Utjecaj veličine čestica na sinteriranje keramičkih tijela

Kovačev, Nikolina

Undergraduate thesis / Završni rad

2015

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:689802

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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



Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Nikolina Kovačev

UTJECAJ VELIČINE ČESTICA NA SINTERIRANJE KERAMIČKIH TIJELA

INFLUENCE OF PARTICLE SIZE ON SITERING OF CERAMIC BODIES

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: izv. prof.dr. sc. Jelena Macan

Članovi ispitnog povjerenstva:

izv. prof.dr. sc. Jelena Macan

izv. prof.dr. sc. Gordana Matijašić

dr. sc. Sebastijan Orlić, znan.sur.

Zagreb, rujan 2015.

Zahvaljujem se svojoj mentorici izv. prof. dr.sc. Jeleni Macan na susretljivosti, motivaciji, stručnom vodstvu te brojnim korisnim savjetima pri izradi završnog rada.

Zahvaljujem se svim dragim i bliskim ljudima koji su mi pružali podršku. Posebno se zahvaljujem roditeljima i dečku koji su moja najveća inspiracija i podrška u dosadašnjem školovanju.

SAŽETAK:

Raznolikost upotrebe keramike navelo je mnoge znanstvenike da rade na postizanju što boljih značajki keramičkih tijela te istovremeno da otklone nedostatke, pogotovo krhkost keramike. Stoga je detaljno proučavan proces kojim nastaju keramička tijela –sinteriranje. U ovom radu opisana je podjela keramike, njezine značajke, proces sinteriranja keramike kao najvažniji za njezinu proizvodnju te su navedeni primjeri iz literature koji opisuju istraživanje utjecaja raspodjele veličine čestica i mikrostrukture na sinteriranje i konačni proizvod.

Ključne riječi: keramika, sinteriranje, raspodjela veličine čestica, mikrostruktura

SUMMARY:

Wide usage of ceramics has lead many scientists to work on achieving better features of ceramic bodies and to remove disadvantages at the same time, especially fragility. Therefore, much research has been done on the process during which the ceramic bodies are formed-sintering. In this paper, the classification of ceramics, features of ceramics, the sintering process as the most important process in the production of ceramics and examples from literature which describe investigations of the effect of particle size distribution and microstructure on sintering and the final product are described.

Key words: ceramics, sintering, particle size distribution, microstructure

SADRŽAJ:

1. UVOD **1**

2. KERAMIKA **2**

2.1. PODJELA KERAMIKE 2

2.2. SVOJSTVA KERAMIKE 3

2.3. PRIPREMA KERAMIKE 5

3. SINTERIRANJE **6**

3.1. PRAŠCI ZA SINTERIRANJE 8

4. UTJECAJ VELIČINE, OBLIKA I STRUKTURE ČESTICA **9**

5. PRIMJERI IZ LITERATURE **11**

5.1. UTJECAJ VELIČINE ČESTICA NA SINTERIRANJE AL_2O_3 PRAŠAKA 11

5.2. SINTERIRANJE MONODISPERZNIH PRAŠAKA 15

5.2.1. Titanijev dioksid *15*

5.2.2 .Silicijev dioksid *16*

5.2.3. Itrijev oksid *16*

5.2.4. Cirkonijev dioksid *17*

5.2.5. Prevučene čestice *18*

6. RASPRAVA **20**

7. ZAKLJUČAK **21**

8. LITERATURA **22**

1. UVOD

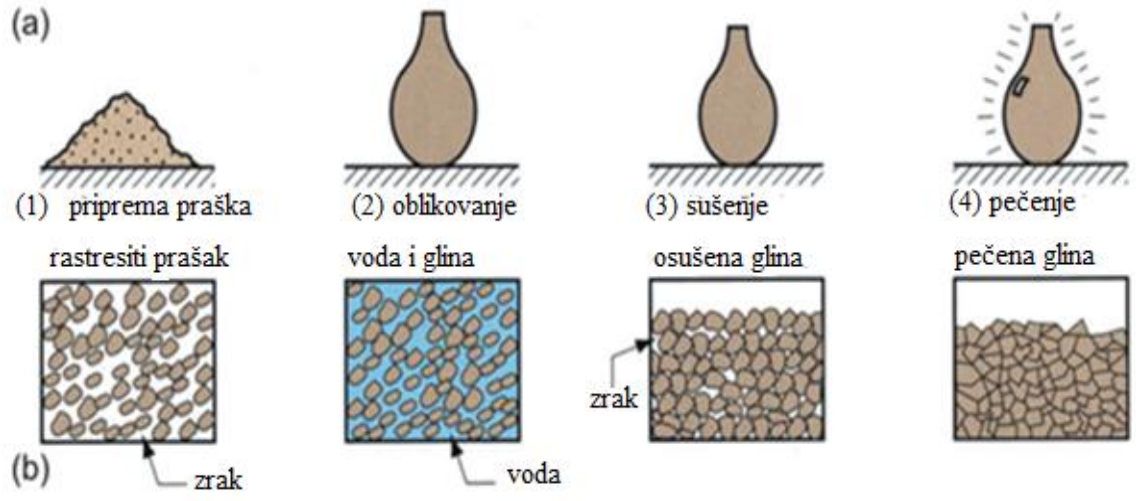
Keramički materijali složeni su kemijski spojevi koji sadržavaju nemetalne i anorganske elemente i koji su bitni za naš svakodnevni život. Keramika se općenito izrađuje tako da se smjesa gline, zemljanih elemenata, prašaka i vode oblikuje u željene oblike, nakon čega se peče u pećima. Prva ručno rađena keramika, koja datira 24 000 godina pr. Kr., izrađena je od životinjskih masti i kosti pomiješanih s pepelom, a nakon formiranja, paljena je na temperaturama između 500 i 800 °C. Kako nije jasno za što se ta keramika koristila, prva primjena funkcionalnih keramičkih posuda bila je 9000 godina pr. Kr. U Gornjem Egiptu oko 8000 godina pr. Kr. izrada keramičkih posuda bila je usko povezana s proizvodnjom stakla.[1]Tijekom stoljeća način proizvodnje keramike uvelike je napredovao te se keramika danas koristi u izradi različitih proizvoda -od vatrostalne opreme, svjećica za motore i otpornika u kondenzatorima, do senzora i abraziva. U izradi svemirske letjelice „Space shuttle“ uporabljeno je oko 25 000 lakih i visoko-poroznih keramičkih pločica za termičku zaštitu aluminijske konstrukcije pri povratku letjelice u Zemljinu atmosferu.[2]Iako se njezina uloga često uzima zdravo za gotovo, keramika je bila itekako važan faktor u razvoju čovječanstva. Stoga je važno poznavati parametre koji utječu na njezinu proizvodnju, a posebice na proces sinteriranja kojim nastaju čvrsta keramička tijela.

2. KERAMIKA

2.1.Podjela keramike

Postoje različite podjele keramike, a grubo se mogu podijeliti na tradicionalnu i modernu keramiku.[3]Tradicionalni se keramički proizvodi dalje dijele na grubu keramiku (u koju se ubrajaju: opeke, crijep, glinene cijevi i drugi građevni elementi od gline) i finu keramiku, koja obuhvaća proizvode čiste i primijenjene umjetnosti modelirane u glini. Tradicionalna keramika je u većini slučajeva na bazi silikata. Pod pojmom moderne keramike obuhvaćena je keramika koja se koristi u svemirskim letjelicama, dentalnoj medicini, nuklearnoj tehnologiji, elektronici, dakle sofisticiranija keramika za izradu proizvoda.

Kod tradicionalne keramike, da bi se privremeno povezale čestice praška i dobila masa pogodne konzistencije za oblikovanje komada, prašak se miješa s vodom. Kod nove keramike se za privremeno vezivanje čestica praška koriste druge tekućine. Nakon oblikovanja komadi se peku (sinteriraju) kako bi uspostavile trajne krute veze između čestica prašaka.



Slika 1. a) Stupnjevi obrade komada keramike, b) stanje komada tijekom obrade[4]

Slika 1. prikazuje stupnjeve obrade komada keramike i stanje komada tijekom obrade. Prvo se priprema prašak, a u slijedećem stupnju oblikuje se smjesa vode i praška (u pravilu gline) u željeni oblik, suši se te u zadnjem koraku peče.

U svim fazama tehnološkog oblikovanja nužna je brižljiva kontrola, a konačne se pogreške u strukturi - poroznost, mikronapukline i sl.- teško otkrivaju postojećim metodama ispitivanja.

Prema mineralnom (kemijskom) sastavu keramika se dijeli na[5]

- silikatnu
- oksidnu
- neoksidnu keramiku.

