

Dvostupanjski i konvencionalno sinterirana keramika Al₂O₃ koja sadrži otpadni prah Al₂O₃: usporedba gustoće i mikrostrukture

Bukovac, Luka

Master's thesis / Diplomski rad

2019

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:235:313210>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-18**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Luka Bukovac

Zagreb, 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

dr. sc. Irena Žmak, izv. prof.

Student:

Luka Bukovac

Zagreb, 2019.

Ovaj rad izrađen je na Zavodu za materijale Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu uz financijsku potporu Hrvatske zaklade za znanost projektom IP-2016-06-6000 *Napredna monolitna i kompozitna keramika za zaštitu od trošenja i korozije* (WECOR).

IZJAVA

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu, uz nadzor mentorice dr.sc. Irene Žmak izv. prof. Zahvaljujem asistentu Milanu Vukšiću na pruženoj pomoći prilikom izvođenja eksperimentalnog dijela i prof. dr. sc. Lidji Ćurković na stručnim savjetima i susretljivosti.

Luka Bukovac



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske radove studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment,
inženjerstvo materijala te mehatronika i robotika

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

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **LUKA BUKOVAC** Mat. br.: **0035198653**

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Dvostupanjski i konvencionalno sinterirana keramika Al_2O_3 koja sadrži otpadni prah Al_2O_3 : usporedba gustoće i mikrostrukture**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Two-step and conventionally sintered aluminium oxide ceramics which contains waste aluminium oxide powder: a comparison of density and microstructure**

Opis zadatka:

Aluminijeva oksidna keramika je zbog svojih iznimnih svojstava, kao što su visoka električna otpornost, čvrstoća i tvrdoća te otpornost trošenju i koroziji, najšire primjenjivana tehnička keramika. Prilikom obrade keramičkog sirovca stvara se otpadni keramički prah. Iako za okoliš ovaj otpad nije opasan, potrebno ga je zbrinuti u skladu s propisima o gospodarenju otpadom. Recikliranjem otpadnog praha, na način da ga se iskoristi umjesto dijela novog praha, smanjili bi se troškovi zbrinjavanja otpada i snizili proizvodni troškovi novih keramičkih proizvoda.

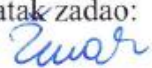
Sinteriranje keramike je definirano kao proces spontanog zgušnjavanja poroznog tijela (sirovca) pri visokim temperaturama, pri čemu dolazi do skupljanja uzorka, smanjenja poroznosti i povećanja čvrstoće materijala. Prilikom konvencionalnog sinteriranja keramike u posljednjoj fazi često dolazi do nekontroliranog i ubrzanog rasta zrna uslijed migracije granica zrna, čime se narušavaju funkcionalna svojstva materijala. Jedan od nekonvencionalnih postupaka sinteriranja, koji se temelji na razumijevanju kompetitivnih kinetičkih procesa kao što su zgušnjavanje i rast zrna u nanočestičnom sustavu, je dvostupanjsko sinteriranje (engl. two-step sintering). Ključni parametri ovog postupka su temperatura T_1 , za postizanje kritične gustoće, i niža temperatura T_2 , za zgušnjavanje bez rasta zrna.

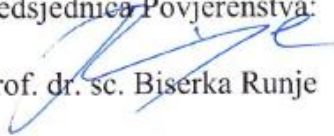
U ovom radu potrebno je pripremiti stabilne vodene suspenzije praha Al_2O_3 koji sadrži 20 % mase otpadnog praha Al_2O_3 . Reološka svojstva suspenzija trebaju omogućiti izradu uzoraka lijevanjem u gipsani kalup (engl. slip casting). Sirovce sinterirati u konvencionalnoj peći dvostupanjskim postupkom te ispitati mikrostrukturu dobivenih uzoraka i Arhimedovu gustoću. Prema prethodnom istraživanju, usporediti parametre mikrostrukture i gustoću dvostupanjski i konvencionalno sinterirane Al_2O_3 keramike koja sadrži 20 % otpadnog praha Al_2O_3 . U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:
26. rujna 2019.

Rok predaje rada:
28. studenog 2019.

Predvideni datum obrane:
04. prosinca 2019.
05. prosinca 2019.
06. prosinca 2019.

Zadatak zadao:

prof. dr. sc. Irena Žmak

Predsjednica Povjerenstva:

prof. dr. sc. Biserka Runje

SADRŽAJ

POPIS SLIKA.....	II
POPIS TABLICA	IV
POPIS OZNAKA.....	V
SAŽETAK	VI
SUMMARY	VII
1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	2
2.1 Općenito o keramici	2
2.2 Postupci proizvodnje i obrade tehničke keramike.....	7
2.2.1 Proizvodnja praha	9
2.2.2 Oblikovanje sirovca	10
2.2.3. Konvencionalno (jednostupanjsko) sinteriranje	16
2.2.4. Dvostupanjsko sinteriranje.....	18
3 ALUMINIJEVA OKSIDNA (Al_2O_3) KERAMIKA.....	20
3.1 Općenito o aluminiju.....	20
3.2 Svojstva aluminijevog oksida.....	22
3.3 Mikrostruktura.....	24
3.4 Dobivanje aluminij-oksidnog praha	25
3.5 Sinteriranje	26
3.6 Primjena	27
4 EKSPERIMENTALNI DIO	28
4.1 Priprema uzoraka.....	28
4.2 Postupak izrade uzoraka.....	28
4.3 Brušenje uzoraka	37
4.4 Sinteriranje uzoraka.....	38
4.5 Mjerenje gustoće uzoraka.....	42
4.6 Snimanje mikrostrukture uzoraka	46
5 ZAKLJUČAK.....	48
LITERATURA	49

POPIS SLIKA

Slika 1. Prikaz zubne krunice izrađene od cirkonij-oksidge keramike	3
Slika 2. Keramičke disk kočnice.....	3
Slika 3. Utjecajni faktori na svojstva i mikrostrukturu keramike	7
Slika 4. Postupak proizvodnje keramike prikazan u fazama	8
Slika 5. Prikaz keramičkih prahova različitih vrsta	9
Slika 6. Obrada sirovca	10
Slika 7. Jednostrano i dvostrano prešanje	11
Slika 8. Prikaz faza suhog prešanja.....	12
Slika 9. Izostatičko prešanje	12
Slika 10. Prikaz otpadnog praha	14
Slika 11. 3R.....	15
Slika 12. Smanjenje volumena uslijed sintiranja.....	16
Slika 13. Faze sintiranja.....	17
Slika 14. Prikaz dvostupanjskog sintiranja	18
Slika 15. Mikrostrukturne razlike	19
Slika 16. Boksit.....	20
Slika 17. Mikrostruktura sintirane aluminijske oksidge keramike	24
Slika 18. Dobivanje aluminijske oksidge keramike u prahu	25
Slika 19. Analitička vaga	29
Slika 20. Otapanje PVA.....	29
Slika 21. Vaganje primarnog i sekundarnog praha	30
Slika 22. Al_2O_3 kuglice	31
Slika 23. Mljevenje u kugličnom mlinu.....	31
Slika 24. Ultrazvučna kupelj.....	32
Slika 25. Viskozimetar.....	33
Slika 26. Shema viskozimetra.....	33
Slika 27. Ovisnost prividne viskoznosti o smičnoj brzini.....	35
Slika 28. Lijevanje suspenzije u kalupe	36
Slika 29. Brusni uređaj.....	37
Slika 30. Brušeni uzorci	37
Slika 31. Električna peć za sintiranje.....	38
Slika 32. Jednostupanjsko sintiranje uzoraka 1-3.....	39

Slika 33. Dijagram dvostupanjskog sinteriranja uzoraka 4-9	40
Slika 34. Dijagram dvostupanjskog sinteriranja uzoraka 10-15	41
Slika 35. Mjerenje mase uzorka na zraku	42
Slika 36. Mjerenje gustoće uzoraka	43
Slika 37. Mikrostruktura jednostupanjskog ispitnog tijela	46
Slika 38. Mikrostruktura dvostupanjskog ispitnog tijela	46

POPIS TABLICA

Tablica 1 Svojstva polikristalnog aluminijevog oksida različite čistoće.	22
Tablica 2. Specifični toplinski kapacitet Al_2O_3	23
Tablica 3. Svojstva sinteriranja Al_2O_3 pri različitim temperaturama	26
Tablica 4. Područja primjene aluminijeve oksidne keramike	27
Tablica 5. Dobivene vrijednosti gustoća.....	44

POPIS OZNAKA

OZNAKA	MJERNA JEDINICA	ZNAČENJE
c_p	J/(kg·K)	specifični toplinski kapacitet
L	cm	efektivna duljina vretena
M	N·cm	okretni moment vretena
m_m	g	masa uzorka u mediju
m_z	g	masa uzorka na zraku
R_b	cm	polumjer komore
R_c	cm	polumjer vretena
t	min	vrijeme
t_{uk}	min	ukupno vrijeme
t_1	min	vrijeme držanja na temperaturi ϑ_1
t_2	min	vrijeme držanja na temperaturi ϑ_2
V	cm ³	volumen uzorka
α	-	korekcijski faktor
γ	s ⁻¹	smična brzina
η	Pa·s	prividna viskoznost
ϑ_1	°C	prva temperatura sinteriranja
ϑ_2	°C	druga temp. sinteriranja
λ	W/(m·K)	koeficijent toplinske vodljivosti
ρ_{medija}	g/cm ³	gustoća medija
$\rho_{stvarna}$	g/cm ³	stvarna gustoća uzorka
$\rho_{sr.}$	g/cm ³	srednja vrijednost stvarne gustoće
σ	-	standardna devijacija
ω	rad/s	kutna brzina vretena

SAŽETAK

Rad prikazuje svojstva i primjenu aluminijske oksidne keramike, te usporedbu njene gustoće i mikrostrukture primjenjujući dva različita postupka sinteriranja – jednostupanjsko (konvencionalno) i dvostupanjsko. Otpadni prah aluminijske oksidne keramike nastaje tijekom zelene obrade sirovca i zahtjeva poseban način zbrinjavanja. Dodavanjem otpadnog praha, došlo je do porasta prividne viskoznosti Al_2O_3 vodene suspenzije. Na temelju provedenih mjerenja stvarne gustoće, izračuna relativne gustoće i analiziranja mikrostrukture, dobiveni su podaci i informacije o efikasnosti postupaka sinteriranja. U radu je primjenom dvostupanjskog sinteriranja postignuta jednoličnija mikrostruktura sitnijeg zrna, te veće vrijednosti stvarne i relativne gustoće u odnosu na konvencionalno sinterirane uzorke. Stoga postupak dvostupanjskog sinteriranja ima prednost u odnosu na konvencionalno sinteriranje.

Ključne riječi: aluminijski oksid, aluminij-oksidi, Al_2O_3 , otpadni prah, dvostupanjsko, sinteriranje, gustoća, mikrostruktura.

SUMMARY

This Master's thesis describes the properties and applications of aluminum oxide ceramics, and compares its density and microstructure using two different sintering processes: one-step (conventional) and two-step sintering. Waste powder of aluminum oxide ceramics is generated during green processing of the raw material and requires special disposal. Addition of the waste powder resulted in an increase in the apparent viscosity of the Al_2O_3 aqueous suspension. On the basis of actual density measurements, relative density calculations and microstructure analysis, data and information on the efficiency of sintering processes were obtained. In the thesis, two-step sintering resulted in a more uniform microstructure of finer grains, and higher values of real and relative density compared to conventionally sintered samples. Therefore, the two-step sintering process has an advantage over conventional sintering.

Key words: aluminum oxide, alumina, Al_2O_3 , waste powder, two step, sintering, density, microstructure.

1. UVOD

Aluminijeva oksidna keramika (Al_2O_3) jedna je od najistraživanijih materijala tehničke keramike, no njezin potencijal još uvijek nije potpuno iscrpljen do kraja. Idealna je za primjenu u područjima visokih temperatura i visokih trošenja materijala, zbog izvrsnih toplinskih i triboloških svojstava. Kvaliteta polazne sirovine i način sinteriranja definiraju joj mikrostrukturu, a time i konačna svojstva proizvoda. Posjeduje više vrijednosti tvrdoće i tlačne čvrstoće u odnosu na metalne materijale. Glavni nedostaci su joj iznimno visoka krhkost, slaba otpornost na toplinski umor i niska vlačna čvrstoća. Razvojem novih tehnologija i novih postupaka proizvodnje ti nedostaci nastoje se svesti na minimum. Primjenjuje se u gotovo svim granama industrije, od elektrotehnike za izradu izolacijskih dijelova, medicine za izradu koštanih i zubnih implantata, strojarstva za izradu brtvenih pločica cilindara, zavarivačkih sapnica, do kemijske industrije za izradu filtara i nosača katalizatora.

2. TEORIJSKI DIO

2.1 Općenito o keramici

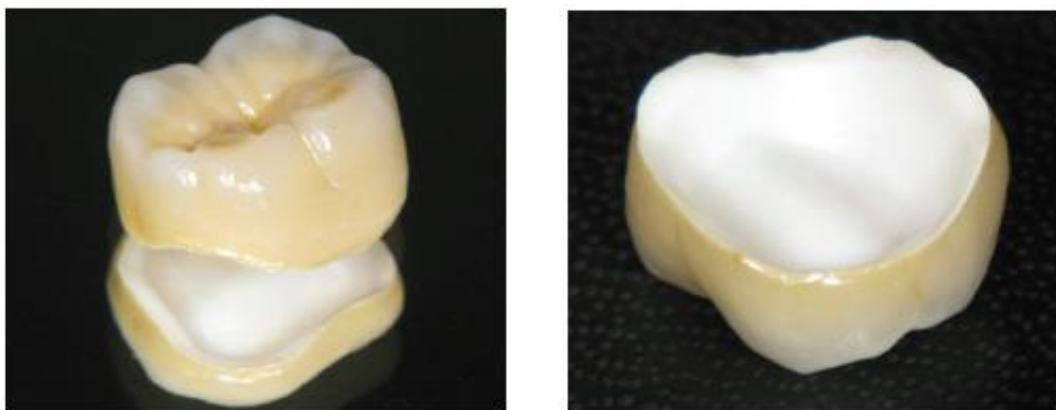
Keramički materijali su materijali anorganskog porijekla koji nastaju oblikovanjem i pečenjem polazne sirovine - praha. Njezine čestice povezane su jakim ionskim i/ili kovalentnim vezama. Dijeli se u dvije osnovne skupine – tehničku i tradicionalnu keramiku. Tehnička keramika dobiva se iz sintetskih sirovina i obuhvaća materijale koji se koriste u tehničke svrhe. Njezina mikrostruktura je homogenija i daleko manje poroznija u odnosu na tradicionalnu keramiku, zbog prisutnosti karbida i nitrida. Tradicionalna keramika dobiva se iz prirodnih sirovina (npr. glina) i sadrži silikate koji povećavaju poroznost. Neke od prednosti tehničke keramike su:

- visoka tvrdoća
- visok modul elastičnosti
- visoka tlačna čvrstoća
- niska toplinska provodljivost i rastezljivost
- visoka korozijska postojanost
- mala gustoća
- odlična izolacijska svojstva
- dobra otpornost na trošenje itd.

