

# Mikrostruktura toplinski nagrižene aluminij oksidne keramike

KUI – 24/2008  
Prispjelo 29. svibnja 2008.  
Prihvaćeno 21. srpnja 2008.

L. Čurković<sup>a</sup>, V. Rede<sup>a</sup>, P. Panjan<sup>b</sup>,  
M. Fudurić Jelača<sup>c</sup> i M. Lalić<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Fakultet strojarstva i brodogradnje,  
Ivana Lučića 5, 10000 Zagreb, Hrvatska

<sup>b</sup> Institut Jožef Stefan,  
Jamova cesta 39, 1000 Ljubljana, Slovenija

<sup>c</sup> Visoka škola za sigurnost,  
Ivana Lučića 5, 10000 Zagreb, Hrvatska

U radu je opisan postupak pripreme aluminij-oksidne ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) keramike visoko čiste, oblikovane hladnim izostatičkim prešanjem. Mikrostruktura pripravljene keramike analizirana je optičkim mikroskopom (OM), pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM) te mikroskopom atomskih sila (AFM). Na poliranom uzorku određen je udjel pora, a nakon toplinskog nagrizanja određena je veličina zrna. Prosječni promjer zrna određen je metodom kruga, metodom crte te analizom slike.

Ključne riječi: *Mikrostruktura, aluminij oksidna keramika*

## Uvod

Keramički materijali u pravilu se 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. Pripadaju skupini anorganskih materijala izgrađenih od metalnih i nemetalnih elemenata međusobno povezanih ionskim i/ili kovalentnim vezama.

Aluminij oksidna ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) keramika najvažniji je materijal iz grupe oksidne keramike s obzirom na izuzetno široku primjenu. Najznačajnija svojstva aluminij oksidne keramike su visoka čvrstoća i tvrdoća, temperaturna stabilnost, velika otpornost abrazivskom trošenju, otpornost prema djelovanju agresivne okoline (osim ograničene otpornosti prema lužinama) i korozivna postojanost pri povišenim temperaturama. Zbog navedenih svojstava aluminij oksidna keramika primjenjuje se u sljedećim područjima: industriji sanitarija za brtvene elemente, elektrotehnici za izolacijske dijelove, elektronici 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, medicini za implantante te za visokotemperaturnu primjenu poput sapnica za plamenike te nosače cijevi grijača.<sup>1,2</sup>

Mikrostruktura svih tehničkih materijala pa tako i tehničke keramike, utječe na cijeli niz svojstava među kojima su mehanička, tribološka, korozivna, toplinska, električna i dr. Znanstvena istraživanja često pokušavaju staviti u odnos svojstva i ponašanje materijala s karakteristikama mikrostrukture. Metode i uvjeti proizvodnje općenito se odražavaju na mikrostrukturu. Znanost koja se bavi utvrđivanjem korelacije između strukture i svojstava materijala zove se *materijalografija*. *Keramografija* je dio materijalografije čiji je

