

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

MATIJA SAKOMAN

**MEHANIZAM EROZIJSKOG TROŠENJA KOMPOZITNE
KERAMIKE NA BAZI Al_2O_3 - ZrO_2 OBLIKOVANE LIJEVANJEM
SUSPENZIJE**

Zagreb, 2014.

Ovaj rad izrađen je u Zavodu za materijale, Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, pod vodstvom prof. dr. sc. Lidije Ćurković i izv. prof. dr. sc. Krešimira Grileca, i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2013./2014.

POPIS OZNAKA I MJERNIH JEDINICA

Oznaka	Opis
E	gubitak materijala izazvan erozijom, -
F_H	horizontalna komponenta sile pri erozijskom ispitivanju, N
F_R	rezultantna komponenta sile pri erozijskom ispitivanju, N
F_V	vertikalna komponenta sile pri erozijskom ispitivanju, N
n	eksponent brzine udara čestica kod erozijskog ispitivanja, -
n_{okr}	broj okretaja osovine uređaja za ispitivanje erozijskog trošenja oko svoje osi, -
R_a	parametar hrapavosti površine: apsolutna aritmetička sredina vrijednosti visina svih vrhova i dolova, μm
R_{max}	parametar hrapavosti površine: vertikalna udaljenost između najvišeg vrha i najdubljeg dola profila, duž jedne dužine vrednovanja, μm
R_z	parametar hrapavosti površine: prosječna razlika u visini pet najviših vrhova i istog broja najnižih dolova profila duž iste duljine vrednovanja, μm
s	skupljanje, %
T_t	temperatura tališta, K
$v_{\check{c}}$	brzina udara čestica kod erozijskog ispitivanja, m/s
v_u	brzina vrtnje uzorka, m/s
α	kut udara čestica kod erozijskog trošenja, °
ζ	zeta potencijal, V
η	dinamički koeficijent viskoznosti, mPas
ρ	gustoća materijala, g/cm^3

SADRŽAJ

POPIS OZNAKA I MJERNIH JEDINICA.....	I
SADRŽAJ	II
POPIS SLIKA	IV
POPIS TABLICA.....	VI
1. UVOD	1
1.1. Tehnička keramika.....	2
1.1.1. Oksidna keramika.....	3
1.1.2. Primjena monolitne keramike (Al_2O_3 , ZrO_2) i kompozitne keramike (sastava Al_2O_3 -t- ZrO_2)	9
1.2. Oblikovanje keramike.....	11
1.2.1. Priprema stabilne suspenzije za lijevanje	12
1.3. Sinteriranje keramičkog proizvoda	14
1.4. Otpornost na trošenje keramike.....	17
1.4.1. Erozijsko trošenje keramike.....	17
1.4.1.1. Mehanizam erozije pri manjim kutovima upada čestica (abrazivna erozija)	19
1.4.1.2. Mehanizam erozije pri većim kutovima upada čestica (udarna erozija)	20
2. OPĆI I SPECIFIČNI CILJEVI RADA.....	22
3. MATERIJALI I METODE.....	23
3.1. Priprema 70 %-tnih suspenzija za određivanje viskoznosti.....	24
3.2. Određivanje viskoznosti uzoraka Al_2O_3 i Al_2O_3 -t- ZrO_2 suspenzija	28
3.3. Sinteriranje sirovaca Al_2O_3 keramike i kompozitne Al_2O_3 -t- ZrO_2 keramike .	30
3.4. Mjerenje Arhimedove gustoće sinteriranih uzoraka	32
3.5. Ispitivanje otpornosti na erozijsko trošenje	33
3.6. Određivanje otpornosti na trošenje monolitne (Al_2O_3) i kompozitne (Al_2O_3 -t- ZrO_2) keramike	35
3.6.1. Analiza morfologije površine uzoraka monolitne i kompozitne keramike	36
3.6.2. Mjerenje parametara hrapavosti	37
3.6.3. Mjerenje gubitka mase nakon erozijskog trošenja monolitne i kompozitne keramike.....	38
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	39
4.1. Rezultati određivanja viskoznosti Al_2O_3 i Al_2O_3 -t- ZrO_2 suspenzija.....	39
4.2. Gustoća sinteriranih uzoraka monolitne Al_2O_3 keramike i kompozitne Al_2O_3 -t- ZrO_2 keramike	43
4.3. Morfologija površine uzoraka prije i poslije erozijskog trošenja.....	44
4.4. Parametri hrapavosti površine monolitne i kompozitne keramike prije i poslije erozijskog trošenja.....	49
4.5. Gubitak mase uzoraka monolitne i kompozitne keramike nakon erozijskog trošenja.....	53

5. ZAKLJUČCI	56
ZAHVALE	58
POPIS LITERATURE	59
SAŽETAK	62
ABSTRACT	63
ŽIVOTOPIS	64

POPIS SLIKA

Slika 1.1	Bitni koraci u procesu proizvodnje keramike [5].....	3
Slika 1.2	Struktura α - Al_2O_3 ($KB = 4$, O^{2-} : gusta heksagonska jedinična ćelija (HCP); Al^{3+} : u oktaedarskim prazninama) [8].....	4
Slika 1.3	Kisik (O) – cirkonij (Zr) fazni dijagram i struktura ZrO_2 na sobnoj temperaturi (rt) monoklinska faza, na visokoj temperaturi (ht1 – 1478K) tetragonska faza i na visokoj temperaturi (ht2 – 2650 K) kubična faza [9].	5
Slika 1.4	Odnos žilavosti i tvrdoće monolitne keramike (Al_2O_3 i ZrO_2) i kompozitne keramike (sastava Al_2O_3 -t- ZrO_2) [5]	8
Slika 1.5	Primjena kompozitne keramike sastava Al_2O_3 -t- ZrO_2 [13]	11
Slika 1.6	Stvaranje veze između čestica kod postupka sinteriranja [24].....	15
Slika 1.7	Shematski prikaz dva moguća načina kojima čestice uslijed sinteriranja mogu sniziti svoju energiju: a) zgušnjavanje, b) okrupnjavanje [4]	16
Slika 1.8	Ovisnost vremenskog razvoja zrna i pora: okrupnjavanje vodi k povećanju i zrna i pora, dok zgušnjavanje uklanja pore [4].....	16
Slika 1.9	Prikaz procesa trošenja mehanizmom erozije [26]	17
Slika 1.10	Prikaz sila koje djeluju prilikom procesa trošenja mehanizmom erozije [27]	19
Slika 1.11	Poligon sila za slučaj abrazivne erozije	20
Slika 1.12	Poligon sila za slučaj udarne erozije.....	21
Slika 3.1	Dijagram tijekom provedenih ispitivanja.....	24
Slika 3.2	Strukturna formula disperzanta trgovačkog naziva DOLAPIX CE64 [29].	25
Slika 3.3	Kuglični mlin PM 100 Retsch	27
Slika 3.4	Odjeljivanje keramičkih kuglica od suspenzije	27
Slika 3.5	Rotacijski viskozimetar Brookfield DV-III Ultra	29
Slika 3.6	(A) lijevanje stabilne suspenzije u gipsani kalup, (B) sirovci izvađeni iz gipsanog kalupa.....	30
Slika 3.7	(A) Električna peć Nabertherm, (B) programatski dio peći P 310.....	31
Slika 3.8	Postupak poliranja tehničke keramike [31]	32
Slika 3.9	Mjerenje Arhimedove gustoće [5]	32
Slika 3.10	Shematski prikaz uređaja za erozijsko trošenje [33].....	33
Slika 3.11	Uređaj za ispitivanje otpornosti na erozijsko trošenje	34
Slika 3.12	Uzorak u držaču uređaja za ispitivanje otpornosti na erozijsko trošenje..	34
Slika 3.13	Čestice erodenta SiO_2 snimljene pretražnim elektronskom mikroskopom	35
Slika 3.14	Tescan Vega TS5136LS - pretražni elektronski mikroskop	37
Slika 3.15	Naparivač SC7620 Sputter Coater Quorum	37
Slika 4.1	Promjena vrijednosti viskoznosti 70 %-tnih Al_2O_3 suspenzija s promjenom udjela disperzanta.....	39
Slika 4.2	Promjena vrijednosti viskoznosti 70 %-tnih Al_2O_3 -t- ZrO_2 suspenzija (95 % Al_2O_3 i 5 % t- ZrO_2 u smjesi prahova) s promjenom udjela disperzanta	40
Slika 4.3	Promjena vrijednosti viskoznosti 70 %-tnih Al_2O_3 -t- ZrO_2 suspenzija (90 % Al_2O_3 i 10 % t- ZrO_2 u smjesi prahova) s promjenom udjela disperzanta ..	40
Slika 4.4	Usporedba promjene vrijednosti viskoznosti s povećanjem udjela disperzanta za sve tri 70 %-tne suspenzije prikazane na slikama 4.1, 4.2 i 4.3.....	41

Slika 4.5	Promjena viskoznosti za sve ispitivane suspenzije ovisno o udjelu disperzanta i udjelu ZrO_2 u smjesi prahova	42
Slika 4.6	SEM snimke površine monolitne Al_2O_3 keramike (A) prije trošenja i (B) nakon trošenja pri kutu od 90° uz povećanje od $400 \times$	44
Slika 4.7	SEM snimke površine monolitne Al_2O_3 keramike nakon trošenja pri kutu od 90° uz povećanje od $2000 \times$ (izdvojeni dio slike 4.6 B).....	44
Slika 4.8	SEM snimke površine kompozitne $Al_2O_3-t-ZrO_2$ keramike uz dodatak 5 % ZrO_2 (A) prije trošenja i (B) nakon trošenja pri kutu upada erodenta od 90° uz povećanje od $400 \times$	45
Slika 4.9	SEM snimke površine monolitne kompozitne $Al_2O_3-t-ZrO_2$ keramike uz dodatak 10 % ZrO_2 (A) prije trošenja i (B) nakon trošenja pri kutu upada erodenta od 90° uz povećanje od $400 \times$	45
Slika 4.10	SEM snimke površine kompozitne $Al_2O_3-t-ZrO_2$ keramike uz dodatak (A) 5 % ZrO_2 i (B) 10 % ZrO_2 nakon trošenja pri kutu upada erodenta od 90° uz povećanje od $2000 \times$	46
Slika 4.11	SEM snimke uzorka kompozitne ($Al_2O_3-t-ZrO_2$) keramike (uz 5 % ZrO_2)	47
Slika 4.12	Raspodjela kemijskih elemenata na površini uzorka sa slike 4.11; (A) aluminij, (B) kisik, (C) cirkonij	47
Slika 4.13	SEM snimke uzorka kompozitne ($Al_2O_3-t-ZrO_2$) keramike (uz 10 % ZrO_2)	48
Slika 4.14	Raspodjela kemijskih elemenata na površini uzorka sa slike 4.13; (A) aluminij, (B) kisik, (C) cirkonij	48
Slika 4.15	Vrijednosti parametara hrapavosti površine monolitne Al_2O_3 keramike prije i nakon erozijskog trošenja pri kutu upada erodenta od 90° (srednja vrijednost tri mjerenja i standardno odstupanje).	50
Slika 4.16	Vrijednosti parametara hrapavosti površine kompozitne 95 % $Al_2O_3 - 5\%$ ZrO_2 keramike prije i nakon erozijskog trošenja pri kutu upada erodenta od 90° (srednja vrijednost tri mjerenja i standardno odstupanje).	51
Slika 4.17	Vrijednosti parametara hrapavosti površine kompozitne 90 % $Al_2O_3 - 10\%$ ZrO_2 keramike prije i nakon erozijskog trošenja pri kutu upada erodenta od 90° (srednja vrijednost tri mjerenja i standardno odstupanje).	51
Slika 4.18	Usporedba vrijednosti parametara hrapavosti (A) R_a , (B) R_z , (C) R_{max} površine monolitne i kompozitne keramike prije i nakon erozijskog trošenja pri kutu upada erodenta od 90° (srednja vrijednost tri mjerenja i standardno odstupanje).	52
Slika 4.19	Gubitak mase monolitne Al_2O_3 keramike u ovisnosti o kutu upada erodenta	53
Slika 4.20	Gubitak mase kompozitne 95 % $Al_2O_3 - 5\%$ $t-ZrO_2$ keramike u ovisnosti o kutu upada erodenta.....	54
Slika 4.21	Gubitak mase kompozitne 90 % $Al_2O_3 - 10\%$ $t-ZrO_2$ keramike u ovisnosti o kutu upada erodenta.....	54
Slika 4.22	Usporedba gubitka mase ispitivanih uzoraka monolitne Al_2O_3 i kompozitne $Al_2O_3-t-ZrO_2$ keramike ovisno o kutu upada erodenta.....	55

POPIS TABLICA

Tablica 1.1	Kristalne modifikacije ZrO_2 [3].....	6
Tablica 1.2	Usporedba svojstava monolitne keramike (99,7 %-tne Al_2O_3 i ZrO_2 stabilizirane s MgO), kompozitne keramike (sastava 86 % Al_2O_3 – 14 % ZrO_2) i čelika C15 [3].....	9
Tablica 1.3	Postupci oblikovanja keramike [3].....	12
Tablica 3.1	Sastav 70 %-tnih vodenih suspenzija za određivanje viskoznosti ...	26
Tablica 4.1	Vrijednosti izmjerene gustoće (ρ) monolitne Al_2O_3 keramike i kompozitne Al_2O_3 -t- ZrO_2 keramike i usporedba s teorijskom gustoćom	43
Tablica 4.2	Vrijednosti parametra hrapavosti površine Al_2O_3 keramike prije i nakon ispitivanja erozijskog trošenja pri kutu upada erodenta od 90°	49
Tablica 4.3	Vrijednosti parametra hrapavosti površine kompozitne Al_2O_3 -t- ZrO_2 keramike prije i nakon ispitivanja erozijskog trošenja pri kutu upada erodenta od 90°	50

1. UVOD

Keramički materijali su anorganski materijali sastavljeni od metalnih i nemetalnih elemenata povezanih ionskim i/ili kovalentnim vezama. Specifična svojstva ovih materijala omogućuju njihovu široku primjenu. U izuzetno dobra svojstva ubrajaju se visoka tvrdoća, visoka tlačna i savojna čvrstoća, visoki modul elastičnosti, niska toplinska i električna vodljivost, visoka otpornost na trošenje, mala gustoća, niska toplinska rastezljivost i dobra kemijska postojanost. Istraživanja na području materijala, izrazito su usmjerena na razvoj različitih kompozitnih materijala i tehničke keramike. Proučavanjem sastava, strukture i tehnologija preoblikovanja, žele se unaprijediti neka nepovoljna svojstva keramike, kao što su krhkost, nepredvidivost ponašanja u složenim uvjetima opterećenja, osjetljivost na pojavu napuklina, otpornost na toplinski umor i na toplinske šokove. Usporedno s time proširuje se polje primjene, od uvjeta rada gdje je tehnička keramika ponajprije upotrebljavana - postojanost prema različitim agresivnim medijima i visokim temperaturama, ka dodatno mehanički i/ili tribološki opterećenim dijelovima.

Prva faza u proizvodnji keramike je priprema mase za oblikovanje. Masa za oblikovanje može biti pripremljena u obliku praha za prešanje, u obliku keramičkog tijesta za ekstrudiranje, te u obliku suspenzije za lijevanje. U ovom radu korišten je postupak lijevanja suspenzije za oblikovanje monolitne (Al_2O_3) i kompozitne keramike (sastava Al_2O_3 - t - ZrO_2). Postupak lijevanja suspenzije je jednostavna, pouzdana, fleksibilna, ekonomski povoljnija i ekološki prihvatljivija tehnologija za proizvodnju monolitne i kompozitne keramike različite veličine i složenosti oblika. Sirovci monolitne (Al_2O_3) i kompozitne keramike (sastava Al_2O_3 - t - ZrO_2) su oblikovani lijevanjem stabilne suspenzije u gipsani kalup. Nakon oblikovanja sirovci su sinterirani u električnoj peći na temperaturi od 1650 °C. Prema literaturnim podacima, monolitna Al_2O_3 keramika ima nisku lomnu žilavost ($<5 \text{ MPam}^{1/2}$) nisku savojnu čvrstoću (290 MPa) i veliku otpornost na trošenje. S druge strane, tetragonska modifikacija cirkonij oksida koja je stabilizirana itrijem (t - ZrO_2) ima relativno visoku lomnu žilavost (6-15 $\text{MPam}^{1/2}$), visoku savojnu čvrstoću (1000 MPa) i visoku otpornost na trošenje. Pretpostavka je da se mehanička i tribološka svojstva monolitne Al_2O_3 keramike mogu poboljšati dodatkom t - ZrO_2 keramike.

1.1. Tehnička keramika

Tehnička keramika obuhvaća keramičke materijale i proizvode namijenjene za tehničku primjenu. Izuzetno dobra svojstva omogućuju njenu široku primjenu u tehnici. Keramički materijali su tvrdi i krhki, s malom žilavošću i duktilnošću. Dobri su električni i toplinski izolatori zbog odsutnosti vodljivih elektrona. Ovi materijali u usporedbi s metalnima imaju više talište, veću postojanost dimenzija promjenom temperature, veću tvrdoću, višu tlačnu i savojnu čvrstoću, visoku kemijsku postojanost i nižu gustoću. Nedostaci su: velika rasipanja vrijednosti za svojstva, niska otpornost toplinskom umoru i niska vlačna čvrstoća, kao i već spomenuta žilavost, koje se u konstruiranju proizvoda trebaju uzeti u obzir [1]. Keramiku je, zahvaljujući njenoj velikoj tvrdoći, moguće primijeniti za obradu čelika i drugih materijala. Zbog svoje velike tvrdoće i otpornosti na trošenje, postala je gotovo savršen materijal za strojne dijelove i industrijska postrojenja gdje se javlja veliko trenje. Nove vrste keramičkih materijala su dimenzijski postojane na visokim temperaturama, pa je zbog toga njihova primjena u autoindustriji za dijelove motora sve izglednija. Široka primjena tehničke keramike uključuje područja kao što su elektrotehnika, strojarstvo, procesna industrija, automatika, stomatologija, biomedicina i mnoga druga područja u kojima se „krojenjem strukture po mjeri“ [3] mogu postići željena mehanička i fizikalna svojstva.

Keramički materijali su većinom heterogeni, obično polikristalni sustavi čija svojstva ovise o strukturi kristalne i staklaste (amorfne) faze koja ih izgrađuje [4]. Kristalne tvari mogu biti u obliku ili monokristala ili polikristala. Monokristalne tvari imaju savršen raspored atoma u prostoru koji se proteže kroz cijeli materijal bez prekida. Polikristalne tvari se sastoje od puno malih kristala koji se zovu kristalna zrna; zrna su međusobno odijeljena granicama zrna koja nemaju uređenu strukturu, tj. pravilan raspored strukturnih jedinki. U pravilu se za keramičke materijale veličina kristalnih zrna kreće u granicama od 1 do 50 μm .

U procesu proizvodnje keramičkih izradaka (slika 1.1) odabir sirovina (praha), priprema mase za oblikovanje, postupak oblikovanja i proces sinteriranja određuju mikrostrukturu keramičkih materijala, a time i njihova svojstva.



Slika 1.1 Bitni koraci u procesu proizvodnje keramike [5]

Jedna od podjela tehničke keramike je prema njenom kemijskom sastavu. Prema mineralnom, odnosno kemijskom sastavu tehnička keramika se može podijeliti u sljedeće grupe [3]:

- silikatna keramika,
 - oksidna keramika,
 - neoksidna keramika.
- } suvremeni, novi keramički materijali.

1.1.1. Oksidna keramika

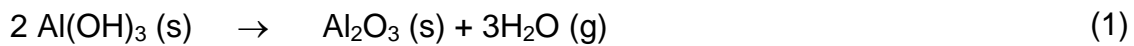
Pod pojmom oksidna keramika podrazumijeva se materijal koji se uglavnom sastoji od jednokomponentnih i jednofaznih metalnih oksida (>90 %) [3]. Prema mikrostrukturi oksidna keramika ima nizak ili nikakav udio staklene faze.

Auminij oksidna keramika

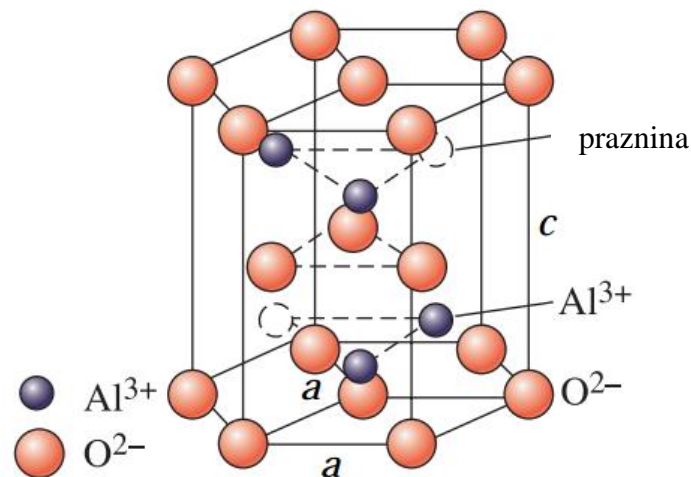
Kao najvažniji predstavnik oksidne keramike, svojom povoljnom cijenom i širokom primjenom ističe se aluminij oksid (Al_2O_3) [4]. Aluminij oksid tvrda je i teško taljiva ($T_f = 2054\text{ }^\circ C$) kristalna supstanca. Najstabilniji kristalni oblik Al_2O_3 je mineral korund ($\alpha-Al_2O_3$).

