

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

IVANA ANDRIĆ

**PRIPRAVA STABILNE SUSPENZIJE ZA LIJEVANJE KOMPOZITNE  
KERAMIKE**

ZAGREB, 2012.

Ovaj rad izrađen je u Zavodu za materijale Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu pod vodstvom dr. sc. Lidije Ćurković, izv. prof. i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2011/2012.

## POPIS OZNAKA I MJERNIH JEDINICA:

$A$	polumjer čestice
$MO$	metalni oksid
$r_D$	debljina električnog dvostrukog sloja [nm]
$R$	univerzalna plinska konstanta ( ekvivalentna Boltzmannovoj konstanti koja umjesto količine supstance (mol) koristi broj čestica) [ $J K^{-1} mol^{-1}$ ]
$k_B$	Boltzmannova konstanta [J/K]
$F$	sila [N]
$I$	ionska jakost
$e$	elementarni električni naboj [C]
$T$	termodinamička temperatura [K]
$\varepsilon$	dielektrična konstanta medija [ $C V^{-1} m^{-2}$ ili $F m^{-1}$ ]
$\varepsilon_0$	apsolutna dielektrična konstanta ili dielektrična permitivnost vakuumu [ $C^2 J^{-1} m^{-1}$ ] ili [ $C^2 N^{-1} m^{-2}$ ] ili [ $F m^{-1}$ ]
$\varepsilon_r$	relativna permitivnost ili dielektrična konstanta tvari pri određenoj temperaturi i frekvenciji električnog polja
$\zeta$	zeta potencijal [V]
$\varphi$	električni potencijal
$\rho$	gustoća naboja
$\kappa$	Debyeva duljina
$\tau$	smično naprezanje [ $N/mm^2$ ]
$\mu$	dinamički koeficijent viskoznosti [Pa s]
$\gamma$	brzina smicanja [ $s^{-1}$ ]

## **SADRŽAJ:**

<b>1. UVOD</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Tehnička keramika</b>	<b>3</b>
<b>1.2. Oblikovanje keramike</b>	<b>7</b>
<b>1.3. Priprava stabilne suspenzije</b>	<b>9</b>
<b>1.3.1. Elektrostatička stabilizacija suspenzija</b>	<b>12</b>
<b>1.3.2. Sterička stabilizacija suspenzija</b>	<b>19</b>
<b>1.4. Reološke karakteristike suspenzija</b>	<b>24</b>
<b>2. OPĆI I SPECIFIČNI CILJEVI RADA</b>	<b>32</b>
<b>3. MATERIJAL I METODE</b>	<b>33</b>
<b>3.1. Određivanje zeta potencijala Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-t-ZrO<sub>2</sub> suspenzija</b>	<b>33</b>
<b>3.1.1. Priprema uzoraka Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-t-ZrO<sub>2</sub> suspenzija za mjerjenje zeta potencijala</b>	<b>33</b>
<b>3.2. Određivanje reoloških svojstava uzoraka Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-t-ZrO<sub>2</sub> suspenzija</b>	<b>37</b>
<b>3.2.1. Priprema uzoraka Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-t-ZrO<sub>2</sub> suspenzija za određivanje reoloških svojstava</b>	<b>37</b>
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA</b>	<b>41</b>
<b>4.1. Rezultati mjerenja zeta potencijala Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-t-ZrO<sub>2</sub> suspenzija</b>	<b>41</b>
<b>4.2. Rezultati reoloških svojstava Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-t-ZrO<sub>2</sub> suspenzija</b>	<b>44</b>
<b>4.3. Procjena eksperimentalnih podataka pomoću tri modela</b>	<b>53</b>
<b>5. ZAKLJUČCI</b>	<b>56</b>
<b>6. ZAHVALE</b>	<b>58</b>
<b>7. POPIS LITERATURE</b>	<b>59</b>
<b>8. SAŽETAK</b>	<b>62</b>
<b>9. SUMMARY</b>	<b>63</b>
<b>10. ŽIVOTOPIS</b>	<b>64</b>

## POPIS SLIKA:

- Slika 1.1. Prikaz Sternovog i diguznog sloja. Unutrašnja Helmholtzova ravnina (UHR) se definira kao središte specifično adsorbiranih aniona. Vanjsku Helmholtzovu ravninu (VHR) definiraju ioni koji nisu izgubili omotač otapala (hidratacijsku ovojnicu) [13].
- Slika 1.2. Shematska ilustracija promjene potencijala s udaljenošću se od površine čestice [13].
- Slika 1.3. Stabilnost suspenzije u ovisnosti o vrijednosti zeta potencijala [16].
- Slika 1.4. Raspodjela naboja na površini čestice keramičkog praha. Čestice keramičkog praha prikazane su u obliku platela [15].
- Slika 1.5. Ovisnost potencijalne energije o razmaku čestica i debljini dvosloja  $r_D$  - agregacija nastupa u područjima negativne energije [9].
- Slika 1.6. Utjecaj izmjene kationa na električni dvosloj u svrhu povećanja njegove debljine [15].
- Slika 1.7. Smanjenje viskoznosti koloidnog sustava pomakom minimuma potencijalne energije. Bez polimernog disperzanta (lijevo); s polimernim disperzantom (desno) [18].
- Slika 1.8. Razina uspješnosti steričke stabilizacije obzirom na raspodjelu polimernih lanaca po površini čestice u koloidnoj suspenziji [18].
- Slika 1.9. Newtonov zakon viskoznosti; vektorski prikaz raspodjela brzina pri gibanju fluida između dvije ravne ploče [24].
- Slika 1.10. Reološki dijagram: klasifikacija različitih sustava po karakterističnim krivuljama tečenja fluida [25].
- Slika 1.11. Utjecaj smičnog naprezanja na viskoznost disperzije [26].
- Slika 1.12. Klasifikacija krivulja tečenja prema ovisnosti viskoznosti fluida o brzini smicanja (lijevo) [25]. Primjer nenevtonovskog fluida (desno): promjena viskoznosti u ovisnosti o brzini smicanja popraćena je strukturnim promjenama [26].
- Slika 1.13. Pokazatelj tiksotropije je petlja histereze nastala po prestanku djelovanja smičnog naprezanja [25].
- Slika 3.1. Strukturna disperzanta trgovačkog naziva *DOLAPIX CE64* [27].
- Slika 3.2. Homogenizacija 0,01 %-tnih  $Al_2O_3$ - $t-ZrO_2$  suspenzija za mjerenje zeta potencijala u ultrazvučnoj kupelji.

- Slika 3.3. Magnetna mješalica i pH-metar.
- Slika 3.4. Uređaj za mjerenje zeta potencijala.
- Slika 3.5. Planetarni kuglični mlin.
- Slika 3.6. Rotacijski viskozimetar.
- Slika 4.1. Ovisnost zeta potencijala o pH vrijednosti 0,01 % tnih  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -t- $\text{ZrO}_2$  suspenzija za suspenzije bez dodatka disperzanta. Smjesa prahova za uzorak 1.0 (A) sastoji se od 95 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i 5 %  $\text{ZrO}_2$  a za uzorak 2.0 (B) sastoji se od 85 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i 15 %  $\text{ZrO}_2$ .
- Slika 4.2. Ovisnost zeta potencijala o pH vrijednosti 0,01 % tnih  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -t- $\text{ZrO}_2$  suspenzija; za suspenzije s i bez dodatka disperzanta. Smjesa prahova sastoji se od 95 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i 5 %  $\text{ZrO}_2$  uz različiti sadržaj disperzanata DOLAPIX CE64.
- Slika 4.3. Ovisnost zeta potencijala o pH vrijednosti 0,01 % tnih  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -t- $\text{ZrO}_2$  suspenzija za suspenzije s i bez dodatka disperzanta. Smjesa prahova sastoji se od 85 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i 15 %  $\text{ZrO}_2$  uz različiti sadržaj disperzanata DOLAPIX CE64.
- Slika 4.4. Krivulje trećenja 80 %-tnih  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -t- $\text{ZrO}_2$  suspenzija (sustav s 95%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  te 5 %  $\text{ZrO}_2$  praha). (A) Ovisnost viskoznosti o brzini smicanja pri različitim masenim udjelima DOLAPIX CE64; (B) Ovisnost smičnog naprezanja o brzini smicanja pri različitim udjelima DOLAPIX CE64.
- Slika 4.5. Krivulje trećenja 60 %-tnih  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -t- $\text{ZrO}_2$  suspenzija (sustav s 95%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  te 5 %  $\text{ZrO}_2$  praha). (A) Ovisnost viskoznosti o brzini smicanja pri različitim masenim udjelima DOLAPIX CE64; (B) Ovisnost smičnog naprezanja o brzini smicanja pri različitim udjelima DOLAPIX CE64.
- Slika 4.6. Krivulje trećenja 80 %-tnih  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -t- $\text{ZrO}_2$  suspenzija (sustav s 85%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  te 15 %  $\text{ZrO}_2$  praha). (A) Ovisnost viskoznosti o brzini smicanja pri različitim masenim udjelima DOLAPIX CE64; (B) Ovisnost smičnog naprezanja o brzini smicanja pri različitim udjelima DOLAPIX CE64.
- Slika 4.7. Krivulje trećenja 60 %-tnih  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -t- $\text{ZrO}_2$  suspenzija (sustav s 85%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  te 55 %  $\text{ZrO}_2$  praha). (A) Ovisnost viskoznosti o brzini smicanja pri različitim masenim udjelima DOLAPIX CE64; (B) Ovisnost smičnog naprezanja o brzini smicanja pri različitim udjelima DOLAPIX CE64.

## POPIS TABLICA:

Tablica 1.1. Kristalne modifikacije  $ZrO_2$ .

Tablica 1.2. Izbor postupaka blikovanja keramike [3].

Tablica 1.3. Disperzije krutih tvari u kapljevinama [5].

Tablica 3.1. Sastav 0,01 %-tnih  $Al_2O_3$ -t- $ZrO_2$  suspenzija za mjerenje zeta potencijala.

Tablica 4.1. Vrijednost viskoznosti ( $\eta$ , mPas) za odabrane brzine smicanja ( $\dot{\gamma}$ ,  $s^{-1}$ ) za uzorak 1 (sustav s 95 %  $Al_2O_3$  te 5 %  $ZrO_2$  praha), uz različite masene udjele prahova u suspenziji te različite udjele disperzanta.

Tablica 4.2. Vrijednost smičnog naprezanja ( $\tau$ , Pa) za odabrane brzine smicanja ( $\dot{\gamma}$ ,  $s^{-1}$ ) za uzorak 1 (sustav s 95%  $Al_2O_3$  te 5 %  $ZrO_2$  praha), uz različite masene udjele prahova u suspenziji te različite udjele disperzanta.

Tablica 4.3. Vrijednost viskoznosti ( $\eta$ , mPas) za odabrane brzine smicanja ( $\dot{\gamma}$ ,  $s^{-1}$ ) za uzorak 2 (sustav s 85%  $Al_2O_3$  te 15 %  $ZrO_2$  praha), uz različite masene udjele prahova u suspenziji te različite udjele disperzanta.

Tablica 4.4. Vrijednost smičnog naprezanja ( $\tau$ , Pa) za odabrane brzine smicanja ( $\dot{\gamma}$ ,  $s^{-1}$ ) za uzorak 2 (sustav s 85%  $Al_2O_3$  te 15 %  $ZrO_2$  praha), uz različite masene udjele prahova u suspenziji te različite udjele disperzanta.

Tablica 4.5. Reološki parametri suspenzija oznake uzorak 1 (sustav s 95 %  $Al_2O_3$  te 5 %  $ZrO_2$  praha).

Tablica 4.6. Reološki parametri suspenzija oznake uzoraka (sustav s 85 %  $Al_2O_3$  te 15 %  $ZrO_2$  praha).

## 1. UVOD

Prva faza u proizvodnji keramičkih materijala (monolitnih i kompozitnih) je priprema mase za oblikovanje. Masa za oblikovanje može biti pripremljena u sljedećim oblicima: u obliku suspenzije za lijevanje, u obliku praha za prešanje i u obliku keramičkog tijesta za ekstrudiranje. Za oblikovanje monolitne i kompozitne keramike može se uporabiti hladno prešanje, hladno i vruće izostatičko prešanje, te injekcijsko prešanje. Navedeni postupci oblikovanja su vrlo učinkoviti za pripravu keramičkih proizvoda jednostavne geometrije s homogenom strukturom i gustoćom koja je blizu teorijskoj. Lijevanje suspenzije (*eng. slip casting*) je jednostavna, pouzdana, fleksibilna, ekonomski povoljnija i ekološki prihvatljivija tehnologija za proizvodnju monolitne i kompozitne keramike različite veličine i složenosti oblika proizvoda. Unatoč navedenim prednostima, postupak lijevanja može biti jako kompliciran ukoliko nisu odabrani odgovarajući parametri lijevanja, kao što su zeta potencijal, viskoznost, stabilnost, gustoća i sastav suspenzije.

Svaka pojava nesavršenosti u pripravi keramičke suspenzije rezultira heterogenim svojstvima zelenog izratka (sirovca) i konačnog (sinteriranog) keramičkog proizvoda. U svrhu eliminiranja heterogenosti nastoji se postići što bolja disperzija keramičkih prahova (krutih čestica) u određenom volumenu kapljevitog medija. Poznavanje i razumijevanje reoloških svojstava od izuzetne je važnosti u procesima oblikovanja keramičkih proizvoda te u optimiranju svojstava sirovca i sinteriranog proizvoda.

Povišena viskoznost suspenzija podrazumijeva otežano lijevanje u kalup. S ciljem smanjenja viskoznosti, suspenzijama se dodaju određeni aditivi (disperzanti, veziva, deflokulanti i dr.) koji mogu značajno utjecati na viskoznost. Djelovanje aditiva temelji se na onemogućavanju interakcija između keramičkih čestica putem elektrostatičke stabilizacije i/ili steričke stabilizacije.

Općenito, keramička industrija ima veliku potrebu za novim i učinkovitijim aditivima te se velik broj istraživanja provodi u smjeru ispitivanja utjecaja pojedinih vrsta i količine aditiva na viskoznost keramičkih suspenzija i svojstva konačnog keramičkog monolitnog i kompozitnog proizvoda..

U cilju potpune kontrole stabilnosti suspenzija i njihovih reoloških svojstava, potrebno je ispravno procijeniti stabilnost suspenzije. U tu svrhu koristi se mjerenje zeta potencijala i prividne viskoznosti pri točno određenim brzinama smicanja.



Međutim, kod procjene stabilnosti koncentriranih suspenzija ove metode imaju određena ograničenja. Iz tog razloga koriste se reološki dijagrami tečenja. Reološki dijagrami tečenja pokazuju ovisnost smičnog naprezanja o brzini smicanja, na temelju čega je moguće dobiti informacije o međudjelovanju između čestica u suspenziji. Za opisivanje i predviđanje tečenja suspenzija najčešće se koriste slijedeći modeli: Potencijski model, Herschel-Bulkleyjev model i Binghamov model.

## 1.1. Tehnička keramika

Keramika podrazumijeva čvrsti materijal građen od beskrajne trodimenzijske mreže sinteriranih kristalnih zrna i/ili amorfne strukture građenih od atoma metala vezanim s ugljikom, dušikom ili kisikom [1]. Ustrojstvo kovalentnih i/ili ionskih veza među atomima čini niz pravilno umreženih atoma (a ne zasebnih molekula) na osnovu kojih nastaju kristali, odnosno nepravilno umreženih atoma čije ustrojstvo definira amorfnu (staklastu) strukturu keramike.

Riječ keramika potječe od grčke riječi *keramos* a odnosila se na *glineno posuđe*, dok izvori sanskrt za isti izraz podrazumijevaju proces pečenja [2]. *Keramika* (eng. *ceramics*) je višeznačni pojam koji obuhvaća sve razrede anorganskih nemetalnih proizvoda koji su podvrgnuti visokim temperaturama prilikom proizvodnje ili uporabe. Za razliku od metalnih materijala kod kojih toplinska obrada predstavlja jednu od najčešćih završnih faza za dotjerivanje finalnih svojstava već gotovog proizvoda (izratka), kada se govori o procesu toplinske obrade keramike (sušenje sirovca, sinteriranje) podrazumijevaju se faze formiranja gotovog proizvoda kojemu se generalna svojstva nemogu dodatno poboljšati. Niska žilavost, velika rasipanja vrijednosti za svojstva, niska otpornost toplinskom umoru i niska vlačna čvrstoća čine negativne odlike keramike koje se u konstruiranju proizvoda trebaju uzeti u obzir. U izboru materijala keramika nad drugim materijalima prednjači višom tvrdoćom, višom tlačnom i savojnom čvrstoćom na povišenim temperaturama, većom krutosti, visokom otpornosti na trošenje i visokom kemijskom postojanosti u okolini različitog medija, niskom gustoćom, niskom toplinskom rastezljivosti, sigurnom opskrbom sirovinama i brojnim drugim sporednim odlikama.

Ulaganjem u razvoj i istraživanje keramike, temeljna svojstva višestruko su iskorištena u različitim specifičnim područjima primjene te tako visokorazvijeni materijal sadržan je pod pojmom tehnička keramika. Od širokog raspona područja primjene tehničke keramike izdvaja se nekoliko specifičnih: elektronika, strojogradnja, konstrukcija, procesna postrojenja, regulacijski dijelovi, biomedicina i mnoga druga područja u kojima se može osigurati "krojenjem strukture po mjeri" [3] te tako iskoristiti željena mehanička i fizikalna svojstva.

Prema kemijskom sastavu tehnička keramika općenito obuhvaća silikatnu keramika, oksidnu keramika i neoksidnu keramiku ovisno o kemijskom elementu koji je nosioc istoimene skupine [3].

Pod pojmom *oksidna keramika* podrazumijeva se materijal koji se uglavnom sastoji od jednokomponentnih i jednofaznih metalnih oksida (>90%) [3]. Prema mikrostrukturi oksidna keramika ima nizak ili nikakav udio staklene faze time se iz definicije izuzima silikatna keramika.

Povoljna cijena i široka primjena odlikuje najvažnijeg predstavnika oksidne keramike - aluminijev oksida ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [4]. Aluminijev oksid je bezbojna vrlo tvrda i teško taljiva kristalna supstanca koja se u prirodi nalazi kao korund, a industrijski se dobiva iz aluminijeva hidroksida (glinica) [5]. Tehnička oksidna keramika udjela od oko 80-99% aluminijev oksida može biti po mikrostrukturi kristala mikrokristalna i grubokristalna, što uvelike ovisi o kvaliteti sintetički spravljenog praha  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Razlike u mikrostrukturi kristala definiraju različita konačna svojstva keramičkih proizvoda, ali prije svega jaka ionska veza  $\text{Al}_2\text{O}_3$  određuje njegova specifična svojstva: visoka gustoća, niska žilavost, visoka čvrstoća i tvrdoća, dobra otpornost abrazijskom trošenju, otporan prema djelovanju agresivne okoline (osim ograničeno prema lužinama), dobar električni izolator, uz odgovarajuću preradu je proziran pa se rabi u optičkoj industriji, niska otpornost toplinskom umoru, niska cijena sirovine i usvojena tehnologija oblikovanja [6].

Korekcija svojstava gotovog proizvoda ne zasniva se na maksimalnom nego optimalnom udjelu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Radi poboljšanja generalnih svojstava  $\text{Al}_2\text{O}_3$  poželjno je dodati i male količine keramičkog praha: silicij oksida ( $\text{SiO}_2$ ) ili magnezij oksida ( $\text{MgO}$ ) ili cirkonij oksida ( $\text{ZrO}_2$ ). Tako visokokvalitetna keramika primjenjuje se u sljedećim specifičnim područjima primjene: elektronika i elektrotehnički inženjering, metalurški procesi, kemijske tehnologije, medicinske tehnologije, strojarstvo, vojna oprema i dr.

U području tehničke keramike kao neizostavna primjesa za proizvodnju keramičkih proizvoda visokih zahtjeva (uglavnom toplinskih) primjenjuje se cirkonijev oksidne keramike ( $\text{ZrO}_2$ ). Bijeli tvrdi prah cirkonij oksida je najvažniji spoj cirkonija koji se tali iznad 2700 °C. Cirkonijev oksidna keramika izuzetno je toplinski otporan

materijal koji karakterizira sastav od minimalno 90% cirkonij dioksida ( $ZrO_2$ ). U prirodi se nalazi kao mineral brazilit.

Ovisno o temperaturi cirkonijev oksid poprima tri kristalne modifikacije na različitim temperaturama. Iznad  $2370\text{ }^\circ\text{C}$   $ZrO_2$  poprima kubičnu kristalnu rešetku (c- $ZrO_2$ ). Na temperaturama ispod  $1170\text{ }^\circ\text{C}$   $ZrO_2$  transformira u monoklinsku kristalnu strukturu (m- $ZrO_2$ ), a između  $1170\text{ }^\circ\text{C}$  i  $2370\text{ }^\circ\text{C}$  poprima tetragonsku kristalnu strukturu (t- $ZrO_2$ ). Transformacija iz tetragonske u monoklinsku odvija se brzo uz popratnu pojavu porasta volumena 3-5 % što pri hlađenju uzrokuje lomove velikih razmjera [5]. Ova pojava transformacije  $ZrO_2$  oslabljuje mehanička svojstva gotovih proizvoda i na taj način čisti  $ZrO_2$  postaje beskoristan za primjenu, zbog toga se u proizvodnji gusto sinteriranih dijelova izvodi u kubičnoj i/ili tetragonsko-kubičnoj modifikaciji.

