

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet strojarstva i brodogradnje

DIPLOMSKI RAD

Tomislav Cvrtila

Zagreb, 2010.

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet strojarstva i brodogradnje

DIPLOMSKI RAD

ODREĐIVANJE WEIBULLOVOG MODULA
PRI ISPITIVANJU TVRDOĆE Al_2O_3 KERAMIKE

Mentor:
Prof. dr. sc. Lidija Ćurković

Tomislav Cvrtila

Zagreb, 2010.

Izjava i zahvala

Izjavljujem da sam diplomski rad na temu "Određivanje Weibullovog modula pri ispitivanju tvrdoće Al_2O_3 keramike" izradio samostalno koristeći navedenu literaturu i znanje stečeno tijekom studija.

Stručnu pomoć u odabiru literature, definiranju postupaka te korisnim savjetima prilikom izrade diplomskog rada pružili su mi mentorica Prof. dr. sc. Lidija Ćurković, dipl. ing. Sanja Šolić, dipl. ing. kemije Marijo Lalić, dipl. ing. Hrvoje Cajner te laborantica gospođa Nada Varga.

Zahvaljujem se mojim roditeljima na velikom strpljenju, odricanju i potpori koju su mi pružili tijekom mog školovanja i studiranja.

Posebno bih se zahvalio svim prijateljima i kolegama koji su na bilo koji način pridonijeli mom uspješnom završetku studija.

Sažetak

U radu je ispitan utjecaj opterećenja na tvrdoću aluminij oksidne keramike metodom po Vickersu. Rezultati ispitivanja pokazali su da tvrdoća opada sa porastom opterećenja. U svrhu kvantitativnog određivanja utjecaja opterećenja na tvrdoću uporabljena su tri matematička modela: Meyerov zakon; model otpornosti razmjerne svojstvima uzorka; modificirani model otpornosti razmjernan svojstvima uzorka. Regresijska analiza (izračunate vrijednosti koeficijenta determinacije) potvrdila je da se sva tri modela mogu primijeniti za kvantitativno određivanje utjecaja opterećenja na tvrdoću aluminij oksidne keramike, s tim da je najbolje slaganje postignuto s modificiranim modelom otpornosti razmjerne svojstvima uzorka.

Rezultati mjerenja tvrdoće pri različitom opterećenju obrađeni su Weibullovom i Gaussovom (normalnom) razdiobom. Za sva primijenjena opterećenja utvrđeno je da rezultati mjerenja bolje slijede Weibullovu raspodjelu.

Određen je Weibullov modul i normalizacijski parametar linearnom regresijskom analizom.

Sadržaj

Popis slika	i
Popis tablica	iii
Popis oznaka i mjernih jedinica	iv
1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Tehnička keramika	2
2.2. Podjela tehničke keramike	3
2.3. Općenito o aluminij oksidnoj keramici (Al_2O_3)	5
2.4. Postupci proizvodnje keramike	7
2.4.1. Sirovine i aditivi	7
2.4.2. Priprava mase za oblikovanje	10
2.4.3. Oblikovanje	10
2.4.3.1. Prešanje	11
2.4.3.2. Plastično oblikovanje	12
2.4.4. Općenito o sinteriranju	13
2.4.5. Sinteriranje i mikrostruktura	16
2.4.6. Sinteriranje u krutoj fazi	18
2.4.6.1. Okrupnjavanje	20
2.4.6.2. Zgušnjavanje	21
2.4.7. Faze sinteriranja	21
2.4.7.1. Kinetika sinteriranja	23
2.4.7.2. Faktori koji utječu na sinteriranje u krutoj fazi	24
2.4.7.2.1. Temperatura	24
2.4.7.2.2. Gustoća sirovca	24
2.4.7.2.3. Ujednačenost mikrostrukture sirovca	24
2.4.7.2.4. Atmosfera	24
2.4.7.2.5. Primjese	25
2.4.7.2.6. Raspodjela veličine zrna	25
2.4.7.2.7. Veličina čestice	25
2.5. Svojstva tehničke keramike	26

2.6. Keramografija	28
2.6.1. Izrada keramografskih uzoraka	28
2.6.2. Uzimanje uzoraka rezanjem	30
2.6.3. Zalijevanje uzoraka polimernim materijalom.....	31
2.6.4. Mehanička priprema uzoraka: brušenje i poliranje	31
2.6.5. Analiza uzoraka nakon poliranja.....	32
2.6.6. Nagrizanje	32
2.6.7. Analiza uzoraka nakon nagrizanja.....	32
2.7. Tvrdoća aluminij oksidne keramike.....	32
2.8. Weibullova raspodjela	35
3. EKSPERIMENTALNI DIO	38
3.1. Određivanje kemijskog sastava sirovine i praha aluminij oksida	38
3.2. Priprema sinteriranog uzorka Al_2O_3 keramike za keramografiju	38
3.3. Mjerenje tvrdoće	39
4. REZULTATI I DISKUSIJA	41
4.1. Kemijski sastav sirovine i keramičkog praha aluminij oksida	41
4.2. Rezultati određivanja tvrdoće	41
4.3. Utjecaj opterećenja na tvrdoću	47
4.4. Usporedba Weibullove i Gaussove razdiobe.....	51
4.5. Određivanje Weibullovog modula	53
5. ZAKLJUČCI.....	60
6. POPIS LITERATURE	61

Popis slika

Slika 1. Mikrostruktura sitnozrnate aluminij oksidne keramike [2].....	6
Slika 2. Mikrostruktura grubokristalne aluminij oksidne keramike [2].....	7
Slika 3. Utjecajni elementi na mikrostrukturu (svojstva) keramike [2]	7
Slika 4. Grubozrnati Al_2O_3 [2]	8
Slika 5. Finozrnati Al_2O_3 [2]	8
Slika 6. Granule Al_2O_3 za prešanje [2].....	10
Slika 7. Zgušnjavanje mase oblikovanjem za daljnu obradu (sinteriranje [4]).....	10
Slika 8. Suho prešanje [2].....	11
Slika 9. Izostatičko prešanje s područjima različitog zgušnjavanja [2].....	12
Slika 10. Ekstrudiranje [2].....	12
Slika 11. Lijevanje tankih folija [2].....	13
Slika 12. Rast zrna tijekom procesa sinteriranja [2].....	15
Slika 13. Stvaranje "vrata" na mjestu kontakta između čestica [5]	16
Slika 14. Sinteriranje u krutoj fazi [6]	17
Slika 15. Sinteriranje u tekućoj fazi [6].....	17
Slika 16 Shematski prikaz mehanizama zgušnjavanja, rasta zrna i okrupnjavanja [6].....	18
Slika 17. Karakteristične krivulje skupljanja kao funkcije vremena ($T_2 > T_1$) [6]....	19
Slika 18. Ovisnost veličine zrna i postotka teoretske gustoće [6]	19
Slika 19. Ovisnost veličine zrna i veličine pora tijekom vremena [6].....	20
Slika 20. Atomijski mehanizmi (1) [6]	21
Slika 21. Atomijski mehanizmi (2) [6]	21
Slika 22. Skica zgušnjavanja [6].....	21
Slika 23. Faze sinteriranja [6]	22
Slika 24. Model čestice praha [6].....	23
Slika 25. Dijagram tjeka pripreve uzorka za keramografiju [1].....	29
Slika 26. Zalijevanje uzoraka: a) uzorak u masi, b) ulijevanje na toplo i c) ulijevanje na hladno [3]	31
Slika 27. Shematski prikaz utjecaja opterećenja na tvrdoću [19].....	33
Slika 28. Shematski prikaz Vickersovog penetratora i mogućih izgleda otisaka nakon rasterećenja [21].....	34

Slika 29. Weibullova razdioba [22]	36
Slika 30. Mirkotvrdomijer Instron, Wilskon-Wolpert Tukon 2100B	40
Slika 31. Otisak dijamantne piramide nakon mjerenja tvrdoće HV1	41
Slika 32. Vrijednosti tvrdoće mjerene Vickersovom metodom u ovisnosti o opterećenju za Al_2O_3 keramiku.	47
Slika 33. Grafički prikaz ovisnosti $\log F$ o $\log d$ za Al_2O_3 keramiku prema Meyerovom zakonu.....	48
Slika 34. Grafički prikaz ovisnosti F/d o d za Al_2O_3 keramiku prema modelu otpornosti razmjernoj svojstvima uzorka.	49
Slika 35. Grafički prikaz ovisnosti F o d za Al_2O_3 keramiku prema modificiranom modelu otpornosti razmjernog svojstvima uzorka.	50
Slika 36. Histogram i funkcija gustoće vjerojatnosti za HV0,1	52
Slika 37. Histogram i funkcija gustoće vjerojatnosti za HV0,2	52
Slika 38. Histogram i funkcija gustoće vjerojatnosti za HV0,5	53
Slika 39. Histogram i funkcija gustoće vjerojatnosti za HV1	53
Slika 40. Kumulativna vjerojatnost za HV0,1	54
Slika 41. Kumulativna vjerojatnost za HV0,2	55
Slika 42. Kumulativna vjerojatnost za HV0,5	55
Slika 43. Kumulativna vjerojatnost za HV1	56
Slika 44. Weibullov dijagram i linearna regresijska analiza za HV0,1	57
Slika 45. Weibullov dijagram i linearna regresijska analiza za HV0,2	58
Slika 46. Weibullov dijagram i linearna regresijska analiza za HV0,5	58
Slika 47. Weibullov dijagram i linearna regresijska analiza za HV1	59

Popis tablica

Tablica 1. Tijek proizvodnje keramičkih materijala [2]	9
Tablica 2. Skupljanje nekih keramičkih materijala [2]	14
Tablica 3. Tipične temperature sinteriranja keramičkih materijala [2].	15
Tablica 4. Željena mikrostruktura obzirom na tražena svojstva [6]	16
Tablica 5. Usporedba svojstava keramike, metala i polimera [2]	26
Tablica 6. Kemijski sastav sirovine i keramičkog praha aluminij oksida (Al_2O_3). ..	41
Tablica 7. Rezultati mjerenja tvrdoće po Vickersu, HV0,1	43
Tablica 8. Rezultati mjerenja tvrdoće po Vickersu, HV0,2	44
Tablica 9. Rezultati mjerenja tvrdoće po Vickersu, HV0,5	45
Tablica 10. Rezultati mjerenja tvrdoće po Vickersu, HV1	46
Tablica 11. Rezultati linearne regresijske analize prema Meyerovu modelu.	48
Tablica 12. Parametri F_0 , a_1 i a_2 modela prema jednadžbi (7) za Al_2O_3 keramiku.	51
Tablica 13. Primijenjeno opterećenje, srednja vrijednost izmjerene tvrdoće i njena standardna devijacija	51
Tablica 14. Weibullovi parametri	59

Popis oznaka i mjernih jedinica

F primijenjena sila [N]

S površina šuplje piramide nastale u materijalu [mm^2]

F primijenjena sila [N]

d srednja vrijednost dijagonala baze piramide [mm]

$\alpha = 0,1891$ za Vickersov penetrator.

x promatrana veličina (slučajna varijabla)

m Weibullov modul (parametar oblika)

$P(x)$ kumulativna funkcija vjerojatnosti

x_0 normalizacijski parametar

i mjesto u poretku ($i = 1, n$)

n ukupni broj vrijednosti (mjerenja)

HV tvrdoća po Vickersu,

F primijenjeno opterećenje [N],

d aritmetička sredina dviju duljina dijagonala [mm]

A konstanta za pojedini materijal

n Meyerov indeks (ili broj)

a_1 koeficijent vezan uz prividnu tvrdoću (elastičnost) [N/mm]

a_2 koeficijent vezan uz "stvarnu" tvrdoću (plastičnost) [N/mm²]

F_0 konstanta koja se odnosi na zaostale površinske napetosti nastale uslijed brušenja i poliranja površine ispitnog uzoraka

1. UVOD

Keramički materijali su anorganski materijali sastavljeni od metalnih i nemetalnih elemenata koji su povezani ionskim i/ili kovalentnim vezama. Najvažniji materijal zbog svoje izuzetno široke primjene iz grupe oksidne keramike je aluminij oksidna (Al_2O_3) keramika.

Specifična svojstva keramičkih 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 kemijska postojanost.

Jedno od najčešćih određivanih mehaničkih svojstava tehničke keramike je određivanje tvrdoće. Istraživanja su pokazala da primijenjeno opterećenje utječe na mikrotvrdoću kod metanih materijala (polikristali), anorganskog stakla i keramičkih materijala (monokristali i polikristali) i kod polimernih materijala.

U ovom radu ispitan je utjecaj opterećenja na tvrdoću aluminij oksidne keramike, dobiveni rezultati izmjerene tvrdoće uspoređeni su Gaussovom i Weibullovom raspodjelom i određeni su parametri Weibulove raspodjele. Za kvantitativno određivanje utjecaja opterećenja na tvrdoću uporabljena su tri matematička modela: Meyerov zakon; model otpornosti razmjerne svojstvima uzorka i modificirani model otpornosti razmjerne svojstvima uzorka. Parametri Weibulove raspodjele određeni su korištenjem linearne regresijske analize.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Tehnička keramika

Riječ keramika dolazi od grčke riječi (*κεραμος*) keramos što znači lončarska roba ili glineno posuđe. Iz toga bi se moglo zaključiti da se od keramike izrađuje samo posuđe. Povijesno gledano to je možda i točno, ali tokom godina razvili su se razni materijali koji se mogu smatrati keramikom. Općenito, keramika je anorganska tvorevina izgrađena od metalnih i nemetalnih elemenata međusobno povezanih ionskim i/ili kovalentnim vezama.

U moderne keramike ubrajaju se glina i ostali mineralni materijali koji se koriste za lončarstvo, zidarstvo i ostakljenje kao i za mnoge materijale koji se ne pojavljuju u prirodi. Klasična keramika ili klasično razumijevanje keramike je uglavnom kao tvrd, krhak izolatorski materijal. U modernu keramiku ubrajaju se neki vrlo žilavi materijali i materijali koji obuhvaćaju široki raspon mehaničkih, toplinskih, električnih, optičkih i magnetskih svojstava. [1]

Tehnička keramika obuhvaća keramičke materijale i proizvode namijenjene za tehničku primjenu. Izuzetno dobra svojstva omogućuju njenu široku primjenu u tehnici. 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.

Iako keramika ima mnoga izuzetno dobra svojstva, njezinu primjenu u tehnici ponekad ograničava mala žilavost, niska otpornost na toplinski umor i niska vlačna čvrstoća.

Na svojstva keramičkih materijala utječe kemijski sastav i njihova mikrostruktura. Ciljanim stvaranjem određenih mikrostruktura mogu se dobiti keramički materijali određenih mehaničkih i fizikalnih svojstava.

Keramički materijali u pravilu se oblikuju pri sobnoj temperaturi iz sirove mase nakon čega se podvrgavaju postupku sinteriranja, pri visokim temperaturama i tlakom, nakon čega postižu svoja konačna svojstva.

2.2. Podjela tehničke keramike

Njemačka keramička industrija dijeli keramiku prema veličini zrna na grubu i finu (sitnozrnatu) keramiku. Gruba keramika ima veličinu zrna od 0,1 mm do 0,2 mm i rabi se u proizvodnji opeka i drugih konvencionalnih vatrostalnih materijala. Fina keramika posjeduje sastavne dijelove mikrostrukture manje od 0,1 mm i u nju se ubraja tehnička keramika, keramika za kuhinjsko posuđe, ukrasna keramika, keramika za sanitarije, zidne i podne pločice, te brusna sredstva na keramičkoj osnovi. Nadalje, tehnička keramika može se podijeliti:

- prema namjeni,
- prema kemijskom sastavu.

Podjela tehničke keramike prema namjeni:

- funkcionalna keramika,
- visokokvalitetna keramika,
- konstrukcijska keramika (inženjerska keramika),
- elektrokeramika,
- rezna keramika,
- biokeramika.

Funkcionalna keramika je visokokvalitetan materijal čija se svojstva koriste u određenu svrhu (npr. keramički dijelovi koji iskazuju posebna električna, magnetska, dielektrična ili optička svojstva).

Visokokvalitetna keramika je visokorazvijen, visokokvalitetan keramički materijal koji je pretežno nemetalan i anorganski te posjeduje određena svrhovita svojstva.

Konstrukcijska keramika (inženjerska keramika) podrazumijeva materijale koji u bilo kojem obliku moraju izdržati mehanička opterećenja (npr. savojna i tlačna).

Elektrokeramika je visokokvalitetna keramika koja se, na temelju svojih specifičnih svojstava, primjenjuje u elektrotehnici i elektronici.

Rezna keramika je visokokvalitetna keramika, koja je zbog svoje otpornosti na trošenje i visoke temperature, prikladna za izradu alata za obradu odvajanjem čestica (tokarenje, bušenje, glodanje).

Biokeramika je visokokvalitetna keramika koja se primjenjuje u medicini, tj. u ljudskom organizmu (za nadomjestke, izradu i popravak tvrdog tkiva, kostiju, zubi itd.).

Prema kemijskom sastavu tehnička keramika se može podijeliti u sljedeće grupe:

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

Silikatna keramika je najstarija vrsta keramike. U silikatnu keramiku se ubrajaju: tehnički porculan, steatit, kordijerit, mulit. Glavne sirovine iz kojih se dobivaju su glina i kaolin, glinenci i talk (milovka) koji sadrže silicij. Sinteriranjem dobiva se višefazni izradak koji sadrži kristalnu fazu i visok udio staklene faze (> 20 %) čiji je glavni sastojak silicij oksid (SiO_2). Silikatna keramika je bitno jeftinija i pristupačnija od oksidne i neoksidne keramike zbog relativno niskih temperatura sinteriranja, dobre kontrole procesa i velike dostupnosti prirodne sirovine. Za proizvodnju oksidne i neoksidne keramike nužni su skupi sintetički prašci i visoke temperature sinteriranja [2, 3].

Silikatna keramika ima veliku primjenu u termotehnici, mjernoj i regulacijskoj tehnici, procesnoj tehnici, u tehnici visokog i niskog napona (izolatori, osigurači, katalizatori i kućišta) kao i u izradi elektroinstalacija i vatrostalnih proizvoda.

Pod pojmom **oksidna keramika** podrazumijeva se uglavnom materijal koji se sastoji od jednokomponentnih metalnih oksida (> 90 %) koji su izgrađeni od jedne kristalne faze [2]. Sirovine koje se koriste za dobivanje oksidne keramike uglavnom su dobivene sintetičkim putem i imaju visok stupanj čistoće. Stoga keramički materijali iz skupine oksidne keramike nemaju udio staklene faze ili je taj udio izuzetno nizak. Pri visokim temperaturama sinteriranja ove vrste keramike

nastaje vrlo ujednačena mikrostruktura. Zahvaljujući ujednačenoj mikrostrukturi oksidna keramika ima izuzetno dobra svojstva.

Primjeri jednokomponentnog sustava oksidne keramike su aluminij oksid (Al_2O_3), magnezij oksid (MgO), cirkonij oksid (ZrO_2), titan oksid (TiO_2).

Osim jednokomponentnih keramičkih materijala postoje i višekomponentni keramički materijali. Primjeri višekomponentnog sustava oksidne keramike su:

- miješana oksidna keramika (npr. aluminij titanat, olovo cirkonij-titanat),
- kompozitna keramika (npr. aluminij oksid ojačan cirkonij oksidom).

Skupini **neoksidne keramike** pripadaju materijali na temelju spojeva bora, ugljika, dušika i silicija (ovdje se ne ubrajaju ugljični proizvodi od amornog grafita) [2]. Najvažniji predstavnici neoksidne keramike jesu: silicij karbid (SiC), silicij nitrid (Si_3N_4), aluminij nitrid (AlN), bor-karbid (B_4C_3) i dr.

