SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Luka Kurtalj

Zagreb, 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentori:

Prof. dr. sc. Danko Ćorić

Student:

Luka Kurtalj

Zagreb, 2020.

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

Zahvaljujem se prventstveno prof. Danku Ćoriću na pruženim savjetima, mentorstvu, te pomoći pri izradi ovog rada, svim profesorima i asistentima na pruženom zanju, te roditeljima, ostaloj obitelji i prijateljima na strpljenju i motivaciji, jer bez njih ovo ne bi bilo moguće.

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

Luka Kurtalj

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

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur.broj:	

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **LUKA KURTALJ** Mat. br.: 0035202975

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Tvrdoća i lomna žilavost monolitne i kompozitne keramike**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Hardness and fracture toughness of monolithic and composite ceramics**

Opis zadatka:

Aluminijev oksid (Al_2O_3) je najvažniji materijal iz skupine oksidne tehničke keramike s najširom primjenom. Uz niz povoljnih svojstava kao što su visoka čvrstoća i tvrdoća, temperaturna stabilnost, velika otpornost na trošenje i korozijska postojanost pri visokim temperaturama najveći nedostatak predstavlja niska lomna žilavost. Nasuprot tome cirkonijev oksid je relativno žilav, ali i puno skuplji. Da bi se poboljšala žilavost Al_2O_3 materijala razvija se kompozitna keramika odnosno aluminijev oksid ojačan cirkonijevim oksidom (Al_2O_3-ZrO_2).

U radu je potrebno:
- opisati tehničku keramiku s naglaskom na aluminijevom i cirkonijevom oksidu
- opisati mehanizam ožilavljenja Al_2O_3 keramike i istaknuti najvažnija svojstva kompozitne Al_2O_3-ZrO_2 keramike
- provesti mjerenja tvrdoće i lomne žilavosti na uzorcima monolitne i kompozitne keremike
- analizirati rezultate i donijeti odgovarajuće zaključke.

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

Zadatak zadan:

28. studenog 2019.

Zadatak zadao:

Prof. dr. sc. Danko Ćorić

Datum predaje rada:
1. rok: 21. veljače 2020.
2. rok (izvanredni): 1. srpnja 2020.
3. rok: 17. rujna 2020.

Predviđeni datumi obrane:
1. rok: 24.2. – 28.2.2020.
2. rok (izvanredni): 3.7.2020.
3. rok: 21.9. - 25.9.2020.

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Branko Bauer

SADRŽAJ

SADRŽAJ I
POPIS SLIKA III
POPIS TABLICA IV
POPIS OZNAKA V
SAŽETAK VI
SUMMARY VII
1. UVOD 1
2. POVIJEST KERAMIKE 2
3. TEORIJSKI DIO 3
3.1. Uvod u tehničku keramiku 3
3.1.1. Podjela keramike prema namjeni 4
Prema namjeni razlikuju se sljedeće skupine tehničke keramike: 4
3.1.2. Podjela keramike prema veličini zrna 4
Keramička industrija dijeli keramiku na grubu i finu: 4
3.1.3. Podjela keramike prema kemijskom sastavu 5
Tehnička keramika se može podijeliti u sljedeće grupe: 5
3.2. Proizvodnja keramike 6
3.2.1. Izbor praha i priprema smjese 7
3.2.2. Oblikovanje sirovca 7
3.2.3. Obrada sirovca 8
3.2.4. Priprema za sinteriranje 8
3.2.5. Sinteriranje 9
3.2.6. Završna obrada 11
3.3. Tvrdoća keramike 12
3.3.1. Tvrdoća po Vickersu 13
3.4. Lomna žilavost keramike 15
3.4.1. Lomna žilavost po Palmqvistu 15
3.5. Aluminij oksidna keramika 17
3.5.1. Svojstva i primjena aluminij oksidne keramike 18
3.6. Cirkonij oksidna keramika 19
3.6.1. Svojstva i primjena cirkonij oksidne keramike 21
3.7. Ožilavljenje aluminij oksidne keramike 22
3.8. Svojstva i primjena kompozitne Al_2O_3 – ZrO_2 keramike 25
4. EKSPERIMENTALNI DIO 26
4.1. Priprema uzoraka 26
4.1.1. Zalijevanje uzoraka 26
4.1.2. Brušenje uzoraka 27
4.1.3. Poliranje 28

4.2. Mjerenje tvrdoće uzoraka po Vickersu 29
4.2.1. Analiza rezultata tvrdoće 33
4.3. Lomna žilavost uzoraka 33
4.3.1. Analiza rezultata lomne žilavosti 35
4.4. Ovisnost tvrdoće i lomne žilavosti 36
5. ZAKLJUČAK 38
LITERATURA 39
PRILOZI 41

POPIS SLIKA

Slika 1. Primjer stare keramičke posude [3] ... 2
Slika 2. Gruba keramika (lijevo) i fina keramika (desno) [4] ... 5
Slika 3. Proces proizvodnje metala, stakla i keramike [1] ... 6
Slika 4. Podjela postupaka oblikovanja [1] ... 8
Slika 5. Formiranje zrna kod sinteriranja [5] ... 11
Slika 6. Shematski prikaz proizvodnje keramičkog izratka [7] ... 12
Slika 7. Shematski prikaz mjerenja tvrdoće po Vickersu [8] ... 13
Slika 8. Tvrdoće nekih keramičkih materijala [5] ... 14
Slika 9. Shematski prikaz otiska i pukotina kod Palmqvistove metode [9] ... 16
Slika 10. Obični korund (lijevo), rubin (u sredini) i safir (desno) [10] ... 17
Slika 11. Struktura korunda [12] ... 18
Slika 12. Kristalne modifikacije cirkonij oksida [1] ... 20
Slika 13. Mehanizam transformacijskog ožilavljenja [14] ... 23
Slika 14. Sprečavanje širenja pukotine kod ZTA keramike [1] ... 24
Slika 15. Uređaj za vruće zalijevanje uzoraka Buehler LTD. Pneumet Press ... 26
Slika 16. Uređaj za brušenje Minitech 233 - Presi ... 27
Slika 17. Uređaj za poliranje Struers Pedemin ... 28
Slika 18. Gotovi uzorci ... 29
Slika 19. Tvrdomjer Indentec 5030 TKV ... 30
Slika 20. Otisak Vickersovog indentora na uzorku 1 ... 30
Slika 21. Otisak Vickersovog indentora na uzorku 2 ... 31
Slika 22. Otisak Vickersovog indentora na uzorku 3 ... 31
Slika 23. Otisak Vickersovog indentora na uzorku 4 ... 32
Slika 24. Ovisnost tvrdoće o udjelu cirkonij oksida ... 33
Slika 25. Pukotine koje izlaze iz otiska koji je napravio Vickersov indentor ... 34
Slika 26. Ovisnost lomne žilavosti o udjelu cirkonij oksida ... 35
Slika 27. Ovisnost tvrdoće i lomne žilavosti o udjelu cirkonij oksida ... 37

POPIS TABLICA

Tablica 1. Usporedba svojstava keramike, metala i polimera [1] 3
Tablica 2. Temperatura sinteriranja nekih keramika [1] 9
Tablica 3. Skupljanje nekih keramika pri sinteriranju [1] 10
Tablica 4. Primjene aluminij oksidne keramike [1] 19
Tablica 5. Usporedba svojstava Al_2O_3 keramike i ZrO_2 keramike [13] 21
Tablica 6. Primjene cirkonij oksidne keramike [1] 22
Tablica 7. Mehanička svojstva ZTA keramike [15] 25
Tablica 8. Primjene ZTA keramike [16] 25
Tablica 9. Srednje vrijednosti tvrdoće ispitivanih uzoraka 32
Tablica 10. Srednje vrijednosti lomne žilavosti ispitivanih uzoraka 34
Tablica 11. Tvrdoća i lomna žilavost ispitivanih uzoraka 36

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
F	N	Sila
HV	-	Tvrdoća po Vickersu
d_1, d_2	mm	Duljina dijagonale otiska
d	mm	Srednja duljina dijagonale otiska
α	-	Koeficijent Vickersov penetrator
K_{Ic}	$MPa \cdot m^{1/2}$	Lomna žilavost
T	mm	Ukupna duljina pukotina
l_1, l_2, l_3, l_4	mm	Duljine pukotina
a	mm	Pola duljine dijagonale otiska
c	mm	Duljina pukotine mjerena od centra otiska do kraja pukotine
t	mm	Udaljenost između krajeva nasuprotnih pukotina
α–Al_2O_3	-	Korund

SAŽETAK

U ovom radu ispitivano je hoće li se dodavanjem cirkonij oksida smanjiti krhkost aluminij oksidne keramike, te kako će se zbog toga ponašati njena tvrdoća. Ispitivanje tvrdoće i lomne žilavosti provedeno je na četiri uzorka s različitim udjelom cirkonij oksida. Uzorak 1 je monolitna keramika u obliku čistog aluminij oksida (100 % Al_2O_3) dok uzorci 2, 3 i 4 predstavljaju ZTA kompozitnu keramiku s udjelima ojačala koji redom iznose 1 % ZrO_2 (99 % Al_2O_3), 5 % ZrO_2 (95 % Al_2O_3) i 10 % ZrO_2 (90 % Al_2O_3). Na temelju izmjerenih vrijednosti tvrdoća i lomne žilavosti odabran je optimalni udjel cirkonij oksida u ZTA keramici.

Ključne riječi: Keramika, aluminij oksid, cirkonij oksid, ZTA, tvrdoća, lomna žilavost

SUMMARY

In this paper, it was analysed whether the addition of zirconium oxide would reduce the brittleness of aluminum oxide ceramics, and how it would affect the hardness. The hardness and fracture toughness test was performed on four samples with different zirconium oxide percentage. Sample 1 is a monolithic ceramic in the form of pure aluminum oxide (100% Al2O3) while samples 2, 3 and 4 represent ZTA composite ceramics with reinforcement proportions of 1% ZrO2 (99% Al2O3), 5% ZrO2 (95% Al2O3) and 10% ZrO2 (90% Al2O3). Based on the measured values of hardness and fracture toughness, the optimal content of zirconium oxide in ZTA ceramics was selected.

Key words: Ceramics, aluminum oxide, zirconium oxide, ZTA, hardness, fracture toughness

1. UVOD

Keramički materijali su složeni anorganski materijali sastavljeni od nemetalnih i metalnih elemenata koji su povezani ionskim i/ili kovalentnim vezama. Aluminij oksidna keramika (Al_2O_3) jedan je od najvažnijih predstavnika oksidne keramike zbog svoje široke komercijalne primjene. [1]

Široka primjena tehničke keramike osigurana je njenim specifičnim svojstvima. Visoka tvrdoća, visoka savojna i tlačna čvrstoća, niska električna i toplinska vodljivost, izvrsna tribološka svojstva, otpornost na puzanje, visoki modul elastičnosti, relativno niska gustoća, niska toplinska rastezljivost i dobra kemijska postojanost prema različitim medijima glavna su svojstva koja čine tehničku keramiku jednim od važnijih strojarskih materijala današnjice. [5]

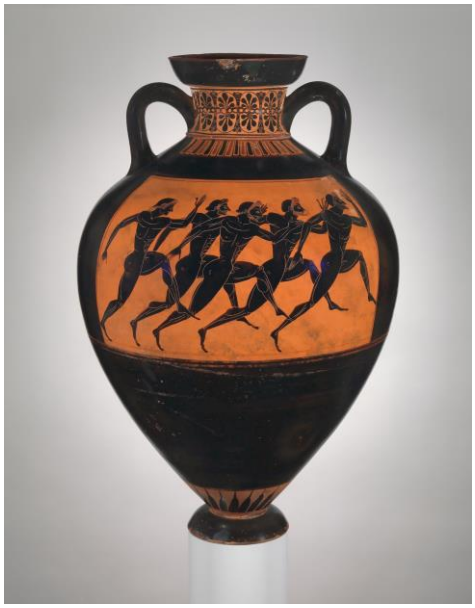
Najveći nedostaci keramičkih materijala su niska otpornost na toplinski umor, niska vlačna čvrstoća, te niska žilavost, odnosno visoka krhkost. [5]

Kompozitni materijali spoj su dva ili više različitih materijala, s ciljem dobivanja novih, drugačijih fizikalnih i kemijskih svojstava koje nema niti jedna komponenta zasebno.

2. POVIJEST KERAMIKE

Riječ keramika dolazi od grčke riječi "*κεραμικός – keramikós*" koja u direktnom prijevodu znači „za lončarstvo". Najstariji keramički artefakt datira čak iz 28000. g.pr.Kr., što keramiku čini jednim od najstarijih materijala koje je čovjek koristio. Radi se o kipiću žene koji je pronađen u Brnu, u Češkoj Republici. Dakle, za pretpostaviti je da su prvi keramički predmeti bili isključivo kipovi. U svakodnevnoj primjeni, keramika se počela koristiti oko 18000. g.pr.Kr. u Aziji, uglavnom kao materijal za izradu različitih spremnika tekućine i hrane, te se to smatra početkom lončarstva. Do 9000. g.pr.Kr., keramika je zbog svoje lake oblikovljivosti postala glavni materijal za izradu posuđa, te se njena upotreba proširila sve do Europe.. Smatra se da su se prvi keramički predmeti jednostavno sušili na suncu ili u primitivnim pećima za sušenje koje su bile ukopane u zemlji. Oko 600. g., dogodila se nova inovacija, a to je porculan, koji je imao samo 1% poroziteta. Putem svile je porculan iz Azije došao u Europu, gdje se i danas smatra izrazito kvalitetnim materijalom za izradu posuđa.