Sa namjerom da se uspori i eliminira kristalna transformacija dodaju se određene količine aditiva (stabilizatora) koji omogućavaju zadržavanje visoko temperaturne kubične (i/ili djelomično tetragonalne) strukture na sobnoj temperaturi. Za stabilizaciju kubične kristalne rešetke dodaju se dovoljne količine stabilizatora: magnezij oksid (MgO) ili kalcij oksid (CaO) ili itrij oksid ( $Y_2O_3$ ). S obzirom na zadržanu kristalnu strukturu na sobnoj temperaturi,  $ZrO_2$  može biti klasificiran prema tablici 1.1.

Transformacijsko ojačanje  $ZrO_2$  keramike, koja u svojoj strukturi sadrži tetragonske kristale, je pozitivan učinak transformacije tetragonske u monoklinsku kristalnu rešetku a ostvaruje se pod kontroliranim utjecajem tlaka pri povećanju volumena što omogućava zatvaranjem pukotina, usporavanjem njihovog rasta ili uzrokovanjem račvanja. Kod PSZ (prema tablici 1.1.), a naročito kod TZP keramike, to rezultira velikom čvrstoćom dijelova koji se mogu primjenjivati do temperature  $600\text{ }^\circ\text{C}$  [3]. Zbog fenomena transformacijskog ojačanja, najveću primjenu imaju pojavni oblici PSZ-a sa čisto metastabilnom tetragonalnom sitnozrnatom strukturom (TZP) u koju je dodan i jednoliko raspodijeljen  $Y_2O_3$  (oko 5,15 %) kratice YTZP.

Tablica 1.1. Kristalne modifikacije ZrO<sub>2</sub> [3].

Puni naziv		Kratica
<b>Opća podjela</b>		
Potpuno stabiliziran cirkonij oksid ( <i>eng. - fully stabilized zirconia</i> )		FSZ
Djelomično stabiliziran cirkonij oksid ( <i>eng. partly stabilized zirconia</i> )		PSZ
Pojavni oblici <b>PSZ</b> -a [5]	Polikristalni tetragonski cirkonij oksid ( <i>eng. tetragonal zirconia polycrystal</i> ) Stabiliziran s: itrijem (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), cerijem (rijeđe)	TZP
	Transformacijski žilavljen cirkonij oksid ( <i>eng. tetragonally toughened zirconia</i> ) Unutar velikih kubičnih faza fino dispergirane tetragonalne faze (npr. MgO)	TTZ

Zahvaljujući mikrostrukturi bez staklene faze, ili s vrlo malim udjelom iste, cirkonijev oksid odlikuju specifična temeljna svojstva: visoka gustoća, visoka toplinska rastezljivost (kao u metala pa je prikladan za spajanje s njima), modul elastičnosti kao u čelika, niska otpornost toplinskom umoru, niska toplinska provodnost (dobar izolator), visoka čvrstoća i žilavost, dobra otpornost trošenju, niska tvrdoća, visoka cijena praha, vodljivost kisikovih iona [6].

Dodavanjem volumnog udjela od oko 10 % cirkonij oksida moguće je poboljšati nedostatke aluminij oksidne keramike, na taj način formira se Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> kompozitna keramika ZTA (zirconia toughened alumina) sljedećih svojstava: savojna čvrstoća, lomna žilavost  $K_{IC}$ , modul elastičnosti, toplinska rastezljivost

[7,8]. Kompozitni materijali ili kompoziti su dobiveni umjetnim spajanjem dvaju ili više kemijski različitih materijala s jasnom granicom između njih. Osim toga, kompoziti su heterogeni materijali koji se sastoje od više komponenti s ciljem dobivanja takvih svojstava kakva ne posjeduje niti jedna komponenta zasebno.

Monolitna aluminij oksidna keramika ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ima nisku lomnu žilavost ( $<5 \text{ MPam}^{1/2}$ ) nisku savojnu čvrstoću ( $<600 \text{ MPa}$ ) i veliku otpornost na trošenje. Tetragonalna modifikacija cirkon oksidne keramike koja je stabilizirana itrijem ( $\text{t-ZrO}_2$ ) ima relativno visoku lomnu žilavost ( $6-15 \text{ MPam}^{1/2}$ ), visoku savojnu čvrstoću ( $1000-1500 \text{ MPa}$ ) i visoku otpornost na trošenje. Mehanička i tribološka svojstva monolitne  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike mogu se poboljšati dodatkom  $\text{t-ZrO}_2$  keramike.

## 1.2. Oblikovanje keramike

Polazna sirovina za pripravu keramičkih proizvoda može biti prirodnog i sintetičkog porijekla. Prirodne sirovine (stijene, minerali) u izvornom obliku su neprimjenjive za korištenje stoga se prerađuju u polazne materijale (prahove) definirane čistoće, veličine čestica, raspodjele veličine čestica i heterogenosti. Prednost se daje kemijski pripremljenim materijalima odnosno sintetički pripremljenom prahu koji je nastao u visoko kontroliranim uvjetima gdje je kemijski sastav i raspodjela veličine čestica precizniji. Recepture sintetičkih pripremljenih prahova variraju ovisno o proizvođaču što rezultira rasipanjem svojstava zelenog izratka (sirovca) jednako kao i gotovih proizvoda.

Izbor najprikladnijeg postupka oblikovanja keramičkih proizvoda prema zadanim zahtjevima, geometriji, veličini izratka i isplativosti, uvjetuje odabir prikladne sirovine (prema vrsti, čistoći, veličini zrna, specifičnoj površini) i aditiva (pomoćnih sredstava) kao i njihov optimalni omjer. Opća klasifikacija aditiva [3]:

- (anorganska) pomoćna sredstva za sinteriranje
- sredstva za tečenje
- plastifikatori
- učvršćivači

Pod pojmom oblikovanje keramike podrazumijeva svako mijenjanje oblika tijekom proizvodnje keramičkih proizvoda a obuhvaća postupke: oblikovanja (priprava

zelenog izratka-sirovca) i oblikovanja (obrada u sirovom stanju tzv. zelena obrada, obrada u pretpečenom stanju tzv. bijela obrada, završna obrada na zadane dimenzije). Postupci oblikovanja keramike mogu se podijeliti u sljedeće temeljne skupine ili prema tablici 1.2.:

- prešanje (vlažnost 0-15%)
- plastično oblikovanje (vlažnost 15-25%)
- lijevanje (vlažnost >25%)

Tablica 1.2. Izbor postupaka oblikovanja keramike [3].

<b>Postupci oblikovanja</b>
<b>F1 Lijevanje</b>
Lijevanje suspenzije s lijevanjem punih i šupljih dijelova s usisnim lijevanjem Tlačno lijevanje Lijevanje folija
<b>F2 Plastični oblici</b>
Naštrcavanje, naštrcavajuće lijevanje Ekstrudiranje Kopirno tokarenje
<b>F3 Prešanje</b>
Suho prešanje Izostatičko prešanje Vlažno/mokro prešanje
<b>F4 Specijalni postupci</b>
Oblaganje (garniranje) Laminiranje

Za različite postupke oblikovanja zelenog izratka, moraju se prirediti specifične završne mase u obliku: suspenzija za postupke lijevanja, ili granulata za postupke prešanja, ili keramičkih "tijesta" za procese ekstrudiranja. Optimalan omjer ulaznih sirovine i aditiva u završnoj masi prihvatljiv je za daljnje oblikovanje ukoliko je

tijekom priprave po potrebi prošla postupke: mljevenja, miješanja, filtriranja, granuliranja i/ili sušenja - u svrhu ujednačavanja sastava. Proizvedeni sirovac pokazuje različite gradijente gustoće, ovisno o prahu, veličini i obliku izratka kao i o izabranom postupku oblikovanja [3].

Područje interesa ovog rada odnosi se na pripravu mase u obliku suspenzije za proces oblikovanja kompozitne keramike sastava  $Al_2O_3-t-ZrO_2$  lijevanjem u gipsani kalup (*eng. slip casting ili germ. Schlickergiessen*).

### 1.3. Priprava stabilne suspenzije

Industrijsku proizvodnju kompleksnih keramičkih proizvoda bilo da se radi o izradi prototipova, geometrijski kompliciranim dijelovima ili dijelovima velikih dimenzija, moguće je ostvariti postupkom lijevanja stabilne suspenzije u porozne upijajuće gipsane kalupe (*eng. slip casting*). Za postizanje stabilne koloidne suspenzije nastoji se postići što uspješnija disperzija čestica keramičkog praha bez aglomeracije što rezultira homogenom mikrostrukturom. Izdvajanjem tekućine iz suspenzije stvara se na stjenkama sloj čestica koje u slučaju punog odljevka rastu do konačnog oblika izratka. U slučaju šupljeg lijeva suvišna masa suspenzije se izlijeva, nakon postizanja odgovarajuće debljine stjenke [3].

Svaka pojava nesavršenosti u pripravi keramičke suspenzije rezultira heterogenim svojstvima zelenog izratka - sirovca i konačnog sinteriranog keramičkog proizvoda. U svrhu eliminiranja heterogenosti nastoji se postići što bolja disperzija keramičkih prahova (krutih čestica) u volumenu kapljevitoz medija. Takav disperzni sustav prema tablici 1.3. čini jedan koloidni sustav u kojem su čestice dispergirane faze veće nego u molekularnim otopinama a manje nego u krupnih disperzija.

U koloidnom sustavu koloidne čestice čine agregate vrlo velikog broja molekula koje u otopini posjeduju električni naboj a njihovo gibanje slijedi postulate Brownovog gibanja. Sve tvari mogu se prevesti u koloidno stanje ako ih se dovede do određenog stupnja disperziteta [5]. Koloidne otopine ili koloidi se općenito mogu prirediti disperzijom većih čestica (mehaničkim usitnjem, peptizacijom), ili kondenzacijom molekularnih otopina.



Tablica 1.3. Disperzije krutih tvari u kapljevinama [5].

Grube disperzije	Koloidne otopine	Molekularne otopine
Čestice veće od 0,1 $\mu$ m	Čestice od 0,001-0,1 $\mu$ m	Čestice manje od 0,001 $\mu$ m
Čestice vidljive mikroskopom	Čestice vidljive ultra-mikroskopom	Čestice nevidljive ultra-mikroskopom
Čestice ne prolaze kroz filter-papir	Čestice prolaze kroz filter-papir	Čestice prolaze kroz filter-papir
Ne difundiraju	Ne difundiraju	Dobro difundiraju
Ne dijaliziraju	Ne dijaliziraju	Dobro dijaliziraju
Brzo sedimentiraju	Sporo sedimentiraju	Ne sedimentiraju
Mutne su	Opaliziraju ili su bistre	Bistre su

Koloidne otopine krutih tvari u mediju još se nazivaju i solovi, a prema disperznom sredstvu postoje hidrosoli (vodeni medij), alkosoli, aerosoli (plinovit medij), itd. S obzirom na interakciju s otapalom (disperznim medijem) koloidi se dijele na:

-liofilne –privlače otapalo (npr. u slučaju vodenog otapala hidrofilno)

-liofobni – odbijaju otapalo (npr. u slučaju vodenog otapala hidrofobno)

Hidrofilni koloidi mogu vezati velike količine vode, pa se teško koaguliraju. Hidrofobni koloidi lako koaguliraju i ne mogu se ponovo otopiti. Solovi metala su hidrofobni, dok hidrofilni solovi imaju nekakvu kemijsku sličnost s vodom, primjerice OH-skupine za stvaranje vodikovih veza [9]. Koagulirani oblik liofilnog sola redovno je želatinozne konzistencije i zove se gel. Peptizacija je proces obrnut od koagulacije, tj. prelazak koloida iz stanja gela u stanje sola i izvodi se uz dodatak elektrolita što se ostvaruje dodatkom sredstva za peptiziranje.

Svojstva koloida temelje se na interakcijama na površini čestice, stoga što je veća površina čestice veće su i interakcije među česticama, odnosno veći je stupanj disperzije. Nastoji se upotrijebiti onu veličinu čestica koje posjeduju velike omjere jedinične površine i volumena čije su ukupne površine velikih razmjera. Primjerice, kada bi se čestica u obliku kocke duljine 1cm usitnila na  $10^{18}$  sićušnih kockica

brida 10nm, ukupna površina (od  $6 \times 10^6 \text{ cm}^2$ ) veličine je teniskog terena [9]. Spuštajući se na spomenutu nanorazinu koloidnog sustava disperzne oku nevidljive čestice mogu se otkriti tehnikama kao što su: rasipanje svjetla, osmoza ili/i sedimentacijom. Ukoliko u disperznom sustavu dugotrajno dominiraju privlačne sile među molekulama, takav će se sustav definirati kao nestabilan. Razumijevanjem intermolekularnih privlačnih sila u koloidnoj disperziji, moguće je nametnuti takve odbojne sile koje su u stanju dugoročno održati sustav u području stabilnosti.

Derjaguin, Landau, Varwey i Overbeek (DLVO) imena su znanstvenika 20. st. koji su DLVO teorijom opisali interakciju sila među nabijenim česticama u kapljevitom mediju [10]. DLVO teorija opisuje stabilnost koloidnih disperzija koja se podrazumijeva znanja o privlačnim van der Waalsovima silama među molekulama (nano česticama) i odbojnim elektrostatskim i/ili silama dvosloja [11].

Relativno slabe intermolekularne Van der Waalsove privlačne sile redovito su prisutne u disperznim koloidnim sustavima a ostvaruju se na tri moguća načina uglavnom ovisna o gibanju elektrona.

Prvi način odnosi se na inače električki neutralne molekule koje uslijed trajne distorzije u raspodjeli električnog naboja (ovisno o nesimetričnoj koncentraciji elektrona) zaposjedne u jednom dijelu pozitivan a u drugom dijelu negativan električni naboj te na taj način postaju trajni dipoli među kojima se ostvaruju privlačne sile. U prisutnosti trajnih dipola može se privremeno narušiti, odnosno inducirati, električni naboj polarnih ili nepolarnih molekula u okolini. Tako inducirane privlačne sile između trajnih dipola i susjedno induciranih vremenski ovisnih dipola predstavlja drugu skupinu Van der Waalsovih privlačnih sila. Treći slučaj ostvarivanja Van der Waalsovih privlačnih sila je uspostavljanje istih među molekulama koje pri određenim temperaturama kondenziraju neovisno o prisutnosti trajnih dipola [11].

Nestabilnost koloida pripisuje njihovoj velikoj površini i termodinamički gledano, velikoj Gibbsovoj energiji, koja se nastoji uravnotežiti srastanjem koloida u veće nakupine koje padaju na dno kao talog ili se dižu na površini kao uljni sloj što je u slučaju homogenog disperznog keramičkog koloida nepoželjno. Dakle, za postizanje stabilnosti koloidnog sustava potrebno nametnuti onu razinu odbojnih

sila među molekulama koloida koje će dugoročno nadmašiti Van der Waalsove privlačne sile među česticama.

Postoje dva najčešća mehanizma za unošenje takvog električnog naboja na površini čestice (molekule) koji pridonose stvaranju odbojnih sila odnosno pridonosi stabilnosti cjelokupnog disperznog koloidnog sustava (suspenzije). To su:

1. Elektrostatička stabilizacija koloida – električni dvosloj
2. Sterička stabilizacija koloida - induciranim polimerom

Električni naboj površine molekula može se inducirati na dva načina. Prvi način, ionizacijom ili disocijacijom molekula (prema kemijskoj jednadžbi (1) i (2) ) i drugi adsorpcijom iona iz polarne otopine (voda). Oznaka  $MO$  u kemijskoj jednadžbi predstavlja amfoterni oksid koji pod određenim uvjetima stvaraju katione a pod drugim uvjetima anione,  $M$  oznaka za kation kao npr.  $Al^{3+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Y^{3+}$  ili  $Si^{4+}$ .



Proces disocijacije osim što formira električni naboj čestica amfoternog oksida mijenja i pH vrijednost otopine. Kiselina je tvar koja u otopini daje proton (protodonor) koji se veže na bazične skupine i na taj način ukupni naboj molekule je pozitivan, obrnuto slijedi ukoliko se radi o bazičnoj otopini (protonakceptor) makromolekula je negativno nabijena jer gubi proton sa kiselih skupina. Izjednačena koncentracija  $MO^{-}$  i  $MOH_2^{+}$  pri određenim pH vrijednostima rezultira da je ukupan naboj jednak nuli što se naziva izoelektrična točka [12]. Naboj površine je negativan pri pH vrijednostima većim od pH izoelektrične točke, a pozitivan pri manjim vrijednostima pH izoelektrične točke.

### 1.3.1. Elektrostatička stabilizacija suspenzija

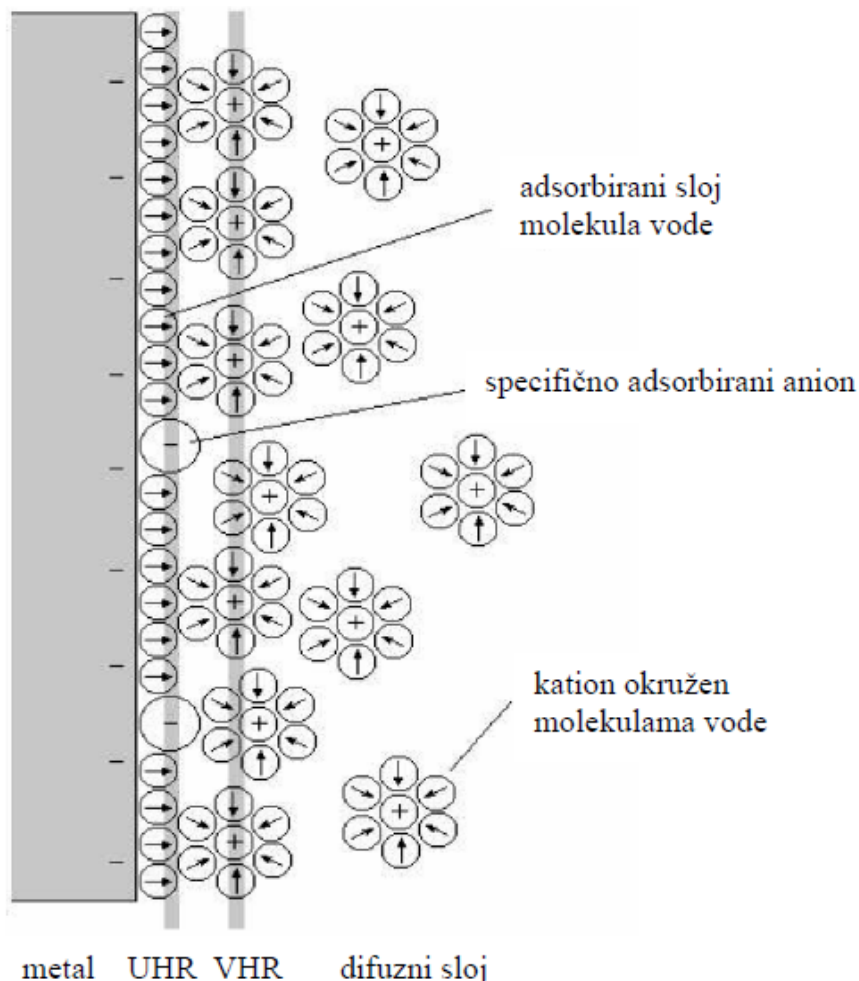
Voda korištena kao disperzant u pripravi keramičke suspenzije sadrži otopljene prirodne komponente soli koje utječu na ravnotežu reakcije disocijacije što rezultira slobodnim ionima u disperziji. Ravnoteža reakcije disocijacije definirana je pH

vrijednošću jednako kao i koncentracijom otopljenih iona. Takvi slobodni ioni u disperznom sustavu ovisno o vrsti i proporcijama, u interakciji su s vodom i sa krutim disperznim česticama pri čemu disperzne čestice disociraju ili adsorbiraju ione i postaju električki nabijene. Električni potencijal površine čestice privlači ione suprotnog naboja i na taj način se stvara ionska atmosfera. Ukoliko su krute disperzne čestice amfoterni oksidi (kao što je  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) površina se neutralizira adsorpcijom protona u mediju koji sadrži određenu koncentraciju  $\text{HNO}_3$  (dušične kiseline) i/ili adsorpcijom polielektrolita. Prianjanjem čestica neke tvari na površinu koloidne čestice ostvaruje se ravnomjeren sloj nepomičnih iona koji čvrsto priliježu na površinu i suprotno nabijen ion zajedno tvore električni dvostruki sloj (dvosloj). Na taj način uspostavlja se neutralnost nabijene površine čestice u kojoj dvosloj čini vrstu zaštitnog filma koji stabilizira sučelje i neprobojan je za druge čestice. Ioni suprotnog naboja od površine (protuioni) osim što pridonose formiranju električnog dvostrukog sloja, ravnomjerno se distribuiraju s ionima jednakog naboja kao i površina (koioni) u blizini površine čestice prema slici 1. Dio otopine u kojem je raspodjela protuiona i koiona homogena naziva se *bulk* otopina [13]. Na slici 1.1 označena Helmholtzova ravnina definirana je na modelu koji pretpostavlja da je naboj iona na površini metala neutraliziran nabojem protuiona iz otopine na udaljenosti  $\delta$  od površine pri čemu se potencijal linearno smanjuje od površine prema protuionima u otopini. U prilog tome ide i Columbov potencijal točkastog naboja koji je obrnuto proporcionalan udaljenosti od naboja.