2.3. Općenito o aluminij oksidnoj keramici (Al_2O_3)

Aluminij oksidna (Al_2O_3) keramika je najvažniji materijal iz grupe oksidne keramike s obzirom na izuzetno široku primjenu. Najznačajnija svojstva aluminij oksidne keramike su:

- visoka gustoća (obzirom na druge vrste keramika),
- niska žilavost,
- visoka čvrstoća,
- visoka tvrdoća,
- temperaturna stabilnost,
- velika otpornost abrazijskom trošenju,
- dobar električni izolator,
- otpornost prema djelovanju agresivne okoline (osim ograničene otpornosti prema lužinama),
- korozijska postojanost pri povišenim temperaturama,
- niska cijena sirovine.

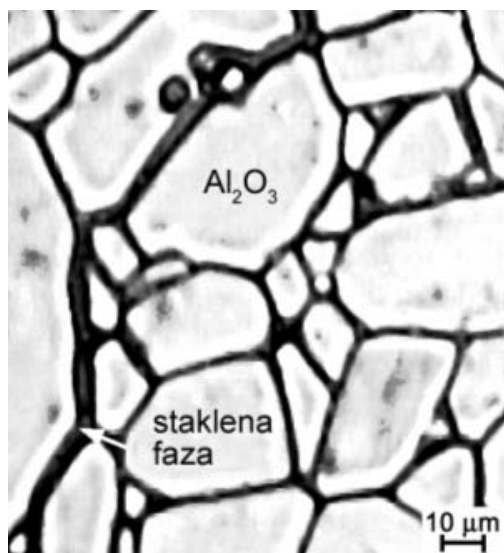
Zbog navedenih svojstava aluminij oksidna keramika primjenjuje se u sljedećim područjima:

- industriji sanitarija za brtvene elemente,
- elektrotehnici za izolacijske dijelove,
- elektronicima za supstrate,
- strojogradnji i izgradnji postrojenja za dijelove otporne na trošenje,
- kemijskoj industriji za dijelove otporne na koroziju, visoke temperature, paru, taline i trosku,
- mjerne tehnici za zaštitne cijevi termoelemenata za mjerenja pri visokim temperaturama,
- medicini za implantate,
- za visokotemperaturnu primjenu poput sapnica za plamenik i nosače cijevi grijača.

U praksi se najčešće koristi aluminij oksidna keramika s udjelom aluminij oksida u području od 80 % do 99 %. Ovisno o udjelu aluminij oksida, aditiva, nečistoća i procesa sinteriranja mogu se dobiti različite strukture, a time i različita svojstva aluminij oksidne keramike (slika 1 i 2). Udjel aluminij oksida ne određuje mehanička svojstva jer ona ovise o pripremi praha za proizvodnju keramike.



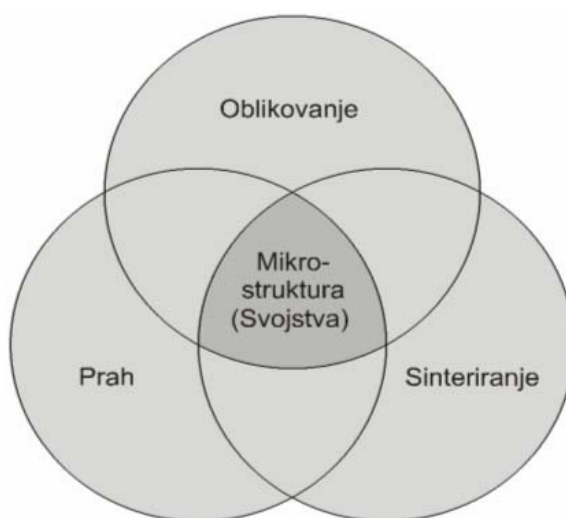
Slika 1. Mikrostruktura sitnozrnate aluminij oksidne keramike [2]



Slika 2. Mikrostruktura grubokristalne aluminij oksidne keramike [2]

2.4. Postupci proizvodnje keramike

Na slici 3 prikazani su elementi koji u procesu proizvodnje utječu na mikrostrukturu a time i na svojstva keramičkog materijala [2].



Slika 3. Utjecajni elementi na mikrostrukturu (svojstva) keramike [2]

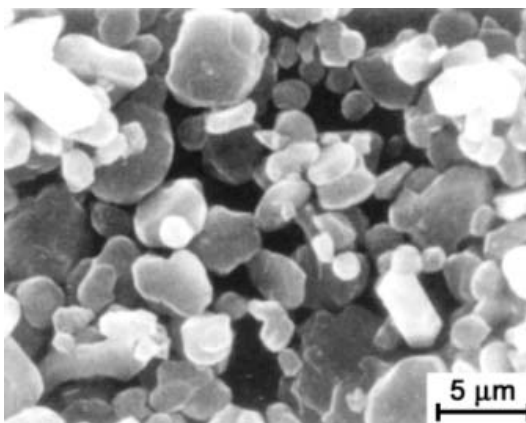
U procesu proizvodnje prah, oblikovanje i proces sinteriranja određuju mikrostrukturu keramičkih materijala a time i njihova svojstva.

2.4.1. Sirovine i aditivi

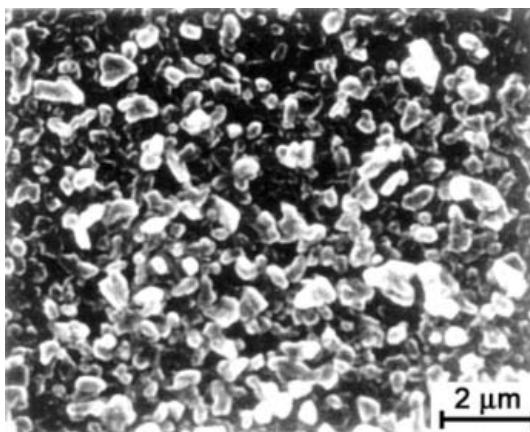
Tehnička keramika dobiva se od čistih prirodnih minerala (oksida, nitrada, borida, karbida...) ili kemijskom sintezom elemenata kisika, dušika, ugljika, bora i

silicija s metalima, na primjer: aluminijem, cirkonijem, titanom i njihovim legurama [3]. Pri tome su važna sljedeća svojstva:

- vrsta sirovine,
- čistoća,
- veličina zrna (slika 4 i 5),
- specifična površina,
- vrsta i količina pomoćnih sredstava (aditiva).



Slika 4. Gruboizrnat Al_2O_3 [2]



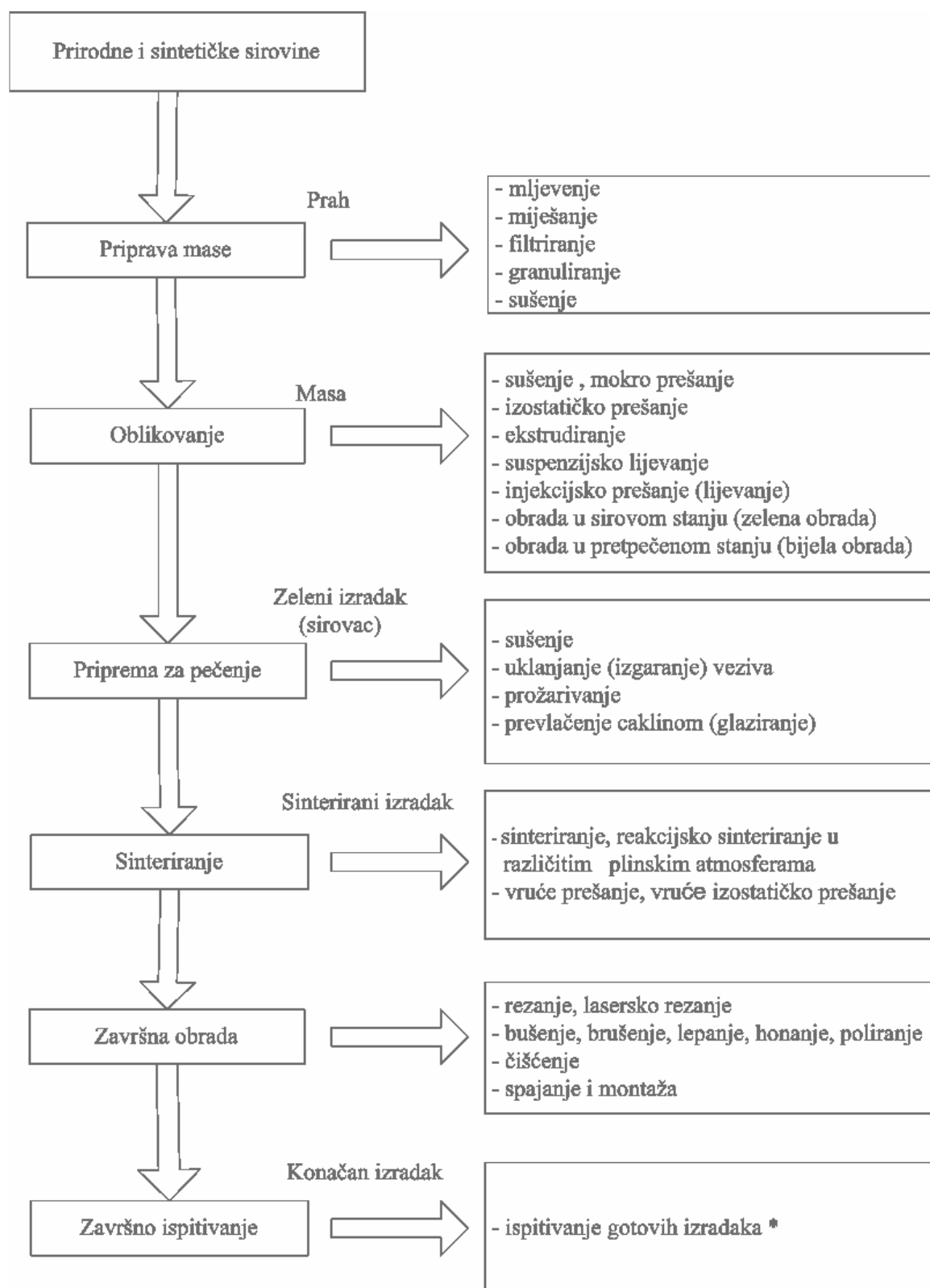
Slika 5. Finoizrnat Al_2O_3 [2]

Pomoćna sredstva (aditivi) su:

- pomoćna sredstva za oblikovanje (uglavnom organske tvari):
 - sredstva za tečenje,
 - plastifikatori,
 - očvršćivači.
- pomoćna sredstva za sinteriranje (anorganske tvari – npr. MgO).

Tijek proizvodnje keramičkih materijala prikazan je u tablici 1.

Tablica 1. Tijek proizvodnje keramičkih materijala [2]



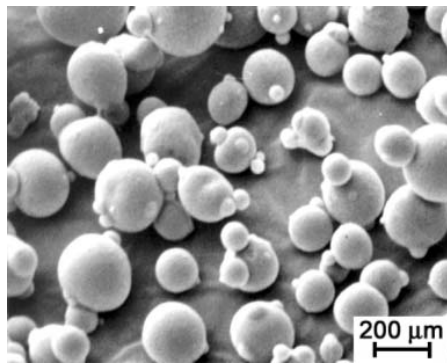
* - po specifičnim zahtjevima kupaca

2.4.2. Priprava mase za oblikovanje

Prva faza u proizvodnji keramičkih materijala je priprema mase za oblikovanje. Pri proizvodnji keramike može se koristiti već pripremljena masa za oblikovanje ili se masa priprema iz sirovine i aditiva.

I u jednom i u drugom slučaju ovisno o daljnjem postupku oblikovanja masa može biti pripremljena u sljedećim oblicima:

- u obliku suspenzije za lijevanje,
- u obliku praha za prešanje (slika 6),
- u obliku keramičkog tijesta za ekstrudiranje.



Slika 6. Granule Al_2O_3 za prešanje [2]

2.4.3. Oblikovanje

Oblikovanjem se postiže zgušnjavanje mase čime se dobiva dovoljna čvrstoća i oblik koji omogućuju daljnu obradu (slika 7). Pri postupcima oblikovanja važno je da se dobiju sirovci koji imaju jednaku gustoću i teksturu po cijelom presjeku. Ako bi prilikom oblikovanja dobili sirovce koji imaju različitu gustoću, postupkom pečenja (sinteriranja) pojaviti će se zaostala naprezanje i doći će do deformacije [2]. Izbor postupka oblikovanja ovisi o geometriji i veličini proizvoda, kao i o zahtjevima koji se pred njega postavljaju.



Slika 7. Zgušnjavanje mase oblikovanjem za daljnu obradu (sinteriranje [4])

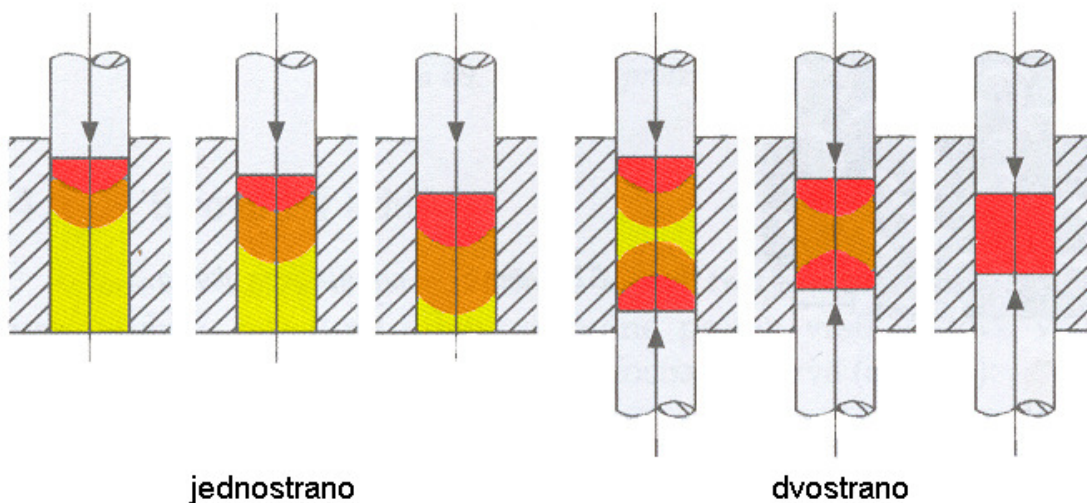
Postupci oblikovanja keramike mogu se podijeliti u nekoliko osnovnih skupina prema udjelu vode:

- prešanje (mokro i vlažno) – ugušćivanje oblikovane mase praha (granula), vlažnost 0-15%,
- plastično oblikovanje (ekstrudiranje i injekcijsko prešanje), vlažnost 15–25 %,
- lijevanje (suspenzijsko lijevanje, tlačno lijevanje i lijevanje folija), vlažnost > 25 %.

2.4.3.1. Prešanje

Suho prešanje

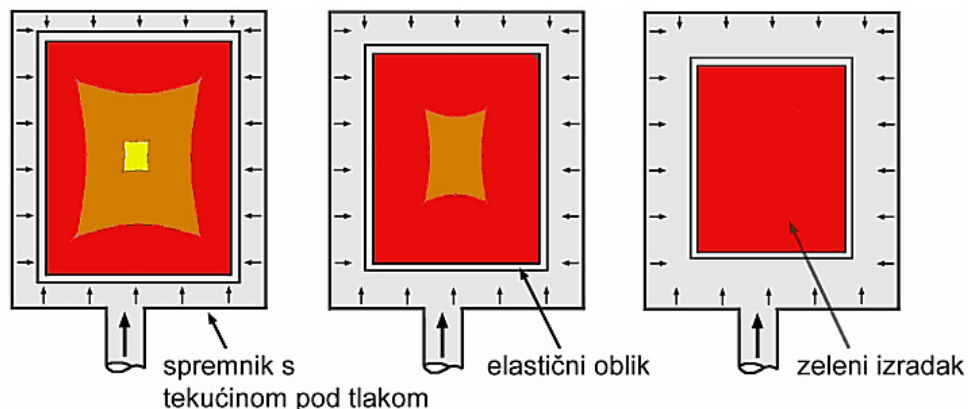
Suho prešanje koristi se uglavnom za izradu velikih oblika točno određenih dimenzija. Pri suhom prešanju sipljiv prah se zgušnjava u čeličnom kalupu koji ima oblik izratka. Slika 8 prikazuje jednostrani i dvostrani postupak suhog prešanja. Dvostruko prešanje je povoljnije, jer je područje zgušnjavanja jednoliko raspoređeno, kako se to može vidjeti na slici (siva područja).



Slika 8. Suho prešanje [2]

Izostatičko prešanje

Izostatičko prešanje, (slika 9), koristi se za dobivanje sirovaca jednostavnijih oblika koji su pogodni za daljnju preradu u sirovom stanju. Ovo oblikovanje koristi se za izradu raznih prototipova i maloserijskih proizvoda.



Slika 9. Izostatičko prešanje s područjima različitog zgušnjavanja [2]

Izradu određenih proizvoda moguće je potpuno automatizirati (svječice, kugle za mljevenje, manji klipovi, sapnice za zavarivanje).

Mokro / vlažno prešanje

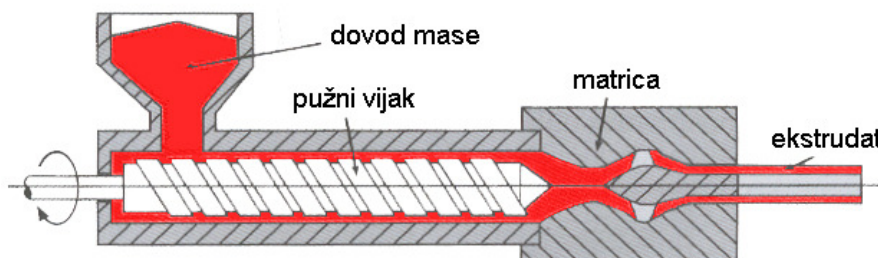
Mase sa vlažnošću od 10 % do 15 % pod utjecajem jednoosnih tlačnih opterećenja postaju tekuće i postižu ravnomjerno zgušnjavanje. Stupanj zgušnjavanja tih masa je s druge strane ograničen jer mogu podnijeti ograničena tlačna opterećenja. Njihov stupanj zgušnjavanja je manji nego u slučaju suhog prešanja. I ovdje se prije sinteriranja prešani dijelovi moraju sušiti.

Ovaj postupak prešanja koristi se pri izradi izradaka složenijeg oblika, npr. s navojima, utorima, bočnim rupama i slično.

2.4.3.2. Plastično oblikovanje

Ekstrudiranje

Kod ekstrudiranja homogena masa se preša kroz odgovarajuće kalupe (matrice). Slika 10 prikazuje postupak ekstrudiranja. Ovim postupkom mogu se posebno dobro proizvoditi razne osovine i cijevi.



Slika 10. Ekstrudiranje [2]

Injekcijsko prešanje

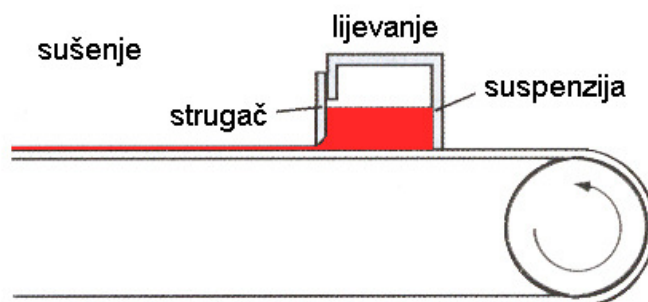
Prikladno je za masovnu izradu složenijih dijelova.

Lijevanje suspenzije

Pri lijevanju suspenzije keramička masa uljeva se u gipsane kalupe. Metoda je jednostavna i koristi se za proizvodnju složenih dijelova i prototipova.

