

Usporedba mikrostrukture i gustoće konvencionalno i mikrovalno sinterirane Al₂O₃ koja sadrži otpadni prah Al₂O₃

Dolenčić, Filip

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:235:561900>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-10-19**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Filip Dolenčić

Zagreb, 2019. godina.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Irena Žmak

Student:

Filip Dolenčić

Zagreb, 2019. godina.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i uz navedenu literaturu.

Zahvaljujem prof. Ireni Žmak na svom uloženom vremenu, radu i pomoći za vrijeme izrade diplomskog rada i tijekom studija, također zahvaljujem i asistentu Milanu Vukšiću, mag. ing. cheming. koji su svojim znanjem, iskustvom i savjetima pridonijeli mom osobnom intelektualnom rastu i razvoju.

Zahvaljujem svojoj obitelji, djevojci i prijateljima kolegama na studiju na velikoj podršci tijekom godina.

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), voditeljice prof. Lidije Čurković.

Filip Dolenčić



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: **FILIP DOLENČIĆ** Mat. br.: 0035197079

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Usporedba mikrostrukture i gustoće konvencionalno i mikrovalno sinterirane Al₂O₃ koja sadrži otpadni prah Al₂O₃**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Comparison of microstructure and density of conventionally and microwave sintered alumina ceramics which contains waste alumina powder**

Opis zadatka:

Aluminijeva oksidna keramika danas je najčešće korištena tehnička keramika, svog svojih izvrsnih mehaničkih i korozivskih svojstava, mogućnosti izrade jednostavnijim postupcima i relativno niske cijene u odnosu na druge vrste tehničke keramike.

Prva faza izrade proizvoda od tehničke keramike je oblikovanje sirovca, npr. metodom lijevanja suspenzija (engl. slip casting) ili metodom izostatičkog prešanja. Sirovac se zatim obrađuje odvajanjem čestica, pri čemu nastaje otpadni keramički prah. Ovaj otpad predstavlja neopasan otpad, no potrebno ga je zbrinuti na zakonom propisani način. Iskorištavanje otpadnog praha za dobivanje novih upotrebljivih proizvoda omogućilo bi snižavanje troškova postupanja s otpadom, kao i troškove izrade novih proizvoda.

U posljednje vrijeme nastoji se unaprijediti postupak sinteriranja keramike u cilju poboljšanja njenih mehaničkih svojstava, prije svega žilavosti. Povećanje žilavosti obično je posljedica manjeg kristalnog zrna nastalog tijekom sinteriranja. Jedan od nekonvencionalnih postupaka sinteriranja je mikrovalno sinteriranje keramike. Njegove prednosti su kraće vrijeme sinteriranja i manji utrošak energije, više brzine zagrijavanja, postizanje nanomikrostrukture višeg stupnja gustoće i boljih mehaničkih svojstava.


U okviru ovog diplomskog rada potrebno je pripremiti stabilne vodene suspenzije praha Al₂O₃ koji sadrži 20 % mase otpadnog praha Al₂O₃, izračunato na masu ukupne suhe tvari. Stabilnim suspenzijama treba ispitati reološka svojstva kako bi bile pogodne za izradu uzoraka keramike metodom lijevanja suspenzija u gipsani kalup. Sirovce sinterirati u kombiniranoj mikrovalnoj peći te ispitati mikrostrukturu dobivenih uzoraka i Arhimedovu gustoću. Prema prethodnom istraživanju, usporediti parametre mikrostrukture i gustoću konvencionalno i mikrovalno sinterirane Al₂O₃ keramike koja sadrži 20 % otpadnog praha Al₂O₃.


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

Zadatak zadan:
26. rujna 2019.

Rok predaje rada:
28. studenog 2019.

Predviđeni 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

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	II
POPIS TABLICA.....	IV
POPIS OZNAKA	V
SAŽETAK.....	VI
SUMMARY	VII
1. UVOD.....	1
2. TEHNIČKA KERAMIKA	2
2.1. Podjela tehničke keramike	2
2.2. Svojstva tehničke keramike te njihova usporedba sa drugim skupinama materijala ...	3
2.3. Usporedba tehničke keramike sa drugim skupinama materijala.....	6
2.4. Podjela tehničke keramike prema kemijskom sastavu.....	7
2.5. Aluminijska oksidna keramika (Al_2O_3).....	10
2.6. Zbrinjavanje otpadnog praha nastalog u izradi proizvoda od tehničke keramike.....	13
3. PROIZVODNJA TEHNIČKE KERAMIKE.....	15
4. EKSPERIMENTALNI DIO	22
4.1. Priprema za izradu keramičkih uzoraka	22
4.2. Priprava Al_2O_3 suspenzija.....	24
4.3. Reološka mjerenja.....	26
4.4. Lijevanje uzoraka u gipsane kalupe te njihova mehanička obrada.....	28
4.5. Sinteriranje uzoraka	30
4.6. Mjerenje gustoće sinteriranih uzoraka Al_2O_3	34
4.7. Analiza mikrostrukture na SEM-u	35
5. OBRADA REZULTATA I RASPRAVA	36
6. ZAKLJUČAK.....	41
LITERATURA.....	42
PRILOZI.....	44

POPIS SLIKA

Slika 1. Shematski prikaz podjele tehničke keramike [1]	2
Slika 2. Shematski prikaz podjele tehničke keramike prema veličini zrna [1]	2
Slika 3. Shematski prikaz podjele tehničke keramike prema namjeni [1]	2
Slika 4. Shematski prikaz podjele tehničke keramike prema kemijskom sastavu [1].....	2
Slika 5. Utjecaj temperature na vlačnu čvrstoću različitih vrsta industrijskih keramika [3]	5
Slika 6. Shematski prikaz podjele tehničke keramike prema kemijskom sastavu [4].....	7
Slika 7. Elementi izrađeni od silicij karbida (<i>ROICERAM™-HS</i>) za potrebe raznih aplikacija u kojima dolaze do izražaja svojstva SiC keramike[5]	9
Slika 8. Heksagonska struktura korunda [3]	10
Slika 9. Keramički dio svjećica za primjenu u automobilima izrađen od aluminij oksidne keramike [7]	11
Slika 10. Mikrostruktura Al ₂ O ₃ keramike (99,7 %) [8]	11
Slika 11. Hijerarhija gospodarenja otpadom [10]	13
Slika 12. Postupak proizvodnje tehničke keramike [4].....	15
Slika 13. Prikaz kako premještanje materijala iz područja između čestica u pore vodi prema	16
Slika 14. Shematski prikaz usporedbe postupka konvencionalne i mikrovalne metode sinteriranja [15]	18
Slika 15. Usporedba postupka konvencionalne i mikrovalne metode sinteriranja [15].....	18
Slika 16. Interakcija između mikrovalova i materijala podjeljenih u tri skupine [16].....	19
Slika 17. Apsorpcija mikrovalne energije kao funkcije specifične električne provodljivosti [15]	20
Slika 18. Strukturna formula disperzanta <i>Tirona</i> C ₆ H ₄ Na ₂ O ₈ S ₂ [17]	23
Slika 19. Strukturna formula <i>PVA</i> [18]	23
Slika 20. Otapanje <i>PVA</i> u 40ml vode.....	24
Slika 21. Miješanje i dodavanje ostalih sastojaka za dobivanje potrebne suspenzije	25
Slika 22. <i>Retsch PM 100</i>	25
Slika 23. Shematski prikaz rotacijskog viskozimetra <i>Brookfield DV- III Ultra</i> [19].....	26
Slika 24. Ovisnost prividne viskoznosti o smičnoj brzini za uzorak s 20 % sekundarnog praha	27
Slika 25. Gipsani kalupi za lijevanje suspenzije	28
Slika 26. Ulijevanje suspenzije u gipsani kalup	28
Slika 27. Otvaranje gipsanih kalupa te čišćenje sirovaca.....	28
Slika 28. Brušenje uzoraka na uređaju <i>Phoenix Alpha</i>	29
Slika 29. Laboratorijska peć za konvencionalno sinteriranje.....	31
Slika 30. Hibridna peć koja kombinira mikrovalno i konvencionalno zagrijavanje uzoraka ..	31
Slika 31. Dijagram postupka za primijenjeni režim sinteriranja konvencionalnim postupkom izotermnim držanjem od 30 minuta.....	32
Slika 32. Dijagram postupka za primijenjeni režim sinteriranja konvencionalnim postupkom izotermnim držanjem od 240 minuta.....	32
Slika 33. Dijagram postupka za primijenjeni režim sinteriranja hibridnim postupkom izotermnim držanjem od 30 minuta.....	32
Slika 34. Dijagram postupka za primijenjeni režim sinteriranja hibridnim postupkom izotermnim držanjem od 240 minuta.....	33
Slika 35. Mjerenje mase uzoraka Al ₂ O ₃ na zraku	34
Slika 36. Mjerenje mase uzoraka Al ₂ O ₃ u vodi.....	35

Slika 38. Mikrostruktura aluminij oksidne keramike hibridno sinterirane na 1600 °C u trajanju od 4 sata s dodatkom sekundarnog praha 20 %	39
Slika 39. Mikrostruktura aluminij oksidne keramike hibridno sinterirane na 1600 °C u trajanju od 4 sata bez dodatka sekundarnog praha [20].....	39
Slika 40. Mikrostruktura aluminij oksidne keramike konvencionalno sinterirane na 1600 °C u trajanju od 4 sata s dodatkom sekundarnog praha 20 % [20].....	40

POPIS TABLICA

Tablica 1. Usporedba svojstava tehničke keramike sa drugim skupinama materijala [2]	6
Tablica 2. Orijentacijske vrijednosti nekih predstavnika tehničke keramike [4]	8
Tablica 3. Usporedba svojstava Al_2O_3 ovisno o postotku čistoga praha [11]	12
Tablica 4. Mikrostruktura s obzirom na željena svojstva [14]	17
Tablica 5. Kemijski sastav korištenog Al_2O_3 praha za potrebe dobivanja uzoraka	22
Tablica 6. Maseni udjeli pojedinih konstituenata suspenzije	24
Tablica 7. Parametri korišteni za sinteriranje uzoraka Al_2O_3 keramike s dodatkom 20 % otpadnog praha	30
Tablica 8. Rezultati mjerenja gustoće s obzirom na zadane parametre i tipove peći za sinteriranje s otpadnim prahom udjela 20 %	36
Tablica 9. Srednje vrijednosti gustoća za zadane parametre s otpadnim prahom udjela 20%.	37
Tablica 10. Srednje vrijednosti izmjerenih gustoća sinteriranih uzoraka bez otpadnog praha [20]	37
Tablica 11. Vrijednost omjera dobivenih srednjih gustoća uzoraka s teoretskom gustoćom aluminij oksidne keramike	38

POPIS OZNAKA

Latinične oznake

Oznaka	Jedinica	Opis
E	kN/mm^2	Modul elastičnosti
G	S m^{-1}	Specifična električna provodnost
HK	/	Tvrdoća po Knoopu
m_a	g	Masa uzorka u zraku
m_b	g	Masa uzorka u pomoćnoj tekućini
m	g	Masa uzorka
P	kW	Snaga mikrovalnog zagrijavanja
R_m	N/mm^2	Vlačna čvrstoća
R_{ms}	N/mm^2	Savojna čvrstoća
R_{mp}	N/mm^2	Pritisna čvrstoća
T	$^{\circ}\text{C}$	Temperatura sinteriranja
t	min	Trajanje zagrijavanja
v	s^{-1}	Brzina vrtnja vretena

Grčke oznake

Oznaka	Jedinica	Opis
α	mm/mm K	Toplinska rastezljivost
γ	s^{-1}	Brzina smicanja
η	Pa s	Prividna viskoznost
λ	W/mK	Toplinska provodnost
ρ	g/cm^3	Gustoća uzorka
ρ_0	g/cm^3	Gustoća pomoćne tekućine
ρ_L	g/cm^3	Gustoća zraka

SAŽETAK

U radu je prikazana priprema stabilne vodene suspenzije praha Al_2O_3 koji sadrži 20 % posto mase otpadnog praha Al_2O_3 .

Upotrebom sekundarnog (otpadnog) praha će se sniziti troškovi proizvodnje keramike, a u radu će se ispitati da li proizvodnja s upotrebom otpadnog praha može imati nepovoljan učinak na svojstva konačnog proizvoda aluminij oksidne keramike.

Stabilnim vodenim suspenzijama će se ispitati reološka svojstva te će se potom metodom lijevanja uliti u gipsane kalupe.

Sirovci će biti sinterirani prema zadanim parametrima u hibridnoj peći koja kombinira konvencionalno i mikrovalno zagrijavanje uzoraka.

Sinteriranim uzorcima će se usporediti parametri mikrostrukture i podaci dobivenim mjerenjem Arhimedove gustoće kombinacijom konvencionalno i mikrovalno sinterirane aluminij oksidne keramike s prethodno istraženim i dobivenim rezultatima konvencionalno sinterirane aluminij oksidne keramike u svrhu potvrđivanja prednosti mikrovalnog sinteriranja, odnosno hibridnog kao što su kraće vrijeme sinteriranja, manji utrošak energije, više brzine zagrijavanja i postizanje boljih mehaničkih svojstava.