Gouy-Chapman-Sternov model uključuje Helmholtzov model, uz određene pretpostavke: ione aproksimira kao točkaste naboje, električnu permitivnost dvosloja uzima kao konstantnu vrijednost te pretpostavlja homogenost otapala na atomskoj skali. Električni se dvosloj sastoji od Sternovog i difuznog sloja. Sternov sloj obuhvaća dvije ravnine: unutrašnju Helmholtzovu ravninu (UHR) i vanjsku Helmholtzovu ravninu (VHR). Ioni se mogu kretati slobodno u difuznom sloju koji se proteže od vanjske Helmholtzove ravnine i prelazi u *bulk*, odn. homogenu otopinu.

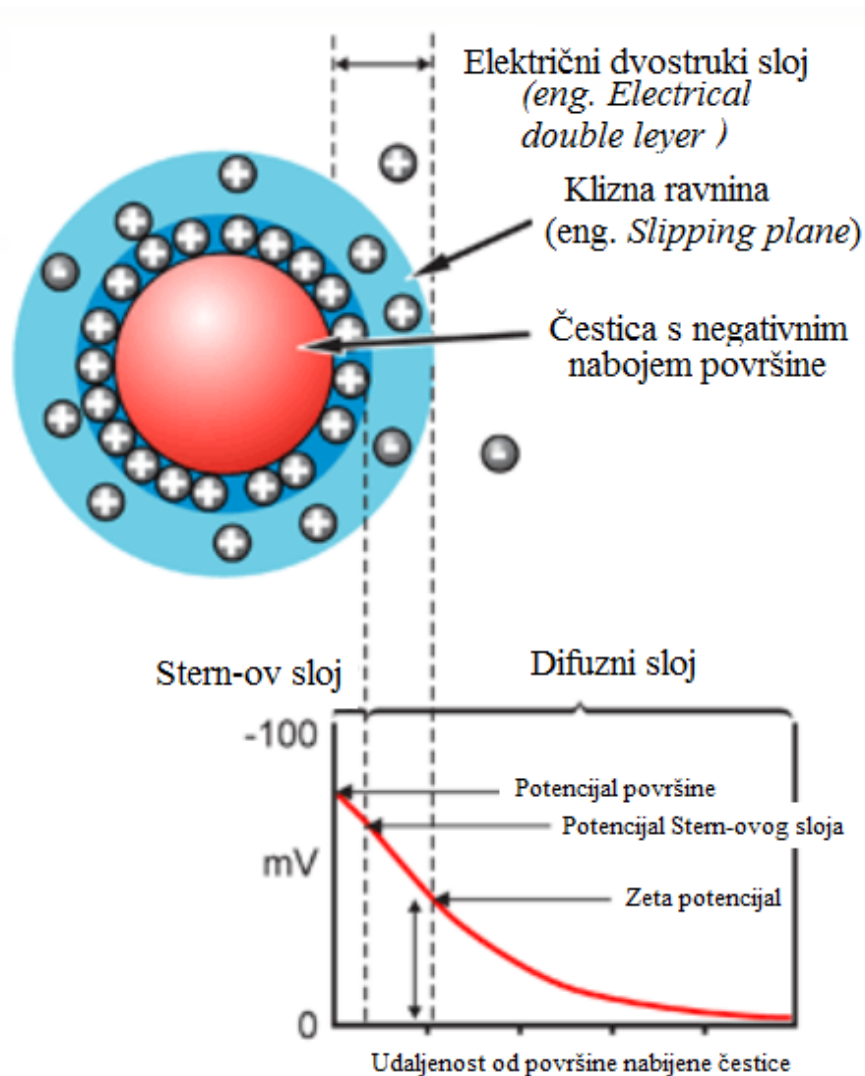
Električni dvosloj daje solu kinetičku stabilnost. Stabilnost električnog dvostrukog sloja moguće je narušiti ukoliko se sustavu dovede energije, najčešće zagrijavanjem, koja potiče ubrzano termodinamičko gibanje čestica. Tada se pri

sudaru dvije čestice razbijaju dotad čvrsto priljubljeni slojevi iona na površini čestice i nastaju nakupine.



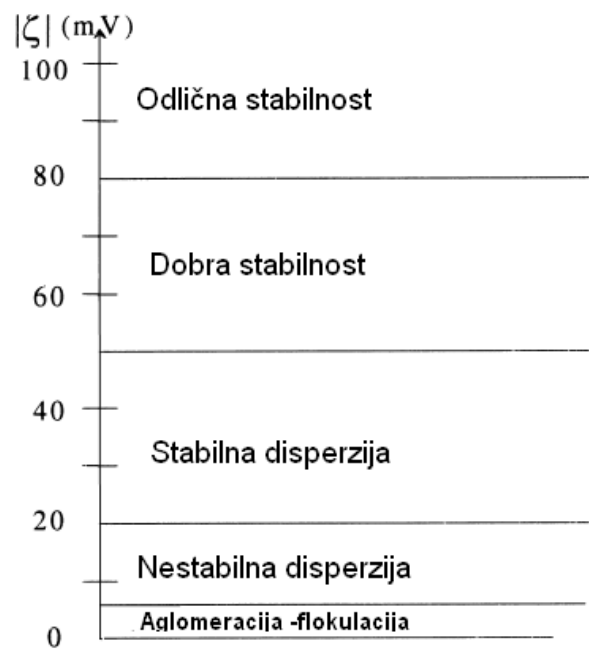
Slika 1.1. Prikaz Sternovog i difuznog sloja. Unutrašnja Helmholtzova ravnina (UHR) se definira kao središte specifično adsorbiranih aniona. Vanjsku Helmholtzovu ravninu (VHR) definiraju ioni koji nisu izgubili omotač otapala (hidratacijsku ovojnicu) [13].

Prema slici 1.2. vidljivo je kako potencijal površine čestice linearno opada u Sternovom sloju i eksponencijalno u difuznom sloju. Granica Sternovog i difuznog sloja naziva se ravnina posmaka. Ravninu posmaka čini polumjer smicanja sfere koja zahvaća čvrsti sloj iona čiji se potencijal, za razliku od homogenog medija, povezuje s mobilnošću čestice i naziva se elektrokinetički ili zeta potencijal  $\zeta$ . Zeta potencijal je fizikalno svojstvo odnosno mjerljiva veličina koja zapravo predstavlja potencijal vanjskog radijusa električnog dvostrukog sloja.

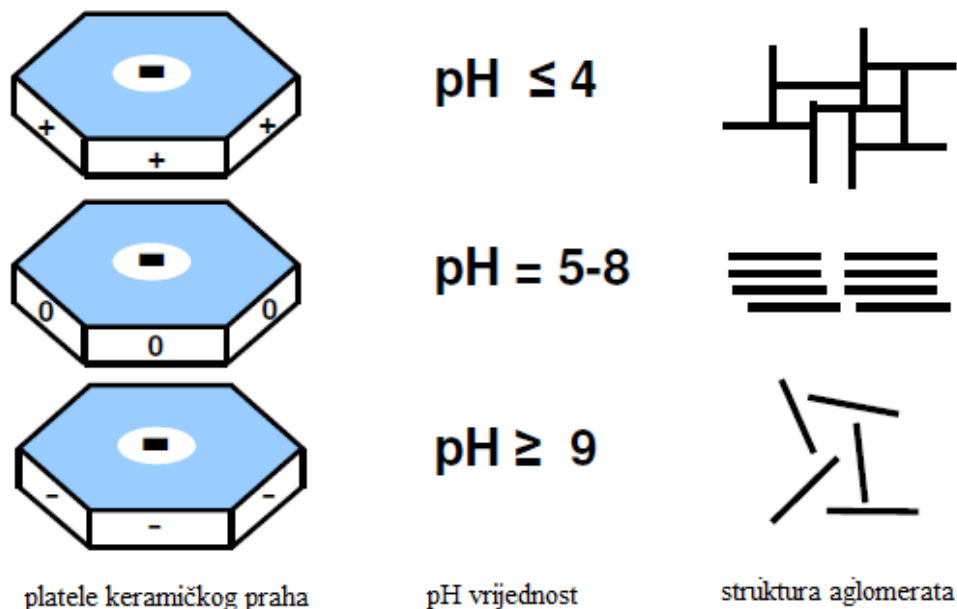


Slika 1.2. Shematska ilustracija promjene potencijala s udaljenošću se od površine čestice [15].

Poznavajući vrijednost zeta potencijala koloidnih sustava moguće je predvidjeti dugoročnu stabilnost. Zeta potencijal je vrlo dobar pokazatelj interakcija među koloidnim česticama. Stabilne suspenzije (slika 1.3.) iskustveno su definirane pri vrijednostima iznad od  $\mp 30\text{mV}$  pri čemu sve čestice u suspenziji imaju visok negativni ili pozitivni zeta potencijal radi čega se međusobno odbijaju [14]. Dodavanjem određene količine lužine i/ili kiseline naboj na površini čestice postupno se mijenja, a padne li ispod granične vrijednosti ( $\mp 30\text{mV}$ ) čestice počinju aglomerirati. Prema slici 1.4. za postizanje dugoročne stabilnosti visoko koncentrirane keramičke suspenzije najpoželjniji je bazični medij [15].



Slika 1.3. Stabilnost suspenzije u ovisnosti o vrijednosti zeta potencijala [16].



Slika 1.4. Raspodjela naboja na površini čestice keramičkog praha. Čestice keramičkog praha prikazane su u obliku platela [15].

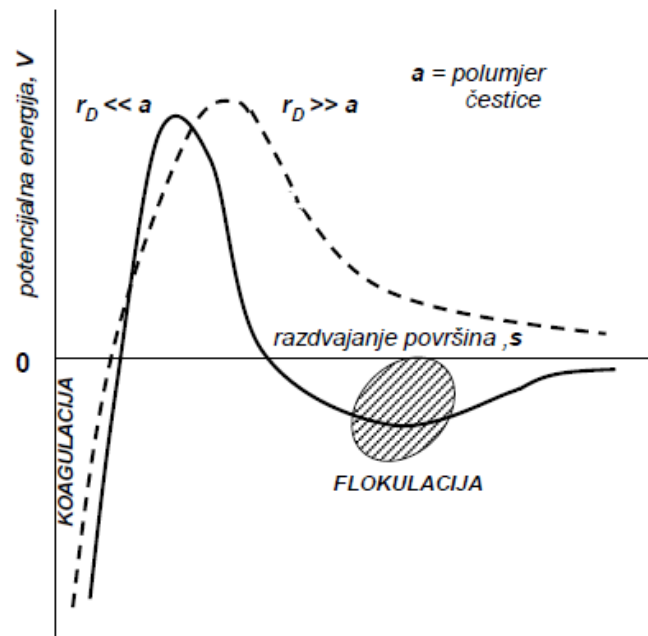
DLVO teorija stabilnosti liofobnih disperzija opisuje teorijsku ovisnost potencijalne energije ( $V$ ) dviju čestica u odnosu na njihovu udaljenost ( $s$ ) površina za granične debljine dvostrukog sloja (isprekidana i puna linija na slici 1.5.). Procjena debljine

dvostrukog sloja može se izraziti pomoću debljine ionske atmosfere u teoriji Debeya i Hückela:

$$r_D = \left( \frac{\varepsilon RT}{2\rho IF^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

Gdje je:

- $\varepsilon$  permitivnost medija ( $\varepsilon = \varepsilon_0 \times \varepsilon_r$ ),
- $\varepsilon_0$  apsolutna dielektrična konstanta ili dielektrična permitivnost vakuuma [ $C^2 J^{-1} m^{-1}$ ] ili [ $C^2 N^{-1} m^{-2}$ ] ili [ $F m^{-1}$ ],
- $\varepsilon_r$  relativna permitivnost ili dielektrična konstanta tvari pri određenoj temperaturi i frekvenciji električnog polja,
- $\rho$  gustoća otopine,
- $I$  ionska jakost otopine [13].



Slika 1.5. Ovisnost potencijalne energije o razmaku čestica i debljini dvosloja  $r_D$  - agregacija nastupa u područjima negativne energije [9].



Širina dvosloja može se izraziti kao Debeyeva duljina  $\kappa^{-1}$ :

$$\kappa^{-1} = \left( \frac{e^2 \sum n_i^0 z_i^0}{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T} \right)^{-1/2} \quad (4)$$

Pri čemu je:

- $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$  C - iznos elementarnog naboja
- $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$  C<sup>2</sup>J<sup>-1</sup>m<sup>-1</sup> - permitivnost vakuuma
- $\varepsilon_r = 79,38$  - dielektrične konstante vode pri temperaturi 25°C
- $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$  J/K – Boltzmannova konstanta
- $T = 298,15$  K termodinamička temperatura

Skraćeni izraz na ovisnost Debyeve duljine o ionskoj jakosti elektrolita:

$$\kappa^{-1} = \frac{10}{\sqrt{I}} \quad (5)$$

Privlačne van der Waals-ove sile među malim razmakom čestica prevladavaju ako je debljina električnog dvostrukog sloja ili debljina ionske atmosfere (prema Debye, Hückel) manja od polumjera čestice što rezultira koagulacijom disperzne koloidne otopine u kojoj se sav elektrolit vezuje za disperzne čestice.

Slabljenje ili jačanje potencijalne električne energije površine čestice ovisi o promjeni pH vrijednosti sustava. Oslabi li električni potencijal površine čestice u otopini visoke ionske jakosti postupno nastaju agregati koji se mehanički ponovno mogu disperzirati. Ova pojava naziva se flokulacija i karakteristična je za područje minimuma na krivuljama toka električnog potencijala na slici 1.5.

Kako se koncentracija iona povećava i gusto raspoređuje po površini čestice debljina električnog dvostrukog sloja se može smanjiti i do nekoliko angstroma debljine u koncentriranim otopinama [17]. Osim koncentracije iona za ionsku jakost otopine važna je što niža valencija slobodnih kationa, što osigurava jače odbojne sile među česticama. Zamjena kationa viših valencija niskima omogućavaju deflokulanti, prema slici 1.6. Divalentni kationi zamjenjuju se jednovalentnim

kationima dodavanjem deflokulanata u disperzni sustav na taj način jačaju odbojne sile među česticama.



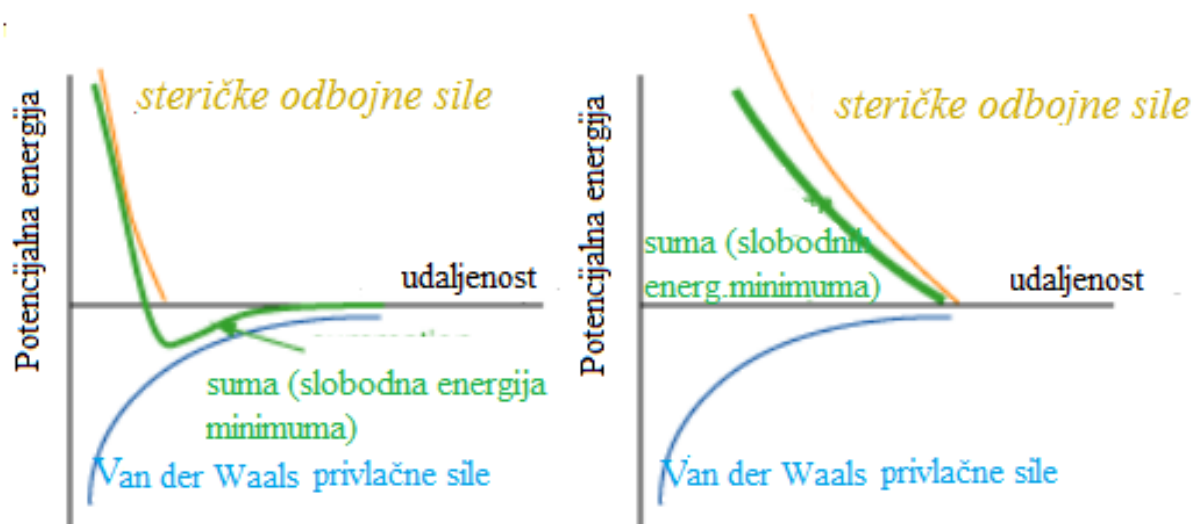
Slika 1.6. Utjecaj izmjene kationa na električni dvosloj u svrhu povećanja njegove debljine [15].

Interakcija van der Waalsovih privlačnih i odbojnih energija električnog dvostrukog sloja predstavlja mrežu energija odnosno energijsku barijeru sustava. Magnitudu energijske barijere sutava definira Hemakerova konstanta (konstanta materijala), potencijal površine čestice i ionska jakost [12].

### 1.3.2. Sterička stabilizacija suspenzija

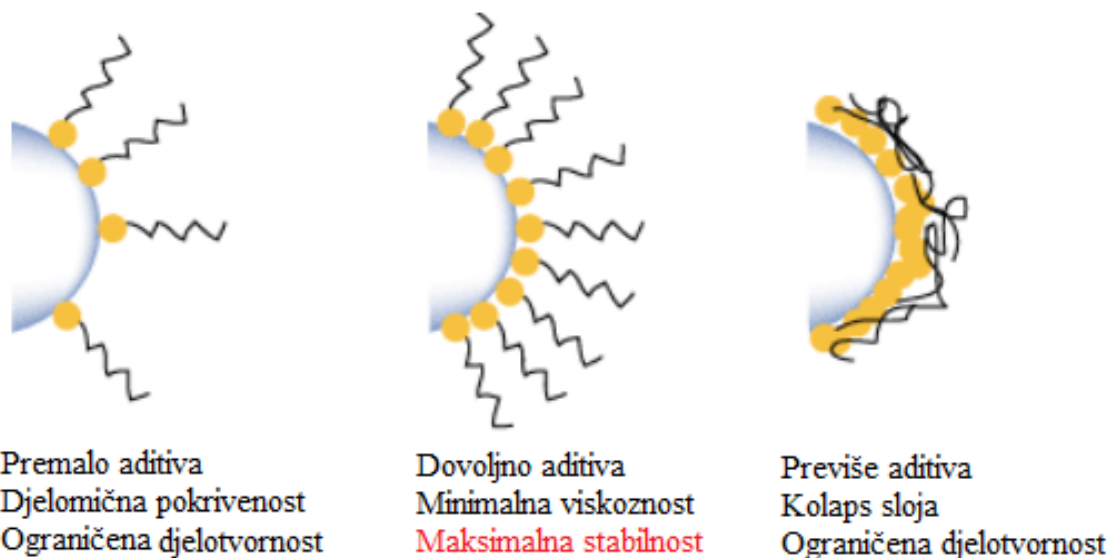
Stabilizacija koloidne suspenzije nabojem (električnim dvostrukim slojem) gubi na učinkovitosti u većini organskih otapala i omekšavala s niskom dielektričnom konstantom. Pri tome, visoki dodaci lužine ili kiseline mogu uzrokovati nepoželjnu pojavu otapanja čestica koloidnog sustava zbog toga nije preporučljivo oslanjati se na ekstremne pH vrijednosti pri postizanju stabilnosti koloidne suspenzije. Ako se u disperzni sustav umjesto električnog dvostrukog sloja na velikoj specifičnoj površini čestice uvedu i dugoročno smjeste molekule određenog afiniteta i postojanosti tada sustav ostaje trajno disperziran. Najpoznatije takve molekule koje osiguravaju raspršenost koloida su specijalizirani dodaci–polimerni disperzanti (slika 1.7.). Čvrsto usidrenje polimernog sloja na površinu čestica koloidnog sustava pospešuje djelovanje odbojnih sila te se na taj način ostvaruje

tzv. sterička stabilizacija. Za razliku od elektrostatičke stabilizacije, steričku stabilizaciju organskim molekulama karakteriziraju odbojne sile kratkog doseg.



Slika 1.7. Smanjenje viskoznosti koloidnog sustava pomakom minimuma potencijalne energije. Bez polimernog disperzanta (lijevo); s polimernim disperzantom (desno) [18].

Optimalna gustoća, debljina i pokrivenost polimernog sloja na površini čestice obećava formiranje energetske barijere prema privlačnim van der Waalsovima silama. Osim toga, dobra topivost polimernog sloja u okolnom mediju (otapalu), kao i sama kvaliteta otapala, također pridonose karakteru uspostavljenih sila među česticama (slika 1.8.). Dobra topivost polimernih lanaca u otapalu prolongira njihovu razgranatost što pospješuje jačinu odbojnih sila među česticama, u suprotnom polimerni lanci vrlo plitko naliježu na površinu čestice i preslabi su da podnesu privlačne van der Waalsove sile među česticama. Flory-Hugginsov parametar  $\chi$  karakterizira kvalitetu otapala, slaba otapala definirana su vrijednostima  $\chi > 0.5$  [12].