Lijevanje folija

Slika 11 shematski prikazuje postupak lijevanja tankih folija sa najvažnijim sastavnim dijelovima.



Slika 11. Lijevanje tankih folija [2]

Keramičke suspenzije s različitim dodacima lijevaju se na čelične beskonačne trake. U smjeru suprotnom od kretanja trake struji vrući zrak koji masu suši. Na kraju trake dobiva se zelena, fleksibilna folija. Ovim postupkom mogu se proizvesti keramički dijelovi debljine 0,25 do 1,0 mm.

2.4.4. Općenito o sinteriranju

Nakon postupaka oblikovanja kao što su lijevanje, plastično oblikovanje i prešanje proizvedeni sirovci (zeleni izradci), osim smjese keramičkog praha i aditiva, u pravilu sadrže i vlagu, i uglavnom organska, pomoćna sredstva za tečenje, plastificiranje i vezanje, kao i druge pomoćne tvari.

Svi sastojci koji bi mogli izgorjeti ili ishlapiti pri visokim temperaturama moraju se ukloniti iz sirovaca prije sinteriranja.

Budući da oblikovana masa sadrži vodu prvi postupak je 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.

Iza sušenja slijedi uklanjanje preostalih sredstava za plastificiranje i očvršćivanje kao i ostalih organskih aditiva. To se obavlja uz određeno vrijeme, temperaturu, tlak i atmosferu.

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.

Keramička veza, a time i veća čvrstoća, postiže se tek pečenjem pri visokim temperaturama (sinteriranjem) budući da u sirovom izratku postoje slabe veze između čestica. Sinteriranje je spajanje čestica pri visokoj temperaturi (slika 12) pri čemu se smanjuje poroznost i volumen keramičkih materijala (tzv. skupljanje zbog pečenja). Ono može biti vrlo različito za pojedine keramičke materijale (tablica 2). Uslijed toga procesom sinteriranja povećava se gustoća, čvrstoća i tvrdoća keramičkih materijala.

Tablica 2. Skupljanje nekih keramičkih materijala [2]

Materijal	Skupljanje, S
SISIC / RSIC*	~ 0%
SSIC**	18 – 20%
Porozni kordijerit	~ 3%
Porculan od glinice	~ 13 – 16%
Al_2O_3	cca. 18%
ZrO_2	~ 25%

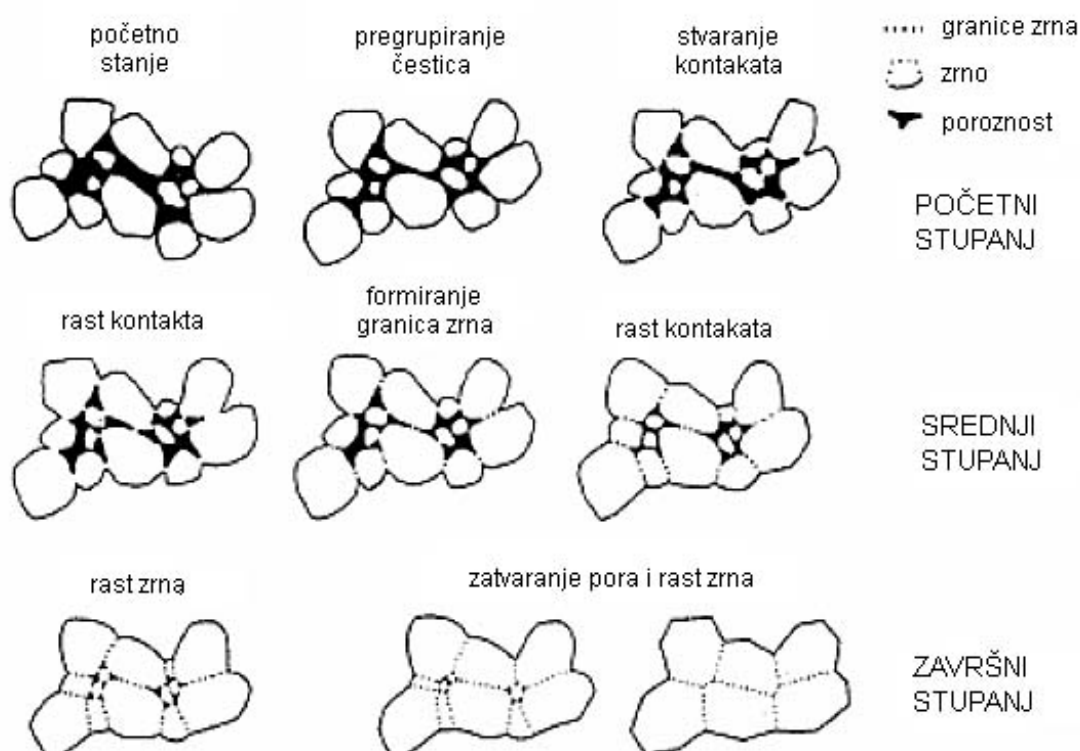
* SISIC – reakcijski povezan silicijev karbid s infiltriranim silicijem

* RSIC – rekristalizirani silicijev karbid

** SSIC – silicijev karbid sinteriran bez tlaka

Sinteriranje se definira kao proces spontanog zgušnjavanja poroznog tijela pri visokim temperaturama pri kojima se smanjuje poroznost isprešanog praha uz

istovremeno skupljanje otpreska i povećanje njegove mehaničke čvrstoće tijekom zagrijavanja.



Slika 12. Rast zrna tijekom procesa sinteriranja [2]

Sinteriranje se provodi na visokim temperaturama (tablica 3) određeno vrijeme u plinskoj ili električnoj peći uz postepeno grijanje i hlađenje u odgovarajućoj atmosferi.

Tablica 3. Tipične temperature sinteriranja keramičkih materijala [2].

Keramika	Temperatura sinteriranja, [°C]
Kvarcni porculan	oko 1300
Steatit	oko 1350
Kordijerit	1350 – 1400
Al_2O_3	1600 – 1800
RSIC	2300 – 2500
SSIC	oko 1900
Si_3N_4	oko 1700

Temperature sinteriranja su oko $2/3 T_t$, tako da je izradak još u krutom stanju dok dolazi do difuzije atoma. U nekim stadijima sinteriranja može se javiti i

talina. Veza među česticama ostvaruje se stvaranjem "vrata" na mjestu kontakta između čestica (slika 13).



Slika 13. Stvaranje "vrata" na mjestu kontakta između čestica [5]

2.4.5. Sinteriranje i mikrostruktura

Mikrostruktura ima zapaženu ulogu u određivanju svojstava. U tablici 4 je prikazana međusobna ovisnost svojstava o mikrostrukturi, odnosno, kakvu je mikrostrukturu potrebno postići ne bi li se postigla tražena svojstva.

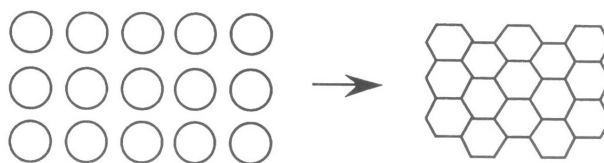
Tablica 4. Željena mikrostruktura obzirom na tražena svojstva [6]

Svojstvo	Željena mikrostruktura
Visoka čvrstoća	Mala veličina zrna, ravnomjerna mikrostruktura, bez napuklina
Visoka žilavost	DUPLEX mikrostruktura s velikim omjerom najvećeg i najmanjeg promjera određenog zrna
Velika otpornost na puzanje	Velika zrna i izostanak amorfne (nekristalne) faze na granicama zrna
Prozirnost (transparentnost)	Mikrostruktura bez pora sa zrnima koja su ili puno manja ili puno veća od valne duljine svjetlosti koja se odašilje
Mali dielektrični gubitak (izolator)	Mala, ravnomjerna zrna
Dobar promjenjivi otpornik	Kontrola sastava granica zrna
Katalizator	Vrlo velika površina

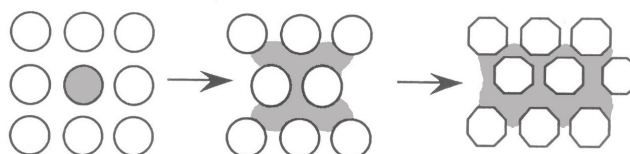
Za razliku od metala i polimera koji se uglavnom tale, lijevaju, obrađuju odvajanjem čestica ili kugu u konačni oblik, proizvodnja keramike zahtijeva drugačiji pristup zbog svoje sklonosti puknućima i lomljenju. Samo se stakla i nekoliko keramika proizvodi taljenjem jer su temperature taljenja previsoke. Polazište u proizvodnji keramike su uglavnom fini prahovi koji se melju, miješaju i stavljaju u kalupe željenog oblika, te se zatim uz pomoć razolikih postupaka i naknadnom toplinskom obradom ili prožarivanjem prevode u čvrsti oblik. Unatoč činjenici da pojedinih oko oblikovanja zelenih izradaka (ne prožarenih sirovaca) mogu imati veliki utjecaj na konačnu mikrostrukturu, u ovom dijelu neće biti naglašeni. Nakon oblikovanja dijelovi se prožaruju te sinteriraju.

Sinteriranje je postupak prilikom kojeg se uslijed zagrijavanja nabijeni prah transformira u čvrsto, gusto keramičko tijelo. Sinteriranje je složena pojava prilikom koje se istovremeno odvija nekoliko procesa. Mnogi članci u literaturi o keramici posvećeni su razumijevanju i modeliranju postupka sinteriranja, ali nijedan nema odgovor kako postići teoretsku gustoću pri najnižoj mogućoj temperaturi. Glavna prepreka koja stoji na tom putu leži u činjenici da je pokretačka sila za sinteriranje prilično mala u usporedbi s pokretačkom silom kod kemijskih reakcija gdje je ta sila veća za oko tisuću puta. Potpunu gustoću je teško postići ukoliko se ne obrati velika pažnja tijekom sinteriranja.

Sinteriranje se može odvijati uz ili bez pojave tekuće faze. Ukoliko se sinteriranje odvija bez pojave tekuće faze onda se ono naziva sinteriranje u krutoj fazi (slika 14), a ukoliko se prilikom sinteriranja pojavi tekuća faza onda se ono naziva sinteriranje u tekućoj fazi (slika 15).



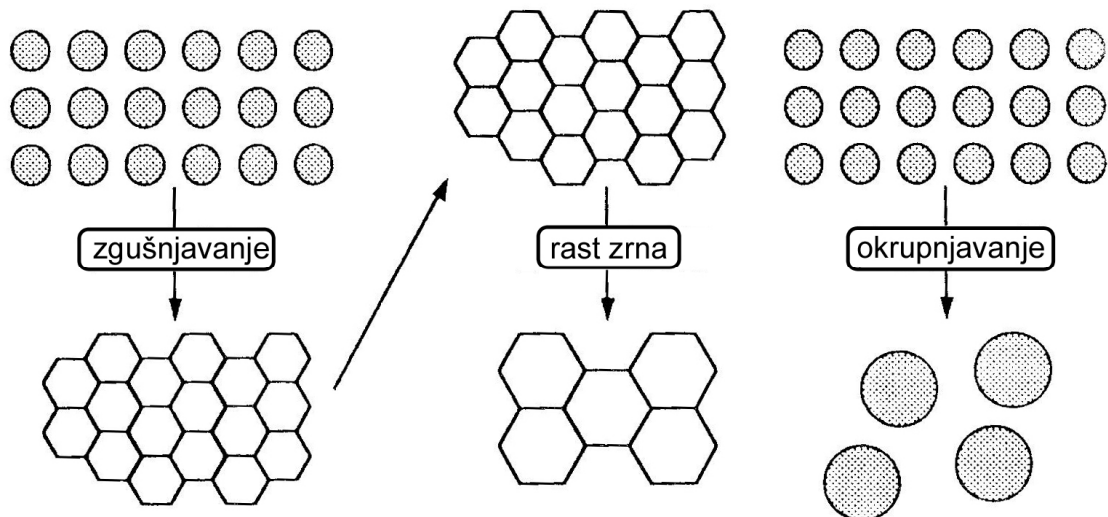
Slika 14. Sinteriranje u krutoj fazi [6]



Slika 15. Sinteriranje u tekućoj fazi [6]

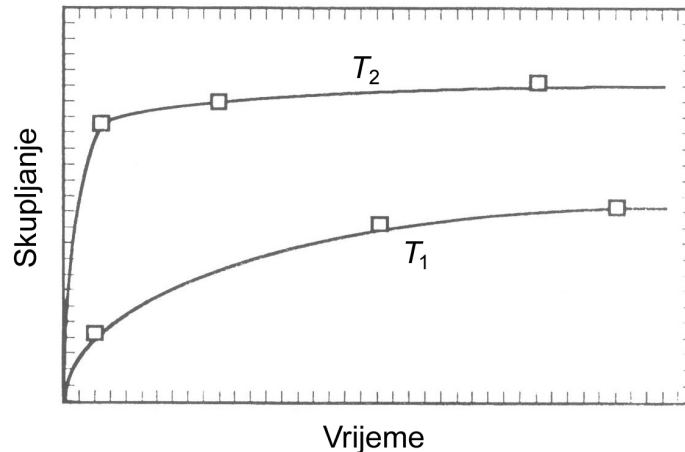
2.4.6. Sinteriranje u krutoj fazi

Makroskopska sila koja se javlja prilikom sinteriranja je preobražaj viška površinske energije. Do toga može doći uslijed smanjenja ukupne površine zbog povećanja prosječne veličine čestica (okrupnjavanje) i/ili smanjenja dodirnih površina i stvaranja granica zrna što je povezano sa rastom zrna (zgušnjavanje). Slika 16 shematski prikazuje mehanizam zgušnjavanja (nakon kojeg slijedi rast zrna) i okrupnjavanja. Ova dva mehanizma se obično nadmeću. Ako dominiraju atomski procesi koji dovode do zgušnjavanja, onda pore postaju sve manje i nestaju tokom vremena i dolazi do skupljanja izratka. Ukoliko su atomski procesi koji dovode do okrupnjavanja brži, onda dolazi povećanja zrna i pora tokom vremena.



Slika 16 Shematski prikaz mehanizama zgušnjavanja, rasta zrna i okrupnjavanja [6]

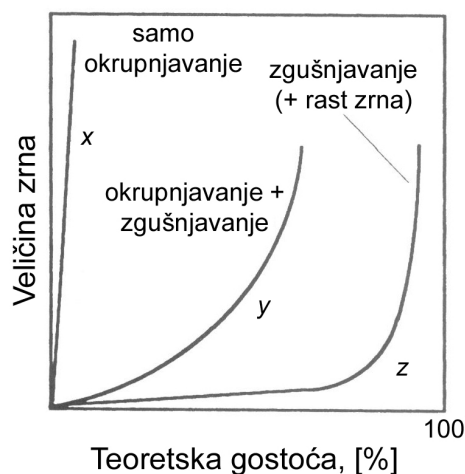
Da bi se razumjelo što se događa prilikom sinteriranja potrebno je mjeriti skupljanja, veličinu zrna i pora (poroznost) kao funkciju varijabli sinteriranja kao što su vrijeme, temperatura i početna veličina čestica. Ukoliko se prah koji se sinterira skupi, njegova gustoća će se tijekom vremena povećati. Zgušnjavanje se najbolje prati mjerenjem gustoće kao funkcije vremena sinteriranja. Gustoća se gotovo uvijek izražava kao postotak teoretske gustoće. Slika 17 prikazuje karakteristične krivulje skupljanja za dvije različite temperature ($T_2 > T_1$). Na slici 17 može se vidjeti da je zgušnjavanje funkcija temperature.



Slika 17. Karakteristične krivulje skupljanja kao funkcije vremena ($T_2 > T_1$) [6]

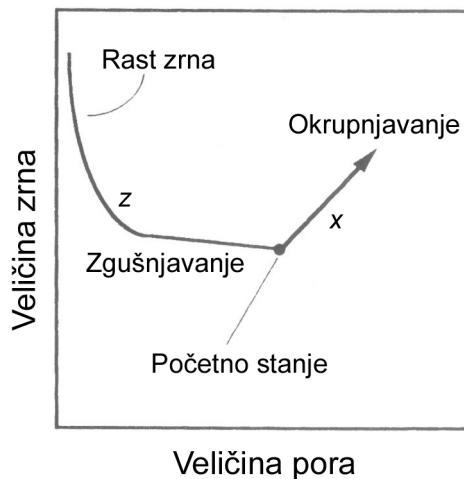
Ukoliko prah za sinteriranje okrupnjava, ne očekuje se skupljanje. Okrupnjavanje se najbolje prati mjerenjem prosječne veličine čestica kao funkcije vremena uz pomoć optičkog mikroskopa ili SEM-a (Scanning Electron Microscop).

Korisno je rezultate ponašanja praha koji se sinterira prikazati na dijagramima gdje se prikazuje ovisnost veličine zrna krivuljama gustoće (slika 18 i slika 19). Na slici 18 su prikazane tri krivulje (x, y i z). Krivulja y prikazuje što se događa s prahom koji se sinterira ukoliko se istovremeno pojavljuje zgušnjavanje i okrupnjavanje. Okrupnjavanje treba biti potisnuto ukoliko se želi postići gustoća bliska teoretskoj, drugim riječima, materijal treba pratiti krivulju označenu slovom z. Prah koji prati krivulju x će nakon sinteriranja posjedovati velike pore koje su vrlo teške za ukloniti. U slučaju da su te pore termodinamički stabilne onda ih je nemoguće ukloniti.



Slika 18. Ovisnost veličine zrna i postotka teoretske gustoće [6]

Slika 19 prikazuje drugu metodu prikaza podataka sinteriranja. Slika 19 prikazuje ovisnost veličine zrna i veličine pora o vremenu. Iz prikaza se lako može zaključiti da okrupnjavanje vodi ka većim zrnima i većim porama, a zgušnjavanje vodi ka većim zrnima i smanjenju pora.



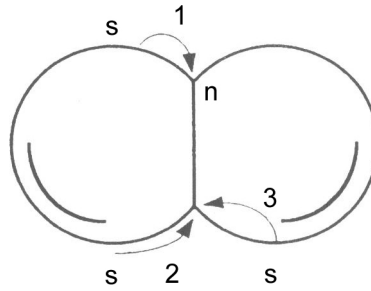
Slika 19. Ovisnost veličine zrna i veličine pora tijekom vremena [6]

Potpunu teoretsku gustoću je moguće je postići samo onda kada su potisnuti procesi povezani s okrupnjavanjem, a poboljšani procesi povezani s zgušnjavanjem.

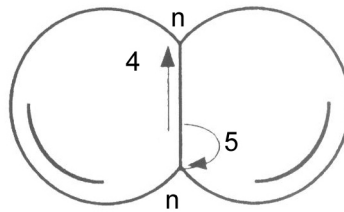
2.4.6.1. Okrupnjavanje

Mehanizam kod kojeg je "izvor" materijala površina čestice, a "ponor" materijala površina vrata, ne može voditi prema zgušnjavanju. Razlog tome je što takav mehanizam ne dozvoljava da se središta čestica međusobno približe. Isparavanje – kondenzacija, površinska difuzija i volumna difuzija s površine u područje vrata ne mogu dovesti do zgušnjavanja. Ovi mehanizmi dovode do promjene oblika pora, rastu vrata i povišenju tlačne čvrstoće. Mala zrna s malim polumjerom zakrivljenosti će težiti da ispare i stvarati veće čestice što će dovesti do okrupnjavanja mikrostrukture.

Pokretačka sila u svim slučajevima je razlika u parcijalnom tlaku povezana s različitim zakrivljenošću. Parcijalni tlak točke "s" na slici 20 je veći nego u točki "n" na slici 21, to za posljedicu ima prijenos mase sa konveksne na konkavnu površinu.