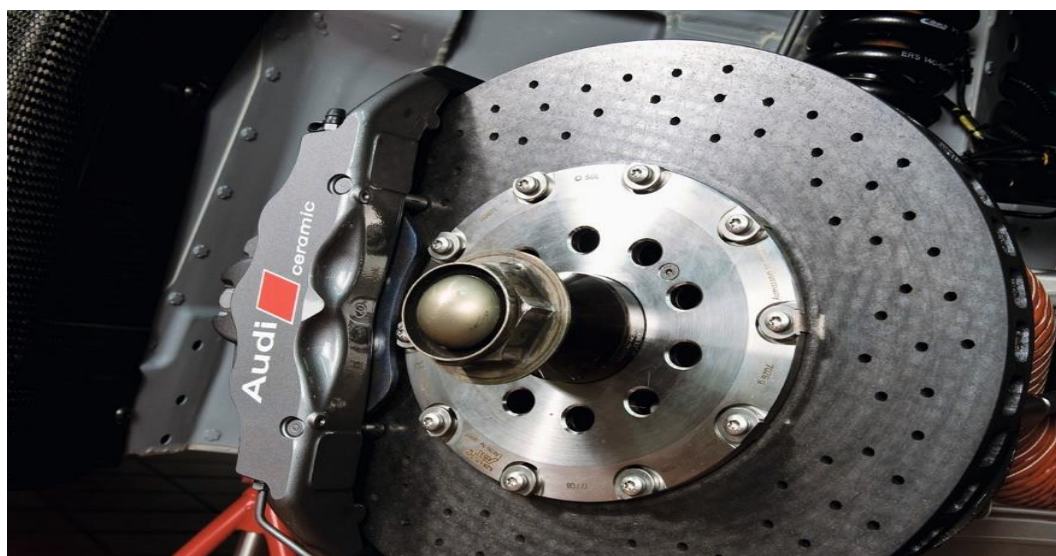
Nedostaci tehničke keramike su:

- visoki troškovi priprave sirovina
- visoki troškovi postupaka oblikovanja
- visoka krhkost
- izrazito niska vlačna čvrstoća
- niska otpornost na toplinski umor [1].

Znanstveno područje koje proučava mikro i makrostrukturu keramike naziva se keramografija. Keramografija pripada području materijalografije – znanosti koja obuhvaća mikroskopsku analizu svih materijala. Razvoj keramike toliko napreduje da je čak postala dostojna zamjena za određene metalne materijale, odnosno proizvode. U odnosu na metalne materijale, tehnička keramika ima višu tvrdoću, višu tlačnu i savojnu čvrstoću, veću otpornost puzanju, bolja izolacijska svojstva, višu otpornost trošenju, nižu gustoću, nižu toplinsku rastezljivost itd. Zbog svojih raznolikih svojstava nezamjenjiva je u područjima strojogradnje, elektrotehnike, automobilske i zrakoplovne industrije. Tehnička keramika se primjenjuje u elektrotehnici zbog izuzetno dobrih izolacijskih svojstava, dentalnoj medicini za izradu zubnih implantata i automobilske industriji za izradu disk-kočnica, što je prikazano slikama 1 i 2 [1].



Slika 1. Prikaz zubne krunice izradene od cirkonijske oksidne keramike [2]



Slika 2. Keramičke disk-kočnice [3]

Prema **veličini zrna**, keramika se dijeli na:

- grubu keramiku – veličina zrna je u rasponu od 0,1 mm do 0,2 mm, obuhvaća opeku i druge konvencionalne vatrostalne materijale
- finu keramiku – veličina zrna je manja od 0,1 mm. U ovu skupinu spada - tehnička keramika, keramika za posuđe, ukrasna keramika, keramika za sanitarije, pločice i dr.

Prema **namjeni**, keramiku možemo podijeliti na:

- ❖ visokokvalitetnu keramiku – visokorazvijena nemetalna anorganska keramika
- ❖ funkcionalnu keramiku - pogodna za određene aktivne funkcije, npr. za dijelove koji posjeduju električna, magnetska, dielektrična ili optička svojstva
- ❖ inženjersku keramiku – pogodna u uvjetima visokih mehaničkih opterećenja
- ❖ rezu keramiku – visokokvalitetna keramika otporna na trošenje i visoke temperature, prikladna za izradu alata za obradu odvajanjem česticama (npr. tokarenje, glodanje)
- ❖ biokeramiku – primjenjiva u medicini, npr. implantati, pribor za operacije itd.
- ❖ elektrokermiku – visokokvalitetna keramika koja se primjenjuje u elektrotehnici i elektronici zbog dobrih izolacijskih, feroelektričnih i supravodičkih svojstava.

Prema **kemijskom sastavu**, keramiku dijelimo na:

- oksidnu keramiku
- neoksidnu keramiku
- silikatnu keramiku.

Oksidna keramika uglavnom se sastoji od jednokomponentnih i jednofaznih metalnih oksida. Udio staklene faze je mali ili gotovo nikakav. Pretežno se koristi u neelektrične i konstrukcijske svrhe. Dijeli se na:

- jednokomponentne sustave
 - aluminijev oksid (Al_2O_3), magnezijev oksid (MgO), cirkonijev oksid (ZrO_2), titanijev oksid (TiO_2)
- višekomponentne sustave
 - miješana oksidna keramika - aluminijev titanat (Al_2TiO_5), olovni cirkonat-titanat (piezokeramika)
 - kompozitna keramika - aluminijev oksid Al_2O_3 ojačan cirkonijevim oksidom (ZrO_2) [1].

Neoksidna keramika sastoji se od kemijskih spojeva na bazi ugljika, bora, silicija i dušika. Čestice su joj povezane čvrstim kovalentnim vezama, što joj omogućuje primjenu u uvjetima visokih temperatura. Posjeduje dobra mehanička svojstva - visoku čvrstoću, modul elastičnosti i tvrdoću. Najvažniji predstavnici neoksidne keramike su:

- silicijev nitrid
- silicijev karbid
- aluminijski nitrid
- borov nitrid
- borov karbid.

Najpoznatiji predstavnik silikatne keramike je tehnički porculan. Zbog dobrih izolacijskih svojstava često se koristi u elektrotehnici i kućanstvu. Tehnički porculan spada u grupu alkalijskih-aluminosilikatnih porculana. Dijeli se na porculan od glinice i kvarcni porculan. Porculan od glinice posjeduje veće vrijednosti čvrstoće i veću pouzdanost pri djelovanju ekstremnih toplinskih opterećenja, u odnosu na kvarcni porculan, te je primjenjiv u temperaturnom rasponu od 50 do 550 °C. Kvarcni porculan se obično primjenjuje u područjima umjerenih opterećenja. Područja primjene silikatne keramike:

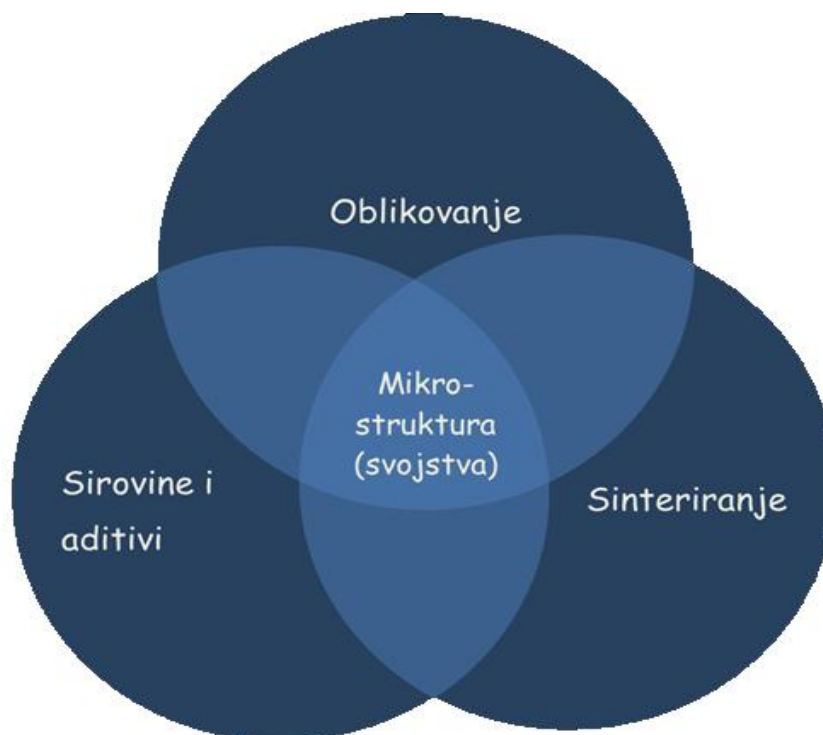
- termotehnika
- mjerna i regulacijska tehnika
- procesna tehnika
- tehnika visokog i niskog napona
- izrada elektroinstalacija
- izrada vatrostalnih proizvoda [1,2].

Osim tehničkog porculana, u silikatnu keramiku ubraja se još:

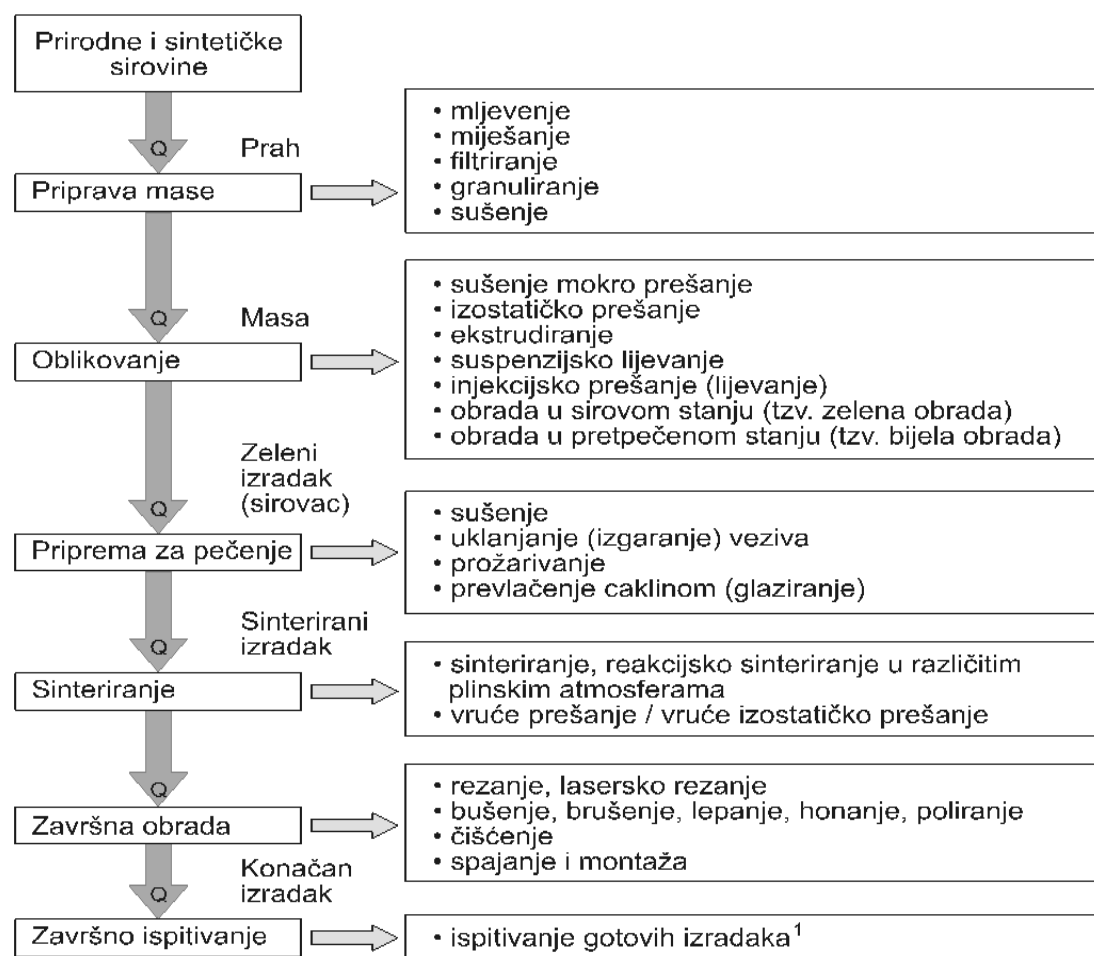
- steatit – glavna komponenta je talk ili milovka ($\text{Mg}(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$), a sadrži još i prirodni magnezijev silikat uz dodatak gline, glinenca ili barijeva karbonata. Primjenjuje se u elektrotehnici za izradu elektroničkih elemenata i za dijelove u termotehnici (npr. razna postolja i kućišta regulatora), jer ima odlična mehanička i dielektrična svojstva.
- kordijerit – obuhvaća magnezijeve-aluminosilikate nastale sinteriranjem talka, uz dodatak gline, koalina, šamota itd. Približno sadrži oko 14 % MgO , 35 % Al_2O_3 i 51 % SiO_2 . Najznačajnijih svojstava su mu dobra čvrstoća i otpornost na promjene temperature, stoga se koristi u termotehnici do 1000 °C.
- mulit – čisti mulit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) sastoji se od 71,8 % Al_2O_3 i 28,2 % SiO_2 . Sadrži do 10 % staklene faze. Ima relativno visoku čvrstoću, nisku toplinsku rastezljivost i visoku otpornost na promjene temperature. Primjenjuje se kao pomoćni materijal za pečenje keramičkih proizvoda u pećima za izgaranje u oksidacijskoj atmosferi (temperature do 1700 °C) [1,2].

