

# Visoko porozni keramički materijali - literaturni pregled

---

**Vučić, Boris**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2019**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:730137>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-30**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

**Boris Vučić**

**ZAVRŠNI RAD**

Zagreb, veljača 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidat Boris Vučić

Predao je izrađen završni rad dana: 22. veljače 2019.

Povjerenstvo u sastavu:

Prof. dr. sc. Hrvoje Ivanković, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Doc. dr. sc. Anamarija Rogina, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Prof. dr. sc. Marica Ivanković, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 27. veljače 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Boris Vučić

**Visoko porozni keramički materijali – literaturni pregled**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Hrvoje Ivanković, prof. dr. sc.

Članovi ispitnog povjerenstva:

Hrvoje Ivanković, prof. dr. sc.

Anamarija Rogina, doc. dr. sc.

Marica Ivanković, prof. dr. sc.

Zagreb, veljača 2019.

## **SAŽETAK RADA**

Keramički materijali složeni su kemijski spojevi koji se sastoje od raznih metalnih i nemetalnih komponenti. U zadnje vrijeme visoko porozni keramički materijali dobivaju sve više pažnje zbog svojih dobrih svojstava (npr. niska toplinska vodljivost, mala gustoća). U ovom radu opisane su glavne metode pripreme i karakteristike visoko porozne keramike. Visoko porozni keramički materijali dijele se na dvije glavne vrste: sačastu keramiku (eng. honeycomb ceramic) i na keramičku pjenu (eng. foam ceramic). Opisana su tri visoko porozna keramička materijala te njihov proces dobivanja i njihova potencijalna primjena.

**Ključne riječi: keramički materijali, keramička pjena, poroznost, pore**

## **SUMMARY**

Ceramic materials are complex chemical compounds consisting of different metal and non-metal components. Lately, highly porous ceramic materials attract more and more attention, due to their positive characteristics (i.e. low thermal conductivity, low density). This paper describes the main methods of preparation and the characteristics of highly porous ceramics. Highly porous ceramic materials are divided into two main groups: honeycomb ceramic and foam ceramic. Three highly porous ceramic materials are described, as well as the process of their creation and potential application.

**Keywords: ceramic materials, foam ceramic, porosity, pores**

## SADRŽAJ

### SAŽETAK

### SUMMARY

1. UVOD .....	1
2. VISOKO POROZNA KERAMIKA .....	2
3. SAĆASTA KERAMIKA .....	4
4. KERAMIČKE PJENE .....	5
4.1. Priprava visoko porozne keramike .....	8
4.1.1. Metoda replike <sup>3</sup> .....	8
4.1.2. Metoda žrtvovanja faze (eng. sacrificial phase technic) <sup>3</sup> .....	12
4.1.3. Metoda izravnog pjenjenja (eng. direct foaming techniques) <sup>18</sup> .....	14
4.1.4. Tehnika brze izrade prototipa, RP (eng. rapid prototyping technique) <sup>3</sup> .....	17
5. PRIMJERI IZ LITERATURE.....	19
5.1. Priprava visoko porozne itrijem stabilizirane ZrO <sub>2</sub> pjene <sup>19</sup> .....	19
5.2. Priprava Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> keramičke pjene za filtriranje rastaljenog aluminija <sup>20</sup> .....	21
5.3. Samo oblikujuća Al(OH) <sub>3</sub> pjena dobivena izravnim pjenjenjem tehnikom <sup>21</sup> .....	23
6. ZAKLJUČAK .....	26
7. LITERATURA.....	27
8. ŽIVOTOPIS .....	29

## 1. UVOD

Riječ „keramika“ dolazi od grčke riječi „keramos“ što znači glina za lončarstvo i lončarstvo/lončarija, a riječ „keramos“ vodi porijeklo od sanskritskog jezika (gorjeti). Grci su koristili riječ „keramos“ za sve predmete dobivene pečenjem materijala koji u sebi sadrže glinu.

Najstariji uzorci pečene gline stari su oko 25 000 godina, a pronađeni su 1920. godine blizu mjesta „Dolní Věstonice“ u današnjoj Republici Češkoj. Najraniji arheološki dokaz proizvodnje lončarije seže do prije 12 000 godina blizu grada Nagasakija u Japanu, a prije 8400 godina vještina proizvodnje lončarije je bila vrlo razvijena.

Prvobitno, keramikom su se smatrali samo predmeti dobiveni pečenjem gline, međutim danas je keramika mnogo širi pojam. Tako Richardson (2000) kaže „većina krutina koje nisu ni metali, ni plastika, niti su dobivene iz biljaka i životinja su keramike“, dok je Kingery (1976) dao najprihvaćeniju definiciju keramike, „keramika je nemetalna, anorganska krutina.“<sup>1</sup>

Najčešće keramike su oksidne, karbidne i nitridne.<sup>1</sup> Keramika se sastoji od širokog raspona metalnih i nemetalnih komponenti. Najčešći metali u keramici su: aluminij, magnezij, berilij, titan, a od polumetala silicij i bor.<sup>2</sup> Također, keramikom smatramo grafit<sup>1,2</sup> i dijamant<sup>1,2</sup>, zatim azbest, tinjce, intermetalne spojeve poput aluminida, berilida i kermete – mješavine keramike i metala.<sup>2</sup>

Keramika se često dijeli na tradicionalnu i naprednu keramiku. Tradicionalna keramika zasniva se na glini i kvarcnom pijesku,  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>, a karakteristični proizvodi su cigle, crijepovi, pločice, sanitarije i suđe.

Često se proizvodnja tradicionalne keramike poistovjećuje s niskom razinom tehnologije, međutim danas se koriste i napredne tehnike za njenu proizvodnju.

Naprednom keramikom se smatraju specijalne vrste keramike, naziva ih se i inženjerskom keramikom. Napredna keramika ima posebna svojstva i primjenu, a priprava sirovina, oblikovanje, visokotemperaturno procesuiranje, završna obrada i karakterizacija napredne keramike uveliko se razlikuje od tradicionalne keramike.<sup>1</sup>

Keramiku karakterizira prisustvo i kovalentnih i ionskih veza, ponekad je prisutna i metalna veza. Keramika u sebi ne sadrži diskretne molekule i time se razlikuje od molekularnih krutina npr. I<sub>2</sub> (joda) – koji je sastavljen od diskretnih I<sub>2</sub> molekula ili parafinskog voska koji je sastavljen od dugolančanih alkanskih molekula.<sup>1</sup>



## 2. VISOKO POROZNA KERAMIKA

U proteklim desetljećima novo dobiveni porozni keramički materijali s kontroliranom poroznošću pokazali su posebna svojstva koja nemaju njihove guste inačice.<sup>3</sup> Za razliku od metalnih i polimernih materijala s poroznom strukturom, pore su se u keramici izbjegavale zbog narušavanja njenih mehaničkih karakteristika. Primjena porozne keramike započela je tridesetih godina 20-og stoljeća, a zadnjih nekoliko desetljeća raste potražnja za poroznom keramikom.<sup>3</sup>

Poroznost je mjera frakcije praznina u materijalu. Praznine/šupljine mogu biti zatvorene ili otvorene. Ukupna poroznost  $\phi$  definira se omjerom volumena praznina ( $V_v$ ) i ukupnog volumena ( $V_T$ ).<sup>4</sup>

$$\phi = V_v/V_T$$

Zatvorena poroznost može se opisati kao unutarnja poroznost ili kao udio volumena praznog prostora unutar materijala koji nije „dostupan izvana“. Otvorena poroznost definira se udjelom volumena praznog prostora unutar materijala koji je dostupan „izvana“. Ukupna poroznost je zbroj zatvorene i otvorene poroznosti.<sup>5</sup>

Općenito porozna krutina, prema tome i porozna keramika, se sastoji od kontinuirane krute faze koja formira osnovni okvir i fluidne faze koja formira pore u krutini. Porozni materijali moraju zadovoljavati sljedeće: moraju imati mnoštvo pora i pore moraju biti ciljano dobivene tj. pore moraju nastati na željeni način kako bi se dobila željena svojstva.<sup>6</sup>

Sa sadašnjim stanjem tehnologije moguće je proizvesti poroznu keramiku od bilo kojih anorganskih komponenti. Predmeti s poroznošću između 20 – 27 % mogu se proizvesti bez većih poteškoća. Međutim, keramika s visokom poroznošću i keramika s jako viskom poroznošću zahtijeva specijalne tehnike.<sup>7</sup>

Zbog svoje jedinstvene strukture, porozna keramika ima posebna svojstva: nisku toplinsku vodljivost, malu gustoću, zadovoljavajuću čvrstoću, veliku otpornost na toplinski šok, veliku propusnost za plinove i tekućine, veliku otpornost na trošenje. Navedena kombinacija svojstava čine poroznu keramiku prikladnom za razne specijalne primjene za koje se drugi materijali ne mogu koristiti.<sup>3</sup>

Prema literaturi<sup>3,7</sup> nema opće prihvaćene klasifikacije porozne keramike jer svaka grana industrije ima svoje principe i norme.

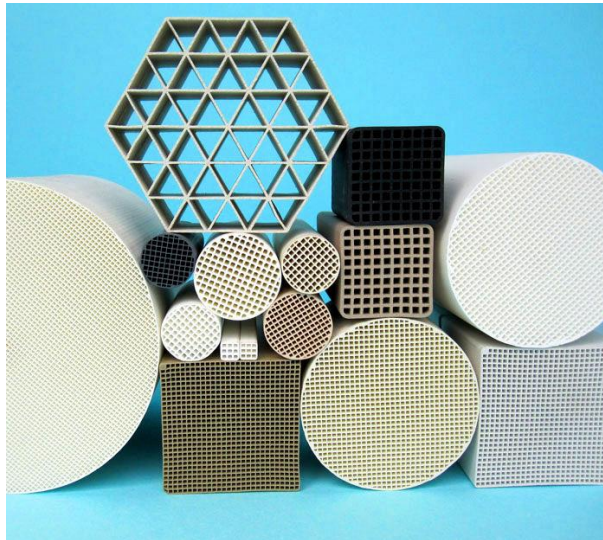
Međutim, porozna keramika ipak se može podijeliti prema<sup>7</sup>:

- kemijskom sastavu čvrste faze : silikatnu, alumosilikatnu, oksidnu i neoksidnu,
- poroznosti: srednje poroznu (30 – 50 %), visoko poroznu (60 – 75 %), i jako visoko poroznu (> 75 %),
- fizičkom stanju produkta: u sitnijim komadima (eng. piecewise), komadnu (eng. continuous) i u obliku ispune,
- unutrašnjoj strukturi: zrnastu, ćelijsku, vlaknastu,
- toplinskoj stabilnosti: niskotaljivu (< 1350 °C), visokotaljivu (1350 – 1580 °C), otpornu (1580 – 1770 °C) i visoko otpornu (iznad 2000 °C),
- mjestu i vrsti upotrebe,
- prema veličini svojih pora<sup>6</sup>: mikroporoznu, pore manje 2 nm, mezoporoznu, pore između 2 – 50 nm, makroporoznu, pore veće 50 nm,

Općenito porozni keramički materijali dijele se na dvije glavne vrste<sup>6</sup>: keramiku sa saćastom strukturom (honeycomb ceramic) i keramičke pjene (foam ceramic).