U silikatnu keramiku spadaju npr. porculan, mulit i kordijerit, dakle keramika čiju osnovu čine različiti silikati, najčešće alumosilikati. Oksidna keramika dijeli se na jednokomponentne sustave (aluminijev oksid, magnezijev oksid, cirkonijev oksid, titanijev oksid) i višekomponentne sustave (miješana oksidna keramika i kompozitna keramika), dok se u neoksidnu keramiku svrstavaju npr. silicijev karbid, silicijev nitrid, aluminijev nitridi, borov karbid i borov nitrid.

Za proizvodnju oksidne i neoksidne keramike nužni su skupi sintetički prašci i visoke temperature sinteriranja, što ih čini skupljim u odnosu na silikatnu keramiku. S druge strane, proizvodnja im je isplativa zbog znatno boljih uporabnih svojstava i prikladnosti za posebne namjene. Neoksidni spojevi SiC, Si_3N_4 imaju bolju čvrstoću pri povišenim temperaturama i otpornost na toplinske šokove nego oksidna keramika, npr. Al_2O_3 i ZrO_2.

Prema namjeni keramiku možemo podijeliti na: visokokvalitetnu keramiku, konstrukcijsku keramiku (industrijska, inženjerska), funkcionalnu keramiku, elektrokeramiku i biokeramiku.[3]

2.2. Svojstva keramike

S obzirom da veze između atoma u keramici mogu biti ionske i kovalentne, keramika je krhki materijal. Za razliku od metala, keramički materijali se smatraju korozijski postojanima, zato što je brzina korozije znatno niža nego kod metala. Između grupa materijala (silikatna, oksidna i neoksidna keramika), kao i između pojedinih materijala, postoje znatne razlike u ponašanju u uvjetima korozije i u korozijskoj postojanosti.[6]

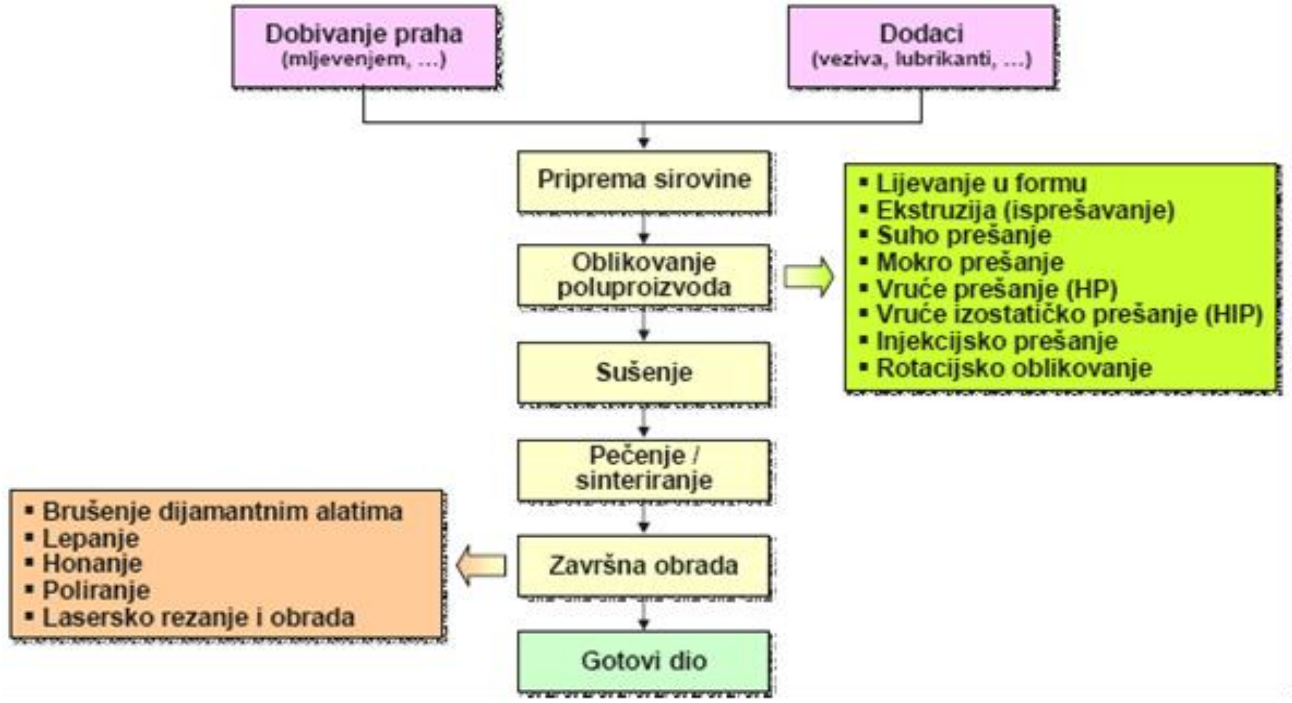
Općenita svojstva keramike su:

- visoka tvrdoća
- visoka čvrstoća
- otpornost na habanje
- vatrostalnost
- toplinska i električna izolacija
- otpornost na oksidaciju
- kemijska stabilnost
- stabilnost oblika
- otpornost na atmosferlije
- mala gustoća

Nedostaci keramike:

- mala žilavost – visoka krhkost
- niska otpornost toplinskom umoru (šoku)
- niska vlačna čvrstoća
- velika rasipanja vrijednosti za svojstva
- visoki troškovi sirovina i postupka oblikovanja

2.3.Priprema keramike



Slika 2. Priprema keramike[4]

Tipični koraci proizvodnje keramike su:

1. sinteza keramičkog praška
2. mljevenje u mlinu s kuglicama, miješanje, sušenje
3. formiranje komada potrebnih oblika (sirovo tijelo, sirovac)
4. sjedinjavanje u gust monolitan komad sinteriranjem ili žarenjem
5. dodatni procesi (rezanje, brušenje, oblaganje)
6. završno sinteriranje

Keramički se komadi oblikuju iz konzistentne smjese finih keramičkih prašaka i vode ili druge tekućine. Sirovi se materijali za pripremu finih keramičkih prašaka u prirodi pojavljuju kao manje ili više čvrsto grumenje. U fazi pripreme je takvo grumenje potrebno usitniti pogodnim mehaničkim operacijama – udaranjem, tlačenjem i trošenjem.

U pripremi praška, za drobljenje grumenja se najčešće koriste čeljusna drobilica i drobilica s valjcima. Nakon drobljenja grumenja, za usitnjavanje praška koriste se mlinovi, najčešće kuglični mlin, mlin s okretnom pločom ili mlin s valjcima.

3.SINTERIRANJE[7]

Sinteriranjem se na povišenoj temperaturi međusobno vežu čestice praška ili vlakna u manje-više gusto i čvrsto tijelo, čime se povećava električna i toplinska vodljivost, mehanička čvrstoća i često gustoća, a također providnost i poroznost.[7,8]

Sinteriranje je često najjednostavnija i najjeftinija tehnika, a ponekad i jedini mogući postupak proizvodnje keramike. Obuhvaća mehanizme prijenosa tvari, viskozno tečenje, isparavanje, kondenzaciju i različite oblike difuzije.

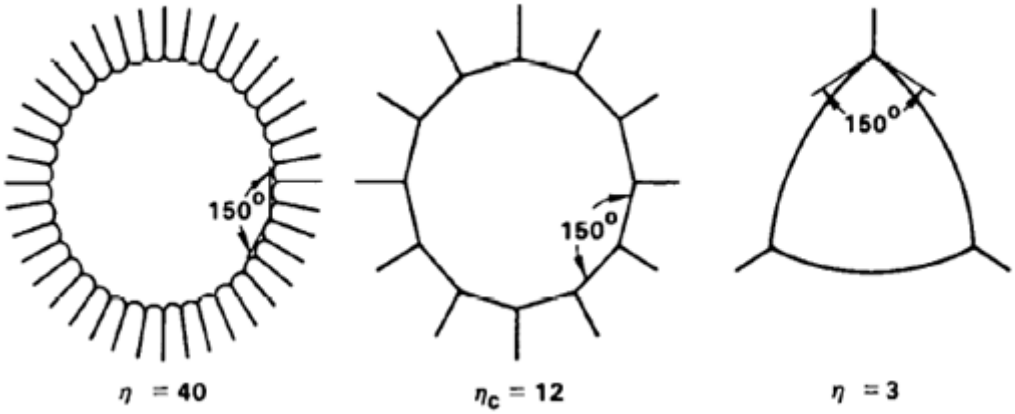
Klasične teorije sinteriranja temelje se na kinetici prijenosa tvari uslijed diferencijalne zakrivljenosti površine, kako je opisano u Gibbs-Kelvinovoj jednadžbi:

$$\mu = \gamma_s \Omega (\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2})$$

Ona kemijski potencijal μ dovodi u odnos s lokalnom zakrivljenosti površine izraženom radijusima zakrivljenosti r_1 i r_2 u dodiru između dvije čestice, površinskom energijom po jedinici površine (γ_s) i atomskim volumenom (Ω). Čestice kompaktiranog praška snižavaju svoju slobodnu energiju pojačanim prijenosom mase na područje dodira čestica-čestica i na veće čestice koje okrupnjavaju. Zbog smanjivanja slobodne energije, doprinos rastu čestica je manji nego doprinos njihovom srastanju.

