

Gimnazija Kranj  
Koroška cesta 13  
4000 Kranj

Raziskovalna naloga na področju kemije

## **VPLIV POGOJEV SINTRANJA NA IZDELAVO RUBINOV**

Avtorici: Ana Primožič in Tjaša Ažbe

Mentorji:

Petra Flajnik, univ. dipl. inž. kem.

Alenka Mozer, prof. kem.

Hermina Hudelja, mag. kem.

Kranj, januar 2019

# Vsebinsko kazalo

|                                                    |    |
|----------------------------------------------------|----|
| Vsebinsko kazalo.....                              | 2  |
| Povzetek .....                                     | 5  |
| Summary .....                                      | 6  |
| Kazalo slik.....                                   | 7  |
| Uvod .....                                         | 8  |
| 1. Teoretična podlaga .....                        | 8  |
| 1.1. Rubini .....                                  | 8  |
| 1.2. Pogoji v naravi za nastanek kristala .....    | 9  |
| 1.3. Nastanek rubinov.....                         | 9  |
| 1.4. Umetna (sintetična) pridelava draguljev ..... | 10 |
| 1.5. Metode sinteze.....                           | 11 |
| 1.6. Sintranje.....                                | 11 |
| 1.7. SPS sintranje.....                            | 14 |
| 2. Materiali in metode raziskovanja .....          | 15 |
| 2.1. Hipoteza.....                                 | 15 |
| 2.2. Uporabljeni materiali.....                    | 15 |
| 2.3. Uporabljene naprave.....                      | 16 |
| 3. Eksperimentalni del.....                        | 17 |
| 3.1. Sinteza produkta .....                        | 17 |
| 3.1. Sinteza prahov .....                          | 25 |
| 3.1.1 1. prah (1 wt%).....                         | 25 |
| 3.1.2. 2. prah (0,3 wt%).....                      | 25 |
| 3.1.3. 3. prah (2 wt%).....                        | 26 |
| 3.2. Sintranje v pulzirajočem toku.....            | 27 |
| 3.2.1. 1. vzorec (020).....                        | 27 |
| 3.2.2. 2. vzorec (022).....                        | 27 |
| 3.2.3. 3. vzorec (026).....                        | 27 |
| 3.2.4. 4. vzorec (028).....                        | 28 |
| 3.2.5. 5. vzorec (030).....                        | 28 |
| 4. Rezultati in diskusija .....                    | 29 |
| 4.1. Temperatura in trajanje sintranja.....        | 29 |
| 4.2. Tlak sintranja.....                           | 30 |
| 4.3. Izbira pogojev sintranja .....                | 30 |
| 4.4. Model za sintranje .....                      | 31 |
| 4.5. Izbira prahu.....                             | 31 |

|       |                                          |    |
|-------|------------------------------------------|----|
| 4.6.  | Izbira količine prahu za sintranje ..... | 32 |
| 4.7.  | Poroznost .....                          | 32 |
| 4.8.  | Homogenost.....                          | 34 |
| 4.9.  | Vplivi na debelino vzorca.....           | 35 |
| 4.10. | Trdota .....                             | 35 |
| 4.11  | Vizualna ocenitev vzorcev .....          | 36 |
| 4.12. | Nepravilnosti .....                      | 36 |
| 5.    | Zaključek .....                          | 38 |
| 6.    | Literatura .....                         | 40 |

## **Zahvala**

Iskreno se zahvaljujema najini mentorici na Inštitutu Jožefa Stefana Hermeni Hudelja, ki nama je namenila teden dni ter nama odlično predstavila odsek za nanostrukturne materiale, naju usmerjala ter spoznala z bolj poglobljeno laboratorijsko kemijo. Zahvale gredo tudi drugemu predstavniku odseka za nanostrukturne materiale Mateju Kocenu, ki nama je podal podrobno predstavitev procesov, ki se dogajajo v peči za sintranje.

Enako hvaležni sva najini šolski mentorici univ. dipl. inž. kem. Petri Flajnik, ki naju je vedno spodbujala, usmerjala ter seznanila s področjem pisanja raziskovalnih nalog. Težko bi se znašli brez njenih koristnih napotkov ter nasvetov.

Zahvala gre še projektu SKOZ ter Gimnaziji Vič z organizacijo Alenke Mozer ter Tadeja Legata. Projekt nama je omogočil 4-dnevno bivanje v dijaškem domu Gimnazije Vič, sodelovanje z Inštitutom Jožef Stefan in finančno podporo za našo šolo ter mentorje, s tem pa naju podprl pri lažji izvedbi raziskovanja.

## Povzetek

Med drage kamne sodijo diamanti, rubini, smaragdi, safirji in še mnogi drugi. Že njihovo ime nakazuje na specifične ter zelo zaželene lastnosti, kot sodobne mehanske, kemične in optične lastnosti. Kljub temu, da so v naravi redki, pa je nekatere izmed njih mogoče pripraviti v laboratoriju, torej sintetično. Pri najini raziskovalni nalogi sva preučili sintetično pripravo rubinov. Le-ti so primarno sestavljeni iz aluminijevega oksida in dodatka majhne količine različnih ionov na primer kromovih, titanovih, železovih itd. Ti ioni dragulju dodajo barvo. Rubini se po naravni poti oblikujejo pod zemeljsko površino, pod vplivom ekstremno visokih temperatur in pritiska. Drugo, strokovno ime za rubine je korund, ki je mineralna in kristalinična oblika aluminijevega oksida, katero predstavljata dva atoma aluminija in trije atomi kisika ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) v tesno pakirani heksagonalni strukturi.

V našem primeru smo aluminijevemu oksidu dodali kromove ione in posledično dobili dragulje, ki so bili obarvani temno rdeče. Za pripravo vzorcev je potrebno poznati več različnih postopkov med katere sodijo: priprava suspenzij aluminijevega oksida, mešanje oziroma mletje prahov, sušenje z zmrzovanjem in sledečo sublimacijo, temperaturno obdelovanje v peči (sintranje) in končna mehanska obdelava vzorcev, kamor sodi brušenje in poliranje.

Skozi raziskovanje sva ugotovili, da na izgled in mehanske lastnosti vzorca močno vplivajo kemijska sestava, temperatura, tlak in čas sintranja. Vendar pa se dotična metoda, ki sva jo uporabili pri raziskovanju, uporablja dokaj redko, saj je sam postopek dokaj drag in zamuden.

## Summary

Among the precious stones are diamonds, rubies, emeralds, sapphires and many others. As the name itself suggests, these materials are valuable due to their good mechanical, chemical and optical properties. Although they are very rare in nature, some of them can be prepared in a laboratory with synthetic preparation. In the research project, we focused on the synthetic preparation of rubies. They are primarily composed of aluminum oxide and the addition of smaller amount of different ions, such as chromium, titanium, iron ... These ions add a color to the gem. Rubies are naturally formed below the ground surface when they are under the influence of extreme heat and pressure. Rubies are scientifically defined as corundum, a mineral and crystalline form of alumina which represent two atoms of aluminum and three oxygen atoms ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) in a tightly packed hexagonal structure.

In our case chromium ions were added to the aluminum oxide and consequently, we got gems that were colored dark red. Several different procedures need to be known for the preparation of samples. This includes the preparation of aluminum oxide suspensions, mixing or milling of powders, freezer drying, furnace temperature treatment (sintering), and final mechanical processing of the samples, under which we consider grinding and polishing.

Through research we found out that the appearance and mechanical properties of our samples are strongly influenced by the chemical composition, temperature, pressure and sintering time. However, the method we used in research is used rarely, since the process itself is rather expensive and time - consuming.

## Kazalo slik

|                                                                                                                     |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Slika 1: $\text{Al}_2\text{O}_3$ in $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ v univerzalni embalaži..... | 15 |
| Slika 2: $\text{HNO}_3$ .....                                                                                       | 16 |
| Slika 3: Zmes $\text{H}_2\text{O}$ in $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ ,                                                  |    |
| Slika 4: Zmes ob dodanem $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....                                                              | 17 |
| Slika 5: Mešanje zmesi ,                                                                                            |    |
| Slika 6: Analitska tehtnica,                                                                                        |    |
| Slika 7: pH meter.....                                                                                              | 18 |
| Slika 8: Razbijanje v ultrazvočnem prstu.....                                                                       | 19 |
| Slika 9: Vzorec zamrzemo v tekočem dušiku .....                                                                     | 19 |
| Slika 10: Vzorci v liofilizatorju.....                                                                              | 20 |
| Slika 11: Peč za sintranje.....                                                                                     | 21 |
| Slika 12: Vzorec v peči za sintanje zažari.....                                                                     | 21 |
| Slika 13: Kamera za merjenje temperature .....                                                                      | 22 |
| Slika 14: Vzorec, ko ga vzamemo iz peči,                                                                            |    |
| Slika 15: Vzorcju pobrusimo robove.....                                                                             | 23 |
| Slika 16: Vzorec si ogledamo pod mikroskopom,                                                                       |    |
| Slika 17: Nepravilnosti, vidne pod mikroskopom .....                                                                | 23 |
| Slika 18: Brusilna plošča,                                                                                          |    |
| Slika 19: Manj groba brusilna plošča .....                                                                          | 24 |
| Slika 20: Nastavka za poliranje .....                                                                               | 24 |
| Slika 21: Prvi prah.....                                                                                            | 25 |
| Slika 22: Drugi in tretji prah.....                                                                                 | 26 |
| Slika 23: Vzorec 020 .....                                                                                          | 27 |
| Slika 24: Vzorec 022 .....                                                                                          | 27 |
| Slika 25: Vzorec 026 .....                                                                                          | 28 |
| Slika 26: Vzorec 028 .....                                                                                          | 28 |
| Slika 27: Vzorec 030 .....                                                                                          | 29 |
| Slika 28: Vsi naši vzorci.....                                                                                      | 30 |
| Slika 29: Primerjava prvih treh vzorcev .....                                                                       | 32 |
| Slika 30: Prikaz poroznosti vzorcev samo iz aluminijevega oksida.....                                               | 33 |
| Slika 31: Prikaz najbolj poroznih vzorcev.....                                                                      | 33 |
| Slika 32: Poroznost vzorcev .....                                                                                   | 33 |
| Slika 33: Nečistoče na vzorcih samo iz aluminijevega oksida .....                                                   | 34 |
| Slika 34: Primerjava izgleda vzorcev .....                                                                          | 36 |
| Slika 35: Prikaz razpoke na vzorcu .....                                                                            | 37 |
| Slika 36: Obkrušen rob na vzorcju .....                                                                             | 37 |
| Slika 37: Neenoten rob na vzorcju .....                                                                             | 38 |

# Uvod

Za izdelavo raziskovalne naloge sva se odločili, saj naju je pritegnil projekt z naslovom Sintetiziraj svoj dragulj. Obenem pa sva si želeli pridobiti tudi znanje s področja kemije in kemijske tehnologije, dela v laboratoriju in praktičnega dela, ki nama bo prišlo prav pri nadaljnjem izobraževanju na fakulteti.

