Sinteriranje lijevane aluminijeve oksidne keramike uz uporabu dijela otpadnog aluminijevog oksidnog praha

Žalac, Miroslav

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:075562

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Miroslav Žalac

Zagreb, 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentori: Student:

dr. sc. Irena Žmak, izv. prof. Miroslav Žalac

Zagreb, 2020.

IZJAVA

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu. Zahvaljujem mentorici dr. sc. Ireni Žmak na svojem uloženom vremenu i pomoći za vrijeme izrade rada. Također zahvaljujem mag. ing. cheming. Milanu Vukšiću na uloženom vremenu i znanju koje mi je prenio, te omogućio izvođenje laboratorijskog dijela zadatka. Ovaj rad izrađen je na Zavodu za materijale Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu uz financijsku potporu Hrvatske zaklade za znanost projektomIP-2016-06-6000 Napredna monolitna i kompozitna keramika za zaštitu od trošenja i korozije (WECOR) voditeljice prof. dr. sc. Lidije Ćurković.

Miroslav Žalac

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE
Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za završne ispite studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo materijala i mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur.broj:	

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Miroslav Žalac** Mat. br.: 0035207779

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Sinteriranje lijevane aluminijeve oksidne keramike uz upotrebu dijela otpadnog aluminijevog oksidnog praha**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Sintering of slip-cast alumina ceramics using a part of waste alumina powder**

Opis zadatka:

Tehnička keramika na bazi aluminijeva oksida najčešće je korištena napredna vrsta keramike. Ona posjeduje izvrsna mehanička svojstava, kao što je visoka tvrdoća i čvrstoća te je odlične korozijske postojanosti. Ovu keramiku moguće je izraditi jednostavnijim postupcima, kao što je lijevanjem suspenzija, uz relativno niske cijene u usporedbi s drugim vrstama tehničke keramike.

Nakon oblikovanja sirovca lijevanjem, sirovac se obrađuje odvajanjem čestica. Pritom se dobiva i otpadni keramički prah. Ovaj otpad predstavlja neopasan otpad, ali ga je unatoč tome potrebno zbrinuti na odlagalištima prema posebnim propisima, što uzrokuje dodatne troškove. Iskorištavanje nastalog otpadnog praha za izradu novih keramičkih proizvoda snizilo bi troškove otpada i omogućilo izradu novih proizvoda.

U završnom radu potrebno je proučiti mogućnost upotrebe otpadnog praha aluminijevog oksida njegovim dodavanjem u novi keramički prah. Postupkom lijevanja stabilnih vodenih suspenzija potrebno je izraditi sirovce s različitim udjelom otpadnog keramičkog praha te ih sinterirati na visokoj temperaturi konvencionalnim postupkom sinteriranja. Sinteriranim uzorcima odrediti Arhimedovu gustoću i skupljanje te analizirati mikrostrukturu.

U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:

28. studenog 2019.

Zadatak zadao:

Prof. dr. sc. Irena Žmak

Datum predaje rada:
1. rok: 21. veljače 2020.
2. rok (izvanredni): 1. srpnja 2020.
3. rok: 17. rujna 2020.

Predviđeni datumi obrane:
1. rok: 24.2. – 28.2.2020.
2. rok (izvanredni): 3.7.2020.
3. rok: 21.9. - 25.9.2020.

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Branko Bauer

SADRŽAJ

1. UVOD ... 1
2. TEHNIČKA KERAMIKA ... 2
2.1. Općenito ... 2
2.2. Primjena tehničke keramike ... 3
2.3. Proizvodnja tehničke keramike ... 5
2.3.1. Proizvodnja praha ... 6
2.3.2. Priprava mase i oblikovanje ... 7
2.3.3. Aditivi ... 9
2.3.4. Sinteriranje ... 10
2.3.5. Završna obrada ... 11
2.4. Podjela tehničke keramike ... 12
2.5. Hijerarhija postupanja s otpadnim prahom ... 14
3. ALUMINIJEVA (Al_2O_3) OKSIDNA KERAMIKA ... 15
3.1. Svojstva i mikrostruktura Al_2O_3 ... 16
4. EKSPERIMENTALNI DIO ... 18
4.1. Priprava suspenzije i postupak izrade uzoraka ... 18
4.1.1. Izrada zelenog izratka ... 18
4.1.2. Rezanje i brušenje uzoraka ... 23
4.2. Uzorci prije sinteriranja ... 26
4.2.1. Označavanje i postupak mjerenja uzoraka ... 26
4.2.2. Dimenzije, masa i gustoća uzoraka ... 28
4.3. Sinteriranje uzoraka ... 31
4.4. Uzorci poslije sinteriranja ... 32
4.4.1. Dimenzije, masa i gustoća uzoraka ... 32
4.4.2. Mjerenje primjenom Arhimedove gustoće ... 35
4.5. Sakupljanje sinteriranih uzoraka ... 40
4.6. Analiza mikrostrukture na SEM-u ... 43
5. ZAKLJUČAK ... 45
LITERATURA ... 46

POPIS SLIKA

Slika 1. Primjena keramike u automobilskoj industriji – keramički zaštitni premaz [4] 3
Slika 2. Primjena keramike u automobilskoj industriji – keramičke disk-kočnice [5] 4
Slika 3. Primjena keramike u medicinskoj industriji [6] 4
Slika 4. Utjecaji na mikrostrukturu [2] 5
Slika 5 Proizvodni koraci keramike [7] 6
Slika 6. Aditivi (Tiron, PVA, Magnezijev spinel) 9
Slika 7. Rast zrna tijekom sinteriranja [2] 10
Slika 8. Sitnozrnata površina aluminijeve oksidne keramike [8] 13
Slika 9. Grubozrnata površina aluminijeve oksidne keramike [8] 13
Slika 10. Hijerarhija postupanja s otpadom [9] 14
Slika 11. Usporedba savojne čvrstoće i gustoće različitih keramičkih materijala [2] 15
Slika 12. Korund (mineral s više od 98 % Al_2O_3) [10] 16
Slika 13. Mikrostruktura Al_2O_3 keramike nakon sinteriranja [10] 17
Slika 14. Tehnička vaga „Tehtnica ET-1111“ 19
Slika 15. Analitička vaga „Ohaus ANALYTICAL Plus AP250D“ 19
Slika 16. Grijača ploča s magnetskim poljem „Intelli-Stirrer MSH-300i“ 21
Slika 17. Kuglični mlin „Retsch PM-100“ 21
Slika 18. Ultrazvučna kupelj 22
Slika 19. Kalupi nakon lijevanja 22
Slika 20. Zeleni izradci 23
Slika 21. Rezanje uzoraka u zelenom stanju 23
Slika 22. Brušenje uzoraka 24
Slika 23. Sekundarni prah [11] 25
Slika 24. Označavanje uzoraka 26
Slika 25. Mjerenje mase uzoraka 27
Slika 26. Električna peć za sinteriranje Nabertherm P310 31
Slika 27. Sinterirani uzorci 32
Slika 28. Mjerenje mase uzorka na zraku 35
Slika 29. Mjerenje mase uzorka u mediju 36
Slika 30. Mikrostruktura uzorka nakon sinteriranja s 20 % sekundarnog praha 43

Slika 31. Mikrostruktura uzorka nakon sinteriranja bez sekundarnog praha 44

POPIS TABLICA

Tablica 1 Dobre i loše strane uobičajenih postupaka oblikovanja [2] 8
Tablica 2 Tipične temperature sinteriranja keramičkih materijala 11
Tablica 3 Mase suhog praha za različite suspenzije 18
Tablica 4 Vrijednosti uzoraka s 20 % sekundarnog praha prije sinteriranja 29
Tablica 5 Vrijednosti uzoraka s 0 % sekundarnog praha prije sinteriranja 30
Tablica 6 Vrijednosti uzoraka s 20 % sekundarnog praha poslije sinteriranja 33
Tablica 7 Vrijednosti uzoraka s 0 % sekundarnog praha poslije sinteriranja 34
Tablica 8 Izmjerene vrijednosti gustoća uzoraka s 20 % sekundarnog praha 37
Tablica 9 Izmjerene vrijednosti gustoća uzoraka s 0 % sekundarnog praha 38
Tablica 10 Prikaz srednjih vrijednosti gustoća uzoraka 39
Tablica 11 Prikaz relativne gustoće aluminijeve oksidne keramike 39
Tablica 12 Dimenzijske promjene uzoraka s 20 % sekundarnog praha 41
Tablica 13 Dimenzijske promjene uzoraka s 0 % sekundarnog praha 42

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
m	g	masa uzorka
m_m	g	masa uzorka u mediju
m_z	g	masa uzorka na zraku
V	cm^3	volumen
x_1	mm	dimenzije uzorka prije sinteriranja
x_2	mm	dimenzije uzorka poslije sinteriranja
Δx	%	postotna promjena sakupljanja uzorka
ρ_{medija}	g/cm^3	gustoća medija
$\rho_{stvarna}$	g/cm^3	stvarna gustoća uzorka

SAŽETAK

Rad prikazuje mogućnost uporabe aluminijeve oksidne keramike s različitim udjelom otpadnog keramičkog praha, te usporedbu gustoće, sakupljanja i mikrostrukture prije i poslije sinteriranja. Otpadni prah nastaje različitim postupcima obrade (kao na primjer: brušenje, tokarenje, glodanje itd.) zelenih sirovaca. Navedeni sekundarni (otpadni) prah ne zagađuje okoliš, te se smije odlagati na uređena odlagalištu otpada, no problem je što se ne može razgraditi. U ovom radu proučena je mogućnost uporabe otpadnog praha aluminijeva oksida njegovim dodavanjem u novi keramički prah. Postupkom lijevanja stabilnih vodenih Al_2O_3 suspenzija izrađeni su uzorci bez i s 20 % sekundarnog praha, te je dodatno uzorcima, nakon primjene konvencionalnog postupka sinteriranja, određena Arhimedova gustoća i sakupljanje te analizirana mikrostruktura.

Ključne riječi: Al_2O_3, aluminijev oksid, aluminij-oksid, otpadni prah, recikliranje, sinteriranje, gustoća, mikrostruktura

SUMMARY

The Bachelor thesis shows the possibility of using aluminium oxide (or alumina) ceramics with different content of waste ceramic powder and a comparison of density, shrinkage and microstructure before and after sintering. Waste powder is produced by various machining operations (such as: grinding, turning, milling, etc.) of ceramic green bodies. The specified secondary (i.e. waste) powder does not pollute the environment and may be disposed of in a legal landfill, but the problem is that it cannot be broken down. This thesis studies the possibility of using scrap aluminium oxide powder by adding it to the new ceramic powder. The process of casting a stable aqueous Al_2O_3 suspension produced samples without and with 20 % of the secondary powder. Samples were sintered using the conventional sintering procedure, the Archimedes density and shrinkage were determined, and the microstructure was analyzed.

Key words: Al_2O_3, aluminium oxide, alumina, waste powder, recycling, sintering, density, microstructure

1. UVOD

U posljednjih 30-ak godina istraživanja na području materijala izrazito su usmjerena na razvoj različitih kompozitnih materijala i tehničke keramike. Proučavanjem strukture, sastava i različitih tehnologija oblikovanja, žele se unaprijediti nepovoljna svojstva keramike kao što su: niska vlačna čvrstoća, nepredvidiva krhkost u složenim uvjetima opterećenja, osjetljivost na toplinski umor te pojavu pukotina. Usporedno s time, tehnička keramika ima veliko područje primjene: za uvjete rada gdje je keramika postojana prema visokim tvrdoćama i temperaturi, otporna na velike toplinske udare, postojana prema različitim agresivnim medijima, te izvrsnih triboloških svojstva.

Kvaliteta polazne sirovine i tehnološki parametri oblikovanja izrazito utječu na konačna svojstva keramičkih izradaka. Nužna je pažljiva kontrola u svim fazama tehnološkog oblikovanja. Konačne se greške u strukturi, kao što su mikropukotine, poroznost ili slično, teško ispituju postojećim metodama.

Unatoč velikih ulaganja u istraživanja, još uvijek postoji prostora i potencijala za daljnji napredak, a jedna od najviše istraživanih vrsta tehničke keramike je aluminijeva oksidna keramika. Dobra konstrukcijska svojstva i proizvodnja prilagođena materijalima su preduvjeti za uspješno širenje keramičkih materijala.

2. TEHNIČKA KERAMIKA

Tehnička keramika još je poznata pod nazivom kao industrijska, inženjerska ili konstrukcijska keramika.