Čestice se rijetko kad slažu u periodički raspored, kako se pretpostavlja primjenom modela sinteriranja praškastih kompakata. Stoga je Frost predložio promatranje „pora“ između čestica kao različitih nepravilnih poliedara okruženih česticama koje su u dodiru na vrhovima poliedra. Broj dodirujućih čestica definira koordinacijski broj pore koji opisuje termodinamičku stabilnost pora u polikristalnim tijelima.

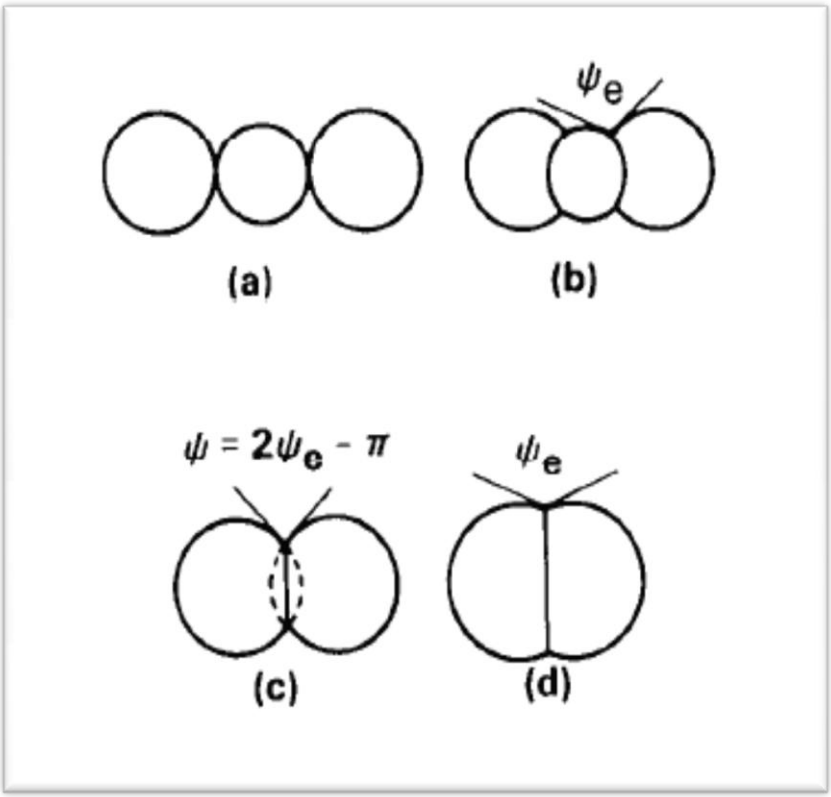
Kingery i Francois zaključili su da izolirane pore, kakve nastaju u kasnijim fazama sinteriranja, mogu biti sferne isključivo ako se nalaze u unutar jednog zrna izotropne energije površine. U svim drugim slučajevima (slika 3.) zakrivljenost pore ovisi o plošnom kutu i njezinom koordinacijskom broju. Pora će rasti ili smanjivati se ovisno o tome je li zakrivljenost konkavna ili konveksna. Pore nižeg koordinacijskog broja će konačno nestati, dok će one višeg postići ravnotežnu veličinu.



Slika 3. Ilustracija zakrivljenosti pore kako se smanjuje koordinacijski broj porastom veličine zrna[7]

Greskovich i Lay proučavali su rast zrna u poroznom kompaktu aluminijeva oksida koji se sastoji od 70 % praznog prostora. Veličina zrna raste linearno s porastom gustoće, iako vrlo sporo, sve dok gustoća ne dosegne 90 % teoretske gustoće. Na tim višim gustoćama zrna rastu vrlo brzo. Ako se pretpostavi da su početne čestice u kompaktu sferne i različite veličine (radijusa), dolazi do međučestičnog prijenosa tvari (okrupnjavanja čestica) kao i do unutarčestičnog prijenosa tvari prema mjestu gdje su čestice u dodiru (sinteriranja). Iako su sinteriranje i okrupnjavanje istovremene pojave, na temelju kinetičkih postavki može se uzeti da prvo dolazi do sinteriranja, a zatim do okrupnjavanja čestica.

Slika 4. prikazuje sinteriranje i okrupnjavanje tri čestice gdje se manja čestica nalazi između dvije identične veće čestice. Sinteriranje bez unutarčestične difuzije (svaka čestica zadržava početnu masu) rezultira u sinteriranju prikazanom na slici 4. (b). Tu je sinteriranje između tri čestice kompletno, tj. pokretačka sila rasta vrata pada na nulu. Granice zrna su zaobljene uslijed različitih radijusa čestica. Zatim dolazi do unutarčestičnog prijenosa mase, čime se manje zrno smanjuje kako se veličina ostala dva zrna povećava, dok konačno ne preostanu dva veća zrna u međusobnom dodiru (slika 4. (c)). No zbog smanjenja dodirnog kuta između čestica dolazi do njihovog ponovog sinteriranja dok se ponovno ne dostigne ravnotežni kut ψ_e(slika 4. (d)). Jednostavnije rečeno, rast zrna potiče daljnje sinteriranje.



Slika 4. Promjene u konfiguraciji tijekom sinteriranja i unutarčestičnog prijenosa tvari. Nestanak manje čestice u slučaju (c) ponovno inicira sinteriranje[7]

3.1. Prašci za sinteriranje[8]

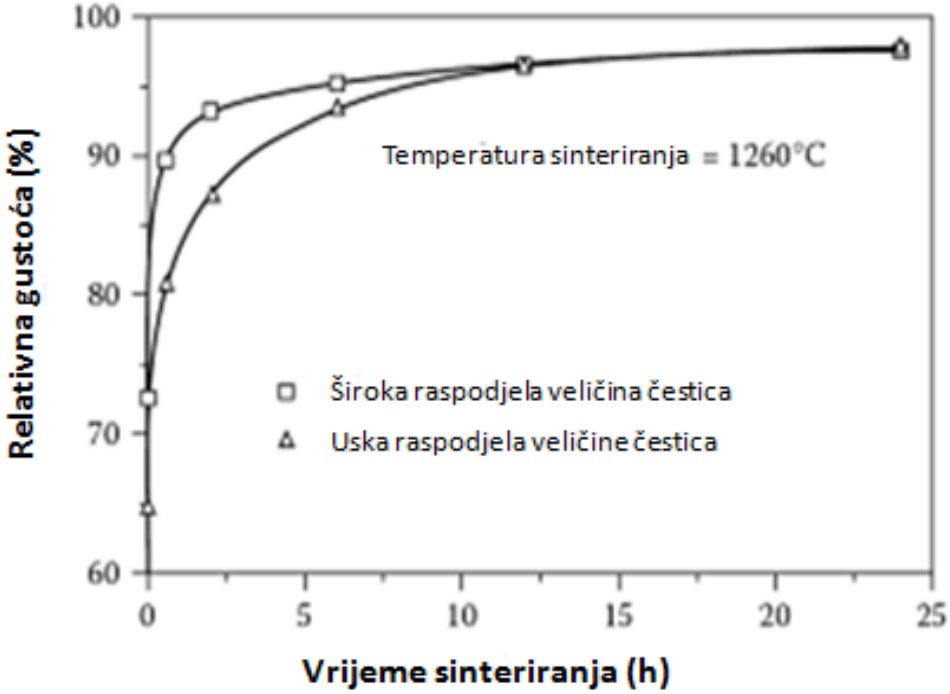
Bitna svojstva prašaka su: veličina i raspodjela veličina čestica, oblik, prešljivost, čistoća čestica i prividna gustoća. Veličine čestica koje se obično koriste u procesu sinteriranja su od 0,5 do 200μm. Tako male čestice obično su kemijski veoma aktivne. Raspodjela veličine čestica također utječe na ponašanje pri sinteriranju i na osobine sinteriranog uzorka. Prašak koji sadrži čestice različite veličine gušći je od onoga koji sadrži čestice iste veličine. Sferne čestice i čestice uskog granulometrijskog sastava su poželjne kada krajnji produkt treba biti porozan.

Priprema prašaka za sinteriranje obično obuhvaća prešanje ili zbijanje čestica kako bi se susjedne čestice dovele u dodir. Tehnike prešanja su: hladno prešanje, istiskivanje uz korištenje veziva, izostatičko prešanje u fleksibilnom alatu izloženo visokom tlaku, lijevanje suspenzije gdje se suspenzija praška suši u odgovarajući oblik u alatu od absorbirajućeg materijala (obično gipsa). Potrebno je u obzir uzeti tlak, trenje praška sa stijenkom alata, te pritisak potreban za izbacivanje oblikovanog komada iz alata.