Svoju prvu tehničku primjenu keramika je dobila u 19. stoljeću, kada su se na tržištu pojavili prvi izolatori od porculana. Od tada do danas, tehnička keramika doživila je renesansu, te je zauzela svoje zasluženo mjesto kao jedan od važnijih tehničkih materijala današnjice. [2]



Slika 1. Primjer stare keramičke posude [3]

3. TEORIJSKI DIO

3.1. Uvod u tehničku keramiku

Tehnička keramika jedan je od materijala koji se danas koriste u mnogobrojnim područjima. Koristi se za izradu raznoraznih proizvoda koji se koriste u strojarstvu, elektrotehnici, elektronici, medicini, stomatologiji i drugim granama [1]. Od ostalih tehničkih materijala treba spomenuti metale, polimere, staklo, kompozite i drvo. U tablici 1 prikazana je usporedba mehaničkih svojstava keramike, metala i polimera. U odnosu na metale i polimere keramika ima visoku tvrdoću i krutost, toplinski je postojana, otporna na trošenje i koroziju, relativno je niske gustoće, ali je pri tom izrazito krhka.

Tablica 1. Usporedba svojstava keramike, metala i polimera [1]

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

Međuatomske veze kod tehničke keramike su kovalentne i ionske, a za njenu izradu koriste se čiste komponente oksida, nitrida i karbida, što omogućuje veću homogenost strukture i manju poroznost u odnosu na tradicionalnu keramiku.

Keramiku možemo podijeliti na više načina: prema namjeni, prema veličini zrna i prema njenom kemijskom sastavu [5].

3.1.1. Podjela keramike prema namjeni

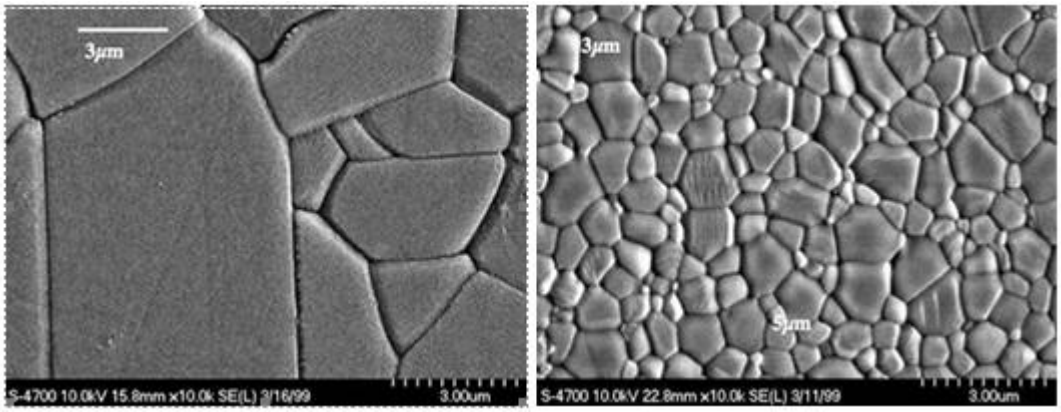
Prema namjeni razlikuju se sljedeće skupine tehničke keramike:

- **Funkcionalna keramika** je visokokvalitetan materijal koji pokazuje posebna električna, magnetska, dielektrična ili optička svojstva.
- **Visokokvalitetna keramika** je visokorazvijen, visokokvalitetan keramički materijal koji posjeduje određena svrhovita svojstva.
- **Konstrukcijska keramika** je keramički materijal koji u bilo kojem obliku mora izdržati mehanička opterećenja.
- **Biokeramika** je visokokvalitetna keramika koja se primjenjuje u medicini.
- **Inženjerska keramika** koristi se za primjenu u inženjerstvu, kao i konstrukcijska keramika mora izdržati mehanička opterećenja
- **Industrijska keramika** koristi se u industriji, kao i konstrukcijska keramika mora izdržati mehanička opterećenja.
- **Rezna keramika** je visokokvalitetna keramika, otporna na trošenje i visoke temperature, te je prikladna za izradu alata za obradu odvajanjem čestica.
- **Elektrokeramika** je visokokvalitetna keramika koja se primjenjuje u elektrotehnici i elektrici.

3.1.2. Podjela keramike prema veličini zrna

Keramička industrija dijeli keramiku na grubu i finu:

- **Gruba keramika** (slika 2 lijevo) je primarno tradicionalna keramika, odnosno opeka i drugi konvencionalni vatrostalni materijali. Veličina zrna iznosi od 0,1 mm do 0,2 mm.
- **Fina Keramika** (slika 2 desno) je tehnička keramika, keramika za posuđe, ukrasna keramika, keramika za sanitarije, zidne i podne pločice te brusna sredstva na keramičkoj osnovi s veličinom zrna manjom od 0,1 mm.



Slika 2. Gruba keramika (lijevo) i fina keramika (desno) [4]

3.1.3. Podjela keramike prema kemijskom sastavu

Tehnička keramika se može podijeliti u sljedeće grupe:

- **Silikatna keramika**

Ova vrsta tehničke keramike je najjeftinija i najpristupačnija, jer je sirovina od koje se izrađuje (glina, kaolin, glincenci i talk) lako dostupna, a temperature sinteriranja su relativno niske, te se proces može lako kontrolirati. Sinterirani izradak sadrži veliki dio staklene faze (>20%), a glavni predstavnici su tehnički porculan, steatit, mulit i kordijerit. Upotrebljava se u termotehnici, mjernoj i regulacijskoj tehnici, procesnoj tehnici, za izradu izolatora, osigurača, katalizatora, elektroinstalacija te za izradu vatrostalnih proizvoda.

- **Neoksidna keramika**

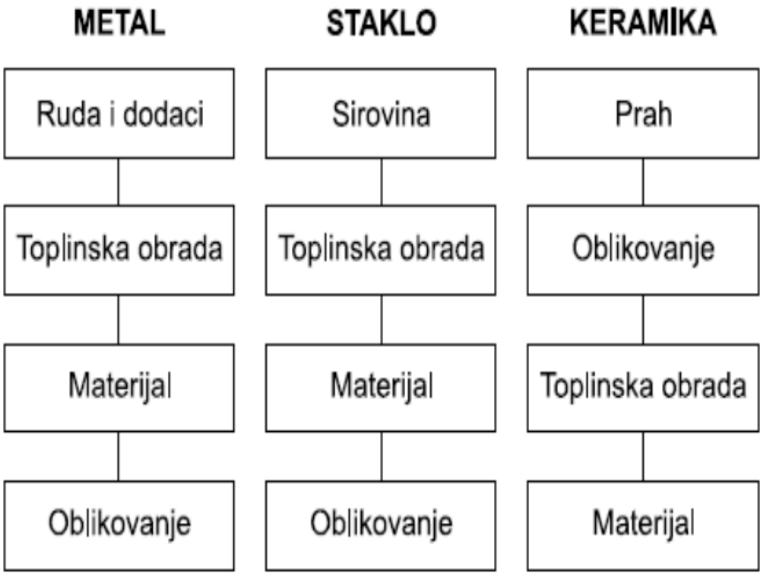
Neoksidna keramika općenito obuhvaća keramičke materijale koji sadrže bor, silicij i dušik. Uglavnom se koristi pri visokim temperaturama, na primjer za djelove motora, turbina, filtera i izmjenjivača topline, jer ima visoki udio kovaletnih veza, što joj omogućava visoku toplinsku stabilnost. Osim toga, ima i veliki udio karbida, koji su električni vodiči. [5]

- **Oksidna keramika**

Oksidna keramika je u primjeni najčešća. Gotovo da nema staklene faze, što joj osigurava vrlo dobra svojstva. Dijeli se na jednokomponentne i višekomponentne sustave.[1] **Jednokomponentni sustavi** su monofazni, a građeni su od metalnih oksida. Glavni predstavnici jednokomponentnih oksidnih keramika su aluminij oksidna keramika, magnezij oksidna keramika i cirkonij oksidna keramika. **Višekomponentni sustavi** su miješana oksidna keramika (npr. cirkonijev titanat ili aluminijev titanat) ili kompozitna keramika (npr. aluminijev oksid ojačan cirkonijevim oksidom)

3.2. Proizvodnja keramike

Proizvodnja keramike je višefazni proces koji se po svojim koracima razlikuje od proizvodnje metala i stakla. Kod metala i stakla, ruda odnosno sirovina se prvo toplinski obrađuje, što rezultira dobivanjem materijala koji se zatim oblikuje u željeni proizvod, dok je proces proizvodnje kod keramike obrnut, odnosno na početku proizvodnje se iz praha oblikuje proizvod, a na kraju se toplinski obrađuje, nakon čega dobijemo materijal odnosno gotov izradak. Procesi proizvodnje metala, stakla i keramike prikazani su na slici 3.



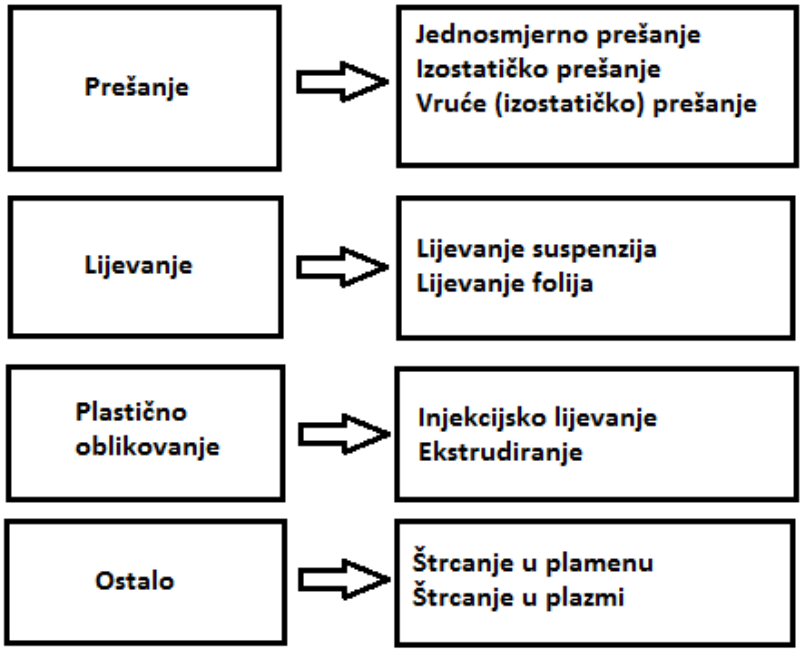
Slika 3. Proces proizvodnje metala, stakla i keramike [1]

3.2.1. Izbor praha i priprema smjese

Proces izrade keramike započinje izborom praha. Prah utječe na konačna svojstva i mikrostrukturu keramičkog proizvoda, stoga je bitno dobro odabrati prah određenog sastava i čistoće, veličine zrna i specifične površine zrna. Kako bi poboljšali određena svojstva sirovine, u prah se također dodaju aditivi za tečenje, ojačanje i plastificiranje, te pomoćno sredstvo za sinteriranje koje smanjuje vrijeme toplinske obrade [5]. Nakon odabira praha slijedi mljevenje kako bi se osigurala željena veličina zrna praha. Mljevenje je mehanički postupak kod kojeg dolazi do lomljenja i hladnog oblikovanja čestica praha. Uređaj za mljevenje su najčešće kuglični mlinovi koji rotacijom ili udarom kuglica oblikuju zrna. Kuglice u mlinovima moraju biti napravljene od istog materijala kao i prah kako se u prah ne bi unjele nečistoće, koje bi nepovoljno djelovale na svojstva konačnog proizvoda. Nakon mljevenja, bitno je promiješati smjesu kako bi se prah i aditivi homogenizirali.

3.2.2. Oblikovanje sirovca

Nakon prve faze izbora praha i pripreme smjese slijedi oblikovanje, odnosno proces formiranja sirovca kojim je lakše rukovati. Oblikovanjem se osigurava jednolika gustoća i tekstura, koja sprječava pojavu zaostalih naprezanja i deformacija u strukturi i prah se zgušnjava. Oblikovanje se dijeli, s obzirom na količinu vode koja je prisutna u procesu, na prešanje (gdje je vlažnost manja od 15%), plastično oblikovanje (vlažnost između 15% i 25%), te lijevanje (vlažnost iznad 25%). Smjesa koja se dobije može biti u obliku granulata (nakon prešanja), keramičkog tijesta (nakon plastičnog oblikovanja) i suspenzije (nakon lijevanja). [6] Podjela postupaka oblikovanja prikazana je na slici 4.



Slika 4. Podjela postupaka oblikovanja [1]

3.2.3. Obrada sirovca

Po završetku oblikovanja slijedi obrada sirovca. Strojna obrada provodi se uvijek kada je to moguće. Obrada sirovca uvelike povećava ekonomičnost cijelog procesa, no veoma je komplicirana jer su zeleni izradci vrlo osjetljivi. Cilj obrade je postići što veću točnost oblika, mjere i kvalitete površine kako bi se smanjila potreba za završnom obradom i time smanjila cijena procesa. Obrada sirovca može se vršiti nakon oblikovanja (u zelenom stanju) ili nakon pretpečenja (u bijelom stanju), koje služi za povećanje čvrstoće obradka [1].