2.1. Općenito

Keramika je pojam vezan uz materijale, a zasniva se na povijesnim naslijeđenim pojmovima zbog raznolikosti sirovina i primjena. Keramički materijali su anorganski i nemetalni, sastavljeni su od metalnih i nemetalnih elemenata spojenih ionskim i/ili kovalentnim vezama [1]. Nastaju oblikovanjem i sinteriranjem (pečenjem) praha (polazne sirovine). Kemijski sastav i svojstva keramike znatno se mijenjaju od jednostavnih spojeva do smjesa mnogih kompleksnih faza zbog različitosti u načinu vezanja.

Neke od prednosti tehničke keramike su:

- mala gustoća – znatno lakša od nehrđajućih čelika
- mala toplinska rastezljivost
- visoka tvrdoća – ekstremna krutost i tvrdoća jedno je od najčešćih svojstava keramike
- niska toplinska provodljivost
- visoka otpornost trošenju – zadržavanje mehaničkih i električnih svojstava pri nevjerojatno visokim temperaturama (većim od 1750 °C) [2]
- visok modul elastičnosti
- dobra izolacijska svojstva.

Opći nedostaci tehničke keramike jesu:

- visoka krhkost – mala žilavost; krhka zbog svoje niske duktilnosti, ima vrlo malu otpornost na udarce
- niska vlačna čvrstoća
- izrazito niska otpornost toplinskom umoru (šoku)
- visoki troškovi sirovina i postupaka oblikovanja [3].

2.2. Primjena tehničke keramike

Tehnička keramika ima široko područje primjene zbog svojih svojstava i njihovih kombinacija. Zbog toga je nezamjenjiva u području strojarstva i strojogradnje, elektrotehnike i elektronike, zrakoplovne i automobilske industrije (Slika 1 i Slika 2), također se koristi i u medicinskoj industriji (Slika 3). Keramika kao materijal u strojarstvu koristi se kod dijelova izloženim abrazijskom trošenju, eroziji i koroziji (primjerice ležajevi, vodilice, ploče, brtveni prsteni itd.). Koristi se i kod reznih alata i dijelova suvremenih toplinskih motora kao što su plinske turbine. Razlozi primjene u toj grupi su: povišene radne temperature i s tim povećan stupanj korisnog djelovanja, smanjenje specifične potrošnje goriva, smanjenje težine i jednostavnije konstrukcije zbog mogućnosti uporabe nehlađenih komponenti [1].

Slika 1. Primjena keramike u automobilskoj industriji – keramički zaštitni premaz [4]

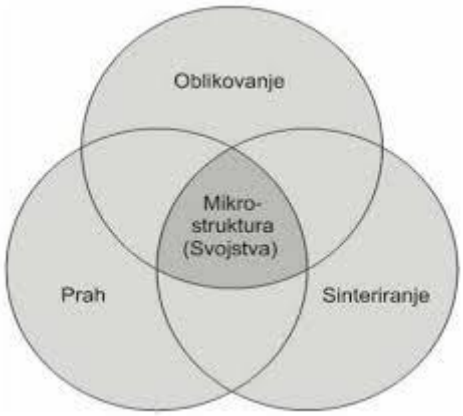
Slika 2. Primjena keramike u automobilskoj industriji – keramičke disk-kočnice [5]

Slika 3. Primjena keramike u medicinskoj industriji [6]

Zbog dobrih mehaničkih svojstava, biokompatibilnosti i dobrih površinskih svojstava keramičkih materijala kao što su aluminijev oksid, cirkonijev oksid, kalcijev fosfat u medicini izrađuju se granulati, male kosti, zglobovi umjetnih kukova, zubni implantati itd. (Slika 3) [6].

2.3.Proizvodnja tehničke keramike

Postupak proizvodnje i odabir sirovine utječe na temeljna svojstva keramičkih materijala (Slika 4). Mikrostruktura keramičkih materijala određuje se u procesu sinteriranja, oblikovanja i proizvodnje praha.

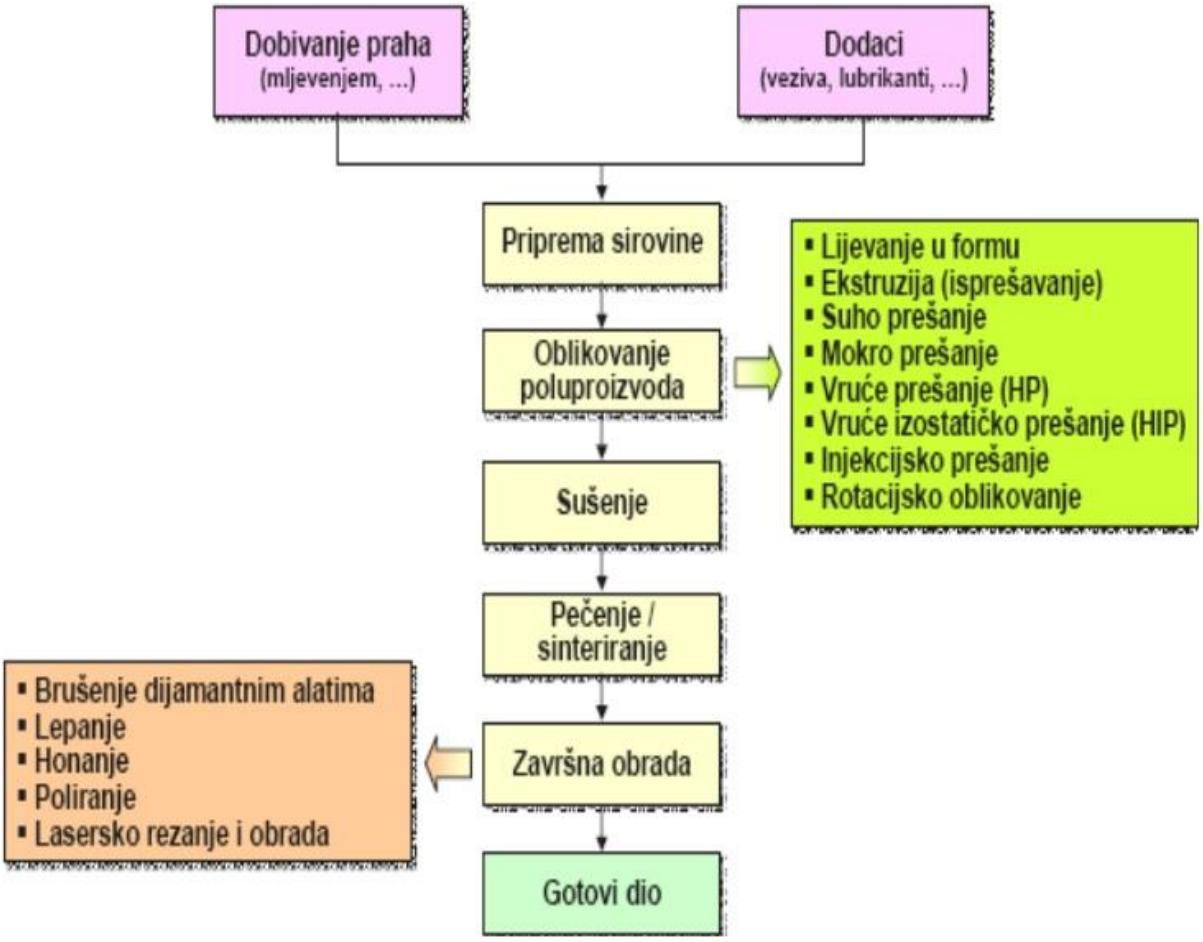


Slika 4. Utjecaji na mikrostrukturu [2]

Proces proizvodnje keramike odvija se u više faza:

- U prvoj fazi dolazi do pripreme prirodnih i sintetičkih sirovina. To zahtjeva određivanje sastava, mljevenje, miješanje te priprema samljevenog praha, granuliranje, spajanje pomoću veziva te sušenje raspršivanjem.
- U drugoj fazi dolazi do oblikovanja. Postupak oblikovanja ovisi o udjelu vode, broju komada, veličini i o konačnoj geometriji dijela. U toj fazi dobiva se sirovac (zeleni izradak). Sirovac je definiran oblik nakon zgušnjavanja praha koji ima dovoljnu čvrstoću za daljnje rukovanje te se po potrebi može relativno jeftino dalje obrađivati obradom odvajanjem čestica prije pečenja.
- U trećoj fazi dolazi do sinteriranja (pečenja). To je najvažnija faza u proizvodnji keramičkih izradaka. Veća čvrstoća postiže se pečenjem pri visokim temperaturama, jer u sirovom izratku prevladavaju slabe veze između čestica keramičkog praha.
- U posljednjoj, četvrtoj fazi dolazi do dodatne (završne) obrade. Provodi se zbog zahtjeva na točnost dimenzija, raznovrsnost oblika i stanja površine kako bi se postigle uske tolerancije. Postupci završne obrade vrlo su skupi jer se koriste dijamantni alati zbog velike tvrdoće keramičkih materijala.

Slika 5 prikazuje tipične proizvodne korake keramike.



Slika 5 Proizvodni koraci keramike [7]

2.3.1. Proizvodnja praha

Tehnička keramika dobiva se od čistih prirodnih minerala (oksida, nitrida, karbida itd.) ili kemijskom sintezom elemenata ugljika, kisika, dušika, bora i silicija s metalima. Veličina zrna i čistoća, te aditivi (pomoćna sredstva) bitna su prilikom izrade praha.

2.3.2. Priprava mase i oblikovanje

Pri proizvodnji keramike može se koristit već pripremljena masa ili pripremom mase iz sirovine i aditiva. Ovisno o daljnjem postupku oblikovanja, masa može biti pripremljena u sljedećim oblicima:

- kao suspenzija za lijevanje
- u obliku granula (praha) za prešanje
- u obliku keramičkog „tijesta“ za ekstrudiranje.

Oblikovanjem se postiže zgušnjavanje čime dobivamo definirani oblik koji ima dovoljnu čvrstoću i oblik za daljnju obradu prije sinteriranja. Kod postupka oblikovanja važno je da sirovci po cijelom poprečnom presjeku imaju jednaku teksturu i gustoću. U protivnom, nakon sinteriranja (pečenja), kod sirovaca s različitim gustoćama pojavit će se zaostala naprezanja i doći će do deformacija. Postupak oblikovanja ovisi o zahtjevima koji se postavljanju pred njega, te o veličini i geometriji proizvoda.

Postupci oblikovanja keramike mogu se podijeliti u nekoliko osnovnih skupina prema udjelu vode (Tablica 1):

- prešanje – vlažnost od 0-15 %; postupkom zgušnjavanja oblikovane mase praha
- plastično oblikovanje – vlažnost od 15-25 %; postupkom ekstrudiranja i injekcijskog prešanja
- lijevanje – vlažnost >25 %; suspenzijsko lijevanje, tlačno lijevanje i lijevanje folija.

Oblikovanje keramičkog sirovca lijevanjem suspenzije u kalup (kalup od gipsa) je jednostavna, pouzdana i ekološki prihvatljiva tehnologija. Suspenzija se sastoji od keramičkog praha, vode i disperzanta koji pogoduje stabilnosti suspenzije, tj. koji sprečava taloženje i razdvajanje čvrste od tekuće faze. Nadalje, kako bi se izbjegle greške pri lijevanju sirovca u kalup, kao što je npr. nedovoljno popunjavanje kalupne šupljine, mora se zadovoljiti i kriterij minimalne viskoznosti suspenzije.