### 3. SAĆASTA KERAMIKA

Keramika sa strukturom pčelinjeg saća (Slika 1.) ima višekutne stupolike pore koje formiraju dvodimenzionalni red.<sup>6</sup> Saćasta keramika koristi se u izmjenjivačima topline, u sustavima sa ispušnim plinovima, u tehnologiji pročišćavanja otpadnog zraka, u ventilacijskim sustavima i kao nosač katalizatora.<sup>8</sup>



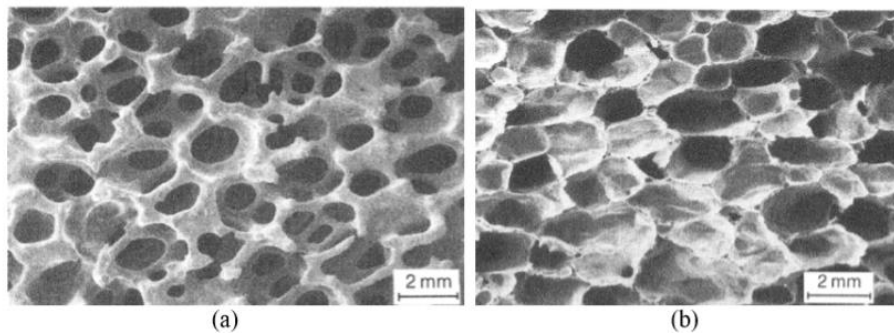
Slika 1.<sup>9</sup> Saćasta keramika s različitim strukturnim uzorcima

Ekstruzija paste je tradicionalna tehnika za izradu saćaste keramike koja se koristi za filtere, katalizatore itd. U ovoj tehnici, pasta koja sadrži keramički prašak, polimerno ili mineralno vezivo i sredstvo za podmazivanje prvotno je pripravljena snažnim miješanjem (high shear mixing). Nakon mehaničke ekstruzije, zelenci (green bodies) prolaze kroz klasične keramičke procese sušenja, razgradnje veziva (debinding) i sintetiranja kako bi se dobio konačni produkt.

Glavna prednost ove tehnike je da saće može biti ekstrudirano s dobro definiranim jednosmjernim kanalima s različitim oblicima poprečnih presjeka (kružnim, kvadratnim, trokutnim) za različite vrste primjena. Međutim, velika količina polimernog veziva i sredstva za podmazivanje može biti nedostatak za ovu metodu proizvodnju porozne keramike zbog zagađenja okoliša.<sup>3</sup>

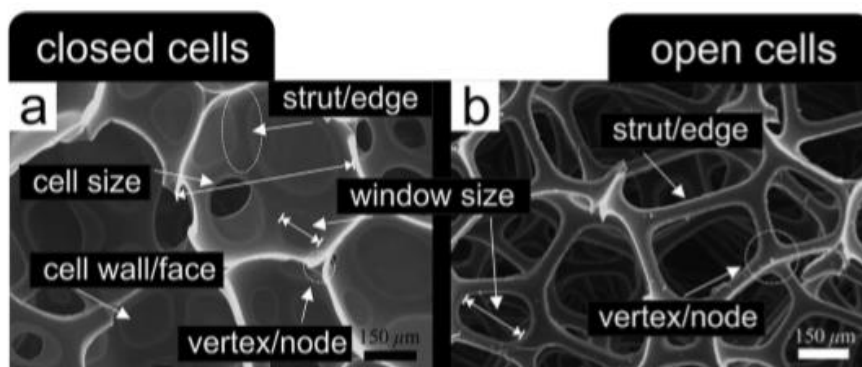
#### 4. KERAMIČKE PJENE

Postoje dvije vrste keramičkih pjena<sup>6</sup> (Slika 2): 1) keramička pjena s otvorenim ćelijama (open cell) tj. mrežasta keramička pjena i 2) keramička pjena za zatvorenim ćelijama (closed cell) tj. keramička pjena u obliku mjehurića.



Slika 2.<sup>10</sup> 3D mikrostruktura keramičke pjene ; a – otvorene pore, b – zatvorene pore

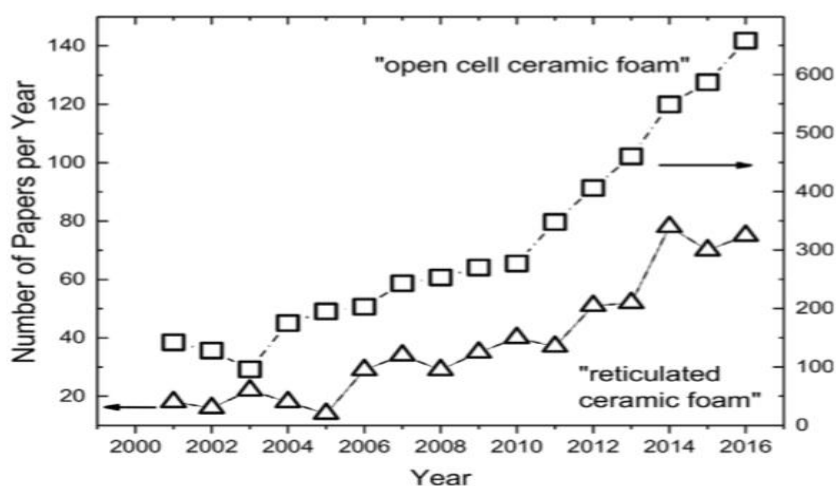
Keramičke pjene su lagani materijali ćelijaste strukture koje mogu biti otvorene ili zatvorene.<sup>11</sup> Ponekad se keramička pjena naziva ćelijastom keramikom.<sup>12</sup> Poroznost im je u rasponu od 75 i 90 %. Svojstva keramičke pjene ovise o mnogo faktora, a najbitniji su: vrsta osnovnog materijala, morfologija ćelija, poroznost, veličina i raspodjela veličine pora.<sup>11</sup> Vrlo bitna razlika između keramičke pjene i općenito porozne keramike je u tome što se keramička pjena sastoji od ćelija, dok je općenita porozna keramika zapravo krutina sa izoliranim porama.<sup>12</sup>



Slika 3.<sup>10</sup> Strukturni elementi zatvorene i otvorene ćelije

Slika 3. prikazuje strukturne elemente zatvorenih i otvorenih ćelija/pora. Strukturni elementi zatvorenih ćelija su veličina ćelije (cell size), zid ćelije (cell wall), veličina otvora (eng. window size), čvor (eng. vertex/node) i potporni stupovi ćelije (eng. strut). Strukturni elementi otvorenih ćelija su: veličina otvora, čvor i potporni stupovi ćelija.

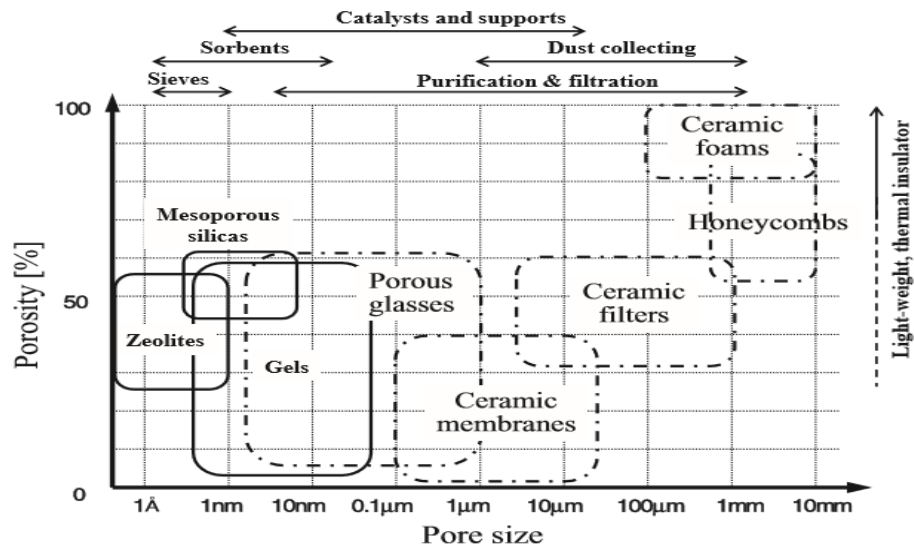
Kada krute tvari čine pjenasto tijelo, tijelo se sastoji samo od potpornih stupova ćelija, povezane pore činit će mrežastu strukturu tj. keramičku pjenu s otvorenim ćelijama.<sup>6</sup> Keramička pjena s otvorenim ćelijama, nova je vrsta visoko porozne keramike s 3D mrežastom strukturom i povezanim porama, takva struktura rezultira visokom specifičnom površinom, visokofluidnom kontaktnom djelotvornošću i malim padom tlaka fluida.<sup>6</sup> Otvorene pjenaste pore identične su zatvorenim, razlika je jedino u tome što su uklonjene membrane kako bi se dobili veći kanali međusobno povezanih ćelija.<sup>15</sup> Ovi materijali imaju povezane pore i kapilarne šupljine koje su zaslužne za veliku specifičnu površinu iznutra, pa se stoga dobro ponašaju u smislu filtracije i adsorpcije pod uvjetima niske fluidne otpornosti (malo trenje).<sup>6</sup> Uspoređivanjem penetreabilnosti fluida može se razlučiti radi li se o keramičkoj pjenu sa zatvorenim ili otvorenim ćelijama. Penetreabilnost fluida veća je kod keramičke pjene s otvorenim porama.<sup>6</sup> Keramička pjena s otvorenim ćelijama koristi se za filtraciju metalnih talina, filtraciju vrućih plinova<sup>14,15</sup>, kao filter za ispušni sustav dizelskih motora, nosač katalizatora<sup>15</sup>, kao toplinski izmjenjivač topline<sup>15,16</sup>. Keramička pjena često ima poluotvorenu<sup>6,12</sup> strukturu tj. struktura joj je između dvije krajnje strukture.<sup>12</sup>



Slika 4.<sup>16</sup> Rezultati pretraživanja literature sa pojmovima: mrežasta keramička pjena (eng. reticulated ceramic foam) i keramička pjena s otvorenim porama (eng. open cell ceramic foam).