3.2.4. Priprema za sinteriranje

Prije sinteriranja, potrebno je obradak pripremiti. S obzirom na činjenicu da je sirovac pun vlage i dodataka koji bi pri isparivanju ili izgaranju kod pečenja uzrokovali velike promjene dimenzija i volumena, pojavu deformacija i pucanje potrebno je te konstituente ukloniti. Voda se uklanja sušenjem. U oblikovanoj vlažnoj masi sve čestice su okružene vodenim filmom, a uklanjanjem vode čestice se međusobno približavaju, što rezultira

smanjenjem volumena koje se naziva skupljanje zbog sušenja. Što je veći postotak vode u uoblikovanom sirovcu, skupljanje će biti veće.

Skupljanje također ovisi o vrsti sirovine, veličini zrna i o postupku oblikovanja. Kako bi se skupljanje svelo na minimalnu moguću vrijednost, sušenje je bitno provoditi polagano, te se mora prilagoditi obliku keramičkog izradka, jer bi se u suprotnom mogle pojaviti deformacije ili čak i pukotine. Aditivi se s druge strane uklanjaju izgaranjem, koje se vrši pri propisanim temperaturama i tlakovima, određeno vrijeme u zahtijevanoj atmosferi. Nakon izgaranja aditiva moguće je provesti pretpečenje, koje povećava čvrstoću sirovca (no ne na istu čvrstoću koja se postiže nakon pečenja) i time ga čini pogodnijim za strojnu obradu prije samog pečenja.

3.2.5. Sinteriranje

Sinteriranje je toplinska obrada kod koje se pri visokim temperaturama spajaju čestice keramičkog praha te time stvaraju takozvanu „keramičku vezu“. Sinteriranjem se povećava čvrstoća, gustoća i tvrdoća keramike, a smanjuje se poroznost i volumen (dolazi do skupljanja). Osnovna pokretačka sila koja djeluje pri skupljanju je razlika kemijskog potencijala između atoma koja može biti potaknuta temperaturom, tlakom ili kombinacijom temperature i tlaka. Režim sinteriranja ovisi o vrsti keramike. Temperature sinteriranja su ispod temperature tališta glavnog konstituenta, tako da je izradak i dalje u krutom stanju, no difuzija je olakšana. U tablici 2. prikazane su temperature sinteriranja nekih keramika.

Tablica 2. Temperatura sinteriranja nekih keramika [1]

KERAMIKA	TEMPERATURA SINTERIRANJA, °C
Porculan od glinice	oko 1250
RSIC*	2300-2500
SSIC**	oko 1900
Al_2O_3	1600-1800
ZrO_2	1400-1600
Si_3N_4	oko 1700

* RSIC – rekristalizirani silicijev karbid ** SSIC – silicijev karbid sinteriran bez tlaka

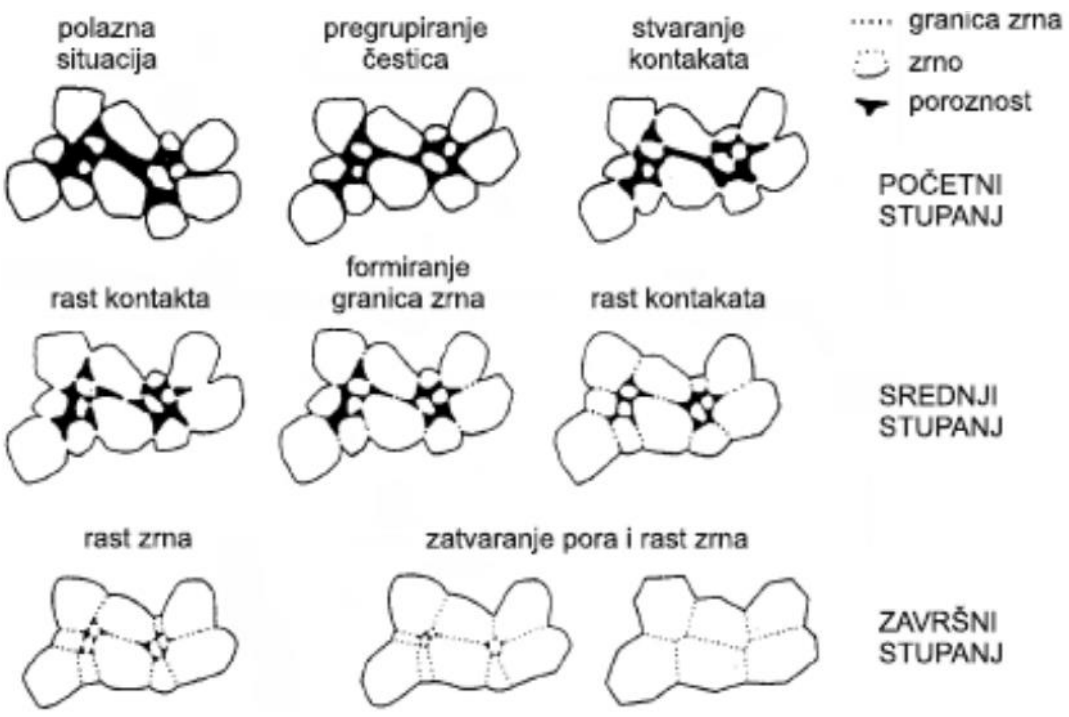
Tek tijekom postupka sinteriranja se stvara keramički materijal sa svojom karakterističmom strukturom i od sirovine nastaje gotov izradak (materijal). S obzirom na činjenicu da kod sinteriranja dolazi do smanjenja volumena izratka, potrebno je stoga predimenzionirati izradak tijekom oblikovanja, kako bi se nakon pečenja mogle dobiti željene dimenzije finalnog proizvoda. Postotci skupljanja tijekom sinteriranja nekih keramika prikazani su u tablici 3.

Tablica 3. Skupljanje nekih keramika pri sinteriranju [1]

KERAMIKA	SKUPLJANJE, %
Porculan od glinice	oko 13 - 16
RSIC	0
SSIC	18 - 20
Al2O3	oko. 18
ZrO2	oko 25

Proces sinteriranja vrši se u visoko-temperaturnim pećima sa kontrolom temperature te eventualno i tlaka. Kontrola temperature je izrazito važna, jer omogućava postupno zagrijavanje ili hlađenje, što je preduvjet za dobivanje željene tvrdoće i čvrstoće keramike.

Spajanje čestica kod sinteriranja je postepen proces. Iz polaznog sirovca čestice se prvo pregrupiraju, potom se stvaraju kontakti između čestica koji zatim rastu i iz njih se formiraju granice zrna, nakon čega zrna rastu i zatvaraju pore. Proces formiranja zrna kod sinteriranja ilustriran je slikom 5.



Slika 5. Formiranje zrna kod sinteriranja [5]

Sinteriranje se može podijeliti prema broju komponenata i prisutnih faza (sinteriranje jednokomponentnih sustava odnosno višekomponentnih, sinteriranje u čvrstom stanju odnosno u prisutnosti rastaljene faze) te prema pokretačkoj sili koja djeluje na spajanje čestica praha (kemijsko sinteriranje, gdje je pokretačka sila kemijski potencijal, sinteriranje uz primjenu tlaka ili mehaničko sinteriranje, sinteriranje pri povišenoj temperaturi odnosno toplinsko sinteriranje i sinteriranje uz istovremenu primjenu tlaka i temperature) [5]

3.2.6. Završna obrada

Završna obrada je zadnji korak u proizvodnji keramike, a provodi se na dijelovima koji su tijekom prijašnjih koraka postigli gotovo konačne dimenzije kako bi se postigle uske tolerancije. Zbog velike tvrdoće keramičkih materijala, koriste se suvremeni dijamantni alati. Završna obrada obuhvaća slijedeće postupke [1]:

- Brušenje – cilj obrade je izraditi funkcionalne površine prema zahtjevanim tolerancijama i stanjima površine.
- Rezno brušenje – postiže se željeni oblik i dimenzije, moguće je rezanje vodenim mlazom.

- Honanje – poboljšava se dimenzijska stabilnost i stanje površina.
- Lepanje, poliranje – finija obrada od brušenja, pruža veću dimenzijsku stabilnost.
- Pjeskarenje – uklanja meke sastojke s površine te povećava hrapavost površine.
- Erodiranje – služi za izradu kompleksnih oblika, koristi se samo za SSIC (reakcijski povezan silicijev karbid s infiltriranim silicijem).
- Obrada laserom – laserom se može bušiti, rezati i brusiti keramika.

Sve navedene faze proizvodnje keramičkog izratka prikazane su shematski na slici 6.

Slika 6. Shematski prikaz proizvodnje keramičkog izratka [7]

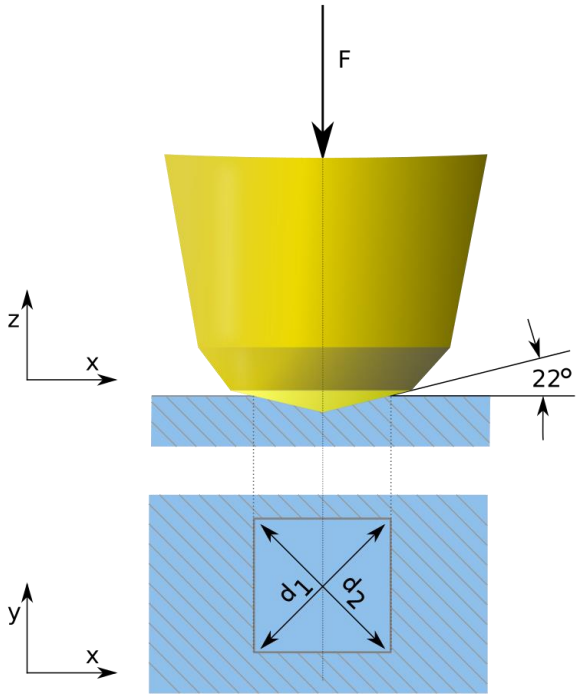
3.3. Tvrdoća keramike

Tvrdoća je svojstvo materijala da se odupre penetraciji koja je uzrokovana direktnom indentacijom nekog drugog tvrđeg materijala. Mjerenje tvrdoće najčešće se postiže utiskivanjem standardiziranog indentora u površinu materijala i mjerenjem veličine nastalog otiska odnosno njegove dubine. Što je otisak manji, odnosno plići, tvrdoća materijala je veća.

Postupci mjerenja tvrdoće materijala dijele se s obzirom na interakciju s drugim materijalom na „scratch“ testove (testovi brazadanjem gdje se drugim, tvrđim materijalom grebe po površini ispitivanog materijala), indentacijske testove (indentor koji je tvrđi od ispitivanog materijala utiskuje se u njegovu površinu) i „rebound“ testove (mjeri se gubitak energije nakon udara tijela o površinu ispitivanog materijala). Za keramičke materijale se najčešće primjenjuju indentacijski testovi, odnosno Vickersov test tvrdoće.

3.3.1. Tvrdoća po Vickersu

Tvrdoća po Vickersu (oznaka *HV*) je mjera otpornosti koju neki materijal pruža prodiranju dijamantne četverostrane piramide s vršnim kutom od 136º, opterećene silom F. Otisak koji nastaje u materijalu nakon ispitivanja ovom metodom je u obliku šuplje piramide. On nije uvijek savršenog oblika, već ponekad dolazi do iskrivljenja, zbog čega je bitno izmjeriti obje dijagonale baze piramide mjernim mikroskopom i uzeti srednju vrijednost. Na slici 7 vidljiv je shematski prikaz mjerenja tvrdoće po Vickersu.



Slika 7. Shematski prikaz mjerenja tvrdoće po Vickersu [8]

Tvrdoća po Vickersu se određuje iz jednadžbe:

$$HV = \alpha * F / d^2 \quad (1)$$

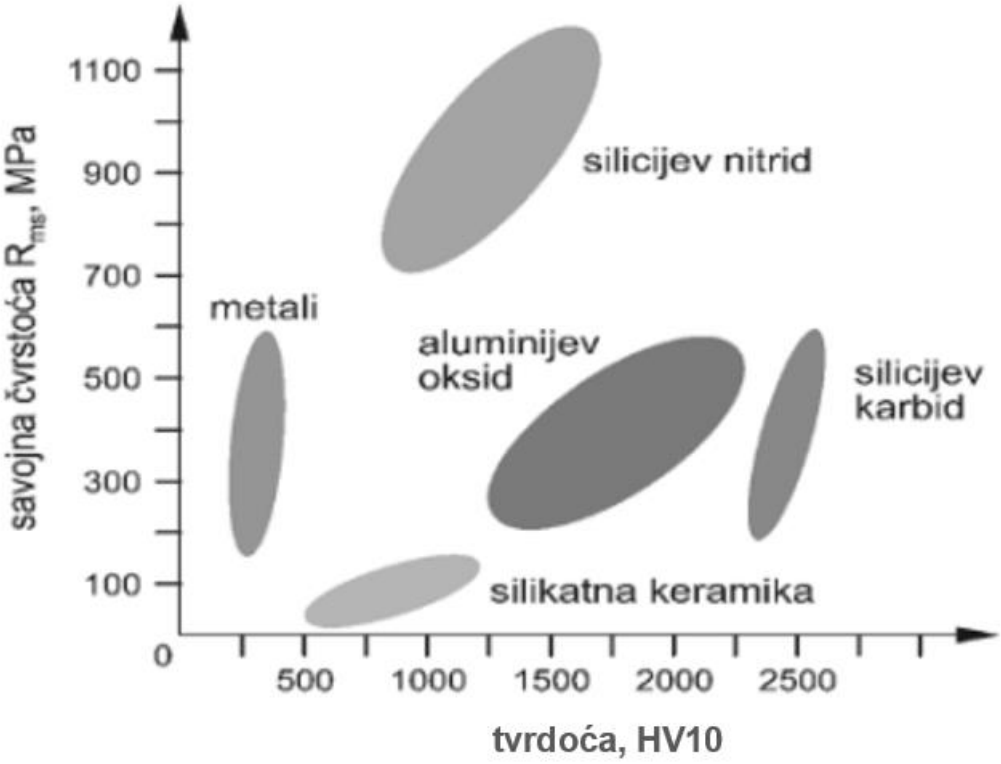
gdje je:

F – primijenjena sila (N)

d – srednja vrijednost dijagonala baze piramide (mm), $d = (d_1 + d_2) / 2$

α – koeficijent koji za Vickersov penetrator iznosi 0,1891.

