

Sveučilište u Zagrebu

**Fakultet strojarstva i brodogradnje**

# **ZAVRŠNI RAD**

**KEMIJSKA POSTOJANOST ALUMINIJ OKSIDNE  
KERAMIKE U NITRATNOJ KISELINI**

*Jelena Jugović*

Zagreb, 2010.

Sveučilište u Zagrebu

**Fakultet strojarstva i brodogradnje**

# **ZAVRŠNI RAD**

**KEMIJSKA POSTOJANOST ALUMINIJ OKSIDNE  
KERAMIKE U NITRATNOJ KISELINI**

**Voditelj rada:**

***Prof. dr. sc. Lidija Ćurković***

***Jelena Jugović***

Zagreb, 2010.

## **Izjava**

Izjavljujem da sam završni rad na temu «Kemijska postojanost aluminij oksidne keramike u nitratnoj kiselini» izradila samostalno koristeći navedenu literaturu i znanje stečeno tijekom studija.

Stručnu pomoć u odabiru literature, definiranju postupaka te korisnim savjetima prilikom izrade završnog rada pružili su mi mentorica Prof. dr. sc. Lidija Ćurković i dipl. ing. kemije Marijo Lalić.

# Sadržaj

1. UVOD .....	1
2. TEORIJSKI DIO .....	2
2.1. Tehnička keramika .....	2
2.2. Podjela tehničke keramike .....	3
2.3. Aluminijska oksidna keramika ( $Al_2O_3$ ) .....	6
2.4. Postupci proizvodnje keramike .....	8
2.4.1. Sirovine i aditivi .....	8
2.4.2. Priprava mase za oblikovanje .....	11
2.4.3. Oblikovanje .....	11
2.4.4. Sinteriranje (pečenje) .....	15
2.5. Svojstva tehničke keramike .....	18
2.6. Kemijska postojanost keramike .....	20
2.6.1. Metodologija ispitivanja kemijske postojanosti .....	21
2.6.2. Kemijski mehanizmi korozije keramike .....	23
2.6.3. Brzina korozivne reakcije keramike sa kristalnom strukturom .....	27
2.6.4. Oblici korozije keramike .....	28
2.6.5. Vrste korozije .....	28
2.7. Literaturni pregled istraživanja korozije aluminijske oksidne keramike .....	31
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	39
3.1. Određivanje kemijskog sastava sirovine i praha aluminijske oksida .....	39
3.2. Određivanje faznog sastava praha aluminijske oksida .....	39
3.3. Kemijska postojanost aluminijske oksidne keramike .....	40
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	41
4.1. Kemijski sastav sirovine i keramičkog praha aluminijske oksida .....	41
4.2. Fazni sastav keramičkog praha aluminijske oksida .....	41
4.3. Rezultati ispitivanja kemijske postojanosti aluminijske oksidne keramike .....	42
4.4. Određivanje konstante brzine korozije aluminijske oksidne keramike u različitim medijima .....	47
5. ZAKLJUČCI .....	49
6. POPIS LITERATURE .....	50

## Sažetak

U radu je ispitana kemijska postojanost aluminijske oksidne ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) keramike u nitratnoj kiselini. Za ispitivanje kemijske postojanosti korišten je uzorak aluminijske oksidne keramike oblikovane hladnim izostatičkim prešanjem (CIP-  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), čistoće 99,8 %. Pored  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ispitivana keramika sadrži  $\text{MgO}$  kao pomoćno sredstvo za sinteriranje i uobičajene nečistoće:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Praćen je utjecaj koncentracije nitratne kiseline (0,3; 0,9; 1,5 i 2,1 M) i vremena izloženosti (1, 2, 3, 6 i 10 dana) djelovanja iste. Kemijska postojanost praćena je mjerenjem masene koncentracije eluiranih iona  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Si}^{4+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  u otopinama nitratne kiseline uporabom atomske apsorpcijske spektrofotometrije (AAS). U eluatima su izmjerene količine iona  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Al}^{3+}$ . Rezultati ispitivanja pokazali su da količina eluiranih iona  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Na}^+$  ovisi o koncentraciji korozivnog medija i vremenu izloženosti. Za procjenu brzine korozije određene su konstante brzine korozije u 0,3; 0,9; 1,5 i 2,1 M otopini nitratne kiseline ( $\text{HNO}_3$ ).

Izmjerene vrijednosti količine eluiranih iona i konstante brzine korozije ukazuju na dobru kemijsku postojanost aluminijske oksidne ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) keramike u nitratnoj kiselini.

## Popis oznaka i mjernih jedinica

S	%	skupljanje
$\lambda$	nm	valna duljina
T	°C	temperatura
t	h	vrijeme
M	mol/dm <sup>3</sup>	koncentracija
R	pm	ionski radijus
K <sub>p</sub>	μg <sup>2</sup> cm <sup>-4</sup> h <sup>-1</sup>	parabolna konstanta brzine korozije

## Popis slika

- Slika 1. Mikrostruktura sitnozrnate aluminij oksidne keramike [3].
- Slika 2. Mikrostruktura grubokristalne aluminij oksidne keramike [3].
- Slika 3. Utjecajni elementi na mikrostrukturu keramike [3].
- Slika 4. Grubozrnati  $\text{Al}_2\text{O}_3$  prah [3].
- Slika 5. Finozrnati  $\text{Al}_2\text{O}_3$  prah [3].
- Slika 6. Granule  $\text{Al}_2\text{O}_3$  za prešanje [3].
- Slika 7. Zgušnjavanje mase oblikovanjem za daljnju obradu (sinteriranje) .
- Slika 8. Suho prešanje [3].
- Slika 9. Izostatičko prešanje s područjima različitog zgušnjavanja [3].
- Slika 10. Ekstrudiranje [3].
- Slika 11. Lijevanje tankih folija [3].
- Slika 12. Rast zrna tijekom procesa sinteriranja [3].
- Slika 13. Stvaranje "vrata" na mjestu kontakta između čestica.
- Slika 14. Faze koje su uključene u procjenu kemijske postojanosti [8].
- Slika 15. Kongruentno otapanje uz ravnomjerno povlačenje površine koja se otapa [8].
- Slika 16. Kongruentno otapanje uz kemijsku reakciju sa otapalom – ravnomjerno povlačenje površine koja se otapa [8].
- Slika 17. Inkongruentno otapanje uz pojavu produkata kemijske reakcije na površini [8]
- Slika 18. Korozija površine uz kemijsku reakciju između otapala i površine materijala [8]
- Slika 19. Izlučivanje natrija iz aluminosilikatnog stakla [8]
- Slika 20. Difraktogram keramičkog praha aluminij oksida. Svi difrakcijski maksimumi su od  $\alpha$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (korund).
- Slika 21. Ovisnost količine  $\text{Na}^+$  iona aluminij oksidne keramike o vremenu pri različitim masenim koncentracijama  $\text{HNO}_3$  otopine.
- Slika 22. Ovisnost količine eluiranih  $\text{Mg}^{2+}$  iona iz aluminij oksidne keramike o vremenu pri različitim masenim koncentracijama  $\text{HNO}_3$  otopine.
- Slika 23. Ovisnost količine eluiranih  $\text{Ca}^{2+}$  iona iz aluminij oksidne keramike o vremenu pri različitim masenim koncentracijama  $\text{HNO}_3$  otopine.

- Slika 24. Ovisnost količine eluiranih  $\text{Al}^{3+}$  iona iz aluminij oksidne keramike o vremenu pri različitim masenim koncentracijama  $\text{HNO}_3$  otopine.
- Slika 25. Ovisnost ukupne količine eluiranih iona (zbroj količine eluiranih iona  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) iz aluminij oksidne keramike o koncentraciji  $\text{HNO}_3$  kiseline za različita vremena izlaganja.
- Slika 26. Linearna ovisnost kvadrata ukupne količine eluiranih iona u  $\text{HNO}_3$  kiseline o vremenu, za određivanje parabolne konstante brzine reakcije.



## Popis tablica

- Tablica 1. Tijek proizvodnje keramičkih materijala [3].
- Tablica 2. Skupljanje nekih keramičkih materijala [3].
- Tablica 3. Tipične temperature sinteriranja keramičkih materijala [3].
- Tablica 4. Usporedba svojstava keramike, metala i polimera [3].
- Tablica 5. Kemijski sastav sirovine i keramičkog praha aluminij oksida ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).
- Tablica 6. Rezultati mjerenja tvrdoće po Vickersu, HV0,1.
- Tablica 7. Rezultati mjerenja tvrdoće po Vickersu, HV0,2.
- Tablica 8. Rezultati mjerenja tvrdoće po Vickersu, HV0,5.
- Tablica 9. Rezultati mjerenja tvrdoće po Vickersu, HV1.
- Tablica 10. Standardno odstupanje izmjerene mikrotvrdoće i srednje vrijednosti dijagonala
- Tablica 11. Rezultati linearne regresijske analize prema Meyerovu modelu.
- Tablica 12. Parametri  $F_0$ ,  $a_1$  i  $a_2$  modela prema jednadžbi (7) za  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramiku.
- Tablica 13. Uvjeti mjerenja koncentracije iona  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{Si}^{4+}$  AAS metodom
- Tablica 14. Kemijski sastav sirovine i keramičkog praha aluminij oksida ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )
- Tablica 15. Vrijednosti ionskih radijusa Mg, Ca, Si, Na, Fe i Al
- Tablica 16. Razlika u veličini radijusa elemenata u odnosu na aluminij i valenciju (naboj)
- Tablica 17. Vrijednost parabolne konstante brzine korozije ( $K_p$ ) za  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramiku pri različitim koncentracijama otopine dušične kiseline ( $\text{HNO}_3$ ).

# 1. UVOD

Proizvodnja anorganskih nemetalnih materijala je jedna od najatraktivnijih gospodarskih grana razvijenih zemalja svijeta. Keramički materijali ubrajaju se u skupinu anorganskih nemetalnih materijala koji su sastavljeni od metalnih i nemetalnih elemenata povezani ionskim i/ili kovalentnim vezama. Najvažniji materijal zbog svoje izuzetno široke primjene iz grupe oksidne keramike je aluminij oksidna ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 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.

U okviru završnog rada ispitivana je kemijska postojanost aluminij oksidne keramike ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) u različitim koncentracijama nitratne kiseline. Praćen je utjecaj koncentracije nitratne kiseline (0,3; 0,9; 1,5 i 2,1 M) i vremena izloženosti (1, 2, 3, 6 i 10 dana) djelovanja iste. Uzorci aluminij oksidne keramike čistoće su 99,8 %, ostatak su nečistoće ( $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) i pomoćno sredstvo za sinteriranje ( $\text{MgO}$ ).

Kemijska postojanost praćena je mjerenjem masene koncentracije eluiranih iona  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Al}^{3+}$  u otopinama nitratne kiseline uporabom atomske apsorpcijske spektrofotometrije (AAS). Rezultati ispitivanja iskazani su kao količina eluiranih iona  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Al}^{3+}$  po ukupnoj površini uzorka. Za procjenu brzine korozije određene su konstante brzine korozije u 0,3; 0,9; 1,5 i 2,1 M otopini nitratne kiseline ( $\text{HNO}_3$ ).

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Tehnička keramika

Riječ keramika dolazi od grčke riječi (κεραμικός) keramos što znači lončarska roba ili glineno posuđe. Keramika se u prošlosti gotovo isključivo koristila za posuđe, ali tijekom godina razvili su se mnogi 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. Zahvaljujući velikoj tvrdoći, keramiku je moguće primjeniti za obradu čelika i drugih materijala. Zahvaljujući velikoj tvrdoći i otpornosti na trošenje, keramika je gotovo savršeni materijal za strojne dijelove i industrijska postrojenja gdje se javlja veliko trenje. Zbog navedenih svojstava keramički materijali koriste se u proizvodnji papira, tekstila, žice, lima itd. Pojedine vrste novih keramičkih materijala podnose vrlo visoke temperature što ukazuje na veliku mogućnost primjene keramičkih materijala u autoindustriji. Suvremeni motori zahtijevaju što veću učinkovitost i što manju emisiju plinova i čestica, a to je moguće postići povećanjem njihove radne temperature. Upravo zbog dobrog podnošenja visokih temperatura smatra se da će u budućnosti većina dijelova automobilskih motora biti izrađena iz keramičkih materijala. [2]

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 se u pravilu oblikuju pri sobnoj temperaturi iz sirove mase nakon čega se podvrgavaju postupku pečenja, odnosno sinteriranja, pri visokim temperaturama nakon čega tek postižu svoja konačna svojstva.

U anglosaksonskim jezicima pojam «ceramics» obuhvaća i staklo, emajl, staklokeramiku i anorganska vezivna sredstva (cement, vapno, gips). [3]

## 2.2. Podjela tehničke keramike

Tehnička keramika se dijeliti:

- prema obliku i veličini zrna,
- prema namjeni i
- prema kemijskom sastavu.

- **Podjela keramike prema obliku i veličini zrna:**

- **Gruba keramika**

- ima veličinu zrna od 0,1 mm do 0,2 mm,
    - koristi se u proizvodnji opeka i drugih konvencionalnih vatrostalnih materijala.

- **Fina keramika**

- sastavni dijelovi mikrostrukture manji su od 0,1 mm,
    - koristi se u proizvodnji keramike za kuhinjsko posuđe, ukrasnu keramiku, keramiku za sanitarije, zidne i podne pločice, te brusna sredstva na keramičkoj osnovi.