Ako su pore odvojene čvrstim zidovima ćelija tada keramička pjena ima zatvorenu ćelijsku strukturu.<sup>6</sup> Pjene sa zatvorenim porama imaju strukture nalik na mrežu mjehurića sapuna i imaju veću tlačnu čvrstoću zbog svoje strukture.<sup>15</sup> Keramičke pjene sa zatvorenim ćelijama koriste se često kao materijali za toplinsku izolaciju i kao vatrootporni materijali.<sup>16</sup>

Keramičke pjene imaju mnogo povoljnih svojstava po kojima se ističu: mala masa (mala gustoća), nizak koeficijent toplinske vodljivosti, mala dielektrička konstanta, velika specifična površina, visoka specifična čvrstoća, visoka permeabilnost, visoka otpornost na toplinske šokove, velika otpornost na koroziju, dobra vatrootpornost, otpornost na slanu vodu, otpornost na slabije kiseline i lužine.<sup>11</sup>



Slika 5.<sup>17</sup> Poroznost i veličina pora tipičnih poroznih supstanci i keramika

Keramički pjenasti materijali najčešće se sastoje od:<sup>11</sup>

- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -keramike,
- mulitne keramike – sastoji se od 78 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i 22 %  $\text{SiO}_2$ ,
- cirkonijeve keramike – osnovu čine  $\text{ZrO}_2$  i  $\text{MgO}$ ,
- kordijeritne keramike – sastoji se od 40 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 16 %  $\text{MgO}$  i 44 %  $\text{SiO}_2$ ,
- kombinacije cirkonijeve i mulitne keramike – sastoji se od  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  i  $\text{ZrO}_2$ ,
- $\text{SiC}$  keramike,
- kombinacije  $\text{ZrO}_2$  i  $\text{MgO}$ , te kombinacije  $\text{ZrO}_2$  i  $\text{CaO}$ ,
- staklene pjene – kombinacija  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Na}_2\text{O}$

#### 4.1. Priprava visoko porozne keramike

Najizvravnija metoda za pripravljanje porozne keramike je djelomično sinteriranje početno porozne keramičke smjese ili reakcijom sintetiranja praškaste smjese kojom nastaju pore reakcijama u čvrstom stanju. Nažalost keramika dobivena ovom metodom obično nema željenu poroznost (poroznost < 60 %).

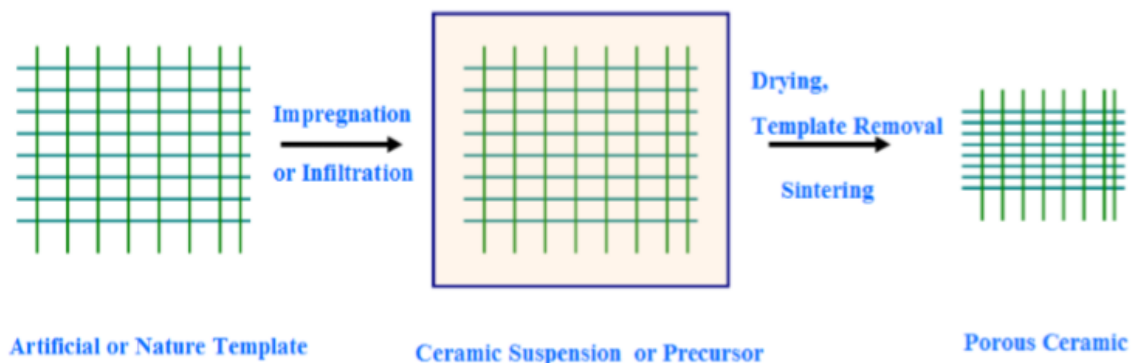
Osim ove, najjednostavnije metode, postoje još mnoge druge metode za pripravu porozne keramike kontrolirane poroznosti koja može biti različita s obzirom na primjenu.<sup>3</sup>

Metode pripreme porozne keramike općenito se mogu podijeliti u 5 glavnih grupa:<sup>3</sup>

- Metoda replike (eng. replica method)
- Metoda žrtvovanja jedne faze (eng. sacrificial phase technique)
- Metoda direktnog pjenjenja (eng. Direct foaming method)
- Ekstruzijska metoda (eng. paste extrusion)
- Metoda brze izrade prototipa (eng. rapid prototyping technique)

##### 4.1.1. Metoda replike<sup>3</sup>

Metoda replike je prva izumljena metoda za pripravu porozne keramike. Metoda se sastoji od impregnacije poroznog organskog materijala keramičkom suspenzijom ili keramičkim prekursorom. Toplinskom obradom dolazi do izgaranja organskog materijala i sintetiranja keramičkog kostura. Dobiva se morfologija istovjetna početnom poroznom materijalu.<sup>3</sup>



Slika 6.<sup>3</sup> Shematski prikaz metode replike (Schwartzwalderov proces)

U metodi replike mogu se koristiti prirodni ili umjetni predložci.<sup>3</sup>

Godine 1963. Schwartzwalder<sup>3,16</sup> i Somers<sup>3</sup> počeli su koristiti spužve za proizvodnju porozne keramike. Ova metoda postala je jedna od najpopularnijih tehnika za proizvodnju porozne keramike zbog mogućnosti dobivanja keramike različite poroznosti s različitim kemijskim sastavima, a i dalje se koristi primjerice za proizvodnju filtera.<sup>3</sup> Nakon procesa pjenjenja, prozori ćelija moraju se otvoriti kako bi mogao započeti proces replikacije. U sljedećem koraku, predložak (sa otvorenim ćelijama, najčešće PUR-poliuretanska pjena) se presvuče keramičkom suspenzijom, nakon sušenja suspenzije predložak se spaljuje, preostale keramičke čestice poprimaju oblik predloška.

Proces stvaranja zidova ćelija u polimernim pjenama koji se temelji na ćelijastoj strukturi s debelim potpornim stupovima ćelija (struts), čvorovima i tankim zatvorenim prozorima ćelija zove se retikulacija (stvaranje mrežaste strukture). Retikulacija se izvodi mehaničkim, toplinskim ili kemijskim metodama. Najprimjenjivaniji proces retikulacije je vodena retikulacija u kojoj se koristi smjesa kisika, vodika i vodene pare, a može sadržavati i malo propana ili butana za toplinsko ili tlačno „podešavanje“. Smjesa difundira u zatvorene ćelije pod tlakom i zatim se pali. Paljenjem (eksplozijom) nastaje otvorena struktura.

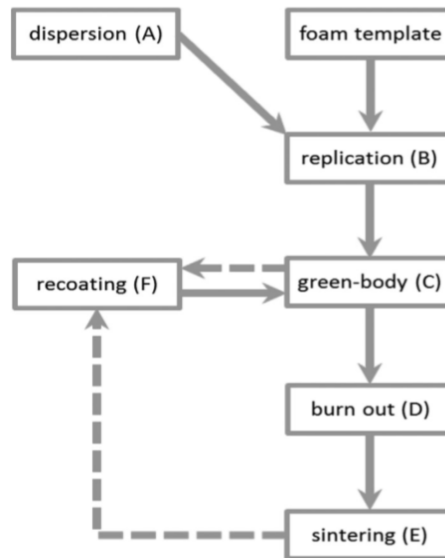
Drugi način retikulacije provodi se hlađenjem polimernih pjena ispod temperature „krhkosti“ i primjenom mehaničkog opterećenja pri čemu zidovi ćelija pucaju.

Kod trećeg načina retikulacije koristi se kemijsko graviranje zidova ćelija.

Na površinska svojstva mrežaste PUR pjene utječu vrsta poliuretana i način retikulacije. Veličina pora mjeri se permeabilnošću. Minimalna veličina pora za korak replikacije iznosi 200  $\mu\text{m}$ .<sup>16</sup>



## Metoda replikacije/retikulacije



Slika 7.<sup>16</sup> Shematski prikaz metode replikacije

Metoda replike započinje polimernim predloškom koji prolazi kroz višestupnjevite procese (A-F).<sup>16</sup>

A) Prevlaka od keramičke suspenzije je disperzni sustav koji se sastoji od keramičkog praška, tekuće faze i organskih dodataka (deflokulanata, veziva, tvari za odpjenjavanje). Udio čestica keramike u disperznom mediju izražava se volumnim udjelom ili masenim udjelom i gustoćom suspenzije. Svojstva suspenzije određuju se reološkim eksperimentima.

Polimerni predložak obično se oblaže postupkom prevlačenja (keramičkom suspenzijom) uranjanjem. Za to je nužno pseudoplastično ponašanje fluida (smanjivanje viskoznosti povećanjem smične brzine). Viskozno ponašanje fluida opisuje se konzistencijom „K“ i indeksom ponašanja toka „n“ prema Ostwald de Waell potencijskom modelu. Međutim, suspenzije se karakterizaju pomoću granice proporcionalnosti (yield point). Ostwald de Waellov model ne uzima u obzir granicu proporcionalnosti kao Bingham-ova jednadžba, a Bingham-ova jednadžba ne može aproksimirati ne-Newtonovo fluid tj. pseudoplastični fluid. Herschey-Bulkey model proširuje potencijski model (Ostwald de Waellov model) koristeći parametar koji opisuje granicu proporcionalnosti (yield point). Granica proporcionalnosti je sklona „wall slip effect“-u (proklizavanju zidova) zbog prijanjanja suspenzije na površine paralelnih ploča mjernih instrumenata.

Kod vrlo malih brzina smicanja ( $s^{-1}$ ) ključno je određivanje granice proporcionalnosti aproksimacijom krivulje toka Herschey-Bukley-evim modelom. Drugi model koji kombinira granicu proporcionalnosti i pseudoplastično ponašanje je Bingham-Papanastasiou model.

Za karakterizaciju keramičke suspenzije potrebno je znati granicu proporcionalnosti i viskoznost na višim smičnim brzinama ( $>100 s^{-1}$ ). Reološka svojstva disperzije/suspenzije mogu se promijeniti tijekom skladištenja. Vrsta i količina aditiva utječu na gustoću i reološko ponašanje.

Najčešće korištena tekuća faza je voda. Za metodu replike potrebno je i vezivno sredstvo. Postoje tri vrste vezivnih sredstava:

- keramičko (bentonitno, koloidni  $SiO_2$ ) – trajno, toplinskom obradom masa se ne mijenja.
- predkeramički polimeri – prevode se u keramičku fazu, mali gubitak mase tijekom toplinske obrade.
- organska veziva – privremena (PVA-polivinilalkohol, karboksimetilceluloza (CMC)).