Na slici 8 prikazane su tvrdoće nekih keramičkih materijala i uspoređene s metalom.



Slika 8. Tvrdoće nekih keramičkih materijala [5]

Očito je da keramički materijali podjednake savojne čvrstoće metalima (ili čak veće) posjeduju značajno više tvrdoće koje sežu i do 2500*HV*10 u slučaju silicij karbida.

3.4. Lomna žilavost keramike

Lomna žilavost (K_{Ic}) je mehaničko svojstvo materijala koje predstavlja kritičnu vrijednost faktora intenziteta naprezanja pri kojem pukotina započinje nestabilno širenje u uvjetima ravninskog stanja deformacije. Jednostavnije objašnjeno, lomna žilavost opisuje sposobnost materijala da se odupre pojavi i širenju pukotina. Postoje direktne i indirektne metode ispitivanja lomne žilavosti. Pod direktne, klasične metode ispitivanja ubrajaju se ispitivanje na kompaktnoj vlačnoj epruveti i ispitivanje na epruveti za trotočkasto savijanje, pri čemu se mjeri otvaranje pukotine u uvjetima djelovanja opterećenja. No s obzirom na činjenicu da klasične metode zahtjevaju standardom propisane epruvete većih dimenzija, što nije uvijek baš ekonomski isplativo i moguće, lomna žilavost keramičkih materijala vrlo često se određuje indentacijskim metodama, npr. metodom po Vickersu. Prema ovoj metodi, mali keramički uzorak podvrgava se testu tvrdoće po Vickersu, te se nakon prodiranja dijamantnog piramidalnog indentora u površinu materijala mjere duljine pukotina koje su proizašle iz vrhova otiska. Lomna žilavost se zatim izračunava iz vrijednosti duljina pukotina, modula elastičnosti materijala, primijenjenog opterećenja, Vickersove tvrdoće i empirijske konstante prilagodbe. Postoji nekoliko indentacijskih metoda za određivanje lomne žilavosti, a najpoznatije su metoda po Palmqvistu, Anstisu, Casselasu i Niihari.

3.4.1. Lomna žilavost po Palmqvistu

Palmqvistova metoda ili Palmqvistov test žilavosti je uobičajena metoda za određivanje lomne žilavosti tvrdih i krhkih materijala poput keramike, tvrdih metala, cermeta i sl. Prednosti Palmqvistove metode su što je nerazorna, nisu propisane dimenzije epruvete (odnosno uzorak može biti mali i bilo kojeg oblika), mjerenje je jednostavno i brzo, dok su nedostaci potreba za kvalitetnom pripremom površine uzorka, te činjenica da točnost ispitivanja uvelike ovisi o ispitivaču, pošto je mjerenje duljine pukotina najčešće vrlo subjektivno. [9] Duljine pukotina koje se šire iz vrhova otiska (slika 9) ovise o veličini zaostalih naprezanja u materijalu, stoga je bitno pri proizvodnji keramike paziti da se zaostala naprezanja i ostale pogreške u strukturi svedu na minimum. Da bi se dobile vjerodostojne vrijednosti lomne žilavosti, potrebno je ispitivanje ponoviti više puta.

Jednadžba za izračunavanje Palmqvistove lomne žilavosti glasi:

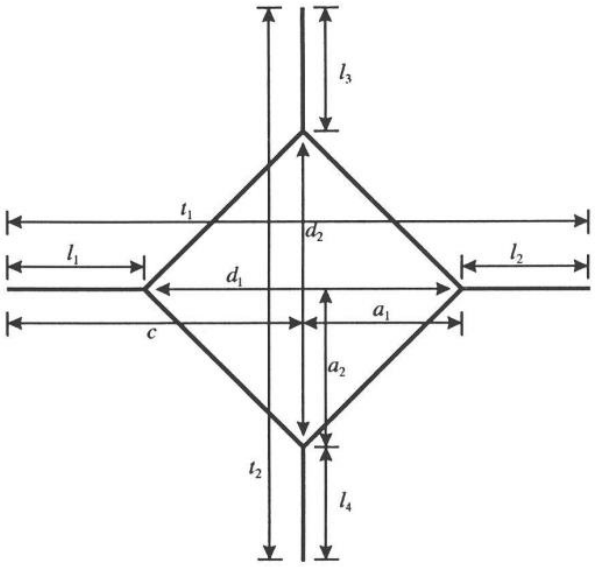
$$K_{Ic} = 0{,}0028 \cdot \sqrt{HV} \cdot \sqrt{\frac{F}{T}}, \text{MPa}\sqrt{\text{m}} \qquad (2)$$

gdje je:

HV – tvrdoća po Vickersu

F – opterećenje narinuto na indentor (N)

T – ukupna duljina pukotina ($T = l_1+l_2+l_3+l_4$), mm.



Slika 9. Shematski prikaz otiska i pukotina kod Palmqvistove metode [9]

Na slici 9 l_1, l_2, l_3 i l_4 označavaju duljine pukotina izmjerene od vrha otiska do kraja pukotine, d_1 i d_2 su dijagonale baze piramidalnog otiska, "*a*" predstavlja pola duljine dijagonale otiska, "*c*" duljinu pukotine mjerenu od centra otiska , a "*t*" udaljenost između krajeva nasuprotnih pukotina.

3.5. Aluminij oksidna keramika

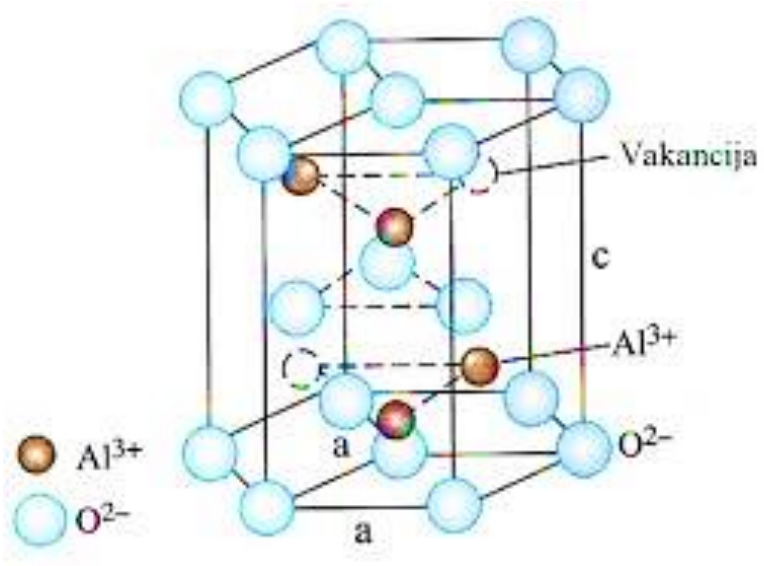
Aluminij oksidna keramika (Al_2O_3), često zvana i alumina, je najvažniji i najčešće korišteni predstavnik oksidne keramike zbog svoje široke i raznolike primjene. Dobiva se iz iste rude kao i čisti aluminij, odnosno boksita. U primjeni se najčešće koriste sintetički materijali s udjelom aluminijeva oksida u rasponu od 80% do 99%. Zbog razlika u strukturi, razlikujemo α, γ, δ, η, θ, κ, χ, t i ε aluminij oksidnu keramiku. [17]

Najčešći strukturni oblik aluminij oksidne keramike je korund, odnosno struktura korunda $\alpha–Al_2O_3$. Korund ($\alpha–Al_2O_3$) je jedina kristalna struktura aluminij oksidne keramike koja je stabilna pri povišenim temperaturama, dok su ostale metastabilne. [11] Korund je termodinamički stabilan između sobne temperature i svojeg tališta, koje iznosi oko 2055°C, a formira se na temperaturi od 1000°C. [12] Zbog svojeg pravilnog oblika i lijepog izgleda, korund se smatra dragim kamenom. Ukoliko u kemijskom sastavu nema nečistoća, bijele je boje.

U prirodi se korund najčešće može pronaći u obliku običnog korunda, rubina i safira (slika 10), a boju poprima ovisno o nečistoćama. Rubin sadrži tragove kroma, zbog kojeg poprima crvenu boju, dok safir sadrži tragove željeza i titana koji ga čine plavkastim. [10]

Slika 10. Obični korund (lijevo), rubin (u sredini) i safir (desno) [10]

Struktura korunda sastoji se od blisko postavljenih kristalnih ravnina u kojima su heksagonalno raspoređeni anioni kisika (O^{2-}) između kojih se nalaze kationi aluminija (Al^{3+}), slika 11. Parametri kristalne rešetke iznose a=4,754×10^{-7} mm te c=12,99×10^{-7} mm. [12]



Slika 11. Struktura korunda [12]

3.5.1. Svojstva i primjena aluminij oksidne keramike

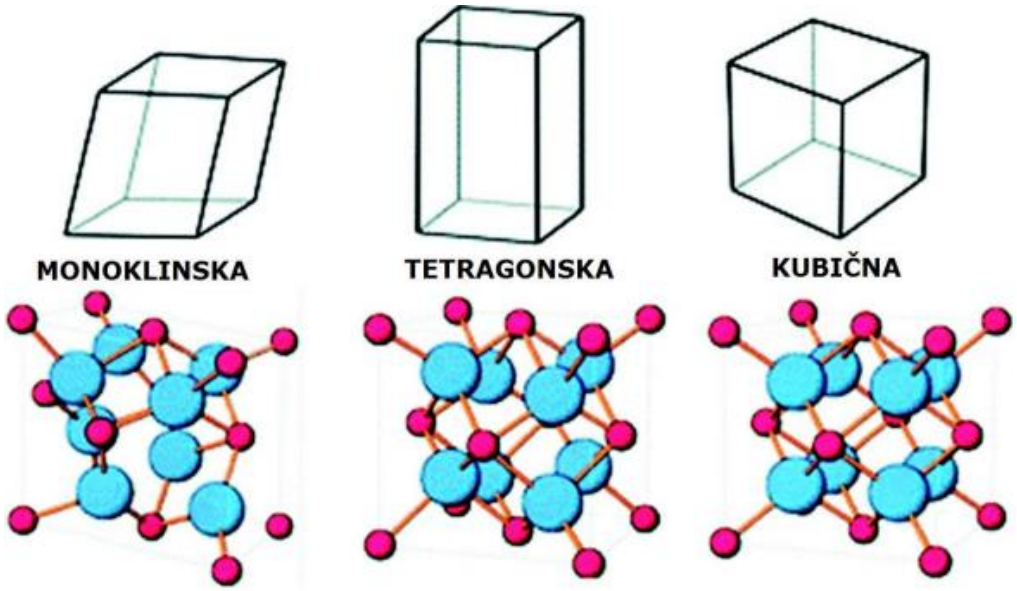
Aluminij oksidna keramika odlikuje se mnogim izvrsnim svojstvima, što ju čini pogodnom za široku primjenu. Ima visoku tlačnu čvrstoću i tvrdoću, kemijski je inertna i otporna na koroziju pri visokim temperaturama, visokog je tališta i relativno velike gustoće s obzirom na druge vrste keramike, jako je otporna na abrazijsko trošenje te je dobar električni izolator, no niske je lomne žilavosti i male savojne čvrstoće.[1] U tablici 4 navedene su neke od primjena aluminij oksidne keramike.

Tablica 4. Primjene aluminij oksidne keramike [1]

PODRUČJE	PRIMJENA
INDUSTRIJA SANITARIJA	Brtveni elementi
ELEKTROTEHNIKA	Izolacijski dijelovi
ELEKTRONIKA	Supstrati
STROJOGRADNJA I POSTROJENJA	Dijelovi otporni na trošenje
KEMIJSKA INDUSTRIJA	Materijal otporan na koroziju, otporan pri visokim temperaturama na pare, taljevinu i trosku, filtri
MJERNA TEHNIKA	Zaštitne cijevi termoelemenata za mjerenja pri visokim temperaturama
MEDICINA	Implantati
VISOKE TEMPERATURE	Sapnice plamenika, nosive cijevi grijača

3.6. Cirkonij oksidna keramika

Cirkonij oksidna keramika (ZrO_2) u posljednje vrijeme ima sve veće značenje. Ovisno o temperaturi, postoje tri kristalne modifikacije cirkonijeva oksida. Na sobnoj temperaturi pa sve do 1170°C, struktura je monoklinska kada se transformira u tetragonalnu, a na 2370°C tetragonalna kristalna struktura prelazi u kubičnu[1]. Slika 12 prikazuje alotropske modifikacije cirkonij oksidne keramike.



Slika 12. Kristalne modifikacije cirkonij oksida [1]

S obzirom da se transformacijom iz tetragonalne u monoklinsku strukturu pojavljuje porast volumena 3-5%, što pri hlađenju uzrokuje pucanje i degradaciju mehaničkih svojstava, bitno je čistu cirkonij oksidnu keramiku dopirati određenim količinama aditiva koji će osigurati visoko temperaturnu kubičnu ili djelomičnu tetragonalnu strukturu čak i na sobnim temperaturama. Koja će struktura biti stabilna na sobnim temperaturama ovisi o vrsti aditiva i veličini zrna.