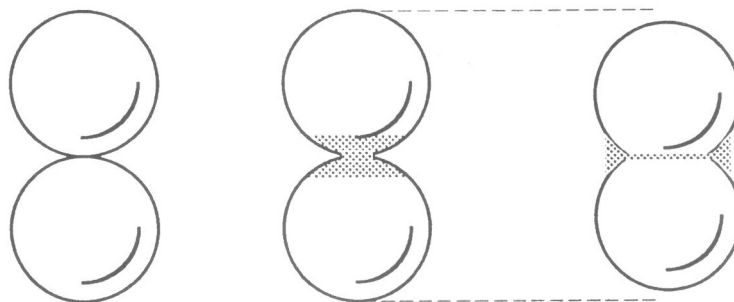
Slika 20. Atomski mehanizmi (1) [6]



Slika 21. Atomski mehanizmi (2) [6]

2.4.6.2. Zgušnjavanje

Da bi došlo do zgušnjavanja potrebno je da "izvor" materijala bude granica zrna ili područje između čestica i da "ponor" materijala bude vrat ili područje pora. Zgušnjavanje se može objasniti na sljedeći način uz pomoć slike 22: ukoliko se odreže volumen između dvije kugle (osjenčani dio) i takve "kugle" međusobno spoje, a dio koji je odrezan stavi u područje pora, dolazi do približavanja središta kugli (skupljanja) i smanjenja pora, to jest do zgušnjavanja.

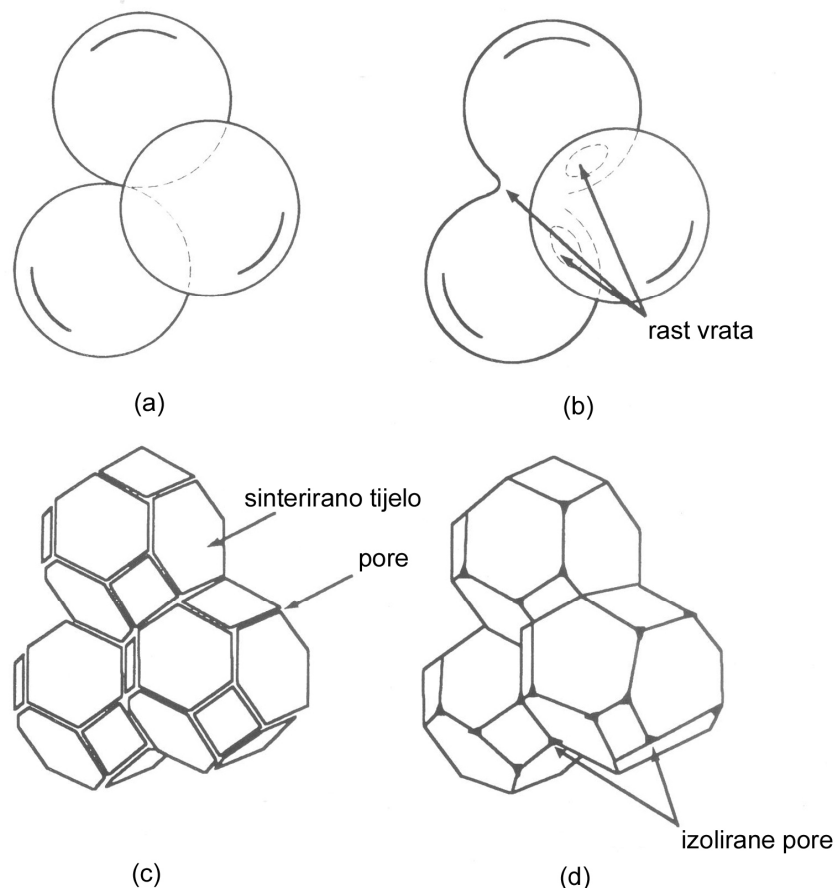


Slika 22. Skica zgušnjavanja [6]

2.4.7. Faze sinteriranja

Faze sinteriranja se mogu opisati kao interval u geometrijskoj promjeni kod koje je oblik pora u potpunosti definiran ili kao vremenski period u kojem pore

ostaju istog oblika dok se povećavaju na račun veličine [7, 8]. Razmatrajući ovu definiciju predložene su tri faze sinteriranja: početna, srednja i završna faza (slika 23).



Slika 23. Faze sinteriranja [6]

Tijekom početne faze javlja se rast vrata, a to ima za posljedicu povećanje relativne gustoće sa 60% na 65% (slika 23 b)).

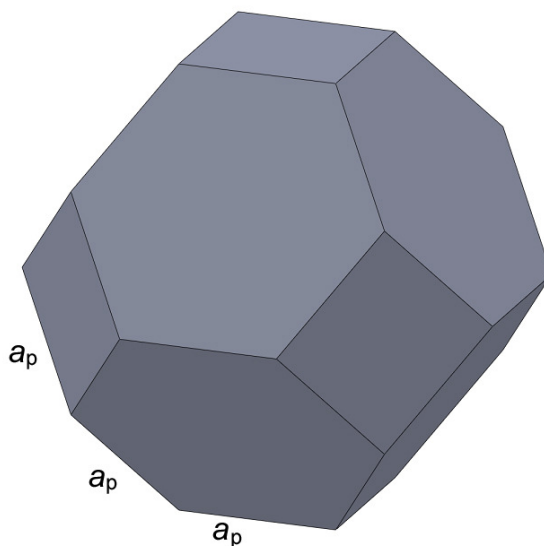
Srednju fazu karakteriziraju kanali pora koji se protežu uzduž granica zrna (slika 23 c)). Tijekom ove faze se relativna gustoća povećava sa 65% na približno 90% uklanjajući šupljine iz dugačkih cilindričnih kanala.

Završna faza započinje kada su pore stegnute i karakterizira ju izostanak kontinuiranih kanala pora (slika 23 d)). Pojedine pore su ili u obliku leće ili zaobljene. Pore u obliku leće pojavljuju se ako se pore nalaze na granici zrna. Zaobljene pore se pojavljuju ako se pore nalaze u zrnju. Obilježje ove faze je povećanje mobilnosti pora i granica zrna. Mobilnost pora i granica zrna treba se kontrolirati ukoliko se želi postići teoretska gustoća.

2.4.7.1. Kinetika sinteriranja

Zbijeni prah može smanjiti svoju energiju na razne načine. Neki od tih načina dovode do okrupnjavanja, a drugi do zgušnjavanja. To samo po sebi postavlja pitanje što određuje hoće li čestice praha početi okrupnjavati i/ili zgušnjavati. Da bi se došlo do tog odgovora treba prije navedene moguće mehanizme usporediti. Onaj mehanizam koji je najbrži određuje ponašanje promatranog zbijenog praha. Ukoliko je, kod promatranog praha, difuzija kroz površinu brža od difuzije kroz volumen onda će nastupiti okrupnjavanje. U tom slučaju je zgušnjavanje presporo da bi nadvladalo okrupnjavanje.

Zbog složenosti problema, analitička rješenja su jedini način da se objasne rezultati dobiveni u praksi. Analitička rješenja dobivaju se stvaranjem različitih modela kojima se pokušavaju dodijeliti svojstva koja imaju prahovi u realnim uvjetima. Radi lakšeg stvaranja matematičkog modela zamišljen je oblik čestice praha koji je prikazan na slici 24. Tijelo od kojeg se sastoji čestica praha je pravilni oktaedar (tijelo koje se sastoji od osam jednakostraničnih trokuta) s odrezanim vrhovima na taj način da svi bridovi tog tijela imaju istu duljinu.



Slika 24. Model čestice praha [6]

S dobivenim analitičkim rješenjima treba biti izuzetno oprezan kad se pokušava predvidjeti ponašanje sinteriranja realnih prahova. Korisnost od ovih analitičkih razmatranja više leži u mogućnosti da se ocijene opći trendovi i kritični faktori nego da se osloni na njihove sposobnosti predviđanja postupka sinteriranja.

2.4.7.2. Faktori koji utječu na sinteriranje u krutoj fazi

Karakteristična keramika sinterirana u krutom stanju je neproziran materijal koji ima u sebi zaostale poroznosti i zrna koja su mnogo veća nego čestice prije početka sinteriranja. Faktori koji utječu na proces sinteriranja su slijedeći:

- Temperatura
- Gustoća sirovca
- Ujednačenost mikrostrukture sirovca
- Atmosfera
- Primjese
- Raspodjela veličine zrna
- Veličina čestice

2.4.7.2.1. Temperatura

Povišenje temperature će značajno povećati kinetiku sinteriranja budući da je difuzija odgovorna za proces sinteriranja. Aktivacijska energija za difuziju kroz volumen zrna je veća od aktivacijske energije za difuziju kroz površinu i granicu zrna. Povišenje temperature ima za posljedicu povećanje difuzije kroz volumen što dovodi do bolje zbijenosti (veće gustoće).

2.4.7.2.2. Gustoća sirovca

Zeleni izradak je naziv za izradak prije procesa sinteriranja. Postoji korelacija između gustoće zelenog izratka i konačne gustoće. Što je veća gustoća zelenog izratka to je potrebno eliminirati manje pora.

2.4.7.2.3. Ujednačenost mikrostrukture sirovca

Ujednačenost mikrostrukture i izostanak nakupina (grudica) sirovca je puno važnije od njegove gustoće.

2.4.7.2.4. Atmosfera

Atmosfera može biti od izuzetne važnosti za postizanje željene gustoće. U nekim slučajevima atmosfera može poboljšati difuznost utječući na strukture s

nedostatkom. U drugim slučajevima može prisutnost nekih plinova unaprijediti okrupnjavanje poboljšavajući isparavanje i potpuno ugušiti zgušnjavanje. Još jedna važna stvar je razumijevanje otapanje plina u krutini. Budući da se tlak plina povećava smanjenjem pora, važno je odabrati atmosferski plin koji se lakše otapa u krutini.

2.4.7.2.5. Primjese

Uloga primjesa ne može biti ne istaknuta. Ključ mnogih uspješnih komercijalnih proizvoda duguje svoj uspjeh odgovarajućoj dozi "magične prašine". Uloga primjesa je da spriječe okrupnjavanje zrna smanjenjem površinske difuzije, smanjiti rast zrna i pomicanje granica zrna, omogućiti brže zgušnjavanje. Važno je napomenuti da primjese nisu uvijek dobro došle.

2.4.7.2.6. Raspodjela veličine zrna

Ujednačena raspodjela veličine zrna smanjuje mogućnost pojave abnormalnog rasta zrna.

2.4.7.2.7. Veličina čestice

Budući da pokretačka sila za zgušnjavanje ovisi o površini čestica koje se sinteriraju te da se ona smanjuje dok traje sinteriranje, znači da početna površina treba biti što veća. Veća površina znači sitnije čestice. Iz ovog se može zaključiti da treba koristiti što sitnije čestice. U principu to je dobar zaključak, ali u praksi se pokazalo da presitne čestice uzrokuju ozbiljne probleme. Ako se omjer površina/volumen čestice poveća tada elektrostatske i ostale površinske sile postaju dominantne, a to ima za posljedicu nakupljanje čestica tako da tvore grudice. Prilikom zagrijavanja te grudice su sklone povezivanju u veće čestice što ima za posljedice ne samo smanjenje pokretačke sile za zgušnjavanjem nego i stvara velike pore između djelomično sinteriranih grudica koje su problematične za uklanjanje.

Rješenje leži u radu s prirodnim svojstvima, a ne protiv njih. Drugim riječima, neka površinske sile rasprše prah i onemoguće mu da se nakuplja u grudice [9]. Kada je prah raspršen ne smije biti sušen već uložen direktno u kalup

ili uređaj koji mu daje željeni oblik. Razlog za to je jednostavan, u mnogim slučajevima suženje potiče stvaranje grudica i poništava proces raspršivanja.



Da bi se izbjeglo pretjerano skupljanje prilikom uklanjanja vlage i da bi se zadržao željeni oblik nakon vađenja iz kalupa, potrebno je viskoznu masu pretvoriti u elastično tijelo bez uklanjanja tekuće faze. Osnovna misao je pod svaku cijenu izbjeći prolaz kroz stanje u kojem postoji međusobna povezanost između tekućine i isparavanja. Prisutnost međusobne povezanosti između tekućine i isparavanja rezultira jakim kapilarnim silama koje mogu izazvati preslagivanje čestica i njihovo grudanje. To je nepoželjno tijekom sušenja jer se na taj proces ne može utjecati i može rezultirati skupljanjem koje ima za posljedicu ili grudanje ili pukotine između područja koja se skupljaju različitim brzinama. Raspucavanje blata uslijed sušenja je dobar primjer ove pojave.

2.5. Svojstva tehničke keramike

Zbog specifičnih svojstava keramičkih materijala koja često nisu dostižna ostalim materijalima (tablica 5) keramički proizvodi imaju široku primjenu.

Tablica 5. Usporedba svojstava keramike, metala i polimera [2]

	Keramika	Metal	Polimeri
Tvrdoća	↑	↓	↓
Modul elastičnosti	↑	↑	↓
Otpornost na visoke temperature	↑	↓	↓
Toplinska rastezljivost	↓	↑	↑
Duktilnost	↓	↑	↑
Otpornost na koroziju	↑	↓	↓
Otpornost na trošenje	↑	↓	↓
Električna vodljivost	↓	↑	↓
Gustoća	↓	↑	↓
Toplinska vodljivost	↓	↑	↓

 Tendencija k višim vrijednostima
  Tendencija k nižim vrijednostima

Dobra svojstva tehničke keramike su:

- velika tvrdoća,
- velika čvrstoća,
- visoke dopuštene temperaturne primjene,
- stabilnost oblika (specifična krutost),
- korozijska postojanost, otpornost na kemijske utjecaje bilo koje vrste,
- otpornost na atmosferilije,
- otpornost na trošenje,
- vrlo dobra električna izolacijska svojstva,
- dielektrična i feroelektrična svojstva,
- mala gustoća,
- mala i velika toplinska vodljivost.

Nedostaci tehničke keramike općenito su:

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

U odnosu na metalne materijale, tehnička keramika posjeduje sljedeća svojstva:

- viša tvrdoća, posebno na povišenim temperaturama,
- viša tlačna i savojna čvrstoća, posebno na povišenim temperaturama,
- otpornost puzanju,
- viši modul elastičnosti - krutost,
- niža toplinska i električna provodnost - bolja izolacijska svojstva,
- visoka otpornost trošenju,
- visoka kemijska postojanost prema različitim medijima,
- niska gustoća,
- niža toplinska rastezljivost,
- dugoročnija, sigurna opskrba sirovinama.

Već prema sastavu i pripravi sirovine, kao i prema načinu oblikovanja i vrsti pečenja, svojstva pojedinih proizvoda mogu se u velikoj mjeri prilagoditi predviđenoj namjeni.

2.6. Keramografija

Keramografija je područje znanosti o keramici unutar kojeg se proučava struktura keramike, te razvoj i primjena tehnika i postupaka izrade uzoraka za analizu. Time se dobiva bolji uvid u strukturu i svojstva [1].

Pojam keramografija obuhvaća analizu mikrostrukture keramike reda veličine približno od 0,1 do 100 μm . Područje od približno 100 μm je granica razlučivanja ljudskim okom bez pomagala. Nivo stukture veći od 100 μm zove se makrostruktura i neke keramike imaju zrna i pore koje su vidljive golim okom. Keramografija je dio širokog područja materijalografije koja uključuje sve mikroskopske tehnike analize materijala (optičkim mikroskopom ili pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM)).

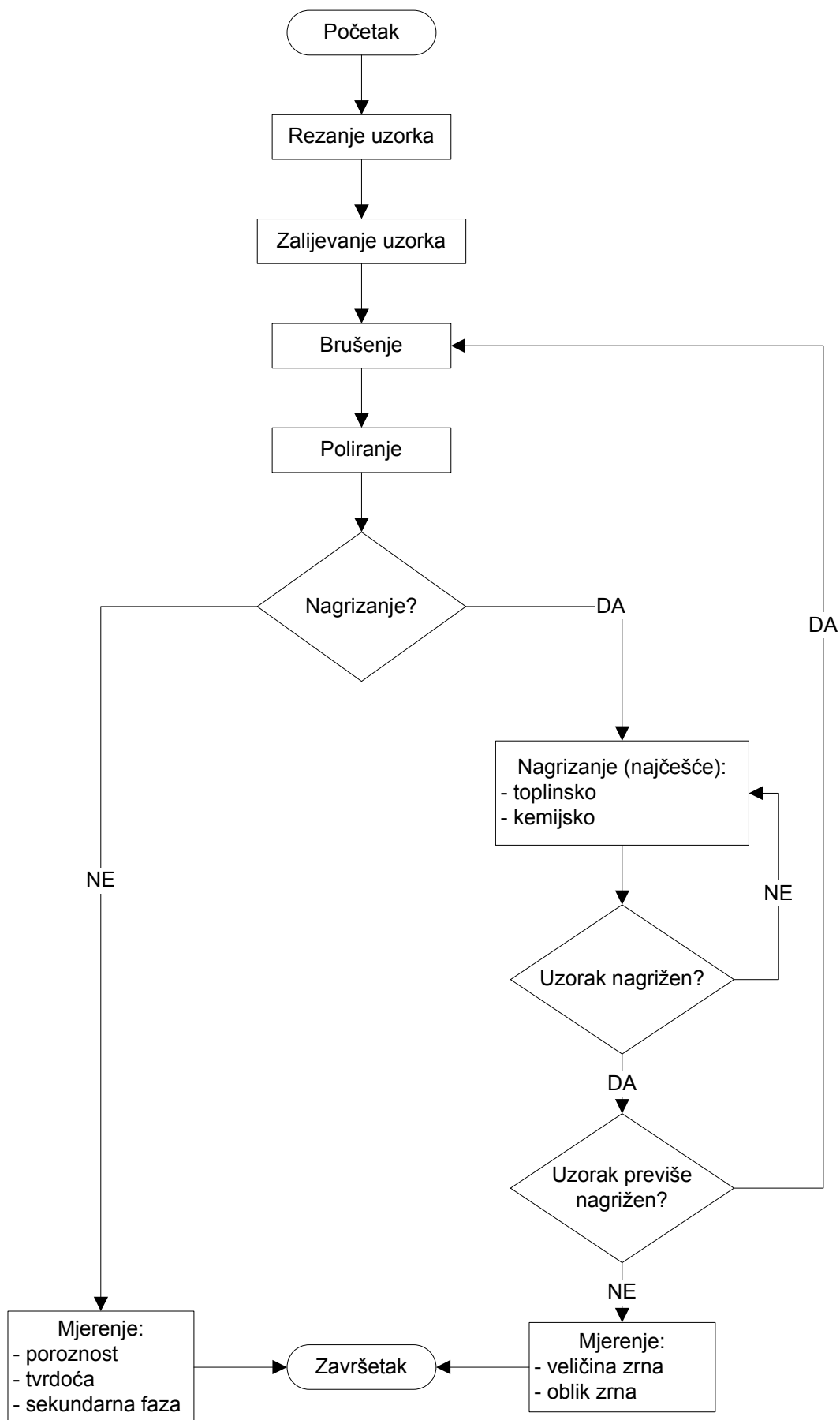
Mikrostruktura keramike obuhvaća:

- kristalna zrna,
- granice zrna,
- sekundarne faze,
- pore,
- mikropukotine.

Mnoga mehanička, optička, toplinska, električna i druga svojstva keramike odraz su mikrostrukture. Znanstveni radovi često pokušavaju staviti u odnos svojstva i ponašanje materijala sa karakteristikama mikrostrukture. Metode i uvjeti proizvodnje općenito se odražavaju na mikrostrukturu. Korijen uzroka mnogih nedostataka je vidljiv u mikrostrukturi.