2.2 Postupci proizvodnje i obrade tehničke keramike

U keramičkoj tehnologiji proces oblikovanja dolazi prije toplinskog procesa nastajanja materijala, pri kojem oblikovani dio još prolazi i proces skupljanja. Tek nakon završetka sinteriranja nastaje keramički materijal. Na temeljna svojstva keramičkih materijala uglavnom se utječe odabirom sirovine i adekvatnim postupkom proizvodnje. U cjelokupnom procesu proizvodnje, kvaliteta sirovine i aditiva, oblikovanje i proces sinteriranja zajedno utječu na stvaranje mikrostrukture i željenih svojstava proizvoda, što je prikazano na slici 3 [1,2].



Slika 3. Utjecajni faktori na svojstva i mikrostrukturu keramike [1]



Q – mjere za osiguranje kvalitete

¹ – po specifičnim, zahtjevima kupaca

Slika 4. Postupak proizvodnje keramike prikazan u fazama [2]

Slika 4. prikazuje kompletan tijek proizvodnje keramike. Keramički prah dobiva se iz sirovine postupkom mljevenja i granuliranja. Potom se miješa s različitim vezivima i aditivima kako bi suspenzija bila pogodna za oblikovanje. Tako oblikovani komad odlazi na sušenje, nakon čega se dobiva sirovac – izrazito krhak keramički poluproizvod namijenjen daljnjoj obradi. Sirovac potom odlazi u peć na sinteriranje. Sinteriranje je toplinska obrada keramike odvijana na visokim temperaturama koja dovodi do povezivanja njenih atoma, smanjivanja volumena i poroznosti. Ovime se postiže kompaktnost obratka i omogućuje se lakše rukovanje. Po potrebi, nakon sinteriranja, rade se neki od postupaka završne obrade, kao što je obrada odvajanjem čestica (brušenje, poliranje, honanje, lepanje itd.). Sve faze postupka proizvodnje, od same priprave praha za oblikovanje pa sve do sinteriranja utječu na gotovi proizvod i njegovu mikrostrukturu, a samim time i na konačna svojstva gotovog proizvoda [2].

2.2.1 Proizvodnja praha

Prilikom izrade praha jako je bitna čistoća sirovine i veličina zrna. Sirovini se dodaju razni aditivi, kao npr.:

- pomoćno sredstvo za sinteriranje
- sredstvo za tečenje
- očvršćivači
- plastifikatori.



Slika 5. Prikaz keramičkih prahova različitih vrsta [5]

2.2.2 Oblikovanje sirovca

Sirovac je izrazito krhak keramički poluproizvod namijenjen daljnjoj obradi. Strojna obrada sirovca prije sinteriranja naziva se „zelena obrada“. Ovo je ključna faza proizvodnje keramičkih proizvoda, jer se u ovoj fazi sirovci oblikuju na željene dimenzije i oblik. Čvrstoća sirovca u ovoj fazi izrazito je specifična – dovoljno mekana za obradu, a dovoljno čvrsta za daljnje rukovanje. Osim keramičkog praha i aditiva, sirovci u sebi sadrže i udio vlage. Vлага proporcionalno utječe na skupljanje sirovca prilikom sušenja – veća prisutnost vlage uzrokuje veće skupljanje. Nakon postupka sinteriranja dolazi do zgušnjavanja i konsolidiranja čestica praha, čime se otežava bilo kakva naknadna obrada sirovca. [1]



Slika 6. Obrada sirovca [2]

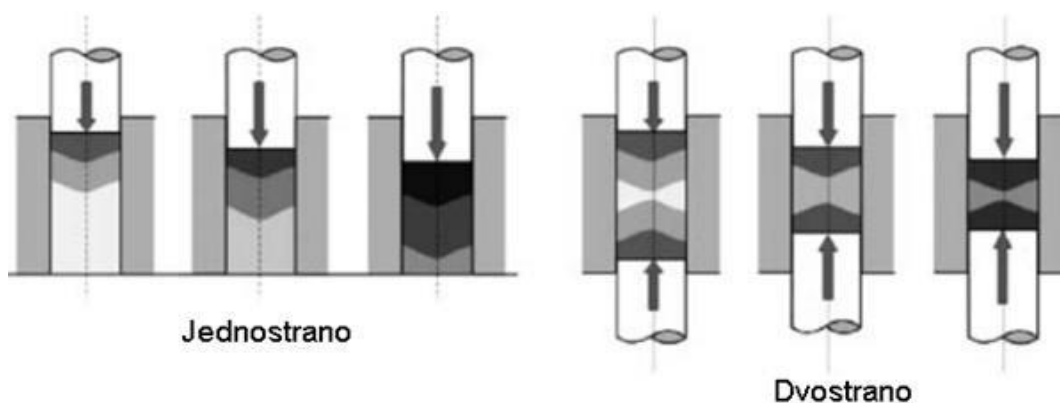
Zelena obrada sirovca važan je korak u proizvodnji keramike, jer se time eliminira postupak završne obrade koji je zahtjevan i znatno skuplji od zelene obrade, te je oblikovanje sirovca u tom stanju znatno teže. Postupci oblikovanja keramike dijele se u nekoliko osnovnih skupina:

- 1) **Prešanje** (ugušćivanje oblikovane mase, vlažnost 0-15 %). Dijeli se na jednosmjerno (jednoosno) prešanje i izostatičko prešanje [1].

Jednoosno prešanje jedno je od najčešće korištenih postupaka u proizvodnji keramike. Kalup se popuni česticama praha, pri čemu dolazi do prešanja primjenom tlaka preko žigova. Sile pritiskanja iznose preko 50 000 kN. Nakon rasterećenja, otpresak se vadi iz kalupa. Ovim postupkom lako se mogu kontrolirati parametri postupka – brzina punjenja kalupa, sile prešanja, vrijeme trajanja prešanja, brzina izbacivanja otpreska itd. Postoje dvije vrste jednoosnog prešanja - suho i mokro prešanje. Naziva se još i jednosmjerno prešanje, a neke od prednosti postupka su:

- dimenzijska točnost
- visoka fleksibilnost procesa
- visoka gustoća sirovca
- visoka kvaliteta površine sirovca
- prešanje dijelova složene geometrije.

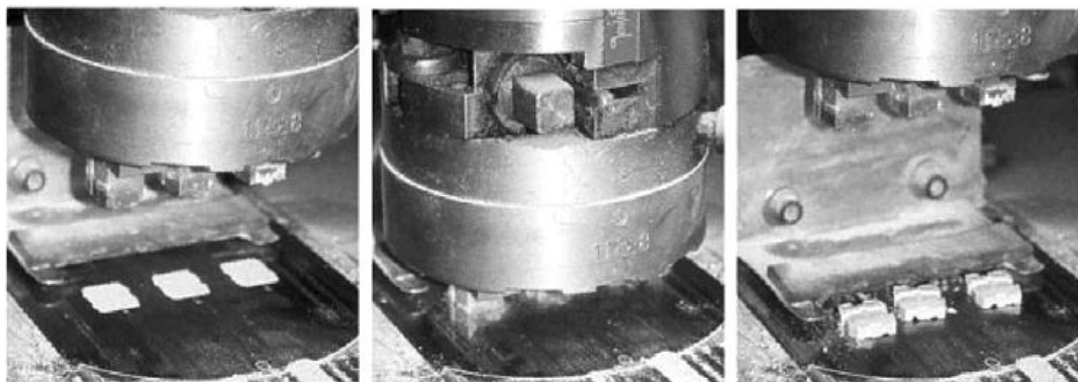
Nedostatak postupka je primjenjivost na izratke malih dimenzija jednostavne geometrije. Slika 7. prikazuje dvije različite izvedbe jednoosnog prešanja. Ako se za prešanje koristi jedan žig, onda se radi o jednostranom prešanju, a ako se za prešanje koriste dva žiga, onda se radi o dvostranom prešanju [6].



Slika 7. Jednostrano i dvostrano prešanje [2]

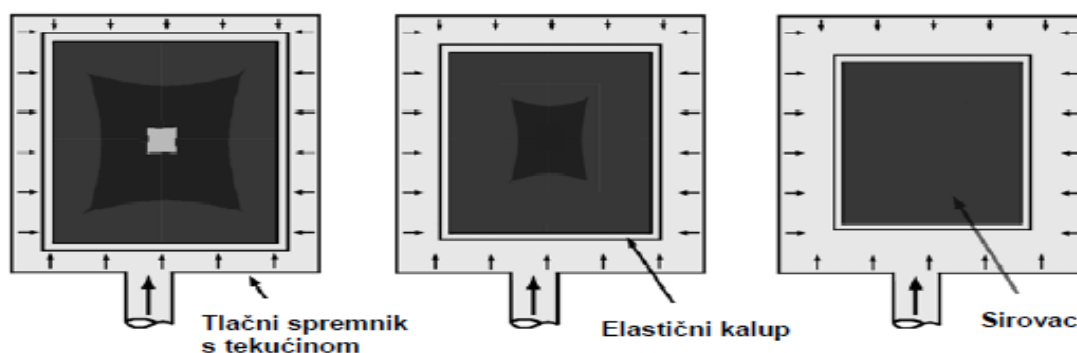
Suho prešanje jednostavan je postupak koji se koristi za izradu otpresaka na točnu mjeru. Sipljivi granulat zgušnjuje se u čeličnoj matrici koja je profilirana u skladu s mjerama i oblikom izratka. Tijekom prešanja se mora voditi računa o ravnomjernoj raspodjeli praha, kako bi se postigla ujednačenost otpreska. Zbog jednostavnosti postupka i niskih investicijskih troškova, najrašireniji je postupak oblikovanja. Postupak je namijenjen proizvodnji dijelova jednostavnih geometrija, poput mlaznica i brtvenih prstena. Sastoji se od tri jednostavna koraka:

- ❖ punjenje kalupa
- ❖ kompaktiranje praha
- ❖ izbacivanje otpreska [7].



Slika 8. Prikaz faza suhog prešanja [2]

Izostatičko prešanje jednostavan je postupak oblikovanja keramičkih prahova. Temelji se na upotrebi i djelovanju tlaka na prah koji se nalazi u spremniku pri povišenoj temperaturi. Cilj je prenijeti tlak, uz pomoć tekućine, što homogenije na keramički prah koji je od fluida izoliran elastičnom membranom. Elastična membrana obično je napravljena od elastomera. Postupak je prikladan za izradu zahtjevnih prototipova i maloserijskih proizvoda [1,2].



Slika 9. Izostatičko prešanje [2]

Mokro prešanje koristi se za izradu dijelova komplicirane geometrije - npr. navoji s bočnim rupama, utorima i sl. Primijenjene keramičke mase za ovaj postupak sadrže 10 – 15 % vlažnosti. Prije samo procesa sinteriranja nužno je sušenje otpreska. Prednost je što se keramičke mase relativno ravnomjerno zgušnjavaju, a nedostatak je loše podnošenje tlačnih opterećenja [1].

2) **Plastično oblikovanje** (ekstrudiranje i injekcijsko prešanje, vlažnost 15 - 25 %).

Ekstrudiranje je ekonomičan postupak pomoću kojeg se izrađuju rotacijski simetrični dijelovi kao što su osovine i cijevi. Odvija se pomoću klipova ili pužnih vijaka u vakuumu. Moguće je oblikovanje kontinuiranih cjevastih oblika zbog toga što se homogena masa preša kroz odgovarajuće matrice. Injekcijsko prešanje je postupak velikoserijske izrade dijelova komplicirane geometrije. Postupak ograničavaju visoki troškovi alata, konstrukcijska izvedba alata (punjenje ograničeno do 70 g) i skupa veziva.

3) **Lijevanje** (suspenzijsko lijevanje i lijevanje folija, vlažnost > 25 %).

Lijevanje suspenzija je postupak koji se sastoji od lijevanja stabilne keramičke suspenzije u gipsane kalupe. Služi za izradu velikih dijelova komplicirane geometrije. Ovim postupkom je moguće postizanje tanke i pune stijenke tijela. Postupak lijevanja folija malo je drugačiji s obzirom na samu izvedbu u odnosu na lijevanje suspenzije. Masa kontinuirano teče iz spremnika na čeličnu traku pogonjenu valjcima. U suprotnom smjeru od tečenja folije struji vrući zrak koji suši foliju. Zbog fleksibilnosti, folija se može namotati i obrađivati. Ovim postupkom mogu se izrađivati supstrati i kućišta s debljinom stijenke od 0,25 do 1 mm.

Nakon oblikovanja sirovca slijedi sušenje kako bi se uklonio udio vlage. U oblikovanoj masi sve čestice su okružene vodenim filmom. Uklanjanjem vode čestice se međusobno približavaju, čime dolazi do smanjivanja volumena - skupljanje zbog sušenja. Što je sadržaj vlage u sirovcu veći, to je skupljanje veće, čime se povećava omjer volumena prije i poslije sušenja. Skupljanje ovisi o vrsti sirovine, veličini zrna i postupku oblikovanja. Mora se provoditi sporo, kako se ne bi pojavile deformacije i mikropukotine. Tako osušeni sirovac se potom podvrgava strojnoj obradi, a zatim odlazi na sinteriranje. Obrada sirovca provodi se uvijek kada je to moguće [1].

2.2.2.1 Stvaranje i zbrinjavanje otpadnog praha

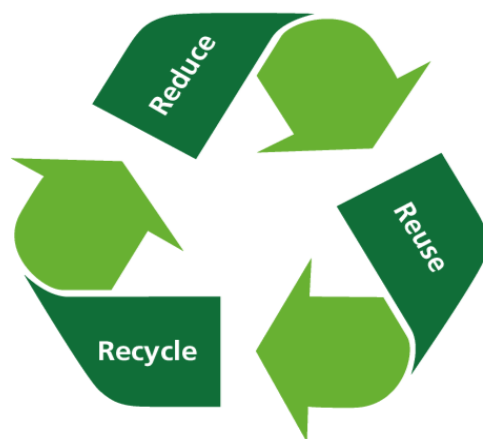
Otpadni (sekundarni) prah je prah koji nastaje tijekom strojne obrade sirovca. Unatoč tome što nije opasan po okoliš smatra se problematičnim, jer ga sve više ima u keramičkoj industriji, te ga je sve teže zbrinjavati. Prema Europskom popisu otpada (*eng. European List of Waste*) iz 2000. godine, ovaj otpad se klasificira pod brojem „10 12 03“ i definiran je kao „čestice prašine nastale tijekom proizvodnje i obrade keramičkih dobara - opeke, pločica i drugih građevinskih materijala“. Prikaz otpadnog praha predložen je slikom 10.