Ukoliko cirkonij oksid na sobnoj tempraturi zadržava kubičnu kristalnu strukturu, radi se o potpuno stabiliziranom cirkonij oksidu (eng. "*Fully Stabilized Zirconia*", FSZ), a ako zadržava grubozrnatu kubičnu strukturu s precipitatima tetragonalne i monoklinske strukture, to je djelomično stabiliziran cirkonij oksid (eng. "*Partially Stabilized Zirconia*", PSZ). Također je moguća proizvodnja PSZ-a koji primarno sadrži tretragonalnu fazu (eng. "*Tetragonal Zirconia Polycrystal*", TZP) [1]

3.6.1. Svojstva i primjena cirkonij oksidne keramike

Cirkonij oksidna keramika u posljednje vrijeme nalazi sve češću uporabu u dentalnoj medicini zahvaljujući vrlo povoljnim svojstvima. Odlikuje se visokom lomnom žilavošću, toplinskom rastezljivošću sličnoj sivom ljevu, visokom savojnom i vlačnom čvrstoćom, velikom otpornosti na trošenje i koroziju, malom toplinskom vodljivošću, vrlo dobrim tribološkim svojstvima, dobrom otpornosti na agresivne medije, te jako dobrom biokompatibilnosti, sličnoj titaniju.[1] U tablici 5 navedena je usporedba mehaničkih svojstava cirkonij oksidne keramike i aluminij oksida.

Tablica 5. Usporedba svojstava Al_2O_3 keramike i ZrO_2 keramike [13]

MEHANIČKO SVOJSTVO	ALUMINIJ OKSIDNA KERAMIKA	CIRKONIJ OKSIDNA KERAMIKA
Tlačna čvrstoća, MPa	1920 - 2750	1260 - 3080
Modul elastičnosti, GPa	220 - 370	190 - 200
Savojna čvrstoća, MPa	260 - 430	630 - 970
Lomna žilavost, $MPa \cdot m^{1/2}$	3,7 – 7,2	8,0 – 11,0
Vlačna čvrstoća, MPa	210 - 290	410 - 450
Tvrdoća po Knoopu, HK	960 - 1660	1210 - 1300
Poissonov koeficijent	0,22 – 0,24	0,25 – 0,29

Kao što se iz tablice može vidjeti, aluminij oksidna keramika je u pravilu tvrđa, dok cirkonij oksidna ima veću lomnu žilavost. Stoga, ukoliko se želi povećati lomna žilavost aluminij oksidne keramike, teži se napraviti kompozit ojačan cirkonij oksidnim česticama. Naravno, u tom slučaju nepoželjna, ali neizbježna pojava je pad tvrdoće materijala.

Iako se primjena cirkonij oksidne keramike u dentalnoj medicini trenutno smatra vrlo inovativnom s velikim potencijalom daljnjeg razvoja, to nije jedina primjena ove keramike. S obzirom na činjenicu da se dodavanjem aditiva i time promjenom kristalne rešetke može dizajnirati termodinamička stabilnost, a cirkonij oksid sam po sebi ima vrlo dobra mehanička svojstva, ova se keramika danas koristi na brojnom područjima. Neke od primjena prikazane su u tablici 6.

Tablica 6. Primjene cirkonij oksidne keramike [1]

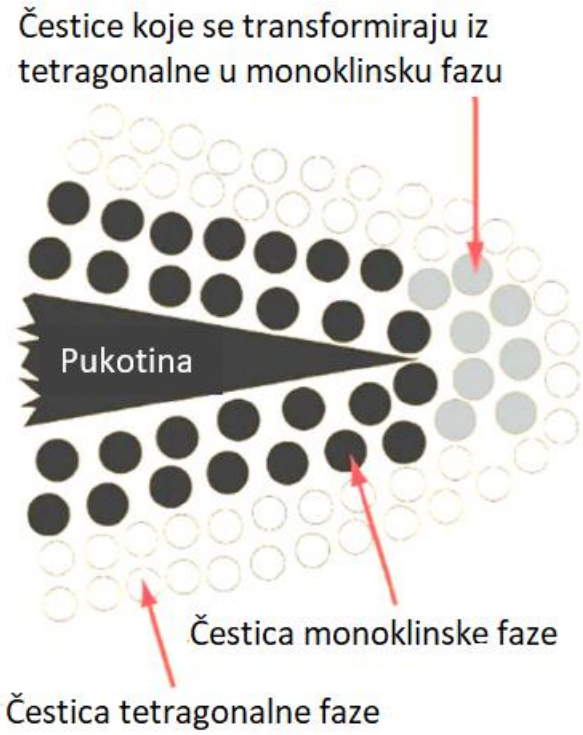
PODRUČJE PRIMJENE	PRIMJERI KOMPONENATA
OBRADA ODVAJANJEM ČESTICA	oštrice za rezanje čvrstih i tvrdih materijala, abraziv za poliranje
OBRADA DEFORMIRANJEM	žigovi
NUKLEARNA POSTROJENJA	obloga gorivih elemenata u nuklearnom reaktoru, inertna matrica za uništavanje viška plutonija, skladištenje nuklearnog 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

3.7. Ožilavljenje aluminij oksidne keramike

Kako je već spomenuto aluminij oksidna keramika ima nepovoljniju lomnu žilavost od cirkonij oksida, ali i višu tvrdoću te puno nižu cijenu. Stoga, kako bi se aluminij oksid ožilavio, potrebno je napraviti kompozit koji kao matricu ima Al_2O_3, a kao ojačalo ZrO_2. Navedeni kompozit poznat je pod kraticom ZTA (eng. "*Zirconium toughened alumina*"), odnosno aluminijev oksid ojačan cirkonijevim oksidom.

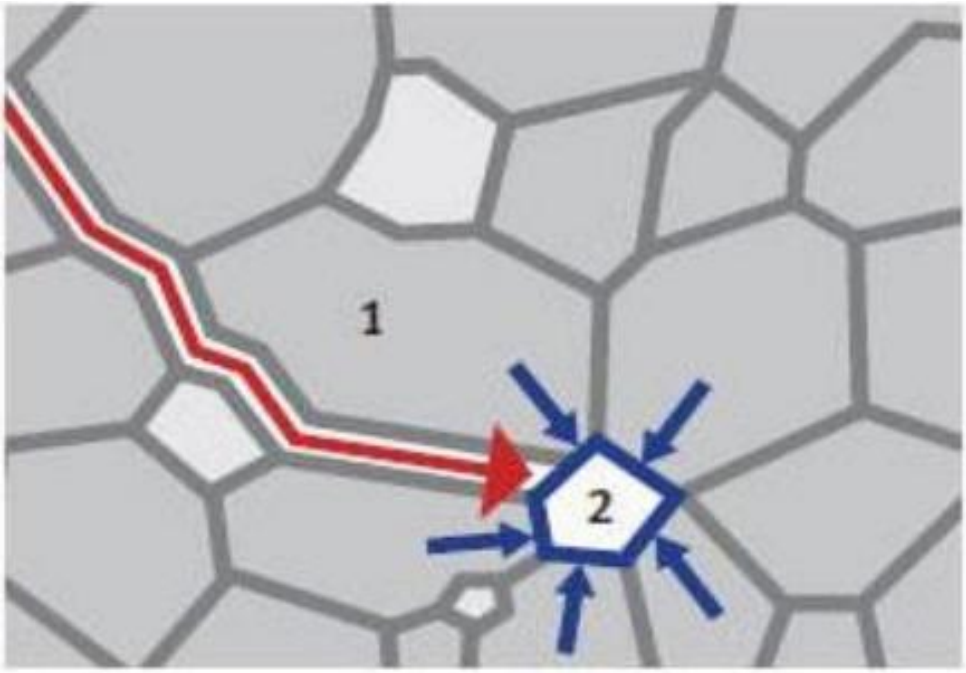
Kada se čisti cirkonij oksid hladi dolazi do transformacije tetragonalne u monoklinsku strukturu na temperaturi oko 1070 ° C praćenu volumnim širenjem u iznosu 3-4%. Kako bi se spriječila ova transformacija, koja obično uzrokuje pojavu pukotina i pucanje, u čisti ZrO_2 dodaju se određeni metalni oksidi. Najčešći aditivi za stabilizaciju su itrij oksid (Y_2O_3), cink oksid (ZnO), magnezij oksid (MgO), kalcij oksid (CaO) i cerij oksid (CeO_2). [1]

Ti oksidi pomažu u proizvodnji djelomično stabiliziranog cirkonij oksida (PSZ), koji je stabilan na sobnoj temperaturi. Obično se sastoji od sve tri kristalne faze, ali također je moguće proizvesti PSZ koji uključuje prvenstveno tetragonalnu fazu (TZP) dodavanjem 2-3% itrij oksida. Sposobnost zadržavanja tetragonalne faze na sobnoj temperaturi uvjetuje vrlo povoljna mehanička svojstva, osobito lomnu žilavost. Dodatkom 3% itrija može se postići dobra kombinacija savojne čvrstoće (iznad 1000 MPa) i lomne žilavosti (oko 6 MPa $\cdot m^{1/2}$). Kada se naprezanjem djeluje na Y-TZP keramiku na vrhu pukotine se odvija fazna transformacija predočena slikom 13.



Slika 13. Mehanizam transformacijskog ožilavljenja [14]

Tlačna naprezanja na vrhu pukotine uzrokuju transformaciju iz tetragonalne kristalne strukture u monoklinsku, zbog čega se zrna cirkonij oksida povećavaju 3-5%, te svojom ekspanzijom pritišću susjedna Al_2O_3 zrna koja zatvaraju pukotinu i povećavaju žilavost. Ova pojava usporavanja i zaustavljanja širenja pukotine prikazana je na slici 14. Dotični mehanizam poznat je kao naprezanjem inducirano transformacijsko ožilavljenje (eng.“*Stress-induced Transformation Toughening*“) i čini ovu keramiku mnogo žilavijom.



Slika 14. Sprečavanje širenja pukotine kod ZTA keramike [1]

Crvenom strelicom označena je propagacija pukotine kroz kristale aluminij oksida, a kada pukotina naiđe na zrno cirkonij oksida označeno plavom bojom, započinje gore opisani postupak pretvorbe. Ovisno o postotku cirkonija, svojstva ove keramike mogu se uvelike kombinirati. ZTA kompozitna keramika može sadržati 10-20% cirkonij oksida što daje 20-30% veću čvrstoću u odnosu na aluminij oksid[16]. Aluminij oksidna keramika ojačana cirkonij oksidnim česticama često se naziva posrednikom između aluminij oksida i cirkonij oksida zbog boljih svojstava od Al_2O_3 keramike i niže cijene u usporedbi s ZrO_2 keramikom.

3.8. Svojstva i primjena kompozitne Al_2O_3 – ZrO_2 keramike

Kompozitna Al_2O_3 – ZrO_2 keramika odlikuje se boljom žilavošću te savojnom i vlačnom čvrstoćom kao i visokom tvrdoćom [17], što je čini pogodnom za medicinske implantante koji ne smiju biti krhki. U tablici 7 navedena su mehanička svojstva ZTA keramike, a u tablici 8 neki primjeri primjene.

Tablica 7. Mehanička svojstva ZTA keramike [15]

MEHANIČKO SVOJSTVO	VRIJEDNOST
Tlačna čvrstoća, MPa	2570
Modul elastičnosti, GPa	360
Savojna čvrstoća, MPa	430
Lomna žilavost, $MPa \cdot m^{1/2}$	7,2
Vlačna čvrstoća, MPa	290
Tvrdoća po Knoopu, HK	1660
Poissonov koeficijent	0,24

Tablica 8. Primjene ZTA keramike [16]

PODRUČJE PRIMJENE	PRIMJERI KOMPONENATA
OBRADA ODVAJANJEM ČESTICA	Oštrice za rezanje čvrstih i tvrdih materijala
MEDICINA	Raznovrsni implantanti
STROJOGRADNJA I POSTROJENJA	Dijelovi pumpi, motora i ventila, dijelovi otporni na trošenje
ELEKTRONIKA / ELEKTROTEHNIKA	Izolatori, spojnice za povezivanje žica
KEMIJSKA INDUSTRIJA	Noseći elementi koji moraju biti otporni na utjecaj kiselina i na visoke temperature

4. EKSPERIMENTALNI DIO

4.1. Priprema uzoraka

Prije provođenja ispitivanja, uzorke je potrebno odgovarajuće metalografski pripremiti. Postupak pripreme sastoji se od zalijevanja uzoraka u polimernu masu, brušenja i poliranja. Ispitivati će se četiri uzorka s različitim udjelom cirkonij oksida. Uzorak 1 je monolitna keramika u obliku čistog aluminij oksida (100 % Al_2O_3) dok uzorci 2, 3 i 4 predstavljaju ZTA kompozitnu keramiku s udjelima ojačala koji redom iznose 1 % ZrO_2 (99 % Al_2O_3), 5 % ZrO_2 (95 % Al_2O_3) i 10 % ZrO_2 (90 % Al_2O_3) .

4.1.1. Zalijevanje uzoraka

Proces zalijevanja uzoraka u polimernu masu provodi se radi lakšeg rukovanja i sprječavanja mogućih oštećenja tijekom rukovanja uzorcima. Četiri uzorka (0% ZrO_2, 1% ZrO_2, 5% ZrO_2 i 10% ZrO_2) zajedno su stavljena u kalup uređaja Buehler LTD. Pneumet Press, slika 15. Uzorci su zatim prekriveni polimernim prahom i zagrijani na temperaturu 140 stupnjeva pri tlaku od 2.5 bara u vremenu od 15 minuta. Nakon toga provedeno je hlađenje na zraku sobne temperature u trajanju 30 minuta kako bi se moglo provesti brušenje.