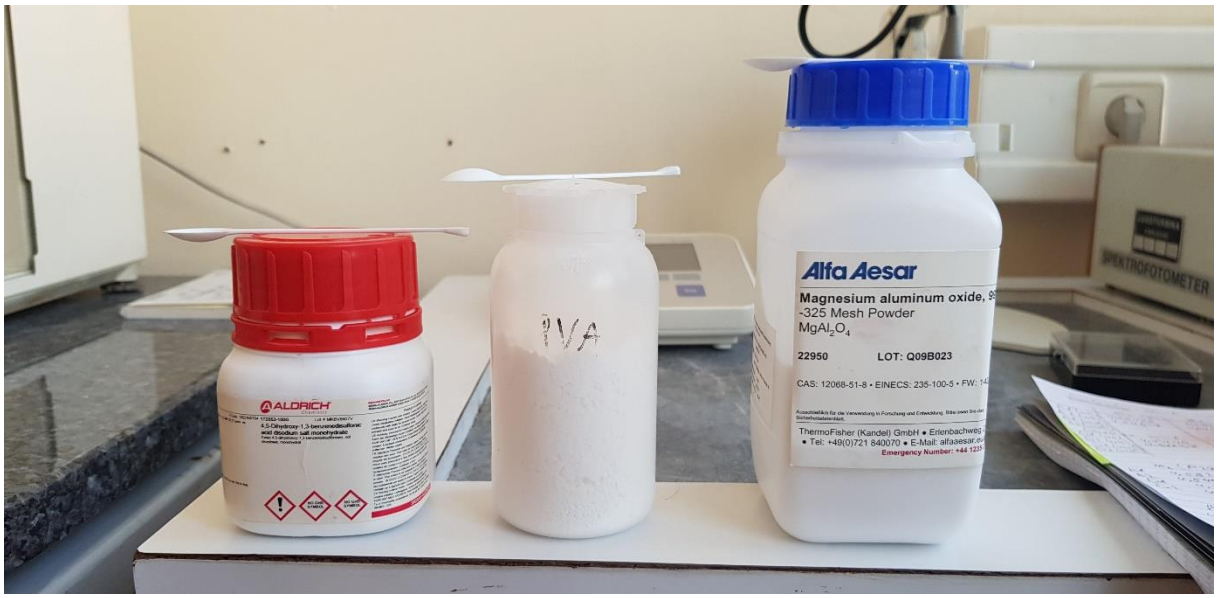
Tablica 1 Dobre i loše strane uobičajenih postupaka oblikovanja [2]

Postupci oblikovanja	Dobre strane	Loše strane
Suspenzijsko lijevanje	▪ kompleksni dijelovi (tankostijeni, nesimetrični) ▪ nizak trošak materijala	▪ komplicirana reologija ▪ hrapave površine ▪ problematično stvaranje oblika ▪ ograničena tolerancija oblika ▪ široka tolerancija mjera
Tlačno lijevanje (u usporedbi sa suspenzijskim lijevanjem)	▪ brzo stvaranje komada ▪ mali gubitci uslijed sušenja ▪ dobra dimenzijska stabilnost ▪ nema povratnog sušenja ▪ ne zahtijeva mnogo mjesta	▪ skupi alati ▪ potrebne velike serije ▪ problematične organske otopine
Lijevanje folija	▪ kontinuirana proizvodnja ▪ tanki slojevi ▪ dobra dimenzijska stabilnost ▪ velik proizvodni kapacitet	▪ ograničena geometrija dijelova ▪ visoki investicijski troškovi ▪ nužno je sušenje
Injekcijsko prešanje	▪ kompleksne geometrije ▪ uske tolerancije ▪ dobra ponovljivost (reproducibilnost) ▪ vrlo dobra kvaliteta površine ▪ oštre konture ▪ velik broj komada	▪ visoki troškovi alata ▪ veliko trošenje alata ▪ ograničena veličina izradaka ▪ skupo uklanjanje veziva ▪ neuobičajeni gradijenti gustoće
Ekstrudiranje	▪ kontinuirana proizvodnja ▪ velik proizvodni kapacitet ▪ dijelovi velikih duljina ▪ jeftina proizvodnja	▪ izražene teksture ▪ nužno sušenje
Suho prešanje	▪ automatizirani procesi ▪ dobra ponovljivost ▪ dobra dimenzijska stabilnost ▪ ograničeno sušenje ▪ jeftina izrada velikog broja komada	▪ ograničenja geometrije dijelova ▪ mogući gradijenti gustoće ▪ skupi alati za oblikovanje ▪ skupa priprema praha
Mokro/vlažno prešanje (u usporedbi sa suhim prešanjem)	▪ dijelovi kompliciranih geometrija ▪ ravnomjerna raspodjela gustoće	▪ nužno sušenje ▪ slabo zgušnjavanje ▪ veće tolerancije

2.3.3. Aditivi

Aditivi (pomoćna sredstva) su tvari koje pospješuju svojstva suspenzije, sirovca ili sinterirane keramike, te kao i sama sirovina imaju posebnu važnost. Služe kao:

- pomoćna sredstva za sinteriranje i oblikovanje
- pomoćno sredstvo za tečenje
- pomoćno sredstvo za očvršćivanje itd.



Slika 6. Aditivi (Tiron, PVA, magnezijev spinel)

Tiron – $C_6H_4Na_2O_8S_2$, disperzant, na keramičkoj površini stvara negativno opterećenje, postiže bolju livljivost te stabilnost

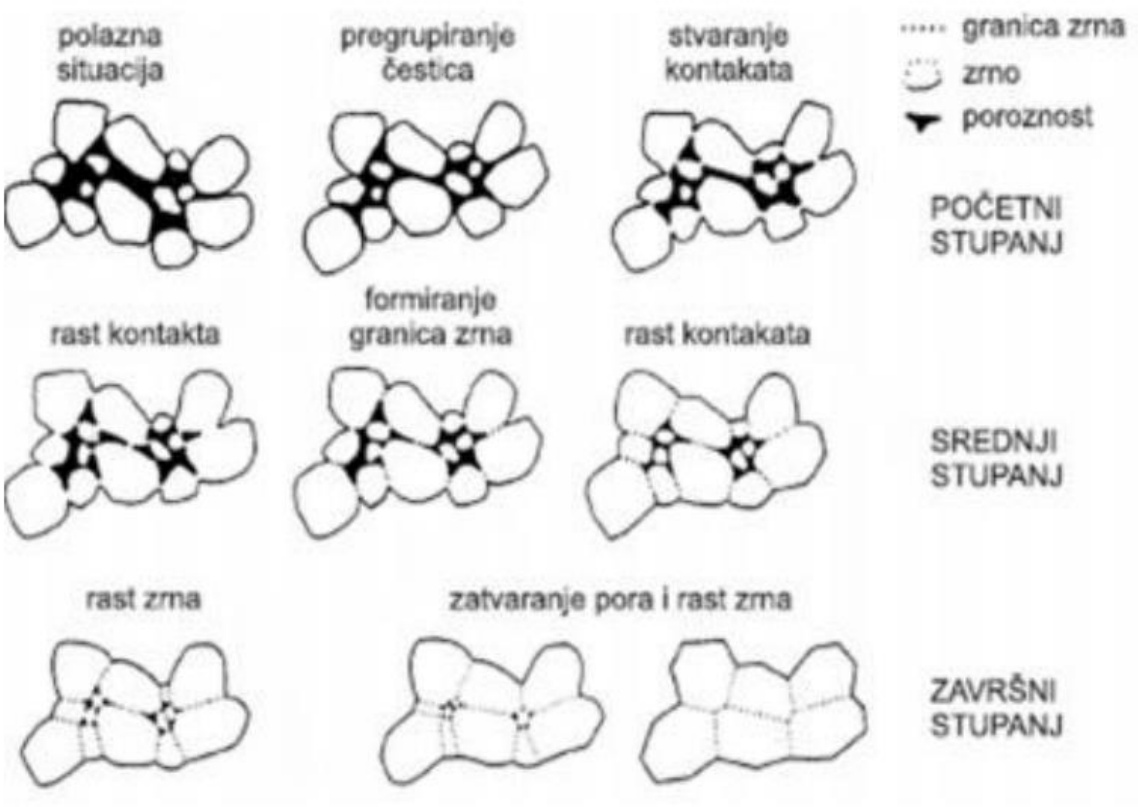
Polivinil alkohol (PVA) – poboljšava čvrstoću sirovca

Magnezijev spinel – inhibitor, dodaje se kako bi spriječio rast kristalnog zrna tijekom sinteriranja

2.3.4. Sinteriranje

Nakon postupka oblikovanja kao što su lijevanje, plastično oblikovanje i prešanje, proizvedeni sirovci, osim mješavine keramičkog praha (uključujući aditive), u pravilu sadrže vlagu, te uglavnom organska, pomoćna sredstva za tečenje, plastificiranje i za vezanje, te druge pomoćne tvari [2].

Sinteriranje predstavlja najvažniju operaciju u proizvodnji keramičkih izradaka. To je postupak toplinske odrade u kojem dolazi do povezivanja čestica keramike, smanjenja volumena i poroznosti, a povećava se gustoća keramičkog materijala.



Slika 7. Rast zrna tijekom sinteriranja [2]

Postupak sinteriranja provodi se na visokim temperaturama, postupnim grijanjem i zadržavanjem pri određenim temperaturama u električnoj ili plinskoj peći, te hlađenjem u odgovarajućoj atmosferi. Tim postupkom keramički materijal poprima svoja karakteristična svojstva. Visoke temperature dovode do zgušnjavanja strukture i smanjenja volumena. To se još naziva i sakupljanje. Sakupljanje se navodi kao postotno smanjenje volumena od sirovca do gotovog izratka. Uslijed ishlapljivanja i isparavanja organskih komponenti također dolazi i do smanjenja mase.

Tablica 2 Tipične temperature sinteriranja keramičkih materijala

KERAMIKA	TEMPERATURA SINTERIRANJA, °C
Kvarcni porculan	oko 1300
Steatit	oko 1350
Kordijerit	1350 – 1400
Al_2O_3	1600 – 1800
RSIC	2300 – 2500
SSIC	oko 1900
Si_3N_4	oko 1700

2.3.5. Završna obrada

Završna strojna obrada keramike se provodi zbog zahtjeva točnosti dimenzija kako bi se dobilo željeno stanje površine. Izvodi se na dijelovima koji su prethodno sinterirani. Riječ je o vrlo skupim postupcima obrade odvajanjem čestica zbog visoke tvrdoće sinteriranih obradaka. Neki od mogućih postupaka obrade su:

- poliranje
- honanje
- lepanje
- brušenje.

2.4. Podjela tehničke keramike

Tehničku keramiku možemo podijeliti prema:

a) veličini zrna – fina (veličina zrna manja od 0,1 mm) i gruba keramika (veličina zrna od 0,1 mm do 0,2 mm)

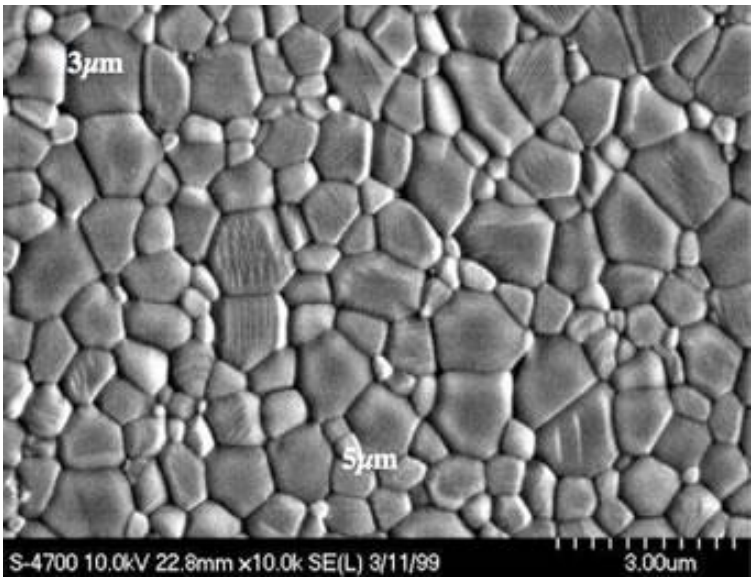
b) namjeni:

   1. Rezna keramika – prikladna za izradu alata za obradu odvajanjem čestica (bušenje, tokarenje, glodanje)
   2. Funkcionalna keramika – keramički materijali koji pokazuju posebna optička, magnetska, električna svojstva
   3. Industrijska, inženjerska i konstrukcijska keramika – imaju isto značenje; to je vrsta materijala koja u bilo kojem obliku moraju izdržati sva mehanička opterećenja
   4. Visokokvalitetna keramika – vrsta keramike koja je pretežito nemetalna i anorganska sa svrhovitim svojstvom; visokokvalitetan keramički materijal
   5. Elektrokeramika – vrsta visokokvalitetne keramike, primjenjuje se u elektronici i elektrotehnici zbog mehaničkih i izolacijskih svojstava
   6. Biokeramika – vrsta visokokvalitetne keramike, koristi se u medicini tj. u ljudskom organizmu (za izradu i popravak tvrdog tkiva, zubi, kostiju itd.)