Ključne riječi: aluminijev oksid, aluminij oksidna keramika, Al_2O_3 , sinteriranje, mikrovalno sinteriranje, otpadni prah

SUMMARY

This thesis presents the preparation of a stable aqueous suspension of Al₂O₃ powder containing 20 % by weight of Al₂O₃ waste powder.

The use of secondary (waste) powder will reduce the cost of production of ceramics, and the thesis will examine whether production using waste powder can have an adverse effect on the properties of the final product of aluminum oxide ceramics.

Stable aqueous suspensions will test the rheological properties and then pour them into plaster molds by the slip casting method.

The raw materials will be sintered according to the default parameters in the hybrid furnace that combines conventional and microwave heating of the samples.

Sintered samples will compare microstructure parameters and data obtained by measuring Archimedean density of hybrid sintered aluminum oxide ceramics with previously investigated and obtained results of conventionally sintered aluminum oxide ceramics in order to confirm the benefits of hybrid sintering such as shorter sintering time, lower energy consumption, higher heating speed and better mechanical properties.

Key words: aluminum oxide, alumina, Al₂O₃, sintering, microwave sintering, waste powder

1. UVOD

Tehnička keramika često se koristi u zamjenu za upotrebu metala, polimera i vatrostalnih materijala u velikom broju primjena zbog značajne mogućnosti upotrebe pri visokim temperaturama, tvrdih površina i potrebnih električnih svojstava.

Promjenom kemijske formulacije ili procesa proizvodnje njihova se svojstva mogu prilagoditi širokom rasponu zahtijevanih uvjeta.

Izvanredna svestranost keramičkih proizvoda dolazi kao rezultat njihovih jedinstvenih kvaliteta, što ih čini superiornim u odnosu na druge materijale na nekoliko načina.

Keramika je jedna od glavnih skupina materijala, zajedno s metalima, polimerima i kompozitima.

Postoji nekoliko različitih vrsta keramike, a tehnička keramika je skupina s najboljim mehaničkim, električnim i / ili toplinskim svojstvima.

Njihova odlična svojstva djelomično su posljedica njihove izrazito visoke čistoće, a to su najčešće metalni spojevi u kombinaciji s oksidima, karbidima ili nitridima.

Tehnička keramika, poznata kao i inženjerska keramika, su anorganski keramički materijali čija kombinacija fizikalnih i toplinskih svojstava čini pravim izborom za primjene u uvjetima u kojima drugi materijali nisu prikladni.

Razvojem tehničke keramike otvaraju se nove mogućnosti za strojarstvo, razna postrojenja, ljevaonice, proizvodnju automobila, proizvodnju tekstila, elektroniku i medicinsku tehnologiju.

Tehnička keramika nudi mnoge prednosti, uključujući nižu gustoću od čelika, visoku kemijsku otpornost, tvrdoću i čvrstoću i vrlo dobru otpornost na toplinske udare, uz pravilno korištenje, keramika može povećati životni vijek proizvoda, povećati učinkovitost, smanjiti ukupne troškove održavanja i poboljšati performanse proizvoda.

Mikrostruktura svih tehničkih materijala pa tako i tehničke keramike utječe na cijeli niz svojstava među kojima su mehanička, tribološka, korozijska, toplinska, električna i dr.

Metode i uvjeti proizvodnje općenito se odražavaju na mikrostrukturu, u ovom radu ispitat će se utjecaj temperature i vremena sinteriranja konvencionalno i mikrovalno sinterirane Al_2O_3 oksidne keramike sa dodatkom otpadnog aluminij oksidnog praha te njihov utjecaj na promjenu gustoće i mikrostrukture te postizanja boljih mehaničkih svojstava.

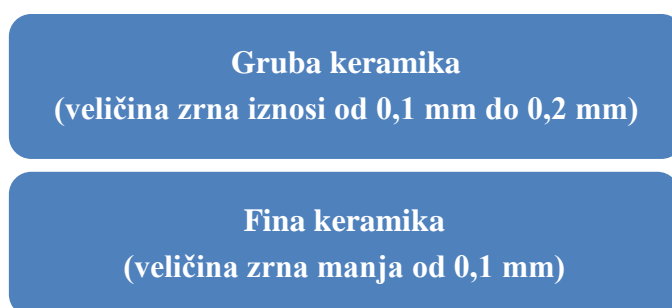
2. TEHNIČKA KERAMIKA

2.1. Podjela tehničke keramike



Slika 1. Shematski prikaz podjele tehničke keramike [1]

Prema veličini zrna:



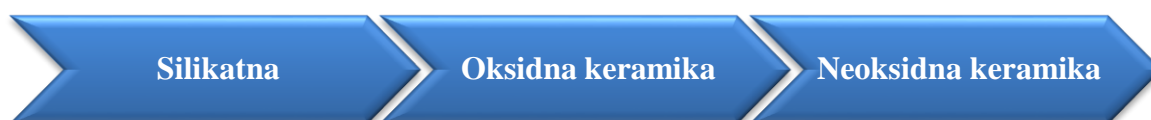
Slika 2. Shematski prikaz podjele tehničke keramike prema veličini zrna [1]

Prema namjeni:



Slika 3. Shematski prikaz podjele tehničke keramike prema namjeni [1]

Prema kemijskom (mineralnom) sastavu:



Slika 4. Shematski prikaz podjele tehničke keramike prema kemijskom sastavu [1]

2.2. Svojstva tehničke keramike te njihova usporedba sa drugim skupinama materijala

Prednosti tehničke keramike

Visoka tvrdoća

Jedno od najčešćih svojstava izrađene keramike je ekstremna tvrdoća što pokazuju i neka mjerenja u kojima možemo vidjeti i do 4 puta veću tvrdoću od nehrđajućeg čelika, ova visoka tvrdoća izravno se pretvara u izvrsnu otpornost na trošenje, što znači da mnoge tehničke keramike imaju mogućnost da precizno ispune mnogo duži zadani oblik površine nego bilo koji drugi materijal.

Izuzetna tlačna čvrstoća

Tehnička keramika ima vrlo visoku čvrstoću, međutim, takva pojava se događa samo kad se materijal optereti tlačno, na primjer, mnoge tehničke keramike mogu podnijeti ekstremno velika tlačna opterećenja u rasponu od 1000 do 4000 MPa, titan s druge strane za usporedbu, koji se smatra vrlo čvrstim metalom ima dopuštenu vrijednost 1000 MPa tlačne čvrstoće.[2]

Niska gustoća

Drugo pozitivno svojstvo tehničke keramike je njihova niska gustoća, koja se kreće od 2000 do 6000 kg/m³, što pokazuje da je tehnička keramika znatno lakši materijal od npr. nehrđajućeg čelika (8000 kg/m³) i titana (4500 kg/m³), a samo aluminij može konkurirati sličnom gustoćom kao i keramika.

Zbog velike tvrdoće i male gustoće, tehnička keramika se sve više koristi u raznim industrijama u aplikacijama u kojima niti jedan drugi materijal ne može odgovarati njihovim performansama i dugoj životnoj dobi.[2]

Izvrсна električna svojstva

Tehnička keramika je izvrstan električni izolator.

Proizvodi izrađeni od tehničke keramike su učinkoviti u primjenama pri visokim temperaturama gdje mehanička i termička svojstva drugih materijala imaju tendenciju propadanja, stoga pojedine vrste keramike imaju male gubitke električne energije i visoku dielektričnu propusnost te se obično koriste u elektroničkim aplikacijama poput kondenzatora.

Postojanost na visokim temperaturama

Tehnička keramika može funkcionirati u situacijama kada nijedan metal (ili gotovo bilo koji drugi materijal) ne može održavati svoja svojstva, neke keramike mogu zadržati svoja svojstva na temperaturama većim od 1750 °C, ovakav tip keramike pokazao se neprocjenjivim u primjenama na visokim temperaturama poput motora, turbina i ležajeva gdje su povećale životni vijek, performanse i učinkovitost.[2]

Termički provodni ili izolacijski

Različite vrste tehničkih keramičkih materijala imaju vrlo različita toplinska svojstva, postoje neke keramike (aluminijev nitrid) koje su vrlo toplinski provodljive i najčešće se koriste kao hladnjaci ili izmjenjivači topline u mnogim električnim primjenama, ostala keramika mnogo je manje toplinski vodljiva, što ih čini pogodnima za širok raspon primjena.[2]

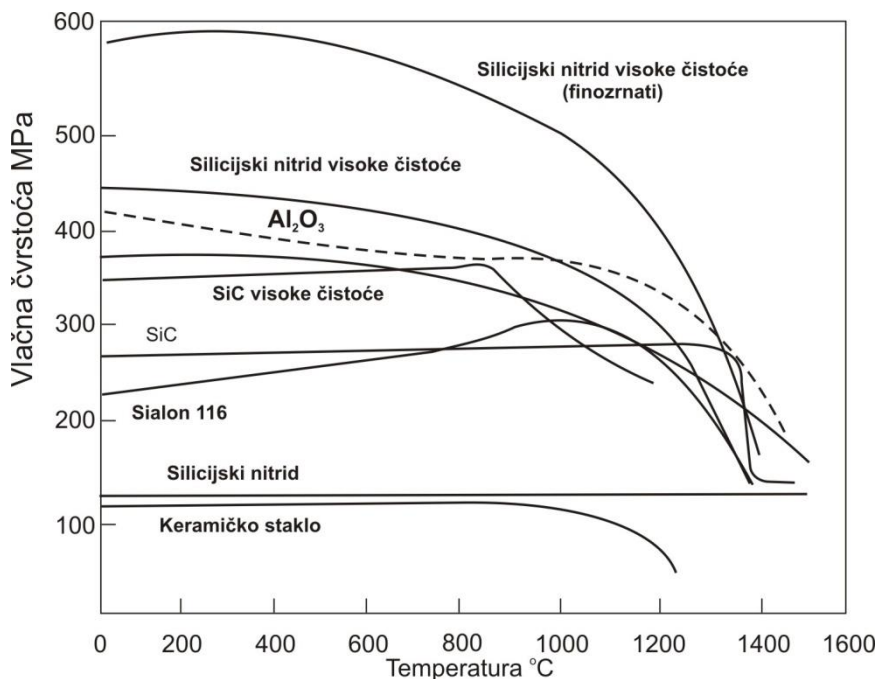
Kemijski inertan i otporan na koroziju

Tehnička keramika vrlo je kemijski stabilna i ima nisku kemijsku topljivost, što ih čini visoko otpornim na koroziju, metali i polimeri ne mogu ponuditi istu inertnost ili otpornost na koroziju, što keramiku čini vrlo atraktivnom opcijom u mnogim komercijalnim i industrijskim primjenama, posebno kad je također potrebna otpornost na trošenje.[2]

Nedostaci tehničke keramike

Niža vlačna čvrstoća

Tehnička keramika ima nižu vlačnu čvrstoću koja može biti i do 15 puta manja od vlačne čvrstoće metala, slika 5 prikazuje utjecaj temperature na vlačnu čvrstoću raznih vrsta keramike.[2]



Slika 5. Utjecaj temperature na vlačnu čvrstoću različitih vrsta industrijskih keramika [3]

Visoka krhkost

Drugi problem koji se može pojaviti kod tehničke keramike je taj da oni mogu biti vrlo krhki zbog svoje niske duktilnosti, što znači da tehnička keramika ima vrlo slabu otpornost na udarce.

Metali imaju „metalne“ veze razmjerno male čvrstoće, međutim mogu se povezati s atomima u više smjerova, takva sposobnost postojanja višenamjenskih veza je ono što čine metale duktilnim i žilavijim, keramika nema metalne veze, već ionske i kovalentne veze koje su vrlo jake, ali se mogu vezati samo u vrlo specifičnim smjerovima, ovakva visoko organizirana struktura povezivanja znači da se teško može mijenjati struktura atoma.[2]

Problemi proizvodnje i oblikovanja

Svaka vrsta tehničke keramike ima specifična termička, mehanička i električna svojstva koja se mogu značajno razlikovati ovisno o radnim uvjetima i dizajnu proizvoda.