2.6.1. Izrada keramografskih uzoraka

Osnovni uvjet za uspješnu analizu strukture keramike i ispravne rezultate je da analizirani uzorak bude reprezentativan i dobro pripremljen.



Slika 25. Dijagram tijekom priprave uzorka za keramografiju [1]

Postupci izrade uzorka mogu se svrstati u dvije osnovne grupe:

- uzimanje uzorka,
- priprava uzorka.

Tehnike koje su uključene u pripravu uzorka za keramografiju su sljedeće (slika 25):

- rezanje uzorka,
- zalijevanje uzorka polimernim materijalom,
- brušenje,
- poliranje,
- nagrizanje [1].

2.6.2. Uzimanje uzoraka rezanjem

Svrha rezanja uzorka je izdvajanje reprezentativnog uzorka iz keramičke komponente koji će biti prikladan za brušenje, poliranje i promatranje pod mikroskopom ili izdvajanje dijela uzorka koji je zanimljiv za istraživanje.

Rezanje uzorka se obavlja uređajem za rezanje sa metalnim diskom (na kojem su nanešene čestice dijamanta) koji rotira velikim brojem okretaja. Mogu se koristiti i drugi materijali za diskove. Rezanje se obavlja uz opterećenje od 4,9 N do 9,81 N (od 500g do 1000 g) i brzinu okretanja diska od 2000 do 5000 okretaja u minuti za čvrstu keramiku. Za većinu vatrootpornih materijala, cement i poluvodiče, koristi se opterećenje od 0,98 N i brzina okretanja diska od 500 okretaja u minuti. Ako se želi povećati brzina rezanja bolje je povećati brzinu okretanja diska nego opterećenje. Veća opterećenja uzrokuju veće oštećenje ispitnog uzorka nego veća brzina okretanja diska.

Površina koja se reže u promjeru mora biti 10 % do 50 % promjera kalupa koji se koristi. Pogodno je ako su promjer i visina ispitnog uzorka od 5 do 10 mm te kalup od polimernog materijala promjera od 25 do 30 mm.

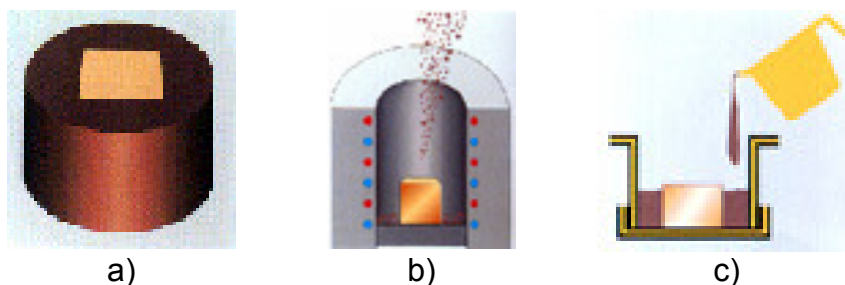
Rezanje se provodi uz sredstvo za hlađenje. Keramika mora biti netopljiva u sredstvu za hlađenje. Neke keramike i minerali u svojoj strukturi sadrže faze koje su topljive u vodi, kao npr. CrO_3 u nekim vatrostalnim materijalima. U ovim slučajevima kao sredstvo za hlađenje koristi se alkohol.

Ako se želi promatrati površina prijeloma uzorak se zarezhe sa dijamentnim diskom da se inicira lom. Pri tom se stegne u škripac i udari čekićem prema zasječenom dijelu.

Nakon rezanja obavlja se čišćenje i sušenje uzorka.

2.6.3. Zalijevanje uzoraka polimernim materijalom

Zbog malih dimenzija, nepravilnog oblika, ali i potrebe uvida u mikrostrukturu na rubovima uzoraka prije brušenja, najčešće se uzorci moraju učvrstiti u posebna sredstva koja omogućuju njihov prihvat i kvalitetnu pripremu. Zalijevanje može biti toplo, prešanjem s prahom na povišenim temperaturama do $180\text{ }^\circ\text{C}$ i tlakom do 4 bara (slika 26 b) ili hladno uz pomoć dvo ili trokomponentnih sredstava (slika 26 c).



Slika 26. Zalijevanje uzorka: a) uzorak u masi, b) ulijevanje na toplo i c) ulijevanje na hladno [3]

2.6.4. Mehanička priprema uzoraka: brušenje i poliranje

Mehanička priprema uzorka obuhvaća [1]:

- brušenje,
- poliranje uzorka.

Brušenjem se uklanjaju tragovi rezanja, uzorak se ravna i čisti površina uzorka. Za brušenje se koristi abraziv vezan na brusnu ploču.

Poliranjem se uklanjaju nepravilnosti nastale prethodnom obradom. Za poliranje se koriste slobodne čestice abraziva na tkanini koje su suspendirane u sredstvu za podmazivanje.

Keramografski uzorci mogu se brusiti i polirati ručno, ali sa automatskim uređajima dobiva se površina daleko bolje kvalitete. Ručno brušenje omogućava bolju kontrolu dubine brušenja u odnosu na automatsko brušenje, što može biti važno kada se određuje poprečni presjek pri specifičnoj dubini.

Za brušenje većine keramike koriste se abrazivi od dijamanta, ali se može koristiti papir sa silicij karbidom (SiC) i ploče kubičnog bor nitrida (CBN).

2.6.5. Analiza uzoraka nakon poliranja

Na poliranom uzorku određuje se da li uzorak sadrži [1]:

- pore,
- mikropukotine,
- sekundarne faze,
- određuje se tvrdoća.

2.6.6. Nagrizanje

Keramički materijali se najčešće nagrizzaju [1]:

- toplinski,
- kemijski.

Druge moguće metode nagrizzanja su: elektrolitičko nagrizzanje, nagrizzanje u talinama soli, ionsko nagrizzanje, toplinsko bojanje, plazma nagrizzanje, termokemijsko nagrizzanje, reljefno poliranje [1].

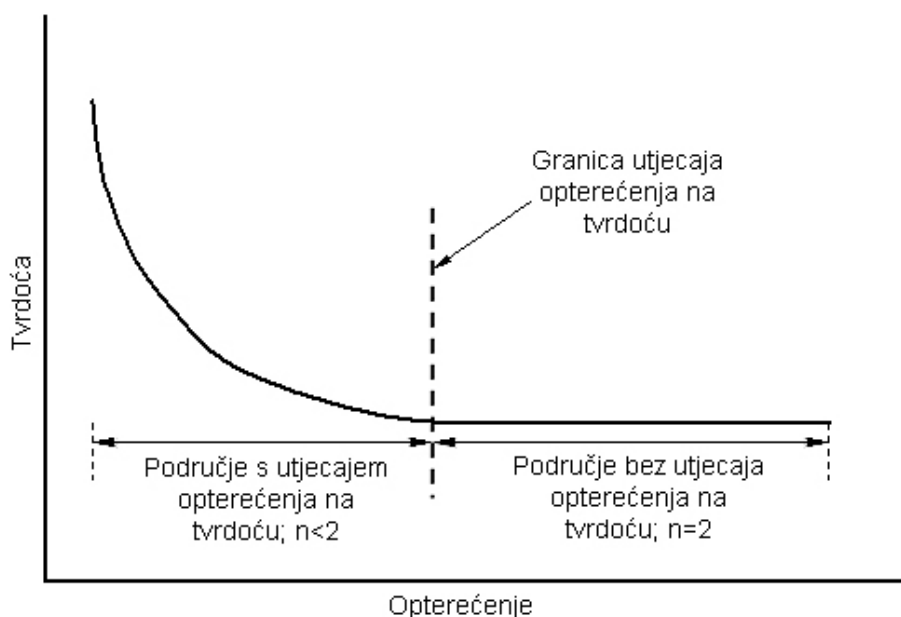
2.6.7. Analiza uzoraka nakon nagrizzanja

Nakon nagrizzanja uzorku se određuje oblik i veličina kristalnog zrna.

2.7. Tvrdoća aluminij oksidne keramike

Istraživanja brojnih autora potvrđuju da tvrdoća obično ovisi o opterećenju. Pri malim opterećenjima tvrdoća se smanjuje [10 – 15] ili povećava [16] porastom opterećenja. Kod nekih materijala tvrdoća (prividna) smanjuje se porastom opterećenja (normalan utjecaj opterećenja na tvrdoću) dok kod nekih materijala tvrdoća se povećava s opterećenjem (obrnuti utjecaj opterećenja na tvrdoću) [10, 16]. Utjecaj opterećenja na tvrdoću je shematski prikazan na slici 27. Pri vrlo malim opterećenjima prividna tvrdoća je funkcija primijenjenog opterećenja, dok pri visokim opterećenjima (područje bez utjecaja opterećenja na tvrdoću) tvrdoća ima konstantnu vrijednost. Prema literaturnim podacima tvrdoća koja ne ovisi o opterećenju odnosi se na "stvarnu" tvrdoću. Utjecaj opterećenja na tvrdoću

zamijećen je kod metalnih materijala, anorganskog stakla i keramičkih materijala (monokristali i polikristali) i kod polimernih materijala.



Slika 27. Shematski prikaz utjecaja opterećenja na tvrdoću [19]

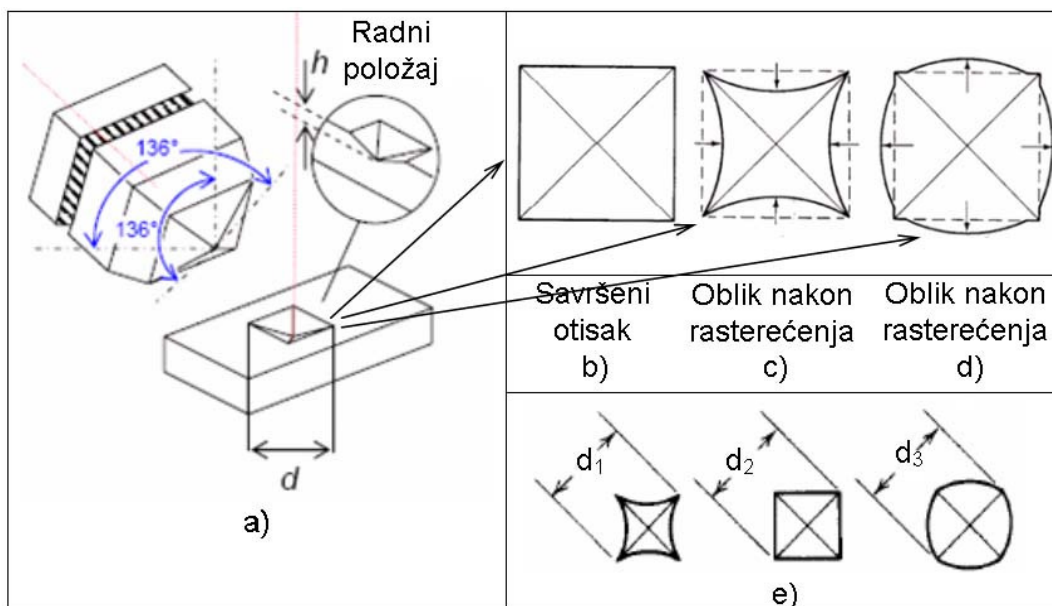
Postoji nekoliko objašnjenja o porijeklu utjecaja opterećenja na tvrdoću. Najuobičajenije tumačenje odnosi se na objašnjenje pogrešaka koje proizlaze iz omjera elastične i plastične deformacije tijekom formiranja otiska; kočenje gibanja dislokacija, granice zrna, kao i elastičnih pomaka nakon rasterećenja; otvrdnjavanje tijekom utiskivanja; optička rezolucija leća objektiva koje se koriste; pojava zaostalih napetosti na površini uzorka nastalih uslijed brušenja i poliranja površine uzorka prije mjerenja tvrdoće, itd. [17, 18].

U svrhu kvantitativnog određivanja ovisnosti primijenjenog opterećenja (F) i veličine otiska nakon rasterećenja (d) predloženo je nekoliko matematičkih modela [10 – 12]:

- Meyerov zakon,
- model otpornosti razmjerne svojstvima uzorka,
- modificirani model otpornosti razmjerne svojstvima uzorka.

Za određivanje tvrdoće keramičkih materijala koristi se metoda po Vickersu ili po Knoopu [1, 20]. Određivanje tvrdoće metodom po Vickersu temelji se na mjerenju veličine otiska koji je nastao nakon utiskivanja dijamantnog penetratora određenim opterećenjem na ispoliranu površinu uzorka. Penetrator je istostrana

četverostrana piramida s kutom između stranica od 136° . Utiskivanjem penetratora u materijalu ostaje otisak oblika piramide.



Slika 28. Shematski prikaz Vickersovog penetratora i mogućih izgleda otisaka nakon rasterećenja [21]

Otisak koji ostavi Vickersova piramida nije uvijek savršenog oblika (slika 28 b)), nego dolazi do iskrivljenja uslijed elastičnog efekta. Na slici 28 c) prikazan je oblik otiska nakon rasterećenja koji se deformirao uslijed elastičnog povrata materijala oko ravnih površina penetratora (dolazi do smanjivanja (skupljanja) površine otiska), a na slici 28 d) vidi se deformacija otiska uslijed proširenja površina (povećanje površine otiska) oko ravnih površina penetratora. Utjecaj elastične deformacije na veličinu otiska prikazuje slika 28 e) na kojoj su shematski prikazana tri otiska jednakih dijagonala, ali različitih površina ($d_1 = d_2 = d_3$; $A_1 < A_2 < A_3$)

Tvrdoća se određuje iz jednadžbe:

$$HV = \frac{F}{S} \quad (1)$$

gdje je:

F primijenjena sila [N]

S površina šuplje piramide nastale u materijalu [mm^2].

Pomoću mjernog mikroskopa mjere se dijagonale (d_1, d_2) baze piramide otisnute u materijalu, a tvrdoća se određuje iz jednadžbe:

$$HV = \alpha \cdot \frac{F}{d^2} \quad (2)$$

gdje je:

F primijenjena sila [N]

d srednja vrijednost dijagonala baze piramide [mm], $d = \frac{d_1 + d_2}{2}$

$\alpha = 0,1891$ za Vickersov penetrator.

2.8. Weibullova raspodjela

Keramike posjeduju mnoga primamljiva svojstva. Najprimamljivije su kombinacije visoke tlačne čvrstoće, otpornosti na trošenje i otpornost na visoke temperature. Ako se tome pridoda i njezina mala gustoća, koja iznosi oko polovine gustoće čelika, jasno je zašto je njezina uporaba u strojarskim konstrukcijama, u kojima je važna što manja masa, primamljiva. Međutim keramika posjeduje i nešto što nije primamljivo, a to je krhkost i podložnost pukotinama te to stvara poteškoće prilikom konstruiranja i zbog toga su skupi testovi kojima se provodi karakterizacija keramike. To je razlog zašto se razvijaju prikladni statistički modeli preko kojih se može dobiti pravilan uvid u mehanička svojstva. Jedan od takvih modela je i Weibullova raspodjela.

Weibullova raspodjela se koristi za opis širokog područja problema povezanih s mehaničkim svojstvima krhkih materijala i testiranja trajnosti. To je dvo parametarska poluempirijska raspodjela koja je dana izrazom:

$$f(x) = m(x)^{m-1} \cdot e^{-x^m} \quad (3)$$

gdje je:

x promatrana veličina (slučajna varijabla)

m Weibullov modul (parametar oblika)

Kada se jednadžba (3) nacрта dobije se zvonolika krivulja slična Gaussovoj razdiobi samo nesimetrična (slika 29). Weibullov modul utječe na širinu krivulje, što je Weibullov modul veći to je razdioba uža (krivulja je uža). Može se reći da je Weibullov modul pokazatelj homogenosti materijala, što je njegova vrijednost veća

to je stupanj homogenosti materijala veći. Drugi, uobičajeniji, zapis Weibullove raspodjele predočen je jednažbom (4):

$$P(x) = 1 - e^{-\left(\frac{x}{x_0}\right)^m} \quad (4)$$

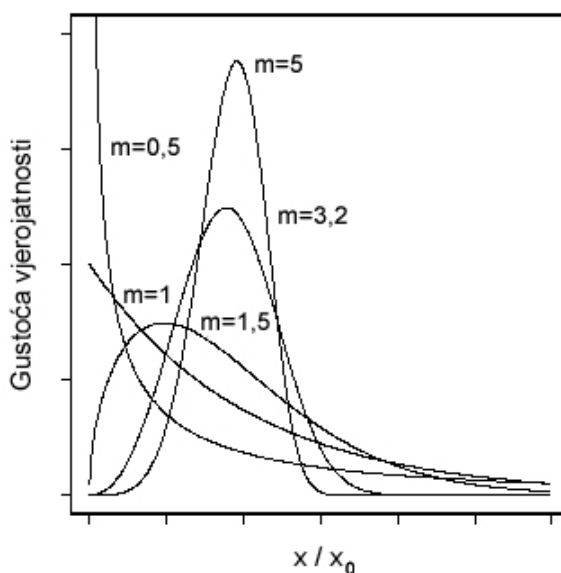
gdje je:

$P(x)$ kumulativna funkcija vjerojatnosti

x promatrana veličina (slučajna varijabla)

x_0 normalizacijski parametar

m Weibullov modul (parametar oblika)



Slika 29. Weibullova razdioba [22]

Europski standard propisuje da mora biti obavljeno trideset mjerenja da bi se mogli odrediti Weibullov modul i normalizacijski parametar.

U uporabi su četiri jednažbe za izračunavanje kumulativne funkcije vjerojatnosti [23 - 27] i sve daju približno iste vrijednosti.

$$P_i = \frac{i - 0,5}{n} \quad (5)$$

$$P_i = \frac{i}{n + 1} \quad (6)$$

$$P_i = \frac{i - 0,3}{n + 0,4} \quad (7)$$

$$P_i = \frac{i - \frac{3}{8}}{n + \frac{1}{4}} \quad (8)$$

gdje je:

i mjesto u poretku ($i = 1, n$)

n ukupni broj vrijednosti (mjerjenja)

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Priprema praha aluminij oksida (Al_2O_3), oblikovanje uzorka i sinteriranje obavljeno je u tvrtki Applied Ceramics, Inc., Fremont, Kalifornija, SAD.

3.1. Određivanje kemijskog sastava sirovine i praha aluminij oksida

Kemijsku analizu sirovine aluminij oksida obavio je proizvođač sirovine (Alcan, Kanada), a rezultate kemijske analize keramičkog praha aluminij oksida obavio je proizvođač praha aluminij oksida (Applied Ceramics, Inc., Kalifornija, SAD). Sadržaj nečistoća u sirovini i keramičkom prahu aluminij oksida određen je spektrometrijskom metodom induktivno spregnutom plazmom (ICP).

3.2. Priprema sinteriranog uzorka Al_2O_3 keramike za keramografiju

A) Zalijevanje uzoraka

Masa za zalijevanje uzorka je "Duro Fix – 2 Kit", dok je vrijeme skrućivanja otprilike 9 – 11 min. Prije zalijevanja uzorka masa se miješa približno 1 min i nakon skrućivanja, odnosno vađenja iz kalupa, slijedi pranje u vodi.

B) Brušenje

Prvi dio brušenja sastoji se od tri koraka, odnosno triju dijamantnih brusnih ploča različitih granulacija i to:

grit 120 – 181 μm ,

grit 220 – 65 μm ,

grit 600 – 20 μm .

Broj okretaja brusnih ploča je približno 300 okretaja u minuti.

Prije stavljanja uzorka na ploču, ploča se prvo navlaži, a zatim se uključi vrtnja i brusi dok se ne dobije željena ravnina. Nakon završene jedne faze brušenja, skinuti uzorak se ispiru u vodi uz mali dodatak deterdženta za posuđe i zatim slijedi sljedeća faza brušenja na isti način.