Ekstrakcija korunda za tehničku primjenu, vrši se iz ruda boksita, kriolita, te gline, u kojima udio aluminij oksida (Al_2O_3) iznosi barem 50 %. Najrašireniji postupak ekstrakcije i pročišćavanja korunda je tzv. Bayerov proces. U prvom se koraku

Bayerova procesa fino samljevena ruda boksita, pri povišenoj temperaturi i tlaku, otapa pomoću otopine natrijeve lužine. Neotopljeni ostatak predstavlja otpad, tzv. "crveni mulj". Iz dobivenog vrućeg filtrata, snižavanjem temperature i tlaka, kristalizira aluminij hidroksid ($\text{Al}(\text{OH})_3$). Proces se nastavlja ispiranjem i žarenjem aluminij hidroksida u rotacijskim pećima na temperaturama oko $1200\text{ }^\circ\text{C}$ prema sljedećoj reakciji :



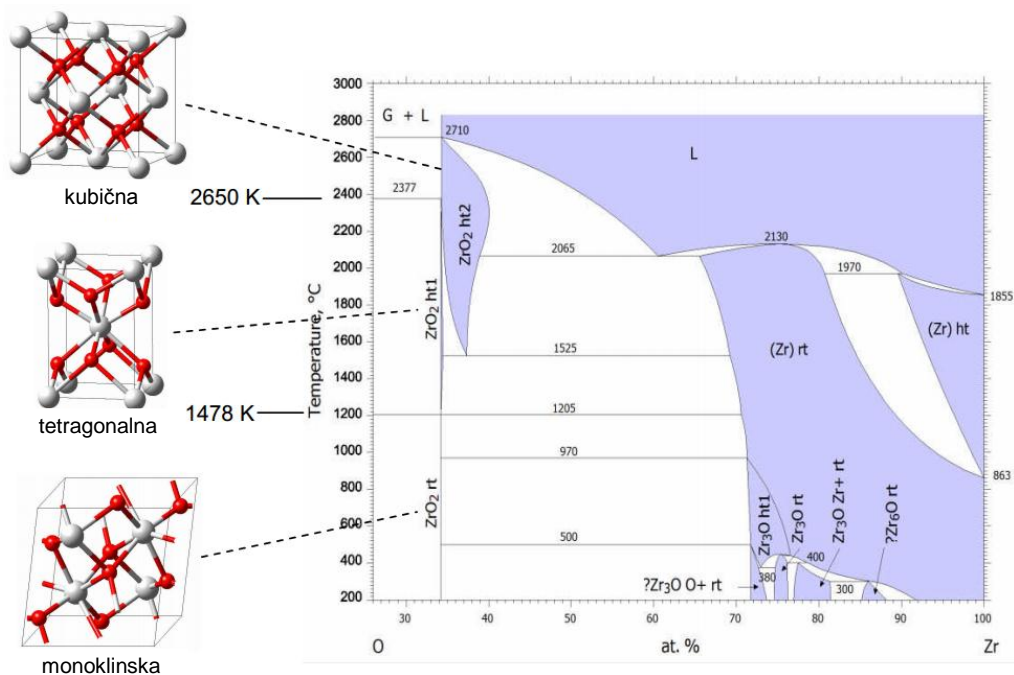
Strukturu korunda ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) imaju: Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Ti_2O_3 , V_2O_3 . Korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) najvažniji je čisti oksid u području keramike. Struktura korunda zasniva se na heksagonskom najgušćem slaganju kisikovih iona (ABABABAB...) s ionima aluminija smještenim u 2/3 oktaedarskih intersticijskih mjesta (slika 1.2) [7, 8].



Slika 1.2 Struktura $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (KB = 4, O^{2-} : gusta heksagonska jedinična ćelija (HCP); Al^{3+} : u oktaedarskim prazninama) [8]

Cirkonij oksidna keramika

U području tehničke keramike kao neizostavna primjesa za proizvodnju keramičkih proizvoda visokih zahtjeva (uglavnom toplinskih) primjenjuje se cirkonij oksidna keramika (ZrO_2). Bijeli tvrdi prah cirkonij oksida najvažniji je spoj cirkonija koji se tali iznad $2700\text{ }^\circ\text{C}$. U prirodi se nalazi kao mineral brazilit. Cirkonij oksid, ovisno o temperaturi, pojavljuje se u kubičnoj, tetragonskoj i monoklinskoj polimorfnoj modifikaciji (slika 1.3).



Slika 1.3 Kisik (O) – cirkonij (Zr) fazni dijagram i struktura ZrO_2 na sobnoj temperaturi (rt) monoklinska faza, na visokoj temperaturi (ht1 – 1478K) tetragonska faza i na visokoj temperaturi (ht2 – 2650 K) kubična faza [9]

Iznad $2377\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2650 K) ZrO_2 poprima kubičnu kristalnu rešetku (c- ZrO_2). Na temperaturi ispod $1205\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1478 K) ZrO_2 transformira u monoklinsku kristalnu strukturu (m- ZrO_2), a između $1205\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $2377\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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 pukotine [10]. Ova pojava transformacije ZrO_2 oslabljuje mehanička svojstva gotovih proizvoda i na taj način čisti ZrO_2 postaje beskoristan za primjenu.

Kako bi se zadržala povoljna kubična kristalna modifikacija (i/ili tetragonska) pri širem rasponu temperatura, uključujući i sobnu, u ZrO_2 se dodaju stabilizatori u obliku magnezij oksida MgO, kalcij oksida CaO ili itrij oksida Y_2O_3 . Obzirom na navedene kristalne modifikacije ZrO_2 može biti klasificiran kao (tablica 1.1):

- potpuno stabiliziran cirkonij oksid (FSZ)
- djelomično stabiliziran cirkonij oksid (PSZ)
- polikristalni tetragonski cirkonij oksid (TZP)
- transformacijski ojačan cirkonij oksid (TTZ)

Transformacijsko ojačanje ZrO_2 keramike, koja u svojoj strukturi sadrži tetragonske kristale, pozitivan je učinak transformacije tetragonske u monoklinsku kristalnu

rešetku, a ostvaruje se pod kontroliranim utjecajem tlaka pri povećanju volumena što omogućava zatvaranje pukotina, usporavanjem njihovog rasta ili uzrokovanjem račvanja. Kod FSZ materijala zadržava se kubična struktura i nakon hlađenja, te nema nepovoljne nagle promjene volumena. Kod PSZ se odgovarajuće vođenim procesom može postići grubo zrnata kubična faza s područjima tetragonske faze, što u materijalu izaziva prenaprezanje, a time i povećanje čvrstoće i žilavosti. U TZP se primjenom finih prahova i nižih temperatura sinteriranja postižu čvrstoće veće od 1500 MPa [3]. Zbog fenomena transformacijskog ojačanja, najveću primjenu imaju pojavni oblici PSZ-a sa čisto metastabilnom tetragonskom sitno zrnatom strukturom (TZP) u koju je dodan i jednoliko raspodijeljen Y_2O_3 kratice YTZP. Zahvaljujući mikrostrukturi bez staklene faze, ili s vrlo malim udjelom iste, cirkonij oksid odlikuju specifična temeljna svojstva: visoka gustoća, visoka toplinskog rastezljivost (kao kod metala pa je prikladan za spajanje s njima), modul elastičnosti kao kod čelika, niska otpornost toplinskom umoru, niska toplinska provodnost (dobar izolator), visoka čvrstoća i žilavost, dobra otpornost trošenju, niska tvrdoća, visoka cijena praha i vodljivost kisikovih iona [11].

Tablica 1.1 Kristalne modifikacije ZrO_2 [3]

Puni naziv		Kratice
Opća podjela		
Potpuno stabiliziran cirkonij oksid (eng. <i>fully stabilized zirconia</i>)		FSZ
Djelomično stabiliziran cirkonij oksid (eng. <i>partially stabilized zirconia</i>)		PSZ
Pojavni oblici PSZ-a [10]	Polikristalni tetragonski cirkonij oksid (eng. <i>tetragonal zirconia polycrystal</i>) Stabiliziran s: itrij oksidom (Y_2O_3) ili (rjeđe) cerij oksidom (CeO_2)	TZP
	Transformacijski ojačan cirkonij oksid (eng. <i>tetragonally toughened zirconia</i>) Unutar velikih kubičnih faza fino dispergirane tetragonske faze (npr. MgO)	TTZ

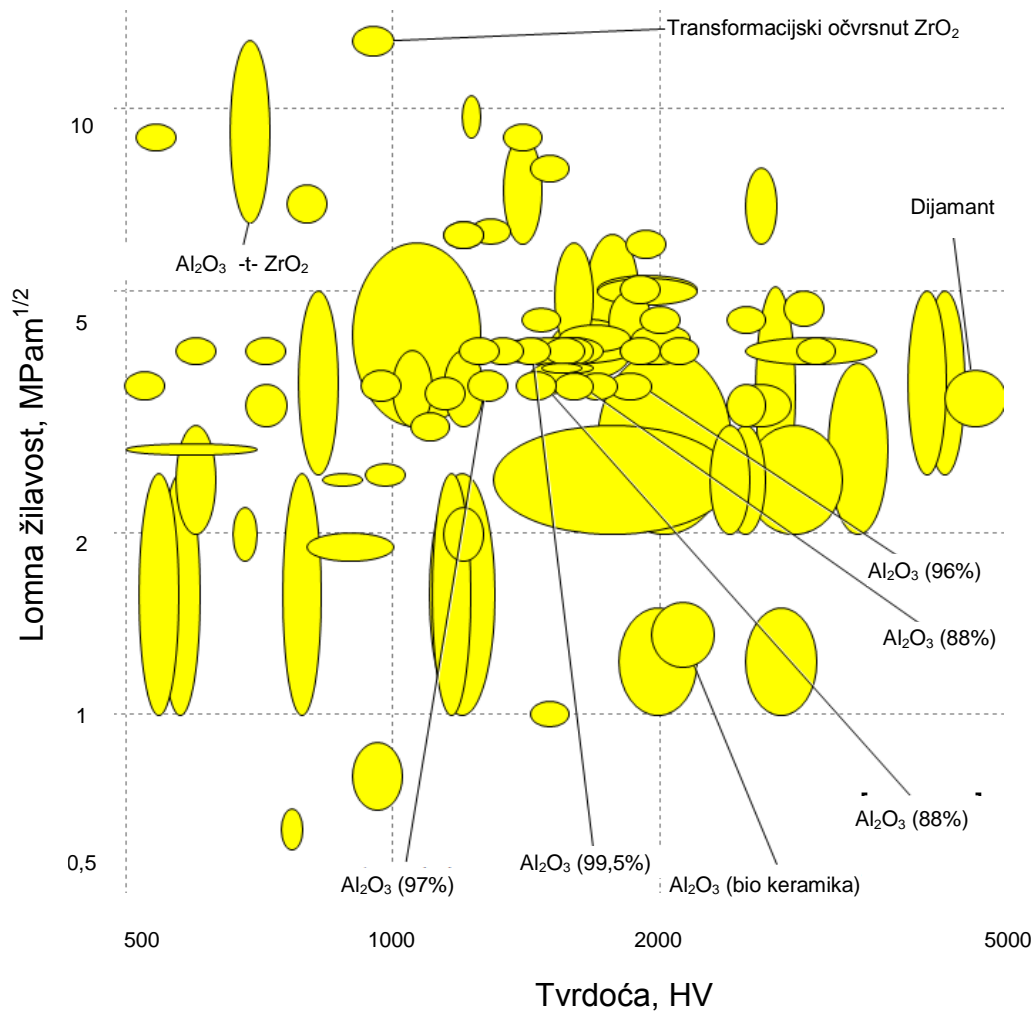
Kompozitna keramika – aluminij oksid ojačan cirkonij oksidom

Kompoziti su tvorevine dobivene umjetnim spajanjem dvaju ili više različitih materijala s ciljem postizanja specifičnih karakteristika i svojstava, kakva ne posjeduje niti jedan materijal (komponenta) sam za sebe [12]. Za kompozitni materijal aluminij oksid ojačan cirkonij oksidom ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-t-ZrO}_2$) u praksi najčešće koristi kratica ZTA (eng. *zirconia toughened alumina*).

Monolitna Al_2O_3 keramika ima nisku lomnu žilavost ($<5 \text{ MPam}^{1/2}$) nisku savojnu čvrstoću (290 MPa) i veliku otpornost na trošenje [12]. S druge strane, tetragonska modifikacija cirkonij oksidne keramike, koja je stabilizirana itrijem (t- ZrO_2) ima relativno visoku lomnu žilavost (6-15 $\text{MPam}^{1/2}$), visoku savojnu čvrstoću (1000 MPa) i visoku otpornost na trošenje. Pretpostavka je da se mehanička i tribološka svojstva monolitne Al_2O_3 keramike mogu se poboljšati dodatkom t- ZrO_2 keramike.

Slika 1.4 prikazuje ovisnost žilavosti o tvrdoći monolitne i kompozitne keramike. Vidljivo je značajno povećanje lomne žilavosti dodavanjem čestica ZrO_2 u matricu Al_2O_3 , uz mali pad tvrdoće.

Zbog svojih specifičnih svojstava ZTA ima široku primjenu. Može se koristiti u medicinskoj industriji pri izradi implantata koji moraju biti otporni na trošenje. Zbog otpornosti na koroziju i visoke čvrstoće, ZTA se često koristi pri izradi ležajeva koji moraju imati veliku nosivost. Rezni alati također mogu biti proizvedeni od ZTA. Kako bi se proizveo učinkoviti rezni alat, ovaj materijal mora biti sinteriran i brušen, a brušenje je proces koji u ovom slučaju igra ključnu ulogu u određivanju površinskih karakteristika oštrice. Ova vrsta kompozita može se primijeniti i pri izradi određenih komponenti pumpa, kao što su brtve, četkice i rotori, gdje je svojstvo otpornosti na koroziju važno. Dijelovi motora i vatrostalne cijevi također se mogu proizvoditi od ZTA, a zbog dobrih abrazivnih svojstava moguća je primjena i za izradu dijelova uređaja za pjeskarenje.



Slika 1.4 Odnos žilavosti i tvrdoće monolitne keramike (Al_2O_3 i ZrO_2) i kompozitne keramike (sastava Al_2O_3 -t- ZrO_2) [5]

U tablici 1.2 navedena su svojstva monolitne keramike (99,7 %-tne Al_2O_3 i ZrO_2 stabilizirane s MgO), kompozitne keramike (sastava 86 % Al_2O_3 – 14 % ZrO_2) i čelika C15.

Tablica 1.2 Usporedba svojstava monolitne keramike (99,7 %-tne Al_2O_3 i ZrO_2 stabilizirane s MgO), kompozitne keramike (sastava 86 % Al_2O_3 – 14 % ZrO_2) i čelika C15 [3]

Svojstvo	Materijal			
	Al_2O_3	ZrO_2	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	C 15
Gustoća, g/cm^3	3,986	5,61	4,1	7,87
Prosječna veličina zrna, μm	10	50	0,5	-
Tvrdoća, HV10	1400	1200	1700	700
Tlačna čvrstoća, MPa	2800	1600	2600	1000
Savojna čvrstoća, MPa	290	1000	600	450
Modul elastičnosti, GPa	350	200	360	210
Poissonov koeficijent	0,22	0,30	0,24	0,33
Maksimalna temperatura primjene u atmosferi inertnog plina, $^\circ\text{C}$	1600	900	1000	400
Maksimalna temperatura primjene na zraku, $^\circ\text{C}$	1600	900	1000	300
Toplinska vodljivost na 100 $^\circ\text{C}$, W/mK	25	2	25	50

1.1.2. Primjena monolitne keramike (Al_2O_3 , ZrO_2) i kompozitne keramike (sastava $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-t-ZrO}_2$)

Aluminij oksid najvažniji je materijal iz grupe oksidne keramike s najširom primjenom. Zbog vrlo dobrog omjera cijene i kvalitete, te specifičnih svojstava primjenjuje se u sljedećim područjima:

- industrija sanitarija – brtveni elementi,
- elektrotehnika – izolacijski dijelovi,
- elektronika – supstrati,
- strojogradnja i postrojenja – dijelovi otporni na trošenje,
- kemijska industrija – materijal otporan na koroziju, pri visokim temperaturama na pare, taljevinu i trosku, filtri,
- mjerna tehnika – zaštitne cijevi termoelemenata za mjerenja pri visokim temperaturama,
- medicina – implantati,

- visoke temperature – mlaznice spremnika, nosive cijevi grijača.

Zbog izrazito povoljnih mehaničkih svojstava ZrO_2 keramike, ovom materijalu prednost se daje prilikom izrade mehanički visokopterećenih dijelova. Od keramike na bazi ZrO_2 izrađuju se:

- zaštitne prevlake,
- prevlake u funkciji termalnih barijera,
- lambda sonde za reguliranje sastava ispušnih plinova – zbog svojstva ionske vodljivosti kisika,
- krune i mostovi u zubarskoj industriji,
- alati u industriji reznih alata,
- izolatori u elektrotehnici – zbog svoje visoke konstante dielektričnosti.

Od 1970. godine, kada je počela primjena tehničke keramike u zubarskoj industriji i medicini, ostvaren je velik napredak u svojstvima i primjeni konkretnih keramičkih materijala Al_2O_3 i ZrO_2 . Ovi materijali danas pokazuju bolja estetska svojstva i kemijsku otpornost. Dok Al_2O_3 pokazuje izvrsnu biokompatibilnost i otpornost trošenju, lomna žilavost mu je iznimno loša. Nestabilizirani ZrO_2 pokazuje također nezadovoljavajuću čvrstoću i tvrdoću. Kako za najopterećenije dijelove (slika 1.5), ni jedan ni drugi materijal sam za sebe nije pokazivao tražena svojstva, istraživanja su krenula u smjeru proizvodnje kompozitnog materijala koji bi ta svojstva postigao. Dodavanje ZrO_2 u matricu Al_2O_3 (do 10 % masenog udjela) pokazalo je poboljšanja specifičnih svojstava u odnosu na osnovni Al_2O_3 i to:

- povećanje savojne čvrstoće
- povećanje lomne žilavosti
- povećanje modula elastičnosti

Usto, biokompatibilnost je zadržana, kao jedno od najvažnijih svojstava. Zbog tako postignutih svojstava, Al_2O_3 ojačan ZrO_2 primjenu je našao u izradi visokokvalitetnih alata za obradu odvajanjem čestica, tribološki intenzivno opterećenih dijelova, kao što su umjetni kukovi, te prevlaka cijevi za prijenos medija otpornih trošenju.



Slika 1.5 Primjena kompozitne keramike sastava $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-t-ZrO}_2$ [13]

1.2. Oblikovanje keramike

Za razliku od većine ostalih materijala, u keramičkoj tehnologiji proces oblikovanja dolazi prije toplinskog procesa nastajanja materijala, pri čemu dolazi do skupljanja (promjene volumena). Za različite postupke oblikovanja moraju se pripraviti specifične završne mase:

- granulati – za prešanje (vlažnost 0-15 %),
- keramička „tijesta“ tj. oblikovljive mase – za ekstrudiranje (vlažnost 15-25 %) i
- suspenzije – za lijevanje (vlažnost >25 %).

Polazna sirovina za pripravu može biti prirodnog ili sintetičkog porijekla. Zahtjevi na proizvod (geometrija, veličina i sl.), kao i ekonomski parametri (utrošak energije kod proizvodnje, veličina serije) određuju odabir prikladne sirovine, postupka i aditiva.

Prema [3] aditivi se dijele na:

- (anorganska) pomoćna sredstva za sinteriranje,
- sredstva za tečenje,
- plastifikatore i
- učvršćivače.

Tablica 1.3 Postupci oblikovanja keramike [3]

Postupci oblikovanja
Lijevanje
Lijevanje suspenzije Tlačno lijevanje Lijevanje folija
Plastični oblici
Naštrcavanje, naštrcavajuće lijevanje Ekstrudiranje Kopirno tokarenje
Prešanje
Suho prešanje Izostatičko prešanje Vlažno/mokro prešanje
Specijalni postupci
Oblaganje (garniranje) Laminiranje

Neovisno o postupku oblikovanja kojim se proizvodi, u keramičkom proizvodu ne smiju se pojaviti nehomogenosti u mikrostrukturi, različiti gradijenti gustoće i neželjene uključine. Tijekom pripreve treba obratiti pažnju na postupak mljevenja, miješanja, filtriranja, granuliranja i sušenja.

1.2.1. Priprema stabilne suspenzije za lijevanje

Lijevanje stabilne suspenzije tehnologija je za proizvodnju prototipova i geometrijski kompliciranih dijelova, kao i relativno velikih izradaka kojom se mogu realizirati tanke stijenke i puna tijela. Pri lijevanju keramičke mase, stabilna se suspenzija ulijeva u porozne upijajuće gipsane oblike.

Svojstva tako proizvedenih keramičkih proizvoda ovisit će o veličini čestica keramičkog praha. Što su čestice praha manje, to se postiže veći stupanj sinteriranja,

a time i bolja svojstva konačnog proizvoda. Nasuprot tome, čestice većih dimenzija ($<1 \mu\text{m}$) i visoka koncentracija suspenzije znatno smanjuju viskoznost, što je posljedica povećane interakcije među česticama. Ovdje se radi o van der Waalsovima privlačnim silama koje djeluju među česticama, uslijed kojih dolazi do aglomeracije čestica što ima negativan učinak na proces lijevanja suspenzija [14]. Povišena viskoznost suspenzija dakle otežava lijevanje u kalup. Kako bi se viskoznost smanjila i time olakšao proces lijevanja, suspenzijama se dodaju aditivi koji onemogućavaju interakcije među česticama mehanizmima stabilizacije [15, 16].