O izbrani temi sva se pozanimali pri prof. Petri Flajnik in na inštitutu Jožefa Stefana, kjer sva pridobili literaturo, ki nama je bistveno pomagala pri izdelavi raziskovalne naloge. V danih člankih sva se seznanili z vprašanjem, kako različni pogoji pri sintranju vplivajo na končen izgled, trdnost ter prosojnost izdelka, kaj rubini so in kako jih lahko sintetično pripravimo.

## 1. Teoretična podlaga

### 1.1. Rubini

Dragulj je mineralni kamen, ki ga je potrebno oblikovati, zbrusiti in spolirati. Dragulji sami po sebi nimajo praktične uporabe, bolj služijo zbirateljskim namenom ali kot dodatek nakitu. Še neobdelane dragulje v naravi lahko najdemo v raznoraznih kamninah (najpogostejše magmatskih) ter v preperinah. V taki obliki nimajo velike vrednosti, potrebno jih je še obdelati (žaganje, brušenje, poliranje itd.), s čimer poudarimo njihovo barvo, prosojnost in druge lastnosti. Med naravnimi rudninami najdemo vsem znani diamant, ametist, opal, safir, smaragd in rubin.

Osnovni element rubina je korund (aluminijev oksid), ki ga najdemo tudi v safirju. Kemijsko gledano lahko ta dragulj definiramo tudi kot aluminijev oksid s primesmi kroma -  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ , za katerega je značilen steklast sijaj. Ime je dobil iz latinskega jezika, kjer beseda *Rubeus* pomeni *rdeča*. Uvrščamo ga v družino dragih kamnov imenovanih korundi. Korund sam po sebi je brezbarven, če pa se pojavlja v drugih barvah, je definiran kot safir. Je dragulj, za katerega je značilna škrlatna do temno rdeča barva, katero dajejo dodani kromovi ioni. Kakovost in cena rubina je odvisna od barve, reza in jasnosti, ki skupaj s karatno težo definirajo njegovo vrednost, pri čemer igra pomembno vlogo tudi njegovo geografsko poreklo. Največja nahajališča rubinov so v Mjanmaru, Šrilanki, na Tajskem, pojavljajo pa se



tudi na Madagaskarju, v Indiji, Pakistanu, Tanzaniji, Keniji, Avstraliji, Rusiji, na Norveškem, Grenlandiji ter tudi v ZDA. Republika Makedonija je edina država v celinski Evropi, kjer so našli rubine naravnega porekla, pri čemer jih je največ mogoče najti v okolici mesta Prilep. Makedonski rubin ima edinstveno barvo maline. Pomembni determinanti pri kakovosti posameznega rubina sta še prosojnost ter čistost, saj je bolj čist dragulj manj obdelan.

Ker rubini nastajajo le pod visokim pritiskom, so posledično zelo trdni. Po Mohsovi lestvici se nahajajo takoj za diamantom, s trdoto vrednosti 9,0. Rubini običajno tvorijo kristale v obliki šeststrane prizme (to je razvidno iz prereza samega rubina), zelo redki pa so zvezdasti rubini, ki imajo v določenem preseku zvezdast vzorec in prelivajo barve. Za najbolj kakovostne veljajo rubini, ki jim zaradi njihove barve pravijo golobja kri in se nahajajo samo v Mjanmaru.

## **1.2. Pogoji v naravi za nastanek kristala**

Večina dragih kamnov se naravno oblikuje kot minerali znotraj Zemlje. Večinoma nastanejo kot kristali – to so trdne snovi, katerih atomi so razporejeni v visoko urejenih ponavljajočih se vzorcih, imenovanih kristalni sistemi. Poleg kemijske sestave so lastnosti draguljev odvisne tudi od fizikalnih pogojev. Velika večina draguljev nastane v zemeljski skorji (zgornji sloj Zemlje, ki obsega globino 5 – 40 kilometrov). Skorjo sestavljajo tri vrste kamnin, ki so v geologiji znane kot magmatske, metamorfne in sedimentne kamnine. Ti izrazi se nanašajo na način, na katerega je nastala skala. Magmaški postopek nastanka draguljev vključuje strjevanje magme. Magma iz plašča se lahko dvigne do skorje, običajno skozi vulkanske cevi. Če doseže površino zemlje, se strdi kot lava. Če pa se magmatska masa v skorji počasi ohladi, lahko pride do kristalizacije in oblikovanja mineralov.

Prisotnost magme na določenem območju (znanega kot kontaktni metamorfizem) ali premikanja tektonskih plošč na večji površini (znano kot regionalni metamorfizem) povzroči, da so magmatske in sedimentne kamnine podvržene vplivom vročine ali tlaka, ki lahko povzročita spremembe v kemijski ali strukturni zgradbi kristala. Rezultat tega je nastanek metamorfnih kamnin, kamor uvrščamo tudi rubine in safire.

## **1.3. Nastanek rubinov**

Rubini se po naravni poti oblikujejo pod zemeljsko površino, kadar so pod vplivom ekstremno visoke temperature in pritiska, pri čemer njihov razvoj traja od 20 do 30 milijonov let. Rubini so znanstveno znani kot korund, ki je mineralna in kristalinična oblika aluminijevega oksida, katerega predstavljata dva atoma aluminija in trije atomi kisika ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) v tesno pakirani heksagonalni strukturi. Ko se nekateri atomi aluminija zamenjajo z drugimi minerali ali snovmi (v našem primeru z dodajanjem kromovih ionov), lahko kamen prevzame barve teh dodatkov (pri rubinih – škrlatno rdečkasti odtenki). Temno rdeča barva rubinov je posledica dodanega 1% kromovih atomov. Večina rubinov ima pomanjkljivosti, ki se tvorijo po naravni poti, ko se rubin razvija v zemlji. Te značilnosti se imenujejo rutilne igle ali svila, ki so glavni razlikovalni dejavnik med naravnimi in laboratorijsko ustvarjenimi rubini.

#### **1.4. Umetna (sintetična) pridelava draguljev**

Sintetični (umetni) dragulj je tisti, ki je narejen v laboratoriju. Zanj je značilno, da ima praktično vse kemične, optične in fizične lastnosti njegovega naravnega mineralnega primerka, le da je nastal v drugačnem, umetnem okolju. Čeprav so rezultat procesov, ki približujejo pogoje, ki obstajajo v zemlji, so izdelki laboratorija nenaravni.

Sintetične kristale dragih kamnov so začeli proizvajati ob koncu devetnajstega stoletja, pri čemer je bil prvi uspehi primer sintetične proizvodnje umetnih draguljev (šlo je za oplemenitenje – dodajanje kakovosti produktu) ravno rubin. Pri tem so razvili številne načine za izdelavo sintetičnih draguljev, katere delimo v dve glavni kategoriji - taljenje ali raztopina.

Proizvodnja umetnih draguljev pa ni usmerjena le v proizvodnjo nakita, ampak ima aplikacije tudi v drugih industrijskih panogah, kot so mikroelektronika, abrazivi ter komunikacijske in laserske tehnologije.

Pri sintetično pripravljenih draguljih (predvsem pri sintetično narejenih turkizih in opalih) so lahko prisotne v strukturi prisotne tudi druge spojine oziroma nepravilnosti.

Zaradi napredka znanosti, obstajajo stroge smernice o tem, kako tržijo in prodajajo sintetične dragulje, saj jih je zaradi kvalitetne izdelave zelo lahko zamenjati za tiste naravnega porekla. Zaradi svoje trdote so rubini primerni za izdelavo dolgotrajnih navojnih vodnikov za tekstilne stroje in tudi za kovinske gredi v napravah, kot so ure, kompasi in električni števcji, saj so trši kot jeklo..

Poleg omenjene trdote imajo rubini tudi druge izjemne lastnosti, kot so prenosa valov za območje od kratkih, ultravijoličnih valovnih dolžin skozi vidni svetlobni spekter do dolgih infrardečih valovnih dolžin. Zaradi tega so idealni za uporabo v laserjih in maserjih (to so laserske naprave, ki delujejo v nevidnih območjih mikrovalov in radijskih valov). Razen manjših količin nečistoč imajo sintetični dragulji enake kemične, fizikalne in optične lastnosti, kot njihovi naravni partnerji. Čeprav se nekateri uporabljajo kot dragi kamni, se približno 75% moderne sintetične rubinske proizvodnje uporablja za industrijske namene. Za množično proizvodnjo rubinov je poskrbel Auguste Verneuil, ki je odkril in uvedel postopek plamenske fuzije. Večina sintetičnih rubinov se proizvaja s plamenom lahko pa jih izdelujejo tudi z drugimi metodami, kot so postopek izvlačenja, proces pretoka in hidrotermalni proces.. Vzrok za večinsko uporabo plamenske fuzije so nižji stroški proizvodnje.