Potom slijedi brušenje brusnim papirom (SiC) finoće 1200, 2400 i 4000 gdje trajanje brušenja po jednom brusnom papiru iznosi oko 1 min. Jednim papirom mogu se brusiti najviše dva uzorka.

Poslije druge faze brušenja slijedi poliranje.

C) Poliranje

1. Stupanj:

- Poliranje dijamantnom pastom veličine čestica dijamanta od 6 μm,
- Podloga DP-Mol,
- Lubrikant BLUE,
- Vrijeme do 5 minuta ovisno o veličini uzorka.

2. Stupanj:

- Poliranje dijamantnom pastom veličine čestica dijamanta od 3 μm,
- Podloga, lubrikant i vrijeme isto kao u prvom stupnju.

3. Stupanj:

Ovaj stupanj provodi se po potrebi jer je uzorak dovoljno dobar i sa drugim stupnjem, tj. poliranjem dijamantnom pastom sa veličinom dijamantnih čestica do 3 μm.

- Poliranje dijamantnom pastom veličine čestica dijamanta od 1 μm,
- Podloga OP Chem,
- Vrijeme je od 2 do 5 minuta.

Napomena: poslije svakog stupnja potrebno je uzorak dobro oprati vodom i deterdžentom.

Na poliranom uzorku određena je tvrdoća i žilavost.

3.3. Mjerenje tvrdoće

U ovom radu tvrdoća Al₂O₃ keramike mjerena je metodom po Vickersu (Instron, Wilskon-Wolpert Tukon 2100B) u Zavodu za materijale Fakulteta strojarstva i brodogradnje (slika 30). Na poliranom uzorku određena je tvrdoća HV0,1; HV0,2; HV0,5 i HV1 uz sljedeća opterećenja:

- 0,9807 N,

- 1,961 N,
- 4,903 N,
- 9,807 N.

Za svako gore navedeno opterećenje izmjereno je po trideset otisaka, nakon rasterećenja izmjerene su dijagonale otiska (d_1 i d_2).

Za kvantitativno određivanje utjecaja opterećenja na tvrdoću uporabljena su tri matematička modela:

- Meyerov zakon,
- model otpornosti razmjerne svojstvima uzorka,
- modificirani model otpornosti razmjerne svojstvima uzorka.



Slika 30. Mirkotvrdomijer Instron, Wilkon-Wolpert Tukon 2100B

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Kemijski sastav sirovine i keramičkog praha aluminij oksida

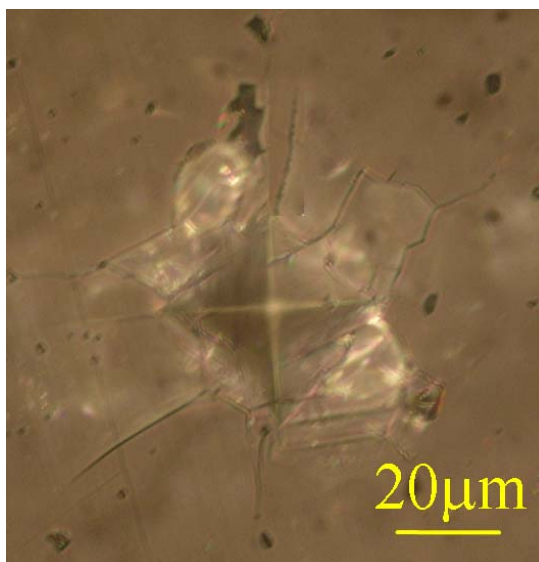
Rezultati kemijske analize sirovine aluminij oksida prema deklaraciji proizvođača sirovine (Alcan, Kanada) i keramičkog praha aluminij oksida prema deklaraciji proizvođača praha aluminij oksida (Applied Ceramics, Inc., Kalifornija) prikazani su u tablici 6.

Tablica 6. Kemijski sastav sirovine i keramičkog praha aluminij oksida (Al₂O₃).

uzorak Al ₂ O ₃	w, %								
	MgO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	TiO ₂	ZnO	LiO ₂	Al ₂ O ₃
sirovina	0,049	0,01	0,02	0,03	--	--	--	--	ostatak
prah	0,066	0,015	0,02	0,05	0,013	0,002	0,001	0,005	ostatak

Na temelju rezultata kemijske analize praha aluminij oksida (tablica 6) može se uočiti da prah sadrži 99,8 % Al₂O₃.

4.2. Rezultati određivanja tvrdoće



Slika 31. Otisak dijamentne piramide nakon mjerenja tvrdoće HV1

Utiskivanjem penetratora s opterećenjem od 0,9807 N; 1,961 N; 4,903 N i 9,807 N utisnute su u materijalu baze piramide (slika 31). Duljine njihovih dijagonala (d_1 , d_2) izmjerene su optičkim mikroskopom.

Vrijednosti tvrdoće po Vickersu izračunate su pomoću sljedeće jednadžbe:

$$HV1 = \frac{0,1891 \cdot F}{d^2} \quad (9)$$

gdje je:

HV tvrdoća po Vickersu,

F primijenjeno opterećenje [N],

d aritmetička sredina dviju duljina dijagonala [mm].

Rezultati izmjerenih dijagonala i tvrdoće prikazani su u tablicama 7, 8, 9, 10.

Tablica 7. Rezultati mjerenja tvrdoće po Vickersu, HV0,1.

redni broj mjerenja	srednja duljina dijagonale otiska, d [μm]	HV0,1
1.	8,30	2707
2.	8,10	2859
3.	8,05	2859
4.	8,30	2707
5.	8,70	2436
6.	8,10	2859
7.	8,70	2436
8.	8,25	2707
9.	8,70	2436
10.	8,50	2566
11.	8,50	2566
12.	8,95	2316
13.	8,50	2566
14.	8,30	2707
15.	8,50	2566
16.	8,30	2707
17.	8,30	2707
18.	8,30	2707
19.	8,30	2707
20.	8,05	2859
21.	8,05	2859
22.	8,30	2707
23.	8,50	2566
24.	8,95	2316
25.	8,70	2436
26.	8,30	2707
27.	8,25	2707
28.	8,25	2707
29.	8,70	2436
30.	8,75	2436
srednja vrijednost	8,42	2629

Tablica 8. Rezultati mjerenja tvrdoće po Vickersu, HV0,2.

redni broj mjerenja	srednja duljina dijagonale otiska, d [μm]	HV0,2
1.	12,55	2541
2.	12,55	2363
3.	13,60	2058
4.	12,55	2363
5.	13,45	2058
6.	13,45	2058
7.	12,95	2203
8.	13,20	2129
9.	12,10	2541
10.	12,05	2541
11.	12,75	2281
12.	12,50	2363
13.	13,25	2058
14.	13,20	2129
15.	12,55	2363
16.	12,55	2363
17.	12,30	2450
18.	13,65	1992
19.	12,10	2541
20.	13,65	1992
21.	12,75	2281
22.	11,85	2638
23.	12,55	2363
24.	13,90	1928
25.	12,30	2450
26.	11,85	2638
27.	11,65	2741
28.	13,20	2129
29.	12,30	2450
30.	13,20	2129
srednja vrijednost	12,75	2305

Tablica 9. Rezultati mjerenja tvrdoće po Vickersu, HV0,5.

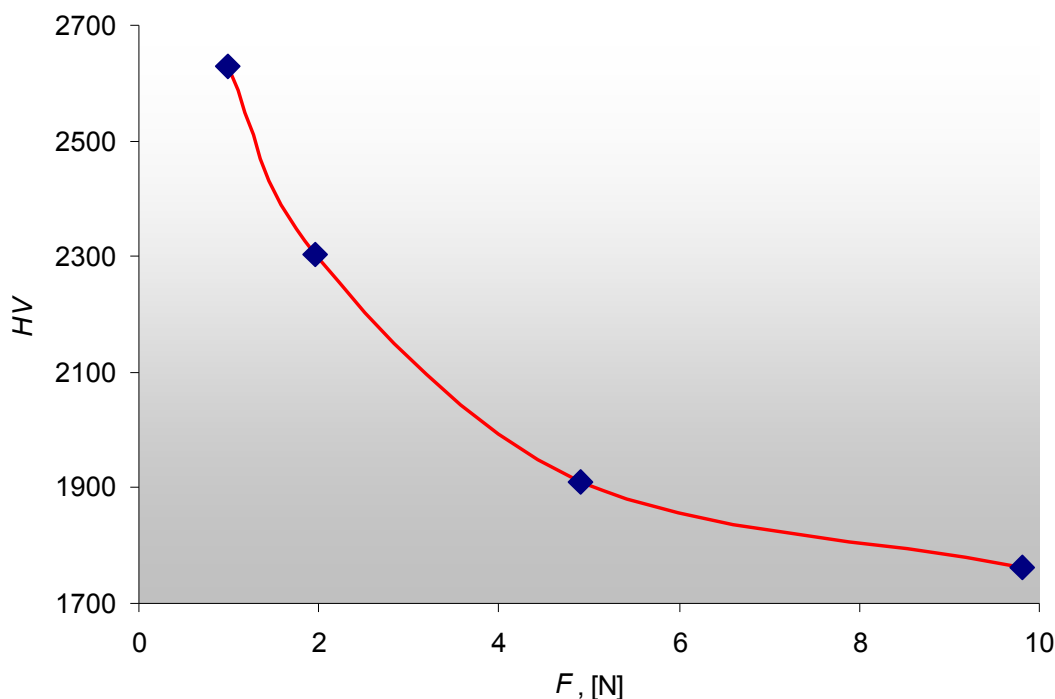
redni broj mjerenja	srednja duljina dijagonale otiska, d [μm]	HV0,5
1.	24,15	1588
2.	21,70	1969
3.	21,50	2010
4.	23,75	1649
5.	21,50	2010
6.	22,60	1816
7.	23,50	1680
8.	23,30	1713
9.	20,80	2142
10.	22,40	1853
11.	22,85	1781
12.	21,50	2010
13.	21,70	1969
14.	20,80	2142
15.	23,50	1680
16.	21,05	2097
17.	22,35	1853
18.	23,50	1680
19.	21,25	2053
20.	23,50	1680
21.	22,15	1890
22.	20,80	2142
23.	21,95	1929
24.	21,05	2097
25.	20,35	2237
26.	21,50	2010
27.	20,75	1746
28.	21,90	1929
29.	21,25	2053
30.	21,70	1969
srednja vrijednost	22,02	1913

Tablica 10. Rezultati mjerenja tvrdoće po Vickersu, HV1.

redni broj mjerenja	srednja duljina dijagonale otiska, d [μm]	HV1
1.	32,65	1738
2.	33,15	1692
3.	32,65	1738
4.	32,20	1787
5.	32,90	1715
6.	34,05	1604
7.	33,15	1692
8.	32,70	1738
9.	34,00	1604
10.	33,35	1669
11.	32,45	1762
12.	32,25	1789
13.	31,55	1864
14.	33,30	1669
15.	33,55	1647
16.	31,80	1838
17.	32,45	1762
18.	31,75	1838
19.	32,00	1812
20.	32,10	1800
21.	32,10	1734
22.	32,25	1788
23.	31,50	1869
24.	31,70	1845
25.	32,25	1788
26.	31,50	1869
27.	31,55	1857
28.	32,50	1756
29.	31,90	1822
30.	32,10	1812
srednja vrijednost	32,45	1763

4.3. Utjecaj opterećenja na tvrdoću

Na slici 32 prikazane su izračunate srednje vrijednosti tvrdoće Vickersovom metodom (tablica 7, 8, 9 i 10) u ovisnosti o opterećenju za Al_2O_3 keramiku. Iz dobivenih rezultata može se uočiti da se vrijednosti tvrdoće smanjuju s povećanjem opterećenja. Zamijećeno smanjenje tvrdoće s povećanjem opterećenja obično se naziva utjecaj opterećenja na tvrdoću.



Slika 32. Vrijednosti tvrdoće mjerene Vickersovom metodom u ovisnosti o opterećenju za Al_2O_3 keramiku.

Prema literaturnim podacima najuobičajenije tumačenje utjecaja opterećenja na tvrdoću je direktno povezano sa strukturnim faktorom materijala. Meyer je predložio empirijsku vezu između primijenjenog opterećenja (F) i veličine otiska (d). Meyerov zakon je prikladan za prikazivanje eksperimentalnih podataka mjerenja tvrdoće različitih vrsta keramike. Prema literaturnim podacima vrijednosti Meyerov indeksa, n , kreću se u rasponu od 1,5 do 2,0. Ovaj odnos obično se naziva Meyerov zakon. Meyerov zakon je jednostavni empirijski izraz koji opisuje vezu između primijenjenog opterećenja (F) i veličine otiska (d).

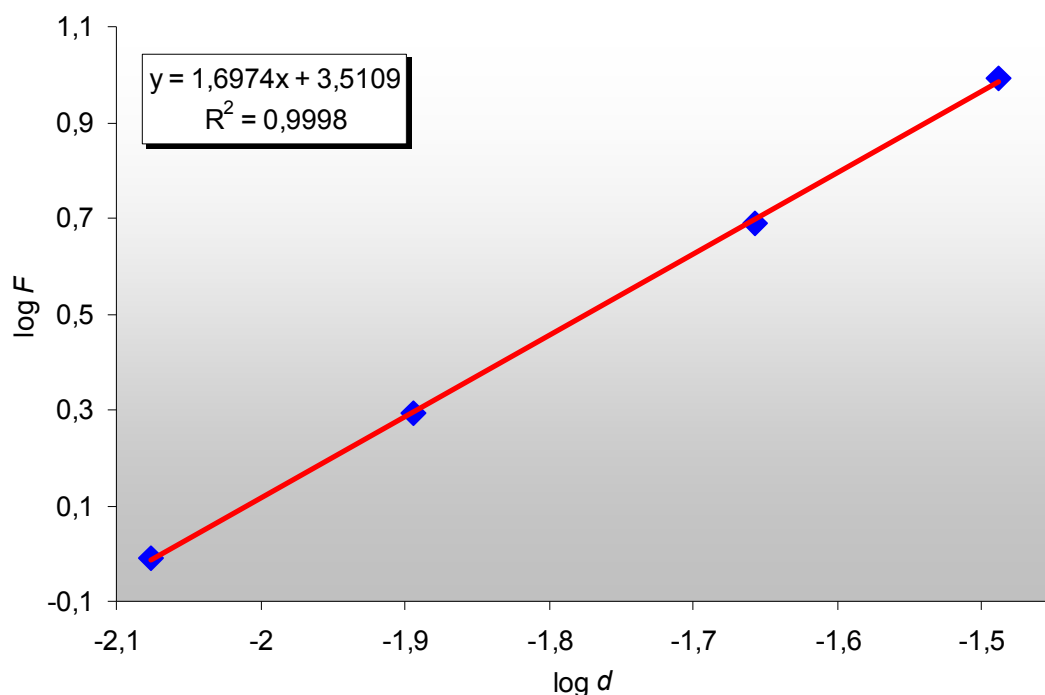
$$F = A \cdot d^n \quad (10)$$

gdje je:

A konstanta za pojedini materijal,

n Meyerov indeks (ili broj).

Mjera za utjecaj opterećenja na tvrdoću je n . Ovi parametri su dobiveni iz grafičkog prikaza ovisnosti $\log F$ o $\log d$ (slika 33), nagib pravca je vrijednost Meyerovog indeksa (n), a odsječak na osi ordinata predstavlja $\log A$.



Slika 33. Grafički prikaz ovisnosti $\log F$ o $\log d$ za Al_2O_3 keramiku prema Meyerovom zakonu.

Dobivene vrijednosti parametara A i n iz jednačbe (10), koje su određene linearnom regresijskom analizom, prikazane su u tablici 11. Dobivena linearna ovisnost $\log F$ o $\log d$ i izračunata vrijednost koeficijenta determinacije ($R^2=0,9998$) ukazuju da je tradicionalni Meyerov model prikladan za opisivanje utjecaja opterećenja na tvrdoću aluminij oksidne keramike. Eksperimentalno dobivena vrijednost Meyerovog indeksa (n) je manja od 2, a to ukazuje da primijenjeno opterećenje utječe na tvrdoću.

Tablica 11. Rezultati linearne regresijske analize prema Meyerovu modelu.

uzorak	n	$\log A$	A	koeficijent determinacije (R^2)
Al_2O_3	1,6974	3,5109	2840	0,9998

Često se u opisivanju ovisnosti opterećenja na tvrdoću koristi i model otpornosti razmjerne svojstvima uzorka kojeg su razvili Li i Bradt [13]:

$$F = a_1 \cdot d + a_2 \cdot d^2 \quad (11)$$

gdje je:

a_1 koeficijent vezan uz prividnu tvrdoću (elastičnost) [N/mm],

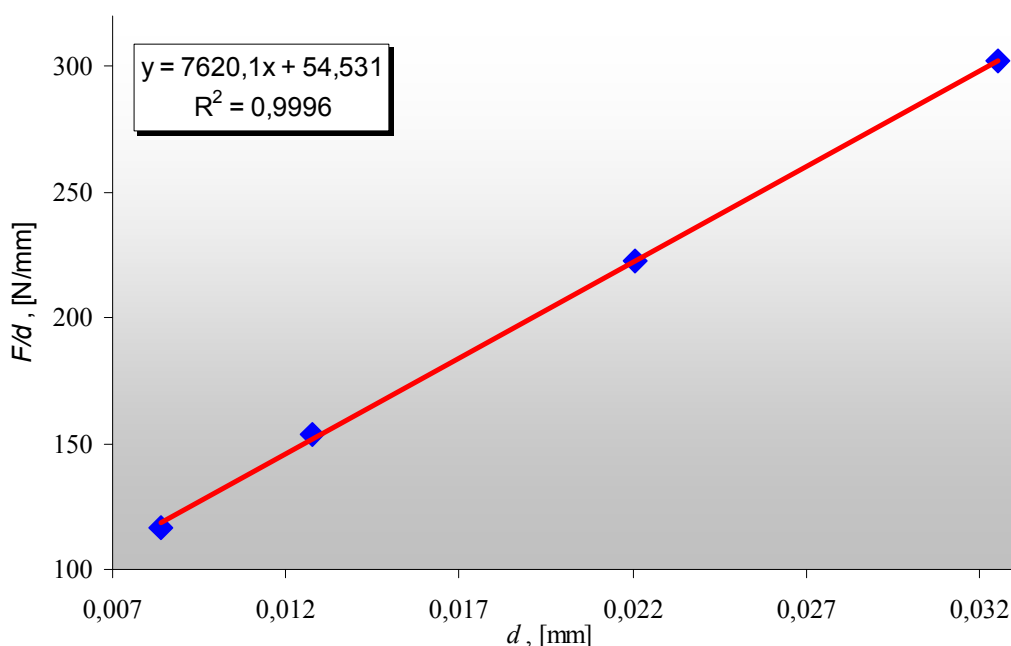
a_2 koeficijent vezan uz "stvarnu" tvrdoću (plastičnost) [N/mm²]

Jednadžba (6) može se transformirati u:

$$\frac{F}{d} = a_1 + a_2 \cdot d \quad (12)$$

Vrijednosti parametra a_1 i a_2 iz jednadžbe (12) dobiveni su linearnom regresijskom analizom ovisnosti F/d o d , gdje je vrijednost a_2 nagib pravca, a vrijednost a_1 je odsječak pravca na ordinati. Izračunata vrijednost koeficijenta determinacije ($R^2=0,9996$) ukazuje da je model otpornosti razmjeran svojstvima uzorka prikladan za opisivanje utjecaja opterećenja na tvrdoću aluminij oksidne keramike.

Li i suradnici [28] zaključili su da se ovaj model uspješno može uporabiti za različite materijale pri opisivanju utjecaja opterećenja na tvrdoću (slika 34).