4.UTJECAJ VELIČINE, OBLIKA I STRUKTURE ČESTICA[9]

Modeli sinteriranja krutih čestica pretpostavljaju da je raspodjela čestica monodisperzna, tj. da su sve čestice jednakih dimenzija, ali raspodjela veličine čestica može imati veliki utjecaj na sinteriranje. Coble je modelirao početno stanje sinteriranja linearnog skupa čestica različitih veličina i našao da je ekvivalentna veličina čestica puno manja od srednje veličine.

Uporaba smjese čestica različitih veličina ili čestica široke raspodjele veličina može utjecati na povećanje gustoće slaganja (sitnije čestice mogu se smjestiti unutar međuprostora velikih čestica) tako da je reducirano smanjivanje volumena za potpuno ugušćivanje. Napredovanje ugušćivanja obično se izražava preko relativne gustoće, koja je omjer stvarne gustoće sinteriranog praška i teoretske (maksimalne) gustoće određene vrste keramike.

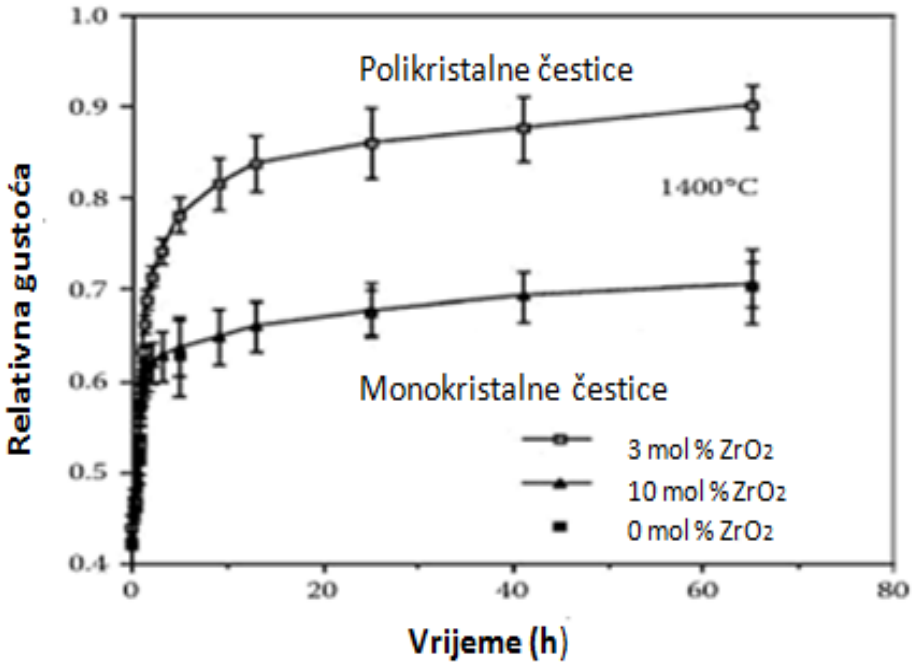


Slika 5. Utjecaj raspodjele veličine čestica na sinteriranje kompaktiranih prašaka Al_2O_3široke i uske raspodjele veličina čestica s jednakom srednjom veličinom čestice[9]

Slika 5. prikazuje da za istu srednju veličinu čestica, povećanje širine raspodjele čestice dovodi do povećanja brzine sinteriranja u početnim fazama sinteriranja zbog prisutnosti sitnijih čestica i sitnih pora. Ponašanje u završnim fazama sinteriranja ovisi o slaganju čestica sirovog tijela. Za heterogeno slaganje, povećanje širine raspodjele čestica štetno djeluje na ugušćivanje i rast čestica. Ako je pakiranje čestica homogeno, s malim česticama uske raspodjele veličine, velika konačna gustoća može se doseći nezavisno o širini početne raspodjele veličina čestica.

Oblik čestice utječe na sinteriranje primarno kroz efekte slaganja čestica u sirovom tijelu. Devijacijom od sfernog ili ekviaksijalnog oblika (približno iste dimenzija zrna u svim smjerovima) dolazi do smanjivanja gustoće slaganja i homogenosti, rezultirajući smanjenim ugušćivanjem.

Slamovich i sur. sintetizirali su monokristalne sferne čestice ZrO_2 i ZrO_2 stabiliziranog s 10 mol% Y_2O_3 te polikristalne sferne čestice ZrO_2 stabiliziranog s 3 mol% Y_2O_3 i proučavali sinteriranje praškastih kompakata kao i nakupina i parova čestica. Monokristalne su tvari one kojima je raspored atoma u prostoru savršen, dok se polikristalne tvari sastoje od mnogo malih kristala gdje su pojedina kristalna zrna odvojena granicama zrna koja nemaju pravilan raspored strukturnih jedinki. Kompakti polikristalnih čestica sinteriraju brže nego kompakti monokristalnih čestica, zbog većeg broja granica zrna koje doprinose prijenosu mase. Mikrostrukturna promatranja pokazala su da kada vrat između monokristalnih čestica dosegne stabilnu veličinu, vratovi između polikristalnih čestica nastavljaju rasti i polikristalne čestice nastavljaju se ugušćivati kao rezultat rasta čestica.

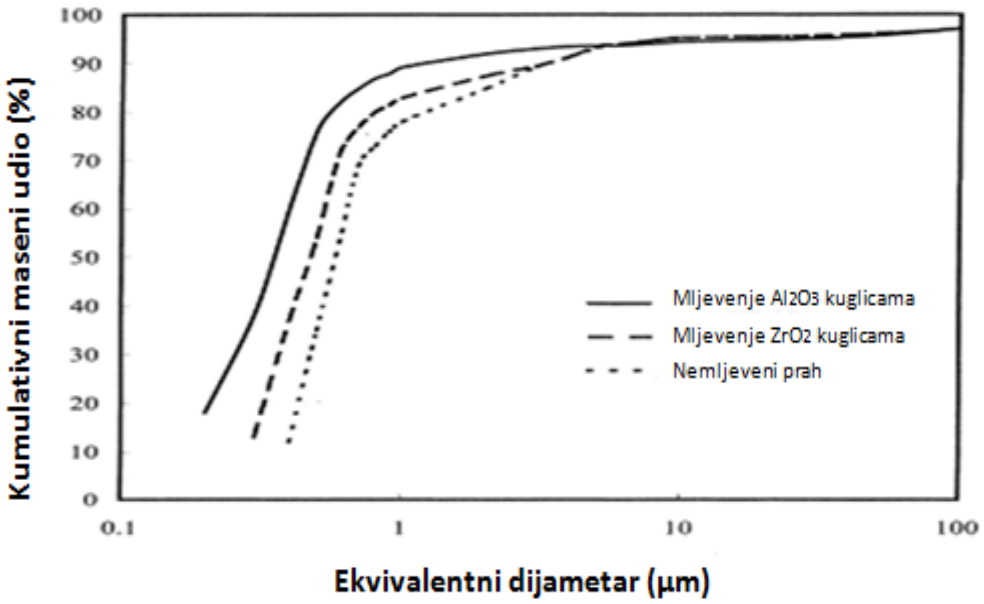


Slika 6. Ugušćivanje ZrO_2 i ZrO_2 stabiliziranog Y_2O_3na 1400°C. [9]

5. PRIMJERI IZ LITERATURE

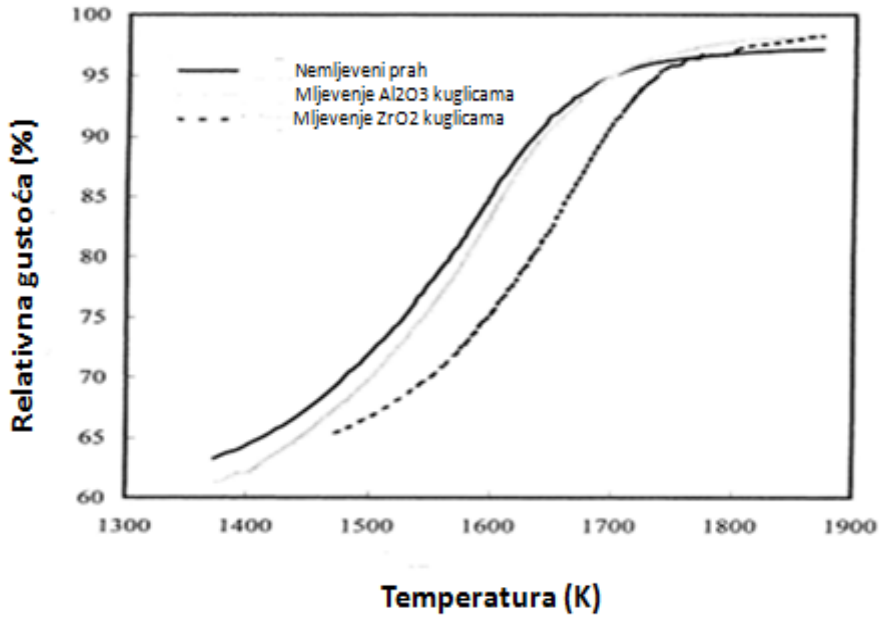
5.1. Utjecaj veličine čestica na sinteriranje Al_2O_3 prašaka

U eksperimentu koji su proveli Shiau i suradnici[10] koristi se Al_2O_3 prašak visoke čistoće (>99,995%), prosječne veličine čestica 0,32 mm. Suspenzije praška u deioniziranoj vodi stabilizirane su pri pH 4 pomoću dušične kiseline i zatim mljevene kuglicama Al_2O_3 ili ZrO_2. Prašci su zatim kompaktirani tlakom od 40 MPa, a sinteriranje na zraku proučavano je dilatometrom, brzinama zagrijavanja 5, 10 i 20°C min^{-1}.