U svrhu postizanja jednolične mikrostrukture, a time i homogenosti svojstava, nastoji se postići što bolja disperzija keramičkih prahova Al_2O_3 i t-ZrO_2 u volumenu kapljevitoj medija. Ovaj složeni disperzni sustav čini jedan koloidni sustav u kojem su čestice disperzirane faze manje nego u krupnim disperzijama, ali ipak veće nego u molekularnim otopinama.

Koloidne čestice u otopljenom mediju uvijek pokazuju Brownovo gibanje, prilikom čega dolazi do čestog sudaranja čestice o česticu. Stabilnost koloida određena je interakcijom između čestica tijekom sudara. Dvije su osnovne vrste interakcija, tj. sila među česticama: privlačne i odbojne. Ukoliko dominiraju privlačne sile, čestice će se vezati jedna za drugu i cijela disperzija će se sjediniti, a takav sustav postaje nestabilan. Kada dominiraju odbojne sile, sustav je stabilan i ostaje u disperziranom stanju.

Tri su najčešća mehanizma za unošenje takvih električnih naboja na površini čestice (molekule) koji pridonose stvaranju odbojnih sila odnosno pridonosi stabilnosti cjelokupnog disperznog koloidnog sustava (suspenzije) [17-19]:

- elektrostatička stabilizacija koloida – električni dvosloj,
- sterička stabilizacija koloida – induciranim polimerom,
- elektrosterička stabilizacija koloida.

Jedan od načina određivanja stabilnosti suspenzije je mjerenje viskoznosti i snimanje reoloških dijagrama. Pojam reologija podrazumijeva znanstvenu disciplinu koja se bavi proučavanjem deformacija materijala (krutina) ili njihovog toka (tekućina) uslijed djelovanja sila [20]. Odziv materijala na djelovanje narinutih sila rezultirat će mogućim stanjima deformacije materijala: elastično i/ili plastično, kao i moguću razinu gibljivosti materijala, tj. viskoznost. Kako keramičku suspenziju u ovom slučaju lijevamo, ponašanje tog fluida treba opisati i promatrati s gledišta reologije. Kada na

suspenciju djelujemo, tj. lijevamo ju u kalup, unutar samog sustava javit će se određena tromost promjeni oblika u kojem se nalazi. Privlačne sile koje djeluju među česticama uzrokovat će trenje unutar same kapljevine. Svojstvo otpornosti kapljevine tečenju definirana je pojmom viskoznosti, a pojava nedostatka otpora tečenju pojmom fluidnosti.

Kod otpora tečenja tekućine to unutrašnje trenje je, u idealnom slučaju, ovisno jedino o tlaku i temperaturi, a tada je uspostavljena brzina smicanja između pokretnih slojeva u fluidu proporcionalna smičnom naprezanju.

Viskoznost se mjeri rotacijskim viskozimetrom, što je ujedno i jedna od najraširenijih metoda mjerenja ove karakteristike suspencije. Kao što je već napomenuto, težnja je proizvesti stabilnu suspenciju uz minimum viskoznosti, jer bi veća viskoznost značajno otežala lijevanje u kalup. Da bi se viskoznost smanjila, suspencijama se dodaju različiti aditivi koji, uz sniženje viskoznosti, pospješuju i već spomenutu stabilnost suspencije. Tako se svakodnevno razvijaju nove formule za proizvodnju još učinkovitijih disperzanata. Do sada je u različitim radovima objavljen i 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 suspencija [21][22].

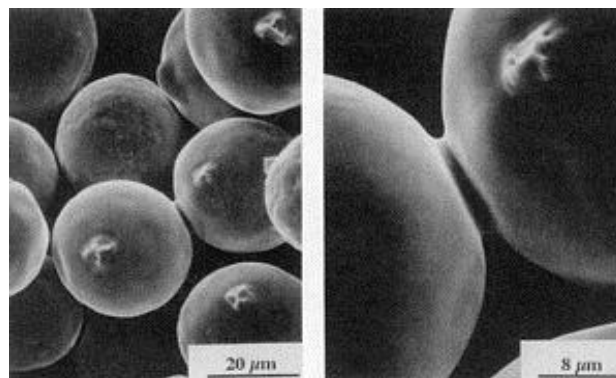
1.3. Sinteriranje keramičkog proizvoda

Nakon lijevanja stabilne suspencije, osim smjese keramičkog praha i aditiva (organska, pomoćna sredstva za tečenje, plastificiranje i vezivanje, kao i druge pomoćne tvari), sirovci u pravilu sadrže i vlagu. Svi sastojci koji bi mogli izgorjeti ili ishlapiti pri visokim temperaturama moraju se ukloniti iz sirovca prije sinteriranja, jer bi mogli utjecati na geometriju i dimenzije obratka ostavljajući iza sebe različite gradijente gustoće i teksture u materijalu. Budući da oblikovana masa sadrži vodu, najprije slijedi uklanjanje vode sušenjem. U oblikovanoj vlažnoj masi sve su čestice okružene vodenim filmom, a uklanjanjem vode čestice se međusobno približavaju, te dolazi do smanjivanja volumena, što se naziva skupljanje zbog sušenja. Što je veći sadržaj vlage u sirovcu, skupljanje će biti veće. Ono ovisi o vrsti sirovine, o veličini zrna i o postupku oblikovanja.

Sušenje se mora provoditi polagano i prilagoditi se pojedinim keramičkim izradcima jer pri prebrzom sušenju može doći do deformacije ili pojava pukotina.

Neki keramički materijali prije sinteriranja se podvrgavaju procesu prožarivanja (pretpečenja). Prožarivanje se obavlja uz malu brzinu skupljanja, čime se povećava čvrstoća. Uzorci dobiveni nakon prožarivanja imaju bolja mehanička svojstva od sirovca, a lošija od sinteriranog materijala, što omogućuje lakšu strojnu obradu.

Sinteriranje je okrupnjavanje sitnih čestica materijala zagrijavanjem na temperaturu prije početka taljenja kako bi nastale veće nakupine (aglomerati) ili gotovi strojni dijelovi [23]. Iako se događa na temperaturama ispod temperature tališta (otprilike $2/3 T_t$) u krutom stanju difuzijom atoma, u nekim se stadijima sinteriranja može javiti i talina. Veza među česticama ostvaruje se stvaranjem tzv. vrata na mjestu kontakta, kao što to prikazuje slika 1.6. Ta veza, a time i veća čvrstoća, postiže se tek pečenjem (sinteriranjem) pri visokim temperaturama, budući da u sirovom izratku postoje slabe veze između čestica.

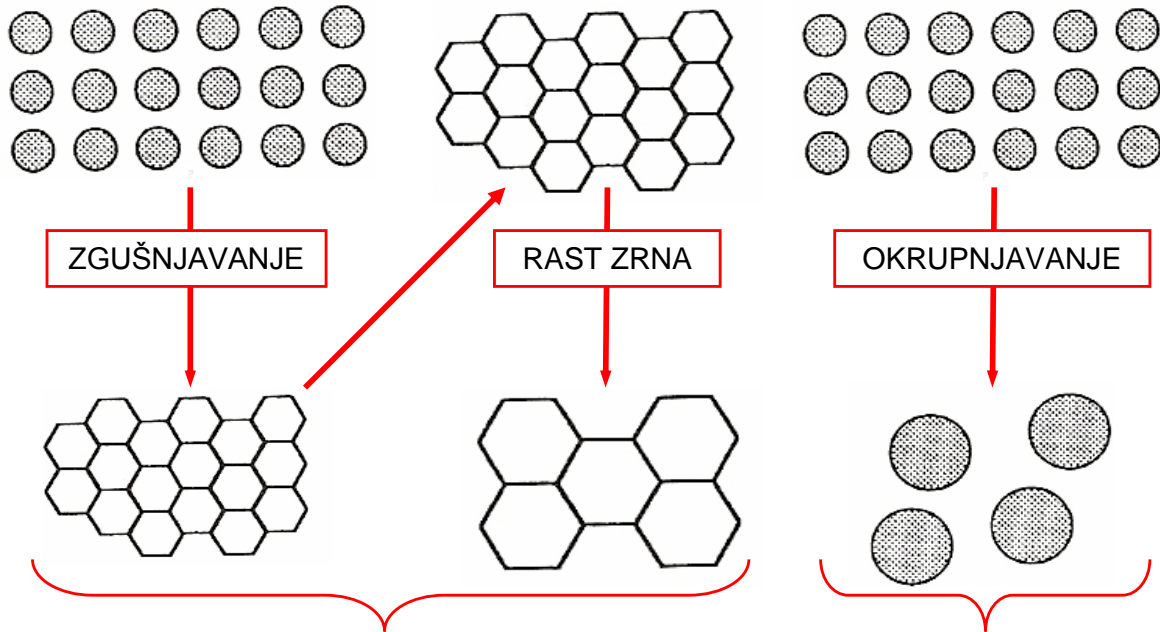


Slika 1.6 Stvaranje veze između čestica kod postupka sinteriranja [24]

Čestice sraščuju kretanjem atoma koje smanjuju visoku površinsku energiju kuglica. Što su čestice manje, imaju višu površinsku energiju te sraščuju brže.

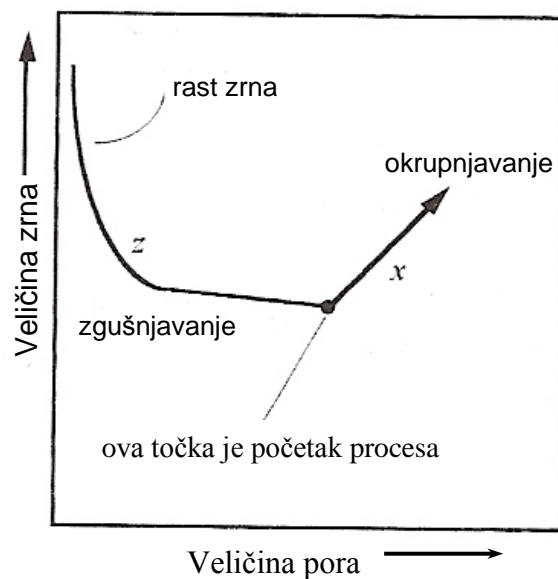
U slučaju Al_2O_3 , ZrO_2 , i njihovih kompozita, odvija se tzv. suho sinteriranje – proces u kojemu pokretačka sila počiva na redukciji površinske energije. Redukcija površinske energije može se postići okrupnjavanjem ili pak zgušnjavanjem (slika 1.7). Ukoliko je proces okrupnjavanja dominantniji, zrna, ali i pore, s vremenom rastu. U slučaju da je proces zgušnjavanja dominantniji (čemu valja težiti), pore se postupno smanjuju, te naposljetku nestaju, čime se postiže kompaktno skupljanje. Dakle, ovisno o tome

kojim se mehanizmom reducira višak energije, mijenja se gustoća materijala i veličina kristalnog zrna (slika 1.8) [4]. U praksi se uvijek, iako je to nemoguće, teži postići gustoću jednaku teorijskoj, tj. sa 0 % udjela pora.



- a) ZGUŠNJAVANJE nakon toga slijedi RAST ZRNA b) OKRUPNJAVANJEM rastu velika zrna na račun malih.

Slika 1.7 Shematski prikaz dva moguća načina kojima čestice uslijed sinteriranja mogu sniziti svoju energiju: a) zgušnjavanje, b) okrupnjavanje [4]



Slika 1.8 Ovisnost vremenskog razvoja zrna i pora: okrupnjavanje vodi k povećanju i zrna i pora, dok zgušnjavanje uklanja pore [4]

1.4. Otpornost keramike na trošenje

Trošenje je postupni gubitak materijala s površine krutog tijela uslijed dinamičkog dodira s drugim krutim tijelom, fluidom i/ili česticama [25]. Predstavlja jedan od osnovnih problema u industriji i dovodi do učestalih zamjena strojnih dijelova.

Osnovni mehanizmi trošenja su:

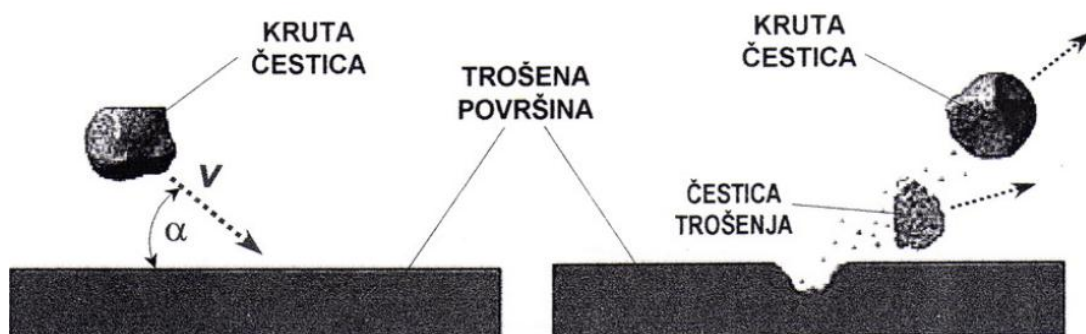
- abrazija,
- adhezija,
- umor površine i
- tribokorozija.

Svaki proces trošenja sastoji se od dva ili više osnovnih mehanizama. Prema vrsti tribosustava, vrsti dodira, načinu opterećenja i obliku relativnog gibanja razlikujemo sljedeće slučajeve trošenja:

- klizno trošenje,
- kotrljajuće trošenje,
- udarno trošenje,
- abrazija,
- erozija česticama,
- erozija kapljevnom,
- freiting,
- kavitacija.

1.4.1. Erozijsko trošenje keramike

Erozija česticama je gubitak materijala s površine krutog tijela zbog relativnog gibanja (strujanja) fluida u kojem se nalaze krute čestice [25].



Slika 1.9 Prikaz procesa trošenja mehanizmom erozije [26]

U većini slučajeva erozija česticama ozbiljan je problem inženjerske struke, u sustavima kao što su npr. cjevovodi i parne turbine koje prenose krute čestice. Ipak, valja naglasiti da je u nekim slučajevima erozija česticama koristan fenomen, kao npr. kod pjeskarenja. Erozijsku česticama treba očekivati uvijek kada su krute čestice prisutne u plinovitom ili tekućem mediju koji se sudara s nekim drugim krutim tijelom pri brzini većoj od 1 m/s. Ova vrsta trošenja očituje se kao smanjenje poprečnog presjeka strojnih dijelova i povećanje hrapavosti površine formiranjem valovitih uzoraka na površini.

Način trošenja erozijom uvelike će ovisiti kutu upada čestica, označenim s α (slika 1.9), pa tako razlikujemo:

- abrazivnu eroziju, kod koje je strujanje čestica pod malim kutom i
- udarnu eroziju kada čestice udaraju o površinu gotovo okomito.

Materijali, kada se radi o eroziji se često klasificiraju kao duktilni ili krhki. Duktilni materijali, poput čistih metala, imaju najizraženiju eroziju pri malom kutu upada čestica (najčešće od 15° do 30°), dok krhki materijali poput keramike imaju najizraženiju eroziju pri 90° .

Gubitak materijala izazvan erozijom (E) može se prikazati kao [27]:

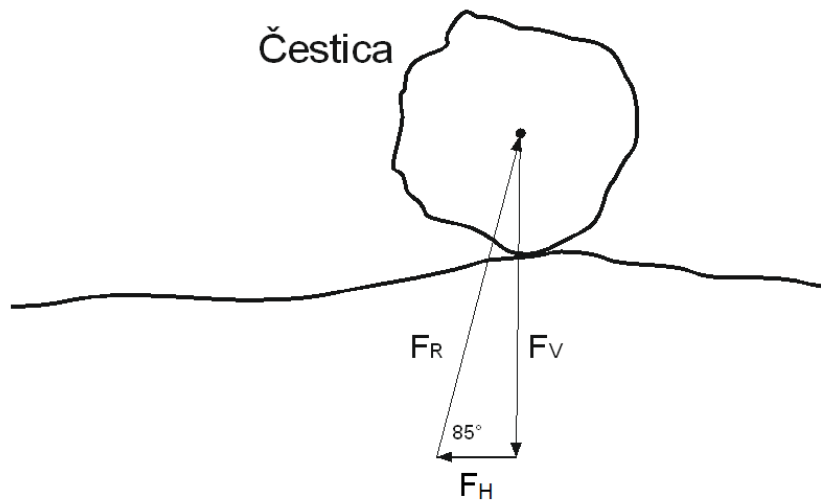
$$E = k \cdot v^n \quad (4)$$

gdje je:

k – konstanta,

v – brzina čestica [m/s],

n – eksponent brzine (za metale je najčešće u rasponu od 2 do 2,5, dok je za keramiku u rasponu od 2,5 do 3).



Slika 1.10 Prikaz sila koje djeluju prilikom procesa trošenja mehanizmom erozije [27]

Za nastanak pukotina u površinskim slojevima keramičkih materijala zaslužna je vertikalna komponenta sile F_V , slika 1.10.

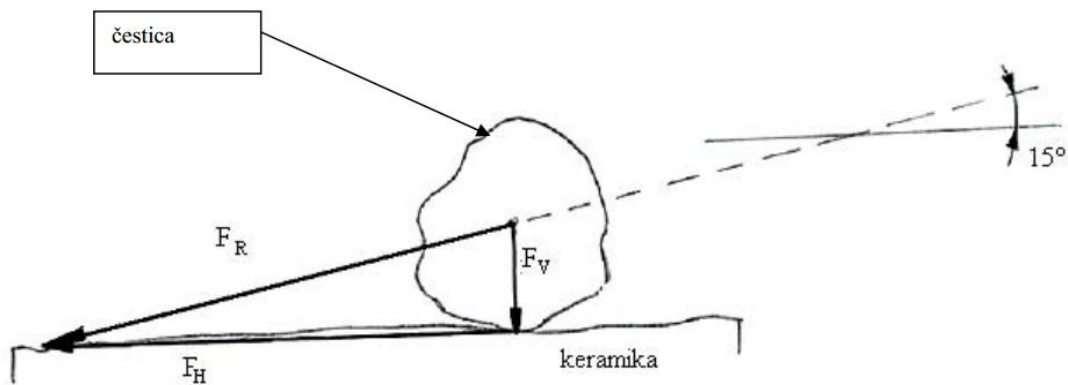
Pri sudaru čestice s ispitivanim strojnim dijelom, unos energije, a time u vezi i samo trošenje, u najvećoj mjeri ovisi o kutu upada čestica.

Pri manjim kutovima upada čestica, dominantan mehanizam skidanja materijala s površine je izbijanje zrna iz površinskog sloja te plastična deformacija. S povećanjem kuta upada čestica prema 90° , dominantan mehanizam postaje samo izbijanje zrna erodirane površine, bez utroška kinetičke energije na plastičnu deformaciju [28].

1.4.1.1. *Mehanizam erozije pri manjim kutovima upada čestica (abrazivna erozija)*

Kad su kutovi upada manji, kinetička energija čestica uglavnom izaziva efekt brazdanja površine, dok tek vrlo mali dio te energije djeluje u smjeru normale na dotičnu površinu, izazivajući tek slabija ponavljajuća udarna opterećenja. Jedine vidljive pukotine nastale abrazivnom erozijom su one na samim vrhovima brazdi. Dok su za efekt brazdanja površine ključni plastična deformacija i rezanje materijala, za inicijaciju i propagaciju interkristalnih mikropukotina odgovorna su udarna naprezanja.

Kako keramike posjeduju visoku tvrdoću, plastična deformabilnost im je općenito neznatna, a time je i efekt gubitka materijala abrazivnom erozijom mnogo manji [27].



Slika 1.11 Poligon sila za slučaj abrazivne erozije

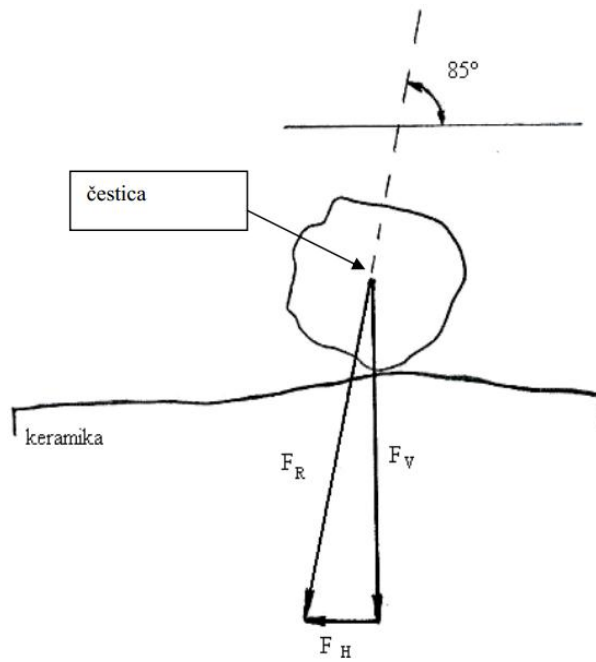
Slika 1.11 pokazuje kako dominantna horizontalna komponenta sile F_H uzrokuje struganje čestice po površini (abraziju), dok je za nastanak pukotina odgovorna mnogo manja vertikalna komponenta sile F_V .

1.4.1.2. Mehanizam erozije pri većim kutovima upada čestica (udarna erozija)

Mnogo je izraženiji gubitak materijala erozijom česticama pri većim kutovima upada. Čestice koje o površinu materijala udaraju okomito, ili gotovo pod pravim kutom, prenose površini svu kinetičku energiju u vidu udarnih opterećenja.

Kako keramike imaju nisku lomnu žilavost, pukotine po granicama zrna lako prerastaju (propagiraju) u mrežu pukotina. U takvim uvjetima, svaki sljedeći udar čestice o površinu keramike vrlo lako izbija kristalno zrno iz njegovog položaja u površinskom sloju.