Slika 10. Prikaz otpadnog praha [8]

2018. godine Europska komisija donijela je priopćenja vezana uz klasifikacije otpada i definirala ga apsolutno neopasnim otpadom (*eng. absolute non-hazardous – ANH*). Ukoliko se otpadni prah ponovno ne upotrijebi ili reciklira, potrebno ga je zbrinuti na posebno odlagalište otpada koje će zaštititi tlo i podzemne vode od njegovih iscjedaka. Pravne osobe dužne su plaćati naknadu za zbrinjavanje ovog otpada, stoga je iz ekonomskih razloga bolje otpad ponovno pokušati iskoristiti (npr. za proizvodnju novih proizvoda) [9].

Europska okvirna direktiva o otpadu iz 2008. godine definirala je hijerarhiju gospodarenja otpadom pod načelom „3R – *reduce, reuse, recycle*“, prikazan slikom 11., što bi u prijevodu značilo „smanji, ponovno iskoristi i recikliraj“.

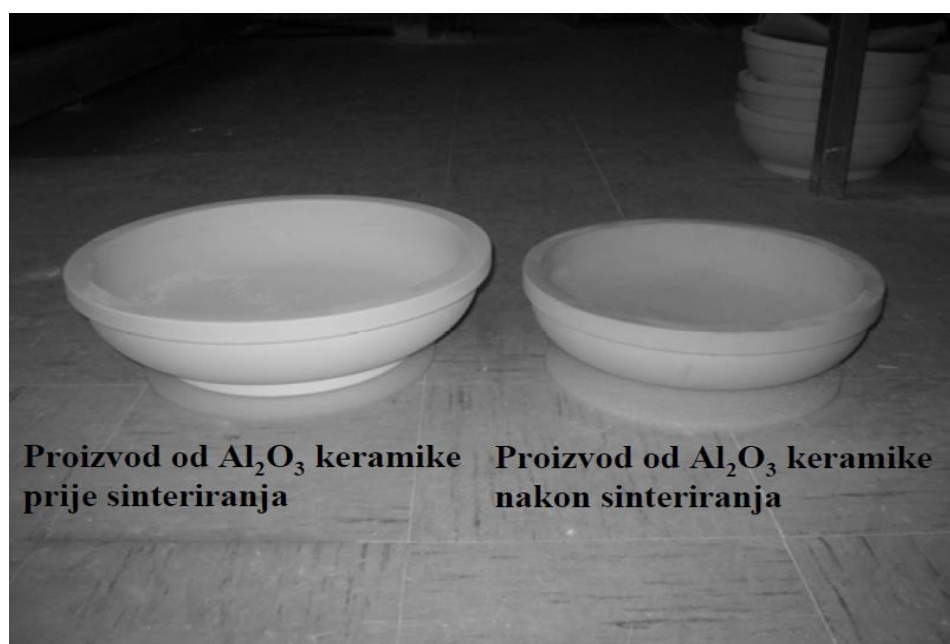


Slika 11. 3R [10]

Prva stavka ovog načela, „smanji“, označava sprečavanje nastanka otpada. Druga stavka označava da se otpad ponovno iskoristi, ako je moguće. Ukoliko to nije moguće, otpad treba reciklirati. Otpad koji se ne može reciklirati mora se oporabiti za dobivanje energije. Odlaganje na legalnim odlagalištima savjetuje se kao posljednja opcija. Slični principi i akti sadržani su u akcijskom planu EU za kružno gospodarenje iz 2015. godine koji predlaže zatvaranje petlje životnog ciklusa proizvoda ponovnim iskorištavanjem otpada i recikliranjem ako je moguće [9].

2.2.3. Konvencionalno (jednostupanjsko) sinteriranje

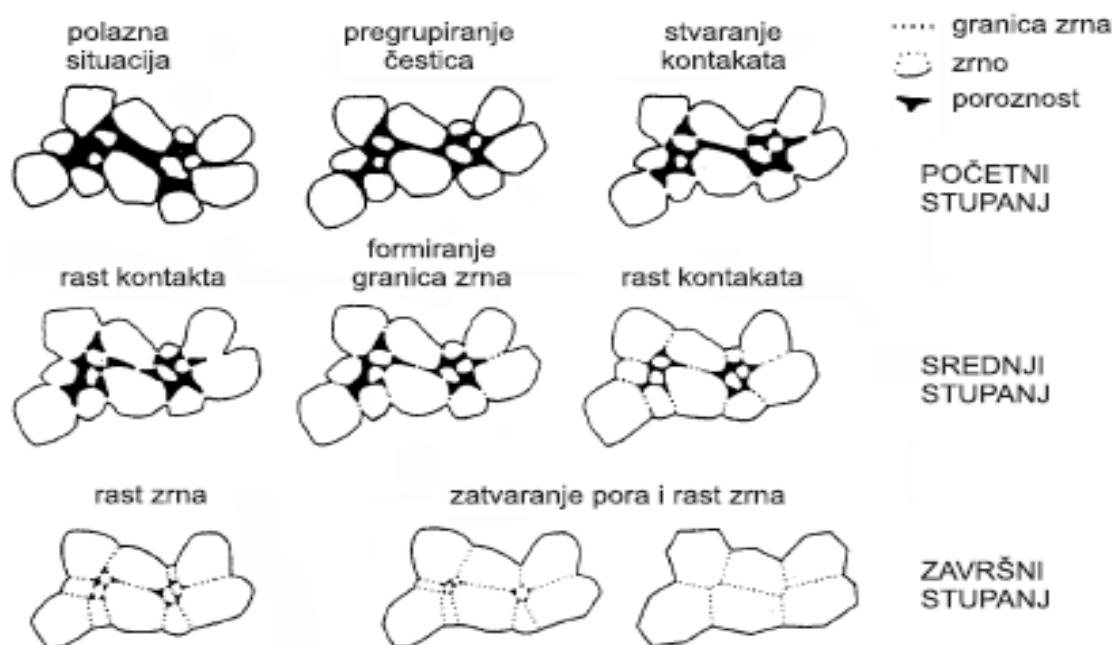
Konvencionalno sinteriranje je postupak zagrijavanja keramičkih čestica u odgovarajućoj atmosferi na visoku temperaturu s ciljem zgušnjavanja i konsolidacije praha. Pri tome je bitno definirati vrijeme trajanja procesa i paziti na brzinu zagrijavanja i hlađenja obratka, kako ne bi došlo do pojave deformacija, zaostalih naprezanja ili nezadovoljavajućih svojstava. Visoke temperature sinteriranja uzrokuju difuziju čestica, rast zrna i zatvaranje pora, čime dolazi do kompresije volumena, prikazano slikom 12 [1,2].



Slika 12. Smanjenje volumena uslijed sinteriranja [2]

Odvija se u tri stupnja, prikazanih slikom 13.:

- početni stupanj
- srednji stupanj
- završni stupanj.

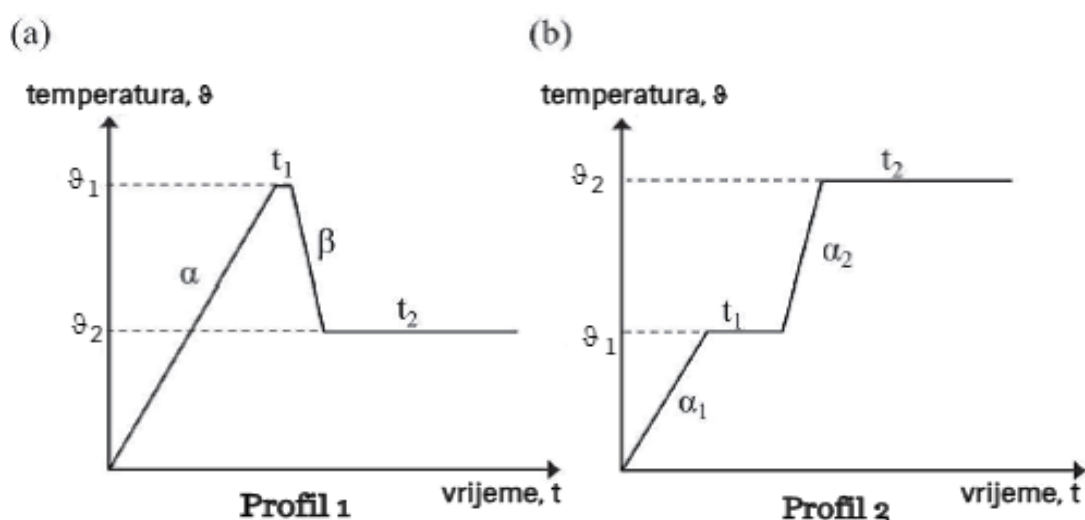


Slika 13. Faze sinteriranja [2]

U početnom stupnju dolazi do pregrupiranja čestica i stvaranja kontakata. U srednjem stupnju odvija se formiranje granica zrna i rast kontakata, a tijekom završnog stupnja dolazi do zatvaranja pora i rasta zrna [1,2].

2.2.4. Dvostupanjsko sinteriranje

Dvostupanjsko sinteriranje (*eng. Two-step sintering – TSS*) učinkovit je postupak sinteriranja keramike kojim se dobiva sitnozrnata mikrostruktura, te se postiže gustoća koja je vrlo blizu teorijske. Metoda se uspješno primjenjuje za sve vrste keramike, kao što su npr. strukturna keramika, biokeramika, piezoelektrična keramika i elektrolitna keramika. Većina keramike pokazuje kontrolirani rast ili gotovo nikakav rast zrna u završnoj fazi sinteriranja, a postignuta gustoća je blizu one teorijske. Takva sitnozrnata mikrostruktura poboljšava mehanička, električna, magnetska, kao i piezoelektrična svojstva keramike. Dvostupanjsko sinteriranje sastoji se od dva stupnja (koraka), tj. zagrijavanja na dvije različite temperature sinteriranja – ϑ_1 i ϑ_2 . Dvostupanjsko sinteriranje prikazano je dijagramom na slici 14., gdje su korištene dvije različite izvedbe (profili) sinteriranja – profil 1 prikazan na slici a) i profil 2 predložen na slici b). Razlika između ova dva profila vidi se u temperaturama zagrijavanja i vremenima držanja. Naime, na slici a) prva temperatura sinteriranja ϑ_1 viša je od druge temperature sinteriranja ϑ_2 , a vrijeme držanja t_1 je manje (kraće) od vremena držanja t_2 . Slika b) je obrnuta: prva temperatura sinteriranja ϑ_1 je niža od temperature ϑ_2 , a vrijeme držanja t_2 je veće (dulje) od vremena držanja t_1 [11].



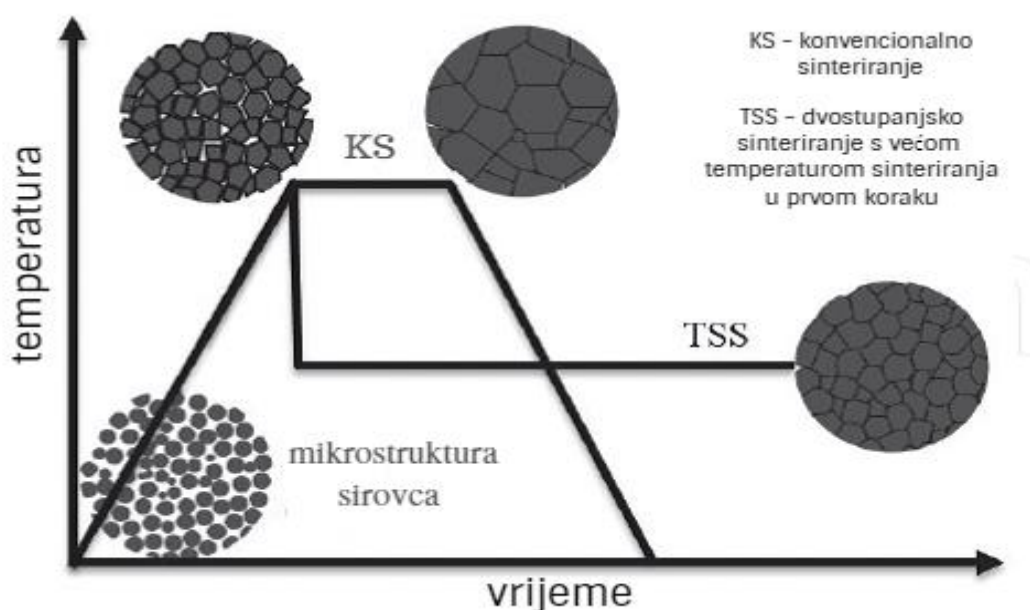
Slika 14. Prikaz dvostupanjskog sinteriranja [8]

2.2.4.1. Mehanizmi dvostupanjskog sinteriranja

Kod dvostupanjskog sinteriranja, visoka temperatura sinteriranja u prvom koraku služi za postizanje potpune gustoće keramike, dok temperatura sinteriranja u drugom koraku služi za kontrolirani rast zrna. Opći mehanizmi odgovorni za denzifikaciju tijekom bilo kakve vrste sinteriranja su:

- ❖ pomicanje granica zrna
- ❖ difuzija granica zrna.

Konstantno pomicanje granica zrna zaslužno je za rapidni rast zrna u završnoj fazi konvencionalnog sinteriranja. U konvencionalnom sinteriranju rast zrna odvija se zbog naizmjeničnog pomicanja granica zrna i difuzije granica zrna. Potom se izvodi naglo hlađenje kako bi se postiglo zamrzavanje mikrostrukture i imobilizacija čvorišta granica zrna. Za uspješno izvođenje TSS profila 1 sa slike 14., potrebno je postići ključan uvjet na kraju prvog koraka - postići kritičnu gustoću (70 % teorijske gustoće ili veću), tako da potpuno zgušnjavanje aktivno započne u završnom stupnju sinteriranja bez porasta zrna. Kritična gustoća osigurava da pore u materijalu budu infinitezimalne [11]. Osnovna razlika između dvostupanjskog sinteriranja i konvencionalnog (vidljivo na slici 15.) jest u mikrostrukтури. Primjenom dvostupanjskog sinteriranja, površina granica zrna znatno je manja u odnosu na konvencionalno sinteriranje, što rezultira kompaktnošću izratka, a stvarna gustoća približno odgovara teorijskoj gustoći.