2.3. Usporedba tehničke keramike sa drugim skupinama materijala

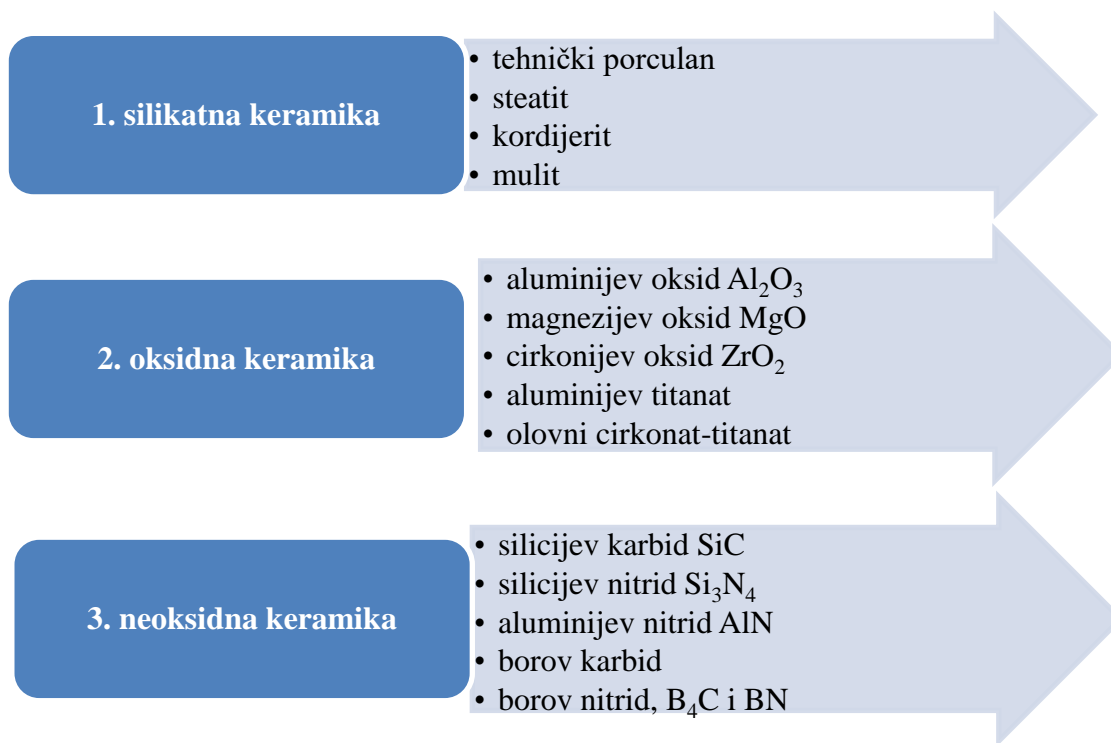
Tablica 1. Usporedba svojstava tehničke keramike sa drugim skupinama materijala [2]

Karakteristika	Keramika	Metali	Polimeri
Gustoća	niska do visoka	niska do visoka	niska
Tvrdoća	visoka	srednja	niska
Čvrstoća	srednja	visoka	niska
Otpornost trošenju	visoka	srednja	niska
Vlačna čvrstoća	niska to srednja	visoka	niska
Pritisna čvrstoća	visoka	srednja do visoka	niska do srednja
Youngov modul elastičnosti	srednji do visoki	nizak do visok	nizak
Dimenzijska stabilnost	visoka	srednja	niska
Toplinska rastezljivost	niska do visoka	srednja do visoka	visoka
Toplinska provodnost	srednja	srednja do visoka	niska
Toplinski umor	niska	srednja do visoka	visoka
Električna otpornost	visoka	niska	visoka
Kemijska otpornost	visoka	niska do srednja	srednja
Otpornost oksidaciji	srednja do visoka	niska	niska
Rezljivost	niska	visoka	srednja

Iz tablice 1 možemo vidjeti da keramika prema metalnim materijalima ima sljedeće prednosti: višu tlačnu i savojnu čvrstoću, naročito pri povišenim temperaturama, višu tvrdoću, viši modul elastičnosti i krhkost, nižu toplinsku i električnu vodljivost čime pokazuju bolja izolacijska svojstva, višu otpornost trošenju, bolju kemijsku postojanost, nižu gustoću, nižu toplinsku rastezljivost kao i dugoročniju i sigurniju opskrbu sirovinama.

Opći nedostaci naspram drugih skupina materijala su: visoka krhkost i mala žilavost, niska otpornost toplinskom šoku, niska vlačna čvrstoća, visoki troškovi proizvodnje sirovina i postupci oblikovanja.

2.4. Podjela tehničke keramike prema kemijskom sastavu



Slika 6. Shematski prikaz podjele tehničke keramike prema kemijskom sastavu [4]

Silikatna keramika pokriva veliki udio proizvoda izrađenih od keramike, materijali od silikatne keramike su obično višefazni i sadrže visok udio staklene faze (veći od 20 %), čiji najveći udio čini SiO_2 , jedna od najvećih značajki silikatne keramike je dobar omjer cijene i kvalitete, te je i pristupačnija od oksidne i neoksidne keramike.[4]

Silikatna keramika je našla primjenu u termotehnici, mjernoj i regulacijskoj tehnici te za izradu elektroinstalacija i vatrostalnih proizvoda.[1]

Oksidna keramika se češće primjenjuje od neoksidne keramike te upravo većina materijala tehničke keramike dolazi od materijala izrađenih 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.[4]

Oksidna keramika dobiva se sinteriranjem pri čemu se dobiva ujednačena mikrostruktura, svoju primjenu oksidna keramika može naći u elektrotehnici i elektronici, a također se primjenjuje u industriji papira i tekstilnoj industriji.[4]

Neoksidna keramika ima visok udio karbida koji su električni vodiči te visok udio kovalentnih veza koji neoksidnoj keramici osiguravaju primjenu i otpornost na visokim temperaturama.[4]

Neoksidna keramika obuhvaća grupu keramičkih materijala čiji sastav sadrži spojeve dušika, bora i silicija.

Najčešću primjenu neoksidne keramike nalazimo kod materijala izloženih visokim temperaturnim opterećenjima kao što su dijelovi motora i turbina, dijelovi raznih filtara te izmjenjivača topline.[4]

Tablica 2. Orijentacijske vrijednosti nekih predstavnika tehničke keramike [4]

VRSTA MATERIJALA	ρ g/cm ³	R_m	R_{mp}	R_{ms}	HK	E kN/mm ²	α , 10 ⁻⁶ mm/mmK	λ W/mK
		N/mm ²						
Opći konstr. čelik	7,87	400-700		550		210	13	50
Aluminij	2,80	100-200		160		70	21	150
Al ₂ O ₃ (99%)	3,90	200	2570	340	1450	380	8	20
Al ₂ TiO ₅	3,00			38		26	2,4	2
PSZ(9%MgO)			1850	685	1520	140	11	8
PSZ(3%Y ₂ O ₃)	5,6		2950	1165	980			
TTZ	5,8	350	1750	345	1050			
SSiC	3,2	170	3840	550	2800	410	4	125
RBSiC		135	685	255	2700			
SiSiC	3,0	165	1030	320	1900	380	4,5	150
HPSN	3,0		3430	855	1040			
RBSN	2,5		770	220	900	170	3	11

Nazivi svojstava: ρ - gustoća, R_m - vlačna čvrstoća, R_{ms} - savojna čvrstoća, R_{mp} - pritiska čvrstoća, E - modul elastičnosti, HK - tvrdoća po Knoopu, α - toplinska rastezljivost, λ toplinska provodnost.

Glavni predstavnici pojedinih skupina oksidne i neoksidne keramike navedeni u tablici 2;

PSZ - djelomično stabiliziran cirkonijev oksid s MgO, CaO ili Y₂O₃

TTZ - transformacijski ožilavljen cirkonijev oksid

SSiC – silicij karbid sinteriran bez tlaka

RBSiC - reakcijski spojen silicij karbid

SiSiC - silicijev karbid sa slobodnim Si

HPSN - vruće prešan silicij nitrid

RBSN - reakcijski spojen silicij nitrid.[4]

Istraživanjem je uočeno da postupak sinteriranja neoksidne keramike zahtijeva kontrolirane uvjete kako bi se osigurala atmosfera bez prisutnosti kisika tijekom zagrijavanja, iz razloga jer sirovine potrebne za pripremu uzoraka neoksidne keramike lako oksidiraju tijekom postupka sinteriranja, također skupina materijala neoksidne keramike općenito ima visoke temperature sinteriranja te samim time njihova proizvodnja postaje složenija i skuplja od ostalih.

Najvažniji predstavnik neoksidne keramike je silicijev karbid (SiC) koji zbog svojih vrlo dobrih svojstava kao što su: otpornost na promjene temperatura, mala toplinska rastezljivost, visoka tvrdoća i čvrstoća, otpornost na trošenje, korozijska postojanost, poluvodička svojstva, otpornost na oksidaciju nalazi primjenu u materijalima koji se koriste kao poluvodiči i elektronički elementi za dijelove solarnih ćelija, zrakoplovne industrije, LED tehnologije i sl., na slici 7 možemo vidjeti različite elemente izrađene od silicij karbida pod nazivom *ROICERAM™-HS* u vlasništvu tvrtke AGC koji se odlikuje visokom čvrstoćom i malom toplinskom rastezljivošću.[4,5]



Slika 7. Elementi izrađeni od silicij karbida (*ROICERAM™-HS*) za potrebe raznih aplikacija u kojima dolaze do izražaja svojstva SiC keramike[5]

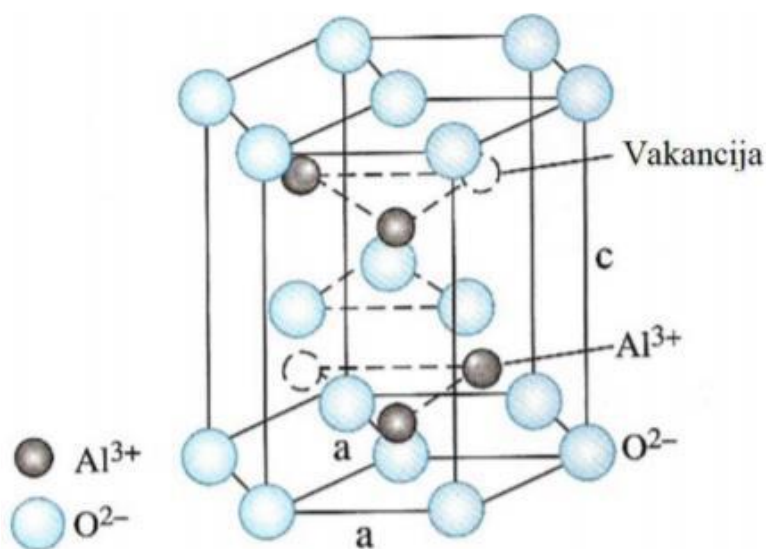
2.5. Aluminij oksidna keramika (Al_2O_3)

Aluminijev oksid (Al_2O_3) je s obzirom na svoju izrazito široku primjenu najvažniji materijal iz skupine oksidne keramike.

Najznačajnija svojstva aluminij oksidne keramike su visoka temperaturna stabilnost, čvrstoća i tvrdoća, velika otpornost na abraziju, otpornost prema djelovanju agresivne okoline (osim nekih ograničenja u lužnatim medijima) i korozijska postojanost pri povišenim temperaturama, zbog prethodno navedenih svojstava aluminij oksidna keramika može se upotrebljavati u sljedećim područjima: elektrotehnici za izolacijske dijelove, industriji sanitarija za brtvene elemente, za izradu elektroničkih podloga, strojogradnji i graditeljstvu za dijelove izloženim mehanizmima trošenja, kemijskoj industriji za dijelove otporne na koroziju, materijalima izloženim visokim temperaturama, automobilskoj industriji (slika 9) za zaštitu cijevi termoelemenata pri mjerenju na visokim temperaturama, u materijalima primjenjivanim u medicini za implantaciju.[6]

Aluminijev oksid (Al_2O_3) javlja se u više kristalnih struktura (α , β i γ), najstabilniji i najvažniji oblik aluminijeva oksida je heksagonska modifikacija (α - Al_2O_3) zvana korund.[6]

Struktura korunda prikazana na slici 8 pokazuje anione kisika među kojima se nalaze manji kationi aluminija koji se nalaze u heksagonalno postavljenim ravninama A i B te je takva struktura poznata i pod nazivom HCP rešetka.



Slika 8. Heksagonska struktura korunda [3]

Aluminij oksidne keramike mogu biti sinterirane sa stopostotnim udjelom Al_2O_3 ili sinterirane kao smjese Al_2O_3 i drugih elemenata u smjesi (ZrC , ZrO_2 , SiC) s ciljem unaprjeđenja samog materijala u konačnici i postizanja željenih svojstava, a takve smjese Al_2O_3 možemo naći u upotrebi za elemente i dijelove postrojenja koji su izloženi visokim tlakovima, ekstremnim temperaturama, naprezanjima i kemijskim utjecajima.[4]



Slika 9. Keramički dio svjećica za primjenu u automobilima izrađen od aluminij oksidne keramike [7]

Mikrostruktura Al_2O_3 obuhvaća analizu sekundarnih faza, kristalnih zrna, granica zrna, pora i mikropukotina koji se određenim metodama, vizualnim i analitičkim postupkom lako mogu odrediti te pridonijeti analizi rezultata i unaprjeđenju samog materijala tehničke keramike.



Slika 10. Mikrostruktura Al_2O_3 keramike (99,7 %) [8]

Mikrostruktura kao i kod drugih skupina materijala utječe na svojstva keramičkih materijala, izgled i parametri mikrostrukture keramike na slici 10 s 99,7 % Al_2O_3 će se bitno razlikovati od uzoraka s promjenjivim udjelom čistoga Al_2O_3 praha u cjelokupnoj masi uzorka aluminijske oksidne keramike (Al_2O_3) te će na taj način imati bitan utjecaj na mehanička, električna, tribološka, toplinska, korozivna i druga svojstva.