Slika 1.8. Razina uspješnosti steričke stabilizacije obzirom na raspodjelu polimernih lanaca po površini čestice u koloidnoj suspenziji [18].

Može se zaključiti kako su mehanizmi elektrostatičke i steričke stabilizacije koloidnih suspenzija osjetljivi ali vrlo poželjni mehanizmi koji obećavaju relativno dugoročnu raspršenost čestica u suspenziji što je suprotno od same prirode interakcija čestica suspenzije koje u mirovanju uslijed gravitacije sedimentiraju. Dugoročno raspršene čestice suspenzije poprimaju na taj način karakteristike stabilnih koloidnih sustava u kojima dodatno Brownovo gibanje drži čestice na okupu.

U slučaju keramičkih suspenzija nastoji se pripremiti visoko koncentrirane suspenzije ali i izbjeći ekstremne vrijednosti pH a da se pri tome omogućiti stvaranje električnog dvostrukog sloja. Tako visoke zahtjeve moguće je ostvariti elektrosteričkom stabilizacijom koja objedinjuje elektrostatičke i steričke mehanizme stabilizacije a ostvaruje se korištenjem specijaliziranih dodataka u funkciji disperzanata.

Takvi specijalizirani disperzanti visoke molekularne težine takozvani polielektroliti sastavljeni su od makromolekula polimera sa znatnim udjelom građevnih jedinica koje na bočnim lancima sadrže ionske i/ili lako ionizirajuće skupine [19]. Polielektroliti su polimeri visoke gustoće naboja koji nastaju disocijacijom njihovih električki nabijenih skupina (npr. amino i karboksilnih skupina) u vodi. Kod

istoimenih ionskih skupina jedne molekule dolazi do elektrostatskog odbijanja pri čemu u otopini poprima oblik ispružene niti. Na taj način lanci polimernih molekula na površini čestice zauzimaju prostor i koče kretanje molekule otapala što rezultira većom viskoznošću otopine. Usprkos slabom afinitetu polimera i površine čestice dugi lanci polimera ostaju čvrsto adsorbirani velikim brojem segmenata zahvaljujući čvrstoj ionskoj interakciji s površinom čestice. Osim istoimenih ionskih skupina molekule postoje i one koje sadrže kationske i anionske skupine a nazivaju se poliamfolitima [20].

Ukupan naboj molekula polielektrolita je varijabilan jer ovisi o jakosti monomera koji ih sačinjavaju postoje slabi i jaki polielektroliti i pH vrijednosti otopine. Disocijacijom polielektrolita povećava se ionska jakost otopine, a time i njena električna vodljivost. Molekularne strukture ionizirajućih skupina ubraja homopolimere (npr. poliakrilna kiselina – PAA ili polietilen imin – PI) te kopolimeri sa jednim ili više ionizirajućih segmenata [21].

U otopini smjese polimera mogu se razlikovati odvojene faze od kojih svaka sadrži jedan tip polimera (ukoliko su nekompatibilni), što uslijed mreže suprostavljenih naboja omogućava aktivni transport linearnih polielektrolita stvarajući tako interpolimernim kompleks. Adsorpcijom polielektrolita suprotnih naboja na površinu čestice u kontroliranim uvjetima endotermne reakcije, nastaju blago umrežene strukture polielektrolita koje izgrađuju polielektrolitni višesloj (*PEM –eng. polyelectrolyte multilayer*). Struktura (debljina) i svojstva ovog sloja i stabilnost ovise o uspješnosti metode zamišljenog slaganja sloja polikationa i polianiona. Primjena polielektrolitnog višesloja koji formirajući membrane postižu dugoročnu disperziju koloida od značaja su za pojedine specifične zahtjeve na keramičke suspenzije.

Površina krute čestice keramičkog praha od trenutka unošenja u sustav koloidne suspenzije predstavlja energetski aktivno mjesto s obzirom na medij u kojem se nalazi. Na razini kemijskih elemenata aktivno mjesto podrazumijeva nezasićeno stanje veza atoma i/ili molekula, koje da bi se smanjila energija sustava formiraju kuglaste nakupine – čestice praha, odnosno primarne aglomerate. Nadalje, što su čestice praha manje, veća je specifična površina i kapacitet adsorpcije. Krupnije

nakupine čestica preteške su te nakon nekog vremena mirovanja imaju veću tendenciju sedimentaciji što je u skladu s prirodom suspenzije.

Kako je već spomenuto da bi se suspenzije "obojile" prepoznatljivim karakteristikama koloida moraju ostati trajno raspršene u mediju a to se može provjeriti po uspješnosti raspršenog svjetla po česticama (Tyndalov efekt). Deflokulanti i disperzanti direktno se sprječava nastajanje aglomerata što utječe na produljenje vremena stabilnosti koloidne suspenzije. Prevelika koncentracija elektrolita ili krivi odabir deflokulanta također se odražava na početak aglomeracije. To je posebno opasno kod visoko koncentriranih suspenzija kod kojih uslijed malog razmaka među česticama dolazi do preklapanja zeta potencijala na način da jaki elektrolit razara difuzni sloj pa se ostvaruju privlačne sile.

Koloidni sustav koji relativno dugoročno stabiliziran elektrosteričkim mehanizmom može se destabilizirati dodavanjem *sol*i u sustav, pri čemu se polielektrolit formira u klupko. U ovom slučaju pojam *sol*i odnosi se na kemijske spojeve kristalne građe s ionskom vezom građenom od kationa (metalnih atoma) i kiselinskog ostatka, koji otapanjem u vodi stvaraju elektrolite koji blokiraju aktivna mjesta i ovisno o koncentraciji u otopinu smanjuju elektrostatsku interakciju između polielektrolita i površine. Osim toga destabilizacija koloidne suspenzije se ostvaruje polimernim premosnicama ili neutralizacijom naboja čestice praha.

Svaki sustav koloidnih suspenzija keramike je jedinstven. Jedinstvenost prvenstveno ovisi o lako rješivim dilemama: o izboru sirovine, udjelu pojedinog sastojka, odabiru i udjelu aditiva. Međutim, najveće od svih nepoznanica su interakcije u sustavu na oku nevidljivim razinama koje se ne mogu vremenski sa sigurnošću predvidjeti.

Mjerenjem zeta potencijala, viskoznosti i sedimentacijskim testovima moguće je utvrditi stabilnost za svaki keramički sustav.

#### 1.4. Reološke karakteristike suspenzija

Pojam *reologija* podrazumijeva znanstvenu disciplinu koja se bavi proučavanjem deformacija materijala (krutina) ili njihovog toka (tekućina) uslijed djelovanja sila [26]. Odzivi materijala na djelovanje takvih sila predstavljaju moguća stanja deformacije materijala: elastično i/ili plastično, kao i moguću razinu gibljivosti materijala, tzv. viskoznost [22].

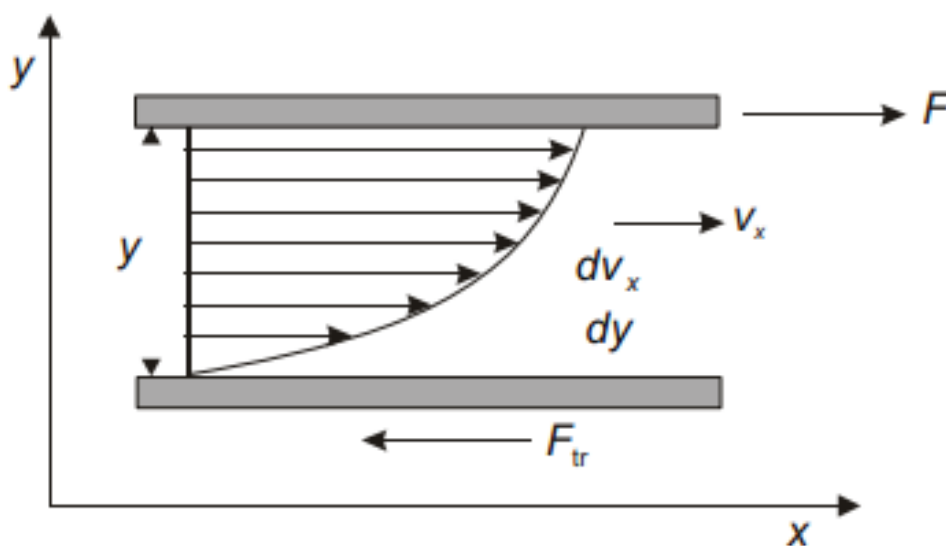
S gledišta tehničke keramike, postulati reologije višeznačno su primjenjivi. Najprije kao analitička metoda pomoću koje se određuje optimalna koncentracija disperzanta, na način da se provode mjerenja viskoznosti pri određenoj količini disperzanta u keramičkoj suspenziji. Osim toga reološka mjerenja pokazuju se korisnima pri kontroli kvalitete proizvodnje keramičkih proizvoda tako što se nastoji korigirati (smanjiti) svako odstupanje od normalne konzistencije suspenzija. Reološke karakteristike keramičke suspenzije direktno se preslikavaju na svojstva sirovca nakon procesa oblikovanja (na primjer lijevanja u kalup) [12].

Promatrajući keramičku koloidnu suspenziju kao tekućinu koja se treba, pri svakom procesu proizvodnje keramičkih odljevaka, uspješno uliti u kalup nužno je takvo gibanje tekućine (keramičke suspenzije) opisati postulatima reologije. *Fluid*, u ovom slučaju *kapljeviti fluid (kapljevina)*, tvar je koja se pod djelovanjem smičnog naprezanja, koliko god malenog, neprekidno deformira. Smično naprezanje je tangencijalna komponenta površinske sile podijeljene s površinom, koja izaziva u kapljevina smične ili kutne deformacije [23]. Reološke karakteristike kapljevine temelje se na odnosima između brzine protjecanja (smične brzine) i tlaka (smičnog naprezanja) koje uzrokuje gibanje fluida.

Svakom djelovanju (akciji) na promatrani sustav javlja se određena tromost sustava (sila reakcije/odbijanja). Privlačne sile među česticama pritom uzrokuju trenje unutar same kapljevine, osobito u visokokoncentriranim keramičkim sustavima, što dodatno pospješuje tromost sustava pri tečenju. Svojstvo otpornosti kapljevine na gibanje (tečenje) definirana je pojmom *viskoznosti*, a nasuprot tome pojava kada otpornosti tečenju kapljevine gotovo nema, opisuje se pojmom *fluidnosti*.

Viskoznost je prvi opisao Isaac Newton (1642.-1727.). Za objašnjenje svojstva viskoznosti promatrajmo gibanje kapljevine između dvije paralelne čvrste ploče.

Ploče su ravne i dovoljno velike da se učinci rubova mogu zanemariti. Pretpostavimo da donja ploča miruje, dok se gornja ploča, pod djelovanjem sile inercije  $F$ , giba brzinom  $v$ . Zbog svojstva viskoznosti dolazi do trenja između čestica fluida i čvrste površine te ta čvrsta površina povlači za sobom prvi zamišljeni sloj, taj sloj povlači za sobom drugi itd. Donja ploča miruje, a zbog djelovanja sile trenja ( $F_{tr}$ ) u suprotnom smjeru nastoji zadržati fluid u stanju mirovanja. Zbog toga između te dvije ploče postoji kontinuirani niz zamišljenih slojeva čije se brzine kreću u intervalu između vrijednosti brzine gornje i donje ploče (slika 1.9) [22,24].



Slika 1.9. Newtonov zakon viskoznosti; vektorski prikaz raspodjela brzina pri gibanju fluida između dvije ravne ploče [24].

Sila inercije potrebna da se gornja ploča giba brzinom  $v_x$  :

$$F = \eta \cdot S \cdot \frac{dv}{dy} \quad (6)$$

dok je sila trenja:

$$F_{tr} = -\eta \cdot S \cdot \frac{dv}{dy} \quad (7)$$

Newtonov zakon: sila  $F$  je proporcionalna površini koja je u dodiru s fluidom, gradientu brzine i koeficijentu proporcionalnosti.



Pri malim brzinama i vrlo malim udaljenostima ploča, umjesto  $\frac{dv}{dy}$  u jednadžbi (6)

možemo pisati  $\frac{v}{y}$  pa jednadžba poprima sljedeći oblik:

$$F = \eta \cdot S \cdot \frac{v}{y} \quad (8)$$

gdje je  $\eta$  dinamička viskoznost, a brzina se linearno mijenja sa promjenom udaljenosti ploča. Dinamička viskoznost ima jedinicu (Pa s), međutim često se još koriste tablice u kojima su jedinice za viskoznost Poise (P) ili Stokes (St):

$$1 \text{ P} = 0,1 \text{ Pa s}$$

$$1 \text{ St} = 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

Viskoznost fluida se izražava i kinematičkom viskoznošću.

Veza između dinamičke i kinematičke viskoznosti:

$$\eta = \nu \cdot \rho \quad (9)$$

Povišenjem temperature, bitno se smanjuje viskoznost kapljevine, dok kod plinova ona raste.

Iz Newtonovog zakona viskoznosti (jednadžba 7) moguće je dobiti smično naprezanje kao omjer sile trenja i površine:

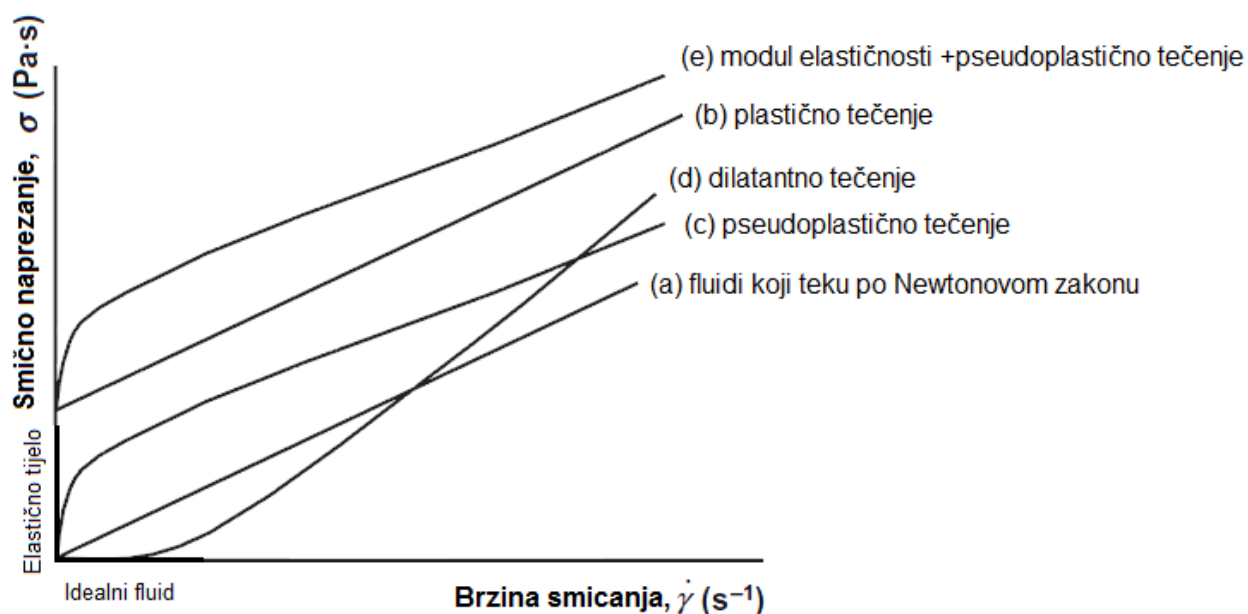
$$\tau = \frac{F_{tr}}{S} = -\eta \cdot \frac{dv}{dy} \quad (10)$$

$$\tau = \frac{F}{S} = \eta \cdot \frac{dv}{dy} \quad (11)$$

Predznak (+) ili (-) ovisi o tome promatra li se sila koja uzrokuje gibanje ili sila trenja.

Fluidi kod kojih smično naprezanje linearno ovisi o gradijentu brzine nazivaju se *newtonski fluidi*. U praksi, newtonski fluidi su: voda, ulje, zrak [22]. Prema slici 1.9. newtonski fluidi predstavljaju najjednostavniji slučaj ponašanja fluida u kojem su tangencijalna naprezanja proporcionalna gradijentu brzine, a nagib pravca ovisi o dinamičkom koeficijentu viskoznosti.

Ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini za različite tipove fluida pokazuje reološki dijagram na slici 1.9.



Slika 1.10. Reološki dijagram: klasifikacija različitih sustava po karakterističnim krivuljama tečenja fluida [25].

Prema reološkom dijagramu na slici 1.9. slijedi [24]:

*Elastično tijelo (krutina)* napregnuto je proporcionalno veličini deformacije (proporcionalna sili) i ne ovisi o brzini deformacije.

*Idealni fluid* je neviskozni fluid kod kojeg ne dolazi do promjene smičnog naprezanja povećanjem smične brzine.

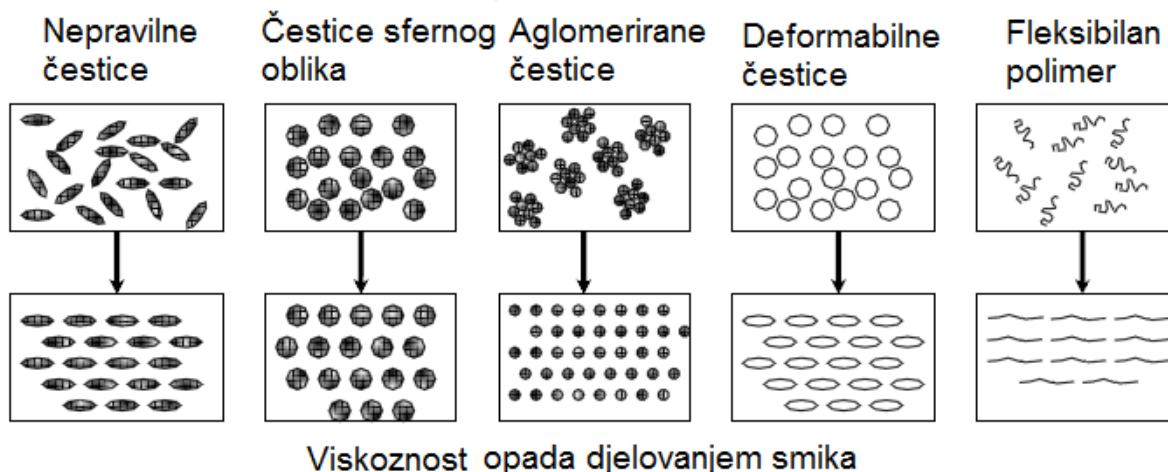
*Newtonski fluidi* ponašaju se u skladu s Newtonovim zakonom viskoznosti:

$$\tau = \eta \cdot \frac{dv}{dy} = \eta \cdot \gamma \quad (12)$$

*Nenewtonski fluidi* odstupaju od Newtonovog zakona viskoznosti.

Za razliku od Newtonskih fluida, čija je viskoznost kod određene temperatura i tlaka stalna veličina (određena Newtonovim zakonom), viskoznost nenewtonskih tekućina nije stalna i mijenja se promjenom brzine smicanja.

Dakle, viskoznost nenewtonskih fluida je promjenjiva karakteristika materijala. Utjecaj smičnog naprezanja na disperzni sustav može se vidjeti na slici 1.11. Djelovanje smičnog naprezanja na disperzni sustav u većini slučajeva snižava viskoznost fluida.



Slika 1.11. Utjecaj smičnog naprezanja na viskoznost disperzije [26]

- *Binghamovi fluidi* ne ispunjavaju uvjet fluida jer je potrebno određeno početno naprezanje prije nego tangencijalno (smično) naprezanje postane funkcija brzine deformacije (smične brzine). Binghamove fluide karakterizira idealno plastično ponašanje tvari koje se počinju ponašati kao fluidi tek nakon što je premašena određena vrijednost tangencijalnog naprezanja. U praksi su to: masti za podmazivanje, mulj otpadnih voda, glinene suspenzije itd. Ponašanje ovakvih fluida može se opisati modelom:

$$\tau = \tau_0 + \eta_p \cdot \frac{dv}{dy} \quad (13)$$

gdje je  $\tau_0$  granica tečenja (popuštanja), a  $\eta_p$  plastična viskoznost.