Slika 15. Mikrostrukturne razlike između konvencionalnog i dvostupanjskog sinteriranja [11]

3 ALUMINIJEVA OKSIDNA (Al_2O_3) KERAMIKA

3.1 Općenito o boksitu

Aluminij (Al) je drugi najčešće upotrebljavani metalni materijal na svijetu, odmah iza čelika. Dobiva se iz boksita, prikazanog na slici 16., koji se putem kemijskih postupaka razlaže na glinicu. Boksit se izlužuje s otopinom NaOH pri visokim tlakovima i temperaturama, pri čemu se dobiva otopina NaAlO_2 iz koje se taloži $\text{Al}(\text{OH})_3$. Dobiveni talog kalcinira se kako bi se odstranila voda, čime se dobiva glinica (Al_2O_3) koja se podvrgava elektrolizi. Neizreagirane nečistoće i primjese iz boksita odstranjuju se u obliku ostatka koji se zove crveni mulj. Crveni mulj sastoji se od željeznih oksida te netopivog natrijevog alumosilikata ($\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{SiO}_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Može se reći kako je ovo jedini postupak dobivanja aluminija, iako se nastoje otkriti nove metode [12,13].



Slika 16. Boksit [14]

Boksit je mješavina bemita (α -AlO(OH)), dijaspora (β -AlO(OH)) te hidrargilita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), uz visok udio nečistoća (Na_2O , SiO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3). Oksidi željeza daju mu prepoznatljivu crvenu boju, no može varirati od bijele do tamnosmeđe. Proizvodnja Al_2O_3 keramičkih materijala zahtjeva uporabu nanoprahova vrlo visoke čistoće. Današnjim razvojem tehnologije, razvijene su tri nove metode proizvodnje nanoprahova:

1. laserska sinteza na visokim temperaturama – ubrizgavanje tekućeg prekursora aluminijskog u izvore visokih temperatura – npr. acetilen, laser, plazma
2. kemijska sinteza – dobivanje keramičkog praha kemijskim reakcijama (npr. sol-gel postupak)
3. mehanička sinteza – usitnjavanje krupnijeg praha u kugličnom mlinu pri velikim brzinama vrtnje [12,13].

3.2 Svojstva aluminijevog oksida

Al_2O_3 ima izvrsna mehanička svojstva. Primjenjuje se u uvjetima visokih mehaničkih opterećenja, elektrotehnici i elektronici [2]. Stvarna tvrdoća ovisi o udjelu staklene faze [13].

. Neka od najznačajnijih svojstava su:

- visoka čvrstoća,
- visoka tvrdoća,
- izvrsna otpornost na trošenje,
- temperaturna stabilnost
- dobra korozijska postojanost [1].

Glavni nedostatak je niska lomna žilavost, no valja pripaziti i na prisutnost staklene faze. Naime, staklena faza utječe na smanjenje vatrootpornosti oksida i snižava vrijednosti tvrdoće i Youngov modul elastičnosti. Također utječe i na žilavost, ovisno o vrijednostima koeficijenta toplinskog širenja. Ukoliko je koeficijent toplinskog širenja staklene faze veći u odnosu na matricu, na granicama zrna javljat će se vlačno naprezanje, a unutar granica zrna tlačno naprezanje. Širenje pukotine odvija se prema zrnju te se tako može usporiti, što dovodi do povećanja žilavosti. Ukoliko je koeficijent toplinskog širenja kristalne faze nizak, pukotina se širi po granicama zrna i time smanjuje žilavost [13].

Tablica 1 Svojstva polikristalnog aluminijevog oksida različite čistoće [13].

čistoća praha Al_2O_3 , %					
	86,0–94,5	94,5–96,5	96,5–99,0	99,0–99,9	> 99,9
gustoća, g/cm^3	3,4 – 3,7	3,7 – 3,9	3,73 – 3,8	3,89 – 3,96	3,97–3,99
tvrdoća (HV0,5), GPa	9,7 – 12	12 – 15,6	12,8 – 15	15 – 16	19,3
Youngov modul, GPa	250 – 300	300	300 – 380	330 – 400	366 – 410
savojna čvrstoća, MPa	250 – 330	310 – 330	230 – 350	550	550 – 600

Tablica 1. prikazuje utjecaj čistoće praha polikristalnog aluminijevog oksida na svojstva sinterirane keramike. Iz tablice se može iščitati kako gustoća, tvrdoća, Youngov modul elastičnosti i savojna čvrstoća proporcionalno ovise o čistoći praha, odnosno kako povećavanjem čistoće aluminijevog oksidnog praha rastu i njegova svojstva.

3.2.1. Kemijska svojstva aluminijevog oksida

Aluminijeva oksidna keramika ima izrazito visoku korozijsku postojanost koja je određena ključnim faktorima – kemijskim sastavom i mikrostrukturom. Ne reagira jako s lužinama i otporna je na većinu kiselina. Podložna je nagrizanju agresivne mješavine fluorovodične (HF) i sumporne (H_2SO_4) kiseline, koja nagriža sve materijale koji sadrže SiO_2 . Otporne keramike su jedino one čiji udio aluminijeva oksida iznosi $> 99,9\%$. Zbog malog stupnja disocijacije, aluminijeva oksidna keramika izrazito je stabilna. Ukoliko se u praksi traži određena otpornost keramike na taline, moraju se provesti ispitivanja i zadovoljiti određeni kriteriji [1, 13].

3.2.2. Toplinska svojstva aluminijevog oksida

Veliki broj keramičkih materijala, osim aluminijeva titanata, kvarca i kordijerita, osjetljiv je na toplinski umor. Posljedica nagle promjene temperature dovodi do loma keramike, stoga je potrebno izbjegavati velike i nagle promjene temperatura. Glavni faktori koji uzrokuju podložnost toplinskom šoku su zaostala naprezanja inducirana gradijentima temperatura i krhkost keramike. U odnosu na aluminijev nitrid, aluminijeva oksidna keramika ima nešto nižu toplinsku vodljivost (λ). Osim toga, toplinska vodljivost proporcionalno ovisi o poroznosti materijala – što je tijelo poroznije, to je vodljivost manja. Veličina čestica polazne sirovine ima veliku važnost u rekristalizaciji i sinteriranju aluminijeve oksidne keramike. Prosječno talište čistog Al_2O_3 iznosi $2050 \pm 50\text{ }^\circ\text{C}$. [1,15].

Tablica 2. Specifični toplinski kapacitet Al_2O_3 [15]

temperaturni raspon, $^\circ\text{C}$	specifični toplinski kapacitet (c_p), J/kgK
30 - 100	862
30 - 900	1079
30 - 1700	1172

3.3 Mikrostruktura

Mikrostruktura tehničke keramike proporcionalno se odražava na svojstva keramike, kao što su tribološka, korozijska, mehanička, toplinska, kemijska itd. Oblikovanje, kvaliteta sirovine, aditiva i parametri sinteriranja direktno utječu na mikrostrukturu. Pojam mikrostruktura podrazumijeva promatranje strukture u rasponu od 0,1 do 100 μm . Područje oko 100 μm predstavlja granicu razlučivosti ljudskog oka. Strukturna razina veća od 100 μm naziva se makrostruktura. U analizu mikrostrukture spada mjerenje tvrdoće, a promatraju se:

- ❖ granice zrna
- ❖ kristalna zrna
- ❖ mikropukotine
- ❖ pore
- ❖ sekundarne faze.



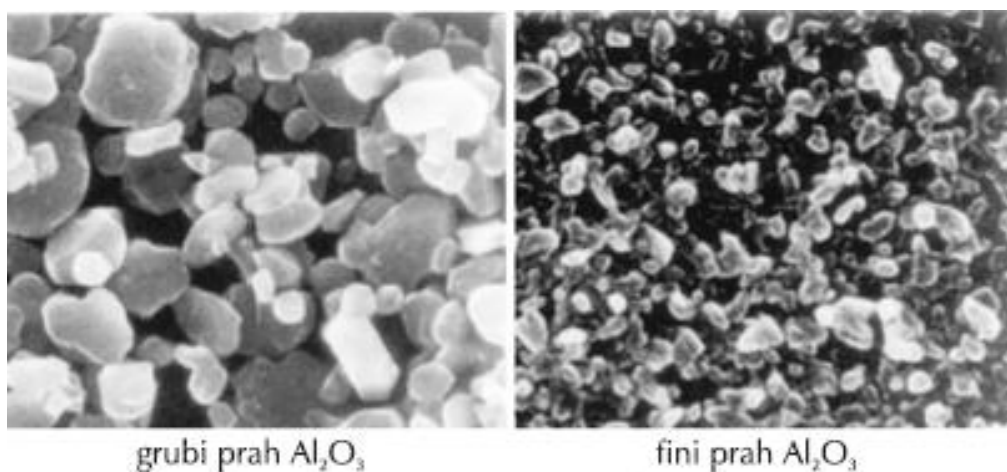
Slika 17. Mikrostruktura sinterirane aluminijske oksidne keramike [15]

Mikrostruktura na slici 17. prikazuje sitnozrnatu mikrostrukturu Al_2O_3 , čije su granice međusobno povezane bez dodatka veziva. Gustoća aluminijske oksidne keramike u područjima sitnijeg zrna kreće se u rasponu od 3,90 do 3,92 g/cm^3 , dok u području krupnijeg zrna varira od 3,86 do 3,88 g/cm^3 . Jako sitno zrno veoma je poželjno, stoga se nastoje dodavati oksidi metala koji koče rast kristala. Pokretačka sila svih načina sinteriranja je ista, a razlike u ponašanju materijala uvjetovane su različitim mehanizmima prijenosa tvari. Ti mehanizmi predstavljaju način prijenosa tvari pod djelovanjem pokretačke sile sinteriranja. Očituju se kroz površinsku difuziju, plastično-viskozni tok, isparavanje i kondenzaciju tijekom odvijanja početnog, srednjeg i konačnog stupnja [15].

3.4 Dobivanje aluminijevog oksidnog praha

Najprikladnija metoda za dobivanje aluminijeve oksidne keramike u prahu je suho mljevenje, prikazano slikom 18. Suho mljevenje suši smjesu, te je direktno melje na konačnu granulaciju. Odvija se u kugličnim mlinovima s metalnom ili keramičkom oblogom bez dodavanja vode. Dodavanjem vode dolazi do zgušnjavanja suspenzije zbog tiksotropije. Prednost ovog postupka je što omogućuje dispergiranje čestica praha, čime se postižu optimalna i jednolična svojstva pripravka. Osim suhog mljevenja, aluminijeva oksidna keramike može se oblikovati:

- ekstrudiranjem – podešavanjem omjera praha i otapala
- umrežavanjem – podešavanjem omjera praha i termoplastifikatora
- suhim prešanjem – podešavanjem omjera praha i veziva
- lijevanjem – podešavanjem pH vode i praha.



Slika 18. Dobivanje aluminijeve oksidne keramike u prahu [15]

Nakon oblikovanja slijedi sušenje sirovca. Sušenjem se uklanjaju tekućine iz sirovca koje su dodane tijekom procesa oblikovanja – plastifikatori, otapala vezivnih sredstava i otapala plastifikatora [15].

3.5 Sinteriranje aluminijske oksidne keramike

Sinteriranje aluminijske oksidne keramike izvodi se na temperaturama ispod temperature tališta (2050 °C), u temperaturnom rasponu od 1600 °C do 1800 °C. Svojstva Al_2O_3 praha poput gustoće i duljine kristale, prikazane u tablici 3. Svojstva proporcionalno ovise o temperaturi sinteriranja, dok ukupna poroznost obrnuto proporcionalno ovisi o temperaturi sinteriranja, stoga se na temelju tih saznanja podešavaju parametri sinteriranja [15].

Tablica 3. Svojstva sinteriranja Al_2O_3 pri različitim temperaturama [15]

temperatura sinteriranja, °C	gustoća (ρ), g/cm ³	ukupna poroznost, %	duljina kristala, μm
1600	3,88	36,00	5
1700	3,92	26,80	15
1800	3,94	14,60	60 - 200

3.6 Primjena aluminijske oksidne keramike

Zbog svojih posebnih svojstava i njihove kombinacije, aluminijska oksidna keramika ima izrazito široku primjenu. Koristi se u područjima koji su izloženi djelovanju agresivnih medija, visokih temperatura, dinamičkih opterećenja. Tablica 4. prikazuje pregled pojedinih područja primjene i navodi konkretne primjere [13].

Tablica 4. Područja primjene aluminijske oksidne keramike [1, 13]

područje primjene	primjeri komponenata
industrija sanitarija	brtveni dijelovi
elektrotehnika	držači antena priključci vanjske cijevi osigurača
elektronika	supstrati vodiči kućišta
strojarstvo	brtvene pločice cilindra zavarivačke sapnice prevlake dijelova ekstrudera zaštitne čahure vratila dijelovi pumpe
kemijska industrija	komponente otporne na koroziju
	komponente otporne na paru
	filtri cijevi pirometara nosači katalizatora
mjerna tehnika	zaštitne cijevi termoelemenata za mjerenja pri visokim temperaturama
medicina	koštani implantati zubni implantati zglob umjetnog kuka
visoke temperature	sapnice plamenika
	nosive cijevi grijača

4 EKSPERIMENTALNI DIO

Uzorci Al_2O_3 keramike izrađeni su na Fakultetu strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Zagrebu. Korišteni su materijali i oprema Laboratorija za inženjersku keramiku na Zavodu za materijale.

4.1 Priprema uzoraka

Prije samog procesa sinteriranja, potrebno je izraditi uzorke. Suspenzija za pripravu uzoraka sastoji se od primarnog praha i sekundarnog (otpadnog) praha. Primarni prah predstavlja potpuno novi, visokočisti Al_2O_3 keramički prah, koji nije bio prethodno korišten. Sekundarni prah predstavlja prah koji je prethodno bio uključen u proces proizvodnje keramike i nastao je kao otpad prilikom strojne obrade sirovca (detaljnije pojašnjeno u poglavlju 2.2.2.1). Dopravljen je iz tvrtke Applied Ceramics d.o.o., Sisak, kako bi se ispitala mogućnost njegovog recikliranja. Otpadni prah nije prethodno sinteriran i njegova svojstva nisu konačna.