Tablica 3. Usporedba svojstava Al_2O_3 ovisno o postotku čistoga praha [11]

Svojstva pri sobnoj temperaturi	Mjerna jedinica	Al_2O_3 94%	Al_2O_3 96%	Al_2O_3 99,5%
Gustoća	g/cm^3	3,69	3,72	3,89
Svojna čvrstoća	MPa	300	345	379
Tlačna čvrstoća	MPa	2100	2100	2600
Tvrdoća	GPa	11,75	11	14,40
Koeficijent linearnog toplinskog širenja	$1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	8,0	8,2	8,4
Toplinska provodnost	$\text{W}/(\text{m K})$	18	25	35,6
Specifični toplinski kapacitet	$\text{J}/\text{kg K}$	880	880	880
Maksimalna radna temperatura	$^\circ\text{C}$	1700	1700	1750

U tablici 3 možemo vidjeti da je sastav Al_2O_3 keramike promjenjiv, ovisno o traženim svojstvima materijala (žilavost, tvrdoća, otpornost koroziji), sastav Al_2O_3 se može prilagođavati i modificirati traženim svojstvima te se određenim sastavom svojstva Al_2O_3 keramike s 80 % do 99,9 % čistoga praha mogu mijenjati i udovoljavati raznim kombinacijama svojstava i relativno prihvatljivih cijenama proizvodnje samog praha.

U drugom dijelu rada biti će opisana razlika u parametrima gustoće i mikrostrukture te samim time i svojstvima između sirovaca dobivenih iz stabilne suspenzije praha s 99,9 % mase Al_2O_3 i suspenzije praha koja sadrži 20 % mase otpadnog praha te utjecaja parametara i načina postupka sinteriranja uzoraka dobivenih iz prethodno navedenih suspenzija.

2.6. Zbrinjavanje otpadnog praha nastalog u izradi proizvoda od tehničke keramike

Procesom obrade odvajanjem čestica koja slijedi nakon prve faze izrade proizvoda tehničke keramike stvara se otpadni keramički prah koji predstavlja neopasan otpad.

Otpadni keramički prah se odlaže prema „*European Waste List*“ (LoW) iz 2000. godine pod oznakom „10 12 03“ te je opisana kao; „čestice i prašina nastali kao otpad od proizvodnje keramičkih proizvoda, cigle, pločica i građevinskih proizvoda“, te ga se smatra i definira kao neopasan otpad.[9]

Neopasan otpad je otpad koji nema niti jedno svojstvo opasnog otpada kao npr. zapaljivost, eksplozivnost, reaktivnost, , infektivnost, ekotoksičnost, svojstvo oksidiranja i nagrizanja te otpuštanja otrovnih plinova, stoga uredbom Europske komisije o tehničkim smjernicama o razvrstavanju otpada iz 2018. godine nadalje je otpad nastao proizvodnjom keramičkih proizvoda označio apsolutno neopasnim otpadom („absolute non-hazardous“, ANH).[9,10]

Osim činjenice da proizvođači keramičkih proizvoda od Al_2O_3 moraju plaćati naknade za zbrinjavanje otpadnog praha od Al_2O_3 nastalog u proizvodnji ili dodatnoj obradi samih uzoraka i sirovaca, takva vrsta otpada bi se, ako je moguće, bolje iskoristio u proizvodnji novih proizvoda.

Europska direktiva za otpad iz 2008. (EU 2008/98/EC) definirala je hijerarhiju gospodarenja otpadom, tj. takozvana „3R“ hijerarhija gospodarenja otpadom pod nazivom „Smanjiti, Ponovo upotrijebiti, Reciklirati“, koja pokazuje da bi prvi cilj prilikom rješavanja problema otpada trebao biti sprječavanje stvaranja otpada, zatim, ukoliko dođe do nastanka otpada, trebalo bi ga se ponovo upotrijebiti za neke druge korisne svrhe, a ako se pokaže da ponovna upotreba nije moguća, otpad je potrebno reciklirati, što znači da se može upotrijebiti kao sekundarna sirovina u proizvodnji novih materijala.[9]



Slika 11. Hijerarhija gospodarenja otpadom [10]

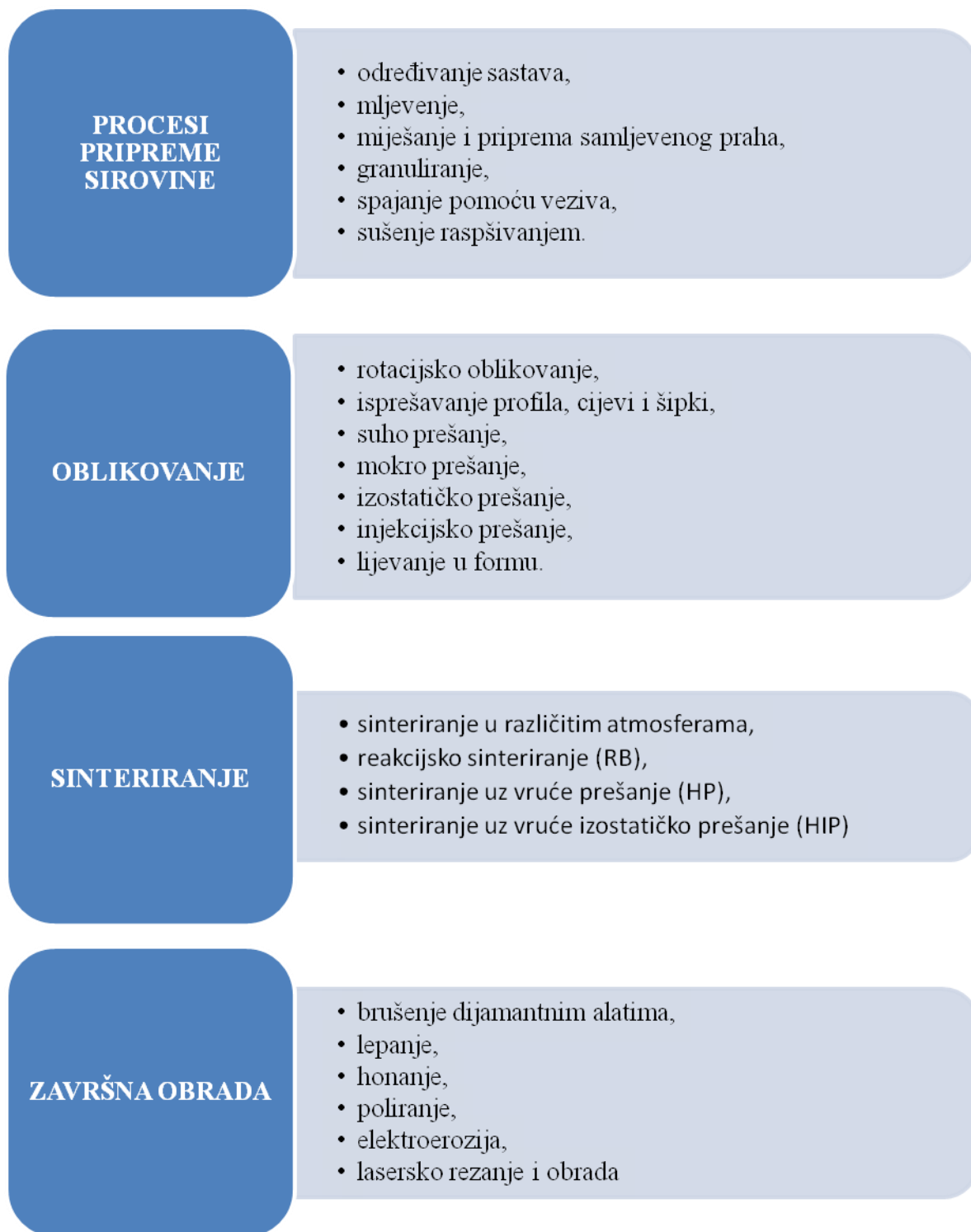
Dalje, otpad koji se ne može reciklirati treba iskoristiti za oporabu, tj. dobivanje energije, ukoliko i ta opcija nije izvediva preporučuje se odlaganje na legalnim odlagalištima.

Ako se ne koristi ponovo ili reciklira, neopasan otpad može se odlagati na odlagališta posebno pripremljena za zaštitu tla kao i podzemnih i površinskih voda od onečišćenja bilo kojim konstituentom samog otpada, takve vrste odlagališta otpada obično imaju geološku barijeru i donju oblogu tijekom korištenja, slični principi primjenjuju se na vrhu odlagališta otpada kada se odlagalište konačno zatvori kako bi se smanjio utjecaj vode, vlage i vjetra.[9]

Otpadni prah nastao kao neopasan otpad tijekom obrade odvajanjem čestica sirovca pri proizvodnji keramike u jednoj hrvatskoj tvrtki će se koristiti kao sekundarna sirovina u dobivanju vodenih Al_2O_3 suspenzija te će samim time smanjiti količinu nastalog otpada ponovnom upotrebom i pomoći u rješavanju pitanja djelomičnog zbrinjavanja i gospodarenja takve vrste otpada, kao i troškove izrade novih proizvoda tj. uzoraka potrebnih za ispitivanje mehaničkih svojstava i parametara mikrostrukture hibridno i konvencionalno sinterirane Al_2O_3 keramike.

3. PROIZVODNJA TEHNIČKE KERAMIKE

Tipični stupnjevi i mogućnosti proizvodnje keramičkih dijelova su prikazani na slici 8.



Slika 12. Postupak proizvodnje tehničke keramike [4]

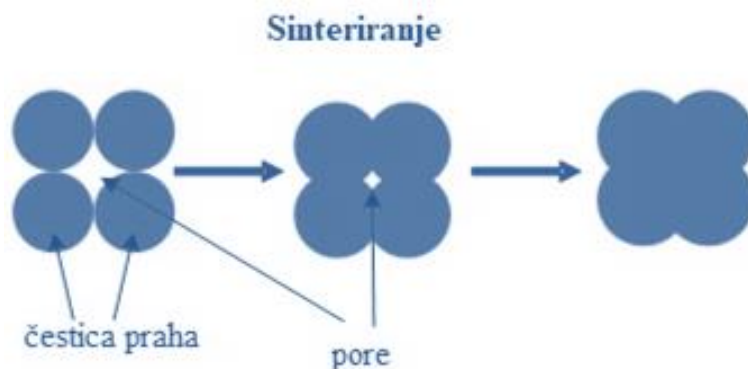
Sinteriranje keramike

Sinteriranje se općenito može definirati kao postupak koji se odvija pri visokim temperaturama najčešće ispod temperature tališta gdje dolazi do spontanog zgušnjavanja poroznog dijela materijala te smanjivanja poroznosti konsolidiranog keramičkog praha uz istovremeno smanjenje dimenzija otpreska i povećanje njegove gustoće, čvrstoće i tvrdoće, pokretačka sila koja djeluje pri skupljanju čestica praha javlja se kao razlika u kemijskom potencijalu između atoma čestica praha, a može biti pobuđena visokim tlakom i temperaturom kao i njihovom kombinacijom kao npr. pri postupku vrućeg prešanja.[1]

Smanjenje poroznosti, uzrokovano postupkom sinteriranja, određuje se razinom početne poroznosti „zelenog“ sirovca, temperaturom i vremenom držanja na temperaturi sinteriranja sinteriranja.[12]

U odnosu na prirodu pora prisutnih u uzorku koji se sinterira, tijekom toplinskog tretiranja razlikujemo tri bitne faze u postupku sinteriranja (slika 13):

- prva faza protječe bez znatnije promjene gustoće i čestice se nalaze u adheriranom stanju s otvorenim porama.
- u drugoj fazi dolazi do sabijanja čestica i do skupljanja te pore poprimaju zatvoreni kružni oblik
- u trećoj fazi pore su izolirane i dovoljno udaljene jedna od druge kako ne bi došlo do njihovog međudjelovanja, određenim parametrima postupka sinteriranja kao i sastavom sinteriranog uzorka može se postići struktura sa što manjim udjelom poroznosti u materijalu.[1]



Slika 13. Prikaz kako premještanje materijala iz područja između čestica u pore vodi prema skupljanju i zgušnjavanju [12]

Mikrostruktura ima veliku ulogu u definiranju svojstava tehničke keramike, u tablici 4 je prikazana međusobna ovisnost svojstava o mikrostrukturi, odnosno, kakvu je mikrostrukturu potrebno postići ne bi li se postigla tražena svojstva.