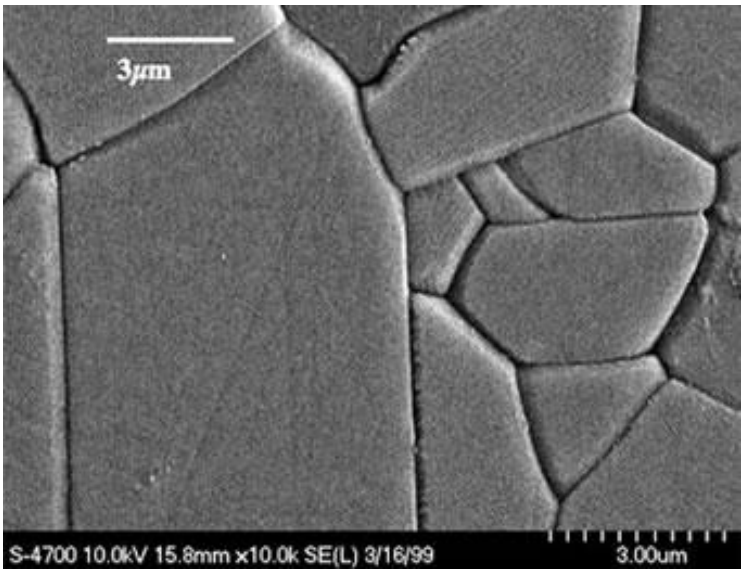
c) kemijskom (mineralnom) sastavu:

   1. Silikatna keramika – glavne sirovine su glina, kaolin, glinica i talk. Svojstvo velike čvrstoće dobiva se dodavanjem cirkonija i glinica. Koristi se za izradu vatrostalnih posuda u termo tehnici, mjernoj i procesnoj tehnici, regulacijskoj tehnici.
   2. Neoksidna keramika – silicijev karbid, silicijev nitrid, aluminijev nitrid, bor karbid i bor nitrid najvažniji su predstavnici. Keramički materijali na temelju spojeva ugljika, bora, dušika i silicija. Mogu se koristiti na velikim temperaturama zbog velikog udjela kovalentnih veza.

3. Oksidna keramika – najčešća vrsta tehničke keramike; većina keramičkih materijala izrađena je baš od oksidne keramike. Oksidna keramika obuhvaća materijale koji se sastoje od jednokomponentnih i jednofaznih metalnih oksida s udjelom većim od 90 % te zbog toga ne sadrži udjele staklenih faza, čemu duguje svoja jako dobra svojstva [2].



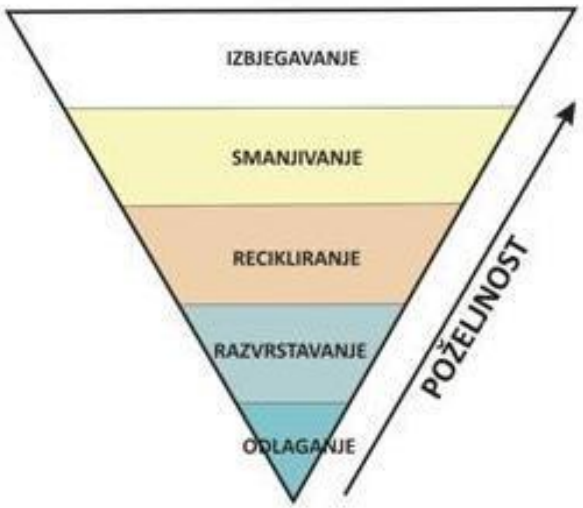
Slika 8. Sitnozrnata površina aluminijeve oksidne keramike [8]



Slika 9. Grubozrnata površina aluminijeve oksidne keramike [8]

2.5. Hijerarhija postupanja s otpadnim prahom

Slika 10 prikazuje 3R pravilo (engl. *reduce, reuse & recycle*), što u prijevodu znači smanjiti, ponovno iskoristiti i reciklirati.

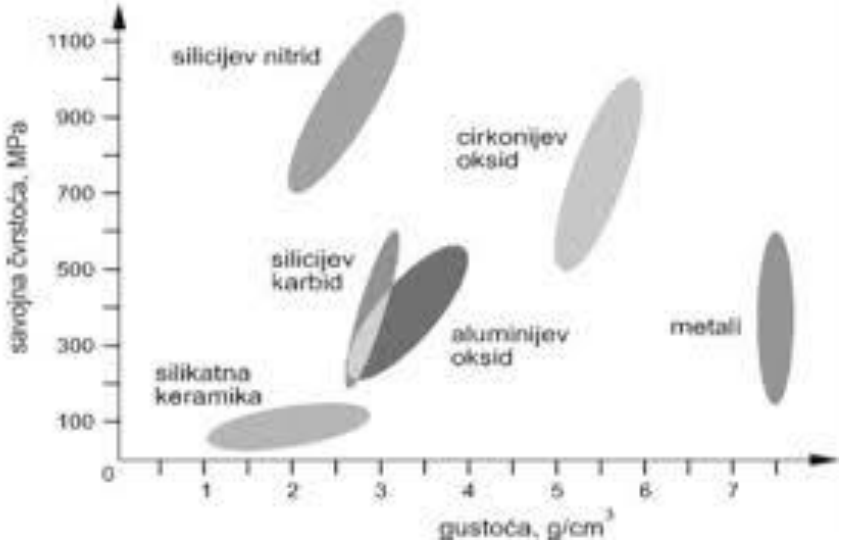


Slika 10. Hijerarhija postupanja s otpadom [9]

Primarni cilj je sprečavanje stvaranje otpada, zatim, ukoliko to nije moguće i dođe do stvaranja otpada, potrebno ga je upotrijebiti. Ako uporaba otpadnog praha također nije moguća, potrebno ga je reciklirati (upotrijebiti kao sekundarnu sirovinu u proizvodnji materijala ili proizvoda). Otpad koji se ne može reciklirati mora se nastojati iskoristiti za dobivanje energije. Posljednja opcija zbrinjavanja otpadna je na legalnim odlagalištima. Otpadni keramički prah koji nastaje strojnom obradom sirovca je kategoriziran kao neopasan otpad i kao takav se smije odlagati na odlagališta otpada. Osim što smjernice Europske komisije upućuju na smanjenje količina na odlagalištima otpada, zbrinjavanje otpadnog keramičkog praha predstavlja dodatan trošak proizvođačima keramike. Također, odloženi otpadni keramički prah predstavlja i potencijalno iskoristivu sirovinu za proizvodnju novih proizvoda njegovim recikliranjem.

3. ALUMINIJEVA (Al_2O_3) OKSIDNA KERAMIKA

Aluminijeva oksidna keramika (Al_2O_3) je najvažniji predstavnik iz grupe materijala oksidne keramike. Gusto sinterirani aluminijevi oksidni prah opisuje se mnogim dobrim svojstvima kao što su: temperaturna stabilnost, visoka tvrdoća i čvrstoća, korozijska postojanost pri višim temperaturama te otpornost na trošenje. Kemijski je vrlo stabilan te vrlo inertan materijal, temperature tališta od 2053 °C [2]. Sadrži od 80 – 90 % aluminijeva oksida, te se u praksi ova vrsta keramike pokazala kao vrlo dobar materijal i pri samom vrhu je korištenja u usporedbi s drugim keramičkim tehničkim materijalima (Slika 11).



Slika 11. Usporedba savojne čvrstoće i gustoće različitih keramičkih materijala [2]

Al_2O_3 keramika ima vrlo široku primjenu zbog svojih svojstava. Može se upotrebljavati u industriji za brtvene elemente, izolacijske dijelove u elektrotehnici, za dijelove izložene raznim mehanizmima trošenja u strojogradnji i graditeljstvu, kemijskoj industriji itd.

Aluminijev oksid javlja se u više kristalnih struktura. Najvažniji i najstabilniji oblik aluminijeva oksida je heksagonska modificirana struktura zvana korund (α-Al_2O_3; Slika 12). Korund je bezbojan mineral, poznat pod nazivima leukosafir i hijalin. Vrlo je tvrd, te nastaje žarenjem hidroksida na temperaturi višoj od 1100 °C [10].

Slika 12. Korund (mineral s više od 98 % Al_2O_3) [10]

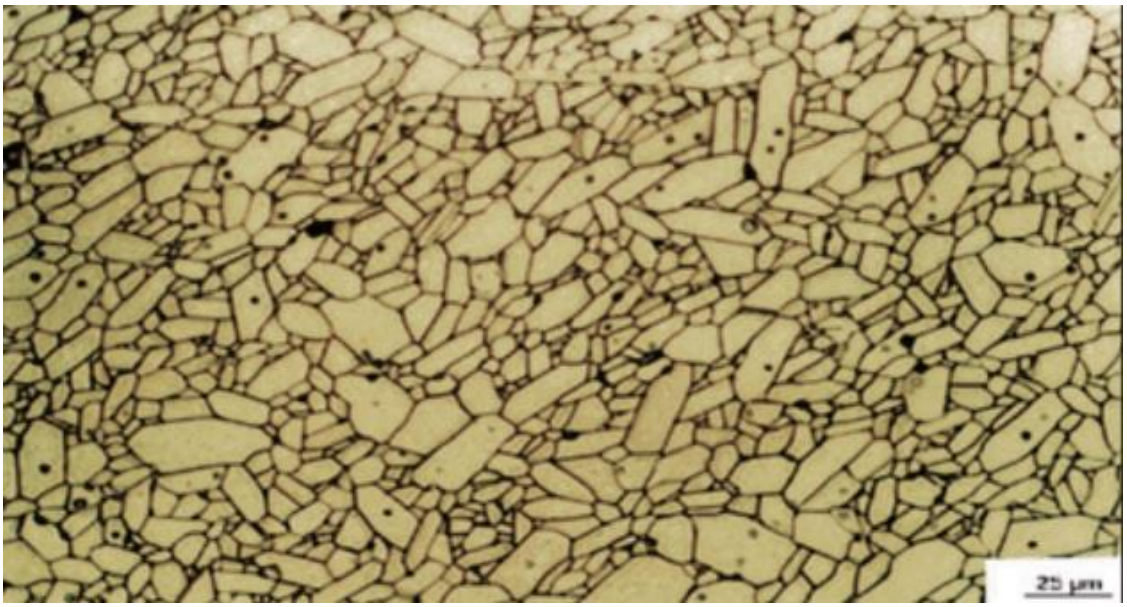
3.1. Svojstva i mikrostruktura Al_2O_3

Najvažnija svojstva Al_2O_3 keramike su:

- visoka gustoća (uspoređujući druge vrste keramika)
- niska cijena sirovine
- visoka tvrdoća
- visoka čvrstoća
- visoka otpornost trošenju
- otpornost prema djelovanju agresivne okoline
- temperaturna stabilnost.

Niska lomna žilavost i moguća prisutnost staklene faze su jedni od glavnih nedostataka aluminijeve oksidne keramike. Staklena faza izraženija je kod grubokristalne aluminijeve oksidne keramike, te ona utječe na mnoga svojstva kao što su: smanjenje žilavosti i vatrootpornosti oksida, snižavanje tvrdoće i modula elastičnosti. Zbog svoje izrazito visoke korozijske postojanosti, aluminijeva oksidna keramika otporna je na većinu kiselina te ne reagira jako s lužinama.

Kako kod svih tehničkih materijala, tako i kod tehničke keramike, mikrostruktura utječe na niz svojstava kao što su tribološka, korozijska, toplinska, mehanička itd. Pod pojmom mikrostruktura obuhvaća se analiza sekundarnih faza, kristalnih zrna, pora, granica zrna i mikropukotina. Također, mjerenje mikrotvrdoće pripada u analizu mikrostrukture keramike.



Slika 13. Mikrostruktura Al_2O_3 keramike nakon sinteriranja [10]

Aluminijeva oksidna keramika bijele je boje i gustoće u iznosu od 3,86 g/cm^3 do 3,92 g/cm^3, ovisno da li je struktura sitnozrnate ili krupnozrnate karakteristike. Slika 13 prikazuje sitnozrnatu mikrostrukturu aluminijeve oksidne keramike kojoj su zrna međusobno povezana bez dodatnog veziva. Veliku važnost za sinteriranje i rekristalizaciju imaju veličine čestica polaznih sirovina.

4. EKSPERIMENTALNI DIO

Uzorci Al_2O_3 keramike izrađeni su i analizirani na Fakultetu strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Zagrebu, u Laboratoriju za inženjersku keramiku na Zavodu za materijale.

4.1. Priprava suspenzije i postupak izrade uzoraka

Za izradu uzoraka potrebna je priprava suspenzije. Suspenzija se sastoji od primarnog i sekundarnog (otpadnog) praha. Primarni Al_2O_3 prah predstavlja novi, čisti keramički prah koji prethodno nije bio korišten. Sekundarni prah je prah iz prethodnog proizvodnog procesa keramike i nastao je kao otpad prilikom jednim od postupaka obrade prije sinteriranja. Problem sekundarnog praha je taj što nije čist, to jest sadrži već dio aditiva koji može nepredvidivo utjecati na gustoću novih sirovaca, kao i na razna svojstva keramike nakon sinteriranja.

U ovom eksperimentu korištene su suspenzije s 20 % dodanog sekundarnog praha na ukupnu masu suhog praha, te suspenzije s čistim primarnim Al_2O_3 prahom (0 % sekundarnog praha). Ukupna masa suhog praha s dodatkom sekundarnog praha prikazana je u Tablica 3.

Ukupno je izrađeno 60 ispitnih uzoraka.