Tako sintetični rubini kot tudi drugi laboratorijsko pridelani dragulji ne smejo imeti nobenih pomanjkljivosti, vidnih s prostim očesom. Če pa jih opazujemo pod mikroskopom, lahko opazimo manjše zarezke, strije in plinske mehurčke, ki so ujeti v rubin. Rubin je dragocenejši, če ima manj teh pomanjkljivosti. Če naš vzorec nima napak (tj. "popolni rubin") se zanj sumi, da je umeten. Na trgu so prisotne tudi imitacije rubinov, kamor sodijo rdeči spinel, granat in celo obarvano steklo.

### **1.5. Metode sinteze**

Trenutno se za izdelavo rubinov uporablja več metod; vsaka od njih ima svoje prednosti in omejitve. Najbolj priljubljene metode je mogoče razvrstiti v dve glavni vrsti: proizvodnja iz taline, v kateri se praškasti material segreje v staljeno stanje in se kasneje strdi v kristalno obliko ter drug način proizvodnje, ki pa je izdelava iz "raztopine", v kateri je potrebno aluminijev oksid in krom raztopiti v drugem mediju in obdelati, da se spremeni v kristalinično obliko.

### **1.6. Sintranje**

Keramične izdelke je potrebno utrditi z dodajanjem visoke temperature oziroma z žganjem. Kompleksnim spremembam, ki se dogajajo v keramiki med žganjem, pravimo sintranje. To je proces, za katerega je značilno da se porozen material, oblikovan iz finega prahu z visoko specifično površino pod vplivom povišane temperature zgosti v trden izdelek, ki ima manjšo specifično površino, kot prvotni vzorec. Pri sintranju je pomembno, da je temperatura sintranja nižja od temperature tališča materiala, saj mora izdelek ohraniti enako obliko, kot jo

je imel pred žganjem. V izdelkih, ki vsebujejo mešanice kemijsko heterogenih praškov, se lahko del materiala pod vplivom visoke temperature stali, vendar more biti te taline zelo malo, saj lahko pride do deformacije izdelka. Teoretično gledano lahko ločimo sintranje v trdnem stanju in sintranje v prisotnosti tekoče faze. Sam postopek lahko tudi olajšamo, in sicer tako, da ga med segrevanjem stiskamo. Če prah med sintranjem stiskamo pa govorimo o vročem stiskanju. Pri sintranju nekega vzorca želimo navadno doseči več ciljev:

- a) Izdelek naj bi se sintral pri čim lažje dosegljivih tehnoloških pogojih (na primer pri čim nižji temperaturi, saj skušamo doseči čim manjšo porabo energije)
- b) Potrebno je, da se izdelek pri določenih pogojih sintra čim bolj kvalitetno, na primer do najvišje možne gostote
- c) Izdelek naj bi imel ustrezno mikrostrukturo. Pri tem govorimo o velikosti njegovih zrn in razporeditvi por. Ta mikrostruktura naj bi zagotavljala dobre lastnosti, na primer visoko magnetno permeabilnost.

Za izdelke, ki jih sintramo je značilno, da imajo povišano trdnost, poviša se jim specifični električni upor, dobijo višjo toplotno izolacijsko sposobnost in podobno. Pogoj za doseganje teh lastnosti je, da preostala poroznost v izdelku ne presega od 5 do 10 % volumna. V zadnjih desetletjih se je povečala potreba po sintranih gradivih, ki se odlikujejo na primer z neprepustnostjo za pline in imajo sposobnost zdržati visoke obremenitve pri višji temperaturi. Sintranje bi lahko ločili v tri faze, ki med seboj niso ostro ločene, saj sledijo ena drugi.

V prvi, začetni fazi, se hrapava površina delcev praha zgladi. Stiki med delci se utrdijo – tem stikom pravimo "vratovi". Vratovi predstavlja mejo med dvema različno orientiranimi kristaloma, pri čemer govorimo o mejah med zrn. Delci ali zrna (zrna so večji delci, vendar razlika med delci in zrn ni jasno definirana), povezani z vratovi in mejami, tvorijo porozni skelet materiala, preprežen s povezanimi porami. Ker se površina delcev zgladi, se zgladijo (zaoblijo) tudi stene por. Material se v prvi fazi nekoliko zgosti, relativna gostota naraste od začetne vrednosti 50 do 60 % vsaj na 70 odstotkov, lahko tudi več.

V drugi fazi sintranja se material pospešeno hitro zgoščuje. Od zunaj lahko opazimo, da se naš vzorec hitro krči, saj izginjajo odprte pore, ki so povezane z mejami med zrn. Nekateri delci (zrna) lahko zrastejo na račun manjših. Rast zrn v tej fazi je počasna, včasih celo zanemarljiva, namreč zrna so še vedno pretežno ločena s porami. Mestoma se povezane pore

prekinejo, kasneje pa nastanejo izolirane, "zaprte" pore. To se navadno zgodi ob relativni gostoti od 92 do 95 % teoretične vrednosti. S tem se končuje druga faza sintranja.

V tretji, končni fazi sintranja pore niso več povezane, ampak zaprte. V njih je ujet plin, v katerem smo sintrali naš material. Zgoščevanje se v tej fazi močno upočasni. Zaprte pore, ki so povezane z mejami med zrn, se krčijo in dokončno izginejo. Velike pore se le počasi krčijo, lahko se celo povečajo na račun majhnih. Zrna rastejo. Pore sicer omejujejo rast zrn, vendar se meje lahko odtrgajo od por. Zajete pore v zrnih se ne krčijo več. Zgoščevanje se na tej točki ustavi. Zrna, ki jih pore ne omejujejo, močno zrastejo, včasih celo pretirano. Nastane struktura, sestavljena iz velikih zrn z ujetimi porami v matrici manjših zrn.

Ko govorimo o sintranju, pogosto govorimo tudi o "temperaturi sintranja", pri čemer izraz ni točno definiran in se v različni literaturi različno uporablja. Vendar pa v večini primerov pod tem izrazom razumemo temperaturo, pri kateri dosežemo zaželeno temperaturo sintranja in posledično dosežemo zaželeno stopnjo sintranja v relativno kratkem času, ki navadno traja nekaj ur. Sintranje v trdnem stanju steče takrat, ko postane gibljivost atomov ali ionov dovolj velika, da le-ti začnejo difundirati. Difuzijo omogoča in pospešuje defektna struktura kristalne mreže. Nastanek defektov je odvisen od energije kristalne mreže, ki je energija potrebna za prenos atoma ali iona iz kristalne mreže. Temperaturo sintranja lahko pogosto ocenimo na podlagi temperature tališča, kar je razumljivo, saj je tudi temperatura tališča odvisna od jakosti vezi. Čim bližje je temperatura sintranja tališču, rahlejšje so vezi v kristalni rešetki, obenem pa se povečuje število defektov.

Pred sintranjem so izdelki močno porozni. Merilo za poroznost je relativna gostota izdelka – to je izmerjena gostota, deljena s teoretično gostoto. S pomočjo stiskanja dosežemo navadno relativno gostoto okoli 60 %. To pomeni, da je v vzorcu 40 % praznega prostora v obliki por. Pri sintranju se gostota poveča, tipično do 95 % pri čemer preostane le pet odstotkov por. Poteku zgoščevanja med segrevanjem lahko sledimo z merjenjem dimenzij ali gostote. Najpreprostejši način za to je, da stisnjen vzorec hitro segrejemo do temperature sintranja, ga nato segrevamo določen čas, pri tej temperaturi ter ga nato hitro ohladimo. Sledi ugotavljanje spremembe dimenzij ali gostote med začetnim in sintranim vzorcem. Podatki, ki jih ob tem dobimo, izotermnemu sintranju ne ustrezajo popolnoma, saj zajemajo tudi spremembe med segrevanjem in hlajenjem, so pa dokaj dober približek.

## 1.7. SPS sintranje

Sintranje v pulzirajočem toku (SPS) je nova tehnika sintranja. Postopek je znan tudi kot sintranje s pomočjo polja ali sintranje s pomočjo impulznega električnega toka. Ta na novo razvita tehnika velja za energijsko varčnejši način zaradi kratkega časa sintranja in nekaj posebnih korakov obdelave. Ključni značilnosti SPS sta vpliv električnega toka v površinski plasti prevodnikov in polprevodnikov ter hitro in neenakomerno segrevanje in hlajenje v celotnem vzorcu, kar povzroča velike temperaturne gradiente.

Pri SPS-sintranju se postopek doseže tako, da se snov sintra pod vplivom pulznega električnega toka. Postopek električnega praznjenja poteka na mikroskopski ravni in pospešuje difuzijo materiala. Zunanji pritisk je običajno 30-200 MPa, hitrost segrevanja pa je 100–1000 °C min. Sintranje v pulzirajočem toku je najučinkovitejša tehnika zgoščevanja za nanokeramične materiale. Ena od izjemnih značilnosti te tehnike je, da se lahko ohrani majhna velikost zrn ob doseganju popolne zgostitve.

Sintranje v pulzirajočem toku (SPS) je nastalo kot novost v izdelavi prozorne keramike. S pomočjo električnega toka, ki se neposredno nanaša na praškaste kompaktno materiale pod tlakom, ta omogoča hitrejšo segrevanje, zatiranje rasti zrn in visoko stopnjo zgostitve ter s tem izdelavo kvalitetne keramike z visoko gostoto in fino mikrostrukturo na relativno nizkih temperaturah. Tudi prosojna keramika iz aluminijevega oksida je bila izdelana z uporabo SPS, prozornost pa je bila izboljšana z optimizacijo pogojev sintranja, kot so npr. temperatura sintranja, obdelava prahu in tlak.

