost pri povišenim temperaturama te izvrsna biokompatibilnost. Kao glavni nedostatak aluminijeva oksida navodi se njegova izražena krhkost, odn. relativno niska lomna žilavost, koja iznosi 4–6 MPa $m^{½}$. Nakon pojave pukotine, njena se propagacija ne zaustavlja plastičnom deformacijom, nego se nastavlja sve do loma. Ova je pojava obično uzrokovana pojedinačnim pogreškama materijala na površini ili vrlo blizu nje, budući da je to mjesto najvećih naprezanja [1,8,12-15].

Cirkonijev oksid (ZrO_2) također pripada skupini oksidnih keramika. Ima gotovo idealna svojstva: veliku lomnu žilavost (čak do 15 MPa $m^{½}$), veliku savojnu i vlačnu čvrstoću, veliku otpornost na trošenje i koroziju, malu toplinsku vodljivost, dobru otpornost na toplinske šokove i visoke temperature te izvrsnu biokompatibilnost [1,8,15]. Čisti cirkonijev oksid pojavljuje se u tri polimorfne modifikacije: monoklinska (od sobne temperature do 1170 °C), tetragonska (1170 °C – 2370 °C) te kubična (od 2370 °C do tališta). Prilikom hlađenja, prijelaz iz tetragonske u monoklinsku fazu odvija se na temperaturi oko 100 °C nižoj od 1170 °C, pri čemu dolazi do povećanja volumena od 3–5%. Zbog naprezanja koja nastaju uslijed fazne transformacije, pri hlađenju s temperature sinteriranja (1500–1700 °C), dolazi do stvaranja pukotina u gotovom komadu. Da bi se izbjegla fazna transformacija, a time i pojava pukotina, ZrO_2 se stabilizira dodatkom metalnih oksida (CaO, CeO_2, MgO, Y_2O_3) [15].

Miješanjem keramičkih prahova u početnoj fazi oblikovanja moguće je proizvesti kompozitnu Al_2O_3–ZrO_2 keramiku, koja pokazuje bolja svojstva u odnosu na monolitnu Al_2O_3, odn. ZrO_2 keramiku. Budući da dodavanje ZrO_2 povećava žilavost Al_2O_3 keramike, ovakva se kompozitna keramika u literaturi naziva aluminijev oksid ožilavljen cirkonijevim oksidom (engl. *zirconia toughened alumina* – ZTA) [15]. Naprezanja, koja se pojavljuju u uvjetima povećanih opterećenja, mogu uzrokovati pukotine u keramičkom materijalu. Kod Al_2O_3–ZrO_2 keramike energija pucanja rasipa se na faznu transformaciju – zrna ZrO_2, koja se nalaze u zoni pukotine, transformiraju se iz tetragonske u monoklinsku fazu, pri čemu prateća promjena volumena zatvara pukotinu te tako sprječava njezinu propagaciju.

Prema dostupnim literaturnim izvorima do sada su za pripravu kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike korištene čestice veličine 500 nm, a dobiveni kompozitni materijal pokazao je veću žilavost, no manju tvrdoću [16]. Ukoliko bi se ovaj kompozitni materijal mogao proizvesti iz keramičkih prahova s još manjom prosječnom veličinom čestica, to bi rezultiralo izvrsnim

svojstvima, što bi vjerojatno uključivalo i veću čvrstoću te otpornost na trošenje [5,14,16-20]. Kompozitna Al_2O_3–ZrO_2 keramika prikladan je materijal za primjenu u mnogim područjima, uključujući proizvodnju reznih alata i implantata. Al_2O_3–ZrO_2 perspektivan je biomaterijal, budući da, osim biokompatibilnosti i mehaničkih svojstava, zadovoljava i estetske kriterije [1,15].

Trošenje je jedna od najčešćih neželjenih pojava u gotovo svakom industrijskom sustavu, što rezultira potrebom za čestom zamjenom dotrajalih komponenata. Erozija česticama može se definirati kao degradacija materijala uslijed djelovanja čvrstih čestica malih dimenzija. Prisutni medij može promijeniti brzinu i smjer erodenta. Ukoliko čestice djeluju pod kutom između 0° i 30°, takvo se razaranje materijala naziva abrazivna erozija, dok se djelovanje čestica pod kutom između 60° i 90° naziva udarna erozija. Ovisno o materijalu i uvjetima trošenja, erozijsko trošenje može se pojaviti uz plastičnu deformaciju i / ili krhki lom. Duktilni će materijali erodirati uz pojavu plastične deformacije, dok će kod krhkih materijala doći do pojave pukotina i ispadanja kristalnih zrna [21-24].

Iako je oblikovanje kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike postupkom lijevanja suspenzija intenzivno istraživano u posljednjih nekoliko godina, još uvijek nisu poznati i razjašnjeni svi fenomeni koji se pritom pojavljuju. Tribološka svojstva Al_2O_3–ZrO_2 keramike, posebice otpornost na eroziju česticama, nije dovoljno istražena. Objašnjenje mehanizama erozijskog trošenja česticama kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike oblikovane postupkom lijevanja suspenzija omogućilo bi njihovu svrhovitiju primjenu i time produžilo životni vijek proizvoda.

1.2. Cilj i hipoteza istraživanja

Ciljevi doktorskog rada su kako slijedi:

- priprava stabilne visokokoncentrirane suspenzije monolitne Al_2O_3 i kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike prikladne za oblikovanje lijevanjem u gipsani kalup,
- poboljšanje mehaničkih i tribooloških svojstava aluminijeve oksidne keramike, oblikovane lijevanjem suspenzije, dodatkom nanočestica cirkonijeva oksida.

Iz navedenih ciljeva proizlazi sljedeća **hipoteza rada**:

1. Optimalnom količinom disperzanta moguće je pripraviti stabilnu visokokoncentriranu suspenziju za oblikovanje lijevanjem monolitne Al_2O_3 i kompozitne Al_2O_3–ZrO_2

keramike.

2. Mehanička i tribološka svojstva monolitne Al_2O_3 keramike moguće je poboljšati dodatkom nanočestica ZrO_2.

1.3. Metodologija i plan istraživanja

Kako je glavni cilj ovog istraživanja bio poboljšati mehanička i tribološka svojstva aluminijeve oksidne keramike dodatkom nanočestica cirkonijeva oksida, za provedbu eksperimenata priređeni su uzorci monolitne Al_2O_3 i kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike. Uzorak monolitne Al_2O_3 keramike bio je kontrolni uzorak s kojim su se usporedila svojstva pripravljenih uzoraka kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike.

U svrhu potvrđivanja zadane hipoteze i ostvarivanja planiranih ciljeva proveden je sljedeći plan i metodologija istraživanja, podijeljen u tri faze.

Tijekom **prve faze** istraživanja definiran je sastav suspenzija za oblikovanje monolitne Al_2O_3 i kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike postupkom lijevanja suspenzija. Kao polazne sirovine, korišteni su komercijalno dostupni keramički prahovi: α–Al_2O_3 (korund) te t–ZrO_2 stabiliziran s 8 mol% Y_2O_3.

U svrhu karakterizacije Al_2O_3 i ZrO_2 praha određen im je (i) kemijski sastav optičkom emisijskom spektrometrijom induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES), (ii) fazni sastav primjenom rendgenske difrakcije (XRD) i Ramanove spektroskopije te (iii) raspodjela veličine čestica metodom difrakcije laserske svjetlosti.

Homogenizacijom u planetarnom kugličnom mlinu pripravljene su tri skupine visokokoncentriranih (70%-tnih) vodenih suspenzija koje su sadržavale: (i) čisti Al_2O_3 prah, (ii) 99% Al_2O_3 praha i 1% ZrO_2 praha te (iii) 90% Al_2O_3 i 10% ZrO_2 praha. Svakom pojedinom sustavu suspenzija varirana je dodana količina komercijalno dostupnog disperzanta (DOLAPIX CE 64), a za svaku pojedinu suspenziju snimljeni su reološki dijagrami pomoću reometra. Snimljene krivulje tečenja (reološki dijagrami) obrađeni su matematičkim modelima dostupnim u literaturi (potencijski model, Binghamov plastični model te Herschel-Bulklyjev model), a sastavi suspenzija koji su pokazali najbolje reološke karakteristike odabrani su kao optimalni. Stabilnost suspenzija s tako utvrđenim sastavom, potvrđena je sedimentacijskim testovima.

Također, tijekom prve faze istraživanja izrađeni su i gipsani kalupi za oblikovanje uzoraka lijevanjem suspenzije.

U **drugoj fazi** istraživanja pripravljene su stabilne suspenzije s dodatkom optimalne količine disperzanta DOLAPIX CE 64 utvrđene reološkim mjerenjima i sedimentacijskim testovima. Lijevanjem u gipsani kalup, oblikovani su sirovci monolitne Al_2O_3 i kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike. Oblikovani sirovci obrađeni su (brušeni) na oblik i dimenzije potrebne za tribološka ispitivanja u trećoj fazi istraživanja, pri čemu se vodilo računa o skupljanju prilikom sinteriranja.

Pretražnom elektronskom mikroskopijom uz energijski razlučujuću rendgensku spektroskopiju (SEM/EDS) analizirana je mikrostruktura i elementni sastav površine sirovaca. Oblikovani sirovci sinterirani su u laboratorijskoj peći prema režimu definiranom u preliminarnim ispitivanjima. U svrhu karakterizacije sinteriranih uzoraka monolitne i kompozitne keramike, određena im je Arhimedova gustoća i skupljanje tijekom sinteriranja. Također, analizirana je mikrostruktura i elementni sastav površine sinteriranih uzoraka (SEM/EDS).

Sinterirani uzorci pripremljeni su prema standardnoj keramografskoj proceduri (čišćenje, brušenje i poliranje) za sljedeću fazu istraživanja.

Tijekom **treće faze**, određena su mehanička svojstva sinteriranih uzoraka: izmjerena je tvrdoća metodom po Vickersu te određena lomna žilavost. Obzirom na vrstu pukotine (Palmqvist, medijan ili obje) koja nastaje iz vrhova otiska nakon mjerenja tvrdoće, za određivanje lomne žilavosti korišteno je devet sljedećih matematičkih modela dostupnih u literaturi:

- za Palmqvist pukotine korištene su jednadžbe prema Casellasu, Palmqvistu, Shettyu et al., Niihari et al.,
- za medijan pukotine korištene su jednadžbe prema Anstisu, Evansu i Charlesu, Niihari et al.,
- za obje vrste pukotina korištena je jednadžba prema Lankfordu.

Tribološka svojstava sinteriranih uzoraka monolitne Al_2O_3 i kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike određena su erozijom česticama. Pritom su korištene dvije vrste čestica – silicijev dioksid (SiO_2) i silicijev karbid (SiC), a variran je i kut upada erodenta (30°, 60° i 90°). Analizirani su mehanizmi erozijskog trošenja sinteriranih uzoraka usporedbom svojstava prije

i poslije erozije: morfologije površine uzoraka (SEM analizom), parametara hrapavosti (R_a, R_{max}, R_z – određeni pertometrom) te mase sinteriranih uzoraka. Iz dobivenih rezultata doneseni su zaključci o mehaničkim i tribološkim svojstvima pripravljenih sinteriranih uzoraka monolitne Al_2O_3 i kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike.

2. TEHNIČKA KERAMIKA

2.1. Definicija i primjena

2.1.1. Značenje pojma

Keramički materijali prate razvoj čovječanstva od njegovih ranih početaka. Još prije 24000 godina ljudi su izrađivali keramičke figurice, zatim opeke prije otprilike 14000 godina, dok je početak izrade keramičkih posuda zabilježen prije 8000 godina [1,25]. Sam naziv *keramika* dolazi od grčke riječi *keramos*, čije se značenje može prevesti kao *lončarska roba*. Smatra se da porijeklo riječi seže čak do sanskrta, a značenje bi se moglo prevesti kao *žariti*, *gorjeti* [25,26]. Na slici 2.1 prikazana je Vučedolska golubica – keramička posuda u obliku stiliziranog prikaza golubice, nastala 3000 godina prije Krista (brončano doba).



Slika 2.1 Vučedolska golubica [27]

Iako je keramika stalno i dugo prisutna u našoj svakodnevici, ne može se reći da postoji jednostavno i jednoznačno objašnjenje što taj pojam zapravo znači. Definicije pronađene u literaturi uglavnom su opisne, a neke od njih zapravo govore što keramika *nije*. Jedan od literaturnih izvora navodi da su keramike materijali u kojima je obično prisutna i kovalentna i ionska, a ponekad čak i metalna veza [26]. Kako se keramika sastoji od mreže međusobno povezanih atoma, a ne pojedinačnih molekula, razlikuje se od čvrstih molekulskih tvari, kao što su, primjerice, kristali joda (I_2). Većina keramika sastoji se od nemetala i metala ili polumetala. Poopćena, također opisna, definicija glasi: „Keramike su većina čvrstih materijala koji nisu metali, polimeri i nisu biljnog ili životinjskog podrijetla," [26]. Drugi literaturni izvor navodi: „Keramike su čvrste tvari oblikovane djelovanjem topline, a ponekad topline i

tlaka, koje sadrže barem dva kemijska elementa, od kojih je barem jedan nemetal," [28]. Jedno preciznije objašnjenje pronađeno u literaturnim izvorima glasi: „Keramika je čvrst materijal građen od beskrajne trodimenzijske mreže sinteriranih kristalnih zrna građenih od atoma metala vezanih s ugljikom, dušikom ili kisikom. Pojam *keramika* općenito se primjenjuje na sve razrede anorganskih nemetalnih proizvoda koji su podvrgnuti visokim temperaturama prilikom proizvodnje ili uporabe," [29].

Najkraće rečeno, keramički su materijali anorganski i nemetalni, a sastoje se od metala i nemetala međusobno povezanih ionskim i/ili kovalentnim vezama. Oblikuju se pri sobnoj temperaturi iz sirove mase, a svoja konačna svojstva dobivaju tek nakon sinteriranja na visokim temperaturama [1]. Keramički su materijali većinom heterogeni, obično polikristalni sustavi čija svojstva ovise o strukturi kristalne i staklaste (amorfne) faze koja ih izgrađuje [1,30]. Među keramičke materijale mogu se uvrstiti i staklo, emajl, staklokeramika te anorganska vezivna sredstva (cement, vapno, gips) [1,30].

2.1.2. Podjela keramike

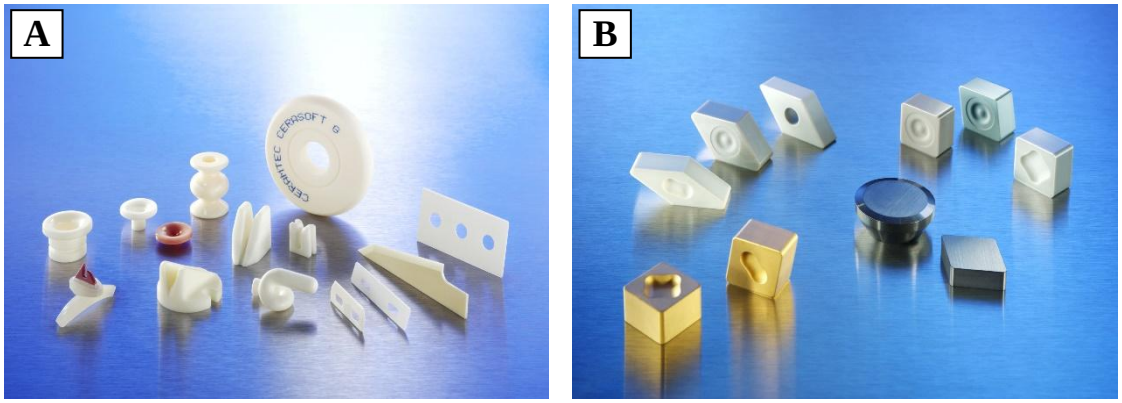
U njemačkoj keramičkoj industriji uobičajena je podjela keramike prema veličini kristalnog zrna [1]:

- gruba keramika (veličina zrna iznosi od 0,1 do 0,2 mm),
    - opeka,
    - drugi konvencionalni vatrostalni materijali,
- fina keramika (veličina zrna manja od 0,1 mm),
    - tehnička keramika,
    - keramika za kuhinjsko posuđe,
    - ukrasna keramika,
    - keramika za sanitarije,
    - zidne i podne pločice,
    - brusna sredstva na keramičkoj osnovi.

Općenito, pojam *tehnička keramika* obuhvaća keramičke materijale za tehničku primjenu (slika 2.2). U literaturi se može pronaći više različitih naziva za tehničku keramiku, kao što su visokokvalitetna, konstrukcijska, industrijska i sl. Navedeni pojmovi nisu strogo razgraničeni.

Prema kemijskom sastavu, tehnička se keramika dijeli u sljedeće tri skupine [1]:

- silikatna keramika,
- oksidna keramika,
- neoksidna keramika.



Slika 2.2 Primjeri različitih komponenti napravljenih od tehničke keramike: (A) vodilice konca za tekstilnu industriju; (B) rezni alati [31]

Širu populaciju riječ *keramika* vjerojatno asocira na posuđe, sanitarije i pločice. Navedeno pripada skupini silikatnih keramika, koja se u literaturi naziva još i tradicionalna keramika (slika 2.3). Nasuprot tome, oksidna i neoksidna keramika naziva se napredna / moderna / visokokvalitetna keramika [1,26,28,32]. Proizvodnja napredne keramike procvjetala je tek u posljednjih stotinjak godina zbog napretka znanosti i tehnologije [26]. Usporedba proizvodnje tradicionalne i napredne keramike prikazana je u tablici 2.1.



Slika 2.3 Porculanski servis za bijelu kavu Stella (dizajnerica Dragica Perhač, Inker, 1974.) [33]

Silikatna keramika jeftinija je i pristupačnija od preostale dvije skupine zbog relativno niskih temperatura sinteriranja i velike dostupnosti prirodne sirovine (glina, kaolin, glinenci i talk). U sinteriranom stanju sadrži više od 20% staklene faze (SiO_2). Staklena ili amorfna faza općenito pokazuje manju korozijsku postojanost te slabija mehanička svojstva. Primjeri materijala silikatne keramike su: porculan, steatit, kordijerit i mulit. Upotrebljava se u termotehnici, mjernoj i regulacijskoj tehnici, procesnoj tehnici te za izradu vatrostalnih proizvoda (slika 2.4) [1].



Slika 2.4 Primjer komponenata od silikatne tehničke keramike [31]

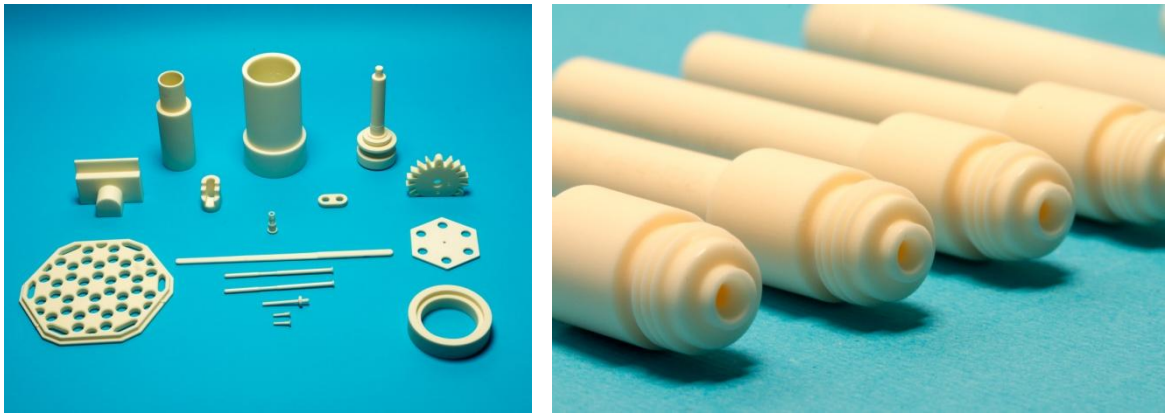
Oksidna keramika obuhvaća materijale koji se uglavnom (>90%) sastoje od jednokomponentnih i jednofaznih metalnih oksida. Udjel staklene faze vrlo je nizak ili nepostojeći. Proizvodnja oksidne keramike skuplja je od silikatne jer zahtijeva sintetičke sirovine visoke čistoće i visoke temperature sinteriranja. Tipični primjeri oksidne keramike su aluminijev, magnezijev, cirkonijev i titanijev oksid. Primjenjuje se u elektrotehnici i elektronici te kao konstrukcijska keramika [1].

U oksidnu keramiku ubrajaju se [1]:

- jednokomponentni sustavi:
    - aluminijev oksid,
    - cirkonijev oksid,
    - magnezijev oksid,
    - titanijev oksid,

- višekomponentni sustavi:
  - miješana oksidna keramika:
    - aluminijev titanat,
    - olovni cirkonat-titanat,
  - kompozitna keramika:
    - aluminijev oksid ojačan cirkonijevim oksidom,
    - cirkonijev oksid ojačan aluminijevim oksidom.

Sirovine za oksidnu keramiku visoke su čistoće, a dobivene su sintetičkim putem, brižljivo kontroliranim proizvodnim postupcima. Pri visokim temperaturama sinteriranja nastaje ujednačena mikrostruktura, a time i općenito poboljšana svojstva [1]. Na slici 2.5 prikazane su komponente napravljene od aluminijeve oksidne keramike.



Slika 2.5 Proizvodi od Al_2O_3 keramike (uz dopuštenje tvrtke Applied Ceramics d.o.o.)



Slika 2.6 Primjeri proizvoda od silicijevog nitrida (Si_3N_4) korištenih u zavarivanju [31]

Pojam *neoksidna keramika* podrazumijeva materijale na temelju spojeva bora, dušika, silicija i ugljika, izuzev proizvoda od amorfnog grafita. Zbog visokog udjela kovalentnih veza, neoksidne keramike prikladne su za visokotemperaturne primjene, imaju visok modul elastičnosti, tvrdoću i čvrstoću te dobru otpornost na koroziju i trošenje. U ovu skupinu materijala ubrajaju se: silicijev karbid, silicijev nitrid (slika 2.6), aluminijev nitrid, borov karbid, borov nitrid i dr.

Tablica 2.1 Usporedba proizvodnje tradicionalne i napredne keramike [26]

korak u proizvodnji	**tradicionalna keramika**	**napredna keramika**
priprava sirovina	mineralne sirovine glina silicijev dioksid	sintetski prahovi: precipitacija sušenje raspršivanjem sušenje zamrzavanjem parna faza sol-gel postupak
oblikovanje	lončarsko kolo lijevanje suspenzija	lijevanje suspenzija injekcijsko prešanje sol-gel postupak vruće prešanje vruće izostatsko prešanje (HIP) brza proizvodnja prototipova
sinteriranje	plamena peć	električna peć vruća preša reakcijsko sinteriranje nanošenje praha plazmatsko naštrcavanje mikrovalna peć
završna obrada	erozija glaziranje	erozija strojna obrada laserom plazmatsko naštrcavanje nanošenje (implantacija) iona prevlačenje
karakterizacija	vizualni pregled svjetlosna mikroskopija	svjetlosna mikroskopija rendgenska difrakcija (XRD) elektronska mikroskopija mikroskopija s pretražnom sondom neutronska difrakcija metode analize površine

2.1.3. Svojstva tehničke keramike

Budući da pojam *keramika* obuhvaća čitav niz materijala, nije jednostavno precizno i jednoznačno definirati njihova svojstva. Ipak, općenito se može konstatirati da su keramike materijali visoke tvrdoće i krhkosti, visokotemperaturno postojani, otporni na trošenje [1,32]. U usporedbi s drugim skupinama materijala, keramike pokazuju brojne prednosti, ali i određene nedostatke. Mnoga svojstva keramike mogu se protumačiti kao posljedica primarnih veza. Naime, atomi keramičkih materijala nisu povezani isključivo ionskim ili kovalentnim vezama, već se radi o kombinaciji obje vrste [30,34]. Razlike u svojstvima pojedinih vrsta keramika posljedica su razlike u udjelu ionskog karaktera veze, koji je moguće izračunati iz razlika elektronegativnosti atoma, prema izrazu (2.1) [30]:

$$\%\ (ionskog\ karaktera\ veze) = \left(1 - e^{-0{,}25(X_A - X_B)^2}\right) \cdot 100 \qquad (2.1)$$

Gdje je:

X_A – elektronegativnost elementa A,

X_B – elektronegativnost elementa B.

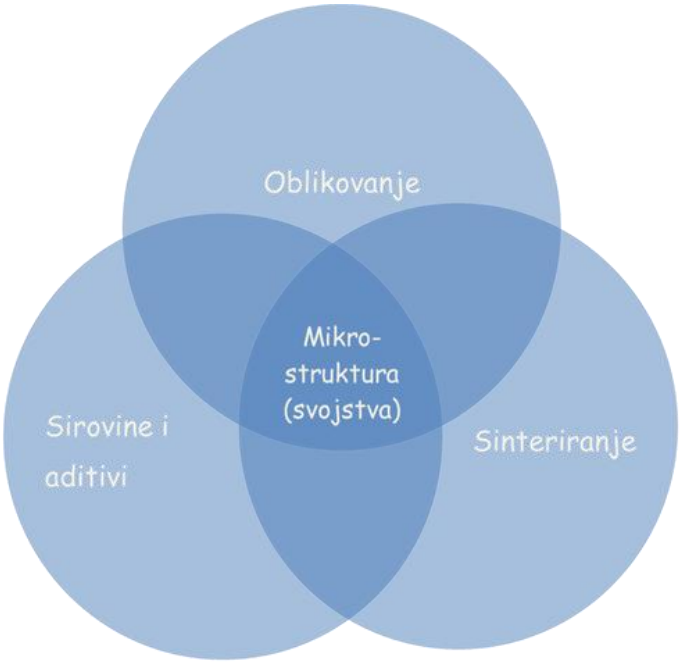
Manja razlika u elektronegativnosti rezultira manjim udjelom ionske veze, odn. jačom vezom među atomima kemijskog spoja [30,34].

Svojstva svih materijala, pa tako i keramičkih, posljedica su njihove mikrostrukture. Konačna svojstva keramičkih proizvoda ovise o nekoliko međusobno isprepletenih faktora (slika 2.7). Sam izbor sirovine (keramičkog praha i eventualnih aditiva), zatim izbor parametara i postupka oblikovanja (suho ili mokro, toplo ili hladno) te u konačnici izabrani parametri sinteriranja rezultiraju specifičnom mikrostrukturom, koja u konačnici dovodi do točno određenih svojstava.

Mikrostruktura keramike vrlo često ovisi o tehnologiji proizvodnje. Keramike su uglavnom polikristalni materijali, a izabrani proizvodni postupak utječe na veličinu, oblik i orijentaciju kristalnog zrna, kao i oblik, veličinu i udjel pora. To u konačnici utječe na mehanička i druga svojstva keramičkog materijala. Sinteriranje u principu dovodi do neizbježne pojave pora, dok se iste kod vrućeg izostatskog prešanja mogu svesti na minimum [26].

Važno svojstvo keramičkih materijala je njihova izrazito dobra korozijska postojanost, koja im osigurava prednost upotrebe pred drugim materijalima. Korozijska postojanost keramike značajno ovisi o jačini atomskih veza. Što je jača veza unutar keramičkog materijala, to je

njegova kemijska postojanost bolja [35]. Primjerice, aluminijev i cirkonijev oksid korozijski su vrlo postojani, no ipak nisu prikladni za izradu komponenata koje su dulje izložene jakim kiselinama i lužinama, za razliku od silicijevog karbida (SiC) koji je otporan čak i na takve uvjete [35]. Razlog tome leži u činjenici da je udjel ionskog karaktera veze kod silicijevog karbida oko 12%, dok je kod Al_2O_3 čak oko 63% [30]. Također, što je veći udjel amorfne (staklaste) faze, slabija je korozijska postojanost keramike.



Slika 2.7 Shematski prikaz utjecaja na konačna svojstva keramičkog proizvoda (prema [1]**)**

Vjerojatno najupečatljivije svojstvo keramičkih materijala njihova je visoka tvrdoća i krutost. Neke su keramike čak četiri puta tvrđe od nehrđajućih čelika [36]. Visoka tvrdoća u izravnoj je korelaciji s dobrom otpornošću na trošenje.

Keramike imaju visoku tlačnu čvrstoću, otprilike od 1000 do 4000 MPa. Usporedbe radi, pojedine titanijeve legure imaju tlačnu čvrstoću 1000 MPa. Niska gustoća keramičkih materijala (2–6 g cm^{-3}), u kombinaciji s drugim svojstvima, daje im prednost pri uporabi u odnosu na metalne materijale [36]. Zbog svoje izrazito dobre otpornosti na visoke temperature, keramike su često upotrebljavane u uređajima kao što su peći, motori, kočnice, rezni alati i sl., gdje sve više zamjenjuju druge skupine materijala. Naime, metali i polimeri pri povišenim ili visokim temperaturama brzo gube svoja mehanička svojstva pa ne mogu ispunjavati funkciju za koju su namijenjeni. Među prednosti keramike može se uvrstiti i njena

otpornost na puzanje [1,26,36].

Keramike su većinom izvrsni električni izolatori. Ipak, budući da skupni naziv keramika obuhvaća doista širok raspon materijala, među keramikama se mogu pronaći i električni vodiči, čak i supravodljivi materijali te piezokeramike (slika 2.8).



Slika 2.8 Piezokeramika – komponente za sonde i senzore [31]

Veliki nedostatak keramičkih materijala je niska vlačna i smična čvrstoća, čak do 15 puta manja nego kod metala [36]. Usto, keramike općenito imaju nisku duktilnost i visoku krhkost, što je također posljedica primarnih veza među atomima. Uređena struktura u kojoj su atomi povezani kovalentnim i ionskim vezama vrlo je nefleksibilna, odn. omogućuje vezanje atoma na točno određen način. Ukoliko se te veze pokidaju, atomi se neće pregrupirati, niti ponovno povezati s drugim atomima, kao što je slučaj kod metalne veze [36]. Na povišenim temperaturama staklena (amorfna) faza prestaje biti krhka čvrsta tvar i postaje viskozni fluid pa se može zaključiti da je većina keramika krhka na sobnoj temperaturi, dok na povišenim temperaturama to ne mora biti tako [26].

Rasipanje vrijednosti za pojedina svojstva također se može smatrati nedostatkom keramičkih materijala [1,26,28,30,32].

Među nedostatke keramike mogu se ubrojiti i poteškoće kod konstruiranja [1,26,28,30,32,36]. Naime, keramike se oblikuju pri sobnoj temperaturi, a svoja konačna svojstva postižu tek nakon sinteriranja. Prilikom sinteriranja dolazi do skupljanja pa je pri konstruiranju potrebno voditi računa o konačnim dimenzijama proizvoda. Sinterirana keramika izrazito je tvrda pa je strojna obrada u ovom stanju vrlo skupa. Preporučljivo je svu ili gotovo svu strojnu obradu

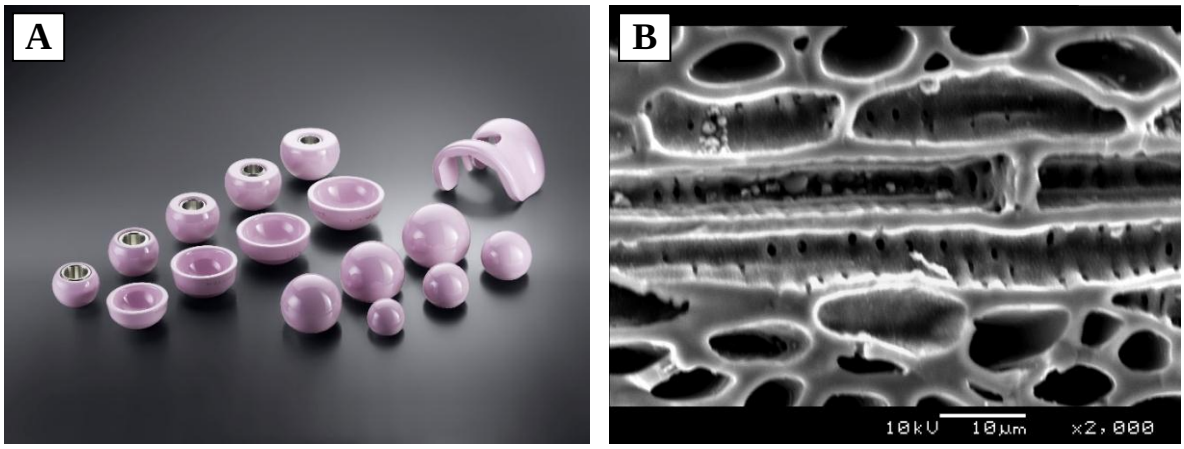
provesti u sirovom ili pretpečenom stanju, gdje opet treba uzeti u obzir skupljanje. Prilikom proizvodnje keramike važno je voditi računa o svakom koraku proizvodnje jer pogreške iz ranih faza kasnije se multipliciraju i rezultiraju lošim materijalom ili proizvodom.

Općenito, tehničke su keramike skupi materijali, a njihovu cijenu povećava sinteza sirovina visoke čistoće, skupi, dugotrajni i osjetljivi proizvodni procesi, kao i potreba za korištenjem dijamantnih reznih alata za obradu sinterirane keramike. Pogreške u proizvodnji napredne keramike vrlo su skupe i uglavnom nepopravljive, a konačni proizvod nezadovoljavajućih svojstava ne može se poboljšati ni reciklirati. Eventualno je moguće lomljene komadiće keramike koristiti kao punilo prilikom izrade betona ili nekih novih kompozita s polimernom matricom.

2.1.4. Primjena keramičkih materijala

Unatoč činjenici da se keramika proizvodi već tisućljećima, njezin puni potencijal zasigurno još nije iskorišten. Tijekom dužeg povijesnog razdoblja proizvodila se i upotrebljavala samo tradicionalna keramika, dok je visokokvalitetna keramika svoj razvoj počela doživljavati tek posljednjih stotinjak godina [1,26]. Zahvaljujući napretku znanosti i tehnologije, omogućena je sinteza sirovina visoke čistoće, bolja kontrola svih koraka u proizvodnom procesu te bolja karakterizacija materijala u svim fazama proizvodnje. Ciljanim djelovanjem na pojedine korake u proizvodnji, moguće je proizvesti materijal točno određenih svojstava, koji će na adekvatan način ispuniti svoju funkciju. Danas napredna tehnička keramika uspješno zamjenjuje metale i polimere u mnogim konstrukcijama.

Osim uobičajene primjene keramike za izradu kuhinjskog i laboratorijskog posuđa, pločica i sl., različite vrste keramike primjenjuju se u mnogim industrijskim postrojenjima, strojevima i uređajima, posebno za dijelove izložene trošenju, agresivnim medijima (kapljevine, plinovi, krute čestice), visokim temperaturama i sl. Keramike najčešće nisu prikladne za izradu dinamički, udarno ili vlačno opterećenih elemenata konstrukcija te za dijelove izložene naglim promjenama temperature. Zbog svojih se svojstava razne vrste keramike koriste za izradu različitih elemenata konstrukcija u strojogradnji, kemijskoj industriji, elektrotehnici, elektronici, mjernoj tehnici i dr. U posljednje je vrijeme možda najzanimljivija primjena keramike u biomedicinske svrhe. Naime, neke keramike (aluminijev i cirkonijev oksid, hidroksiapatit i dr.) pokazale su izvrsnu biokompatibilnost i svojstva vrlo slična svojstvima koštanog tkiva (zubi, kosti) te se zbog toga uspješno koriste kao implantati, slika 2.9 A.



Slika 2.9 Primjeri biokeramike: (A) dijelovi umjetnog kuka i koljena [31]**; (B) SiC keramika nastala korištenjem drva kao prekursora (poprečni presjek)** [37]

Daljnji angažman znanstvenika u istraživanju tehničke keramike zasigurno će rezultirati proširenjem područja primjene ove skupine materijala. Danas se osobit naglasak stavlja na razvoj keramičkih kompozita, funkcionalno gradijentne keramike i sl. Jedan od važnih aspekata istraživanja tehničke keramike jest i pokušaj smanjenja konačne cijene ovih materijala, bilo jeftinijom sintezom sirovina, bilo primjenom jednostavnijih i jeftinijih proizvodnih tehnologija (npr. sol-gel postupak, lijevanje suspenzija, mikrovalno sinteriranje).

Daljnji smjerovi istraživanja također bi trebali biti fokusirani na smanjenje rasipanja svojstava [26]. Slika 2.9 (B) prikazuje mikrostrukturu tzv. drvokeramike – keramičkog materijala (SiC) koji nastaje sintezom silicija i ugljika dobivenog pirolizom drva. Na ovaj je način omogućena proizvodnja keramičkog materijala zadržavanjem biološke, šupljikave strukture [37,38].

U tablici 2.2 dat je prikaz uporabe pojedinih vrsta keramika, uz naglasak na moguća poboljšanja.

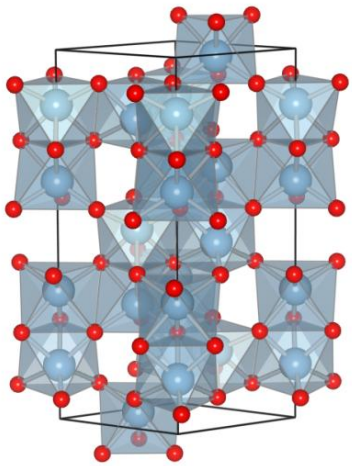
Tablica 2.2 Primjeri primjene keramičkih materijala [26,37,38]

vrsta keramike (prema primjeni)	**primjer materijala**	**primjer primjene**	**ciljevi daljnjeg istraživanja**
strukturna keramika	Si_3N_4 SiC ZrO_2 B_4C Al_2O_3	- rezni alati, - komponente izložene trošenju, - izmjenjivači topline, - dijelovi motora	- smanjenje cijene, - povećanje pouzdanosti, - povećanje ponovljivosti
keramika za elektroniku	$BaTiO_3$ ZnO $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ AlN HTSC	različite komponente za elektroniku: - kondenzatori, - otpornici, - MEMS, - supstrati	- integracija u postojeću poluvodičku industriju, - poboljšanje proizvodnog procesa, - poboljšanje kompatibilnosti s drugim materijalima
biokeramika	Al_2O_3 ZrO_2 hidroksiapatit $Ca_3(PO_4)_2$ SiC	koštani i zubni implantati	- prilagodba mehaničkih svojstava biološkom tkivu, - povećanje pouzdanosti, - poboljšanje proizvodnog procesa
prevlake i filmovi	TiO_2 ZrO_2 hidroksiapatit HTSC	modifikacija površine radi zaštite od korozije ili trošenja, povećanja tvrdoće i sl.	- razumijevanje mehanizma stvaranja tankih filmova, - poboljšanje prionjivosti filma na podlogu, - povećanje ponovljivosti
keramički kompoziti	ATZ ZTA C/SiC	- automobilski i mlazni motori, - rezni alati, - tlačne posude, - dijelovi nuklearnih reaktora	- smanjenje troškova proizvodnje, - razvoj međusobne kompatibilnosti komponenata, - razumijevanje fenomena na sučelju
nanokeramika	TiO_2	- kozmetika (kreme za sunčanje i sl.), - fotokatalizatori, - gorive ćelije, - prevlake	- omogućavanje jednostavnije proizvodnje, - integriranje u sustav (uređaje), - sprječavanje negativnog utjecaja na zdravlje i okoliš

2.2. Aluminijev oksid – Al_2O_3

Aluminijev oksid najvažniji je i najviše istraživan predstavnik iz skupine oksidne tehničke keramike. Obzirom na obujam proizvodnje, polikristalni aluminijev oksid najčešće je korištena strukturna keramika. Unatoč tome, o ovoj keramici postoji još mnoštvo nepoznanica koje tek treba razjasniti [1,32].

Poznato je osam metastabilnih polimorfnih modifikacija aluminijeva oksida: γ, δ, η, θ, κ, χ, ι, i ε. Jedina termodinamički stabilna faza aluminijeva oksida jest α–Al_2O_3, odn. korund [32,39]. Korund ima heksagonsku kristalnu rešetku s parametrima: a=4,754 Å i c=12,99 Å. Ioni kisika O^{2-} gusto su složeni u heksagonsku rešetku, dok Al^{3+} ioni zauzimaju oktaedarske praznine (slika 2.10). Kod metastabilnih modifikacija aluminijeva oksida, ioni kisika slažu se u djelomično deformiranu heksagonsku ili kubičnu rešetku, s različitim rasporedom intersticijskih Al^{3+} iona [32].



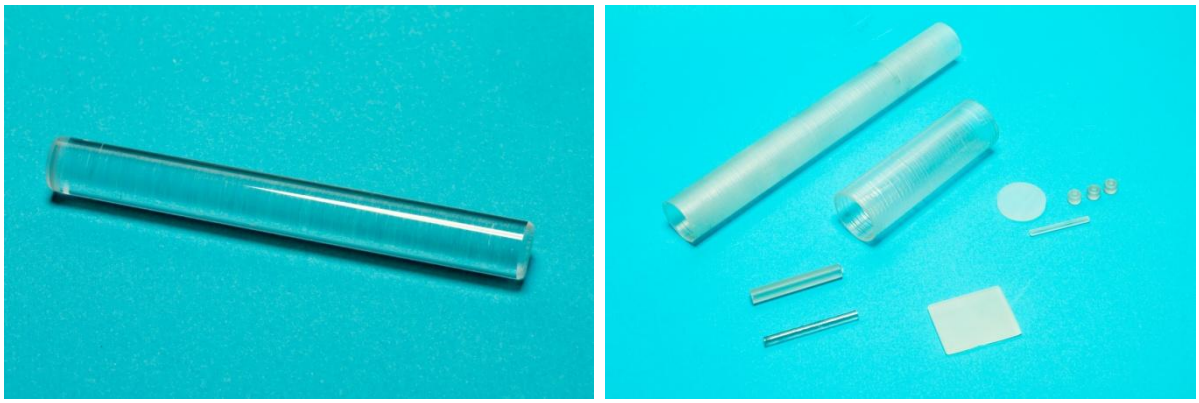
Slika 2.10 Shematski prikaz kristalne rešetke korunda (α–Al_2O_3): plave kugle predstavljaju Al^{3+} ione, a crvene O^{2-} ione [40]

Korund je mineral koji se u prirodi pronalazi u eruptivnim, metamorfnim i sedimentnim stijenama. Pravilni oblici ovog minerala koriste se kao vrlo cijenjeno drago kamenje. Čisti je korund bezbojan, no češće se pronalazi obojen, što je posljedica prisutnosti različitih nečistoća. Ovisno o sastavu i sadržaju nečistoća, odn. prisustvu drugih atoma u rešetci, korund može poprimiti gotove sve boje (slika 2.11). Najcjenjeniji od svih oblika korunda jest rubin, kojemu atomi kroma daju crvenu boju. Safir pak svoju plavu boju dobiva od željeza i titanija. Drugi oblici korunda mogu biti obojeni gotovo svim nijansama drugih boja, od blago ružičaste, žute, narančaste, zelene, ljubičaste pa sve do crne [30,41,42].



Slika 2.11 Različiti oblici korunda: (A) neobrađeni mineral; (B) brušeno drago kamenje različitih boja (različite vrste safira) [41]

Danas je dobro razvijena proizvodnja sintetskog monokristalnog safira u industrijske svrhe (slika 2.12). Safir je anizotropan jednoosni kristal, stabilan do 1600 °C. Kemijski je inertan, s malim koeficijentom trenja, širokog raspona optičke transmisije i odličnih dielektričnih karakteristika. Tvrdoća sintetskog safira je 9 prema Mohsovoj skali, odn. otprilike 2720 *HV*0,1 [43]. Proizvodnja sintetskog safira u komercijalne svrhe započela je 1902., a danas postoji više od 10 patentiranih metoda proizvodnje safira [30].



Slika 2.12 Monokristal safira i proizvodi od istog (uz dopuštenje tvrtke Applied Ceramics d.o.o.)

2.2.1. Dobivanje aluminijeva oksida

Aluminij (Al) treći je najrasprostranjeniji element u Zemljinoj kori, iza kisika i silicija. Industrijski se dobiva samo iz boksita ($Al_2O_3 \cdot H_2O$) koji se prvo preradi u glinicu (Al_2O_3), a potom se metalni aluminij dobiva elektrolizom, pri čemu se kao elektrolit koristi rastaljeni kriolit ($3NaF \cdot AlF_3$) [32,34,44,45]. Aluminijev oksid (Al_2O_3) u prirodi se može naći u mnogim rudama, no rijetko se pojavljuje sam. Najvažnija ruda za dobivanje elementarnog aluminija, kao i aluminijeva oksida, jest boksit (slika 2.13). To je mješavina bemita (kemijska formula α–AlO(OH)), dijaspora (β-AlO(OH)) te hidrargilita ($Al(OH)_3$), uz visok sadržaj nečistoća (Na_2O, SiO_2, TiO_2, Fe_2O_3) [32,34,45,46]. Oksidi željeza daju mu prepoznatljivu crvenkastu

boju, no boja boksita ne mora nužno biti crvena – varira od bijele do tamnosmeđe [46].



Slika 2.13 Boksit – najvažnija ruda za dobivanje aluminija i aluminijeva oksida [46]

Da bi se boksit preveo u bezvodni aluminijev oksid (glinicu), potrebno ga je očistiti od primjesa. U tu svrhu primjenjuje se više postupaka, a daleko najzastupljeniji je mokri postupak po Bayeru iz 1889. godine. U ovom se postupku fino samljevena ruda raščinjava pod tlakom u autoklavu pri temperaturi od 160–170 °C kroz 6–8 sati pomoću 35–50%-tne otopine natrijeve lužine. Neraščinjeni ostatak naziva se crveni mulj, a uglavnom se sastoji od željezovih oksida te netopljivog natrijevog alumosilikata ($Na_2[Al_2SiO_6]\cdot 2H_2O$). Vrući filtrat se cijepi kristalima hidrargilita, što uzrokuje kristalizaciju aluminijeva hidroksida, koji se zatim žari u rotacijskim pećima na temperaturi iznad 1200 °C. Na taj način nastaje aluminijev oksid koji se može koristiti u tom obliku ili se dalje podvrgava elektrolizi radi dobivanja aluminija [34,45]. Komercijalni prahovi visoke čistoće pripremaju se kalciniranjem amonijeva aluminijeva sulfata, $NH_4Al(SO_4)_2\cdot 12H_2O$ [32]. Proizvodnja keramičkih materijala čija su zrna submikronske veličine, zahtijeva upotrebu nanoprahova visoke čistoće. Nanoprahovi se mogu sinterirati pri nižim temperaturama, plastičniji su i kemijski reaktivniji. Razvijene su nove metode za proizvodnju keramičkih nanoprahova željenih svojstava [32]:

1) Plamena / laserska sinteza na visokim temperaturama – tekući prekursor aluminija ubrizgava se u izvor visoke temperature, kao što je laser, plazma, acetilen ili sl.,
2) Kemijska sinteza – dobivanje keramičkog praha iz prekursora kemijskim reakcijama u kontroliranim uvjetima (npr. sol-gel postupak),
3) Mehanički potpomognuta sinteza – usitnjavanje krupnijeg praha u kugličnom mlinu pri velikim brzinama vrtnje.

2.2.2. Svojstva aluminijeva oksida

Neka od najznačajnijih svojstava gusto sinteriranog aluminijeva oksida su [1,26]:

- velika čvrstoća i tvrdoća,
- temperaturna stabilnost,
- dobra otpornost na trošenje,
- dobra korozijska postojanost, čak i pri povišenim temperaturama,
- biokompatibilnost, odn. bioinertnost.

Al_2O_3 je najtvrđa oksidna keramika [1,32]. Stvarna tvrdoća ovog materijala ovisi o udjelu staklene faze, koja nužno smanjuje tvrdoću postignutu nakon sinteriranja, kao i o primijenjenom opterećenju pri mjerenju tvrdoće. Ta je pojava poznata kao utjecaj opterećenja na tvrdoću (engl. *indentation size effect* – ISE) i intenzivno je istraživana u posljednjih nekoliko desetljeća [13,32,47-54]. Kod Al_2O_3 keramike zabilježena je pojava tzv. normalnog utjecaja opterećenja na tvrdoću, gdje se iznos izmjerene tvrdoće smanjuje s porastom primijenjenog opterećenja pri utiskivanju indentora, sve dok se ne postigne iznos stvarne tvrdoće. Kao glavni nedostatak aluminijeva oksida može se navesti lomna žilavost koja je niža nego kod ostalih oksidnih keramika [32].

Odabrana svojstva kristalnog aluminijeva oksida prikazana su u tablici 2.3, dok su u tablici 2.4 prikazana svojstva polikristalnog Al_2O_3 različite čistoće.

Tablica 2.3 Svojstva kristalnog α–Al_2O_3 [1]

svojstvo		**vrijednost**
talište, °C		2053
toplinska vodljivost, W m^{-1} K^{-1}	pri 25 °C	40
	pri 1000 °C	10
koeficijent toplinskog širenja	paralelno osi z	$8{,}8 \cdot 10^{-6}$
od 25 °C do 100 °C, K^{-1}	okomito na os z	$7{,}9 \cdot 10^{-6}$
gustoća, g cm^{-3}		3,98
Youngov modul, GPa	paralelno osi z	435
	okomito na os z	386
Poissonov koeficijent		0,27–0,30

Udjel staklene faze općenito smanjuje vatrootpornost aluminijeva oksida te snižava vrijednosti njegovih mehaničkih svojstava, kao što su tvrdoća, savojna čvrstoća i Youngov modul. Prisutnost staklene faze može povećati ili smanjiti žilavost Al_2O_3 keramike, ovisno o koeficijentu toplinskog širenja. Naime, ako je koeficijent toplinskog širenja veći za staklenu

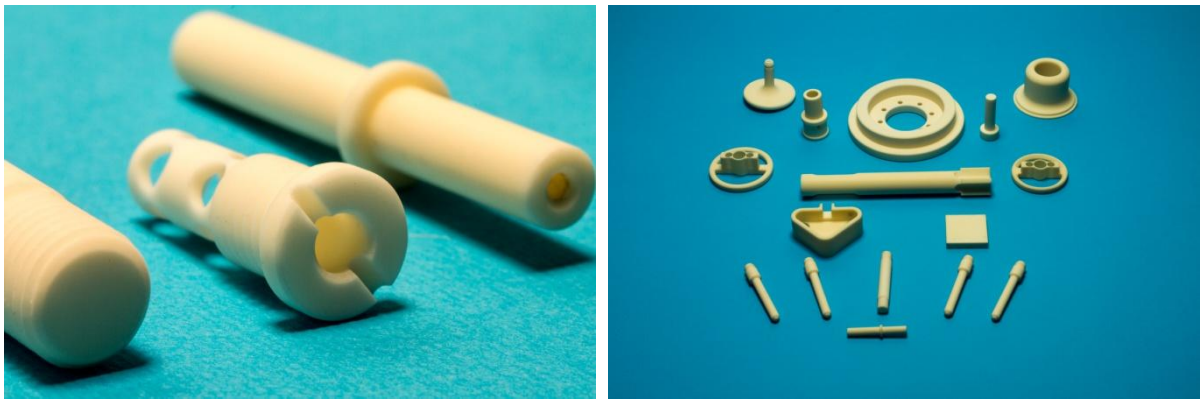
fazu nego za matricu, na granicama zrna postojat će vlačno, a unutar zrna tlačno naprezanje. Širenje pukotine usmjerava se na zrno pa se tako može usporiti, odn. žilavost se može povećati. S druge strane, ako je koeficijent toplinske ekspanzije manji kod kristalne faze, pukotina će se širiti duž granice zrna te će se tako ukupna žilavost smanjiti [32].

Tablica 2.4 Svojstva polikristalnog aluminijeva oksida različite čistoće [32]

	čistoća praha Al_2O_3, %				
	86,0–94,5	**94,5–96,5**	**96,5–99,0**	**99,0–99,9**	**> 99,9**
gustoća, g cm^{-3}	3,4–3,7	3,7–3,9	3,73–3,8	3,89–3,96	3,97–3,99
tvrdoća (*HV*0,5), GPa	9,7–12	12–15,6	12,8–15	15–16	19,3
Youngov modul, GPa	250–300	300	300–380	330–400	366–410
savojna čvrstoća, MPa	250–330	310–330	230–350	550	550–600

2.2.3. Primjena aluminijeva oksida

Zbog povoljne kombinacije svojih svojstava i relativno prihvatljive cijene, ovaj materijal ima vrlo široku primjenu, npr. u elektrotehnici, elektronici, strojogradnji, kemijskoj industriji, mjernoj tehnici, medicini itd. [1]. Koristi se za izradu vatrootpornih konstrukcijskih elemenata, reznih alata, ležajeva za primjenu na visokim temperaturama, implantata itd. Općenito, može se reći da se Al_2O_3 upotrebljava za različite mehanički opterećene komponente u različitim okolinama koje su izložene djelovanju agresivnog medija, visoke temperature i tlaka [21,55,56]. Najčešće se primjenjuje sintetički aluminijev oksid s udjelom aluminijeva oksida od 80 do 99% [1]. Primjeri primjene aluminijeve oksidne keramike navedene su u tablici 2.5 te na slici 2.14.



Slika 2.14 Komponente od aluminijeva oksida (uz dopuštenje tvrtke Applied Ceramics d.o.o.)

Tablica 2.5 Primjeri primjene aluminijeva oksida [1]

područje primjene	**primjeri komponenata**
industrija sanitarija	brtveni elementi
elektrotehnika	izolacijski dijelovi
elektronika	supstrati
strojogradnja i postrojenja	dijelovi otporni na trošenje
kemijska industrija	komponente otporne na koroziju komponente otporne na pare, taljevinu i trosku pri visokim temperaturama filtri
mjerna tehnika	zaštitne cijevi termoelemenata za mjerenja pri visokim temperaturama
medicina	koštani implantati
visoke temperature	sapnice plamenika nosive cijevi grijača

2.3. Cirkonijev oksid – ZrO_2

Važan predstavnik oksidne keramike jest i ZrO_2 – cirkonijev(IV)-oksid ili cirkonijev dioksid. U ovom radu upotrebljavan je ustaljeni naziv cirkonijev oksid.

Zbog izvanredne kombinacije svojih svojstava, cirkonijeva oksidna keramika danas ima sve veću upotrebu, posebice u medicini.

2.3.1. Dobivanje cirkonijeva oksida

Kemijski element cirkonij (Zr) 18. je element po zastupljenosti u Zemljinoj kori. Važni izvori cirkonija su cirkon (cirkonijev silikat, $ZrSiO_4$) te badeleit (cirkonijev oksid, ZrO_2). Badeleit je monoklinski mineral cirkonijeva oksida, a sastoji se od izduženih kristalića i bubrežastih agregata s radijalno-fibroznom teksturom. Može biti bezbojan, blago obojen ili čak crn. Obično je popraćen hafnijevim oksidom kao nečistoćom [32,34,57].

Cirkonijev oksid dobiva se kloriranjem i žarenjem ruda cirkonijeva oksida te njihovom razgradnjom uz alkalne okside. Prvi korak jednog od primjenjivanih postupaka sastoji se u kloriranju cirkona u prisutnosti ugljika u visokoj peći (800–1200 °C). Pritom nastaje cirkonijev tetraklorid ($ZrCl_4$), koji se zatim destilira, kondenzira te hidrolizira. Na taj se način dobiva otopina cirkonijeva oksiklorida, $ZrOCl_2$, koji se zatim kristalizira i žari, kako bi se dobio krupnozrnati ZrO_2 [32].

U posljednje vrijeme raste interes za pripravu dopiranih stabiliziranih nanoprahova

cirkonijeva oksida. Takvi su prahovi prijeko potrebni za pripravu nanostrukturiranih materijala. Svojstva nanoprahova značajno se razlikuju od svojstava konvencionalnih prahova, zbog izrazito malih dimenzija kristala, ostvarene homogenosti faza te mogućnost sinteriranja pri nižim temperaturama, što značajno utječe na kasnije faze proizvodnje, posebice na sinteriranje tako dobivenih keramika. Stabilizirani nanoprahovi cirkonijeva oksida proizvode se raznim metodama, uključujući hidrotermalnu ili solvotermalnu pripravu, sol-gel postupak i sl. Primjenom mikrovalova učinkovito se povećava kristaliničnost te skraćuje vrijeme priprave dopiranih nanoprahova cirkonijeva oksida [32].

2.3.2. Polimorfne modifikacije cirkonijeva oksida

Cirkonijev oksid pojavljuje se u tri dobro definirana, temperaturno ovisna, polimorfa: monoklinski, tetragonski i kubični. Zabilježena je i pojava ortorompske modifikacije dobivene pod visokim tlakom [32]. Parametri kristalne rešetke polimorfnih modifikacija cirkonijeva oksida prikazani su tablicom 2.6.

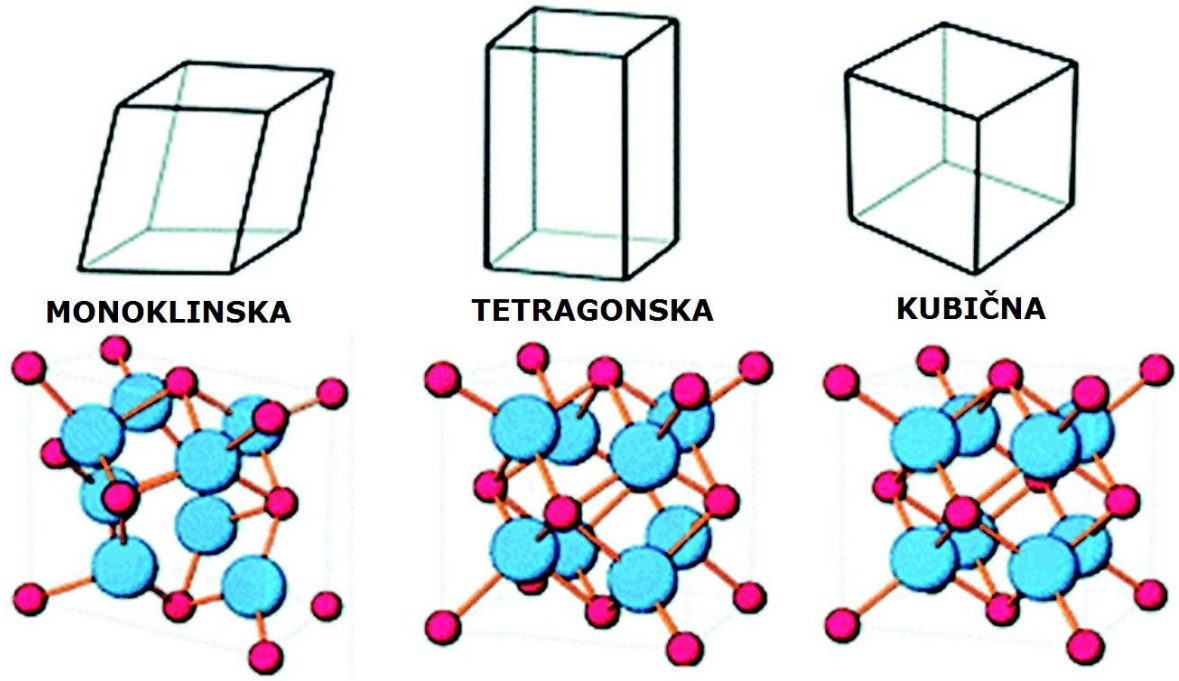
Tablica 2.6 Parametri kristalnih rešetki polimorfa ZrO_2 [32]

kristalna struktura	**monoklinska**	**tetragonska**	**kubična**
prostorna grupa	$P2_1/C$	$P4_2/nmc$	Fm3m
parametri jedinične ćelije	a = 5,156 Å b = 5,191 Å c = 5,304 Å β = 98,9°	a_t = 5,094 Å c_t = 5,177 Å	a_c = 5,124 Å
gustoća, g cm^{-3}	5,83	6,10 (teoretski)	6,09 (teoretski)

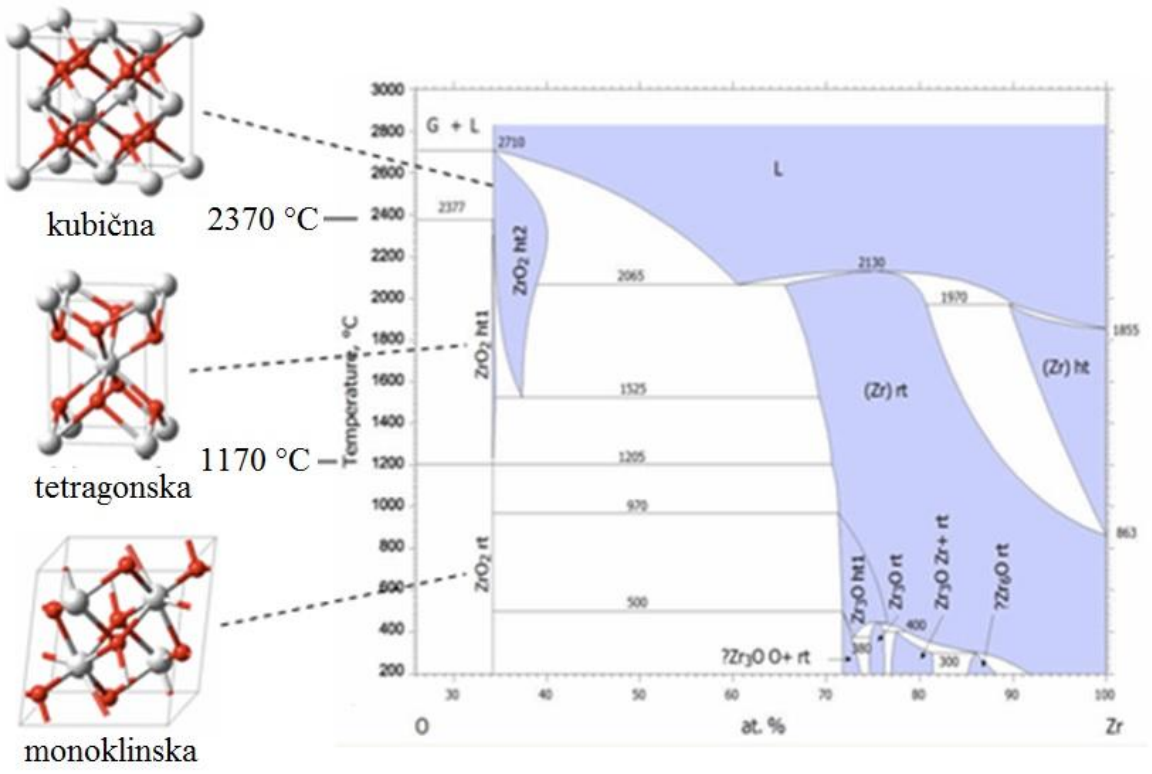
Čisti cirkonijev oksid na sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku, ima monoklinsku kristalnu rešetku, koja zagrijavanjem na 1170 °C prelazi u tetragonsku. Daljnjim zagrijavanjem tetragonska kristalna rešetka prelazi u kubičnu na 2370 °C. Ovi su procesi reverzibilni pa tako hlađenjem kubična modifikacija na istoj temperaturi ponovno prelazi u tetragonsku, a ista se transformira u monoklinsku na 1070 °C. Bezdifuzijska (martenzitna) promjena ZrO_2 iz tetragonske u monoklinsku modifikaciju popraćena je promjenom volumena od oko 3–5%. Naprezanje izazvano povećanjem volumena uzrokuje pojavu pukotina koje na sobnoj temperaturi nastavljaju propagirati sve do otkazivanja funkcije materijala. Pokazalo se da ovu transformaciju nije moguće izbjeći, čak ni nadkritičnim hlađenjem [1,15,26,32,58].