Slika 7. Usporedba raspodjele veličine čestica prvobitnog praška i prašaka samljevenih različitim kuglicama[10]

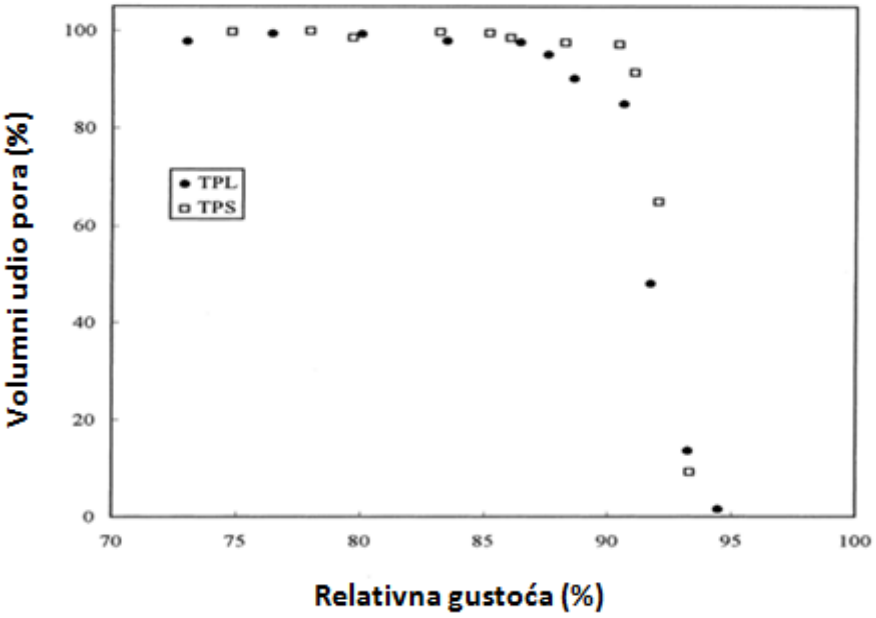
Nemljeveni prašak ima širu raspodjelu veličina čestica, u kojoj je 20 % prašak s dijametrom većim od 1µm. Mljevenje s različitim medijima ne utječe znatno na raspodjelu veličine čestica prašaka, ali se tako djelomično smanjuje aglomeracija čestica.
Na slici 8. je prikazan utjecaj temperature sinteriranja na relativnu gustoću za sva tri praška. Prašci imaju gotovo iste konačne gustoće (~97 % teoretske gustoće).



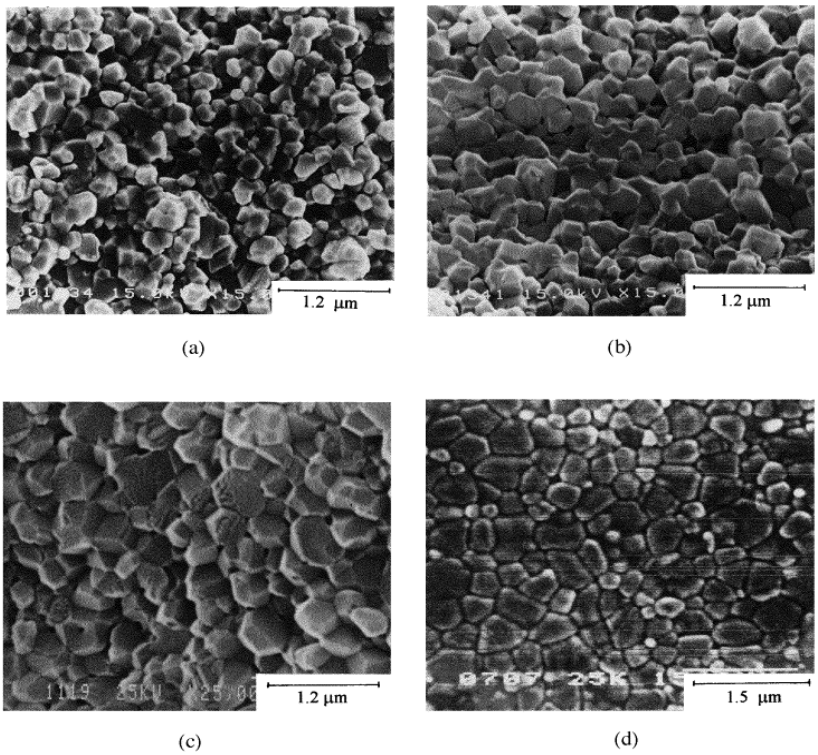
Slika 8. Usporedba odnosa temperature sinteriranja i relativne gustoće za početni prašak i dva mljevena praška[10]

Razvoj mikrostrukture tijekom sinteriranja obično je karakteriziran međudjelovanjem na granicama zrna i izoliranim dvostranim porama. Stoga je važno razumjeti morfologiju pore u ranijim fazama sinteriranja, koja određuje položaj izolirane pore. Zbog onečišćenja koje može uzrokovati mljevenje, kako bi se ispitao učinak raspodjele veličine čestica na mikrostrukturu korišteno je centrifugiranje. Pripremljene su dvije šarže praška: TPS s uskom i uniformiranom raspodjelom veličina čestica i TPL sa širom raspodjelom veličina čestica. Kompakti su formirani nakon sedimentacijskog centrifugiranja pomoću kalupa. Sinteriranje je provedeno na zraku, brzinom zagrijavanja od 10 °Cmin^{-1} od 1250 °C do 1400 °C za TPS i od 1300 °C do 1550 °C za TPL.

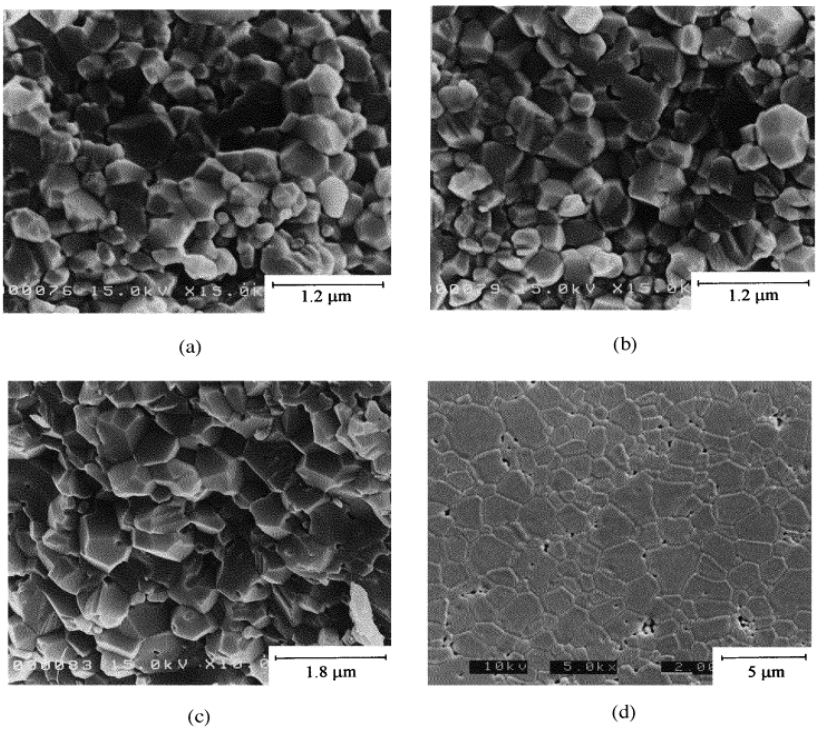
Slika 9. prikazuje usporedbu udjela otvorenih pora u TPS i TPL. Pore se počinju zatvarati na 91 % relativne gustoće za TPS, ali na 86 % relativne gustoće za TPL. To sugerira da raspodjela veličina čestica ima znatan utjecaj na morfologiju u završnoj fazi sinteriranja.