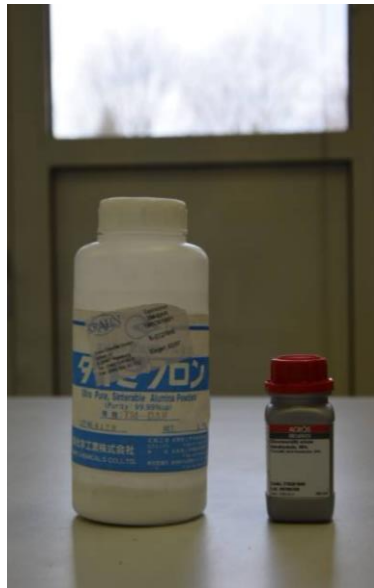
## 2. Materiali in metode raziskovanja

### 2.1. Hipoteza

Na kvalitetno izdelavo rubinov (ter drugih umetno sintetiziranih draguljev) močno vplivajo pogoji sintranja. Sem spadajo temperatura, tlak ter sama hitrost sintranja. Manj nepravilnosti bodo imeli vzorci, ki jih bomo sintrali hitreje in pod vplivom višje temperature. Te vzorci naj bi bili bolj prosojni in manj porozni.

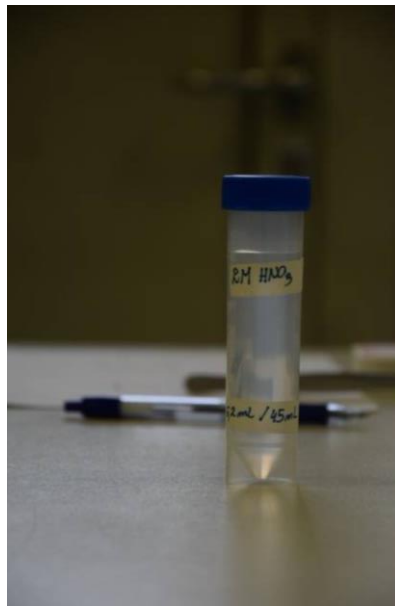
### 2.2. Uporabljeni materiali

- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; Taimicron – TM-Dar
- $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – Acros Organics



Slika 1:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  v univerzalni embalaži

- 2M HNO<sub>3</sub>



Slika 2: HNO<sub>3</sub>

- H<sub>2</sub>O
- N<sub>(l)</sub>

### 2.3. Uporabljene naprave

- merilec pH – Mettler Toledo
- laboratorijska tehtnica – Kern
- ultrazvočni prst – Hielscher
- liofilizator – Christ
- peč za sintranje – Dr. Sinter
- brusilni stroj – Struers
- elektronski mikroskop – Olympus



### 3. Eksperimentalni del

#### 3.1. Sinteza produkta

Pripravili smo več spojin namenjenih za sintranje, pri čemer smo spreminjali masno koncentracijo kromovih ionov. Pripravili smo tri različne prahove iz katerih smo pripravili 5 sintranih vzorcev. Vodi smo najprej vmešali  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  in med nadaljnjim mešanjem postopoma dodali še  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ker je pri tem zelo pomembno, da so pripravljene mase točne, smo uporabili analitsko tehtnico. S pH metrom smo nadzorovali pH, ki ni smel preseči 8, saj bi bil v tem primeru vzorec uničen.



Slika 3: Zmes  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$



Slika 4: Zmes ob dodanem  $\text{Al}_2\text{O}_3$



Slika 5: Mešanje zmesi



Slika 6: Analitska tehtnica



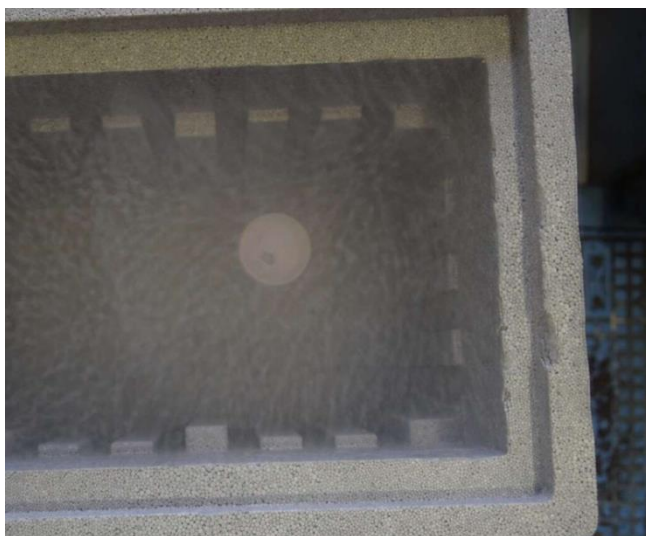
Slika 7: pH meter

Ker v članku, po katerem smo se zgledovali piše, da mora biti končna količina pH enaka 2, smo ga na koncu uravnali s  $\text{HNO}_3$ . Pri tem moramo biti pazljivi, da dodamo le toliko  $\text{HNO}_3$ , kolikor je nujno, saj tudi le ta vpliva na lastnosti. Pazimo, da elektrodi, ki jih namočimo v spojino, vsakič pred novim merjenjem pravilno očistimo, ker bi lahko tudi to vplivalo na meritev pH in s tem tudi na vzorec.

Ko je naša snov pretežno homogena, jo nesemo v ultrazvočni prst da jo homogeniziramo. Razbijanje z ultrazvokom traja 15 min z amplitudo 50%, korakom 0,5 s. Okrog vzorca damo led, da se le ta ne bi segrel (hladilna funkcija). Zmes se zgosti, pH pa se nekoliko zviša, a je še vedno okrog 2. Vzorec smo nato za 5-6 min postavili v tekoči dušik, da je na hitro zamrznil.



Slika 8: Razbijanje v ultrazvočnem prstu



Slika 9: Vzorec zamrzujemo v tekočem dušiku

Nato ga vstavimo v liofilizator ali »freeze dryer«, ki uporablja postopek sušenja s sublimacijo. Zamrznjen vzorec smo dali v aparat, v katerem v vakuumu voda začne izhlapevati, brez tekočega stanja – s procesom sublimacije.



Slika 10: Vzorci v liofilizatorju

Vzorec smo v aparatu pustili približno 20 h, dobili pa prah, pripravljen za sintranje.

Sintranje je proces zgoščevanja. Bistveno je, da keramike (karbidi, oksidi) ali kovine ne rabimo staliti temveč temperaturo dvignemo do  $\frac{2}{3}$  vrelišča materiala. To je temperatura sintranja. Običajno sintramo v konvencionalnih pečeh (navadne, domače pečice), kjer cevi zaradi radiacije segrevajo pečico. Mi smo sintrali z metodo SPS – spark plasma sintering. To je sintranje v pulzirajočem električnem toku. Pozitivna lastnost je, da lahko vzorce sintramo hitreje: 300-500°C na minuto.



Slika 11: Peč za sintranje

Prah smo nasuli v model iz grafita in dali v napravo v kateri poteka proces sintranja pod vakuumom. Ko začnemo sintrati tok začne teči od spodaj navzgor in s tem temperatura vzorca narašča. Vzorec zaradi električne upornosti zažari pri  $600^{\circ}\text{C}$ , do te temperature pa pride že v manj kot 5 min. Princip je isti kot pri wolframovi žički v žarnici.



Slika 12: Vzorec v peči za sintanje zažari

Vzorec je od zgoraj in spodaj obdan z wolframovo folijo (z vzorcem reagira/se spoji manj kot ogljik), ob robovih z ogljikovo folijo, celoten model pa je obkrožen z ogljikovo peno, ki kot termični izolator minimalizira izgubo energije. V peči so tudi diski ali distančniki iz ogljika.

Temperaturo smo merili s kamero, katere minimalna temperatura merjenja je  $575^{\circ}\text{C}$ , zato na začetku ne moremo videti, kako narašča temperatura. V peči imamo tudi mizico, ki se pomika zaradi razširjanja (pri segrevanju) in zgoščevanja (na koncu sintranja) snovi.



Slika 13: Kamera za merjenje temperature

Peč segrevamo z določeno hitrostjo, nato pa jo določen čas pustimo na maksimalni temperaturi. Boljše je, da je ta čas krajši, saj se pri daljši izpostavljenosti visoki temperaturi poslabšajo mehanske lastnosti. Pri sintranju imajo zrna manj časa, da se sprijemajo, zato so manjša in snov je bolj homogena. Pri hitrem sintranju zrna alumine nimajo dovolj časa, da bi zrasla, zato so taki vzorci veliko bolj porozni.

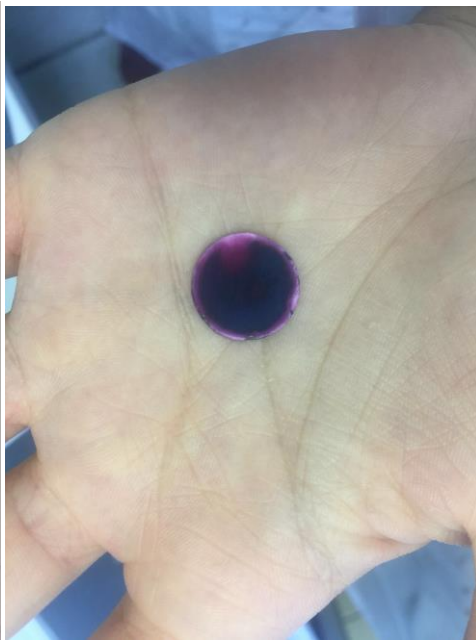
Vzorec izpostavimo tudi izredno visokemu tlaku, da se zmanjša njegov volumen (stisnemo ga z do 2000 kg). Postopek je trajal 20-30 min (segrevanje, sintranje, ohlajanje). Pri ohlajanju navadno ne dovajamo zraka, saj bi  $\text{O}_2$  vplival na zgradbo vzorca, pri nas pa je to mogoče, saj je kisik prisoten že v samem vzorcu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Naslednji postopek je brušenje, . Saj je vzorec ko ga vzamemo iz peči obkrožen z ogljikovo/wolframovo plastjo, zato izgleda, kot da bi imel kovinski sijaj. Zbrusili smo ga iz vseh strani: ploskve in robove z dvema ploščama različnih grobosti.