Slika 15. Uređaj za vruće zalijevanje uzoraka Buehler LTD. Pneumet Press

4.1.2. Brušenje uzoraka

Nakon uspješnog zalijevanja slijedi naredna faza pripreme, a to je brušenje. Brušenje se provodi na uređaju Minitech 233 - Presi (slika 16) dijamantnim pločama različitih granulacija brusnog abraziva, a za hlađenje i podmazivanje koristi se voda. Uzorci su prvo brušeni grubljom dijamantnom pločom granulacije abraziva 600 μm sve dok se njihove površine nisu vizualno poravnale, a zatim i finijom dijamantnom pločom granulacije 320 μm. Brzina vrtnje u oba slučaja iznosila je 300 okretaja u minuti. S obzirom na veliku tvrdoću uzoraka, nije bilo moguće točno predvidjeti vrijeme brušenja pa su rađene vizualne provjere stanja površine, te je brušenje završeno u trenutku kada je postignuto željeno stanje.

Slika 16. Uređaj za brušenje Minitech 233 - Presi

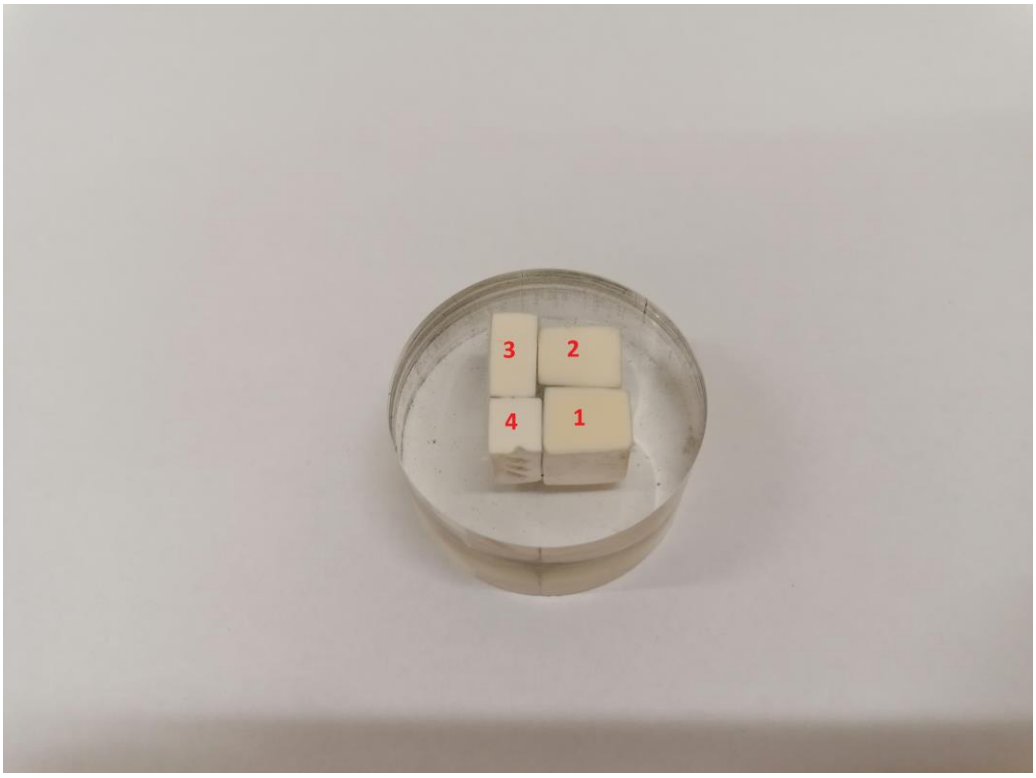
4.1.3. Poliranje

Nakon brušenja, slijedi poliranje, završni postupak pripreme uzoraka kojim se njihova površina dovodi u stanje prikladno za ispitivanje tvrdoće i mjerenje lomne žilavosti. Poliranje je provedeno na Struers Pedemin uređaju (slika 17) koristeći MD-Mol ploče od tkanine i dijamantne paste različitih granulacija pri brzini okretaja od 150 min^{-1}, a za podmazivanje i hlađenje korišten je lubrikant. Uzorci su prvo polirani dijamantnom pastom granulacije 15 μm u tranjanju od 15 minuta, zatim dijamantnom pastom granulacije 6 μm u vremenu 15 minuta, te na poslijetku dijamantnom pastom granulacije 3 μm u trajanju od 15 minuta.

Nakon ovoga moguće je bilo još poliranje tkaninom MD-Chem i dijamantnom pastom granulacije 1 μm u trajanju 15 minuta, no s obzirom da je stanje površine zadovoljavajuće to nije bilo potrebno.

Slika 17. Uređaj za poliranje Struers Pedemin

Na slici 18 prikazani su gotovi uzorci koji će biti podvrgnuti ispitivanju tvrdoće i mjerenju lomne žilavosti.



Slika 18. Gotovi uzorci

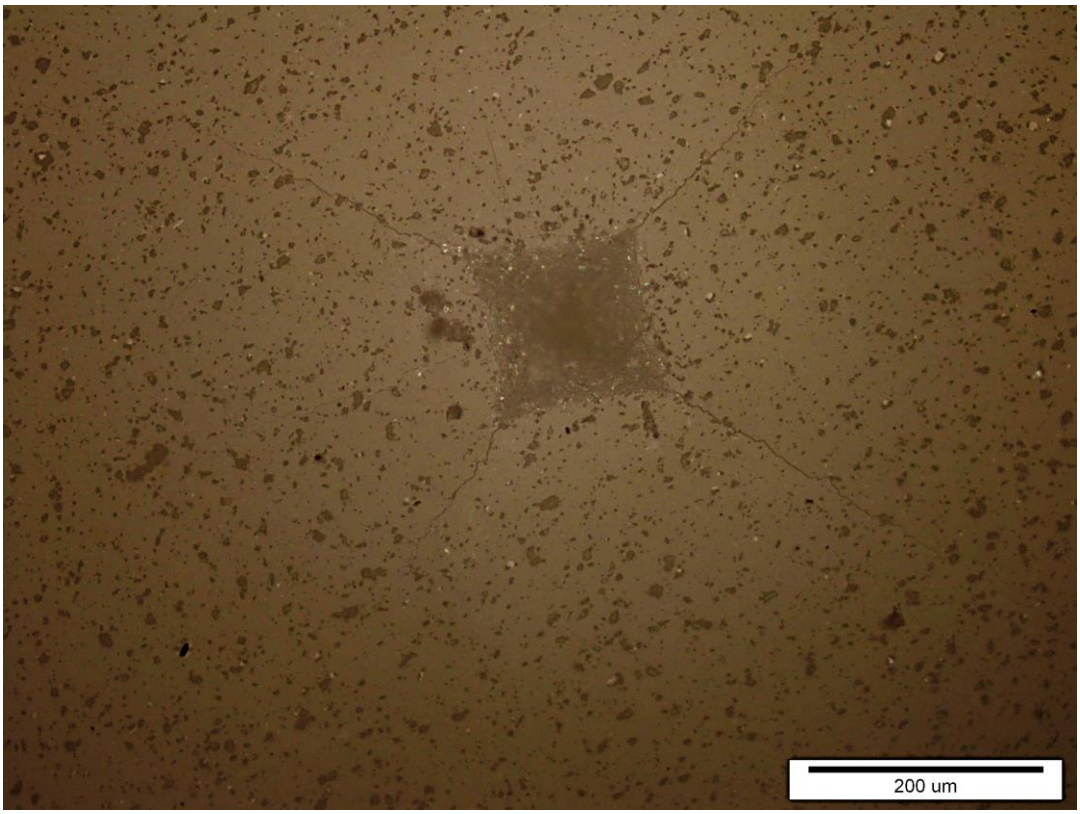
4.2. Mjerenje tvrdoće uzoraka po Vickersu

Mjerenje tvrdoće uzoraka provedeno je Vickersovom metodom na tvrdomjeru Indentec 5030 TKV (slika 19) pri opterećenju 30 kp, odnosno 30 · 9,81 N (*HV*30). Na svakom uzorku je napravljeno 10 otisaka, a utiskivanje je trajalo 10 sekundi. Potom su izmjerene duljine dviju međusobno okomitih dijagonala kvadratnog otiska na osnovi kojih je dobivena vrijednost tvrdoće. Duljine dijagonala svih otisaka prikazane su u tablicama P1 do P4 koje su dostupne u prilogu ovog rada.

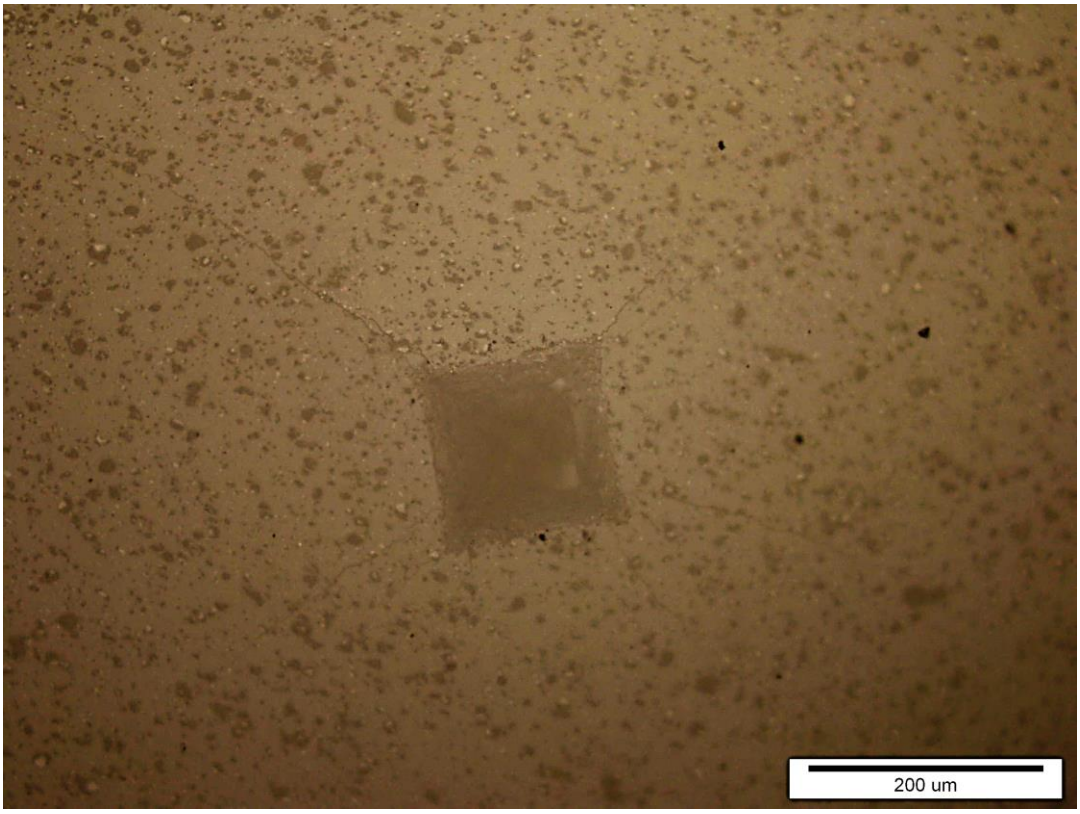
Slika 19. Tvrdomjer Indentec 5030 TKV

Slike 20 - 23 prikazuju otisak Vickersovog indentora na ispitivanim uzorcima 1 do 4.