Ovim mehanizmom trošenja, gubitak materijala može se donekle usporiti ukoliko su kristalna zrna ciljne površine izdužena. Izdužena su zrna međusobno čvršće uglavljena, a i mikropukotine teže propagiraju po njihovim granicama, te interkristalne pukotine prerastaju u transkristalne, za čiju je propagaciju potrebno mnogo veće opterećenje [27].



Slika 1.12 Poligon sila za slučaj udarne erozije

Slika 1.12 pokazuje kako je za nastanak pukotina u površinskim slojevima keramike zaslužna dominantna vertikalna komponenta sile F_V .

2. OPĆI I SPECIFIČNI CILJEVI RADA

Ciljevi istraživanja su:

- postupkom lijevanja visokokoncentrirane suspenzije (70 %-tne) u gipsani kalup oblikovati monolitnu Al_2O_3 i kompozitnu Al_2O_3 -t- ZrO_2 keramiku (sastava 95 % Al_2O_3 – 5 % t- ZrO_2 te 90 % Al_2O_3 – 10 % t- ZrO_2),
- sinterirati oblikovane sirovce,
- analizirati mehanizam erozijskog trošenja sinteriranih uzoraka.

Specifični ciljevi rada su određivanje otpornosti na erozijsko trošenje monolitne (Al_2O_3) i kompozitne (Al_2O_3 -t- ZrO_2) keramike:

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

Među ostalim ciljevima ovog rada mogu se navesti:

- određivanje optimalne količine disperzanta (polielektrolita – DOLAPIX CE64) visokokoncentriranih (70 %-tnih) vodenih suspenzija (čistog Al_2O_3 praha, te smjese Al_2O_3 i t- ZrO_2 prahova) mjerenjem viskoznosti.

3. MATERIJALI I METODE

Ispitivanja u ovom radu provedena su u Laboratoriju za analizu metala, Laboratoriju za tribologiju, Zavoda za materijale i Laboratoriju za precizna mjerenja Zavoda za kvalitetu pri Fakultetu strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu. Strojna obrada sinteriranih uzoraka monolitne Al_2O_3 i kompozitne Al_2O_3 -t- ZrO_2 keramike provedena je u tvrtci Applied Ceramics, d.o.o. u Sisku.

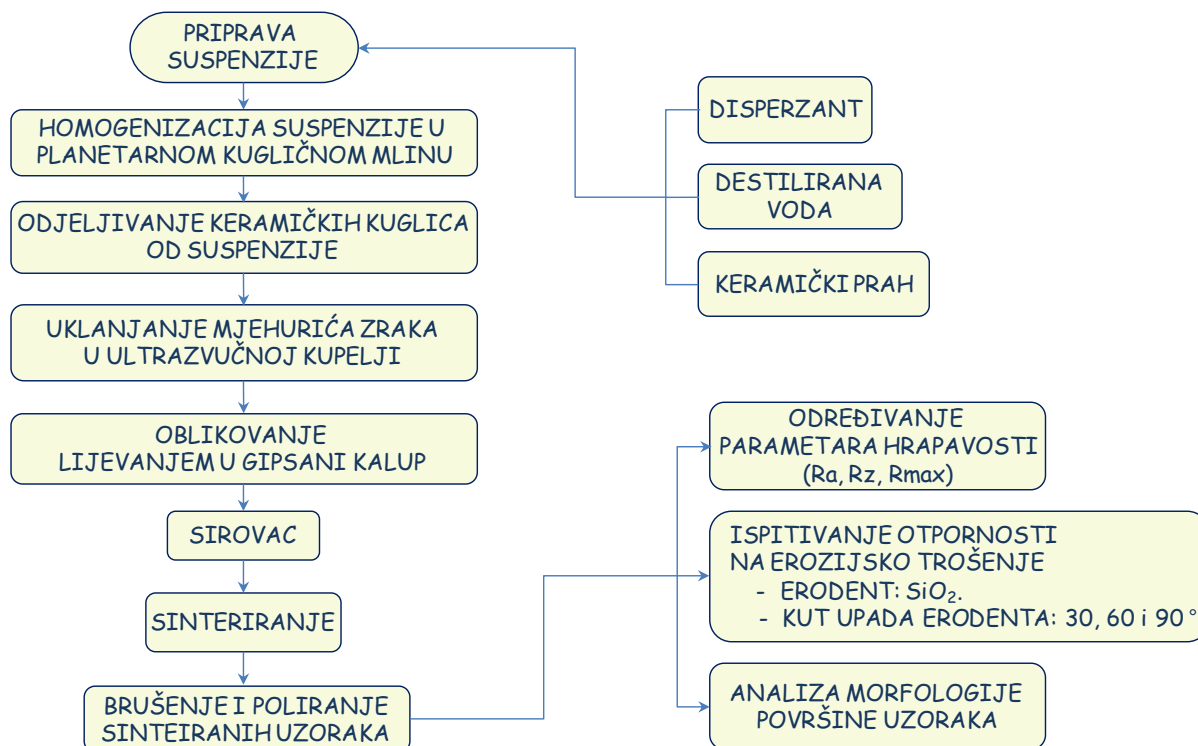
Pripremljene su visokokoncentrirane 70 %-tne Al_2O_3 i Al_2O_3 -t- ZrO_2 suspenzije za mjerenje viskoznosti pri brzini smicanja od 50 s^{-1} , što odgovara gravitacijskom lijevu i za oblikovanje sirovaca lijevanjem u gipsani kalup.

Nakon oblikovanja u gipsanom kalupu sirovci su sinterirani.

Na sinteriranim uzorcima monolitne Al_2O_3 i kompozitne Al_2O_3 -t- ZrO_2 keramike provedena su sljedeća ispitivanja:

- mjerenje Arhimedove gustoće uzoraka,
- analiza morfologije površine,
- određivanje parametara hrapavosti površine,
- mjerenje gubitka mase nakon erozijskog trošenja.

Na slika 3.1 prikazan je dijagram tijekom svih provedenih ispitivanja u okviru ovog rada.

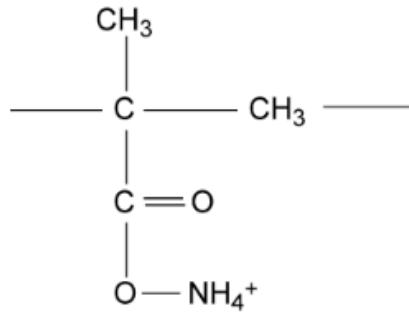


Slika 3.1 Dijagram tijeka provedenih ispitivanja

3.1. Priprema 70 %-tnih suspenzija za određivanje viskoznosti

Za pripremu visokokonzentriranih 70 %-tnih Al_2O_3 i Al_2O_3 -t- ZrO_2 suspenzija korišteni su:

- Al_2O_3 prah visoke čistoće s prosječnom veličinom čestica od 900 nm (prema deklaraciji proizvođača),
- t- ZrO_2 prah visoke čistoće, tetragonska modifikacija cirkonij oksida stabilizirana s 8 mol % itrij oksida, s prosječnom veličinom čestica od 300 nm (prema deklaraciji proizvođača),
- 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). Strukturnu formulu DOLAPIX CE64 prikazuje slika 3.2.



Slika 3.2 Strukturna formula disperzanta trgovačkog naziva DOLAPIX CE64 [29]

Za mjerenje viskoznosti pripremljene su tri grupe 70 %-tnih suspenzija (tablica 3.1).

- 70 %-tne Al_2O_3 suspenzije sa sadržajem 0,15; 0,2; 0,25; 0,3; 0,4; 0,6; 0,8 i 1,0 % disperzanta DOLAPIX CE64.
- 70 %-tne Al_2O_3 -t- ZrO_2 suspenzije (udio Al_2O_3 je 95 %, a ZrO_2 5 % u masi smjese prahova) u koju je dodavano 0,2; 0,25; 0,3; 0,4; 0,6; 0,8 i 1,0 % disperzanta DOLAPIX CE64.
- 70 %-tne Al_2O_3 -t- ZrO_2 suspenzije (udio Al_2O_3 je 90 %, a ZrO_2 10 % u masi smjese prahova) u koju je dodavano 0,2; 0,25; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8 i 1,0 % disperzanta DOLAPIX CE64.

Za sve tri suspenzije variran je udjel disperzanta u svrhu određivanja njegove optimalne količine, tj. postizanja minimalne vrijednosti viskoznosti (tablica 3.1). Suspenzije s najmanjom vrijednosti viskoznosti (pri brzini smicanja of 50 s^{-1} , što odgovara gravitacijskom lijevu) koristit će se za oblikovanje lijevanjem u gipsani kalup.

Tablica 3.1 Sastav 70 %-tnih vodenih suspenzija za određivanje viskoznosti

w ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$), %	w (H_2O), %	w (Al_2O_3 , u smjesi praha), %	w (ZrO_2 , u smjesi praha), %	* w (DOLAPIX CE64), %
70	30	100	-	0,15
				0,2
				0,25
				0,3
				0,4
				0,6
				0,8
				1,0
70	30	95	5	0,2
				0,25
				0,3
				0,4
				0,6
				0,8
				1,0
70	30	90	10	0,2
				0,25
				0,3
				0,4
				0,5
				0,6
				0,7
				0,8
				1,0

* w , % maseni udio preračunat na masu suhe tvari

Priprava suspenzije započinje vaganjem keramičkih prahova na preciznoj analitičkoj vagi, kao i odgovarajuće količine disperzanta i deionizirane vode (prema podacima prikazanim u tablica 3.1). Priređene 70 %-tne suspenzije homogenizirane su u planetarnom kugličnom mlinu PM 100, Retsch (slika 3.3). Materijal stijenke posude za homogenizaciju je $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, isto kao i materijal kuglica koje se koriste za homogenizaciju. Suspenzije su homogenizirane tijekom 120 min pri 300 o/min. Nakon homogenizacije filtriranjem su odvojene keramičke kuglice (slika 3.4), potom su uklonjeni mjehurići zraka u ultrazvučnoj kupelji tijekom 10 min, te je suspenzijama izmjerena viskoznost.



Slika 3.3 Kuglični mlin PM 100 Retsch



Slika 3.4 Odjeljivanje keramičkih kuglica od suspenzije

3.2. Određivanje viskoznosti uzoraka Al_2O_3 i Al_2O_3 -t- ZrO_2 suspenzija

Za određivanje viskoznosti korišten je rotacijski viskozimetar Brookfield DV-III Ultra. Kako je viskoznost definirana kao otpor tečenju, uređaj mjeri moment potreban za rotaciju uronjenog vretena u cilindar s fluidom, u ovom slučaju u pripravljenu keramičku suspenziju. Samo vreteno i cilindar obrađeni su na visoku kvalitetu površine minimalne hrapavosti, kako ne bi izazivali vrtložne struje i doveli do pogrešnog rezultata mjerenja. Vreteno je pogonjeno elektromotorom preko kalibrirajuće opruge, a na cilindar se spaja i sonda koja mjeri temperaturu. Poznavanje temperature važno je zbog ovisnosti iznosa viskoznosti o temperaturi mjerenja. Rezultati se prate i obrađuju preko pripadajućeg programa ReoCalc.

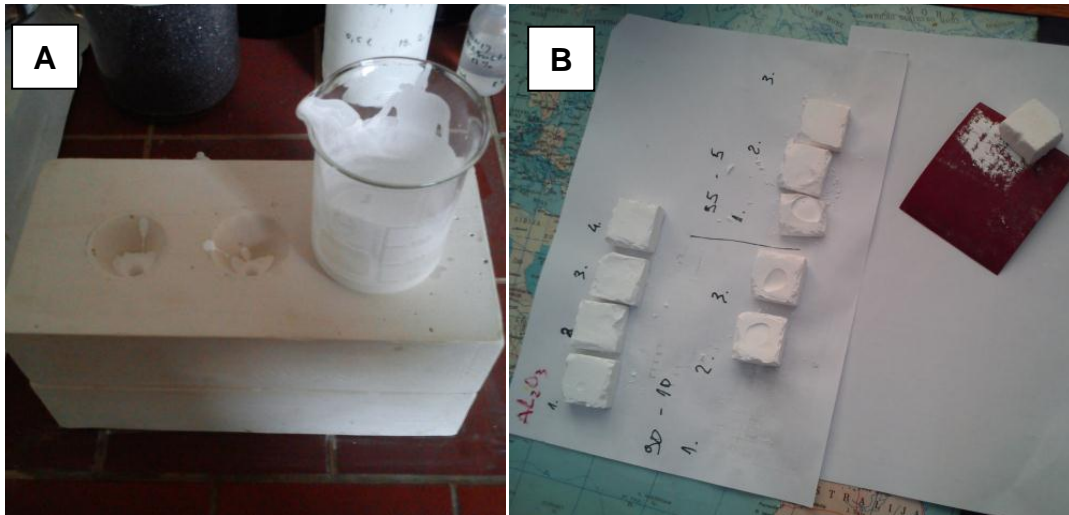
Izmjerena viskoznost pri konstantnoj temperaturi proporcionalna je brzini rotacije vretena, ali isto tako ovisi i o njegovoj veličini i geometriji. Iz tog razloga su u ReoCalc već predpodešeni programi za svako pojedino vreteno. Otpornost tečenju raste porastom veličine vretena i/ili porastom brzine rotacije cilindra, što rezultira jačim izvijanjem opruge. Na slici 3.5 prikazan je korišteni rotacijski viskozimetar.



Slika 3.5 Rotacijski viskozimetar Brookfield DV-III Ultra

Nakon mjerenja viskoznosti slijedi oblikovanje sirovaca lijevanjem stabilne suspenzije u gipsane kalupe. Za sve suspenzije (tablica 3.1) izmjerena je viskoznosti pri brzini smicanja od 50 s^{-1} , a za oblikovanje lijevanjem u gipsani kalup koristile su se stabilne suspenzije s izmjerenom minimalnom vrijednosti viskoznosti, tj. s optimalnom količinom disperzanta.

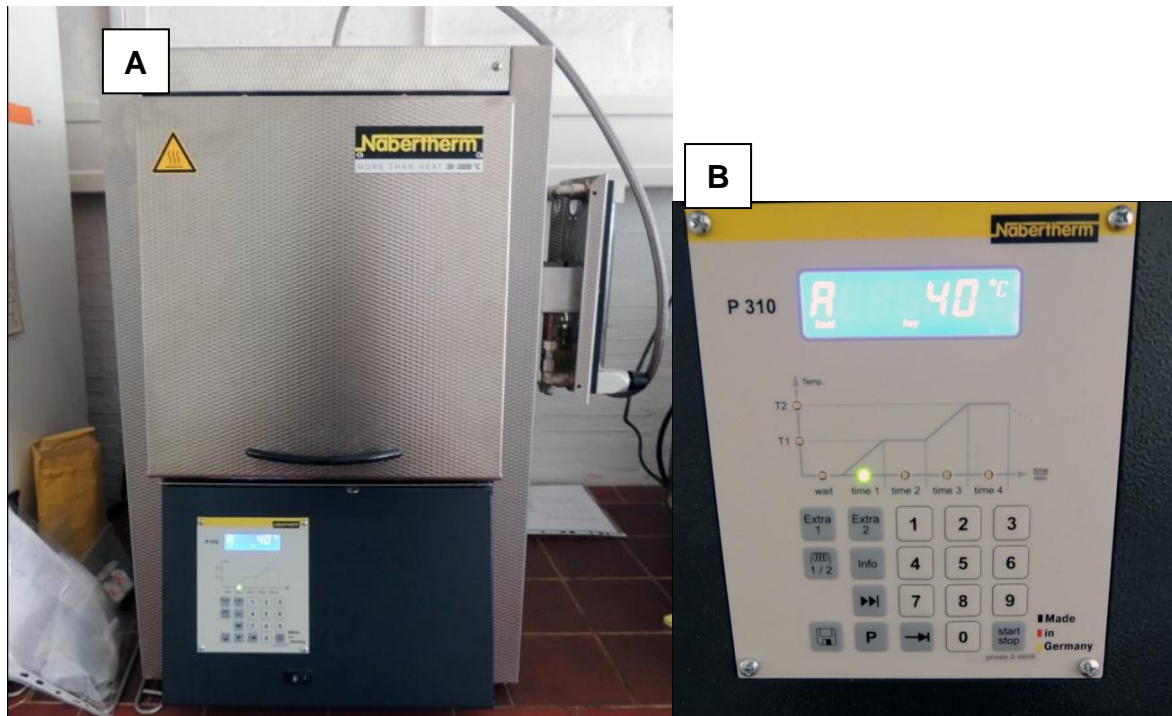
Nakon lijevanja stabilne suspenzije u gipsani kalup (slika 3.6 A) i sušenja u kalupu u trajanju od dva dana izvađeni su sirovci (slika 3.6 B) i ručno oblikovani brušenjem na brusnom papiru na dimenzije $17 \times 17 \text{ mm}$, potrebne za erozijsko ispitivanje i uvećane za predviđeno skupljanje od 10 % pri sinteriranju. Na slici 3.6 B prikazani su sirovci čiste Al_2O_3 keramike (četiri uzorka) te po tri uzorka kompozitne keramike (sastava 95 % Al_2O_3 – 5 % t- ZrO_2 te 90 % Al_2O_3 – 10 % t- ZrO_2).



Slika 3.6 (A) lijevanje stabilne suspenzije u gipsani kalup, (B) sirovci izvađeni iz gipsanog kalupa

3.3. Sinteriranje sirovaca Al_2O_3 keramike i kompozitne Al_2O_3 -t- ZrO_2 keramike

Sirovci (slika 3.6 B) su sinterirani u električnoj peći, Nabertherm P310 (slika 3.7 A i 3.7 B). Maksimalna radna temperatura peći je $1800\text{ }^\circ\text{C}$. Grijaći elementi izrađeni su od MoSi_2 i otporni su na oksidaciju pri visokim temperaturama, te su zaštićeni slojem silikatnog stakla koje nastaje kada su grijaći elementi izloženi kisiku pri visokim temperaturama [30].



Slika 3.7 (A) Električna peć Nabertherm P 310, (B) programatski dio peći P 310

Postupak sinteriranja provodjen je prema sljedećim parametrima:

- brzina zagrijavanja od 20 °C do 700 °C: 2 °C/min,
- izotermno držanje na temperaturi od 700 °C u trajanju od 120 min,
- brzina zagrijavanja od 700 °C do 1650 °C: 5 °C/min,
- izotermno držanje na temperaturi od 1650 °C u trajanju od 180 min,
- hlađenje u peći – brzina hlađenja određena je brzinom hlađenja peći.

Sinteriranim uzorcima nakon strojne obrade (brušenjem i poliranjem u Applied Ceramics, d.o.o. – slika 3.8) određena je Arhimedova gustoća.



Slika 3.8 Postupak poliranja tehničke keramike [31]

3.4. Mjerenje Arhimedove gustoće sinteriranih uzoraka

Arhimedova gustoća sinteriranih uzoraka monolitne Al_2O_3 keramike i kompozitne Al_2O_3 -t- ZrO_2 keramike određena je mjerenjem na analitičkoj vagi Mettler Toledo (slika 3.9) tako da je prvo izmjerena masa uzorka na zraku, zatim masa uzorka u vodi, pri zadanoj temperaturi. Teorijska gustoća za Al_2O_3 iznosi $3,986 \text{ g/cm}^3$, a za ZrO_2 $5,61 \text{ g/cm}^3$ [32]. Ukoliko je izmjerena gustoća 100 % teorijske gustoće, znači da smo postigli uzorak bez pora.

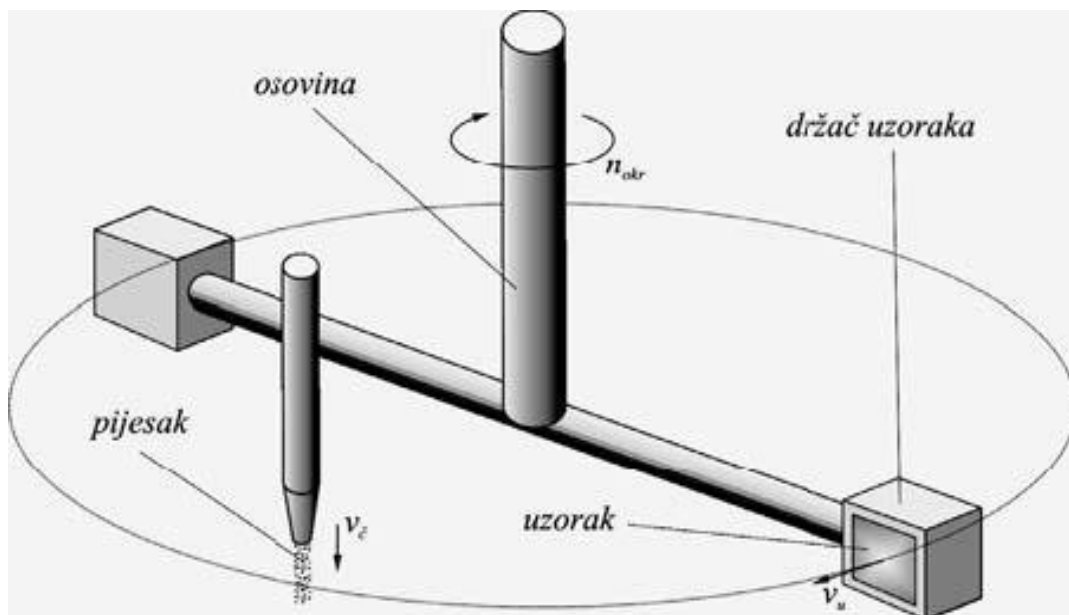


Slika 3.9 Mjerenje Arhimedove gustoće [5]

3.5. Ispitivanje otpornosti na erozijsko trošenje

Otpornost na erozijsko trošenje sinteriranih uzoraka monolitne Al_2O_3 keramike i kompozitne Al_2O_3 -t- ZrO_2 keramike određena je pomoću uređaja prikazanog na slika 3.11. Za ispitivanje erozijske otpornosti nekog materijala ne postoji standardna metoda već svaki laboratorij za tribološka ispitivanja koristi svoju metodu i opremu. U postupku ispitivanja uzorak se podvrgava eroziji krutim česticama pod različitim kutovima.