Slika 14: Vzorec, ko ga vzamemo iz peči

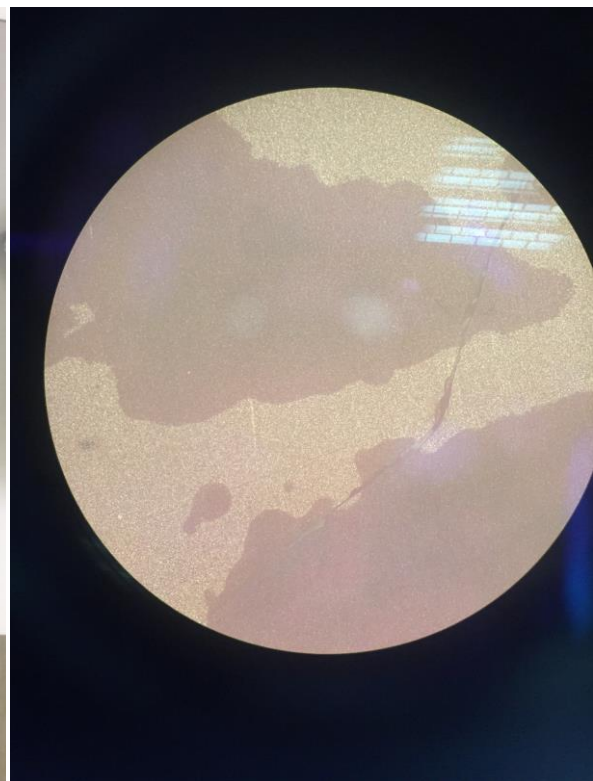


Slika 15: Vzorcju pobrusimo robove

Brusimo, dokler se ne znebimo kovinskega sijaja ogljika in wolframa, ki sta se sprijela na vzorec. Ko si ga ogledamo pod mikroskopom, lahko opazimo, da je vzorec zaradi sintranja nekoliko razpokan. Nekatere razpoke lahko zbrusimo, druge pa so pregloboke.



Slika 16: Vzorec si ogledamo pod mikroskopom



Slika 17: Nepravilnosti, vidne pod mikroskopom

Med brušenjem vzorec ohlajamo z vodo, da zmanjšamo napetost, saj  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ni občutljiv na vodo oz. kisik v vodi (če bi bil, bi mogli hladiti z drugimi snovmi npr. etanol, izopropanol).



Slika 18: Brusilna plošča



Slika 19: Manj groba brusilna plošča



Slika 20: Nastavka za poliranje

Ko je bil kristal pobrušen z dvema različno grobima nastavkoma, smo ga še spolirali.

Uporabili smo dva različna nastavka: trimikronski in enomikronski ("žamet"). Za poliranje ne potrebujemo vode, temveč paste, ki pomagajo pri poliranju površine na želeno velikost.. Pri obeh nastavkih uporabimo lubrikant DP-blue, za vsako pa sta pripravljeni še tri in enomikronska pasta.



### 3.1. Sinteza prahov

#### 3.1.1 1. prah (1 wt%)

Prvi prah smo delali z 1 wt%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . V 10 ml vode smo dodali 0,4257 g  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in vmešali 8 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Taimicron-TM-DAR). Za uravnavanje pH-ja dodamo 6 kapljic 2M  $\text{HNO}_3$ . Njegova količina je 1,8. Suspenzijo smo homogenizirali z ultrazvočnim prstom z amplitudo 50%, korakom 0,5 s za 15 min. Snov je postala bistveno gostejša, zato smo dodali še 5 ml vode, saj se, če je snov manj homogena, delci težje premikajo. PH, ki se je zvišal, je sedaj 2,06. Nato smo vzorec 5-6 min zamrzovali v tekočem dušiku ter približno 20 h sublimirali v liofilizatorju.



Slika 21: Prvi prah

#### 3.1.2. 2. prah (0,3 wt%)

Drugemu prahu smo spremenili količino  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , namreč znižali smo jo na 0,1396 g, torej je bila koncentracija  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  le 0,3 wt%. V to zmes smo že na začetku dodali 15 ml vode, da bi bila ista, kot pri prvem izdelanem prahu, saj nismo želeli, da se nam snov v UZ prstu zgosti, kot v prejšnjem poskusu. Spet smo vmešali 8 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Taimicron-TM-DAR). Za uravnavanje pH-ja smo potrebovali 9 kapljic 2M  $\text{HNO}_3$ , kar je nekoliko več kot pri prvem vzorcu. Prva meritev pH je 1,97. Nato smo vzorec za 5-6 min postavili v tekoči dušik, da je zamrznil. Sledeči postopek homogenizacije suspenzije v UZ prstu je bil isti, kot za prvi vzorec (z amplitudo 50%, korakom 0,5 s, trajanjem 15 min). Prah smo dali v liofilizator

skupaj s prvim, zato je sublimiral okoli 20h. Prah, pripravljen za sintranje je bil manj porozen, kot druga dva.

### 3.1.3. 3. prah (2 wt%)

Koncentracija  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  pri tretjem prahu je bila 2 wt%. 15 ml vode dodamo 0,8520 g  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , nato pa vmešamo še 8 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Taimicron-TM-DAR). Za uravnavanje pH-ja smo potrebovali 8 kapljic 2M  $\text{HNO}_3$ . Njegova meritev po stabilizaciji je 1,9. Suspenzijo homogeniziramo kot prvi dve. PH se ji je nekoliko zvišal, namreč po homogeniziranju je bila njegova raven 2,1. Nato smo ga v 5-6 min zamrznili s tekočim dušikom ter približno 20 h sublimirali v liofilizatorju. Pred sublimiranjem je bila barva zmesi svetlo vijolične barve, po končanem postopku pa smo pridobili prah modrozeleno barve. Ko smo ga vzeli iz liofilizatorja je bil bolj strjen, kot prva dva in preden smo ga lahko stresli v model ga je bilo potrebno še zdrobiti.



Slika 22: Drugi in tretji prah

## 3.2. Sintranje v pulzirajočem toku

### 3.2.1. 1. vzorec (020)

Za prvi rubin smo uporabili 2 g prvega prahu. Stresli smo ga v ogljikov model s premerom 16 mm ter obložili z wolframovo folijo, nato pa model še ovili v ogljikovo izolacijo ter dali v peč za sintranje. Maksimalna temperatura je bila 1350 °C, na tej temperaturi smo vzorec pustili 5 min, segrevali smo ga 100°C/min pod pritiskom 100 MPa. Debelina vzorca, ko ga vzamemo iz peči, je 2,4 mm.



Slika 23: Vzorec 020

### 3.2.2. 2. vzorec (022)

Naš drugi kristal je vseboval enako količino  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  kot prvi, saj smo ga izdelali iz prvega prahu, tako kot prvi vzorec, le da smo tokrat v ogljikov model stresli 3 g vzorca. Uporabili smo enak model, torej s premerom 16 mm, prah obložili z wolframovo folijo in model ovili v ogljikovo izolacijo. Vzorec smo na maksimalni temperaturi 1350 °C pustili 5 min, segrevali pa smo ga 180°C/min pod pritiskom 100 MPa. Pogoji za sintranje so bili podobni kot pri prvem rubinu, le da smo ga pri sintranju segrevali nekoliko hitreje.



Slika 24: Vzorec 022

### 3.2.3. 3. vzorec (026)

Tudi za tretji dragulj smo uporabili prvi prah. Masa, ki smo jo natresli v model je 2,2 g. Model s premerom 16 mm smo obkrožili z ogljikovo izolacijo, še prej pa okrog vzorca od zgoraj in spodaj vstavili plast wolframove folije. Rubin smo na maksimalni temperaturi sintranja pustili bistveno dalj časa, kot prva dva– 20 min. Za ta vzorec smo kot maksimalno

temperaturo nastavili le  $1150^{\circ}\text{C}$ . Segrevali smo ga bistveno počasneje, saj se je pri tlaku 100 MPa temperatura višala le za  $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .



Slika 25: Vzorec 026

#### 3.2.4. 4. vzorec (028)

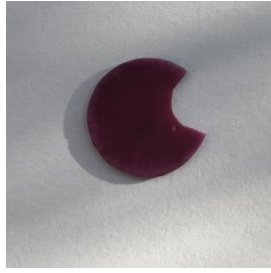
Četrti rubin smo izdelali iz drugega prahu. Pogoji za sintranje so bili isti, kot pri drugem vzorcu. V ogljikov model s premerom 16 mm smo natresli 2,2 g prahu. Od zgoraj in spodaj je bil prekrit z wolframovo, ob robovih pa z ogljikovo folijo. Na maksimalni temperaturi  $1350^{\circ}\text{C}$  smo vzorec držali 5 min, hitrost višanja temperature pri tlaku 100 MPa pa je bila  $180^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .



Slika 26: Vzorec 028

#### 3.2.5. 5. vzorec (030)

Za sintranje smo porabili 2,2 g tretjega prahu. Stresli smo ga v ogljikov model 16 mm, kot vse druge, da bomo lahko lažje primerjali izgled in sestavo vzorcev in tudi na tega smo od zgoraj in spodaj postavili plast wolframove folije, ob robove za izolacijo pa ogljikovo folijo. Sintrali smo  $180^{\circ}\text{C}/\text{min}$  s tlakom 100 MPa, na maksimalni temperaturi  $1350^{\circ}\text{C}$  pa pustili 5 min. Postopek sintranja je bil enak, kot pri drugem in četrtem vzorcu.



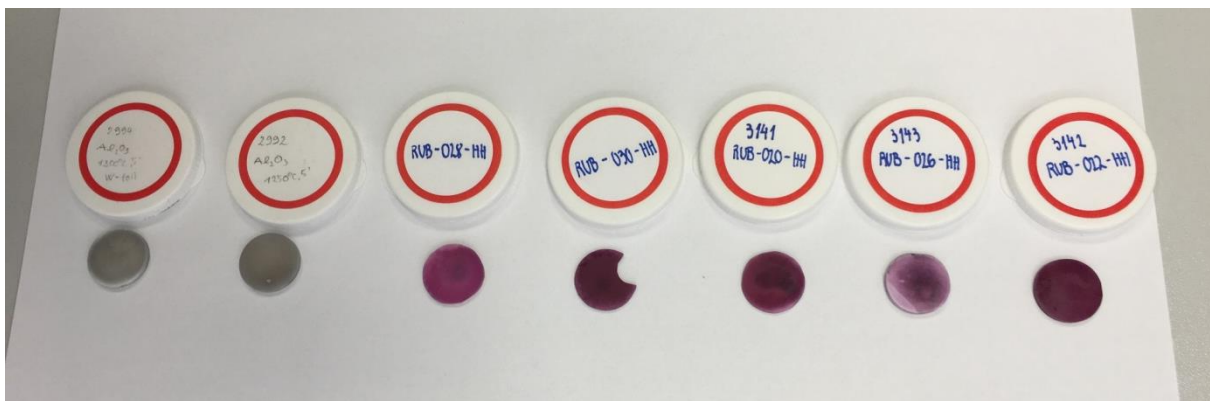
Slika 27: Vzorec 030

## 4. Rezultati in diskusija

### 4.1. Temperatura in trajanje sintranja

Najslabše je uspel naš tretji vzorec. Segrevali smo ga zelo počasi v primerjavi z drugimi vzorci:  $8\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Najvišja temperatura sintranja je bila le  $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , na tej temperaturi pa smo vzorec sintrali kar 20 min. Najbolje glede na transparentnost je uspel prvi vzorec, ki smo ga sintrali pri  $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ga na tej temperaturi držali 5 min, segrevali pa  $100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , glede na homogenost pa drugi vzorec, ki se je od prvega razlikoval le v hitrosti segrevanja ( $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Hitrejša sintranja je pri izdelavi vzorcev bolj uspešno za poroznost, saj imajo zrna manj časa za združevanje, zato to minimalno vpliva na mehanske lastnosti. Četrty vzorec je imel enake pogoje, kot prvi, le da smo ga segrevali  $180\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Med njima ni posebno velikih razlik v poroznosti, razliko v homogenosti pa predvidevamo zaradi razlike v vsebnosti  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , torej uporabe različnega prahu.

Ker smo prve tri vzorce izdelali iz istega prahu, le pod različnimi pogoji sintranja, lahko določimo, kateri od načinov izvedbe postopka je najprimernejši. Kot je bilo že omenjeno, je tretji postopek sintranja zaradi počasnega segrevanja neprimeren. Razlika med prvim in drugim vzorcem je le v hitrosti segrevanja, in sicer smo prvi vzorec sintrali s hitrostjo  $100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , drugi pa  $180\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Prvi vzorec je bolj porozen od drugega, razlog je različna masa, saj smo pri prvem vzorcu uporabili 1 g izhodnega prahu manj. Kljub izjemni transparentnosti ima prvi vzorec tudi veliko pomanjkljivost – temno liso na sredini. Lahko predvidevamo, da je nastala, ker smo ga segrevali dalj časa. Drugi vzorec je bolj homogen in ima dobre lastnosti poroznosti. Iz izdelave prvih treh vzorcev smo lahko predvidevali, da so najbolj primerni pogoji sintranja pri drugem vzorcu, zato smo pri četrtem in petem uporabili enake pogoje.



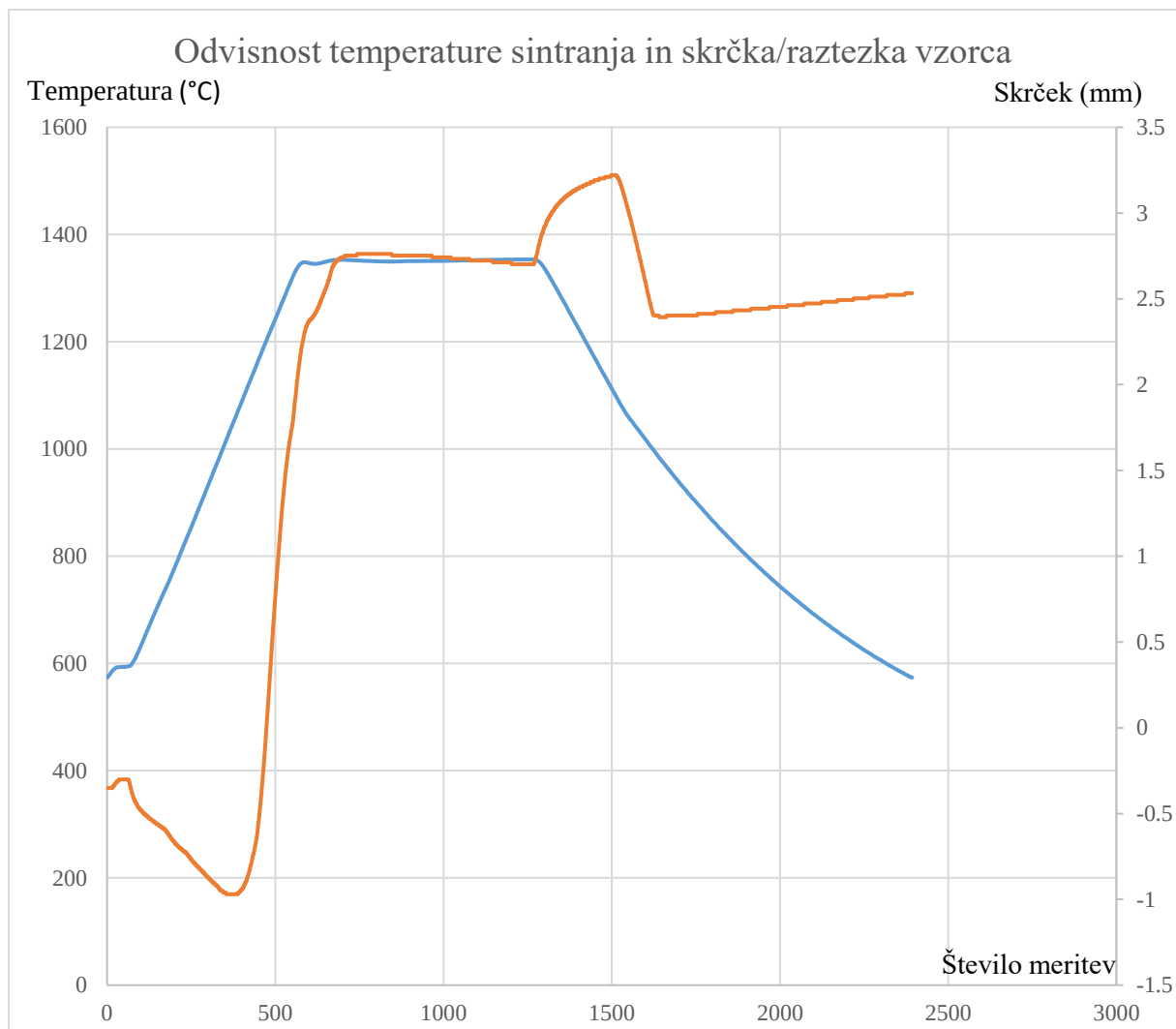
Slika 28: Vsi naši vzorci

## 4.2. Tlak sintranja

Tlak, pri katerem smo sintrali je pri vseh vzorcih enak. Želeli smo čim bolj posnemati pogoje, navedene v članku, ki smo ga vzeli za zgled. Med procesom segrevanja je tlak v peči za sintranje znašal  $300 \text{ kg/cm}^2$ , kar je približno  $30 \text{ MPa}$ . Tlak pri maksimalni temperaturi sintranja pa je znašal kar  $100 \text{ MPa}$ .

## 4.3. Izbira pogojev sintranja

Dejstvo je, da moramo prah, pripravljen za sintranje, izpostaviti ekstremnim pogojem, saj je naš namen, da iz prahu nastane kristal. Le-ti zahtevajo zelo visoko temperaturo ter tlak, saj želimo posnemati procese v zemljini skorji. Brez tlaka do  $100 \text{ MPa}$  ter temperature do  $1350^\circ\text{C}$  ne bi mogli pripraviti vzorcev, saj bi sintrani produkt imel drugačne končne lastnosti.



#### 4.4. Model za sintranje

Pri vseh vzorcih smo uporabili isti model, saj je na ta način lažja tudi primerjava. Prahove smo natresli v model s premerom 16 mm, razlika je bila le v masi prahu. Velikost modela pri raziskavi nima bistvenega pomena. Tudi v članku, po katerem smo se zgledovali je bil premer drugačen. Naš je take velikosti le, ker se nam je zdel izmed vseh razpoložljivih najprimernejši. Poleg tega premer ter debelina po brušenju nista ostala popolnoma enaka.