Tablica 3 Mase suhog praha za različite suspenzije

Suspenzija	Primarni prah, g	Sekundarni prah, g	Ukupna masa suhog praha, g
S 20% sekundarnog	230,4	57,6	288
S 0% sekundarnog	288	0	288

4.1.1. Izrada zelenog izratka

Postupak izrade zelenog izratka postupkom lijevanja možemo podijeliti u nekoliko koraka:

1. U prvom koraku koriste se tehnička i analitička vaga za mjerenje mase početnih prahova i dodataka; aditiva. Tehnička vaga (Slika 14) koristi se mjerenje sekundarnog (otpadnog) i novog (kupovnog) praha. Ona ima mogućnost vaganja na dva decimalna mjesta što je za vaganje keramičkih prahova zadovoljavajuća točnost. U prvih trideset uzoraka na ukupnu masu suhog praha dodano je 20 % sekundarnog praha, dok je u preostalih trideset uzoraka udio sekundarnog praha bio nula. Ukupna masa Al_2O_3 praha iznosi 288 g za sve uzorke.

Slika 14. Tehnička vaga „Tehtnica ET-1111“

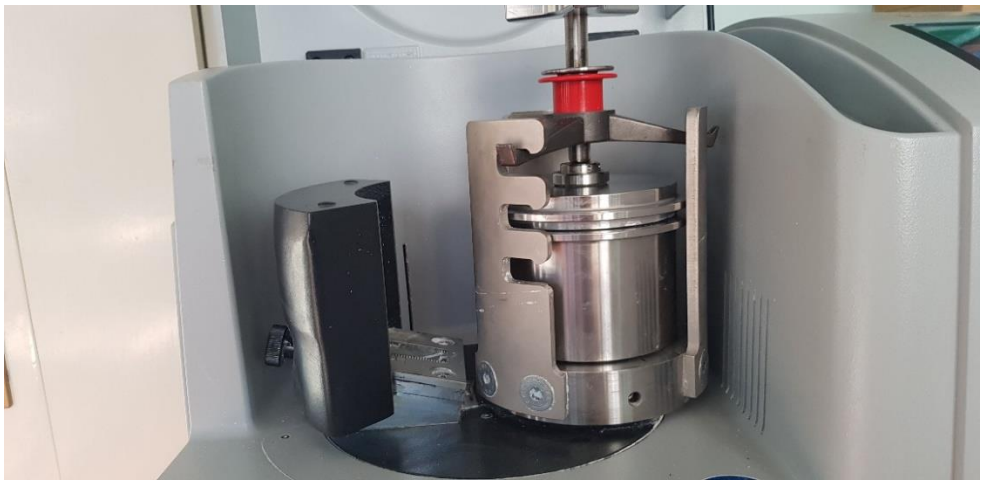
Analitička vaga (Slika 15) koristi se za mjerenje količina aditiva koji pospješuju svojstva suspenzije ili gotove keramike, npr. tirona, PVA i magnezijeva spinela. Njena točnost može se izraziti na pet decimalnih mjesta. Na njoj smo pomoću lađica mjerili mase aditiva.

- Tiron – kemikalija disperzant; on stabilizira suspenziju kako ne bi došlo do taloženja. Na ukupnu masu od 288 g keramičkih prahova dodaje se 0,05 % tirona, što je jednako 0,144 g.
- PVA –poli vinil alkohol; služi kao vezivo u suspenziji. Na ukupnu masu od 288 g dodaje se 0,1 % PVA veziva, što je jednako 0,288 g.
- Magnezijev aluminat ($MgAl_2O_4$), mineral iz skupine spinela; sprječava rast kristalnog zrna tijekom sinteriranja. Na ukupnu masu od 288 g praha dodaje se 0,2 % magnezijevog spinela; odnosno 0,576 g.

Slika 15. Analitička vaga „Ohaus ANALYTICAL Plus AP250D“

2. U drugom koraku PVA se miješa u čaši od 100 ml s približno 50 ml destilirane vode i stavlja se na otapanje. To se sve odvija na grijaču s magnetskim poljem („Intelli-Stirrer MSH-300i“; Slika 16). Otapanje PVA odvija se pri 80 °C uz konstantno miješanje pomoću magneta unutar čaše i magnetskog polja u ploči. Proces otapanja traje približno 40 minuta. Nakon što se PVA potpuno otopio, čaša se skida s grijača i stavlja na hlađenje, te se pomoću menzure prenosi sadržaj čaše u posudu za homogenizaciju. Ukupni volumen otopljenog PVA u vodi mora biti 120 ml.
3. U sljedećem koraku, izmjerene mase ostalih aditiva (tirona i magnezijevog spinela), miješaju se u posudi za homogenizaciju zajedno s već otopljenim PVA-om, te se konačno uz konstantno miješanje pomoću staklenog štapića dodaje i izmjerena masa suhog praha Al_2O_3. Prije postavljanja posude za homogenizaciju u planetarni kuglični mlin, u suspenziju se dodaje deset kuglica promjera približno 10 mm. Svaka kuglica, kao i sama posuda za homogenizaciju planetarnog kugličnog mlina, načinjena je od čistog Al_2O_3 kako bi se izbjegla kontaminacija pripremane suspenzije Al_2O_3.
4. Nakon toga posuda za homogenizaciju se učvršćuje u kugličnom mlinu „Retsch PM-100“, te se podešava vrijeme i brzina miješanja. Miješanje traje sat vremena pri konstantnoj brzini od 300 okr/min. Slika 17 prikazuje kuglični mlin.
5. Slika 18 prikazuje ultrazvučnu kupelj koja, nakon kugličnog mlina, dodatno homogenizira suspenziju (izvlači mjehuriće zraka na površinu suspenzije). Dobivena suspenzija ulijeva se u prethodno pripremljene (navlažene) gipsane kalupe. Kroz uljevnu cjevčicu dolijeva se suspenzija iz čaše u nekoliko navrata sve dok se uljevna cjevčica ne popuni.
6. Slika 19 prikazuje kalupe nakon lijevanja. Minimalno vrijeme sušenja unutar kalupa (vrijeme prije otvaranja kalupa) je 24 sata.
7. U posljednjem koraku, keramički odljevak odvajamo od gipsanog kalupa i dobivamo zeleni izradak ili sirovac (Slika 20).

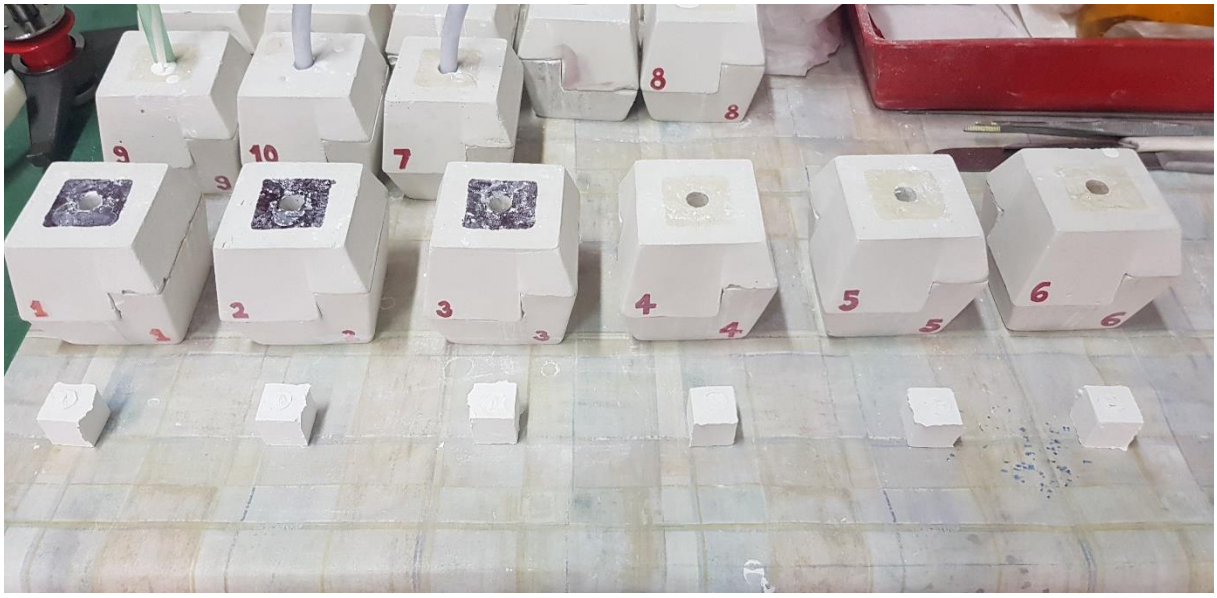
Slika 16. Grijača ploča s magnetskim poljem „Intelli-Stirrer MSH-300i“



Slika 17. Kuglični mlin „Retsch PM-100“

Slika 18. Ultrazvučna kupelj

Slika 19. Kalupi nakon lijevanja



Slika 20. Zeleni izradci

4.1.2. Rezanje i brušenje uzoraka

Nakon što su sirovci dobro osušeni i dovoljno tvrdi za daljnju obradu, slijedi postupak rezanja na određene dimenzije. Slika 21. prikazuje postupak rezanja uzoraka nožem.

Slika 21. Rezanje uzoraka u zelenom stanju

Brušenje uzoraka obavlja se na brusnom uređaju „Buehler Phoenix Alpha 49-5500-230“ pomoću brusnog papira određene granulacije (u ovom slučaju korišten je brusni papir granulacijske oznake 400). Brušenjem se skida površinski sloj; to je postupak obrade odvajanjem čestica kojim se zeleni izradak nastoji oblikovati na određenu mjeru i oblik, uz postizanje što finije površine. Slika 22 prikazuje postupak brušenja uzoraka.

Slika 22. Brušenje uzoraka

Brušenje se odvija na način da se uzorak prisloni na rotirajući disk određenom silom, te se brusi kako bi se dobila što ravnija i pravilnija površina. Tim postupkom, kao i drugim oblicima strojne obrade sirovca (tokarenje, bušenje, glodanje itd.) ponovo nastaje otpadni (sekundarni) prah, koji je moguće ponovo upotrijebiti ili reciklirati. Iako se ne smatra opasnim po okoliš, smatra se problematičnim, jer je sve teže zbrinjavanje tog otpada.

Prema Europskom popisu otpada (*eng. European List of Waste*) iz 2000. godine, sekundarni keramički prah klasificiran je pod brojem „10 12 03“ i definiran kao „čestice prašine nastale tijekom obrade i proizvodnje keramičkih dobara – pločica, opeka i drugih materijala“. Slika 23 prikazuje sekundarni prah.

Slika 23. Sekundarni prah [11]

4.2. Uzorci prije sinteriranja

4.2.1. Označivanje i postupak mjerenja uzoraka

Zbog većeg broja uzoraka, potrebno ih je označiti i znati razlikovati koji su uzorci sa sekundarnim, a koji bez sekundarnog praha, te na kraju ih usporediti i dati zaključak. Slika 24 prikazuje način na koji su uzorci označeni. Tako su arapskim brojevima (1, 2, 3,..) označeni uzorci sa 20 % sekundarnog Al_2O_3 praha, dok su rimskim brojevima (I, II, III,..) označeni uzorci bez sekundarnog praha. Zbog ograničenog prostora u konvencionalnoj peći, uvedene su slovne oznake (A, B i C) koje označavaju redoslijed sinteriranja, što znači da se tijekom jednog sinteriranja u peći nalazilo 10 uzoraka i proces se ponovio 6 puta.

Slika 24. Označivanje uzoraka

Nakon označivanja, izmjerene su dimenzije svih uzoraka pomoću pomičnog mjerila. Mjerenje se vršilo na strani oznake uzorka, a dimenzije koje su se uzimale su dužina, širina i visina. Postupak mjerenja ponovio se i poslije sinteriranja. Ti podaci su potrebni kod izračuna gustoće i postotka sakupljanja uzoraka, o kojima će se poslije reći nešto više.

Slika 25 prikazuje postupak mjerenja mase uzoraka na analitičkoj vagi.

Slika 25. Mjerenje mase uzoraka

4.2.2. Dimenzije, masa i gustoća uzoraka

Prije sinteriranja, dimenzije uzoraka su izmjerene pomoću pomičnog mjerila i izmjerena im je masa na analitičkoj vagi. Ti podaci omogućuju računsko dobivanje vrijednosti volumena i gustoće uzoraka. Prema izrazu (1) možemo dobiti volumen:

$$\boldsymbol{V = (a * b * c)/1000} \tag{1}$$

pri čemu je:

V = volumen uzorka, cm^3

a = dužina uzorka, mm

b = širina uzorka, mm

c = visina uzorka, mm.

Kada se izračuna volumen, gustoća se može definirati prema sljedećem izrazu:

$$\boldsymbol{\rho = \mathrm{m}/V} \tag{2}$$

pri čemu je:

ρ – gustoća uzorka, g / cm^3

m – masa uzorka, g

V – volumen uzorka, cm^3.