- *Oswald de Waelle fluidi* mogu se opisati potencijalnim modelom:

$$\tau = K \left( \frac{dv}{dy} \right)^n \quad (14)$$

gdje je  $K$  indeks konzistencije, a  $n$  indeks ponašanja toka. Viskoznost ovih fluida mijenja se promjenom smične brzine pa se stoga definira prividna viskoznost:

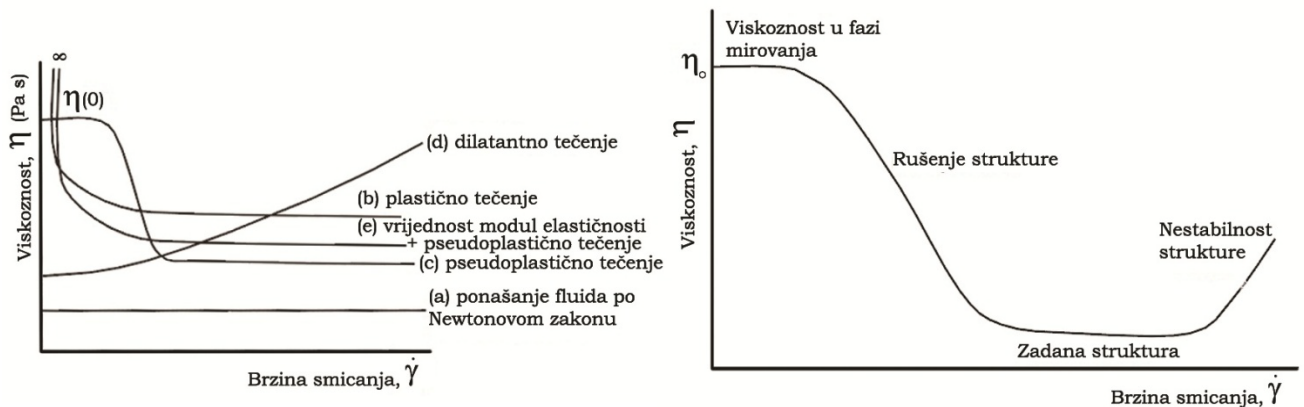
$$\eta_a = K \left( \frac{dv}{dy} \right)^{n-1} \quad (15)$$

Ovisno o ideksu ponašanja toka,  $n$  razlikujemo:

- pseudoplastični fluidi  $n < 1$  i
- dilatantni fluidi  $n > 1$ .

*Pseudoplastični fluidi* imaju promjenjivi tok tangencijalnog napreznja ovisno o brzini deformacije pri čemu se pri većim brzinama deformacija tok stabilizira. Viskoznost pseudoplastičnog fluida opada porastom brzine smicanja. Pseudoplastično ponašanje pokazuju sustavi sa topljivim asimetričnim koloidnim česticama, otopine razgranatih ili linearnih makromolekula, koncentrirane emulzije i dr.

*Dilatantno tečenje* (eng. *shear thickening*) reverzibilna je pojava koja nastaje povećanjem smičnog napreznja uslijed povećanja brzine smicanja, a za posljedicu ima veći unutarnji otpor sustava. Veći unutarnji otpor sustava podrazumijeva promjenu (rast) viskoznosti sustava. Na pojavu dilatacije utječu volumna koncentracija disperzne faze, veličina i oblik disperznih čestica, naboj disperznih čestica, prisustvo reagensa (disperzanta) [28]. Dilatantno tečenje pokazuju vrlo koncentrirane (oko 50%) suspenzije sfernih, krutih i slabo topljivih čestica.

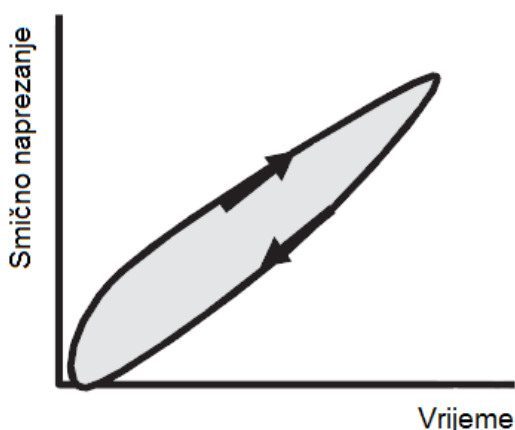


Slika 1.12. Klasifikacija krivulja tečenja prema ovisnosti viskoznosti fluida o brzini smicanja (lijevo) [25]. Primjer nenewtonovskog fluida (desno): promjena viskoznosti u ovisnosti o brzini smicanja popraćena je strukturnim promjenama [26].

Reološka svojstva nenewtonskih fluida, osim što ovise o veličini vanjske sile, vremenski ovise o njenom trajanju, a poneki sustavi i o trajanju mirovanja. Uzimanjem u obzir promjene viskoznosti fluida prestankom djelovanja vanjske sile govori se o dvije kontradiktorne pojave: tiksotropija (eng. *tixotropic*) i reopeksija

(eng. *reopexy*). Viskoznost nije funkcija samo brzine smicanja već i vremena trajanja vanjske sile, jer je za rušenje i uspostavljanje unutrašnje strukture fluida potrebno izvjesno vrijeme. Viskoznost s vremenom opada kod tiksotropnih sustava a raste kod sustava s reopeksijom.

Tijekom djelovanja vanjske sile, tiksotropni sustavi pokazuju smanjenu viskoznost a prestankom njenog djelovanja viskoznost ponovno raste. Tiksotropija je mjerljiva veličina. Mjerenjem ovisnosti viskoznosti o različitim brzinama smicanja dobivamo graf u kojemu reverzibilnu pojavu prati određeno kašnjenje – histereza (slika 1.13.). Mjera površine histereze mjera je tiksotropnosti sustava.



Slika 1.13. Pokazatelj tiksotropije je petlja histereze nastala prestankom djelovanja smičnog naprezanja [25]

*Reopeksija* je reverzibilna mjerljiva pojava kod koje se prilikom mehaničkog djelovanja tiksotropna struktura brže oporavlja (očvršćava). Definicija reopeksnih disperzija najčešće se odnosi na tiksotropne ili plastično deformabilne materijale koji će pri određenom napreznju očvrnuti a uklanjanjem napreznja se neće ponovno vratiti u strukturu fluida. Reopeksija je karakteristična za suspenzije koje sadrže nesimetrične čestice [25]. Na taj način orijentacija čestica može uzrokovati očvršnuće koje može potrajati do trenutka kada se ostvaruju uvjeti za dostizanje likvidus stanja materijala.

Ukoliko se viskozitet sustava s vremenom smanjuje govorimo o tiksotropnim sustavima, a ukoliko im se viskozitet s vremenom povećava govorimo o reopektantnim sustavima.

Najraširenije su tehnike mjerenja viskoznosti sljedeće:

- mjerenje korištenjem kapilarnog viskozimetra,
- mjerenje korištenjem rotacijskog viskozimetra,
- mjerenje korištenjem ostalih viskozimetrijskih sustava.

Povišena viskoznost suspenzija podrazumijeva otežano lijevanje u kalup. Da bi se viskoznost smanjila, a time ujedno i olakšalo lijevanje u kalup, suspenzijama se dodaju određeni aditivi – disperzanti, koji mogu značajno utjecati na sniženje viskoznosti, ali i doprinijeti stabilnosti suspenzije. Djelovanje disperzanata temelji se na principu onemogućavanja interakcije među keramičkim česticama, elektrostatičkom stabilizacijom i / ili steričkom stabilizacijom [28].

Keramička industrija ima veliku potrebu za novim i učinkovitijim disperzantima te se velik broj istraživanja provodi u smjeru ispitivanja utjecaja pojedinih vrsta i količine aditiva na viskoznost pojedinih keramičkih suspenzija [6-8]. Osim anorganskih disperzanata, koji su se donedavno u velikoj mjeri koristili, sve veću primjenu imaju polielektroliti, koji, osim što su stabilniji i efikasniji, bolji su i u kontroli tiksotropnosti. Njihovo djelovanje temelji se i na elektrostatičkoj i na steričkoj stabilizaciji [9-11]. Mehanizam djelovanja polielektrolita već je duže vrijeme poznat i bio je predmet istraživanja brojnih radova [12]. Do sada je ispitan utjecaj različitih vrsta polielektrolita, kao što su PAA – poliakrilna kiselina, PMAA – polimetaakrilna kiselina, Chitosan – linearni polisaharid, PEG – polietilenglikol, AMPA – amonij polimetakrilat, polidialil-dimethylamonium klorid - PDADMAC itd. na stabilizaciju aluminij oksidnih, titan oksidnih, cirkonij oksidnih suspenzija [28-36].

## 2. OPĆI I SPECIFIČNI CILJEVI RADA

Cilj istraživanja je postići stabilnu visokokonzentriranu suspenziju kompozitne  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{t-ZrO}_2$  keramike prikladnu za proces lijevanja, i to smanjenjem viskoznosti suspenzije uz što veći udio čvrste faze smjese  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{t-ZrO}_2$  praha. Pritom utvrditi optimalni udio aditiva (disperzanta) i sadržaja smjese  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{t-ZrO}_2$  praha na reološka svojstva i zeta potencijal suspenzija.

Za stabilizaciju suspenzije koristiti disperzant (poliektrolit) trgovačkog naziva *DOLAPIX CE64* - 70%-tna vodena otopina etanolaminske soli limunske kiseline.

Specifični ciljevi rada su utvrditi stabilnost suspenzije kompozitne  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{t-ZrO}_2$  keramike određivanjem zeta potencijala i reološkim mjerenja te procijeniti eksperimentalne podatke primjenom tri modela: Potencijski, Herschel-Bulkleyev i Binghamov model.

Među ostalim ciljevima ovog rada može se navesti određivanje zeta potencijala pripređenih suspenzija pri različitim pH vrijednostima suspenzija.

### 3. MATERIJALI I METODE

Sva ispitivanja u ovom radu provedena su u Laboratoriju za analizu metala, Zavoda za materijale pri Fakultetu strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu. Pripremljeni su uzorci  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -t- $\text{ZrO}_2$  suspenzija za mjerenje:

- zeta potencijala i
- reoloških svojstava.

#### 3.1. Određivanje zeta potencijala $\text{Al}_2\text{O}_3$ -t- $\text{ZrO}_2$ suspenzija

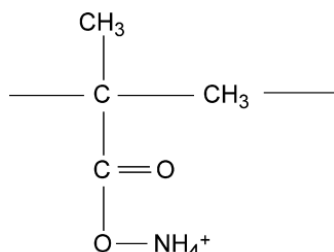
Zeta potencijal  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -t- $\text{ZrO}_2$  suspenzija mjeren je na uređaju *Malvern Zetasizer 3000*. Mjerenja se temelje na principu spektroskopske analize uzorka: nanočestica, koloida i proteina, prema korelaciji raspršenih fotona po uzorku (eng. *photon correlation spectrometry*). Najvažniji dijelovi uređaja su laser kao izvor svjetlosti, detektor fotona i softver za automatsko opisivanje funkcije korelacije raspršene svjetlosti. Uređaj se koristi za mjerenje zeta potencijala, kao i raspodjele veličine čestica u rasponu od 2 nm do 3  $\mu\text{m}$ .

##### 3.1.1. Priprema uzoraka $\text{Al}_2\text{O}_3$ -t- $\text{ZrO}_2$ suspenzija za mjerenje zeta potencijala

Za pripremu suspenzija korišten je:

- $\text{Al}_2\text{O}_3$  prah visoke čistoće. Prema deklaraciji proizvođača, prosječna veličina čestica korištenog praha je 300 nm.
- t- $\text{ZrO}_2$  prah visoke čistoće, tetragonalna modifikacija cirkon oksida stabilizirana 8 mol % prah itrija (t- $\text{ZrO}_2$ ), prosječna veličina čestica korištenog praha je 300 nm.

Kao disperzant korištena je 70%-tna vodena otopina etanolaminske soli limunske kiseline srednje molekulske mase 320 g/mol pod trgovačkim nazivom DOLAPIX CE64 (Zschimmer & Schwarz GmbH & Co KG, Chemische Fabriken, Njemačka). Struktura DOLAPIX CE64 prikazana je na slici 3.1.



Slika 3.1. Strukturna disperzanta trgovačkog naziva *DOLAPIX CE64* [27].



Za mjerenje zeta potencijala pripravljena su dva niza uzoraka 0,01%-tnih suspenzija smjese  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{t-ZrO}_2$  praha.

Mjerenje zeta potencijala provodilo se na dva niza uzoraka 0,01 %-tnih suspenzija:

- prvi niz uzoraka suspenzija pripremljen je sa smjesom prahova od 95 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i 5 %  $\text{t-ZrO}_2$ ,
- drugi niz uzoraka suspenzija pripremljen je sa smjesom prahova od 85 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i 15 %  $\text{t-ZrO}_2$ .

U oba niza 0,01%-tnih  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{t-ZrO}_2$  suspenzija varirao se udio DOLAPIX CE64 (0,4 %; 0,5 %; 0,6 %; 1%). Sastav pripremljenih suspenzija prikazan je u tablici 3.1.

Tablica 3.1. Sastav 0,01 %-tnih  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{t-ZrO}_2$  suspenzija za mjerenje zeta potencijala.

0,01 %-tne $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{t-ZrO}_2$ suspenzije	w, %		R. br. uzorka	DOLAPIX CE64 *w, %
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{ZrO}_2$		
Uzorak 1	95%	5%	1.0.	0,0
			1.1.	0,4
			1.2.	0,5
			1.3.	0,6
			1.4.	1,0
Uzorak 2	85%	15%	2.0.	0,0
			2.1.	0,4
			2.2.	0,5
			2.3.	0,6
			2.4.	1,0

**Napomena:** w, % je maseni udio  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{ZrO}_2$  u 0,01 %-tnoj  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{t-ZrO}_2$  suspenziji; \*w, % maseni udio preračunat na masu smjese prahova.

Priprava suspenzije započinje odvagom keramičkih prahova na preciznoj analitičkoj vagi, kao i odgovarajućeg udjela disperzanta i deionizirane vode. Priređene 0.01%-tne suspenzije homogeniziraju se u ultrazvučnoj kupelji 45 minuta (slika 3.2.).



Slika 3.2. Homogenizacija 0,01 %-tnih  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -t- $\text{ZrO}_2$  suspenzija za mjerenje zeta potencijala u ultrazvučnoj kupelji.

Nakon homogenizacije i hlađenja na radnu temperaturu (20 °C) izmjerena je pH vrijednost suspenzija na pH-metrom (*Mettler Toledo*) (slika 3.3.). U svrhu ispitivanja utjecaja pH vrijednosti suspenzije na vrijednosti zeta potencijala, suspenzijama je podešena pH vrijednost dodatkom 0,1 mol/L HCl (podešavanje kiselosti) ili 0,1 mol/L NaOH (podešavanje lužnatosti). Za vrijeme podešavanja i mjerenja pH vrijednosti suspenzija je konstantno miješana na magnetnoj mješalici (slika 3.3.).



Slika 3.3. Magnetna mješalica i pH-metar.

Nakon stabilizacije temperature i podešavanja i mjerenja pH vrijednosti injektira se špricom 12 mL suspenzije u uređaj za mjerenje zeta potencijala (*Malvern, Zetasizer 3000*). Softver uređaja *Malvern Zetasizer 3000* izlistava desetak vrijednosti zeta potencijala čije se prosječne vrijednosti uzimaju u obzir u ovom radu. Standardna devijacija u većine mjerenja manja je od  $\pm 1$  mV.



Slika 3.4. Uređaj za mjerenje zeta potencijala.

### **3.2. Određivanje reoloških svojstava $\text{Al}_2\text{O}_3$ -t- $\text{ZrO}_2$ suspenzija**

Za određivanje reoloških svojstava korišten je rotacijski viskozimetar (Brookfield DV-III Ultra, USA). Uređaj mjeri moment potreban za rotaciju uronjenog elementa (vretena) u cilindar s fluidom. Vreteno je pogonjeno motorom preko kalibrirajuće opruge. Dodirnik i digitalni zaslon prate promjene (izvijanje) opruge. Prijenos sa više brzina i različite veličine i geometrije vretena omogućavaju mjerenje viskoznosti širokog spektra i dobru prilagodljivost instrumenta.

Izmjerena viskoznost (otpornost tečenju) pri konstantnoj temperaturi proporcionalna je brzini rotacije vretena, a isto tako ovisi o njenoj veličini i geometriji. otpornost tečenju raste porastom veličine vretena i/ili porastom brzine rotacije cilindra, što se očituje u jačem izvicanju opruge. Za finije rezultate mjerenja viskoznosti određenim ponuđenim modelima koriste se veća vretena i više brzine rotacije, a u suprotnom manja vretena pri nižim brzinama rotacije. Pri odabiru brzine vretena važno je da očitavanje odziva ili prikaz % momenta na zaslonu bude u granicama između 10 -100. Vrijednosti iznad 100 upućuju na odabir nižih brzina i/ili manjih vretena, a ispod 10 ukazuju na potrebu za većim brzinama ili/i većim vretenima.

#### **3.2.1. Priprema uzoraka $\text{Al}_2\text{O}_3$ -t- $\text{ZrO}_2$ suspenzija za određivanje reoloških svojstava**

Pripravljene su dva niza uzoraka  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -t- $\text{ZrO}_2$  suspenzija za određivanje reoloških svojstava:

- prvi niz uzoraka 80 %-tnih i 60 %- tnih  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -t- $\text{ZrO}_2$  suspenzija (udio  $\text{Al}_2\text{O}_3$  je 95 %, a  $\text{ZrO}_2$  5 % u masi smjese prahova) u koje je dodano 0,4 % i 1 % DOLAPIX CE64.
- drugi niz uzoraka 80 %-tnih i 60 %- tnih  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -t- $\text{ZrO}_2$  suspenzija (udio  $\text{Al}_2\text{O}_3$  je 85 %, a  $\text{ZrO}_2$  15 % u masi smjese prahova) u koje je dodano 0,4 % i 1 % DOLAPIX CE64. Sastav uzoraka pripremljenih  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -t- $\text{ZrO}_2$  suspenzija prikazan je u tablici 3.2.

Preliminarnim ispitivanjima na jednom od uzoraka suspenzije utvrđeno je da se zeta potencijal visokokoncentriranih suspenzija neznatno mjenjaja s promjenom

pH vrijednosti u lužnatom području. Iz tog je razloga odlučeno da će se reološka ispitivanja provesti na suspenzijama s početnim (dodatno ne podešavanim) pH vrijednostima (tablica 3.2.). Kad se ovi podaci budu koristili u praktične svrhe, bit će potrebno pripremiti onu suspenziju koja je pokazala zadovoljavajuća reološka svojstva, uz podešavanje njene pH vrijednosti na onu koja je prilikom mjerenja zeta potencijala ukazala na stabilnu suspenziju.

Tablici 3.2. Sastav uzoraka pripremljenih  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -t- $\text{ZrO}_2$  suspenzija i izmjerene pH vrijednosti.

w ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ + $\text{ZrO}_2$ ), %	w ( $\text{H}_2\text{O}$ ), %	w ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , u smjesi praha), %	w ( $\text{ZrO}_2$ , u smjesi praha), %	w (DOLAPIX CE64 ), %	pH
80	20	95	5	1	8,80
80	20	95	5	0,4	8,66
60	40	95	5	1	8,65
60	40	95	5	0,4	8,63
80	20	85	15	1	8,64
80	20	85	15	0,4	7,99
60	40	85	15	1	8,57
60	40	85	15	0,4	8,06

Priprava uzoraka 60 %-tnih i 80 %-tnih  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  suspenzija za ispitivanje reoloških svojstava obavlja se prema sastavu opisanom u tablicama 3.2. dodavanjem deionizirane vode, DOLAPIX CE64 disperzanta i na kraju keramičkih prahova.

Za miješanje, odnosno homogenizaciju  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  suspenzija korišten je planetarni kuglični mlin (Pulverisette 6, Fritsch, Germany) sa posudom za homogenizaciju od  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  u kojoj je 10 keramičkih  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  kuglica (slika 3.5.). Suspenzije su homogenizirane tijekom 120 min pri 300 o/min. Nakon homogenizacije mjehurići zraka uklonjeni su u eksikatoru tijekom 5min, a potom u

ultrazvučnoj kupelji tijekom 5min te ponovno u eksikatoru tijekom 5min. Kako bi rezultat reoloških mjerenja bio što pouzdaniji, nastoji se homogenizirati suspenziju bez prisustva mjehurića.



Slika 3.5. Planetarni kuglični mlin.

Pripravljene su suspenzije potom ohlađene na sobnu temperaturu te im je izmjerena pH vrijednost, nakon čega je uslijedilo mjerenje reoloških karakteristika. Reološka su ispitivanja provedena na reometru (Brookfield DV-III Ultra, USA), pri čemu je korišten prateći programski paket Rheocalc (slika 3.6.). Brzina smicanja povećavana je od 0 do  $200 \text{ s}^{-1}$  u 50 jednakih intervala, nakon čega je ponovno smanjivana do  $0 \text{ s}^{-1}$  kako bi se utvrdilo pokazuje li suspenzija svojstvo tiksotropnosti. Reološka su mjerenja na svakom pojedinom intervalu trajala 5 sekundi. Sva su mjerenja provedena na sobnoj temperaturi.

Utjecaj DOLAPIX CE64 a na viskoznost i smično naprezanje pripređenih uzoraka  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-t-ZrO}_2$  suspenzija, proučen je primjenom različitih modela odnosno reoloških dijagrama. Reološki dijagrami pokazuju dljedeće ovisnosti:

- ovisnost smično naprezanje o brzini smicanja te
- ovisnost viskoznosti o brzini smicanja.