U uređaju za erozijsko trošenje korištenom u ovom radu, rotacijom pričvršćenih uzoraka osigurava se dovoljna brzina udara čestica o površinu, a da se ne koristi neki prijenosni medij pod tlakom (slika 3.10).



Slika 3.10 Shematski prikaz uređaja za erozijsko trošenje [33]

Parametri ispitivanja erozijskog trošenja monolitne Al_2O_3 keramike i kompozitne Al_2O_3 -t- ZrO_2 keramike:

- erodent: silicij oksidni (SiO_2) pijesak,
- brzina vrtnje: 1440 min^{-1} ,
- brzina uzorka: $24,3 \text{ m/s}$,
- broj udara uzorka u mlaz abraziva: $\sim 20\ 000$,
- vrijeme trajanja ispitivanja: $13 \text{ min i } 53 \text{ s}$,
- kutovi udara uzorka u mlaz erodenta: $30^\circ, 60^\circ, 90^\circ$.

Prije i nakon trošenja izmjerena je masa svih uzoraka na analitičkoj vagi Ohaus Analytical Plus.



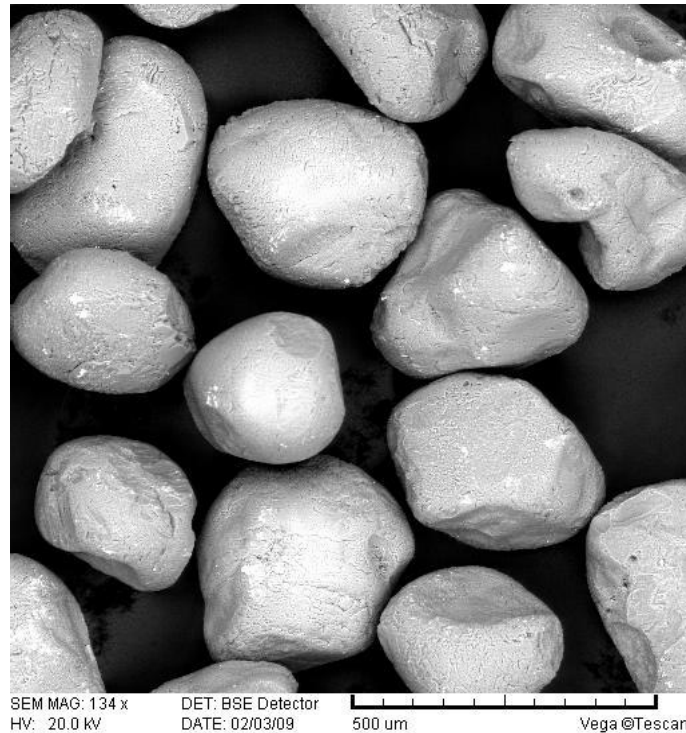
Slika 3.11 Uređaj za ispitivanje otpornosti na erozijsko trošenje

Uređaj ima mogućnost istovremenog ispitivanja dva uzorka pri jednakim ili različitim uvjetima tj. kutovima trošenja. Zbog usporedivosti rezultata protok pijeska kroz mlaznicu mora biti konstantan za cjelokupno vrijeme trajanja pokusa. Slika 3.12 pokazuje uzorak u držaču uređaja za ispitivanje otpornosti na erozijsko trošenje.



Slika 3.12 Uzorak u držaču uređaja za ispitivanje otpornosti na erozijsko trošenje

Uključivanjem uređaja pijesak počinje teći kroz mlaznicu, te rotacijom uzoraka dolazi do interakcije uzorak – erodent. Na slici 3.13 prikazane su čestice erodenta snimljene pretražnim elektronskom mikroskopom (SEM).



Slika 3.13 Čestice erodenta SiO_2 snimljene pretražnim elektronskom mikroskopom

Za svaki novi ispitivani kut mlazu se izlaže neerodirana površina uzorka. Kako se erozijska otpornost određuje preko gubitka mase, potrebno je prije i poslije svakog ispitivanja izmjeriti točnu masu uzoraka.

3.6. Određivanje otpornosti na trošenje monolitne (Al_2O_3) i kompozitne (Al_2O_3 -t- ZrO_2) keramike

Otpornosti na trošenje monolitne (Al_2O_3) i kompozitne (Al_2O_3 -t- ZrO_2) keramike određena je:

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

3.6.1. Analiza morfologije površine uzoraka monolitne i kompozitne keramike

Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) jedna je od najčešće korištenih metoda u karakterizaciji površine materijala. SEM uređaji rade na povećanjima od 10 do preko 500 000 puta, pa osim morfologije mogu poslužiti i za saznavanje informacija o kemijskom sastavu materijala blizu njegove površine. SEM mikroskopi rade pod vakuumom 10^{-2} do 10^{-8} Pa, a razlučivanje i dubina prodiranja ovise o naponu, materijalu uzorka i veličini površine koju mjerimo.

U standardnom SEM ispitivanju generira se snop primarnih elektrona fokusiran u površinu promjera oko 5 nm, sa energijama elektrona koje variraju od 100 eV do 50 keV. U slučaju neelastičnog rasipanja primarni elektroni predaju dio svoje energije elektronima u materijalu, čime se stvaraju uvjeti za njihovu emisiju u vidu sekundarnih elektrona koji obično imaju energiju manju od 50 eV. Dio neelastično predate energije primarnih elektrona dovodi i do pobuđivanja elektrona iz elektronskih ljuski atoma, a tako pobuđeni atomi vraćaju se u osnovno stanje (snopom fotona X zračenja). Dio elastično rasutih primarnih elektrona vraća se iz materijala kroz površinu (s vjerojatnošću proporcionalnoj atomskom broju).

Skeniranje površine ostvaruje se prelaženjem uskog snopa primarnih elektrona preko površine uzorka. U svakoj točki uzorka u interakciji atoma primarnog snopa i atoma uzorka dolazi do stvaranja signala koji se detektira. Oštrina slike ovisi o jačini signala s uzorka (energija sekundarnih elektrona). Upadni elektroni se vraćaju bilo kao primarno raspršeni prema natrag (eng. *backscattered electrons*) ili kao sekundarno raspršeni koji se najviše koriste za istraživanje površine. Sekundarni elektroni su niskih energija pa samo oni stvoreni nekoliko nanometara ispod površine uzorka mogu izaći i biti detektirani.

EDS (eng. *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*) analitička je metoda koja se koristi za analizu kemijskih elemenata prisutnih u nekom uzorku ili kemijsku karakterizaciju uzorka. Princip rada zasniva se na činjenici da svaki element ima jedinstvenu atomsku strukturu koja daje jedinstvenu kombinaciju vrhova za njegov rendgenski spektar. Kako bi se potaknula emisija karakterističnih rendgenskih zraka iz uzorka, rendgenska zraka visoke energije upućuje se na uzorak. Morfologija sinteriranih uzoraka monolitne i kompozitne keramike analizirana je pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM) Tescan Vega TS5136LS (slika 3.14).



Slika 3.14 Tescan Vega TS5136LS - pretražni elektronski mikroskop

Morfologija površine uzoraka monolitne Al_2O_3 keramike i kompozitne Al_2O_3 -t- ZrO_2 keramike prije i nakon erozijskog trošenja analizirana je pretražnom elektronskom mikroskopijom. Prije analize, površine uzoraka naparene su tankim slojem legure zlata i paladija pomoću naparivača SC7620 Sputter Coater Quorum (slika 3.15).



Slika 3.15 Naparivač SC7620 Sputter Coater Quorum

3.6.2. Mjerenje parametara hrapavosti

U Laboratoriju za precizna mjerenja Fakulteta strojarstva i brodogradnje za ispitivanje hrapavosti površine uzorka sinterirane monolitne i kopolitne keramike prije i poslije trošenja korišten je profilometar (Perthometer S8P, Perthen Mahr).

Kod uređaja za mjerenje hrapavosti površine (uređaji s ticalom) igla ticala pomiče se konstantnom brzinom po površini i vertikalni pomak igle pretvara u električni signal pomoću pretvornika. Električni je signal pojačan i obrađen pomoću računala. Pretraživanjem od točke do točke, dobiva se kvantitativna informacija s obzirom na

položaj igle ticala. Uređajima s ticalom ostvaruju se vrlo precizna mjerenja u laboratorijskim uvjetima s vertikalnim rasponom od nekoliko milimetara, s mikrometarskom rezolucijom te s mogućnošću uzdužnog skeniranja preko 100 mm. Na papirnatoy traci se ispisuje linearna dvodimenzionalna informacija koja je izražena putem parametara hrapavosti. Izmjereni su sljedeći parametri hrapavosti površine:

- R_a , μm – srednja hrapavost,
- R_{max} , μm – maksimalna dubina hrapavosti,
- R_z , μm – srednja visina neravnina u 10 točaka.

Svi parametri hrapavosti izmjereni su sa 3 uzastopna mjerenja u svrhu određivanja srednje vrijednosti i standardnog odstupanja.

3.6.3. Mjerenje gubitka mase nakon erozijskog trošenja monolitne i kompozitne keramike

Svim uzorcima monolitne i kompozitne keramike određena je masa prije i poslije erozijskog trošenja. Masa je mjerena na analitičkoj vagi Ohaus Analytical Plus s točnošću od 10^{-5} g.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Rezultati određivanja viskoznosti Al_2O_3 i Al_2O_3 -t- ZrO_2 suspenzija

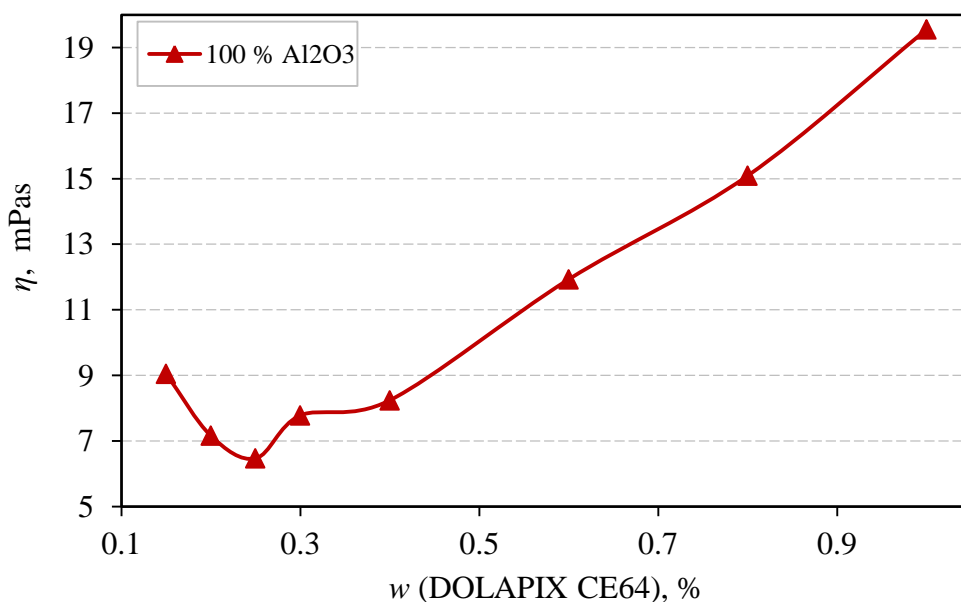
U svrhu utvrđivanja optimalne količine disperzanta za visokokonzentrirane suspenzije pogodne za oblikovanje lijevanjem priređene su 70 %-tne suspenzije s različitim udjelom disperzanta (tablica 3.1). Za sve priređene suspenzije izmjerena je viskoznost pri brzini smicanja od 50 s^{-1} .

Na slici 4.1 prikazani su rezultati promjene viskoznosti s promjenom udjela disperzanata za 70 %-tne Al_2O_3 suspenzije.

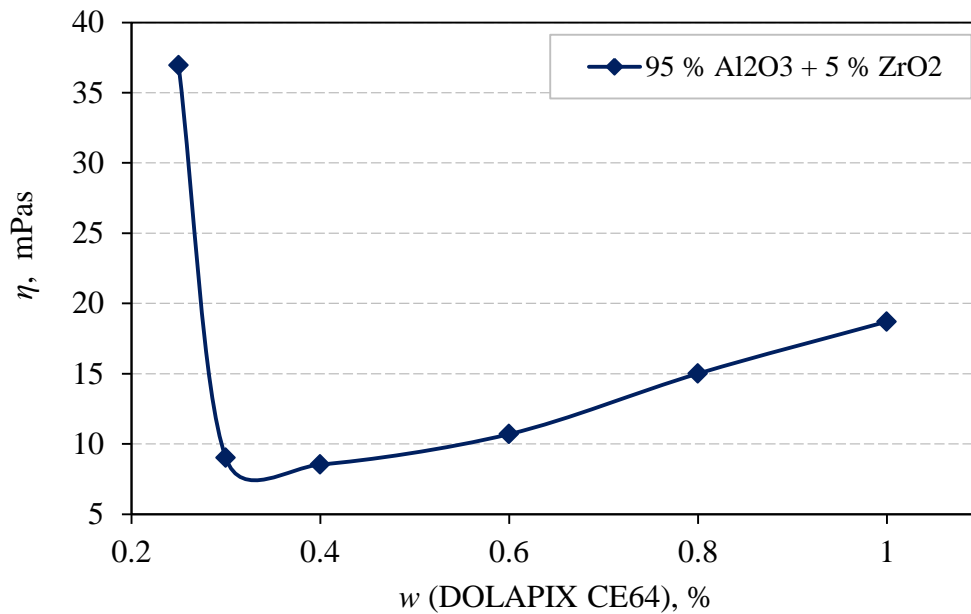
Na slici 4.2 prikazani su rezultati promjene viskoznosti s promjenom udjela disperzanata za 70 %-tne Al_2O_3 -t- ZrO_2 suspenzije s udjelom 5 % t- ZrO_2 u smjesi prahova.

Na slici 4.3 prikazani su rezultati promjene viskoznosti s promjenom udjela disperzanata za 70 %-tne Al_2O_3 -t- ZrO_2 suspenzije s udjelom 10 % t- ZrO_2 u smjesi prahova.

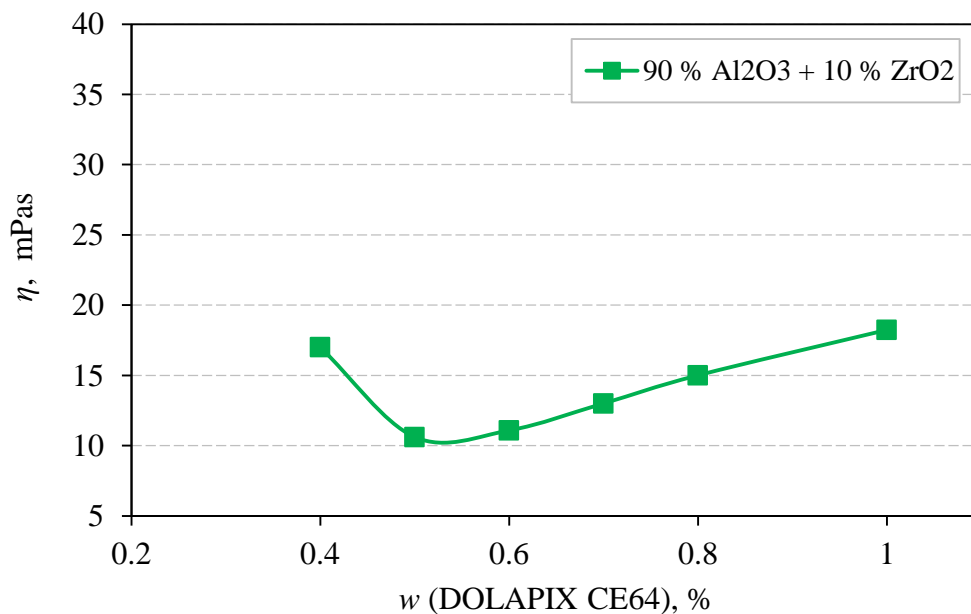
Na slici 4.4 prikazana je usporedba rezultata promjene viskoznosti s promjenom udjela disperzanata za 70 %-tne suspenzije prikazane na slikama 4.1, 4.2 i 4.3.



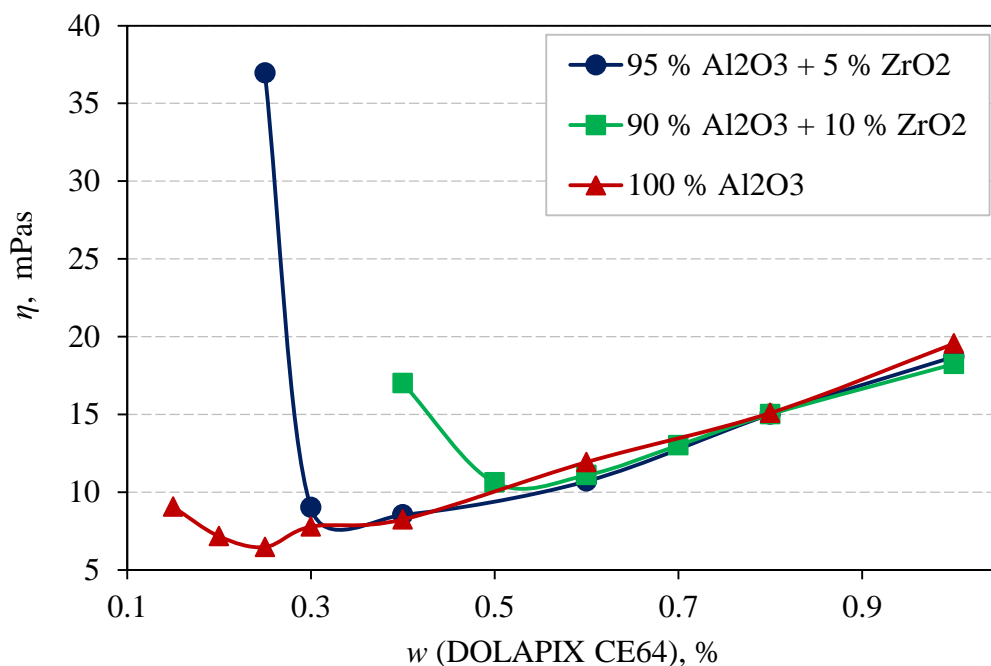
Slika 4.1 Promjena vrijednosti viskoznosti 70 %-tnih Al_2O_3 suspenzija s promjenom udjela disperzanta



Slika 4.2 Promjena vrijednosti viskoznosti 70 %-tnih Al_2O_3 - t-ZrO_2 suspenzija (95 % Al_2O_3 i 5 % t-ZrO_2 u smjesi prahova) s promjenom udjela disperzanta



Slika 4.3 Promjena vrijednosti viskoznosti 70 %-tnih Al_2O_3 - t-ZrO_2 suspenzija (90 % Al_2O_3 i 10 % t-ZrO_2 u smjesi prahova) s promjenom udjela disperzanta



Slika 4.4 Usporedba promjene vrijednosti viskoznosti s povećanjem udjela disperzanta za sve tri 70 %-tne suspenzije prikazane na slikama 4.1, 4.2 i 4.3

Prema rezultatima prikazanim na slikama 4.1 – 4.4 vidljivo je da se viskoznost mijenja promjenom udjela disperzanta (DOLAPIX CE64) i da je s povećanjem udjela t-ZrO₂ u smjesi prahova potrebna veća količina disperzanta za postizanje minimalne viskoznosti.

Minimalne potrebne količine disperzanta (DOLAPIX CE64) za ispitivane 70 %-tne suspenzije kojima se postižu najmanje vrijednosti viskoznosti pri odabranoj brzini smicanja od 50 s⁻¹ su sljedeće:

- za 70 %-tnu Al₂O₃ suspenziju najmanja izmjerena vrijednost viskoznosti iznosi 6,47 mPas pri udjelu disperzanta od 0,25 %,
- za 70 %-tnu Al₂O₃–t-ZrO₂ suspenziju (95 % Al₂O₃ i 5 % t-ZrO₂ u smjesi prahova) najmanja izmjerena vrijednost viskoznosti iznosi 8,54 mPas pri udjelu disperzanta od 0,4 %.
- za 70 %-tnu Al₂O₃–t-ZrO₂ suspenziju (90 % Al₂O₃ i 10 % t-ZrO₂ u smjesi prahova) najmanja izmjerena vrijednost viskoznosti iznosi 10,62 mPas pri udjelu disperzanta od 0,5 %.