- **Podjela tehničke keramike prema namjeni:**

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

- **Visokokvalitetna keramika:** visokorazvijen, visokokvalitetan keramički materijal koji je pretežno nemetalan i anorganski te posjeduje određena svrhovita svojstva.
- **Konstruktivna keramika (inženjerska keramika):** podrazumijeva materijale koji u bilo kojem obliku moraju izdržati mehanička opterećenja (npr. savojna i tlačna).
- **Elektrokeramika:** visokokvalitetna keramika koja se, na temelju svojih specifičnih svojstava, primjenjuje u elektrotehnici i elektronicima.
- **Rezna keramika:** visokokvalitetna keramika, visoka otpornost na trošenje i visoke temperature, prikladna za izradu alata za obradu odvajanjem čestica (tokarenje, bušenje, glodanje).
- **Biokeramika:** visokokvalitetna keramika, primjenjuje se u medicini, tj. u ljudskom organizmu (za nadomjestke, izradu i popravak tvrdog tkiva, kostiju i zubi).
- **Podjela tehničke keramike prema kemijskom (mineralnom) sastavu**

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

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

#### - **Silikatna 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 koalin, glinenci i talk (milovka) koji sadrže silicij. Sinteriranjem se dobiva višefazni izradak koji sadrži kristalnu fazu i visok udio staklene faze (> 20 %) čiji je glavni sastojak silicij oksid ( $\text{SiO}_2$ ). 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 [3,4].

Velika primjena silikatne keramike je 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.

#### **- Oksidna keramika**

Pod pojmom oksidna keramika podrazumijeva se uglavnom materijal koji se sastoji od jednokomponentnih metalnih oksida (> 90 %) koji su izgrađeni od jedne kristalne faze [3]. 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, magnezij oksid, cirkonij oksid, titan oksid.

Osim jednokomponentnih keramičkih materijala postoje i višekomponentni keramički materijali. Primjeri višekomponentnog sustava oksidne keramike su: mješana oksidna keramika (npr. aluminij titan, olovo cirkonij-titanat), kompozitna keramika (npr. aluminij oksid ojačan cirkonij oksidom).

#### **- Neoksidna keramika**

Skupini neoksidne keramike pripadaju materijali na temelju spojeva bora, ugljika, dušika i silicija (ovdje se ne ubrajaju ugljični proizvodi od amornog grafita) [3]. Najvažniji predstavnici neoksidne keramike jesu: silicij karbid (SiC), silicij nitrid (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), aluminij nitrid (AlN), bor-karbid (B<sub>4</sub>C<sub>3</sub>) i dr.

### 2.3. Aluminij oksidna keramika ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

Aluminij oksidna keramika ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 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 keramike),
- niska žilavost,
- visoka čvrstoća,
- visoka tvrdoća,
- temperaturna stabilnost,
- velika otpornost abrazijskom trošenju,
- dobar električni izolator,
- otpornost prema djelovanju agresivne okoline (osim ograničene otpornost prema lužinama),
- korozijska postojanost pri povišenim temperaturama,
- niska cijena sirovine.

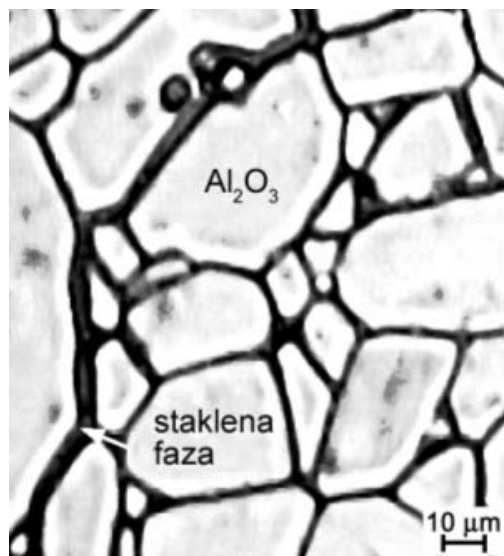
Zbog navedenih svojstava aluminij oksidna keramika primjenjuje se u sljedećim područjima:

- 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,
- mjernoj tehnici za zaštitne cijevi termoelemenata za mjerenja pri visokim temperaturama,
- 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 [3]*

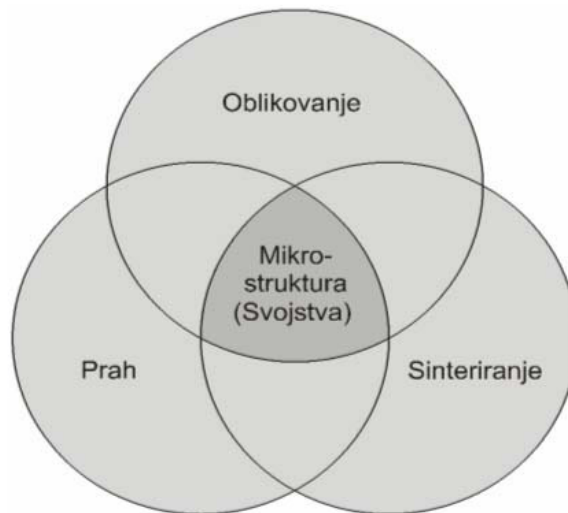


*Slika 2. Mikrostruktura grubokristalne aluminij oksidne keramike [3]*



## 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 [3].



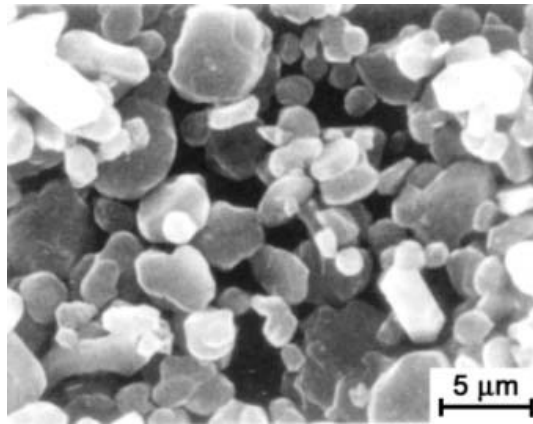
*Slika 3. Utjecajni elementi na mikrostrukturu keramike*

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

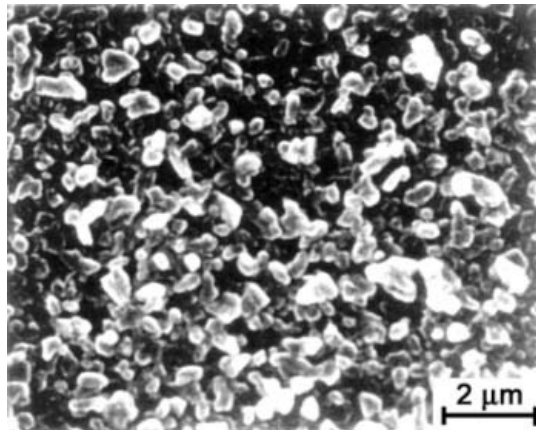
### 2.4.1. Sirovine i aditivi

Tehnička keramika dobiva se od čistih prirodnih minerala (oksida, nitrida, borida, karbida...) ili kemijskom sintezom elemenata kisika, dušika, ugljika, bora i silicij s metalima, na primjer: aluminijem, cirkonijem, titanom i njihovim legurama [4]. 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. Grubozrnati  $Al_2O_3$  prah [3]*



*Slika 5. Finozrnati  $Al_2O_3$  prah [3]*

Pomoćna sredstva (aditivi) su:

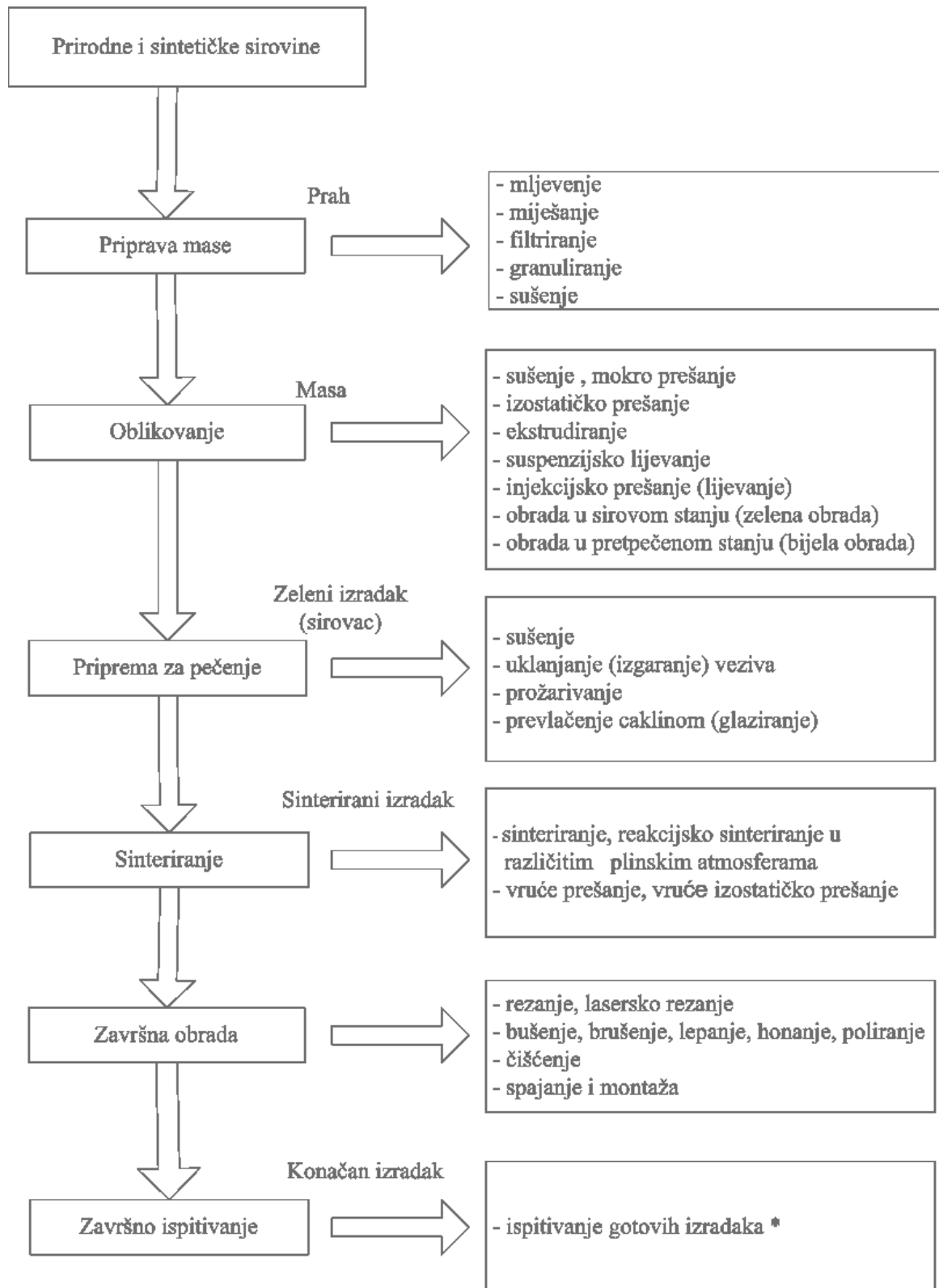
- pomoćna sredstva za oblikovaje (uglavnom organske tvari):

- 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 [3]



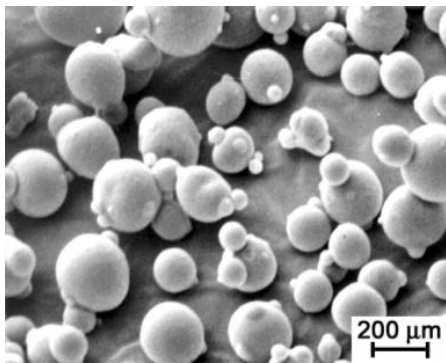
\* - po specifičnim zahtjevima kupaca

## 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:

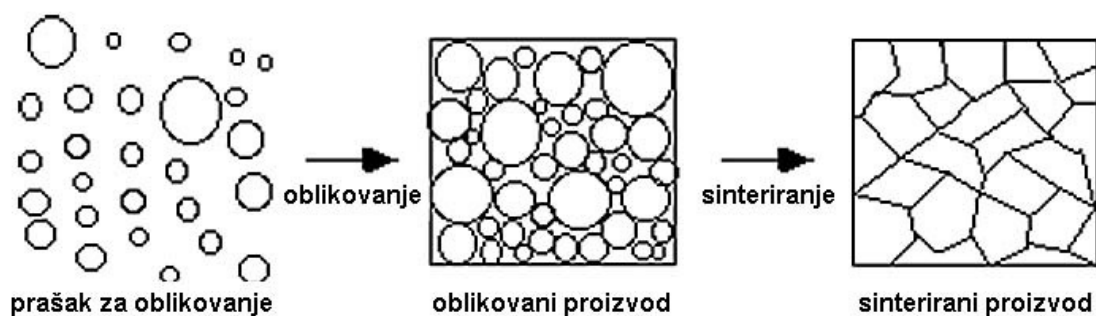
- u obliku suspenzije za lijevanje,
- u obliku praha za prešanje (slika 6),
- u obliku keramičkog tijesta za ekstrudiranje.



*Slika 6. Granule Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> za prešanje [3]*

## 2.4.3. Oblikovanje

Oblikovanjem se postiže zgušnjavanje mase čime se dobiva dovoljna čvrstoća i oblik koji omogućuju daljnju 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) pojavit će se zaostala naprezanja i doći će do deformacije [3]. Izbor postupka oblikovanja ovisi o geometriji i veličini proizvoda, kao i o zahtjevima koji se pred njega postavljaju.