Tablica 4 i Tablica 5 prikazuju izmjerene dimenzije i mase, te izračunate vrijednosti gustoća uzoraka prije sinteriranja.

Tablica 4 Vrijednosti uzoraka s 20 % sekundarnog praha prije sinteriranja

UZORAK	*a* DUŽINA, mm	*b* ŠIRINA, mm	*c* VISINA, mm	*m* MASA, g	*V* VOLUMEN, cm^3	*ρ* IZRAČUNATA GUSTOĆA, g/cm^3
A1	22,25	10,25	9,57	5,631	2,183	2,580
A2	22,1	11,16	9,7	5,841	2,392	2,442
A3	22,41	10,43	9,88	5,863	2,309	2,539
A4	21,48	10,3	8,52	4,394	1,885	2,331
A5	20,62	10,84	9,81	5,261	2,193	2,399
A6	22	8,93	10,21	5,341	2,006	2,663
A7	22,49	8,62	10,55	5,085	2,045	2,486
A8	21,3	12,13	10,56	6,884	2,728	2,523
A9	21,5	9,7	9,91	5,064	2,067	2,450
A10	22,24	11,64	10,53	6,925	2,726	2,540
B1	22,13	10,73	10,12	6,208	2,403	2,583
B2	21,56	12,18	11,31	7,666	2,970	2,581
B3	20,24	9,11	10,53	4,961	1,942	2,555
B4	21,51	10,55	11,18	6,236	2,537	2,458
B5	20,66	10,74	9,7	5,736	2,152	2,665
B6	20,61	10,65	9,41	5,231	2,065	2,533
B7	22,16	11,55	9,32	5,757	2,385	2,413
B8	22,29	9,32	8,43	4,182	1,751	2,388
B9	22,28	11,75	8,22	5,518	2,152	2,564
B10	21,85	9,5	7,67	3,821	1,592	2,400
C1	21,71	10,25	10,36	5,629	2,305	2,442
C2	22,04	11,42	10,53	6,71	2,650	2,532
C3	22,6	9,34	12,66	6,642	2,672	2,485
C4	22,32	8,15	9,7	4,341	1,765	2,460
C5	21,47	8,49	10,57	4,506	1,927	2,339
C6	21,56	9,83	8,09	4,428	1,715	2,583
C7	22,12	11,7	9,6	6,141	2,485	2,472
C8	22,03	9,88	11,54	6,357	2,512	2,531
C9	20,87	10,23	8,66	4,744	1,849	2,566
C10	22,56	12,13	8,91	5,961	2,438	2,445
PROSJEČNA GUSTOĆA						**2,498**

Najveća izračunata gustoća s 20 % sekundarnog praha zabilježena je kod uzorka A6, a najmanja kod A4.

Tablica 5 Vrijednosti uzoraka s 0 % sekundarnog praha prije sinteriranja

UZORAK	*a* DUŽINA, mm	*b* ŠIRINA, mm	*c* VISINA, mm	*m* MASA, g	*V* VOLUMEN, cm^3	*ρ* IZRAČUNATA GUSTOĆA, g/ cm^3
A I	22,08	10,79	7,75	4,566	1,846	2,473
A II	22,03	12,23	7,82	4,682	2,107	2,222
A III	19,8	9,51	9,58	4,086	1,804	2,265
A IV	22	10,1	7,53	3,939	1,673	2,354
A V	22,16	10,53	9,44	5,157	2,203	2,341
A VI	22,22	11,95	10,76	6,713	2,857	2,350
A VII	22,3	10,3	8,68	4,919	1,994	2,467
A VIII	21,51	10,76	9,54	5,325	2,208	2,412
A IX	22,26	10,15	7,29	4,002	1,647	2,430
A X	21,52	10,37	10,15	5,371	2,265	2,371
B I	21,96	10,43	9,69	5,266	2,219	2,373
B II	21,66	9,89	9,39	4,728	2,012	2,350
B III	21,93	10,23	10,44	5,165	2,342	2,205
B IV	22,03	9,33	10,58	5,187	2,175	2,385
B V	21,85	11,75	10,6	6,056	2,721	2,225
B VI	22,25	11,59	8,89	5,512	2,293	2,404
B VII	21,93	10,46	11,32	6,063	2,597	2,335
B VIII	21,48	10,7	10,75	5,796	2,471	2,346
B IX	22,32	10,28	9,83	5,369	2,255	2,380
B X	22,18	9,86	10,7	5,517	2,340	2,358
C I	21,78	11,33	10,93	6,388	2,697	2,368
C II	22,34	9,59	10,1	5,076	2,164	2,346
C III	22,33	10,6	10,44	5,862	2,471	2,372
C IV	21,62	8,93	10,25	4,971	1,979	2,512
C V	21,95	10,47	10,4	5,863	2,390	2,453
C VI	22,16	10,53	10,3	5,773	2,403	2,402
C VII	22,16	11,9	9,5	5,331	2,505	2,128
C VIII	21,88	10,35	9,2	5,271	2,083	2,530
C IX	21,94	11,14	9,38	5,278	2,293	2,302
C X	22,58	10,13	8,73	4,986	1,997	2,497
PROSJEČNA GUSTOĆA						**2,365**

Najveća izračunata gustoća s 0 % sekundarnog praha zabilježena je kod uzorka C VIII, a najmanja kod C VII.

4.3. Sinteriranje uzoraka

Nakon izračunate gustoće zelenih sirovaca, uzorci su sinterirani u laboratorijskoj peći „Nabertherm P310“ konvencionalnim postupkom sinteriranja. Slika 26 prikazuje korištenu električnu peć.

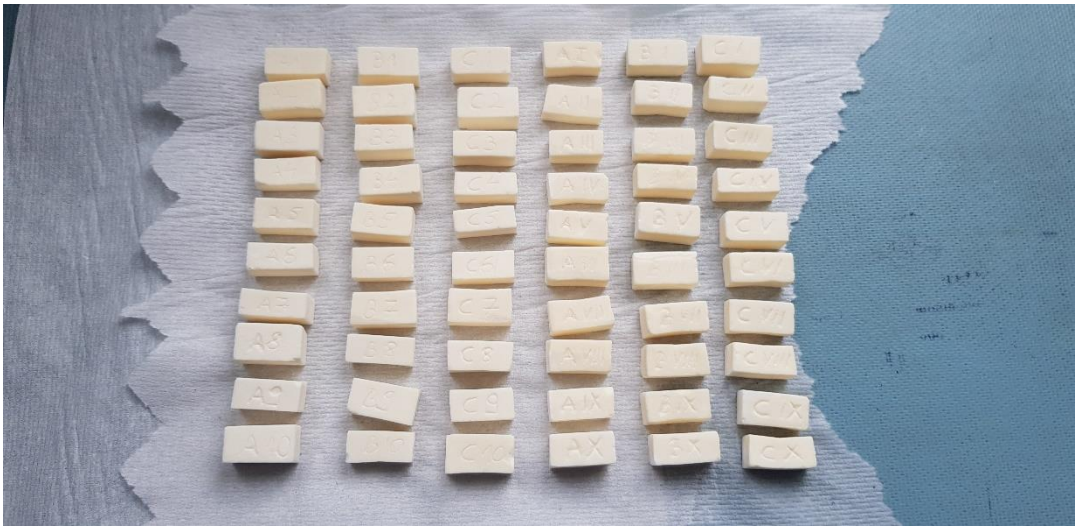
Slika 26. Električna peć za sinteriranje Nabertherm P310

Postupak sinteriranja u konvencionalnoj peći započinje sa sobne temperature. Temperatura peći postupno se zagrijavala za 4 °C svake minute, sve dok nije dostigla vrijednost temperature od 1650 °C. Ukupno zagrijavanje peći do 1650 °C trajalo je 6 sati i 53 minute. Zatim su uzorci držani 5 sati na toj temperaturi, te se grijač isključio i započelo je postupno hlađenje uzoraka u zatvorenoj peći. Cjelokupni proces sinteriranja trajao je otprilike 18 sati.

Zbog ograničenog prostora za sinteriranje u konvencionalnoj peći i velikog broja uzoraka (60 uzoraka) proces sinteriranja ponovljen je šest puta.

4.4. Uzorci poslije sinteriranja

Nakon sinteriranja uzorcima su ponovo izmjerene dimenzije i mase kako bi mogli usporediti sakupljanje i gustoća prije i poslije sinteriranja. Slika 27 prikazuje uzorke nakon sinteriranja.



Slika 27. Sinterirani uzorci

4.4.1. Dimenzije, masa i gustoća uzoraka

Poslije sinteriranja, ponovljen je postupak mjerenja dimenzija pomoću pomičnog mjerila i izmjerena im je masa na analitičkoj vagi. Ti podaci omogućuju računsko dobivanje vrijednosti volumena i gustoće uzoraka prema istim izrazima (1) i (2).

Nakon dobivenih rezultata, izmjerene gustoće sinteriranih uzoraka, usporedit će se sa njihovom teorijskom vrijednosti gustoće aluminijeve oksidne keramike ρ = 3,896 g/cm^3.

Tablica 6 Parametri uzoraka s 20 % sekundarnog praha poslije sinteriranja

UZORAK	*a* DUŽINA, mm	*b* ŠIRINA, mm	*c* VISINA, mm	*m* MASA, g	*V* VOLUMEN, cm^3	*ρ* IZRAČUNATA GUSTOĆA, g/cm^3
A1	18,77	8,95	8,38	5,581	1,408	3,964
A2	19,04	9,85	8,5	5,791	1,594	3,633
A3	19,57	9,25	8,63	5,812	1,562	3,720
A4	18,26	9,1	7,38	4,356	1,226	***3,552***
A5	17,87	9,39	8,51	5,217	1,428	3,653
A6	19,26	7,78	8,73	5,294	1,308	4,047
A7	19,64	7,61	9,28	5,039	1,387	3,633
A8	18,6	10,65	9,15	6,824	1,813	3,765
A9	18,67	8,51	8,67	5,021	1,378	3,645
A10	19,35	10,22	9,26	6,864	1,831	3,748
B1	18,97	9,46	8,91	6,154	1,599	3,849
B2	18,86	10,72	9,85	7,6	1,991	3,816
B3	17,88	8,04	9,01	4,918	1,295	3,797
B4	18,4	9,12	9,7	6,182	1,628	3,798
B5	17,83	9,27	8,31	5,686	1,374	4,140
B6	18,3	9,29	8,13	5,186	1,382	3,752
B7	19,16	10,03	8,05	5,706	1,547	3,688
B8	19,44	8,21	7,3	4,144	1,165	3,557
B9	19,2	10,31	7,21	5,471	1,427	3,833
B10	18,76	8,25	6,63	3,788	1,026	3,692
C1	18,88	8,98	9,1	5,579	1,543	3,616
C2	19,21	9,97	9,1	6,651	1,743	3,816
C3	19,45	8,19	11,15	6,584	1,776	3,707
C4	19,46	7,19	8,39	4,301	1,174	3,664
C5	18,84	7,24	9,1	4,467	1,241	3,599
C6	18,79	8,62	7,14	4,389	1,156	3,795
C7	19,23	10,24	8,38	6,085	1,650	3,688
C8	18,58	8,74	10,02	6,301	1,627	3,872
C9	18,5	8,94	7,51	6,704	1,242	***5,397***
C10	19,77	10,31	7,76	5,909	1,582	3,736
PROSJEČNA GUSTOĆA						**3,806**

Srednja vrijednost gustoće keramike nakon sinteriranja određene omjerom volumena (izmjerenih dimenzija kvadra) i mase za uzorke s 20 % otpadnog praha iznosi 3,806 g/cm^3. Pritom minimalna izračunata gustoća iznosi 3,552, a maksimalna 5,397 g/cm^3, što se znatno razlikuje od teorijske vrijednosti gustoće Al_2O_3.