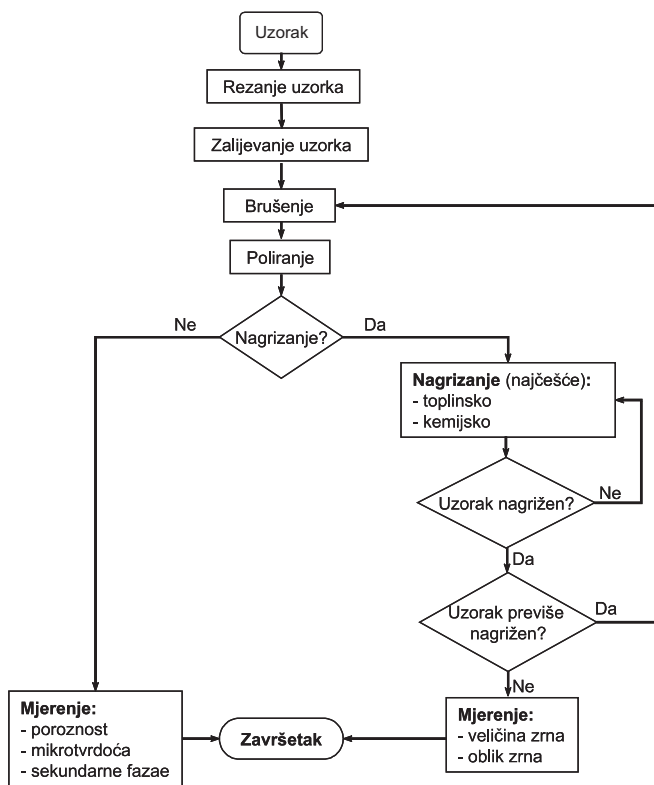
zadatak priprema keramografskih uzoraka, istraživanje i vrednovanje mikrostrukture keramičkih materijala. Pod pojmom *mikrostruktura* podrazumijeva se strukturna razina između 0,1 i 100  $\mu\text{m}$ . Područje od približno 100 mm je granica razlučivanja ljudskim okom bez pomagala. Razina strukture veća od 100  $\mu\text{m}$  zove se *makrostruktura* i neke keramike imaju zrna i pore koje su vidljive golim okom.

Mikrostruktura obuhvaća analizu kristalnih zrna, sekundarnih faza, granica zrna, pora i mikropukotina. U analizu mikrostrukture svrstava se i mjerenje mikrotvrdoće.

Kvalitetno pripremljen keramografski uzorak najvažniji je segment mikrostrukturne analize keramičkog materijala. To je uzorak s ravnom, glatkom i sjajnom površinom, koji dobro reprezentira materijal u cijelosti. Priprema uzorka započinje utvrđivanjem mjesta na dijelu s kojeg se uzorak uzima. Pritom se osobito mora voditi računa o položaju i orijentaciji dijela površine uzorka koja će se dalje pripremati za analizu. Uzorak se nakon toga izrezuje, zalijeva u masu, brusi i polira, po potrebi nagrizava te analizira.<sup>3–5</sup> Tijek pripreme i analize keramografskog uzorka prikazan je na slici 1.

Na poliranom uzorku određuje se volumni udjel i veličina pora, volumni udjel sekundarnih faza (neke sekundarne faze vide se u poliranom stanju, a neke nakon nagrizanja). Na poliranom uzorku mjeri se i mikrotvrdoća. Nakon analize poliranog uzorka slijedi nagrizanje radi određivanja prosječnog promjera zrna, oblika zrna i rapodjele veličine zrna. Nagrizanjem se otkrivaju i ocrtavaju granice zrne i to omogućava mjerenje ili usporedbu veličine zrna. Nagrizanje se ne provodi sve dok nije određena poroznost i izmjerena mikrotvrdoća.

Najčešće su u uporabi tri metode nagrizanja keramike: toplinsko nagrizanje, nagrizanje otopinama (kemijsko) i plazma nagrizanje. Pored ovih najčešće primjenjivanih metoda

Slika 1 – Dijagram tijekom pripreve uzorka za keramografiju<sup>3,5</sup>Fig. 1 – Flow chart of ceramographic preparation and analysis<sup>3,5</sup>

nagrizanja u literaturi se navode i druge metode kao što su: nagrizanje u talinama soli, toplinsko bojanje, termokemijsko nagrizanje i reljefno poliranje. Aluminij oksidna keramika se nagriža toplinski i otopinama (kemijski).<sup>3, 6–9</sup>

## Eksperimentalni dio

Analiza mikrostrukture provedena je na aluminij oksidnoj keramici oblikovanoj hladnim izostatičkim prešanjem (CIP- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), čistoće 99,8 %. Uzorak CIP- $\text{Al}_2\text{O}_3$  sinteriran je u Applied Ceramics, Inc., Fremont, Kalifornija, SAD. Ispitivana  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramika sadrži MgO kao pomoćno sredstvo za sinteriranje i uobičajene nečistoće  $\text{SiO}_2$ , CaO,  $\text{Na}_2\text{O}$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Sinteriranje je obavljeno pri temperaturi od 1650 °C u plinskoj peći i kontrolu temperature uz postupno grijanje i hlađenje. Strukturni oblik  $\text{Al}_2\text{O}_3$  je  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (korund).<sup>5</sup>