Slika 9. Usporedba volumnih udjela otvorenih pora za TPL i TPS prašak[10]



Slika 10. Mikrostrukture (a) 90 % (b) 93 % (c) 96 % , i (d) 97,5 % teoretske gustoće za TPS prašak[10]

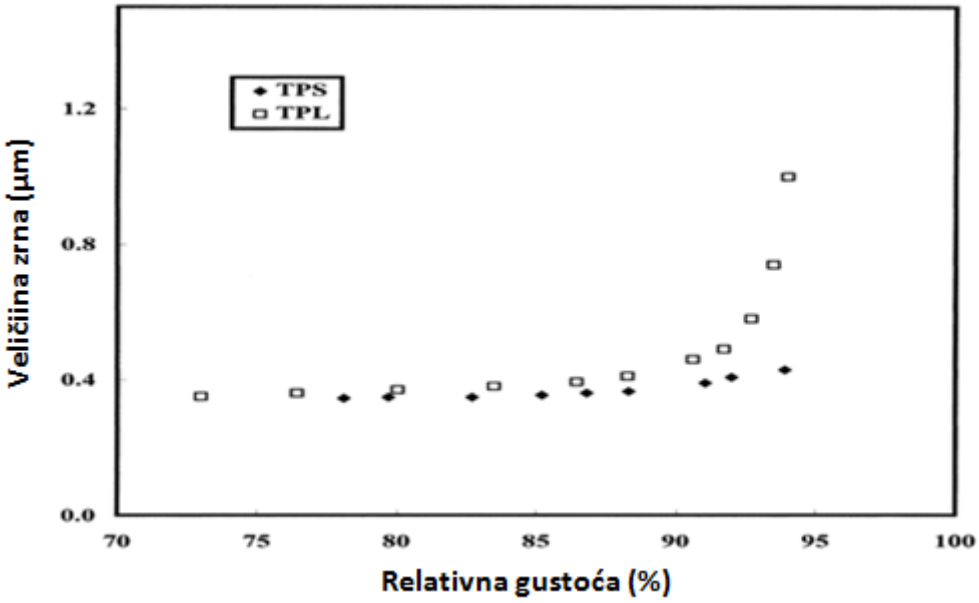


Slika 11. Mikrostrukture (a) 90% (b) 92% (c) 93,5%, i (d) 95 % teoretske gustoće za TPL prašak[10]

Na slici 10. pokazano je da granice pore ne postoje na svim gustoćama u završnoj fazi sinteriranja za praške s uskom i jednolikom raspodjelom veličine čestica.

Na slici 11. pokazano je da za praške sa širom raspodjelom veličina čestica isto tako skoro pa nije bilo granica pora na gustoćama <91 % teoretske gustoće, ali je mikrostruktura postala neuniformna. Raspodjela veličina čestica igra veću ulogu od mjesta gdje se pore nalaze.

Jednolika raspodjela veličine čestica produžuje intermedijarni stupanj sinteriranja, što inhibira rast zrna u međufazi, kao što se može vidjeti na slici 12. Za praške sa širom raspodjelom veličina čestica rast zrna je znatno poboljšan kada je gustoća veća od 90 % teoretske gustoće.



Slika 12. Usporedba veličine zrna i relativne gustoće sinteriranih TPL i TPS prašaka[10]

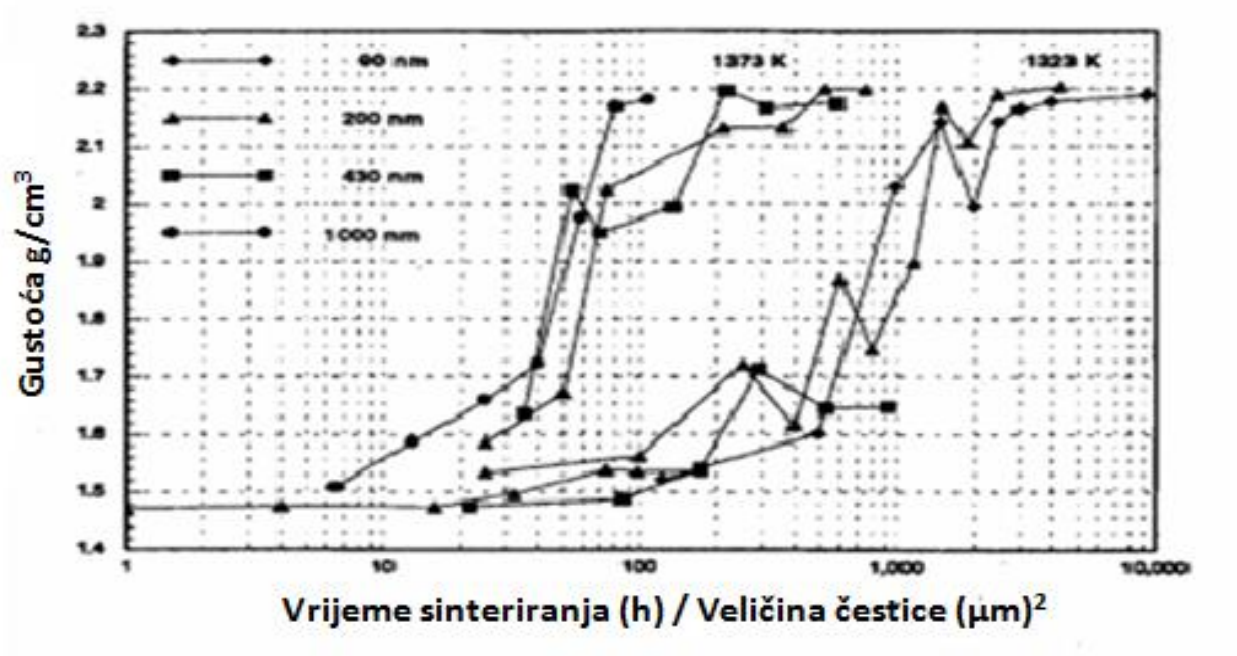
5.2. Sinteriranje monodisperznih prašaka[11]

5.2.1. Titanijev dioksid

Bowen i suradnici sustavno su proučavali sinteriranje monodisperznih TiO_2 čestica kontrolirane morfologije pripremljenih hidrolizom titanijevog alkoksida. Sinteriranje, tj. porast gustoće veći je i potrebna je niža temperatura u usporedbi s komercijalnim materijalima. Poboljšano sinteriranje samo je jednim dijelom zbog uniformnosti čestica. Gusto složene sfere monodisperznog titanija mogu dosegnuti do 69 % teoretske vrijednosti gustoće. Aglomerirani uzorak koji je dobiven dodavanjem soli u disperziju imao je početnu gustoću od 55 %, a za 100 minuta na 1060 °C dosegnuo je 90 % teoretske vrijednosti gustoće, dok je dobro dispergirani uzorak početne gustoće od 69 % dosegnuo gustoću od 90 % za 5 minuta. Prednost monodisperznog praška titanija je vrlo precizna kontrola rasta čestica za vrijeme sinteriranja stvarajući zrna samo dva puta veća od početne čestice, a preveliki porast zrna komercijalnih prašaka rezultira u zrnima više od 20 puta većih od početnih. Tako je sirovo tijelo s 69 % teoretske gustoće imalo prosječnu veličinu zrna 1,5 puta veću od početne veličine čestica kada je sinterirano na 95 % teoretske gustoće, dok je aglomerirani uzorak s 55 % početne gustoće tvorio puno veća zrna kada je bio sinteriran do veće gustoće.

5.2.2 .Silicijev dioksid

Slika 13. prikazuje krivulje sinteriranja monodisperznih čestica silicijeva dioksida različitih dimenzija. Krivulje sinteriranja prikazane su kao gustoća naspram logaritma omjera vremena sinteriranja i kvadrata veličine čestice te su vidljiva dva jasna linearna područja različitih nagiba.



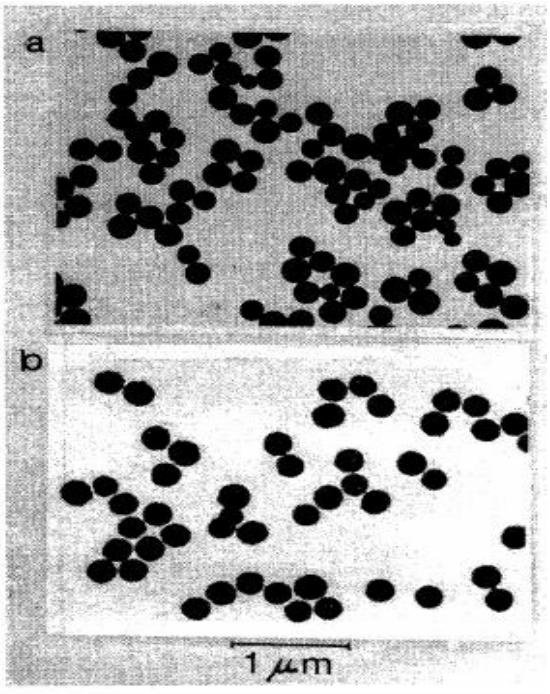
Slika 13.Gustoća kao funkcija log[(vrijeme sinteriranja)/(dijametar čestice)^2] za sinteriranje monodisperznih čestica silicijeva dioksida različitih veličina[11]

U području ispod 75 % teorijske gustoće sve čestice nisu u dodiru sa susjednim česticama tako da sila sinteriranja nije maksimalna. U kasnijem stupnju zgušćivanja, kada je svaka čestica u dodiru sa susjednom, sinteriranje se ubrzalo.