*Slika 7. Zgušnjavanje mase oblikovanjem za daljnju obradu (sinteriranje)*

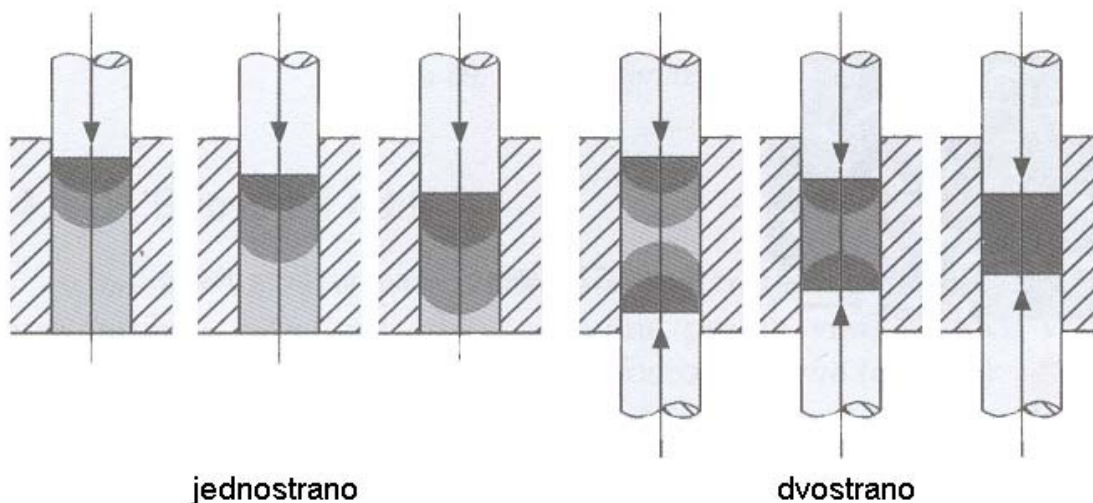
Postupci oblikovanja keramike mogu se podijeliti u nekoliko osnovnih skupina prema udjelu vode:

- 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 %.

## • **Prešanje**

### - **Suho prešanje**

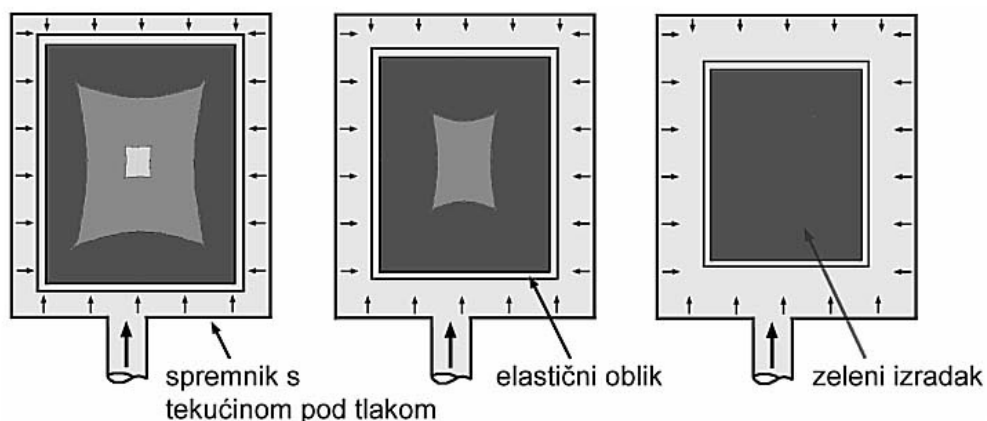
Suho prešanje koristi se uglavnom za izradu velikih oblika točno određenih dimenzija. Pri suhom prešanju sipljiv prah se zgušnjuje u čeličnom kalupu koji ima oblik izratka. Slika 8 prikazuje jednostrani i dvostrani postupak suhog prešanja. Dvostruko prešanje je povoljnije, jer je područje zgušnjavanja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



Slika 8. Suho prešanje [3]

**- Izostatičko prešanje**

Izostatičko prešanje, (slika 9), koristi se za dobivanje sirovca 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 [3]

Izrada određenih proizvoda moguće je potpuno automatizirati (svjećice, 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

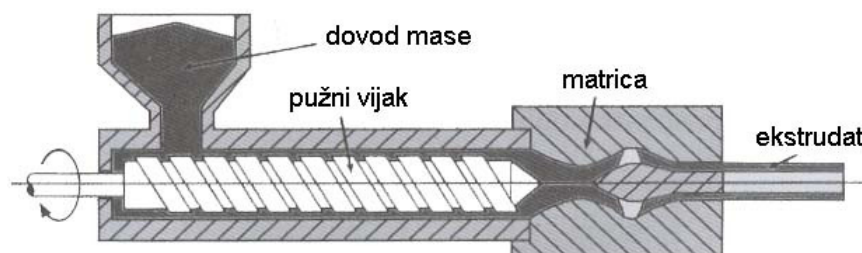
zgušnjavanja tih masa je s druge strane ograničen jer mogu podnijeti ograničena tlačna opterećenja. Njihov stupanj zgušnjavanja je manji nego u slučaju suhog prešanja. I ovdje se prije sinteriranja prešani dijelovi moraju sušiti.

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

- **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 [3]

- **Injekcijsko prešanje**

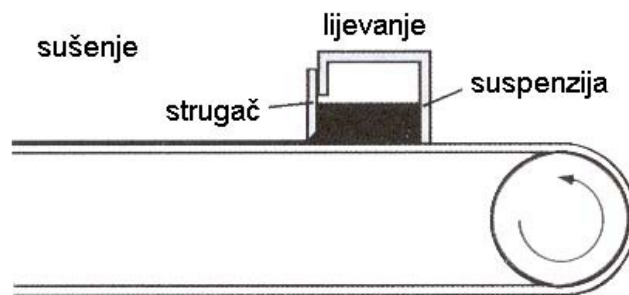
Prikladno je za masovnu izradu složenijih dijelova.

- **Lijevanje suspenzije**

Pri suspenzijskom lijevanju keramička masa ulijeva 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*

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. Sinteriranje (pečenje)**

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 [3]*

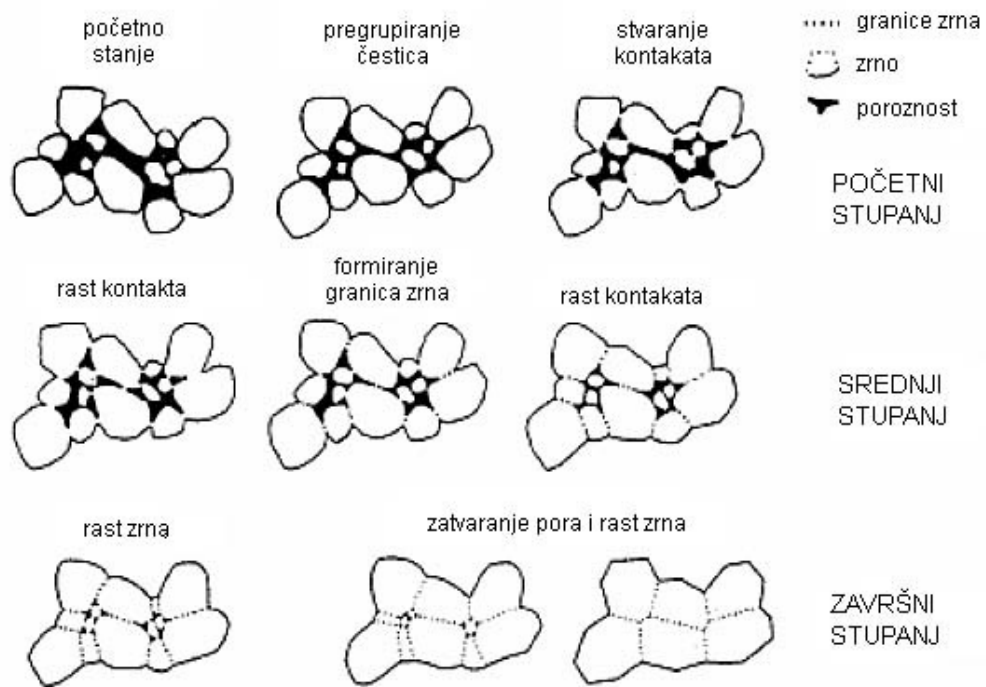
Materijal	Skupljanje, S
SISIC / RSIC*	~ 0%
SSIC**	18 – 20%
Porozni kordijerit	~ 3%
Porculan od glinice	~ 13 – 16%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	cca. 18%
ZrO <sub>2</sub>	~ 25%

\*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 otpresaka i povećanje njegove mehaničke čvrstoće tijekom zagrijavanja.



Slika 12. Rast zrna tijekom procesa sinteriranja [3]

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

Slika 3. Tipične temperature sinteriranja keramičkih materijala [3]

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 ispod temperatura tališta (oko  $2/3 T_t$ ), tako da je izradak još u krutom stanju pri čemu 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

## 2.5. Svojstva tehničke keramike

Zbog specifičnih svojstava keramičkih materijala koja često nisu dostižna ostalim materijalima (tablica 4) keramički proizvodi imaju široku primjenu.

Tablica 4. Usporedba svojstava keramike, metala i polimera [3]

	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:**

- velika tvrdoća,
- velika čvrstoća,
- visoke dopuštene temperature 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 i
- mala i velika toplinska vodljivost.

### **Nedostaci tehničke keramike općenito jesu:**

- 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.

Druge moguće metode nagrizanja su: elektrolitičko nagrizanje, nagrizanje u talinama soli, ionsko nagrizanje, toplinsko bojanje, plazma nagrizanje, termokemijsko nagrizanje, reljefno poliranje [2].

## **2.6. Kemijska postojanost keramike**

Općenito se kemijska postojanost materijala ili korozijska otpornost definira kao sposobnost materijala da se suprotstavi razaranju uslijed fizikalnih ili kemijskih promjena izazvanih djelovanjem okolnog medija (plina, kapljevina ili krutih agresivnih čestica). Pod pojmom korozija podrazumjeva se reakcija materijala sa njegovom okolinom, koja uzrokuje mjerljive ili vidljive promjene materijala i može dovesti do korozijskog oštećenja (DIN 50 900).

Korozija dolazi iz latinske riječi *corrodere*, što znači oglodati, nagristi.

Tehnički materijali se dijele u sljedeće skupine [6]:

1. Metali i legure (kovine i slitine)
2. Polimeri
3. Keramika
4. Kompoziti

Materijali u svakoj grupi imaju različitu strukturu i svojstva.

Pojam korozije se primarno odnosi samo na metale i legure. Pored metala, korozivnom razaranju podliježu nemetali (beton i druge vrste građevinskog materijala, a također staklo i keramika) i tvari organskog podrijetla (drvo, plastične mase, premazi, tekstil i drugi materijali). Korozija kod metala i legura je elektrokemijski proces.

Budući da keramika nije vodljivi materijal korozija kod keramike najčešće je posljedica različite topljivosti u različitim medijima. Za razliku od metala, keramički materijali se smatraju korozijski postojanima, zato što je brzina korozije znatno niža nego kod metala.

## **Kemijska postojanost materijala anorganskog podrijetla ovisi o [7]:**

- njihovom kemijskom i mineraloškom sastavu,
- poroznosti,
- strukturi,
- svojstvima i sastavu agresivnog medija,
- temperaturi,
- tlaku,
- i brzini kretanja agresivnog medija.

Između grupa materijala (silikatna, oksidna i neoksidna keramika), kao i između pojedinih materijala, postoje značajne razlike u ponašanju u različitim uvjetima korozije, kao i u korozijskoj postojanosti.

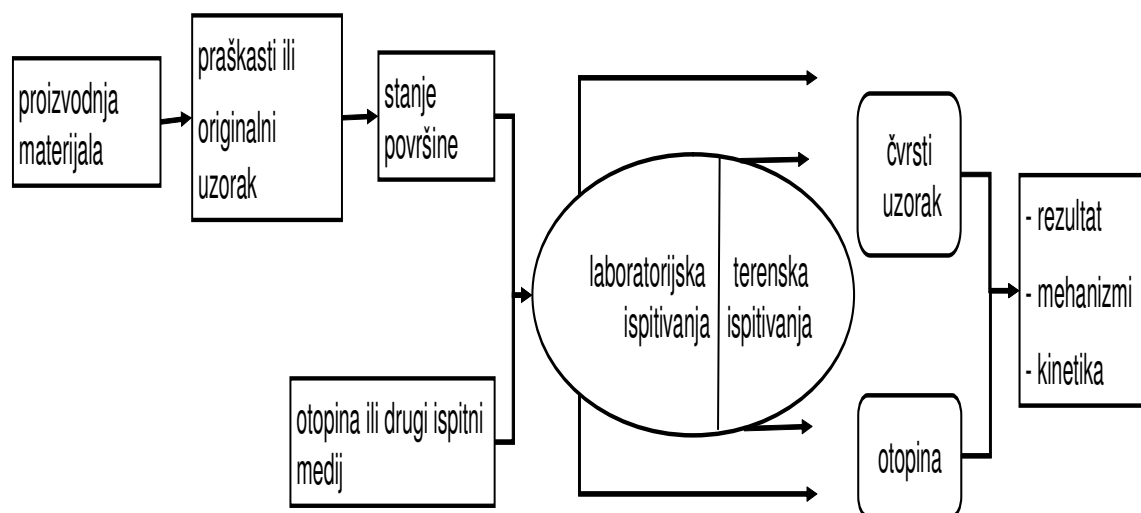
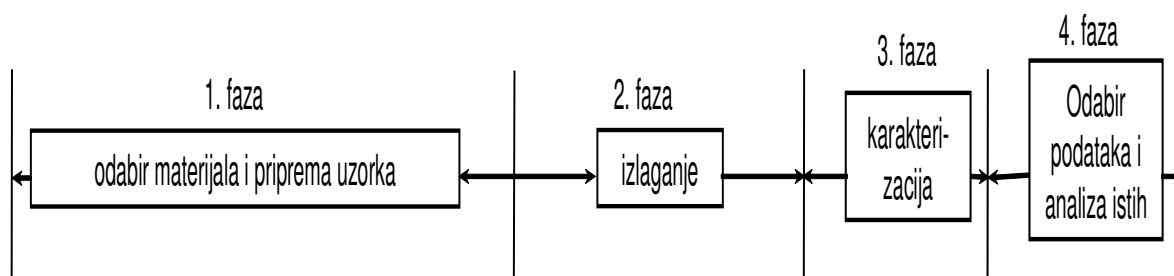
### **2.6.1. Metodologija ispitivanja kemijske postojanosti**

Sva korozijska ispitivanja uključuju dvije glavne komponente:

- ispitni uzorak,
- ispitna okolina (medij).