Nakon sinteriranja i rezanja uzorka  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike slijedi zalijevanje te brušenje i poliranje uzorka.<sup>10</sup>

### Zalijevanje uzorka

Masa za zalijevanje uzorka je "Acry Fix Kit". Vrijeme skrućivanja oko 9 – 11 min. Prije zalijevanja uzorka masa se mijša ~ 1 min i nakon skrućivanja se vadi iz kalupa i pere se vodom.

### Brušenje (Diamond Grinding Disc)

Prema iskustvu Laboratorija za materijalografiju Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu, optimalna kvaliteta

brušenja ostvarena je sljedećom kombinacijom brusnih ploča i finoće abrazivnih čestica:

1. stupanj: ploča s dijamantnim abr. česticama, 120 (~180  $\mu\text{m}$ )
2. stupanj: ploča s dijamantnim abr. česticama, 220 (~65  $\mu\text{m}$ )
3. stupanj: ploča s dijamantnim abr. česticama, 600 (~20  $\mu\text{m}$ )
4. stupanj: brusni papir kvalitete 1200, abr. čestice SiC
5. stupanj: brusni papir kvalitete 2400, abr. čestice SiC
6. stupanj: brusni papir kvalitete 4000, abr. čestice SiC.

Prije početka brušenja ploča se najprije navlaži, zatim se uključi vrtnja i brusi dok se ne dobije željena ravnina. Nakon završene jedne faze brušenja, uzorak se ispiri vodom uz mali dodatak deterdženta za posuđe i zatim brusi na isti način brusnom pločom finije granulacije.

Poslije brušenja slijedi poliranje.

### Poliranje

Poliranje uzorka  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike obavljeno je u tri stupnja:

1. stupanj – Podloga DP-Mol, lubrikant Blue, 5 min, dijamantna pasta 6  $\mu\text{m}$
2. stupanj – Podloga DP-Mol, lubrikant Blue, 5 min, dijamantna pasta 3  $\mu\text{m}$
3. stupanj – Podloga OP-Chem, lubrikant Blue, 5 min, dijamantna pasta 1  $\mu\text{m}$ .

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

Na poliranom uzorku određen je volumni udjel pora. Radi određivanja veličine zrna aluminij oksidne keramike polirani uzorak je toplinski nagrižen na temperaturi od 1500 °C, u trajanju od 20 min, uz postupno grijanje i hlađenje.<sup>1,2</sup> Optičkim mikroskopom (OM), pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM), te mikroskopom atomske sile (AFM) promatrana je i snimljena mikrostruktura. Prosječni promjer zrna aluminij-oksidne keramike određena je metodom kruga, metodom crta, te analizom slike pomoću programa Analysis Materials Research Lab.

## Rezultati i diskusija

Rezultati kemijske analize sirovine aluminij-oksida, prema deklaraciji proizvođača praha aluminij oksida (Applied Ceramics, Inc., Kalifornija) prikazani su u tablici 1.