#### B) Proces prevlačenja

Prije prevlačenja polimernog predloška keramičkom suspenzijom, može se provesti predobrada u svrhu boljeg prijanjanja. Kako bi se polimerni predložak prevukao disperzijom, pjena polimernog predloška uranja se u disperziju (impregnacija) ili se disperzija lijeva preko polimernog predloška. Za kompletno močenje polimerne pjene potrebno je primjeniti tlačenje suspenzije ili procesuiranje u vakuumu. Nakon impregnacije uklanja se višak suspenzije.

#### C) Pjenasti sirovci (eng. green body foams)

Solidifikacijom suspenzije na polimernom predlošku, dobiveno pjenasto tijelo (sirovac) ima lošu mehaničku stabilnost. Dobiveno pjenasto tijelo treba se sporo sušiti na temperaturama nižim od temperature vrelišta fluida, Treba se uzeti u obzir da pojedina vezivna sredstva mogu promijeniti svoj volumen tijekom kemijske reakcije, sušenja i procesa retikulacije.

#### D) Toplinsko uklanjanje predloška

Procesom toplinske obrade uklanjaju se sve organske komponente iz sirovca. Vezivno sredstvo, aditive i polimerni predložak potrebno je ukloniti u pogodnom temperaturnom rasponu. Organske komponente mogu se ukloniti oksidacijom u zraku ili pirolizom koja rezultira

pojavom ugljične faze ili faze keramike na bazi polimera. Tijekom i nakon uklanjanja polimernog predloška, pjene su osjetljive na lomljenje i imaju vrlo nisku mehaničku stabilnost.

#### E) Proces sintetiranja

Sintetiranje se može provesti kao zaseban korak ili zajedno s prethodnim korakom D. Zbog vrlo niske mehaničke stabilnosti (nakon izgaranja polimernog predloška), potrebno je povišiti temperaturu za među-sintetirajući korak u slučajevima kada je potrebno mehaničko rukovanje prije konačnog sintetiranja. Nakon među-sintetirajućeg koraka, keramika gotovo da ima mrežastu strukturu i ima veću mehaničku stabilnost. Parametri sintetiranja: temperatura sintetiranja, trajanje sintetiranja, brzina zagrijavanja karakteristični su za svaki materijal.

#### F) Ponovno prevlačenje keramičkom suspenzijom (recoating)

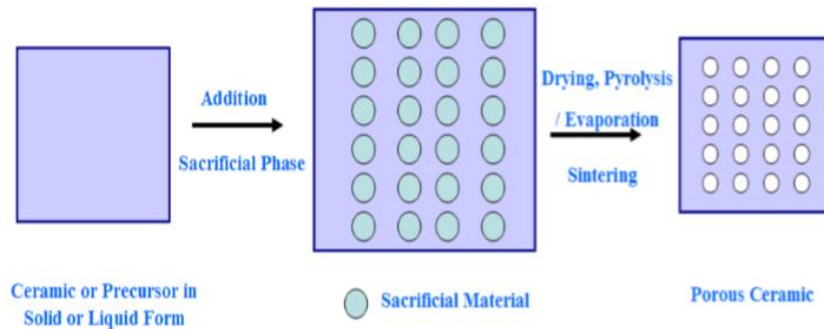
Recoating se provodi kako bi se podesila debljina potpornih stupova ćelija, za punjenje pukotina ili za funkcionalizaciju keramičke pjene. Recoating se može izvesti na sirovcima ili nakon među-sintetiranja. Disperzije koje se koriste općenito imaju različita reološka svojstva u usporedbi sa suspenzijama koje se koriste u proizvodnji pjena.

### 4.1.2. Metoda žrtvovanja faze (eng. sacrificial phase technic)<sup>3</sup>

Metoda žrtvovanja faze ili metoda žrtvovanja predloška (eng. sacrificial template method) sastoji se od pripreme dvofaznog kompozita koji se sastoji od kontinuirane matrice keramičkih čestica (ili keramičkog prekursora) i disperzne žrtvujuće faze. Žrtvujuća faza u početku se homogeno distribuira širom matriksa, a na kraju procesa uklanja se kako bi se dobile pore u mikrostrukтури. Šuplje ćelije (pore) dobivaju se izgaranjem (eng. sacrificial) materijala zagrijavanjem.<sup>3</sup>

Način na koji se žrtvovani materijal uklanja ovisi o vrsti stvaraoca pora (eng. pore former). Kao žrtvujući materijali koriste se škrob, vosak, polimerne kuglice (polistiren, polimetil metakrilat, polivinil klorid), čađa, piljevina, soli, tekućine, metali. Sintetičke i prirodne organske tvari ekstrahiraju se (uklanjaju) dugotrajnim procesom pirolize na temperaturama između 200 i 600 stupnjeva<sup>3</sup> ili isparavanjem/sublimacijom<sup>10</sup>. Razlika koeficijenata toplinske ekspanzije između organske i anorganske faze, oslobađanje velikih količina plinova i dugotrajni proces pirolize može potaknuti razvoj pukotina u poroznoj strukturi. To su najveći nedostaci korištenja organskih tvari kao žrtvujućih materijala.<sup>3</sup> Navedeni nedostaci mogu se djelomično izbjeći upotrebom tekućih stvaraoca pora, poput ulja, vode ili čvrstih stvaraoca pora koji se mogu lako sublimirati.

Žrtvujući materijali poput keramike i metalnih čestica uklanjaju se češće kemijskim načinom (agresivni agensi, najčešće kiselo ispiranje) nego toplinskim načinom. Npr. sol se iz kompozita izdvaja ispiranjem s vodom.



Slika 8.<sup>3</sup> Shematski prikaz sacrificial phase technique

Žrtvujuće punilo utječe na veličinu i oblik pora. Stupnjevite (eng. graded) strukture mogu se dobiti raslojavanjem (eng. layering) pomoću punila sa različitim raspodjelom veličine čestica. Kako bi se zaista dobila visoka poroznost i ćelijasta struktura, potrebno je pomiješati veliki volumen porogene tvari s keramičkom fazom. Dobivena pjena može se sastojati od zatvorenih i otvorenih ćelija, na to utječe volumen i priroda „fugativnog“ stvaraoca pora (količina i temperatura na kojoj dolazi do pojave plina).

Važno je naglasiti, u svim spomenutim procesima, kontinuirana faza (matrica) mora biti djelomično „konsolidirana“ prije uklanjanja žrtvujućeg materijala, tako da se porozna struktura ne uruši tijekom koraka ekstrakcije.

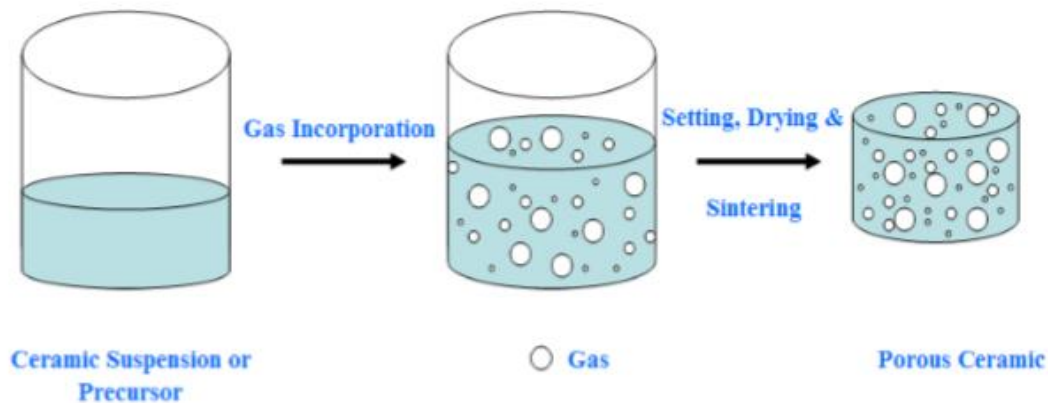
Jedan od glavnih prednosti metode žrtvovanog predloška u usporedbi s ostalim metodama je mogućnost ciljanog utjecaja na poroznost, raspodjelu veličina pora i morfologiju pora izborom pogodnog žrtvujućeg materijala. Raspon poroznosti i veličina pora koji se mogu postići ovom tehnikom je vrlo široka (20 – 90 % i 1 – 700 μm), budući da isključivo ovise o volumnom udjelu i veličini čestica upotrijebljenog žrtvujućeg predloška

Metodom žrtvovanog predloška dobiva se materijal koji je negativna replika žrtvovanog predloška, dok se kod metode replike dobiva materijal pozitivne replike. Budući da u ovoj metodi keramička komponenta korespondira negativnoj replici originalnog predloška, uklanjanje žrtvujuće faze ne vodi do pojave pukotina u potpornim stupovima ćelija.

### 4.1.3. Metoda izravnog pjenjenja (eng. direct foaming techniques)<sup>18</sup>

Metoda izravnog pjenjenja razvijana je za dobivanje keramičkih pjena vrlo dobrih svojstava: čvrstoće, termodinamičke i termokemijske stabilnosti. Kod ove metode predkeramička polimerna smjesa pirolizira se na visokim temperaturama u inertnoj atmosferi. Ova metoda započinje miješanjem predkeramičkog polimera (obično silikonska smola) s prekursorom poliuretanom (polioli i izocijanati) u zajedničkom otapalu koje je i samo agens za stvaranje pjene. Pjena se upuhuje uz snažno miješanje te stavljanjem uzorka u peć prethodno zagrijanu na željenu temperaturu. Ovom tehnikom proizvode se dijelovi visoke poroznosti ali ograničene čvrstoće, koji su pogodni za filtraciju talina. Ova tehnika je i jeftina.<sup>18</sup> Nadalje, ova tehnika je brza i prihvatljiva za okoliš. Keramika s ćelijastom strukturom dobivena na ovaj način ima relativno visoku mehaničku čvrstoću u usporedbi s metodom replike.<sup>3</sup>