Primjenom metode odzivne površine, računalnim paketom *Statistica* dobiven je sljedeći matematički model ovisnosti vrijednosti viskoznosti (η) o udjelu disperzanta (DOLAPIX CE64) i udjelu ZrO_2 :

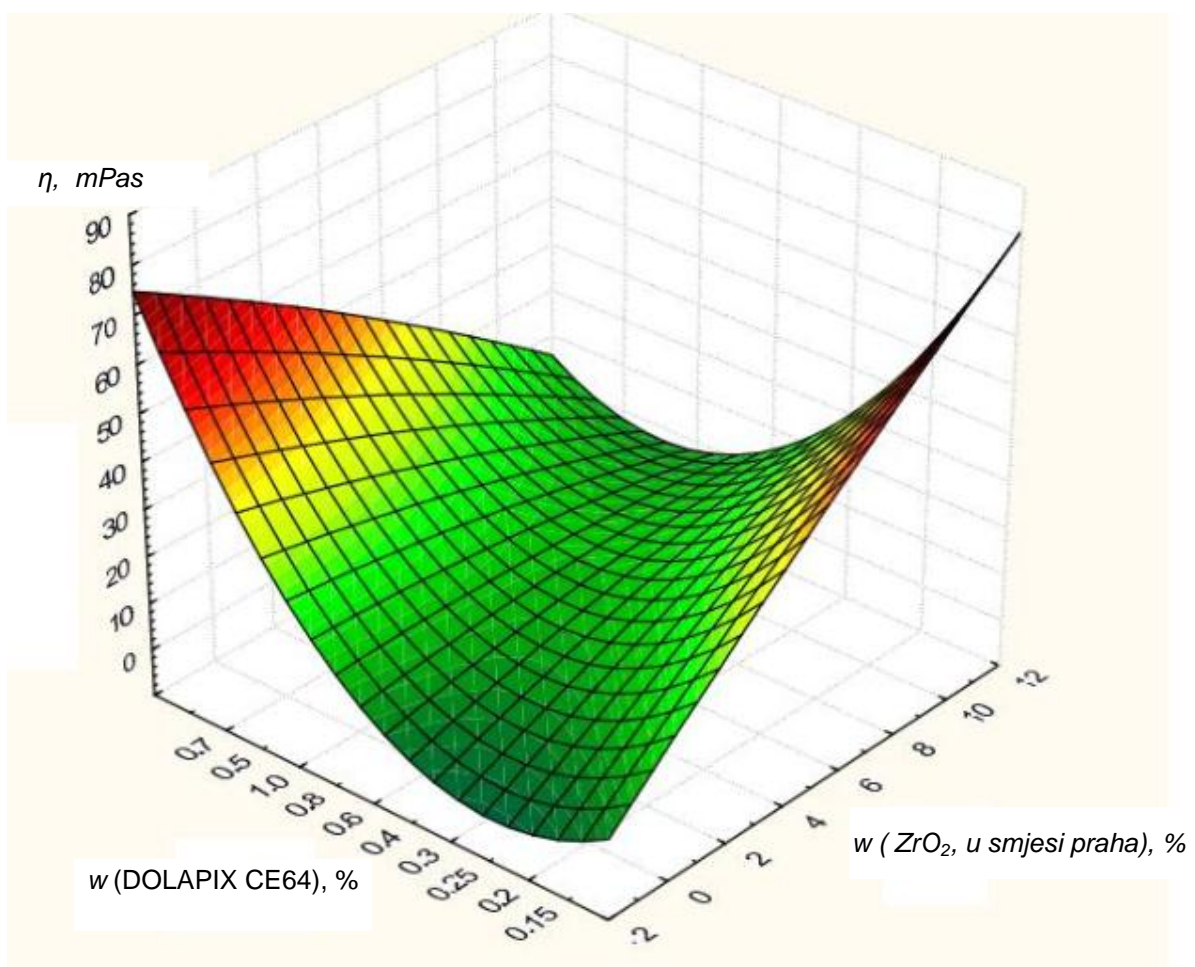
$$\eta = 9926,23 + 85,12 \cdot x - 191,15 \cdot y - 0,0432 \cdot x^2 - 0,79 \cdot xy + 0,9208 \cdot y^2 \quad (5)$$

gdje je:

x - w (ZrO_2 , u smjesi praha), %

y - w (DOLAPIX CE64), %

3D prikaz matematičkog modela ovisnosti vrijednosti viskoznosti o udjelu disperzanta (DOLAPIX CE64) i udjelu ZrO_2 prikazan je na slici 4.5.



Slika 4.5 Promjena viskoznosti za sve ispitivane suspenzije ovisno o udjelu disperzanta i udjelu ZrO_2 u smjesi prahova

4.2. Gustoća sinteriranih uzoaka monolitne Al₂O₃ keramike i kompozitne Al₂O₃-t-ZrO₂ keramike

Teorijska gustoća izračunata je po zakonu smjese iz poznatih gustoća osnovnih materijala [32]:

- gustoća (ρ) čistog Al₂O₃ iznosi 3,986 g/cm³
- gustoća (ρ) čistog ZrO₂ iznosi 5,91 g/cm³

Rezultati izmjerenih vrijednosti Arhimedove gustoće sinteriranih uzoraka monolitne Al₂O₃ keramike i kompozitne Al₂O₃-t-ZrO₂ keramike prikazani su u tablici 4.1. Također, u tablici 4.1, prikazane su teorijske vrijednosti gustoće monolitne i kompozitne keramike.

Tablica 4.1 Vrijednosti izmjerene gustoće (ρ) monolitne Al₂O₃ keramike i kompozitne Al₂O₃-t-ZrO₂ keramike i usporedba s teorijskom gustoćom

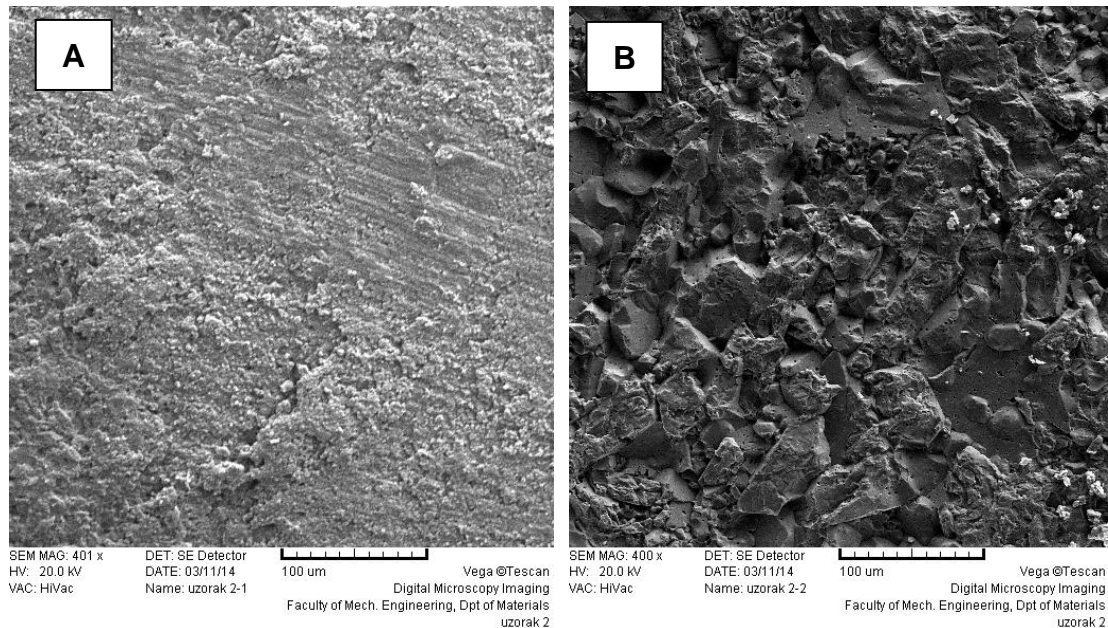
Uzorak	ρ (izmjerena), g/cm ³	$\bar{\rho} \pm S.O.*$	ρ (teorijska), g/cm ³	ρ (teorijska), %	$\bar{\rho}$ (teorijska), %
Al ₂ O ₃	3,891	3,984±0,007	3,986	97,6	97,7
	3,898			97,8	
	3,902			97,9	
	3,886			97,5	
Al ₂ O ₃ -t-ZrO ₂ (uz 5 % ZrO ₂)	3,933	3,932±0,0017	4,0822	96,3	96,3
	3,933			96,3	
	3,930			96,3	
Al ₂ O ₃ -t-ZrO ₂ (uz 10 % ZrO ₂)	3,949	3,952±0,0030	4,1784	94,5	94,6
	3,951			94,6	
	3,955			94,7	

* $\bar{\rho} \pm S.O.$ – srednja vrijednost gustoće i standardno odstupanje.

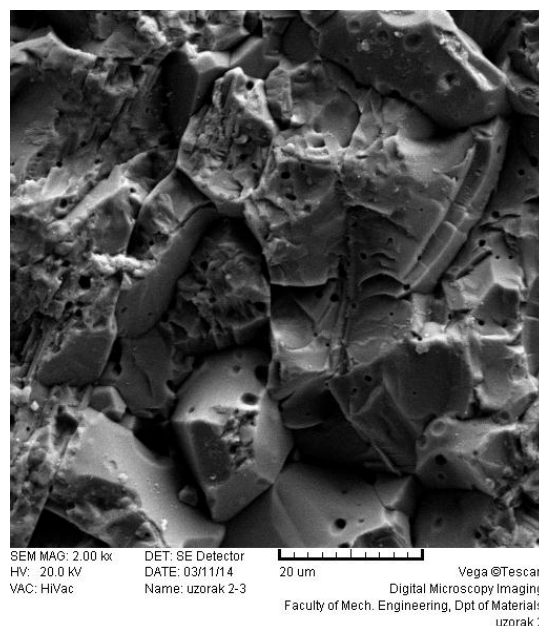
Iz dobivenih vrijednosti gustoća ispitivanih uzoraka (tablica 4.1) vidljivo je da gustoća uzoraka kompozitne keramike raste s porastom udjela ZrO₂, te da su izmjerene vrijednosti gustoća svih uzoraka između 94,5 i 97,9 % teorijske gustoće. Također se može uočiti da se porastom udjela ZrO₂ u kompozitnoj keramici smanjuje postotak postignute teorijske vrijednosti gustoće.

4.3. Morfologija površine uzoraka prije i poslije erozijskog trošenja

Na slici 4.6 prikazana je SEM snimka površine monolitne Al_2O_3 keramike prije i nakon erozijskog ispitivanja pri kutu udara erodenta od 90° (uz isto povećanje od $400\times$). Na slici 4.7 prikazan je dio površine sa slike 4.6 B uz povećanje od $2000\times$ gdje su bolje vidljiva mjesta izbijenih zrna na površini monolitne aluminijske oksidne keramike kao posljedica udara čestica erodenta silicij oksida.

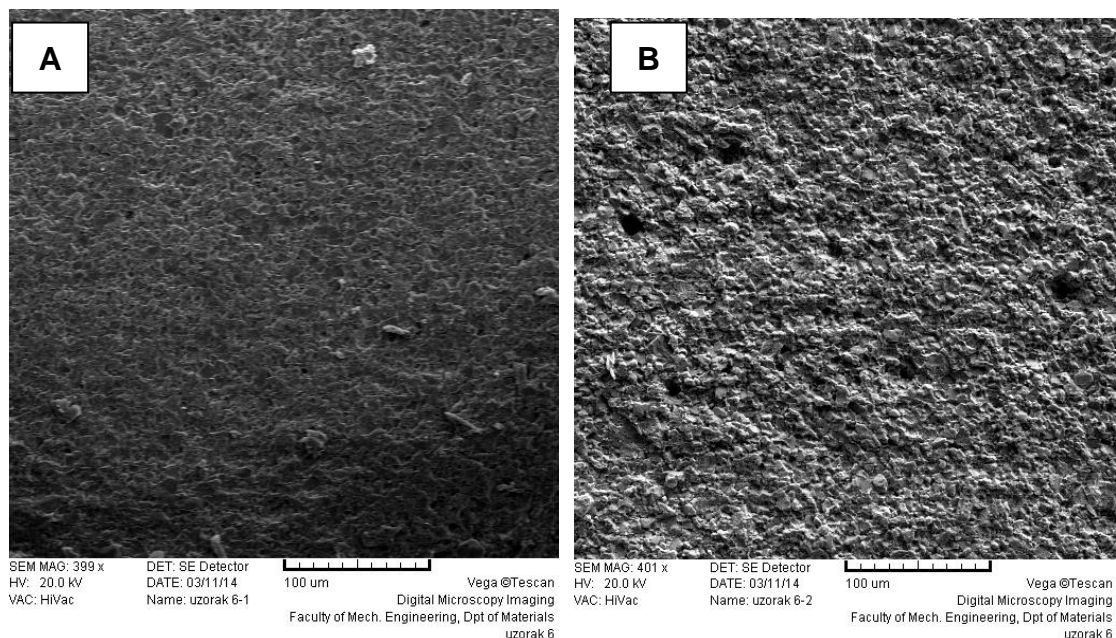


Slika 4.6 SEM snimke površine monolitne Al_2O_3 keramike (A) prije trošenja i (B) nakon trošenja pri kutu od 90° uz povećanje od $400\times$

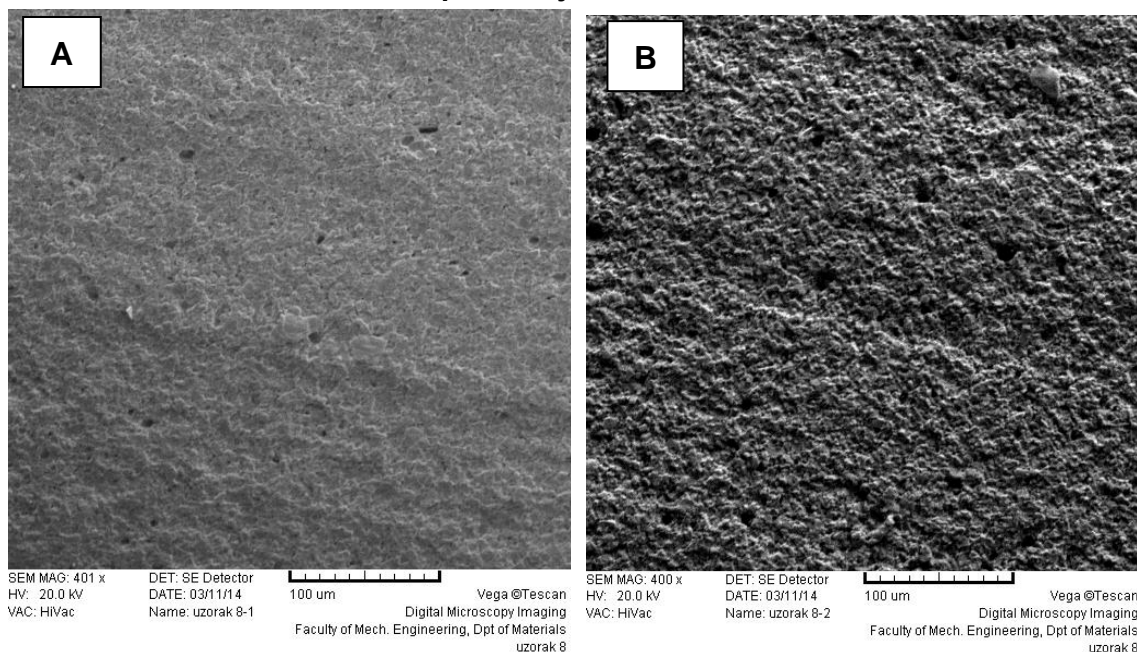


Slika 4.7 SEM snimke površine monolitne Al_2O_3 keramike nakon trošenja pri kutu od 90° uz povećanje od $2000\times$ (izdvojeni dio slike 4.6 B)

Na slici 4.8 prikazana je SEM snimka površine kompozitne Al_2O_3 -t- ZrO_2 keramike (sastava 95 % Al_2O_3 – 5 % t- ZrO_2) prije i nakon erozijskog ispitivanja pri kutu upada erodenta od 90° (uz isto povećanje od $400\times$). Na slici 4.9 prikazana je SEM snimka površine kompozitne Al_2O_3 -t- ZrO_2 keramike (90 % Al_2O_3 - 10 % t- ZrO_2) prije i nakon erozijskog ispitivanja pri kutu upada erodenta od 90° (uz isto povećanje od $400\times$).

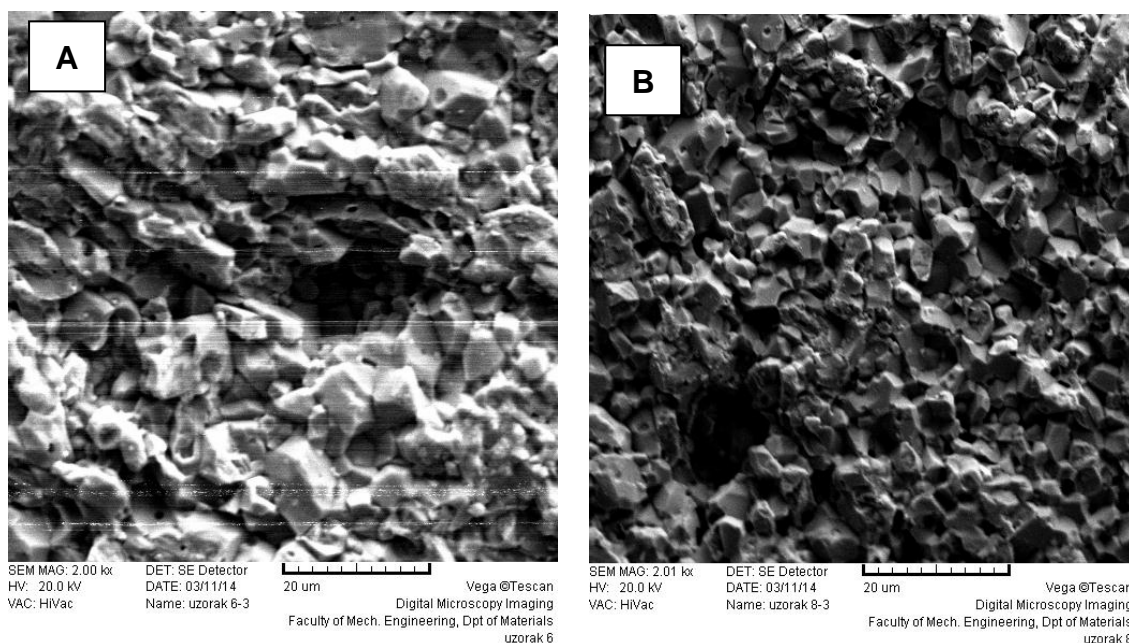


Slika 4.8 SEM snimke površine kompozitne Al_2O_3 -t- ZrO_2 keramike uz dodatak 5 % ZrO_2 (A) prije trošenja i (B) nakon trošenja pri kutu upada erodenta od 90° uz povećanje od $400\times$



Slika 4.9 SEM snimke površine monolitne kompozitne Al_2O_3 -t- ZrO_2 keramike uz dodatak 10 % ZrO_2 (A) prije trošenja i (B) nakon trošenja pri kutu upada erodenta od 90° uz povećanje od $400\times$

Na slici 4.10 prikazan je dio površine sa slike 4.8 B i 4.9 B uz povećanje od 2000 × gdje su bolje vidljiva mjesta izbijenih zrna na površini kompozitne Al_2O_3 -t- ZrO_2 keramike kao posljedica udara čestica erodenta silicij oksida.

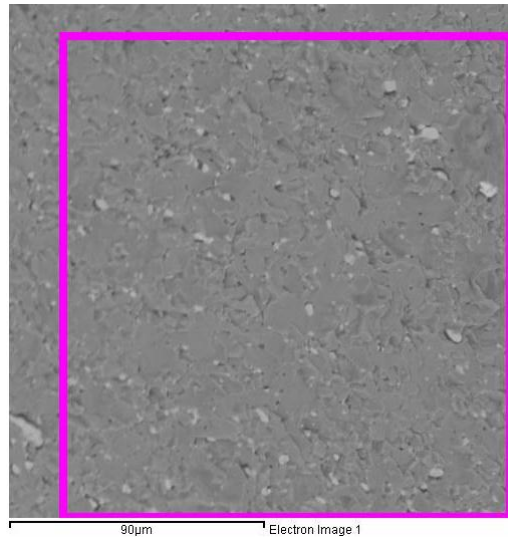


Slika 4.10 SEM snimke površine kompozitne Al_2O_3 -t- ZrO_2 keramike uz dodatak (A) 5 % ZrO_2 i (B) 10 % ZrO_2 nakon trošenja pri kutu upada erodenta od 90° uz povećanje od 2000 ×

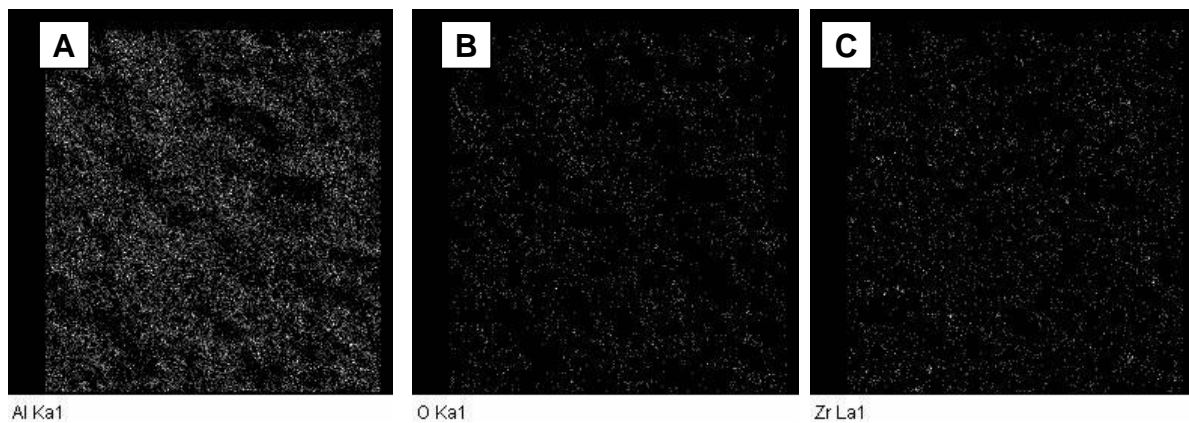
Usporedbom slike 4.6 sa slikama 4.8 i 4.9 vidljiva je značajna razlika u izgledu trošene površine monolitne Al_2O_3 keramike u odnosu na trošene površine kompozitne Al_2O_3 -t- ZrO_2 keramike. Erodent pri kutu upada od 90° znatno oštećuje površinu monolitne Al_2O_3 keramike, pri čemu uslijed izbijanja zrna nastaju krateri koji su jasno uočljivi pri povećanju od 400 ×. Slike 4.8 i 4.9 ne pokazuju jasnu razliku između trošenih površina kompozitne Al_2O_3 -t- ZrO_2 keramike uz dodatak 5 % t- ZrO_2 i 10 % t- ZrO_2 , ali je ta razlika vidljiva pri povećanju od 2000 ×. Povećanjem udjela ZrO_2 smanjuju se tragovi trošenja u obliku kratera što znači da je izbijanje zrna otežano povećanjem udjela t- ZrO_2 u matrici Al_2O_3 .