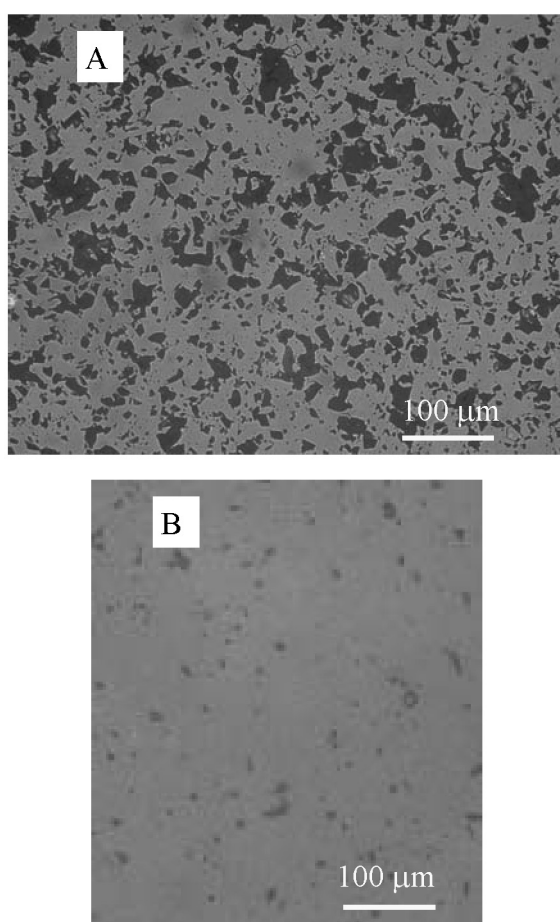
Tablica 1 – Kemijski sastav aluminij oksidne keramike (maseni djeli, w)

Table 1 – Chemical composition of the alumina ceramics (mass fraction, w)

Uzorak Sample	w/%					
	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> keramika	0,066	0,015	0,02	0,05	0,013	ostatak
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ceramics						rest

Na temelju rezultata kemijske analize aluminijeva oksida (tablica 1) može se uočiti da je maseni udjel  $w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 99,8\%$ .

Na slici 2A prikazana je površina  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike nakon zadnjeg brušenja, a na slici 2B prikazana je polirana površina uzorka  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike. Na poliranoj površini uzorka mjeri se volumni udjel pora i sekundarnih faza (ako su prisutne), mikrotvrdoća keramike i analiziraju se eventualno prisutne mikropukotine. Volumni udjel pora  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike (slika 2B, pore su tamne točkice) iznosi između 1 i 2 %. Poroznost ukazuje na stupanj zgušnjavanja keramike nakon procesa sinteriranja. Prema praktičnom iskustvu poroznost ispod 8 % ukazuje da su pore izolirane (nisu međusobno povezane), a poroznost veća od 8 % na međusobno povezanost pora.<sup>3</sup>



Slika 2 – Površina uzorka  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike nakon brušenja (A) i poliranja (B)<sup>10</sup>

Fig. 2 – Optical microscopy image of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramics after grinding (A) and polishing (B)<sup>10</sup>

Nagrizanje površine uzorka slijedi nakon poliranja i mjerenja provedenih na poliranim uzorcima. Uzorak aluminij oksidne keramike nagrižen je toplinski zato što je toplinsko nagrizanje najjednostavnija, najčistija i najefikasnija metoda ocrtavanja granica zrna u mikrostrukturi keramike, posebice za jednofazne okside kao što je aluminij oksidna keramika.<sup>3, 7–9</sup> Pri visokim temperaturama polirana površina je

termodinamički nestabilna u području granica zrna. Na visokim temperaturama tijekom toplinskog nagrizanja svako polirano zrno smanjuje svoju energiju blagim zaobljavanjem difuzijom atoma s granica zrna, pri čemu nastaje reljefni kontrast između susjednih zrna (slika 3E i 3F). Nakon toplinskog nagrizanja na uzorku se može odrediti oblik i veličina kristalnog zrna. Mikrostruktura uzorka  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -keramike promatrana je i snimljena optičkim mikroskopom (slika 3A i 3B), pretražnim elektronskim mikroskopom (slika 3C i 3D) te mikroskopom atomske sile (slika 3E i 3F) uz različito povećanje. Na slikama su jasno vidljiva zrna i granice zrna  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike. Zrna su nepravilnog oblika i različite veličine.