#### 4.5. Izbira prahu

Prve tri kristale smo izdelali s prvim prahom, ki je vseboval 1 wt%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Četrty vzorec smo delali le z 0,3 wt%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , peti pa z 2 wt%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Če primerjamo vse tri prahove, je tisti, ki vsebuje najnižjo vsebnost  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  najprimernejši, saj je najbolj porozen in tudi lepe barve. Pomanjkljiva lastnost je, da se zaradi svetlosti dobro vidi lisa na sredini. Ostali, sploh tisti z 2 wt%, so vidno temnejši ter slabo transparentni, a na videz bolj homogeni, pri tem pa moramo

izvzeti počasi sintran rubin, ki ni transparenten, homogen ali v zelenih barvah kristala, značilnega za primesi kroma.

Pri prvih treh vzorcih lahko vidno opazujemo, kako lahko sintranje vpliva na lastnosti ter barvo kristala.

#### 4.6. Izbira količine prahu za sintranje

Najprej smo poizkusili več različnih mas prahu, ki smo ga natresli v model za sintranje, da bi ugotovili, katera količina je najprimernejša. Prve tri vzorce smo izdelali iz istega prahu, zato je možna dobra primerjava. Za prvi vzorec smo izbrali 2 g prahu, nadaljevali smo s 3 g, pri čemer smo ugotovili, da je prvi zaradi majhne debeline po brušenju postal prekrhek. Drugi rubin z večjo maso smo lažje obdelovali, a zaradi prevelike debeline ni bil transparenten. Odločili smo se poizkusiti z maso 2,2 g, ki se nam je zdela najprimernejša, zato smo tudi ostale vzorce prahov z drugačno vsebnostjo  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sintrali v taki količini.

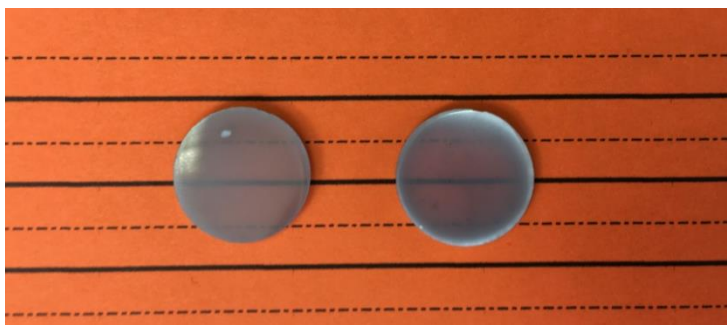


Slika 29: Primerjava prvih treh vzorcev

#### 4.7. Poroznost

Lahko opazimo, da sta najbolj porozna primerjalna vzorca, ki vsebujeta samo  $\text{Al}_2\text{O}_3$  brez primesi.





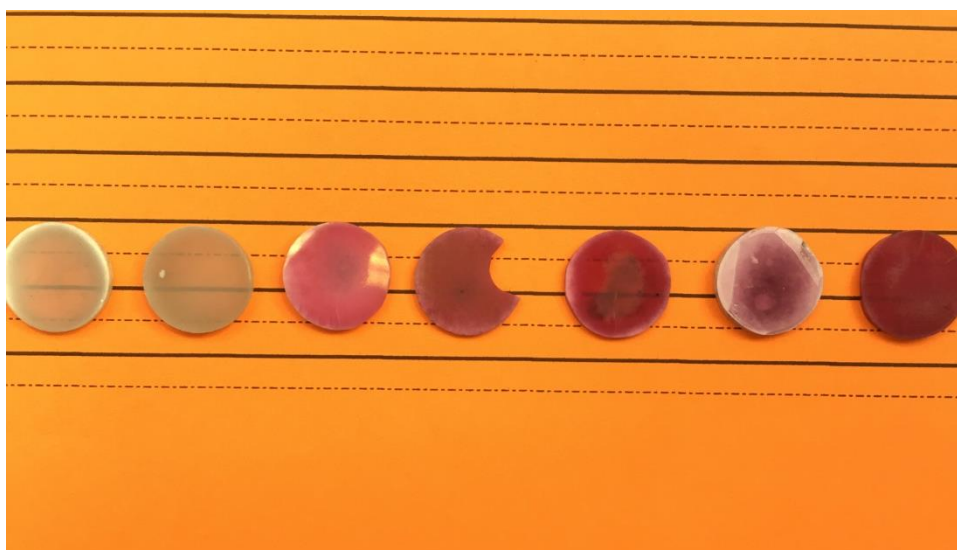
Slika 30: Prikaz poroznosti vzorcev samo iz aluminijevega oksida

Takoj, ko v vzorec dodamo več snovi, se izgublja poroznost in homogenost. Najbolj porozen od naših vzorcev je prvi vzorec, saj je narejen iz najmanjše mase prahu. Kar veliko stopnjo poroznosti ima tudi četrti vzorec namreč narejen je iz najnižje vsebnosti  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .



Slika 31: Prikaz najbolj poroznih vzorcev

Vzorec sintran počasi ni primeren, saj je netransparenten, kar je posledica velikega števila por. Med tem ko so vzorci pripravljani s hitro metodo sintranja bolj transparentni, kar pomeni, da imajo manjše število por.



Slika 32: Poroznost vzorcev

Poroznost ni homogena po celotnem vzorcu, na mestih kjer so vidne lise je poroznost večja kot na mestih, ki so bolj prosojni.

#### 4.8. Homogenost

Za vzorce je značilno, da je ob sintranju temperatura ob robovih višja ter da se segrevajo od robov navznoter, zato so robovi pri večini vzorcev manj porozni ter svetlejšje barve.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ni dobro električno ter toplotno prevoden, zato na sredini vzorcev pogosto opazimo temnejšo liso. Lahko predvidevamo tudi, da snov ni popolnoma homogena ter da se je na sredini nabrala večja količina  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Končne vzorce smo lahko primerjali z dvema, ki nista vsebovala  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  temveč le  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ta dva vzorca sta bistveno bolj porozna. Nista odtenkov rožnate temveč sive barve, saj poleg alumine ne vsebujeta ničesar, pri čemer je pomembno omeniti, da rožnato barvo dajejo kromovi ioni. Ker so naši rubini sestavljeni iz dveh snovi se končna sestava posledično spremeni. Pri vzorcih iz samega  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ne opazimo nobene lise, temveč so skoraj popolnoma enobarvni, iz česar lahko sklepamo, da je za le to kriva razporejenost  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  po vzorcu. Za določitev vzroka ter izboljšanje procesa izdelave so potrebne še dodatne raziskave. Tudi vzorca, ki vsebujeta le alumino nista popolnoma porozna, saj je vidno, da so že pri izdelavi prahu v vzorec prišle razne nečistoče iz okolja.



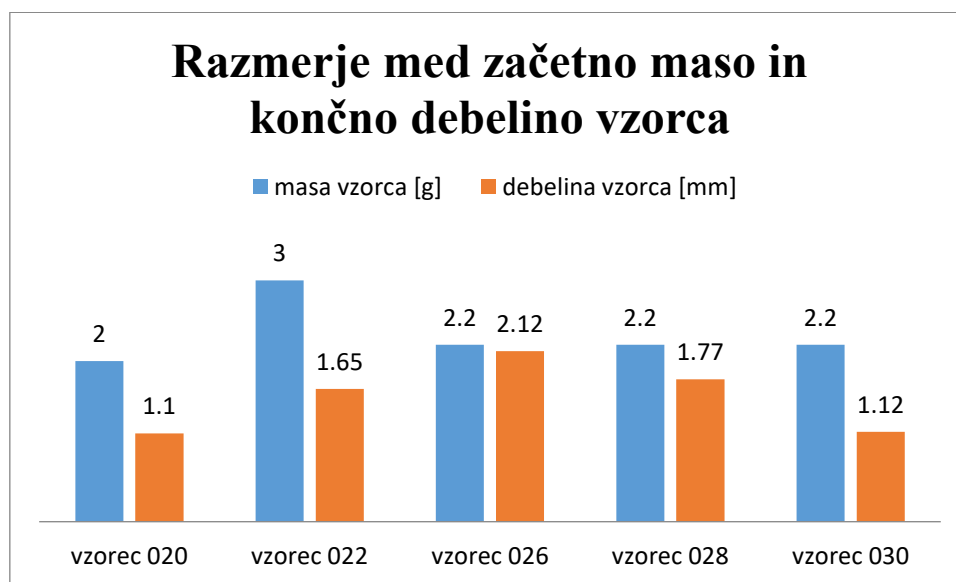
Slika 33: Nečistoče na vzorcih samo iz aluminijevega oksida

#### 4.9. Vplivi na debelino vzorca

Debelina je odvisna od mase prahu, ki jo uporabimo za izdelavo vzorca. Da bi lahko opazovali, kako masa vpliva na debelino vzorca smo izmerili začetno maso in končno debelino vzorca. Pri prvih treh smo uporabili različno maso prahu in očitna razlika je tudi v končni debelini. Za zadnje tri vzorce pa smo uporabili isto maso. Razlogov, zakaj je debelina, kljub isti masi tako različna, je lahko več. Takoj lahko opazimo, da smo za tretji vzorec uporabili počasno sintranje ter nižje temperature, saj bistveno debelejši od drugih dveh. Moramo izpostaviti tudi, da so bili ti vzorci narejeni iz različnih prahov in posledično imajo le ti različne kemične lastnosti. Zadnja dva kristala smo sintrali pri enakih pogojih, zato lahko predvidevamo, da se tretji prah hitreje sprijeva, kot druga dva. Za dokaz le tega bi bile potrebne še dodatne raziskave.

Na debelino niso vplivale le lastnosti med sintranjem, saj so bili vzorci, ko smo jih vzeli iz peči, obkroženi z ogljikovo in aluminijevo folijo. To plast smo mogli zbrusiti na brusilnih strojih, vendar vseh vzorcev nismo brusili enako, zato je debelino težko podrobneje primerjati.