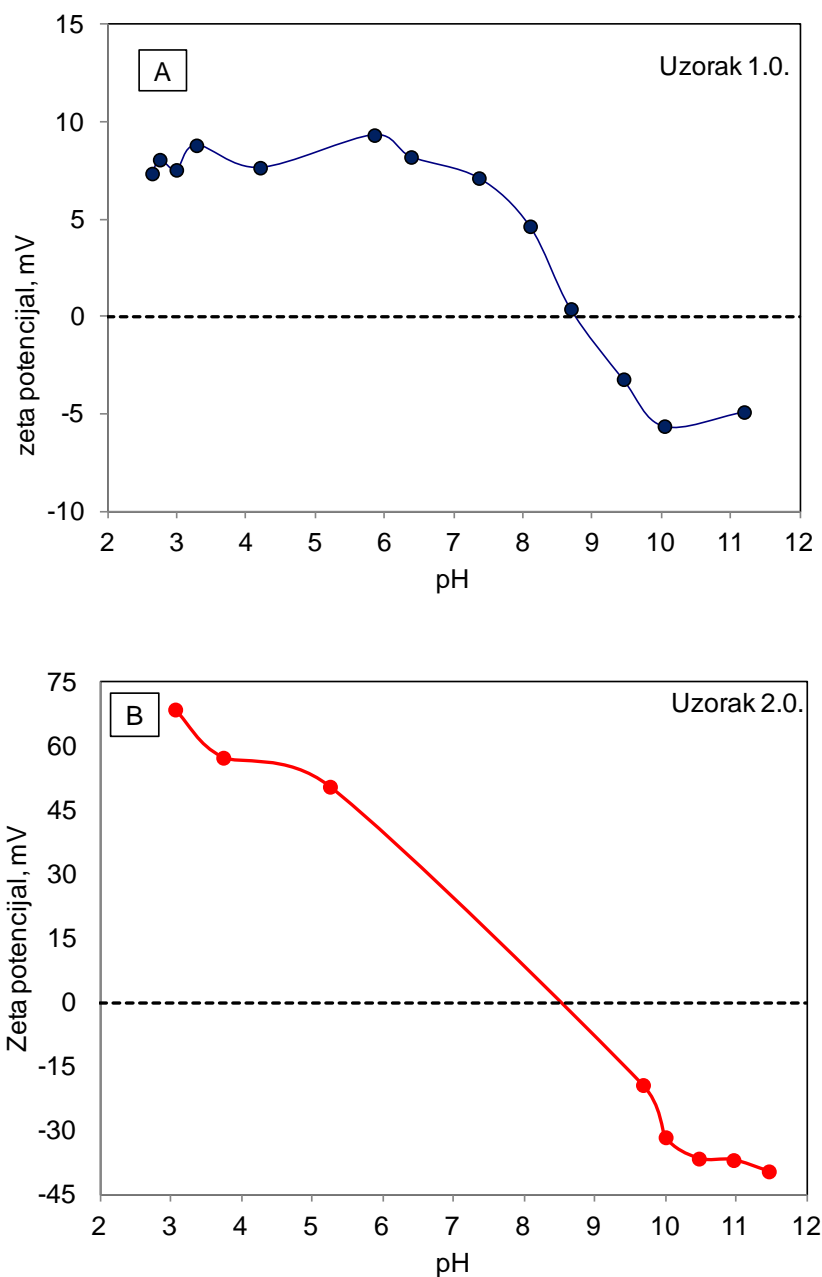


Slika 3.6. Rotacijski viskozimetar.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Rezultati mjerenja zeta potencijala $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{t-ZrO}_2$ suspenzija

Rezultati mjerenja zeta potencijala pri različitoj pH vrijednosti  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  suspenzija uzorak 1.0. i 2.0. bez dodatka disperzanta prikazuju dijagrami na slici 4.1. A i 4.1. B.

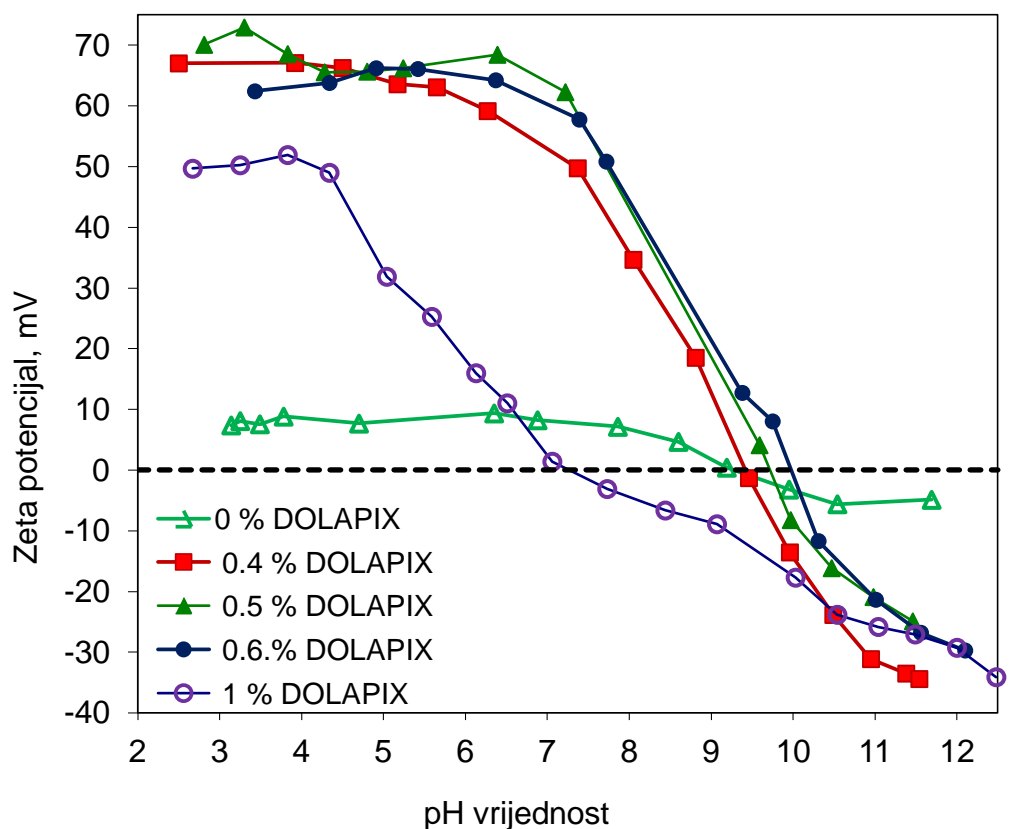


Slika 4.1. Ovisnost zeta potencijala o pH vrijednosti 0,01 % tnih  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{t-ZrO}_2$  suspenzija za suspenzije bez dodatka disperzanta. Smjesa prahova za uzorak 1.0 (A) sastoji se od 95 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i 5 %  $\text{ZrO}_2$  a za uzorak 2.0 (B) sastoji se od 85 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i 15 %  $\text{ZrO}_2$ .



Prema dijagramu na slici 4.1. može se primijetiti da bez prisutnosti DOLAPIX CE64 disperzanta u sustavu s 95% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i 5% ZrO<sub>2</sub> pozitivni naboji čestica dominiraju ispod pH 8,7 a negativni iznad. U svim pH područjima uzorak 1.0 ukazuje na nestabilnost disperzije i pojavu aglomeracije ispod vrijednosti zeta potencijala +/- 10 mV. U sustavu s 85 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i 15 % ZrO<sub>2</sub> pozitivni naboji dominiraju ispod pH 8,5, a negativni iznad. Uslijed tromosti čestica nije bilo moguće determinirati zeta potencijal pri nekim pH vrijednostima, ono se može primjetiti da uzorak 2.0. u jakim kiselinama i jakim lužinama ukazuje na stabilnost sustava. Pretpostavlja se da je to trenutna stabilnost odnosno mobilnost čestica nakon koje se pretpostavlja sedimentiranje.

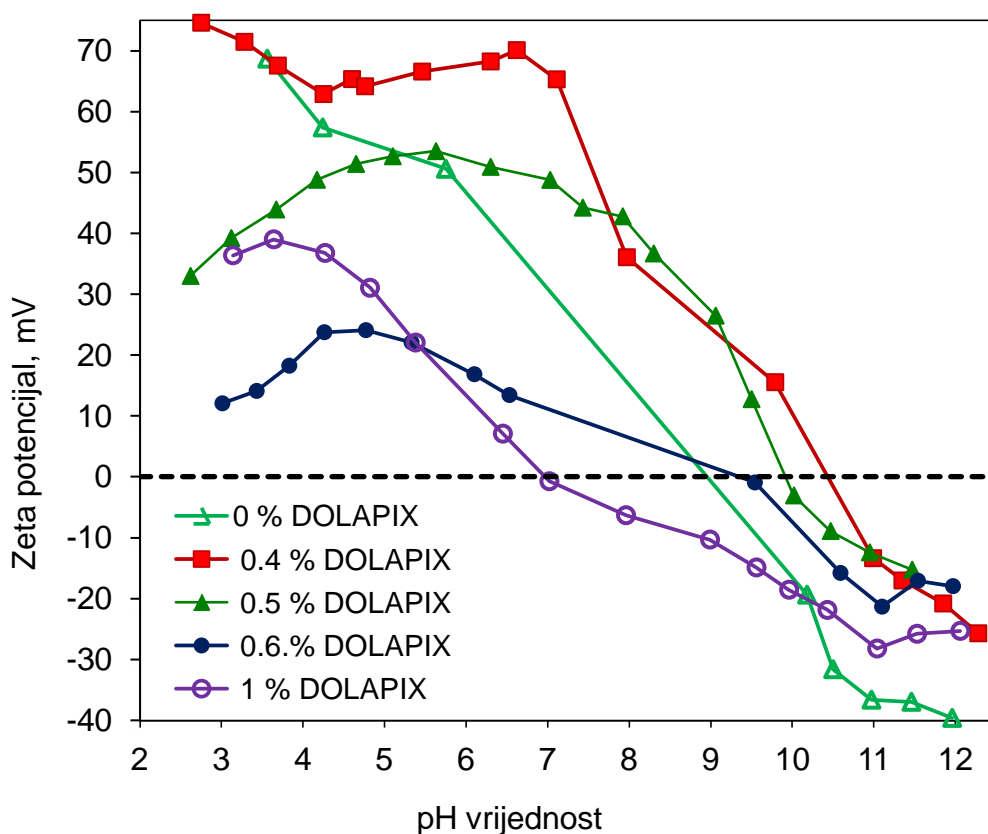
Prema literaturi [27] izoelektrična točka ZrO<sub>2</sub> keramike je na pH vrijednosti 7,5, iako su kod uzoraka 1.0. i 2.0. razlike izoelektrične točke minimalne, ipak sustav sa većim udjelom ZrO<sub>2</sub> se više približava podacima literature.



Slika 4.2. Ovisnost zeta potencijala o pH vrijednosti 0,01 % tnih Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-t-ZrO<sub>2</sub> suspenzija; za suspenzije s i bez dodatka disperzanta. Smjesa prahova sastoji se od 95 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i 5 % ZrO<sub>2</sub> uz različiti sadržaj disperzanata DOLAPIX CE64.

Dodavanjem 0,4 %, 0,5 %, 0,6 % i 1 % DOLAPIX CE64 u prvi sustav na slici 4.2. može se primijetiti otklon izoelektrične točke u lužnatije područje (>9 pH). Osim toga za razliku od uzorka 1.0. bez udjela disperzanta kod kojih je u cijelom pH području sustav pokazuje pojavu aglomeracije (nestabilnosti), vrijednosti zeta potencijala uzoraka koji sadrže 0,4 %, 0,5 %, 0,6 % i 1 % DOLAPIX CE64 su iznad +/- 20 mV što znači da sustav karakterizira dobra stabilnost.

U pojedinim područjima pH vrijednosti nije bilo moguće izvršiti mjerenja zeta potencijala – pretpostavlja se da su se čestice nasumično gibale ili se uopće nisu gibale [21].



Slika 4.3. Ovisnost zeta potencijala o pH vrijednosti 0,01 % tnih  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -t- $\text{ZrO}_2$  suspenzija za suspenzije s i bez dodatka disperzanta. Smjesa prahova sastoji se od 85 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i 15 %  $\text{ZrO}_2$  uz različiti sadržaj disperzanata DOLAPIX CE64.

Dodavanjem 0,4 %, 0,5 %, 0,6 % i 1 % DOLAPIX CE64 u drugi sustav može se primijetiti također otklon izoelektrične točke u lužnatije područje (pH > 9). U uzorku 2.0. također se osjeti tromost čestica pri mjerenju zeta potencijala između pH

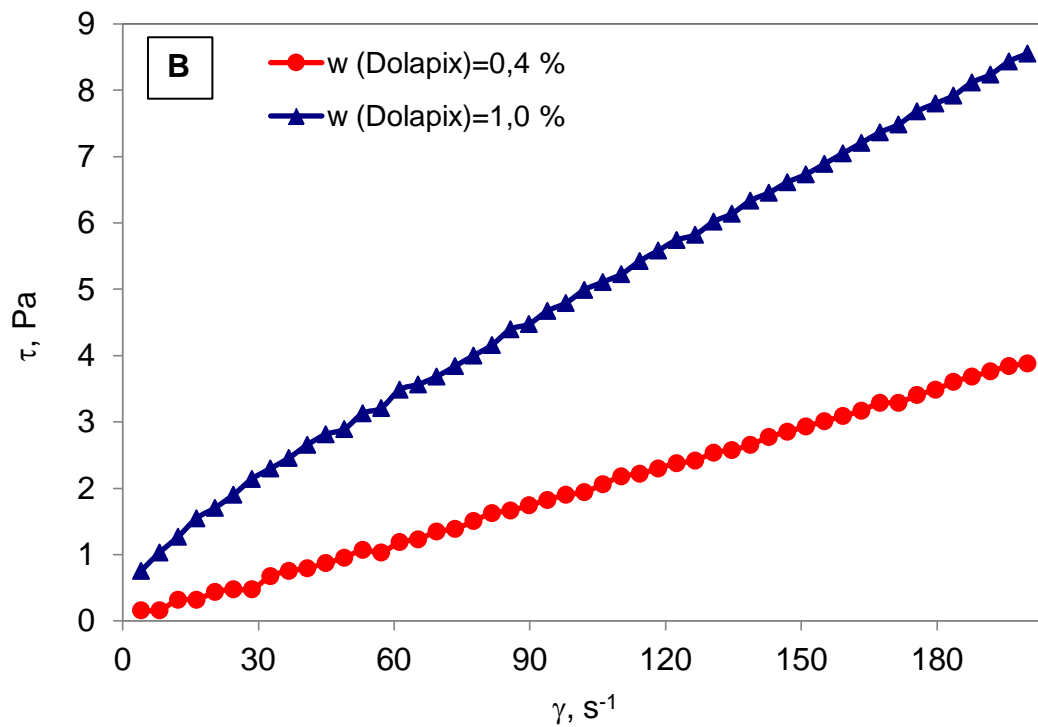
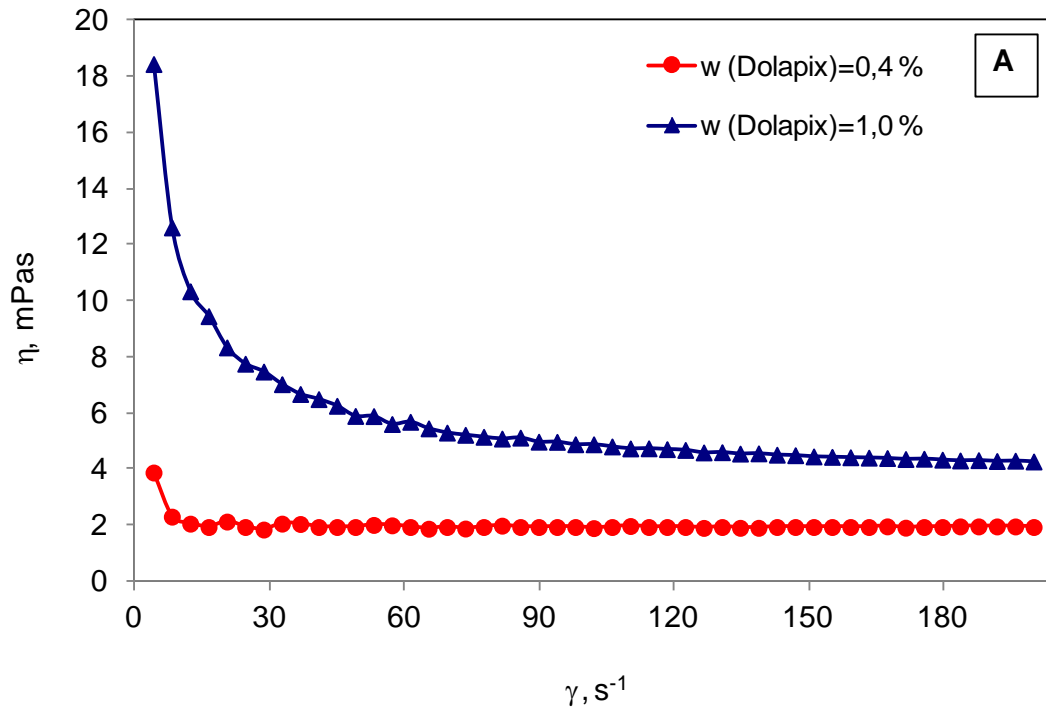
vrijednosti 6-9. Vrijednost zeta potencijala +/- 20mV određuje stabilnost uzoraka: 2.1., 2.2., 2.3. ovog niza suspenzija prema dijagramu na slici 4.3.

Uzorak 2.4. s 1 w% DOLAPIX CE64 pokazuje otklon izoelektrične točke u lijevo, gotovo se poklapa sa pH vrijednošću samog disperzanta oko pH 7. Ovaj uzorak ujedno pokazuje stabilnost suspenzije u vrlo ekstremnim uvjetima- jakom kiselom i jakom lužnatom okruženju, ali to nije poželjno u praksi. Općenito, prema preporuci proizvođača optimalni udio disperzanta na masu suhe tvari je između 0,1-0,5 %.