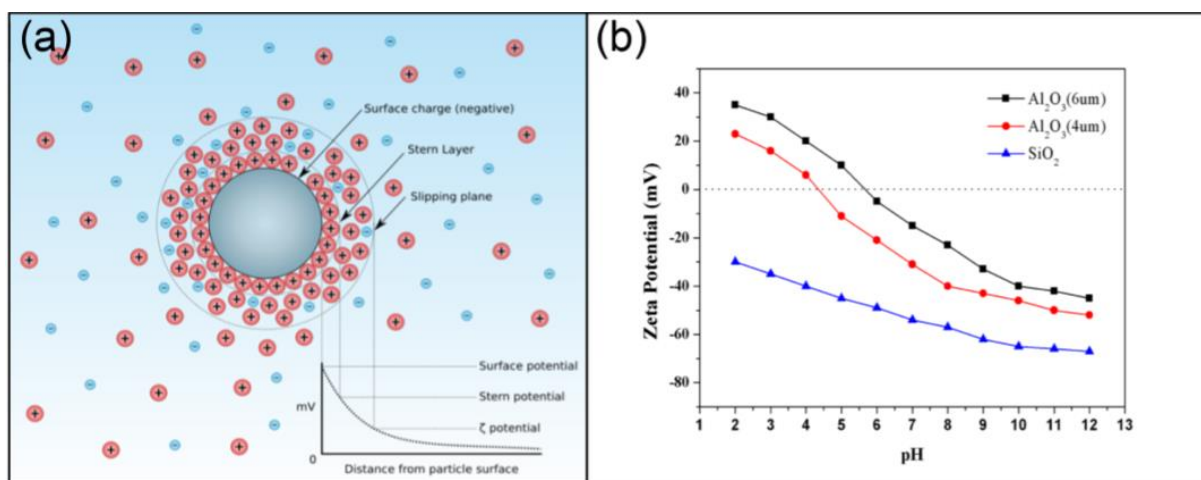
Raspon veličine ćelija, raspodjela veličine ćelija, ukupna poroznost, količina ćelija, debljina ćelija, orijentacija zidova ćelija, debljina potpornih stupova ćelija pod utjecajem su proizvodne procedure. Debljina potpornih stupova ćelija pa prema tome i parametri ćelije zajedno s relativnom gustoćom utječu na čvrstoću komponenata. Također, bitan je i proces stvaranja mjehurića unutar suspenzije i nukleacija mjehurića plina u suspenziji.<sup>18</sup>



Slika 9.<sup>3</sup> Shematski prikaz procesa izravnog pjenjenja

*In-situ* hidrofobizirani koloidi su suspenzije ili tekuće pjene koje su općenito termodinamički nestabilne. Nestabilnost proizlazi iz velike međupovršine na granici faza (plin-kapljevina). Velika međupovršina povećava slobodnu energiju sustava. Dakle, potrebno je minimizirati

energiju sustava kako bi se postigao stabilan sustav. Elektrokinetička svojstva koloidnih sustava opisuju se zeta potencijalom (Slika 10.).



Slika 10.<sup>18</sup> Raspodjela naboja u koloidnoj suspenziji: viši naboji na površini čestica mogu stabilizirati sustav (a) Zeta potencijal sirovog Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i SiO<sub>2</sub> koloidnih čestica (b)

Viši naboj površine čestica stabilizira koloid tako da sprječava koalescenciju i međusoban kontakt čestica. pH suspenzije utječe na raspodjelu naboja, od tuda proizlazi zeta potencijal. Važan faktor je i izoelektrična točka (IEP), a to je pH suspenzije pri kojem je zeta potencijal jednak nuli. Izoelektrična točka nam govori u kojem je rasponu pH vrijednosti koloid stabilan. pH suspenzije može se promijeniti elektrostatičkom adsorpcijom disociranih sufraktanata suprotnog naboja. Suspenzija anorganskih čestica može se stabilizirati *in-situ* hidrofobizacijom različitim koloidnim česticama koje većinom na svojoj površini imaju dominantno H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> i OH<sup>-</sup> grupe. Kratkolančane amfifilne molekule s hidrofilnim glavama i hidrofobnim repovima koriste se za proces hidrofobizacije. Površine sa dominantno H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> i OH<sup>-</sup> grupama mogu se dobiti na anorganskim Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> česticama pri pH vrijednosti 4.5 ili 9.5. Hidrofobna adsorpcija može promijeniti kvašljivost molekula na međupovršini dvaju nemješljivih faza, tj. sustav se stabilizira neutralnim silama između čestica i amfifilnog sloja/prevlake. Dakle, odabir amfifilnih molekula ovisi o „IEP“ i „zero net charge of the oxide“. Površinska hidrofobizacija može se postići odabirom amfifila s funkcionalnim grupama koje reagiraju s hidroksilnim grupama na površini. Pirogalne grupe mogu se uspješno adsorbirati na površine oksida preko reakcije izmjene liganda i stoga mogu biti korištene s kratkolančanim repovima u svrhu modificiranja površine čestica. Za amfifle kratkolančanih karboksilnih kiselina i galata može se očekivati dobra adsorpcija na

čestice  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Budući da su kratkolančane molekule dobro topljive u vodi, mogu hidrofobizirati veći broj čestica i stabilizirati veliku međupovršinu.

Za formiranje mjehurića potrebna je adsorpcija čestica na površinama mjehurića.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  čestice se mogu hidrofobizirati modifikacijom s kratkolančanim karboksilnim kiselinama; karboksilne grupe se adsorbiraju na površinu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ostavljajući hidrofobni rep u kontaktu s vodenom otopinom > stabilizacija. Hidrofobizacija je dobivena prvim slojem „depronated“ amfifila adsorbiranih na površini, koja vodi do nepogodne energetske izloženosti hidrofobnih grupa vodenoj fazi. To favorizira adsorpciju dodatnih molekula iz vodene faze na površine čestica kako bi se smanjila slobodna energija sustava koja određuje stabilnost suspenzije ili mokre pjene. Čestice koje su se uhvatile na pjenu i „mist“ (zamagljena) međupovršina (plin-kapljevina) smanjuju ukupnu slobodnu energiju većim dijelom zamjenom dijelova međupovršine, a manjim dijelom smanjenjem međupovršinske napetosti.

Visoka energija povezuje se s adsorpcijom čestica na površinu i u kontrastu je s niskim energijama adsorpcije sufraktanata, i vodi do stvaranja pjena koje su stabilizirane česticama više nego kod pjena koje su stabilizirane sufraktrantima. Također, nastaje i sterički sloj koji snažno smanjuje sažimanje i ekspanziju, tj. minimizira Ostwaldovo zrenje na dugi period.

Kontaktni kut i površinska napetost također su važni faktori u stabilizaciji koloidnih sustava. Kada se suspenzija stabilizira, stupanj hidrofobnosti je glavno svojstvo koje utječe na stvaranje pjene. Pjene se kinetički stabiliziraju adsorpcijom površinski aktivnih molekula ili koloidnim česticama na međupovršinu (plin-kapljevina). Adsorbirane molekule i čestice stabiliziraju sustav inhibiranjem koalescencije i Ostwaldovog zrenja kapljica i mjehurića.

Povišenjem početne koncentracije amfifila zapaženo je smanjivanje površinske napetosti kod svih suspenzija. Povišenjem koncentracije amfifila iznad kritične koncentracije, površinska napetost oštro pada. Kontrola kontaktnih kutova čestica na međupovršini bitna je jer se njom može odrediti močivost ili stupanj hidrofobizacije. Kemijskom modifikacijom i odabirom sastava fluida mogu se promijeniti kontaktni kutovi na željeni način. Kontaktni kut ovisi o kemiji međupovršine, hrapavosti, nečistoćama, veličini čestica i sastavu fluidne faze.

Tekuće pjene vrlo su termodinamički nestabilne zbog svoje velike međupovršine (plin-kapljevina). Sušenje destabilizira pjenu, laki mjehurići zraka formiraju gušći pjenasti sloj, gušća faza se koncentrira na dnu. Koalescencija postaje bitna kada formirani tanki filmovi nakon sušenja postaju nestabilni da bi zadržali susjedni dio ćelije. Slabljenje strukture tankih filmova započinje pridruživanjem susjednih mjehurića. Stabilnost tankih filmova očituje se u privlačnim

interakcijama između mjehurića. Van der Waalsove sile mogu se sniziti elektrostatskim silama, steričkim odbijajućim silama ili pomoću reakcije izmjene liganda, sufraktantima ili adsorbiranim česticama na međupovršini zrak-voda.

Drugi destabilizirajući efekt je Ostwaldovo zrenje ili disproporcioniranje. Javlja se zbog razlike u Laplasovim tlakovima između mjehurića različitih veličina. Laplasov tlak proizlazi iz zakrivljenosti međupovršine zrak-voda. Zbog prisutne razlike između laplasovih tlakova između mjehurića različitih veličina dolazi do disproporcioniranja mjehurića i Ostwaldovog zrenja zbog stalne difuzije molekula plina iz manjeg mjehurića u veći.

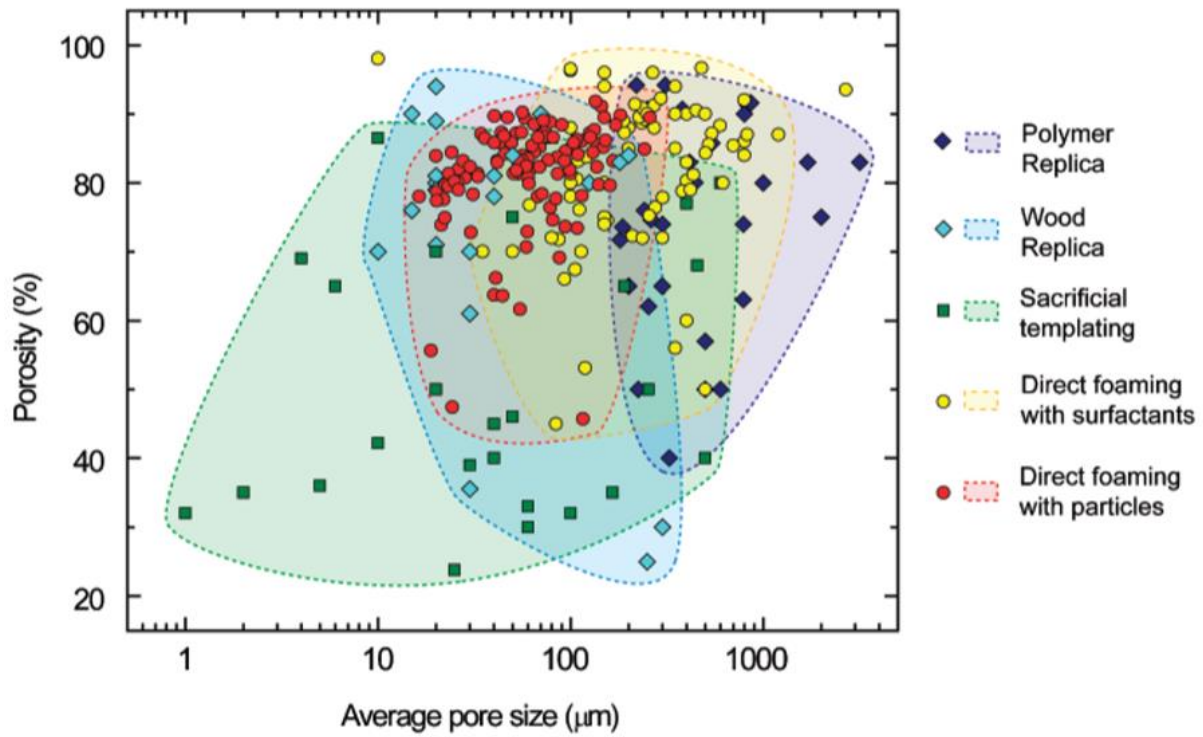
Navedeni efekti mogu se usporediti korištenjem sufraktanata ili adsorbiranjem čestica na međupovršinu. Stabilnost mokre pjene ovisi također o stupnju hidrofobnosti zahvaljujući sufraktantima i o „surface charge screening“.