Lahko sklepamo, da debelina vpliva tudi na druge mehanske lastnosti npr. poroznost, trdota.



#### 4.10. Trdota

Na trdoto vpliva predvsem masa prahu, ki jo vzamemo za sintranje. Lahko opazimo, da so kristali dovolj trpežni, saj se ni pri brušenju zlomil nobeden. Že na prvi pogled lahko opazimo, da je najtrši tretji vzorec, saj je izdelan iz 3 g prahu, najmanj trd pa prvi vzorec, saj je narejen le iz 2 g prahu. Vidimo, da manj trdo izgleda tudi četrti vzorec, verjetno je vzrok v intenzivnem brušenju, da bi se znebili katere od nepravilnosti.

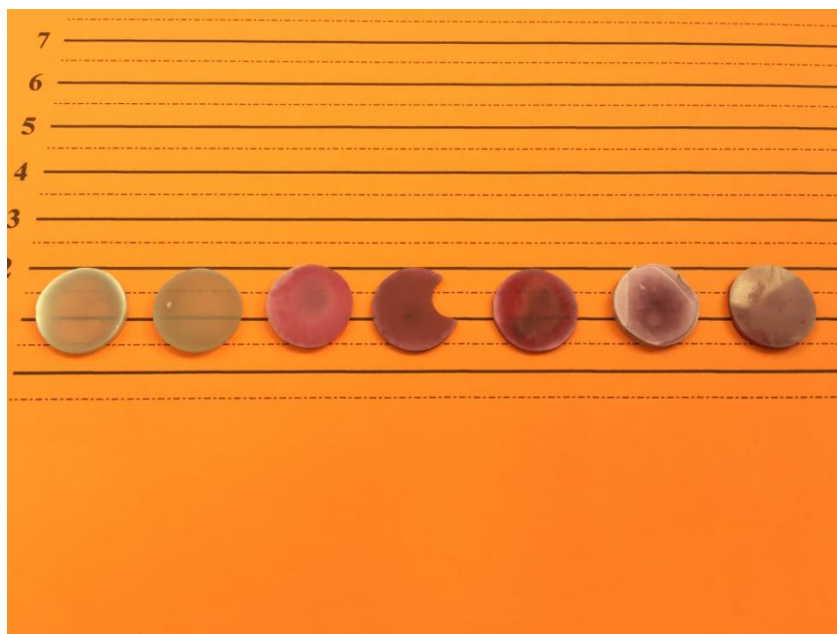
#### 4.11. Vizualna ocenitev vzorcev

Vzorci so glede na vsebnost  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  različnih barv, glede na maso različnih debelin in glede na sintranje različnih odtenkov.

Vsi imajo premer 16 cm, a kot smo že prej omenili različno debelino.

Najbolj uspeli vzorci so v temno vijoličasti barvi, saj imajo v povprečju najlepšo homogenost in poroznost. Najbolj zgrešen je bil poskus počasnega sintranja. Ta vzorec je čisto drugačne barve od ostalih – svetlo rožnata s temno vijolično liso na sredini.

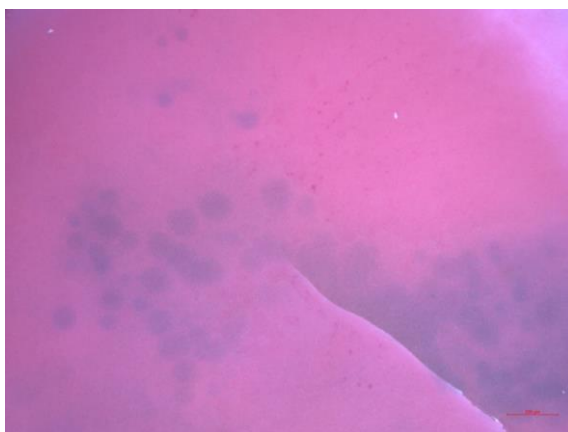
Pri nekaterih vzorcih lahko dobro vidimo tudi učinke brušenja in predvsem poliranja, saj na površini opazimo rahel sijaj.



Slika 34: Primerjava izgleda vzorcev

#### 4.12. Nepravilnosti

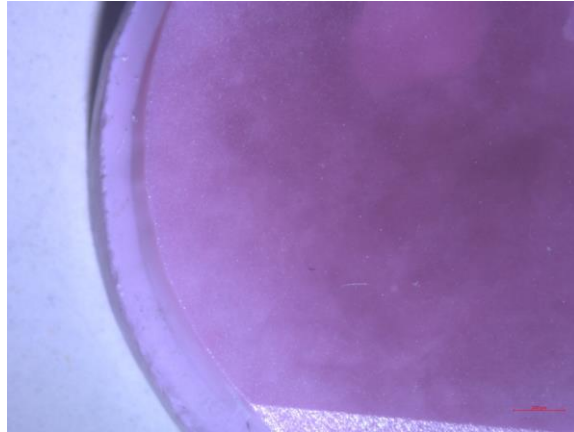
Kot smo predvidevali, je pri raziskovalnem delu prišlo tudi do zelo vidnih nepravilnosti. Zelo markanten je peti vzorec, ki se je zlomil pri sintranju. Druga značilnost so lise na sredini vzorcev. Pri nekaterih so manj, pri drugih pa bolj vidne. Lahko opazimo tudi, da so v vzorce zašle nekatere nečistoče, saj so na poroznih delih vidne majhne pikice. Pri brušenju nismo mogli zbrusiti vseh razpok na vzorcih, zato jih lahko opazimo pod mikroskopom. Pri sliki vzorca pod mikroskopom vidimo tudi, da imajo le te poleg razpok tudi neenotne ter celo obkrušene robove, domnevno nastale zaradi brušenja. Za bolj podroben vpogled v sestavo ter ostale nepravilnosti je potrebna še dodatna obdelava.



Slika 35: Prikaz razpoke na vzorcu



Slika 36: Obkrušen rob na vzorcu



Slika 37: Neenoten rob na vzorcu

## 5. Zaključek

V zadnjih desetih letih je prizadevanje za proizvodnjo popolnoma gostih nanostrukturnih keramik dobilo veliko pozornosti. Pri tem je prišlo do napredka predvsem na področju izdelovanja le-teh materialov z metodo sintranja. Z raziskovanjem sva potrdili prvotno zastavljeno hipotezo, ki je bila, da je pri hitrejšem sintranju ob visoki temperaturi manjša možnost, da ima vzorec vidne napake. Potrebno je, da ima naš izdelek ustrezno mikrostrukturo zrn in razporeditev por, ki bodo zagotavljale dobre fizikalne lastnosti.

Način izdelave rubinov, uporabljen v raziskovalni nalogi pa se uporablja dokaj redko, zaradi visokega stroška obdelave in same kompleksnosti postopka. Za bolj podrobno poznavanje samega postopka sinteze in možnosti izboljšav, ki bi pripomogle k aplikaciji te metode na industrijsko raven so še potrebne dodatne raziskave. Najbolj potencialno področje raziskav vidiva je po najinem mnenju določitev najbolj primernega programa sintranja, saj je le-ta eden izmed odločilnih korakov do čim bolj homogen, transparentnega in trdnega produkta.



## 6. Literatura

- 1) KOLAR, Drago. 1993. Tehnična keramika 1 in 2. Ljubljana: Zavod Republike Slovenije za šolstvo in šport (1. natis). ISBN 86-7759-161-3
- 2) WANG, Cao in ZHAO, Zhe. 2010. Transparent polychristalline ruby ceramic by spark plasma sinthering. (povzeto na datum 18.2.2019). Dostopno na spletnem naslovu: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025540810002011>
- 3) LALLEMANT, Lucile, FANTOZZI, Gilbert, GARNIER, Vincent in BONNEFONT, Guillaume. 2012. Transparent polychristalline alumina obtained by SPS: Green bodies processing effect. (povzeto na datum 20.2.2019). Dostopno na spletnem naslovu: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S095522191200115>
- 4) GRASSO, Salvatore, YOSHIDA, Hidehiro, PORWAL, Harshit, SAKKA, Yoshio in REECE, Mike. 2012. Highly transparent alpha-alumina obtained by low cost high pressure SPS. (povzeto na datum 25. 2. 2019). Dostopno na spletnem naslovu: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884212009637>
- 5) BOWEN, Paul in CARRY, Claude. 2002. From powders to sintered pieces: forming, transformations and sintering of nanostructured ceramic oxides. (povzeto na datum 15.2.2019). Dostopno na spletnem naslovu: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591002001833>
- 6) CHAIM, Rachman, CHEVALLIER, Geoffroy, WEIBEL, Alicia in ESTOURNES, Claude. 2017. Grain growth during spark plasma and flash sintering of ceramic nanoparticles: a review. (povzeto na datum 25.2.2019). Dostopno na spletnem naslovu: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-017-1761-7>
- 7) STUER, Michael, ZHAO, Zhe, ASCHAUER, Ulrich in BOWEN, Paul. 2009. Transparent polychristalline alumina using spark plasma sinthering: Effect of Mg, Y and La doping. (povzeto na datum 28.2.2019). Dostopno na spletnem naslovu: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0955221909005767>
- 8) WANG, S.F., ZHANG, J., LUO, D.W., GU.F.,TANG, D.Y., DONG, Z.L., in drugi. 2012. Transparent ceramics: Processing, materials and applications. (povzeto na datum 29.1.2019). Dostopno na spletnem naslovu: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079678612000416>
- 9) Neznano. 2018. Ruby formation & origin. Ruby education – four mine. (povzeto na datum 17.12.2018). Dostopno na spletnem naslovu: <https://www.fourmine.com/education/gemstone-education/ruby/formation>