Primjena sinteriranog proizvoda ovise o željenim svojstvima koje nastojimo dobiti sinteriranjem, na primjer, za ugradnju keramičkih kukova potrebna je vrlo visoka mehanička čvrstoća, tako da bi zaostala poroznost sinteriranog dijela trebala biti vrlo niska te samim time i postojanost sitnijeg zrna i ravnomjernije mikrostrukture, međutim, u drugom slučaju za izradu materijala otpornog na puzanje potrebna su velika zrna i izostanak amorfne faze na granicama zrna zato što brzina puzanja opada povećanjem veličine zrna.[13]

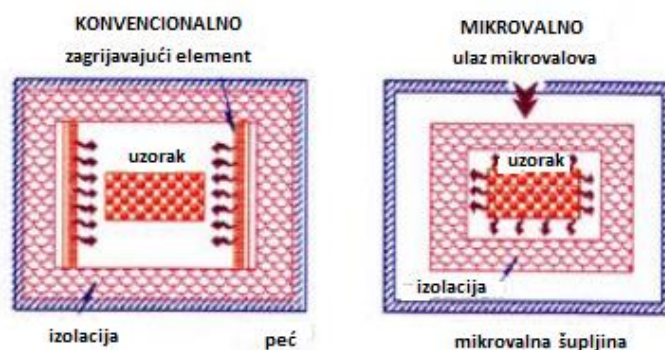
Tablica 4. Mikrostruktura s obzirom na željena svojstva [14]

Svojstvo	Željena mikrostruktura
Visoka čvrstoća	Mala veličina zrna, ravnomjerna mikrostruktura, bez mikropukotina
Velika otpornost na puzanje	Velika zrna i izostanak amorfne faze na granicama zrna
Prozirnost (transparentnost)	Mikrostruktura bez pora sa zrnima koja su ili puno manja ili puno veća od valne duljine svjetlosti koja se odašilje kroz materijal
Mali dielektrični gubitak (izolator)	Mala, ravnomjerna zrna koja se protežu duž cijele površine mikrostrukture
Visoka žilavost	Tzv. DUPLEX mikrostruktura s velikim omjerom najvećeg i najmanjeg promjera određenog zrna

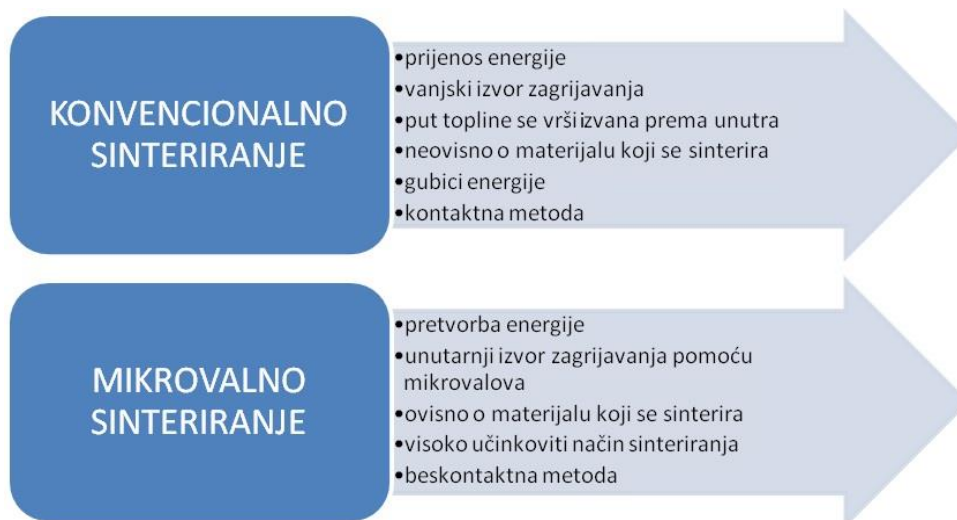
U sklopu diplomskog rada uzorci će se sinterirati jednostupanjskim postupkom u konvencionalnoj peći za sinteriranje i u hibridnoj peći kombinacijom konvencionalnog i mikrovalnog sinteriranja te ću u nastavku dati pregled i navesti bitne razlike između konvencionalnog i mikrovalnog sinteriranja.

Mikrovalna obrada materijala, koja uključuje zagrijavanje i sinteriranje, u osnovi se razlikuje od konvencionalne obrade koja uključuje zračenje i otpore pri zagrijavanju, tj. konvekcijsko zagrijavanje nakon čega slijedi prijenos toplinske energije kondukcijom u unutrašnjost radnog dijela peći kroz mehanizam toplinske vodljivosti, takav postupak je prilično spor i zahtijeva dosta vremena da se postigne toplinska ravnoteža unutar peći, bitno je naglasiti da postupak ne ovisi o prirodi materijala.[15]

S druge strane, u slučaju mikrovalnog zagrijavanja, dolazi do apsorpcije tj. spajanja mikrovalnog polja nakon čega slijedi zagrijavanje materijala u cjelini (poznato kao volumetrijsko zagrijavanje) pretvorbom elektromagnetske energije u toplinsku energiju, u ovaj postupak nije uključen mehanizam toplinske provodljivosti i zagrijavanje je trenutno i brzo, toplina se stvara unutar materijala umjesto u vanjskim dijelovima peći, a prenosi se prema van, na slikama 14 i 15 je prikazana je usporedba između konvencionalnog i mikrovalnog postupka sinteriranja.



Slika 14. Shematski prikaz usporedbe postupka konvencionalne i mikrovalne metode sinteriranja [15]



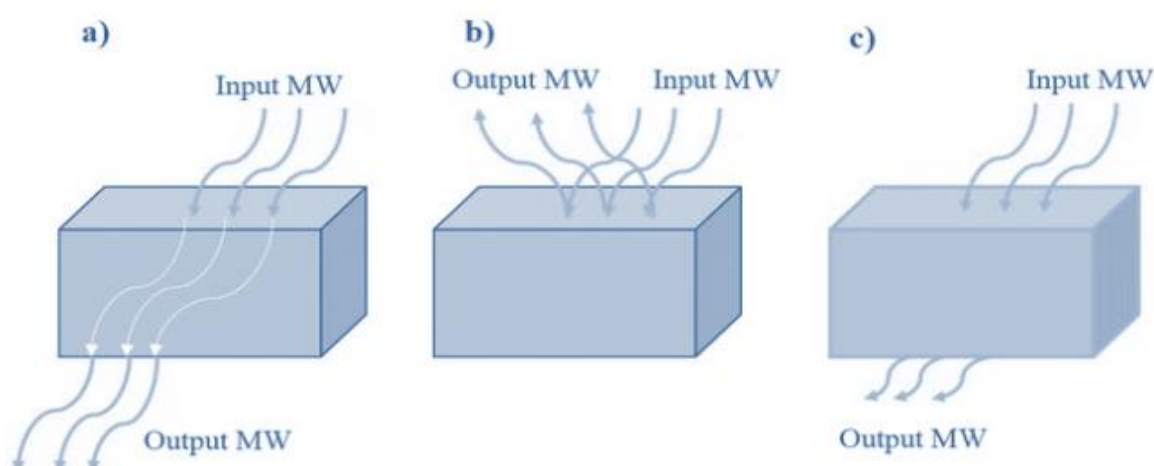
Slika 15. Usporedba postupka konvencionalne i mikrovalne metode sinteriranja [15]

Mikrovalovi su mali dijelovi elektromagnetskog spektra, duljine valova su od 1 mm do 1 m u slobodnom prostoru i frekvencije između 300 GHz i 300 MHz.

Mikrovalovi kao i bilo koja druga vrsta elektromagnetskog zračenja, imaju komponente električnog i magnetskog polja kao što su amplituda, fazni kut i sposobnost širenja, odnosno sposobnost za prijenos energije s jedne točke na drugu, ova svojstva upravljaju interakcijom mikrovalova s materijalima i u nekima od njih uzrokuju zagrijavanje.[16]

Ovisno o električnim i magnetskim svojstvima materijala, njihova interakcija s mikrovalnim djelovanjem (zagrijavanjem) može se svrstati u jednu od tri vrste (slika 16) :

- prozirna: mikrovalovi prodiru i prenose se kroz materijal u potpunosti te ne dolazi do prijenosa energije (slika 16.a), takvi su materijali poznati kao izolatori te imaju niske gubitke energije.
- neprozirna: mikrovalovi se odražavaju bez prodiranja u materijal i bez prijenosa energije, poznati su kao vodiči (slika 16.b), metali se uglavnom smatraju neprolaznim za mikrovalnu energiju.
- apsorpcijska: mikrovalovi apsorbiraju materijal i dolazi do razmjene elektromagnetske energije (slika 16.c), količina apsorpcije ovisi o dielektričnim svojstvima materijala. [16]



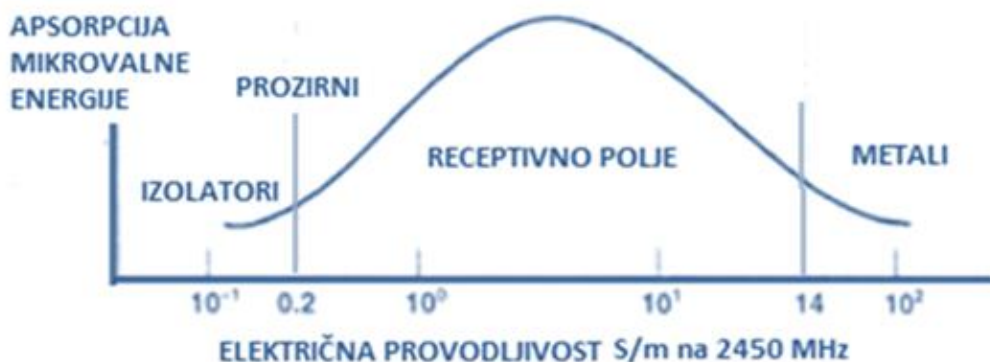
Slika 16. Interakcija između mikrovalova i materijala podjeljenih u tri skupine [16]

Stupanj apsorpcije mikrovalova i posljedični profil zagrijavanja drastično se mijenja s porastom temperature te možemo doći do zaključka da mikrovalno zagrijavanje ovisi o materijalu.

Stoga će brzina zagrijavanja materijala ovisiti o stupnju apsorpcije mikrovalova koja je funkcija različitih čimbenika prikazanih na slici 17, uključujući dielektrični gubitak, veličinu zrna, poroznost, frekvenciju, električnu vodljivost itd.[16]

Mikrovalno zagrijavanje ima značajne prednosti u odnosu na konvencionalno zagrijavanje materijala kao što su znatne uštede energije (u nekim slučajevima je zabilježeno je čak 90 % uštede energije), veće brzine zagrijavanja pa samim time skraćeno vrijeme ciklusa, poboljšane kvalitete proizvoda i ekološku komponentu kompatibilnosti.

Općenito je uočeno da proizvodi podvrgnuti mikrovalnim sinteriranjem posjeduju finiju mikrostrukturu i druge jedinstvene osobine koje dovode do značajnog poboljšanja mehaničkih svojstava i što je najvažnije sveukupno poboljšanje kvalitete i performansi dobivenih materijala.



Slika 17. Apsorpcija mikrovalne energije kao funkcije specifične električne provodljivosti [15]

Hibridna metoda sinteriranja korištena u eksperimentalnom djelu diplomskog rada kombinira izravno mikrovalno zagrijavanje snage 1,5 kW zajedno s prijenosom topline koji dolazi iz drugog materijala koji okružuje uzorak za sinteriranje. Ovakav postupak zagrijavanja koristi specifičnu komponentu koja se naziva i „susceptor“ („podloga“), načinjenu od materijala koji apsorbira elektromagnetsku energiju i pretvara je u toplinsku. U hibridnoj peći korištenoj u ovom diplomskom radu susceptor je načinjen od silicijevog karbida. Susceptor pomaže u zagrijavanju prenoseći toplinu na materijal koji se sinterira pomoću uobičajenih mehanizama

za prijenos topline jer apsorbirajuća tvar ima vrlo visok dielektrični gubitak na sobnoj temperaturi.[15,16]

Ovaj sustav je primjer kombiniranog apsorpcijskog grijanja, s velikim dielektričnim gubicima koji se mogu vidjeti i pri niskim i visokim temperaturama, ovakvim načinom zagrijavanja toplina i energija prenose se iz apsorbirajućeg materijala u prozirni te dolazi do brzog porasta temperature u materijalu koji želimo sinterirati i izvan njega.

Hibridni postupak sinteriranja aluminijske oksidne keramike s dodatkom 20 % otpadnog praha će se primijeniti u eksperimentalnom djelu ovoga rada usporedno sa prethodno već izvedenim konvencionalnim (jednostupanjskim) načinom sinteriranja te će se potom usporediti ispitana svojstva prema zadanim parametrima.

4. EKSPERIMENTALNI DIO

Uzorci Al_2O_3 oksidne keramike pripremljeni su i analizirani na Zavodu za materijale Fakulteta strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Zagrebu.

Sva ispitivanja provedena su u Laboratoriju za inženjersku keramiku i Laboratoriju za materijalografiju.

4.1. Priprema za izradu keramičkih uzoraka

Postupak lijevanja suspenzija u gipsani kalup je korišten za pripremu keramičkih uzoraka.

Miješanjem primarnog i sekundarnog (tj. otpadnog) praha Al_2O_3 s destiliranom vodom i dodatkom disperzanta *Tiron* ($\text{C}_6\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$, slika 18), veziva u obliku *polivinil alkohola* ($(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x$, slika 19) te *magnezijeva spinela* (MgAl_2O_4) nastat će vodena suspenzija koja će kasnije koristiti za reološka ispitivanja

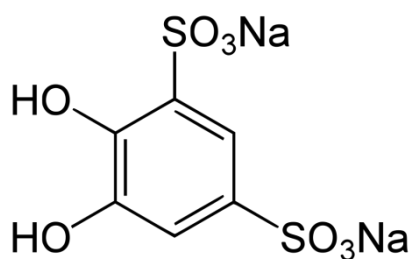
Tiron je disperzant i njegova zadaća je da obavije molekule Al_2O_3 praha i spriječi proces aglomeracije, tj. zgrudnjavanje suspenzije, kako ne bi došlo do međusobnog lijepljenja čestica i stvaranja grudica.