Cilj korozijskih ispitivanja je procijeniti kemijsku postojanost materijala. Procjena kemijske postojanosti materijala sadrži sljedeće faze (slika 14) [8]:

- odabir materijala i priprema uzoraka,
- izlaganje agresivnom mediju,
- karakterizacija,
- odabir podataka i analiza istih.



Slika 14. Faze koje su uključene u procjenu kemijske postojanosti [8]

## 2.6.2. Kemijski mehanizmi korozije keramike

Razlikujemo nekoliko kemijskih mehanizama korozije kristalnih materijala [8]:

- Kongruentno otapanje uz jednostavnu disocijaciju,
- Kongruentno otapanje uz kemijsku reakciju sa otapalom,
- Inkongruentno otapanje uz nastajanje kristalne faze kao produkta reakcije,
- Inkongruentno otapanje uz nastajanje amorfnih slojeva,
- Ionska izmjena.

### • Kongruentno otapanje uz jednostavnu disocijaciju

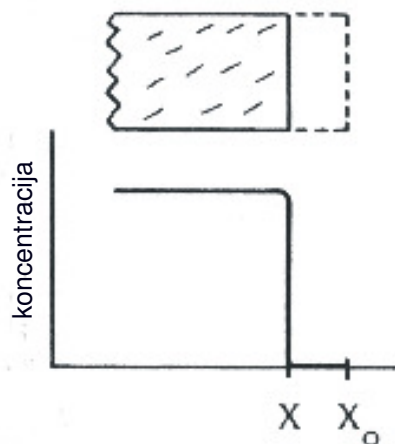
“Kongruentno” znači da je odnos kemijskih elemenata konstituenata u otopini isti kao u čvrstoj tvari koja se otapa.

Kao primjer može poslužiti vruće prešana monofazna keramika  $MgF_2$  koja se koristi kao optički materijal u vidljivom i bližem infracrvenom području.

$MgF_2$  otapa se u vodi uz jednostavnu reakciju disocijacije:



Reakcija ne ovisi o pH vrijednosti. Kako se kristal otapa površina kristalnih zrna se povlači (otapanje ne mora biti ravnomjerno). Na površini se ne formira zaštitni sloj (slika 15).



Slika 15. Kongruentno otapanje uz ravnomjerno povlačenje površine koja se otapa

[8]

### • Kongruentno otapanje uz kemijsku reakciju sa otapalom



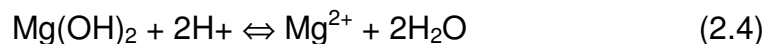
Otapanje je kiselo – bazna reakcija ili reakcija hidrolize. Produkti kemijske reakcije nisu čvrste tvari i povlačenje površine je bez formiranja površinskih slojeva (slika 16). Kao primjer može poslužiti otapanje vatrostalnog materijala MgO u kiseljoj otopini koji je otporan na visoke temperature:



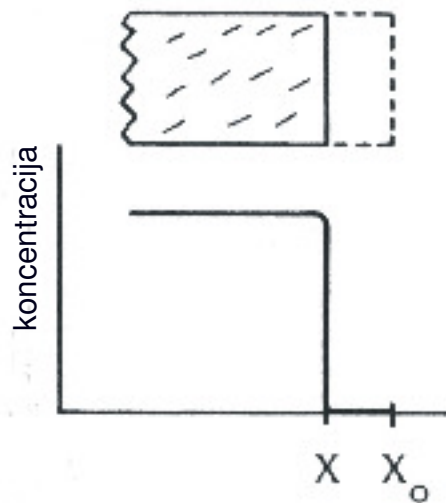
Međutim MgO je nestabilan u prisutnosti vode, zbog toga imamo i kompeticijsku reakciju:



Koji se opet otapa u kiseljoj otopini:



Kod niskih pH vrijednosti odvijat će se reakcija po jednadžbi (2.2), a u neutralnom području reakcija hidrolize (jednadžba broj 2.3). Brzina i mehanizam kemijske reakcije ovisi o pH vrijednosti. Površina koja se otapa povlači se ravnomjerno (kao i za kongruentno otapanje uz jednostavnu disocijaciju) (slika 15).



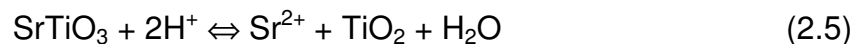
*Slika 16. Kongruentno otapanje uz kemijsku reakciju sa otapalom – ravnomjerno povlačenje površine koja se otapa [8]*

- **Inkongruentno otapanje uz nastajanje kristalne faze kao produkta reakcije**

Tijekom inkongruentnog otapanja dolazi do reakcije keramičkog materijala sa otopinom uz formiranje nove čvrste faze različitog sastava.

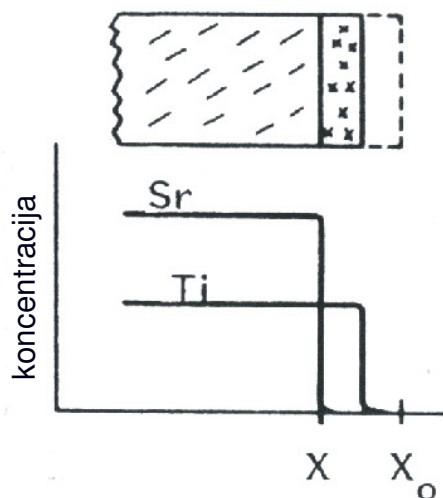
Koncentracija otopljene tvari ne javlja se u istoj količini kao u izvornoj čvrstoj tvari. U svim slučajevima nalazi se manje topivi produkt reakcije koji se može i ne mora akumulirati na otopljenoj površini formirajući sloj kao zaštitnu barijeru.

Primjer inkongruencijskog otapanja:



Dobro kristalizirani stroncijev titan reagira sa vodenom otopinom uz otpuštanje iona stroncija u otopinu, a preostali titan pretvara se u teško topivi  $\text{TiO}_2$  (slika 17).

Ako na površini nastaje produkt reakcije, koncentracija Sr naglo pada na nulu na reakcijskoj površini, a koncentracija Ti postaje veća u odnosu na originalnu površinu.

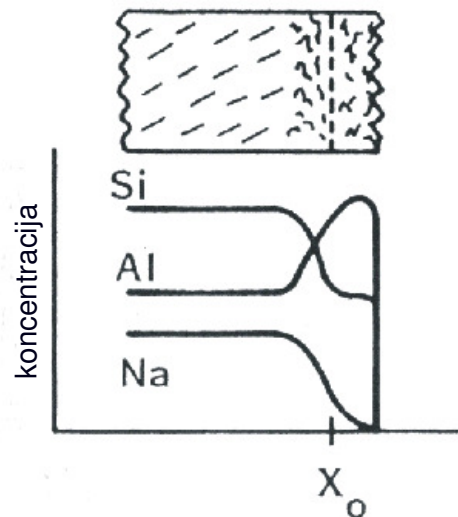
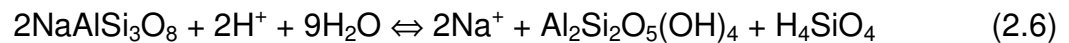


Slika 17. Inkongruentno otapanje uz pojavu produkata kemijske reakcije na površini [8]

- **Inkongruentno otapanje uz nastajanje amornih slojeva**

Različite vrste reakcija javljaju se kod aluminosilikatnih materijala. Produkt reakcije razlikuje se po kemijskom sastavu od polaznog keramičkog materijala (slika 18). Na površini aluminosilikatnog materijala nastaju parcijalno hidrolizirani, polimerizirani silicijev i aluminijev tetraedar. Produkt kemijske reakcije je često amorfne strukture i naziva se "gel sloj". Kemijski modificirana površina može ostati netaknuta.

Natrij aluminosilikat je tipičan primjer:



*Slika 18. Korozija površine uz kemijsku reakciju između otapala i površine materijala [8]*

Naglašena je promjena u kemijskom sastavu kroz sloj "gela" uz dodatne promjene u gustoći i teksturi.

- **Ionska izmjena**

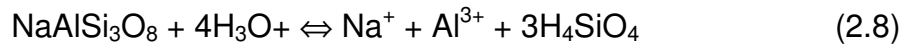
Reakcije ionske izmjene su one u kojima se pokretni ioni izlučuju iz jako otpornog keramičkog materijala ostavljajući osnovni materijal više manje netaknut (slika 19).

Kao primjer ponovno može poslužiti natrij aluminosilikat.

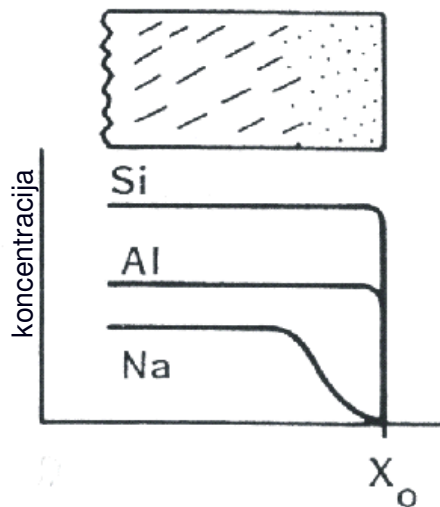


Nema oštne granice između otapanja površine uz kontinuirano formiranje gel sloja i reakcije ionske izmjene. Također je kao dodatna popratna reakcija prisutno neznatno i kongruentno otapanje.

Kao primjer može poslužiti sljedeća reakcija:



Ukupna brzina korozije je zbroj brzina svih kemijskih reakcija. Važno je da li je ili nije čvrsta faza u ravnoteži sa otopinom.



Slika 19. Izlučivanje natrija iz aluminosilikatnog stakla [8]

Originalna površina je sačuvana (više ili manje) sa istim omjerom Si/Al. Prisutan je kontinuirani gubitak natrija koji se izlučuje kroz površinski sloj.

### 2.6.3. Brzina korozijske reakcije keramike sa kristalnom strukturom

Modeli otapanja keramike i kristala temelje se na tradicionalnoj teoriji kinetike kemijske reakcije.

Na površini između otopljenih kristala i vodene otopine dolazi do heterogenih reakcija.

Reakcije se sastoje od sljedećih koraka:

- a) prijenos reaktanata na površinu materijala,

- b) adsorpcija reaktanata,
- c) kemijska reakcija između agresivnih adsorbiranih vrsta i nekih dijelova na površini kristalne strukture,
- d) desorpcija produkata reakcije i
- e) prijenos produkata reakcije u otopinu.

Najsporiji korak određuje ukupnu brzinu kemijske reakcije. Brzina reakcije je kontrolirana ili prijenosnim mehanizmom (koraci pod a i e) ili brzinom reakcije na površini (korak pod c).

#### **2.6.4. Oblici korozije keramike**

Za karakterizaciju korozijskih procesa kod anorganskih materijala treba uzeti u obzir slijedeće pojavne oblike korozije [3]:

- POVRŠINSKA KOROZIJA – korozija se odvija ravnomjerno po površini uzorka.
- SELEKTIVNA KOROZIJA – iz materijala se izlučuju lakše topljivi sastojci.
- TOČKASTA KOROZIJA – mjesta napada su nesavršenosti na površini (nečistoće, napukline, pore,...).
- INTERKRISTALNA KOROZIJA – korozija napreduje duž granica zrna.

#### **2.6.5. Vrste korozije**

Ovisno o vrsti korozijskog medija u praksi se razlikuju tri tipa korozije [3]:

- korozija u kapljevitoj fazi,
- korozija u talinama,
- korozija uzrokovana vrućim plinovima.

- **Korozija u kapljevitoj fazi**

Korozija u kapljevitoj fazi nastaje djelovanjem vode, kiselina, lužina,... Ovaj tip korozije ima najveće značenje u strojogradnji i gradnji postrojenja.

Poseban je slučaj hidrotermalna korozija, to znači, korozija u vodi ili vodenoj pari pri temperaturama višim od 100 °C i povišenom tlaku.

Za ispitivanje kemijske postojanosti (otpornosti na koroziju) keramičkih materijala nema propisanih normi.

Prema literaturnim podacima ispitivanja se najčešće provode u sljedećim uvjetima:

- izlaganjem ispitnih uzoraka korozivnom mediju pri sobnoj temperaturi (vrijeme ispitivanja 10 do 100 dana),
- izlaganjem ispitnih uzoraka korozivnom mediju pri povišenim temperaturama (vrijeme ispitivanja 5 do 50 dana),
- izlaganjem ispitnih uzoraka u autoklavima pri povišenoj temperaturi i tlaku (vrijeme ispitivanja 1 do 5 dana).

- **Za određivanje intenziteta korozije u kapljevitoj fazi primjenjuju se slijedeći postupci [3]:**

- a) Ispitivanje penetrantima**

Nakon izlaganja uzorak se pere i suši te uranja u obojenu otopinu. Veličina obojenja je mjera za veličinu korozije. Na uzorcima koji su odrezani okomito na površinu može se odrediti dubina prodiranja otopine. Metoda ispitivanja penetrantima nije potpuno pouzdana stoga ju je potrebno kombinirati s drugim metodama ispitivanja.