Monoklinski cirkonijev oksid sastoji se od Zr^{4+} kationa u koordinaciji 7 i O^{2-} iona u koordinaciji 4, ali s jednim kutom bitno različitim od tetraedarskog (slika 2.15 A) [32].

Tetragonska modifikacija ZrO_2 sadrži Zr^{4+} katione u koordinaciji 8, s četiri kisikova atoma smještena u obliku spljoštenog tetraedra, dok preostala četiri kisikova atoma tvore izduženi tetraedar zakrenut za 90° (slika 2.15 B) [32]. Visokotemperaturni kubični polimorf ima plošno centriranu strukturu sa Zr^{4+} kationima u koordinaciji 8, oko kojih kisikovi ioni čine dva jednaka tetraedra (slika 2.15 C) [32]. Zr-O fazni dijagram prikazan je na slici 2.16.



Slika 2.15 Kristalna struktura polimorfa ZrO_2 (prema [59]**)**



Slika 2.16 Fazni dijagram cirkonija i kisika (prema [60]**)**

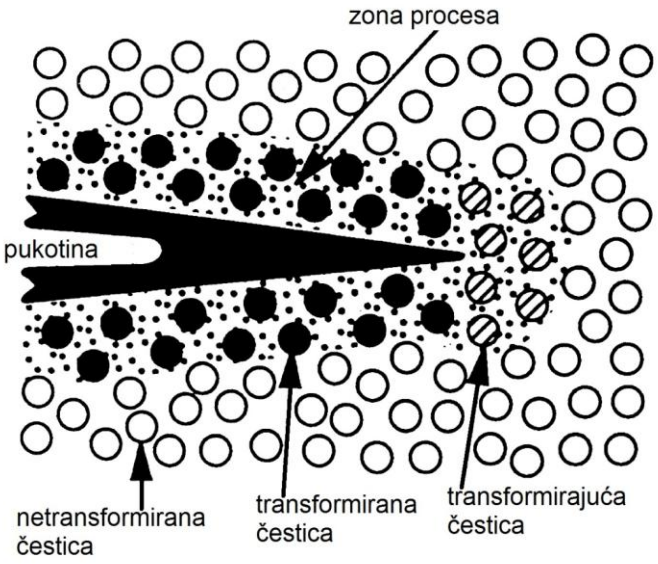
2.3.3. Transformacijsko očvrsnuće cirkonijeva oksida

Dopiranje ZrO_2 malim količinama metalnih oksida (Y_2O_3, ZnO, MgO, CaO, CeO_2 i sl.), omogućuje stabilizaciju visokotemperaturnih kristalnih struktura u širem rasponu temperatura, uključujući i sobnu. Koja će se kristalna faza stabilizirati pri sobnoj temperaturi, ovisi o udjelu dodanog metalnog oksida i veličini zrna. Ukoliko ZrO_2 zadržava kubičnu rešetku i nakon hlađenja do sobne temperature, radi se o potpuno stabiliziranom cirkonijevom oksidu (engl. *fully stabilized zirconia* – FSZ). Djelomično stabiliziran cirkonijev oksid (engl. *partially stabilized zirconia* – PSZ) na sobnoj temperaturi sadrži grubozrnatu kubičnu fazu s precipitatima monoklinske i tetragonske faze [1,15,26,32,58].

Primjenom vrlo finih prahova i nižih temperatura sinteriranja, uz dodavanje gore spomenutih metalnih oksida, moguće je proizvesti sitnozrnati polikristalni tetragonski cirkonijev oksid (engl. *tetragonal zirconia polycrystal* – TZP) [1,15,16].

Tlačna naprezanja sprječavaju transformaciju fine tetragonske faze u monoklinsku kod PSZ i TZP keramike. Pod utjecajem vlačnih naprezanja ili pojave pukotina, tetragonska faza se transformira u monoklinsku. Naprezanje koje se javlja uslijed transformacije i posljedičnog

povećanja volumena, suprotstavlja se naprezanju koje se pojavljuje uslijed širenja pukotine. Energija loma apsorbira se faznom pretvorbom te na taj način ovakva keramika postaje žilavija i čvršća [1,15]. Na slici 2.17 shematski je prikazan proces zaustavljanja pukotine u djelomično stabiliziranom cirkonijevom oksidu. Vidljiva je zona odvijanja procesa, tj. područje u kojem se uslijed djelovanja vanjske sile počinje odvijati fazna transformacija iz tetragonske u monoklinsku fazu. Ovakav se mehanizam u literaturi naziva transformacijsko ojačanje (engl. *transformation toughening*) [1,15,53,61-66]. U znanstvenom članku iz 1975. [61] prvi se puta izvještava o ZrO_2 keramici kod koje je tetragonska faza zadržana sve do sobne temperature. Takva je keramika pokazala još veću žilavost u odnosu na prethodno poznatu PSZ keramiku, koja je sadržavala kubičnu fazu s precipitatima monoklinske. Ova „nova" ZrO_2 keramika nazvana je *keramički čelik* (engl. *ceramic steel*).



Slika 2.17 Shematski prikaz mehanizma zatvaranja pukotine kod djelomično stabilizirane cirkonijeve oksidne keramike (prema [15]**)**

2.3.4. Svojstva cirkonijeva oksida

Cirkonijeva oksidna keramika posjeduje brojna dobra svojstva. Upravo zbog izvanredne kombinacije svojih svojstava, ova je keramika primjenjiva u vrlo različitim područjima, no iz istog je razloga i skuplja od, primjerice, Al_2O_3 keramike. Vjerojatno najuočljivija prednost ZrO_2 u odnosu na prethodno opisani Al_2O_3 jest njegova viša lomna žilavost.

Prednosti cirkonijeva oksida su mnogobrojne [1,15,26,32,45,54,58]:

- velika lomna žilavost,
- velika savojna i vlačna čvrstoća,

- kemijska inertnost / korozijska postojanost,
- biokompatibilnost, odn. bioinertnost,
- toplinska rastezljivost slična onoj sivih ljevova,
- vatrootpornost,
- mala toplinska vodljivost,
- dobra otpornost na toplinske šokove,
- vodljivost kisikovih iona,
- vrlo dobra tribološka svojstva,
- dobra dimenzijska stabilnost,
- modul elastičnosti kao kod čelika.

Cirkonijev se oksid otapa u fluoridnoj kiselini, vrućoj koncentriranoj sumpornoj kiselini, rastaljenom boraksu i staklu, a ne otapa se u ostalim kiselinama, vodi, lužinama, otopinama soli, organskim otapalima te rastaljenom NaCl i $CaCl_2$ [45].

Od svih zubnih keramika, ZrO_2 ima uvjerljivo najbolja (mehanička) svojstva, a ni njegova estetika, odn. sličnost zubima, nije zanemariva. Ipak, pod utjecajem mehaničkih opterećenja, kao što su brušenje ili pjeskarenje zuba, može doći do transformacije metastabilne tetragonske u monoklinsku modifikaciju. Uz neizbježnu promjenu volumena, to dovodi do pojave tlačnih naprezanja u zubnom implantatu, koji radi toga postaje osjetljiviji na starenje [58].

2.3.5. Primjena cirkonijeva oksida

Jedinstvena kombinacija čvrstoće, žilavosti i kemijske postojanosti omogućuje sve širu primjenu cirkonijeve oksidne keramike u industriji, posebno za mehanički opterećene dijelove u agresivnim okolinama [1,15,58]. Primjeri primjene cirkonijeve oksidne keramike navedeni su u tablici 2.7.

Krajem šezdesetih godina prošlog stoljeća započela su istraživanja o mogućnostima primjene cirkonijeva oksida kao biomaterijala [15]. Danas već postoji standard koji određuje svojstva ZrO_2 biokeramike – ISO 13356:2015 [67]. Ovaj se materijal upotrebljava za zubne implantate (isprva samo za krune, a odnedavno za cijeli zub, slike 2.18 i 2.19), za umjetne zglobove – kuk, koljeno i sl. Do 1999. ugrađeno je više od 300000 glava umjetnog kuka od ZrO_2, pri čemu su zabilježena samo dva slučaja s neželjenim posljedicama, odn. nekom vrstom kvara [58]. Kubična modifikacija ZrO_2 izrazito je atraktivna za upotrebu u modnoj industriji, posebice za proizvodnju nakita jer izgledom vjerno oponaša puno skuplji dijamant.

Tablica 2.7 Primjeri primjene cirkonijeva oksida [1,15,32,44,45,54,58]

područje primjene	**primjeri komponenata**
obrada odvajanjem čestica	oštrice za rezanje čvrstih i tvrdih materijala, abraziv i prah za poliranje (manje kvalitetan ZrO_2)
obrada deformiranjem	žigovi
nuklearna postrojenja	obloga gorivih elemenata u nuklearnom reaktoru, inertna matrica za uništavanje viška plutonija, skladištenje nuklearnog otpada
strojogradnja i postrojenja	dijelovi ventila, dijelovi pumpi za kemikalije i otpadne vode, ležajevi
tekstilna industrija	vodilice konca
medicina	koštani i zubni implantati (umjetni zubi; umjetni kuk, koljeno i sl.)
visoke temperature	vatrootporne obloge u raznim postrojenjima (peći, ložišta), dijelovi ventila u ljevaonicama, toplinski izolatori
elektronika / elektrotehnika	čvrsti elektroliti, senzori kisika, gorivi članci



Slika 2.18 Predsinterirana ZrO_2 keramika za proizvodnju zubnih implantata [31]



Slika 2.19 Razvoj zubnog implantata: (A) implantat od titanijeve legure (1980.); (B) implantat od titanijeve legure s upornjakom načinjenim od ZrO_2 (2000.); (C) cjeloviti implantat od cirkonijeve oksidne keramike (Cera Root, 2005.) [68]

2.4. Kompozitna keramika

Kompoziti su višekomponentni materijali koji se sastoje od više različitih (neplinovitih) faznih domena, među kojima je barem jedna vrsta fazne domene kontinuirana faza [29]. Jednostavno rečeno, kompozitni materijali nastaju kombiniranjem dvaju ili više različitih materijala, kako bi se iskoristile njihove prednosti, a nedostaci sveli na minimum. Ovakav materijal obično posjeduje bolju kombinaciju svojstava od njegovih sastavnih komponenata.

Keramički se materijali često upotrebljavaju kao ojačanje pri izradi kompozita. Oni kompoziti kod kojih keramika ima funkciju matrice nazivaju se kompoziti s keramičkom matricom ili CMC, prema engl. *ceramics matrix composite*. Opeke od blata ojačane slamom, koje su se počele proizvoditi još prije 9000 godina, možemo smatrati prvim takvim kompozitima. Beton je pak primjer kompozita u kojem su i matrica (cementni kamen) i ojačanje (agregat) keramički materijali, a pripada skupini kompozita s česticama [1,26,30].

Slično kao u proizvodnji betona, miješanjem prahova različitih keramičkih materijala u prvoj fazi proizvodnje, moguće je proizvesti materijal s keramičkom matricom i ojačalom. Kompozitna keramika jest keramički materijal koji se sastoji od ko-kontinuiranih interpenetriranih mreža dvaju ili više metalnih karbida, nitrida ili oksida [29]. Danas se posebna pažnja pridaje različitim vrstama nanostrukturiranih materijala – materijalima čija su kristalna zrna manja od 100 nm – pa tako i nanostrukturiranim kompozitima. Nanokompozit

je onakav kompozitni materijal u kojem barem jedna fazna domena ima bar jednu dimenziju reda veličine nanometra [29]. Sinteza nanokompozita zahtijeva kontrolu difuzije prilagodbom parametara proizvodnog procesa. Naime, nužan je nastanak što većeg broja klica kristalizacije, ali se rast zrna mora značajno ograničiti [16].

Prema svojoj mikrostrukturi, nanokompoziti se mogu podijeliti u pet skupina, što je shematski prikazano na slici 2.20. Osnovna razlika između navedenih vrsta nanokompozita jest u načinu kako se čestice ojačala ugrađuju u matricu osnovnog materijala [16,69]:

a) intergranularni (međuzrnati) nanokompoziti:

   → zrna ojačala nanoveličine izlučena su po granicama zrna matrice, slika 2.20 A,

b) intragranularni (unutarzrnati) nanokompoziti:

   → zrna ojačala nanoveličine nalaze se unutar zrna materijala matrice, slika 2.20 B,

c) hibridni ili mješoviti inter/intragranularni nanokompoziti:

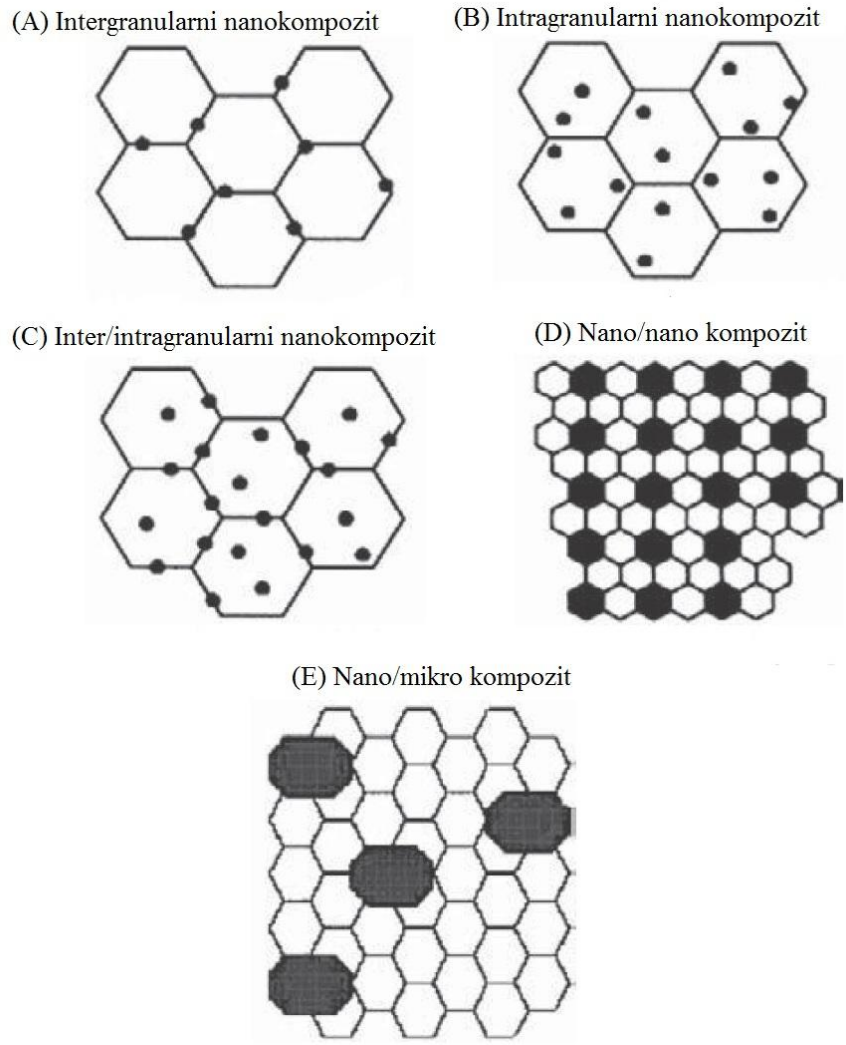
   → nanofaza ojačala pojavljuje se unutar zrna druge faze, kao i po granicama zrna, slika 2.20 C,

d) nano/nano kompoziti:

   → obje su faze nanometarskih veličina i disperzirane su jedna u drugoj, slika 2.20 D,

e) nano/mikro kompoziti:

   → granični slučaj – zrna matrice su manje veličine od zrna ojačala, slika 2.20 E.



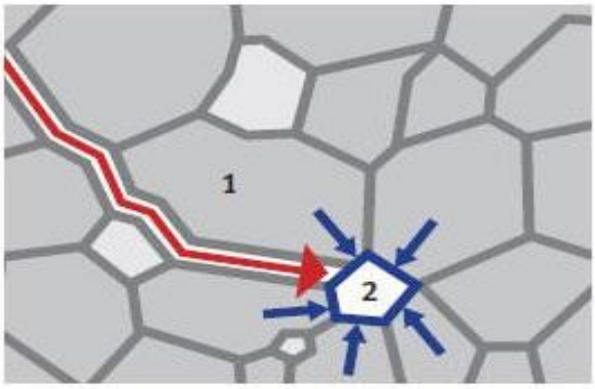
Slika 2.20 Shematski prikaz nanokompozita (prema [69]**)**

2.4.1. Aluminijev oksid ojačan cirkonijevim oksidom

Kao što je jasno iz same definicije kompozita, svrha proizvodnje kompozitnih materijala jest pokušaj eliminacije loših i iskorištavanja dobrih svojstava pojedinog materijala. Glavni nedostatak aluminijeva oksida je njegova krhkost, odn. niska lomna žilavost, koja iznosi 4–6 MPa $m^{1/2}$ [70]. Kad se pojavi pukotina, ona se ne može zaustaviti plastičnom deformacijom, već propagira dok ne dođe do loma cijelog komada, odn. otkaza funkcije. To se obično događa zbog pojedinačnih pogrešaka materijala na površini ili vrlo blizu nje, budući da je to mjesto najvećih naprezanja. Kod ove vrste keramike javlja se i napetosna korozija, odn. potkritičan rast pukotine. To je pojava najprije vrlo sporog, a zatim bržeg širenja pukotine, koje na kraju rezultira lomom. Uzrokovano je djelovanjem naprezanja manjeg od čvrstoće materijala te vlažnog medija [1]. S druge pak strane, ZrO_2 ima visoku žilavost i ostala

zadovoljavajuća svojstva, ali i jedan veliki nedostatak – visoku cijenu. Ukoliko se polazni prahovi ovih dviju keramika kombiniraju na adekvatan način, moguće je malim dodatkom cirkonijeva oksida u matricu aluminijeva oksida dobiti kompozitnu keramiku čija će svojstva, prvenstveno žilavost, biti bolja od svojstava materijala matrice. Također, proizvedeni će materijal biti jeftiniji od čistog cirkonijeva oksida. Pretpostavlja se da bi proizvodnja ovakvog materijala iz polaznih prahova s vrlo malom prosječnom veličinom čestica rezultirala izvrsnim svojstvima, što bi vjerojatno uključivalo i veću čvrstoću te bolju otpornost na trošenje [15,16].

Na slici 2.21 shematski je prikazan mehanizam očvrsnuća ZTA keramike. Crvena strelica simbolizira propagaciju pukotine duž granica zrna Al_2O_3 (1). Kad pukotina dođe do zrna ZrO_2 (2), uzrokuje u njemu tlačno naprezanje, zajedno s okolnim zrnima, što je prikazano plavim strelicama. Pod djelovanjem takvog opterećenja, dolazi do transformacije iz tetragonske u monoklinsku fazu, čime se pukotina zaustavlja na način opisan u poglavlju 2.3.3.



Slika 2.21 Mehanizam očvrsnuća ZTA keramike (1 – kristalno zrno Al_2O_3; 2 – kristalno zrno ZrO_2) [71]

Kako je već spomenuto, Al_2O_3 i ZrO_2 općenito su dobri biomaterijali jer su bioinertni, korozijski postojani, a imaju svojstva vrlo slična kostima. U usporedbi s metalnim materijalima, koji se također upotrebljavaju kao implantati, keramike su sličnije koštanom tkivu, no često su nedovoljno žilave. Aluminijeva oksidna keramika ojačana cirkonijevim oksidom perspektivan je biomaterijal, koji, osim biokompatibilnosti i mehaničkih svojstava, zadovoljava i estetske kriterije. U tablici 2.8 uspoređena su svojstva dviju biokeramika – aluminijeva i cirkonijeva oksida. Zbog svojih svojstava, svaka od tih keramika može se

koristiti za neku specifičnu namjenu. Keramički kompozitni materijal koji bi nastao njihovom kombinacijom vjerojatno bi imao superiornija svojstva.

Tablica 2.8 Usporedba svojstava Al_2O_3 i TZP keramike za biomedicinsku primjenu [15]

svojstvo	**Al_2O_3**	**TZP**
kemijski sastav	99,9% Al_2O_3 + MgO	ZrO_2 + 3 mol% Y_2O_3
gustoća, g cm^{-3}	≥ 3,97	> 6
poroznost, %	< 0,1	< 0,1
savojna čvrstoća, MPa	> 500	900–1200
tlačna čvrstoća, MPa	4100	2000
Youngov modul, GPa	380	210
lomna žilavost K_{IC}, MPa m$^{1/2}$	4	7–10
koeficijent toplinskog širenja, K^{-1}	$8 \cdot 10^{-6}$	$11 \cdot 10^{-6}$
toplinska vodljivost, W m^{-1} K^{-1}	30	2
tvrdoća (*HV*0,1)	2200	1200

2.4.2. Sigurnosna i etička pitanja

U posljednjih nekoliko godina mnoga su istraživanja provedena s ciljem utjecaja na nanostrukturu materijala. Promjene na nanorazini mogu uvelike utjecati na konačna svojstva materijala, bilo da mijenjaju postojeća, bilo da uzrokuju pojavu novih svojstava pojedinog materijala. Priprava nanostrukturiranih materijala donosi mnoge izazove: sintezu prikladnih nanoprahova i rukovanje njima, promjene u reološkim svojstvima suspenzija pripravljenih od nanoprahova, izbor optimalnih uvjeta sinteriranja tako pripravljenih materijala i sl. [32]. Također, pojavljuju se otvorena pitanja vezana za sigurnost i ljudsko zdravlje. Primjerice, neki keramički prahovi sadrže kemijske elemente štetne za zdravlje, kao što su olovo ili kadmij pa je potreban poseban oprez pri njihovoj upotrebi [26].

Keramičkim prahovima mora se rukovati stručno, u dobro ventiliranim prostorima. U suprotnom, postoji znatna opasnost od udisanja čestica keramičkog praha, što može uzrokovati brojne zdravstvene probleme. Općenito se smatra da su čestice manje od 1 μm najopasnije jer se najlakše udišu i ulaze u pluća. Utjecaj nanočestica na zdravlje i okoliš još uvijek nije posve istražen, ali se unatrag nekoliko godina provode vrlo opsežna istraživanja te problematike [26].

Sinteriranje keramike zahtijeva visoke temperature, što također donosi potencijalne opasnosti. Sinteriranje se odvija u pećima i u pravilu nema potrebe za ikakvim uplitanjem. Međutim,

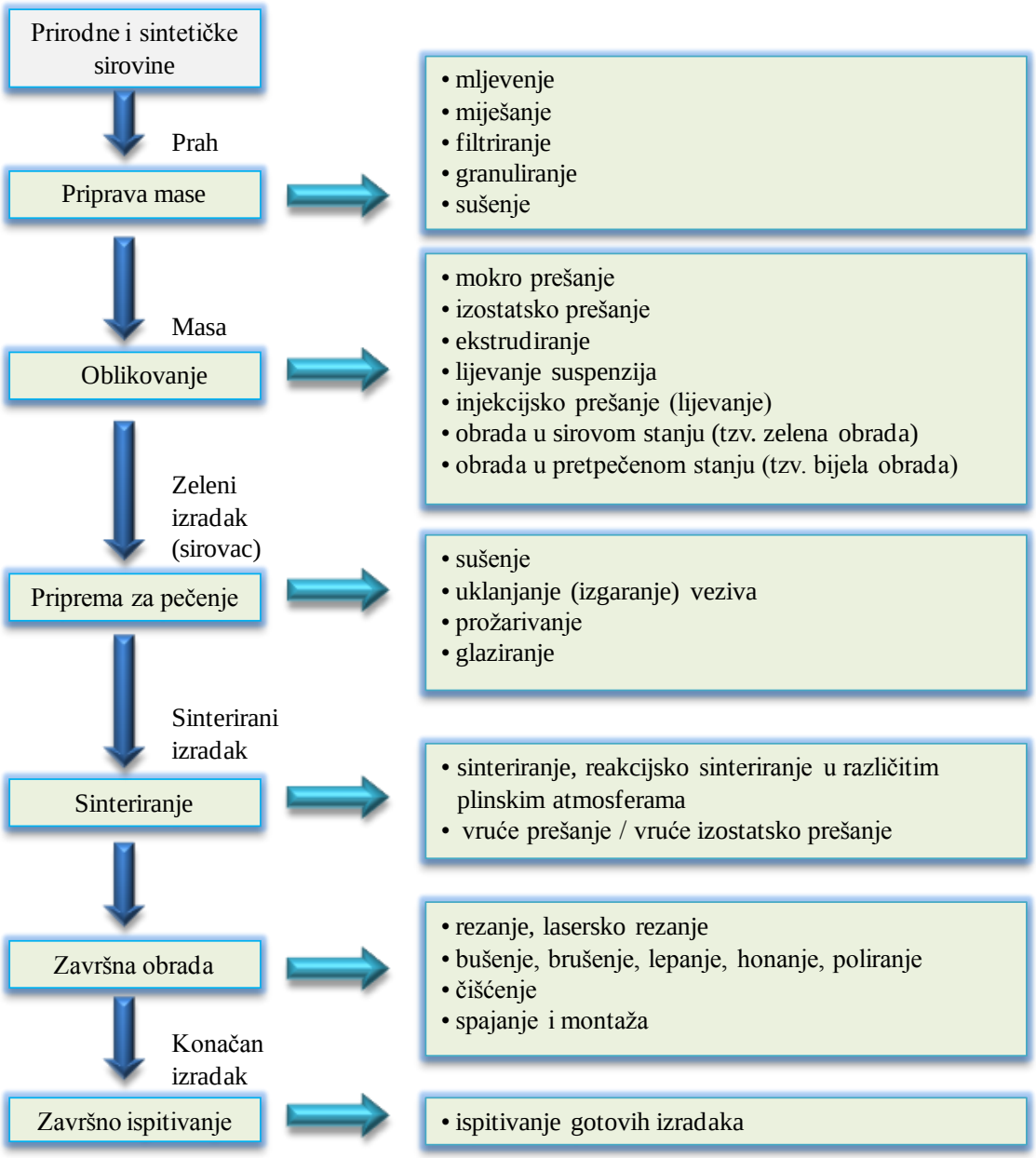
može se dogoditi, iz bilo kojeg razloga, da se pokaže potreba za intervencijom. Pritom je najveći problem što čovjek ne može intuitivno procijeniti koliko je neka temperatura doista visoka i opasna. Primjerice, pri 400 °C materijal još uvijek ne mora pokazivati nikakve vidljive promjene, a za čovjeka je takva temperatura pogubna [26].

Osim svega navedenog, upotreba hlapljivih organskih tvari također donosi određene zdravstvene rizike. U posljednje se vrijeme organski materijali često upotrebljavaju kao aditivi u proizvodnji keramike, i to kao veziva, disperzanti, otpjenjivači i sl. Pri rukovanju takvim tvarima potrebno je strogo slijediti upute proizvođača [26].

2.5. Proizvodnja tehničke keramike

Proizvodnja keramičkih materijala odvija se u nekoliko faza. U prvoj se fazi sirovina (keramički prah) priprema za oblikovanje sirovca (zelenog obratka). Postoji nekoliko tehnologija kojima se može proizvesti keramički proizvod, a načelno se mogu podijeliti na suhe i mokre postupke. U suhim postupcima keramički se prah priprema za prešanje, koje može biti toplo ili hladno te jednoosno ili izostatsko. Miješanjem keramičkog praha s vodom i potrebnim aditivima, moguće je proizvesti sirovac raznim ljevačkim postupcima (lijevanje suspenzija, lijevanje folija, injekcijsko prešanje…) ili ekstrudiranjem plastičnog keramičkog tijesta.

Pripravljeni sirovac strojno se obrađuje (tzv. *zelena obrada*) do traženog oblika i približne dimenzije gotovog keramičkog proizvoda. Pritom treba voditi računa o neizbježnom skupljanju prilikom sinteriranja. Sirovac je moguće i predsinterirati, odn. toplinski obraditi na temperaturi nižoj od temperature sinteriranja, radi olakšavanja zelene obrade (primjer zubne keramike sa slike 2.18). Po završetku strojne obrade slijedi sinteriranje, odn. toplinska obrada pri kojoj se zapravo formira keramički materijal. Poželjno je tako planirati proizvodnju keramičkog proizvoda da se minimizira potreba za obradom odvajanjem čestica nakon sinteriranja (tzv. *tvrda obrada*). Naime, strojnu je obradu moguće ostvariti samo onim materijalima koji su tvrđi od obratka. Budući da su keramike tvrde, njih je moguće strojno obrađivati samo drugim (tvrđim) keramikama ili dijamantom, što u pravilu povećava troškove proizvodnje.



Slika 2.22 Postupak proizvodnje keramike (prema [1]**)**

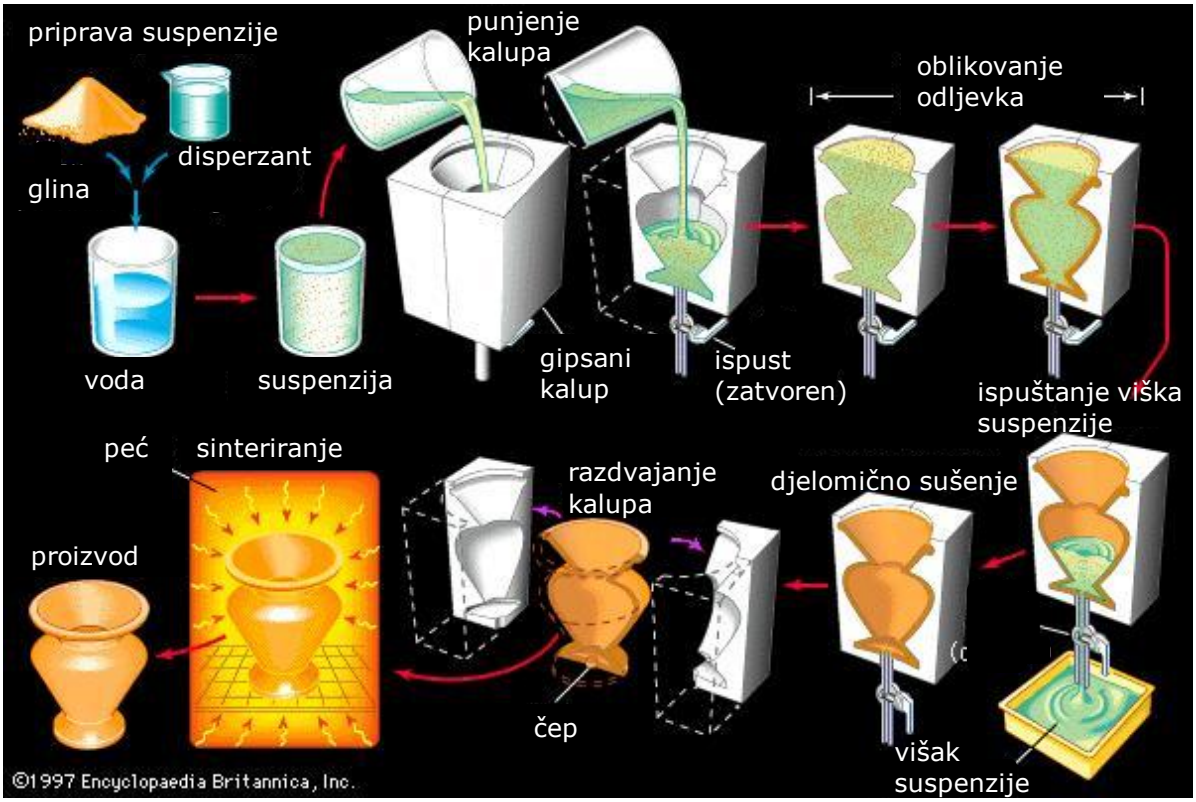
3. LIJEVANJE SUSPENZIJA

Monolitnu i kompozitnu keramiku moguće je proizvesti različitim postupcima prešanja: hladnim jednoosnim, hladnim izostatskim (CIP), vrućim izostatskim (HIP) te injekcijskim prešanjem. Navedeni postupci oblikovanja vrlo su učinkoviti za pripravu keramičkih proizvoda jednostavne geometrije s homogenom strukturom i gustoćom koja je blizu teorijske. Za proizvodnju odljevaka kompliciranije geometrije prikladnije je upotrijebiti neki od postupaka mokrog oblikovanja, kao što je lijevanje suspenzije (engl. *slip casting*).

Keramičke suspenzije smatraju se koloidnim sustavima. Općenito, koloidne disperzije su sustavi u kojima su čestice koloidne veličine (1–100 nm) bilo koje vrste (čvrste, kapljevite, plinovite) raspršene u kontinuiranoj fazi drugog sastava (ili stanja). Koloidna suspenzija je takav koloidni sustav kod kojeg je čvrsta tvar raspršena u kapljevini [29,34,72,73].

Proizvodnja keramike postupkom lijevanja suspenzije, podrazumijeva tehnologiju u kojoj se keramički prah miješa s destiliranom vodom i potrebnim dodacima (aditivima). Čestice keramičkog praha općenito se ne miješaju dobro s vodom, već imaju tendenciju sedimentirati i međusobno se slijepiti (aglomerirati). Iz tog je razloga potrebno u sustav unijeti pomoćne tvari – disperzante. Ponekad se dodaju i drugi aditivi, kao što su pomoćna sredstva za sinteriranje, veziva, otpjenjivači i sl. Miješanje (homogenizacija) obično se odvija u nekoj vrsti mlina, pri definiranim parametrima (vrijeme i brzina miješanja). Sirovac se oblikuje lijevanjem pripravljene suspenzije u kalup. Gips je dobar materijal za kalup jer je porozan pa lako i brzo upija vodu. Pripravljeni sirovac dalje se obrađuje prema dijagramu tijeka sa slike 2.22.

Oblikovanje keramičkih proizvoda postupkom lijevanja suspenzije nije nova tehnologija. Već se gotovo stotinu godina na ovaj način proizvodi posuđe [1,25], a prvi počeci mokrog oblikovanja keramike sežu čak 7000 godina pr. Kr. [73] Tradicionalno se lijevanjem suspenzija proizvodi silikatna keramika (šalice, vaze, posude i sl.), a u novije je vrijeme porastao interes za proizvodnju napredne oksidne keramike ovim postupkom [1,25,73]. Na slici 3.1 prikazani su koraci proizvodnje šupljih predmeta od tradicionalne keramike. Proizvodnja naprednih oksidnih keramika ovim postupkom ponešto se razlikuje od prikazane sheme, a to je detaljnije objašnjeno u nastavku.



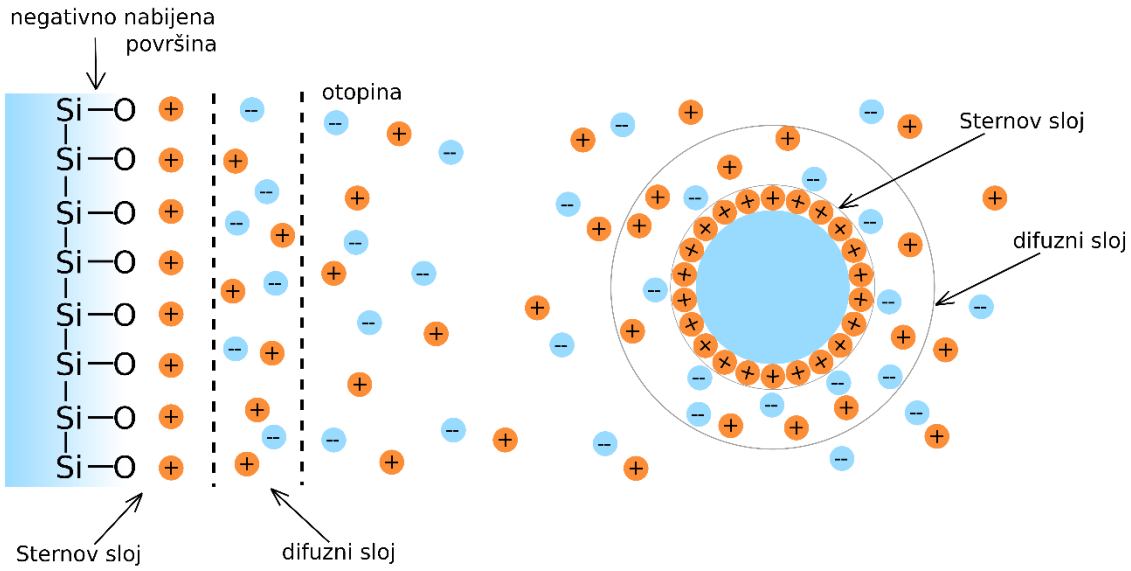
Slika 3.1 Shematski prikaz proizvodnje tradicionalne keramike lijevanjem suspenzija (prema [74]**)**

Prednosti ove tehnologije su: jednostavnost, pouzdanost, fleksibilnost, te ekonomska i ekološka prihvatljivost u odnosu na alternativne postupke (CIP, HIP). Uz sve spomenute prednosti, važno je napomenuti da je ova tehnologija prikladna za proizvodnju i monolitne i kompozitne keramike te proizvode različitih veličina i oblika. Ipak, da bi postupkom lijevanja suspenzije bilo moguće pripraviti keramičke proizvode zadovoljavajućih svojstava, potrebno je puno pažnje pridati svakom koraku proizvodnje – od izbora sirovina, njihovog udjela u suspenziji, parametara miješanja i dr. Svaka pogreška ili nepravilnost prenosi se u svaki sljedeći korak proizvodnje, što u konačnici rezultira nehomogenim materijalom neadekvatnih svojstava. Stabilnost i viskoznost suspenzije odlučujući su faktori prilikom ulijevanja suspenzije u kalup. Prevelika viskoznost uzrokuje loše popunjavanje kalupne šupljine, a time i različite nehomogenosti u materijalu. Najvažniji korak u proizvodnji keramike postupkom lijevanja suspenzija jest priprava stabilne suspenzije odgovarajućih svojstava (sastav, viskoznost, gustoća, zeta potencijal) [1-11,56,70,73,75-78].

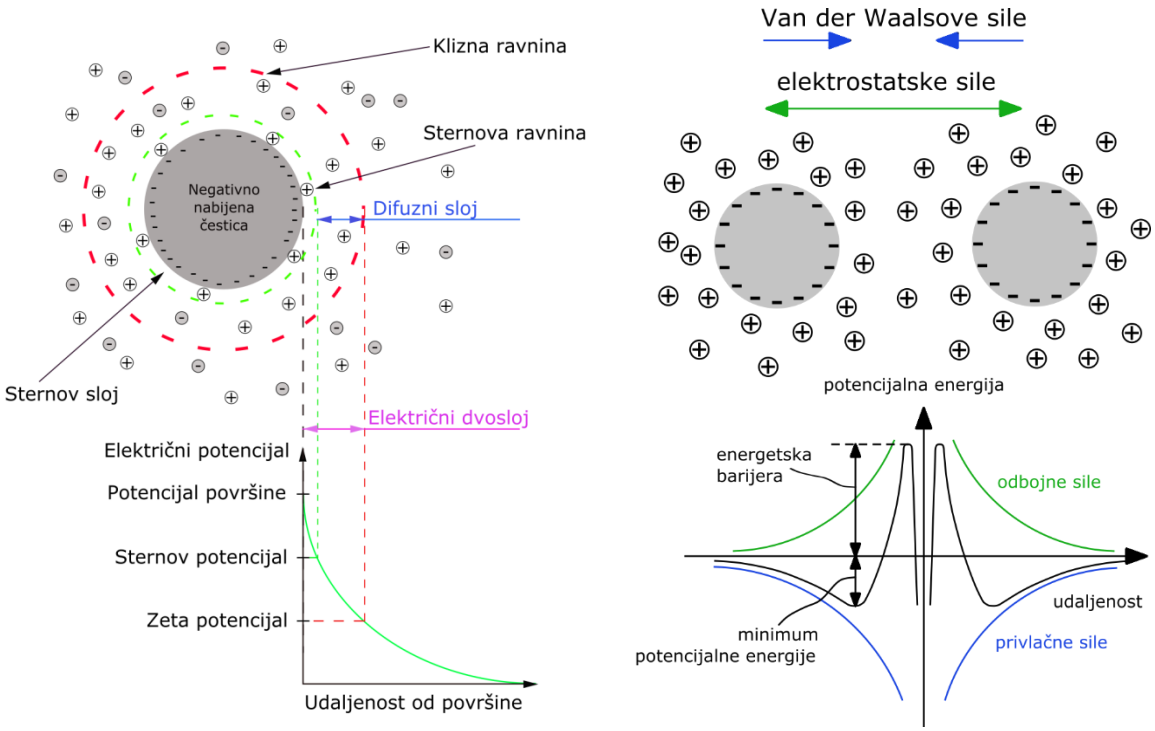
3.1. Stabilizacija suspenzija

3.1.1. Električni dvosloj

Keramičke čestice u koloidnom sustavu općenito imaju određeni naboj, što zbog same građe molekula (dipoli), a što zbog interakcije s ionima otapala (inducirani dipoli). Čestice se u koloidu gibaju nasumično (Brownovo gibanje), a među njima se javljaju privlačne i odbojne sile. Uz površinu nabijene keramičke čestice grupiraju se čestice suprotnog naboja. Nadalje, povećanje nekog naboja uz površinu čestice uzrokuje grupiranje njemu suprotnih naboja u okolini. Na taj način svaka koloidna čestica u sustavu biva okružena s dvije razine, tj. dva sloja, nabijenih čestica, kao što ilustrira slika 3.2. Opisani fenomen karakterističan je za koloidne suspenzije i obično se naziva električni dvosloj (engl. *electrical double layer*). Unutrašnji, tzv. Sternov sloj, kompaktniji je i jače vezan uz česticu, za razliku od vanjskog, difuznog sloja, koji je lakše razoriti (slika 3.3). Iznos rezultantnog naboja (potencijalne energije na česticama) opada s porastom udaljenosti od čestice, što je vidljivo na slici 3.4 [72,73,79-81].



Slika 3.2 Shematski prikaz električnog dvosloja (prema [79]**)**



Slika 3.3 Shematski prikaz električnog dvosloja i naboja na česticama (prema [72,80,82]**)**

Da bi se čestice u koloidu slijepile (aglomerirale), potrebno je nadvladati energetsku barijeru nastalu djelovanjem odbojnih (elektrostatskih) sila. Ukoliko se čestice sudare energijom većom od te barijere, privlačne (van der Waalsove) sile počinju dominirati te čestice ostaju u kontaktu (sljepljuju se). Prema DLVO teoriji, stabilnost čestice u suspenziji ovisi o ravnoteži elektrostatskih sila. Teorija je nazvana prema znanstvenicima koji su je razvili (Boris Derjaguin i Lev Landau te Evert Verwey i Theodoor Overbeek). DLVO teorija izražena je sljedećom jednadžbom [72,73,80,81]:

$$V_T = V_A + V_R + V_S \tag{3.1}$$

Pri čemu je:

V_T – ukupna (engl. *total*) potencijalna energija čestice, J,

V_A – energija privlačnih (engl. *attractive*) sila, J,

V_R – energija odbojnih (engl. *repulsive*) sila, J,

V_S – potencijalna energija otapala (engl. *solution*), J.

Potencijalna energija otapala, V_S, uglavnom predstavlja zanemarivu komponentu, što znači da ukupna potencijalna energija čestice zapravo ovisi o odnosu privlačnih i odbojnih sila, tj.

komponenata V_A i V_R, kako je prikazano na slici 3.4.

Energija van der Waalsovih (privlačnih) sila, V_A, definirana je na sljedeći način [72,80]:

$$V_A = -\frac{A}{12\pi D^2} \tag{3.2}$$

Gdje je:

A – Hamakerova konstanta, 10^{-20} J,

D – razmak između čestica, mm.

Energija odbojnih sila, V_R, određuje se prema sljedećem izrazu [72,80]:

$$V_R = 2\pi\varepsilon a\zeta^2 e^{-\kappa D} \tag{3.3}$$

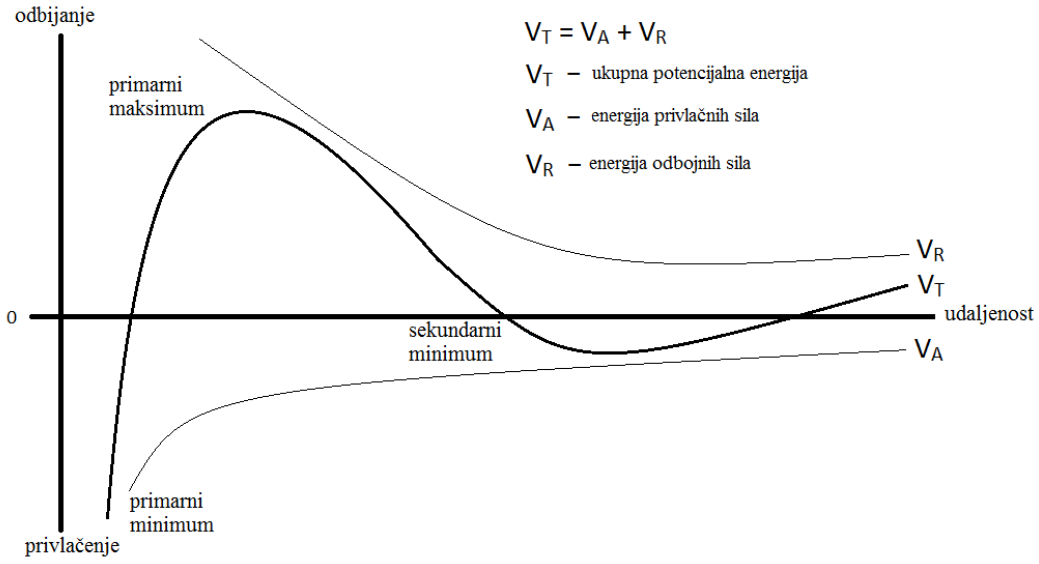
Pri čemu je:

ε – dielektrična permitivnost, F m^{-1},

a – radijus čestice, mm,

ζ – zeta potencijal, mV,

κ – funkcija ionskog sastava (κ^{-1} predstavlja karakterističnu duljinu električnog dvosloja).



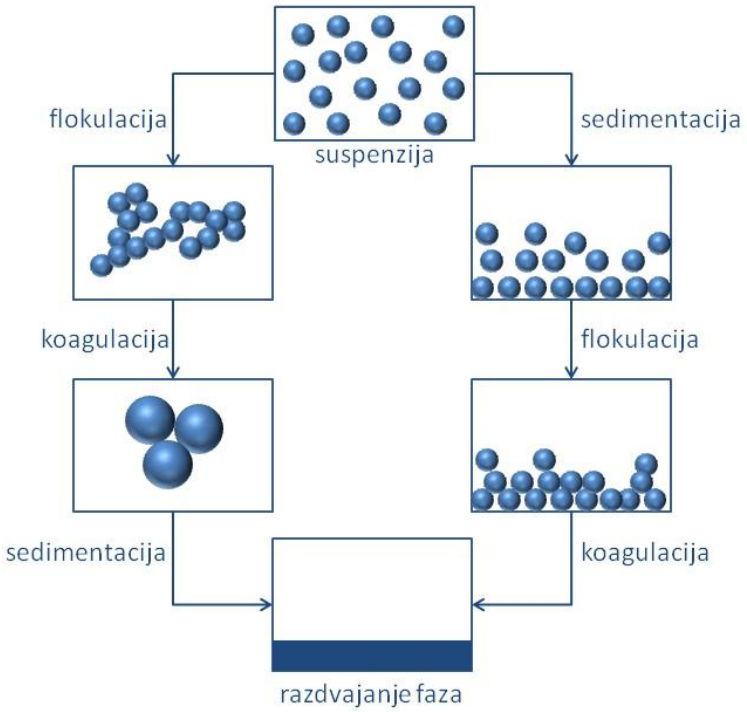
Slika 3.4 Promjena ukupne potencijalne energije među česticama ovisno o njihovoj međusobnoj udaljenosti (prema [72,80,81]**)**

3.1.2. Stabilnost suspenzije

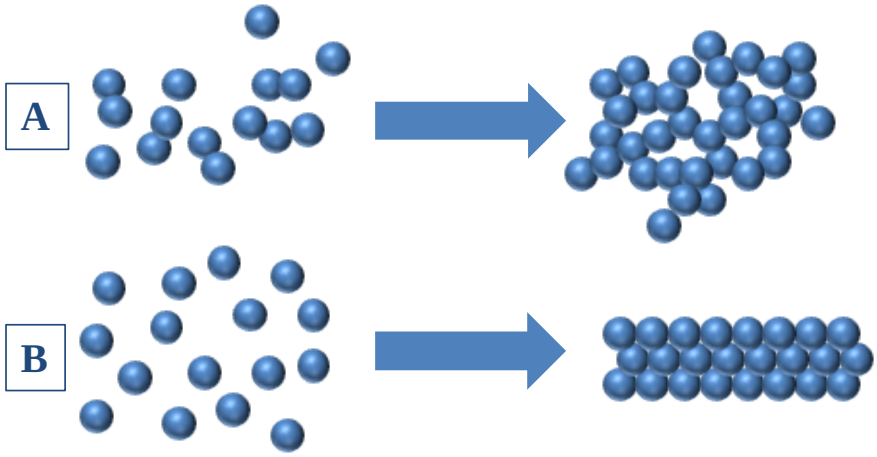
Prilikom oblikovanja tehničke keramike postupkom lijevanja suspenzija, tekuća faza (destilirana voda) može se smatrati pomoćnim sredstvom za oblikovanje i nije prisutna u konačnom keramičkom proizvodu. U fazi sušenja u gipsanom kalupu, voda kapilarnim silama izlazi iz sustava, a u kalupnoj šupljini ostaje samo vlažna keramička masa željenog oblika (sirovac). Nameće se zaključak da je pri takvom oblikovanju keramike poželjan što veći sadržaj suhe tvari u samoj suspenziji, kako bi se minimizirale razlike u volumenu suspenzije i sirovca, tj. kako bi se osiguralo zadržavanje željenog oblika sirovca. Što je veći udjel suhe tvari, to su jače interakcije među česticama. U posljednje se vrijeme često koriste keramički prahovi vrlo sitnih čestica (< 1000 nm), čime se nastoji proizvesti mikro/nanostrukturirana keramika. Što su čestice manjih dimenzija, to su jače interakcije među njima [3,7,18,72,73,83-86]. Uzimajući u obzir navedeno, dolazi se do zaključka da su keramičke suspenzije koloidni sustavi s povećanim interakcijama među česticama, djelomično zbog samih dimenzija čestica keramičkog praha, a drugim dijelom radi visokog sadržaja suhe tvari u sustavu. Rezultat je povećana viskoznost suspenzije, a time i otežano lijevanje u kalup. Rješenje tog problema leži u stabilizaciji suspenzije, odn. dodavanju disperzanta, koji dramatično snižava viskoznost [3-11,18,72,73,75-77,83-92].

Keramičke čestice imaju veću gustoću od vode pa teže taloženju (sedimentaciji). Sprječavanje sedimentacije kod keramičkih suspenzija u suprotnosti je s njihovom prirodom pa se ne može postići bez uvođenja dodatne tvari (disperzanta) u sustav. Ukoliko u sustavu nije prisutna odgovarajuća količina disperzanta, proces destabilizacije može se odvijati na dva načina, prikazana na slici 3.5. Prva mogućnost je da čestice najprije počnu flokulirati – stvaraju se nakupine čestica koje se mogu razbiti, npr. dovođenjem energije. Kad nastale nakupine dosegnu kritičnu veličinu, nastaje koagulat – nepovratno aglomerirana nakupina čestica. Koagulati su velike gustoće te djelovanjem gravitacije padaju na dno posude. Druga mogućnost je obrnuta – čestice najprije sedimentiraju, a potom flokuliraju i na kraju koaguliraju [80]. Niti jedan od ovih procesa nije poželjan u fazi priprave suspenzije, odn. prije samog ulijevanja suspenzije u kalup. Suspenzije kod kojih nije došlo do aglomeracije ili sedimentacije sadrže upravo optimalni udjel disperzanta i smatraju se stabilnima. Ipak, bez obzira koliko je suspenzija stabilna, ako je gustoća čestica drugačija od otapala, faze će se s vremenom vjerojatno razdvojiti – ako su čestice gušće od otapala, sedimentiraju; ako je otapalo gušće, čestice plutaju na površini [73,80]. Razlika između keramičkog proizvoda dobivenog lijevanjem stabilne i nestabilne suspenzije najbolje je ilustrirana slikom 3.6.

Ukoliko se nestabilna suspenzija u kojoj su prisutne nepravilne nakupine čestica (aglomerati) izlije u kalup, prilikom sušenja (povlačenja vode u stijenke kalupa) čestice se slažu u nesređenu strukturu, ostavljajući šupljine i nepravilnosti u mikrostrukturi sirovca (slika 3.6 A). Sinteriranjem se ove nepravilnosti još pojačavaju, što rezultira keramičkim proizvodom nezadovoljavajućih svojstava. Ukoliko je suspenzija stabilna, sušenjem se čestice pravilno gusto slažu, što nakon sinteriranja daje keramički proizvod odgovarajućih mehaničkih i dr. svojstava (slika 3.6 B).



Slika 3.5 Shematski prikaz koagulacije i aglomeracije (prema [80]**)**



Slika 3.6 Važnost disperzije čestica u lijevanju keramičkih suspenzija: (A) slijepljene čestice sušenjem stvaraju nepravilne porozne nakupine; (B) disperzirane čestice se sušenjem gusto pravilno slažu [30]

Aglomeracija i sedimentacija nastoje se spriječiti pojačavanjem odbojnih sila među česticama keramičkog praha. Te sile moraju biti dovoljno jake da nadvladaju privlačne, van der Waalsove sile [72,73,80,90]. Bez obzira na prirodu čestica u koloidu, određene privlačne sile između njih uvijek postoje. Djelovanje disperzanta temelji se na onemogućavanju interakcija između keramičkih čestica putem elektrostatičke i/ili steričke stabilizacije. Priprava stabilne suspenzije važan je korak u mnogim suvremenim tehnologijama (lijevanje suspenzija, lijevanje folija, centrifugalno lijevanje, injekcijsko lijevanje i prevlačenje uranjanjem). Iz tog se razloga u keramičkoj industriji pokazala velika potreba za pronalaskom novih i učinkovitijih aditiva. Mnoga su istraživanja usmjerena na promatranje utjecaja pojedinih vrsta i količine aditiva na viskoznost keramičkih suspenzija i posljedična svojstva konačnog monolitnog i kompozitnog keramičkog proizvoda [56,70,73,75-77,86-90,93].

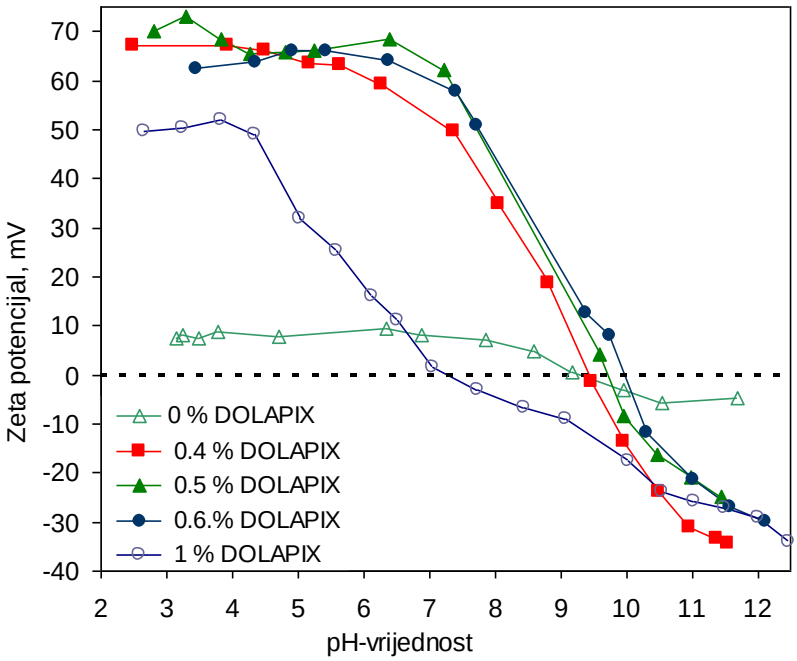
Dva su glavna mehanizma za postizanje stabilnosti suspenzija: elektrostatička i sterička stabilizacija. Stabilnost suspenzije ispituje se sedimentacijskim testovima, mjerenjem zeta potencijala i veličine čestica u suspenziji te određivanjem reoloških parametara [56,73,77,83,84,87,90,92].

3.1.3. Zeta potencijal

Zeta (ζ) potencijal fizikalno je svojstvo čestica u suspenziji, odn. potencijal vanjskog radijusa električnog dvosloja, kao što je označeno na slici 3.3. Pokazatelj je interakcija među česticama, a praktično se koristi za procjenu stabilnosti suspenzije. Što je iznos zeta potencijala (njegova apsolutna vrijednost) veći, to je jače odbijanje čestica. Drugim riječima, odbojne sile premašuju privlačne i, ukoliko se u sustav ne dovede dodatna energija, čestice neće aglomerirati [80].

Vrijednost zeta potencijala sama po sebi nema veliko značenje, već se uvijek veže uz određenu pH vrijednost. Naime, za proizvoljnu (keramičku) suspenziju, vrijednost zeta potencijala mijenja se s promjenom pH vrijednosti iz pozitivne u negativnu. Ona pH vrijednost pri kojoj je zeta potencijal jednak nuli naziva se izoelektrična točka (IET) i predstavlja mjesto najmanje stabilnosti.

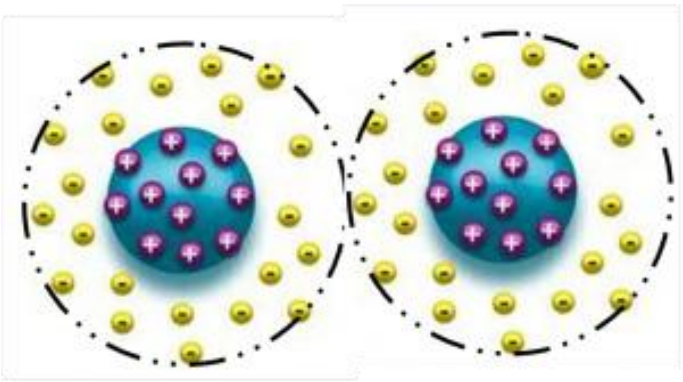
Na slici 3.7 prikazan je primjer ovisnosti zeta potencijala o pH vrijednosti za Al_2O_3–ZrO_2 suspenziju bez dodatka disperzanta i uz različiti sadržaj disperzanta DOLAPIX CE 64. Maseni udjel Al_2O_3 u suspenziji je 95%, a ZrO_2 5%.



Slika 3.7 Ovisnost zeta potencijala o pH-vrijednosti 0,01%-tnih Al_2O_3–ZrO_2 suspenzija s različitim sadržajem disperzanta DOLAPIX CE 64 [75]

3.1.4. Elektrostatička stabilizacija

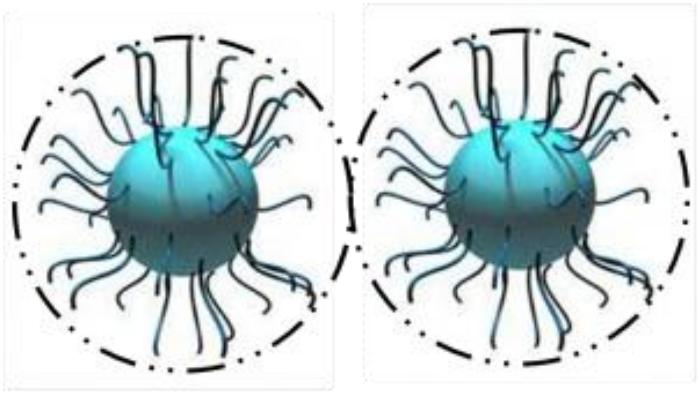
Disocijacija kiselih skupina na površini čestice povećava negativni naboj, dok disocijacija baznih skupina povećava pozitivan naboj. Veličina naboja ovisi o ionskoj jakosti tih skupina, kao i o pH vrijednosti suspenzije. Naboj se može neutralizirati regulacijom pH vrijednosti – za negativne čestice treba smanjiti pH, a za pozitivne povećati. Elektrostatička stabilizacija način je dobivanja stabilne suspenzije uvođenjem dodatnih iona u sustav (slika 3.8). Na taj se način mijenja naboj čestica, čime se nastoji pojačati odbojne sile i spriječiti aglomeraciju [80]. Pokazalo se da sama elektrostatička stabilizacija ne daje dugotrajne rezultate.