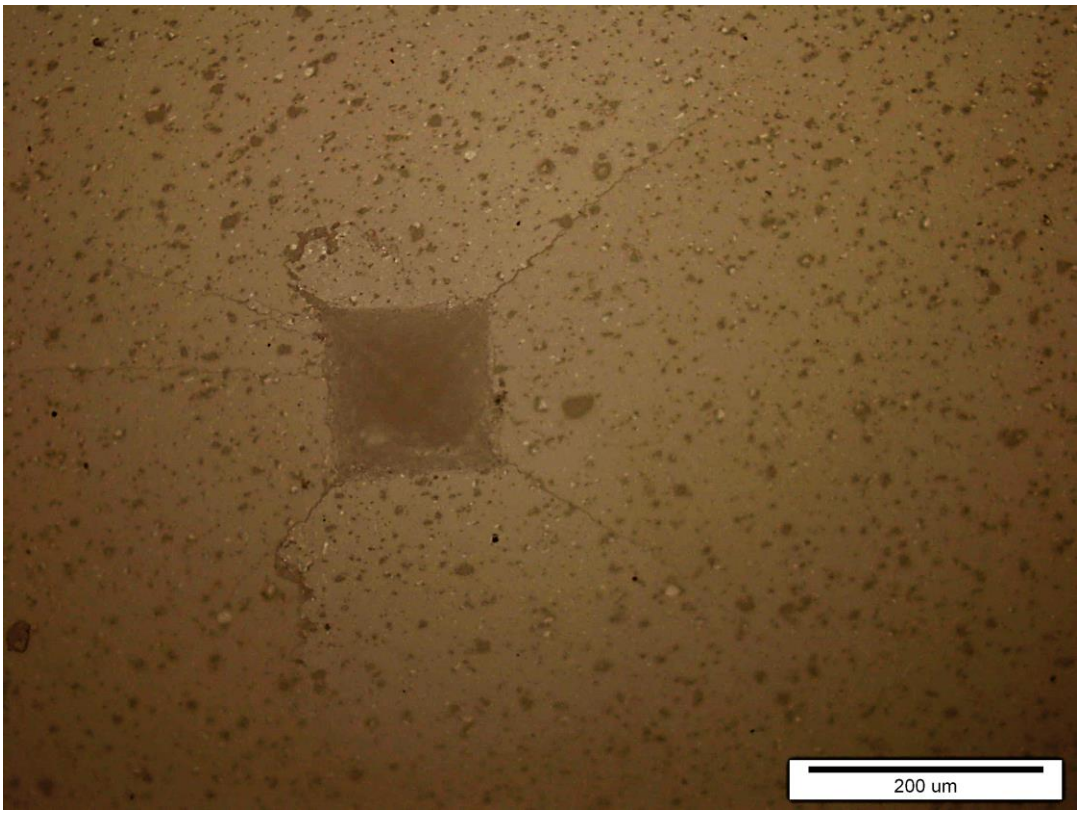
Slika 20. Otisak Vickersovog indentora na uzorku 1



Slika 21. Otisak Vickersovog indentora na uzorku 2



Slika 22. Otisak Vickersovog indentora na uzorku 3



Slika 23. Otisak Vickersovog indentora na uzorku 4

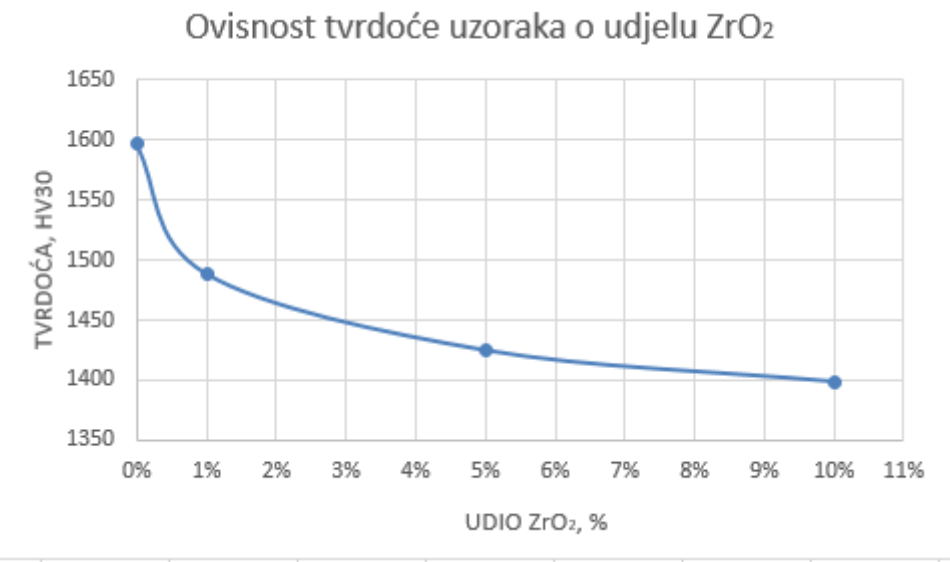
U tablici 9 prikazane su srednje vrijednosti tvrdoće četiriju ispitivanih uzoraka različitog sadržaja cirkonij oksida.

Tablica 9. Srednje vrijednosti tvrdoće ispitivanih uzoraka

OZNAKA UZORKA	UDIO ZrO_2 %	TVRDOĆA *HV*30	STANDARDNA DEVIJACIJA *HV*
1	0	1596,9	40,4
2	1	1488,9	45,4
3	5	1424,9	45,9
4	10	1398,7	33,2

4.2.1. Analiza rezultata tvrdoće

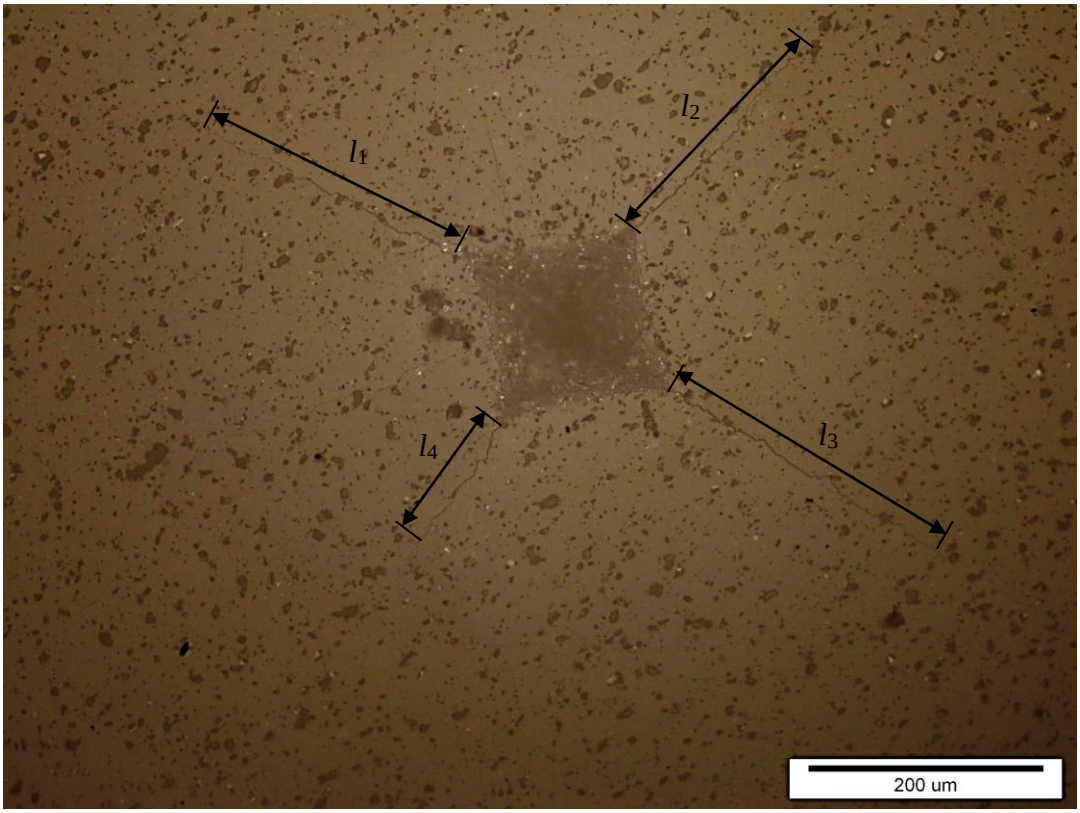
Iz tablice 9. jasno je vidljiv trend pada tvrdoće povećanjem udjela cirkonij oksida u aluminij oksidnoj matrici. Grafički prikaz promjene tvrdoće dan je na slici 24. To se slaže s podacima navedenim u tablici 5 koji pokazuju da cirkonij oksid ima nešto manju tvrdoću od aluminij oksida te je logično da porastom udjela ZrO_2 pada tvrdoća kompozitu. Uzorak 1 ima najveću izmjerenu srednju tvrdoću (1596,9 *HV*30), a uzorak 4 najnižu srednju tvrdoću (1398,7 *HV*30), odnosno 12,3% manju od uzorka 1. Raspon izmjerenih tvrdoća iznosi 198,2 *HV*30.



Slika 24. Ovisnost tvrdoće o udjelu cirkonij oksida

4.3. Lomna žilavost uzoraka

Lomna žilavost uzoraka određena je metodom utiskivanja Vickersovog indentora, koja je opisana u poglavlju 3.4. Analizirati će se Palmqvistova lomna žilavost određena indentacijskom tehnikom (vidi poglavlje 3.4.1.) te je stoga potrebno odrediti duljine pukotina koje izlaze iz vrhova otiska nastalog prodiranjem Vickersovog indentora. Duljine pukotina određene su mjerenjem na optičkom mikroskopu Olympus GX51F-5. Primjer pukotina prikazan je na slici 25. Vrijednosti duljina pukotina za 10 ponovljenih mjerenja po uzorku prikazane su u prilozima P5 do P8, a u tablici 10 navedene su srednje vrijednosti lomne žilavosti za četiri uzorka različitog udjela cirkonij oksida.



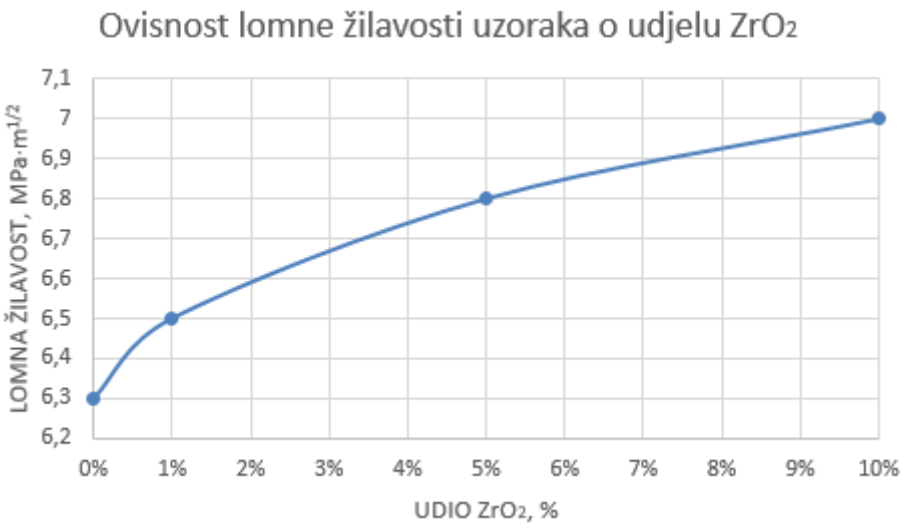
Slika 25. Pukotine koje izlaze iz otiska koji je napravio Vickersov indentor

Tablica 10. Srednje vrijednosti lomne žilavosti ispitivanih uzoraka

OZNAKA UZORKA	UDIO ZrO_2 %	LOMNA ŽILAVOST $MPa \cdot m^{1/2}$	STANDARDNA DEVIJACIJA $MPa \cdot m^{1/2}$
1	0	6,21	0,38
2	1	6,48	0,86
3	5	6,79	0,36
4	10	6,97	0,88

4.3.1. Analiza rezultata lomne žilavosti

Iz tablice 10 jasno je vidljiv trend rasta lomne žilavosti povećanjem udjela cirkonij oksida što je dijagramski prikazano slikom 26. Kako cirkonij oksid ima veću lomnu žilavost od aluminij oksida moglo se i pretpostaviti da povećanjem udjela ZrO_2 raste lomna žilavost. Uzorak 1 ima najmanju lomnu žilavost (6,21 MPa·m$^{1/2}$), dok uzorak 4 ima najveću žilavost (6,97 MPa·m$^{1/2}$), odnosno 11,1% veću od uzorka 1. Raspon lomne žilavosti između uzoraka iznosi 0,76 MPa·m$^{1/2}$.



Slika 26. Ovisnost lomne žilavosti o udjelu cirkonij oksida

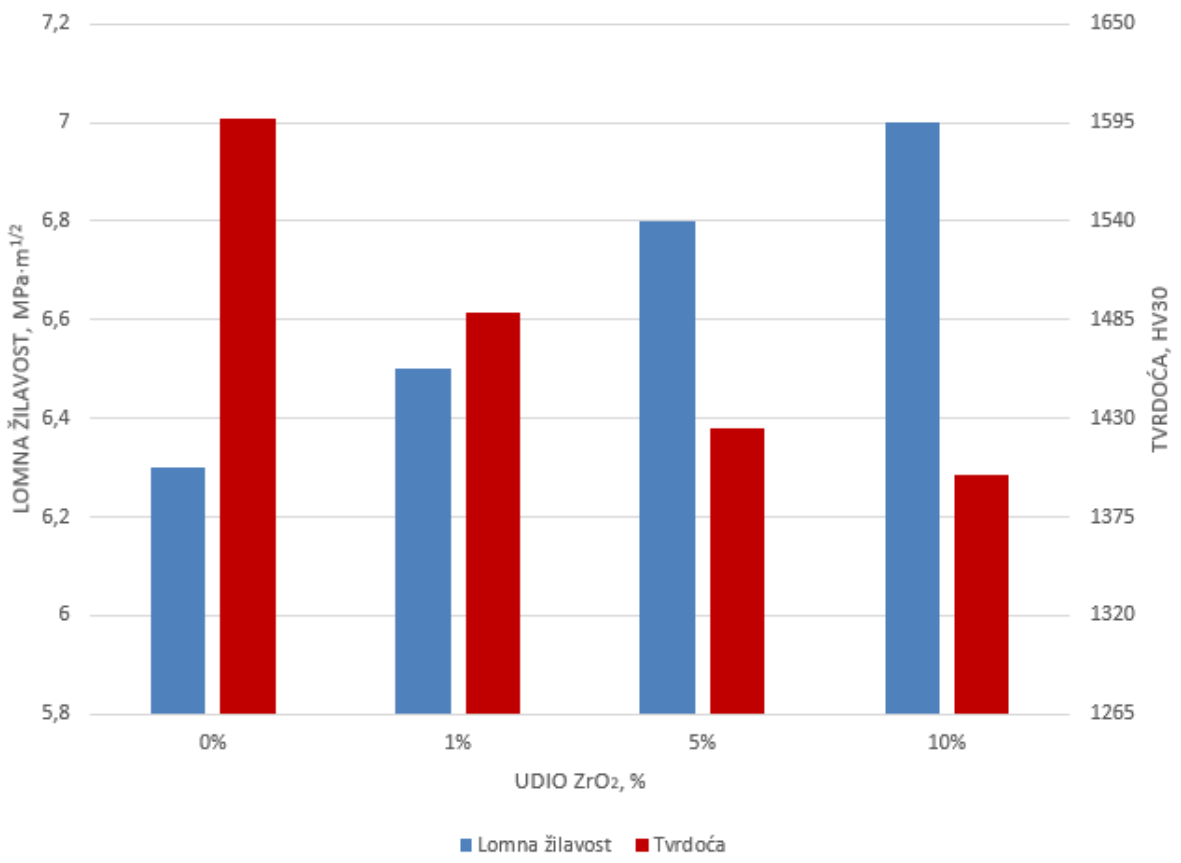
4.4. Ovisnost tvrdoće i lomne žilavosti

Iako veza između tvrdoće i lomne žilavosti ne označava i kauzalnost, već su obje promjene vrijednosti direktno uzrokovane porastom udjela cirkonij oksida u kompozitu, valja napomenuti i prikazati tu korelaciju. Objedinjene vrijednosti srednje tvrdoće i srednje lomne žilavosti pojedinih uzoraka prikazane su u tablici 11.