- b) Promjene dimenzija**

Određivanje promjena dimenzija npr. debljina stijenki, primjenjuje se u slučaju površinske korozije, ali se ne može primjeniti u slučaju interkristalne korozije.

- c) Gubitak mase  $\Delta m$**

Jedna od metoda je određivanje gubitka mase ( $\Delta m$ ) iskazane u gramima po  $\text{cm}^2$  ispitnog uzorka.

Ako je gubitak mase zbog korozije:

$>1000 \text{ mg/cm}^2 \text{ god}$  – potpuno uništenje unutar jednog dana

$100 - 999 \text{ mg/cm}^2 \text{ god}$  – ne preporučuje se za uporabu dulje od jednog mjeseca

$50 - 100 \text{ mg/cm}^2 \text{ god}$  - ne preporučuje se za uporabu dulje od godine dana

$10 - 49 \text{ mg/cm}^2 \text{ god}$  – nužan oprez, ovisno o specifičnoj primjeni

$0,3 - 9,9 \text{ mg/cm}^2 \text{ god}$  – preporučuje se za dulju uporabu

$< 0,2 \text{ mg/cm}^2 \text{ god}$  – preporučuje se za dulju uporabu, bez korozije.

#### **d) Smanjenje savojne čvrstoće $\Delta R_s$**

Smanjenje savojne čvrstoće ukazuje na utjecaj procesa korozije na mehaničku otpornost, a time i na vijek trajanja keramičkih dijelova.

#### **e) Smanjenje tvrdoće $\Delta HV$**

Posljedica korozije ispitnih uzoraka je vidljivo smanjenje tvrdoće. Međutim izmjerene vrijednosti tvrdoće jako osciliraju, te se iz njih ne mogu izvući pouzdani zaključci.

#### **f) Otpornost na trošenje**

Tribološka ispitivanja na korodiranim uzorcima omogućuju procjenjivanje trajnosti dijelova u korozivnim medijima.

#### **g) Ispitivanje optičkim mikroskopom i pretražnim elektronskim mikroskopom**

Ispitivanjem korodiranih uzoraka optičkim mikroskopom i pretražnim elektronskim mikroskopom može se pratiti proces i mehanizam korozije tijekom vremena.

#### **• Korozija u talinama**

Mehanizam korozije keramike su različiti pri djelovanju anorganskih nemetalnih talina (kao što su npr. rastaljene soli, oksidi, troska i stakla) i metalnih talina. Reakcija između anorganskih talina i keramike ovisi o nizu čimbenika od kojih su najvažniji:

- viskoznost taline,
- kiselost ili lužnatost taline,
- kemijski sastav i topljivost produkata reakcije,
- kemijski sastav glavnih i sporednih faza keramike,
- kvašenje keramike talinom.

Za razliku od oksidnih keramika, neoksidne keramike pokazuju vrlo visoku korozivnu otpornost na djelovanje metalnih taljevina.

Pri procjeni korozivnog ponašanja materijala u talini treba uzeti u obzir:

- toplinska opterećenja,
- kemijske utjecaje,

- vrstu materijala koji se ispituje i
- mehanička opterećenja.

Za razliku od korozije u kapljevitoj fazi, za ispitivanje korozije djelovanjem taline postoje određene norme.

- **Korozija uzrokovana vrućim plinovima**

Načelno su svi oksidni materijali otporni na zraku i oksidirajućoj atmosferi gotovo do blizu taljenja.

Svi neoksidni materijali su osjetljivi na kisik pri temperaturama višim od 1200 °C. Mnogi neoksidni materijali, kao na primjer materijali na bazi SiC, stvaraju, kada su izloženi oksidaciji, gusti zaštitni sloj silicij (IV) oksida koji štiti od daljnje oksidacije. Korozijsko ponašanje keramike pri izlaganju drugim plinovima (Cl<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> itd.) nije dovoljno poznato.

Ispitivanje korozije u vrućim plinovima obavlja se izlaganjem uzoraka poznatim koncentracijama plina pri određenoj temperaturi. Korozijska postojanost u pravilu se određuje mikroskopskim ispitivanjima korodiranih uzoraka.

## **2.7. Literaturni pregled istraživanja aluminijske oksidne keramike**

Korozija kod tehničke keramike razlikuje se od korozije metala već u samom gubitku materijala. Kod metala korozija se odvija elektrokemijskim procesom, a kod keramike radi se o topljivosti materijala u agresivnoj sredini. Odnosno, dolazi do izmjene iona ili atoma između keramičkog materijala i agresivnog medija[9].

Tehnička keramika je kemijski postojanija ne zato što kod nje ne dolazi do gubitka materijala već zato što je proces korozije puno sporiji nego kod metala ili čak i polimera. Tajna njezine postojanosti je u njenoj mikrostrukturi i kemijskom sastavu [3].

Kod aluminijske oksidne keramike dolazi najčešće do pojave točkaste i interkristalne korozije. Točkasta korozija nastaje zbog aditiva koji se dodaju suspenziju prilikom proizvodnje keramike. Kod aluminijske oksidne keramike obično



se dodaju mali udjeli  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{MgO}$ .  $\text{Na}_2\text{O}$  i  $\text{MgO}$  koji stvaraju pojedinačne kristale u strukturi sastava  $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  (spinel) ili  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ , koji se još označava kao  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Točkasta korozija nije kritična kod ove vrste keramike, zato što do reakcije dolazi na površini pa su veća oštećenja prisutna samo u površinskom dijelu. No kritično za keramički dio može biti posljednji stadij koji dovodi do loma ako se iz točkaste korozije kroz mikrostrukturu razvije interkristalna korozija. Interkristalna korozija kod keramike javlja se najčešće na granicama zrna i/ili na staklenoj/kristalnoj fazi koja se izlučuje na granicama zrna. Karakteristična je za keramike koje se sinteriraju u prisustvu tekuće faze poput aluminij oksidne keramike s udjelom  $\text{Al}_2\text{O}_3$  manjim od 99,5 %.

Kod keramičkih materijala ističu se dva tipa kemijske postojanosti, a to su otpornost na koroziju u kiselinama i lužinama.

Aluminij oksidna keramika s udjelom  $\text{Al}_2\text{O}_3$  većim od 99,5 % ima najmanju brzinu korozije u kiselinama i lužinama. Pri normalnim temperaturama ova vrsta keramike obično je odlično otporna na koroziju. Povišenjem temperature smanjuje se kemijska postojanost. Tablica 5. prikazuje neke podatke o otpornosti na koroziju aluminij oksidne keramike s udjelom  $\text{Al}_2\text{O}_3$  većim od 99,7 % u kiselom i lužnatom mediju.

Tablica 5. Kemijska postojanost aluminij oksidne keramike [3]

Materijal			$\text{Al}_2\text{O}_3$ (99,7 %)	
Medij	Formula	Koncentracija	NT	50 °C
Aluminij klorid	$\text{AlCl}_3$	10 %	++	++
Amonijak	$\text{NH}_4\text{OH}$	koncentrirana, 25 %	++	++
Amonij nitrat	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	50 %	++	++
Borna kiselina	$\text{H}_3\text{BO}_3$	hl. zasić. otop.	++	++
Željezo III-klorid	$\text{FeCl}_3$	45 %	++	++
Fluoridna kiselina	$\text{HF}$	koncentrirana, 40 %	++	-
Kalij nitrat	$\text{KNO}_3$	20 %	++	++
Kalij permanganat	$\text{KMnO}_4$	5 %	++	++
Kloridna-nitratna	$\text{HCl-HNO}_3$	koncentrirana	++	-

Materijal			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (99,7 %)	
Medij	Formula	Koncentracija	NT	50 °C
kiselina				
Bakr (II)-sulfat	CuSO <sub>4</sub>	25 %	++	++
Magnezij sulfat	MgSO <sub>4</sub>	4 %	++	++
Natrij klorid	NaCl	hl. zasić. otop.	++	++
Natrij peroksid	Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10 %	++	++
Natrij sulfid	Na <sub>2</sub> S	50 %	++	++
Natrij hidroksid	NaOH	10 %	++	+
Natrij hidroksid	NaOH	30 %	++	+
Fosfatna kiselina	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	koncentrirana, 85 %	++	-
Nitratna kiselina	HNO <sub>3</sub>	koncentrirana, 65 %	++	+
Kloridna kiselina	HCl	koncentrirana, 36 %	++	++
Sulfatna kiselina	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	koncentrirana, 98 %	++	+
Sulfatna kiselina	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	50 %	++	+

NT - normalna temperatura;

++ - otporno;

+ - djelomično otporno,

- - neotporno.

Otpornost na koroziju u kiselinama i lužinama može se mjeriti pomoću gubitka mase (mg/cm<sup>2</sup> god.). Tablica koja slijedi daje konkretne podatke kemijske postojanosti aluminijske oksidne keramike i silicij karbida u sulfatnoj, fosfatnoj, kloridnoj i fluoridnoj kiselini. Rezultati su prikazani kao gubitak mase u mg/cm<sup>2</sup> u jednoj godini.

Tablica 6. Kemijska postojanost  $Al_2O_3$  i SiC u otopinama kiselina [9]

mediji	Maseni udio, %	Temperatura, °C	Gubitak mase, (mg / cm <sup>2</sup> god.)	
			Rekristalizirani silicij karbid	Gusto sinteriran aluminij oksid (>99 % $Al_2O_3$ )
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98	100	1,8	65,0
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	85	100	< 0,2	< 1000
HCl	25	70	< 0,2	72,0
HF	53	25	< 0,2	20,0

Ako se vrijednosti u tablici 6. usporede s oznakama kemijske postojanosti iz tablice 5. uočava se neusporedivost podataka o kemijskoj postojanosti keramike, koji su prikupljeni od različitih ispitivača. Ta nemogućnost usporedbe rezultata prisutna je zbog primjene različitih metoda ispitivanja. Zato se navedeni literaturni podaci smatraju samo smjernicama i okvirnim pokazateljima ponašanja aluminij oksidne keramike u kiselom mediju.

Aluminij oksidna keramika poznata je po svojoj kemijskoj postojanosti u korozivnim vodenim otopinama pri sobnoj temperaturi. No već je spomenuta da joj kemijska postojanost opada s povišenjem temperature. Iz rezultata, prikazanih u tablici 7. može se uočiti da se količina eluiranih iona smanjuje s povećanjem koncentracije kloridne kiseline. Dakle, temperatura i koncentracija otopina najviše utječu na topljivost aluminij oksidne keramike.

Tablica 7. Količina eluiranih iona aluminij oksidne keramike u HCl nakon 110 dana izlaganja [8]

Temep., °C	Koncetracija otopine HCl, %	Količina otopljenih iona iz gusto sinteriranog aluminij oksida; w, %						
		Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	Ti
50	20	0,006	0,003	--	0,0001	--	0,0011	--
70	20	0,410	0,206	0,00139	0,0072	0,0060	0,0429	0,0086
90	20	0,693	0,327	0,00383	0,0123	0,0245	0,0672	0,00121
70	30	0,295	0,159	0,00112	0,0053	0,0050	0,0313	0,00067

Koroziju aluminij oksidne keramike,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u otopinama kiselina kod visoke temperature i tlaka ispitali su *M. Schacht i suradnici* [10]. U istraživanjima je korištena monolitna aluminij oksidna keramika (99,7 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ALC), kojoj je povećana žilavost dodatkom cirkonija (ZTA) i keramika visoke čistoće (99,99 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , TAL). Polirani uzorci izloženi su djelovanju vodenih otopina HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i  $\text{H}_3\text{PO}_4$  koncentracije: 0,1 mol/kg. Ispitivanje je obavljeno kroz 50 sati uz povišeni tlak i temperaturu.

ALC je komercijalna keramika visoke čistoće koja sadrži MgO kao dodatak za sinteriranje i uobičajene nečistoće  $\text{SiO}_2$ , CaO,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{TiO}_2$ . Raspodjela veličine zrna je široka. Zbog disperzije čestica  $\text{ZrO}_2$  u  $\text{Al}_2\text{O}_3$  osnovu,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zrna u ZTA keramici su manja i jednoličnijeg oblika. Zrna  $\text{ZrO}_2$  su locirana u obliku nepravilnih čestica duž granica zrna  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ili na spojevima između tri ili četiri  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zrna. Mikrostruktura  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike (TAL) visoke čistoće sastoji se uglavnom od jednoličnih zrna. Pore su male i manje ih je u odnosu na ostala dva komercijalna keramička materijala.

Korozija aluminij oksidne keramike u vodenim otopinama određena je topljivošću  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i topljivih faza na granicama zrna. Kemijski sastav granice zrna važan je za procjenu utjecaja granice zrna na korozijsku otpornost keramičkih materijala. Raspodjela nečistoća određena je topljivošću kationa u kristalnoj rešetci aluminijske (stvaranje čvrste otopine). Ove topljivosti su male zbog razlika u naboju i ionskom radiusu  $\text{Mg}^{2+}$  (72 pm),  $\text{Ti}^{4+}$  (68 pm),  $\text{Zr}^{4+}$  (72 pm),  $\text{Ca}^{2+}$  (100 pm),  $\text{Si}^{4+}$  (42 pm) u odnosu na naboj i ionski radius  $\text{Al}^{3+}$  (53,5 pm) [11]. Ion  $\text{Ca}^{2+}$  posjeduje najmanju topljivost. Ako je prekoračena granica topljivosti kationa u

$\text{Al}_2\text{O}_3$  oni se izdvajaju (segregiraju) na granici zrna keramičkih materijala. Koncentriranje  $\text{Ca}^{2+}$  je vrlo visoko sa faktorom do 4800 te se nalazi uglavnom na granici zrna [12, 13]. Ako je uz  $\text{Ca}^{2+}$  prisutan i  $\text{Mg}^{2+}$  tada je gomilanje  $\text{Ca}^{2+}$  manje i njegova raspodjela je mnogo jednoličnija [14, 15].