Na slici 3E kvadratićem i slovom E označio je područje tro-međe (granica zrna gdje se sijeku tri zrna) koji je izdvojen i prikazan na slici 3F. Na slici 3E prikazana je skenirana površina AFM veličine  $10 \times 10 \mu\text{m}$ , a na slici 3F prikazana je skenirana površina AFM veličine  $5 \times 5 \mu\text{m}$ . Površinska hrapavost ( $S_a$ ) mikrostrukture na slici 3E je  $7,6 \text{ nm}$ , a na slici 3F je  $4 \text{ nm}$ .

Nazubljena tekstura (slika 3E i 3F) aluminij oksidne keramike smatra se produktom dislokacija, kliznih ravnina ili nesavršenosti pod-zrna. Ova svojstva materijala nisu bila vidljiva tipičnom analizom veličine zrna pomoću optičkog mikroskopa i SEM tehnike, već su se mogla detektirati samo uporabom transmisijskog elektronskog mikroskopa (TEM). Primjenom mikroskopa atomske sile karakteristike površine dimenzija od  $0,1 \text{ nm}$  do više od  $10 \mu\text{m}$  mogu se kvantificirati sa točnim trodimenzijskim informacijama.

Prosječna veličina zrna određena je metodom kruga, metodom crte i analizom slike. Prosječna veličina zrna (slika 3B) metodom kruga je  $12,86 \mu\text{m}$ , metodom crte je  $12,96 \mu\text{m}$ . Prosječna veličina zrna analizom slike određena je pomoću programa Analysis Materials Research Lab. U tu svrhu određeni su sljedeći standardi:

- prosječna promjer zrna:  $9,10 \mu\text{m}$ ,
- minimalna promjer zrna:  $0,62 \mu\text{m}$ ,
- maksimalna promjer zrna:  $40,57 \mu\text{m}$ ,
- broj analiziranih zrna: 583.