5.2.3. Itrijev oksid

Uniformirani sferni itrijev oksid (Y_2O_3) može se pripremiti iz otopine iona itrija na povišenim temperaturama u prisutnosti uree. Kontrolirani raspad uree stvara amonijak, a u lužnatom području prisutni karbonatni ioni reagiraju s hidroliziranim itrijevim ionima tvoreći monodisperzni itrijev karbonat ($YOHCO_3$). Kalcinacijom iznad 600 °C on prelazi u itrijev oksid, zadržavajući sferni oblik i disperznost. Itrijev oksid propušta duže IR valove nego drugi oksidi, no kako bi se postigla željena optička svojstva itrijevog oksida, materijal mora biti potpuno gust jer i minimalna poroznost uzrokuje rasap svjetlosti i smanjuje IR transmisiju.

Tipični primjer čestica itrijevog karbonata prikazan je na slici 14. (a), a kalciniranog itrijevog oksida na (b). Her i sur. pripremili su gusta tijela od uniformiranih prašaka itrijevog oksida na temperaturama od 1700 °C bez korištenja sredstva za sinteriranje.



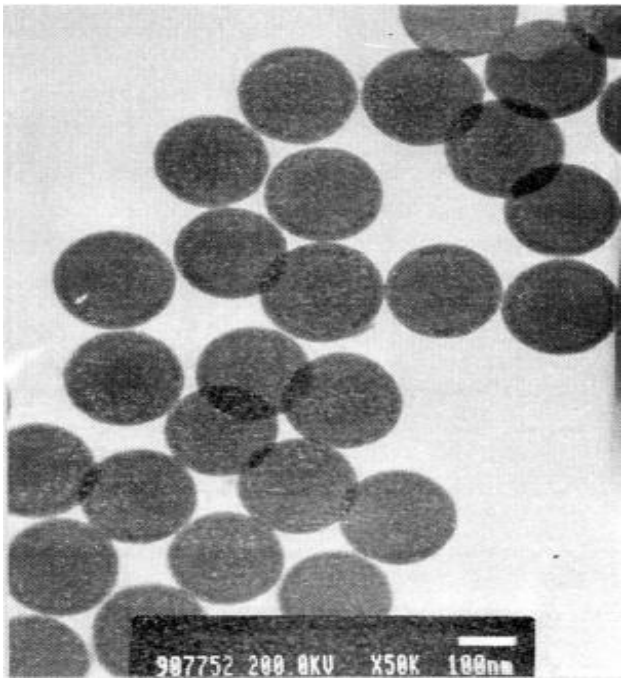
Slika 14.TEM čestica (a) itrijevog karbonata ($YOHCO_3$) proizvedenih u kontinuiranom reaktoru, (b) čestice itrijevog oksida pripremljenog kalcinacijom karbonata[11]

5.2.4. Cirkonijev dioksid

Fergley je sinterirao čestice monodisperznog cirkonijevog dioksida ZrO_2 kontroliranom hidrolizom cirkonijevog izopropoksida. Sinteriranjem sirovih kompakata s 65 % teoretske gustoće na 1160 °C dobivena je gustoća veća od 98 % s uniformiranom fino zrnatom mikrostrukturom (0,2 μm). Temperatura sinteriranja je 400 – 500 °C niža od one za konvencionalne praške cirkonijeva oksida.

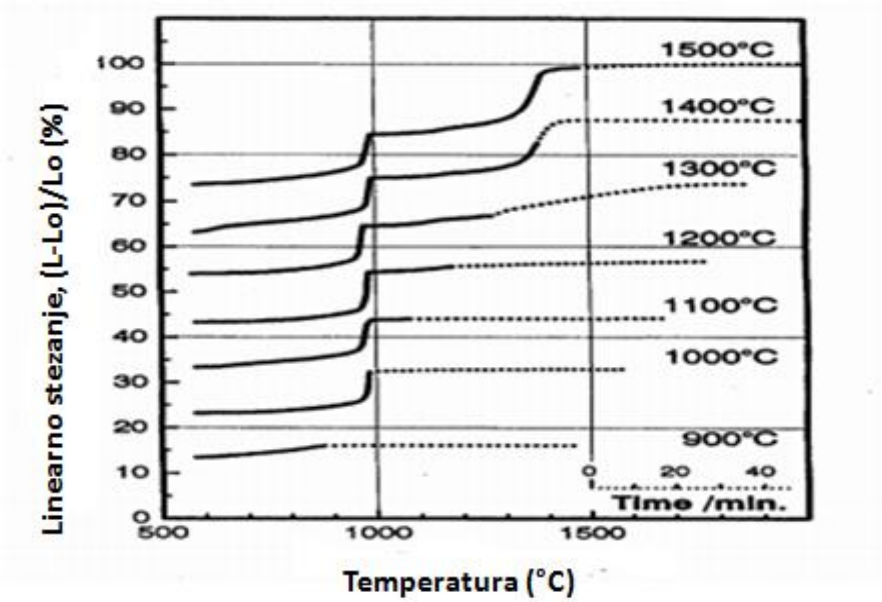
5.2.5. Prevučene čestice

Primjena prevučenih prašaka u keramici ograničena je izborom ljusaka koje pomažu u sinteranju, kao zaštitna barijera između jezgre materijala i okoline. Proučavani su monodisperzni prašci SiO_2 prevučeni itrijevim oksidom (slika 15.). Sirova tijela formirana su sedimentacijom, centrifugiranjem ili tlačnom filtracijom te su promatrane njihove gustoće i raspodjele veličine čestica. Pripremljene krutine zatim su siterirane i praćena je razlika u gustoći, fazama i mikrostrukturina temperaturama do 1500 °C. Pri tom dolazi do nastajanja itrijevog silikata ~1000 °C.

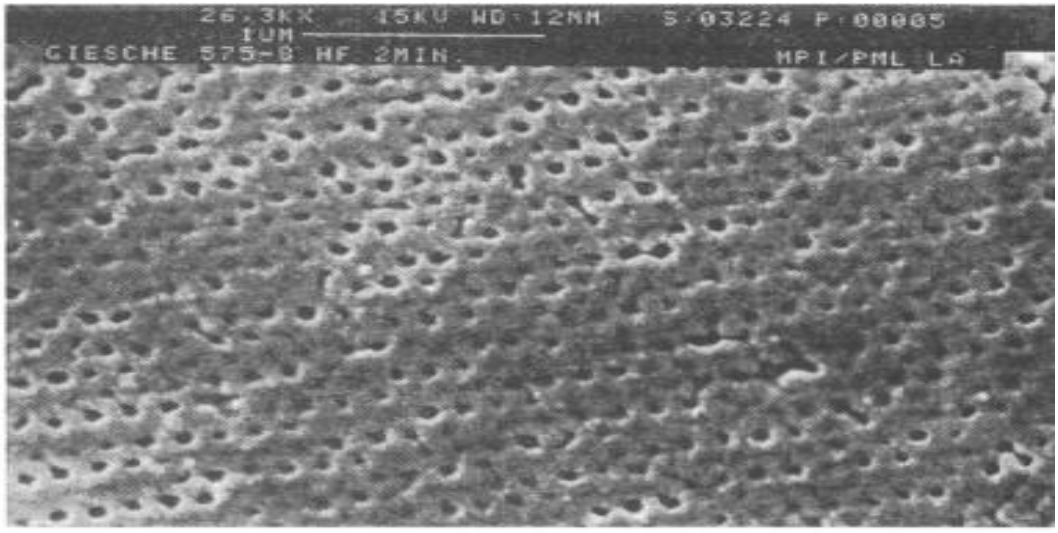


Slika 15. TEM slika čestica SiO_2 presvučenih itrijevim oksidom.[11]

Ugušćenje prevučenih čestica ovisi o prirodi ljusaka. SiO_2 prevučen s Y_2O_3 potpuno se ugusti na temperaturi od 1250 °C, a čestice s debelom ljuskom pokazuju dvostupanjsku krivulju kao funkciju temperature i postižu teoretsku gustoću na oko 1500 °C (slika 16.). Izmjerena veličina pore od oko 100 nm nije se promijenila mnogo za vrijeme sinteriranja, što znači da je struktura bila homogena i čestice gusto pakirane. Na višim temperaturama odvija se transformacija itrijevog silikata: na 1400 °C u β-$Y_2Si_2O_7$, i na 1600 °C u γ-$Y_2Si_2O_7$. Da bi se utvrdila unutarnja struktura keramičkog tijela, peleti su sinterirani na 1300 °C, rezani, polirani te jetkani s HF kako bi se uklonio SiO_2, dok je itrijev silikat netaknut (slika 17.).