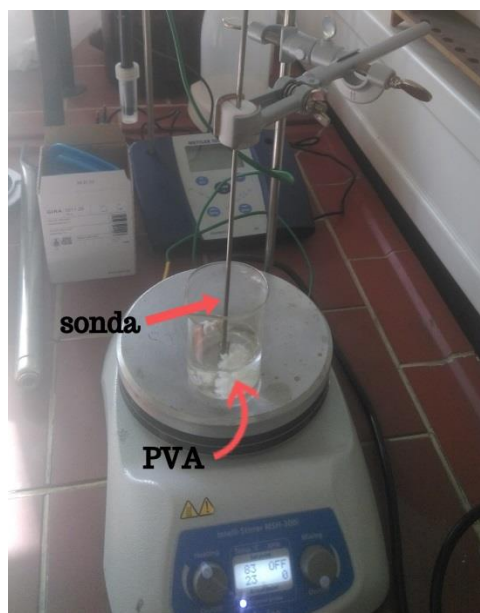
4.2 Postupak izrade uzoraka

Prije lijevanja u kalupe, potrebno je izraditi stabilnu vodenu suspenziju po posebnoj recepturi, prema prethodnim istraživanjima [9]. Za početak se na analitičkoj vagi „Ohaus ANALYTICAL Plus AP250D“, prikazanoj na slici 19., izmjeri masa (0,144 g) tirona, (0,288 g) polivinil-alkohola (PVA) i (0,576 g) magnezijeva spinela. Analitičke vage su vage koje se koriste u laboratorijskim istraživanjima zbog mogućnosti prikazivanja mase u mikrogramima. Razlog dodavanja tri prethodno navedena dodatka jest zbog toga što oni pospješuju i olakšavaju daljnje korake pri izradi suspenzije i sirovca. Tiron ($\text{C}_6\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$) je disperzant koji stvara negativno opterećenje na površini keramičkih čestica, čime se postiže bolja livljivost i stabilnost suspenzije. Pretjerana količina disperzanta dovodi do aglomeracije, koja se očituje slabljenjem sila odbijanja između čestica praha i čestica disperzanta. Posljedica toga je povećanje viskoznosti suspenzije, čime se smanjuje livljivost. Polivinil-alkohol (PVA) je vezivo koje se dodaje suspenziji kako bi se poboljšala čvrstoća sirovca. Magnezijev spinel (magnezijev aluminat, MgAl_2O_4) je inhibitor koji se dodaje kako bi se spriječio abnormalan rast zrna tijekom sinteriranja [9].



Slika 19. Analitička vaga

Da bi se PVA dodao u suspenziju, potrebno ga je prvo otopiti u vodi. U malu staklenu čašicu natoči se 40 mL destilirane vode, ubaci se PVA i stavlja se pod sondu „Intelli-Stirrer MSH-300i“ na miješanje. Cijeli korak otapanja trajao je otprilike 30-tak minuta, a prikazan je na slici 20.



Slika 20. Otapanje PVA

Sljedeći korak je vaganje praha. Korištena je vaga „Tehtnica ET-1111“, prikazana na slici 21. Ukupna masa primarnog i sekundarnog praha iznosi 288 g. 80 % tog iznosa otpada na primarni prah, dakle 230,4 g, a 20 % otpada na sekundarni prah, odnosno 57,6 g.



Slika 21. Vaganje primarnog i sekundarnog praha

Nakon toga slijedi mljevenje i usitnjavanje suspenzija keramičkih prahova u kugličnom mlinu „Retsch PM-100“. U posudu za mljevenje dodaju se prethodno izvagani prahovi, 120 mL destilirane vode s otopljenim PVA, tiron i magnezijev spinel. Sve se dobro promiješa staklenim štapićem. U posudu se ubace Al_2O_3 keramičke kuglice koje će izvršiti mljevenje i usitnjavanje u kugličnom mlinu. Kuglice su izrađene od istog materijala kao i suspenzija, kako ne bi došlo do kontaminacije, a prikazane su slikom 22.



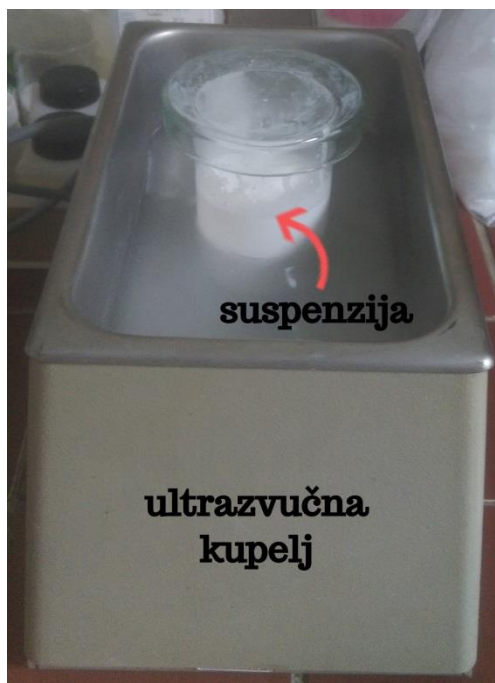
Slika 22. Al_2O_3 kuglice

Posudu zatvorimo poklopcem i smjestimo u nosač kugličnog mlina. Postupak mljevenja traje sat vremena i prikazan je na slici 23.



Slika 23. Mljevenje u kugličnom mlinu

Potom se suspenzija stavlja u ultrazvučnu kupelj „Branson B-220“ kako bi se uklonili mjehurići zraka i pospješila homogenizacija suspenzije [9]. Postupak je trajao 10-tak minuta i prikazan je slikom 24. Nakon ultrazvučne kupelji, suspenzija odlazi na ispitivanje svojstava tečenja (reoloških svojstava).



Slika 24. Ultrazvučna kupelj

4.2.1 Mjerenje prividne viskoznosti

„Viskoznost je trenje nastalo pri protjecanju tekućine zbog različite brzine gibanja slojeva“ [16]. Nastaje zbog međumolekulnih kohezijskih sila u fluidu i adhezijskih sila između fluida i krutog tijela kroz koji fluid struji. Rubni slojevi uz stijenku krutog tijela miruju, dok se brzina ostalih slojeva linearno povećava prema središtu. Definira se kao omjer gradijenta brzine pomnožen s prividnom viskoznosti (η). Prividna viskoznost je vrijednost viskoznosti pri određenoj brzini smicanja. Smanjuje se povećanjem temperature zbog slabljenja međumolekulnih sila. Viskoznost je prisutna i kod plinova, gdje je uzrokovana difuzijom molekula između slojeva [13,16]. Dinamička viskoznost definirana je kao:

$$\eta = \frac{\tau}{\gamma} \quad (1.1)$$

pri čemu je:

η = dinamička viskoznost, Pa·s

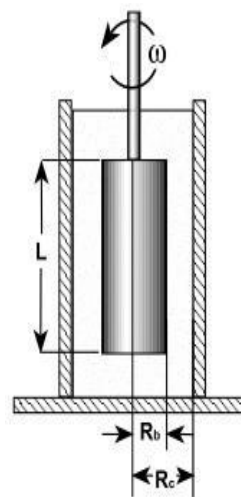
τ = smično naprezanje, N/mm²

γ = brzina smicanja, s⁻¹.

Reološka svojstva određuju se na viskozimetru. Postoji više vrsta viskozimetra, a u ovom radu korišten je rotacijski viskozimetar „Brookfield DV-III Ultra“. Uređaj je prikazan na slici 25., dok je shema istoimenog uređaja prikazana slikom 26 [13].



Slika 25. Viskozimetar



Slika 26. Shema viskozimetra [13]

Za početak mjerenja prividne viskoznosti odgovarajuća komora rotirajućeg viskozimetra napunila se keramičkom suspenzijom. U komoru se zatim uranja vreteno koje se rotira određenom brzinom, pri čemu uređaj bilježi otpor fluida. Uz pomoć poznatih dimenzija komore, vretena i izmjerenog otpora, software uređaja računa prividnu viskoznost prikazanu jednažbom (1.2) i (1.3). Smična brzina određuje se izrazom [13]:

$$\gamma = \left(\frac{2R_c^2}{R_c^2 - R_b^2} \right) \omega \quad (1.2)$$

pri čemu je:

γ = brzina smicanja na površini vretena, s^{-1}

R_b = polumjer komore, cm

R_c = polumjer vretena, cm

ω = kutna brzina vretena, rad/s.

Smično naprezanje računa se sljedećim izrazom:

$$\tau = \frac{M}{2\pi R_b^2 L} \quad (1.3)$$

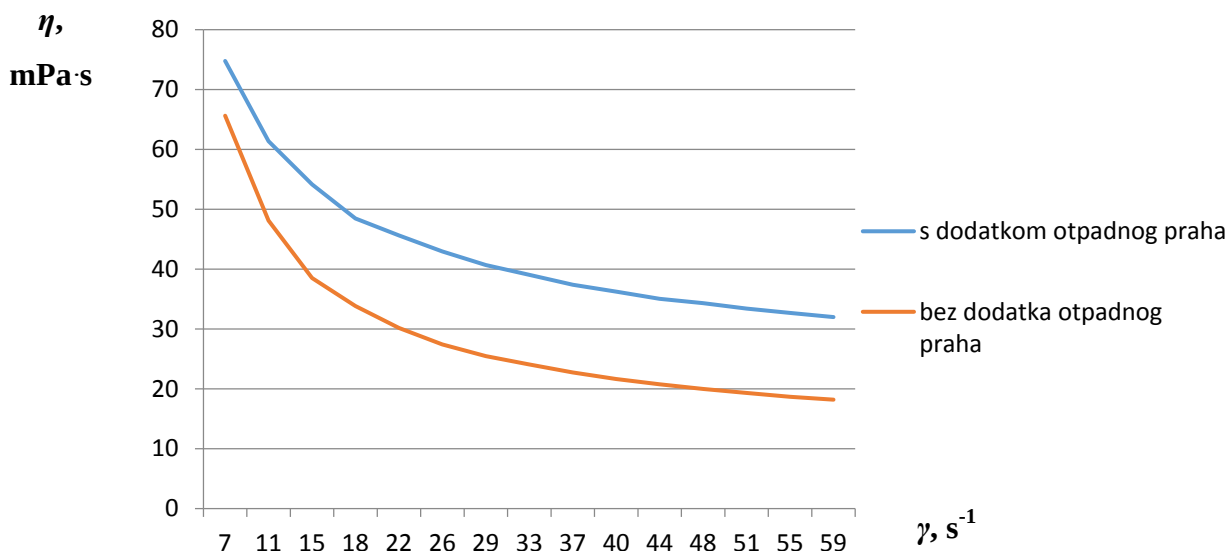
pri čemu je:

τ = smično naprezanje, N/cm^2

L = efektivna duljina vretena, cm

M = moment vretena, N·cm

R_b = polumjer komore, cm [13].



Slika 27. Ovisnost prividne viskoznosti o smičnoj brzini za različite udjele otpadnog praha

Nakon prethodno provedenih mjerenja prividne viskoznosti, izrađen je dijagram tečenja na slici 27. Dijagram prikazuje ovisnost prividne viskoznosti, η , o smičnoj brzini, γ , za suspenziju sa i bez dodatka otpadnog praha. Može se primijetiti kako graf suspenzije s dodatkom otpadnog praha (plavo) ima veće vrijednosti prividne viskoznosti za istu vrijednost smične brzine. Oba grafa pokazuju pad prividne viskoznosti s porastom smične brzine, stoga se donosi zaključak kako dodavanjem otpadnog praha raste prividna viskoznost suspenzije, koja opada s povećanjem smične brzine.

Posljednji korak izrade je lijevanje u gipsane kalupe prikazan na slici 28. Kroz uljevnu cjevčicu postupno se dolijeva suspenzija iz čašice, sve dok se kalup ne popuni. Kad se kalup popuni, suspenzija se ostavi u kalupu na sušenju u trajanju od 24 h. Nakon 24 h sata osušeni i otvrdnuti sirovci vade se iz kalupa i odlaze u električnu peć na sinteriranje.



Slika 28. Lijevanje suspenzije u kalupe

4.3 Brušenje uzoraka

Nakon lijevanja i sušenja u kalupu slijedi postupak završne obrade sirovaca. Uzorci se bruse na brusnom uređaju „Buehler Phoenix Alpha 49-5500-230“ kako bi se skinuo površinski sloj uzoraka koji je bio u kontaktu s gipsanim kalupom. Brušenje je postupak obrade odvajanjem čestica kojim se obradak nastoji oblikovati na točnu mjeru i oblik, uz postizanje finije površine. Izvodi se brusnim papirom određene granulacije. Brusni uređaj prikazan je na slici 29.



Slika 29. Brusni uređaj



Slika 30. Brušeni uzorci

Na rotirajući disk brusnog uređaja postavi se brusni papir određene granulacije. Uzorak se prisloni na rotirajući disk, čime dolazi do brušenja materijala. Konačni izgled uzoraka nakon brušenja prikazan je slikom 30.