PVA (*polivinil alkohol*) se dodaje u suspenziju kako bi se poboljšala viskoznost i livljivost suspenzije prilikom lijevanja u kalupe i potrebe ispitivanja reoloških parametara mjerenja, dok se *magnezijev spinel* dodaje kako bi sirovac tijekom postupka sinteriranja dodatno otvrdnuo.

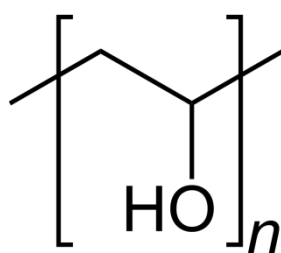
Polazni Al_2O_3 prah je visoke čistoće (> 99 %) američkog proizvođača *Alcan Chemicals*, SAD (tablica 5).

Tablica 5. Kemijski sastav korištenog Al_2O_3 praha za potrebe dobivanja uzoraka

Komponenta	MgO	Fe_2O_3	SiO_2	Na_2O	CaO	Al_2O_3
w, %	0,066	0,015	0,02	0,05	0,013	ostatak



Slika 18. Strukturna formula disperzanta *Tirona* $C_6H_4Na_2O_8S_2$ [17]



Slika 19. Strukturna formula *PVA* [18]

Sekundarni prah je nastao kao neopasan otpad tijekom obrade odvajanjem čestica sirovca pri proizvodnji keramike u jednoj hrvatskoj tvrtki.

U ovom radu će se prikazati utjecaj otpadnog praha na konačna svojstva keramičkog izratka ako ga se dodaje u suspenziju s 20 % posto otpadnog praha i sinterira konvencionalnim i mikrovalnim načinom pri različitim parametrima (vrijeme zadržavanja i temperatura sinteriranja).

4.2. Priprava Al₂O₃ suspenzija

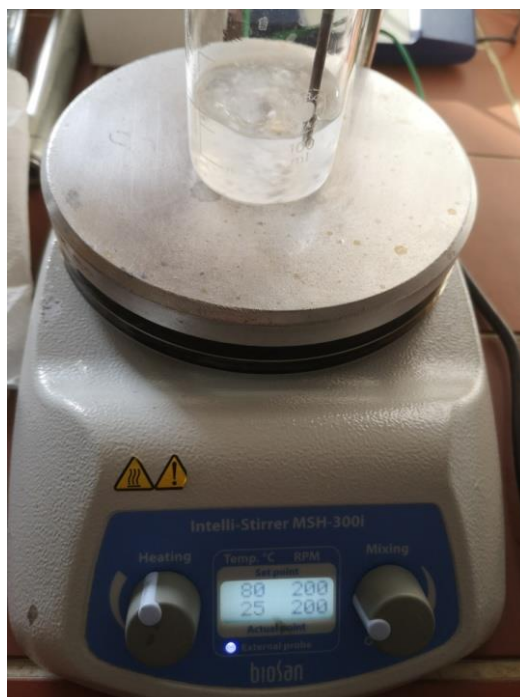
Za početak se odmjerava određena količina praha prema tablici 6, potrebna masa disperzanta *Tirona*, veziva *PVA* te *magnezijevog spinela* se mjere na analitičkoj vagi te se zatim u odgovarajućoj masi *PVA* (polivinil alkohol) otapa u 40 ml destilirane vode pri temperaturi od 80 C (slika 20).

Tablica 6. Maseni udjeli pojedinih konstituenata suspenzije

Masa (Al ₂ O ₃)p* praha, g	Masa (Al ₂ O ₃)s* praha, g	Volumen vode (H ₂ O), mL	Masa disperzanta <i>Tiron</i> , g	Masa veziva <i>PVA</i> , g	Masa <i>magnezijevog spinela</i> , g
230,4	57,6	120	0,144	0,288	0,576

p*-primarni prah

s*-sekundarni prah



Slika 20. Otapanje *PVA* u 40ml vode

Otopljeni *PVA* (polivinil alkohol) se ulijeva u menzuru sa 120 ml destilirane vode, zatim se navedena vodena otopina ulijeva u posudu za homogenizaciju čija je obloga također izrađena od Al₂O₃ keramike kako bi se spriječila kontaminacija suspenzije i postigao što manji udio nečistoća u traženoj suspenziji, uz miješanje staklenim štapićem (slika 21) postupno se dodaje disperzant *Tiron* i *magnezijev spinel* te ostatak suspenzije primarnog i sekundarnog praha kako bi se suspenzija izmiješala.



Slika 21. Miješanje i dodavanje ostalih sastojaka za dobivanje potrebne suspenzije

Za postizanje potpune homogenizacije suspenzije koristi se planetarni kuglični mlin, *Retsch PM 100* (slika 22), koji se koristi kada se želi viši stupanj finoće prahova ($< 1 \mu\text{m}$), u suspenziju su dodane kuglice također od Al_2O_3 promjera 10 mm kako bi se postigla optimalna homogenizacija suspenzije, čime se postiže visoka energija raspršivanja prahova u vodenoj suspenziji Al_2O_3 te skraćeno vrijeme homogenizacije zahvaljujući centrifugalnim silama nastalim u kuglicama koje smo dodali u posudu, posuda je postavljena da se rotira oko središnje osi s postavljenom brzinom od 300 okretaja u minuti s trajanjem od 60 minuta.



Slika 22. Retsch PM 100

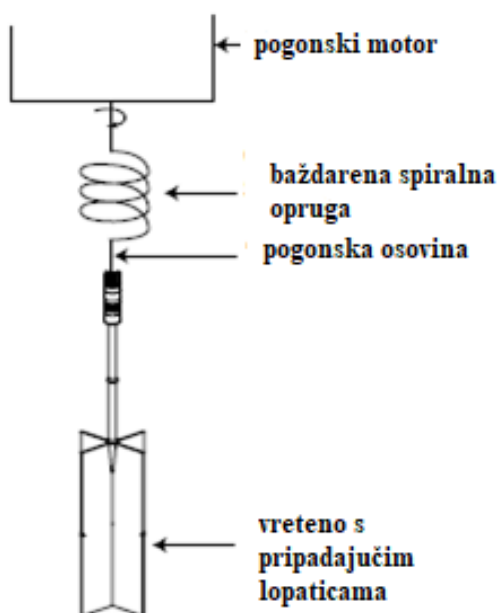
Suspenzija se zatim stavlja u ultrazvučnu kupelj *BRANSONIC 220* u vremenu od 10 minuta, Kupelj je napunjena vodom, ispod koje se nalaze ultrazvučne sonde koje djeluju na uzorak.

4.3. Reološka mjerenja

Pripravljene suspenzije podvrgavaju se reološkim mjerenjima.

Pripravljenoj suspenziji se određuje prividna viskoznost pomoću rotacijskog viskozimetra *Brookfield DV- III Ultra*, prividna viskoznost se definira kao omjer smičnog naprežanja i smične brzine.

Princip rada rotacijskog viskozimetra je pokretanje lopatice kroz kalibriranu spiralnu oprugu spojenu na pogonsko vratilo motora (slika 23), vreteno je uronjeno u suspenziju te se prividna viskoznost mjeri promatranjem povećanja vrijednosti zakretnog momenta pri zadanim brzinama vrtnje.[19]

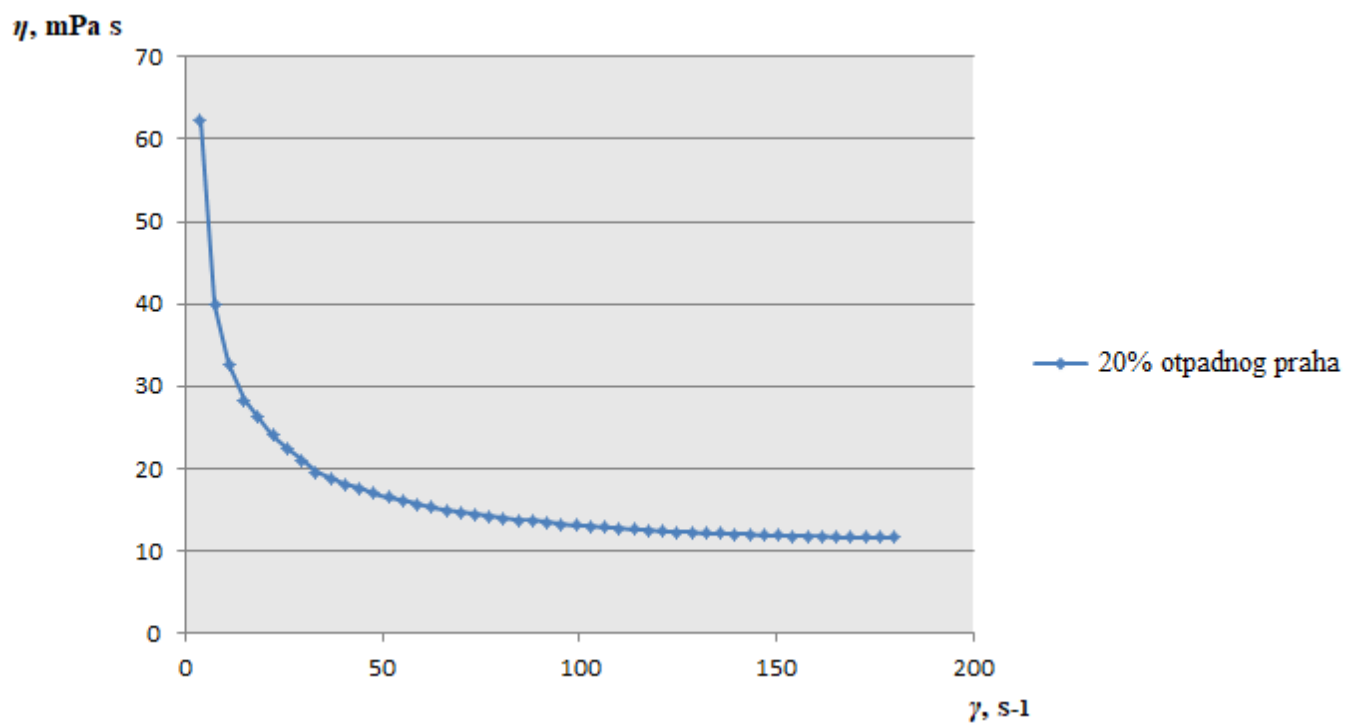


Slika 23. Shematski prikaz rotacijskog viskozimetra *Brookfield DV- III Ultra* [19]

Mjerenja se provode tako da se vreteno rotira u suspenziji prvo brzinom od 0 do 180 s^{-1} , pa od 180 do 0 s^{-1} , 100 intervala se provodi tijekom mjerenja, mjeri se prividna viskoznost u odnosu na smičnu brzinu, u svakom intervalu mjerenje se zadržava 3 sekunde, a neposredno prije svake promjene brzine se očitava prividna viskoznost.

Mjerenja su provedena za suspenzije s 20 % posto otpadnog praha.

Na slici 24, možemo vidjeti ovisnost prividne viskoznosti o smičnoj brzini za uzorke s 20 % sekundarnog praha, iz analize rezultata možemo zaključiti da je dodavanje otpadnog praha je negativno utjecalo na svojstva tečenja vodenih suspenzija pripremljenih za lijevanje u kalup.



Slika 24. Ovisnost prividne viskoznosti o smičnoj brzini za uzorak s 20 % sekundarnog praha

4.4. Lijevanje uzoraka u gipsane kalupe te njihova mehanička obrada

6 gipsanih kalupa označenih brojevima na slici 25 se pripremaju za ulijevanje suspenzije, kako ne bi došlo do prebrzog skrućivanja između kalupa i skrućivanja suspenzije te neispunjavanja kalupa u željenoj mjeri kalupi se navlaže običnom vodom pomoću raspršivača vode, suspenzije se nakon ulijevanja ostavljaju 24 sata u kalupu, postupak ulijevanja suspenzije i vađenje čvrstih sirovaca su prikazani na slikama (26, 27).