Slika 3.8 Mehanizam elektrostatičke stabilizacije [94]

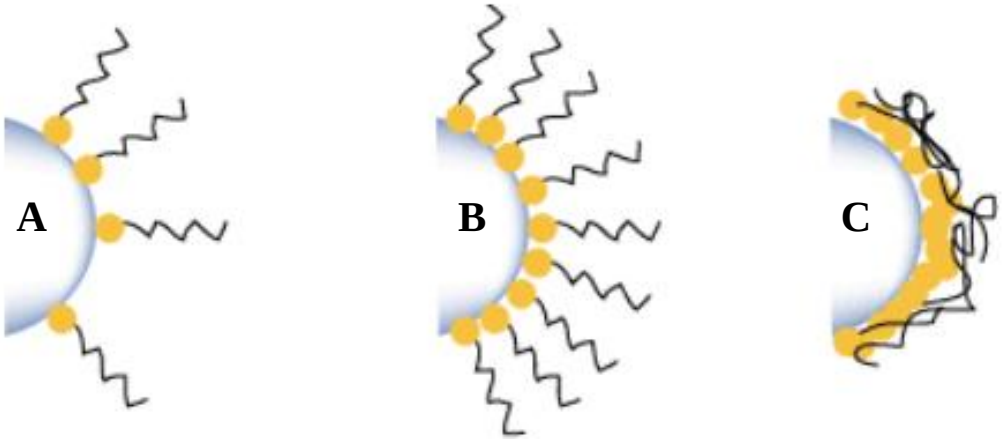
3.1.5. Sterička stabilizacija

Sterička stabilizacija suspenzija (engl. *steric stabilization*) osigurava se dodavanjem organske tvari (polimernih makromolekula) u sustav. Najjednostavnije rečeno, kod steričke stabilizacije polimerni film obavija čestice keramičkog praha i tako sprječava njihov izravan kontakt, a time i aglomeraciju. Polimeri koji se koriste za steričku stabilizaciju obično pripadaju skupini kopolimera – sastavljeni su od dva polimera koji čine „glavu“ i „rep“. Polimer koji čini glavu ima veliki afinitet prema keramičkoj čestici pa se na njoj usidri. Drugi polimer (rep) slobodno se grana u tekuću fazu prema kojoj ima veći afinitet. Na taj način fizički se sprječava kontakt i sljepljivanje čestica keramičkog praha (slika 3.9) [72,91].



Slika 3.9 Shematski prikaz steričke stabilizacije [94]

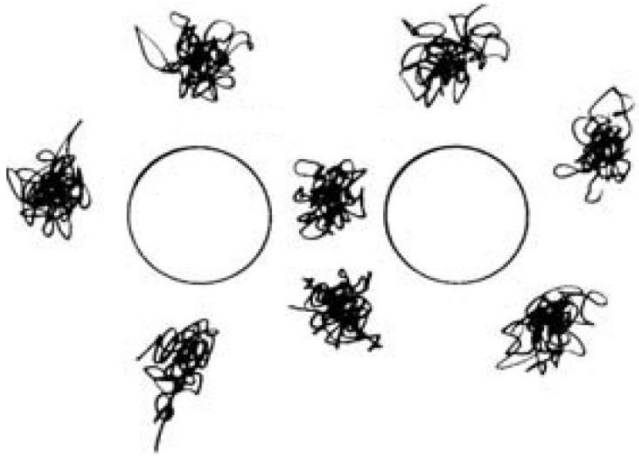
Prema slici 3.10 vidljivo je da keramičke čestice moraju biti optimalno prekrivene molekulama polimernog disperzanta, kako bi među njima djelovale odbojne sile. Ukoliko je u sustav dodano premalo disperzanta (slika 3.10 A), čestice su djelomično prekrivene pa se i dalje mogu međusobno slijepiti. S druge pak strane, ukoliko je dodano previše disperzanta (slika 3.10 C), dolazi do kolapsa sloja – polimerni lanci se zapetljaju i gube svoju funkciju. Rješenje je, dakle, u dodatku optimalne količine disperzanta – točno onoliko koliko je potrebno da prekrije česticu keramičkog praha u jednom sloju (slika 3.10 B). Važno je napomenuti da optimalni udjel disperzanta, iako ključan, nije jedini čimbenik stabilnosti suspenzije. Općenito, važna je i kvaliteta samog otapala te topivost disperzanta u otapalu. Dobra topivost osigurava razgranatost polimernih lanaca, čime se sprječava aglomeracija [80]. Nedostaci ovog mehanizma su visoka cijena polimera i činjenica da je dodani polimer organska tvar koja hlapi ili izgara pri sinteriranju, zbog čega se materijal može deformirati.



Slika 3.10 Pokrivenost keramičke čestice disperzantom kao pokazatelj stabilnosti: (A) nedovoljno disperzanta – premala pokrivenost; (B) optimalna količina disperzanta i pokrivenost; (C) previše disperzanta – kolaps sloja [94]

3.1.6. Osiromašena stabilizacija

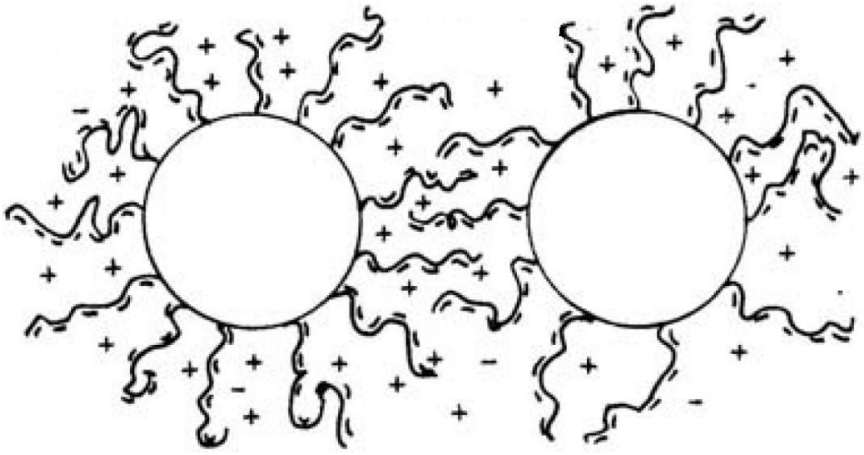
Kod osiromašene stabilizacije (engl. *depletion stabilization*) suspenziji se također dodaju polimerne makromolekule. Mehanizam se razlikuje od steričke stabilizacije po tome što se polimeri ne usidruju na čestice, već se slobodno kreću („plivaju“) u suspenziji, ometajući čestice u međusobnom kontaktu (slika 3.11).



Slika 3.11 Prikaz mehanizma osiromašene stabilizacije [91]

3.1.7. Elektrosterička stabilizacija

Prethodno opisani mehanizmi stabilizacije nisu se pokazali učinkovitima za sve sustave, zbog čega se u posljednje vrijeme keramičke suspenzije sve češće stabiliziraju elektrosteričkim mehanizmom. Ovaj mehanizam objedinjuje prednosti elektrostatičke i steričke stabilizacije: u sustav se dodaju polimerni disperzanti (polielektroliti) koji se usidruju na površinu čestice keramičkog praha, a ujedno u sustav unose dovoljnu razliku potencijala da bi se čestice međusobno odbijale (slika 3.12).



Slika 3.12 Shematski prikaz elektrosteričke stabilizacije [91]

3.2. Procjena stabilnosti suspenzije

U cilju kontrole suspenzija i njihovih reoloških svojstava, potrebno je ispravno procijeniti stabilnost suspenzije. Navedeno se može utvrditi sedimentacijskim testovima te mjerenjem zeta potencijala i prividne viskoznosti pri točno određenim brzinama smicanja. Međutim, kod procjene stabilnosti koncentriranih suspenzija ove metode imaju određena ograničenja. Iz tog se razloga češće koriste reološki dijagrami tečenja. Oni pokazuju ovisnost smičnog naprezanja o brzini smicanja, na temelju čega je moguće dobiti informacije o međudjelovanju čestica u suspenziji [3,56,70,75-77,85,88-90,93].

3.2.1. Mjerenje zeta potencijala

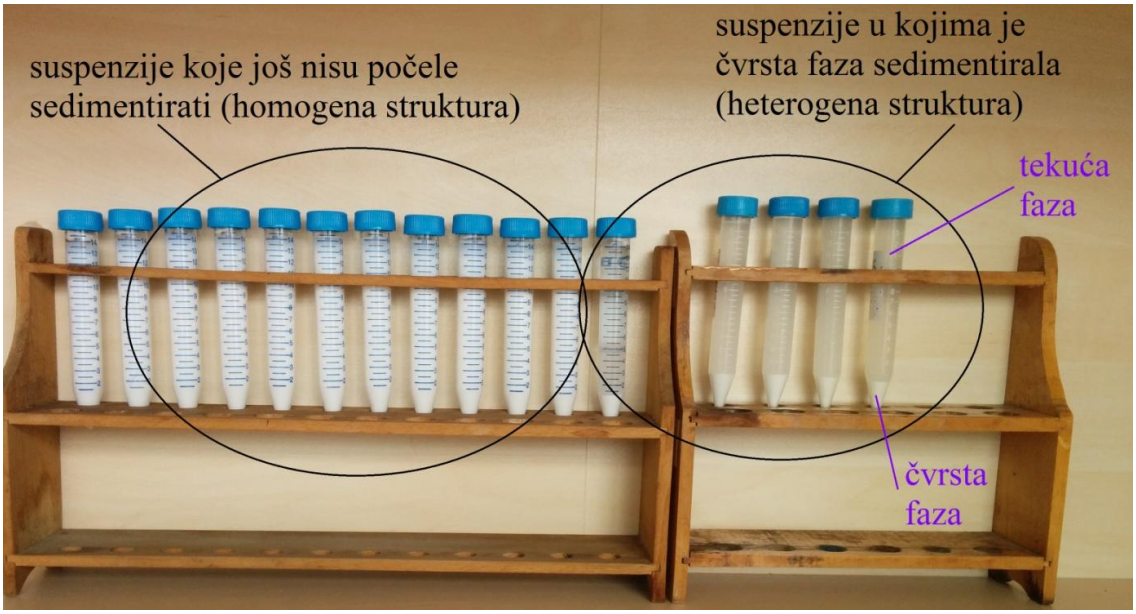
Zeta potencijal jedan je od pokazatelja stabilnosti suspenzije. Za određivanje stabilnosti keramičkih suspenzija, pristupa se mjerenju zeta potencijala pri različitim pH vrijednostima. U osnovnu suspenziju dodaju se male količine kiseline, odn. lužine da bi se regulirala pH vrijednost u rasponu od otprilike 2 do 12, jer je iznos zeta potencijala usko vezan uz pH vrijednost suspenzije. Preporučljivo je izbjegavati ekstremne pH vrijednosti jer tada dolazi do mnogo jačih interakcija među česticama. Samo mjerenje zeta potencijala odvija se na uređaju koji koristi principe elektroforeze – električno polje uzrokuje gibanje koloidne čestice. Brzina čestice indirektni je pokazatelj zeta potencijala. Suspenzije čiji je zeta potencijal između –20 i +20 mV smatraju se (izrazito) nestabilnima (tablica 3.1).

Tablica 3.1 Zeta potencijal kao pokazatelj stabilnosti suspenzije [72,85]

apsolutna vrijednost zeta potencijala, mV	**stanje suspenzije**
0 – 8	aglomeracija
8 – 20	nestabilnost
20 – 50	dobra stabilnost
50 – 80	vrlo dobra stabilnost
80 – 100	odlična stabilnost

3.2.2. Sedimentacijski testovi

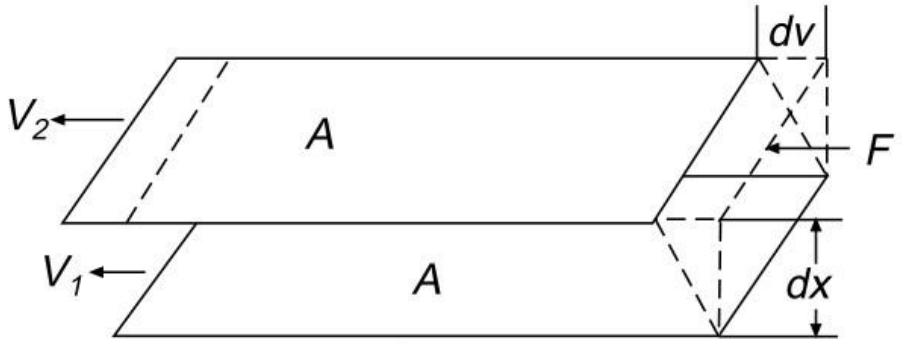
Stabilnost suspenzije može se procijeniti sedimentacijskim testovima. Slično kao kod zeta potencijala, i sedimentacijski testovi provode se uz različitu pH vrijednost. U pripravljenu suspenziju dodaju se male količine kiseline, odn. lužine da bi se regulirala pH vrijednost. Suspenzija se ulijeva u epruvete i promatra se tijekom određenog vremena. Kod nestabilnih suspenzija vrlo brzo dolazi do razdvajanja faza, odn. moguće je uočiti granicu čvrste i tekuće faze. Razdvajanje faza moguće je uočiti na slici 3.13, koja prikazuje sedimentacijske testove provedene u preliminarnoj fazi ovog istraživanja. U literaturnim izvorima mogu se pronaći različiti načini provedbe samih sedimentacijskih testova, no osnovna je ideja jednaka – promatra se koliko je vremena potrebno da se faze razdvoje.



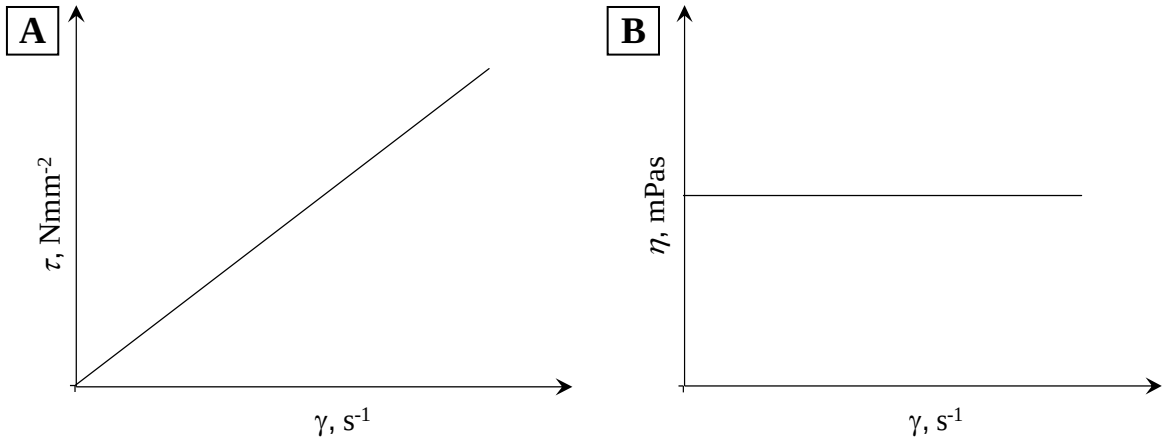
Slika 3.13 Sedimentacijski test za 20%-tnu Al_2O_3 suspenziju

3.2.3. Reološka mjerenja

Reologija je znanstvena disciplina koja proučava promjene u obliku i tečenju tvari, a obuhvaća elastičnost, viskoznost i plastičnost [93]. Važan doprinos razvoju reologije, kao i fizike općenito, dao je Isaac Newton. Gibanje fluida definirao je kao klizanje slojeva, pri čemu rubni slojevi (uz stijenku cijevi) miruju, dok se brzina ostalih slojeva linearno povećava do središta cijevi (slika 3.14). Newton je utvrdio i da je viskoznost neovisna o vremenu ili brzini gibanja fluida. Ove zakonitosti u prirodi vrijede za vrlo malo fluida, među kojima je i voda. Takvi fluidi nazivaju se newtonovski, nasuprot nenewtonovskima, koji su realno puno zastupljeniji [93]. Ovisnost smičnog naprezanja i dinamičke viskoznosti o brzini smicanja prikazana je slikom 3.15.



Slika 3.14 Shematski prikaz gibanja fluida [93]



Slika 3.15 Ovisnost smičnog naprezanja τ (A) i dinamičke viskoznosti η (B) o brzini smicanja γ za proizvoljni newtonovski fluid (prema [93]**)**

Keramičke suspenzije također pripadaju skupini nenewtonovskih fluida, što znači da se viskoznost takvih suspenzija mijenja s promjenom brzine smicanja. Viskoznost (engl. *viscosity*) mjera je unutarnjeg trenja u fluidu, uzrokovanog međumolekulskim silama. Očituje se prilikom svakog pokreta u fluidu (lijevanje, miješanje, prskanje...) jer se tada slojevi fluida gibaju jedan preko drugoga pod djelovanjem smične sile. Općenito, što je veće trenje među česticama, tj. što je veća viskoznost, to je veća sila potrebna za gibanje fluida [93].

Osim viskoznosti, važno je definirati i pojam brzine smicanja, γ (engl. *shear rate*). Ova veličina predstavlja gradijent brzine pri kojoj se slojevi fluida gibaju jedan u odnosu na drugi $\left(\frac{dv}{dx}\right)$, kao što je prikazano slikom 3.14.

Smično naprezanje τ (engl. *shear stress*) predstavlja omjer smične sile i površine na koju ona djeluje. Za Newtonovske fluide općenito vrijedi:

$$\eta = \frac{\tau}{\gamma} \tag{3.4}$$

Gdje je:

η – dinamička viskoznost, Pa s,

τ – smično naprezanje, N mm^{-2},

γ – brzina smicanja, s^{-1}.

Svaki fluid kojemu viskoznost nije konstantna, odn. za koji ne vrijedi $\frac{\tau}{\gamma} = const.$, smatra se nenewtonovskim fluidom. Budući da se kod takvih fluida viskoznost mijenja, ona vrijednost viskoznosti koja se odredi pri nekoj brzini smicanja naziva se prividna viskoznost [93].

Reološka svojstva određuju se na uređajima koji se nazivaju viskozimetri ili reometri. Postoji nekoliko različitih tipova ovih uređaja, a u ovom je istraživanju korišten rotacijski viskozimetar. Kod ovakvog se uređaja uzorak (fluid) stavlja u odgovarajuću posudu (komoru) u koju se zatim uranja vreteno uređaja. Vreteno se rotira zadanom brzinom, pri čemu uređaj bilježi otpor fluida. Iz poznatih dimenzija posude, vretena i zabilježenog otpora, pripadajući softver računa prividnu viskoznost, na način prikazan jednadžbama (3.5) i (3.6).

Brzina smicanja određuje se prema sljedećem izrazu:

$$\gamma = \left(\frac{2R_c^2}{R_c^2 - R_b^2}\right)\omega \tag{3.5}$$

Pri čemu je:

γ – brzina smicanja na površini vretena, s^{-1},

R_c^2 – promjer vretena, cm (slika 3.16),

R_b^2 – promjer komore, cm (slika 3.16),

ω – kutna brzina vretena, rad s^{-1}.

Smično naprezanje određuje se na sljedeći način:

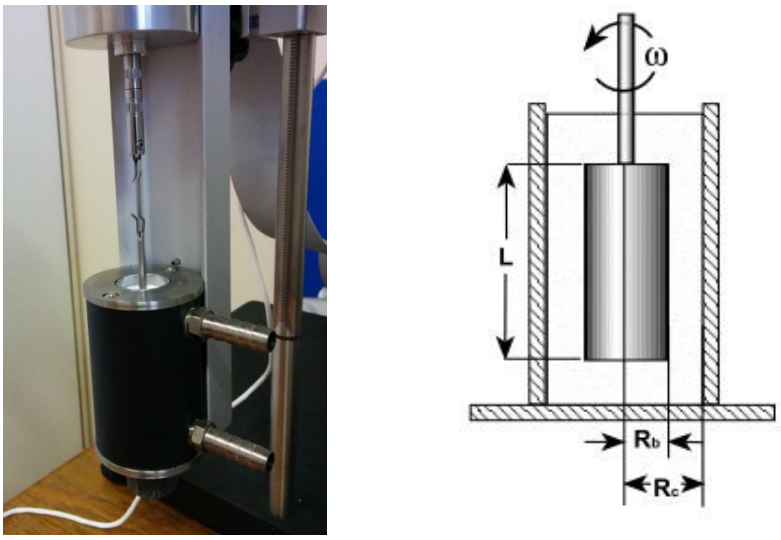
$$\tau = \frac{M}{2\pi R_b^2 L} \tag{3.6}$$

Gdje je:

τ – smično naprezanje, N cm^{-2},

M – moment vretena, N cm,

L – efektivna duljina vretena, cm (slika 3.16).



Slika 3.16 (A) Dio rotacijskog viskozimetar Brookfield DV-III Ultra – komora za male uzorke s uronjenim vretenom; (B) geometrija vretena rotacijskog viskozimetra [93]

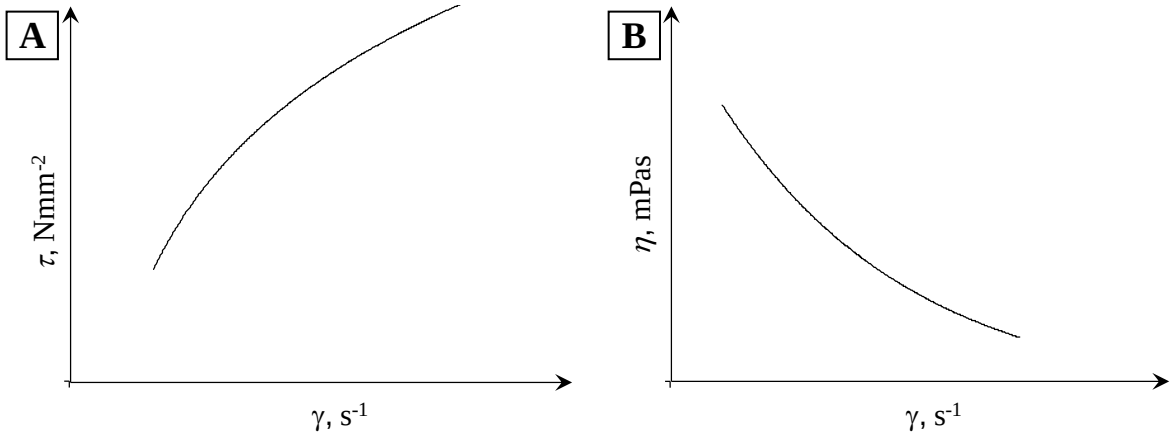
Mjerenje viskoznosti pretpostavlja laminarno strujanje fluida. Pojava turbulentnog strujanja očituje se kroz trenutno značajno povećanje viskoznosti i ne pokazuje stvarnu sliku o reološkim svojstvima. Što je viskoznost manja, to je veća vjerojatnost za pojavu turbulentnog strujanja. Iz tog se razloga na rotacijskom viskozimetru za mjerenje manjih viskoznosti koriste veća vretena. Da bi rezultati određivanja reoloških parametara bili međusobno usporedivi, svi parametri i koraci u mjerenju moraju biti jednaki, uključujući i izabrano

vreteno.

Određivanje reoloških parametara važno je za prehrambenu, kozmetičku, kemijsku i druge industrije. Budući da viskoznost ovisi o brojnim parametrima, važno je pri mjerenju što stvarnije simulirati realne uvjete da bi dobiveni rezultati bili upotrebljivi. Na vrijednost prividne viskoznosti značajno utječe: temperatura, brzina smicanja, tehnologija pripreme uzorka, mjerni uvjeti (model i vrsta reometra i sl.), vrijeme, tlak, povijest uzorka te sastav fluida (aditivi). Kod određivanja viskoznosti disperzija i emulzija potrebno je obratiti pozornost na eventualnu pojavu flokula. Naime, prilikom mjerenja viskoznosti, pogotovo na rotacijskom viskozimetru, može doći do razbijanja aglomerata, a time i do smanjenja viskoznosti, što bi (pogrešno) moglo ukazati na pojavu tiksotropije. Kod visokokoncentriranih suspenzija, kakve su i keramičke suspenzije pripravljane u ovom istraživanju, može se dogoditi da mjehurići zraka ostanu zarobljeni između čvrstih čestica. Prilikom mjerenja viskoznosti, zarobljeni se zrak može stlačiti, što rezultira nerealno visokim vrijednostima viskoznosti [93].

3.2.3.1. Pseudoplastični fluidi

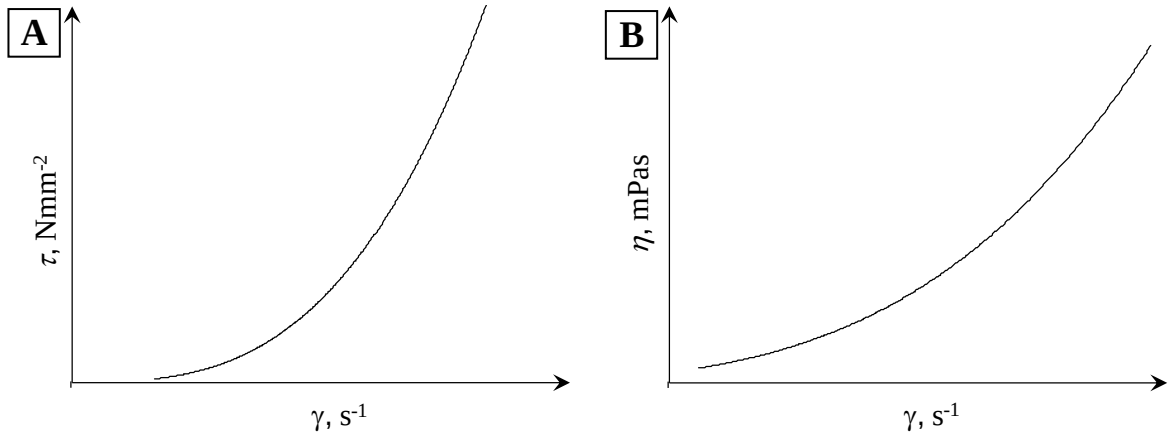
Kod pseudoplastičnih fluida viskoznost se smanjuje s povećanjem brzine smicanja (engl. *shear thinning behaviour*). Što se vreteno reometra brže vrti, lakše se kidaju veze unutar fluida te on brže teče, uz smanjenje viskoznosti (slika 3.17). Karakteristični pseudoplastični fluidi su razne boje i emulzije [93].



Slika 3.17 Ovisnost smičnog naprezanja τ (A) i dinamičke viskoznosti η (B) o brzini smicanja γ za proizvoljni pseudoplastični fluid (prema [93]**)**

3.2.3.2. Dilatantni fluidi

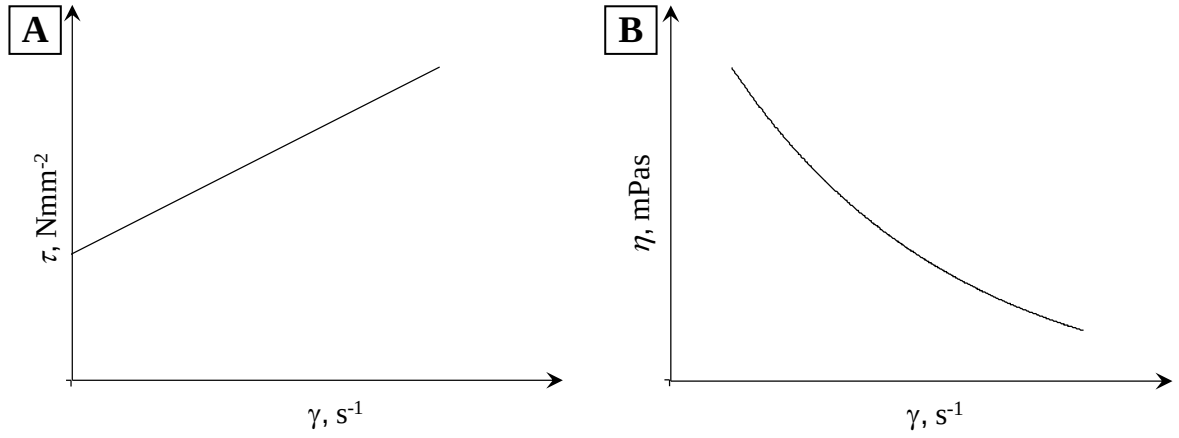
Za razliku od prethodno opisane skupine, kod dilatantnih fluida viskoznost se povećava s povećanjem brzine smicanja (engl. *shear thickening behaviour*), slika 3.18. Pod djelovanjem sile, ovi se fluidi mogu ponašati kao čvrsta tvar, a po prestanku djelovanja sile ponovno teku. Primjer ovakvih fluida su vodene suspenzije gline i otopina kukuruznog škroba u vodi.



Slika 3.18 Ovisnost smičnog naprezanja τ (A) i dinamičke viskoznosti η (B) o brzini smicanja γ za proizvoljni dilatantni fluid (prema [93]**)**

3.2.3.3. Plastični fluidi

Plastični se fluidi u mirovanju ponašaju kao čvrsta tvar. Kad na ovakav fluid počne djelovati sila, tečenje ne započinje odmah, nego je potrebno prvo nadvladati granicu tečenja τ_0, (engl. *yield stress*). Nakon dostizanja granice tečenja, plastični fluid počinje teći, pokazujući pritom karakteristike bilo kojeg od prethodno opisanih tipova fluida (newtonovski, pseudoplastični ili dilatantni), slika 3.19. Primjer plastičnih fluida su razni umaci, npr. kečap, te kozmetički proizvodi (kreme, losioni).

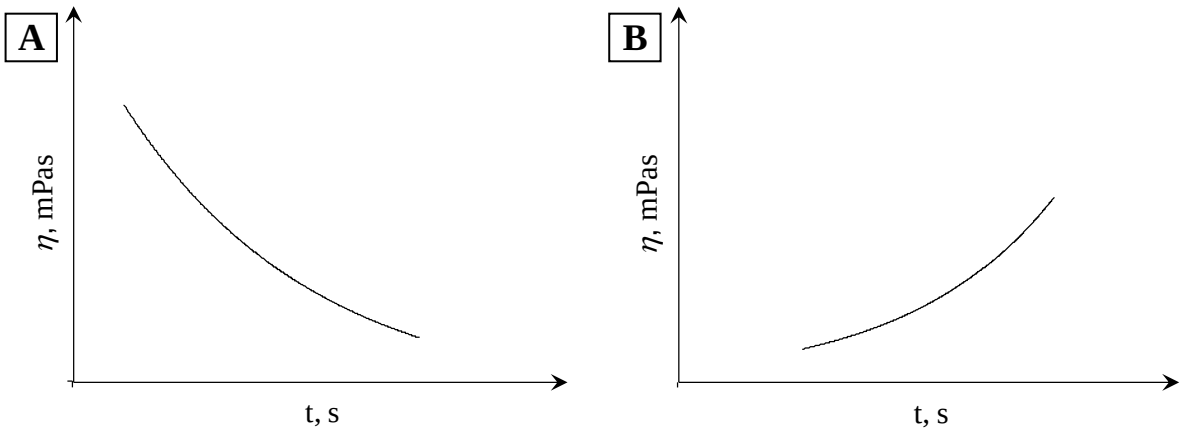


Slika 3.19 Ovisnost smičnog naprezanja τ (A) i dinamičke viskoznosti η (B) o brzini smicanja γ za proizvoljni dilatantni fluid (prema [93]**)**

3.2.3.4. Tiksotropija i reopeksija

Tiksotropija (engl. *thixotropy*) je pojava smanjenja viskoznosti s vremenom, pri konstantnoj brzini smicanja. Reopeksija (engl. *rheopexy*) je pojava suprotna tiksotropiji. Dakle, radi se o povećanju prividne viskoznosti s vremenom, pri konstantnoj brzini smicanja. Reopeksija je relativno rijetka pojava u prirodi. Potrebno je utvrditi eventualnu pojavu ovih fenomena kod fluida koji moraju zadržati dugotrajnu stabilnost pri točno određenoj brzini smicanja.

Obje pojave ilustrirane su dijagramima na slici 3.20.



Slika 3.20 Ovisnost dinamičke viskoznosti o vremenu: (A) tiksotropija; (B) reopeksija (prema [93]**)**

4. TRIBOLOGIJA

4.1. Definicija pojma

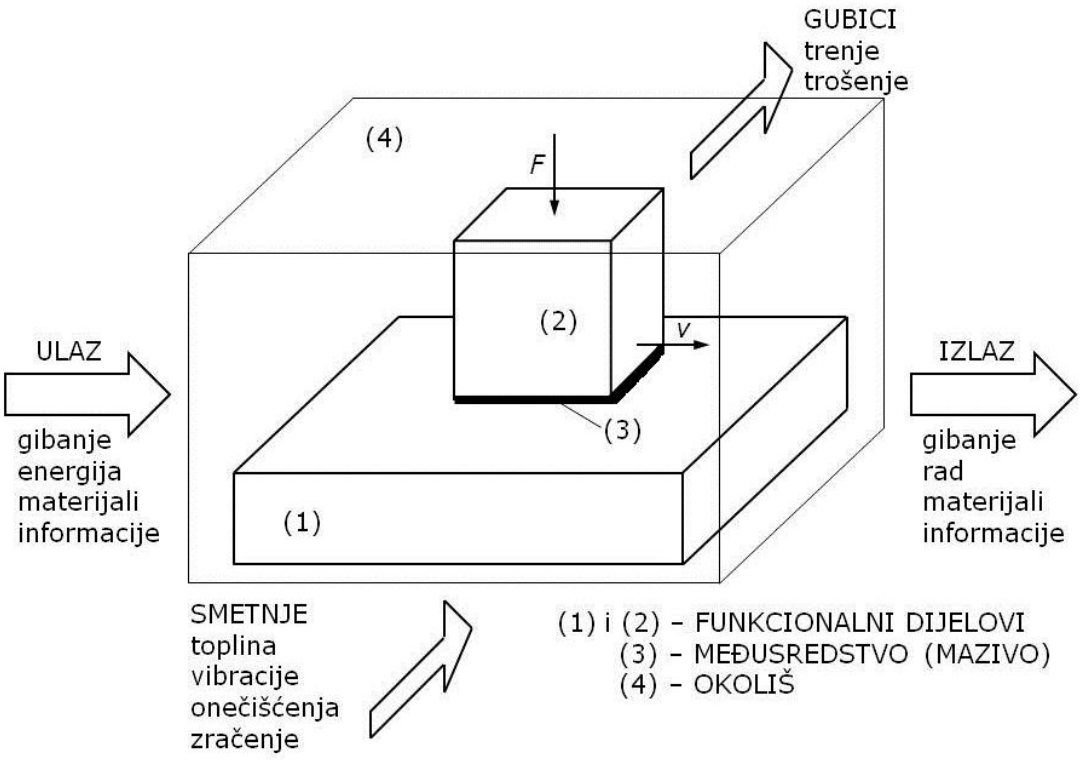
Giba li se jedno tijelo po površini drugog tijela, javlja se otpor koji smeta gibanju i djeluje u smjeru suprotnom od gibanja. Spomenuti se otpor javlja zbog hrapavosti dodirnih površina, a naziva se trenje ili frikcija [95]. Uslijed djelovanja trenja dolazi do trošenja, odn. progresivnog gubitka materijala s površine čvrstog tijela izazvanog mehaničkim uzrokom – kontaktom i relativnim gibanjem drugog čvrstog tijela ili fluida [69,96,97].

Interdisciplinarno znanstveno područje koje se bavi površinama u međusobnom kontaktu i relativnom gibanju te efektima koji se pritom javljaju naziva se tribologija. Prvenstveno je fokusirana na trenje, trošenje i podmazivanje. Sam pojam dolazi od grčke riječi *tribos*, što znači trenje, trošenje [69,96,97].

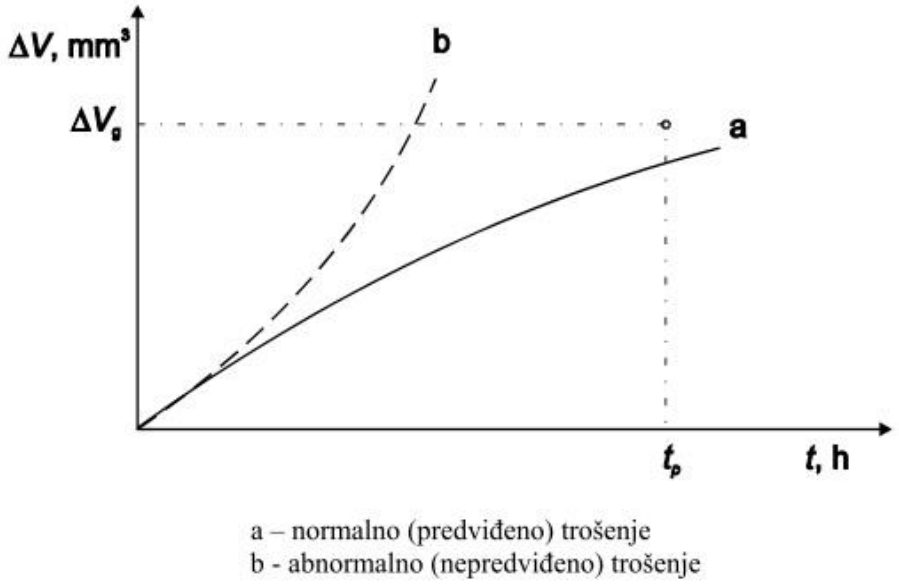
Bilo koja dva tijela koja su u međusobnom kontaktu i gibaju se relativno jedno prema drugome mogu se smatrati triboparom, a zajedno sa svojim okolišem te međusredstvom čine tribosustav (slika 4.1). Kako su tribološki fenomeni sveprisutni i međusobno isprepleteni, potrebno ih je promatrati sustavno, uzevši u obzir sve uključene elemente. Iako se tribologija kao znanstvena disciplina počela razvijati relativno nedavno, prisutna je u čovjekovom životu od njegovih najranijih početaka. Korištenje drva ili kamena za paljenje vatre u kamenom dobu može se smatrati prvom praktičnom primjenom tribooloških principa. Razumijevanje tribooloških pojava i njihovih efekata omogućilo je obradu kamena glačanjem, brušenjem i bušenjem, upotrebu raznih vodilica za prijenos teškog tereta, pa i sam razvoj kotača. Vjeruje se da je drevna egipatska civilizacija bila posebno napredna po svom razumijevanju trenja, trošenja i podmazivanja [69].

Iako su efekti tribooloških pojava ponekad poželjni i potrebni, česte su i situacije u kojima trenje i trošenje uzrokuju određenu štetu pa ih se nastoji svesti na najmanju mjeru. Trošenje se javlja pri određenim radnim uvjetima (opterećenje, brzina, temperatura). Dijagram sa slike 4.2 prikazuje funkcionalnu ovisnost trošenja o vremenu, pri čemu krivulja *a* predstavlja predviđeno ili normalno trošenje, a krivulja *b* nepredviđeno ili prekomjerno trošenje. Određeni tribosustav trebao bi funkcionirati u režimu normalnog trošenja. Prekomjerno trošenje strojnih dijelova utječe na njihovu funkcionalnost i trajnost. Materijalni troškovi nastali kao posljedica prekomjernog trošenja strojnih dijelova mogu dosezati vrlo visoke

iznose. Naime, osim što novi strojni dio sam po sebi ima određenu cijenu, zastoj u radu zbog njegove izmjene može koštati puno više.



Slika 4.1 Shema jednostavnog tribosustava [96]



Slika 4.2 Opći oblik procesa trošenja [96,97]

Stupanj trošenja može se pratiti različitim metodama, kao što su praćenje gubitka volumena, mjerenje sile trenja, analiza buke, praćenje stanja površine i geometrijskih promjena, magnetna detekcija čestica, ferografija i sl. [96,97].

4.2. Mehanizmi trošenja

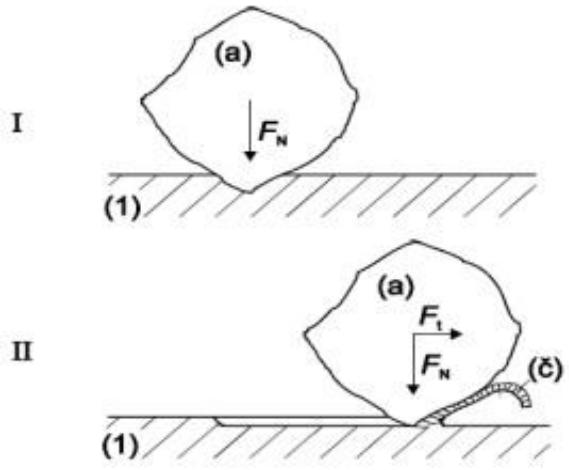
Prema literaturnim izvorima, svaki realni slučaj trošenja može se opisati pomoću četiri osnovna mehanizma:

1. abrazija,
2. adhezija,
3. umor površine,
4. tribokorozija.

U realnom slučaju obično je jedan mehanizam dominantan, a ostali mogu ili ne moraju biti prisutni. Mehanizmi trošenja opisuju se pomoću jediničnog događaja – slijed zbivanja koji dovodi do odvajanja jedne čestice trošenja s trošene površine [96,97].

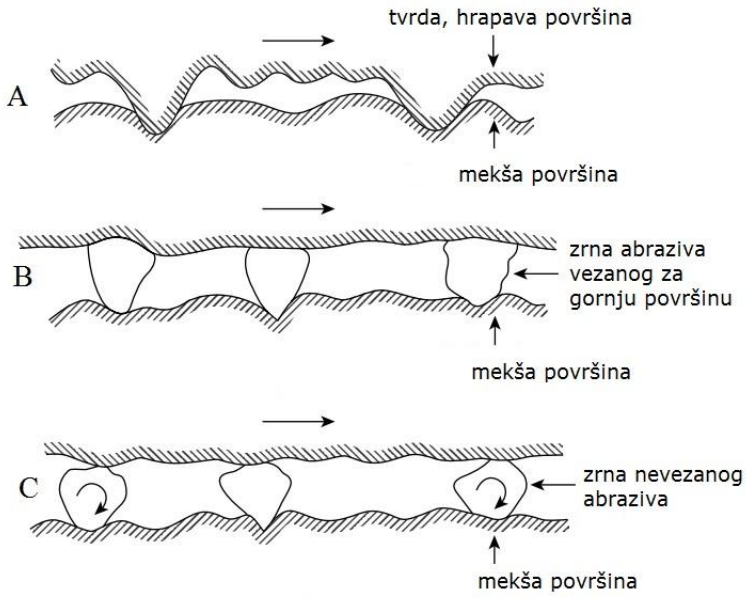
4.2.1. Abrazija

Abrazija (engl. *abrasive wear*) najčešći je mehanizam trošenja. Općenito se opisuje kao mikrorezanje abrazivom geometrijski nedefinirane oštrice. Jedinični događaj abrazijskog mehanizma trošenja uključuje prodiranje abraziva u površinu materijala pod djelovanjem normalne komponente opterećenja F_N (I) te istiskivanje materijala u obliku čestica trošenja tangencijalnom komponentom opterećenja F_t. (II), slika 4.3 [96,97].



Slika 4.3 Abrazija – jedinični događaj [96,97]

Ovisno o odnosu tvrdoća abraziva i trošene površine, razlikujemo tri stupnja abrazije. Ako su sve faze u materijalu podloge tvrđe od abraziva, ne troši se podloga, nego abraziv. Taj se mehanizam trošenja naziva nulta abrazija. Ako su neke faze materijala podloge mekše od abraziva, one će se trošiti, dok se tvrđa faza podloge ne troši. Eventualno može doći do ispadanja zrna tvrđe faze ukoliko se okolna mekša faza dovoljno potroši. Ovakav se mehanizam trošenja naziva selektivna abrazija. Kod potpune ili „čiste" abrazije sve su faze trošenog materijala mekše od abraziva. Ako je materijal podloge žilav, čestice trošenja su u obliku spiralne strugotine, dok se krhak materijal troši u obliku lomljenih strugotina. Površina abradiranog materijala ima tipičan izbrazdan izgled, izuzev u slučaju nulte abrazije gdje površina ima poliran izgled [96,97]. Prema broju elemenata u međusobnom kontaktu, razlikujemo abraziju u dodiru dva tijela te abraziju u dodiru tri tijela. U slučaju prikazanom slikom 4.4 A radi se o jednostavnom tribosustavu gdje su dvije površine u kontaktu. Pritom je jedna površina tvrđa i hrapavija od druge (mekše, manje hrapave). Na slici 4.4 B prikazan je slučaj vrlo sličan onome sa slike A – također se radi o abraziji u dodiru dva tijela. Međutim, ovdje se veća tvrdoća i hrapavost jedne površine (tijela) osigurava lijepljenjem tvrdih zrna (abraziva) na jednu od površina, koja sama po sebi nije nužno tvrda. Primjer za takav slučaj je primjena raznih brusnih papira. U trećem slučaju (slika 4.4 C) prikazana je abrazija u dodiru tri tijela – dvije površine između kojih se giba slobodni abraziv (male, oštre i tvrde čestice).



Slika 4.4 Shematski prikaz abrazije: (A) jednostavni slučaj abrazije između dva tijela, pri čemu je površina jednog tvrđa i hrapavija; (B) abrazija između dva tijela, pri čemu je dodatni abraziv nalijepljen na jednu površinu; (C) abrazija između tri tijela – dvije plohe i slobodni abraziv (prema [69]**)**

Mnogi su znanstvenici proučavali otpornost raznih materijala na abraziju, ali rezultati tih istraživanja nisu jednoznačni i dosljedni. Uglavnom je utvrđeno da je međusobni odnos tvrdoća abraziva i trošene podloge osobito važan za prvu fazu jediničnog događaja abrazije. Otpornost na abrazijsko trošenje uglavnom ovisi upravo o navedenom odnosu tvrdoća. Ukoliko se radi o višefaznom materijalu, određuje se mikrotvrdoća takvog materijala, tj. površinska tvrdoća je značajniji pokazatelj otpornosti od makrotvrdoće [96].

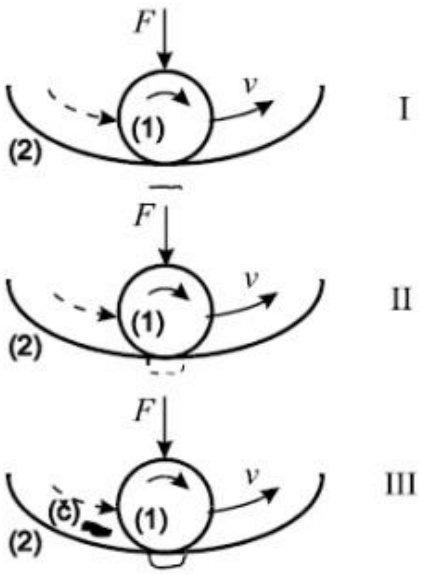
4.2.2. Umor površine

Mehanizam trošenja pri kojem se čestica odvaja s površine uslijed cikličkih promjena naprezanja naziva se umor površine (engl. *surface fatigue / fatigue wear*). Jedinični događaj sastoji se od tri faze (slika 4.5):

I – Stvaranje mikropukotine ispod površine,

II – Napredovanje mikropukotine,

III – Ispadanje čestice trošenja (obično u obliku pločice ili iverka).



Slika 4.5 Jedinični događaj kod umora površine [96]

Prva faza smatra se fazom inkubacije jer kod nje još ne dolazi do odvajanja čestice. Mikropukotina ispod površine stvara se uslijed djelovanja koncentriranog dodira, odn. tzv. Hertzovog naprezanja. Tijekom druge faze nastala pukotina napreduje, a kad dođe do površine, iz nje ispadaju kuglaste čestice. Zbog svojih vrlo malih dimenzija, ove čestice obično se ne registriraju kao gubitak mase, ali su ipak važan pokazatelj da je u sustavu nastupilo trošenje mehanizmom umora površine. U posljednjoj fazi dolazi do otkidanja veće

čestice u obliku iverka, nakon čega na površini ostaje vidljivo rupičasto oštećenje. Zbog toga se ovaj oblik trošenja ponekad naziva pitting [96].

Otpornost na umor površine naziva se dinamička izdržljivost površine i može se utvrditi samo eksperimentalno. Nominalna raspodjela naprezanja u kotrljajućem dodiru proračunava se za homogene, izotropne, elastične i glatke materijale. Budući da realni materijali u principu nisu takvi, definirana je lista čimbenika koji utječu na otpornost umoru površine [96]:

a) Podpovršinski koncentratori naprezanja
   - oksidi i druge tvrde, krhke uključine,
   - sulfidi, karbidi i ostali konstituenti druge faze,
   - granice zrna, malokutne granice, granice dvojnika i druge grupacije dislokacija,
b) Površinska obilježja
   - topografija i tekstura površine,
   - zaostala naprezanja,
   - razina površinske energije,
   - mikrostruktura,
   - onečišćenja,
c) Površinske pogreške
   - uključine i čestice druge faze,
   - ogrebotine i udubljenja,
d) Diskontinuiteti u geometriji dodira
   - odstupanje od linijske geometrije dodira,
   - čestice u području dodira,
e) Raspodjela opterećenja u ležaju
   - elastične deformacije,
   - međusobna neprilagođenost dijelova ležaja,
   - unutrašnja zračnost,
f) Elastohidrodinamika
g) Tangencijalne sile
   - bez znatnog sklizanja,
   - kotrljanje uz sklizanje.

4.2.3. Erozija česticama

Erozija krutim česticama (engl. *solid particle erosion*) ubraja se u složene mehanizme trošenja, a sastoji se od abrazije i umora površine. Koji će od navedena dva mehanizma biti dominantan, prvenstveno ovisi o kutu upada čestica. Mali kut upada (0–30°) obično pogoduje abraziji, dok je kod velikog kuta upada (60–90°) dominantniji mehanizam umora površine. Prvi slučaj obično nazivamo abrazivnom, a drugi udarnom erozijom [21-23,69,96-99].

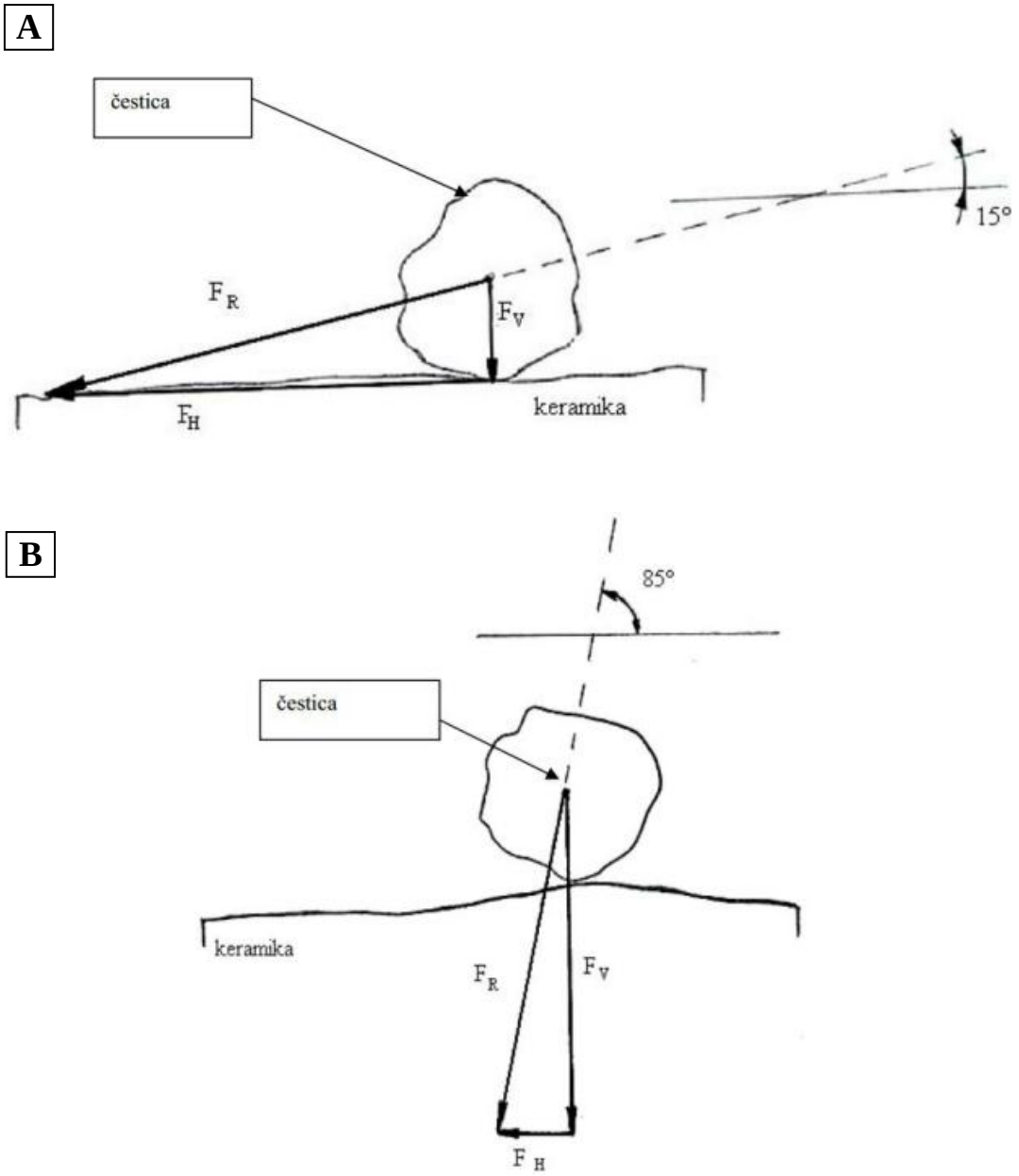
Kod ovog mehanizma trošenja, gubitak materijala s površine čvrstog tijela izazvan je relativnim gibanjem fluida (kapljevine ili plina) u kojem se nalaze čvrste čestice. Fluid može promijeniti brzinu i smjer čestice. Sam udar čvrste čestice (erodenta) u površinu tijela uzrokuje trošenje [21-23,69,96,97]. Erozija česticama neizbježna je pojava u svakom sustavu koji sadrži fluid i čvrste čestice koji se sudaraju s nekim drugim čvrstim tijelom pri brzini većoj od 1 m/s [99]. Općenito, erozija predstavlja ozbiljan inženjerski problem, posebno u ventilima, cjevovodima, turbinama i sl. Ipak, ovaj je fenomen ponekad i koristan, npr. kod pjeskarenja [21,69,99].

Erozijsko trošenje manifestira se kao smanjenje poprečnog presjeka erodiranog tijela te povećanje hrapavosti površine formiranjem valovitih uzoraka. Na površini uzoraka dolazi do plastične deformacije ili krhkog loma, ovisno o svojstvima materijala i uvjetima trošenja. Kod duktilnih materijala obično se javlja plastična deformacija, pri čemu čestice erodenta odvajaju (režu) čestice trošenog materijala. S druge strane, kod krhkih se materijala uslijed udarca erodenta pojavljuju pukotine na čijim presjecištima dolazi do ispadanja zrna [21-23,69,99,100]. Oblik čestica erodenta također utječe na izgled erodirane površine, što je posebice uočljivo kod krhkih materijala. Za razliku od oblijih čestica, oštrije čestice erodenta uzrokuju lokaliziranu deformaciju i, posljedično, lokalizirano trošenje [21-23,100].

Stupanj trošenja pri eroziji ovisi o mnogim međusobno povezanim čimbenicima: strukturi i svojstvima trošenog materijala, uvjetima trošenja (brzina i temperatura medija, koncentracija erodenta, kut upada...) te fizikalnim i kemijskim svojstvima erodenta [21,69,101-110].

Dobru otpornost na eroziju u pravilu pokazuju materijali s dobrom sposobnošću plastične deformacije, odn. sposobnošću da energiju udara čestice apsorbiraju plastičnom deformacijom [21-23,96-98]. Dosadašnja istraživanja erozije krhkih materijala pokazala su da stupanj trošenja ovisi o svojstvima erodenta [102-105], kao i o svojstvima ispitivanog materijala [106-108]. Također je utvrđeno da su duktilni materijali (npr. metali) najosjetljiviji na abrazivnu eroziju s kutom upada erodenta od 15 do 30°, dok su krhki materijali najosjetljiviji na udarnu

eroziju, tj. najpodložniji su trošenju pri kutu upada erodenta od 90° [98,101]. Pri manjim kutovima upada (slika 4.6 A) veća je tangencijalna komponenta sile koja izaziva brazdanje (plastičnu deformaciju). Udarna naprezanja uzrokovana su manjom, vertikalnom komponentom sile, koja je odgovorna za inicijaciju i propagaciju interkristalnih mikropukotina. Budući da su keramički materijali plastično gotovo nedeformabilni, a da vertikalna komponenta sile u slučaju abrazivne erozije nije dovoljna da izazove pojavu pukotina, keramike su općenito otpornije na ovaj tip trošenja [98,99].



Slika 4.6 Trokut sila kod erozije česticama (F_V – vertikalna komponenta; F_H – horizontalna komponenta; F_R – rezultantna sila): (A) abrazivna erozija; (B) udarna erozija [99]

Nasuprot abrazivnoj eroziji, kod udarne erozije mnogo je veća vertikalna komponenta sile (slika 4.6 B). Čestice udaraju o površinu gotovo okomito te prenose na nju svu kinetičku energiju u obliku udarnih opterećenja. Zbog niske lomne žilavosti keramičkih materijala, na ovaj način lakše nastaju i propagiraju pukotine, a svaki sljedeći udar lakše izbija kristalno zrno iz površinskog sloja. Ako su kristalna zrna izdužena, ona su međusobno čvršće uglavljena i mikropukotine teže propagiraju. Takav je materijal nešto otporniji na udarnu eroziju [98,99]

Izborom materijala koji će biti izložen eroziji česticama najviše se može utjecati na trajnost takvog strojnog dijela [69,96-98,100].

4.3. Ekonomski aspekti trošenja

Čovjek je još od kamenog doba upoznat s tribološkim principima, no za potvrdu tribologije kao znanstvene discipline obično se uzima tzv. Jostov izvještaj iz 1966. [96,97]. U tom je izvještaju istaknuto kako se primjenom triboloških mjera mogu postići značajne uštede. Trenje uzrokuje nepovratni gubitak energije. Što je trenje veće, veći su i gubici, a time je manji mehanički stupanj djelovanja. Različitim tribološkim zahvatima, kao što je preoblikovanje (rekonstrukcija) strojnih dijelova koji su u relativnom gibanju, smanjenje brzine gibanja, smanjenje opterećenja, izbor adekvatnog materijala, podmazivanje i sl., moguće je značajno smanjiti trenje u sustavu. Zbog smanjenja trenja, manji su energetski gubici i trošenje strojnih dijelova, što izravno produljuje njihov vijek trajanja i smanjuje zastoje u radu. Drugim riječima, primjena triboloških principa omogućuje značajne uštede u industriji, a time i u cijelom gospodarstvu. Spomenuti Jostov izvještaj potaknuo je opsežnu akciju u Ujedinjenom Kraljevstvu, čiji je cilj bio što efikasnije upravljanje trenjem i trošenjem. Pritom je ostvarena financijska dobit od oko 1,5 milijardi funta, odn. 2% vrijednosti bruto domaćeg proizvoda. Omjer između uloženih sredstava i sredstava koja su dobivena provedenom akcijom iznosio je 1:40 [97]. U istraživanju iz 1976. utvrđeno je da troškovi izazvani trenjem i trošenjem u gospodarstvu Savezne Republike Njemačke iznose oko 38 milijardi maraka godišnje. U tu su računicu uvršteni samo izravni gubici energije i materijala, dok neizravni gubici mogu biti i dvaput veći [97].

Tribologija je danas vrlo važna znanstveno-stručna disciplina i teško je zamisliti dobro funkcioniranje ijednog svjetskog gospodarstva bez adekvatne primjene triboloških spoznaja.

5. EKSPERIMENTALNI DIO

Uzorci monolitne Al_2O_3 i kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike pripravljeni su i analizirani na Fakultetu strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Zagrebu. Ukoliko je pojedino ispitivanje provedeno u drugoj instituciji, isto je jasno istaknuto.

5.1. Polazni materijali

Za pripravu uzoraka monolitne Al_2O_3 i kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike korišteni su sljedeći komercijalni keramički prahovi (slika 5.1):

1. Prah visokočiste Al_2O_3 keramike, prosječne veličine čestica 300–400 nm (Alcan Chemicals, SAD),
2. Prah visokočiste ZrO_2 keramike stabilizirane s 8 mol% Y_2O_3; prosječne veličine čestica 20–30 nm (SkySpring Nanomaterials Inc., SAD).

Kemijski sastav korištenih keramičkih prahova određen optičkom emisijskom spektrometrijom induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES), prema deklaraciji proizvođača, prikazan je u tablicama 5.1 i 5.2.