Silicij, itrij, cirkonij i titan također se segregiraju na granici zrna polikristalne aluminijske oksidne keramike. Nađeno je da prisutnost magnezija u polikristalnoj  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramici sprečava koncentriranje silicija na granici zrna porastom topljivosti u rešetki aluminijske oksidne keramike. Ako je prekoračena granica topljivosti  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  oni se koncentriraju na granici zrna kao amorfna, staklena sekundarna faza.

Za granice zrna istraživanih keramika može se zaključiti sljedeće: U materijalu TAl zbog malog sadržaja nečistoća odvija se segregacija Si, Na, Ca i Mg na granici zrna ali koncentracija nije dovoljna da se formira faza na granici zrna. Segregacija Fe nije istražena. Budući da  $\text{Fe}^{3+}$  nosi isti naboj kao i  $\text{Al}^{3+}$  i nije značajno veći (ionski radius  $\text{Fe}^{3+}$  je 64 pm,  $\text{Al}^{3+}$  je 53,5 pm), očekuje se vrlo slaba prisutnost Fe na granici zrna. Kod komercijalne keramike ALC postoji faza na granici zrna. Budući da dodatak Mg povećava topljivost  $\text{Si}^{4+}$  u rešetki aluminijske oksidne keramike, formiranje faze na granici zrna je ograničeno. Materijal ZTA je vrlo jako kontaminiran sa Fe. Pored Fe sadrži dosta Mg, Si, Ca i Ti. Ovdje vjerojatno dolazi do formiranja faze na granici zrna bogatom sa Ca, Si, Al i Zr.

Obogaćivanje granice zrna kationima čiji su naboji i radijusi različiti od aluminijske oksidne keramike kao što su  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  uzrokuje napetost rešetke aluminijske oksidne keramike. S porastom sadržaja nečistoća smanjuje se energija vezivanja. Ovo olakšava napad korozivnog medija na tim mjestima.

Intenzitet napada na granici zrna ovisi o čistoći materijala, budući da nečistoće poput  $\text{SiO}_2$  i  $\text{CaO}$  ili dodataka za sinteriranje kao što je  $\text{MgO}$  su slabo topljivi u  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , za vrijeme procesa sinteriranja kreću se prema granicama zrna gdje segregiraju ili tvore nove faze. Aluminijska oksidna keramika visoke čistoće TAL pokazuje najveću otpornost interkristalnoj koroziji. ZTA ima veću otpornost interkristalnoj koroziji od ALC zahvaljujući  $\text{ZrO}_2$  česticama na granici zrna.

Porast temperature kod konstantnog tlaka od 27 MPa uzrokom je znatnog smanjenja gustoće i disocijacije kiselina u temperaturnom području između 340 °C i 400 °C. Zato se smanjuje topljivost oksida, faza na granici zrna i formiranje korozivnih produkata sa porastom temperature preko 360 °C.

U HCl, se smanjuje topljivost  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sa porastom temperature i neznatna je iznad  $340^\circ\text{C}$ , budući da se smanjuje stabilnost  $\text{Al}^{3+}$  i  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ . Shodno tome gubitak mase je nizak iznad  $340^\circ\text{C}$ . U  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , brzina otapanja  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i korozivskih produkata su visoke do  $290^\circ\text{C}$ . Također je došlo do značajnog gubitka mase. Iznad  $340^\circ\text{C}$ , smanjuje se topljivost korozivskih produkata. Nije se formirao površinski sloj koji štiti od korozije. Gubitak mase je visok do  $390^\circ\text{C}$ . Pretpostavlja se da je veći gubitak mase u sulfatnoj kiselini nego u kloridnoj uzrokovan formiranjem kompleksa  $\text{Al}(\text{SO}_4)^+$  i  $\text{Al}(\text{SO}_4)^-$ . U fosfatnoj kiselini formira se zaštitni sloj  $\text{AlPO}_4$  u temperaturnom području od  $240^\circ\text{C}$  do  $500^\circ\text{C}$  pa je gubitak mase mali.

*Xue-Mei Yue* [16] i suradnici proučavali su korozivsko ponašanje monokristalne aluminij oksidne keramike u argonu, zraku i atmosferi vodene pare kod  $1700\text{--}2000^\circ\text{C}$  u razdoblju od 10 sati. Nakon izlaganja korozivnoj atmosferi masa i volumen su ostali nepromijenjeni, a pojavile su se bijele točke. Početna temperatura na kojoj su se pojavile bijele točke za argon i zrak bila je  $1800^\circ\text{C}$ , za argon i vodenu paru  $1900^\circ\text{C}$  a za zrak i vodenu paru  $2000^\circ\text{C}$ . Veličina ovih točaka je različita kada je materijal izložen različitim korozivskim uvjetima. Ispitivanjem bijelih točaka uočeno je da osim Al i O koji su jedini elementi detektirani na cijeloj površini, na bijelim su točkama također detektirani Ca, Na, Mg i Si koji pripadaju nečistoćama u kristalnom materijalu. Jedino nije detektirana prisutnost Fe.

Nečistoće uključene u monokristale difundiraju van, reagiraju sa površinom  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike i srastaju na površini materijala pri visokim temperaturama. Odsutnost Fe u bijelim točkama možda je posljedica neizlaska Fe iz kristalne rešetke  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike i slabije pokretljivosti. Nečistoće u bijelim točkama su u amorfnom (staklenom) stanju. Korozivska oštećenja unutar materijala nisu primjećena.

Vidljivo je da na početku korozivskog procesa nečistoće imaju važan utjecaj na korozivsko ponašanje monokristalne aluminij oksidne keramike formiranjem bijelih točaka na površini materijala. Međutim, daljnjim izlaganjem korozivnoj sredini, bijele mrlje otparavaju i materijal pokazuje dobru korozivsku otpornost i zato nisu vidljiva korozivska oštećenja u unutrašnjosti materijala nakon korozije od 10 sati kao i nakon 30 sati. Rezultat je potpuno različit od onog za polikristalnu aluminij oksidnu keramiku, u kojoj nečistoće skupljene na granici zrna imaju važnu ulogu u korozivskom ponašanju tako što povećavaju dubinu korozije u keramičkom

materijalu. Korozijska oštećenja u polikristalnoj aluminij oksidnoj keramici postaju mnogo ozbiljnija s povećanjem vremena ekspozicije.

Savojna čvrstoća (otpornost na savijanje) monokristalne aluminij oksidne keramike nakon korozijskog ispitivanja vidljivo je povećana i ne može se dovesti u vezu sa korozijskim uvjetima. Čvrstoća se neznatno mijenja do 1400 °C. Daljnjim povećanjem temperature čvrstoća se povećava. Porast čvrstoće toplinskom obradom može se pripisati zatvaranju pukotina koje su nastale strojnom obradom uzoraka.

*K. Oda i T. Yoshio* [17] proučavali su korozijsko ponašanje i čvrstoću aluminij oksidne keramike s udjelom  $\text{Al}_2\text{O}_3$  od 99 %, 99,9 % i 99,99 % u vodi pri temperaturi od 300 °C i tlaku od 8,6 MPa. Vrijeme izloženosti navednim uvjetima bilo je od 1 do 10 dana. Nađeno je da se gubitak mase aluminij oksidne keramike može pripisati otapanju nečistoća po granicama zrna:  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Na}_2\text{O}$ . Gubitak mase uslijed korozije aluminij oksidne keramike se linearno smanjuje s smanjenjem količine nečistoća. Jasno je da je korozijska otpornost aluminij oksidne keramike u uskoj vezi s njenom čistoćom. Isto tako stupanj smanjenja čvrstoće je u korelaciji s količinom nečistoća u aluminij oksidnoj keramici. Iz rezultata dobivenih XRD i SEM analizom površine aluminij oksidne keramike prije i nakon hidrotermalnog djelovanja može se zaključiti da je riječ o interkristalnoj koroziji koja se odvija po granicama zrna.

*T. Sato* [18] proučavao je korozijsko ponašanje aluminij oksidne keramike u otopini natrij hidroksida pri temperaturi od 150-200 °C. Rezultati istraživanja pokazali su da se savojna čvrstoća korodirane aluminij oksidne keramike smanjuje s povećanjem stupnja otapanja.

## • EKSPERIMENTALNI DIO

Priprema praha aluminij oksida ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), oblikovanje uzoraka i sinteriranje obavljeno je u tvrtki Applied Ceramics, Inc., Fremont, Kalifornija, USA.

### 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. Određivanje faznog sastava praha aluminij oksida

Fazni sastav praha aluminij oksida određen je rendgenskom difrakcijskom analizom pod sljedećim uvjetima:

Aparat:	Philips, PW 1830
Tip goniometra:	Okomiti
Početni kut [ $^{\circ}2\Theta$ ]:	5
Završni kut [ $^{\circ}2\Theta$ ]:	75
Korak [ $^{\circ}2\Theta$ ]:	0,02
Interval koraka [s]:	2
Divergencijski otvor:	Fiksan
Ozračena površina [ $\text{mm}^2$ ]:	120
Materijal anode:	Cu
Napon cijevi:	40 kV
Anodna struja:	30 mA
Rotacija uzorka:	Da



### 3.3. Kemijska postojanost aluminij oksidne keramike

Uzorci dimenzija 0,8 cm × 1,0 cm × 2,0 cm su oprani destiliranom vodom u ultrazvučnoj kupelji i sušeni u sušioniku na temperaturi od  $150 \pm 5$  °C, 4 sata. Potom je određena masa i ukupna površina uzoraka ( $\text{cm}^2$ ). Masa uzoraka određena je na preciznoj analitičkoj vagi s točnošću mjerenja  $10^{-5}$  g (Ohaus, Analytical plus). Svaki uzorak prenesen je u polipropilensku (PP) epruvetu, te im je dodano po 5 ml otopine korozivnog medija tako da je uzorak bio posve okružen korozivnim medijem.

Ispitivanje kemijske postojanosti aluminij oksidne keramike provedeno je u vremenu od 24, 48, 72, 144 i 240 sata u sljedećim medijima: 0,3 M  $\text{HNO}_3$ , 0,9 M  $\text{HNO}_3$ , 1,5 M  $\text{HNO}_3$  i 2,1 M  $\text{HNO}_3$ .

Nakon isteka navedenih vremenskih intervala otopina je odjeljena od keramike. Uzorci keramike su isprani destiliranom vodom te osušeni na temperaturi od 150 °C i izmjerena im je masa. Budući da nije bilo mjerljivih promjena mase uzoraka keramike (mjerenjem mase analitičkom vagom s točnošću od  $10^{-5}$  g) u izdvojenim eluatima određena je masena koncentracija iona  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{Si}^{4+}$ .

Masena koncentracija navedenih iona određena je atomskim apsorpcijskim spektrofotometrom (AAS, AA-6800, Shimadzu). Sva ispitivanja provedena su paralelno na 5 uzoraka.

Uvjeti određivanja koncentracije iona  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{Si}^{4+}$  u eluatima nakon procesa korozije prikazana su u tablici 13.

Tablica 13. Uvjeti mjerenja koncentracije iona  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{Si}^{4+}$  AAS metodom

kemijski element	Valna duljina, $\lambda$ , nm	izvor zračenja	gorivi plin
Aluminij (Al)	309,3	šuplja katoda od Al	Acetilen + dušični oksidul
Kalcij (Ca)	422,7	šuplja katoda od Ca	Acetilen + zrak
Natrij (Na)	589,0	šuplja katoda od Na	Acetilen + zrak
Željezo (Fe)	248,3	šuplja katoda od Fe	Acetilen + zrak
Magnezij (Mg)	285,2	šuplja katoda od Mg	Acetilen + zrak
Silicij (Si)	251,6	šuplja katoda od Si	Acetilen + dušični oksidul

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 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 14.

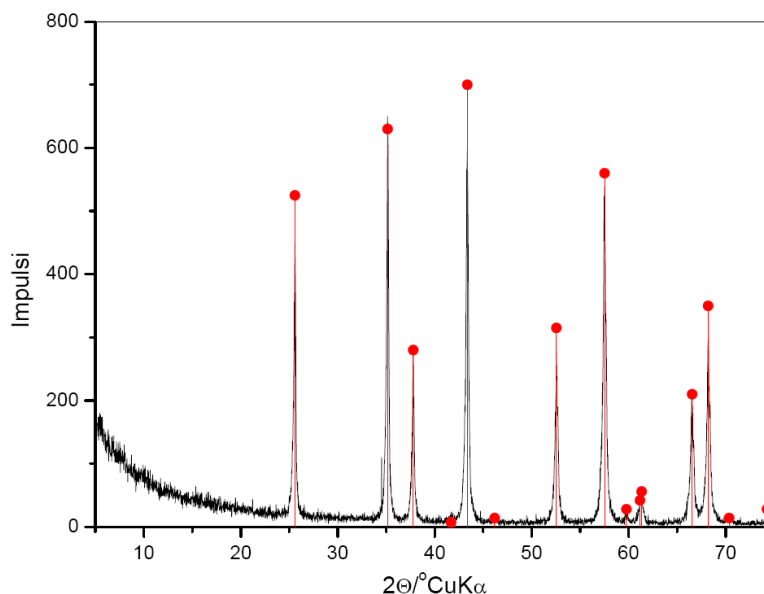
Tablica 14. Kemijski sastav sirovine i keramičkog praha aluminij oksida ( $Al_2O_3$ )

uzorak $Al_2O_3$	w, %								
	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	ZnO	LiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
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 14) može se uočiti da prah sadrži 99,828 %  $Al_2O_3$ , zbroj udjela ostali oksida je 0,172 %.