SEM analizom na prijelomnoj površini kompozitne Al_2O_3 -t- ZrO_2 keramike određena je raspodjela ZrO_2 u matrici Al_2O_3 . Na slici 4.11 i 4.13 prikazana je SEM snimka kompozitne Al_2O_3 -t- ZrO_2 keramike uz dodatak 5 % ZrO_2 (slika 4.11) i uz dodatak

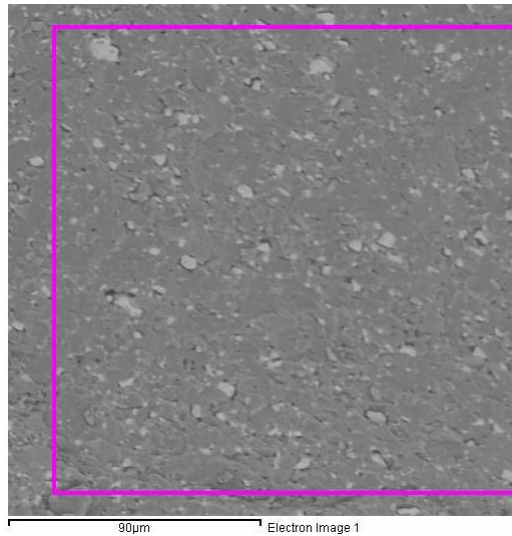
10 % ZrO_2 (slika 4.13). SEM-om u kombinaciji s energetsko disperznom analizom rendgenskim zrakama (SEM–EDS) mapiranjem je određena raspodjela aluminijskih, kisika i cirkonija na prijelomnoj površini sinteriranih uzoraka kompozitne ($Al_2O_3-t-ZrO_2$) keramike sastava 95 % Al_2O_3 – 5 % t- ZrO_2 (slika 4.12) i sastava 90 % Al_2O_3 – 10 % t- ZrO_2 (slika 4.14).



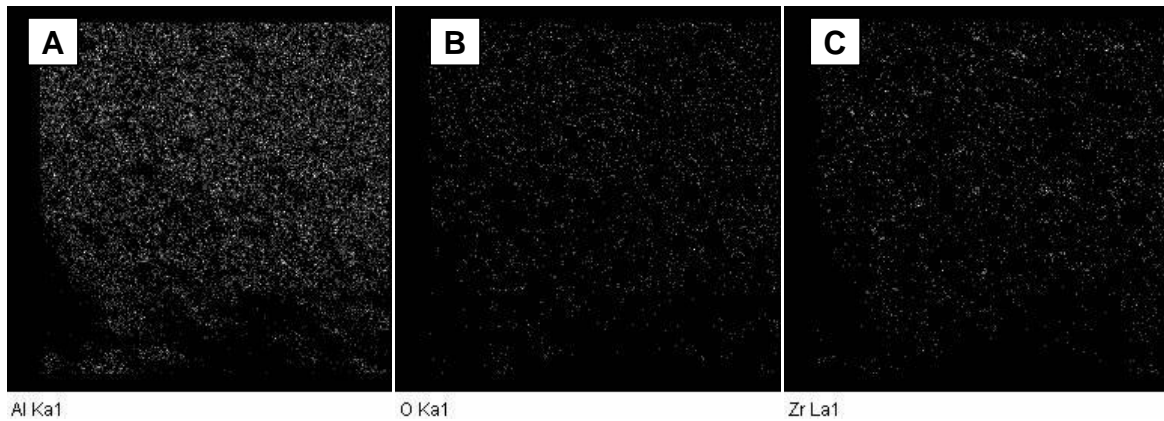
Slika 4.11 SEM snimke uzorka kompozitne ($Al_2O_3-t-ZrO_2$) keramike (uz 5 % ZrO_2)



Slika 4.12 Raspodjela kemijskih elemenata na površini uzorka sa slike 4.11; (A) aluminij, (B) kisik, (C) cirkonij



Slika 4.13 SEM snimke uzorka kompozitne (Al_2O_3 -t- ZrO_2) keramike (uz 10 % ZrO_2)



Slika 4.14 Raspodjela kemijskih elemenata na površini uzorka sa slike 4.13; (A) aluminij, (B) kisik, (C) cirkonij

Na slikama 4.11 i 4.13 mogu se uočiti bijela zrna ZrO_2 u matrici Al_2O_3 . Raspodjela aluminija, kisika i cirkonija u obje kompozitne keramike je homogena.

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

Svim uzorcima monolitne Al_2O_3 keramike i kompozitne Al_2O_3 -t- ZrO_2 keramike izmjereni su parametri hrapavosti prije i nakon erozijskog trošenja pri kutu upada erodenta od 90° . Parametri hrapavosti (R_{max} , R_z i R_a) određeni su pertometrom.

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

- R_{max} je vertikalna udaljenost između najvišeg vrha i najdubljeg dola profila, duž jedne dužine vrednovanja (referentne dužine),
- R_z je prosječna razlika u visini pet najviših vrhova i istog broja najnižih dolova profila duž iste duljine vrednovanja. Razlog uzimanja u obzir prosječnih vrijednosti visina leži u tendenciji da se utjecaj nereprezentativnih (nerazmjernih) vrijednosti, koje bi mogle navesti na posve pogrešne zaključke, svede na minimum,
- R_a je apsolutna aritmetička sredina vrijednosti visina svih vrhova i dolova. Dobivanje ove vrijednosti može se predočiti rotiranjem svih dolova oko osi x na njezinu gornju stranu, nakon čega se od svih visina vrhova izračunava njihova srednja vrijednost, [34].

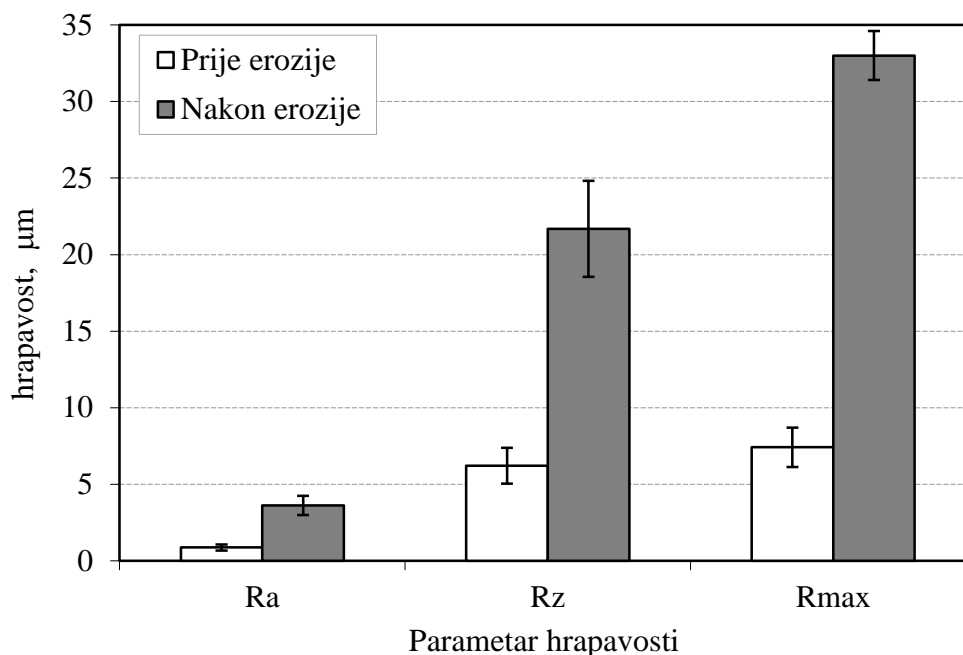
Izmjerene vrijednosti parametara hrapavosti monolitne Al_2O_3 keramike prije i poslije erozijskog trošenja pri kutu upada erodenta od 90° prikazane su u tablici 4.2 i na slici 4.15.

Tablica 4.2 Vrijednosti parametra hrapavosti površine Al_2O_3 keramike prije i nakon ispitivanja erozijskog trošenja pri kutu upada erodenta od 90°

Uzorak		Parametri hrapavosti		
		R_a , μm	R_z , μm	R_{max} , μm
Al_2O_3 keramika	prije trošenja	0,88	6,21	7,42
	nakon trošenja	3,63	21,68	33,00

Dobiveni rezultati pokazuju da se kod monolitne Al_2O_3 keramike parametri hrapavosti značajno povećavaju nakon erozijskog trošenja česticama SiO_2 pri kutu upada

erodenta od 90°. Razlog tome je niska lomna žilavost, tj. krhkost monolitne Al₂O₃ keramike.

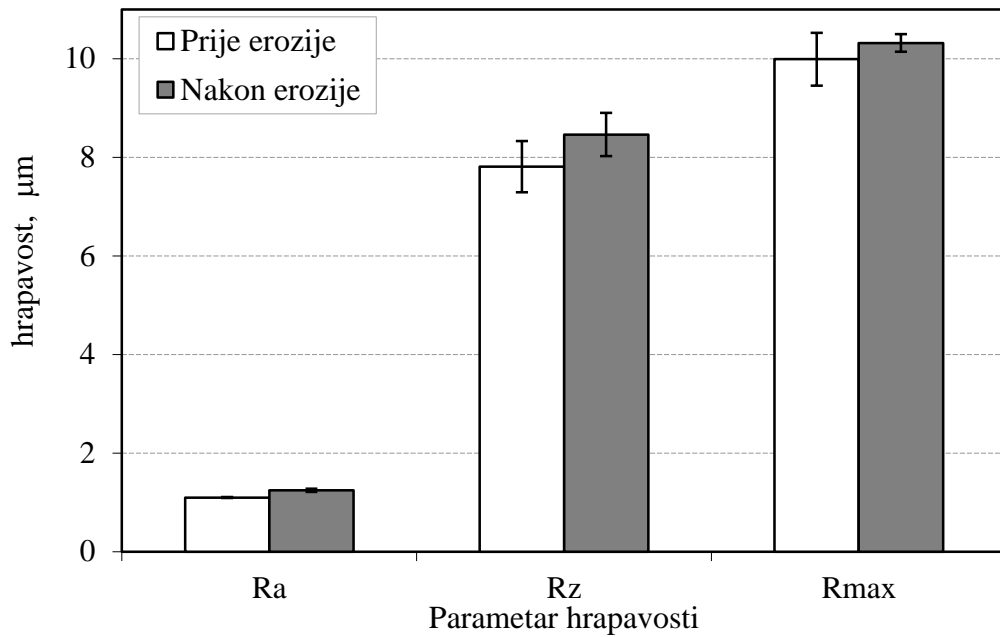


Slika 4.15 Vrijednosti parametara hrapavosti površine monolitne Al₂O₃ keramike prije i nakon erozijskog trošenja pri kutu upada erodenta od 90° (srednja vrijednost tri mjerenja i standardno odstupanje).

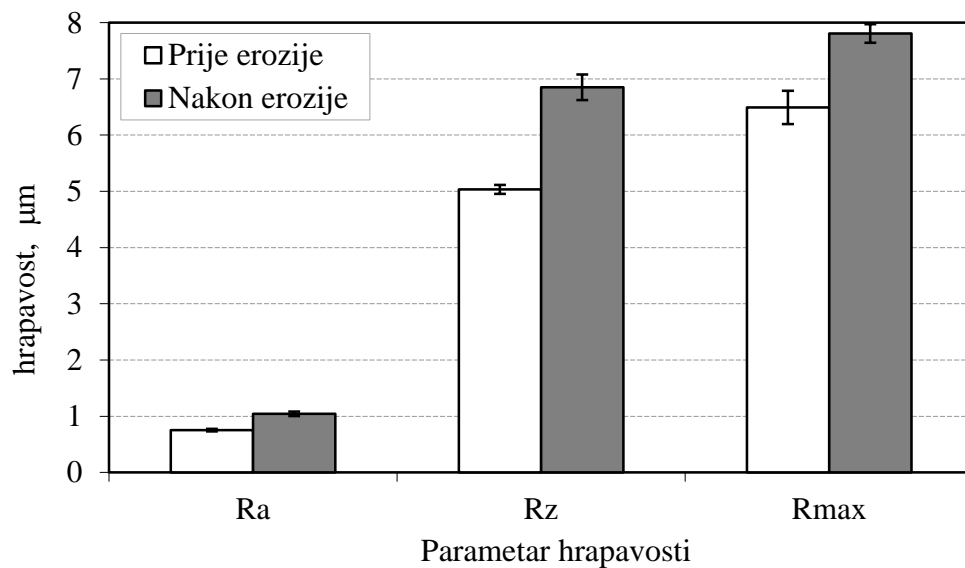
Izmjerene vrijednosti parametara hrapavosti kompozitne Al₂O₃-t-ZrO₂ keramike prije i poslije erozijskog trošenja pri kutu upada erodenta od 90° prikazane su u tablici 4.3 i na slikama 4.16 i 4.17.

Tablica 4.3 Vrijednosti parametra hrapavosti površine kompozitne Al₂O₃-t-ZrO₂ keramike prije i nakon ispitivanja erozijskog trošenja pri kutu upada erodenta od 90°

Uzorak		Parametri hrapavosti		
		R _a , μm	R _z , μm	R _{max} , μm
95 % Al ₂ O ₃ – 5 % ZrO ₂	prije trošenja	1,10	7,81	9,99
	nakon trošenja	1,25	8,46	10,32
90 % Al ₂ O ₃ – 10 % ZrO ₂	prije trošenja	0,75	5,04	6,49
	nakon trošenja	1,04	6,85	7,81

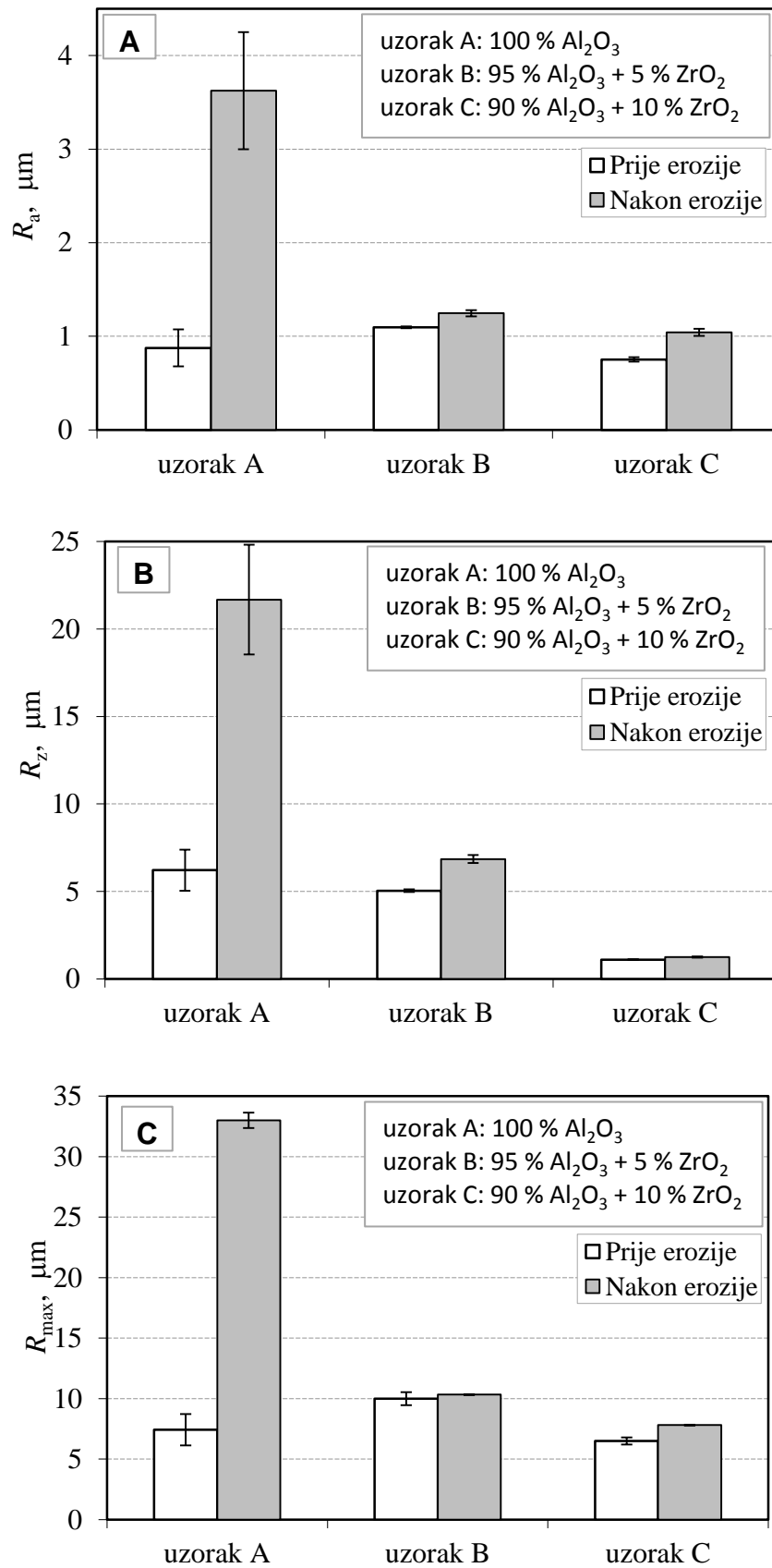


Slika 4.16 Vrijednosti parametara hrapavosti površine kompozitne 95 % Al_2O_3 – 5 % ZrO_2 keramike prije i nakon erozijskog trošenja pri kutu upada erodenta od 90° (srednja vrijednost tri mjerenja i standardno odstupanje).



Slika 4.17 Vrijednosti parametara hrapavosti površine kompozitne 90 % Al_2O_3 – 10 % ZrO_2 keramike prije i nakon erozijskog trošenja pri kutu upada erodenta od 90° (srednja vrijednost tri mjerenja i standardno odstupanje).

Usporedba vrijednosti parametara hrapavosti uzoraka monolitne i kompozitne keramike prije i poslije trošenja prikazan je na slici 4.18.



Slika 4.18 Usporedba vrijednosti parametara hrapavosti (A) R_a , (B) R_z , (C) R_{max} površine monolitne i kompozitne keramike prije i nakon erozijskog trošenja pri kutu upada erodenta od 90° (srednja vrijednost tri mjerenja i standardno odstupanje).

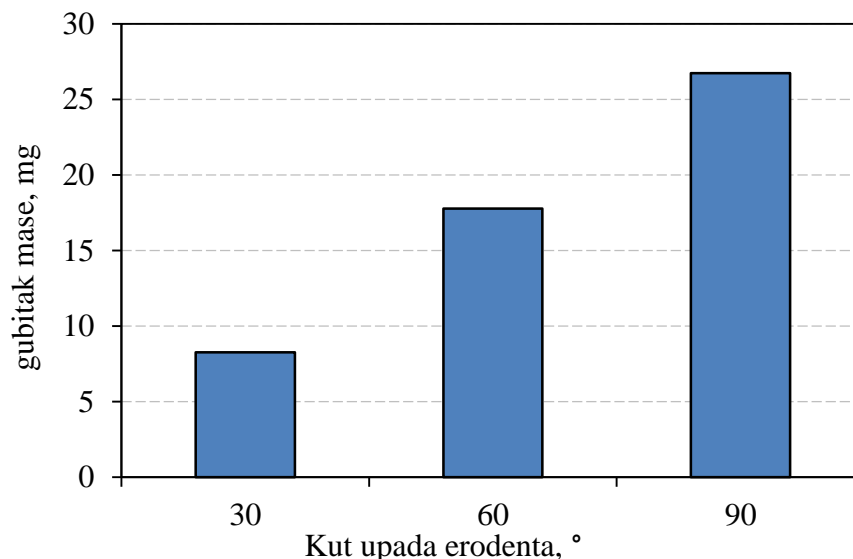
Iz dobivenih rezultata (slika 4.18) može se uočiti da vrijednosti svih parametara hrapavosti rastu nakon provedenih ispitivanja erozijskog trošenja, pri čemu je porast parametara hrapavosti površine znatno manji kod obje kompozitne keramike.

4.5. Gubitak mase uzoraka monolitne i kompozitne keramike nakon erozijskog trošenja

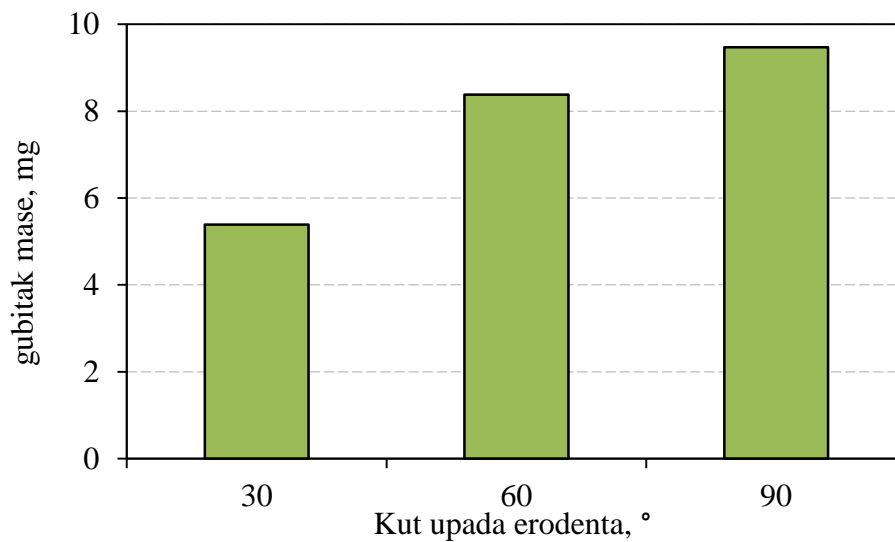
Gubitak mase uzoraka monolitne Al_2O_3 keramike i kompozitne Al_2O_3 -t- ZrO_2 keramike određen je nakon erozijskog trošenja česticama SiO_2 pri kutu upada erodenta od 30° , 60° i 90° . Gubitak mase izmjeren je za sve uzorke te je za svaki pojedini materijal i kut uzeta srednja vrijednost od tri mjerenja.