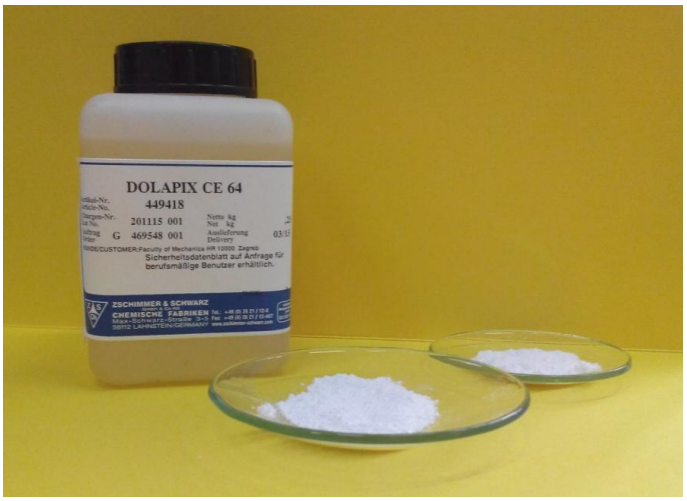
Tablica 5.1 Kemijski sastav korištenog praha aluminijeva oksida

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

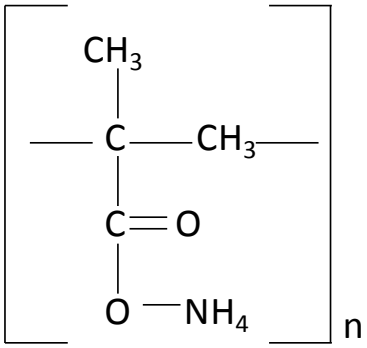
Tablica 5.2 Kemijski sastav korištenog praha cirkonijeva oksida

komponenta	**Y_2O_3**	**Fe_2O_3**	**SiO_2**	**Na_2O**	**TiO_2**	**Al_2O_3**	**HfO_2**	**ZrO_2**
***w*, %**	13,5	< 0,05	< 0,05	0,017	0,0023	0,0079	0,052	ostatak

Uzorci monolitnog i kompozitnog keramičkog materijala dobiveni su postupkom lijevanja vodenih suspenzija, koje su pripravljene miješanjem keramičkih prahova i destilirane vode. Radi stabilizacije suspenzija, u sustav je dodan i komercijalni disperzant DOLAPIX CE 64 (Zschimmer & Schwarz Chemie GmbH, Njemačka). Po svom kemijskom sastavu, polielektrolitni disperzant DOLAPIX CE 64 je poli(metil metakrilat), a njegova je strukturna formula prikazana na slici 5.2. Ovaj disperzant upotrebljava se za elektrosteričku stabilizaciju keramičkih suspenzija.



Slika 5.1 Sirovine korištene za pripravu uzoraka monolitne Al_2O_3 i kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike (disperzant i dvije vrste keramičkog praha)



Slika 5.2 Strukturna formula disperzanta DOLAPIX CE 64 (prema [86]**)**

5.2. Karakterizacija keramičkih prahova

5.2.1. Određivanje faznog sastava

Fazni sastav korištenih komercijalnih prahova Al_2O_3 i ZrO_2 keramike utvrđen je rendgenskom difrakcijskom analizom prašaka (PXRD) te Ramanovom spektroskopijom.

5.2.1.1. Rendgenska difrakcijska analiza prašaka

Rendgenska difrakcijska analiza ima brojne primjene u istraživanju materijala pa tako i nano-materijala. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD) nedestruktivna je metoda određivanja faznog sastava uzorka u atmosferskim uvjetima. Temelji se na difrakciji rendgenskih zraka čija je valna duljina reda veličine razmaka među atomima u kristalu. Ovisno o vrsti uzorka, razlikuju se metode rendgenske difrakcije monokristala i praha (prašaka) [111]. U ovom je istraživanju korištena metoda praha, kod koje se rendgenska zraka karakterističnog zračenja usmjerava na ravnu površinu fino usitnjenog uzorka. Zrake se difraktiraju od uzorka različitim

karakterističnim intenzitetima, koji se mjere u ovisnosti o kutu difrakcije. Na taj je način moguće provesti kvalitativnu i kvantitativnu analizu, tj. može se utvrditi [111-114]:

- Je li tvar monokristalna, polikristalna ili amorfna?
- Koja je jedinična ćelija kristalne tvari?
- Koliki je parametar jedinične ćelije?
- Koliko je atoma (molekula) u jediničnoj ćeliji?
- Od kojih se kristalnih faza sastoji uzorak?
- Koliki je stupanj kristaliničnosti uzorka?

Snop rendgenskih zraka usmjerenih na uzorak difraktira se na kristalnoj rešetki prema Braggovom zakonu [111,112]:

$$2d \sin\theta = n\lambda \tag{5.1}$$

Pri čemu je:

d – razmak atoma, nm,

θ – kut upada rendgenskih zraka, °,

n – red difrakcije (cijeli broj),

λ – valna duljina, nm.

Drugim riječima, do difrakcije zračenja valne duljine λ koje pada pod kutem θ na mrežne ravnine razmaknute za iznos međumrežnog razmaka d, doći će samo ako je zadovoljen izraz (5.1) [111]. Kao rezultat analize dobiva se difraktogram koji prikazuje ovisnost intenziteta difrakcije o kutu upada difrakcijskih zraka (2θ) i može se upotrijebiti za identifikaciju kristalne faze uzorka [112]. Budući da širina difrakcijskog maksimuma (engl. *peak*) ovisi o veličini kristalita, moguće je odrediti veličinu kristalita pomoću sljedećeg izraza [112]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \tag{5.2}$$

Gdje je:

D – veličina kristalita, nm,

λ – valna duljina rendgenskih zraka, nm (λ =0,15418 nm za CuKα),

β – širina difrakcijskog maksimuma na polovici visine korigirana za instrumentalno proširenje, °,

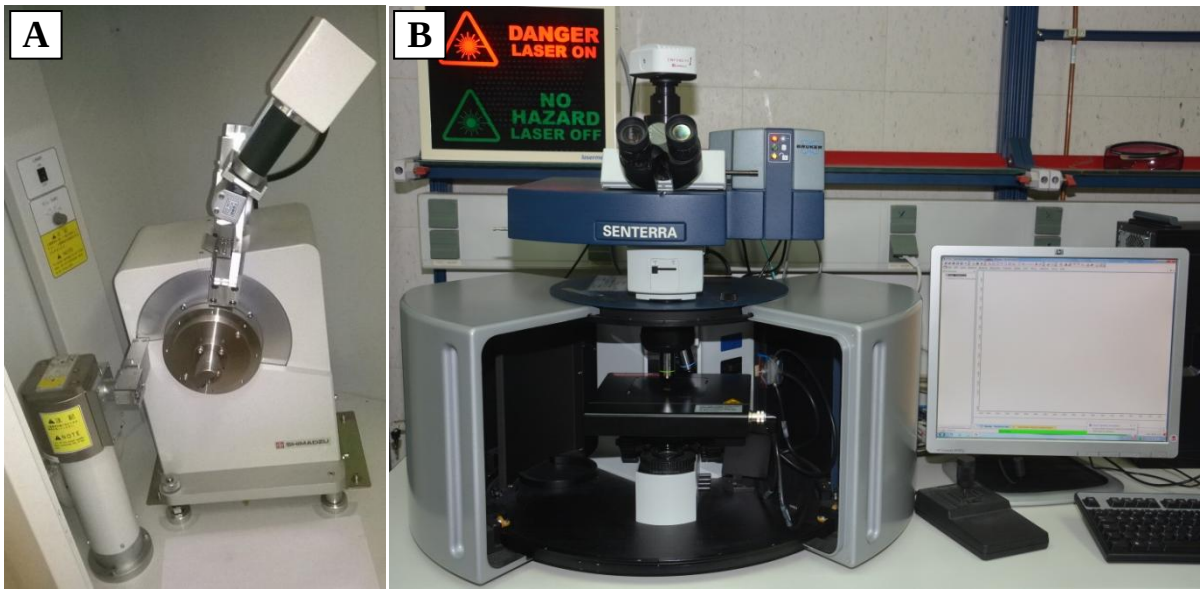
θ – kut upada rendgenskih zraka (Braggov kut), °,

K – korekcijski faktor ovisam o obliku kristalita (obično iznosi 0,9 ili 1).

No, osim veličine kristalita, na širinu difrakcijskog maksimuma utječu i svojstva korištenog uređaja te mikronaprezanja u jediničnoj ćeliji koja se javljaju uslijed usitnjavanja [112].

Jedna od najvažnijih primjena PXRD-a jest kvalitativna analiza uzorka, tj. određivanje faznog sastava. Svaki kristalizirani materijal ima karakterističan difraktogram. Postupak je usporediv s analizom otiska prsta – difraktogram nepoznatog materijala uspoređuje se s difraktogramima dobivenim snimanjem poznatih materijala (standarda), pohranjenima u bazama podataka [111].

Za rendgensku difrakcijsku analizu prašaka (PXRD) korišten je rendgenski difraktometar Shimadzu XRD-6000 (Shimadzu Corporation, Japan) prikazan na slici 5.3 A. Osnovne komponente korištenog sustava su visokonaponski generator, širokofokusna rendgenska cijev s CuKα zračenjem i Ni filtrom, okomiti goniometar visoke preciznosti, grafitni monokromator, scintilacijski detektor te računalo s pripadajućim programskim paketom. Moguće je analizirati krute, kristalne, anorganske, organske, prirodne i sintetske uzorke, ali ih je potrebno najprije usitniti u fini prah [114]. Uzorci praha Al_2O_3 i ZrO_2 keramike snimljeni su u području 20 do 60°2θ s fiksnim koracima od 0,02° te vremenom zadržavanja od 0,6 s, uz ubrzavajući napon od 40 kV pri struji od 30 mA. Osim faznog sastava, određena je i veličina čestica korištenih keramičkih prahova. Mjerenje je provedeno u Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.



Slika 5.3 Uređaji korišteni za karakterizaciju keramičkih prahova: (A) unutrašnjost rendgenskog difraktometra Shimadzu XRD-6000; (B) Ramanov disperzivni spektrometar SENTERRA, Bruker

5.2.1.2. Ramanova spektroskopija

Ramanova spektroskopija temelji se na raspršenju pobudnog zračenja. Budući da pobudni foton ne mora imati energiju jednaku energiji vibracijskog prijelaza, kao pobudno zračenje može se koristiti zračenje vidljivog (VIS) te bliskog infracrvenog (NIR) dijela spektra elektromagnetskog zračenja. Interakcijom zračenja i tvari narušava se elektronski oblak oko jezgre. Pritom nastaje tzv. „virtualno stanje“. To nije stvarno energijsko stanje molekule, već se u njemu molekula vrlo kratko zadržava i vrlo brzo vraća u osnovno energijsko stanje. Energija virtualnih stanja određena je energijom pobudnog zračenja i karakteristična je za kristalnu fazu. Ramanova mikroskopija kombinacija je optičke mikroskopije i Ramanove spektroskopije, koja omogućuje nedestruktivnu analizu vrlo malih uzoraka uz minimalnu pripremu [115].

Analiza Ramanovom mikroskopijom provedena je pri Ministarstvu unutarnjih poslova Republike Hrvatske u Centru za forenzična ispitivanja, istraživanja i vještačenja „Ivan Vučetić“ u Zagrebu. Raspršeno zračenje detektirano je pomoću CCD detektora (*charge-coupled device*) hlađenim Peltierovim elementom. Upotrijebljeni instrument je Ramanov disperzivni spektrometar SENTERRA II (Bruker Corp., SAD) u konfiguraciji s mikroskopom Olympus (Olympus Imaging Corp., Japan), slika 5.3 B. Parametri postupka za analizu keramičkih prahova bili su:

- Rešetka 1200 abc,
- Pukotina 50×1000 μm,
- Povećanje 20×,
- Razlučivanje 3–5 cm^{-1},
- Broj snimaka: 20,
- Vrijeme integracije 2 s,

Za pobudu u analizi Al_2O_3 praha korišten je diodni laser (AlGaAs) valne duljine 785 nm i snage 100 mW, uz spektralno područje 3500–70 cm^{-1}.

Za pobudu pri analizi ZrO_2 praha upotrijebljen je Nd:YAG laser valne duljine 532 nm te snage 20 mW, uz spektralno područje 3700–33 cm^{-1}.

5.2.2. Određivanje raspodjele veličine čestica

Raspodjela veličine čestica (RVČ) korištenih komercijalnih prahova Al_2O_3 i ZrO_2 keramike određena je metodom difrakcije laserske svjetlosti. Mjerenje je provedeno na uređaju SALD-3101 (Shimadzu Corp., Japan) na Zavodu za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo

Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Uređaj je prikazan slikom 5.4.

Kao izvor zračenja koristi se He-Ne laser koji emitira monokromatsko svjetlo valne duljine 690 nm dajući tzv. analizatorsku zraku. Fotosenzor jest anularni sa 76 modificiranih elemenata. Jedinka u sudaru sa svjetlosnom zrakom formira određeni obrazac raspršenja svjetlosti koji se sustavom leća fokusira na detektor. Obrazac raspršenja karakteristika je svake jedinke jer znatno ovisi o njezinu promjeru. Analiza snimljenih obrazaca aproksimativnim funkcijama raspršenja, uz modele *Mie Scattering, Rayleigh Scattering* i *Fraunhofer Diffraction*, omogućuje procjenu ekvivalentnog promjera raspršenja. Rezultat analize je volumna raspodjela veličina čestica [116].

Raspodjela veličine čestica za korištene prahove detektirana je u mokrim uvjetima, što znači da je uzorak prethodno suspendiran u demineraliziranoj vodi. Za svaki uzorak snimljeno je pet raspodjela. Drugi set mjerenja proveden je uz ultrazvučnu pobudu uzorka u demineraliziranoj vodi, također pet puta.

Određivanje raspodjele veličine čestica provedeno je radi potvrde nužnosti dodavanja disperzanta u izabrane sustave. Veličina čestica poznata je iz deklaracije proizvođača, a potvrđena je i PXRD-om. Ukoliko raspodjela veličine čestica pokaže veće vrijednosti, može se zaključiti da čestice aglomeriraju u demineraliziranoj vodi te je njihova potpuna disperzija moguća jedino uz dodatak disperzanta.



Slika 5.4 Uređaj za određivanje raspodjele veličina čestica metodom laserske difrakcije Shimadzu SALD-3101 [116]

5.3. Priprava visokokoncentriranih vodenih suspenzija

Za pripravu visokokoncentriranih (70%-tnih) vodenih suspenzija upotrijebljeni su komercijalni keramički prahovi Al_2O_3 i ZrO_2 keramike, uz dodatak destilirane vode i komercijalnog disperzanta DOLAPIX CE 64 (Zschimmer & Schwarz Chemie GmbH, Njemačka).

U **prvoj fazi istraživanja** utvrđen je optimalni sastav suspenzija. Pripravljene su tri skupine suspenzija, koje su sadržavale različite omjere Al_2O_3 i ZrO_2 praha. Unutar svake skupine suspenzija variran je sadržaj disperzanta DOLAPIX CE 64, kako bi se utvrdio njegov optimalni udjel za svaku skupinu suspenzija. Sastav suspenzija u ovoj fazi istraživanja prikazan je u tablici 5.3. Količina dodanog disperzanta određuje se prema masi suhe tvari, tj. izražava se kao postotak mase keramičkog praha u sustavu. Sadržaj disperzanta nije variran u jednakim granicama za svaku skupinu suspenzija jer se radi o različitim sustavima koji različito reagiraju na dodatak pojedinog udjela disperzanta. Primjerice, u trećoj skupini suspenzija nije bilo moguće pripraviti suspenzije koje su sadržavale manje od 0,6% disperzanta jer je njihova viskoznost bila previsoka.

Tablica 5.3 Sastav pripravljenih suspenzija u preliminarnim ispitivanjima.

skupina uzoraka (suspenzija)	sadržaj suhe tvari, %	sastav keramičkog praha	sadržaj disperzanta, %
1	70	100% Al_2O_3	0,15 do 1,0
2	70	99% Al_2O_3 + 1% ZrO_2	0,2 do 1,2
3	70	90% Al_2O_3 + 10% ZrO_2	0,6 do 1,4

Za određivanje optimalne količine disperzanta pripravljene su 70%-tne vodene suspenzije, koje su sadržavale ukupno 96 g keramičkog praha i 40 ml destilirane vode, u kojoj je prethodno otopljen disperzant DOLAPIX CE 64. Odgovarajuća količina disperzanta izvagana je pomoću analitičke vage te otopljena u 200 ml destilirane vode, kako bi 40 ml tako pripravljene otopine sadržavalo potrebnu količinu disperzanta. Suspenzije su homogenizirane u planetarnom kugličnom mlinu (PM 100, Retsch GmbH, Njemačka) pri brzini od 300 min^{-1}, u trajanju od 90 min (slika 5.5 A, B). Posuda i kuglice za homogenizaciju napravljene su od aluminijeve oksidne keramike, kako bi se izbjegla kontaminacija uzoraka (slika 5.5 C). U posudu za homogenizaciju najprije je dodano 40 ml destilirane vode sa željenom količinom disperzanta. Zatim je staklenim štapićem polagano umiješan keramički prah (Al_2O_3 i ZrO_2 u odgovarajućem omjeru). Na kraju je umiješano 10 keramičkih kuglica za homogenizaciju,

promjera 10 mm.

Po završetku homogenizacije, keramičke su kuglice filtriranjem odvojene od suspenzije (slika 5.5 D). Potom su suspenzije 15 minuta tretirane u ultrazvučnoj kupelji BRANSONIC 220 (Branson Ultrasonics Corp., SAD), frekvencije 50 kHz i snage 120 W, radi uklanjanja mjehurića zraka i eventualnih aglomerata. Na tako pripravljenim suspenzijama provedena su reološka mjerenja.



Slika 5.5 Priprava keramičkih suspenzija: (A) planetarni kuglični mlin Retsch PM 100; (B) pozicioniranje posude za miješanje u planetarnom kugličnom mlinu; (C) otvorena posuda mlina nakon provedene homogenizacije; (D) filtracija suspenzije (odvajanje keramičkih kuglica).

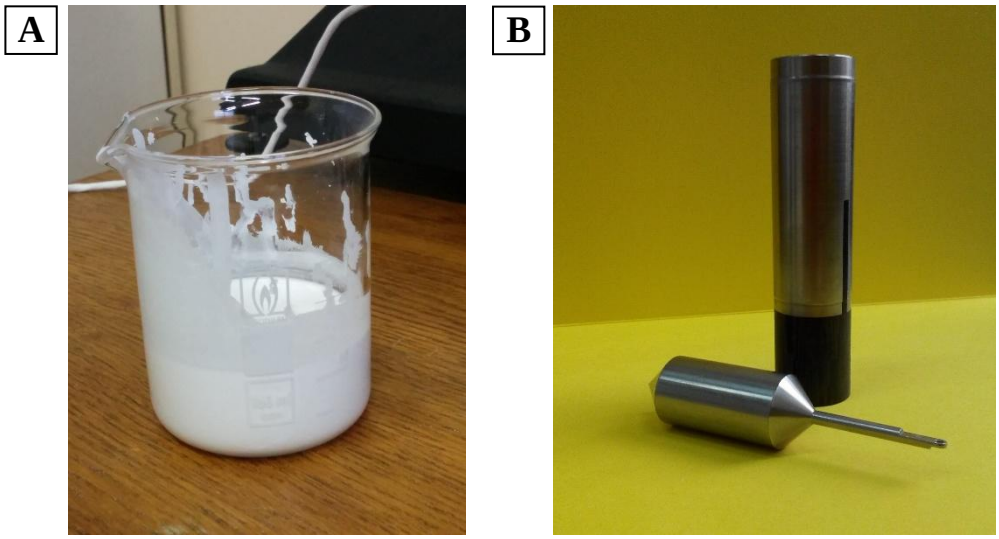
5.4. Karakterizacija visokokoncentriranih vodenih suspenzija

5.4.1. Reološka mjerenja

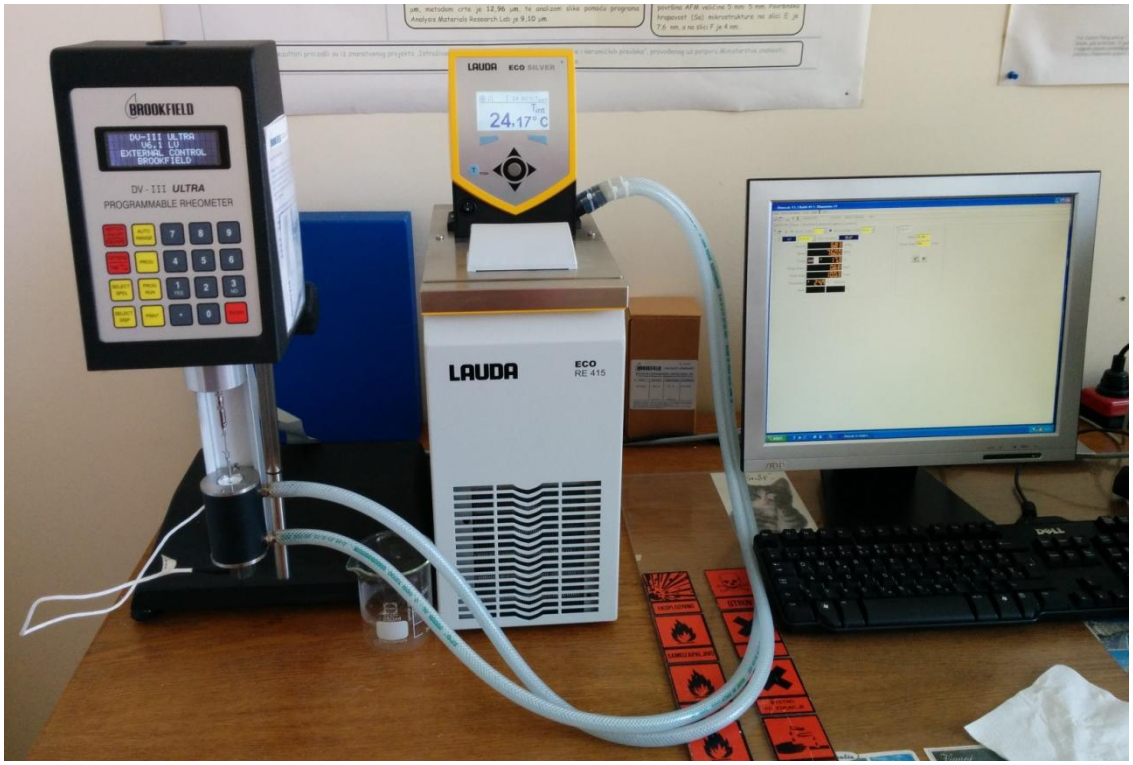
Kako bi se utvrdio optimalni sadržaj disperzanta, određena su reološka svojstva pripravljenih suspenzija. Mjerenja su provedena na rotacijskom viskozimetru DV-III Ultra (Brookfield Engineering Laboratories, Inc., SAD). Korištena je komora za male uzorke (*small sample chamber*) uz pripadajuće vreteno SC4-18 (slika 5.6), koje se pokazalo prikladno za postignute viskoznosti. Program za mjerenje definiran je pomoću modula *speed ramp*, u kojem se brzina smicanja povećava od minimalne do maksimalne vrijednosti, nakon čega se ponovno vraća na minimalnu vrijednost. Viskoznost je očitavana pri definiranim brzinama smicanja, u točno 50 jednakih intervala, pri čemu je brzina smicanja povećavana od 0,1 s^{-1} do 180 s^{-1}. Nakon postizanja svoje maksimalne vrijednosti (180 s^{-1}), brzina smicanja smanjivana je do početne vrijednosti (0,1 s^{-1}). Na svakoj od definiranih 50 brzina smicanja uzorak je zadržan točno 3 sekunde, a viskoznost je očitana neposredno prije promjene brzine. Uzorci su temperirani na 25±1 °C pomoću termostatirane kupelji Lauda Eco RE 415 (LAUDA-Brinkmann, LP, SAD). Korišteni uređaji prikazani su slikom 5.7, a njihove radne karakteristike tablicom 5.4.

Tablica 5.4 Radne karakteristike viskozimetra i termostatirane kupelji [117,118]

	karakteristika	**vrijednost**
rotacijski viskozimetar Brookfield DV-III Ultra	raspon brzina pri mjerenju viskoznosti	0,01–250 min^{-1}
		korak: 0,01 min^{-1} za brzine od 0,01 do 0,99 min^{-1}; 0,1 za brzine od 1,0 do 250 min^{-1}
	vremenski intervali pri ispitivanju tečenja	100–1000 ms
	točnost mjerenja viskoznosti	±1,0% u cijelom mjernom području, za određeno vreteno pri određenoj brzini
	raspon mjerenja temperature	-100 do 300 °C
	točnost mjerenja temperature	±1,0 °C od -100 do 150 °C
		±2,0 °C od 150 do 300 °C
	točnost momenta	±1,0%
	ponovljivost momenta	±0,2%
	okolišni uvjeti	temperatura: 0–40 °C
		relativna vlažnost zraka: 20–80%
termostatirana kupelj LAUDA Eco RE 415	volumen spremnika	4 L
	maksimalan protok vode	22 L min^{-1}
	snaga grijača	2,6 kW
	temperaturna stabilnost	±0,02 °C



Slika 5.6 Ispitivanje reoloških svojstava suspenzija: (A) pripravljena suspenzija nakon homogenizacije; (B) korišteno vreteno s pripadajućom komorom



Slika 5.7 Postav za određivanje reoloških svojstava – reometar Brookfield DV-III Ultra i termostatirana kupelj Lauda Eco RE 415, uz pripadajuće računalo za softversku analizu

Brzina smicanja gravitacijskog lijevanja iznosi oko 50 s^{-1}. Zbog toga je kod ispitivanih suspenzija očitana viskoznost pri brzini smicanja od 51,44 s^{-1}, što je bila vrijednost najbliža traženoj. Za svaku od pripravljenih keramičkih suspenzija s različitim udjelima disperzanta

DOLAPIX CE 64, provedena su reološka mjerenja i očitana viskoznost pri navedenoj brzini smicanja. Najmanja očitana viskoznost za svaku skupinu suspenzija smatra se optimalnom, kao i sadržaj disperzanta prisutan u tom sustavu. Svaki pojedini sastav suspenzija pripravljen je i analiziran pet puta, kako bi dobivene vrijednosti bile pouzdanije.

Nakon definiranja optimalnog sastava pojedine skupine suspenzija, snimljeni reološki dijagrami analizirani su pomoću tri matematička modela dostupna u pripadajućem programskom paketu RheoCalc: potencijski model, Binghamov plastični model te Herschel-Bulklyjev model. Navedeni matematički modeli predstavljeni su sljedećim jednadžbama [93]:

- potencijski model: $\tau = k\gamma^n$ (5.3)
- Binghamov plastični model: $\tau = \tau_0 + \rho\gamma$ (5.4)
- Herschel-Bulklyjev model: $\tau = \tau_0 + k\gamma^n$ (5.5)

U upotrijebljenim modelima prisutne su sljedeće fizikalne veličine:

τ – smično naprezanje, Pa,

τ_0 – granica tečenja, Pa,

k – indeks konzistencije (tečenja),

γ – smična brzina, s^{-1},

n – konstanta smične brzine,

ρ – plastična viskoznost, Pa.

5.4.2. Sedimentacijski testovi

Nakon završenih reoloških mjerenja i odabranog optimalnog udjela disperzanta, provedeni su sedimentacijski testovi. Ponovno su pripravljene tri skupine suspenzija, prema prvotno opisanom planu i protokolu (poglavlje 5.3), uz dodatak *optimalnog udjela disperzanta*. Tako pripravljenim suspenzijama određena je pH vrijednost na pH-metru FE20/EL20, proizvođača Mettler Toledo GmbH, Švicarska (rezolucija 0,01; raspon greške 0,01). U ovom slučaju nije se mijenjala pH vrijednost uzorcima, nego se samo htjelo potvrditi da su pripravljene suspenzije stabilne uz optimalni dodatak disperzanta pri dobivenoj pH vrijednosti.

Nakon određivanja pH vrijednosti, 14 mL svake pojedine suspenzije uliveno je u epruvetu, koja je stavljena na stalak i ostavljena da miruje. Što je suspenzija nestabilnija, keramički će prah prije sedimentirati, odn. prah će se razdvojiti od destilirane vode te će biti moguće uočiti dvije faze – čvrstu i tekuću [77,84,86]. Stabilnost suspenzije promatra se mjerenjem volumena suspenzije kroz određeno vremensko razdoblje, što je u ovom slučaju iznosilo sedam dana.

5.5. Priprava stabilnih 70%-tnih vodenih suspenzija

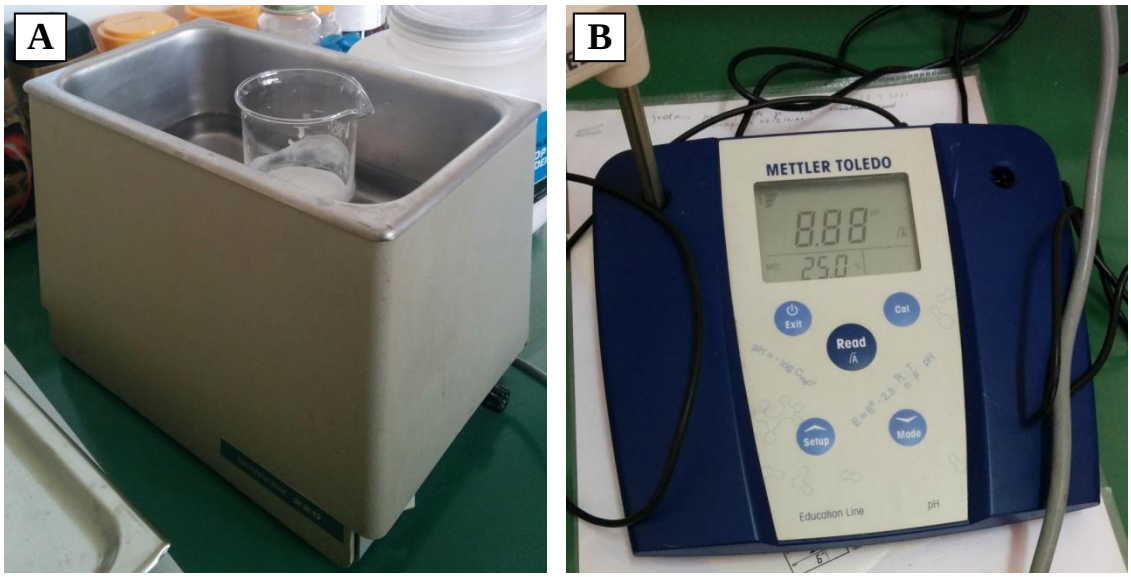
Nakon što su optimalni udjeli disperzanta DOLAPIX CE 64 utvrđeni reološkim mjerenjima te potvrđeni sedimentacijskim testovima, uslijedila je **druga faza istraživanja** – priprava stabilnih suspenzija za lijevanje monolitne Al_2O_3 i kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike.

Kao i u prethodno opisanim eksperimentima (poglavlje 5.3), pripravljene su tri skupine suspenzija, koje su se razlikovale po sadržaju praha Al_2O_3 i ZrO_2 te udjelu disperzanta DOLAPIX CE 64 (sadržaj disperzanta izražen na masu suhe tvari). Sastav pripravljenih suspenzija prikazan je u tablici 5.5.

Tablica 5.5 Sastav stabilnih suspenzija za pripravu uzoraka monolitne Al_2O_3 i kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike.

skupina uzoraka (suspenzija)	sadržaj suhe tvari, %	sastav keramičkog praha	optimalni sadržaj disperzanta, %
1	70	100% Al_2O_3	0,2
2	70	99% Al_2O_3 + 1% ZrO_2	0,3
3	70	90% Al_2O_3 + 10% ZrO_2	1,0

Tijek priprave suspenzija jednak je prethodno opisanom protokolu (prva faza istraživanja, poglavlje 5.3). Za pripravu suspenzija upotrijebljena je veća posuda planetarnog kugličnog mlina, kako bi se odjednom moglo izliti više uzoraka. U posudu planetarnog kugličnog mlina napravljenu od Al_2O_3 keramike dodano je 120 ml destilirane vode u kojoj je prethodno otopljena odgovarajuća količina disperzanta DOLAPIX CE 64 (optimalna količina određena u preliminarnim istraživanjima). Zatim je umiješano 288 g Al_2O_3 i ZrO_2 praha, u odgovarajućem omjeru (100:0; 99:1, odn. 90:10). Za homogenizaciju je korišteno 10 keramičkih (Al_2O_3) kuglica promjera 20 mm. Suspenzije su pripremljene u planetarnom kugličnom mlinu s istim parametrima kao u prethodnoj fazi istraživanja – homogenizacija u trajanju od 90 minuta pri 300 min^{-1}. Po završetku homogenizacije, keramičke su kuglice filtracijom odvojene od suspenzije. Nakon toga je uslijedio tretman u ultrazvučnoj kupelji BRANSONIC 220 u trajanju od 15 minuta te određivanje pH vrijednosti na pH-metru Mettler Toledo FE20/EL20 (slika 5.8). Dio svake suspenzije (oko 10 ml) odvojen je za ponavljanje reoloških mjerenja, kako bi se snimili reološki dijagrami realnih uzoraka.



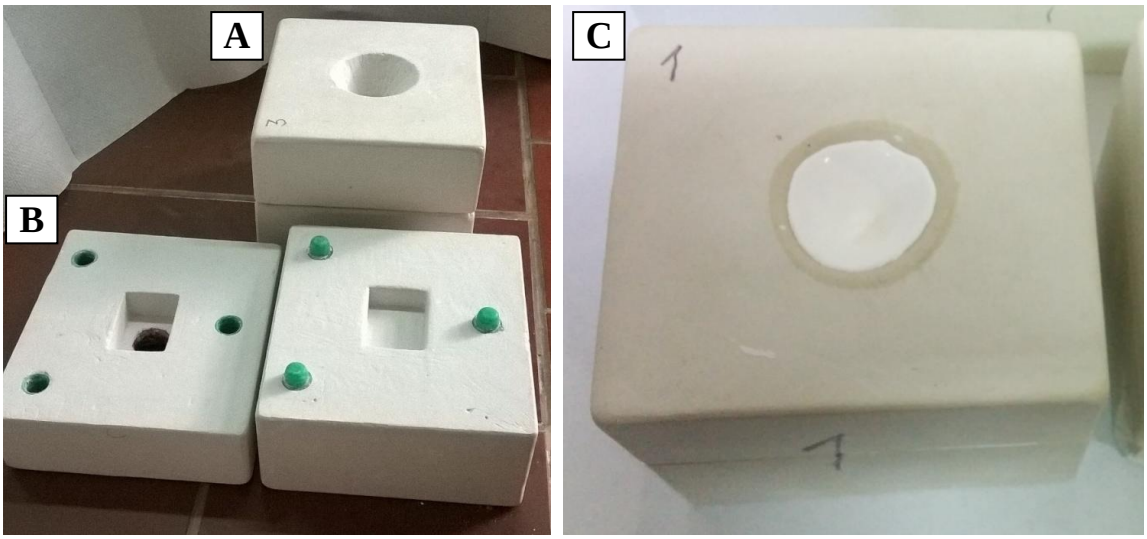
Slika 5.8 (A) Tretiranje suspenzije u ultrazvučnoj kupelji; (B) određivanje pH vrijednosti suspenzije

5.6. Priprava i karakterizacija sirovaca

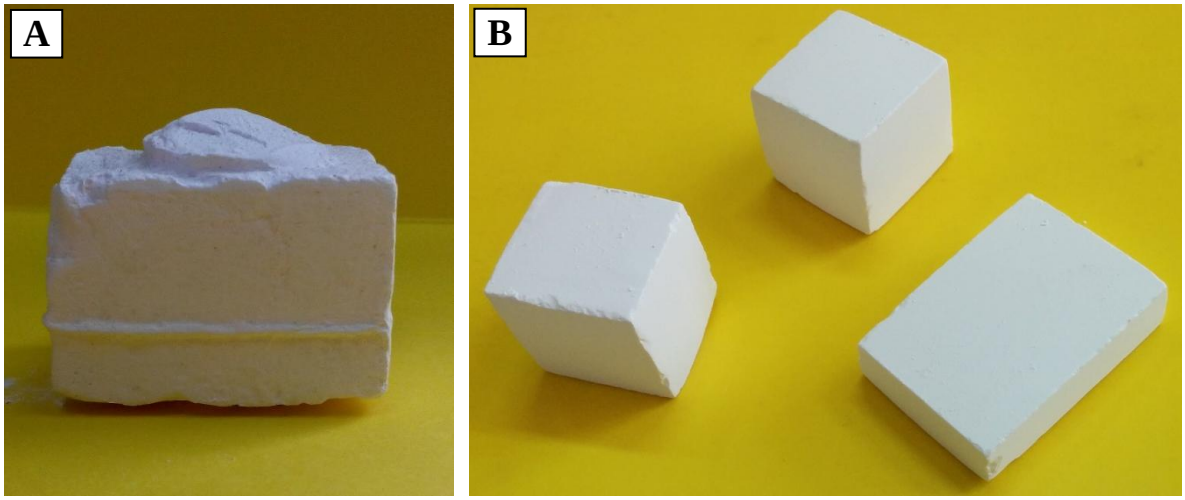
5.6.1. Priprava sirovaca u gipsanom kalupu

Izrađeno je ukupno 5 rastavljivih gipsanih kalupa za lijevanje suspenzija (slika 5.9). Unutrašnje dimenzije kalupa su 25×25×35 mm. Suspenzije s optimalnim udjelom disperzanta izlivene su u prethodno pripremljene gipsane kalupe. Priprema kalupa sastojala se od škropljenja vodom i posipanja glinenim prahom, kako bi se sirovci kasnije lakše odvojili od kalupa.

Izliveni uzorci sušeni su u gipsanom kalupu na sobnoj temperaturi tijekom 48 h. Nakon vađenja iz kalupa, sirovci su sušeni 3 h u sušioniku Instrumentaria ST05 (Instrumentaria d.d., Sesvete) na 100 °C. Potom je provedena zelena obrada, odn. brušenje sirovaca, te njihovo označavanje. Uzorci su oblikovani u kocke duljine stranice 20 mm, kako bi nakon sinteriranja i pripreme površine sinteriranog uzorka poprimile dimenziju od oko 17 mm, što odgovara zahtjevima tribometra. Nekoliko je uzoraka odvojeno za druge vrste karakterizacije (tvrdoća, žilavost, mikrostruktura) pa njihove dimenzije nisu bile strogo definirane. Dio pripravljenih sirovaca prikazan je na slici 5.10.



Slika 5.9 Gipsani kalupi korišteni za pripravu sirovaca monolitne i kompozitne keramike: (A) zatvoren kalup; (B) rastavljen kalup; (C) sirovac tijekom sušenja u kalupu



Slika 5.10 Pripravljeni sirovci: (A) nakon vađenja iz kalupa; (B) nakon zelene obrade

5.6.2. Određivanje dimenzija i gustoće sirovaca

Izmjerene su dimenzije sirovaca, kako bi se mogao odrediti njihov volumen, gustoća i skupljanje nakon sinteriranja. Masa uzoraka određena je na analitičkoj vagi Ohaus AP250D (Ohaus Europe GmbH, Švicarska). Zbog poroznosti sirovaca, nije bilo moguće odrediti gustoću pomoću vage za mjerenje Arhimedove gustoće, budući da se u spomenutoj metodi uzorak uranja u kapljevinu. Iz tog je razloga gustoća sirovaca određena računski, kao omjer izmjerene mase i izračunatog volumena:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m}{a \cdot b \cdot c} \tag{5.6}$$

Gdje je:

ρ – gustoća, g cm^{-3},

m – masa, g,

V – volumen, cm^3,

a – duljina uzorka, cm,

b – širina uzorka, cm,

c – visina uzorka, cm.

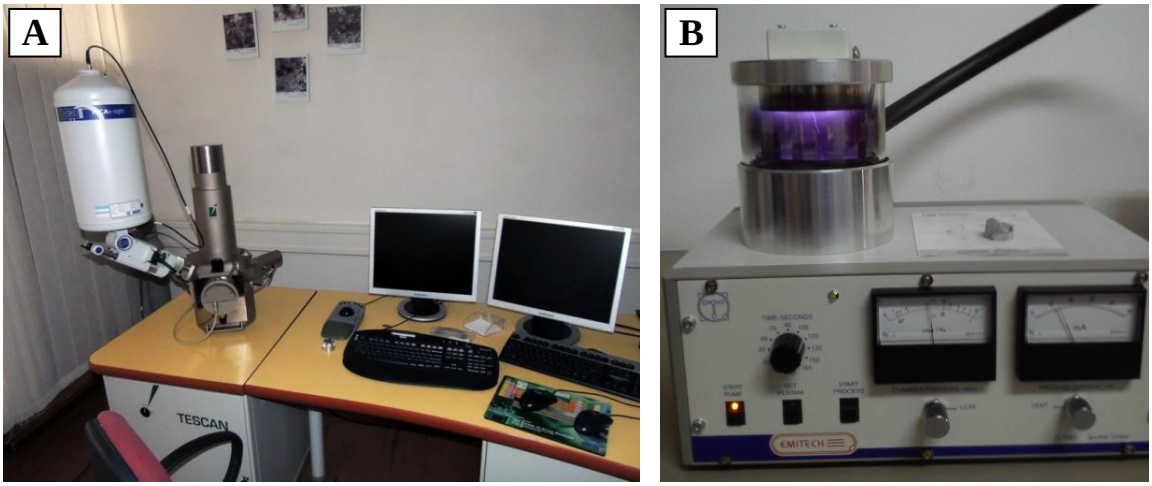
5.6.3. Analiza mikrostrukture i elementnog sastava površine sirovaca

Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) korištena je za analizu mikrostrukture pripravljenih sirovaca.

Elektronski mikroskop je znanstveno-istraživački instrument koji koristi zrake elektrona za istraživanje uzoraka u mikro- i nanometarskom području. SEM ili pretražni elektronski mikroskop (engl. *scanning electron microscope*) koristi snop elektrona koji pretražuje („skenira“) uzorak te izaziva niz reakcija s atomima površine. Detektori registriraju raspršene elektrone te formiraju sliku na ekranu ili fotopapiru. Postoje dvije vrste detektora, koje detektiraju elektrone ovisno o njihovoj energiji. Povratno raspršeni (engl. *backscatter*) elektroni imaju veću energiju i kao rezultat daju sliku mikrostrukture. Sekundarni (engl. *secondary*) elektroni su oni elektroni koji su otpušteni s površine zbog djelovanja elektronske zrake. Imaju vrlo malu kinetičku energiju, a njihovom detekcijom dobiva se informacija o topografiji površine. Razvoju SEM-a pogodovala je spoznaja da elektroni u vakuumu putuju pravocrtno te da električna i magnetska polja na njih djeluju kao leće i zrcala na svjetlo (fokusiraju ili reflektiraju snop). Uz SEM obično se koristi i EDS detektor (engl. *energy dispersive X-ray spectroscopy*) za mikroanalizu kemijskog sastava. Detektor je dioda koja pretvara energiju rendgenskih zraka u električni naboj proporcionalan energiji tih zraka. Na ovaj je način moguće odrediti koji su elementi prisutni u mikrostrukturi te kakav je njihov raspored (engl. *mapping*). Budući da SEM pretražuje uzorak elektronskim snopom, uzorci moraju biti vodljivi. Ukoliko to nije slučaj, naparuju se tankim filmom zlata, platine, paladija ili sl. [22,23,99,112,119].

U ovom je istraživanju upotrijebljen elektronski mikroskop Tescan Vega TS5136MM (Tescan Orsay Holding, a.s., Češka). Prije analize uzorci su napareni smjesom zlata i paladija, za što je korišten naparivač SC7620 Sputter Coater Quorum (Quorum Technologies Ltd, UK). Oba uređaja prikazana su slikom 5.11, a njihove radne karakteristike tablicom 5.6. Snimljena je

mikrostruktura i određena veličina, oblik te raspored kristalnog zrna pripravljenih sirovaca monolitne i kompozitne keramike.



Slika 5.11 (A) SEM Tescan Vega TS5136MM; (B) naparivač SC7620 Sputter Coater Quorum [99]

Tablica 5.6 Radne karakteristike naparivača i elektronskog mikroskopa [119]

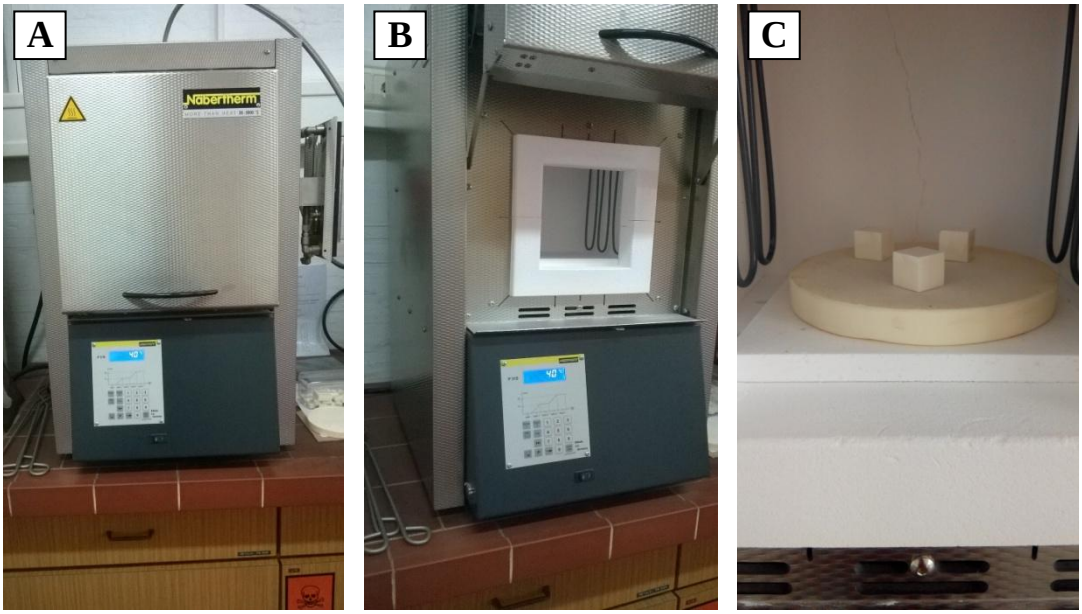
	karakteristika	**vrijednost**
naparivač Sputter Coater SC7620	napon, V	230
	meta	zlato-paladij
	udaljenost mete, mm	45
	izlazni napon, V	800
	kontrola sustava	ručno
	rezolucija, s	15
	protok, L min^{-1}	25
	brzina naparivanja, nm min^{-1}	6
	debljina sloja, nm	1–20
	jednolikost sloja, %	> 10
	plin	argon
pretražni elektronski mikroskop Tescan Vega TS5136MM	radna udaljenost, mm	25
	energija, eV	20
	povećanje	1000 – 10000×
	detektori	1. detektor povratnih elektrona 2. detektor sekundarnih elektrona 3. energijski razlučujuća rendgenska spektroskopija (EDS)

5.7. Priprava i karakterizacija sinteriranih uzoraka

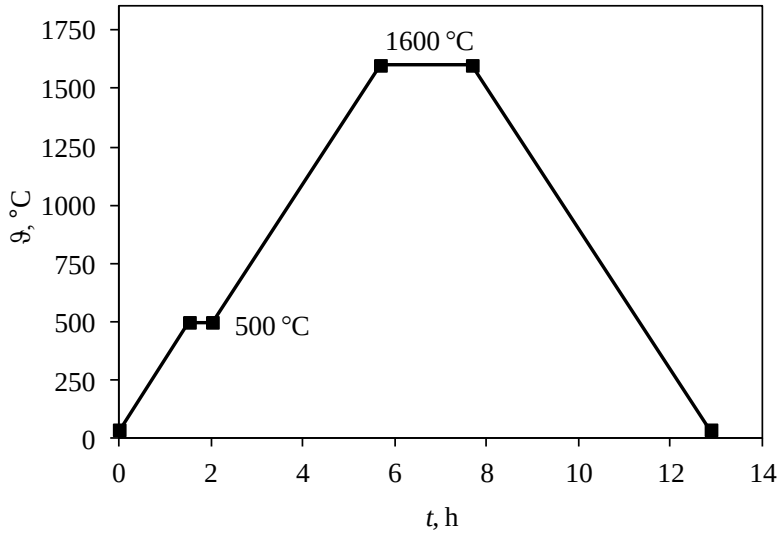
5.7.1. Sinteriranje pripravljenih sirovaca

Nakon obrade sirovci su sinterirani u laboratorijskoj peći Nabertherm P310 (Nabertherm GmbH, Njemačka). Tehnička specifikacija peći prikazana je u tablici 5.7, a sama peć prikazana je slikom 5.12.

Režim sinteriranja definiran je u preliminarnim ispitivanjima. Uzorci su sa sobne temperature zagrijavani brzinom od 5 °C min^{-1} do 500 °C, gdje su izotermno držani 30 minuta, radi izgaranja organskih tvari, odn. disperzanta DOLAPIX CE 64. Nakon toga, uzorci su istom brzinom (5 °C min^{-1}) zagrijavani do 1600 °C, gdje su izotermno držani 120 minuta. Po završetku sinteriranja, uzorci su ponovno ohlađeni na sobnu temperaturu, pri čemu je brzina hlađenja bila definirana brzinom hlađenja peći. Režim sinteriranja prikazan je u dijagramu postupka na slici 5.13.



Slika 5.12 Laboratorijska peć za sinteriranje Nabertherm P310: (A) vanjski izgled peći; (B) komora za sinteriranje; (C) uzorci u peći nakon sinteriranja i hlađenja



Slika 5.13 Dijagram postupka za primijenjeni režim sinteriranja

Tablica 5.7 Radne karakteristike laboratorijske peći Nabertherm P310 [120]

napon, V	~100–240
frekvencija el. struje, Hz	50/60
snaga, W	3,5
grijač 1: napon, V / jakost struje, mA	12 / max. 130
grijač 2: napon, V / jakost struje, mA	12 / max. 130
grijač 3: napon, V	kontinuirano 0–10
sigurnosna sklopka: napon, V / jakost struje, mA	~250 / 16
točnost mjerenja temperature, °C	± 3
temperatura skladištenja, °C	-20 do +70
radna temperatura, °C	0 do 40, uz odgovarajuće strujanje zraka
relativna vlažnost zraka, %	0–90, bez kondenzacije

5.7.2. Određivanje skupljanja i gustoće sinteriranih uzoraka

Uzorcima monolitne Al_2O_3 i kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike su nakon sinteriranja ponovno izmjerene dimenzije i masa. Promjena (smanjenje) dimenzija nakon sinteriranja naziva se skupljanje, a izražava se u postotcima.

Sinterirani su uzorci izvagani na istoj vagi kao i sirovci (analitička vaga Ohaus AP250D), kako bi se odredio gubitak mase, također izražen u postocima.

Arhimedova gustoća sinteriranih uzoraka određuje se vaganjem na posebnoj laboratorijskoj vagi – najprije na zraku, a potom u mediju poznate temperature. U ovom je istraživanju kao medij korištena destilirana voda. Korištena je laboratorijska vaga Mettler Toledo (Mettler Toledo GmbH, Švicarska), uz dodatak za mjerenje gustoće (Mettler Toledo density kit MS-

DNY-43), slika 5.14. Gustoća se određuje pripadajućim računalnim programom, prema standardu ASTM C373-88 (Standardizirana ispitna metoda za određivanje apsorpcije vode, gustoće, prividne poroznosti i prividne specifične težine sinteriranih keramičkih proizvoda, keramičkih pločica i staklenih pločica – engl. *Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products, Ceramic Tiles, and Glass Tiles*). Standard je sadržan u jednadžbama (5.7 i 5.8). Gustoća je, općenito, omjer mase i volumena. Volumen uzorka za ovu metodu definiran je prema standardu na sljedeći način:

$$V = \alpha \frac{A-B}{\rho_0 - \rho_L} \tag{5.7}$$

Gdje je

V – volumen uzorka, cm^3,

α – korekcijski faktor (uzima u obzir atmosferski tlak; α=0,99985),

A – masa uzorka na zraku, g,

B – masa uzorka u mediju, g,

ρ_0 – gustoća medija, g cm^{-3},

ρ_L – gustoća zraka, g cm^{-3} (ρ_L=0,0012 g cm^{-3}).

Gustoća (ρ) se prema spomenutom standardu može odrediti na sljedeći način:

$$\rho = \frac{A}{A-B}(\rho_0 - \rho_L) + \rho_L \tag{5.8}$$

Značenje simbola jednako je kao u izrazu (5.7).



Slika 5.14 Određivanje Arhimedove gustoće [99]

5.7.3. Keramografska priprema sinteriranih uzoraka

Kako bi se na sinteriranim uzorcima monolitne Al_2O_3 i kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike mogla provesti ispitivanja mehaničkih i tribooloških svojstava, potrebno je uzorke pripremiti na adekvatan način, prema propisanoj keramografskoj proceduri. Keramografija je dio znanosti o materijalima, a odnosi se na pripremu, ispitivanje i evaluaciju mikrostrukture keramičkih materijala. Prilikom keramografske analize, na uzorcima se određuje veličina, oblik i raspored kristalnih zrna i pora, utvrđuje se udjel staklene faze te eventualne nepravilnosti u mikrostrukturi [70].

Keramografska priprema uzoraka za ovo istraživanje provedena je u poduzeću Applied Ceramics d.o.o., Sisak.

Uzorci za tribološka ispitivanja pripremljeni su u obliku kocke veličine stranice 17 mm. Odabrani uzorci za ispitivanja mehaničkih svojstava (određivanje tvrdoće i lomne žilavosti) razbijeni su na manje komade te zaliveni u polimernu masu *Buehler transoptic powder* (Buehler, Illinois Tool Works Inc., SAD).

Keramografska priprema uzoraka sastoji se od čišćenja, brušenja i poliranja u više faza, kako je navedeno u tablici 5.8. Kako se čestice odvajaju od uzorka tijekom brušenja, može se dogoditi da se poneka čestica zadrži na površini obratka. Kako bi se spriječilo daljnje oštećenje površine takvim česticama, poslije brušenja, a prije poliranja uzorci su oprani u alkoholu (etanolu). Pred sam kraj poliranja u sustav se dodaje ulje za poliranje radi dobivanja sjaja. Zaliveni uzorci za keramografsku pripremu prikazani su na slici 5.15.

Tablica 5.8 Parametri strojne obrade (brušenja i poliranja) sinteriranih uzoraka

	grubo brušenje	**fino brušenje**	**poliranje**
redoslijed	1	2	3
uređaj	Planarna brusilica	Manualna glodalica	Manualna glodalica
alat	Dijamantna brusna ploča s metalnim vezivom	Dijamantna brusna ploča s polimernim vezivom	Tkanina (prešani filc) uz pastu za poliranje
oznaka alata	D220	D800	
veličina zrna abraziva	65 μm	16 μm	2–4 μm
hlađenje	rashladna emulzija	vrlo čista rashladna emulzija	–
brzina vrtnje alata	1000 min^{-1}	2000 min^{-1}	1000 min^{-1}



Slika 5.15 Zaliveni uzorci za keramografsku pripremu

5.7.4. Analiza mikrostrukture i elementnog sastava površine sinteriranih uzoraka

Za analizu mikrostrukture i elementnog sastava površine sinteriranih uzoraka korištena je pretražna elektronska mikroskopija uz energijski razlučujuću rendgensku spektroskopiju (SEM/EDS), elektronskim mikroskopom Tescan Vega TS5136MM. Naparivač SC7620 Sputter Coater Quorum korišten je za naparivanje uzoraka smjesom zlata i paladija, odn. kao priprema za SEM/EDS analizu, budući da sami uzorci nisu vodljivi. Radne karakteristike korištenih uređaja navedene su u tablici 5.6.

Određena je veličina, oblik i raspored kristalnog zrna na prijelomnim površinama pripravljenih uzoraka monolitne Al_2O_3 i kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike. EDS detektorom provedena je elementarna analiza uzoraka, a raspored elemenata po površini uzorka utvrđen je mapiranjem. Za uzorke monolitne Al_2O_3 keramike utvrđen je raspored aluminija i kisika, dok je za uzorke kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike, uz raspored aluminija i kisika, utvrđen i raspored cirkonija te itrija.

5.7.5. Ispitivanje mehaničkih svojstava sinteriranih uzoraka

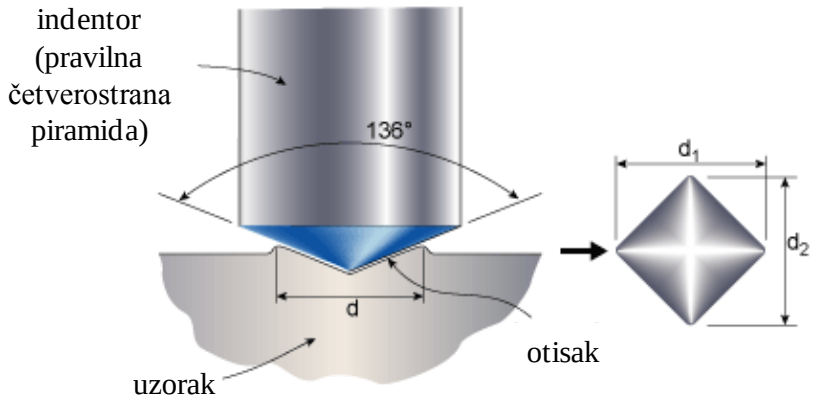
Dio sinteriranih uzoraka odvojen je za ispitivanje mehaničkih svojstava – određivanje tvrdoće po Vickersu (engl. *Vickers hardness*) te lomne žilavosti (engl. *fracture toughness*). Prije samog ispitivanja, uzorci su pripremljeni na odgovarajući način, prema keramografskoj proceduri opisanoj u poglavlju 5.7.3.

5.7.5.1. Određivanje tvrdoće po Vickersu

Tvrdoća je jedno od najčešće ispitivanih mehaničkih svojstava, a predstavlja otpornost materijala prodiranju drugog tijela, odn. opiranje trajnoj plastičnoj deformaciji. Tvrdoća se kao mehaničko svojstvo proučava već više od stotinu godina [121].

Razvijene su brojne metode mjerenja tvrdoće koje se međusobno značajno razlikuju. Sve metode utiskivanja (indentacijske metode) počivaju na istom temeljnom konceptu – indentor (penetrator) definirane geometrije određenom se silom utiskuje u ispitni uzorak. Veličina i dubina otiska pokazatelj su otpornosti plastičnoj deformaciji – u tvrđem materijalu, tj. materijalu otpornijem na plastičnu deformaciju, formirat će se manji otisak pri istom primijenjenom opterećenju.

Kod određivanja tvrdoće po Vickersu, u ispitivanom se materijalu ostavlja otisak pomoću indentora u obliku pravilne četverostrane dijamantne piramide (slika 5.16). Indentor prodire u ispitni uzorak, ostavljajući otisak u obliku kvadrata. Primijenjeno opterećenje mijenja se prema potrebama ispitivanja. Primijenjeno opterećenje uvijek se jasno naglašava, pa tako, primjerice oznaka *HV*1 označava silu utiskivanja od 1 kp, odnosno 9,8067 N. Vickersova tvrdoća obično se iskazuje kao bezdimenzijska veličina, no ukoliko se prethodno spomenuti faktor uzme u obzir, tvrdoća se može iskazati i u GPa (iznos se množi navedenim faktorom).



Slika 5.16 Vickersova metoda: prikaz indentora i otiska [122]

Tvrdoća po Vickersu (*HV*) određuje se iz duljine dijagonala otiska, prema sljedećem izrazu:

$$HV = \frac{F}{A} = \alpha \cdot \frac{F}{d^2} \tag{5.9}$$

Gdje je

F – primijenjeno opterećenje (sila utiskivanja), N,

A – površina otiska, mm^2,

α – geometrijska konstanta indentora (α=0,1891 za Vickersov indentor),

d – srednja duljina dijagonale otiska, mm.

Srednja duljina dijagonale otiska određuje se prema izrazu:

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2} \tag{5.10}$$

Pri čemu je

d_1 – duljina jedne dijagonale otiska, mm,

d_2 – duljina druge dijagonale otiska, mm.

Tvrdoća po Vickersu određena je prema normi HRN ISO EN 6507-1 [123]. U ovom je ispitivanju korišten tvrdomjer Indentec 5030 TKV (Indentec Hardness Testing Machines Ltd., UK), slika 5.17, pri opterećenju od 294 N (*HV*30). Na svakom je uzorku napravljeno 20 otisaka, a utiskivanje je trajalo 15 sekundi. Dijagonale otisaka mjerene su odmah po rasterećenju pomoću optičkog mikroskopa Olympus GX51F-5 (Olympus Imaging Corp., Japan). Tvrdoća je izračunata iz očitanih vrijednosti, prema izrazu (5.9).



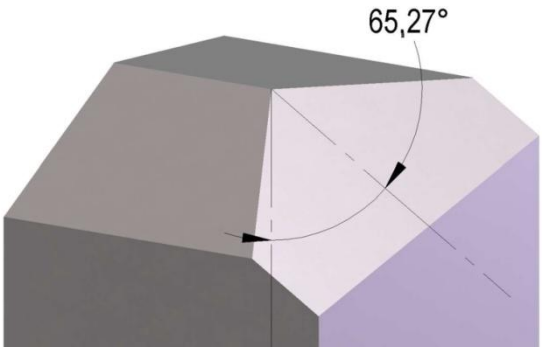
Slika 5.17 Referentni tvrdomjer Indentec 5030 TKV

5.7.5.2. Određivanje nanotvrdoće i modula elastičnosti

Nanoindentacija (engl. *nanoindentation*) naziv je za metodu kojom je moguće izmjeriti tvrdoću na uzorcima vrlo malih dimenzija, čak i tvrdoću izolirane faze. Prefiks „nano“ ne odnosi se na dimenzije uzorka, niti ukazuje na činjenicu da je ispitivani materijal nanostrukturiran, već se odnosi na pomak indentora. Naime, konvencionalne tehnike mjerenja tvrdoće pokazale su ograničenja prilikom karakterizacije pojedinih uzoraka, kao što su tanki

filmovi, kod kojih materijal podloge bitno utječe na rezultate mjerenja. Iz tog su razloga razvijeni uređaji s indentorima vrlo malih dimenzija, koji prodiru u ispitni uzorak nekoliko desetaka nanometara do nekoliko mikrometara. Primijenjeno opterećenje iznosi od 1 mN do 1 N. Budući da su sile utiskivanja i pomaci vrlo mali, pogreška u očitavanju rezultirala bi velikom greškom prilikom interpretacije rezultata pa je ljudski faktor sveden na minimum. Uređaji, tzv. nanotvrdomjeri, povezani su s računalom te u realnom vremenu kontinuirano snimaju krivulju opterećenja i rasterećenja uzorka, uz istovremeno mjerenje dubine prodiranja. Ovisno o vrsti tvrdomjera, pripadajući programski paketi određuju karakteristične vrijednosti: nanotvrdoću, utisni modul elastičnosti, puzanje viskoelastičnih materijala, lomnu žilavost, energiju elastične i plastične deformacije te pokazuju dijagram ovisnosti dubine prodiranja o primijenjenom opterećenju [54,124-126].