### 4.2. Fazni sastav keramičkog praha aluminij oksida

Rezultati određivanja faznog sastava keramičkog praha aluminij oksida prikazani su na slici 20. Svi difrakcijski maksimumi pripadaju  $\alpha$ -  $Al_2O_3$  (korund, JCPDS kartica 46-1212).



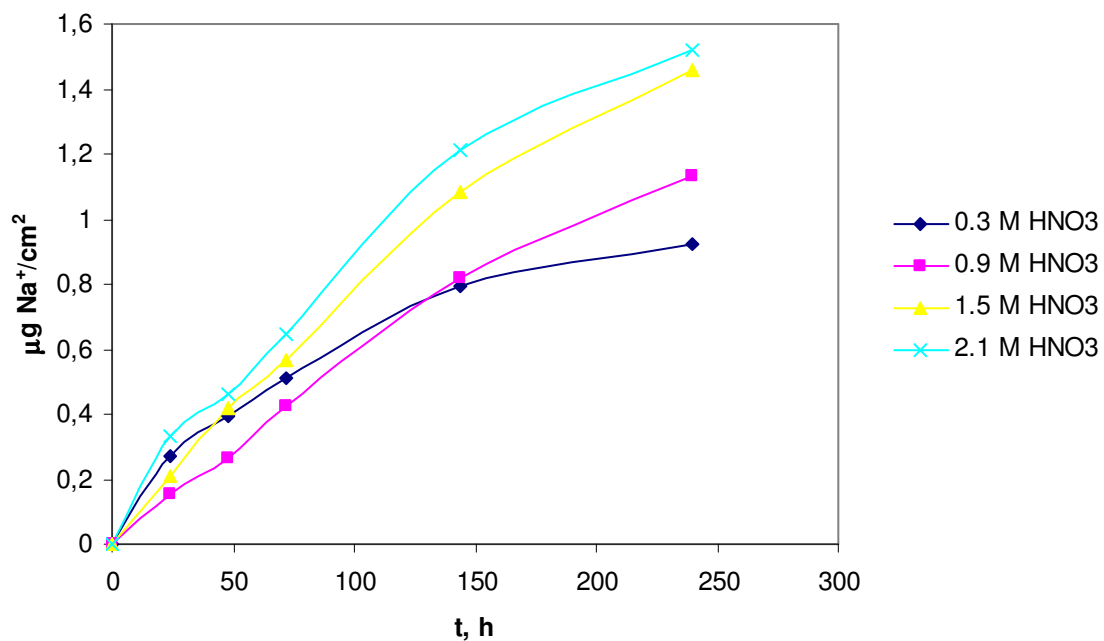
*Slika 20. Difraktogram keramičkog praha aluminij oksida. Svi difrakcijski maksimumi su od  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (korund).*

### 4.3. Rezultati ispitivanja kemijske postojanosti aluminij oksidne keramike

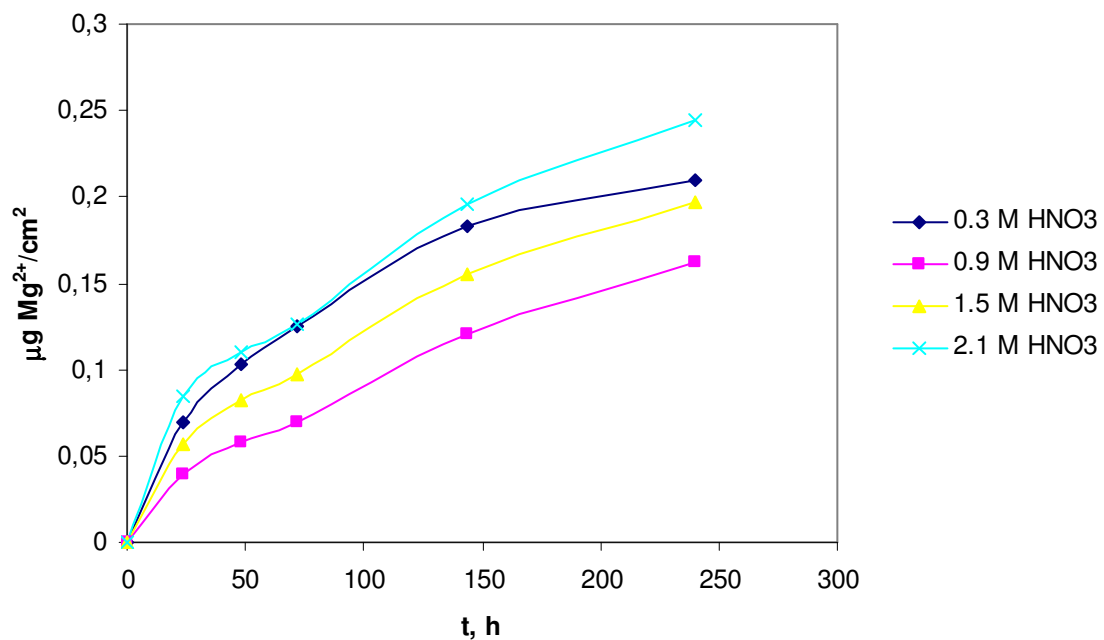
Tijekom korozivskog ispitivanja masa uzoraka ostala je nepromijenjena (mjerenjem mase na analitičkoj vagi sa točnošću od  $10^{-5}$  g). Mehanizmi odgovorni za korozivske procese promatrani su određivanjem količine izlučenih iona u korozivskoj otopini.

Ispitan je utjecaj koncentracije otopine nitratne kiseline na količinu eluiranih iona  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{Al}^{3+}$  iz aluminij oksidne keramike ovisno o vremenu izloženosti djelovanja navedenih medija. Sva ispitivanja su provedena u sljedećim otopinama: 0,3 M  $\text{HNO}_3$ , 0,9 M  $\text{HNO}_3$ , 1,5 M  $\text{HNO}_3$  i 2,1 M  $\text{HNO}_3$ .

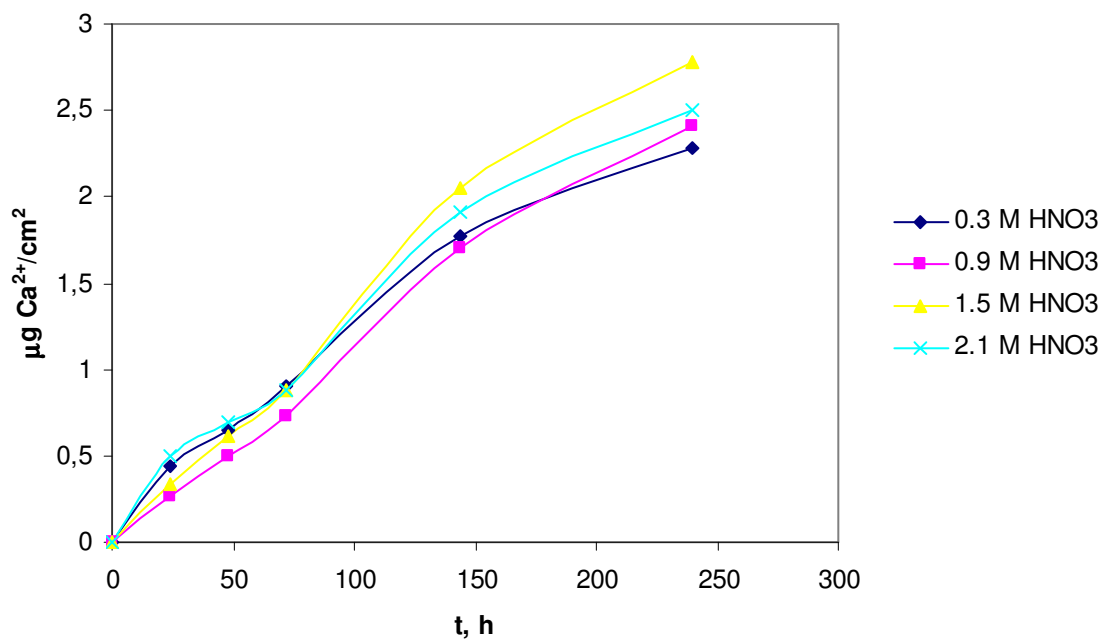
Slike 21, 22, 23 i 24 prikazuju količinu eluiranih iona  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Al}^{3+}$  iz aluminij oksidne keramike ovisno o vremenu izloženosti u različitim masenim koncentracijama nitratne kiseline. Količina iona  $\text{Si}^{4+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  je bila ispod granice detekcije atomskom apsorpcijskom spektrofotometrijom.



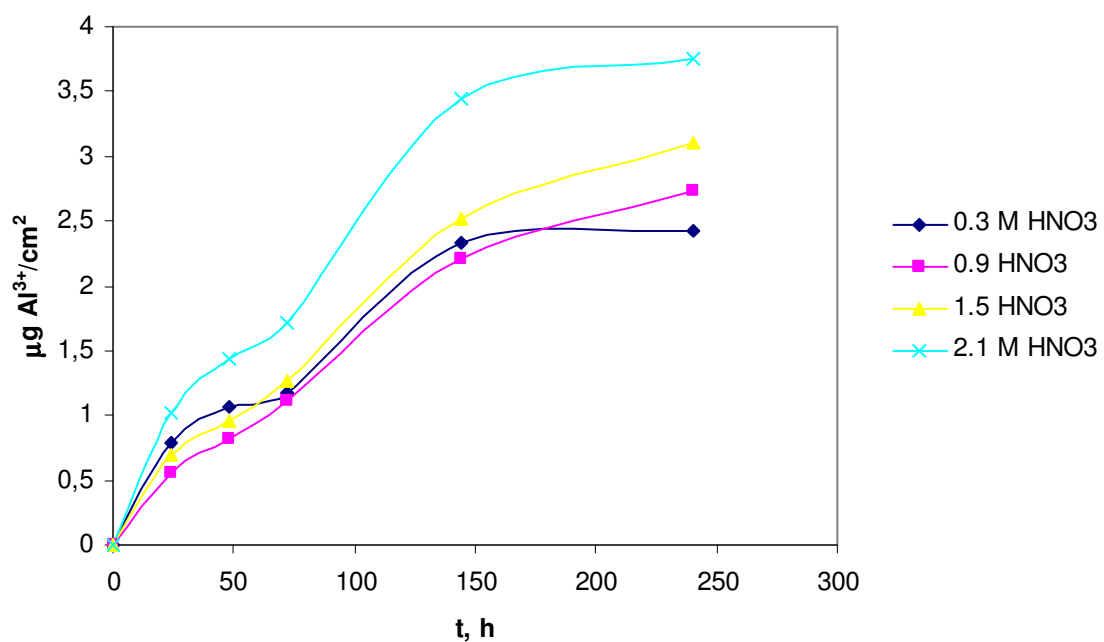
Slika 21. Ovisnost količine Na<sup>+</sup> iona aluminij oksidne keramike o vremenu pri različitim masenim koncentracijama HNO<sub>3</sub> otopine



Slika 22. Ovisnost količine eluiranih Mg<sup>2+</sup> iona iz aluminij oksidne keramike o vremenu pri različitim masenim koncentracijama HNO<sub>3</sub> otopine



Slika 23. Ovisnost količine eluiranih  $\text{Ca}^{2+}$  iona iz aluminij oksidne keramike o vremenu pri različitim masenim koncentracijama  $\text{HNO}_3$  otopine



Slika 24. Ovisnost količine eluiranih  $\text{Al}^{3+}$  iona iz aluminij oksidne keramike o vremenu pri različitim masenim koncentracijama  $\text{HNO}_3$  otopine

Na temelju rezultata prikazanih na slikama 21, 22, 23 i 24 može se uočiti da su se tijekom izloženosti otopinama nitratne kiseline različitih molarnih koncentracija eluirali ioni  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Al}^{3+}$ . Pored iona  $\text{Al}^{3+}$  koji pripadaju osnovnom materijalu u eluatima su određeni i ioni  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Na}^+$ , koji pripadaju nečistoćama, te ioni  $\text{Mg}^{2+}$  koji se dodaje u obliku MgO kao pomoćno sredstvo za sinteriranje. Nadalje može se uočiti da količina eluiranih iona  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Al}^{3+}$  ovisi o koncentraciji korozivnog medija i vremenu izloženosti. Najveća količina eluiranih iona izmjerena je u nitratnoj kiselini najviše molarne koncentracije (2,1 M  $\text{HNO}_3$ ), a s smanjenjem koncentracije (0,3 M; 0,9 M i 1,5 M  $\text{HNO}_3$ ) se smanjuje.

Raspodjela magnezija, kalcija, natrija, silicija i željeza u aluminij oksidnoj keramici određena je njihovom sposobnošću ugradnje u strukturu aluminij oksidne keramike. Sposobnost stvaranja čvrste otopine ovisi o razlici naboja Mg, Ca, Na, Si, Fe i Al (tablica 15).

Tablica 15. Vrijednosti ionskih radijusa Mg, Ca, Si, Na, Fe i Al

R, Ionski radijus, pm	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Na}^+$	$\text{Si}^{4+}$	$\text{Fe}^{3+}$
	57	79	106	98	26	67

Da bi nastale čvrste otopine sa potpunom topljivošću između dvije komponente, moraju biti zadovoljeni sljedeći uvjeti [5]:

1. Tip strukture: Obje komponente moraju imati istu strukturu.
2. Faktor valencije (naboj): Obje komponente moraju biti iste valencije (naboja). Ako ovaj uvjet nije zadovoljen pojavit će se kristalni defekti u kristalnoj rešetki osnovne komponente (otapala).
3. Faktor veličine iona: Općenito razlika u veličini radijusa iona otapala i otopljene tvari ne smije biti veća od  $\pm 15\%$ .
4. Kemijski afinitet: Komponente ne smiju imati preveliki kemijski afinitet (prekomjernu razliku u koeficijentu elektronegativnosti) jedna prema drugoj jer u tom slučaju mogu nastati kemijski spojevi.