Slika 25. Gipsani kalupi za lijevanje suspenzije

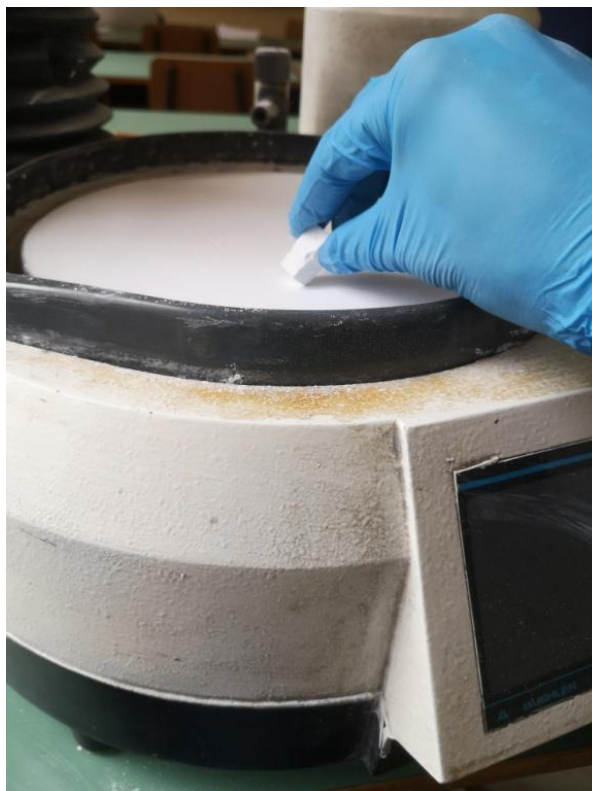


Slika 26. Ulijevanje suspenzije u gipsani kalup



Slika 27. Otvaranje gipsanih kalupa te čišćenje sirovaca

Nakon 24 sata kalupi se otvaraju te slijedi poliranje uzoraka koje ujedno služi kao priprema za sinteriranje pri čemu se sirovci obrađuju nožem kako bi se dobio veći broj uzoraka potrebnih za daljnje ispitivanje i brusnim papirom na uređaju za brušenje i poliranje *Phoenix Alpha* (slika 28) u svrhu dobivanja približno što ravnije i glađe površine, kalupi se čiste od površinskih nečistoća i srhova nastalih skrućivanjem lijevane suspenzije u kalupu.



Slika 28. Brušenje uzoraka na uređaju *Phoenix Alpha*

4.5. Sinteriranje uzoraka

Nakon obrade sirovci su sinterirani u laboratorijskoj peći *Nabertherm P310* (slika 29) za konvencionalno sinteriranje i hibridnoj peći (slika 30) koja kombinacijom mikrovalnog i konvencionalnog zagrijavanja vrši postupak sinteriranja tehničke keramike, režim sinteriranja definiran je u preliminarnim ispitivanjima te će dobiveni rezultati biti korišteni za mjerenje gustoće i skeniranje mikrostrukture koristeći SEM (skenirajući elektronski mikroskop).

Uzorci za konvencionalan postupak sinteriranja su sa sobne temperature zagrijavani brzinom od $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ do $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$, odnosno za hibridan postupak sinteriranja brzinom zagrijavanja od $30\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ do $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$, gdje su izotermno držani u skupinama po 30 minuta za mjerenje gustoće i 4 sata (240 minuta) za analizu mikrostrukture, po završetku sinteriranja uzorci su ponovno ohlađeni na sobnu temperaturu pri čemu je brzina hlađenja bila definirana brzinom hlađenja peći, parametri korišteni za sinteriranje prikazani su u tablici 7, dok su režimi sinteriranja za konvencionalni postupak prikazani u dijagramima postupka na slikama 31, 32, a za hibridni postupak na slikama 33, 34.

Tablica 7. Parametri korišteni za sinteriranje uzoraka Al_2O_3 keramike s dodatkom 20 % otpadnog praha

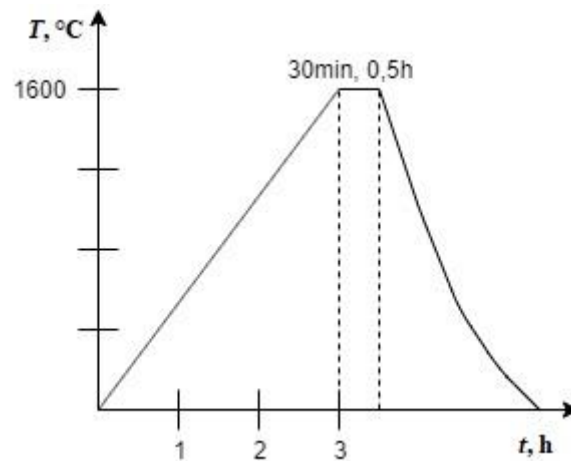
Broj uzorka	Udio otpadnog praha, %	T , $^{\circ}\text{C}$	t , min
1	20	1600	30
2	20	1600	30
3	20	1600	30
4	20	1600	30
5	20	1600	30
6	20	1600	30
7	20	1600	240
8	20	1600	240
9	20	1600	240
10	20	1600	240
11	20	1600	240
12	20	1600	240



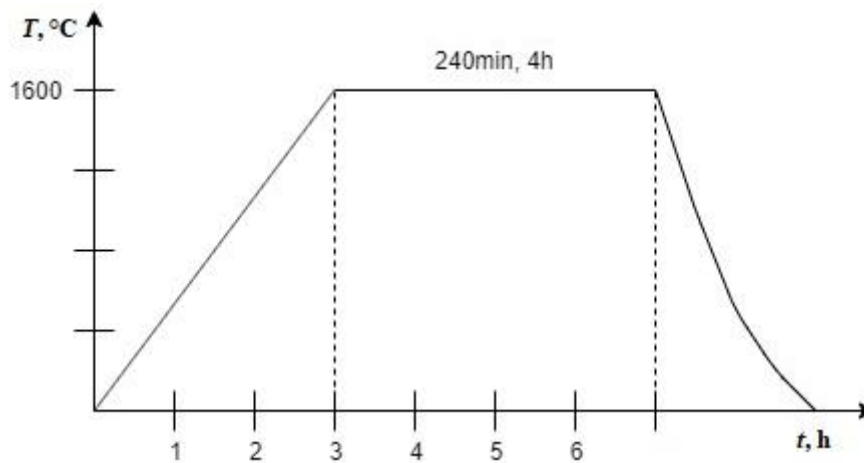
Slika 29. Laboratorijska peč za konvencionalno sinteriranje



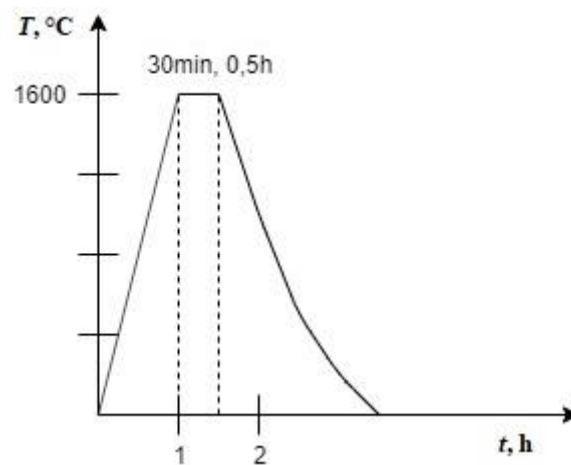
Slika 30. Hibridna peč koja kombinira mikrovalno i konvencionalno zagrijavanje uzoraka



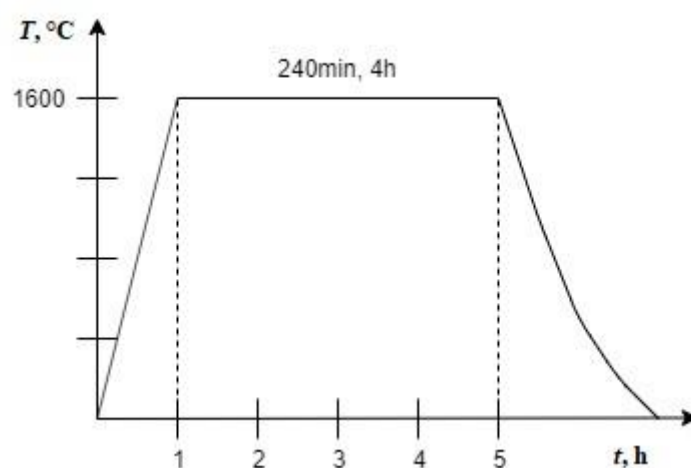
Slika 31. Dijagram postupka za primijenjeni režim sinteriranja konvencionalnim postupkom izotermnim držanjem od 30 minuta



Slika 32. Dijagram postupka za primijenjeni režim sinteriranja konvencionalnim postupkom izotermnim držanjem od 240 minuta



Slika 33. Dijagram postupka za primijenjeni režim sinteriranja hibridnim postupkom izotermnim držanjem od 30 minuta



Slika 34. Dijagram postupka za primijenjeni režim sinteriranja hibridnim postupkom izotermnim držanjem od 240 minuta

Svrha eksperimentalnog djela diplomskog rada je pronaći najbolju kombinaciju parametara sinteriranih uzoraka Al_2O_3 keramike s 20 % posto otpadnog praha te njihov utjecaj na svojstva gustoće i parametara mikrostrukture.

4.6. Mjerenje gustoće sinteriranih uzoraka Al₂O₃

Gustoća sinteriranih uzoraka izmjerena je na analitičkoj vagi *Mettler Toledo JP703C*.

Princip rada ove vage temelji se na Arhimedovom zakonu koja pomoću mjerenja mase čvrste tvari na zraku (m_a) na slici 35, a zatim ponovno u pomoćnoj tekućini poznate gustoće (m_b), koja je u ovom slučaju voda (slika 36), izračunava gustoću uzorka prema principu koji kaže da je tijelo uronjeno u tekućinu lakše za težinu istisnute tekućine.

Gustoća krute tvari, ρ se može izračunati na sljedeći način:

$$\rho = \frac{m_a}{m_a - m_b} \times (\rho_0 - \rho_L) + \rho_L,$$

gdje je:

ρ – gustoća uzorka, g/cm³

m_a – masa uzorka u zraku, kg

m_b – masa uzorka u pomoćnoj tekućini, kg

ρ_0 – gustoća pomoćne tekućine, g/cm³

ρ_L – gustoća zraka, g/cm³

Mjerenja moraju biti precizno odrađena kako bi se moglo odrediti odstupanje rezultata izmjerene gustoće uzorka s dodatkom 20 % otpadnog praha od teorijske gustoće Al₂O₃ keramike, ukoliko dođe do pogreške u mjerenju i ukoliko mjereni uzorak nije homogene čistoće doći će do odmicanja od željenih vrijednosti svojstava poput žilavosti i čvrstoće te donošenja krivih pretpostavki pa tako i krivih zaključaka.



Slika 35. Mjerenje mase uzorka Al₂O₃ na zraku



Slika 36. Mjerenje mase uzoraka Al_2O_3 u vodi

Obradom rezultata utvrdit će se odstupanje mjerenih rezultata gustoće s dodatkom otpadnog praha od teorijske vrijednosti gustoće za čistu aluminijsku oksidnu keramiku.

Vrijednost teorijske gustoće za čistu aluminijsku oksidnu keramiku iznosi $3,986 \text{ g/cm}^3$.

4.7. Analiza mikrostrukture na SEM-u

Za analizu mikrostrukture i elementnog sastava površine sinteriranih uzoraka korišten je pretražni elektronski mikroskop uz energijski razlučujuću rendgensku spektroskopiju (SEM/EDS), *Tescan Vega TS5136MM*.

5. OBRADA REZULTATA I RASPRAVA

Analiza rezultata gustoće Al₂O₃ keramike zavisno o parametrima sinteriranja

Rezultati izmjerene gustoće sinteriranih uzoraka hibridnim sinteriranjem s 20 % posto otpadnog praha izmjereni su na analitičkoj vagi *Mettler Toledo JP703C* te su prikazani u tablici 8. i uspoređeni s prethodnim ispitivanjima na istovjetnim uzorcima konvencionalno sinterirane Al₂O₃ keramike.[20]

Tablica 8. Rezultati mjerenja gustoće s obzirom na zadane parametre i tipove peći za sinteriranje s otpadnim prahom udjela 20 %

Broj uzorka	Udio otpadnog praha, %	T , °C	t , min	Tip peći za sinteriranje	ρ , g/cm ³
1	20	1600	30	hibridno	3,790
2	20	1600	30	hibridno	3,792
3	20	1600	30	hibridno	3,804
4	20	1600	30	konvencionalno (jednostupanjsko)	3,752 [20]
5	20	1600	30	konvencionalno (jednostupanjsko)	3,755 [20]
6	20	1600	30	konvencionalno (jednostupanjsko)	3,764 [20]

Tablica 8 prikazuje srednje vrijednosti za zadane parametre s obzirom na konvencionalni jednostupanjski način sinteriranja te hibridan postupak sinteriranja uzorak koji kombinira mikrovalno (1,5 kW) i konvencionalno (jednostupanjsko) sinteriranje.

Tablica 9. Srednje vrijednosti gustoća za zadane parametre s otpadnim prahom udjela 20 %

Udio otpadnog praha, %	$T, ^\circ\text{C}$	t, min	tip peći za sinteriranje	$\rho_{\text{srednje}}, \text{g/cm}^3$
20	1600	30	hibridno	<u>3,796</u>
20	1600	30	konvencionalno (jednostupanjsko)	<u>3,757</u> [20]

U tablici 9 se mogu vidjeti srednje vrijednosti izmjerenih gustoća sinteriranih uzoraka bez otpadnog praha koji su dobiveni u zavodu za materijale Fakulteta strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Zagrebu u Laboratorij za inženjersku keramiku u svrhu daljnjeg ispitivanja i utvrđivanja bitnih svojstava keramike konvencionalnim i hibridnim postupkom sinteriranja.