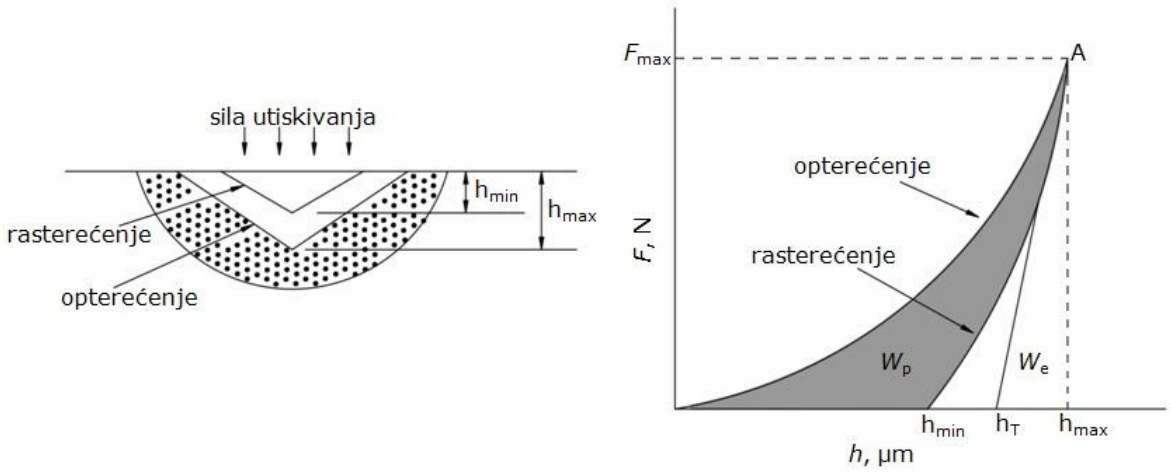
Kod ovakvih se uređaja koriste različiti indentori, ovisno o svojstvima ispitivanih materijala. Za ispitivanje vrlo tvrdih materijala, kao što su keramike, obično se koriste Vickers ili Berkovich indentor. Berkovichev tvrdomjer kao indentor koristi trostranu piramidu (slika 5.18), a otisak koji nastaje proporcionalan je s otiskom Vickersovog indentora pa je moguće uspoređivati podatke dobivene na ova dva načina. Mjerenje tvrdoće po Vickersu daje informacije o ponašanju materijala pri plastičnoj deformaciji. Nasuprot tome, ispitivanja nanoindentorom daju podatke o plastičnoj i elastičnoj deformaciji te o viskoelastičnom ponašanju [54,124-126].



Slika 5.18 Vrh indentora za određivanje tvrdoće po Berkovichu [125]

Prednosti nanoindentacije su [54,124]:

- Određivanje elastičnih i plastičnih svojstava materijala pri svakom utiskivanju,
- Određivanje svojstava tankih filmova bez utjecaja osnovnog materijala na rezultate,
- Uklanjanje ljudskog faktora zbog automatizacije postupka.



Slika 5.19 Krivulja opterećenja i rasterećenja pri nanoindentaciji (prema [54]**)**

Prilikom utiskivanja nanoindentora, bilježi se krivulja opterećenja i rasterećenja (slika 5.19). Dijagram predstavlja ovisnost dubine utiskivanja h o primijenjenom opterećenju F. Krivulja raste od ishodišta do točke A, tj. do postizanja maksimalnog opterećenja (F_{max}) i maksimalne dubine prodiranja (h_{max}). U slučaju idealno elastičnog materijala, krivulja rasterećenja savršeno prati krivulju opterećenja. Ukoliko se te dvije krivulje ne poklapaju, odn. ukoliko među njima postoji određena površina (sivo područje na slici 5.19), u materijalu je zabilježena i plastična deformacija. Rad elastične deformacije označava se s W_e, dok je W_p rad plastične deformacije. Oznaka h_{min} na dijagramu odgovara dubini na koju se utisnuta površina vraća nakon rasterećenja. Iz nagiba tangente na krivulju rasterećenja može se odrediti tzv. reducirani modul elastičnosti prema sljedećem izrazu:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\upsilon^2}{E} + \frac{1-\upsilon_i^2}{E_i} \tag{5.11}$$

Gdje je:

E_r – reducirani modul elastičnosti, N mm^{-2},

E – modul elastičnosti ispitivanog uzorka, N mm^{-2},

E_i – modul elastičnosti indentora, N mm^{-2},

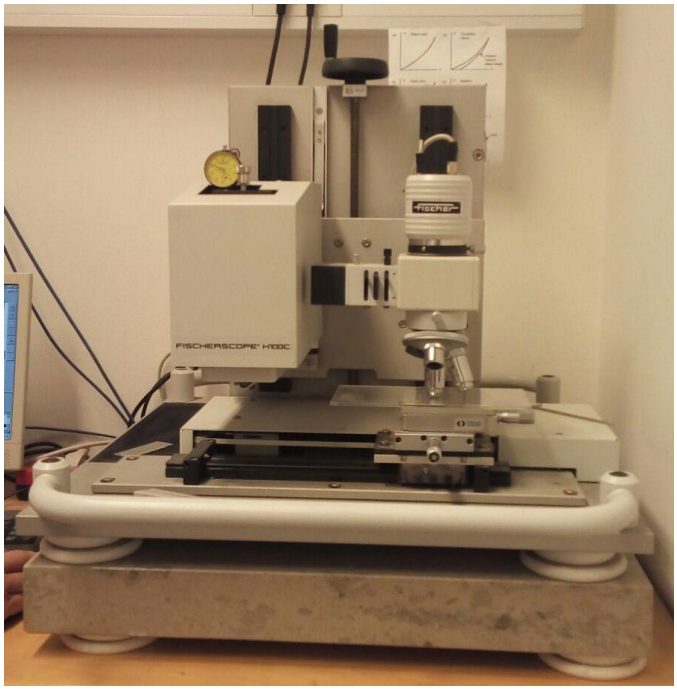
υ – Poissonov faktor uzorka,

υ_i – Poissonov faktor indentora.

Budući da je modul elastičnosti indentora obično vrlo visok, a Poissonov faktor vrlo nizak (poprima vrijednosti od 0 do 0,5 za izotropne materijale), cijeli drugi dio jednadžbe (5.11) zapravo se može zanemariti, tj. $\frac{1-\upsilon_i^2}{E_i} \approx 0$. Budući da se reducirani modul elastičnosti, odn. parametar krutosti kontakta, može odrediti iz nagiba tangente (slika 5.19), iz jednadžbe (5.11)

moguće je izračunati utisni modul elastičnosti za ispitni uzorak [54,124-126]. Oznaka h_T na dijagramu označava kontaktnu dubinu, odn. presjecište apscise i tangente na krivulju rasterećenja [54].

Određivanje nanotvrdoće i utisnog modula elastičnosti za ovo istraživanje provedeno je u Institutu Jožef Stefan, Odsek za tanke plasti in površine (Ljubljana, Slovenija). Korišten je uređaj Fischerscope H100C (Fischer Technology, Inc., SAD) prikazan slikom 5.20. Raspon primijenjenog opterećenja bio je od 0,01 do 1 N (1 – 100 g). Za svaku od pripravljenih skupina uzoraka određena je nanotvrdoća pri šest različitih opterećenja (10, 50, 100, 200, 500 i 1000 mN). Po uzorku i opterećenju provedeno je minimalno deset mjerenja dok nije dobiveno barem pet regularnih mjerenja. Odbačene su stršeće vrijednosti (engl. *outliers*). Kao pokazatelj mehaničkih svojstava, iskazan je utisni modul elastičnosti (E_{IT}), zatim omjer energije elastične deformacije i ukupne deformacije (n_{IT}; %) te plastična tvrdoća prema Vickersu (HV_{pl}).

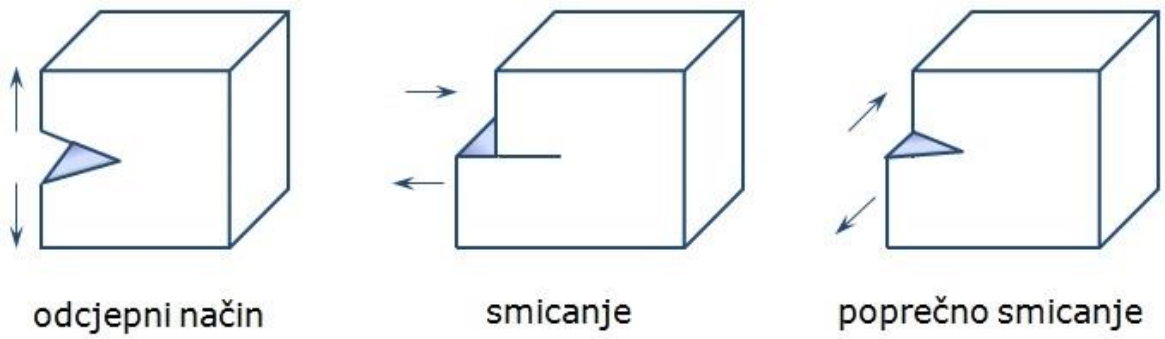


Slika 5.20 Uređaj za nanoindentaciju Fischerscope H100C

5.7.5.3. Određivanje lomne žilavosti

Lomna žilavost (K_{Ic}) pokazatelj je naprezanja potrebnog za propagaciju postojeće nesavršenosti i stoga važan parametar u predviđanju ponašanja strukturnih materijala u eksploataciji [127-129]. Pojavu nesavršenosti, kao što su pukotine, praznine, uključine i sl., nije uvijek moguće izbjeći. Iz tog se razloga u svakodnevnoj inženjerskoj praksi pretpostavlja pojava nesavršenosti u materijalima, dok se kritične komponente projektiraju pristupom

linearno-elastične mehanike loma (engl. *linear elastic fracture mechanics* – LEFM) [129]. Lomna žilavost obično se koristi za definiranje otpornost na lom za krhke materijale. Kod takvih materijala pukotina napreduje prema prvom (odcjepnom) načinu loma, što se označava indeksom I. Nasuprot tome, drugi (II) način podrazumijeva smicanje, a treći (III) poprečno smicanje [28,129,130]. Sva tri načina prikazana su slikom 5.21.



Slika 5.21 Načini otvaranja pukotine [129]

Faktor intenzivnosti naprezanja (engl. *stress intensity factor*) predstavlja veličinu naprezanja oko vrha pukotine. Vrijednost se utvrđuje analizom pukotina koje se javljaju uslijed djelovanja opterećenja, pri čemu za prvi način otvaranja pukotine vrijedi [130,131]:

$$K_{\mathrm{I}} = \sigma \cdot Y \cdot a^{0,5} \tag{5.12}$$

Gdje je

K_{I} – faktor intenzivnosti naprezanja na vrhu pukotine, MN $m^{-3/2}$,

σ – naprezanje, N mm^{-2},

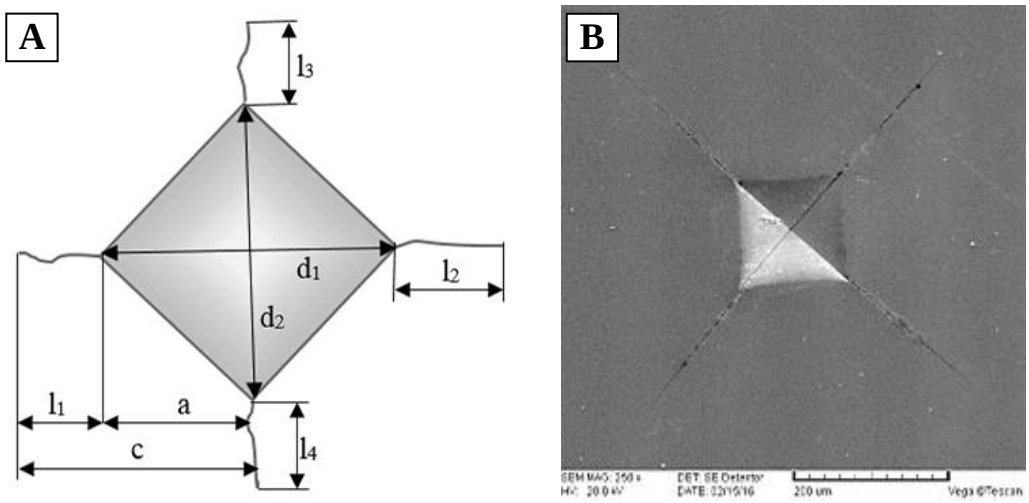
Y – bezdimenzijska konstanta, ovisna o geometriji uzorka i vrsti pukotine,

a – polovica ukupne duljine pukotine, m.

Vrijednost K_{I} pri kojoj dolazi do kolapsa konstrukcije naziva se kritični faktor intenzivnosti naprezanja (engl. *critical stress intensity factor*), odn. lomna žilavost (engl. *fracture toughness*), a označava se simbolom K_{Ic}. Postoji nekoliko normiranih eksperimentalnih metoda za određivanje lomne žilavosti, a utemeljene su na promatranju propagacije pukotine definirane geometrije [130-132]. Za edukativne svrhe moguće je koristiti i indirektne metode, budući da su investicijski troškovi spomenutih normiranih metoda relativno visoki, a priprava keramičkih uzoraka kompliciranа.

Lomna žilavost keramičkih materijala često se određuje metodama utiskivanja (engl. *indentation technique*). Prilikom određivanja tvrdoće metodom po Vickersu, kod krhkih se materijala iz vrhova otiska počinju širiti pukotine [12,28,130,131,133-135], kao što je vidljivo na slici 5.22. Kod loma žilavih materijala, dulja pukotina obično ukazuje na veću plastičnu

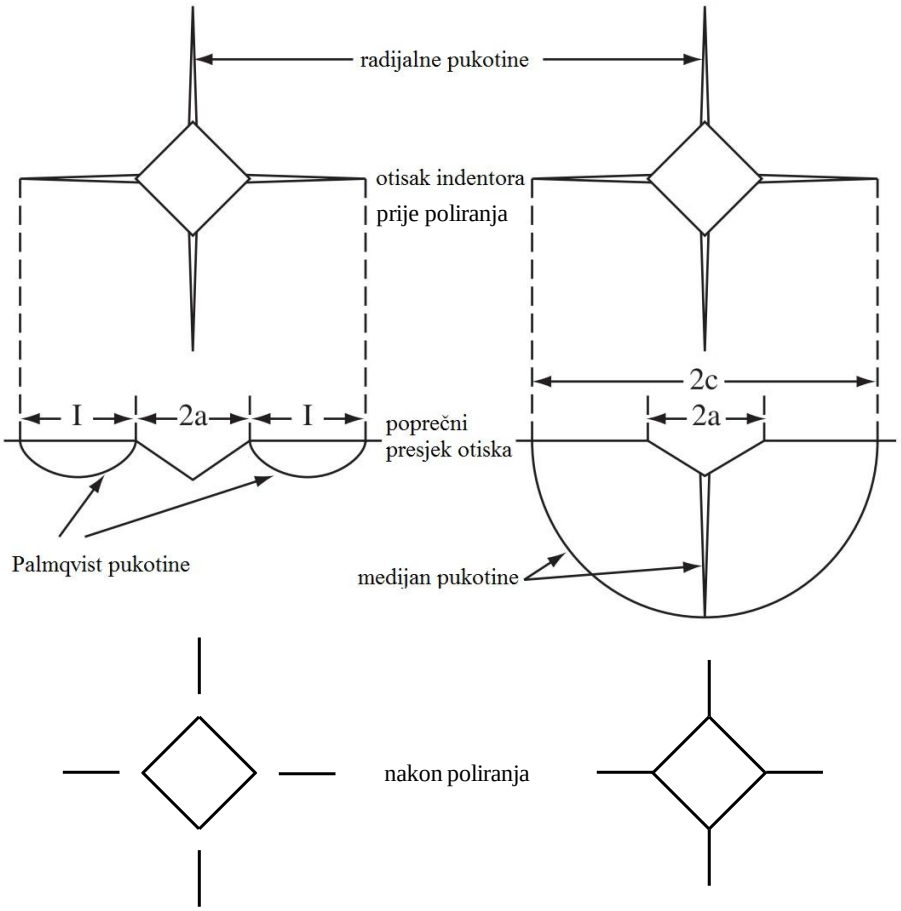
deformaciju, tj. veću žilavost materijala. Kod krhkih materijala vrijedi obrnuta zakonitost – budući da pukotine nastaju praktički bez ikakve plastične deformacije, veće pukotine u pravilu znače manju žilavost. Metoda utiskivanja prikladna je za određivanje lomne žilavosti keramičkih materijala, biomaterijala, bioloških tkiva i sl. [130,131,133-135].



Slika 5.22 Otisak Vickersovog indentora na krhkom materijalu : (A) karakteristične veličine; (B) otisak s pukotinama snimljen optičkim mikroskopom [130]

Temelje ovoj metodi dao je Palmqvist još u pedesetim godinama prošlog stoljeća kad je uočio pojavu pukotina pri mjerenju tvrdoće [136]. Mnogi su se znanstvenici bavili ovom problematikom, pokušavajući dovesti u vezu duljinu pukotina i lomnu žilavost krhkih materijala. Regresijskim metodama razvijeni su brojni empirijski i semi-empirijski matematički modeli [28]. Prilikom upotrebe tih modela važno je prepoznati o kojoj se vrsti pukotina radi. Definirano je više vrsta pukotina, a najčešće se pojavljuju Palmqvistove (radijalne) i medijan pukotine. Palmqvistove pukotine su pliće i površinske. Obično se javljaju pri nižim opterećenjima. Za razliku od njih, medijan pukotine formiraju se pri višim opterećenjima te propagiraju duboko ispod površine [28,137,138]. Postoje dva relativno jednostavna načina za identifikaciju pukotine. Prvi način je matematički: vrsta pukotine definira se iz omjera duljine pukotine (c) i polovice dijagonale otiska (a). Konkretno, ako je spomenuti omjer c/a manji od 2,5, formirana je Palmqvistova pukotina. Nasuprot tome, ako je c/a veći ili jednak 2,5, pojavila se medijan pukotina [12,127,130,137]. Drugi način uključuje vizualni pregled pukotine. Nakon utiskivanja, uzorak se polira tako da se skine površinski sloj pa se pukotine promotre pod mikroskopom. Budući da su Palmqvistove pukotine pliće, skidanjem površinskog sloja one se odvajaju od otiska (slika 5.23). Kako medijan pukotine propagiraju i ispod površine otiska, one ostaju povezane s otiskom bez obzira koliko se slojeva površine skine (slika 5.23) [12,28,131,137,138].

U mnogobrojnim istraživanjima vrste i prirode pukotina kod krhkih materijala pokazalo se da je žilavost funkcija omjera duljine pukotine (*c*) i polovice dijagonale otiska (*a*). Osim već spomenute indikacije vrste pukotine, utvrđeno je da omjer *c*/*a* poprima veće vrijednosti za relativno mekane materijale te je za monokristale općenito značajno manji nego za polikristalne materijale [64].



Slika 5.23 Razlika između Palmqvistove i medijan pukotine prije i poslije uklanjanja površinskog sloja otiska (prema [12,28,130,131,139,140]**)**

U literaturi je dostupno mnoštvo matematičkih modela za određivanje lomne žilavosti metodom utiskivanja [12,14,135,141]. Razvijeni modeli povezuju lomnu žilavost i sljedeće veličine: tvrdoću po Vickersu, duljinu pukotina, duljinu dijagonala otiska te modul elastičnosti. Opći oblik jednadžbe [28] koja pokazuje međuovisnost spomenutih veličina glasi:

$$K_{\mathrm{Ic}} = \Phi a^{0,5} H \left(\frac{E}{H}\right)^{0,4} f\left(\frac{c}{a}\right) \tag{5.13}$$

Gdje je

K_{Ic} – lomna žilavost, MPa $m^{1/2}$,

Φ – geometrijska konstanta,

H – tvrdoća, GPa (H=0,0098067 HV),

E – modul elastičnosti, GPa,

c – duljina pukotine od centra otiska do vrha pukotine, m,

a – polovica duljina dijagonale otiska $\left(\frac{d}{2}\right)$, m.

Ovisno o vrsti ispitivanog materijala i uvjetima ispitivanja, pojedini su istraživači razvili različite varijacije jednažbe (5.13). Ukoliko se uvrsti izraz za dobivanje tvrdoće (jednadžba (5.9)), lomna žilavost može se izraziti i kao funkcija primijenjenog opterećenja. Devet izabranih jednadžbi prikazano je u tablici 5.9, zajedno s izvorima i napomenom na koju se vrstu pukotine odnose.

Tablica 5.9 Modeli za određivanje lomne žilavosti metodom utiskivanja

autori	jednadžba	broj jednadžbe	vrsta pukotine
Casellas [14,142,143]	$K_{\mathrm{Ic}} = 0{,}024 \cdot \frac{F}{c^{1,5}} \cdot \left(\frac{E}{HV}\right)^{0,5}$	(5.14)	Palmqvist
Palmqvist [136]	$K_{\mathrm{Ic}} = 0{,}0028 \cdot HV^{0,5} \left(\frac{F}{T}\right)^{0,5}$	(5.15)	Palmqvist
Shetty et al. [133]	$K_{\mathrm{Ic}} = 0{,}0319 \cdot \frac{F}{a \cdot l^{0,5}}$	(5.16)	Palmqvist
Niihara et al. [133]	$K_{\mathrm{Ic}} = 0{,}0089 \cdot \left(\frac{E}{HV}\right)^{0,4} \cdot \frac{F}{a \cdot l^{0,5}}$ za $0{,}25 < l/a < 2{,}5$	(5.17)	Palmqvist
Anstis [12,14,135,140,141]	$K_{\mathrm{Ic}} = 0{,}016 \cdot \frac{F}{c^{1,5}} \cdot \left(\frac{E}{HV}\right)^{0,5}$	(5.18)	medijan
Evans i Charles [141]	$K_{\mathrm{Ic}} = 0{,}0752 \cdot \frac{F}{c^{1,5}}$	(5.19)	medijan
Tanaka [141]	$K_{\mathrm{Ic}} = 0{,}0725 \cdot \frac{F}{c^{1,5}}$	(5.20)	medijan
Niihara et al. [127]	$K_{\mathrm{Ic}} = 0{,}0309 \cdot \left(\frac{E}{HV}\right)^{0,4} \cdot \frac{F}{c^{1,5}}$	(5.21)	medijan
Lankford [133,140]	$K_{\mathrm{Ic}} = 0{,}0782 \cdot (HV \cdot a^{0,5}) \left(\frac{E}{HV}\right)^{0,4} \cdot \left(\frac{c}{a}\right)^{-1,56}$	(5.22)	obje vrste

Simboli korišteni u tablici 5.9 objašnjeni su u tablici 5.10.

Tablica 5.10 Značenje simbola iz tablice 5.9

oznaka	mjerna jedinica	značenje
F	N	primijenjeno opterećenje pri određivanju tvrdoće po Vickersu
c	m	duljina pukotine od centra otiska do vrha pukotine
l	m	duljina pukotine (od vrha otiska do vrha pukotine)
T	m	ukupna duljina pukotina: $T=l_1+l_2+l_3+l_4$ (slika 5.22)
E	GPa	modul elastičnosti
HV	GPa	tvrdoća po Vickersu
a	m	polovica dijagonale otiska Vickersovog indentora $\left(\frac{d}{2}\right)$

Lomna žilavost pripravljenih uzoraka monolitne Al_2O_3 i kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike određena je metodom utiskivanja Vickersovog indentora. Tvrdoća po Vickersu izmjerena je kako je opisano u poglavlju 5.7.5.1. Lomna žilavost sinteriranih uzoraka određena je prema modelima iz tablice 5.9. Otisak Vickersovog indentora s karakterističnim veličinama potrebnima za određivanje tvrdoće i lomne žilavosti prikazan je na slici 5.22.

Metoda po Palmqvistu, prikazana jednadžbom (5.15), standardizirana je metoda za određivanje lomne žilavosti krhkih materijala neizravnim putem, a opisana je normom ISO 28079:2009 [123]. Najčešće korišten model za određivanje lomne žilavosti metodom utiskivanja jest model koji su predstavili Anstis i suradnici 1981. godine [12,14,135,141], a predstavljen je jednadžbom (5.18).

5.7.6. Ispitivanje triboloških svojstava sinteriranih uzoraka

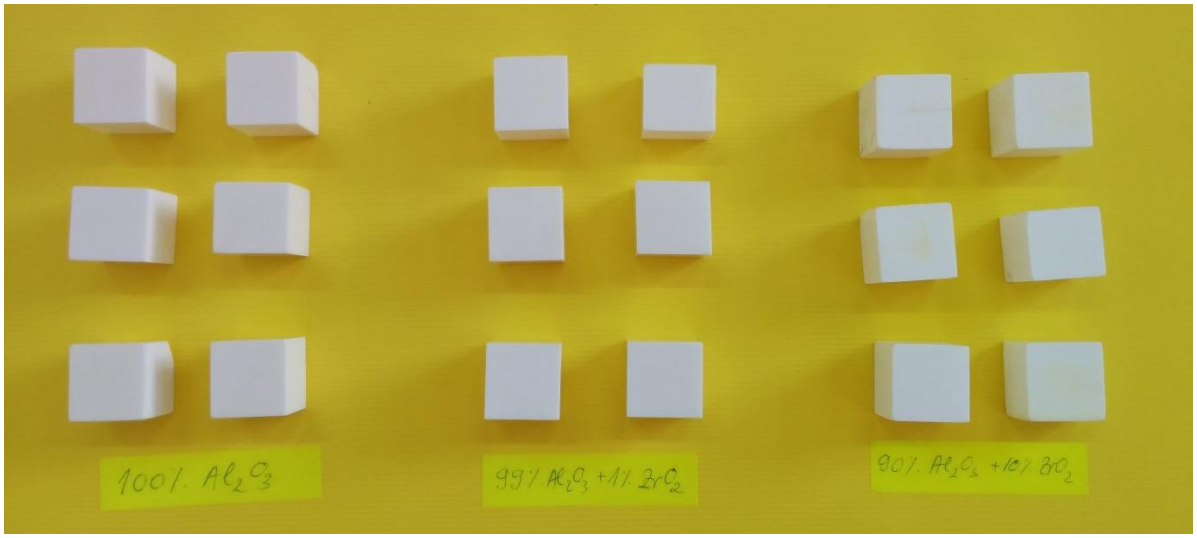
Za određivanje triboloških svojstava pripravljenih uzoraka monolitne i kompozitne keramike ispitana je njihova otpornost na eroziju česticama. Ispitivanje je provedeno s dva različita erodenta – silicijev dioksid (SiO_2) i silicijev karbid (SiC), uz variranje kuta upada erodenta (30°, 60°, odn. 90°). Svi parametri ispitivanja navedeni su u tablici 5.11.

Tablica 5.11 Parametri triboloških ispitivanja sinteriranih uzoraka

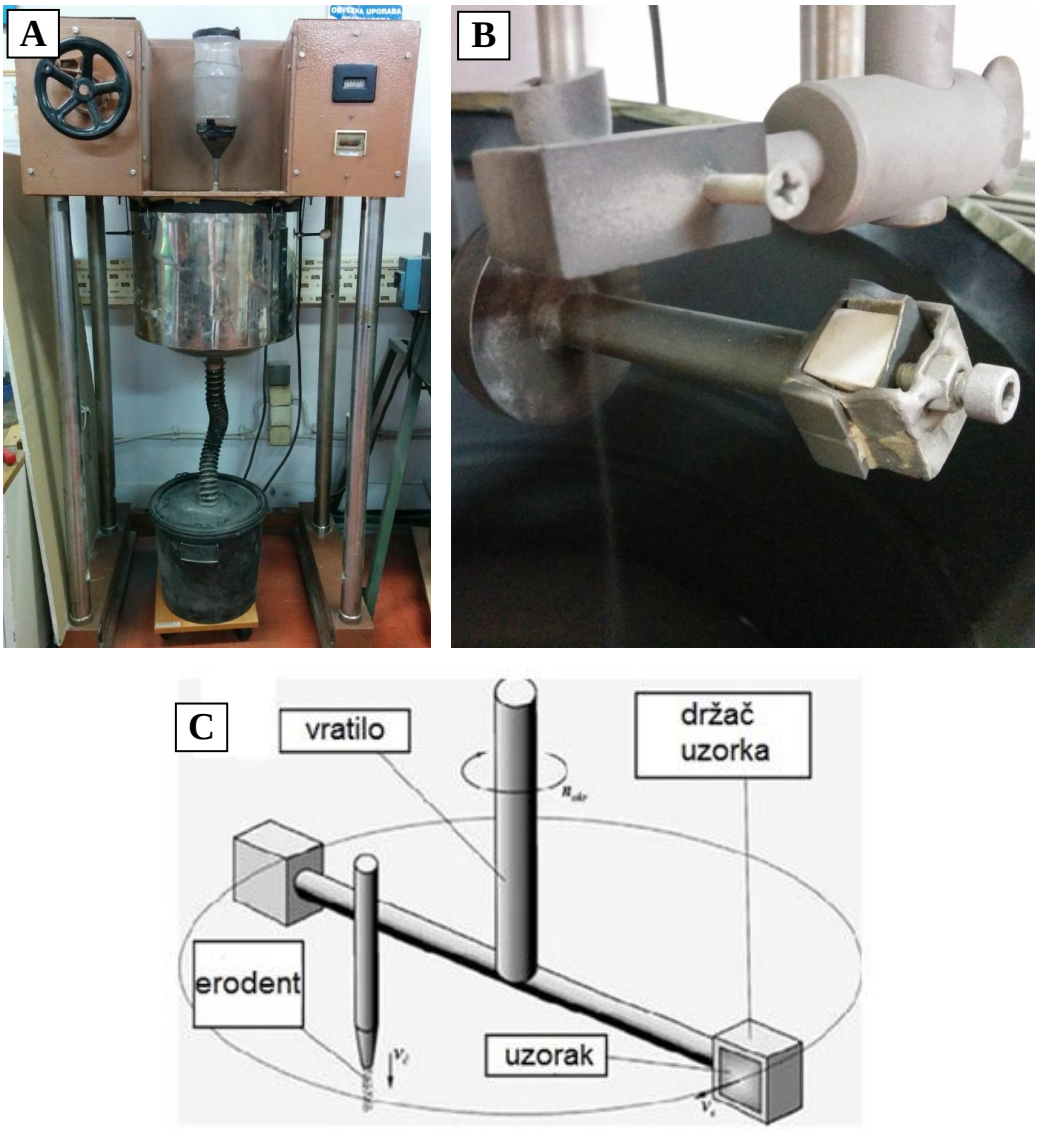
uređaj	tribometar
mehanizam trošenja	erozija (krutim) česticama
erodent	SiO_2 / SiC
kut upada erodenta	30° / 60° / 90°
maksimalne dimenzije uzoraka, mm	17×17×17
brzina vrtnje držača uzorka, min^{-1}	1440
brzina uzorka, $m \cdot s^{-1}$	24,3
broj udaraca	~ 20 000 (odgovara vremenu ispitivanja od 13'53")

Uređaj za ispitivanje otpornosti na eroziju česticama razvijen je u Laboratoriju za tribologiju Fakulteta strojarstva i brodogradnje. Ovaj se tribometar razlikuje od uobičajenih ovakvih uređaja zbog međusobnog gibanja čestica i uzorka. Naime, uobičajeno je da se struja erodenta nanosi na uzorak koji miruje. Kod korištenog uređaja struja erodenta ima svoju stalnu poziciju, dok se uzorak rotira oko osi uređaja te ulazi u struju erodenta. Zbog konstrukcije uređaja moguće je istovremeno ispitivati dva uzorka, pri čemu kut upada erodenta ne mora biti jednak za oba uzorka. Korišteni uređaj prikazan je na slici 5.25.

Za tribološka ispitivanja pripremljeni su uzorci monolitne i kompozitne keramike u obliku kocke (slika 5.24) s duljinom stranice maksimalno 17 mm, što odgovara zahtjevima tribometra. Od samog početka pripreme sirovaca vođeno je računa o konačnim dimenzijama uzoraka. Triboloških je ispitivanjima prethodila keramografska priprema sinteriranih uzoraka, na isti način kao za ispitivanje mehaničkih svojstava (opisano u poglavlju 5.7.3). Prije erozije česticama uzorci su očišćeni u alkoholu, tretirani 10 minuta u ultrazvučnoj kupelji BRANSONIC 220 te sušeni u sušioniku Instrumentaria ST05 na 100 °C tijekom jednog sata.

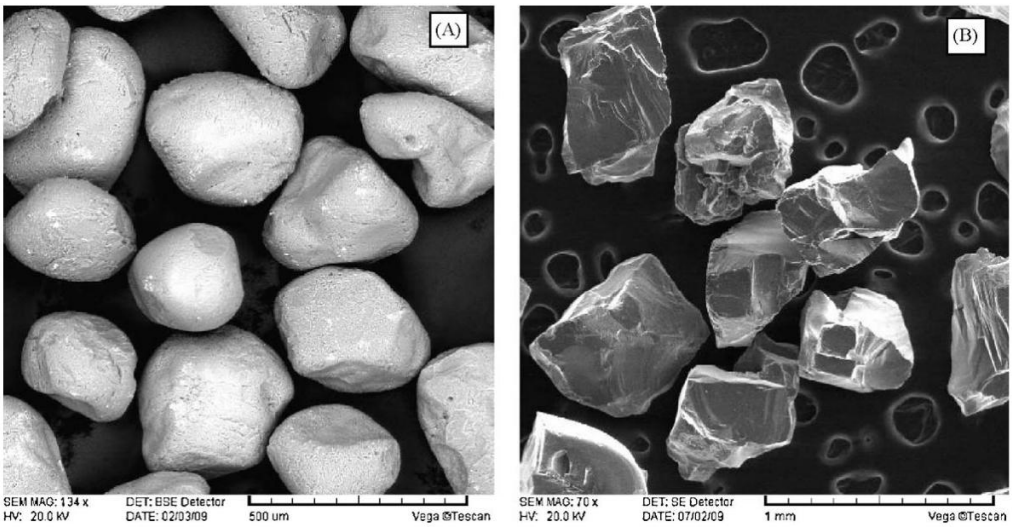


Slika 5.24 Sinterirani uzorci pripravljeni za tribološka ispitivanja



Slika 5.25 Uređaj za ispitivanje otpornosti na eroziju: (A) vanjski izgled uređaja; (B) detalj: držač s uzorkom; (C) shematski prikaz uređaja

Za ispitivanje otpornosti na eroziju česticama korištene su dvije različite vrste erodenta (slika 5.26) – kvarcni pijesak ili silicijev dioksid (SiO_2) te silicijev karbid (SiC), čija su mehanička svojstva data u tablici 5.12. Kao što je vidljivo sa SEM snimki, silicijev dioksid (slika 5.26 A) se sastoji od sitnijih, finijih i zaobljenijih čestica, dok su čestice silicijeva karbida (slika 5.26 B) krupnije, nepravilnije, oštrijih rubova. Iz tog se razloga može očekivati drugačije ponašanje materijala kad je izloženo prvom, odn. drugom erodentu. Oštrije čestice erodenta uzrokuju lokaliziranu deformaciju, a time i lokalizirano trošenje, posebno kod krhkih materijala [21-23,100].



Slika 5.26 SEM snimke erodenta: (A) silicijev dioksid; (B) silicijev karbid [21]

Tablica 5.12 Mehanička svojstva korištenih erodenata

erodent	***HV***	**ρ, g cm^{-3}**	**K_{Ic}, MPa m$^{1/2}$**
SiC	2800	3,30	3,52
SiO_2	1150	2,15	1,60

Otpornost na erozijsko trošenje monolitne Al_2O_3 i kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike određena je:

- mjerenjem mase uzoraka prije i poslije trošenja pri različitom kutu (30°, 60°, 90°) upada erodenta (SiO_2, SiC),
- mjerenjem parametara hrapavosti (R_a, R_{max}, R_z) prije i poslije trošenja pri različitom kutu (30°, 60°, 90°) upada erodenta (SiO_2, SiC),
- SEM analizom morfologije površine uzoraka prije i poslije trošenja.

5.7.6.1. Određivanje gubitka mase erodiranih uzoraka

Za određivanje gubitka mase, uzorci su vagani na analitičkoj vagi Ohaus AP250D, s točnošću od 10^{-5} g prije i poslije erozijskog trošenja česticama. Prije oba vaganja, uzorci su očišćeni u etanolu, tretirani 10 minuta u ultrazvučnoj kupelji BRANSONIC 220 te sušeni u sušioniku Instrumentaria ST05 na 100 °C tijekom jednog sata.

5.7.6.2. Određivanje hrapavosti površine

Površinska hrapavost je sveukupnost mikrogeometrijskih nepravilnosti na površini predmeta, koje su puno manjih dimenzija od promatranog dijela površine [144]. Hrapavost je posljedica primijenjenog postupka strojne obrade ili, kao što je slučaj u ovom istraživanju, može biti posljedica trošenja.

Uzorci su prije erozije česticama polirani na način opisan u poglavlju 5.7.3, što je rezultiralo vrlo glatkim površinama. Stanje površina, odn. njihova hrapavost nakon provedene erozije česticama smatraju se pokazateljem otpornosti na trošenje. Pretpostavlja se da erozijsko trošenje česticama povećava ukupnu hrapavost površine. Iz tog se razloga smatra da je, pri istim uvjetima trošenja, manja hrapavost onog materijala koji je otporniji na trošenje. Uzorci su prije mjerenja hrapavosti bili vagani na način opisan u poglavlju 5.7.6.1, što znači da su bili očišćeni i osušeni, tj. na njima nije bilo tragova erodenta. Hrapavost je mjerena prije i poslije trošenja, kako bi se utvrdio utjecaj erozije česticama na konačno stanje površine.

Hrapavost površine uzoraka monolitne Al_2O_3 i kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike određena je na uređaju s ticalom, Perthometer S8P (Mahr GmbH, Njemačka). Kod takvih se uređaja igla ticala pomiče konstantnom brzinom po površini, pri čemu se vertikalni pomak igle pretvara u električni signal pomoću pretvornika. Električni je signal pojačan i obrađen pomoću računala. Pretraživanjem od točke do točke, dobiva se kvantitativna informacija s obzirom na položaj igle ticala. Uređajima s ticalom ostvaruju se vrlo precizna mjerenja u laboratorijskim uvjetima s vertikalnim rasponom od nekoliko milimetara, s mikrometarskom rezolucijom te s mogućnošću uzdužnog skeniranja preko 100 mm. Na papirnatoj traci se ispisuje linearna dvodimenzionalna informacija koja je izražena putem parametara hrapavosti [145].

Upotrijebljeno je ticalo radijusa 2 μm. Ostale karakteristike korištenog uređaja te parametri konkretnog mjerenja, prikazani su u tablici 5.13. Određeni su 2D parametri hrapavosti koji pokazuju promjenu profila površine duž jedne linije, odn. jednog traga ticala. Konkretno, određeni su sljedeći parametri hrapavosti: R_a, R_z i R_{max}. Parametar R_a ili *prosječno odstupanje profila* definiran je kao srednje aritmetičko odstupanje profila od srednje linije; R_z ili *prosječna visina neravnina* predstavlja razliku između pet najviših i pet najnižih točaka profila na referentnoj duljini; R_{max} ili *najveća visina neravnina* podrazumijeva maksimalno odstupanje visina neravnina, tj. razliku najviše i najniže točke. Svi parametri hrapavosti izmjereni su sa 6 uzastopnih mjerenja u svrhu određivanja aritmetričke sredine rezultata ($\bar{x}$) i procijenjenog standardnog odstupanja (2s).

Tablica 5.13 Specifikacija uređaja za mjerenje hrapavosti Perthometer S8P [145]

	specifikacija uređaja	**izabrane vrijednosti za provedeno ispitivanje**
trag	4–128, uz 8064 točke po tragu	50 tragova; 6 ponavljanja
duljina očitavanja, mm	0,56; 1,75; 5,6; 17,5; 56,0	5,6
standardni mjerni putovi, mm	0,4; 1,25; 4,0; 12,5; 40	4,0
cut-off (granične valne duljine), mm	0,025; 0,08; 0,25; 0,8; 2,5; 8,0	0,8
mjerni opseg, µm	±12,5; ±62,5; ±125; ±625; ±2500	62,5
profli	D – direktni, G – ispravljeni, P – ispravljeni bez početnog i završnog dijela, W – valovitost, R – hrapavost	R
filter	Gaussov, RC, Osni (cut-off kod 75% i 50%)	Gaussov

5.7.6.3. Morfologija površine erodiranih uzoraka

Zbog razlike u mehanizmu trošenja krhkih i žilavih materijala, SEM snimke površine uzoraka također mogu dati korisne informacije o otpornosti na trošenje. Konkretnije, pojave pukotina i ispadanja zrna karakteristične su za krhki lom, dok se pojava plastične deformacije povezuje sa žilavim lomom.

U tu svrhu načinjene su SEM snimke uzoraka poslije erozije česticama te su uspoređene sa snimkama poliranih površina uzoraka, tj. površina prije trošenja.

Korištena je ista oprema kao za analizu mikrostrukture sirovaca i sinteriranih uzoraka (pretražni elektronski mikroskop Tescan Vega TS5136MM i naparivač SC7620 Sputter Coater Quorum).

6. REZULTATI I RASPRAVA

Sva ispitivanja opisana u eksperimentalnom dijelu rada (poglavlje 5) provedena su radi potvrde hipoteze te ostvarenja ciljeva ovog istraživanja. U ovom su poglavlju protumačeni svi rezultati dobiveni karakterizacijom keramičkih prahova, suspenzija, sirovaca te sinteriranih uzoraka.

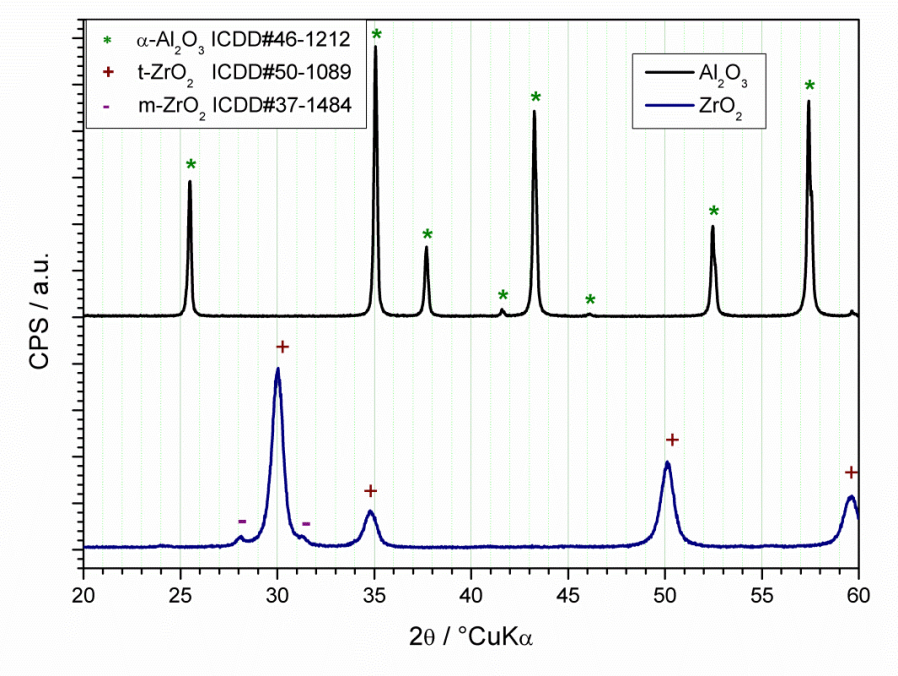
6.1. Rezultati karakterizacije keramičkih prahova

6.1.1. Fazni sastav

Za analizu faznog sastava upotrijebljenih prahova Al_2O_3 i ZrO_2 keramike korištena je rendgenska difrakcijska analiza prašaka (PXRD) te Ramanova spektroskopija. Pomoću obiju metoda utvrđeno je da se korišteni komercijalni prah aluminijeva oksida sastoji od korunda (α–Al_2O_3), dok je kod cirkonijeva oksida utvrđena prisutnost dviju faza: tetragonske (t–ZrO_2) kao primarne faze te monoklinske (m–ZrO_2) u vrlo maloj količini.

6.1.1.1. Rezultati rendgenske difrakcijske analize prašaka

Iz difraktograma na slici 6.1 mogu se uočiti difrakcijski maksimumi karakteristični za prisutne faze. Gornji difraktogram na slici 6.1 pokazuje da se prah aluminijeve oksidne keramike sastoji samo od α-Al_2O_3, tj. korunda. U difraktogramu cirkonijeve oksidne keramike mogu se uočiti dvije prisutne faze: karakteristični difrakcijski maksimumi za tetragonsku fazu (t–ZrO_2) označeni su simbolom „+“, dok su difrakcijski maksimumi monoklinske faze (m–ZrO_2) označeni znakom „-“.Budući da je intenzitet (visina difrakcijskog maksimuma) proporcionalan, iako nelinarno, udjelu pojedine faze [146,147], iz dobivenog difraktograma za ZrO_2 (slika 6.1) može se zaključiti da je tetragonska faza primarna, dok je monoklinska zastupljena u vrlo malim količinama.



Slika 6.1 Difraktogrami upotrijebljenih keramičkih prahova

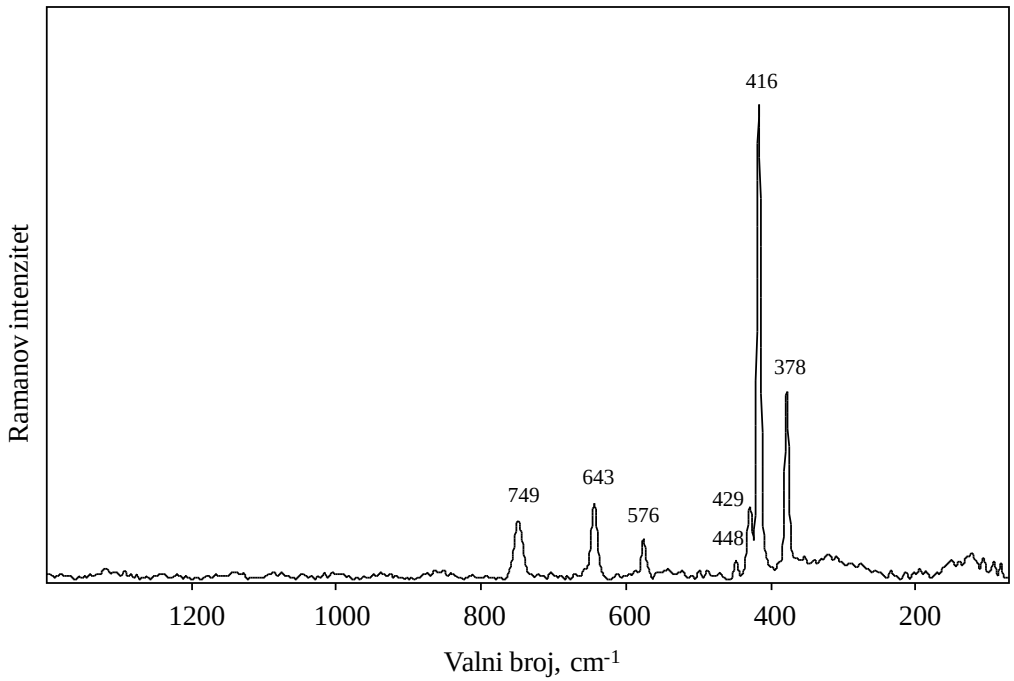
6.1.1.2. Rezultati Ramanove spektroskopije

Na slici 6.2 prikazan je Ramanov spektar Al_2O_3 praha s naznačenim valnim brojevima vrpci. Zbog preglednosti, prikazano je spektralno područje od 70 do 1400 cm^{-1}.

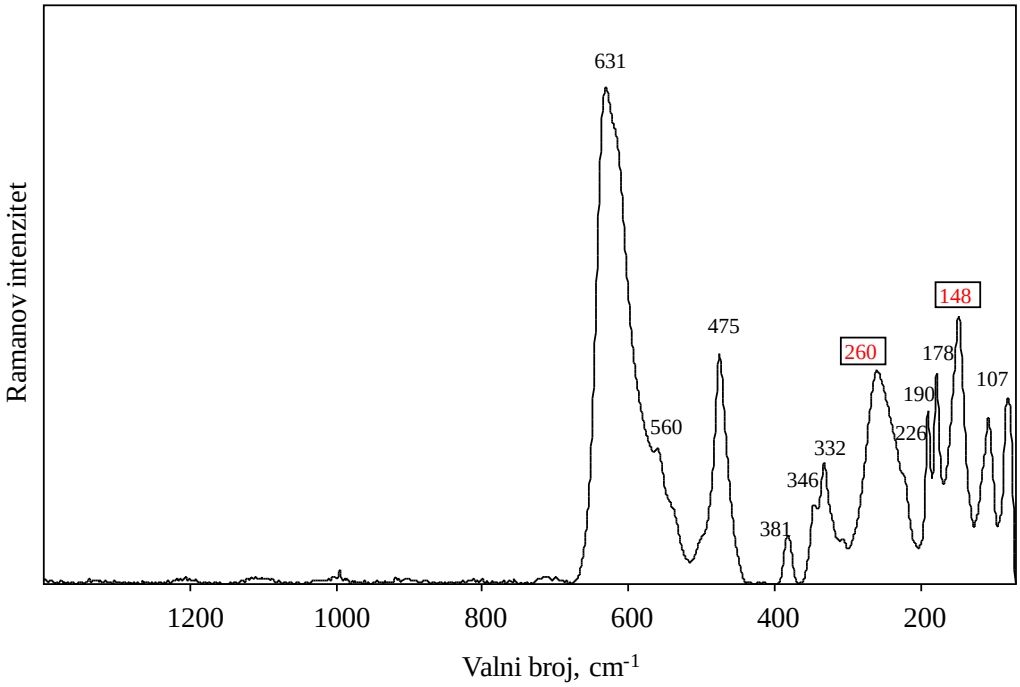
Spektar pokazuje sedam vrpci karakterističnih za α–Al_2O_3. Budući da korišteni uređaj ne može detektirati γ–Al_2O_3, ovi rezultati ne isključuju prisutnost te faze. Međutim, sve vrpce α–Al_2O_3 uspješno su detektirane i nije došlo do značajnog povećanja bazne linije, što bi se sigurno dogodilo u slučaju veće zastupljenosti γ–Al_2O_3 faze. Iz navedenog se može zaključiti da se analizirani prah sastoji samo od α–Al_2O_3, što je u skladu s rezultatima rendgenske difrakcijske analize.

Slika 6.3 prikazuje Ramanov spektar ZrO_2 praha s naznačenim valnim brojevima osnovnih vrpci. Ovdje je također, zbog preglednosti, prikazano spektralno područje od 70 do 1400 cm^{-1}.

Uokvirene vrijednosti potječu od tetragonske faze (t–ZrO_2), a sve preostale vrpce karakteristične su za monoklinsku fazu (m–ZrO_2).



Slika 6.2 Ramanov spektar za analizirani Al_2O_3 prah



Slika 6.3 Ramanov spektar za analizirani ZrO_2 prah

6.1.2. Raspodjela veličine čestica keramičkih prahova

Prema deklaraciji proizvođača, prosječna veličina čestica korištenog Al_2O_3 praha je 300–400 nm, a ZrO_2 praha 20–30 nm. Rezultati određivanja veličine kristalita rendgenskom difrakcijskom analizom prašaka u skladu su sa specificiranom veličinom čestica: prosječna veličina kristalita ZrO_2 iznosi 26 nm, dok je veličina kristalita Al_2O_3 veća od granice određivanja Scherrerovom metodom, koja za korišteni instrument i uvjete iznosi najviše 200 nm.

Određivanjem raspodjele veličine čestica metodom difrakcije laserske svjetlosti dokazano je da čestice Al_2O_3 i ZrO_2 praha aglomeriraju u demineraliziranoj vodi. Ultrazvučna pobuda tijekom drugog seta eksperimenata djelomično je razbila nastale aglomerate. Međutim, čak i uz upotrebu ultrazvuka, nastali aglomerati preveliki su da bi se suspenzija mogla smatrati stabilnom. Time je dokazano da je dodatak disperzanta neophodan za pripravljanje stabilnih suspenzija monolitne Al_2O_3 i kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike [8,9,18,75,76].

Raspodjela veličine čestica prikazana je u tablici 6.1. Srednja veličina aglomerata aluminijeva oksida iznosi 1007 nm u demineraliziranoj vodi. Uz ultrazvučnu pobudu aglomerati Al_2O_3 praha dosezali su srednju veličinu od 732 nm. Čestice cirkonijeva oksida desetak su puta manje od čestica aluminijeva oksida. Zbog manjih dimenzija i veće ukupne dodirne površine, čestice se jače privlače pa su nastali aglomerati puno veći u usporedbi s veličinom jedne čestice [3,18,83-85]. Srednja veličina aglomerata ZrO_2 u demineraliziranoj vodi iznosila je 808 nm, a ultrazvučna pobuda omogućila je nastajanje aglomerata prosječne veličine 752 nm.

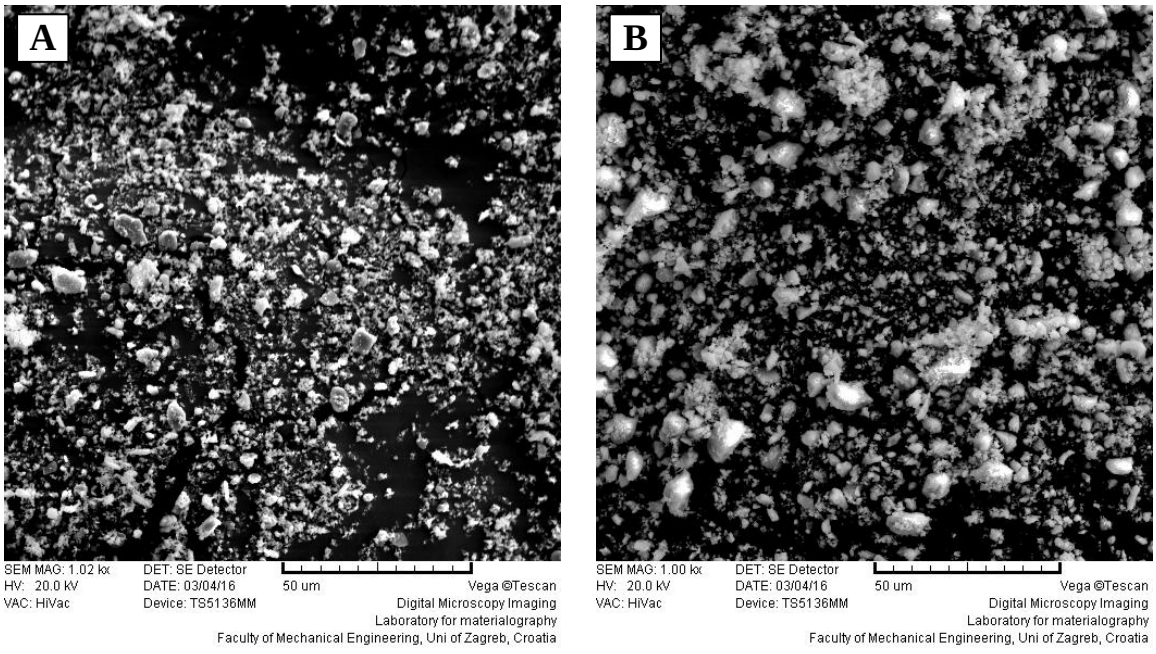
Tablica 6.1 Raspodjela veličine čestica

	veličina čestica			
uzorak	**medijan, nm**	**mod, nm**	**aritmetička sredina, nm**	**standardna devijacija, nm**
Al_2O_3	1007	1215	983	120
Al_2O_3 (ultrazvuk)	764	975	732	129
ZrO_2	831	783	808	156
ZrO_2 (ultrazvuk)	789	975	752	127

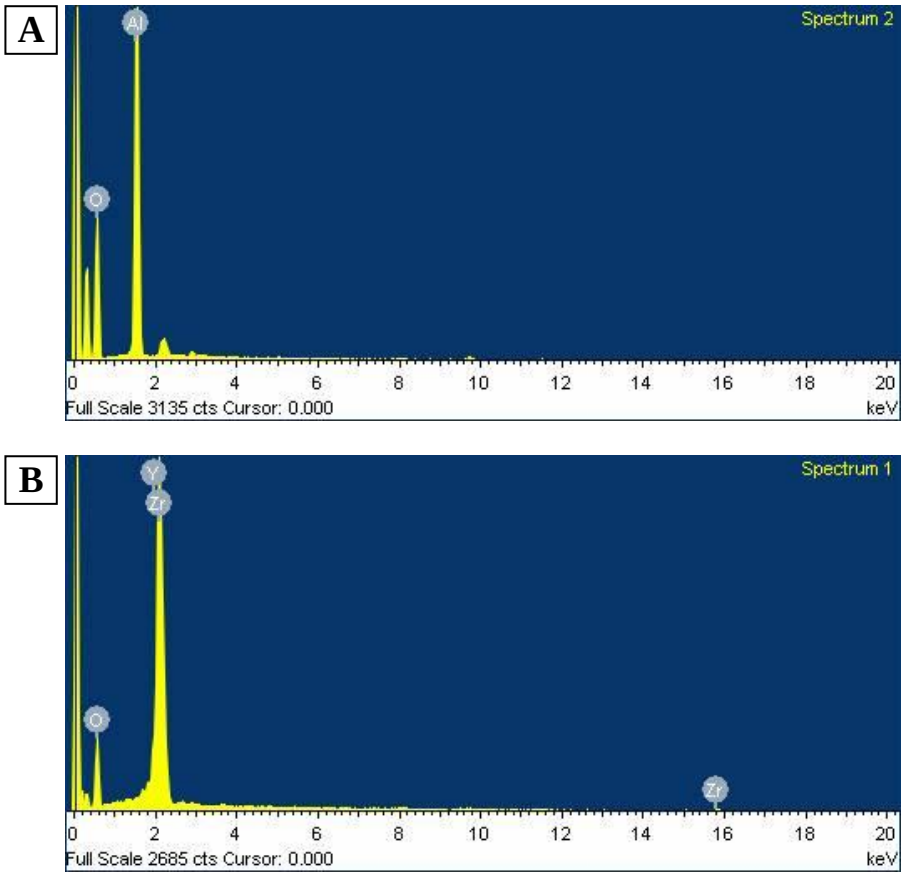
6.1.3. Rezultati analize mikrostrukture keramičkih prahova

Korišteni keramički prahovi analizirani su pretražnim elektronskim mikroskopom, kako je opisano u poglavlju 5.6.3, a njihova je morfologija prikazana slikom 6.4. Deklarirane veličine čestica ovih prahova (300–400 nm za Al_2O_3 te 20–30 nm za ZrO_2 prah) manje su od mogućnosti detekcije korištenog uređaja [112,119]. Iz tog je razloga na ovaj način moguće odrediti samo veličinu aglomerata. Sa slika je jasno vidljivo da su čestice složene tvorevine i da se svaka od njih sastoji od drugih čestica manjih dimenzija. Prah aluminijeva oksida sadrži nešto veće aglomerate pločastog oblika – izmjerene veličine su od oko 150 do 500 nm. Nakupine čestica cirkonijeva oksida su oblije i sitnije – izmjerene dimenzije su od otprilike 50 do 125 nm.

EDS spektri korištenih keramičkih prahova prikazani su na slici 6.5. EDS spektar aluminijeva oksida pokazuje prisutnost aluminija i kisika, dok se kod cirkonijeva oksida, uz cirkonij i kisik, može uočiti i itrij kojim je ZrO_2 stabiliziran [22,23,99].



Slika 6.4 Morfologija korištenih keramičkih prahova: (A) Al_2O_3 prah; (B) ZrO_2 prah



Slika 6.5 EDS spektri korištenih keramičkih prahova: (A) Al_2O_3 prah; (B) ZrO_2 prah

6.2. Rezultati karakterizacije visokokoncentriranih keramičkih suspenzija

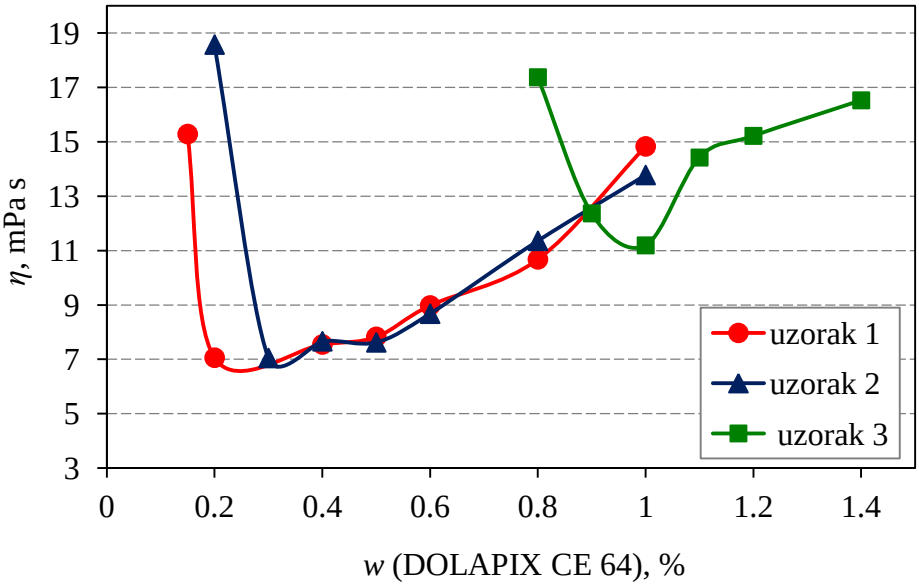
6.2.1. Preliminarna reološka mjerenja

Postupak priprave suspenzija monolitne Al_2O_3 i kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike detaljno je objašnjen u poglavlju 5.3.