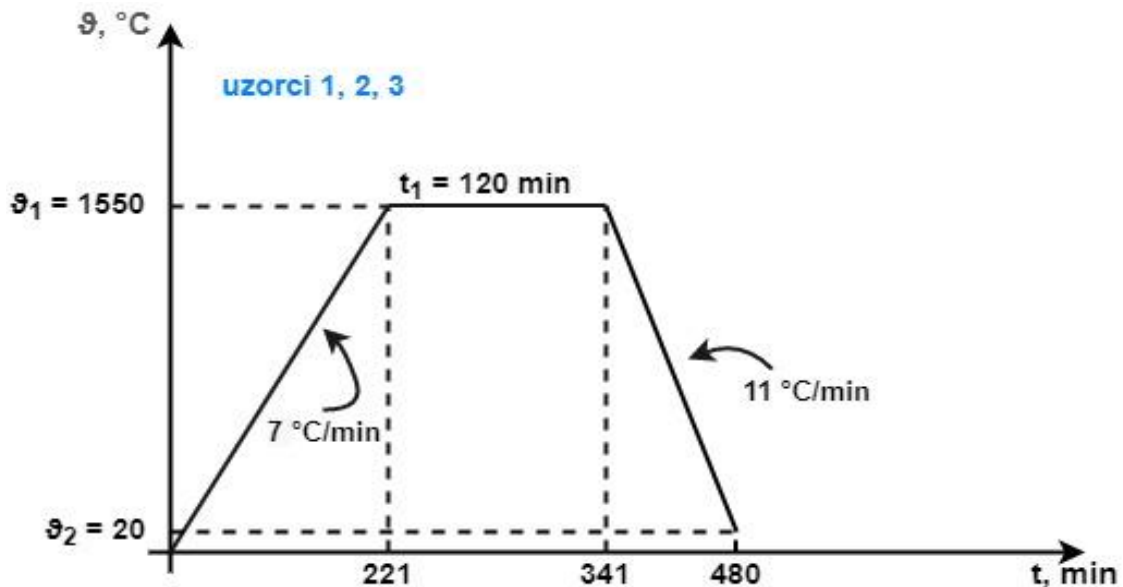
4.4 Sinteriranje uzoraka

Glavni zadatak ovog diplomskog rada je usporedba gustoće i mikrostrukture Al_2O_3 uzoraka primjenom dva različita postupka sinteriranja. Dio uzoraka sinteriran je konvencionalnim postupkom (jednostupanjsko sinteriranje), a dio dvostupanjskim sinteriranjem. Detaljnija objašnjenja ovih postupaka prethodno su opisana u poglavljima 2.2.3 i 2.2.4. Ukupno je izrađeno 15 uzoraka, od kojih su tri sinterirana jednostupanjskim postupkom, a preostalih dvanaest dvostupanjskim postupkom. Korištena je električna peć „Nabertherm P310“, prikazana na slici 31.



Slika 31. Električna peć za sinteriranje

Uzorci 1, 2 i 3 sinterirani su konvencionalno i tijekom njihova sinteriranja je prikazan slikom 32. Temperatura peći postupno se podizala za $7\text{ }^{\circ}\text{C}$ svake minute, sve dok nije postignuta temperatura od $1550\text{ }^{\circ}\text{C}$. Uzorci su na toj temperaturi držani 2 sata, a onda postupno spuštani na sobnu temperaturu u peći. Brzina spuštanja temperature iznosi $11\text{ }^{\circ}\text{C}$ po minuti, a cjelokupni proces sinteriranja je trajao oko 8 sati.

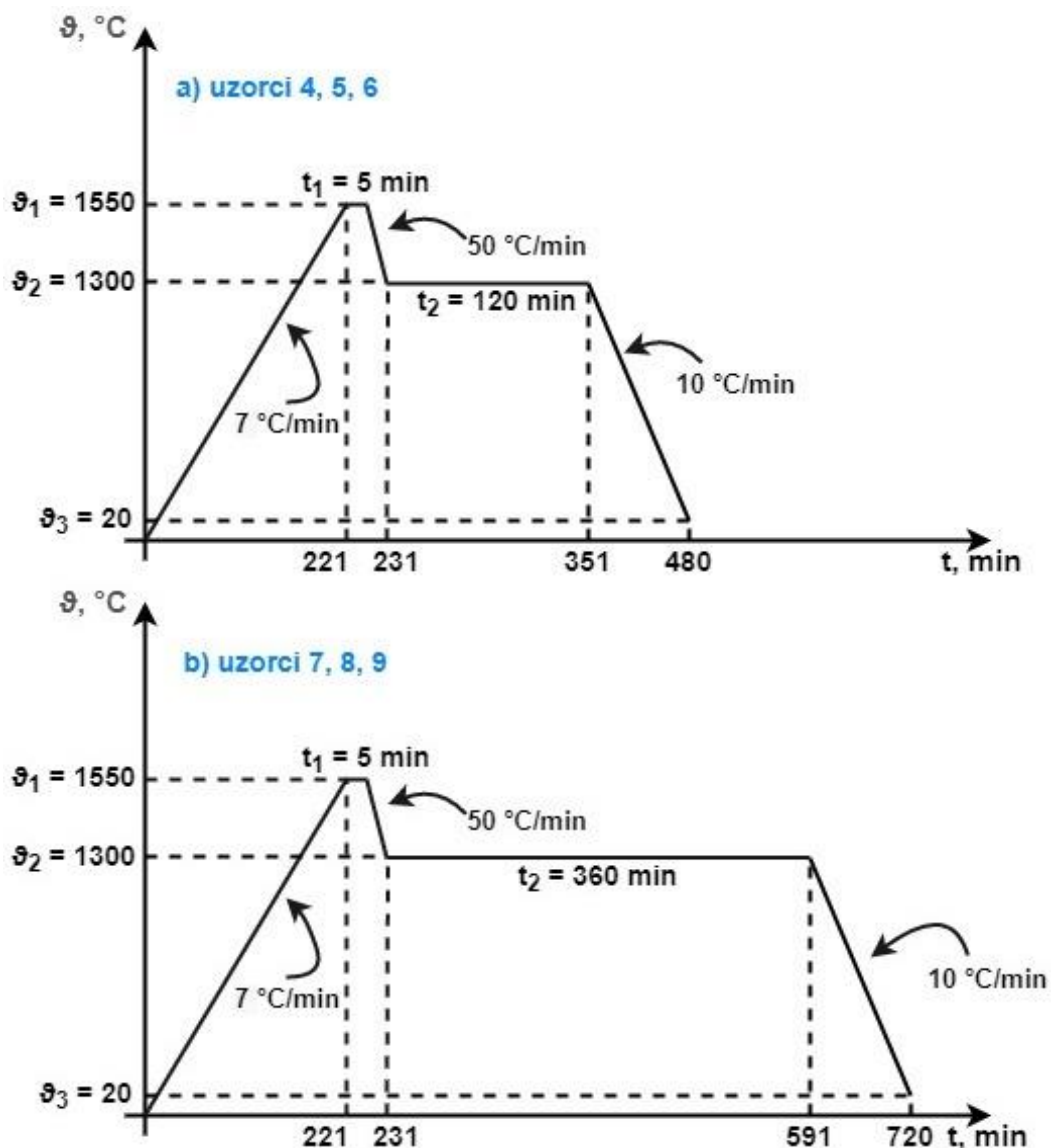


Slika 32. Jednostupanjsko sinteriranje uzoraka 1-3

Idućih dvanaest uzoraka sinterirano je dvostupanjski. Svih dvanaest uzoraka bilo je zagrijano na istu početnu temperaturu $\Theta_1 = 1550\text{ }^{\circ}\text{C}$. Razlike u sinteriranju očitovane su sljedećim parametrima obrade:

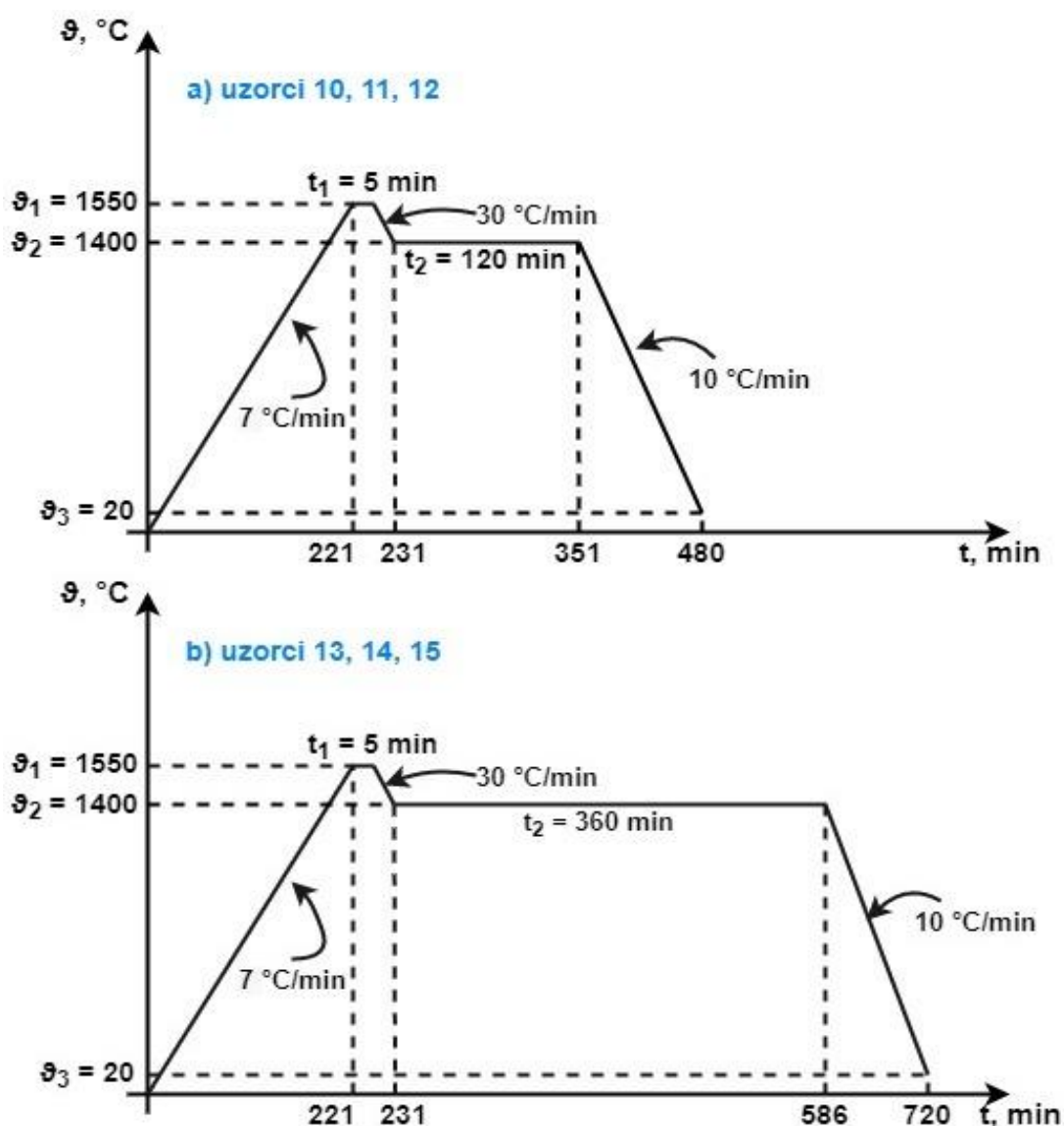
- temperaturom Θ_2
- vremenom držanja t_2
- ukupnom vremenu trajanja procesa t_{uk} .

Uzorci 4, 5 i 6 sniženi su na temperaturu $\vartheta_2 = 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ i držani na istoj $t_2 = 120$ minuta. Ukupno vrijeme trajanja procesa iznosi $t_{\text{uk}} = 480$ minuta. Uzorci 7, 8 i 9 također su sniženi na temperaturu $\vartheta_2 = 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$, ali je njihovo vrijeme držanja trostruko dulje i iznosi $t_2 = 360$ minuta. Ukupno vrijeme trajanje procesa iznosi $t_{\text{uk}} = 720$ minuta, a njihovi dijagrami predloženi su na slici 33.



Slika 33. Dijagram dvostupanjskog sinteriranja uzoraka 4-9

Preostalih šest uzoraka također je sniženo na temperaturu $\vartheta_2 = 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$, a razlike u vremenu držanja t_2 i ukupnom vremenu trajanja procesa t_{uk} identične su kao i kod prethodnih šest uzoraka. Uzorci 10, 11 i 12 sniženi su na temperaturu $\vartheta_2 = 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ i držani $t_2 = 120$ minuta, a ukupno vrijeme procesa sinteriranja trajalo je $t_{\text{uk}} = 480$ minuta. Uzorci 13, 14 i 15 sniženi su također sniženi na istu temperaturu ϑ_2 kao prethodna tri i na istoj držani $t_2 = 360$ minuta. Ukupno vrijeme sinteriranja iznosi $t_{\text{uk}} = 720$ minuta, odnosno 240 minuta dulje od prethodna tri uzorka. Njihovi dijagrami postupka prikazani su na slici 34.



Slika 34. Dijagram dvostupanjskog sinteriranja uzoraka 10-15

4.5 Mjerenje gustoće uzoraka

Gustoća uzoraka mjerena je primjenom Arhimedove gustoće. Arhimedova gustoća temelji se na mjerenju mase uzoraka na zraku i mjerenju mase uzoraka u mediju. „Korišteni medij u ovom slučaju je destilirana voda poznate temperature“ [13]. Poznavanje temperature medija je bitna stavka ovog postupka, kako bi dobiveni rezultati bili što točniji. Gustoća je u pravilu omjer mase i volumena tijela, no u slučaju složene geometrije tijela kada je volumen teško precizno izračunati, primjenjuje se Arhimedova metoda mjerenja gustoće. Ova metoda je primjenjivana na uređaju „Mettler Toledo Jewellery JP703C“. Početak mjerenja gustoće započeo je mjerenjem mase uzoraka na zraku, predloženo slikom 35 [13].



Slika 35. Mjerenje mase uzorka na zraku

Zatim se uzorak spustio u vodu. Pri mjerenju je bilo potrebno voditi računa o eliminaciji vibracija i pojavi mjehurića zraka u vodi, koji nepovoljno utječu na točnost konačnog rezultata zbog mogućeg uzgona na uzorak kojeg bi stvarali mjehurići zraka.