Slika 34. Grafički prikaz ovisnosti F/d o d za Al_2O_3 keramiku prema modelu otpornosti razmjerne svojstvima uzorka.

Gong i suradnici [14] modificirani su model otpornosti razmjernan svojstvima uzorka uzimajući u obzir utjecaj strojne obrade (brušenje i poliranje) na pojavu zaostalih napetosti na ispitnoj površini. Modificirani model otpornosti razmjernog svojstvima uzorka prikazan je sljedećom relacijom:

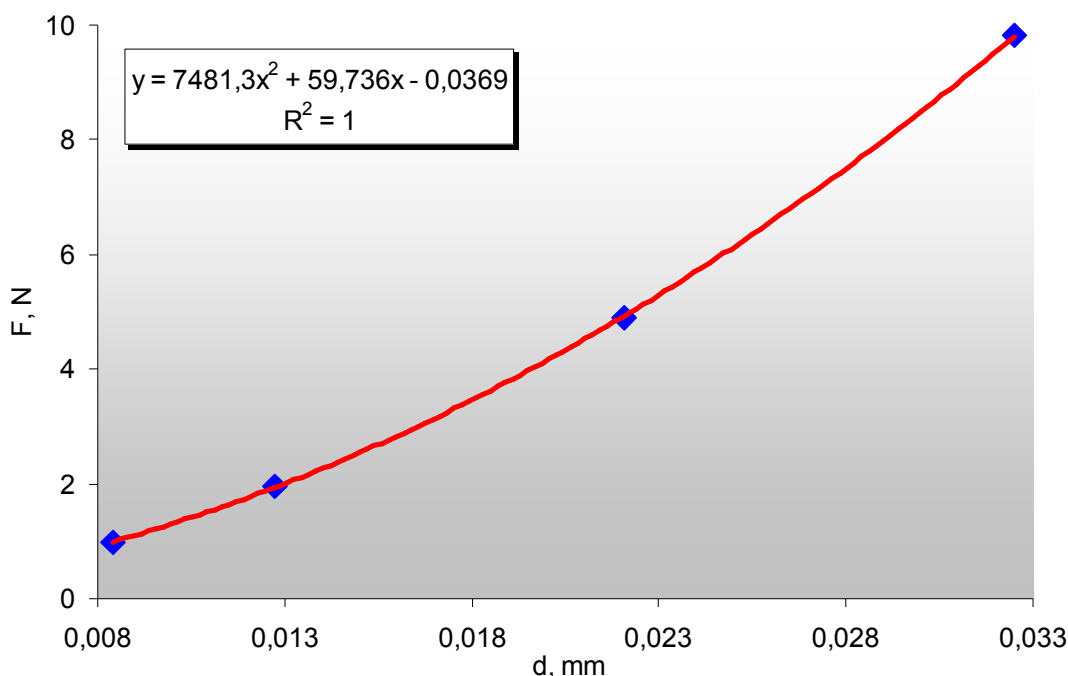
$$F = F_0 + a_1 \cdot d + a_2 \cdot d^2 \quad (13)$$

gdje je:

F_0 konstanta koja se odnosi na zaostale površinske napetosti nastale uslijed brušenja i poliranja površine ispitnog uzorka,

a_1 i a_2 su isti kao i u jednažbi (12).

Slika 34 prikazuje grafičku ovisnost F o d za aluminij oksidnu keramiku. Polinomnom regresijskom analizom prema jednažbi (13) dobivene su vrijednosti parametara F_0 , a_1 i a_2 koji su prikazani u tablici 12. Izračunata vrijednost koeficijenta determinacije ($R^2=1$) ukazuje da je modificirani model otpornosti razmjernog svojstvima uzorka najprikladniji za opisivanje utjecaja opterećenja na tvrdoću aluminij oksidne keramike.



Slika 35. Grafički prikaz ovisnosti F o d za Al_2O_3 keramiku prema modificiranom modelu otpornosti razmjernog svojstvima uzorka.

Dobivena mala i negativna vrijednost parametra F_0 (tablica 12) ukazuje na prisutnost površinskih zaostalih napetosti na aluminij oksidnoj keramici.

Tablica 12. Parametri F_0 , a_1 i a_2 modela prema jednadžbi (7) za Al₂O₃ keramiku.

uzorak	F_0	a_1	a_2
Al ₂ O ₃ kermika	-0,0369	59,736	7481,3

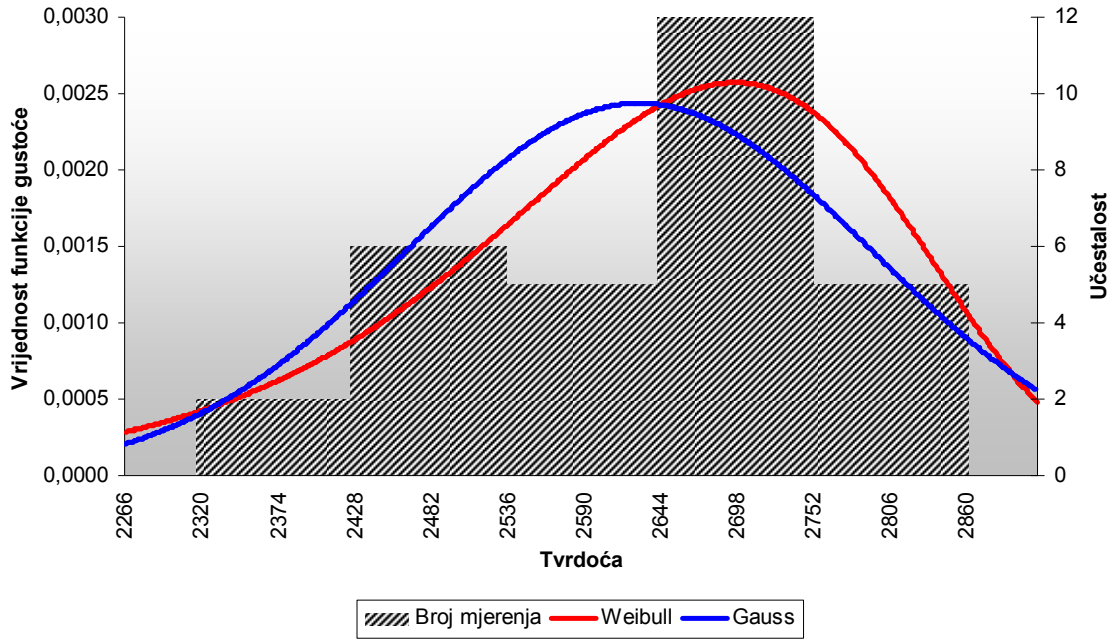
4.4. Usporedba Weibullove i Gaussove razdiobe

U tablici 13 navedene su srednje vrijednosti izmjerene tvrdoće i standardna devijacija za svako opterećenje.

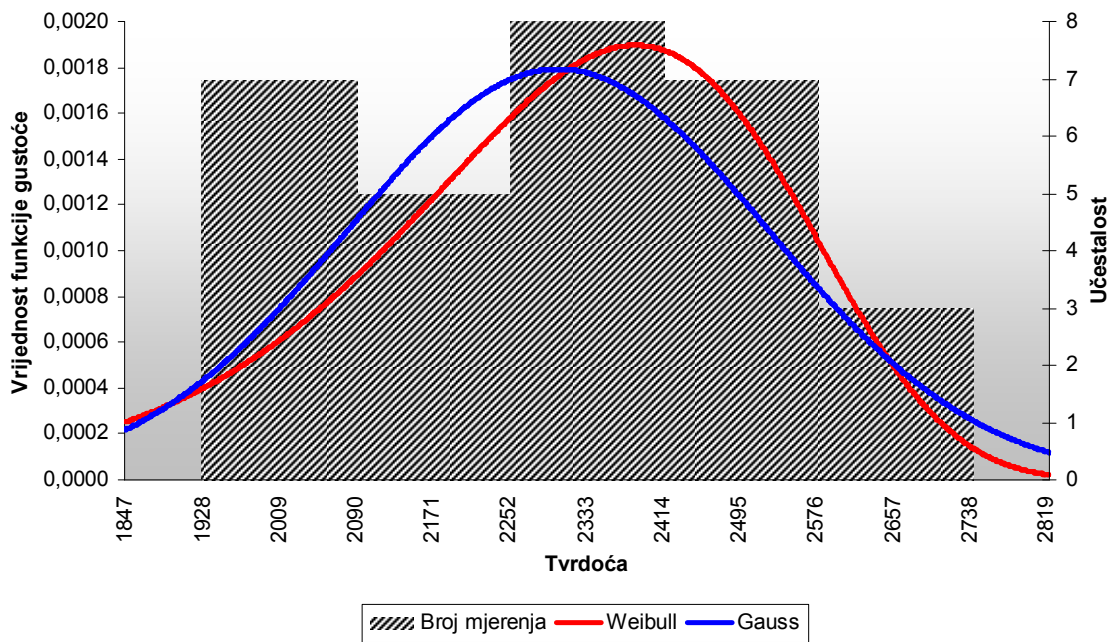
Tablica 13. Primijenjeno opterećenje, srednja vrijednost izmjerene tvrdoće i njena standardna devijacija

	Opterećenje, F [N]	Srednja vrijednost tvrdoće	Standardna devijacija, σ
HV0,1	0,9807	2629	161
HV0,2	1,961	2305	219
HV0,5	4,903	1913	174
HV1	9,807	1762	75

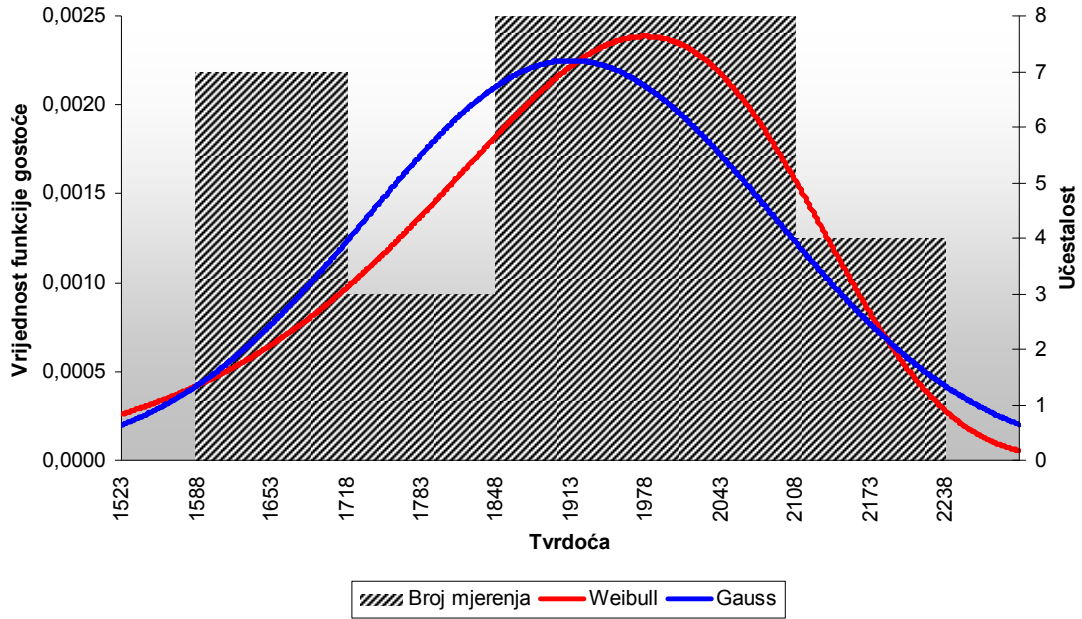
Slike 36, 37, 38 i 39 prikazuju histograme izmjerene tvrdoće metodama HV0,1, HV0,2, HV0,5 i HV1 i funkcije gustoće vjerojatnosti uz pretpostavku da podaci prate Gaussovu (normalnu) razdiobu ili Weibullovu razdiobu. Gaussova razdioba funkcije gustoće vjerojatnosti (prikazana plavom linijom) je zvonolika krivulja, dok je Weibullova razdioba funkcije gustoće vjerojatnosti (prikazana crvenom linijom) položena na lijevoj strani.



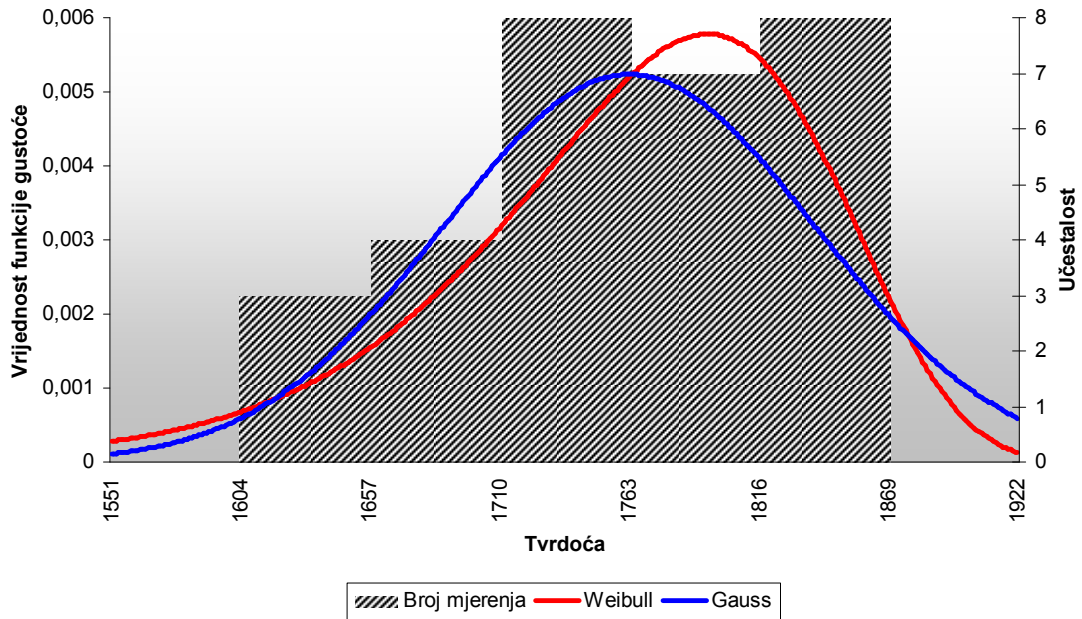
Slika 36. Histogram i funkcija gustoće vjerojatnosti za HV0,1



Slika 37. Histogram i funkcija gustoće vjerojatnosti za HV0,2



Slika 38. Histogram i funkcija gustoće vjerojatnosti za HV0,5



Slika 39. Histogram i funkcija gustoće vjerojatnosti za HV1

Nesimetričnost histograma navodi da Weibulova razdioba bolje reprezentira izmjerenu tvrdoću.

4.5. Određivanje Weibullovog modula

Weibullov modul je određen uporabom regresijske analize. To je rađeno na način da su se posložili rezultati svih trideset mjerenja tvrdoće, za svako

opterećenje, od najmanje prema najvećoj vrijednosti i izračunala se kumulativna funkcija vjerojatnosti. Kumulativna funkcija vjerojatnosti računana je prema jednadžbi (14).

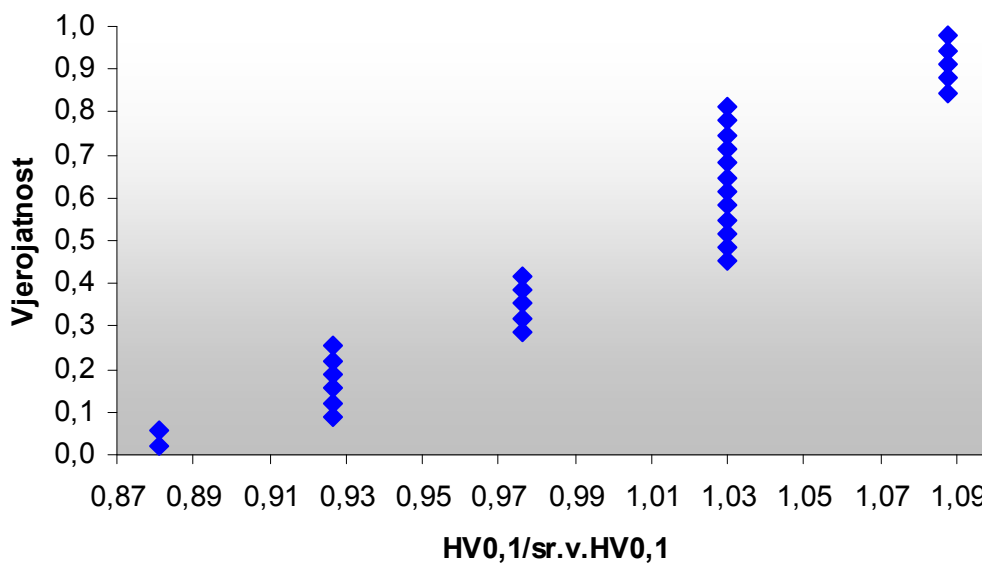
$$P(HV_i) = \frac{HV_i - 0,3}{n + 0,4} \quad (14)$$

gdje je:

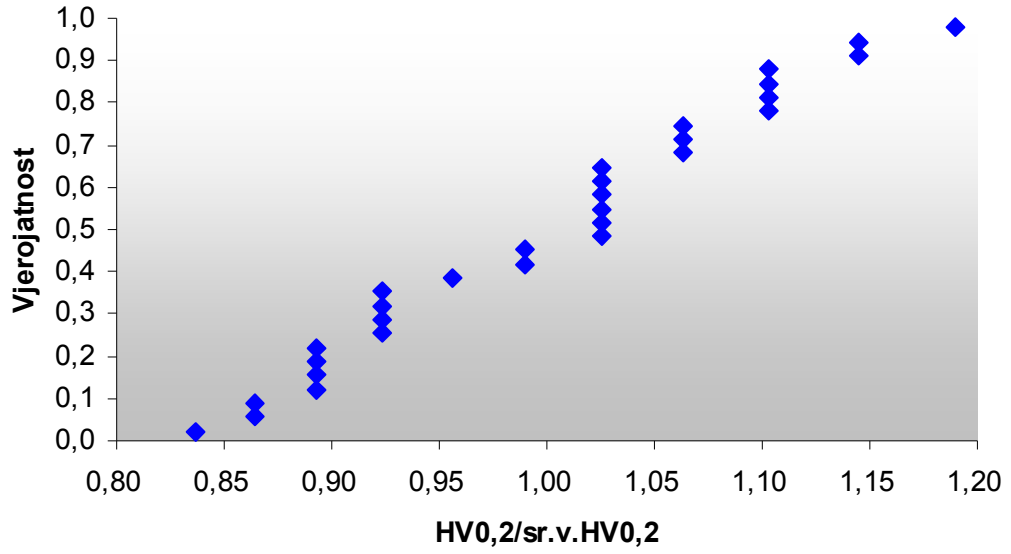
HV_i izmjerena mikrotvrdoća u poretku ($i = 1, n$)

n ukupni broj mjerenja

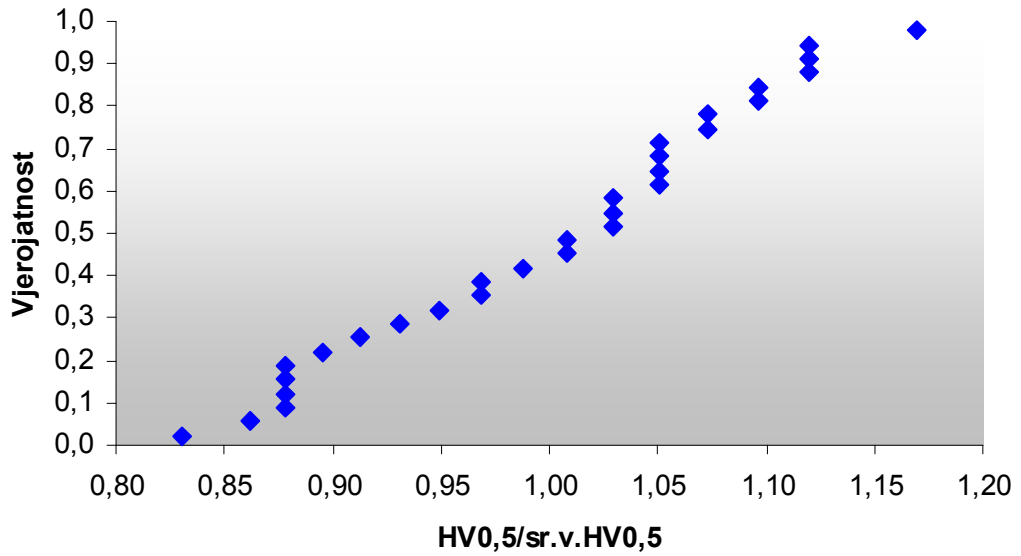
Slike 40, 41, 42 i 43 prikazuju dijagrame kumulativne vjerojatnosti za svako opterećenje. Na osi ordinata nalazi se vrijednost vjerojatnosti, a na osi apscisa normalizirana vrijednost izmjerene tvrdoće kod promatranog opterećenja. Normalizirana vrijednost tvrdoće predstavlja broj koji označava izmjerenu tvrdoću podijeljenu sa srednjom vrijednošću tvrdoće kod promatranog opterećenja.