U preliminarnim istraživanjima za ovaj rad [6,22,23,75,76,99] korišten je ZrO_2 prah većih čestica (300 nm). Variran je sadržaj suhe tvari u suspenziji: 60% [6,76], 70% [6,22,23,99] te 80% [6,75]. Također je variran i sadržaj praha cirkonijeva oksida u smjesi prahova: 5% [22,75,76,99], 10% [22,76,99] te 15% [75]. Analizom svih prikupljenih podataka izabrani su parametri za ovo istraživanje. Utvrđeno je da pripravom 60%-tnih suspenzija dolazi do prevelikog skupljanja prilikom sušenja u kalupu, dok se 80%-tnim suspenzijama značajno poveća temperatura prilikom homogenizacije [6,75,76]. Iz tog je razloga potrebno uvesti još jedan dodatni korak – hlađenje suspenzije. Prilikom priprave 70%-tnih vodenih suspenzija

kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike postignuti su zadovoljavajući rezultati [22,99], stoga je ovakav sastav (70% suhe tvari u suspenziji) smatran optimalnim za daljnje istraživanje.

U tablici 5.3 prikazan je sastav ispitivanih suspenzija, dok su utvrđeni optimalni sastavi prikazani u tablici 5.5. Dijagrami na slici 6.6 prikazuju ovisnost prividne viskoznosti o udjelu disperzanta DOLAPIX CE 64 za svaku pojedinu skupinu suspenzija. Navedeni dijagrami prikazuju vrijednosti prividne viskoznosti mjerene pri 51,44 s^{-1}. Ova je brzina smicanja izabrana iz rezultata mjerenja kao najbliža brzini od 50 s^{-1}, što odgovara gravitacijskom lijevu. Očitane minimalne vrijednosti viskoznosti predstavljaju najstabilniju suspenziju [3,18,75,76,99] te su poslužile kao smjernica za pripravu realnih uzoraka – suspenzija koje su izlivene u kalup radi priprave sirovaca i sinteriranih uzoraka monolitne Al_2O_3 i kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike.



Slika 6.6 Usporedba rezultata preliminarnih reoloških mjerenja za sve uzorke (uzorak 1: 100% Al_2O_3; uzorak 2: 99% Al_2O_3 + 1% ZrO_2; uzorak 3: 90% Al_2O_3 + 10% ZrO_2)

Usporedbom rezultata sa slike 6.6 vidljivo je da se optimalni udjel disperzanta povećava s povećanjem udjela ZrO_2. Uzrok tome vjerojatno leži u činjenici da ova komponenta ima sitnije čestice (25 nm). Što su čestice keramičkog praha manjih dimenzija, to im je veća specifična površina, odn. veća je površina koju makromolekule disperzanta trebaju pokriti kako bi osigurale stabilnost sustava, dakle, veća je količina disperzanta potrebna za stabilizaciju takve suspenzije [3,18,83-85]. Ipak, u preliminarnim istraživanjima korišteni su prahovi jednake veličine čestica, no, unatoč tome, veći sadržaj ZrO_2 zahtijevao je više disperzanta DOLAPIX CE 64 [22,23,75,76,99].

Budući da su suspenzije u preliminarnim istraživanjima sadržavale drugačije udjele suhe tvari i praha ZrO_2, usporedba utvrđenog optimalnog udjela disperzanta smislena je samo za suspenzije u kojima su ta dva parametra bila jednaka. Radi se o 70%-tnim suspenzijama sastava 90% Al_2O_3 + 10% ZrO_2 (uzorak 3 u ovom istraživanju). Sa slike 6.6 te iz tablice 5.5 vidljivo je da optimalni sadržaj disperzanta za ovaj uzorak 1%. Optimalni sadržaj disperzanta za isti takav uzorak u prethodnom istraživanju s većim česticama ZrO_2 [22,23,99] iznosio je 0,5%. Razlog ovakvom trendu zasigurno se može pripisati već spomenutoj problematici povećanja ukupne površine koju disperzant mora pokriti pri stabilizaciji suspenzije s manjim česticama [3,18,83-85].

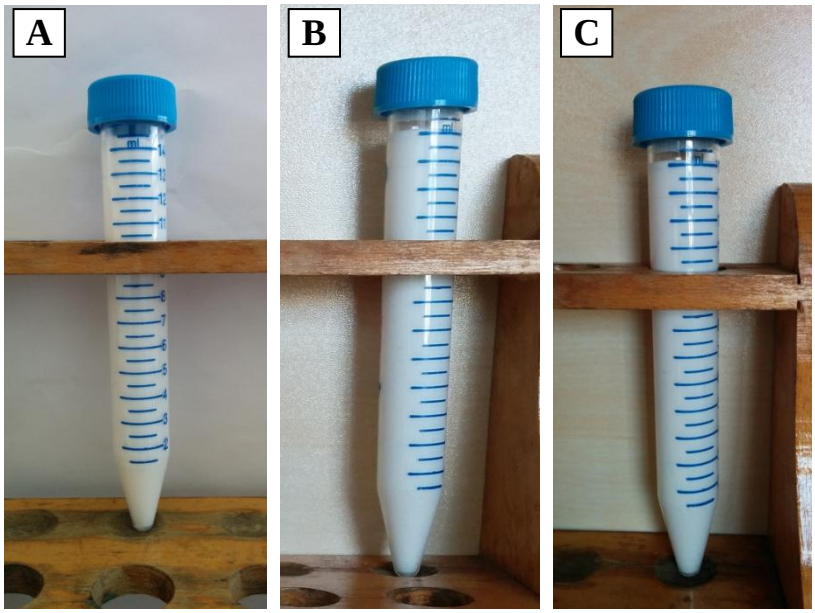
Nakon utvrđivanja optimalnih udjela disperzanta (tablica 5.5) za svaku pojedinu skupinu suspenzija, uzorci su ponovno pripravljeni, na način opisan u poglavlju 5.3 i 5.5. Na tako pripravljenim (realnim) uzorcima provedeni su sedimentacijski testovi te detaljna reološka mjerenja.

6.2.2. Sedimentacijski testovi

U ovom istraživanju nisu provedeni klasični sedimentacijski testovi [77,84,86], odn. nije se promatrala brzina sedimentacije suspenzije u ovisnosti o pH vrijednosti, već se provjeravala samo brzina sedimentacije za suspenzije s optimalnim udjelom disperzanta pri njihovoj „prirodnoj“ pH vrijednosti. Izmjerene pH vrijednosti realnih uzoraka te njihove srednje vrijednosti prikazane su u tablici 6.2. Na slici 6.7 prikazane su pripravljene suspenzije nakon 3 dana. U tom se trenutku još uvijek ne primjećuju nikakve naznake razdvajanja faza, odn. suspenzije su i dalje homogene. Potpuno razdvajanje čvrste i tekuće faze uočeno je nakon više od sedam dana kod sve tri skupine suspenzija. Iz tog se razloga pripravljene suspenzije mogu smatrati stabilnima [77,84,86], bez potrebe za regulacijom pH vrijednosti.

Tablica 6.2 Rezultati mjerenja pH vrijednosti na realnim uzorcima stabilnih suspenzija monolitne Al_2O_3 i kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike ($\bar{x}$ – srednja vrijednost, s – eksperimentalno standardno odstupanje).

uzorak	**100% Al_2O_3**	**99% Al_2O_3 + 1% ZrO_2**	**90% Al_2O_3 + 10% ZrO_2**
1	9,03	8,88	8,37
2	9,01	8,90	8,57
3	9,02	8,93	8,46
4	8,98	8,89	8,44
$\bar{x}$	**9,01**	**8,90**	**8,46**
s	**0,02**	**0,02**	**0,08**

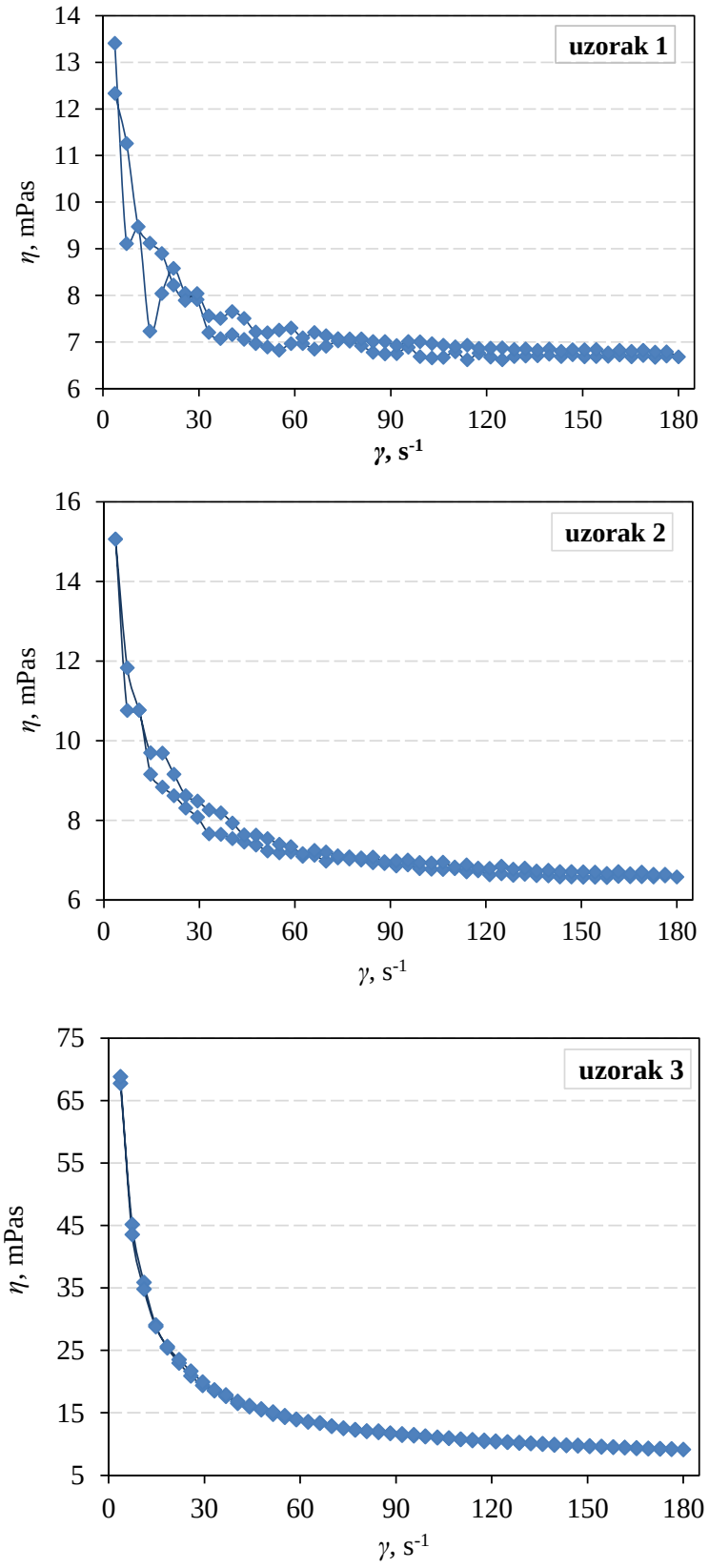


Slika 6.7 Sedimentacijski testovi stabilnih suspenzija monolitne i kompozitne keramike: (A) 100% Al_2O_3; (B) 99% Al_2O_3 + 1% ZrO_2; (C) 90% Al_2O_3 + 10% ZrO_2

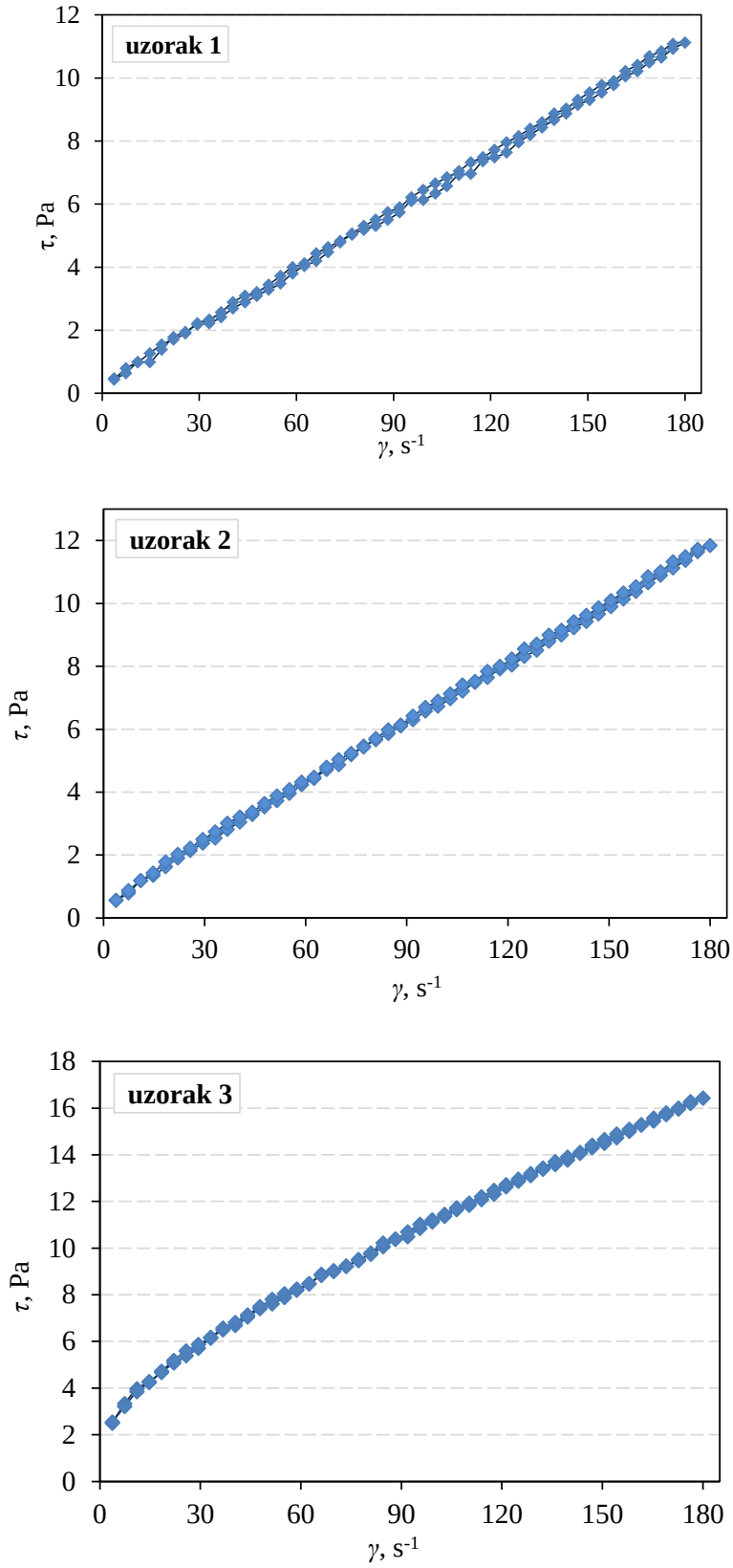
6.2.3. Reološka karakterizacija realnih suspenzija monolitne Al_2O_3 i kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike

Pri reološkim mjerenjima provedenima prema protokolu opisanom u poglavlju 5.4.1, sve tri skupine suspenzija pokazale su pad prividne viskoznosti s povećanjem brzine smicanja. To ukazuje na činjenicu da ovako pripravljene suspenzije pripadaju skupini nenewtonovskih fluida [93], što je u skladu s preliminarnim istraživanjima [6,75,76,99] i literaturnim podacima [3,18,86,90,148]. Na slikama 6.8 i 6.9 prikazan je po jedan reološki dijagram od svake skupine suspenzija. Prvi dijagram (slika 6.8) pokazuje ovisnost prividne viskoznosti o brzini smicanja, dok je na drugom (slika 6.9) prikazana ovisnost smičnog naprezanja o brzini smicanja. Smično naprezanje povećava se povećanjem brzine smicanja, što također potvrđuje pripadnost skupini nenewtonovskih fluida [93].

Dijagrami sa slika 6.8 i 6.9 pokazuju isti trend kao preliminarni rezultati [6,75,76,99] i literaturni izvori [3,18,86,90,148].



Slika 6.8 Rezultati reoloških mjerenja na realnim uzorcima suspenzija monolitne Al_2O_3 i kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike: ovisnost prividne viskoznosti o brzini smicanja (uzorak 1: 100% Al_2O_3; uzorak 2: 99% Al_2O_3 + 1% ZrO_2; uzorak 3: 90% Al_2O_3 + 10% ZrO_2)



Slika 6.9 Rezultati reoloških mjerenja na realnim uzorcima suspenzija monolitne Al_2O_3 i kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike: ovisnost smičnog naprezanja o brzini smicanja (uzorak 1: 100% Al_2O_3; uzorak 2: 99% Al_2O_3 + 1% ZrO_2; uzorak 3: 90% Al_2O_3 + 10% ZrO_2)

Prikupljeni su podaci analizirani pomoću tri modela iz literature [3,72,73,93,148] (navedeni u poglavlju 5.4.1. i tablici 6.3), kako bi se utvrdilo koji od njih najbolje opisuje ponašanje ovih fluida, odn. kojoj skupini nenewtonovskih fluida pripadaju ispitivane suspenzije.

Analizom dobivenih podataka utvrđeno je da Herschel-Bulkley model najbolje opisuje sve tri skupine pripravljenih suspenzija. Na to ukazuje i najveći koeficijent korelacije (99,9 ili čak 100%). Kod fluida koji se ponašaju po Herschel-Bulkley zakonu, granica tečenja τ_0, indeks konzistencije k te indeks tečenja n poprimaju vrijednosti veće od 0. Taj se model ponekad naziva i pseudoplastični model s granicom tečenja [73].

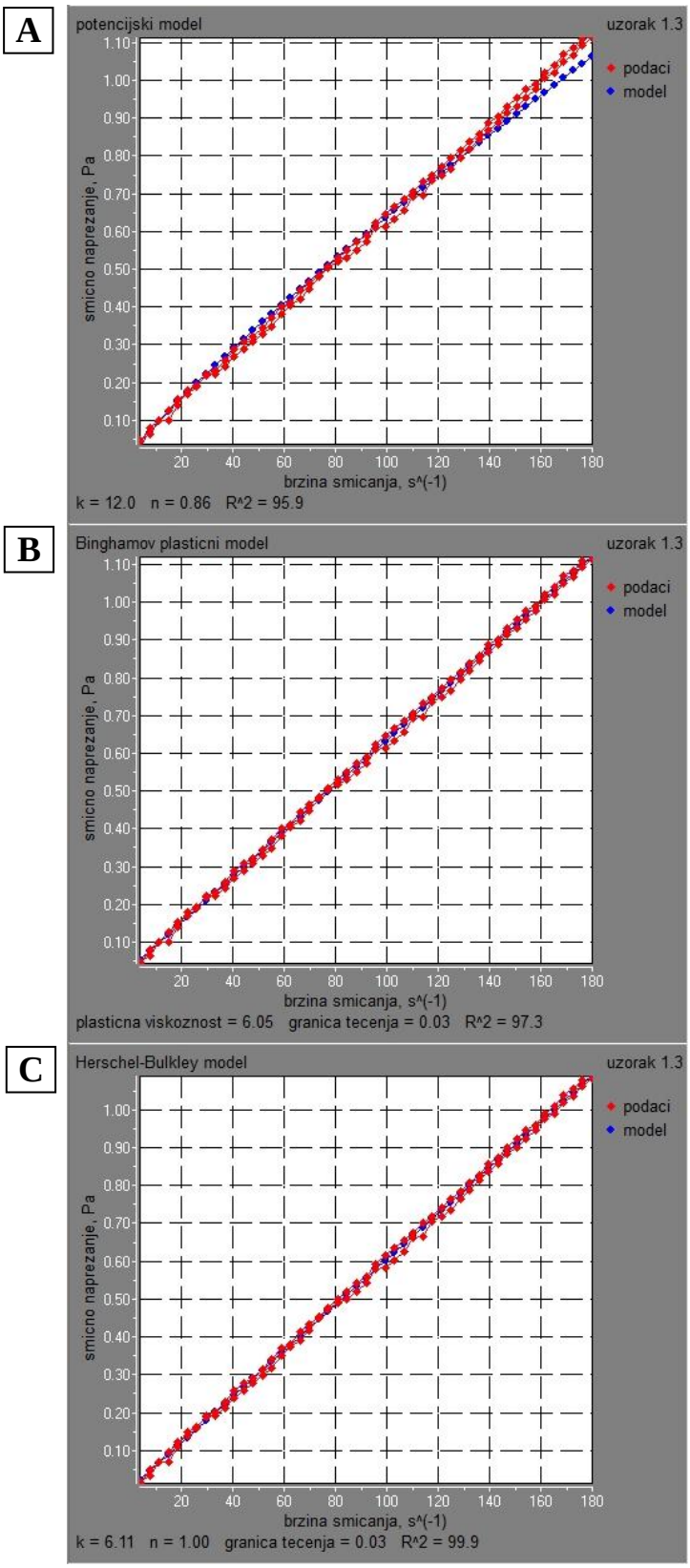
Dobiveni rezultati ukazuju na to da pripravljene suspenzije monolitne Al_2O_3 i kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike pripadaju skupini nenewtonovskih plastičnih fluida koji se ponašaju po Herschel-Bulkleyjevom zakonu. Konkretno, to znači da je potrebno određeno naprezanje da bi suspenzija uopće potekla (granica tečenja, τ_0), a kad do tečenja dođe, suspenzija se ponaša kao pseudoplastični fluid – viskoznost se smanjuje s povećanjem brzine tečenja [3,73,93,148].

U preliminarnim istraživanjima dobiveni su slični rezultati – ispitivane suspenzije ponašale su se prema Herschel-Bulkleyjevom zakonu [6,75,76,99].

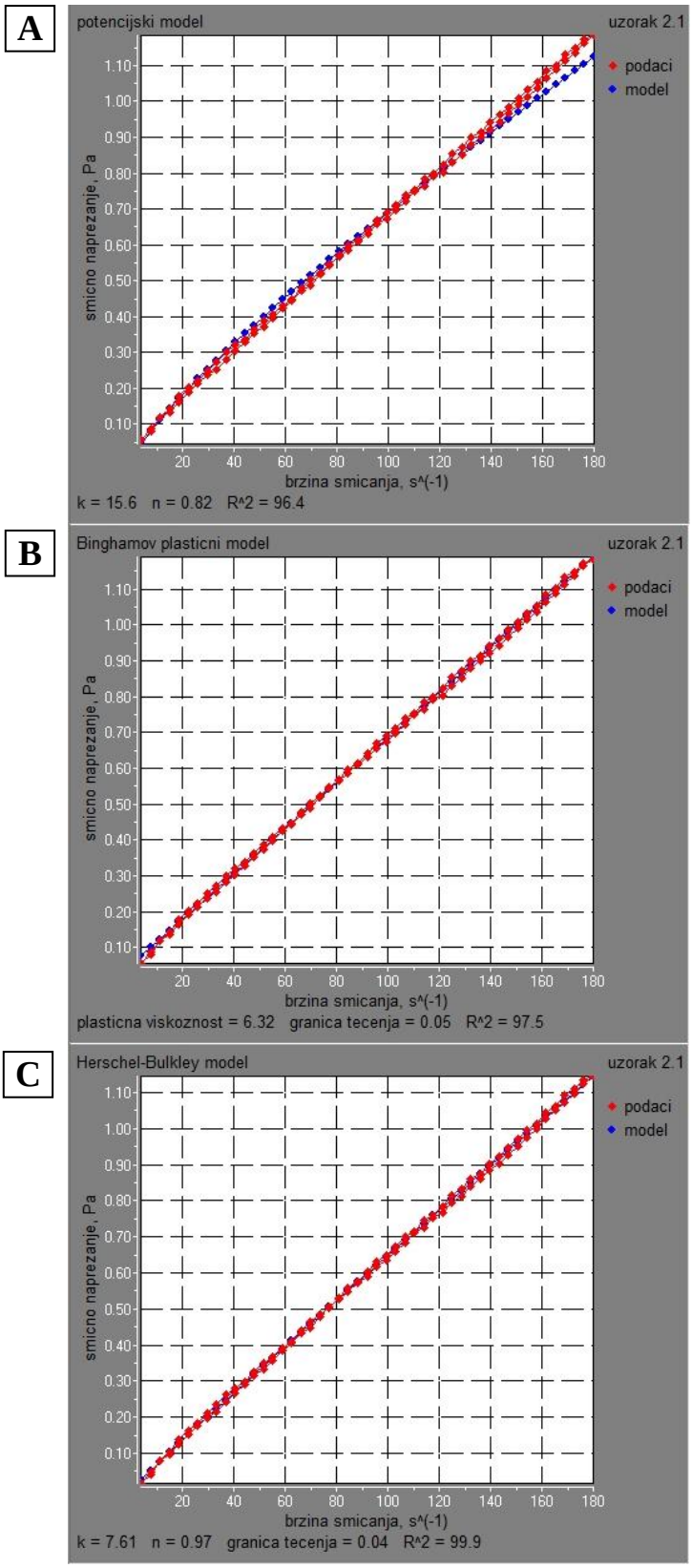
Tablica 6.3 Obrada reoloških podataka matematičkim modelima ($\bar{x}$ – srednja vrijednost, *s* – eksperimentalno standardno odstupanje)

		Potencijski model $\tau = k\gamma^n$			**Herschel-Bulkleyev model** $\tau = \tau_0 + k\gamma^n$				**Binghamov plastični model** $\tau = \tau_0 + \rho\gamma$		
skupina uzoraka	**broj uzorka**	k	n	R^2	τ_o	k	n	R^2	τ_o	ρ	R^2
1	**1**	8,35	0,94	96,9	0,02	5,95	1,01	99,9	0,01	6,16	96,9
	2	10,9	0,89	96,3	0,03	6,01	1,01	99,9	0,02	6,45	97,9
	3	7,75	0,95	96,8	0,01	5,72	1,01	99,9	0,01	6,02	97,5
	$\bar{x}$	**9,00**	**0,93**	**96,7**	**0,02**	**5,89**	**1,01**	**99,9**	**0,01**	**6,21**	**97,4**
	s	**1,67**	**0,03**	**0,32**	**0,01**	**0,15**	**0,00**	**0,00**	**0,01**	**0,22**	**0,50**
2	**1**	15,6	0,82	96,4	0,04	7,61	0,97	99,9	0,05	6,32	97,5
	2	15,1	0,83	96,0	0,04	6,84	0,99	100,0	0,05	6,39	97,7
	3	16,0	0,82	95,8	0,04	6,93	0,98	99,9	0,05	6,25	97,2
	$\bar{x}$	**15,6**	**0,82**	**96,1**	**0,04**	**7,31**	**0,98**	**99,93**	**0,05**	**6,32**	**97,5**
	s	**0,45**	**0,01**	**0,31**	**0,00**	**0,42**	**0,01**	**0,06**	**0,00**	**0,07**	**0,25**
3	**1**	108,6	0,51	96,0	0,21	29,0	0,75	99,9	0,36	7,39	95,9
	2	118,8	0,51	96,0	0,22	31,2	0,75	100,0	0,39	8,02	96,1
	3	114,4	0,51	96,2	0,22	30,6	0,75	99,9	0,38	7,70	95,9
	$\bar{x}$	**113,9**	**0,51**	**96,1**	**0,22**	**30,3**	**0,75**	**99,93**	**0,38**	**7,70**	**95,97**
	s	**5,12**	**0,00**	**0,12**	**0,01**	**1,14**	**0,00**	**0,06**	**0,02**	**0,32**	**0,12**

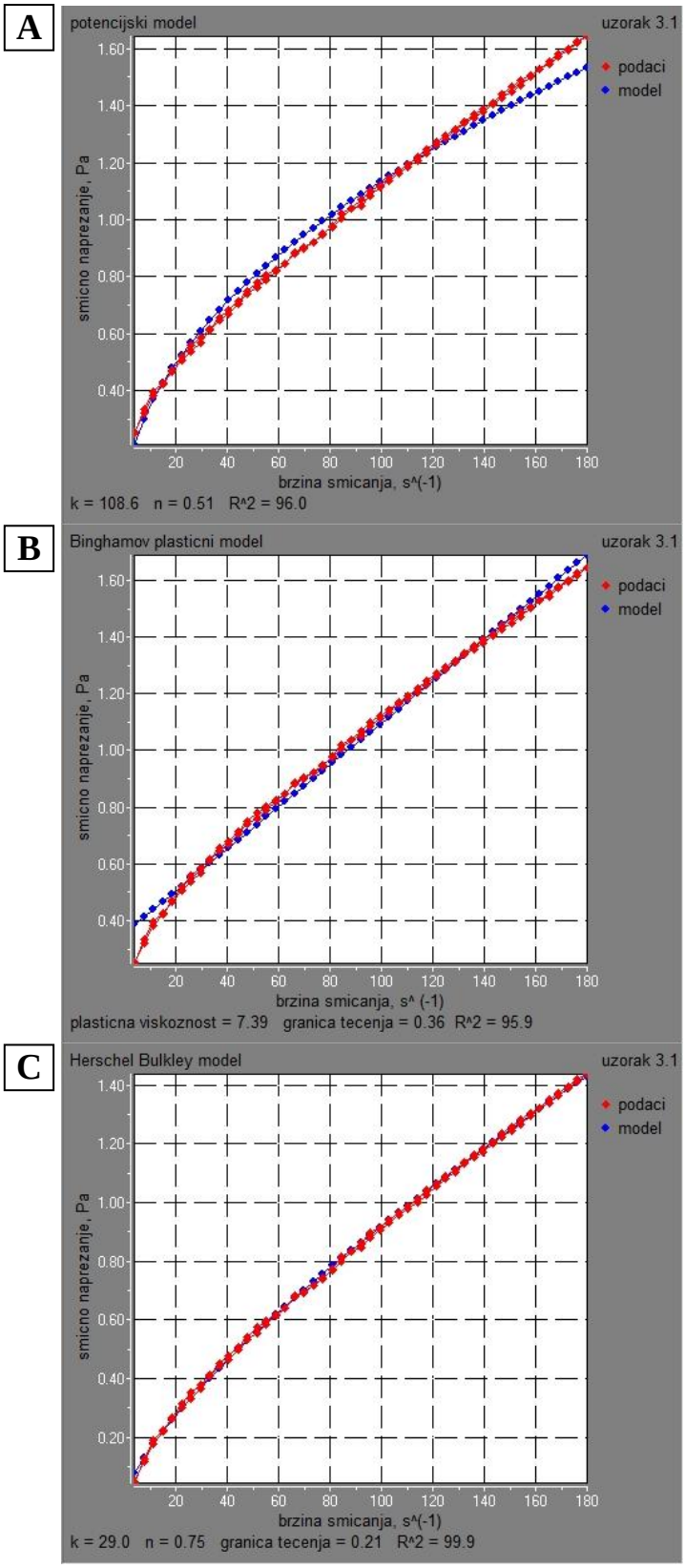
Na slikama 6.10 – 6.12 prikazana je softverska obrada prikupljenih podataka za jedan od uzoraka iz svake skupine. Podaci su obrađeni matematičkim modelima navedenim u tablici 6.3.



Slika 6.10 Obrada rezultata reoloških mjerenja u programskom paketu Rheocalc V3.3 (uzorak: 100% Al_2O_3): (A) potencijski model; (B) Binghamov plastični model; (C) Herschel-Bulklyjev model



Slika 6.11 Obrada rezultata reoloških mjerenja u programskom paketu Rheocalc V3.3 (uzorak: 99% Al_2O_3 + 1% ZrO_2): (A) potencijski model; (B) Binghamov plastični model; (C) Herschel-Bulklyjev model



Slika 6.12 Obrada rezultata reoloških mjerenja u programskom paketu Rheocalc V3.3 (uzorak: 90% Al_2O_3 + 10% ZrO_2): (A) potencijski model; (B) Binghamov plastični model; (C) Herschel-Bulklyjev model

6.3. Rezultati karakterizacije pripravljenih sirovaca

6.3.1. Rezultati određivanja dimenzija i gustoće sirovaca

Nakon sušenja, sirovci su izvađeni iz gipsanih kalupa te obrađeni struganjem i brušenjem do željenih dimenzija. Na slici 5.10 prikazan je sirovac neposredno nakon vađenja iz kalupa (slika 5.10 A) te nakon zelene obrade (slika 5.10 B). Pripravljenim sirovcima izmjerena je masa i dimenzije, iz čega su izračunati volumen i gustoća prema jednadžbi (5.6). Rezultati su sumirani u tablici 6.4. Navedeni su samo oni uzorci koji su kasnije polirani i upotrijebljeni za tribološku karakterizaciju. Sirovci nepravilnih oblika koji su korišteni za SEM/EDS analizu ili za određivanje Arhimedove gustoće nakon sinteriranja, nisu posebno označavani.

Sirovci su oblikovani u kocke duljine stranice oko 20 mm zbog zahtjeva tribometra. U drugoj skupini uzoraka (99% Al_2O_3 + 1% ZrO_2) napravljena su dva uzorka više, ali su zato manjih dimenzija, o čemu se vodilo računa kasnije prilikom tribološke karakterizacije.

Zbog krhkosti i sipkosti sirovaca bilo je teško preciznije odrediti dimenzije pa se ovako izračunata gustoća sirovaca može uzeti samo orijentacijski. Iz dobivenih vrijednosti vidljivo je da gustoća sirovaca raste dodatkom ZrO_2, ali prirast nije proporcionalan. Sirovci iz prve skupine (100% Al_2O_3) imaju prosječnu gustoću 2,924 g cm^{-3}. Gustoća uzoraka s 99% Al_2O_3 + 1% ZrO_2 (druga skupina) nešto je viša (2,971 g cm^{-3}). Treća skupina uzoraka sadrži najveći udjel ZrO_2 (90% Al_2O_3 + 10% ZrO_2), no prosječna gustoća tih sirovaca nije viša od gustoće druge skupine, tj. poprima vrijednost od 2,968 g cm^{-3}. Budući da nema značajne razlike u gustoći sirovaca između pojedinih skupina uzoraka, ne može se zaključiti da dodatak nanočestica cirkonijeva oksida izravno utječe na gustoću sirovaca.

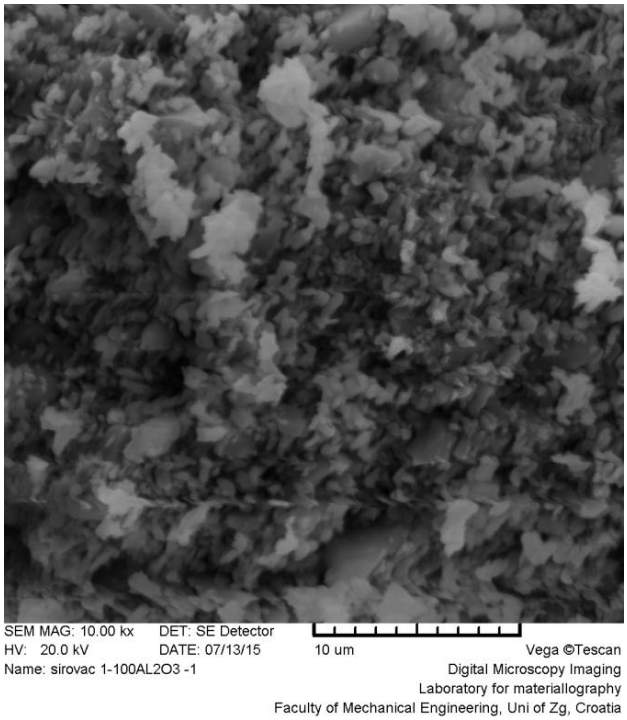
Tablica 6.4 Rezultati mjerenja dimenzija, mase i gustoće pripravljenih sirovaca ($\bar{x}$ – srednja vrijednost, *s* – eksperimentalno standardno odstupanje)

skupina uzoraka	oznaka uzorka	*a*, cm*	*b*, cm*	*c*, cm*	*V*, cm^3	*m*, g	ρ, g cm^{-3}
1	**A**	1,90	2,00	2,00	7,60	22,389	2,946
	B	2,10	2,00	2,05	8,61	24,697	2,868
	C	1,95	2,00	2,00	7,80	22,263	2,854
	D	2,00	2,10	1,80	7,56	22,097	2,923
	E	1,90	1,95	2,00	7,41	22,019	2,972
	F	2,00	2,00	2,00	8,00	23,859	2,982
	$\bar{x}$	**1,98**	**2,01**	**1,98**	**7,83**	**22,887**	**2,924**
	s	**0,08**	**0,05**	**0,09**	**0,43**	**1,117**	**0,053**
2	**1A**	1,90	1,90	1,50	5,42	15,683	2,896
	1B	1,90	2,00	2,00	7,60	22,684	2,985
	1C	2,05	1,80	2,10	7,75	22,803	2,943
	1D	2,10	1,80	2,05	7,75	22,752	2,936
	1E	2,00	2,00	2,10	8,40	24,524	2,920
	1F	1,10	1,80	1,65	3,27	9,808	3,002
	1G	1,50	2,00	2,05	6,15	19,281	3,135
	1H	2,05	1,80	2,10	7,75	22,874	2,952
	$\bar{x}$	**1,83**	**1,89**	**1,94**	**6,76**	**20,051**	**2,971**
	s	**0,35**	**0,10**	**0,23**	**1,72**	**4,991**	**0,074**
3	**A10**	2,05	2,10	2,10	9,04	27,179	3,006
	B10	2,00	1,90	2,00	7,60	21,845	2,874
	C10	1,60	2,00	2,05	6,56	19,542	2,979
	D10	2,00	2,00	1,75	7,00	21,226	3,032
	E10	2,00	2,10	2,10	8,82	26,004	2,948
	$\bar{x}$	**1,93**	**2,02**	**2,00**	**7,80**	**23,159**	**2,968**
	s	**0,19**	**0,08**	**0,15**	**1,09**	**3,271**	**0,061**

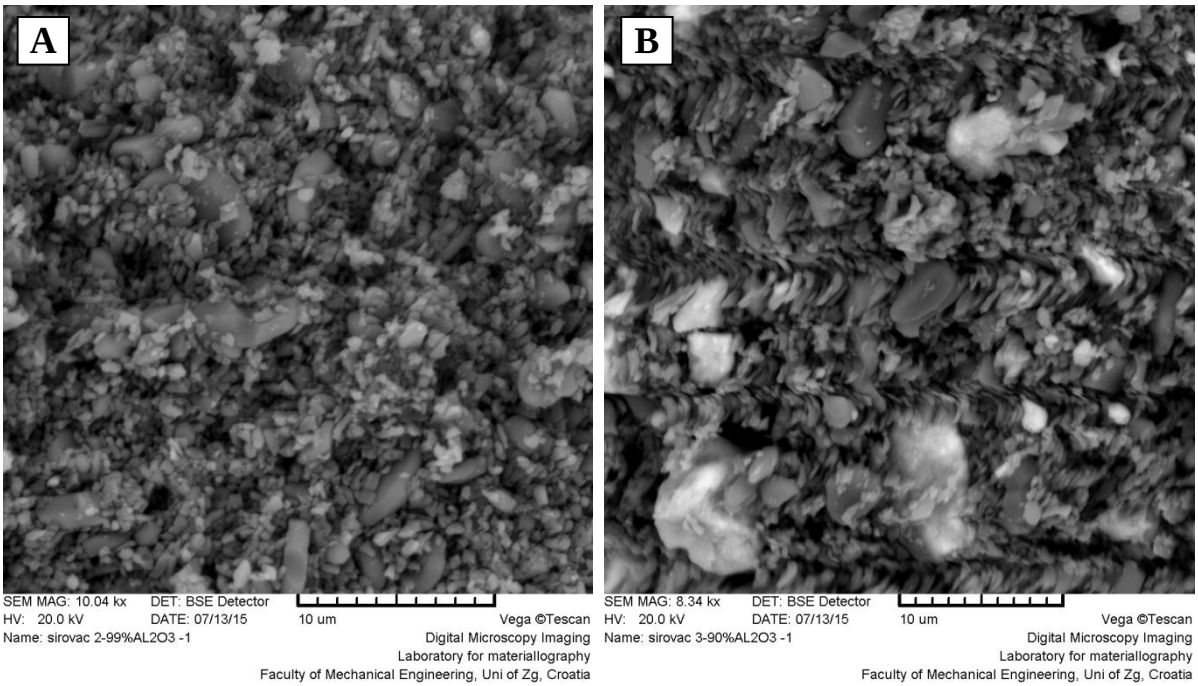
**Budući da je gustoća izražena jedinicom „gram po centimetru kubnom“, dimenzije su također izražene u centimetrima, a ne u milimetrima kao što je uobičajeno.*

6.3.2. Rezultati analize mikrostrukture i elementnog sastava površine sirovaca

Pripravljenim sirovcima analizirana je mikrostruktura pretražnim elektronskim mikroskopom, kako je opisano u poglavlju 5.6.3. Na slici 6.13 prikazana je mikrostruktura prijelomne površine sirovca aluminijeva oksida, tj. prve skupine uzoraka, uz povećanje od 10000 puta. Prijelomna površina sirovaca kompozitne keramike prikazana je slikom 6.14: druga skupina uzoraka (99% Al_2O_3 + 1% ZrO_2) prikazana je uz povećanje od 10000 puta slikom 6.14 A, a treća skupina uzoraka (90% Al_2O_3 + 10% ZrO_2) slikom 6.14 B, uz povećanje od 8340 puta. Naparivanje i SEM analiza bili su otežani zbog izrazite sipkosti sirovaca. Unatoč tome, kod svakog pojedinog uzorka moguće je uočiti zrna približno jednakih veličina.



Slika 6.13 SEM snimke prijelomne površine sirovca monolitne Al_2O_3 keramike



Slika 6.14 SEM snimke prijelomne površine sirovaca kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike: (A) uzorak s 99% Al_2O_3 + 1% ZrO_2; (B) uzorak s 90% Al_2O_3 + 10% ZrO_2

6.4. Rezultati karakterizacije sinteriranih uzoraka

Nakon sinteriranja pripravljenih sirovaca prema režimu objašnjenom u poglavlju 5.7.1 i prikazanom slikom 5.13, uslijedila je karakterizacija sinteriranih uzoraka na način opisan u eksperimentalnom dijelu rada (poglavlje 5.7).

6.4.1. Skupljanje i gustoća sinteriranih uzoraka

Većina keramičkih materijala se tijekom sinteriranja skuplja, tj. smanjuju se dimenzije uzoraka [1,25,28]. Također dolazi do smanjenja mase, uslijed isparavanja vode i ishlapljivanja organskih komponenata (u ovom slučaju disperzant DOLAPIX CE 64) [1,25,28].

Skupljanje je izračunato kao postotak promjene dimenzije, prema sljedećem općem izrazu:

$$\Delta x = \left|\frac{x_2 - x_1}{x_1}\right| \cdot 100 \qquad (6.1)$$

Pri čemu je:

Δx – veličina za koju se određuje promjena (dimenzija *a*, *b* ili *c*), %,

x_1 – dimenzija uzorka (*a*, *b* ili *c*) prije sinteriranja, cm,

x_2 – dimenzija uzorka (*a*, *b* ili *c*) nakon sinteriranja, cm.

Budući da se radi o smanjenju dimenzija, skupljanje se računa kao apsolutna vrijednost postotne razlike. Skupljanje sinteriranih uzoraka monolitne Al_2O_3 i kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike prikazano je u tablici 6.5. Prosječno linijsko (duljinsko) skupljanje svih uzoraka iznosilo je oko 9%. Najveće skupljanje (9,91%) pokazali su uzorci iz druge serije (99% Al_2O_3 + 1% ZrO_2, uz dodatak 0,3% DOLAPIX CE 64 na masu suhe tvari). Najmanje skupljanje (9,24%) zabilježeno je kod uzoraka iz treće serije (90% Al_2O_3 + 10% ZrO_2, uz dodatak 1% DOLAPIX CE 64 na masu suhe tvari). Skupljanje uzoraka iz prve serije (100% Al_2O_3, uz dodatak 0,2% DOLAPIX CE 64 na masu suhe tvari) bilo je 9,37%. Budući da su prosječne vrijednosti skupljanja za sve skupine uzoraka relativno slične i da iste variraju unutar svake skupine (od relativnog minimuma koji iznosi 5,26% unutar prve skupine do relativnog maksimuma od 13,16% u drugoj skupini), ne može se izvesti izravan zaključak o utjecaju dodatka nanočestica cirkonijeva oksida na skupljanje aluminijeve oksidne keramike. Ispravnije je zaključiti da su sve tri istraživane skupine uzoraka pokazale podjednako skupljanje te da ovo istraživanje nije utvrdilo izravnu vezu između dodatka cirkonijeva oksida i skupljanja kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike.

Analogno izrazu (6.1) određuje se i gubitak mase, također kao apsolutna vrijednost:

$$\Delta m = \left|\frac{m_2 - m_1}{m_1}\right| \cdot 100 \qquad (6.2)$$

Pri čemu je:

Δm –promjena mase, %,

m_1 – masa uzorka prije sinteriranja, g,

m_2 – masa uzorka nakon sinteriranja, g.

Tablica 6.5 Dimenzije pripravljenih sirovaca te skupljanje nakon sinteriranja ($\bar{x}$ – srednja vrijednost, *s* – eksperimentalno standardno odstupanje)

skupina uzoraka	oznaka uzorka	*a*, cm*	Δ*a*, %	*b*, cm*	Δ*b*, %	*c*, cm*	Δ*c*, %	prosječno skupljanje uzorka, %
1	**A**	1,70	10,53	1,80	10,00	1,80	10,00	10,18
	B	1,90	9,52	1,80	10,00	1,90	7,32	8,95
	C	1,80	7,69	1,80	10,00	1,80	10,00	9,23
	D	1,80	10,00	1,90	9,52	1,60	11,11	10,21
	E	1,80	5,26	1,80	7,69	1,80	10,00	7,65
	F	1,80	10,00	1,80	10,00	1,80	10,00	10,00
	$\bar{x}$	**1,80**	**8,83**	**1,82**	**9,54**	**1,78**	**9,74**	**9,37**
	s	**0,06**	**2,01**	**0,04**	**0,92**	**0,10**	**1,27**	**0,99**
2	**1A**	1,65	13,16	1,70	10,53	1,35	10,00	11,23
	1B	1,70	10,53	1,80	10,00	1,80	10,00	10,18
	1C	1,85	9,76	1,60	11,11	1,90	9,52	10,13
	1D	1,90	9,52	1,60	11,11	1,85	9,76	10,13
	1E	1,85	7,50	1,80	10,00	1,90	9,52	9,01
	1F	1,00	9,09	1,65	8,33	1,50	9,09	8,84
	1G	1,40	6,67	1,80	10,00	1,80	12,20	9,62
	1H	1,85	9,76	1,60	11,11	1,90	9,52	10,13
	$\bar{x}$	**1,65**	**9,50**	**1,69**	**10,27**	**1,75**	**9,95**	**9,91**
	s	**0,29**	**1,83**	**0,09**	**0,88**	**0,20**	**0,89**	**0,71**
3	**A10**	1,85	9,76	1,90	9,52	1,90	9,52	9,60
	B10	1,80	10,00	1,70	10,53	1,80	10,00	10,18
	C10	1,45	9,38	1,85	7,50	1,90	7,32	8,06
	D10	1,85	7,50	1,80	10,00	1,60	8,57	8,69
	E10	1,80	10,00	1,90	9,52	1,90	9,52	9,68
	$\bar{x}$	**1,75**	**9,33**	**1,83**	**9,41**	**1,82**	**8,99**	**9,24**
	s	**0,17**	**1,05**	**0,08**	**1,15**	**0,13**	**1,07**	**0,85**

**Budući da je gustoća izražena jedinicom „gram po centimetru kubnom", dimenzije su također izražene u centimetrima, a ne u milimetrima kao što je uobičajeno.*

Gubitak mase sinteriranih uzoraka monolitne Al_2O_3 i kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike prikazan je u tablici 6.6, zajedno s rezultatima određivanja Arhimedove gustoće.

Rezultati određivanja Arhimedove gustoće nisu pokazali značajnu ovisnost o dodatku ZrO_2:

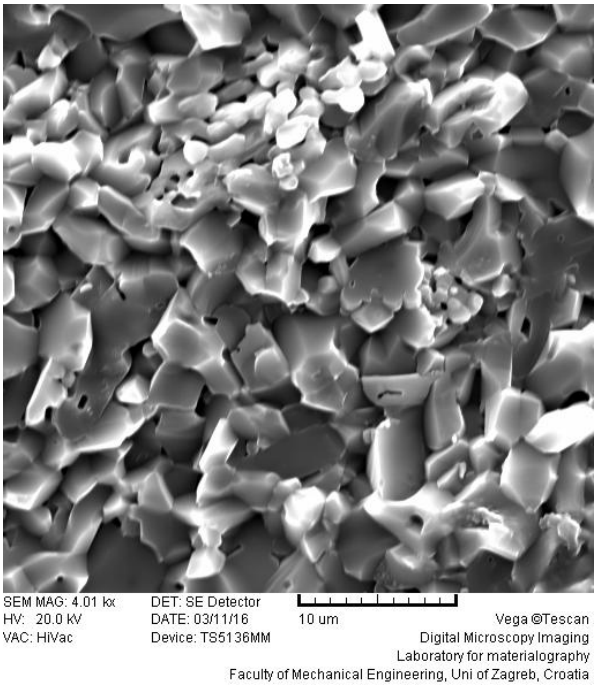
najveća gustoća izmjerena je kod uzoraka iz druge serije (99% Al_2O_3 + 1% ZrO_2, uz dodatak 0,3% DOLAPIX CE 64 na masu suhe tvari) i iznosila je 3,845 g cm^{-3}. Gustoća monolitne Al_2O_3 keramike bila je nešto niža: 3,824 g cm^{-3}, dok su uzorci iz treće serije (90% Al_2O_3 + 10% ZrO_2, uz dodatak 1% DOLAPIX CE 64 na masu suhe tvari) imali prosječnu gustoću 3,787 g cm^{-3}. Dobiveni rezultati slični su rezultatima preliminarnih istraživanja [99].

Tablica 6.6 Masa i gustoća sirovaca te sinteriranih uzoraka ($\bar{x}$ – srednja vrijednost, s – eksperimentalno standardno odstupanje)

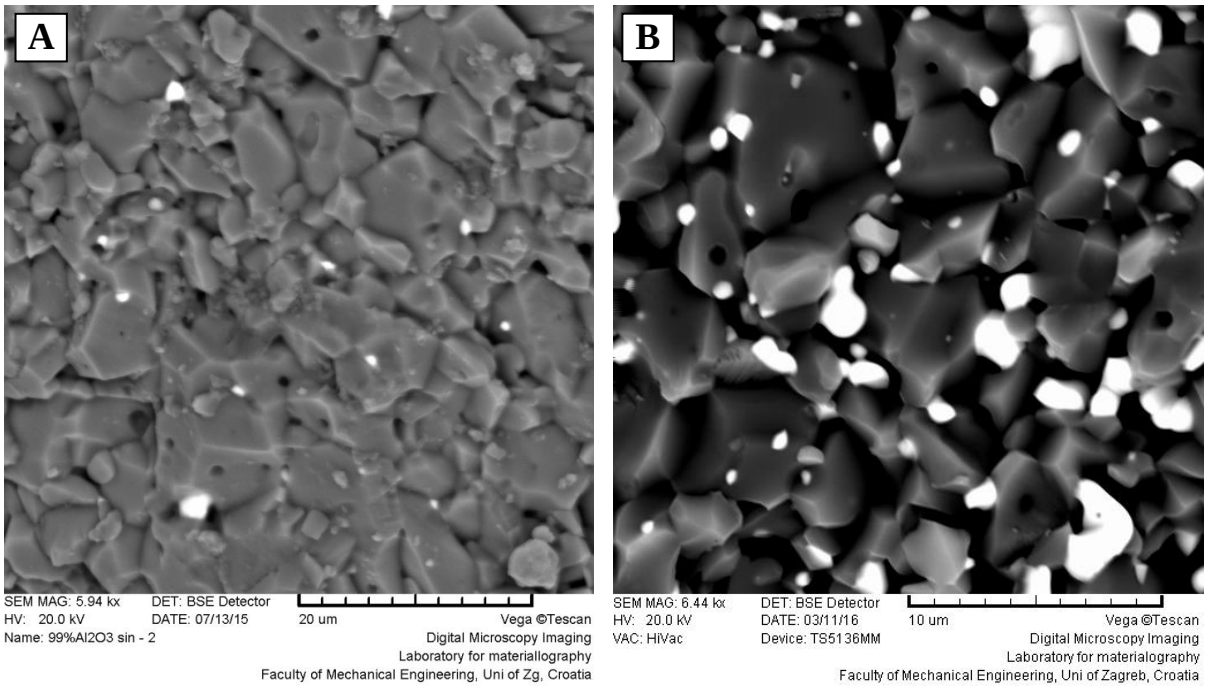
skupina uzoraka	oznaka uzorka	m (sirovca), g	m (sinteriranog uzorka), g	gubitak mase, %	ρ (sirovca), g cm^{-3}	ρ (Arhimedova, sinteriranog uzorka), g cm^{-3}
1	**A**	22,389	22,276	0,50	2,946	3,847
	B	24,697	24,576	0,49	2,868	3,822
	C	22,263	22,151	0,50	2,854	3,802
	D	22,097	21,986	0,50	2,923	3,820
	E	22,019	21,911	0,49	2,972	3,826
	F	23,859	23,742	0,49	2,982	3,829
	$\bar{x}$	**22,887**	**22,774**	**0,50**	**2,924**	**3,824**
	s	**1,117**	**1,112**	**0,01**	**0,053**	**0,015**
2	**1A**	15,683	15,602	0,52	2,896	3,827
	1B	22,684	22,564	0,53	2,985	3,827
	1C	22,803	22,684	0,52	2,943	3,823
	1D	22,752	22,635	0,51	2,936	3,875
	1E	24,524	24,402	0,50	2,920	3,878
	1F	9,808	9,760	0,49	3,002	3,889
	1G	19,281	19,181	0,52	3,135	3,818
	1H	22,874	22,756	0,52	2,952	3,821
	$\bar{x}$	**20,051**	**19,948**	**0,51**	**2,971**	**3,845**
	s	**4,991**	**4,965**	**0,01**	**0,074**	**0,030**
3	**A10**	27,179	26,929	0,92	3,006	3,785
	B10	21,845	21,663	0,83	2,874	3,794
	C10	19,542	19,378	0,84	2,979	3,809
	D10	21,226	21,047	0,84	3,032	3,778
	E10	26,004	25,789	0,83	2,948	3,769
	$\bar{x}$	**23,159**	**22,961**	**0,85**	**2,968**	**3,787**
	s	**3,271**	**3,238**	**0,04**	**0,061**	**0,015**

6.4.2. Mikrostruktura i elementni sastav površine sinteriranih uzoraka

Na SEM snimkama prijelomne površine sinteriranih uzoraka monolitne Al_2O_3 i kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike mogu se uočiti kristalna zrna podjednakih veličina i oblika. Slika 6.15 prikazuje mikrostrukturu prijelomne površine sinteriranog uzorka monolitne Al_2O_3 keramike. Na slici 6.16 prikazana je SEM snimka mikrostrukture sinteriranih uzoraka kompozitne keramike – uzorak s 99% Al_2O_3 + 1% ZrO_2 (slika 6.16 A); uzorak s 90% Al_2O_3 + 10% ZrO_2 (slika 6.16 B). Tamnija (siva) zrna predstavljaju aluminijev oksid, dok su svjetlija (bijela) zrna cirkonijev oksid [149,150]. Može se uočiti da su zrna cirkonijeva oksida manjih dimenzija te su homogeno raspoređena u matrici aluminijeva oksida.



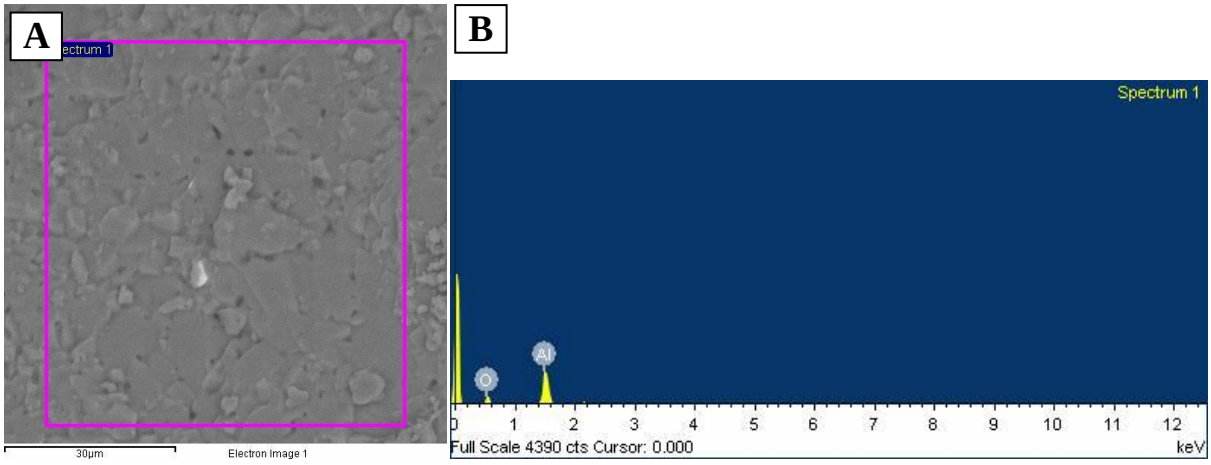
Slika 6.15 SEM snimke prijelomne površine sinteriranog uzorka monolitne Al_2O_3 keramike



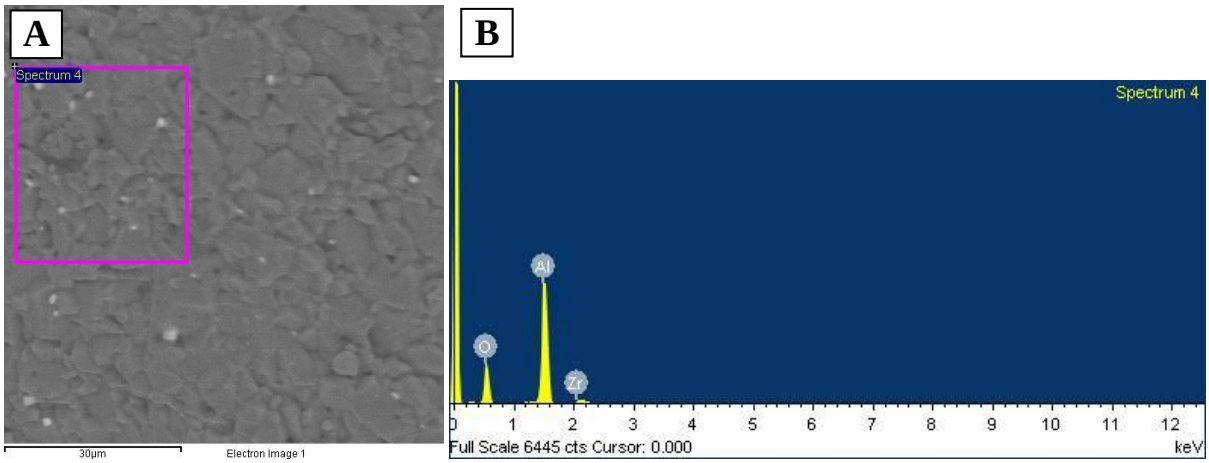
Slika 6.16 SEM snimke prijelomne površine sinteriranih uzoraka kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike: (A) uzorak s 99% Al_2O_3 + 1% ZrO_2; (B) uzorak s 90% Al_2O_3 + 10% ZrO_2

Energijski razlučujućom rendgenskom spektroskopijom (EDS) snimljen je elementni sastav površine, a SEM/EDS mapiranjem raspodjela kemijskih elemenata po prijelomnoj površini svih uzoraka.

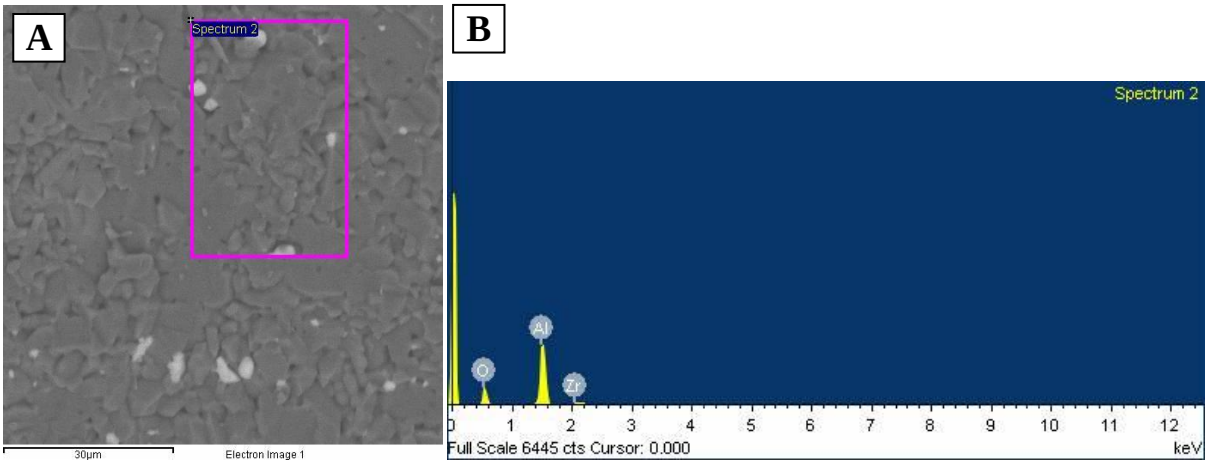
EDS spektri prikazani su na slikama 6.17 – 6.19. Kod uzorka monolitne Al_2O_3 keramike uočavaju se spektri aluminija i kisika, dok se kod uzoraka kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike, osim kisika i aluminija, uočava i spektar cirkonija.