Tablica 7 Parametri uzoraka s 0 % sekundarnog praha poslije sinteriranja

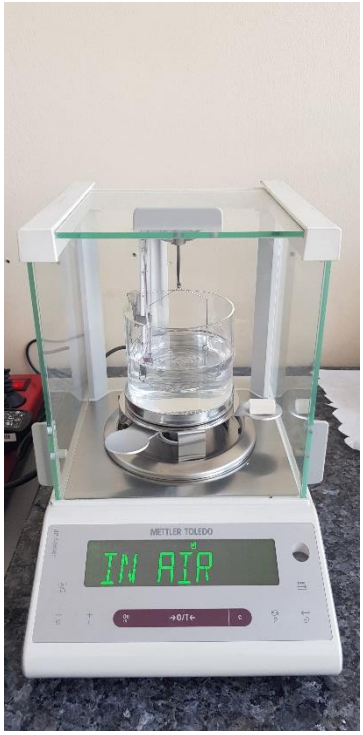
UZORAK	***a*** **DUŽINA, mm**	***b*** **ŠIRINA, mm**	***c*** **VISINA, mm**	***m*** **MASA, g**	***V*** **VOLUMEN, cm^3**	***ρ*** **IZRAČUNATA GUSTOĆA, g/cm^3**
A I	18,53	9,28	6,71	4,538	1,154	3,933
A II	18,81	10,51	6,47	4,653	1,279	3,638
A III	16,89	8,1	8,26	4,062	1,130	3,595
A IV	18,32	8,62	6,43	3,913	1,015	3,854
A V	18,38	8,95	8,14	5,122	1,339	3,825
A VI	18,6	10,3	9,57	6,675	1,833	3,641
A VII	19,11	8,89	7,55	5,888	1,283	***4,590***
A VIII	18,09	9,25	8,14	5,294	1,362	3,887
A IX	18,69	8,72	6,23	3,966	1,015	3,906
A X	18,68	8,99	8,92	5,34	1,498	3,565
B I	18,97	9,08	8,54	5,235	1,471	3,559
B II	18,26	8,55	8,06	4,699	1,258	3,734
B III	19,04	9,06	9,05	5,133	1,561	***3,288***
B IV	18,27	8,06	9,28	5,158	1,367	3,775
B V	18,97	10,27	8,92	6,021	1,738	3,465
B VI	19,31	10,11	8,1	5,481	1,581	3,466
B VII	18,5	9	9,99	6,028	1,663	3,624
B VIII	18,52	9,25	9,14	5,762	1,566	3,680
B IX	18,69	8,77	8,46	5,337	1,387	3,849
B X	18,96	8,44	9,4	5,485	1,504	3,646
C I	18,47	9,83	9,52	6,349	1,728	3,673
C II	19,42	8,24	8,85	5,044	1,416	3,562
C III	18,64	9,02	9,01	5,826	1,515	3,846
C IV	18,95	7,83	8,93	4,941	1,325	3,729
C V	18,91	9,24	8,95	5,825	1,564	3,725
C VI	19,02	9,06	9,05	5,736	1,560	3,678
C VII	19,17	9,49	8,25	5,296	1,501	3,529
C VIII	18,96	8,92	8,19	5,237	1,385	3,781
C IX	19,29	9,53	8,09	5,243	1,487	3,525
C X	19,56	8,86	7,69	4,953	1,333	3,717
PROSJEČNA GUSTOĆA						**3,709**

Srednja vrijednost gustoće keramike nakon sinteriranja određene omjerom volumena (izmjerenih dimenzija kvadra) i mase za uzorke s 0 % otpadnog praha iznosi 3,709 g/cm^3. Pritom minimalna izračunata gustoća iznosi 3,288 g/cm^3, a maksimalna 4,590 g/cm^3, što se ponovo znatno razlikuje od teorijske vrijednosti gustoće Al_2O_3.

4.4.2. Mjerenje gustoće primjenom Arhimedove metode

Na analitičkoj vagi „Mettler Toledo JP703C“ izmjerena je gustoća sinteriranih uzoraka. Princip rada vage temelji se na Arhimedovu zakonu. Mjeri se masa uzorka na zraku i masa uzorka u mediju poznate gustoće i temperature. Poznavanje temperature medija, moguće vibracije te pojava mjehurića u mediju bitne su stavke ovog postupka. Pojava mjehurića u mediju može loše utjecati na rezultat zbog moguće pojave uzgonske sile na uronjeni uzorak. U ovom slučaju korišteni medij je destilirana voda. Prema izrazu (2) gustoća je omjer mase i volumena tijela, no gustoću je na taj način teško precizno izračunati u slučaju složene geometrije uzoraka, te se za točnije izračune primjenjuje Arhimedova metoda mjerenja gustoće, koja kaže da je tijelo uronjeno u tekućinu lakše za težinu istisnute tekućine.

Postupak mjerenja gustoće vrlo je jednostavan. Na samome početku mjerenja potrebno je unesti određene podatke u vagu (u kakvom mediju mjerimo gustoću, temperaturu medija). Nakon toga mjeri se masa uzorka na zraku (Slika 28), te se zatim uzorak spušta u vodu (Slika 29) i mjeri prividna masa uzorka u vodi.



Slika 28. Mjerenje mase uzorka na zraku

Slika 29. Mjerenje mase uzorka u mediju

Procesor unutar vage „Metller Toledo Jewellery JP703C“ primjenom izraza (3) izračunava stvarnu vrijednost gustoće uzoraka:

$$\rho = \frac{m_z}{m_z - m_m}(\rho_{medija} - \rho_{zraka}) + \rho_{zraka} \qquad \textbf{(3)}$$

pri čemu je:

ρ – gustoća uzorka, g/cm^3

m_z – masa uzorka na zraku, g

m_m – masa uzorka u mediju, g

ρ_{medija} – gustoća medija, g/cm^3

ρ_{zraka} – gustoća zraka (pri sobnoj temperaturi, ρ_{zraka} =0,0012 g/cm^3).

Tablica 8 Izmjerene vrijednosti gustoća uzoraka s 20 % sekundarnog praha

UZORAK	IZMJERENA GUSTOĆA, g/ cm^3
A1	3,853
A2	***3,861***
A3	3,851
A4	3,848
A5	3,839
A6	3,832
A7	3,835
A8	3,833
A9	3,829
A10	3,835
B1	3,844
B2	3,855
B3	3,851
B4	***3,807***
B5	3,849
B6	3,851
B7	3,843
B8	3,846
B9	3,848
B10	3,837
C1	3,842
C2	3,84
C3	3,841
C4	3,84
C5	3,84
C6	3,849
C7	3,843
C8	3,845
C9	3,839
C10	3,84

Srednju izmjerenu vrijednost gustoće nakon sinteriranja može se dobiti tako da se zbroje sve dobivene vrijednosti i podijele s brojem uzoraka (u ovom slučaju 30 uzoraka). Srednja vrijednost gustoće uzoraka s 20 % sekundarnog praha iznosi **3,842** g/cm^3. Minimalna vrijednost Arhimedove gustoće je 3,807 g/cm^3, a maksimalna 3,861 g/cm^3.

Tablica 9 Izmjerene vrijednosti gustoća uzoraka s 0 % sekundarnog praha

UZORAK	IZMJERENA GUSTOĆA, g/ cm^3
A I	3,869
A II	3,866
A III	3,861
A IV	3,855
A V	3,861
A VI	3,866
A VII	3,861
A VIII	***3,849***
A IX	3,863
A X	3,86
B I	3,851
B II	3,863
B III	3,867
B IV	3,863
B V	3,864
B VI	3,859
B VII	3,854
B VIII	***3,971***
B IX	3,876
B X	3,863
C I	3,863
C II	3,869
C III	3,873
C IV	3,871
C V	3,866
C VI	3,877
C VII	3,877
C VIII	3,871
C IX	3,867
C X	3,872

Srednja vrijednost gustoće uzoraka s 0 % sekundarnog praha iznosi **3,868** g/cm^3. Minimalna vrijednost Arhimedove gustoće je 3,849 g/cm^3, a maksimalna 3,971 g/cm^3. Uzorci bez sekundarnog praha imaju nešto veću gustoću u odnosu na uzorke sa sekundarnim prahom. Kod obje skupine uzoraka, tj. i sa i bez otpadnog praha, primijećeno je da se rezultati određivanja gustoće Arhimedovom metodom znano manje rasipaju nego rezultati dobiveni geometrijskim

putem, tj. mjerenjem dimenzija tijela i dijeljenjem volumena kvadra s izmjerenom masom. Zaključuje se da je Arhimedova metoda mjerenja gustoće znatno preciznija od geometrijske metode. Na pogrešku određivanja gustoće keramike geometrijskom metodom sigurno je utjecao i nesavršeni oblik sinteriranih keramičkih kvadratičnih uzoraka, netočnost mjerenja duljina pomičnim mjerilom, kao i pogreška volumena nastala neuzimanjem u obzir smanjenja geometrijskog volumena kvadra utiskivanjem oznaka na površinu uzoraka prije sinteriranja.

Tablica 10 Prikaz srednjih vrijednosti Arhimedovih gustoća uzoraka

Udio otpadnog praha, %	Srednja vrijednost gustoća, g/ cm^3	
	Prije sinteriranja	Poslije sinteriranja
20	2,498	3,806
0	2,365	3,709

Tablica 10 prikazuje srednje vrijednosti gustoća prije i poslije sinteriranja. Uslijed sinteriranja došlo je do srašćivanja zrna keramike te posljedično do povećanja gustoće.

Teoretska vrijednost gustoće aluminij oksidne keramike nakon sinteriranja iznosi ρ = 3,896 g/cm^3. Pomoću tog podatka može se izračunati relativna gustoća, odnosno omjer izražen u postocima između postignute gustoće i teorijske gustoće aluminijeve oksidne keramike. Tablica 11 prikazuje izračunate vrijednosti relativne gustoće.

Tablica 11 Prikaz relativne gustoće aluminijeve oksidne keramike

Udio otpadnog praha, %	Srednja vrijednost Arhimedove gustoće poslije sinteriranja, g/ cm^3	Teorijska gustoća, g/ cm^3	Relativna gustoća, %
20	3,806	3,896	97,69
0	3,709		95,20

Iz prikaza relativne gustoće se da zaključiti da aluminijeva oksidna keramika s dodatkom otpadnog praha (u ovom slučaju 20 % dodanog sekundarnog praha) ima nešto veću gustoću u odnosu na uzorke bez sekundarnog praha zbog organskih dodataka koji se već nalaze u sekundarnom prahu i koji pospješuju zgušnjavanje tijekom sinteriranja.

4.5. Sakupljanje sinteriranih uzoraka

Keramički materijal tijekom sinteriranja se skuplja, tj. smanjuju se dimenzije uzoraka. Uslijed isparavanja vode i ishlapljivanja organskih komponenata također dolazi do smanjenja mase.

S obzirom na to da se radi o smanjenju dimenzija, sakupljanje se može računati kao postotak promjene dimenzije, prema sljedećem izrazu:

$$\Delta \boldsymbol{x} = \left| \frac{\boldsymbol{x_2} - \boldsymbol{x_1}}{\boldsymbol{x_1}} \right| * \mathbf{100} \qquad \textbf{(4)}$$

pri čemu je:

Δx – veličina za koju se određuje promjena (dimenzija *a*, *b* ili *c*), %

x_1 – dimenzija uzorka (*a*, *b* ili *c*) prije sinteriranja, mm

x_2 – dimenzija uzorka (*a*, *b* ili *c*) poslije sinteriranja, mm.

Tablica 12 Dimenzijske promjene uzoraka s 20 % sekundarnog praha

UZORAK	Δ*a*, %	Δ*b*, %	Δ*c*, %	prosječno sakupljanje uzorka, %
A1	15,640	12,683	12,435	13,586
A2	13,846	11,738	12,371	12,652
A3	12,673	11,314	12,652	12,213
A4	14,991	11,650	13,380	13,340
A5	13,337	13,376	13,252	13,322
A6	12,455	12,878	14,496	13,276
A7	12,672	11,717	12,038	**12,142**
A8	12,676	12,201	13,352	12,743
A9	13,163	12,268	12,513	12,648
A10	12,995	12,199	12,061	12,418
B1	14,279	11,836	11,957	12,691
B2	12,523	11,987	12,909	12,473
B3	11,660	11,745	14,435	12,613
B4	14,458	13,555	13,238	13,750
B5	13,698	13,687	14,330	**13,905**
B6	11,208	12,770	13,603	12,527
B7	13,538	13,160	13,627	13,442
B8	12,786	11,910	13,405	12,700
B9	13,824	12,255	12,287	12,789
B10	14,142	13,158	13,559	13,620
C1	13,035	12,390	12,162	12,529
C2	12,840	12,697	13,580	13,039
C3	13,938	12,313	11,927	12,726
C4	12,814	11,779	13,505	12,699
C5	12,250	14,723	13,907	13,627
C6	12,848	12,309	11,743	12,300
C7	13,065	12,479	12,708	12,751
C8	15,660	11,538	13,172	13,457
C9	11,356	12,610	13,279	12,415
C10	12,367	15,004	12,907	13,426
PROSJEČNO SKUPLJANJE S ODSTUPANJEM				**12,93 ± 0,5 %**