Tablica 11. Tvrdoća i lomna žilavost ispitivanih uzoraka

OZNAKA UZORKA	UDIO ZrO_2 %	TVRDOĆA *HV*30	LOMNA ŽILAVOST $MPa \cdot m^{1/2}$
1	0	1596,9	6,21
2	1	1488,9	6,48
3	5	1424,9	6,79
4	10	1398,7	6,97

Iz tablice 11. vidljivo je da tvrdoća pada s porastom lomne žilavosti. To je u skladu s očekivanjima, te se potvrđuje hipoteza rada da se aluminijev oksid može ožilaviti dodavanjem cirkonij oksida uz neizbježan pad tvrdoće. Dijagram na slici 27. prikazuje odnose tvrdoće i lomne žilavosti pojedinih uzoraka.



Slika 27. Ovisnost tvrdoće i lomne žilavosti o udjelu cirkonij oksida

Izbor keramičkog ZTA kompozita stoga ovisi o traženim svojstvima gotovog proizvoda, odnosno o tome je li potrebna veća tvrdoća proizvoda ili njegova žilavost, što određuju uvjeti eksploatacije.

5. ZAKLJUČAK

Na temelju rezultata ispitivanja može se zaključiti sljedeće:

- Najviša vrijednost tvrdoće zabilježena je na uzorku monolitne Al_2O_3 keramike (1596,9 *HV*30) koji je ujedno najniže lomne žilavosti (6,21 $MPa \cdot m^{1/2}$). Najvišu žilavost ima uzorak s 10% ZrO_2 (6,97 $MPa \cdot m^{1/2}$), ali je u isto vrijeme to i najmekši uzorak (1398,7 *HV*30). Stoga proizlazi da se povećanjem udjela cirkonij oksida smanjuje tvrdoća, a raste lomna žilavost.
- Variranje tvrdoće i lomne žilavosti ispitivanih uzoraka uzročno je povezano s promjenom kemijskog sastava i mikrostrukture ZTA kompozita.
- Dodavanjem ZrO_2 nanočestica u Al_2O_3 matricu, tvrdoća se smanjuje zbog činjenice da tetragonalni cirkonij ima nižu tvrdoću je od aluminij oksida [18]. Također, dodatak ZrO_2 uzrokuje malo povećanje ukupne poroznosti, što također utječe na tvrdoću.
- S druge strane, lomna žilavost Al_2O_3 keramike raste dodavanjem nanočestica ZrO_2, kao rezultat sinergijskog učinka transformacijskog ožilavljenja i nastupajućih mikrostrukturnih promjena.
- Kada se teži maksimalnoj žilavosti optimalan udio cirkonij oksida je kod uzorka 4 i iznosi 10%. Ukoliko eksploatacijski uvjeti nalažu veću tvrdoću pri čemu nije presudna lomna žilavost, optimalnu varijantu predstavlja uzorak 1 čiste Al_2O_3 keramika bez dodatka ZrO_2 čestica.

LITERATURA

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

[2] https://ceramics.org/about/what-are-engineered-ceramics-and-glass/brief-history-of-ceramics-and-glass, preuzeto 08.09.2020.

[3] https://www.metmuseum.org/art/collection/search/248902, preuzeto 08.09.2020.

[4] https://www.ceramtec.com/ceramic-materials/aluminum-oxide/, preuzeto 08.09.2020.

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

[6] L. Marković: Određivanje optimalnih parametara sintetiranja Al2O3 keramike, Završni rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, 2019.

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

[8] https://en.wikipedia.org/wiki/Vickers_hardness_test#/media/File:Vickers-path-2.svg, preuzeto 11.09.2020.

[9] B. Roebuck, E. Bennett, L. Lay and R. Morrell: Palmqvist Toughness for Hard and Brittle Materials, Centre for Materials Measurement and Technology, 2008.

[10] https://geology.com/minerals/corundum.shtml, 03.09.2020.

[11] D. Briševac: Karakterizacija Al_2O_3 suspenzija stabiliziranih polielektrolitnim disperzantom, Završni rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, 2018.

[12] M. E. Tonković: Utjecaj procesnih parametara sinteriranja na gustoću aluminijeve oksidne keramike, Diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, 2019.

[13] https://www.makeitfrom.com/compare/Alumina-Aluminum-Oxide-Al2O3/Zirconia-Zirconium-Dioxide-ZrO2, preuzeto 11.09.2020.

[14] D. Ćorić et al. / Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials 64 (2017) 14–19

[15] https://www.makeitfrom.com/material-properties/Zirconia-Toughened-Alumina-ZTA preuzeto 12.09.2020.

[16] https://www.ceramics.net/sites/default/files/stc_wht_paper_zta_08012018.pdf, preuzeto 12.09.2020.

[17] M. Majić Renjo: Poboljšanje svojstava Al2O3 keramike dodatkom nanočestica ZrO2, Doktorski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2016.

[18] I. Žmak , D. Ćorić, V. Mandić, L. Ćurković: Hardness and Indentation Fracture Toughness of Slip Cast Alumina and Alumina-Zirconia Ceramics, Materials 2020, 13, 122; doi:10.3390/ma13010122

PRILOZI

I. CD-R disc

Tablica P 1 Rezultati tvrdoće uzorka 1

Redni broj mjerenja	Dijagonala d_1 mm	Dijagonala d_2 mm	d_{sr} mm	TVRDOĆA (*HV*30)
1	0,1890	0,1854	0,1872	1587,4
2	0,1870	0,1896	0,1883	1568,9
3	0,1908	0,1842	0,1875	1582,3
4	0,1852	0,1793	0,1823	1673,9
5	0,1836	0,1892	0,1864	1601,1
6	0,1904	0,1900	0,1902	1537,7
7	0,1818	0,1868	0,1843	1637,8
8	0,1849	0,1847	0,1848	1628,9
9	0,1883	0,1855	0,1869	1592,5
10	0,1925	0,1852	0,1889	1559,0

Tablica P 2 Rezultati tvrdoće uzorka 2

Redni broj mjerenja	Dijagonala d_1 mm	Dijagonala d_2 mm	d_{sr} mm	TVRDOĆA (*HV*30)
1	0,1965	0,1976	0,1971	1432,0
2	0,1913	0,1941	0,1927	1498,1
3	0,1951	0,1890	0,1921	1507,5
4	0,1946	0,1897	0,1922	1505,9
5	0,1900	0,1921	0,1911	1523,3
6	0,1899	0,1896	0,1898	1544,2
7	0,1969	0,1927	0,1948	1466,0
8	0,1980	0,1848	0,1914	1518,5
9	0,1969	0,2025	0,1997	1394,9
10	0,1916	0,1937	0,1927	1498,1

Tablica P 3 Rezultati tvrdoće uzorka 3

Redni broj mjerenja	Dijagonala d_1 mm	Dijagonala d_2 mm	d_{sr} mm	TVRDOĆA (*HV*30)
1	0,1937	0,1932	0,1935	1485,7
2	0,1959	0,1987	0,1973	1429,1
3	0,2009	0,2014	0,2012	1374,9
4	0,2018	0,1977	0,1998	1393,5
5	0,1936	0,1914	0,1925	1501,2
6	0,1975	0,1974	0,1975	1426,2
7	0,1988	0,1992	0,1990	1404,7
8	0,1953	0,1950	0,1952	1460,0
9	0,1987	0,1987	0,1987	1409,0
10	0,1996	0,2042	0,2019	1364,7

Tablica P 4 Rezultati tvrdoće uzorka 4

Redni broj mjerenja	Dijagonala d_1 mm	Dijagonala d_2 mm	d_{sr} mm	TVRDOĆA (*HV*30)
1	0,2030	0,1986	0,2008	1379,7
2	0,1939	0,1981	0,1960	1448,1
3	0,2020	0,2005	0,2013	1372,8
4	0,2026	0,1952	0,1989	1406,2
5	0,2055	0,2025	0,2040	1336,7
6	0,1999	0,1953	0,1976	1424,7
7	0,1966	0,1969	0,1968	1436,3
8	0,2008	0,1969	0,1989	1406,2
9	0,2000	0,1990	0,1995	1397,9
10	0,2053	0,1965	0,2009	1378,3

Tablica P 5 Rezultati lomne žilavosti uzorka 1

Redni broj mjerenja	l_1 mm	l_2 mm	l_3 mm	l_4 mm	T mm	$HV30$	K_{Ic} MPa·m$^{1/2}$
1	0,3775	0,1805	0,2981	0,1982	1,0543	1587,4	5,84
2	0,3356	0,2760	0,1054	0,4012	1,1182	1568,9	5,63
3	0,2576	0,2009	0,2132	0,2587	0,9304	1582,3	6,20
4	0,2938	0,1169	0,2153	0,1813	0,8073	1673,9	6,85
5	0,2050	0,2133	0,2062	0,2209	0,8454	1601,1	6,55
6	0,2387	0,1950	0,2652	0,1662	0,8651	1537,7	6,34
7	0,1986	0,2183	0,2499	0,1895	0,8563	1637,8	6,58
8	0,2233	0,2279	0,3259	0,1975	0,9746	1628,9	6,15
9	0,1813	0,2166	0,2010	0,2166	0,8155	1592,5	6,65
10	0,2067	0,2252	0,1846	0,2049	0,8214	1559,0	6,55

Tablica P 6 Rezultati lomne žilavosti uzorka 2

Redni broj mjerenja	l_1 mm	l_2 mm	l_3 mm	l_4 mm	T mm	$HV30$	K_{Ic} MPa·m$^{1/2}$
1	0,1607	0,2163	0,1644	0,2262	0,7676	1432,0	6,50
2	0,1576	0,1410	0,1368	0,2544	0,6898	1498,1	7,01
3	0,2157	0,3775	0,4761	0,4250	1,4943	1507,5	4,78
4	0,2471	0,2033	0,2420	0,2481	0,9405	1505,9	6,02
5	0,3499	0,1527	0,2739	0,2323	1,0088	1523,3	5,85
6	0,3311	0,3260	0,1720	0,1567	0,9858	1544,2	5,95
7	0,2226	0,1394	0,1797	0,1710	0,7127	1466,0	6,82
8	0,1633	0,1522	0,1752	0,1514	0,6421	1518,5	7,31
9	0,2007	0,1119	0,0445	0,1623	0,5194	1394,9	7,79
10	0,1882	0,0925	0,1578	0,3050	0,7435	1498,1	6,75

Tablica P 7 Rezultati lomne žilavosti uzorka 3

Redni broj mjerenja	l_1 mm	l_2 mm	l_3 mm	l_4 mm	T mm	$HV30$	K_{Ic} MPa·m$^{1/2}$
1	0,2969	0,1747	0,0951	0,1669	0,7336	1485,7	6,77
2	0,1165	0,2546	0,2014	0,2064	0,7789	1429,1	6,44
3	0,1074	0,0470	0,4648	0,1187	0,7379	1374,9	6,49
4	0,1570	0,2011	0,1249	0,1816	0,6646	1393,5	6,89
5	0,2162	0,1818	0,2156	0,1565	0,7701	1501,2	6,64
6	0,1696	0,1557	0,1956	0,1009	0,6218	1426,2	7,20
7	0,2301	0,1621	0,2013	0,2030	0,7965	1404,7	6,32
8	0,2420	0,1618	0,0923	0,0888	0,5849	1460,0	7,52
9	0,0958	0,2201	0,1896	0,1590	0,6645	1409,0	6,93
10	0,2011	0,2633	0,1000	0,1288	0,6932	1364,7	6,67

Tablica P 8 Rezultati lomne žilavosti uzorka 4

Redni broj mjerenja	l_1 mm	l_2 mm	l_3 mm	l_4 mm	T mm	$HV30$	K_{Ic} MPa·m$^{1/2}$
1	0,3431	0,1070	0,2056	0,0700	0,7257	1379,7	6,56
2	0,2108	0,1287	0,3087	0,1425	0,7907	1448,1	6,44
3	0,1068	0,1270	0,1030	0,1648	0,5016	1372,8	7,87
4	0,2182	0,0703	0,0709	0,1298	0,4892	1406,2	8,06
5	0,1147	0,1621	0,1368	0,1630	0,5766	1336,7	7,24
6	0,1426	0,1228	0,1247	0,1230	0,5131	1424,7	7,93
7	0,1183	0,2374	0,1687	0,1446	0,6690	1436,3	6,97
8	0,3440	0,1244	0,2636	0,2372	0,9692	1406,2	5,73
9	0,2795	0,2910	0,2433	0,1861	0,9999	1397,9	5,62
10	0,2113	0,1115	0,1052	0,1543	0,5823	1378,3	7,32