Tablica 10. Srednje vrijednosti izmjerenih gustoća sinteriranih uzoraka bez otpadnog praha [20]

Udio otpadnog praha, %	$T, ^\circ\text{C}$	t, min	tip peći za sinteriranje	$\rho_{\text{srednje}}, \text{g/cm}^3$
0	1600	30	hibridno	<u>3,783</u> [20]
0	1600	30	konvencionalno (jednostupanjsko)	<u>3,759</u> [20]

Na temelju dobivenih rezultata moguće je utvrditi da je raspon izmjerenih vrijednosti gustoće vrlo mali, razlika najveće i najmanje izmjerene srednje vrijednosti iznosi $0,039 \text{ g/cm}^3$ za sinterirane uzorke s 20 % otpadnog praha, odnosno $0,024 \text{ g/cm}^3$ za uzorke sinterirane bez otpadnog praha (tablica 10).

Može se uočiti da uzorci dobiveni sinteriranjem u hibridnoj peći imaju izmjerene više vrijednosti gustoće te teže bliže teoretskoj vrijednosti gustoće aluminij oksidne keramike $\rho = 3,896 \text{ g/cm}^3$.

Tablica 11. prikazuje relativnu gustoću, odnosno omjer izražen u postocima između gustoće izmjerene na uzorcima s dodatkom otpadnog praha i teoretske gustoće aluminij oksidne keramike.

Tablica 11. Relativna gustoća aluminij oksidne keramike sinterirane hibridno i konvencionalno

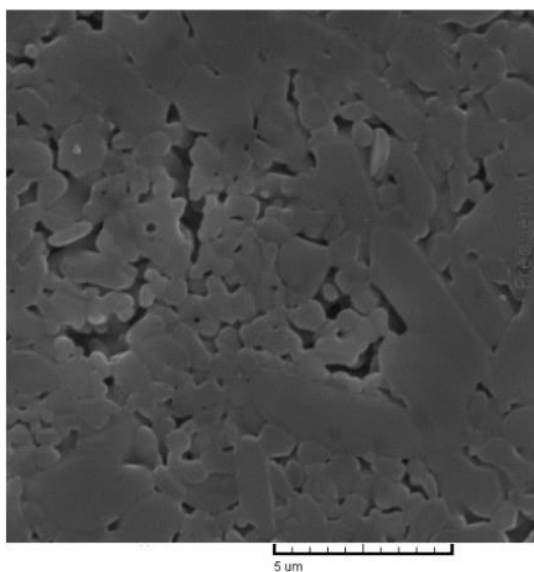
Udio otpadnog praha, %	T , °C	t , min	tip peći za sinteriranje	ρ / ρ_{TD} %
20	1600	30	hibridno	<u>95,23</u>
20	1600	30	konvencionalno (jednostupanjsko)	<u>94,25</u>

Veći stupanj izmjerenih vrijednosti gustoće uzoraka kod hibridnog tipa peći za sinteriranje se može odraziti i na izgled mikrostrukture u odnosu na konvencionalan način sinteriranja, tj. na veličinu zrna i sama svojstva keramike u konačnici.

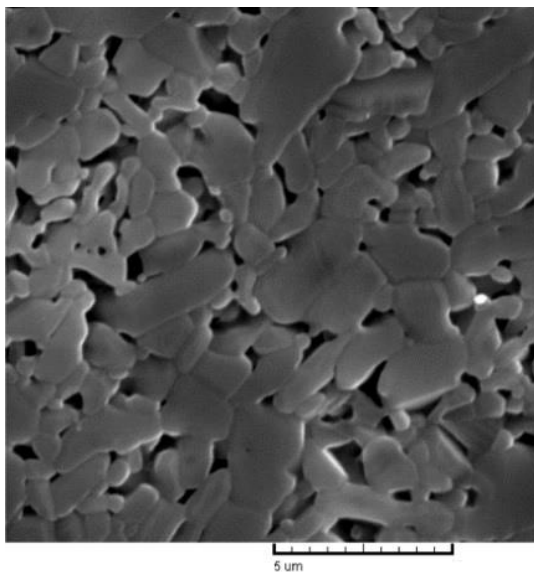
Analiza mikrostrukture dobivene SEM-om

Prikazane su snimke (slike 37, 38, 39) s pretražnog elektronskog mikroskopa *Tescan Vega TS5136MM* pri povećanju od 10 000x, uzorci su sinterirani na temperaturu od 1600 °C u trajanju od 4 sata u hibridnoj peći za sinteriranje.

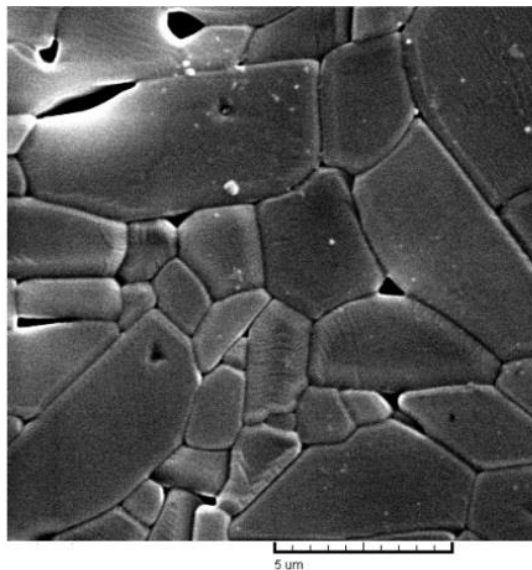
Snimke mikrostrukture su preuzete iz literature [20] za konvencionalno sinteriranje s dodatkom iste količine sekundarnog (otpadnog) praha i bez dodatka otpadnog praha, za potrebe usporedbe parametara mikrostrukture.



Slika 37. Mikrostruktura aluminij oksidne keramike hibridno sinterirane na 1600 °C u trajanju od 4 sata s dodatkom sekundarnog praha 20 %



Slika 38. Mikrostruktura aluminij oksidne keramike hibridno sinterirane na 1600 °C u trajanju od 4 sata bez dodatka sekundarnog praha [20]



Slika 39. Mikrostruktura aluminij oksidne keramike konvencionalno sinterirane na 1600 °C u trajanju od 4 sata s dodatkom sekundarnog praha 20 % [20]

Na snimkama mikrostrukture se može uočiti da aluminij oksidna keramika s dodatkom sekundarnog praha ima približno istu veličinu zrna kao keramika i bez otpadnog praha. Samim time je slične poroznosti kao i aluminij oksidna keramika bez dodatka sekundarnog praha. Također se može vidjeti da sinteriranje u hibridnoj peći koje kombinira konvencionalan i mikrovalan postupak zagrijavanja uzoraka daje finiju strukturu i nešto manju veličinu zrna za razliku od postupka sinteriranja koje koristi samo konvencionalan način zagrijavanja uzoraka.

Glavni uzroci krhkog loma keramike su poroznost i uključci, površinske pukotine nastale kod završne obradbe i pojava kristalnih zrna velike veličine nastalih tijekom proizvodnje.

Pore su mjesta gdje se koncentriraju naprezanja koja kada dosegnu kritičnu vrijednost, uzrokuju nastajanje mikropukotina koje se šire vrlo brzo.

Uzorci dobiveni kombinacijom mikrovalnog i konvencionalnog sinteriranja pokazuju da uzorci sinterirani kombinacijom mikrovalnog i konvencionalnog postupka imaju veću tendenciju razvitka mikrostrukture sa sitnijim zrnom što za posljedicu ima manje mikropukotine na granicama zrna te samim time i veće vrijednosti čvrstoće, žilavosti i općenito boljih mehaničkih svojstava u odnosu na konvencionalan postupak sinteriranja.

6. ZAKLJUČAK

Samom upotrebom otpadnog praha aluminij oksida će se sniziti troškovi proizvodnje keramike i troškovi gospodarenja otpadom.

Iz dobivenih rezultata analize mikrostrukture možemo zaključiti da dodavanjem 20 % sekundarnog (otpadnog) Al_2O_3 praha u smjesu aluminij oksidne keramike može rezultirati jednako dobrom mikrostrukturom kao i bez otpadnog praha.

Hibridno sinteriranje omogućuje veće brzine zagrijavanja pa samim time znatno skraćeno vrijeme ciklusa zagrijavanja na temperaturu sinteriranja te tako predstavlja značajnu uštedu energije u usporedbi s konvencionalnim postupkom sinteriranja.

Uzorci sinterirani u hibridnoj peći s kombiniranim mikrovalnim i konvencionalnim postupkom zagrijavanja sirovaca teže bliže teoretskoj vrijednosti gustoće aluminij oksidne keramike uspoređujući sa sinteriranjem konvencionalnim postupkom. Također, analizom mikrostrukture možemo vidjeti manji stupanj poroznosti materijala i mikrostrukturu manjeg zrna koristeći hibridni postupak sinteriranja u odnosu na sinteriranje konvencionalnim postupkom. Manja poroznost u mikrostrukтури povezana je s manjom mogućnosti nastajanja mikropukotine te u konačnosti krhkog loma materijala tehničke keramike, odnosno povećanja čvrstoće i žilavosti željenog proizvoda.

Može se zaključiti kako će aluminij oksidna keramika sinterirana kombinacijom mikrovalnog i konvencionalnog zagrijavanja uzoraka predstavljati manju opasnost od nakupljanja koncentracije naprezanja i nastajanja mikropukotina te samim time pridonijeti boljim mehaničkim svojstvima i dugotrajnosti proizvoda proizvedenih od materijala aluminij oksidne keramike općenito.

Za potvrdu postavljenih teza u daljnjim istraživanjima trebalo bi dodatno mjeriti i druga mehanička svojstva, prije svega lomnu žilavost te ispitati mikrotvrdoću keramike.

LITERATURA

- [1] Ćurković L.; Keramika, beton i drvo:Keramika, beton i drvo - interne podloge za predavanja. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2012.
- [2] About Technical Ceramics - Precision Ceramics <https://precision-ceramics.com/about-technical-ceramics/> ,posjetio 15.10.2019.
- [3] Duplančić I., Krnić N.; Keramički materijali - interne podloge za predavanja.Split: Fakultet elektrotehnike, strojarstva i brodogradnje
- [4] Filetin T., Kramer I.; Tehnička keramika, Fakultet strojarstva i brodogradnje. 2005.
- [5] ROICERAM™-HS | Products | AGC,
https://www.agc.com/en/products/electoric/detail/_icsFiles/afieldfile/2017/05/18/product_electoric04.jpg, posjetio 15.10.2019.
- [6] Hoda S., Zeqiri I., Baruti B., Sadiku M., Kelmendi M., Hoda A.; Priprava aluminij-oksidge (α -Al₂O₃) keramike visoke čistoće za oblikovanje ekstrudiranjem, <https://hrcak.srce.hr/file/191007>, posjetio 16.10.2019.
- [7] High-alumina ceramic insulator at heart of new spark plug ,The American Ceramic Society,<https://ceramics.org/wp-content/uploads/2013/09/champion-spark-plug-insulator-feature.jpg>, posjetio 17.10.2019.
- [8] Brevier Technical Ceramics,
http://www.keramverband.de/brevier_engl/3/4/2/3_4_2.htm, posjetio 20.10.2019.
- [9] Vukšić M., Ćorić D., Žmak I., Ćurković L.; Effect of Additives on Stability of Alumina—Waste Alumina Suspension for Slip Casting: Optimization Using Box-Behnken Design
- [10] Žmak I.; Recikliranje materijala-interne podloge za predavanje, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2019./2020.
- [11] Aluminum Oxide Al₂O₃ Material Properties, <https://accuratus.com/alumox.html>, posjetio 20.10.2019.
- [12] Sintering of ceramics [SubsTech],
http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=sintering_of_ceramics, posjetio 20.10.2019.

- [13] TP3 - Ceramics: Sintering and Microstructure, <https://www.epfl.ch/labs/lmc/wp-content/uploads/2018/08/TP3-English-2016.pdf>, posjetio 21.10.2019.
- [14] Barsoum M. W.; Fundamentals of Ceramics, Institute of Physics Publishing, 1996.
- [15] Agrawal D.; Microwave Sintering of Ceramics, Composites and Metallic Materials, And Melting of Glasses, The Pennsylvania State University, 2006.
- [16] Advanced Ceramic Materials Sintered by Microwave Technology, IntechOpen <https://www.intechopen.com/books/sintering-technology-method-and-application/advanced-ceramic-materials-sintered-by-microwave-technology>, posjetio 24.10.2019.
- [17] Tiron (chemical) - Wikipedia.htm, [https://en.wikipedia.org/wiki/Tiron_\(chemical\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Tiron_(chemical)), posjetio 25.10.2019.
- [18] Polyvinyl alcohol – Wikipedia, https://en.wikipedia.org/wiki/Polyvinyl_alcohol, posjetio 25.10.2019.
- [19] Brookfield DV-III Ultra Programmable Rheometer Operating Instructions Ara GD - Academia.edu, https://www.academia.edu/9682345/BROOKFIELD_DVIII_ULTRA_PROGRAMMA_BLE_RHEOMETER_Operating_Instructions, posjetio 26.10.2019
- [20] Vukšić M., Žmak I., Čurković L.; Comparison of Conventional and Unconventional Sintering of Alumina Ceramics Containing Waste Alumina Powder Obtained by Slip Casting, Abstract book of the XVI European Ceramic Society Conference, Torino, Italija, 2019., str. 703-703

PRILOZI

I. CD-R disk