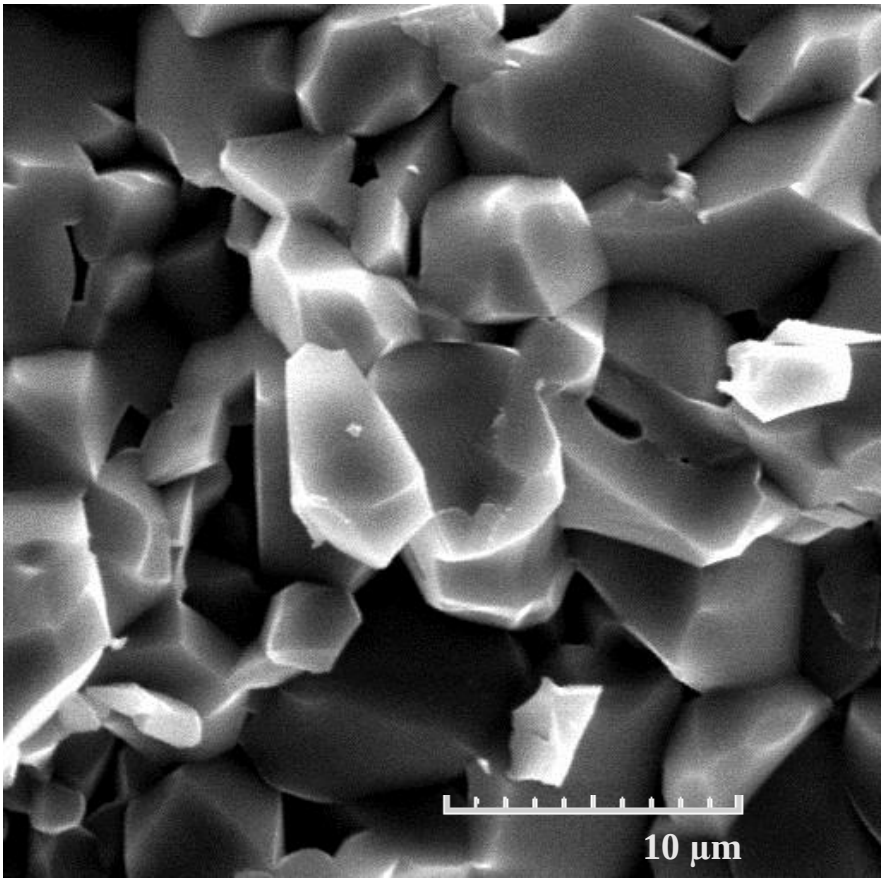
Tablica 13 Dimenzijske promjene uzoraka s 0 % sekundarnog praha

UZORAK	Δ*a*, %	Δ*b*, %	Δ*c*, %	prosječno sakupljanje uzorka, %
A I	16,078	13,994	13,419	14,497
A II	14,616	14,064	17,263	15,315
A III	14,697	14,826	13,779	14,434
A IV	16,727	14,653	14,608	15,330
A V	17,058	15,005	13,771	15,278
A VI	16,292	13,808	11,059	13,720
A VII	14,305	13,689	13,018	13,671
A VIII	15,900	14,033	14,675	14,869
A IX	16,038	14,089	14,540	14,889
A X	13,197	13,308	12,118	12,874
B I	13,616	12,943	11,868	12,809
B II	15,697	13,549	14,164	14,470
B III	13,178	11,437	13,314	12,643
B IV	17,068	13,612	12,287	14,322
B V	13,181	12,596	15,849	13,875
B VI	13,213	12,770	8,886	**11,623**
B VII	15,641	13,958	11,749	13,783
B VIII	13,780	13,551	14,977	14,103
B IX	16,263	14,689	13,937	14,963
B X	14,518	14,402	12,150	13,690
C I	15,197	13,239	12,900	13,779
C II	13,071	14,077	12,376	13,175
C III	16,525	14,906	13,697	15,043
C IV	12,350	12,318	12,878	12,515
C V	13,850	11,748	13,942	13,180
C VI	14,170	13,960	12,136	13,422
C VII	13,493	20,252	13,158	**15,634**
C VIII	13,346	13,816	10,978	12,713
C IX	12,078	14,452	13,753	13,428
C X	13,375	12,537	11,913	12,608
PROSJEČNO SKUPLJANJE S ODSTUPANJEM				**13,888 ± 1,01 %**

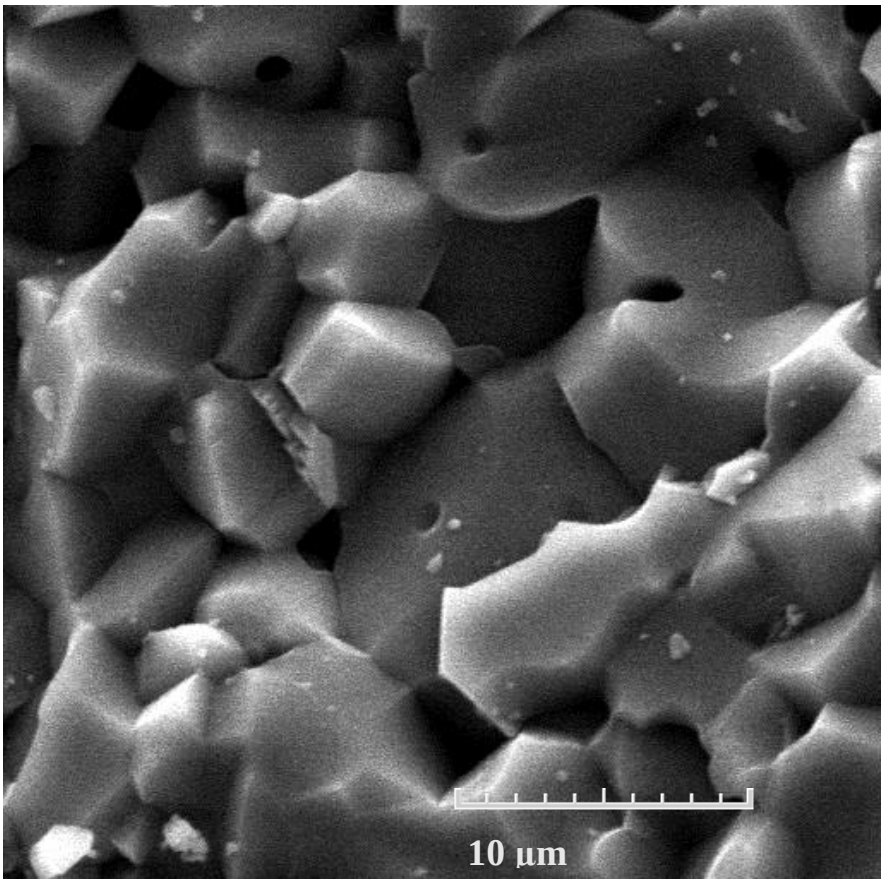
4.6. Analiza mikrostrukture na SEM-u

Skenirajućim elektronskim mikroskopom, SEM („Tescan Vega 3“) snimljene su slike mikrostrukture aluminijeve oksidne keramike bez i s dodatkom 20 % sekundarnog praha. SEM radi na principu izbijanja elektrona s površine uzoraka. Elektroni se na putu između katode i anode ubrzavaju i nalaze se pod visokim naponom. Nadalje, elektroni se fokusiraju i usmjeravaju pomoću magnetskih leća na površinu ispitnog uzroka. Za vrijeme rada sve se nalazi pod vakuumom. Današnji elektronski mikroskopi postižu mogućnost razlučivanja od 0,1 nm (nanometar; 1 nm = 10^{-9} m) i povećanje od čak 1 000 000 puta. [12].

Slika 30 prikazuje mikrostrukturno stanje uzorka s 20 % sekundarnog praha, a Slika 31 mikrostrukturu bez sekundarnog praha. Za obje snimke korišteno je povećanje od 5000 puta.



Slika 30. Mikrostruktura uzorka nakon sinteriranja s 20 % sekundarnog praha



Slika 31. Mikrostruktura uzorka nakon sinteriranja bez sekundarnog praha

Na obje snimke mikrostrukture keramičkih materijala bez i s 20 % sekundarnog praha može se vidjeti da je veličina zrna približno jednaka. Zrna su nepravilnog oblika te se na temelju priložene mjerne skale može se vidjeti da je maksimalna primijećena veličina zrna reda veličine 8 µm. Dodatak otpadnog praha nije utjecao na dobivenu mikrostrukturu nakon postupka sinteriranja.

5. ZAKLJUČAK

Tijekom strojne obrade sirovca aluminijeve oksidne keramike u zelenom stanju nastaje sekundarni (otpadni) prah, koji se može ponovo iskoristiti u proizvodnji, te na taj način, recikliranjem, sniziti proizvodne troškove novih keramičkih proizvoda. Ako se otpadni prah ne može reciklirati, a kako ga se ne može ga ni oporabiti za dobivanje energije, on se smije odlagati na uređena odlagališta otpada. Otpadni prah aluminijeva oksida mogao bi negativno utjecati na svojstva vodenih suspenzija te na povećanje gustoće zbog toga što sam otpadni prah sadrži aditive i veziva.

Aluminijeva oksidna keramika s 20 % otpadnog praha ima nešto veću gustoću u odnosu na gustoću uzoraka bez sekundarnog praha zbog organskih dodataka koji se već nalaze u sekundarnom prahu i ishlape nakon sinteriranja. Usporedba rezultata mjerenja gustoće pomoću dvaju metoda, geometrijskom i Arhimedovom, pokazala je da je Arhimedova metoda mjerenja gustoće znatno preciznija od geometrijske metode.

Određeno je prosječno skupljanje od 12,93 % ± 0,51 % kod uzoraka s 20 % sekundarnog praha i prosječno sakupljanje od 13,89 % ± 1,01 % kod uzoraka bez sekundarnog praha. Može se zaključiti, uz navedena odstupanja, da nema značajne razlike u skupljanju keramike s ili bez dodatka otpadnog praha. Snimljena je mikrostruktura na kojoj se vidi da uzorci s i bez dodatka otpadnog praha imaju zrna nepravilnog oblika i približno su jednakih veličina. Sekundarni prah nije utjecao na dobivenu mikrostrukturu nakon sinteriranja te se iz navedenog može zaključiti da glavni utjecaj na mikrostrukturu ima režim sinteriranja, a ne dodatak otpadnog praha.

Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da postoji opravdani potencijal recikliranja otpadnog praha aluminijeva oksida, no nužno je provesti daljnju karakterizaciju keramike, prvenstveno mehaničkih svojstava kao što su tvrdoća, lomna žilavost, čvrstoća i kemijska postojanost.

LITERATURA

[1] Filetin T., Indof J. Svojstva i primjena materijala: Zagreb; 2013.

[2] Filetin T. Tehnička keramika - Sveučilišni priručnik [prijevod djela Brevier Technische Keramik]: Zagreb; 2005.

[3] Filetin T. Materijali u strojarstvu Zagreb; 1993.

[4] Tekuće staklo ili keramika za auto - Silane Guard https://hr.silane-guard-official.site/%C4%8Dlanak/49_teku%C4%87e%20staklo%20ili%20keramika%20za%20auto (pristupljeno 21.01.2020.)

[5] 911 TePCCB-T. https://www.total911.com/technology-explained-porsche-carbon-ceramic-brakes/ (pristupio 09.01.2020.)

[6] Ceramic-based biomaterials for tissue engineering and regenerative medicine, plus more inside https://ceramics.org/ceramic-tech-today/acers-news/ceramic-based-biomaterials-for-tissue-engineering-and-regenerative-medicine-plus-more-inside-may-2019-acers-bulletin (pristupio 09.01.2020.)

[7] Oksid keramika - aluminij oksid https://www.ceramtec.de/werkstoffe/aluminiumoxid/ (pristupio 22.01.2020.)

[8] (Al2O3) Ok-ao. https://www.ceramtec.de/werkstoffe/aluminiumoxid/ (pristupio 09.02.2020.)

[9] Poticanje energetske efikasnosti u Hrvatskoj http://www.enu.fzoeu.hr/hio/zeleni-ured/savjeti-za-zeleni-ured/otpad (pristupio 18.02.2020.).

[10] S. Hoda IZ, B. Baruti, M. Sadiku, M. Kelmendi i A. Hoda. Priprava aluminij-oksidne (α-Al2O3) keramike visoke čistoće za oblikovanje ekstrudiranjem2014.

[11] Vukšić, M., Žmak, I., Ćurković, L., Ćorić, D.: Effect of Additives on Stability of Alumina—Waste Alumina Suspension for Slip Casting: Optimization Using BoxBehnken Design, Material http://pubs.sciepub.com/ajcea/1/5/5/index.html (pristupio 16.02.2020.)

[12] Mršić, G., Žugaj, S.: Analiza GSR čestica upotrebom elektronskog mikroskopa (SEM/EDX), Policija i sigurnost, 16(3-4), 2007 https://hrcak.srce.hr/79261 (pristupio 17.02.2020.)