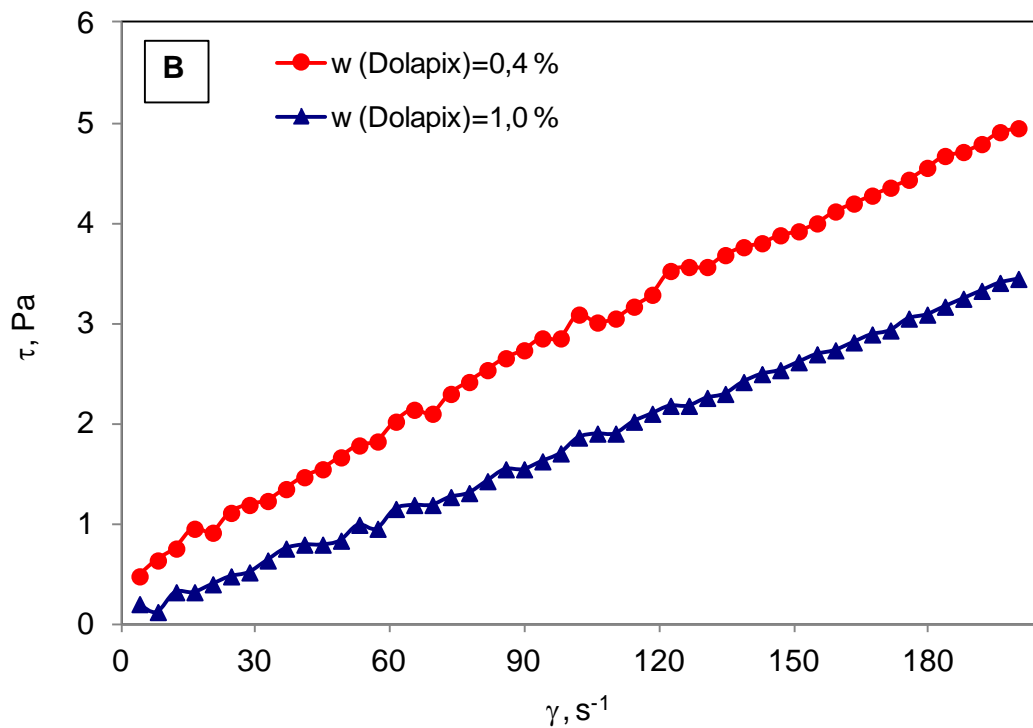
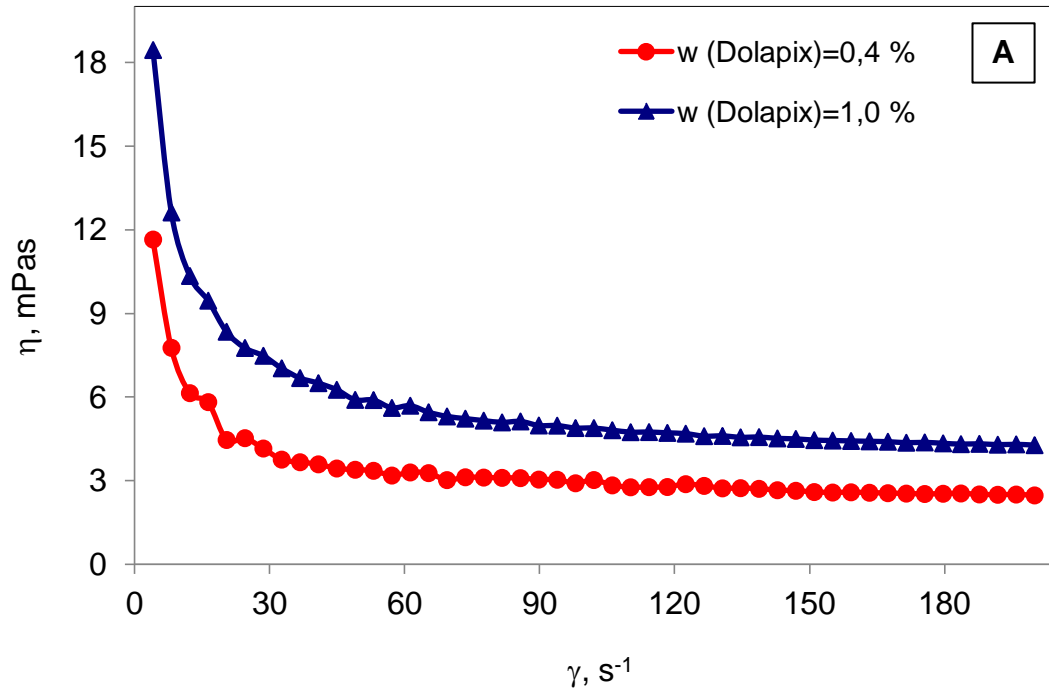
## **4.2. Rezultati reoloških svojstava $Al_2O_3$ -t- $ZrO_2$ suspenzija**

Rezultati mjerenja reoloških dijagrama (krivulje tečenja) za pripravljene suspenzije prikazane su na slikama 4.4., 4.6. i 4.7. kao:

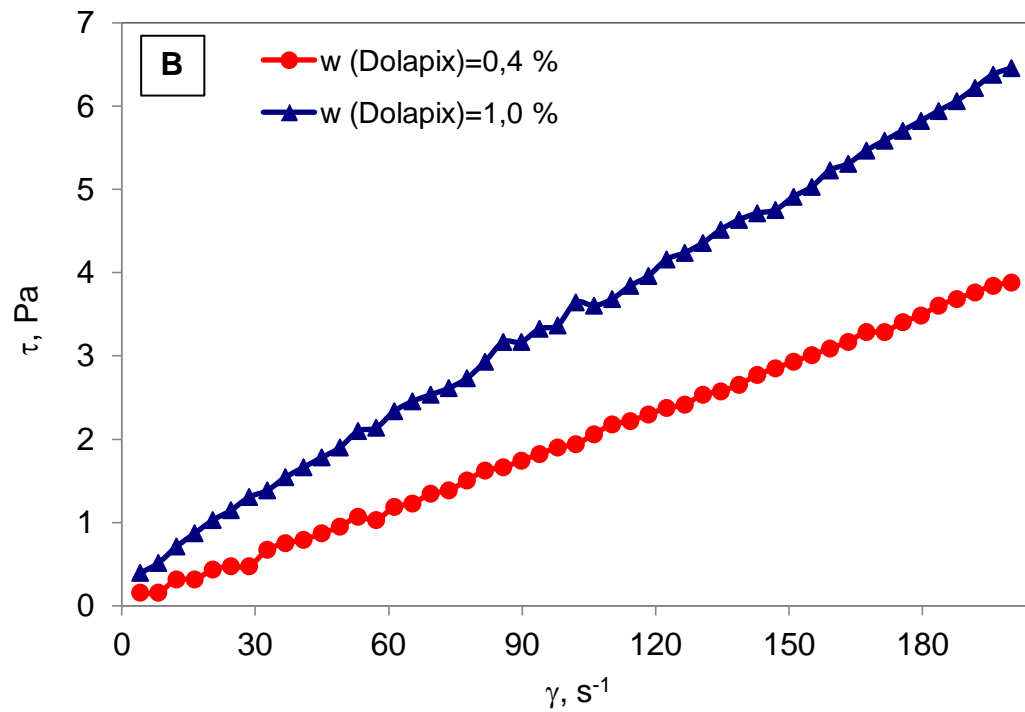
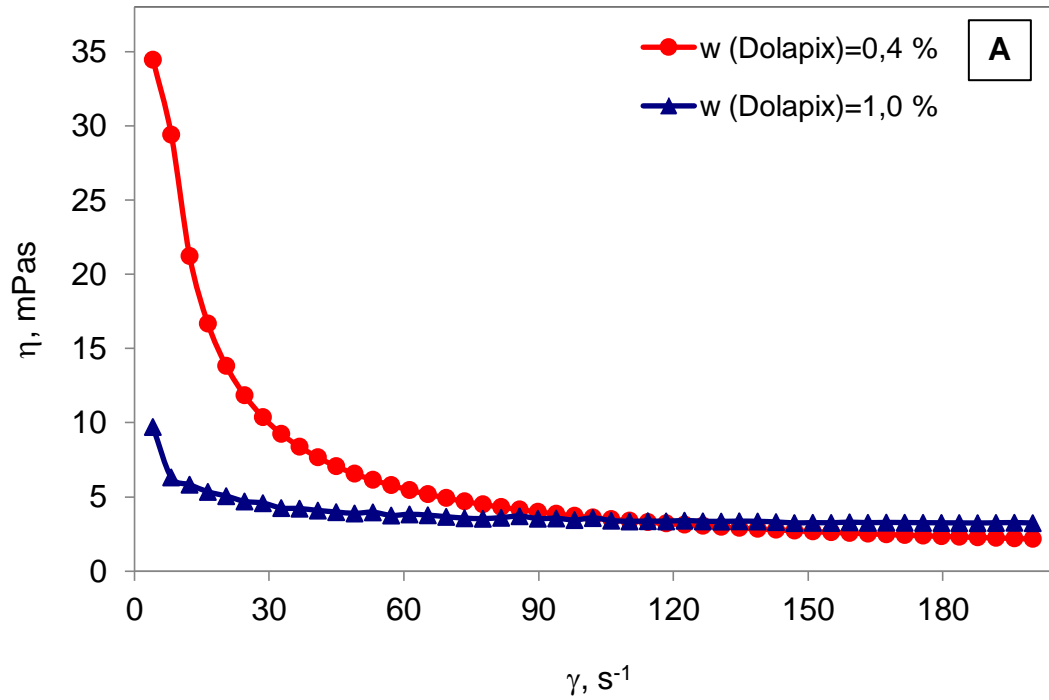
- ovisnost viskoznosti o brzini smicanja pri različitim masenim udjelima DOLAPIX CE64 i
- ovisnost smičnog naprezanja o brzini smicanja pri različitim udjelima DOLAPIX CE64.



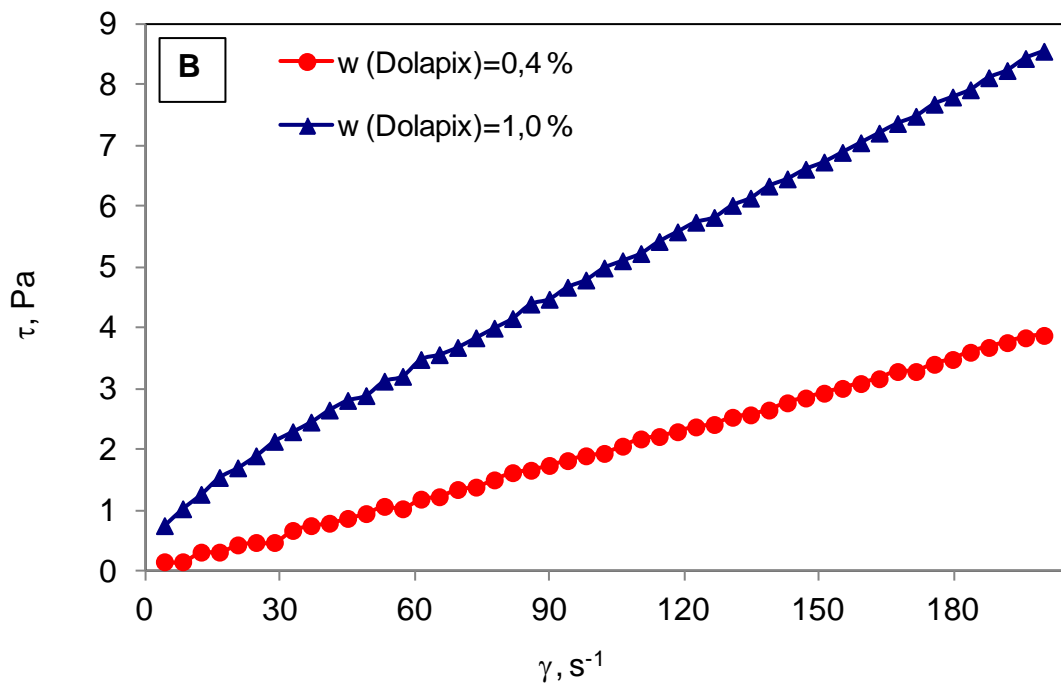
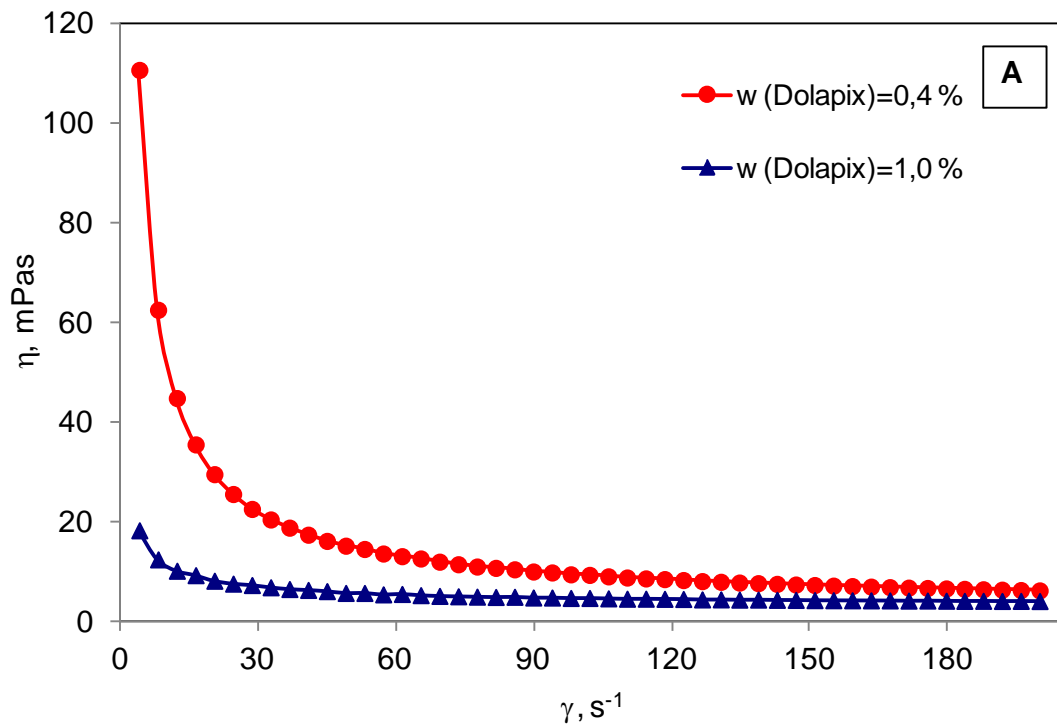
Slika 4.4. Krivulje tečenja 80 %-tnih  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -t- $\text{ZrO}_2$  suspenzija (sustav s 95 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  te 5 %  $\text{ZrO}_2$  praha). (A) Ovisnost viskoznosti o brzini smicanja pri različitim masenim udjelima DOLAPIX CE64; (B) Ovisnost smičnog naprezanja o brzini smicanja pri različitim udjelima DOLAPIX CE64.



Slika 4.5. Krivulje tečenja 60 %-tnih  $Al_2O_3$ -t- $ZrO_2$  suspenzija (sustav s 95 %  $Al_2O_3$  te 5 %  $ZrO_2$  praša). (A) Ovisnost viskoznosti o brzini smicanja pri različitim masenim udjelima DOLAPIX CE64; (B) Ovisnost smičnog napreznjenja o brzini smicanja pri različitim udjelima DOLAPIX CE64.



Slika 4.6. Krivulje tečenja 80 %-tnih  $Al_2O_3$ -t- $ZrO_2$  suspenzija (sustav s 85 %  $Al_2O_3$  te 15 %  $ZrO_2$  praša). (A) Ovisnost viskoznosti o brzini smicanja pri različitim masenim udjelima DOLAPIX CE64; (B) Ovisnost smičnog naprežanja o brzini smicanja pri različitim udjelima DOLAPIX CE64.



Slika 4.7. Krivulje trećenja 60 %-tnih  $Al_2O_3$ -t- $ZrO_2$  suspenzija (sustav s 85 %  $Al_2O_3$  te 15 %  $ZrO_2$  praha). (A) Ovisnost viskoznosti o brzini smicanja pri različitim masenim udjelima DOLAPIX CE64; (B) Ovisnost smičnog naprežanja o brzini smicanja pri različitim udjelima DOLAPIX CE64.

Prema rezultatima prikazanim na slikama 4.5.-4.7. vidljivo je da se porastom udjela disperzanta (DOLAPIX CE 64) smanjuje viskoznost svih priređenih suspenzija. Za sve suspenzije smičnog naprezanje raste s porastom brzine smicanja, porast je veći u suspenzijama s većim udjelom disperzanta.

Ove spoznaje karakteristične su za promatrane suspenzije pa je u praksi je vrlo važno najprije ispitati reološka mjerenja da bi se svakom sustavu moglo individualno pristupiti u svrhu optimiranja tehnološkog procesa lijevanja keramike.

Iz krivulja tečenja prikazanih na slikama 4.4.-4.7. može se zaključiti da ispitivane suspenzije pokazuju pseudoplastično ponašanje (viskoznost opada s porastom brzine smicanja, odnosno tečljivost je bolja porastom naprezanja).

U tablici 4.1. prikazane su vrijednosti viskoznosti ( $\eta$ , mPa s) za odabrane brzine smicanja ( $\dot{\gamma}$ ,  $s^{-1}$ ) za uzorak 1 (sustav s 95 %  $Al_2O_3$  te 5 %  $ZrO_2$  praha), uz različite masene udjele smjese prahova u suspenziji te različite udjele disperzanta.

Pri gravitacijskom lijevanju brzine smicanja  $50 s^{-1}$  pokazuju se optimalnima sljedeće suspenzije prvog uzorka: 60 %-tna s 1 % disperzanta i 80 %-tna sa 0,4 % disperzanta.

Tablica 4.1. Vrijednost viskoznosti ( $\eta$ , mPas) za odabrane brzine smicanja ( $\dot{\gamma}$ ,  $s^{-1}$ ) za uzorak 1 (sustav s 95 %  $Al_2O_3$  te 5 %  $ZrO_2$  praha), uz različite masene udjele prahova u suspenziji te različite udjele disperzanta.

w (suha tvar), %	w (DOLAPIX CE64), %	$\eta$ (viskoznost), mPas		
		$\dot{\gamma}$ (smična brzina), $50 s^{-1}$	$\dot{\gamma}$ (smična brzina), $100 s^{-1}$	$\dot{\gamma}$ (smična brzina), $150 s^{-1}$
60	0,4	3,39	3,03	2,60
	1	1,70	1,82	1,73
80	0,4	1,94	1,90	1,94
	1	5,90	4,89	4,46



U tablici 4.2 prikazane su vrijednosti smičnog naprezanja ( $\tau$ , Pa) za odabrane brzine smicanja ( $\gamma$ , s<sup>-1</sup>) za uzorak 1 (sustav s 95% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> te 5 % ZrO<sub>2</sub> praha), uz različite masene udjele prahova u suspenziji te različite udjele disperzanta.

Tablica 4.2. Vrijednost smičnog naprezanja ( $\tau$ , Pa) za odabrane brzine smicanja ( $\gamma$ , s<sup>-1</sup>) za uzorak 1 (sustav s 95% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> te 5 % ZrO<sub>2</sub> praha), uz različite masene udjele prahova u suspenziji te različite udjele disperzanta.

w (suha tvar), %	w (H <sub>2</sub> O), %	w (DOLAPIX CE64), %	$\tau$ (smično naprezanje), Pa		
			$\gamma$ (smična brzina), 50 s <sup>-1</sup>	$\gamma$ (smična brzina), 100 s <sup>-1</sup>	$\gamma$ (smična brzina), 150 s <sup>-1</sup>
60	40	0,4	1,66	3,09	3,92
		1	0,83	1,70	1,86
80	20	0,4	0,95	1,94	2,93
		1	2,89	4,99	6,73

U tablici 4.3 prikazane su vrijednosti viskoznosti ( $\eta$ , mPa s) za odabrane brzine smicanja ( $\gamma$ , s<sup>-1</sup>) za uzorak 2 (sustav s 85% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> te 15 % ZrO<sub>2</sub> praha), uz različite masene udjele prahova u suspenziji te različite udjele disperzanta.

Tablica 4.3. Vrijednost viskoznosti ( $\eta$ , mPas) za odabrane brzine smicanja ( $\gamma$ , s<sup>-1</sup>) za uzorak 2 (sustav s 85% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> te 15 % ZrO<sub>2</sub> praha), uz različite masene udjele prahova u suspenziji te različite udjele disperzanta.

w (suha tvar), %	w (H <sub>2</sub> O), %	w (DOLAPIX CE64), %	$\eta$ (viskoznost), mPas		
			$\gamma$ (smična brzina), 50 s <sup>-1</sup>	$\gamma$ (smična brzina), 50 s <sup>-1</sup>	$\gamma$ (smična brzina), 50 s <sup>-1</sup>
60	40	0,4	15.36	9.51	7.47
		1	1.45	1.36	1.39
80	20	0,4	6.57	3.62	2.68
		1	3.88	3.57	3.25

U tablici 4.4 prikazane su vrijednosti smičnog naprežanja ( $\tau$ , Pa) za odabrane brzine smicanja ( $\gamma$ , s<sup>-1</sup>) za uzorak 2 (sustav s 85% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> te 15 % ZrO<sub>2</sub> praha), uz različite masene udjele prahova u suspenziji te različite udjele disperzanta.

Tablica 4.4. Vrijednost smičnog napreznja ( $\tau$ , Pa) za odabrane brzine smicanja ( $\dot{\gamma}$ ,  $s^{-1}$ ) za uzorak 2 (sustav s 85%  $Al_2O_3$  te 15 %  $ZrO_2$  praha), uz različite masene udjele prahova u suspenziji te različite udjele disperzanta.

w (suha tvar), %	w ( $H_2O$ ), %	w (DOLAPIX CE64), %	$\tau$ (smično napreznje), Pa		
			$\dot{\gamma}$ (smična brzina), $50 s^{-1}$	$\dot{\gamma}$ (smična brzina), $50 s^{-1}$	$\dot{\gamma}$ (smična brzina), $50 s^{-1}$
60	40	0,4	7.52	9.70	11.28
		1	0.71	1.39	2.10
80	20	0,4	3.22	3.69	4.05
		1	1.90	3.64	4.91

Iz dobivenih vrijednosti viskoznosti ( $\eta$ , mPas) za odabrane brzine smicanja ( $\dot{\gamma}$ ,  $s^{-1}$ ) (tablica 4.1 i 4.3) može se uočiti da viskoznost se snižava porastom udjela disperzanata (DOLAPIX CE 64) pri brzini smicanja gravitacijskog lijevanja  $50 s^{-1}$ . Porast viskoznosti s porastom udjela disperzanta zabilježena je samo za 80 %-tnu suspenziju koja u smjesi praha sadrži 95 %  $Al_2O_3$  te 5 %  $ZrO_2$  praha.

Iz dobivenih vrijednosti smičnog napreznja ( $\tau$ , Pa) za odabrane brzine smicanja ( $\dot{\gamma}$ ,  $s^{-1}$ ) (tablica 4.2 i 4.4) može se također uočiti smanjenje smičnog napreznja i porastom udjela disperzanta (DOLAPIX CE 64) za sve suspenzije, osim za 80 %-tnu suspenziju koja u smjesi praha sadrži 95 %  $Al_2O_3$  te 5 %  $ZrO_2$  praha.

### 4.3. Procjena eksperimentalnih podataka pomoću tri modela

Za procjenu eksperimentalnih podataka, odnosno ovisnost smičnog naprezanja o brzini smicanja, primijenjena su tri modela [29-31]:

- Potencijski model:  $\tau = k\gamma^n$  (16)

- Herschel-Bulkleyjev model:  $\tau = \tau_0 + k\gamma^n$  (17)

- Binghamov model:  $\tau = \tau_0 + \rho\gamma$   $\tau = \tau_0 + \rho\gamma$  (18)

gdje je:

- $\tau$  (Pa) je smično naprezanje,
- $k$  je koeficijent konzistencije, tj. pokazatelj viskoznosti,
- $\gamma$  ( $s^{-1}$ ) je brzina smicanja,
- $n$  je indeks tečenja (eksponent brzine smicanja),
- $\tau_0$  (Pa) je minimalno smično naprezanje potrebno za uspostavu tečenja fluida,
- $\rho$  je oznaka za plastičnu viskoznost.