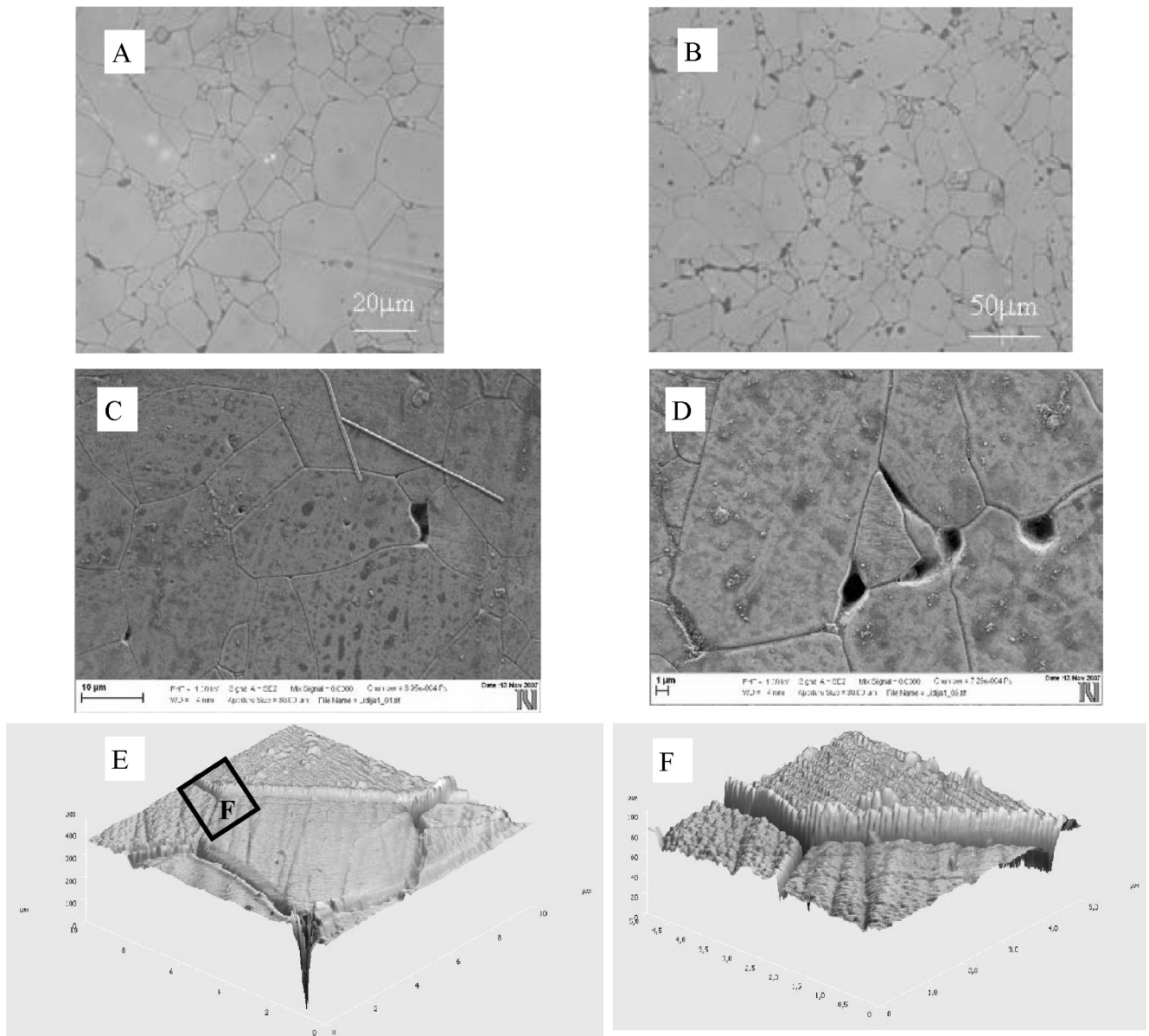
Na slici 4 prikazan je histogram razdiobe promjera zrna  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike analizom mikrostrukture pomoću programa Analysis Materials Research Lab. Iz grafičkog prikaza možemo uočiti da je  $39,3\%$  zrna s promjerom zrna do  $5 \mu\text{m}$ ;  $25,2\%$  zrna ima promjer između  $5$  i  $10 \mu\text{m}$ , potom slijedi  $18,4\%$  zrna s promjerom između  $10$  i  $15 \mu\text{m}$ , dok je najmanji udjel ( $17,1\%$ ) zrna promjera od  $15$  do  $40 \mu\text{m}$ .

## Zaključak

Osnovni uvjet za uspješnu analizu mikrostrukture keramike i dobivanje ispravnih rezultata je da analizirani uzorak bude reprezentativan i dobro pripremljen.

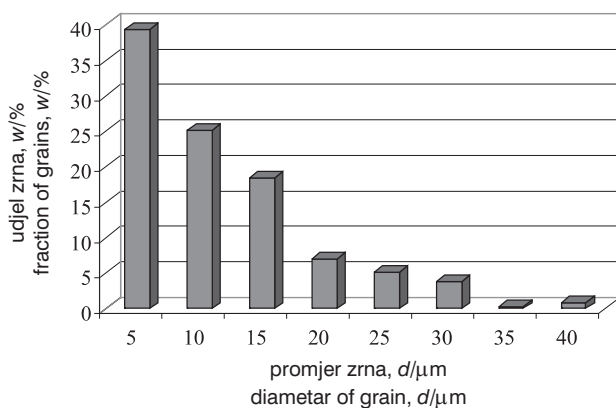
Na poliranom uzorku visoko čiste  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike oblikovane hladnim izostatičkim prešanjem volumni udjel pora je između  $\varphi = 1$  i  $2\%$ . Na toplinski nagriženom uzorku  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike prosječna veličina zrna određena metodom kruga je  $12,86 \mu\text{m}$ , metodom crte  $12,96 \mu\text{m}$ , te analizom slike  $9,10 \mu\text{m}$ .