Potom je software ugrađen u vagu „Mettler Toledo Jewellery JP703C“ primjenom izraza (1.4) i (1.5) izračunao stvarnu vrijednost gustoće uzoraka:

$$V = \alpha \frac{m_z - m_m}{\rho_{medija} - \rho_{zraka}} \quad (1.4)$$

pri čemu je:

V = volumen uzorka, cm^3

α = korekcijski faktor (atmosferski tlak uzima se u obzir; $\alpha = 0,99985$)

m_m = masa uzorka u mediju, g

m_z = masa uzorka na zraku, g

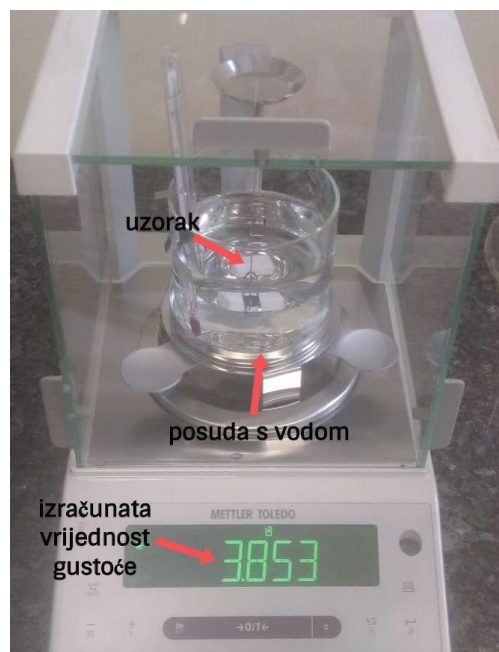
ρ_{medija} = gustoća medija, g/cm^3

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

Gustoća uzoraka definirana je izrazom:

$$\rho = \frac{m_z}{m_z - m_m} (\rho_{medija} - \rho_{zraka}) + \rho_{zraka} \quad (1.5)$$

Značenje oznaka odgovara oznakama iz izraza (1.4). Prikaz dobivenih rezultata gustoće predložen je slikom 36 [13].



Slika 36. Mjerenje gustoće uzoraka

Dobiveni podaci prikazani su tablicom 5. Svaki uzorak mjeren je samo jedanput, što predstavlja ograničenje. Bolji rezultati dobili bi se i izradom većeg broja uzoraka i povećanjem opsega ispitnih mjerenja po uzorku, što bi rezultiralo manjim rasipanjima vrijednosti.

Tablica 5. Dobivene vrijednosti gustoća

provedeni postupak sinteriranja	uzorak	izmjerena vrijednost gustoće ρ , g/cm ³	srednja vrijednost gustoće ρ_{sr} , g/cm ³	standardna devijacija, σ
jednostupanjsko	1	3,752	3,71600	0,03124
	2	3,700		
	3	3,696		
dvostupanjsko	4	3,847	3,84767	0,002082
	5	3,850		
	6	3,846		
	7	3,837	3,84467	0,008021
	8	3,844		
	9	3,853		
	10	3,839	3,84500	0,005568
	11	3,850		
	12	3,846		
	13	3,845	3,84833	0,004933
	14	3,846		
	15	3,854		

Uzorci će se usporediti na temelju teorijske gustoće aluminijske oksidne keramike. Relativna gustoća računa se po formuli:

$$\rho_{\text{relativno}} = \frac{\text{srednja vrijednost izmjerene gustoće}}{\text{teorijska vrijednost gustoće}} \times 100, \% \quad (1.6).$$

Teorijska vrijednost gustoće Al₂O₃ keramike iznosi 3,97 g/cm³. Ubacivanjem vrijednosti iz tablice 5. dobiva se relativna gustoće jednostupanjsko sinteriranih uzoraka:

$$\rho_{\text{relativnojednostupanjsko}_{1-3}} = \frac{3,716}{3,970} \times 100 = 93,60 \%$$

Na isti način izračunaju se vrijednosti dvostupanjski sinteriranih uzoraka.

$$\rho_{\text{relativno dvostupanjsko } 4-6} = \frac{3,84767}{3,970} \times 100 = 96,92 \%$$

$$\rho_{\text{relativno dvostupanjsko } 7-9} = \frac{3,84467}{3,970} \times 100 = 96,84 \%$$

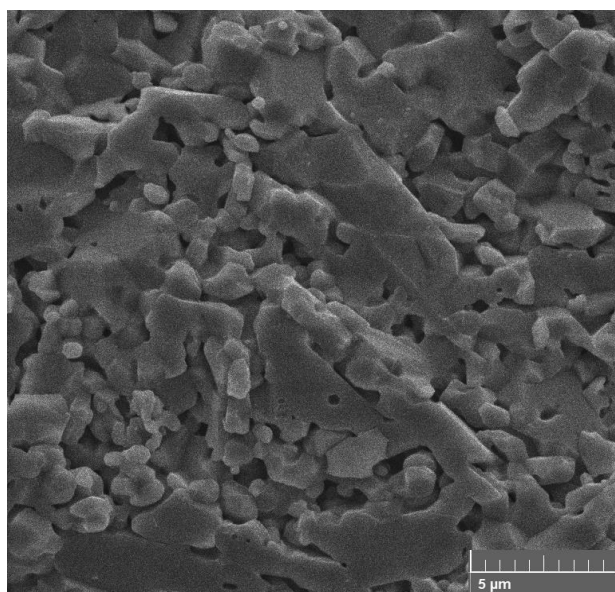
$$\rho_{\text{relativno dvostupanjsko } 10-12} = \frac{3,845}{3,970} \times 100 = 96,85 \%$$

$$\rho_{\text{relativno dvostupanjsko } 13-15} = \frac{3,84833}{3,970} \times 100 = 96,94 \%$$

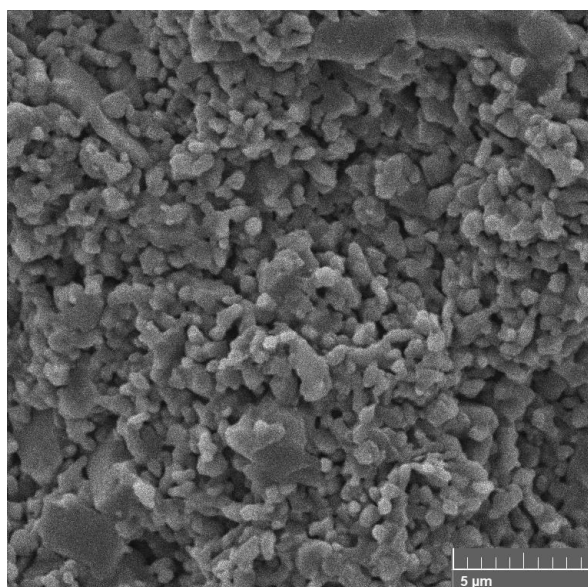
Na temelju izračunatih vrijednosti vidi se kako su sve vrijednosti relativne gustoće dvostupanjskih uzoraka veće za tri postotna boda u odnosu na jednostupanjske. Najveća vrijednost relativne gustoće iznosi 96,94 % i postignuta je kod uzoraka 13-15. Izvrsne vrijednosti relativne gustoće kreću se od 99 % pa nadalje za suvremene postupke sinteriranja, kao što je npr. sinteriranje u električnom luku, no s obzirom na uvjete i laboratorijsku opremu Fakulteta, dobivene vrijednosti teorijske gustoće su vrlo dobre.

4.6 Snimanje mikrostrukture uzoraka

Slike mikrostrukture snimane su skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM) „Tescan Vega 3“. SEM radi na principu izbijanja elektrona s površine uzoraka. Skenirajući elektronski mikroskop šalje snop elektrona iz elektronskog topa na površinu ispitnog uzorka. Elektroni na površini ispitnog uzorka se pobude, te se pomoću posebnih detektora mjeri energija pobude. Potom se uz pomoć mikroprocesora stvara mikrostrukturna slika ispitnog uzorka. Najznačajnije prednosti SEM-a u odnosu na druge mjerne instrumente očituje se u rezoluciji, dubini polja i mikroanalizi. Rezolucija je sposobnost određivanja malih objekata na mikrostrukturnoj slici, odnosno mjera za uočavanje najsitnijih detalja. Dubina polja je sposobnost identificiranja objekata različitih visina na površini uzoraka, dok je mikroanaliza proces analiziranja sastava i strukture uzorka. Zbog svojih brojnih prednosti, skenirajući elektronski mikroskopi postali su nezamjenjiv alat u znanstvenom svijetu [17].



Slika 37. Mikrostruktura jednostupanjskog ispitnog tijela



Slika 38. Mikrostruktura dvostupanjskog ispitnog tijela

Oba prikaza snimljena su pri povećanju od 10 000 puta. Slike 37 i 38. prikazuju prijelomnu površinu uzoraka podvrgnutih jednostupanjskim i dvostupanjskim sinteriranjem. Sa snimki je vidljivo kako je mikrostruktura uzoraka sinteriranih dvostupanjskim postupkom daleko sitnijeg zrna. Prethodno mjereni podaci iz tablice 5. potvrđuju veće vrijednosti gustoće dvostupanjsko sinteriranih uzoraka, stoga je za pretpostaviti da će, samim time, ti uzorci imati bolju čvrstoću, tvrdoću i žilavost u odnosu na jednostupanjsko sinterirane uzorke.

5 ZAKLJUČAK

Otpadni prah nastaje tijekom zelene obrade i može se ponovno iskoristiti za proizvodnju novih keramičkih proizvoda. Ukoliko to nije moguće, zahtjeva posebne uvjete zbrinjavanja, što rezultira povećanjem troškova zbrinjavanja. Na temelju provedenih mjerenja prividne viskoznosti, gustoće i mikrostrukture, donose se sljedeći zaključci o aluminijskoj oksidnoj keramici. Dodavanjem otpadnog praha suspenzija Al_2O_3 pokazuje povećane vrijednosti prividne viskoznosti u odnosu na suspenzije bez dodatka otpadnog praha. Povećanjem smične brzine, vrijednosti prividne viskoznosti opadaju. S obzirom na relativno mali ispitni opseg mjerenja, uvjete i laboratorijsku opremu Fakulteta, dobivene vrijednosti stvarne i relativne gustoće su zadovoljavajuće. Primjenom četiriju različitih postupaka dvostupanjskog sinteriranja dobivene su značajno veće vrijednosti stvarne i relativne gustoće nego za konvencionalni postupak sinteriranja. Najbolje vrijednosti postigli su uzorci 13, 14 i 15 koji su sinterirani na temperaturi $\vartheta_1 = 1550\text{ }^\circ\text{C}$, potom sniženi na temperaturu $\vartheta_2 = 1400\text{ }^\circ\text{C}$, na istoj držani 6 h, a zatim postupno hlađeni do sobne temperature. Srednja vrijednost stvarne gustoće tih uzoraka iznosi $3,84833\text{ g/cm}^3$. Relativna gustoća istih iznosi 96,94 %, što je zadovoljavajuće s obzirom na uvjete izrade sirovaca i uvjete sinteriranja. Za pretpostaviti je da se primjenom nekih drugih metoda sinteriranja (npr. mikrovalno sinteriranje, sinteriranje u električnom luku) postižu više vrijednosti stvarne i relativne gustoće. Mikrostruktura dvostupanjskih uzoraka pokazuje sitnije zrno, te je za pretpostaviti kako će samim time, ti uzorci imati bolju čvrstoću, tvrdoću i žilavost u odnosu na konvencionalno sinterirane uzorke.

LITERATURA

- [1] Filetin, T., Kramer, I.: Tehnička keramika – Priručnik za primjenu [prijevod djela Brevier Technische Keramik], Zagreb, 2004.
- [2] Ćurković, L.: Keramika, beton, drvo – interne podloge za predavanja, FSB, Zagreb, 2014.
- [3] Jakovac, M., Kralj, Z.: Cirkonij oksidna keramika u fiksnoj protetici, 2011.
<http://sonda.sfzg.hr/wp-content/uploads/2015/04/Jakovac-M.-et-al.-Cirkonij-oksidna-keramika-u-fiksnoj-protetici.pdf>, (07.10.2019.)
- [4] Keramičke disk kočnice,
https://autoportal.hr/clanak/keramika_u_autoindustriji_spas_za_najveca_naprezanja_pri_visokim_temperaturama, (07.10.2019.)
- [5] Keramički prahovi različitih vrsta, <https://sciengineeredmaterials.com/wp-content/uploads/2016/08/Custom-Powder-Manufacturing.jpg>, (11.10.2019.)
- [6] Kaiser, A., Lutz, R.: Uniaxial hydraulic pressing as shaping technology for advanced ceramic products of larger size, Interceram, 2011.
http://www.laeis.eu/System/00/01/95/19513/634559894557055155_1.pdf, (11.10.2019.)
- [7] Carter, B. C., Norton, G. M.: Ceramic materials, science and engineering, Springer, New York, SAD, 2013.
- [8] Otpadni prah, <http://pubs.sciepub.com/ajcea/1/5/5/index.html> (13.11.2019.)
- [9] Vukšić, M., Žmak, I., Ćurković, L., Ćorić, D.: Effect of Additives on Stability of Alumina—Waste Alumina Suspension for Slip Casting: Optimization Using Box-Behnken Design, Materials, 12(11), 2019, doi: 10.3390/ma12111738 (13.11.2019.)
- [10] 3R pristup, https://www.researchgate.net/figure/The-3R-approach-Recycled-Reduced-and-Reused_fig4_282977946 (13.11.2019.)
- [11] Two-Step Sintering of Ceramics, <https://www.intechopen.com/books/sintering-of-functional-materials/two-step-sintering-of-ceramics> (13.11.2019.)
- [12] Dolić, N.: Metalurgija aluminija, Metalurški fakultet, Sisak, 2015.
- [13] Majić Renjo, M.: Poboljšanje svojstava aluminijeve oksidne keramike dodatkom nanočestica cirkonijeva oksida - doktorski rad, FSB, Zagreb, 2016.
- [14] Boksit, <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/c/cd/Bauxite.jpg/295px-Bauxite.jpg>, (14.10.2019.)

- [15] Hoda, S., Zeqiri, I., Baruti. B., Sadiku, M., Kelmendi, M., Hoda, A.: Priprava aluminij-oksidge (α -Al₂O₃) keramike visoke čistoe za oblikovanje ekstrudiranjem, *Kemija u industriji : Časopis kemičara i kemijskih inženjera Hrvatske*, 63(11-12), 2014, doi: 10.15255/KUI.2013.031 (13.11.2019.)
- [16] Bolf, N.: Mjerna i regulacijska tehnika: Mjerenje viskoznosti, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2019, *Kemija u industriji : Časopis kemičara i kemijskih inženjera Hrvatske*, 68(1-2), 2019, <https://hrcak.srce.hr/216696>, (15.11.2019.)
- [17] Mršić, G., Žugaj, S.: Analiza GSR čestica upotrebom elektronskog mikroskopa (SEM/EDX), *Policija i sigurnost*, 16(3-4), 2007, <https://hrcak.srce.hr/79261>, (17.11.2019.)

PRILOZI

I. CD-R disk