Slika 6.17 SEM/EDS spektar monolitne Al_2O_3 keramike: (A) SEM snimka površine; (B) EDS spektar

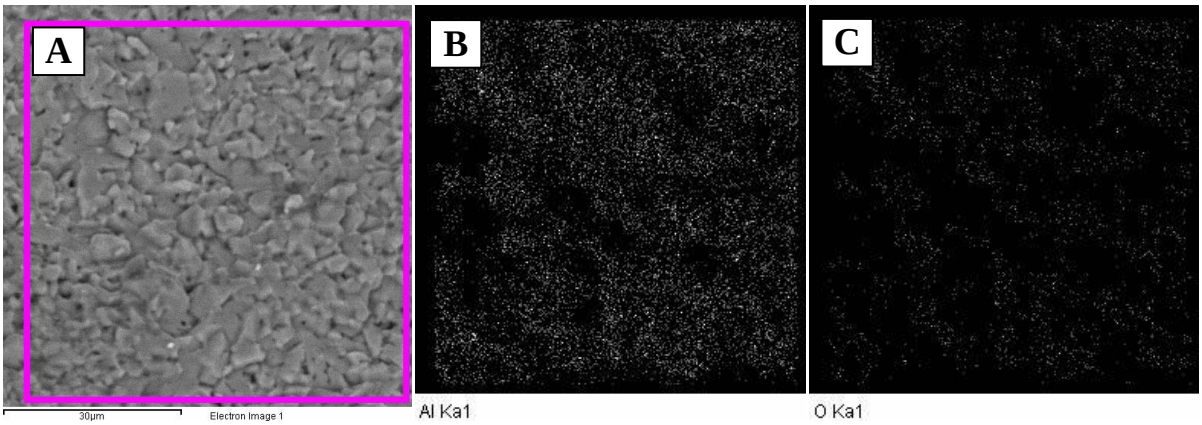


Slika 6.18 SEM/EDS spektar kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike – uzorak s 99% Al_2O_3 + 1% ZrO_2: (A) SEM snimka površine; (B) EDS spektar

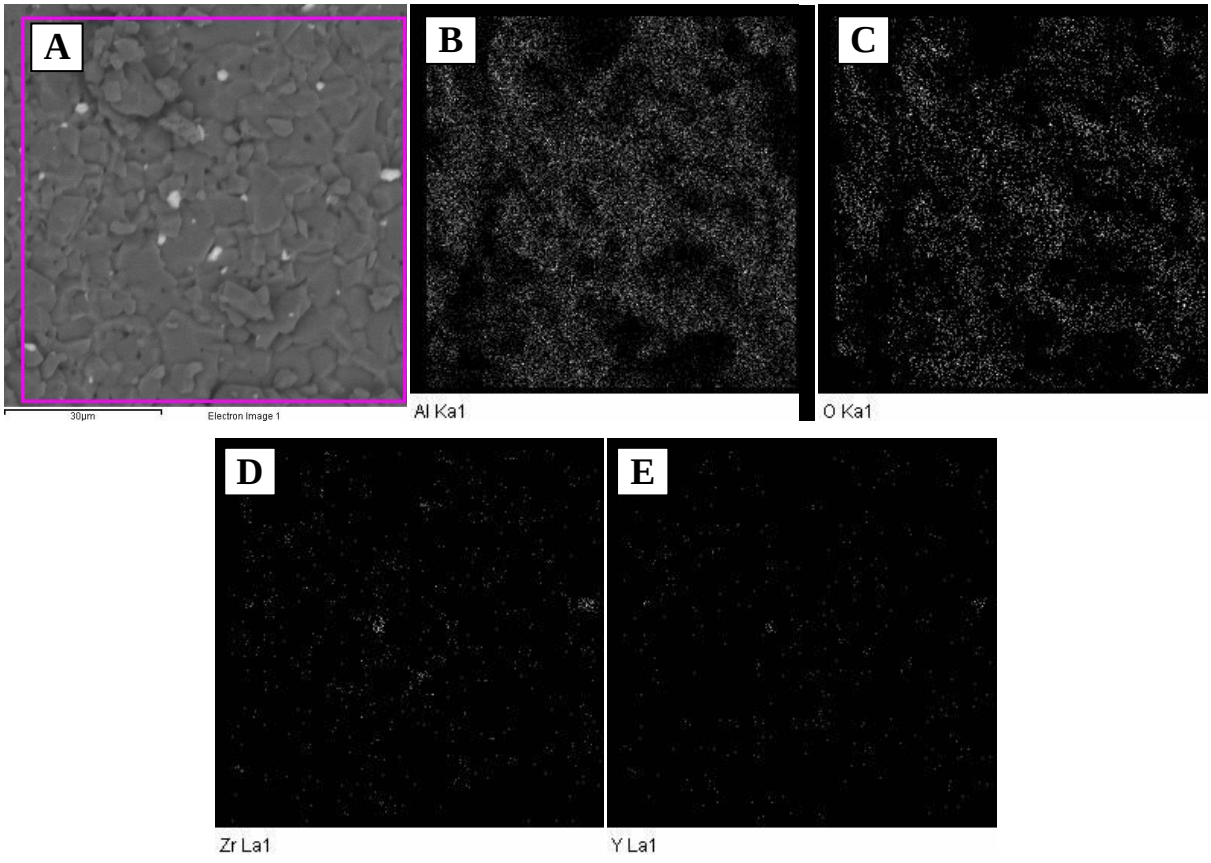


Slika 6.19 SEM/EDS spektar kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike – uzorak s 90% Al_2O_3 + 10% ZrO_2: (A) SEM snimka površine; (B) EDS spektar

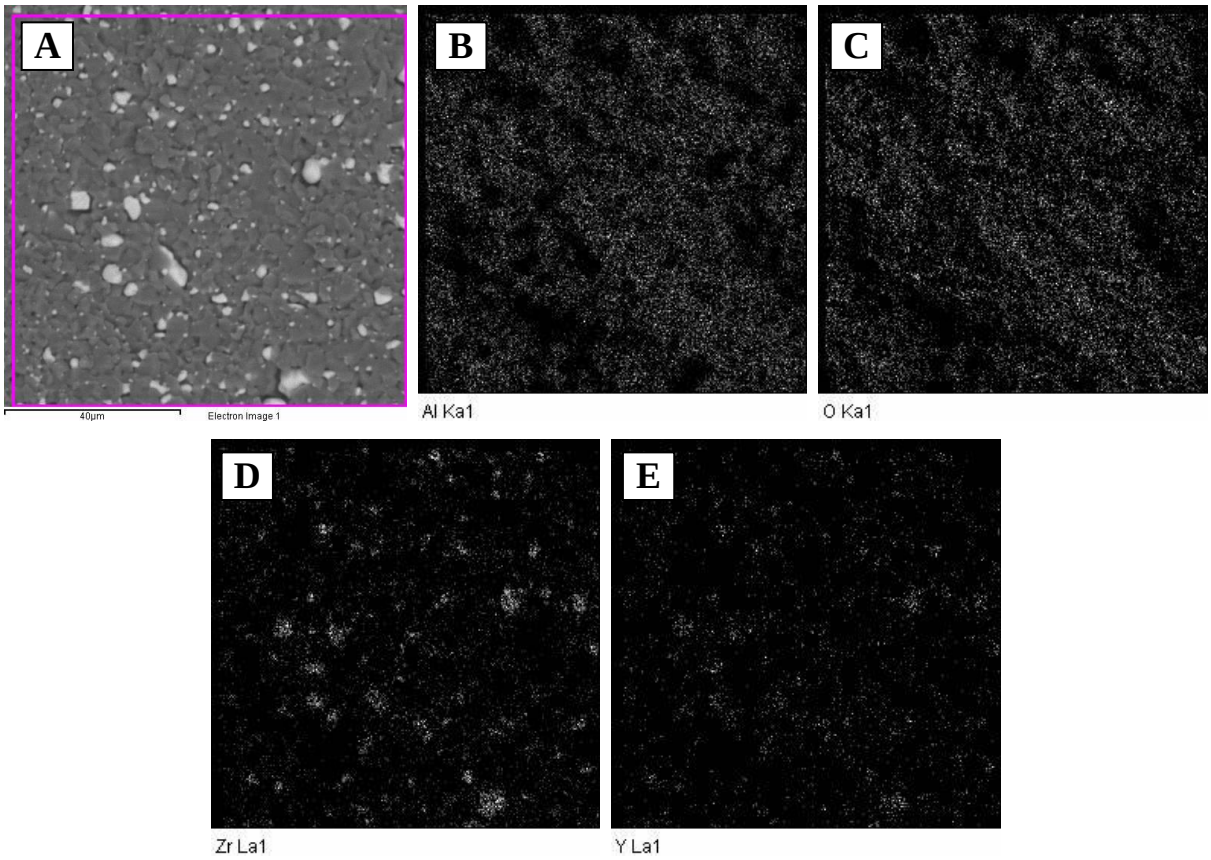
Raspodjela kemijskih elemenata po prijelomnoj površini uzoraka prikazana je slikama 6.20 – 6.22. Za uzorak monolitne Al_2O_3 keramike prikazan je raspored aluminija i kisika. Za uzorke kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike, osim kisika i aluminija, prikazan je raspored cirkonija i itrija. Vidljivo je da su kisik i aluminij raspoređeni homogeno kod svih uzoraka. Cirkonij i itrij koncentrirani su na mjestima na kojima su zrna cirkonijeva oksida.



Slika 6.20 EDS mapiranje prijelomne površine sinteriranih uzoraka monolitne Al_2O_3 keramike: (A) analizirana površina; (B) raspodjela aluminija po analiziranoj površini; (C) raspodjela kisika po analiziranoj površini



Slika 6.21 EDS mapiranje prijelomne površine sinteriranih uzoraka kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike (uzorak s 99% Al_2O_3 + 1% ZrO_2); (A) analizirana površina; raspodjela kemijskih elemenata: (B) aluminij; (C) kisik; (D) cirkonij; (E) itrij



Slika 6.22 EDS mapiranje prijelomne površine sinteriranih uzoraka kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike (uzorak s 90% Al_2O_3 + 10% ZrO_2); (A) analizirana površina; raspodjela kemijskih elemenata: (B) aluminij; (C) kisik; (D) cirkonij; (E) itrij

6.4.3. Mehanička svojstva sinteriranih uzoraka

6.4.3.1. Nanotvrdoća i utisni modul elastičnosti

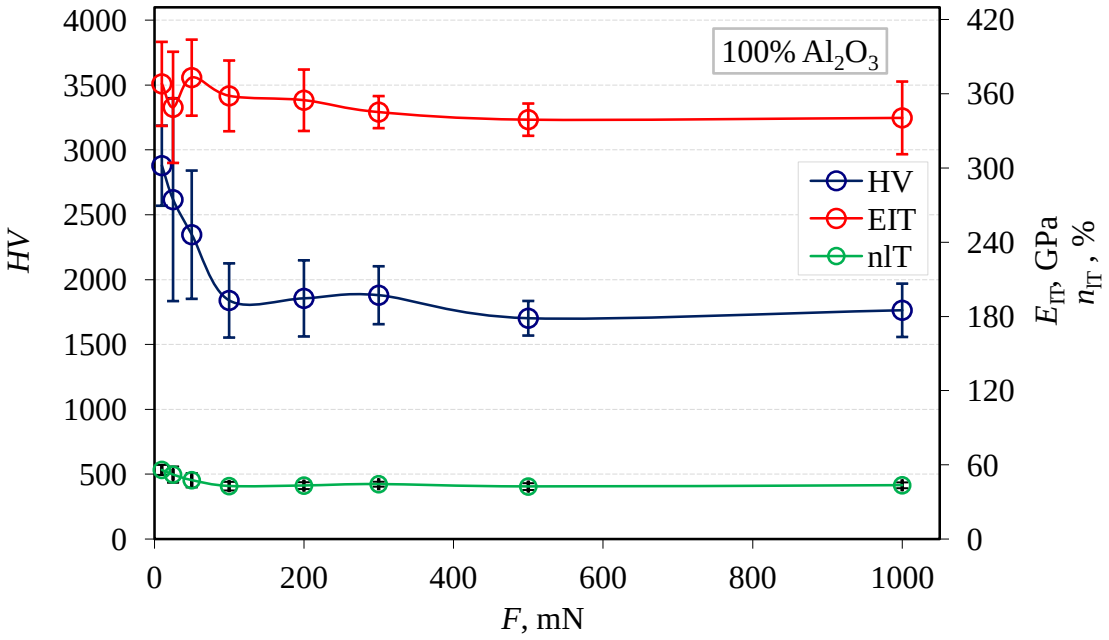
Primjenom nanoindentacijske metode određena je plastična tvrdoća po Vickersu te utisni modul elastičnosti na pripravljenim uzorcima monolitne Al_2O_3 i kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike. Rezultati su prikazani u tablici 6.7 te na slikama 6.23 – 6.25. Iz dobivenih rezultata vidljiv je pad izmjerene nanotvrdoće s povećanjem udjela ZrO_2. Iako se radi o vrlo malim silama utiskivanja, kod sve tri skupine uzoraka vidljiv je utjecaj opterećenja na tvrdoću (ISE), tj. smanjenje izmjerene tvrdoće s povećanjem primijenjenog opterećenja [13,32,47-54].

Budući da aluminijev oksid ima veći modul elastičnosti od cirkonijevog oksida [1,8,14], smanjenje utisnog modula elastičnosti za treću skupinu uzoraka (90% Al_2O_3 i 10% ZrO_2) bilo je očekivano. Kod druge skupine uzoraka (99% Al_2O_3 i 1% ZrO_2) uočeno je povećanje u odnosu na prvu skupinu (100% Al_2O_3). Keramički materijali inače pokazuju velika rasipanja

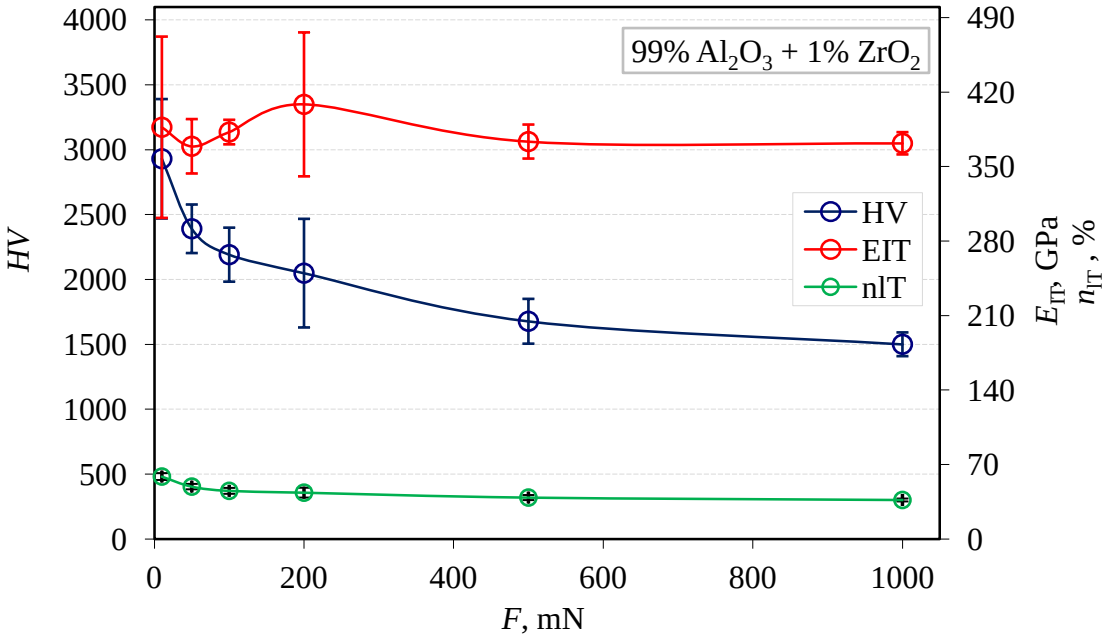
vrijednosti mehaničkih svojstava [1,25,28,30], a budući da drugi uzorak sadrži samo 1% ZrO_2, razlike u izmjerenom utisnom modulu elastičnosti nisu neobične.

Tablica 6.7 Rezultati nanoindentacije sinteriranih uzoraka: nanotvrdoća (HV_{pl}), utisni modul elastičnosti (E_{IT}) te omjer energije elastične deformacije i ukupne deformacije (n_{IT}), (srednja vrijednost ± eksperimentalno standardno odstupanje)

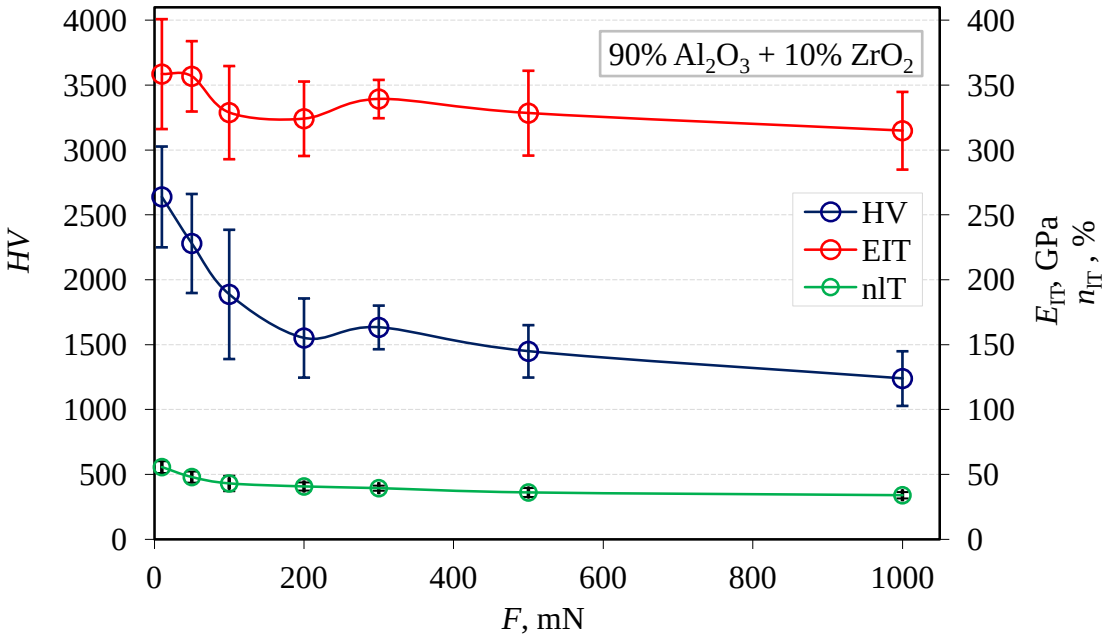
skupina uzoraka	F, mN	HV_{pl}	E_{IT}, GPa	n_{IT}, %	h_{max}, µm
UZORAK 1 (100% Al_2O_3)	10	2879±309	368±34	56,0±4,1	0,112±0,005
	50	2347±494	373±31	47,7±5,8	0,314±0,026
	100	1840±286	358±29	42,9±3,5	0,494±0,025
	200	1856±293	355±25	43,3±2,8	0,720±0,035
	500	1703±133	339±13	42,5±2,8	1,205±0,033
	1000	1756±206	341±29	43,6±2,4	1,717±0,067
UZORAK 2 (99% Al_2O_3 + 1% ZrO_2)	10	2929±460	387±85	58,7±3,2	0,1114±0,007
	50	2390±187	369±26	49,2±2,6	0,3096±0,010
	100	2191±208	382±12	45,2±2,8	0,4640±0,012
	200	2048±418	408±68	43,5±4,6	0,6884±0,060
	500	1677±172	373±16	38,9±2,4	1,1906±0,047
	1000	1500±91	372±10	36,6±1,4	1,7610±0,030
UZORAK 3 (90% Al_2O_3 + 10% ZrO_2)	10	2639±388	359±42	55,7±4,5	0,1162±0,007
	50	2281±382	357±27	48,1±4,3	0,3179±0,019
	100	1888±498	329±36	43,1±6,0	0,5045±0,041
	200	1552±305	324±29	40,8±3,1	0,7722±0,048
	500	1450±202	328±33	36,2±3,4	1,2729±0,069
	1000	1240±210	315±30	34,1±2,5	1,9317±0,114



Slika 6.23 Ovisnost nanotvrdoće (*HV*), utisnog modula elastičnosti (E_{IT}) i omjera energije elastične deformacije i ukupne deformacije (n_{IT}) o primijenjenom opterećenju za uzorak 1 (100% Al_2O_3)



Slika 6.24 Ovisnost nanotvrdoće (*HV*), utisnog modula elastičnosti (E_{IT}) i omjera energije elastične deformacije i ukupne deformacije (n_{IT}) o primijenjenom opterećenju za uzorak 2 (99% Al_2O_3 + 1% ZrO_2)



Slika 6.25 Ovisnost nanotvrdoće (*HV*), utisnog modula elastičnosti (E_{IT}) i omjera energije elastične deformacije i ukupne deformacije (n_{IT}) o primijenjenom opterećenju za uzorak 3 (90% Al_2O_3 + 10% ZrO_2)

6.4.3.2. Vickersova tvrdoća i lomna žilavost

Tvrdoća po Vickersu (*HV*30) te lomna žilavost sinteriranih uzoraka monolitne Al_2O_3 i kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike određene su na način opisan u poglavlju 5.7.5. Rezultati (tablica 6.8 i 6.9) su pokazali da tvrdoća pripravljenih uzoraka opada s povećanjem udjela ZrO_2. Također, lomna žilavost ispitivanih uzoraka (tablica 6.9) povećava se s povećanjem udjela cirkonijeva oksida, za sve primijenjene matematičke modele.

Omjer duljine pukotine i polovice dijagonale otiska Vickersovog indentora (*c*/*a*) ukazuje na vrstu, odn. dubinu pukotine, što je također indirektni pokazatelj žilavosti materijala [12,127,130,137]. Prema dobivenim rezultatima (tablica 6.8) i tumačenju iz literaturnih izvora [12,127,130,137], kod prve dvije skupine uzoraka pojavile su se medijan pukotine, dok su se kod treće skupine (90% Al_2O_3 + 10% ZrO_2) pojavile pliće, Palmqvistove pukotine. Valja naglasiti da je omjer *c*/*a* za drugu skupinu uzoraka (99% Al_2O_3 + 1% ZrO_2) malo iznad granične vrijednosti od 2,5 pa se može zaključiti da već i nizak udio ZrO_2 utječe na smanjenje dubine pukotine, odn. povećanje žilavosti. Prema tumačenju Tanga i suradnika [137], uzorci kod kojih je omjer *c*/*a* između 2,5 i 3,5 ukazuju na prisutnost obje vrste pukotina (i Palmqvistovih i medijan), odn. predstavljaju prijelaz između dviju vrsta pukotina. U skladu s

tim tumačenjem, može se utvrditi prisutnost prijelaznog oblika pukotina (medijan i Palmqvistovih) kod prve dvije skupine, odn. samo Palmqvistovih pukotina kod treće skupine uzoraka.

Budući da nisu svi uzorci razvili isti tip pukotine, nisu svi izabrani modeli bili primjenjivi na sve tri skupine uzoraka [133]. Unatoč tome, svi modeli pokazali su isti trend, odn. povećanje lomne žilavosti s povećanjem udjela ZrO_2. Dobiveni su rezultati u skladu s očekivanjima te potvrđuju hipotezu rada – mehanička svojstva monolitne Al_2O_3 keramike moguće je poboljšati dodatkom nanočestica ZrO_2.

Tablica 6.8 Tvrdoća sinteriranih uzoraka te omjer duljine pukotine i polovice dijagonale otiska

skupina uzoraka	**sastav**	***HV*30**	***c*/*a***
1	100% Al_2O_3	1644	3,48
2	99% Al_2O_3 + 1% ZrO_2	1250	2,56
3	90% Al_2O_3 + 10% ZrO_2	1099	2,18

Tablica 6.9 Lomna žilavost sinteriranih uzoraka prema izabranim modelima

		K_{Ic}, MPa m$^{1/2}$		
vrsta pukotine	**model**	**uzorak 1** (100% Al_2O_3)	**uzorak 2** (99% Al_2O_3 + 1% ZrO_2)	**uzorak 3** (90% Al_2O_3 + 10% ZrO_2)
Palmqvist	Casellas [14,142,143]	5,91	9,13	10,37
	Palmqvist [136]	6,38	6,55	6,85
	Shetty et al. [133]	6,76	6,94	7,25
	Niihara et al. [133]	6,39	7,58	7,80
medijan	Anstis [12,14,135,141]	3,78	5,84	6,64
	Evans i Charles [141]	3,86	4,99	5,77
	Tanaka [141]	3,73	4,81	5,56
	Niihara et al. [127]	5,38	8,02	9,14
obje vrste	Lankford [133]	5,86	8,90	10,24

6.4.4. Tribološka svojstva sinteriranih uzoraka

Tribološka svojstva sinteriranih uzoraka monolitne Al_2O_3 i kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike utvrđena su ispitivanjem otpornosti na erozijsko trošenje (poglavlje 5.7.6). Otpornost na trošenje određena je:

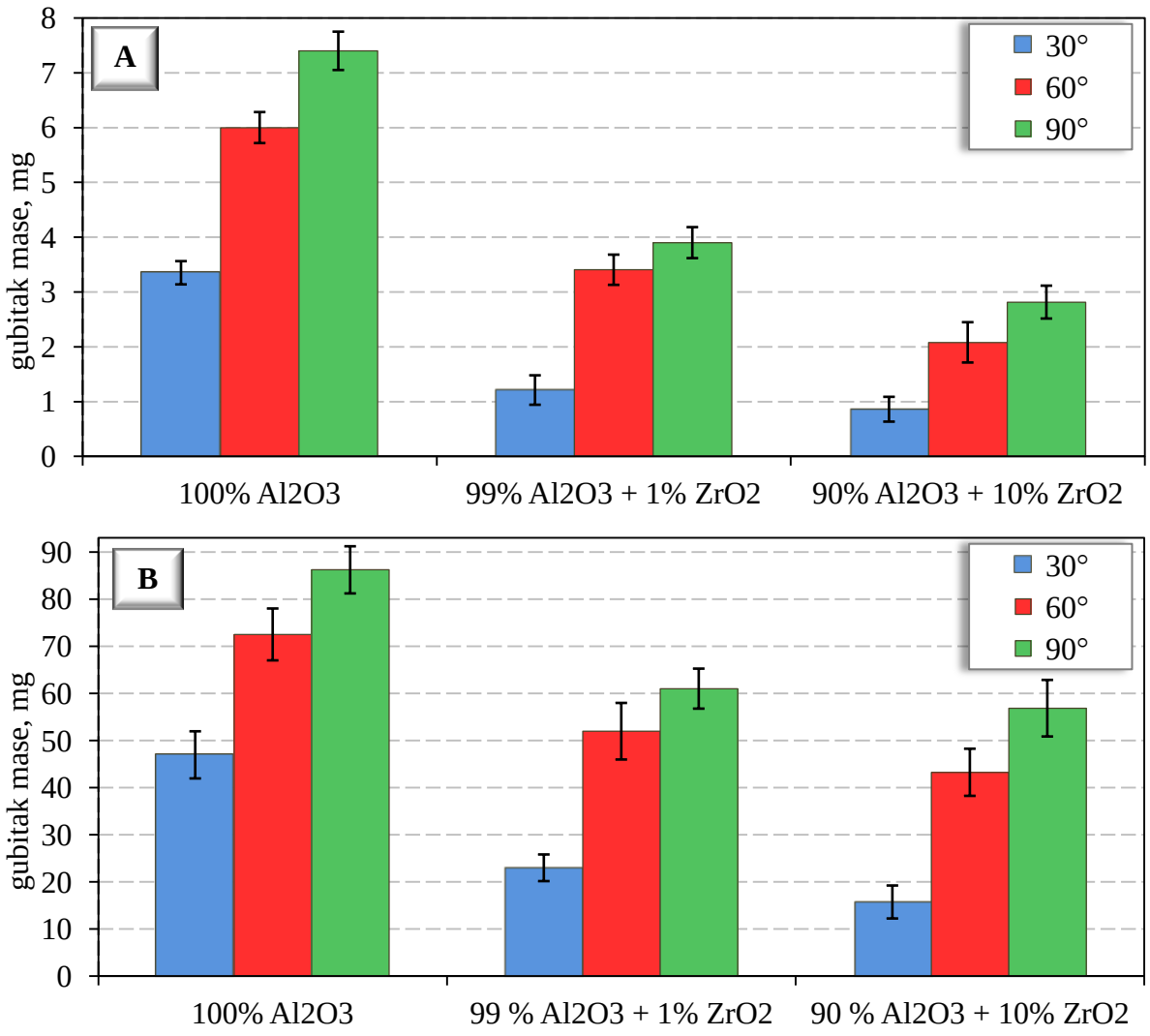
- mjerenjem mase uzoraka prije i poslije trošenja pri različitom kutu (30°, 60°, 90°) upada erodenta (SiO_2, SiC),
- mjerenjem parametara hrapavosti (R_a, R_{max}, R_z) prije i poslije trošenja pri različitom kutu (30°, 60°, 90°) upada erodenta (SiO_2, SiC),
- SEM analizom morfologije površine uzoraka prije i poslije trošenja.

U prethodnim istraživanjima ispitana je otpornost na erozijsko trošenje aluminijeva oksida dobivenog CIP postupkom [21], aluminijeva nitrida [101] te monolitne Al_2O_3 i kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike dobivene postupkom lijevanja suspenzija [22,23,99]. Uzorci pripravljeni lijevanjem suspenzija sadržavali su ZrO_2 prah s česticama većih dimenzija (300 nm).

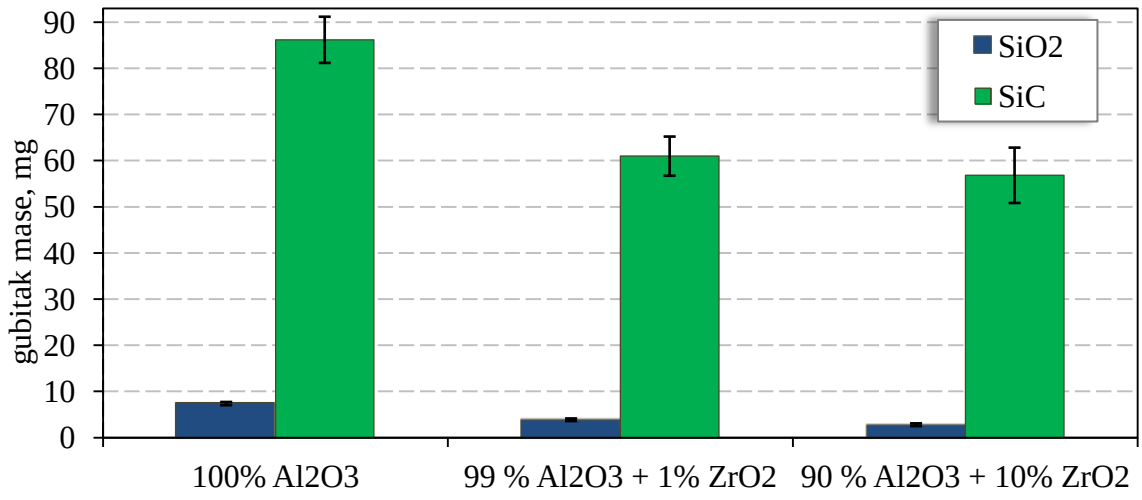
6.4.4.1. Gubitak mase sinteriranih uzoraka

Gubitak mase uzoraka monolitne Al_2O_3 i kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike određen je nakon erozijskog trošenja česticama SiO_2 i SiC pri kutu upada erodenta od 30°, 60° i 90°. Gubitak mase utvrđen je za sve uzorke te je za svaki pojedini materijal i kut izračunata aritmetička sredina rezultata ($\bar{x}$) i procijenjeno standardno odstupanje (2s) od pet mjerenja. Gubitak mase izražen je u miligramima, a odnosi se na gubitak mase s erodirane površine (17×17 mm). Rezultati ispitivanja prikazani su dijagramom na slici 6.26 za sve uzorke, kutove upada te za oba erodenta. Vidljivo je da se gubitak mase smanjuje s povećanjem udjela ZrO_2, što ukazuje na povećanje otpornost na trošenje dodatkom ZrO_2. Takvi su rezultati u skladu s ranijim istraživanjima [22,23,99]. Kod svih je uzoraka primijećen veći gubitak mase za veće kutove upada – najmanji gubitak mase je prilikom erozije pod kutom od 30°, dok je najveći gubitak zamijećen prilikom kuta upada erodenta od 90°, što je u skladu s ranijim istraživanjima [21-23,99,101] i literaturnim izvorima [69,98,104,107]. Pri većim kutovima upada, tj. pri udarnoj eroziji, dominantniji je mehanizam umora površine. Iz navedenog proizlazi da su ispitivani uzorci otporniji na abraziju, nego na umor površine. Dobiveni su rezultati u skladu s literaturnim podacima [69,98].

Usporedbom gubitka mase ispitivanih uzoraka monolitne Al_2O_3 i kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike za oba erodenta pri sva tri kuta upada utvrđeno je da silicijev karbid kao erodent uzrokuje znatno veći gubitak mase (čak desetak puta) nego silicijev oksid, što se može objasniti svojstvima erodenata (tablica 5.12) [21-23,100]. Dobiveni rezultati u skladu su s rezultatima prethodno provedenih istraživanja: zabilježen je veći gubitak mase pri trošenju silicijevim karbidom nego silicijevim oksidom za uzorke CIP-Al_2O_3 [21], AlN [101] te Al_2O_3 i Al_2O_3–ZrO_2 dobivenih postupkom lijevanja suspenzija [22,23,99]. Usporedba gubitka mase za najveće trošenje (pri upadnom kutu od 90°) za oba erodenta i sve tri skupine uzoraka prikazana je na slici 6.27.



Slika 6.26 Gubitak mase uzoraka pri različitom kutu upada (30°, 60°, 90°) erodenta: (A) SiO_2 i (B) SiC



Slika 6.27 Usporedba gubitka mase ispitivanih uzoraka monolitne Al_2O_3 i kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike za erodent SiO_2 i SiC pri kutu upada erodenta od 90° ($\bar{x}$±2s)

6.4.4.2. Parametri hrapavosti površine monolitne i kompozitne keramike prije i poslije erozijskog trošenja

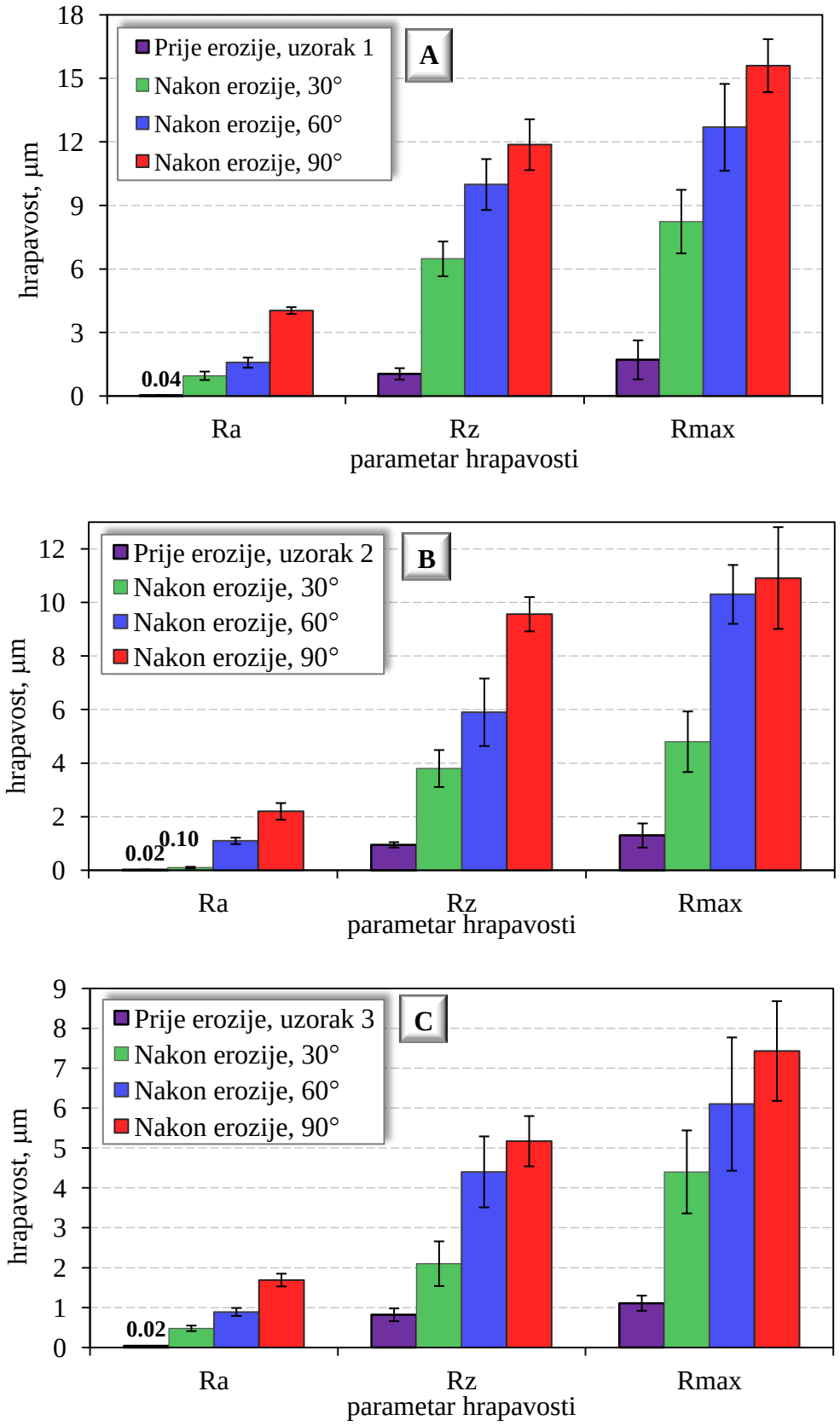
Svim uzorcima monolitne Al_2O_3 i kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike izmjereni su parametri hrapavosti prije i nakon erozijskog trošenja SiO_2 i SiC česticama, pri kutu upada erodenta od 30°, 60° i 90°. Parametri hrapavosti (R_{max}, R_z i R_a) određeni su pertometrom (uređajem s ticalom), kako je opisano u poglavlju 5.7.6.2.

Od svih dobivenih podataka, za karakterizaciju hrapavosti površine, najznačajnije su veličine R_{max}, R_z i R_a. Prema standardu ISO 4287, navedeni se parametri definiraju kao [99,151]:

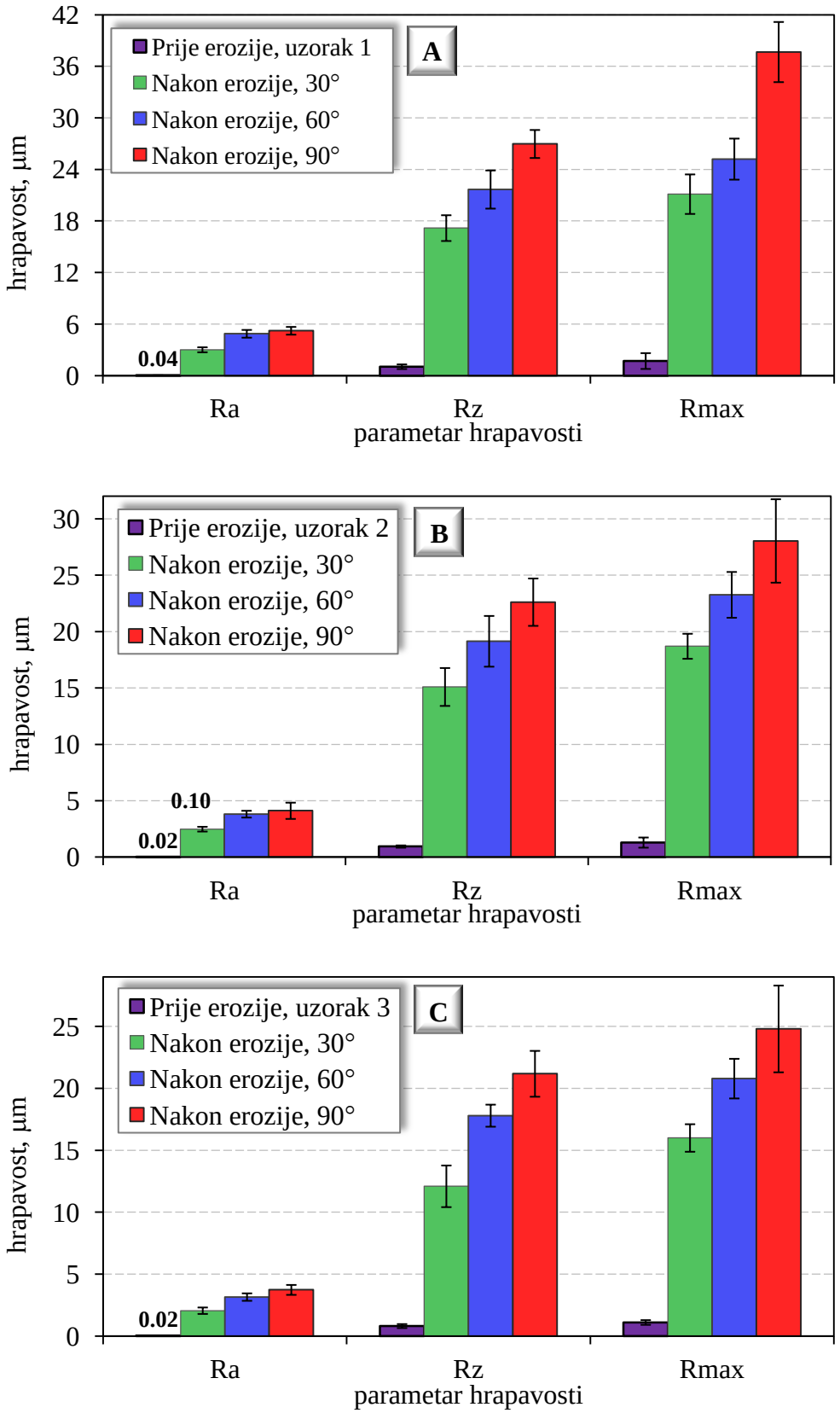
- R_{max} je vertikalna udaljenost između najvišeg vrha i najdubljeg dola profila, duž jedne dužine vrednovanja (referentne dužine),
- R_z je prosječna razlika u visini pet najviših vrhova i istog broja najnižih dolova profila duž iste duljine vrednovanja. Razlog uzimanja u obzir prosječnih vrijednosti visina leži u tendenciji da se utjecaj nereprezentativnih (nerazmjernih) vrijednosti, koje bi mogle navesti na posve pogrešne zaključke, svede na minimum,
- R_a je apsolutna aritmetička sredina vrijednosti visina svih vrhova i dolova. Dobivanje ove vrijednosti može se predočiti rotiranjem svih dolova oko osi x na njezinu gornju stranu, nakon čega se od svih visina vrhova izračunava njihova srednja vrijednost [145].

Izmjerene vrijednosti parametara hrapavosti monolitne Al_2O_3 i kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike prije i poslije erozijskog trošenja pri različitim kutovima upada silicijeva oksida kao erodenta prikazane su na slici 6.28.

Izmjerene vrijednosti parametara hrapavosti monolitne Al_2O_3 i kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike prije i poslije erozijskog trošenja pri različitim kutovima upada silicijeva karbida kao erodenta prikazane su na slici 6.29.

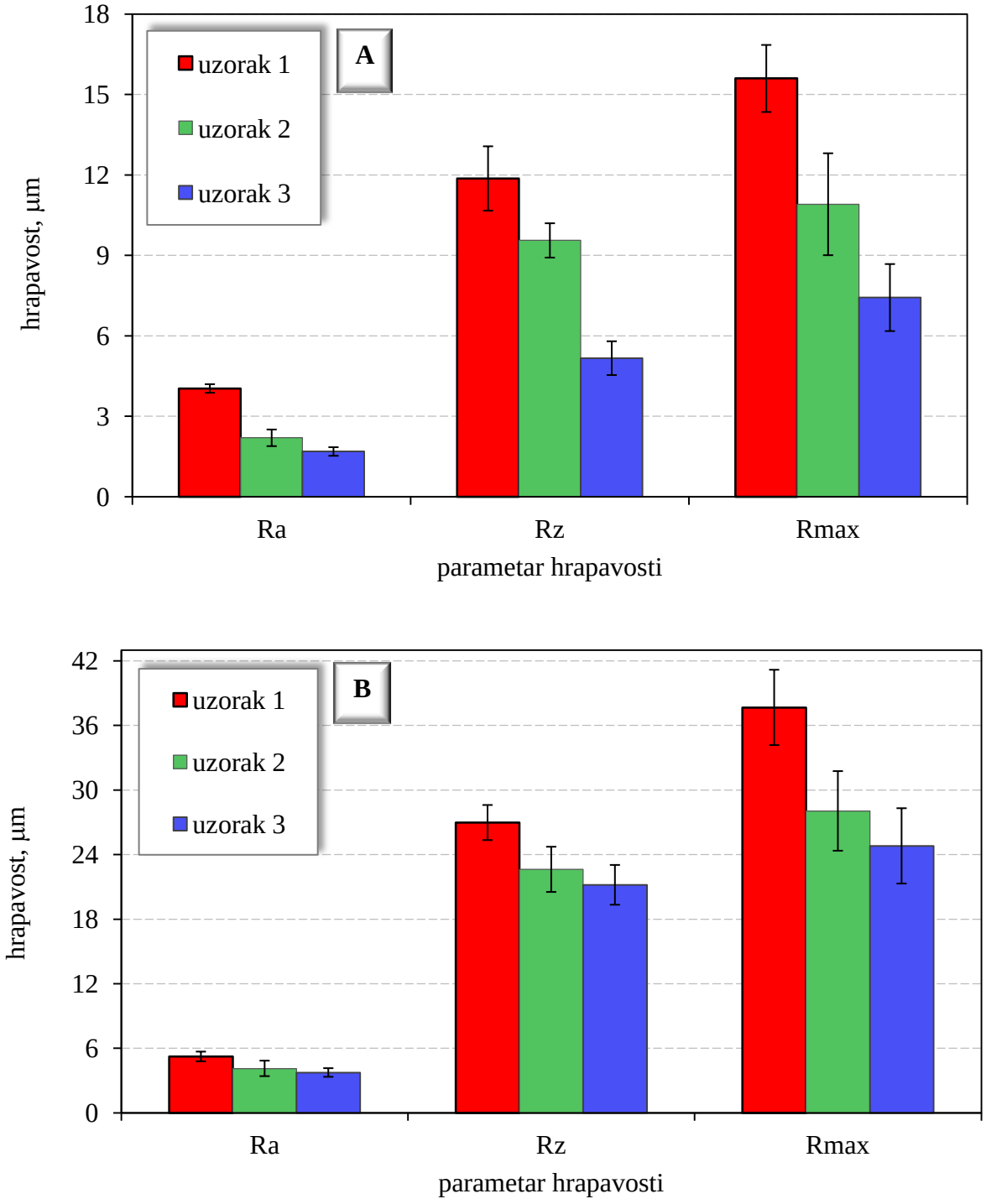


Slika 6.28 Usporedba vrijednosti parametara hrapavosti površine R_a, R_z, R_{max} prije i nakon erozijskog trošenja erodentom SiO_2 pri kutu upada od 30°, 60° i 90° ($\bar{x}\pm 2s$): (A) uzorak 1: 100% Al_2O_3; (B) uzorak 2: 99% Al_2O_3 + 1% ZrO_2; (C) uzorak 3: 90% Al_2O_3 + 10% ZrO_2



Slika 6.29 Usporedba vrijednosti parametara hrapavosti površine R_a, R_z, R_{max} prije i nakon erozijskog trošenja erodentom SiC pri kutu upada od 30°, 60° i 90° ($\bar{x}$±2s): (A) uzorak 1: 100% Al_2O_3; (B) uzorak 2: 99% Al_2O_3 + 1% ZrO_2; (C) uzorak 3: 90% Al_2O_3 + 10% ZrO_2

Usporedba vrijednosti parametara hrapavosti površine R_a, R_z, R_{max} nakon erozijskog trošenja pri kutu upada od 90° ($\bar{x}$±2s) za oba erodenta i sve tri skupine uzoraka prikazana je slikom 6.30.



Slika 6.30 Usporedba vrijednosti parametara hrapavosti površine R_a, R_z, R_{max} nakon erozijskog trošenja pri kutu upada od 90° ($\bar{x}$±2s): (A) erodent: SiO_2; (B) erodent: SiC (uzorak 1: 100% Al_2O_3; uzorak 2: 99% Al_2O_3 + 1% ZrO_2; uzorak 3: 90% Al_2O_3 + 10% ZrO_2)

Usporedbom dobivenih vrijednosti svih parametara hrapavosti utvrđeno je sljedeće:

- Ukupna hrapavost svih uzoraka povećava se erozijskim trošenjem,
- Svi izmjereni parametri hrapavosti povećavaju se s povećanjem kuta upada erodenta,
- Svi izmjereni parametri hrapavosti veći su nakon trošenja silicijevim karbidom, nego nakon trošenja silicijevim oksidom,
- Svi izmjereni parametri hrapavosti smanjuju se s povećanjem udjela cirkonijeva oksida.

Dobiveni su rezultati u skladu s trendovima dobivenim u ranijim istraživanjima: općenito, parametri hrapavosti povećavali su se s povećanjem kuta upada erodenta i poprimali su veće vrijednosti za eroziju silicijevim karbidom nego silicijevim oksidom [21-23,99,101]. Kod uzoraka dobivenih postupkom lijevanja suspenzija uočen je pad vrijednosti svih parametara hrapavosti s povećanjem udjela ZrO_2, za oba erodenta, za sve kutove upada [22,99].

Iz navedenog proizlaze sljedeći zaključci:

- Silicijev karbid uzrokuje veće trošenje nego silicijev oksid, što se može objasniti činjenicom da SiC ima veću tvrdoću i zrna nepravilnijeg oblika,
- Ispitivani uzorci monolitne Al_2O_3 i kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike otporniji su na abraziju nego na umor površine, što je vidljivo iz veće hrapavosti nakon trošenja pod većim kutom upada erodenta,
- Dodatak cirkonijeva oksida u matricu od aluminijeva oksida poboljšava otpornost na erozijsko trošenje, što se manifestira kao manja hrapavost površine nakon trošenja.

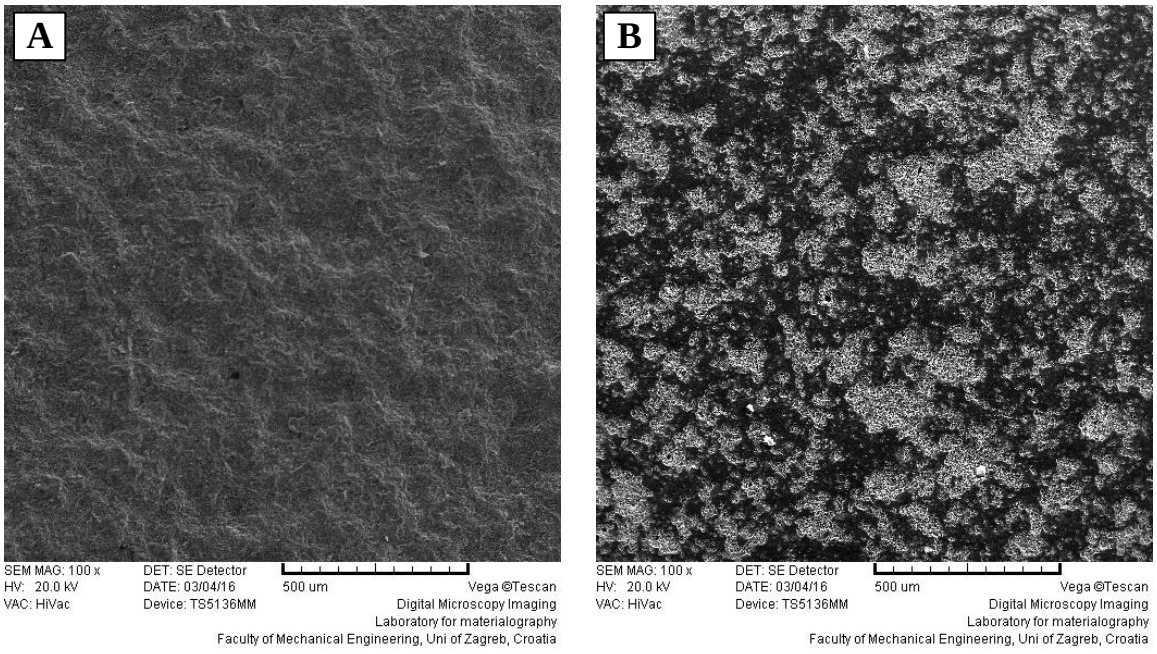
6.4.4.3. SEM snimke površine monolitne i kompozitne keramike nakon erozijskog trošenja

U svrhu utvrđivanja otpornosti monolitne Al_2O_3 i kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike na erozijsko trošenje česticama, analizirana je i morfologija površine nakon trošenja. Korišten je isti pretražni elektronski mikroskop kao i za analizu mikrostrukture sirovaca i sinteriranih uzoraka (specifikacija u tablici 5.6). Za svaku skupinu ispitivanih uzoraka prikazana je morfologija onih površina trošenih pod kutom upada od 90° (slike 6.31–6.36). Općenit izgled površine promatran je pod povećanjem od približno 100 puta. Detalj svake od promatranih površina uvećan je 2000 puta. Uspoređujući snimke istih uzoraka pod istim povećanjem,

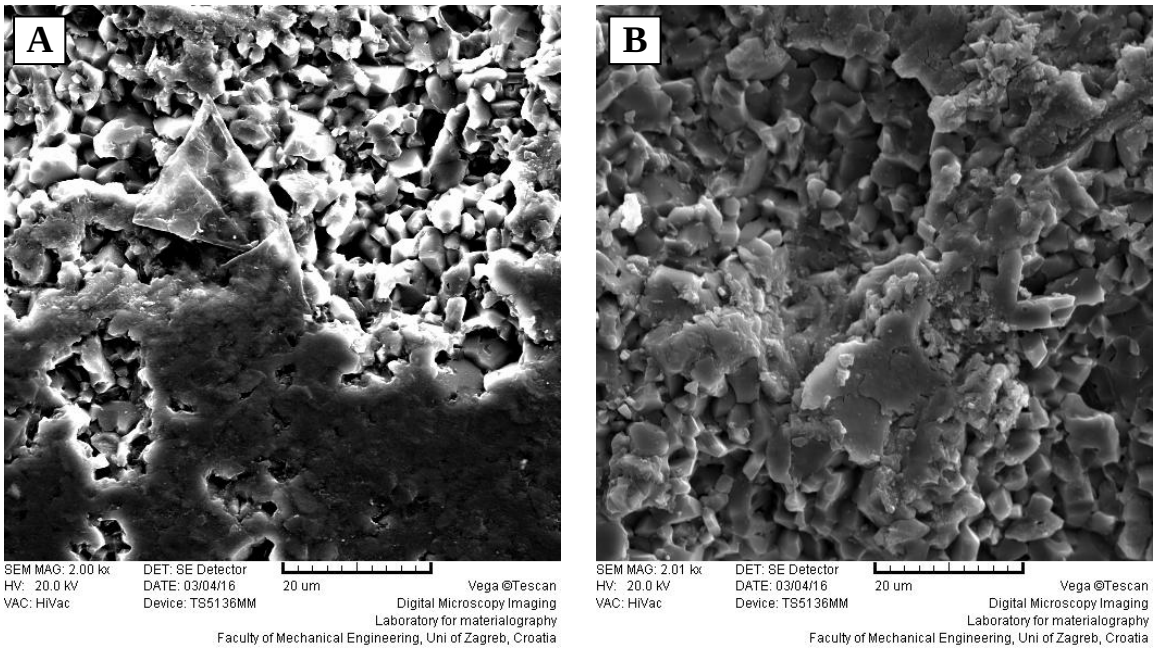
mogu se uočiti veća oštećenja površina trošenih silicijevim karbidom. Također se može primijetiti da su površine uzoraka s dodatkom cirkonijeva oksida manje oštećene od uzorka monolitne Al_2O_3 keramike, što ukazuje na povećanje otpornosti na trošenje s povećanjem dodatka ZrO_2.

Kako je već ranije objašnjeno, ovisno o kutu upada erodenta, razlikuju se dvije vrste erozije: abrazivna (kut upada 0–30°) te udarna (kut upada 60–90°) [21-23,69,96-99]. Budući da su keramički materijali tvrdi i krhki, otporniji su na abrazivnu eroziju koja se manifestira brazdanjem (rezanjem) površine, a osjetljiviji su na udarnu eroziju koja uzrokuje pojavu i propagaciju pukotina te, posljedično, ispadanje zrna [98,99]. Na SEM snimkama trošenih površina moguće je prepoznati mjesta na kojima su ispala zrna, no mogu se uočiti i blage brazde, tj. mjesta plastične deformacije. Površina uzorka 3 (90% Al_2O_3 + 10% ZrO_2) trošena SiO_2 erodentom (slika 6.35) ima gotovo poliran izgled – uočava se značajno manje oštećenje u odnosu na ostale površine.

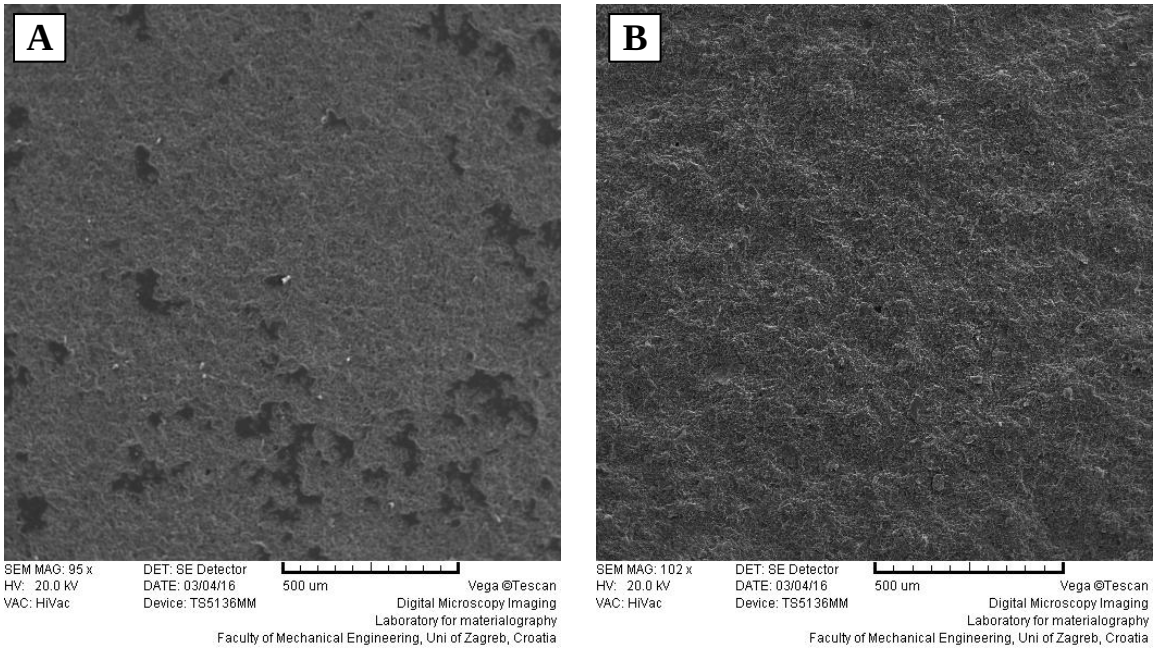
Dobiveni su rezultati u skladu s rezultatima preliminarnih istraživanja: veće je trošenje uočeno na površinama trošenim pri većem kutu te površinama trošenim silicijevim karbidom [21-23,99,101]. Kod uzoraka kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike uočeno je manje trošenje za uzorke s većim sadržajem ZrO_2 [22,99].