Nadilaženje van der Waalsovih privlačnih sila zahtjeva stabilni hidrofobizirajući mehanizam (opisan gore). Kombinirani učinci tih postupaka mogu „srušiti“ pjenu unutar nekoliko minuta nakon ugradnje zraka. „Život“ pjene se značajno povećava od nekoliko sati do nekoliko dana i mjeseci adsorpcijom kratkolančanih amfifilnih molekula, dok samo nekoliko minuta ili sati stabilizacije rezultira upotrebom dugolančanih sufraktanata ili proteina na međupovršini zrak-voda. Za razliku od ostalih stabiliziranih pjena, ove pjene perkoliraju širom cijele tekuće faze i nisu izložene sušenju danima i mjesecima zbog visoke koncentracije modificiranih čestica u početnoj suspenziji, koja omogućuje stabilizaciju vrlo velike ukupne međupovršine zrak-voda.

#### **4.1.4. Tehnika brze izrade prototipa, RP (eng. rapid prototyping technique)<sup>3</sup>**

Tehnika brze izrade prototipa također poznata pod nazivom „solid free-form fabrication“, nedavno se razvila kao jedna od dobro uspostavljenih tehnika za proizvodnju prototipova iz kompliciranog 3D skupa podataka u kojem su 3D objekti sklopljeni točkom, pravcem ili površinskom dodatnom tvari. Komercijalno su trenutno dostupne mnoge RP tehnike, sve RP tehnike temelje se na istom principu građenja 3D arhitekture direktno sloj po sloj. Porozna keramika s ćelijskom i periodičnim strukturama mogu se napraviti ovakvima tehnikama. Procesiranje, kontrolirano računalom sastoji se od ekstrudiranja kontinuiranog filameta kroz brizgalicu promjera cca. između 50  $\mu\text{m}$  i 1 mm ubrizgavanjem kako bi se napravile koncentrirane 3D strukture. U usporedbi s ostalim tehnikama za poroznu keramiku, posebna prednost je mogućnost stvaranja kompleksnijih oblika i kontroliranja svojstava pora. Međutim, proizvodnja je skupa.





Slika 11.<sup>10</sup> Tipične poroznosti i prosječne veličine pora postignute metodom replike, metodom žrtvovanja faze i metodom izravnog pjenjenja

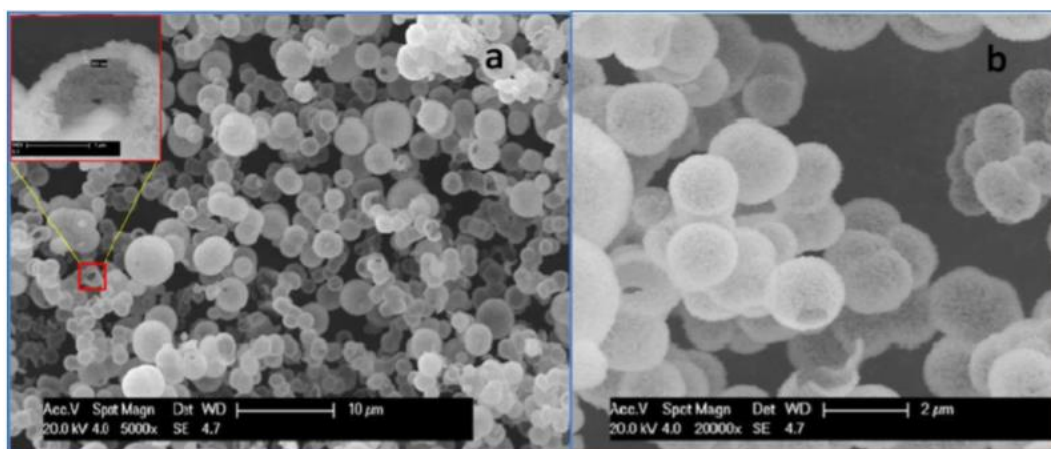
## 5. PRIMJERI IZ LITERATURE

### 5.1. Priprava visoko porozne itrijem stabilizirane ZrO<sub>2</sub> pjene<sup>19</sup>

Nova visoko porozna pjenolika cirkonijoksidna keramika s djelotvornom toplinskom izolacijom i visokotemperaturnom otpornošću proizvedena je metodom lijevanja s geliranjem (eng. gel casting metodom). Za pripravu itrijem stabilizirane (YSZ) cirkonijoksidne keramičke pjene korišteni su: sferični prašak YSZ kao sirovi materijal (promjer 500 do 2000 nm), monomer (N-hidroksimetil akrilamid), umreživač N,N-metilenbisakrilamid (MBAM), inicijator (amonijev persulfat) i katalitički aktivna tvar (N, N, N', N' tetracetiletildiamin (TEMED)).

Keramička pjena od itrijem stabiliziranog cirkonijeva oksida uključuje pripravu suspenzije, lijevanje suspenzije, geliranje, sušenje i sintetiranje. Itrij stabiliziran cirkonijem prašak dobro se miješa s tekućom smjesom (monomer, umreživač, otapalo) u kugličnom mlinu 2 sata. Udio itrijem stabiliziranog cirkonijeva oksida iznosi 32,5 %. Zatim, se dodaje inicijator i katalitički aktivna tvar uz miješanje, nakon čega se suspenzija lijeva u kalup, gelira cca 1 h i na kraju suši 12 sati na prikladnoj temperaturi prije pečenja. Tijekom geliranja i sušenja, monomer se polimerizira, a terc-butilni alkohol isparava, dobiva se keramičko tijelo. Keramičko tijelo stavlja se u peć na 700 °C u trajanju od 2 sata, kako bi polimer u potpunosti degradirao (razložio). Nakon toga slijedi sporo zagrijavanje na 1200 °C u trajanju od 2 sata. Na kraju, uzorci se vade iz peći i ostavljaju se na sobnu temperaturu.

Pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM) promatrana je mikrostruktura sirovaca od itrijem stabilizirane cirkonijoksidne pjenolike keramike.



Slika 12.<sup>19</sup>: SEM i (b) tipična međusobna povezanost zrna itrijem stabilizirane cirkonijoksidne keramičke pjene šuplja sfera (YSZ). Na slici a) pokazuje poprečni presjek tipične šuplje sfere (gornji lijevi kut)

Slika a) i b) prikazuje morfologiju pora i veze između zrna u keramici. Sferične čestice su većinom jednolike, monodisperzne i veličine promjera između 500 i 2000 nm. Na slici pod b) može se vidjeti kako susjedne čestice na kontaktnoj površini čine vratoliku strukturu (neck). Pore su povezane međusobno i formiraju stabilnu trodimenzionalnu mrežu. Takva struktura je formirana isparavanjem TBA u procesu sušenja, ostavljajući nepravilan oblik i međusobno povezane pore, međutim sirovac zadržava veliku čvrstoću zbog vijugavosti dugolančanih struktura u N hidroksimetil akrilamid između čestica. U procesu odmašćivanja, N hidroksimetil akrilamid se degradira i dalje formira međusobno povezane pore, čestice se preklapaju kako bi formirali labavu trodimenzionalnu mrežastu strukturu.

Zaključuje se da poroznost postepeno opada kako temperatura sintetiranja raste od 1000 do 1500 °C. Svi dobiveni uzorci imaju jednoliku raspodjelu pora s prosjekom od 0,5 do 2 mikrometra, uzorci imaju dobru strukturnu stabilnost na visokim temperaturama. Postignuta je i dobra toplinska vodljivost i otpornost na visokim temperaturama.

Tablica 1. Svojstva vlaknastih itrij stabiliziran cirkonijem šupljih pjenolikih sfera s različitim temperaturama sintetiranja i vremenima sinteriranja

Temperatura sintetiranja (°C)	Vrijeme sinteriranja (h)	Prividna gustoća (g/cm <sup>3</sup> )	Poroznost (%)	Toplinska vodljivost (W/mK)
1000	2	0,60	90,0	0,040
1200	2	0,64	89,3	0,038
1200	6	0,65	89,1	0,041
1200	10	0,65	89,1	0,042
1200	20	0,64	89,3	0,042
1500	2	0,72	88	0,045
1500	6	0,73	87,8	0,046

Koeficijent toplinske vodljivost na sobnoj temperaturi mjeren je na komadima dimenzija 6 × 6 × 3 (mm) korištenjem „metode vruće žice. Uzorci su morali biti u potpunosti osušeni na temperaturi od 150 °C u trajanju od barem 8 sati kako bi voda isparila zbog visoke toplinske vodljivosti vode. Najbolji uzorak ima toplinsku vodljivost od 0,038 W/mK, što je vrlo blizu toplinskoj vodljivosti zraka (0,026 W/mK). Uzorci su izdržali dugo vremena na visokim temperaturama bez stvaranja defekata i pukotina.

Dobivena YSZ keramika ima toplinsku vodljivost usporedivu sa aerogelom od silike, također ima izvrsna termostabilna svojstva i dobar efekt infracrvenog zasijavanja. Efekt toplinske zaštite uzoraka mjeren je metodom „back temperature difference“. Uzorci, prethodno moraju imati dimenzije  $100 \times 100 \times 10$  mm. U ovom mjerenju, izmjerena temperatura pripremljenih uzoraka iznosila je 200,6 stupnjeva na hladnoj površini, a na toploj površini temperatura je bila 1000 stupnjeva (vrijeme zadržavanja 60 min, zbog toplinske ravnoteže).