Slika 16. Krivulje sinteriranja SiO_2/Y_2O_3 praška: prašak je zagrijavan brzinom od $10°Cmin^{-1}$ u argonu do različitih konačnih temperatura i zatim držan na toj temperaturi 60 min.[11]



Slika 17. SEM monodisperznih SiO_2/Y_2O_3 čestica,sinteriranih na 1300 °C i jetkanih s HF[11]

6. RASPRAVA

Za proizvodnju materijala posebnih svojstava mora se odrediti tražena mikrostruktura, tj. kombinacija veličine zrna, oblika, poroznosti i faznog sastava, a onda dizajnirati uvjete proizvodnje koji će dovesti do nje. Za sinteriranje je važna kontrola stezanja da se zadrži opći oblik sirovog tijela i da se dostigne željena mikrostruktura. Raspodjela veličina čestica utječe na ponašanje pri sinteriranju i na svojstva konačnog produkta. Manje čestice popunit će prazan prostor između većih čestica, što će rezultirati manjim stezanjem prilikom sinteriranja.

U primarnom stupnju sinteriranja prvo nastaju konkavni vratovi između pojedinih čestica, a stopa ugušćivanja je mala. U intermedijarnom stupnju dolazi do najvećeg ugušćivanja i rasta čestica. U zadnjem stupnju dolazi do najvećeg rasta čestica. Kako bi nastale veze između čestica, mora doći do prijenosa tvari iz unutrašnjosti čestice na dijelove gdje su čestice u međusobnom dodiru. Usporedbom primjera iz literature vidljive su zajedničke karakteristike. Shiau i sur.[10](pogl. 5.1.), pokazuju da sitne jednolike raspodjele veličina čestica produžuju intermedijarni stupanj sinteriranja, što rezultira većim rastom zrna u međufazi. Za istu srednju veličinu čestica, povećanje širine raspodjele čestica dovodi do povećanja brzine sinteriranja u početnim fazama zbog prisutnosti sitnijih čestica i pora[9](pogl. 4.). S druge strane, priprema vrlo finih monodisperznih čestica TiO_2[11](pogl. 5.2.1.) omogućuje da se kraćim sinteriranjem postigne ciljana gustoća, zbog precizne kontrole rasta čestica za vrijeme sinteriranja.

Što je viša temperatura sinteriranja, kraće je vrijeme potrebno za postizanje željenog stupnja vezanja između čestica praška u praškastom kompaktu. Prašci koji se sastoje od sitnih čestica ili čestica velike poroznosti (velike specifične površine), sinteriraju brže od prašaka koji se sastoje od grubih kompaktnih čestica. Što je veća gustoća kompaktnog praška, veća je ukupna kontaktna površina između čestica i učinkovitiji su procesi prilikom sinteriranja.[12]

Kristalna struktura čestica također utječe na sinteriranje. Kompakti polikristalnih čestica sinteriraju brže nego kompakti monokristalnih čestica zbog većeg broja granica zrna koje doprinose prijenosu tvari.

7. ZAKLJUČAK

Zbog velike tvrdoće i otpornosti na trošenje, keramika je postala gotovo savršen materijal za strojne dijelove, dijelove motora, medicinsku uporabu i industrijska postrojenja gdje se javlja veliko trenje. Keramiku je, zahvaljujući njenoj velikoj tvrdoći, moguće primijeniti za obradu čelika i drugih materijala.[13]Proizvodnja keramike zahtjevan je i složen postupak. Kako bi se osigurala željena svojstva konačnog produkta moraju se koristiti materijali visoke čistoće i precizni postupci proizvodnje.[14]

U današnje je vrijeme tehnologija proizvodnje i obrade keramike znatno napredovala, tako da nova keramika posjeduje visoku otpornost na abraziju, visokotemperaturnu postojanost, kemijsku inertnost i stabilnost. Vrlo je važna obrada prašaka prije proizvodnje kako bi se postigla dobra mikrostruktura za kvalitetan konačni produkt. Važni su faktori pri sinteriranju veličina i oblik čestica te struktura praškastih kompakata. Smanjivanje slobodne energije površine pogoduje rastu čestica prilikom sinteriranja. Jedna od bitnih stavki je i stvarna gustoća kompakata uspoređena s teoretskom gustoćom. Veličina čestica igra veliku ulogu i kod kemijske aktivnosti materijala, kao što i raspodjela veličine čestica ima velik utjecaj na sinteriranje. Relativna gustoća kod tijela sa širom raspodjelom veličina čestica veća je nego kod tijela sa užom raspodjelom čestica, tj. veće je konačno ugušćivanje. Kako osim raspodjele veličina čestica na sinteriranje utječe njihov oblik, kemijski sastav i kristalna struktura, nužno je obratiti pažnju na sve te parametre prilikom proučavanja sinteriranja određenog keramičkog sustava.

8. LITERATURA

1. R. L. Johnson, Ceramics, http://depts.washington.edu/matseed/mse_resources/Webpage/Ceramics/ceramics.htm, skinuto 7.3.2015.
2. https://hr.wikipedia.org/wiki/Keramika skinuto 7.3.2015.
3. N. Grgić, Korozijska stabilnost zubne keramike, Stomatološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2010., diplomski rad
4. Z. Kolumbić, I. Samardžić, M. Dunđer,Strojarska tehnologija II – podloge za diskusiju, pogl. 3. Izrada keramičkih proizvoda, Sveučilište u Rijeci; Filozofski fakultet, 2009.;http://www.ffri.hr/~zvonimir/StrojarskaTehnologijaII/.
5. D. Landek, Materijali i proizvodni postupci, predavanja, Tehničko veleučilište u Zagrebu, 2014./15., **https://www.fsb.unizg.hr/zavod_za_materijale/download/36df55edba66ad7863056e7c8da8164d.pdf** skinuto 17.07.2015.
6. L. Ćurković, Kemijska postojanostkeramike, nastavni materijali, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, **https://www.fsb.unizg.hr/zavod_za_materijale/download/5330431fabe7868bb9cf5bbe9422cd95.pdf** skinuto 17.07.2015.
7. B. J. Kellett, F. F. Lange, Advanced Processing Concepts for Increased Ceramic Reliability, u: J. G.P. Binner (ur.), Advanced ceramic processing and technology, Vol. 1, Noyes Publications, Park Ridge NJ 1990, str. 1 – 35.
8. J. H. Brophy, R. M. Rose, J. Wulff, Strukture i osobine materijala II - Termodinamika strukture, pogl. 8. Sinterovanje,Zavod za grafičku tehniku Tehnološko-metalurškog fakulteta, Beograd 1976. str. 119 – 130.
9. L.C. De Jonghe, M. N.Rahaman, Sintering of Ceramics, u: S. Somiya i sur. (ur.), Handbook of Advanced Ceramics, Elsevier 2003, str. 187 – 264.
10. F.-S. Shiau, T.-T. Fang, T.-H. Leu, Effects of milling and particle size distribution on the sintering behavior and the evolution of the microstructure in sintering powder compacts, Materials Chemistry and Physics, 57,(1998) 33–40
11. E. Matijević, H.Giesche, Y-S.Her, Effects of particle uniformity on the sinterability of powders, Science of sintering 28 (1)(1996) 3– 17.
12. http://riad.pk.edu.pl/~mnykiel/iim/KTM/MP/DOWNLOAD/pdf/CHAPT06.PDF skinuto 10.06.2015.

13. M. Sakoman, Mehanizam erozijskog trošenja kompozitne keramike na bazi Al_2O_3-ZrO_2 oblikovane lijevanjem suspenzije, rad za Rektorovu nagradu, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2014
14. D.A. Taylor, Advanced Ceramics – The Evolution, Classification, Properties, Production, Firing, Finishing and Design of Advanced Ceramic, Materials Australia, 33 (1) (2001) 20

ŽIVOTOPIS:

Nikolina Kovačev je rođena 6. prosinca u Koprivnici. U rujnu 2000. godine upisala je osnovnu školu „Grgura Karlovčana“ u Đurđevcu, koju je pohađala do lipnja 2008. godine. Svoje srednjoškolsko obrazovanje stekla je u općoj gimnaziji „Dr. Ivana Kranjčeva“, u Đurđevcu, u razdoblju od 2008. godine do lipnja 2012. godine, a drugi razred srednje škole položila je u „Westerville North Highschool“ 2009. godine u Westerville-u, Sjedinjene Američke Države. Nakon polaganja ispita državne mature, u rujnu 2012.godine upisala je preddiplomski studij Kemijskog inženjerstva na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.