Dobivene vrijednosti reoloških parametara iz navedenih modela za sve suspenzije oznake uzorak 1 (sustav s 95%  $Al_2O_3$  te 5 %  $ZrO_2$  praha) prikazani su u tablici 4.5.

Tablica 4.5. Reološki parametri suspenzija oznake uzorak 1 (sustav s 95 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> te 5 % ZrO<sub>2</sub> praha).

w (suha tvar), %	w (H <sub>2</sub> O), %	w (DOLAPIX CE64), %	Potencijski model $\tau = k\gamma^n$			Herschel-Bulkleyev model $\tau = \tau_0 + k\gamma^n$				Binghamov model $\tau = \tau_0 + \rho\gamma$		
			k	n	R <sup>2</sup>	$\tau_0$	k	n	R <sup>2</sup>	$\tau_0$	$\rho$	R <sup>2</sup>
60	40	0,4	6,3	0,82	0,874	0,02	3,7	0,92	0,982	0,03	2,35	0,850
		1	2,9	0,90	0,934	0,01	1,7	1,00	0,996	0,01	1,71	0,944
80	20	0,4	2,5	0,94	0,951	0,01	1,4	1,06	0,998	0,01	1,97	0,960
		1	23,7	0,66	0,958	0,06	7,6	0,88	0,999	0,1	3,84	0,966

Dobivene vrijednosti koeficijenta ( $R^2$ ) iz tablica 4.5 pokazuju da sve ispitane suspenzije (60 %-tne i 80 %-tne, za sustav s 95 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> te 5 % ZrO<sub>2</sub> praha) podjednako dobro opisuju sva tri primjenjena modela.

Potencijski model s indeksom tečenja ( $n$ ) manjim od 1, ukazuje na pseudoplastično ponašanje promatranih suspenzija, isto kao i Herschel-Bulkleyev model za 60 %-tnu suspenziju sa 0,4 % disperzanta, i za 80 %-tnu suspenziju sa 1 % disperzanta.

Herschel-Bulkleyev model za 60 %-tnu suspenziju s 1 % disperzanta i za 80 %-tnu suspenziju za 0,4 % disperzanta indeksom tečenja ( $n$ ) većim od 1 ukazuje na dilatantno ponašanje suspenzija.

Koeficijent konzistencije, tj. pokazatelj viskoznosti ( $k$ ) za 60 %-tne suspenzije opada s porastom udjela disperzanta, a za 80 %-tne suspenziju raste s porastom udjela disperzanta.

Vidljivo je da poratom udjela disperzanta smanjuje vrijednost  $\tau_0$  za 60 %-tne suspenzije, što znači da je potrebno manje smično naprezanje za početak tečenja ispitanih suspenzija. Za 80 %-tne suspenzije vrijednost  $\tau_0$  se povećava.

Dobivene vrijednosti reoloških parametara iz navedenih modela za sve suspenzije oznake uzorak 2 (sustav s 85 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> te 15 % ZrO<sub>2</sub> praha) prikazani su u tablici 4.6.

Tablica 4.6. Reološki parametri suspenzija oznake uzorak 2 (sustav s 85 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> te 15 % ZrO<sub>2</sub> praha).

w (suha tvar), %	w (H <sub>2</sub> O), %	w (DOLAPIX CE64), %	Potencijski model $\tau = ky^n$			Herschel-Bulkleyev model $\tau = \tau_0 + ky^n$				Binghamov model $\tau = \tau_0 + \rho\gamma$		
			k	n	R <sup>2</sup>	$\tau_0$	k	n	R <sup>2</sup>	$\tau_0$	$\rho$	R <sup>2</sup>
60	40	0,4	24,7	0,32	0,957	0,37	25,6	0,67	0,991	0,51	4,04	0,965
		1	2,0	0,92	0,927	0,01	0,9	1,07	0,997	0,01	1,4	0,942
80	20	0,4	14,3	0,21	0,972	1,32	45,3	0,36	0,968	2,25	9,73	0,964
		1	10,6	0,76	0,961	0,03	4,4	0,93	0,999	0,04	2,99	0,966

Visoki koeficijenti korelacije ( $R^2$ ) iz tablice 4.6 pokazuju da svi modeli podjednako dobro opisuju sve ispitivane suspenzije.

Promatranjem parametara Potencijskog modela za 60 %-tne i 80 %-tne suspenzije (sustav s 85% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> te 15 % ZrO<sub>2</sub> praha) vidljivo je da povećanjem udjela DOLAPIX CE64 sa 0,4 % na 1 % dolazi do povećanja indeksa tečenja ( $n$ ). Kako je indeks tečenja  $n$  manji od 1 ovim modelom potvrđuje se pseudoplastično ponašanje svih ispitivanih suspenzija.

Prema Herschel-Bulkleyevom modelu 60 %-tne suspenzije sa 1 % disperzanta ukazuju na diletantno ponašanje jer im je indeks tečenja  $n$  veći od 1. Vidljivo je da poratom udjela disperzanta smanjuje vrijednost  $\tau_0$  za 60 %-tne i 80 %-tne suspenzije (prema Herschel-Bulkleyevom modelu i Binghamov modelu), što znači da je potrebno manje smično naprezanje za početak tečenja ispitanih suspenzija.

## 5. ZAKLJUČCI

Za stabilizaciju koncentriranih  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -t- $\text{ZrO}_2$  vodenih suspenzija korišten je disperzant DOLAPIX CE64. Stabilnost priređenih suspenzija procjenjena je mjerenjima njihovog zeta potencijala i reoloških svojstava.

Na temelju dobivenih rezultata mjerenja zeta potencijala (0,01 %-tnih  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -t- $\text{ZrO}_2$  suspenzija uz dodatak različitog udjela disperzanta) može se zaključiti sljedeće:

- vrijednost zeta potencijal svih priređenih suspenzija uz dodatka disperzanta poprimaju vrijednosti veće od +20 mV pri pH vrijednostima ispod 6, vrijednost zeta potencijal svih priređenih suspenzija uz dodatka disperzanta poprimaju vrijednosti manje od -20 mV pri pH vrijednostima iznad 9. Bez dodatka disperzanta suspenzije su nestabilne.

Na temelju dobivenih rezultata reoloških svojstva za 60 %-tnih i 80 %-tnih  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -t- $\text{ZrO}_2$  suspenzija (sustav s 95 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  te 5 %  $\text{ZrO}_2$  praha) koje sadrže 0,4 % i 1 % DOLAPIX CE64 može se zaključiti sljedeće:

- 60 %-tna suspenzija pri brzini smicanja gravitacijskog lijeva ( $50 \text{ s}^{-1}$ ) sa udjelom DOLAPIX CE64 od 1 % poprima najnižu viskoznost ( $\eta = 1.70 \text{ mPas}$ ),
- 80 %-tna suspenzija pri brzini smicanja gravitacijskog lijeva ( $50 \text{ s}^{-1}$ ) sa udjelom DOLAPIX CE64 od 0,4 % poprima najnižu viskoznost ( $\eta = 1.94 \text{ mPas}$ ),
- povećanjem koncentracije  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -t- $\text{ZrO}_2$  suspenzija povećava se viskoznosti suspenzija,
- pokazalo se da povećanjem udjela DOLAPIX CE64 pri 80 %-tnim suspenzijama nije utjecalo na sniženje viskoznosti, što se može objasniti deklaracijom proizvođača koji predlaže udio DOLAPIX CE64 do 0,5 % na suhu tvar.

Na temelju dobivenih rezultata reoloških svojstva za 60 %-tnih i 80 %-tnih  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -t- $\text{ZrO}_2$  suspenzija (sustav s 85%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  te 15 %  $\text{ZrO}_2$  praha) koje sadrže 0,4, i 1 % DOLAPIX CE64 može se zaključiti sljedeće:

- 60 %-tna suspenzija pri brzini smicanja gravitacijskog lijeva ( $50 \text{ s}^{-1}$ ) sa udjelom DOLAPIX CE64 od 1 % poprima najnižu viskoznost ( $\eta = 1.45 \text{ mPas}$ ),
- 80 %-tna suspenzija pri brzini smicanja gravitacijskog lijeva ( $50 \text{ s}^{-1}$ ) sa udjelom DOLAPIX CE64 od 1 w% poprima najnižu viskoznost ( $\eta = 3.88 \text{ mPas}$ ),

- povećanjem koncentracije  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -t- $\text{ZrO}_2$  suspenzija rezultira povećanje viskoznosti,
- u 60 %-tnim i 80 %-tnim suspenzijama (sustav s 85 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  te 15 %  $\text{ZrO}_2$  praha) djelovanje DOLAPIX CE64 pokazalo se uspješnim i iznad deklaracijom propisanog udjela, odnosno povećanjem udjela disperzanta viskoznost se smanjila što je poželjno.

Prema dijagramima tečenja ispitane suspenzije pokazuju pseudoplastično ponašanje. Za procjenu eksperimentalnih podataka korištena su tri modela: Potencijski model, Herschel-Bulkleyjev model te Binghamov model. Dobivene vrijednosti koeficijenta korelacije pokazuju da sva tri modela podjednako dobro opisuju priređene suspenzije.

Polielektrolit DOLAPIX CE64 - 70%-tna vodena otopina etanolaminske soli limunske kiseline - je prema svim reološkim pokazateljima i vrijednostima zeta potencijala dobar i učinkovit disperzant.



## ZAHVALE

Zahvaljujem se mentorici dr. sc. Lidije Ćurković, izv. prof. na susretljivosti, pomoći, podršci i prilici za pisanje ovog rada.

Zahvaljujem se Marijani Majić Renjo, mag.mech. na pomoći i susretljivosti prilikom pisanja ovog rada jednako kao i pri mjerjenjima u Laboratoriju za analizu metala, Zavoda za materijale pri Fakultetu strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu.

## POPIS LITERATURE:

- [1] J. Macan, *Definicije pojmova vezanih uz strukturu i pripravu solova, gelova, mreža, te anorgansko-organskih hibridnih materijala*, Preporuke: IUPAC 2007; HDKI i HKD 2011. <http://bib.irb.hr/datoteka/504797.135.pdf>.
- [2] C. B. Carter, M. G. Norton, *Ceramic Materials Science and Engineering*, Springer Science + Business Media, LCC, 2007.
- [3] T. Filetin, I. Kramer, *Tehnička keramika*, Verband der Keramischen Industrie e.V., Bravier, Technische Keramik, 2005.
- [4] D. Kopeliovich, [www.subtech.com](http://www.subtech.com) preuzeto 25.veljače 2012.
- [5] Lj. Grić, M. Velimirović, *Kemija*, Panorama, Zagreb, 1967, 66-67.
- [6] T. Filetin, *Svojstva i primjena tehničke keramike*, [http://titan.fsb.hr/~tfiletin/pdf/keramika\\_korema92.pdf](http://titan.fsb.hr/~tfiletin/pdf/keramika_korema92.pdf), preuzeto 26.veljače 2012.
- [7] J. S. Reed, *Principles of Ceramics Processing*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1995.
- [8] R. E. Chinn, *Ceramography Preparation and Analysis of Ceramic Microstructures*, ASM International, USA, 2002.
- [9] I. Tominić, *Fizikalna kemija II*, nastavni tekst, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Sveučilište u Splitu, travanj 2010., str. 69
- [10] [http://en.wikipedia.org/wiki/DLVO\\_theory](http://en.wikipedia.org/wiki/DLVO_theory) preuzeto u veljači, 2012.
- [11] G. M. Kontogeorgis, G. K. Folas, *Thermodynamic Models for Industrial Applications: From Classic and Advanced Mixing Rules to Association Theories*, John Wiley and Sons, 2009, 587-588.
- [12] K. Holmberg, L. Bergstrom, *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry, Chapter 9: Colloidal Processing of Ceramics*, John Wiley and Sons, Ltd, Stockholm, 2001, 202-203.
- [13] <http://real-science.ifs.hr/w/images/e/ed/Diplvojevodic.pdf>, preuzeto u veljači, 2012.
- [14] Zetasizer Nano series technical note, *Zeta Potential An Introduction in 30 minutes*, Malvern Instruments.

- [15] [http://www.zschimmer-schwarz.com/en/simon/zschimmer-schwarz/media/site/downloads/fachinfo/eng/Fach/E\\_WirkmechVerfluess.pdf](http://www.zschimmer-schwarz.com/en/simon/zschimmer-schwarz/media/site/downloads/fachinfo/eng/Fach/E_WirkmechVerfluess.pdf), preuzeto u veljači, 2012.
- [16] S. Vallar, D. Houivet, J. El Fallah, D. Kervadec, J. M. Haussonne, *Oxide Slurries Stability and Powders Dispersion: Optimisation with Zeta Potential and Rheological Measurements*, Journal of the European Ceramic Society, 19 (6), (1999), 1017-1021.
- [17] <http://www.mendeley.com/research/electrical-doublelayer-formation/> preuzeto u veljači, 2012.
- [18] <http://www.inkline.gr/inkjet/newtech/tech/dispersion/>, preuzeto u veljači, 2012.
- [19] V. Jarm, Nomenklatura i terminologija iz područja polimera i polimernih materijala, VII., *Terminologija iz područja polimerakoji sadrže lako ionizirajuće ili ionske skupine i polimera koji sadrže ione*, VII.3, Kemijska Industrija, Zagreb, 2009., 453-459
- [20] J. Radošević, *Napetost površine vodenih otopina: utjecaj pH i suprotno nabijenih polielektrolita*, PMF, Zagreb, 2009., 22.
- [21] K. Shqau, *Electrosteric dispersants used in colloidal processing of ceramics*, The Ohio State University, Group Inorganic Materials Science, USA, 2005. 4-5.
- [22] Brookfield, *A Guide to Getting More From Your Brookfield Viscosimeter*, More Solutions to Sticky Problems, Chapter 4, 2005.
- [23] A. Glasnović, *Mehanika fluida*, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, interna skripta, 2012.
- [24] A. Glasnović, *Prijenos tvari i energije*, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva, interna skripta, 2012.
- [25] T. F. Tadros, *Rheology of Dispersions, Principles and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., Weinheim, Germany, 2010.
- [26] J. Stiernstedt, *Dispersions and Rheology in Ceramics Processing*, Seventh Framework Programme, Swerea IVF AB, 2010.
- [27] S. P. Rao, S. S. Tripathy, A. M. Raichur, *Dispersion studies of sub-micron zirconia using DOLAPIX CE64*, Department of Materials Engineering, Indian Institute of Science, Bangalore, India, 2007.

- [28] F. Shojai, A.B.A. Pettersson, T. Mantyla, J.B. Rosenholm, Electrostatic and electrosteric stabilization of aqueous slips of 3Y-ZrO<sub>2</sub> powder, *J. Eur. Ceram. Soc.* 20, (2000), 277-283
- [29] N. Adachi, M. Hashiba, O. Sakurada, Rheological properties of slurries prepared using a planetary mixer, *Ceramics International*, 30, (2004), 1055 – 1058.
- [30] F.S. Ortega, R. H. R. Castro, D. Gouvea, V. C. Pandolfelli, The rheological behavior and surface charging of gelcasting alumina suspensions, *Ceramics International*, 34, (2008), 237–241.
- [31] J. G. P. Binner, A. M. McDermott, Rheological characterisation of ammonium polyacrylate dispersed, concentrated alumina suspensions, *Ceramics International* 32, (2006), 803– 810.
- [32] M.Pradhan, P. Bhargava, Influence of Sucrose Addition on Rheology of Alumina Slurries Dispersed with a Polyacrylate Dispersant, *J. Am. Ceram. Soc.*, 88, 4 (2005), 833–838.
- [33] S. Gaydardzhiev, P. Ay, Evaluation of Dispersant Efficiency for Aqueous Alumina Slurries by Concurrent Techniques, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 27, (2006), 413–417.
- [34] I. Ganesh, G. Sundararajan, S. M. Olhero, P. M. C Torres, J. M. F. Ferreira, A novel colloidal processing route to alumina ceramics, *Ceramics International*, 36, (2010), 1357–1364.
- [35] Y. J. Shin, C. C. Su, Y. H. Shen, Dispersion of aqueous nano-sized alumina suspensions using cationic polyelectrolyte, *Materials Research Bulletin*, 41, (2006) 1964–1971.
- [36] F. Boschini, B. Guillaume, A. Rulmont, R. Cloots, R. Moreno, Slip casting of barium zirconate aqueous concentrated suspensions, *J. Eur. Ceram. Soc.* 26, (2006), 1591–1598.

## **SAŽETAK:**

**Autor:** Ivana Andrić

**Naslov rad:** Priprava stabilne suspenzije za lijevanje kompozitne keramike

U radu je prikazan utjecaj polielektrolita DOLAPIX CE64, kao disperzanta, na reološke parametre visokokcentrirane  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-t-ZrO}_2$  vodene suspenzije. Pripravljene su visokokcentrirane (60 %-tne i 80 %-tne)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-t-ZrO}_2$  vodene suspenzije sa sadržajem DOLAPIX CE64 od 0,4 %, 0,5 %, 0,6 % i 1 %.

Vrijednost zeta potencijal svih priređenih suspenzija uz dodatak dispezanta poprimaju vrijednosti veće od +20 mV pri pH vrijednostima ispod 6, vrijednost zeta potencijal svih priređenih suspenzija uz dodatka dispezanta poprimaju vrijednosti manje od -20 mV pri pH vrijednostima iznad 9. Bez dodatka disperzanta suspenzije su nestabilne.

Reološki dijagrami pokazuju da se promatrane suspenzije ponašaju pseudoplastično. Za procjenu eksperimentalnih podataka uspješno su primijenjeni Potencijski model, Binghamov plastični model te Herschel-Bulklejev model.

Rezultati mjerenja zeta potencijala i reoloških svojstava visokokcentrirani  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-t-ZrO}_2$  vodenih suspenzija pokazuju da je DOLAPIX CE64 dobar i učinkovit disperzant.

.

**Ključne riječi:**  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-t-ZrO}_2$  suspenzije, reološki parametri, zeta potencijal.

.

## **ABSTRACT:**

**Author:** Ivana Andrić

**Title:** Preparation of stable suspensions for slip casting of composite

In this paper, the effect of commercial polyelectrolyte DOLAPIX CE64, as dispersant, on rheological behavior of highly concentrated  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -t- $\text{ZrO}_2$  water-based suspension is investigated. Highly concentrate water-based suspension (60 wt.% and 80 wt.%) with content of 0,4 %, 0,5 %, 0,6 % and 1 % DOLAPIX CE64 was prepared.

The value of the zeta-potential of suspensions prepared with the addition of dispersant assume values greater than +20 mV at pH values below 6, the value of the zeta potential of suspensions prepared with the addition of dispersant assume values less than -20 mV at pH values above the 9. Suspensions without addition dispersant are unstable.

Rheological measurements showed pseudoplastic behavior of observed  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -t- $\text{ZrO}_2$  suspensions. Power law, Bingham plastics and Herschel-Bulkley models have been successfully applied for the evaluation of experimental data.

Results of zeta-potential measurement and rheological parameters of prepared suspensions indicated that DOLAPIX CE64 is great and efficient dispersant for high concentrate  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -t- $\text{ZrO}_2$  suspensions.

**Keywords:**  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -t- $\text{ZrO}_2$  suspensions, rheological parameters, zeta-potential.

## ŽIVOTOPIS:

Ivana Andrić rođena je 10. rujna 1988. godine u Novom Sadu. Osnovnu školu završila je u Daruvaru, gdje je upisala Opću gimnaziju. Gimnaziju završava uz pohvalu za prosjek ocjena 5,0. Maturira također odličnim uspjehom uz temu rada: *"Religiozna arhitektura kroz povijest"*. Godine 2007. upisuje Fakultet strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Od 2009. na Zavodu za materijale radi kao demonstrator. Preddiplomski studij završava u roku 2011. godine obranom završnog rada na temu: *"Toplinske deformacije u postupcima toplinske obrade metala "* pod vodstvom mr.sc. Darka Landeka. Na temelju prosjeka preddiplomskog studija nagrađena je s pohvalom *cum laude*. Iste godine upisuje diplomski studij strojarstva usmjerenja Inženjerstvo materijala na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Prisustvovala je na konferenciji u Austrijskom gradu Welsu: *"European Conference on Heat Treatment 2011- Quality in Heat treatment"*. Prisustvovala je u travnju 2012, na seminaru *"Budućnost ugodnog stanovanja"* na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Prijavljena za sudjelovanje na seminaru u svibnju, 2012 na temu: *"Nano-engineered mechanics: Why Nano?"* koji će se održati na Tekstilno tehnološkom fakultetu u Zagrebu. Aktivno se služi engleskim, a razumije i piše njemački jezik.