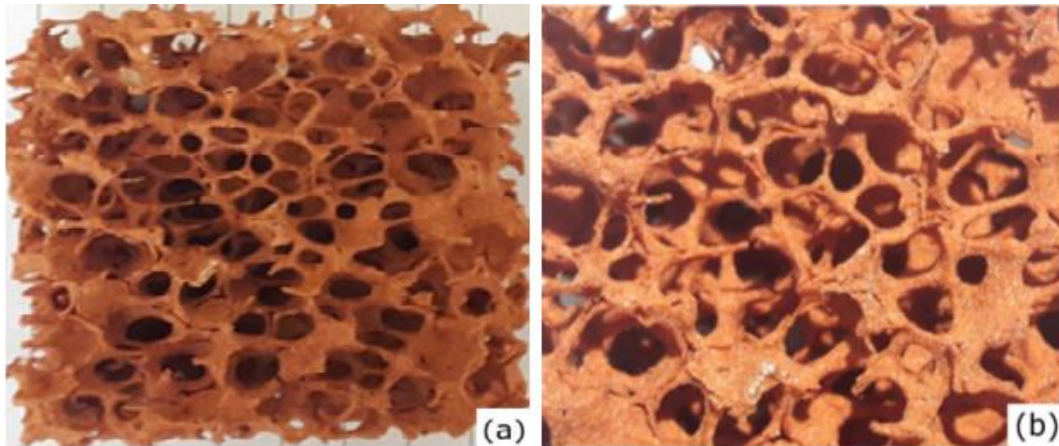
## **5.2. Priprava $Al_2O_3$ keramičke pjene za filtriranje rastaljenog aluminija <sup>20</sup>**

Filtracija je jedan od najtipičnijih procesa pročišćivanja nemetalnih čestica i unutarmetalnih inkluzija tijekom lijevanja aluminijskih legura. Pročišćivanje taline rezultira povećanjem homogenosti metala, poboljšavaju se mehanička svojstva, uklanjaju se mnogi metalurški defekti itd. Proces filtracije je kompleksan mehanizam na koji utječu: hidrodinamički faktori, kemijske i metalurške interakcije među inkluzijama, filterski medij i tekući metal.

Filtracija metala pomoću keramičke pjene omogućuje djelotvorno sredstvo kontrole razine inkluzija. Filteri od keramičke pjene imaju otvorene pore, strukturu prozora s velikim volumenom poroznosti i veliki površinski prostor kako bi se zarobile inkluzije. Filteri od keramičke pjene rade na principu dubinske filtracije pomoću koje se inkluzije (manje od prozora pora) zadržavaju širom presjeka filtera.

Inkluzije se uklanjaju dubinskom filtracijom. Filter od keramike mora biti otporan na početni kontakt/udar taljevine i na termalni šok. Kemijska inertnost također je važno svojstvo filterskog materijala. U ovom radu istraživana su svojstva močenja aluminija, kao kombinacija površinskih i unutrašnjih sila, kako bi se unaprijedila filtracija aluminija.

Za pripravu visoko porozne keramičke pjene korištena je metoda replike pomoću poliuretanske pjene. Za pripravu keramičke suspenzije korištene su čestice  $Al_2O_3$  s različitim udjelima bentonita i vode. Keramička suspenzija (određene viskoznosti i pH vrijednosti) infiltrirana je mrežastom poliuretanskom pjenom stiskanjem spužve unutar suspenzije. Dobiveni uzorak se zatim valja da bi se uklonio višak suspenzije. Uzorci infiltrirani suspenzijom obrade se u peći na  $500\text{ }^\circ\text{C}$  u trajanju od pola sata kako bi se spalila poliuretanska spužva (PUR). Preostala keramička mješavina sintetirana je na  $1250\text{ }^\circ\text{C}$ .



Slika 13.<sup>20</sup> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> keramički filteri, a) prikazuje homogenu raspodjelu pora, b) prikazuje mrežastu keramičku pjenu

Sintetiranjem se povećava čvrstoća keramičke pjene. Korišten je optički mikroskop da bi se opisala morfologija pora i kako bi se ilustrirala filtracija rastaljenog metala.

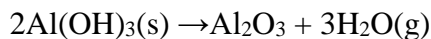
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prašci su miješani sa različitim udjelima bentonita i vode, udio keramike od 45 % u suspenziji pokazao se kao idealan za infiltraciju. Bentonit (udio 16 %) ima ulogu vezivnog sredstva, povezuje čestice Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> međusobno na površini spužve. Vezivanje je nastavljeno i nakon spaljivanja PUR spužve. Nisu opažena oštećenja na keramici nakon spaljivanja spužve. Iznenadujuće, nije zapaženo skupljanje, dobivena je homogena poroznost mrežasta struktura. Pore su međusobno povezane sa prozorima koji su nužni za filtraciju inkluzija. XRD (difrakcija rendgenskih zraka) analizom detektiran je isključivo  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (korund).

Testirane su različite vrste spužvi i ustanovljeno je da je morfologija 10 ppi (pora po inču, eng. pore per inch) spužve pogodna za proizvodnju Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> keramičke pjene i za filtraciju alumijeve taline.

Testovi lijevanja pokazali su da su keramički filteri bili uspješni za filtraciju aluminijske taline. Dobiveni filteri od Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> keramičke pjene mogu se koristiti u industriji lijevanja aluminija kao filteri za lijevanje.

### 5.3. Samo oblikujuća Al(OH)<sub>3</sub> pjena dobivena izravnim pjenjenjem tehnikom<sup>21</sup>

Aluminijev hidroksid (AH) koristi se kao usporivač gorenja, razgrađuje se na temperaturama između 180 i 200 °C prema sljedećoj kemijskoj reakciji:



Vodena para, nastala kemijskom reakcijom razrjeđuje slobodne radikale u plamenu i apsorbira velike količine topline. Preostali Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stvara zaštitni sloj koji dodatno usporava plamen.

Za pripremu Al(OH)<sub>3</sub> keramičke pjene korištena je metoda izravnog pjenjenja. Ukupno je pripravljeno šest smjesa AH-a i portland cementa. Prije pjenjenja, koloidne suspenzije AH čestica pripravljene su dodavanjem AH čestica u deioniziranu vodu uz miješanje i upotrebu ultra-zvuka (1h). U koloidnu suspenziju, zatim je dodan surfaktant SDS (natrijev dodecil sulfat) koncentracije 35 mmol/L. Koloidna suspenzija podvrgava se pjenjenju na miješalici, nakon 15 minuta dodaje se i cement, pjenjenje traje još neko vrijeme kako bi se cement homogenizirao. Dobivene pjene potrebno je brzo „lijevati“ u kalupe, kalupe je potrebno „udarati“ kako bi se uklonili paketići zraka. Zatim, dobiveni uzorci suše se na sobnim uvjetima kako bi se očvrstnuli kemijskim reakcijama cementa.

Izoelektrična točka (IEP) AH praška određena je mjerenjem zeta potencijala pri različitim pH vrijednostima. Kako bi se izmjerio zeta potencijal, pripravljene su razrijeđene suspenzije u destiliranoj vodi (0.2 g/L AH čestica), njihov pH se podešava pomoću razrijeđenih NaOH i HCl otopina. pH vrijednost AH suspenzija varirala je od 6 do 10.

Lomne površine poroznih uzoraka istraživane su pomoću FESEM-a (eng. field emission gun scanning electron microscope). Provedena je EDS mikro analiza (eng. Energy dispersive X ray spectroscopy)

Poroznost keramičke pjene procijenjena je iz omjera mase i volumena uzoraka. Veličina ćelija pjene procijenjena je softverom „Image J“. Fazni sastav samo oblikujuće pjene (uzoraka) određen je rendgenskom difrakcijom.

Tablica 2. Tablica prikazuje svojstva uzoraka i utrošenu masu AH-a, cementa i utrošen volumen za pripremu uzoraka

Uzorak	AH (g)	Cement (g)	Poroznost (%)	Prosječna veličina pora ( $\mu\text{m}$ )	Pjenjenje	Voda (mL)
A80C20 (a)	80	20	88,3	140	loše	100
A60C40 (b)	60	40	86,3	116	loše	100
*A60C40 (c)	60	40	87,1	98	dobro	150
A50C50 (d)	50	50	93,0	89	dobro	100
A40C60 (e)	40	60	89,2	74	dobro	100
A30C70 (f)	30	70	86,0	69	dobro	100

Dobivena vrijednost „IEP“-a za AH praške iznosi 9.8. U otopinama koje imaju pH manji od 4 prisutni su ioni  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , u području pH-a između 4 i 9 prisutni su  $[\text{Al}(\text{OH})]^{2+}$  i razni deprotonirani hidrokompleski poput  $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{+2}$  i  $[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$  iona, dok na  $\text{pH}>10$  prevladava  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  ion.

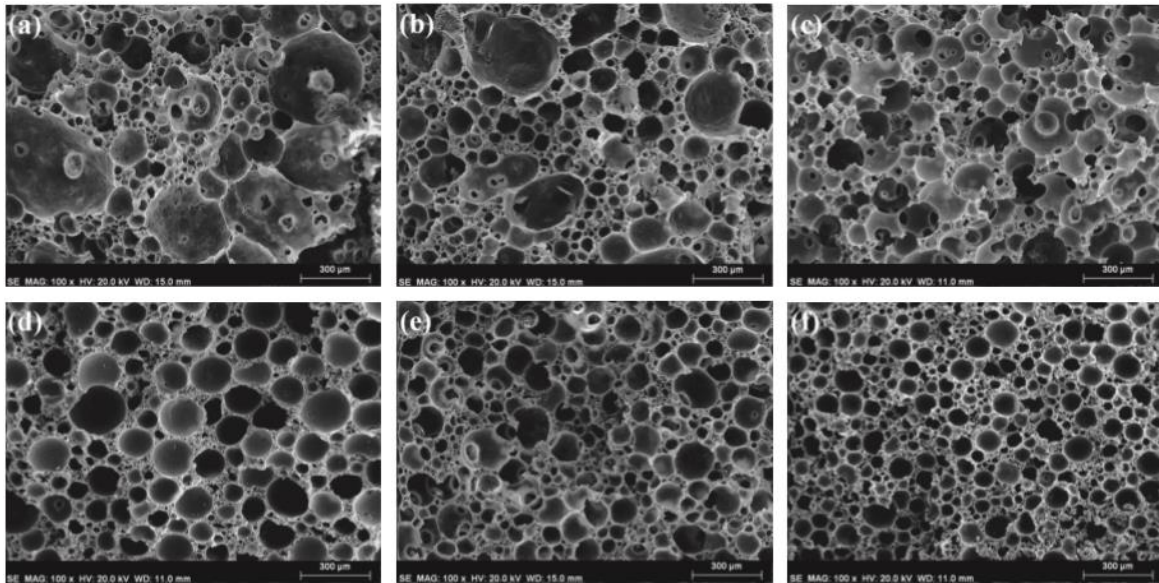
Dakle, AH čestice vjerojatno imaju „pozitivnu“ površinsku kemiju na pH nižem od 9.8. U ovoj studiji, prirodni pH koloidne suspenzije iznosi 8.8. SDS je anionski surfaktant, negativni kraj SDS ( $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{OSO}_3^-$ ) adsorbira se na pozitivnu površinu  $[\text{Al}(\text{OH})^{2+}]$  AH čestica i čini ju djelomično hidrofobnom.