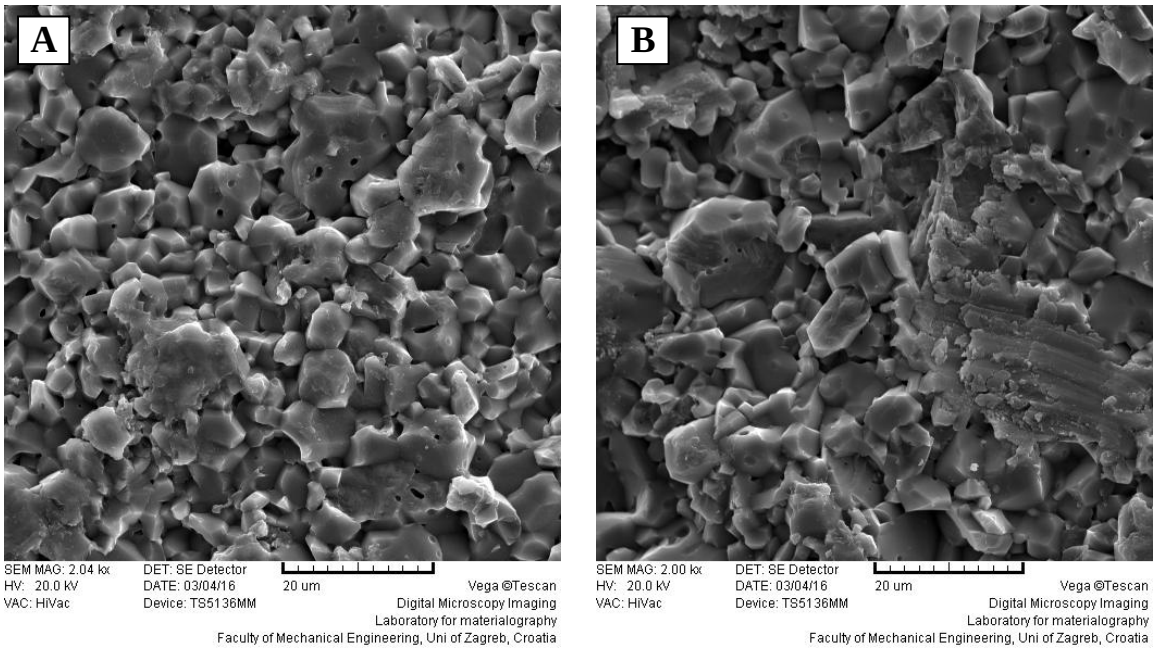
Slika 6.31 Morfologija površine monolitne Al_2O_3 keramike nakon erozijskog trošenja pri kutu upada od 90°: (A) erodent: SiO_2; (B) erodent: SiC (povećanje ~100 ×)



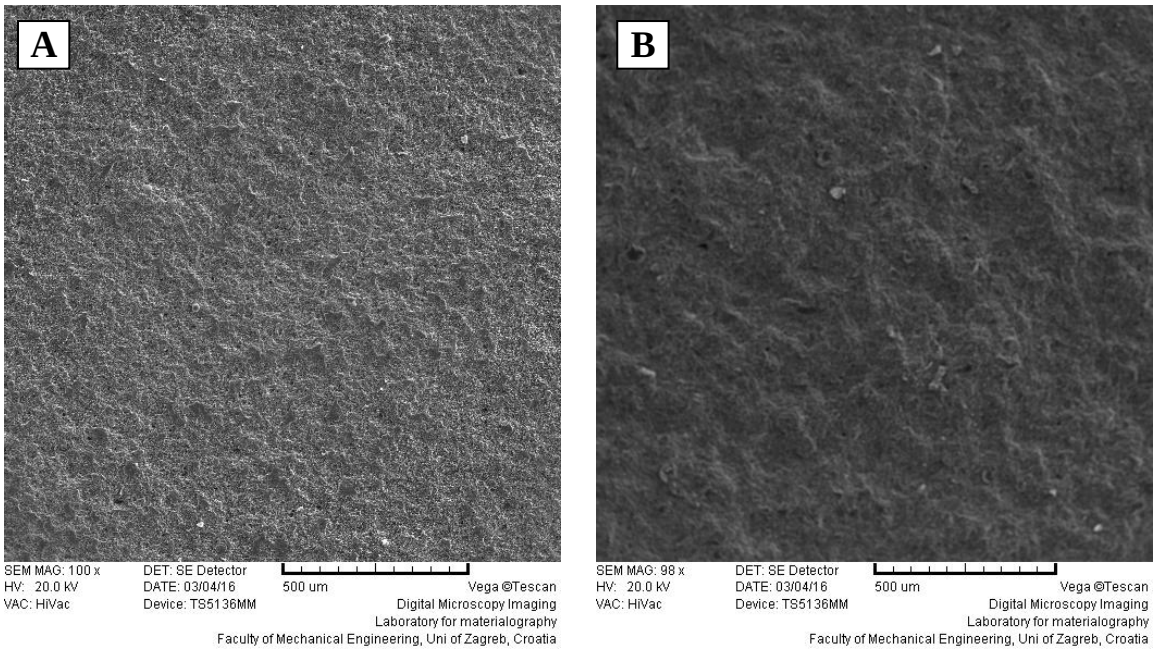
Slika 6.32 Morfologija površine monolitne Al_2O_3 keramike nakon erozijskog trošenja pri kutu upada od 90°: (A) erodent: SiO_2; (B) erodent: SiC (povećanje ~2000 ×)



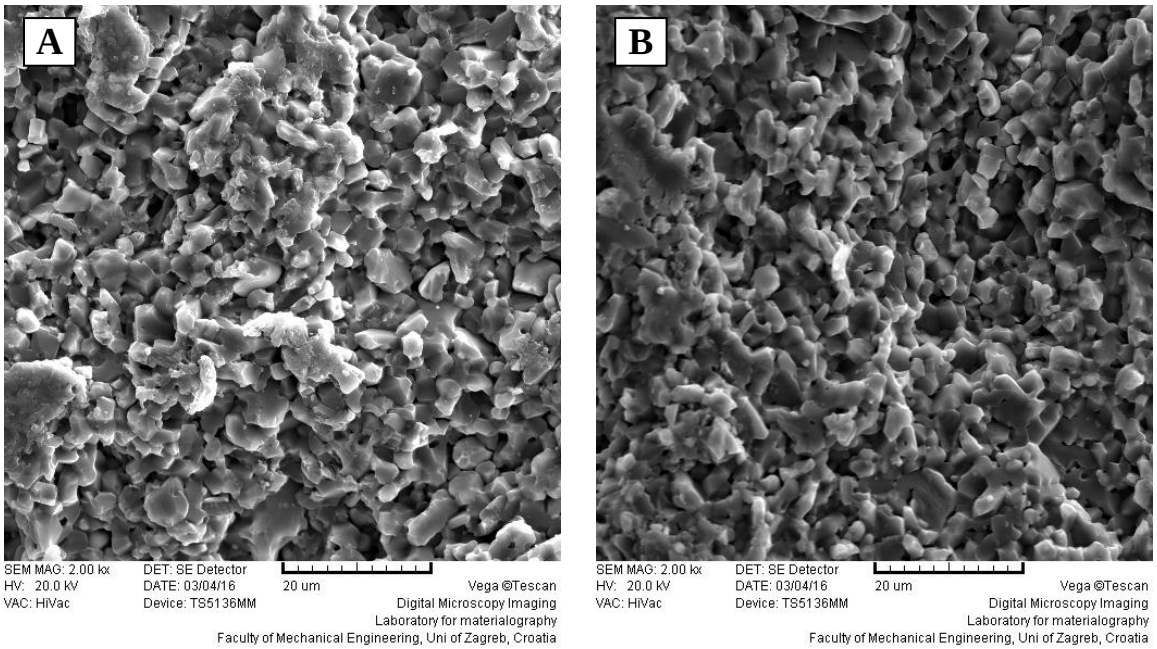
Slika 6.33 Morfologija površine kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike (99% Al_2O_3 + 1% ZrO_2) nakon erozijskog trošenja pri kutu upada od 90°: (A) erodent: SiO_2; (B) erodent: SiC (povećanje ~100 ×)



Slika 6.34 Morfologija površine kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike (99% Al_2O_3 + 1% ZrO_2) nakon erozijskog trošenja pri kutu upada od 90°: (A) erodent: SiO_2; (B) erodent: SiC (povećanje ~2000 ×)



Slika 6.35 Morfologija površine kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike (90% Al_2O_3 + 10% ZrO_2) nakon erozijskog trošenja pri kutu upada od 90°: (A) erodent: SiO_2; (B) erodent: SiC (povećanje ~100 ×)



Slika 6.36 Morfologija površine kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike (90% Al_2O_3 + 10% ZrO_2) nakon erozijskog trošenja pri kutu upada od 90°: (A) erodent: SiO_2; (B) erodent: SiC (povećanje ~2000 ×)

7. ZAKLJUČAK

7.1. Glavna postignuća rada

Cilj ovog istraživanja bio je poboljšati mehanička i tribološka svojstva aluminijeve oksidne keramike dodatkom nanočestica cirkonijeva oksida. U tu svrhu pripravljeni su uzorci monolitne Al_2O_3 i kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike postupkom lijevanja suspenzija. Za stabilizaciju suspenzija korišten je komercijalni disperzant DOLAPIX CE 64.

U prvoj fazi istraživanja karakterizirane su polazne sirovine (keramički prahovi), pri čemu je fazni sastav utvrđen rendgenskom difrakcijom prašaka (PXRD) i Ramanovom spektroskopijom, dok je raspodjela veličine čestica utvrđena metodom difrakcije laserske svjetlosti. Provedena su preliminarna reološka mjerenja, kako bi se utvrdio optimalni sastav 70%-tnih keramičkih suspenzija od kojih su se kasnije pripravili uzorci za daljnju karakterizaciju.

Na kraju prve faze istraživanja doneseni su sljedeći zaključci:

- Prah aluminijeva oksida sastoji se od α faze (korunda), s prosječnom veličinom kristalita većom od 200 nm.
- Prah cirkonijeva oksida sastoji se od monoklinske i tetragonske faze, s prosječnom veličinom kristalita 26 nm.
- Korišteni keramički prahovi aglomeriraju u destiliranoj vodi, ukoliko u sustavu nije prisutan disperzant.
- Dodatkom komercijalnog disperzanta DOLAPIX CE 64 moguće je pripraviti stabilne 70%-tne vodene otopine monolitne Al_2O_3 i kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike od korištenih komercijalnih prahova.
- Za stabilizaciju 70%-tne vodene otopine monolitne Al_2O_3 keramike potrebno je 0,2% disperzanta DOLAPIX CE 64.
- Za stabilizaciju 70%-tne vodene otopine kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike sastava 99% Al_2O_3 i 1% ZrO_2 potrebno je 0,3% disperzanta DOLAPIX CE 64.
- Za stabilizaciju 70%-tne vodene otopine kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike sastava 90% Al_2O_3 i 10% ZrO_2 potrebno je 1% disperzanta DOLAPIX CE 64.

U drugoj fazi istraživanja pripravljene su realne suspenzije s optimalnim udjelom disperzanta utvrđenim u prvoj fazi istraživanja. Analizirane su reološke karakteristike pripravljenih realnih suspenzija, koje su potom izlivene u gipsane kalupe radi oblikovanja sirovaca. Pripravljeni su sirovci karakterizirani – analizirana je mikrostruktura, izmjerena masa i dimenzije te određena približna gustoća. Sirovci su sinterirani režimom utvrđenim u preliminarnim ispitivanjima. Sinteriranim uzorcima monolitne Al_2O_3 i kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike analizirana je mikrostruktura i elementni sastav površine sirovaca te im je određena Arhimedova gustoća i skupljanje tijekom sinteriranja.

Na kraju druge faze istraživanja doneseni su sljedeći zaključci:

- Ispitivane keramičke suspenzije pripadaju skupini nenewtonovskih fluida, koji se najbolje opisuju Herschel-Bulkleyjevim modelom.
- Pripravljeni sirovci monolitne Al_2O_3 i kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike imaju relativno homogenu mikrostrukturu sa zrnima podjednake veličine i oblika. Kod kompozitne keramike, zrna ZrO_2 su homogeno raspoređena u Al_2O_3 matrici.
- Dodatak nanočestica cirkonijeva oksida u matricu od aluminijeva oksida ne utječe značajno na povećanje gustoće sirovaca.
- Sve tri skupine uzoraka pokazale su podjednako skupljanje nakon sinteriranja od oko 9%.
- Prosječna Arhimedova gustoća sinteriranih uzoraka bila je podjednaka za sve tri skupine uzoraka – oko 3,8 g cm^{-3}, pri čemu je uzorak kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike sastava 99% Al_2O_3 i 1% ZrO_2 pokazao nešto veću prosječnu gustoću od ostalih uzoraka (3,845 g cm^{-3}).
- Na SEM snimkama prijelomne površine sinteriranih uzoraka monolitne Al_2O_3 i kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike mogu se uočiti kristalna zrna aluminijeva oksida podjednakih veličina i oblika. Kod uzoraka kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike mogu se uočiti zrna cirkonijeva oksida manjih dimenzija homogeno raspoređena u matrici aluminijeva oksida.
- EDS spektri pokazali su prisutnost aluminija i kisika kod svih uzoraka te prisutnost cirkonija kod uzoraka kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike.

- SEM/EDS mapiranje pokazalo je homogenu raspodjelu aluminija i kisika kod svih uzoraka, dok su cirkonij i itrij kod uzoraka kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike koncentrirani na područjima zrna cirkonijeva oksida.

U trećoj fazi istraživanja određena su mehanička i tribološka svojstva sinteriranih uzoraka monolitne Al_2O_3 i kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike. Primjenom nanoindentacijske metode određena je plastična tvrdoća po Vickersu te utisni modul elastičnosti na pripravljenim uzorcima monolitne Al_2O_3 i kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike. Izmjerena je i makrotvrdoća *HV*30. Lomna žilavost određena je indirektnom metodom – mjerenjem duljine pukotina nastalih prilikom mjerenja tvrdoće po Vickersu uz primjenu devet različitih matematičkih modela – metode prema Casellasu, Palmqvistu, Shettyu et al., Niihari et al. (za Palmqvist pukotine); metod prema Anstisu, Evansu i Charlesu, Niihari et al. (za medijan pukotine); te metoda prema Lankfordu (za obje vrste pukotina). Tribološka svojstva određena su ispitivanjem otpornosti sinteriranih uzoraka na erozijsko trošenje česticama, uz variranje vrste erodenta (SiO_2 i SiC) te kuta upada čestica (30°, 60° i 90°). Mehanizam trošenja određen je mjerenjem gubitka mase uslijed trošenja, utvrđivanjem parametara hrapavosti prije i poslije trošenja te analizom morfologije trošene površine.

Na kraju posljednje faze istraživanja, tj. nakon određivanja mehaničkih i triboloških svojstava sinteriranih uzoraka monolitne Al_2O_3 i kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike, doneseni su sljedeći zaključci:

- Dodatkom nanočestica cirkonijeva oksida, aluminijevom oksidu se smanjuje tvrdoća i povećava lomna žilavost.
- Silicijev karbid uzrokuje veće trošenje nego silicijev oksid, što se može objasniti činjenicom da SiC ima veću tvrdoću i zrna nepravilnijeg oblika.
- Ispitivani uzorci monolitne Al_2O_3 i kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike otporniji su na abraziju nego na umor površine, budući da je veće trošenje zamijećeno pri većim kutovima upada erodenta, za sva tri promatrana pokazatelja trošenja.
- Dodatak cirkonijeva oksida u matricu od aluminijeva oksida poboljšava otpornost na erozijsko trošenje za sva tri promatrana pokazatelja trošenja.

Smatra se da su ovim rezultatima ostvareni navedeni ciljevi rada:

– priprava stabilne visokokoncentrirane suspenzije monolitne Al_2O_3 i kompozitne

Al_2O_3–ZrO_2 keramike prikladne za oblikovanje lijevanjem u gipsani kalup,

– poboljšanje mehaničkih i tribooških svojstava aluminijeve oksidne keramike, oblikovane lijevanjem suspenzije, dodatkom nanočestica cirkonijeva oksida.

Time je potvrđena hipoteza rada:

1. Optimalnom količinom disperzanta moguće je pripraviti stabilnu visokokoncentriranu suspenziju za oblikovanje lijevanjem monolitne Al_2O_3 i kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike.
2. Mehanička i tribološka svojstva monolitne Al_2O_3 keramike moguće je poboljšati dodatkom nanočestica ZrO_2.

7.2. Izvorni znanstveni doprinos

Izvorni znanstveni doprinos ovog istraživanja je kako slijedi:

1. Određen je optimalni sastav suspenzija za oblikovanje monolitne Al_2O_3 i kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike postupkom lijevanja suspenzija.
2. Vrednovan je utjecaj dodatka nanočestica cirkonijeva oksida na mehanička (tvrdoća i žilavost) i tribološka svojstva (otpornost na erozijsko trošenje česticama SiO_2 i SiC) aluminijeve oksidne keramike.

7.3. Mogući smjerovi nastavka istraživačkog rada

Postoji mnoštvo mogućih smjerova u kojima bi se započeto istraživanje moglo nastaviti. Neke od mogućnosti su:

1. priprava keramičkih suspenzija veće koncentracije (npr. 80% suhe tvari),
2. zamjena dijela korištenog praha aluminijeva oksida sa sekundarnim (recikliranim) prahom,
3. mikrovalno sinteriranje sirovaca monolitne Al_2O_3 i kompozitne Al_2O_3–ZrO_2 keramike te usporedba mehaničkih i tribooških svojstava s konvencionalno sinteriranim uzorcima,
4. razvoj procesa proizvodnje mikro/nanoporozne keramike postupkom lijevanja suspenzija.

8. POPIS LITERATURE

[1] Filetin T, Kramer I. Tehnička keramika – Priručnik za primjenu [prijevod djela Brevier Technische Keramik]. Zagreb: Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju; 2004.

[2] Wu L, Huang Y, Wang Z, Liu L. Interaction and dispersion stability of alumina suspension with PAA in N,N'-dimethylformamide. J Eur Ceram Soc. 2010;30(6):1327–33. doi. 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.12.010.

[3] Sarraf H, Havrda J. Rheological behavior of concentrated alumina suspension: Effect of electrosteric stabilization. Ceram - Silikaty. 2007;51(3):147–52.

[4] Khan AU, Haq AU, Mahmood N, Ali Z. Rheological studies of aqueous stabilised nano-zirconia particle suspensions. Mater Res. 2012;15(1):21–6. doi. 10.1590/S1516-14392011005000097.

[5] Navizi T, Salahi E, Ghafari M, Mobasherpour I. Influence of Tiron concentration on dispersability and sintering behaviors of hydroxyapatite in an aqueous system. Ceram Int. 2010;36(6):1945–9. doi. org/10.1016/j.ceramint.2010.05.015.

[6] Majić Renjo M, Lalić M, Ćurković L, Matijašić G. Rheological properties of aqueous alumina suspensions. Materwiss Werksttech. 2012;43(11):979–83. doi. 10.1002/mawe.201200844.

[7] Tallon C, Limacher M, Franks G V. Effect of particle size on the shaping of ceramics by slip casting. J Eur Ceram Soc. 2010;30(14):2819–26. doi. 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.03.019.

[8] Ramesh S, Siah LF, Nor Azmah AK. Sintering behaviour of slip-cast Al_2O_3-Y-TZP composites. J Mater Sci. 2000;35:5509–15. doi. 10.1023/A:1004837516291.

[9] Calambás Pulgarin HL, Garrido LB, Albano MP. Processing of different alumina–zirconia composites by slip casting. Ceram Int. 2013;39(6):6657–67. doi. 10.1016/j.ceramint.2013.01.103.

[10] Li Y, Lin J, Gao J, Qiao G, Wang H. Fabrication of reaction-bonded SiC ceramics by slip casting of SiC/C suspension. Mater Sci Eng A. 2008;483-484(1-2 C):676–8. doi. 10.1016/j.msea.2006.12.162.

[11] Boschini F, Guillaume B, Rulmont A, Cloots R, Moreno R. Slip casting of barium zirconate aqueous concentrated suspensions. J Eur Ceram Soc. 2006;26(9):1591–8. doi. 10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.252.

[12] Majić M, Ćurković L. Fracture Toughness of Alumina Ceramics Determined by Vickers Indentation Technique. Mater Test. 2012;54:1–5. doi. 10.3139/120.110321.

[13] Majić M, Ćurković L, Ćorić D. Load dependence of the apparent Knoop hardness of SiC ceramics in a wide range of loads. Materwiss Werksttech. 2011;42(3):234–8. doi. 10.1002/mawe.201100754.

[14] Moraes MCC, Elias CN. Mechanical properties of alumina-zirconia composites for ceramic abutments. Mat Res. 2004;7(4):643–9. doi. 10.1590/S1516-14392004000400021.

[15] Piconi C, Maccauro G. Review: Zirconia as a ceramic biomaterial. Biomaterials. 1999;20:1–25. doi. 10.1016/B978-0-08-055294-1.00017-9.

[16] Malhotra SK, Singh P, Thirunavukkarasu A. Synthesis of alumina-zirconia nanocomposites by solgel process. Mater Manuf Process. 2006;21(7):652–7. doi. 10.1080/10426910600611581.

[17] Kern F, Palmero P, Marro FG, Mestra A. Processing of alumina-zirconia composites by surface modification route with enhanced hardness and wear resistance. Ceram Int. 2015;41(1):889–98. doi. 10.1016/j.ceramint.2014.09.006.

[18] Sarraf H, Herbig R, Maryška M. Fine-grained Al_2O_3-ZrO_2 composites by optimization of the processing parameters. Scr Mater. 2008;59(2):155–8. doi. 10.1016/j.scriptamat.2008.02.050.

[19] Sommer F, Landfried R, Kern F, Gadow R. Mechanical properties of zirconia toughened alumina with 10-24vol.% 1Y-TZP reinforcement. J Eur Ceram Soc. 2012;32(16):4177–84. doi. 10.1016/j.jeurceramsoc.2012.02.057.

[20] Kern F, Palmero P. Microstructure and mechanical properties of alumina 5 vol% zirconia nanocomposites prepared by powder coating and powder mixing routes. Ceram Int. 2013;39(1):673–82. doi. 10.1016/j.ceramint.2012.06.078.

[21] Ćurković L, Kumić I, Grilec K. Solid particle erosion behaviour of high purity alumina ceramics. Ceram Int. 2011;37(1):29–35. doi. 10.1016/j.ceramint.2010.08.029.

[22] Grilec K, Ćurković L, Majić Renjo M, Jakovljević S, Sakoman M, Sladojević M. SEM-EDS Analysis of Composite Al_2O_3-ZrO_2 Ceramics Eroded with SiC Particles. Appl Mech Mater. 2015;729:27–31. doi. 10.4028/www.scientific.net/AMM.729.27.

[23] Majić Renjo M, Ćurković L, Grilec K. Erosion resistance of slip cast composite Al_2O_3-ZrO_2 ceramics. Procedia Eng. 2015;100:1133–40. doi. 10.1016/j.proeng.2015.01.476.

[24] Sahin Y, Durak O. Abrasive wear behaviour of austempered ductile iron. Mater Des. 2007;28(6):1844–50. doi. 10.1016/j.matdes.2006.04.015.

[25] Musikant S. What every engineer should know about ceramics. New York: Marcel Dekker, Inc.; 1991.

[26] Carter CB, Norton MG. Ceramic materials: Science and Engineering. New York: Springer; 2007.

[27] Arheološki muzej u Zagrebu. Available from: http://amz.hr/ [cited 2016 Jan 1].

[28] Barsoum MW. Fundamentals of ceramics. London: Institute of Physics Publishing; 2003.

[29] Macan J. Definicije pojmova vezanih uz strukturu i pripravu solova, gelova, mreža, te anorgansko-organskih hibridnih materijala. Kem u Ind. 2011;60(3):135–53.

[30] Ćurković L. Keramika, beton i drvo – interne podloge za predavanja. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2012.

[31] CeramTec International. Available from: https://www.ceramtec.com [cited 2016 Feb 14].

[32] Riedel R, Chen I-W, editors. Ceramics Science and Technology, Vol. 2: Properties. Weinheim: WILEY-VCH; 2010.

[33] Oris – kuća arhitekture. Available from: http://www.oris.hr/ [cited 2016 Feb 13].

[34] Filipović I, Lipanović S. Opća i anorganska kemija. Prvo izdanje. Zagreb: Školska knjiga; 1973.

[35] Filetin T. Izbor materijala – interne podloge za predavanja. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2014.

[36] PrecisionCeramics. Available from: http://www.precision-ceramics.com/ [cited 2016

Jan 1].

[37] Gordic M, Bucevac D, Ruzic J, Gavrilovic S, Hercigonja R, Stankovic M, Matovic B. Biomimetic synthesis and properties of cellular SiC. Ceram Int 2014;40:3699–705. doi. 10.1016/j.ceramint.2013.09.054.

[38] Basu B, Katti DS, Kumar A, editors. Advanced Biomaterials: Fundamentals, Processing, and Applications. New York: John Wiley & Sons, Inc.; 2009.

[39] Askeland DR, Phulé PP. The Science and Engineering of Materials, 4th Edition. Pacific Grove: Cole-Thomson Learning; 2003.

[40] The International Year of Crystallography 2014. Available from: http://www.iycr2014.org/ [cited 2016 Feb 14].

[41] Corundum. Available from: http://geology.com/minerals/corundum.shtml [cited 2016 Feb 14].

[42] Smithsonian, The National Museum of Natural History. Available from: http://www.mnh.si.edu/ [cited 2016 Feb 14].

[43] Taylor EW. Correlation of the Mohs's Scale of Hardness with the Vickers's Hardness Numbers. Mineral Mag. 1949;28:718–21.

[44] Generalić E. Englesko-hrvatski kemijski rječnik & glosar, KTF-Split. Available from: http://glossary.periodni.com [cited 2015 Dec 15].

[45] Periodni sustav elemenata. Available from: http://www.pse.pbf.hr/ [cited 2015 Sep 2].

[46] Proleksis enciklopedija. Available from: http://proleksis.lzmk.hr/12905/ [cited 2016 Feb 14].

[47] Li H, Bradt RC. The microhardness indentation load/size effect in rutile and cassiterite single crystals. J Mater Sci. 1993;28(4):917–26. doi. 10.1007/BF00400874.

[48] Gong J, Wu J, Guan Z. Examination of the indentation size effect in low-load Vickers hardness testing of ceramics. J Eur Ceram Soc. 1999;19(15):2625–31. doi 10.1016/S0955-2219(99)00043-6.

[49] Gong J, Guan Z. Load dependence of low-load Knoop hardness in ceramics: A modified PSR model. Mater Lett. 2001;47(3):140–4. doi. 10.1016/S0167-577X(00)00225-1.

[50] Sahin O, Uzun O, Kölemen U, Duzgun B, Ucar N. Indentation size effect and microhardness study of β-Sn single crystals. Chinese Phys Lett. 2005;22(12):3137–40.

[51] Ćurković L, Lalić M, Šolić S. Analysis of the indentation size effect on the hardness of alumina ceramics using different models. Kov Mater. 2009;47:89–93.

[52] Majić M, Mulabdić A, Ćurković L. Analiza energetske bilance pri mjerenju Knoopove tvrdoće aluminij oksidne keramike. In: Schauperl Z, Šolić S, editors. International conference MATRIB 2011 "Materials, tribology, recycling". Vela Luka, Hrvatska, 29.06-01.07.2011. Zagreb: Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju; 2011.

[53] Majić Renjo M, Ćurković L, Štefančić S, Ćorić D. Indentation size effect of Y-TZP dental ceramics. Dent Mater. 2014;30(12):e371–6. doi. 10.1016/j.dental.2014.08.367.

[54] Jang B-K. Influence of low indentation load on Young's modulus and hardness of 4 mol% Y_2O_3-ZrO_2 by nanoindentation. J Alloys Compd. 2006;426:312–5. doi. 10.1016/j.jallcom.2006.01.086.

[55] Ćurković L, Fudurić Jelača M. Dissolution of alumina ceramics in HCl aqueous solution. Ceram Int. 2009;35:2041–5. doi. 10.1016/j.ceramint.2008.11.007.

[56] Reed JS. Principles of Ceramics Processing. New York: John Wiley & Sons Inc.; 1995.

[57] Hrvatska enciklopedija. Available from: http://www.enciklopedija.hr/ [cited 2015 Sep 2].

[58] Denry I, Kelly JR. State of the art of zirconia for dental applications. Dent Mater. 2008;24(3):299–307. doi. 10.1016/j.dental.2007.05.007.

[59] Asadikiya M, Sabarou H, Chen M, Zhong Y. Phase diagram for a nano-yttria-stabilized zirconia system. RSC Adv. 2016;6(21):17438–45. doi. 10.1039/C5RA24330K.

[60] Materials design. Available from: http://www.materialsdesign.com/appnote/temperature-dependent-phase-transitions-zro2 [cited 2016 Mar 30].

[61] Garvie RC, Hannink RH, Pascoe RT. Ceramic steel? Nature. 1975;258(5537):703–4.

[62] Guazzato M, Albakry M, Ringer SP, Swain M V. Strength, fracture toughness and

microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part I. Pressable and alumina glass-infiltrated ceramics. Dent Mater. 2004;20(5):441–8. doi. 10.1016/j.dental.2003.05.002.

[63] Camposilvan E, Marro FG, Mestra A, Anglada M. Enhanced reliability of yttria-stabilized zirconia for dental applications. Acta Biomater. 2015;17:36–46. doi. 10.1016/j.actbio.2015.01.023

[64] Evans AG, Charles EA. Fracture toughness determinations by indentation. J Am Ceram Soc. 1976;59(7-8):371–2.

[65] Casellas D, Feder A, Llanes L, Anglada M. Fracture toughness and mechanical strength of Y-TZP/PSZ ceramics. Scr Mater. 2001;45(2):213–20. doi. 10.1016/S1359-6462(01)01020-X.

[66] Živko-Babić J, Carek A, Jakovac M. Zirconium Oxide Ceramics in Prosthodontics. Acta Stomatol Croat. 2005;39(1):25–8.

[67] International Organization for Standardization. Available from: http://www.iso.org/iso/home.html [cited 2015 Dec 2].

[68] CeraRoot S.L. Available from: http://www.ceraroot.com/patients/zirconia-vs-titanium/ [cited 2014 Jul 25].

[69] Basu B, Kalin M. Tribology of ceramics and composites. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc.; 2011.

[70] Chinn RE. Ceramography; Preparation and Analysis of Ceramic Microstructure. Materials Park: ASM International; 2002.

[71] Kuntz M. Validation of a New High Performance Alumina Matrix Composite for use in Total Joint Replacement. Semin Arthroplasty. 2006;17:141–5. doi. 10.1053/j.sart.2006.09.008.

[72] Holmberg K, editor. Handbook of applied surface and colloid chemistry. Chichester: John Wiley & Sons Ltd.; 2002.

[73] Lewis JA. Colloidal processing of ceramics. J Am Ceram Soc. 2000;83(10):2341–59. doi. 10.1179/1743676111Y.0000000075.

[74] Encyclopaedia Britannica, Available from: http://www.britannica.com/ [cited 2015

Oct 1].

[75] Andrić I, Majić Renjo M, Ćurković L. Priprava stabilne suspenzije za lijevanje kompozitne keramike. In: Alar Ž, Jakovljević S, editors. International conference MATRIB 2012 "Materials, tribology, recycling". Vela Luka, Hrvatska, 20.-22.06.2012. Zagreb: Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju; 2012.

[76] Majić Renjo M, Ćurković L, Andrić I. Preparation of stable suspensions for slip casting of alumina-zirconia composite. In: Živić M, Galeta T, editors. Proceedings of the 4th International Scientific and Expert Conference "Technique, Education, Agriculture & Management" (TEAM 2012). Slavonski Brod, Hrvatska, 17.-19.10.2012. Slavonski Brod: Strojarski fakultet; 2012.

[77] Majić Renjo M, Županetić R, Ćurković L. Ispitivanje stabilnosti Al_2O_3 suspenzija sedimentacijskim testovima. In: Alar Ž, Jakovljević S, editors. International conference MATRIB 2012 "Materials, tribology, recycling". Vela Luka, Hrvatska, 20.-22.06.2012. Zagreb: Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju; 2012.

[78] Ćurković L, Otmačić Ćurković H, Salopek S, Majić Renjo M, Šegota S. Enhancement of corrosion protection of AISI 304 stainless steel by nanostructured sol-gel TiO_2 films. Corros Sci. 2013;77:176–84. doi. 10.1016/j.corsci.2013.07.045.

[79] Lin K-W, Lu C-L, Shen C-W, Hsu L, Chin A, Yen A. Sub-20-nm node photomask cleaning enhancement by controlling zeta potential. SPIE Newsroom. 2012. Available from: http://proceedings.spiedigitallibrary.org/proceeding.aspx?doi=10.1117/12.975822 [cited 2016 Mar 22]. doi. 10.1117/2.1201212.004559

[80] Zeta potential: An Introduction in 30 minutes – Zetasizer Nano Series Technical Note; MRK654-01. Worcestershire: Malvern; 2000.

[81] University of Brighton. Available from: https://folio.brighton.ac.uk/user/lc355/dlvo-theory [cited 2016 Jan 4].

[82] Substances & Technologies. Available from: http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php [cited 2016 Mar 4].

[83] Tsetsekou A, Agrafiotis C, Leon I, Milias A. Optimization of the rheological properties of alumina slurries for ceramic processing applications Part I: Slip-casting. J

Eur Ceram Soc. 2001;21(4):493–506. doi. 10.1016/S0955-2219(00)00232-6.

[84] Manjula S, Mahesh Kumar S, Raichur AM, Madhu GM, Suresh R, Lourdu Anthony Raj MA. A sedimentation study to optimize the dispersion of alumina nanoparticles in water. Cerâmica. 2005;51:121–7. doi. 10.1590/S0366-69132005000200009.

[85] Vallar S, Houivet D, El Fallah J, Kervadec D, Haussonne JM. Oxide slurries stability and powders dispersion: Optimization with zeta potential and rheological measurements. J Eur Ceram Soc. 1999;19(6-7):1017–21. doi. 10.1016/S0955-2219(98)00365-3.

[86] Prakash Rao S, Tripathy SS, Raichur AM. Dispersion studies of sub-micron zirconia using Dolapix CE 64. Colloids Surfaces A: Physicochem Eng Asp. 2007;302(1-3):553–8. doi. 10.1016/j.colsurfa.2007.03.034.

[87] Shojai F, Pettersson ABA, Mäntylä T, Rosenholm JB. Electrostatic and electrosteric stabilization of aqueous slips of 3Y–ZrO_2 powder. J Eur Ceram Soc. 2000;20(3):277–83. doi. 10.1016/S0955-2219(99)00173-9.

[88] Adachi N, Hashiba M, Sakurada O. Rheological properties of slurries prepared using a planetary mixer. Ceram Int. 2004;30(6):1055–8. doi. 10.1016/j.ceramint.2003.11.008.

[89] Ortega FS, Castro RHR, Gouvêa D, Pandolfelli VC. The rheological behavior and surface charging of gelcasting alumina suspensions. Ceram Int. 2008;34(1):237–41. doi. 10.1016/j.ceramint.2006.09.012.

[90] Binner JGP, McDermott AM. Rheological characterisation of ammonium polyacrylate dispersed, concentrated alumina suspensions. Ceram Int. 2006;32(7):803–10. doi. 10.1016/j.ceramint.2005.06.004.

[91] Shi J. Steric Stabilization – literature review. Columbus: The Ohio State University; 2002.

[92] Karimian H, Babaluo AA. Effect of polymeric binder and dispersant on the stability of colloidal alumina suspensions. Iran Polym J. 2006;15(11):879–89.

[93] More solutions to sticky problems. Middleboro: Brookfield Engineering Laboratories, Inc., 2005.

[94] UNIQCHEM. Available from: http://www.uniqchem.com/?page_id=1083&lang=de [cited 2016 Jul 5].

[95] Kruz V. Tehnička fizika za tehničke škole. 4. Izmijenjeno izdanje. Zagreb: Školska knjiga; 1969.

[96] Ivušić V. Tribologija. 2. izdanje. Zagreb: Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju; 2002.

[97] Rede V. Utjecaj mikrostrukture zavara dupleks čelika na otpornost prema trošenju [doktorski rad]. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2004.

[98] Blau PJ, editor. ASM handbook, vol. 18: Friction, Lubrication, and Wear Technology. Materials Park: ASM International; 1992.

[99] Sakoman M. Mehanizam erozijskog trošenja kompozitne keramike na bazi Al_2O_3-ZrO_2 oblikovane lijevanjem suspenzije [rad nagrađen Rektorovom nagradom]. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2013.

[100] Bhushan B. Introduction to Tribology, Second edition. New York: John Wiley & Sons Inc.; 2013.

[101] Grilec K, Ćurković L, Kumić I, Baršić G. Erosion mechanisms of aluminium nitride ceramics at different impact angles. Materwiss Werksttech. 2011;42(8):712–7. doi. 10.1002/mawe.201100773.

[102] Murugesh L, Scattergoog RO. Effect of erodent properties on the erosion of alumina. J Mater Sci. 1991;26:5456–66. doi. 10.1016/0043-1648(91)90263-T.

[103] Shipway PH, Hutchings IM. The rôle of particle properties in the erosion of brittle materials. Wear. 1996;193:105–13. doi. 10.1016/0043-1648(95)06694-2.

[104] Hussainova I. Some aspects of solid particle erosion of cermets. Tribol Int. 2001;34:89–93. doi. 10.1016/S0301-679X(00)00140-7.

[105] Srinivasan S, Scattergood RO. Effect of erodent hardness on erosion of brittle materials. Wear. 1988;128:139–52. doi. 10.1016/0043-1648(88)90180-9.

[106] Celotta DW, Qureshi UA, Stepanov EV, Goulet DP, Hunter J, Buckberry CH, Hill R, Sherikar SV, Moshrefi-Torbati M, Wood RJK. Sand erosion testing of novel compositions of hard ceramics. Wear. 2007;263:278–83. doi. 10.1016/j.wear.2007.01.098.

[107] Hussainova I. Effect of microstructure on the erosive wear of titanium carbide-based

cermets. Wear. 2003;255:121–8. doi. 10.1016/S0043-1648(03)00198-4.

[108] Hussainova I. Microstructure and erosive wear in ceramic-based composites. Wear. 2005;258:357–65. doi. 10.1016/j.wear.2004.01.024

[109] Zhou J, Bahadur S. The effect of material composition and operational variables on the erosion of alumina ceramics. Wear. 1991;150:343–54. doi. 10.1016/0043-1648(91)90328-R.

[110] Lathabai S, Pender DC. Microstructural influence in slurry erosion of ceramics. Wear. 1995;189:122–35. doi. 10.1016/0043-1648(95)06679-9

[111] Tibljaš D. Mineralogija, difrakcija rendgenskih zraka – interne podloge za predavanja. Zagreb: Prirodoslovno-matematički fakultet; 2006.

[112] Gavrilović TV. Sinteze, optička i strukturna svojstva luminescentnih prahova na bazi gadolinijum-vanadata dopiranog jonima retkih zemalja [doktorski rad]. Beograd: Hemijski fakultet; 2015.

[113] Stepanić J. Karakterizacija materijala, Magnetske metode – interne podloge za predavanja. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2010.

[114] Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije. Available from: https://www.fkit.unizg.hr/znanost/znanstvena_oprema [cited 2016 Jul 14].

[115] Katić M. Primjena vibracijske spektroskopije i pirolitičke plinske kromatografije u forenzici za analizu automobilskih boja [diplomski rad]. Zagreb: Prirodoslovno-matematički fakultet; 2013.

[116] Žižek K. Komparativna istraživanja granulacijskog procesa [doktorski rad]. Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije; 2010.

[117] Brookfield DV-III Ultra programmable rheometer, Operating instructions, M/98-211-B0104. Middleboro: Brookfield Engineering Laboratories, Inc.; 1998.

[118] Operating instructions for Lauda Eco thermostating bath. Delran: LAUDA-Brinkmann LP; 2010.

[119] Rezić I. Karakterizacija metalnih vlakana posebne namjene [doktorski rad]. Zagreb: Tekstilno-tehnološki fakultet; 2009.

[120] Operating Instructions for laboratory kiln Nabertherm P310. Lilienthal: Nabertherm

GmbH; 2011.

[121] Qian L, Li M, Zhou Z, Yang H, Shi X. Comparison of nano-indentation hardness to microhardness. Surf Coatings Technol. 2005;195:264–71. doi. 10.1016/j.surfcoat.2004.07.108.

[122] The Welding Institute. Available from: http://www.twi-global.com/technical-knowledge/job-knowledge/hardness-testing-part-1-074/ [cited 2016 Jan 1].

[123] Aleksandrov Fabijanić T. Razvoj referentnih pločica tvrdoće po Vickersu postupkom metalurgije praha [doktorski rad]. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2014.

[124] Fischer. Available from: http://www.nanoindentation-instruments.com/instrumented-indentation/ [cited 2016 Jun 1].

[125] Anton Paar. Available from: http://www.anton-paar.com/corp-en/ [cited 2016 Jun 1].

[126] Krell A, Schädlich S. Nanoindentation hardness of submicrometer alumina ceramics. Mater Sci Eng A. 2001;307(1-2):172–81. doi. 10.1016/S0921-5093(00)01818-9.

[127] Niihara K, Morena R, Hasselman DPH. Evaluation of KIC of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios. J Mater Sci Lett. 1982;1:13–6.

[128] Nondestructive Testing. Available from: https://www.nde-ed.org/EducationResources/CommunityCollege/Materials/Mechanical/FractureToughness.htm [cited 2016 Mar 22].

[129] Božić Ž. Dinamička čvrstoća tankostjenih konstrukcija. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2010.

[130] Ćorić D, Majić Renjo M, Ćurković L, Žmak I. Indentation fracture toughness of Y-TZP dental ceramics. In: Božić Ž, editor. Book of Abstracts and Proceedings on USB of 16th International Conference on New Trends in Fatigue and Fracture, Dubrovnik, Hrvatska, 24.-27.05.2016. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2016.

[131] Strecker K, Ribeiro S, Hoffmann M-J. Fracture toughness measurements of LPS-SiC: a comparison of the indentation technique and the SEVNB method. Mater Res. 2005;8(2):121–4. doi. 10.1590/S1516-14392005000200004.

[132] Calomino A, Bubsey R, Ghosn LJ. NASA Technical Memorandum 106538: Compliance Measurements of Chevron Notched Four Point Bend Specimen.

Cleveland: Lewis Research Center and Case Western Reserve University; 1994.

[133] Şakar-Deliormanli A, Güden M. Microhardness and fracture toughness of dental materials by indentation method. J Biomed Mater Res - Part B Appl Biomater. 2006;76(2):257–64. doi. 10.1002/jbm.b.30371.

[134] Kruzic JJ, Kim DK, Koester KJ, Ritchie RO. Indentation techniques for evaluating the fracture toughness of biomaterials and hard tissues. J Mech Behav Biomed Mater. 2009;2(4):384–95. doi. 10.1016/j.jmbbm.2008.10.008.

[135] Anstis GR, Chantikul P, Lawn BR, Marshall DB. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, direct crack measurements. J Am Ceram Soc. 1981;64(9):533–8.

[136] Palmqvist SR. A method to determine the toughness of brittle materials, especially hard metals. Jenkontorets Ann. 1957;141:303–7.

[137] Tang Y, Yonezu A, Ogasawara N, Chiba N, Chen X. On radial crack and half-penny crack induced by Vickers indentation. Proc R Soc A Math Phys Eng Sci. 2008;464(May):2967–84. doi. 10.1098/rspa.2008.0077.

[138] Cook RF, Pharr GM. Direct observation and analysis of indentation cracking in glasses and ceramics. J Am Ceram Soc. 1990;73(4):787–817. doi. 10.1111/j.1151-2916.1990.tb05119.x.

[139] Anya CC, Roberts SG. Indentation Fracture Toughness and Surface Flaw Analysis of Sintered Alumina/SiC Nanocomposites. J Eur Ceram Soc. 1996;16(10):1107–14. doi. 10.1016/0955-2219(96)00038-6.

[140] Cep R, Sadilek M. Determination of ceramic materials mechanical properties by using of indentant techniques. Ann Univ Petroşani, Mech Eng. 2009;11:23–8.

[141] Sergejev F, Antonov M. Comparative study on indentation fracture toughness measurements of cemented carbides. Proc Est Acad Sci Eng. 2006;12(4):388–98.

[142] Casellas D, Nagl MM, Llanes L, Anglada M. Fracture toughness of alumina and ZTA ceramics: Microstructural coarsening effects. J Mater Process Technol. 2003;143-144(1):148–52. doi. 10.1016/S0924-0136(03)00396-0.

[143] Casellas D, Nagl MM, Llanes L, Anglada M. Microstructural coarsening of zirconia-toughened alumina composites. J Am Ceram Soc. 2005;88(7):1958–63. doi.

10.1111/j.1551-2916.2005.00374.x.

[144] Kraut B. Strojarski priručnik, Deveto prerađeno i popunjeno hrvatsko ili srpsko izdanje. Zagreb: IRO Tehnička knjiga; 1987.

[145] Guliš I. Obnovljivost rezultata mjerenja dubine brazda na etalonima hrapavosti [završni rad]. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2011.

[146] Roberts O, Lunt AJG, Ying S, Sui T, Baimpas N, Dolbnya IP, et al. A Study of Phase Transformation at the Surface of a Zirconia Ceramic. Proc World Congr Eng. 2014;II:1–5.

[147] Liu W-C, Wu D, Li A-D, Ling H-Q, Tang Y-F, Ming N-B. Annealing and doping effects on structure and optical properties of sol-gel derived ZrO_2 thin films. Appl Surf Sci. 2002;191:181–7. doi. 10.1016/S0169-4332(02)00177-0.

[148] Brunn PO, Asoud H. Analysis of shear rheometry of yield stress materials and apparent yield stress materials. Rheol Acta. 2002;41:524–31. doi. 10.1007/s00397-002-0234-2.

[149] Moazzam Hossen M, Chowdhury F-U-Z, Gafur MA, Abdul Hakim AKM, Belal Hossen M. Effect of Zirconia Substitution on Structural and Mechanical Properties of ZTA Composites. IOSR J Mech Civ Eng. 2014;11(2):01–7. doi. 10.9790/1684-11210107.

[150] Parente P, Ortega Y, Savoini B, Monge MA, Tucci A, Esposito L, Sanchez-Herencia AJ. Microstructural characterization of alumina-zirconia layered ceramics using positron annihilation spectroscopy. Acta Mater. 2010;58:3014–21. doi. 10.1016/j.actamat.2010.01.033.

[151] International Organization for Standardization: ISO 4287-1997. Available from: http://resource.npl.co.uk/softgauges/pdf/Specification.pdf [cited 2016 Jun 7].

ŽIVOTOPIS

Marijana Majić Renjo rođena je 29.04.1985. u Požegi, gdje je završila osnovnu školu i opću gimnaziju. Studij strojarstva na Fakultetu strojarstva i brodogradnje (FSB), Sveučilišta u Zagrebu, upisuje 2004. godine. Tijekom studija dvaput je dobila *Nagradu Davorin Bazjanac* za najbolji uspjeh u klasi.

Diplomirala je 2010. godine, nakon čega se zapošljava kao znanstvena novakinja na Zavodu za materijale, FSB. Iste godine upisuje poslijediplomski doktorski studij, smjer Materijali. Nastavna aktivnost uključuje održavanje vježbi iz kolegija *Materijali I* i *II* te *Keramika, beton i drvo*, za koji aktivno sudjeluje u izradi nastavnih materijala. Kao jedna od administratorica, 2014. godine nagrađena je poveljom FSB-a za multimedijalne sadržaje u istoimenom e-kolegiju. Znanstvena i stručna djelatnost uključuje i rad u Laboratoriju za analizu metala.

Österreichischer Austauschdienst, *Zentrum für Internationale Kooperation & Mobilität*, dodjeljuje joj jednomjesečnu CEEPUS stipendiju financiranu od strane *Bundesministerium für Wissenschaft, Forschung und Wirtschaft*, Austrija, na *Technische Universität Wien* (listopad 2014.).

Koautorica je više znanstvenih radova. Izlagala je na nekoliko međunarodnih konferencija, od kojih je na *25th DAAAM International Conference* (Beč, studeni 2014.) dobila nagradu za najbolji rad. U sklopu iste konferencije sudjelovala je u međunarodnoj doktorskoj školi (*3rd International Doctoral School*) za koju je dobila Festo stipendiju, Festo nagradu mladim znanstvenicima i istraživačima te nagradu za najbolje kreativno rješenje timskog zadatka.

Služi se engleskim u govoru i pismu te pasivno njemačkim jezikom. Udana je i majka jedne kćeri.

BIOGRAPHY

Marijana Majić Renjo was born on 29.04.1985 in Požega, where she completed primary and grammar school. In 2004 she enrolled mechanical engineering studies at the Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture (FMENA), University of Zagreb. She was awarded twice with the *Davorin Bazjanac award*, as the best student in class.

After her graduation in 2010, she was employed as a scientific novice at the Department of materials, FMENA. She started postgraduate studies (*Materials*) in the same year. As a teaching assistant, she teaches courses *Materials I* and *II* as well as *Ceramics, concrete and wood*, for which she's engaged in the preparation of educational materials. As one of the administrators, she was awarded with a special FMENA award for multimedia in the same e-learning course in 2014. Her scientific and expert activities include work in the Laboratory for chemical analysis of metals.

She received a short-term CEEPUS-scholarship at the *Technical University Vienna* (October 2014), awarded by the *Austrian Agency for International Cooperation in Education and Research, Centre for International Cooperation & Mobility*, financed by the *Austrian Federal Ministry of Science, Research and Economics*.

She is a co-author of numerous scientific papers. She had lectures on several international conferences, including the *25th DAAAM International Conference* (Vienna, November 2014), where she was given a certificate for the best conference paper. Within the same symposium, she participated in the *3rd DAAAM International Doctoral School*, where she was awarded with *Festo scholarship*, *Festo prize for young researchers and scientists* and the award for the best creative solution for a team project.

She is proficient in English and has comprehensive knowledge of German. She is married and a mother of one daughter.

POPIS OBJAVLJENIH RADOVA

A Radovi objavljeni u časopisima kategorije A

Br.	Znanstveni rad	Baza	Kvartil
A.1	Ćurković L., Majić Renjo M., Ciglar D., Effects of cold isostatic pressing and granule size distribution on the densification of alumina ceramics, Materials Testing MP, 57 (6) (2015) 495-498	**SCI-Expanded**	**Q4**
A.2	Majić Renjo M., Ćurković L., Štefančić S., Ćorić D., Indentation size effect of Y-TZP dental ceramics, Dental materials, 30 (12) (2014) e371-e376	**CC**	**Q1**
A.3	Majić Renjo M., Rede V., Ćurković L., Reverse indentation size effect of a duplex steel, Kovové materiály, 52 (5) (2014) 299-304	**CC**	**Q4**
A.4	Majić Renjo M., Ćurković L., Ćorić D., Influence of alumina ceramics surface roughness on indentation size effect, Materials Testing MP, 56 (1) (2014) 32-39	**SCI-Expanded**	**Q4**
A.5	Ćurković L., Otmačić Ćurković H., Salopek S., Majić Renjo M., Šegota S., Enhancement of corrosion protection of AISI 304 stainless steel by nanostructured sol-gel TiO_2 films, Corrosion science, 77 (2013) 176-184	**CC**	**Q1**
A.6	Ćurković L., Salopek S., Šegota S., Majić Renjo M., Tomić T., AFM characterisation of sol-gel TiO_2 films deposited on stainless steel, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, 44 (7) (2013) 650-654	**CC**	**Q4**
A.7	Majić M., Lalić M., Ćurković L., Matijašić G., Rheological properties of aqueous alumina suspensions, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, 43 (11) (2012) 979-938	**CC**	**Q4**
A.8	Majić M., Ćurković L., Fracture toughness of alumina ceramics determined by Vickers indentation technique, Materials Testing MP, 54 (4) (2012) 228-231	**SCI-Expanded**	**Q4**
A.9	Majić M., Ćurković L., Ćorić D., Load dependence of the apparent Knoop hardness of SiC ceramics in a wide range of loads, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, 42 (3) (2011) 234-238	**CC**	**Q4**

B Radovi objavljeni u časopisima koji su zastupljeni u drugim značajnim bibliografskim bazama podataka

Br.	Znanstveni rad	Baza
B.1	Grilec K., Ćurković L., Majić Renjo M., Jakovljević S., Sakoman M., Sladojević M., SEM-EDS Analysis of Composite Al_2O_3-ZrO_2 Ceramics Eroded with SiC Particles, Applied Mechanics and Materials 729 (2015) 27-31	**Chemical Abstracts**
B.2	Majić Renjo M., Ćurković L., Grilec K., Erosion Resistance of Slip Cast Composite Al_2O_3-ZrO_2 Ceramics, Procedia Engineering 100 (2015) 1133-1140	**Scopus**
B.3	Župan, J., Majić Renjo M., Thermal and rheological properties of water-based ferrofluids and their applicability as quenching media, Physics procedia 75 (2015) 1458-1467	**Scopus**
B.4	Majić Renjo M., Ćurković L., Primjeri nazivlja u području tehničke keramike, Kemija u industriji: časopis kemičara i tehnologa Hrvatske, 63 (5-6) (2014) 194-194.	**Chemical Abstracts**
B.5	Štefančić S., Ćurković L., Baršić G., Majić Renjo M., Mehulić K., Investigation of Glazed Y-TZP Dental Ceramics Corrosion by Surface Roughness Measurement, Acta stomatologica Croatica, 47 (2013) 2 163-168.	**Chemical Abstracts**
B.6	Ćurković L., Rastovčan-Mioč A., Majić M., Župan J., Application of different isotherm models on lead ions sorption onto electric furnace slag, *The Holistic Approach to Environment*, 1 (1) (2011) 13-18	**Chemical Abstracts**

D - Recenzirani radovi objavljeni kao potpuni tekst u zborniku na međunarodnim kongresima održanima u inozemstvu i Hrvatskoj

Br.	Znanstveni rad
D.1	Ćorić D., Majić Renjo M., Ćurković L., Žmak I., Indentation fracture toughness of Y-TZP dental ceramics, Book of Abstracts and Proceedings on USB of 16th International Conference on New Trends in Fatigue and Fracture, Božić Ž. (ur.), Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, 2016., 103-104
D.2	Majić Renjo M., Ćurković L., Grilec K., Ciglar D., Preparation of slip cast composite Al_2O_3-ZrO_2 ceramics, CIM 2015 Computer Integrated Manufacturing and High Speed Machining, Abele E., Udiljak T., Ciglar D. (ur.), Croatian Association of Production Engineering, Zagreb, 2015., 185-188
D.3	Majić Renjo M., Ćurković L., Grilec K., Sakoman M., Preparation of stable suspensions for slip casting of monolithic and composite ceramics, 4th international conference Mechanical technologies and structural materials, proceedings, Živković D. (ur.), Croatian society for mechanical technologies, Split, 2014., 107-112
D.4	Majić Renjo M., Ćurković L., Grilec K., Sakoman M., Jakovljević S., SEM-EDS

	analysis of slip cast composite Al_2O_3-ZrO_2 ceramics, 4th international conference Mechanical technologies and structural materials, proceedings, Živković D. (ur.), Croatian society for mechanical technologies, Split, 2014., 95-98
D.5	Grilec K., Ćurković L., Majić Renjo M., Jakovljević S., Rede V., Particle erosion of sol-gel TiO_2-ZrO_2 films, 4th international conference Mechanical technologies and structural materials, proceedings, Živković D. (ur.), Croatian society for mechanical technologies, Split, 2014., 77-82
D.6	Grilec K., Ćurković L., Majić Renjo M., Jakovljević S., Rede V., Sliding wear of TiO2 sol-gel coating, 18th international research/expert conference "Trends in the development of machinery and associated technology", TMT 2014 proceedings, Ehinović S., Yalcin S., Vivancos Calvet J. (ur.), Faculty of mechanical engineering in Zenica, Zenica, Bosna i Hercegovina, 2014., 421-424
D.7	Ćurković L., Vugrinčić A., Bačić I., Majić Renjo M., Grilec K., Šegota S., AFM analysis of mixed TiO_2-ZrO_2 (1:1) sol–gel films on stainless steel substrate, 18th international research/expert conference "Trends in the development of machinery and associated technology", TMT 2014 proceedings, Ehinović S., Yalcin S., Vivancos Calvet J. (ur.), Faculty of mechanical engineering in Zenica, Zenica, Bosna i Hercegovina, 2014., 441-444
D.8	Sakoman M., Grilec K., Ćurković L., Majić Renjo M., Sladojević M., Erosion mechanisms of slip cast composite Al_2O_3-ZrO_2 ceramics, International conference MATRIB 2014, Materials, tribology, recycling, proceedings, Šolić S., Šnajdar Musa M. (ur.), Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2014., 503-508
D.9	Grilec K., Ćurković L., Majić Renjo M., Jakovljević S., Primorac I., Erozijsko trošenje nanostrukturiranih sol-gel TiO_2 prevlaka na nehrđajućem čeliku, Zavarivanje-Welding 2014, Kožuh, Z. (ur.), Hrvatsko društvo za tehniku zavarivanja, Zagreb, 237-244
D.10	Grilec K., Ćurković L., Majić Renjo M., Primorac I., Nanošenje TiO_2 sol-gel prevlaka na nehrđajući čelik, 14th International Foundrymen Conference, Development and Optimization of the Castings Production Processes, proceedings, Unkić F. (ur.), Metalurški fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Sisak, 2014., 1-7
D.11	Ćurković L., Majić Renjo M., Ciglar D., Effect of compaction pressure on the densification of cold isostatically pressed alumina ceramics, CIM 2013: Computer integrated manufacturing and high speed machining, , Abele E., Udiljak T., Ciglar D. (ur.), Croatian Association of Production Engineering, Zagreb, 2013., 105-108
D.12	Ćurković L., Salopek S., Majić Renjo M., Šegota S., Morphology of nanostructured sol–gel TiO_2 films on stainless steel, 4th International Scientific and Expert Conference Technique, Education, Agriculture & Management (TEAM 2012), proceedings, Živić M., Galeta T. (ur.), Strojarski fakultet Sveučilišta u Osijeku, Slavonski Brod, 2012., 93-95
D.13	Majić Renjo M., Ćurković L., Andrić I., Preparation of stable suspensions for slip casting of alumina-zirconia composite, 4th International Scientific and Expert Conference Technique, Education, Agriculture & Management (TEAM 2012),

	proceedings, Živić M., Galeta T. (ur.), Strojarski fakultet Sveučilišta u Osijeku, Slavonski Brod, 2012., 81-84
D.14	Rede V., Mioč B., Ćurković L., Majić Renjo M., Synthesis and characterization of pack cemented aluminide coating on stainless steel, 4th International Scientific and Expert Conference Technique, Education, Agriculture & Management (TEAM 2012), proceedings, Živić M., Galeta T. (ur.), Strojarski fakultet Sveučilišta u Osijeku, Slavonski Brod, 2012., 107-109
D.15	Ćurković L., Salopek S., Majić Renjo M., Šegota S., Preparation and characterization of nanostructured sol-gel TiO_2 coatings on stainless steel, Proceedings book of the 12th International Foundrymen Conference: Sustainble Development in Foundry Materials and Technologies, Dolić N., Glavaš Z., Zovko Brodarac Z. (ur.), Metalurški fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Sisak, 2012., 59-67
D.16	Majić M., Mulabdić A., Ćurković L., Analiza energetske bilance pri mjerenju Knoopove tvrdoće aluminij oksidne keramike, International conference MATRIB 2011, Materials, tribology, recycling, proceedings, Schauperl Z., Šolić S. (ur.), Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2011., 266-276
D.17	Sušić A., Štorga M., Majić M., Rapid ergonomic assessment methodology for engineering design, Proceedings of the 4th International Ergonomics Conference, Ergonomics 2010, Mijović B., Croatian Society of Ergonomics, Zagreb, 2010., 53-62
D.18	Sušić A., Štorga M., Majić M., Ergonomic Assessment in Conceptual and Embodiment Design, Proceedings of the DESIGN 2010 – 11th International Design Conference, Marjanović D., Štorga M., Pavković N., Bojčetić N. (ur.), Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, The Design Society Glasgow, 2010., 473-480
Br.	**Ostali radovi**
D.19	Andrić I., Majić Renjo M., Ćurković L., Priprava stabilne suspenzije za lijevanje kompozitne keramike, International conference MATRIB 2012, Materials, tribology, recycling, proceedings, Alar Ž., Jakovljević S. (ur.), Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2012., 1-9
D.20	Ćurković L., Otmačić Ćurković H., Salopek S., Majić Renjo M., Poboljšanje korozijske postojanosti nehrđajućeg čelika nanostrukturiranim sol-gel TiO_2 filmovima, International conference MATRIB 2012, Materials, tribology, recycling, proceedings, Alar Ž., Jakovljević S. (ur.), Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2012., 50-57
D.21	Majić Renjo M., Župetić R., Ćurković L., Ispitivanje stabilnosti Al_2O_3 suspenzija sedimentacijskim testovima, International conference MATRIB 2012, Materials, tribology, recycling, proceedings, Alar Ž., Jakovljević S. (ur.), Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2012., 172-178

E - Sažeci radova, objavljeni u zborniku na međunarodnim kongresima održanima u inozemstvu i Hrvatskoj

Br.	Znanstveni rad
E.1	Majić Renjo M., Ćurković L., Štefančić S., Šokčević Z., Corrosion resistance of monolithic yttria partially stabilized zirconia (Y-TZP) dental ceramic, Fourteenth Young Researchers' Conference - Materials Science and Engineering: Program and the Book of Abstracts, Marković S. (ur.)., Materials Research Society of Serbia, Beograd, Srbija, 2015., 9-9
E.2	Grilec K., Ćurković L., Majić Renjo M., Jakovljević S., Sakoman M., Sladojević M., SEM-EDS Analysis of Composite Al_2O_3-ZrO_2 Ceramics Eroded with SiC Particles, 3rd International Conference on Chemical, Mechanical and Materials Engineering, Book of abstracts, Riga, Latvija, 2014.
E.3	Grilec K., Ćurković L., Majić Renjo M., Jakovljević S., Rede V., Erosion resistance of sol-gel TiO_2-ZrO_2 film stainless steel, Program and The Book of Abstracts / Sixteenth Annual Conference YUCOMAT 2014, Stojičić A. (ur.), Materials Research Society of Serbia, Beograd, Srbija, 2014., 99-99
E.4	Grilec K., Majić Renjo M., Ćurković L., Sakoman M., Baršić G., Evaluation of surface roughness of slip cast composite Al_2O_3-ZrO_2 ceramics in solid particle erosion, Sixteenth Annual Conference YUCOMAT 2014, Stojičić A. (ur.), Materials Research Society of Serbia, Beograd, Srbija, 2014., 79-79
E.5	Lalić M., Majić M., Ćurković L., Salopek S., Rheological properties of aqueous Al_2O_3 suspensions, Program and the book of abstracts of the 1st Conference of the Serbian Ceramic Society, Bošković S., Branković Z., Grbović Novaković J. (ur.), Serbian Ceramic Society, Beograd, Srbija, 2011., 43-43
E.6	Majić M., Ćurković L., Fracture toughness of alumina ceramics determined by Vickers indentation technique, Program and the book of abstracts of the 1st Conference of the Serbian Ceramic Society, Bošković S., Branković Z., Grbović Novaković J. (ur.), Serbian Ceramic Society, Beograd, Srbija, 2011., 44-44