Slika 3 – Mikrostruktura aluminij-oksidne keramike promatrana optičkim mikroskopom (A i B), pretražnim elektronskim mikroskopom (C i D) te mikroskopom atomske sile (E i F) nakon toplinskog nagrijanja<sup>5</sup>

Fig. 3 – Optical microscopy (A and B), scanning electron microscopy (C and D) and atomic force microscopy (E and F) images after thermal etching<sup>5</sup>



Slika 4 – Histogram raspodjele veličine zrna aluminij oksidne keramike

Fig. 4 – Histogram of the grain size distribution of alumina ceramics

#### ZAHVALA

Prikazani rezultati proizašli su iz znanstvenog projekta "Istraživanje strukture i svojstva tehničke keramike i keramičkih prevlaka", provedenog uz potporu Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa Republike Hrvatske. Također zahvaljujemo se g. Mattu Darku Sertiću iz tvrtke Applied Ceramics, Inc., Kalifornija, USA koji je omogućio izradu ispitnih uzoraka.

#### Popis kratica i simbola:

#### List of abbreviations and symbols:

OM – optički mikroskop  
– optical microscope

- SEM – pretražni elektronski mikroskop  
– scanning electron microscope
- AFM – mikroskop atomske sile  
– atomic force microscopy
- w – maseni udjel, %  
– mass fraction, %
- d – promjer zrna, mm  
– grain diameter, mm
- $\varphi$  – volumni udjel, %  
– volume fraction, %

**Literatura:****References:**

1. A. G. King, *Ceramic Technology and Processing*, William Andrew Publishing, Inc., Delhi, India, 2005.
2. T. Filetin, I. Kramer, *Tehnička keramika*, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2005.
3. R. E. Chinn, *Ceramography Preparation and Analysis of Ceramic Microstructures*, ASM International and the American Ceramic Society, 2002.
4. H. Schumann, *Metallographia*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1975.
5. M. Fudurić Jelača, *Disertacija*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2008.
6. D. Galusek, *Advances in Science and Technology* **45** (2006) 564.
7. R. E. Chinn, *Structure* **33** (1998) 16.
8. R. Z. Chen, W. H. Tuan, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **79** (10) (2000) 83.
9. R. E. Chinn, *J. Am. Ceram. Soc.* **77** (2) (1994) 589.
10. V. Rede, 18. Savjetovanje o zaštiti materijala i industrijskom finišu, 2008, 131.

**SUMMARY****Microstructure Analysis of Thermally Etched Alumina Ceramics**L. Čurković<sup>a</sup>, V. Rede<sup>a</sup>, P. Panjan<sup>b</sup>, M. Fudurić Jelača<sup>c</sup>, and M. Lalić<sup>a</sup>

Ceramography is the art and science of preparation, examination, and evaluation of ceramic microstructures. Microstructure is the structure level approximately 0.1 to 100  $\mu\text{m}$  between the wavelength of visible light and the resolution limit of the naked eye. The microstructure includes most grains, secondary phases, grain boundaries, pores, microcracks, hardness microindentations. Investigation and evaluation of ceramic microstructure is very important because a number of mechanical, optical, thermal, electrical and other properties of ceramics are significantly affected by the microstructure. The techniques for ceramographic preparation are divided into five parts: sawing, mounting, grinding, polishing and etching.

In this paper a method for preparation of a cold isostatically pressed high purity alumina ceramics ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) is described. Microstructure analysis of prepared ceramics was performed by means of optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). Porosity is determined on the polished sample; grain size is measured after thermal etching. The mean grain diameter is determined by means of lineal-intercept method, circular-intercept method and image analysis.

<sup>a</sup> Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture,  
University of Zagreb, Ivana Lucica 5, 1000 Zagreb, Croatia

<sup>b</sup> Jožef Stefan Institute, Jamova cesta 39, 1000 Ljubljana, Slovenia

<sup>c</sup> College for Safety, Ivana Lučića 5, 10000 Zagreb, Croatia

Received May 29, 2008.

Accepted July 21, 2008.