Razlika u veličini radijusa pojedinih elemenata (otopljenih tvari) u odnosu na aluminij (otapalo) računa se prema sljedećem izrazu:

$$\text{npr. } \Delta R (\text{Mg-Al}) = \frac{R (\text{Mg}) - R (\text{Al})}{R (\text{Al})} \cdot 100 = \frac{79-57}{57} \cdot 100 = +39 \%$$

Razlike u veličini radijusa (R) pojedinih elemenata u odnosu na aluminij kao i njihova valencija (naboj) prikazani su u tablici 16.

*Tablica 16. Razlika u veličini radijusa elemenata u odnosu na aluminij i valencija (naboj)*

Kemijski element	$\Delta R$ , %	Valencija
Al	0	+3
Mg	+ 39	+2
Ca	+ 86	+2
Na	+ 72	+1
Si	- 54	+4
Fe	+ 18	+3

Usporedbom naboja i ionskih radijusa Mg, Ca, Na, Si i Fe sa nabojem i ionskim radijusom Al vidljivo je da kalcij ima najveću razliku u veličini radijusa u odnosu na aluminij pa je za očekivati da će on imati i najmanju topljivost u strukturi aluminij oksida. Budući da su razlike u veličini radijusa svih elemenata (Mg, Ca, Na, Si, Fe) u odnosu na Al veće od  $\pm 15\%$  navedeni elementi uglavnom se neće otopiti u kristalnoj rešetki aluminij oksida. Zbog navedenih razlika u veličini naboja i ionskih radijusa Mg, Ca, Na, Si i Fe (u obliku oksida) segregirani su po granicama zrna keramičkog materijala.

Budući da je ukupni udio MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O, Si<sub>2</sub>O i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u aluminij oksidnoj keramici vrlo nizak (samo 0,164 %), to nije dovoljno da se po granicama zrna formira nova faza pa su segregirani po granicama zrna sa neuređenom strukturom. Kako je najveći stupanj otapanja izmjeren za elemente koji su segregirani po granicama zrna (koji nemaju uređenu strukturu) možemo zaključiti da će u procesu korozije najprije biti napadnute granice zrna (mjesto sa neuređenom strukturom).

#### 4.4. Određivanje konstante brzine korozije aluminij oksidne keramike u različitim medijima

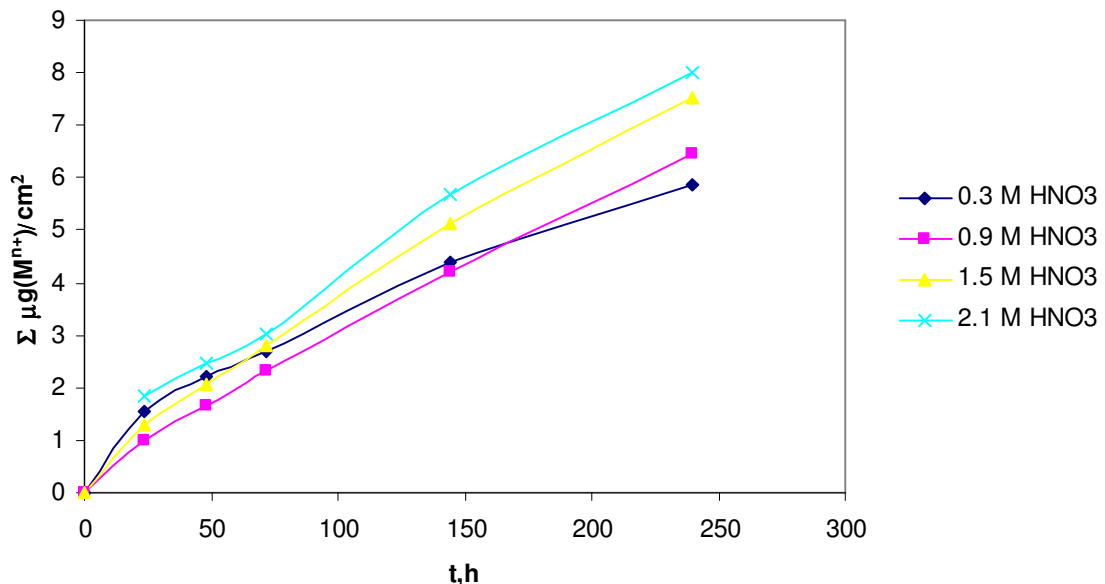
Brzina korozije  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike u otopinama različitih masenih koncentracija u kojima je provedeno ispitivanje može se iskazati jednostavnim oblikom parabolnog zakona koji se često koristi u obradi rezultata korozijskog procesa [8]:

$$\left(\sum \mu\text{gM}^{n+} / \text{cm}^2\right)^2 = K_p \cdot t$$

gdje je:

- $K_p$  ( $\mu\text{g}^2 \text{cm}^{-4} \text{s}^{-1}$ ) parabolna konstanta brzine korozije,
- $t$  (h) vrijeme izlaganja djelovanju korozivne otopine,
- $\sum \mu\text{gM}^{n+} / \text{cm}^2$  ukupna količina eluiranih iona ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Al}^{3+}$ ) po jedinici površine.

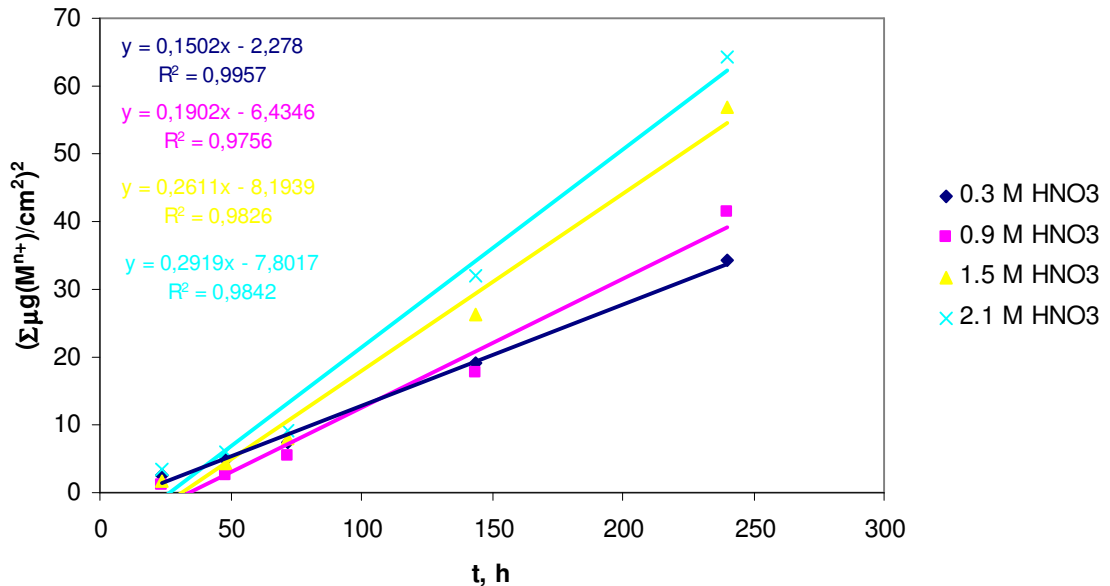
Na slici 25 prikazana je ukupna količina eluiranih iona (zbroj količine eluiranih iona  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Al}^{3+}$ ) iz aluminij oksidne keramike u određenim vremenima u otopinama nitratne kiseline. Vidljivo je da je najveća količina ukupno eluiranih iona u svim medijima pri najvišoj koncentraciji.



Slika 25. Ovisnost ukupne količine eluiranih iona (zbroj količine eluiranih iona  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Al}^{3+}$ ) iz aluminij oksidne keramike o koncentraciji  $\text{HNO}_3$  kiseline za različita vremena izlaganja.



Prikaže li se grafički ovisnost kvadrata ukupne količine eluiranih iona o vremenu izloženosti dobiva se linearan odnos (pravac). Iz nagiba pravca dobivene su vrijednosti parabolne konstante brzine korozije. Vrijednosti parabolne konstante brzine korozije kao i pripadajući koeficijenti korelacije dani su u tablici 17.



Slika 26. Linearna ovisnost kvadrata ukupne količine eluiranih iona u  $\text{HNO}_3$  kiselini o vremenu, za određivanje parabolne konstante brzine reakcije.

Tablica 17. Vrijednost parabolne konstante brzine korozije ( $K_p$ ) za  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramiku pri različitim koncentracijama otopine dušične kiseline ( $\text{HNO}_3$ ).

Molarna koncentracija $\text{HNO}_3$ kiseline, M	$K_p$ , $\mu\text{g}^2\text{cm}^{-4}\text{h}^{-1}$	$R^2$
0,3	0,1502	0,9957
0,9	0,1902	0,9756
1,5	0,2611	0,9826
2,1	0,2919	0,9848

Najveće konstante brzine korozije dobivene su za najvišu molarnu koncentraciju otopine nitratne kiseline (2,1 M). Smanjenjem koncentracije otopine nitratne kiseline konstante brzine reakcija opadaju.

## 5. ZAKLJUČCI

Na temelju rezultata provedenih ispitivanja može se zaključiti sljedeće:

- Ispitivanja su obavljena na polikristalnoj  $\alpha$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramici (korund) koja je pripravljena iz praha visoke čistoće (kemijska analiza praha pokazuje da je sadržaj  $\text{Al}_2\text{O}_3$  99,828 %).
- Rezultati ispitivanja kemijske postojanosti pokazuju da je u nitratnoj kiselini izmjerena određena količina iona  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Al}^{3+}$ , dok je koncentracija ioni  $\text{Al}^{3+}$  i  $\text{Si}^{4+}$  ispod granice detekcije atomske apsorpcijske spektrofotometrije. Ioni  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Na}^+$  pripadaju nečistoćama, a ioni  $\text{Mg}^{2+}$  pripadaju pomoćnom sredstvu za sinteriranje.
- Može se zaključiti da se korozija odvija otapanjem  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  i  $\text{Na}_2\text{O}$ , na granici zrna tj. kongruentnim otapanjem. Otapanje  $\text{Al}^{3+}$  iona iz  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike je beznačajno obzirom da je udio  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u keramici 99,828 %.
- Količina eluiranih iona raste s porastom vremena i koncentracije nitratne kiseline.
- Najmanja brzina korozije je zabilježena pri najmanjoj koncentraciji nitratne kiseline. Porastom koncentraciji nitratne kiseline rastu vrijednosti konstante brzine korozije.

## 6. POPIS LITERATURE

1. R. E. Chinn, Ceramography, The American Ceramic Society, 2002.
2. A. G. King, Ceramic Technology and Processing, William Andrew Publishing, Inc., Delhi, India, 2005.
3. T. Filetin, I. Kramer, Tehnička keramika, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2005.
4. J. S. Reed, Principles of Ceramics Processing, John Wiley & Sons, Inc., New York,
5. M. W. Barsoum, Fundamentals of Ceramics, McGraw-Hill, 2003.
6. L. Ćurković, M. Franz, V. Ivušič, Đ. Španiček, Materijali I, Interna skripta, FSB, Zagreb, 2007.
7. Alfirević i suradnici, Praktičar 2 – Strojarstvo, Školska knjiga, Zagreb, 1971.
8. D. E. Clark, K. Zoiros, Corrosion of Glass, Ceramics and Ceramic Superconductors, Noyes Publications, Park Ridge, NJ, 1992.
9. B. L. Krasnyi, V. P. Tarasovskii, E. V. Rakhmanova, V. V. Bondar, Chemical resistance of ceramic materials in acids and alkalis, *Glass and Ceramics*, **61** (9-10), 227-339 (2004).
10. M. Schacht, N. Boukis, E. Dinjus, Corrosion of alumina ceramics in acidic aqueous solutions at high temperatures and pressures, *J. Mater. Sci.*, **35** (24), 6251-6258 (2000).
11. R. W. Grimes, Solution of MgO, CaO, and TiO<sub>2</sub> in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** (2), 378–84 (1994).
12. R.F. Cook, A. G. Schrott, Calcium Segregation to Grain Boundaries in Alumina, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** (1), 50–58 (1988).
13. W.C. Johnson, D.F. Stein, Additive and impurities distributions at grain boundaries in sintered alumina. *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 485–488 (1975).
14. S. Baik, H. Moon, Effects of Magnesium Oxide on Grain-Boundary Segregation of Calcium During Sintering of Alumina, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** (4), 819–822 (1991).

15. K. K. Soni, A. M. Thompson, M. P. Harmer, D. B. Williams, J. M. Chabala, R. Levi-Setti, Solute Segregation to Grain Boundaries in MgO-Doped Alumina, *Appl. Phys. Lett.*, **66** (21), 2795-97 (1995).
16. X. M. Yue, G. J. Zhang, T. Watanabe, and W. P. Tai, Corrosion Behavior of Single-Crystal Alumina in Argon, Air, and Water Vapor Atmospheres at 1700 – 2000 °C, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** (9), 2560 – 2562 (1999).
17. K. Oda, T. Yoshio, Hydrothermal corrosion of alumina ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** (12), 3233-3236 (1997).
18. T. Sato, S. Sato, A. Okuwaki, S. Tanaka, Corrosion behaviour of alumina ceramics in caustic alkaline solutions at high temperatures, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** (12), 3081-3084 (1991).