Rezultati ispitivanja prikazani su na:

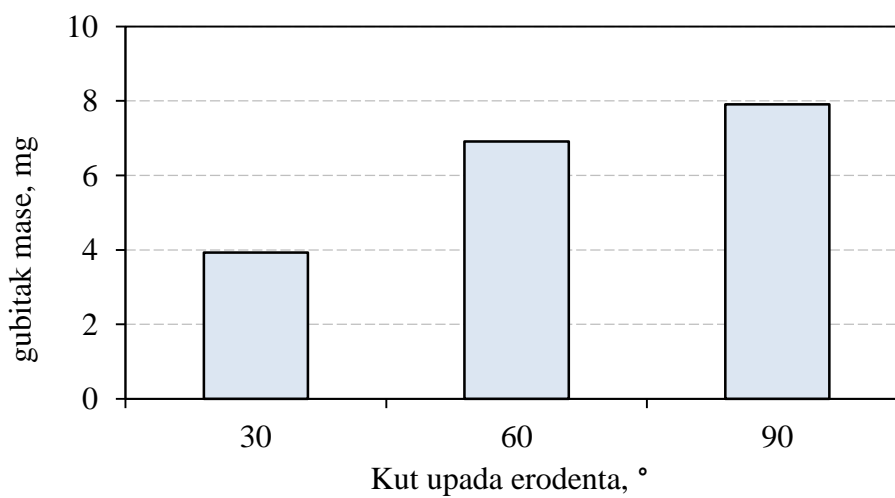
- slici 4.19 za monolitnu Al_2O_3 keramiku,
- slici 4.20 za kompozitnu 95 % Al_2O_3 – 5 % t- ZrO_2 keramiku,
- slici 4.21 za kompozitnu 90 % Al_2O_3 – 10 % t- ZrO_2 keramiku,
- slici 4.22 usporedba za monolitnu i kompozitnu keramiku.



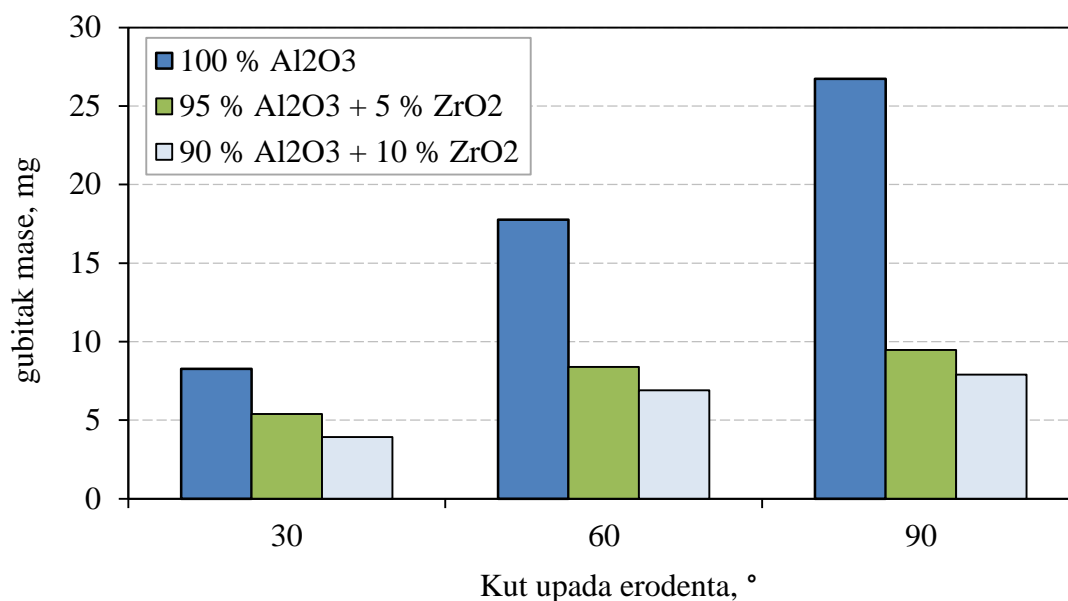
Slika 4.19 Gubitak mase monolitne Al_2O_3 keramike u ovisnosti o kutu upada erodenta



Slika 4.20 Gubitak mase kompozitne 95 % Al_2O_3 – 5 % t- ZrO_2 keramike u ovisnosti o kutu upada erodenta



Slika 4.21 Gubitak mase kompozitne 90 % Al_2O_3 – 10 % t- ZrO_2 keramike u ovisnosti o kutu upada erodenta



Slika 4.22 Usporedba gubitka mase ispitivanih uzoraka monolitne Al₂O₃ i kompozitne Al₂O₃-t-ZrO₂ keramike ovisno o kutu upada erodenta

Kod krhkih materijala kao što je keramika, očekuje se veće trošenje pri većim kutovima upada čestica gdje je udarna erozija dominantan mehanizam trošenja [35]. Rezultati gubitka mase prikazani slikama 4.19, 4.20 i 4.21 pokazuju da se iznos erozijskog trošenja povećava s kutom upada čestica erodenta.

Slika 4.22 prikazuje usporedbu gubitka mase svih uzoraka pri kutovima ispitivanja otpornosti erozijskom trošenju od 30°, 60° i 90°. Za sve uzorke gubitak mase je najmanji pri kutu upada erodenta od 30°, a najveći pri kutu od 90°. Ovo potvrđuje tezu o većim iznosima erozijskog trošenja s povećanjem kuta upada kod krhkih materijala. Rezultati ispitivanja pokazuju dva do tri puta manji gubitak mase kod uzoraka s dodatkom ZrO₂ kod svih kutova udara erodenta. Ovo dokazuje da se tribološka svojstva monolitne Al₂O₃ keramike mogu poboljšati dodatkom t-ZrO₂ keramike. Dobiveni rezultati u skladu su s izmjerenim parametrima hrapavosti i s analizom morfologije površine uzoraka prije i nakon erozijskog trošenja.

5. ZAKLJUČCI

- Za stabilizaciju visokokonzentriranih 70 %-tnih Al_2O_3 i Al_2O_3 -t- ZrO_2 vodenih suspenzija korišten je disperzant DOLAPIX CE64. Stabilnost priređenih suspenzija određena je mjerenjima viskoznosti. Minimalne potrebne količine disperzanta (DOLAPIX CE64) za ispitivane 70 %-tne suspenzije kojima se postižu najmanje vrijednosti viskoznosti pri odabranoj brzini smicanja od 50 s^{-1} su sljedeće:
 - za 70 %-tnu Al_2O_3 suspenziju najmanja izmjerena vrijednost viskoznosti iznosi 6,47 mPas pri udjelu disperzanta od 0,25 %,
 - za 70 %-tnu Al_2O_3 -t- ZrO_2 suspenziju (95 % Al_2O_3 – 5 % t- ZrO_2 u smjesi prahova) najmanja izmjerena vrijednost viskoznosti iznosi 8,54 mPas pri udjelu disperzanta od 0,4 %.
 - za 70 %-tnu Al_2O_3 -t- ZrO_2 suspenziju (90 % Al_2O_3 – 10 % t- ZrO_2 u smjesi prahova) najmanja izmjerena vrijednost viskoznosti iznosi 10,62 mPas pri udjelu disperzanta od 0,5 %.
- Svim sinteriranim uzorcima monolitne Al_2O_3 i kompozitne Al_2O_3 -t- ZrO_2 keramike izmjerena Arhimedova gustoća je između 94,5 i 97,9 % teorijske gustoće.
- SEM-EDS analizom potvrđeno je da je raspodjela aluminijskog, kisika i cirkonijskog u obje kompozitne keramike (sastava 95 % Al_2O_3 – 5 % t- ZrO_2 i 90 % Al_2O_3 – 10 % t- ZrO_2) homogena.
- Za sve uzorke vrijednosti parametara hrapavosti (R_{max} , R_z i R_a) porasle su nakon erozijskog trošenja, a najveći porast zabilježen je za monolitnu Al_2O_3 keramiku. Promjena vrijednosti parametara hrapavosti smanjuje se s porastom udjela ZrO_2 u kompozitnoj keramici.
- Analizom morfologije površine nakon trošenja vidljivo je da su tragovi trošenja na površini monolitne Al_2O_3 keramike znatno veći nego na površini kompozitne Al_2O_3 -t- ZrO_2 keramike. Porastom udjela ZrO_2 u kompozitnoj keramici tragovi trošenja dodatno se smanjuju, što je u skladu s izmjerenim parametrima hrapavosti.

- Za sve uzorke gubitak mase je najmanji pri kutu udara erodenta od 30° , a najveći pri kutu od 90° . Rezultati ispitivanja pokazuju dva do tri puta manji gubitak mase kod uzoraka s dodatkom ZrO_2 kod svih kutova udara erodenta.
- Sva provedena ispitivanja pokazuju da se tribološka svojstva monolitne Al_2O_3 keramike mogu poboljšati dodatkom t- ZrO_2 keramike.

ZAHVALE

Zahvaljujem mentorici prof. dr. sc. Lidiji Ćurković i mentoru izv. prof. dr. sc. Krešimiru Grilecu na susretljivosti, pomoći, podršci i prilici za pisanje ovog rada. Svojim vodstvom i komentarima uvelike su unaprijedili kvalitetu ovog rada.

Zahvaljujem i doc. dr. sc. Suzani Jakovljević za pomoć oko izrade i analize SEM snimaka, dr. sc. Gorani Baršić za mjerenja parametara površine, te Marijani Majić Renjo, mag.ing.mech. na pomoći prilikom pisanja ovog rada.

Posebno zahvaljujem i gospođi Ani Bezmalinović, ing. na susretljivosti prilikom korištenja laboratorija, kao i svoj pomoći pruženoj prilikom pripreme suspenzija i sinteriranja suspenzija.

Za kraj želim uputiti zahvalu tvrtci Applied Ceamics d.o.o. iz Siska za pripremu i poliranje uzoraka.

POPIS LITERATURE

- [1] J.S. Reed, *Principles of Ceramics Processing*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1995.
- [2] T. Filetin, *Izbor materijala pri konstruiranju proizvoda*, Zagreb 2006.
- [3] T. Filetin, I. Kramer, *Tehnička keramika*, Zagreb, 2005.
- [4] M. W. Barsoum, *Fundamentals of Ceramics*, McGraw-Hill, 2003.
- [5] L. Ćurković: *predavanja Keramika, beton i drvo*, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2013.
- [6] M. Majić, L. Ćurković, *Fracture toughness of alumina ceramics determined by vickers indentation technique*, Materialprüfung, Materials Testing MP, 54(4) (2012) 228-231.
- [7] L. Ćurković, M. Fudurić Jelača, S. Kurajica, *Corrosion behavior of alumina ceramics in aqueous HCl and H₂SO₄ solutions*, Corrosion Science, 50 (2008) 872-878.
- [8] D. R. Askeland, P. P. Fulay, W. J. Wright, *The science and engineering of materials*, Cengage Learning, Inc. (2011)
- [9] G. Liu: *Fabrication of porous ceramics and composites by a novel freeze casting process*, preuzeto u siječnju 2014.
- [10] Lj. Grlić, M. Velimirović, *Kemija*, Panorama, Zagreb, 1967, 66-67.
- [11] T. Filetin, *Svojstva i primjena tehničke keramike*, Zagreb 2006.
- [12] D. Ćorić, T. Filetin, *Materijali u zrakoplovstvu*, Zagreb 2012., http://titan.fsb.hr/~tfiletin/pdf/keramika_korema92.pdf,
- [13] D.W. Richardson, D. W. Freitag, *Ceramics industry*, chapter two.
- [14] R. A. McCauley, *Rheology*, In *Ceramic Monographs – Hand-book of Ceramics*, Verlag Schmid GmbH, Freiburg, 1-7 (1983).
- [15] M. Majić Renjo, L. Ćurković, I. Andrić, *Preparation of stable suspensions for slip casting of alumina-zirconia composite*, 4th International Scientific and Expert Conference TEAM 2012, Technique, Education, Agriculture & Management, Slavonski Brod, 81-84 (2012).

- [16] K. Holmberg, L. Bergstrom, *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry*, Chapter 9: *Colloidal Processing of Ceramics*, John Wiley and Sons, Ltd, Stockholm, 202-203 (2001).
- [17] M. Lalić, L. Ćurković, *Utjecaj sadržaja Darvana na reološke karakteristike 70%-tne Al₂O₃ suspenzije*, „International conference on materials, tribology, recycling, MATRIB 2010“, Vela Luka, 245-252 (2010).
- [18] 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.
- [19] A. Tsetsekou, C. Agrafiotis, A. Miliadis, *Optimization of the rheological properties of alumina slurries for ceramic processing applications; Part I: Slip-casting*, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21 (2001) 363–373.
- [20] *Tehnička enciklopedija*, JLZ, Zagreb, 75-78, (1963 – 1997).
- [21] F. Shojai, A. B. A. Pettersson, T. Mantyla, J. B. Rosenholm, *Electrostatic and electrosteric stabilization of aqueous slips of 3Y-ZrO₂ powder*, *J. Eur. Ceram. Soc.* 20 (2000) 277-283.
- [22] 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.
- [23] *Tehnički leksikon A-Ž*, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, Zagreb 2007
- [24] *Autofabrication Technologies Reference Info. Sintering Technology* <http://www.turkcadcam.net/rapor/autofab/sintering.html>, ožujak 2014
- [25] V. Ivušić, *Tribologija*, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2002.
- [26] K. Grilec, interna skripta iz kolegija: *Tribologija i inženjerstvo površina*, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2011.
- [27] *ASM Handbook vol. 18 – Friction, Lubrication and wear technology*, ASM International Handbook Comitee, 1992.
- [28] *Erosion Behaviour of Advanced Ceramics – Alumina, Zirconia and Sialon*, <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1733>, preuzeto u veljači 2014.
- [29] 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.

- [30] *Nabertherm advanced materials, Furnaces and Heat Treatment Plants*
www.nabertherm.com/produkte/advancedmaterials/advancedmaterials_english.pdf, preuzeto u veljači 2014.
- [31] *Custom ceramic machining grinding*
<http://www.precision-ceramics.com/wp-content/uploads/2013/07/Custom-ceramic-machining-grinding.jpg>, preuzeto u veljači 2014.
- [32] R. R. Menezes, R. H. G. A. Kiminami, *Microwave sintering of alumina–zirconia nanocomposites*, Elsevier B.V., (2007)
- [33] K. Šimunović, K. Grilec, V. Ivušić, *Istraživanje otpornosti plinski naštrecanih NiCrBSi slojeva na erozijsko trošenje*, Technical Gazette, 14 (2007) 59-64.
- [34] S. Mahović; *Teorija i tehnika mjerenja (predavanja)*; Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2013.
- [35] L. Ćurković, I. Kumić, K. Grilec, *Solid particle erosion behaviour of high purity alumina ceramics*, Ceramics International, 37 (2011) 29–35.

SAŽETAK

Autor: Matija Sakoman

Naslov rada: Mehanizam erozijskog trošenja kompozitne keramike na bazi $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ oblikovane lijevanjem suspenzije.

U ovom radu pripravljene su visokokoncentrirane 70 %-tne vodene Al_2O_3 i $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-t-ZrO}_2$ suspenzije, a za stabilizaciju korišten je disperzant DOLAPIX CE64. Na osnovi mjerenja viskoznosti suspenzijama određena je minimalna potrebna količina disperzanta (DOLAPIX CE64). Sirovci su oblikovani lijevanjem u gipsani kalup, te su nakon sušenja sinterirani na temperaturi od 1650 °C. Sinteriranim uzorcima monolitne Al_2O_3 i kompozitne $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-t-ZrO}_2$ keramike (sastava 95 % Al_2O_3 – 5 % t- ZrO_2 i 90 % Al_2O_3 – 10 % t- ZrO_2) izmjerena je Arhimedova gustoća.

SEM-EDS analizom utvrđena homogena raspodjela ZrO_2 u matrici Al_2O_3 .

Otpornost na erozijsko trošenje sinteriranih uzoraka monolitne (Al_2O_3) i kompozitne ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-t-ZrO}_2$) keramike određena je: (i) SEM analizom morfologije površine uzoraka prije i poslije trošenja, (ii) mjerenjem parametara hrapavosti (R_a , R_{\max} , R_z) prije i poslije trošenja, te (iii) mjerenjem mase uzoraka prije i poslije trošenja pri različitom kutu (30°, 60° i 90°) upada erodenta (SiO_2).

Dobiveni rezultati pokazuju da vrijednosti parametara hrapavosti (R_a , R_z i R_{\max}) rastu nakon erozijskog trošenja, a najveći porast zabilježen je za monolitnu Al_2O_3 keramiku. Promjena vrijednosti parametara hrapavosti smanjuje se s porastom udjela ZrO_2 u kompozitnoj keramici.

Analizom morfologije površine nakon trošenja vidljivo je da su tragovi trošenja na površini monolitne Al_2O_3 keramike znatno veći nego na površini kompozitne $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-t-ZrO}_2$ keramike, a što je u skladu s izmjerenim parametrima hrapavosti.

Za sve uzorke gubitak mase je najmanji pri kutu upada erodenta od 30°, a najveći pri kutu od 90°. Rezultati ispitivanja pokazuju dva do tri puta manji gubitak mase kod uzoraka s dodatkom ZrO_2 kod svih kutova udara erodenta.

Sva provedena ispitivanja pokazuju da se tribološka svojstva monolitne Al_2O_3 keramike mogu poboljšati dodatkom t- ZrO_2 keramike.

Ključne riječi: Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-t-ZrO}_2$, lijevanje suspenzije, viskoznost, erozija česticama.

ABSTRACT

Author: Matija Sakoman

Title: Erosion wear mechanism of composite $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ceramics produced by slip casting

In this paper highly concentrated (70 %) aqueous Al_2O_3 and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-t-ZrO}_2$ suspensions were prepared. Dispersant DOLAPIX CE64 was used for stabilisation.

Based on viscosity measurements of the prepared suspensions, minimal required amount of dispersant was determined. Green bodies were formed by slip casting process and formed in plaster mold. After drying, followed sintering at a temperature of 1650°C . Archimed's density of sintered monolithic Al_2O_3 ceramics and composite $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-t-ZrO}_2$ ceramics (composition of 95 wt. % Al_2O_3 – 5 wt. % t- ZrO_2 and 90 wt. % Al_2O_3 – 10 wt. % t- ZrO_2) was determined.

SEM-EDS analysis of prepared samples confirmed the homogeneous distribution of ZrO_2 in Al_2O_3 matrix.

Erosive wear resistance of sintered monolithic Al_2O_3 and composite $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-t-ZrO}_2$ ceramics was determined by: (i) SEM analysis of the sample surface morphology before and after erosion, (ii) measuring of the roughness parameters (R_a , R_{max} , R_z) before and after erosion, and (iii) measuring the sample mass before and after erosion at different impact angle (30° , 60° and 90°) of erodent particles (SiO_2).

Obtained results indicated that values of roughness parameters (R_a , R_z and R_{max}) increased after erosion, and the largest increase was observed for monolithic Al_2O_3 ceramics. Surface roughness parameter values decrease with the increase of ZrO_2 amount. Surface morphology analysis after erosion showed that wear scars were significantly larger on Al_2O_3 than on $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-t-ZrO}_2$ samples, which is in agreement with decreased roughness parameters.

The weight loss was lowest at the erodent impact angle of 30° and highest at 90° for all samples. Obtained results showed two to three times lower weight loss for the sample containing ZrO_2 at all erodent impact angles.

All conducted tests showed that tribological properties of monolithic Al_2O_3 can be improved with the addition of t- ZrO_2 .

Keywords: Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-t-ZrO}_2$, slip casting, viscosity, solid particle erosion.

ŽIVOTOPIS

Matija Sakoman rođen je 7. ožujka 1991. godine u Zagrebu. Osnovnu školu završio je u mjestu Klinča Sela, te je upisao 1. tehničku školu Tesla u Zagrebu gdje je maturirao s odličnim uspjehom. Godine 2009. upisuje Fakultet strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Od 2012. godine na Zavodu za materijale radi kao demonstrator. Preddiplomski studij završava 2012. godine obranom završnog rada na temu: Praćenje stanja trošenja Diesel motora ferografskom analizom, pod vodstvom izv. prof. dr. sc. Gojka Marića. Iste godine upisuje diplomski studij strojarstva usmjerenja *Inženjerstvo materijala* na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Godine 2013. objavljuje rad na znanstvenom skupu MATRIB na temu: *Condition monitoring of diesel engine by ferrography analysis*, na konferenciji GOMA 2013: *Monitoring of diesel engine wear by oil analysis*. Tajnik je udruge za međunarodnu razmjenu stručnih praksi IAESTE Croatia, lokalnog odbora Zagreb. Aktivno se služi engleskim, a razumije i piše njemački i španjolski jezik.