Iako AH čestice služe za stabilizaciju međupovršine zrak/voda, SDS je dugolančani surfaktant koji ima manju adsorpcijsku energiju i potrebna je neka tvar kako bi se „podesila“ mikrostruktura. SDS molekule adsorbirane na površini čestica kao i međupovršina zrak/voda smanjuju površinsku napetost vode. Zbog snižavanja površinske napetosti vode, mjehurići stvoreni pjenjenjem stabiliziraju se česticama.

Međutim, te pjene nemaju dug život jer mjehurići rastu zbog koalescencije i Ostwaldovog zrenja, to rezultira rastom mjehurića zbog niske adsorpcijske energije dugolančanog surfaktanta.

Zato se koristi cement koji brzo „podešava“ mikrostruktru. Volumen pjene smanjuje se za 50 % dodatkom cementa AH pjeni jer se dodatkom cementa povećava viskoznost.

Međutim, kemijska reakcija cementa instantno podešava mikrostruktru i onemogućuje rast mjehurića. Zbog smanjenja volumena pjene, čini se da dodatak cementa ima negativan utjecaj na pjenjenje, ali zapravo povećava viskoznost suspenzije jer je cement koristan u smanjenju veličine ćelija pjene. Dobivene poroznosti uzoraka su u rasponu između 86 i 93 %.



Slika 14. SEM slike samo oblikujuće makroporozne AH pjene različitog sastava, a) A80C20, b) A60C40, c) \*A60C40, d) A50C50, e) A40C60 i f) A30C70

Prema slici 14, primjećuje se kako početni udjeli AH praška i cementa utječu na veličnu ćelija, raspodjelu veličine ćelija i međusobnu povezanost ćelija. Dakle, prosječna veličina ćelija pjene se smanjuje kako se udio cementa povećava. Do toga dolazi uglavnom zbog povišenja viskoznosti suspenzije dodatkom cementa.

Usporedbom tlačnih čvrstoća uzorka A50C50 (0,2 MPa) i uzorka A30C70 (0,7 MPa), primjećuje se da porastom masenog udjela cementa („C“), raste i tlačna čvrstoća uzorka. Rendgenskom difrakcijskom analizom dokazana je prisutnost sljedećih faza:  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ,  $\text{Ca}_{1,5}\text{Si}_{3,5}\text{xH}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}_6\text{Al}(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}26\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  i  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Dobiveni materijal moći će se u budućnosti primjenjivati kao usporivač plamena.



## 6. ZAKLJUČAK

Visoko porozni keramički materijali mogu se dobiti različitim metodama. Kod metode replike svojstva i mikrostruktura dobivenih poroznih keramičkih materijala ovisi o vrsti prekursora (najčešće poliuretan), načinu retikulacije (mehanička, kemijska ili toplinska). Također, keramički prašci, tekuća faza, organski dodaci (deflokulanata, veziva, tvari za odpjenjavanje, vezivno sredstvo) utječu na svojstva i mikrostruktura materijala. Potrebno je znati reološko ponašanje keramičke suspenzije. Vezivno sredstvo, aditive i polimerni predložak potrebno je ukloniti u pogodnom temperaturnom rasponu. Nakon uklanjanja (vezivnog sredstva, aditiva, polimernog predloška) važna je temperatura sintetiranja, trajanje sintetiranja i brzina zagrijavanja.

Kod metode žrtvovanje predloška svojstva i mikrostruktura dobivenog keramičkog materijala ovisi o vrsti žrtvenog predloška, volumnom udjelu i veličini čestica žrtvujećeg predloška i temperaturi na kojoj se žrtvovani predložak razgrađuje.

U metodi izravnog pjenjenja potrebno je dobro poznavati procese stvaranja mjehurića unutar suspenzije i nukleacije mjehurića plina u suspenziji. Nužno je i poznavanje izolelektrična točke. Potrebno je spriječiti urušavanja pjenolike strukture, tj. potrebno je spriječiti koalescenciju i Ostwaldovo zrenje. To se može usporiti korištenjem sufraktanata ili adsorbiranjem čestica na međupovršinu.

Dakle, mnogo čimbenika utječe na konačna svojstva i strukturu visoko poroznih keramičkih materijala, potrebno je dobro poznavati sve fizikalne i kemijske procese kako bi se dobila željena visoko porozna keramika.

U budućnosti, može se očekivat daljnji razvoj visoko poroznih keramičkih materijala s obzirom na dostupnost raznih metoda za pripravu visoko poroznih keramičkih materijala.

## 7. LITERATURA

1. C. Barry Carter, M. Grant Norton., Ceramic materials Science and engineering., Second Edition., Springer., New York., 2013., str. 3-19
2. G.S. Brady, H.R. Clauser, J.A. Vaccari., Materials Handbook., fifteenth edition., McGraw-Hill Education., New York., 2002., str. 208
3. Gang, Liu., 2001., Fabrication of porous ceramics and composites by a novel freeze casting process., doktorska disertacija., School of Metallurgy and Materials College of Engineering and Physical Sciences The University of Birmingham, str. 3-18
4. Lawrence, M., Jiang, Y., Chapter 2., Porosity, Pore Size distribution, Micro-structure., u: Amziane., S. Collet. F., Bio-aggregates Based Building Materials., State-of-the-Art Report of the RILEM Technical Committee 236-BBM., SpringerNetherlands., 2017., str. 39-73
5. Mueller, J. E., 2008., Determining the role of porosity on the thermal properties of graphite foam, rad za titulu „eng. Master of science“, Virginia Polytechnic Institute and State University., Blacksburg., (str. 14)
6. [https://books.google.hr/books?hl=hr&lr=&id=KwJ0AwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=porous+materials+processing+and+applications&ots=6ylMwxg8M0&sig=5JdDjMIXjcl-vt3iZq3NgkzKIBQ&redir\\_esc=y#v=onepage&q=porous%20materials%20processing%20and%20applications&f=false](https://books.google.hr/books?hl=hr&lr=&id=KwJ0AwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=porous+materials+processing+and+applications&ots=6ylMwxg8M0&sig=5JdDjMIXjcl-vt3iZq3NgkzKIBQ&redir_esc=y#v=onepage&q=porous%20materials%20processing%20and%20applications&f=false), pristup (21.11.2018)
7. Guzman, I.Y. Glass and Ceramics (2003) 60:280.<https://doi.org/10.1023/B:GLAC.0000008227.85944.64>
8. <https://www.pofahermsdorf.de/en/portfolio-view/wabenkoerper-fuer-waermetauscheranwendungen/> - pristup - (15.2.2019)
9. [https://www.ikts.fraunhofer.de/en/departments/energy\\_bio-medical\\_technology/system\\_integration\\_technology\\_transfer/functional\\_carrier\\_system\\_s\\_layers/honeycomb\\_ceramics.html](https://www.ikts.fraunhofer.de/en/departments/energy_bio-medical_technology/system_integration_technology_transfer/functional_carrier_system_s_layers/honeycomb_ceramics.html) – pristup – (18.2.2019)
10. Capasso, I., 2017., Design and Synthesis of Hybrid Ceramic Foams with Tailored Porosity, doktorska disertacija., University of Naples Federico II, Napulj., str. 9-19
11. Kramer, I., Filetin T., Keramičke, ugljične i polimerne pjene., u: Filetin T., Suvremeni materijali i postupci, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju Suvremeni materijali i postupci., Zagreb., 2015., str. 103-120
12. Xiaojian Mao (December 20th 2017). Processing of Ceramic Foams, Recent Advances in Porous Ceramics, Uday M. Basheer Al-Naib, IntechOpen, DOI: 10.5772/intechopen.71006. Available from: <https://www.intechopen.com/books/recent-advances-in-porous-ceramics/processing-of-ceramic-foams>

13. Amol A. Gokhale, N.V. Ravi Kumar, B. Sudhakar, S.N. Sahu, Himalay Basumatray i S.Dhara., Cellular Metals and Ceramics for Defence Applications., Defence Science Journal, Vol. 61, No. 6., (2011)., str. 567-575
14. Hamimah Abd.Rahman<sup>1</sup>, Yap Ching Gua., Preparation of ceramic foam by simple casting process., Faculty of Mechanical & Manufacturing Engineering, University Tun Hussein Onn Malaysia.
15. Inayat, A., 2013., Open-cell Foams as Catalyst Support: A Description of Morphology, Fluid Dynamics and Catalytic Performance., doktorska disertacija, Der Technischen Fakultät der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg., 7 str.
16. Fey, T., Betke, U., Rannbauer, S., i Schelffer. M., Reticulated replica ceramic foams: Processing, Funcionaliation and characterization, Adv. Eng. Mater. 2017
17. Kiyoshi Okada, Toshihiro Isobe, Ken-ichi Katsumata, Yoshikazu Kameshima, Akira Nakajima & Kenneth J D MacKenzie (2011) Porous ceramics mimicking nature—preparation and properties of microstructures with unidirectionally oriented pores, Science and Technology of Advanced Materials, 12:6, 064701, DOI: 10.1088/1468-6996/12/6/064701
18. Ashish Pokhrel, Dong Nam Seo, Seung Taek Lee, and Ik Jin Kim., Processing of Porous Ceramics by Direct Foaming., Journal of the Korean Ceramic Society Vol. 50, No. 2., 2013., str. 93-102
19. Jiahong Yu et al 2018 IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. 108 022043
20. A. Demir., Fabrication of Alumina Ceramic Filters and Performance Tests for Aluminium Castings., Acta physica polonica Vol. 134., 2018., str. 332 -334
21. Rizwan AHMAD., Jang-Hoon HA., i In-Hyuck SONG., Synthesis of self-setting Al(OH)<sub>3</sub> foams by direct foaming technique., Journal of the Ceramic Society of Japan 123 [5]., 2015., str. 383-388

## 8. ŽIVOTOPIS

████████████████████ Pohađao sam osnovnu školu Dragutina Domjanića u Svetom Ivanu Zelini od 2001. do 2009 godine. Godine 2019. upisujem se u Prirodoslovnu školu Vladimira Preloga u Zagrebu, smjer kemijski tehničar. U 2013. godini upisujem se preddiplomski studij na Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer kemija i inženjerstvo materijala. Stručnu prasku obavio sam 2017. godine na nastavnom zavodu za javno zdravstvo dr. Andrija Štampar pod mentorstvom dr. sc. Marinka Petrovića.