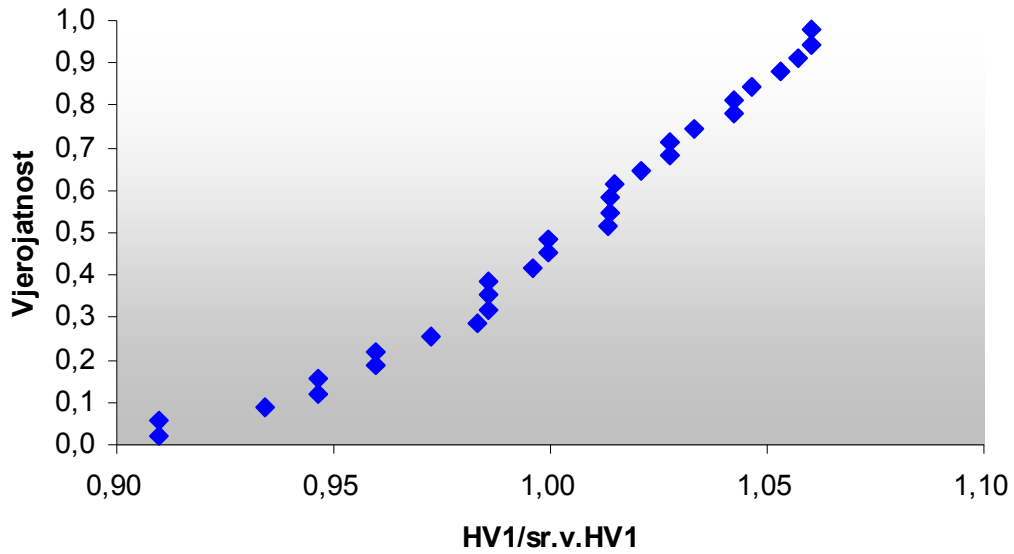
Slika 40. Kumulativna vjerojatnost za HV0,1



Slika 41. Kumulativna vjerojatnost za $HV_{0,2}$



Slika 42. Kumulativna vjerojatnost za $HV_{0,5}$



Slika 43. Kumulativna vjerojatnost za HV1

Nakon što je određena kumulativna vjerojatnost može se pristupiti određivanju Weibullovih parametara. Kao polazište uzima se jednadžba Weibullove raspodjele koja je izražena preko kumulativne vjerojatnosti (jednadžba 15).

$$P(HV_i) = 1 - e^{-\left(\frac{HV_i}{HV_{i_0}}\right)^m} \quad (15)$$

U sljedećih nekoliko koraka jednadžba (15) poprima jednostavniji oblik, pa se Weibullovi parametri mogu jednostavno odrediti linearnom regresijskom analizom.

$$1 - P(HV_i) = e^{-\left(\frac{HV_i}{HV_{i_0}}\right)^m} \quad (16)$$

$$\frac{1}{1 - P(HV_i)} = e^{\left(\frac{HV_i}{HV_{i_0}}\right)^m} \quad / \ln \quad (17)$$

$$\ln\left(\frac{1}{1 - P(HV_i)}\right) = \left(\frac{HV_i}{HV_{i_0}}\right)^m \quad / \ln \quad (18)$$

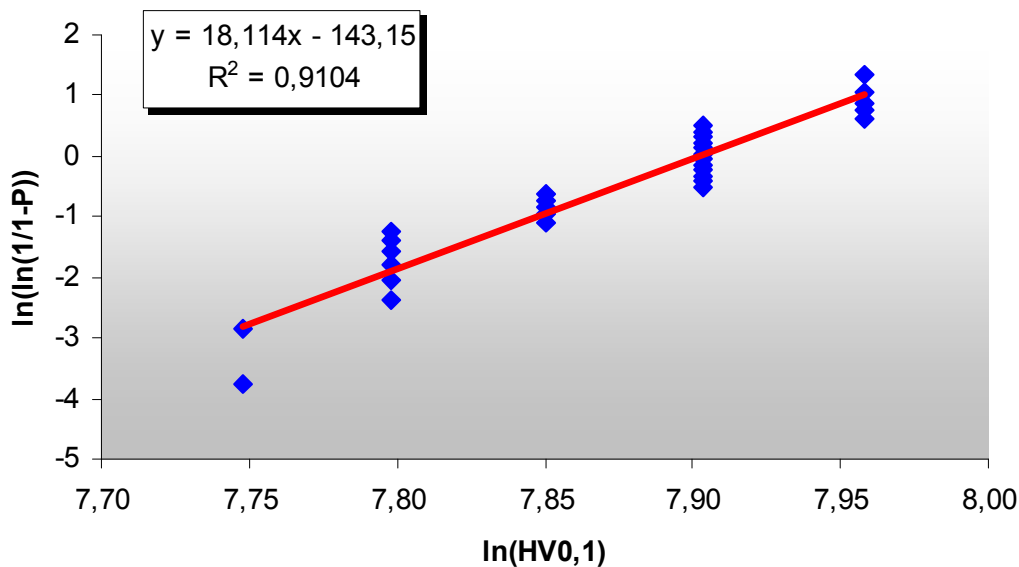
$$\ln\left(\ln\left(\frac{1}{1 - P(HV_i)}\right)\right) = m \cdot \ln\left(\frac{HV_i}{HV_{i_0}}\right) \quad (19)$$

Nakon što se jednadžba (19) uredi do kraja, dobiva se:

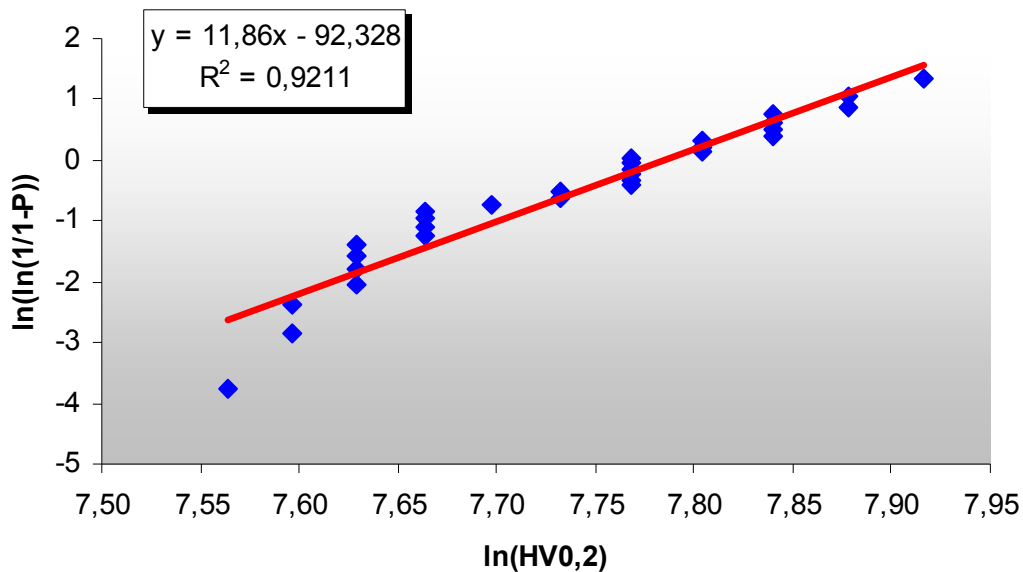
$$\ln\left(\ln\left(\frac{1}{1-P(HV_i)}\right)\right) = m \cdot \ln(HV_i) - m \cdot \ln(HV_{i_0}) \quad (20)$$

Iz oblika jednadžbe (20) odmah se može zaključiti da se radi o jednadžbi pravca. Izraz sa lijeve strane jednadžbe (20) predstavlja vrijednosti na osi ordinata, a vrijednosti na osi apscisa su vrijednosti $\ln(HV_i)$. Nadalje, Weibullov modul predstavlja nagib pravca, odnosno, koeficijent smjera, a odsječak na osi ordinata određen je izrazom $m \cdot \ln(HV_{i_0})$ iz kojeg je jednostavno odrediti normalizacijski parametar Weibullove raspodjele HV_{i_0} .

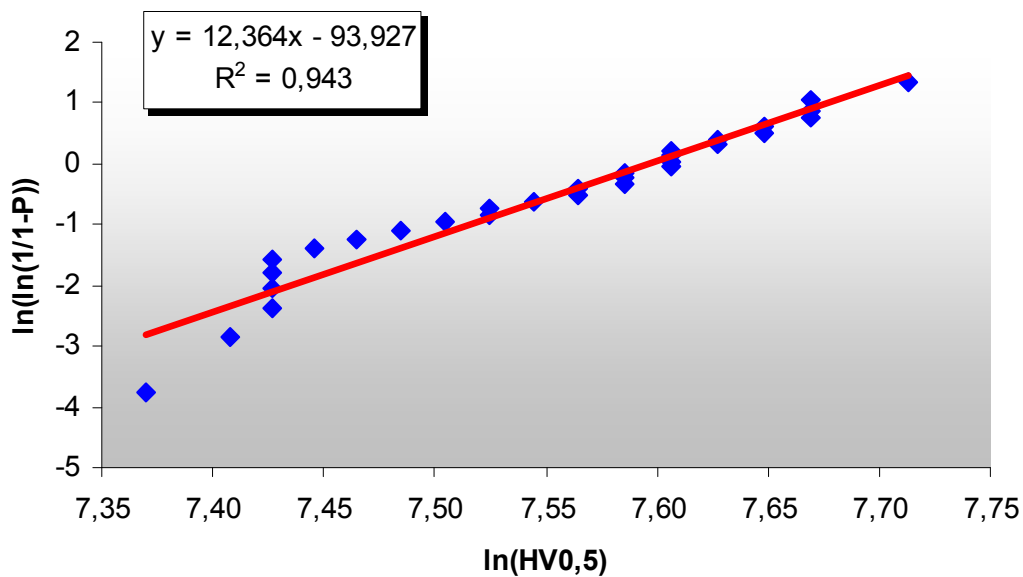
Crtanjem dijagrama koji prikazuju ovisnost $\ln\left(\ln\left(\frac{1}{1-P(HV_i)}\right)\right)$ o $\ln(HV_i)$ i provođenjem linearne regresijske analize mogu se odrediti parametri Weibullovog rasipanja. Dijagrami za sva provedena opterećenja prikazana su na slikama 44, 45, 46 i 47.



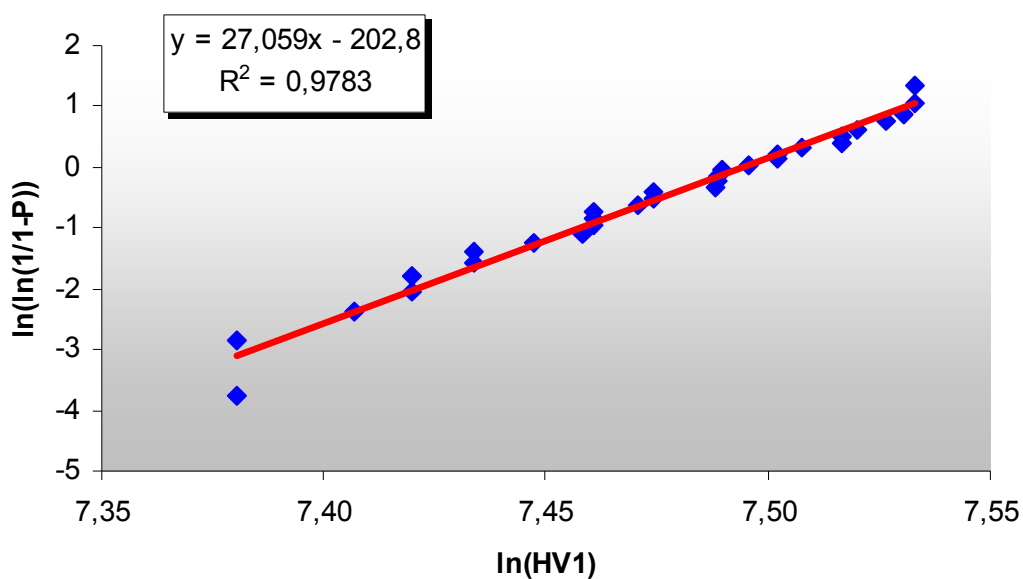
Slika 44. Weibullov dijagram i linearna regresijska analiza za $HV_{0,1}$



Slika 45. Weibullov dijagram i linearna regresijska analiza za HV0,2



Slika 46. Weibullov dijagram i linearna regresijska analiza za HV0,5



Slika 47. Weibullov dijagram i linearna regresijska analiza za HV1

U tablici 14 prikazani su Weibullovi parametri određeni linearnom regresijskom analizom.

Tablica 14. Weibullovi parametri

	Opterećenje, F [N]	parametar oblika m	normalizacijski parametar HV_{i_0}	koeficijent determinacije R^2
HV0,1	0,9807	18,1	2705	0,9104
HV0,2	1,961	11,9	2404	0,9211
HV0,5	4,903	12,4	1992	0,9430
HV1	9,807	27,1	1799	0,9783

5. ZAKLJUČCI

- Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da se vrijednosti tvrdoće smanjuju s povećanjem opterećenja ($HV_{0,1}=2629$; $HV_{0,2}=2305$; $HV_{0,5}=1913$; $HV_1=1763$).
- Za kvantitativno određivanje utjecaja opterećenja na mikrotvrdoću uporabljena su tri matematička modela:
 - Meyerov zakon,
 - model otpornosti razmjerne svojstvima uzorka,
 - modificirani model otpornosti razmjerne svojstvima uzorka.
- Izračunate vrijednosti koeficijenta determinacije ukazuju da se sva tri modela mogu primijeniti za kvantitativno određivanje utjecaja opterećenja na mikrotvrdoću alumij oksidene keramike, s tim da je najbolje slaganje postignuto s modificiranim modelom otpornosti razmjerne svojstvima uzorka.
- Podaci mjerenja tvrdoće bolje slijede Weibullovu razdiobu nego Gaussovu (normalnu) razdiobu.
- Weibullovi parametri određeni linearnom regresijskom analizom pokazuju da je kod najvećeg opterećenja rasipanje rezultata najmanje.

6. POPIS LITERATURE

- [1] Chinn, R. E.: Ceramography Preparation and Analysis of Ceramic Microstructures, ASM International, USA, 2002.
- [2] Filetin, T.; Kramer, I.: Tehnička keramika, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2005.
- [3] Bjerregaard, L.; Geels, K.; Ottesen, B.; Rückert, M.: Metalog Guide, Struers, 2000.
- [4] Ćurković, L.: ACI_Sisak.ppt – prezentacija o proizvodnji keramike u kompaniji Applied Ceramics, Inc.
- [5] Franz, M.: Predavanja iz kolegija "Posebni metalni materijali" – prezentacija
- [6] Barsoum, M. W.: Fundamentals of Ceramics, Institute of Physics Publishing,
- [7] Coble, R. L. *J. Appl. Phys.*, **32**:787 (1961.).
- [8] Coble, R. L. *J. Appl. Phys.*, **36**:2327 (1965.).
- [9] Lange, F. *J. Amer. Cer. Soc.*, **72**:3 (1989.).
- [10] Li, H.; Ghosh, A.; Han, Y. H.; Bradt, R. C.: The frictional component of the indentation size effect in low load microhardness testing, *J. Mater. Res.*, **8**(5), 1028–1032 (1993).
- [11] Gong, J.; Guan, Z.: Load dependence of low-load Knoop hardness in ceramics: a modified PRS model, *Mater. Lett.* **47**, 140-144 (2001).
- [12] Ren, X. J.; Hooper, R. M.; Griffiths, C.; Henshall, J. L.: Indentation size effect in ceramics: correlation with H/E, *J. Mater. Sci. Lett.* **22**, 1105-1106 (2003).
- [13] Li, H.; Bradt R. C.: The microhardness indentation load/size effect in rutile and cassiterite single crystals *J. Mater. Sci.* **28**, 917-926 (1993).
- [14] Gong, J.; Wu, J.; Guan, Z.: Examination of the indentation size effect in low-load Vickers Hardness testing of ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* **19**, 2625–2631 (1999).
- [15] Sebastian, S.; Khadar, M. A.: Microhardness indentation size effect studies in 60B2O3-(40-x)MCl2 and 50B2O3-(50-x)PbO-xMCl2 (M=Pb, Cd) glasses, *J. Mater. Sci.*, **40**, 1655-1659 (2005).

- [16] Kim, H.; Kim, T.: Measurement of hardness on traditional ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* **22**, 1437-1445 (2002).
- [17] Kolemen, U.: Analysis of ISE in microhardness measurements of bulk MgB₂ superconductors using different models, *J. Alloys Compd.* **425**, 429-435 (2006).
- [18] Sahin, O.; Uzun, O.; Kolemen, U.; Ucar, N.: Vickers microindentation hardness studies of β -Sn single crystal, *Mater. Characterization*, **58**, 197-204 (2007).
- [19] Wachtman, J. B.: Mechanical Properties of Ceramics, John Wiley & Sons, Inc., 1996.
- [20] ISO 6507/2 – Metallic materials – Hardness test – Vickers test – Part 2: HV0.2 to less than HV5.
- [21] <http://bama.ua.edu/~mwear/courses/MechBeh/M02a.pdf>
- [22] http://www.statisticalengineering.com/extreme_value.htm
- [23] J. D. Sullivan, P. H. Lauzon, Experimental probability estimators for Weibull plots, *J. Mater. Sci. Letters*, 5 (1986) 1245-1247.
- [24] B. Bergman, Estimation of Weibull parameters using a weight function, *J. Mater. Sci.*, 5 (1986) 611-614.
- [25] R. Langlois, Estimation of Weibull parameters, *J. Mater. Sci. Letters*, 10 (1991) 1049-1051.
- [26] D. Wu, H. Jiang, Comment on »A new probability index for estimating Weibull modulus for ceramics with the last-square method, *J. Mater. Sci.* 22 (2003) 1745-1746.
- [27] E. Barbero, J. Fernandez-Saez, C. Navarro, Statistical analysis of the mechanical properties of composite materials, *Composites, Part B*, 31 (2000) 375-381.
- [28] Li, H.; Han, Y. H.; Bradt, R. C.: Knoop microhardness of single crystal sulphur, *J. Mater. Sci.* **29**, 5641-5645 (1994).