

# Reološka svojstva Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suspenzija koje sadrže biootpad

---

**Udovičić, Domagoj**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2021**

*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:235:896483>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-09-13**

*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# **DIPLOMSKI RAD**

**Domagoj Udovičić**

Zagreb, 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# DIPLOMSKI RAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Lidija Čurković

Student:

Domagoj Udovičić

Zagreb, 2021.

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

Zahvaljujem se prof. dr. sc. Lidiji Ćurković i Ivani Sever, mag. appl. chem. na korisnim savjetima, pruženoj literaturi, te pomoći pri eksperimentalnom dijelu rada. 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).

Domagoj Udovičić



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: 602-04/21-6/1	
Ur. broj: 15-1703-21	

## DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **DOMAGOJ UDOVIČIĆ** Mat. br.: 0035212081

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Reološka svojstva Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suspenzija koje sadrže biootpad**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Rheological properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suspensions which contain biowaste**

Opis zadatka:

Lijevanje suspenzije najprikladnija je tehnologija proizvodnje složenih keramičkih dijelova, ali zahtijeva potpuno poznavanje koloidne suspenzije i njenih svojstava. Stabilnost suspenzije mora se postići kako bi se uspostavila potpuna kontrola reoloških svojstava suspenzije. Za kontrolu stabilnosti suspenzije koriste se reološki dijagrami tečenja. Oni pokazuju ovisnost smičnog naprežanja o viskoznosti, kao i o brzini smicanja, a što se može koristiti za predviđanje prirode interakcija između čestica u suspenziji.

U radu je potrebno:

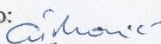
1. Prirediti stabilne vodene Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suspenzije uz dodatak odgovarajućih aditiva, koje sadrže 0, 1, 5, 10 te 20 % taloga kave kao biootpada.
2. U planetarnom kugličnom mlinu homogenizirati suspenzije.
3. Snimiti krivulje tečenja: ovisnost viskoznosti o brzini smicanja te ovisnost smičnog naprežanja o brzini smicanja.
4. Na temelju rezultata ispitivanja odrediti utjecaj dodatka aditiva i biootpada na reološka svojstva Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suspenzija.

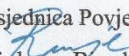
U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:  
30. rujna 2021.

Rok predaje rada:  
2. prosinca 2021.

Predviđeni datum obrane:  
13. prosinca do 17. prosinca 2021.

Zadatak zadao:   
prof. dr. sc. Lidija Čurković

Predsjednica Povjerenstva:  
  
prof. dr. sc. Biserka Runje

## SADRŽAJ

SADRŽAJ .....	I
POPIS SLIKA .....	III
POPIS TABLICA.....	V
POPIS OZNAKA .....	VI
POPIS KRATICA .....	VII
SAŽETAK.....	VIII
SUMMARY .....	IX
1. UVOD.....	1
2. TEHNIČKA KERAMIKA .....	2
2.1. Silikatna keramika.....	2
2.2. Neoksidna keramika.....	2
2.3. Oksidna keramika .....	3
2.3.1. Aluminijev oksid ( $Al_2O_3$ ).....	3
3. POROZNA KERAMIKA.....	5
4. BIOOTPAD .....	7
4.1. Otpadni talog kave .....	7
5. PROIZVODNJA TEHNIČKE KERAMIKE.....	10
6. PROIZVODNJA POROZNE KERAMIKE .....	11
6.1. Metoda replike .....	11
6.2. Izravno pjenjenje.....	12
6.3. Djelomično sinteriranje.....	13
6.4. Lijevanje gela.....	14
6.5. Metoda sa žrtvenom fazom .....	14
6.5.1. Korištenje biootpada kao sredstva za stvaranje pora .....	16
7. LIJEVANJE SUSPENZIJA.....	19
8. REOLOGIJA .....	22
8.1. Viskoznost.....	23
9. EKSPERIMENTALNI DIO .....	25
9.1. Priprema suspenzija .....	25
9.2. Reološka mjerenja.....	28
9.3. Lijevanje suspenzija u gipsane kalupe .....	29
9.4. Sinteriranje .....	30
9.5. Analiza mikrostrukture .....	32
9.6. Određivanje gustoće, poroznosti i skupljanja sinteriranih uzoraka .....	33
10. REZULTATI I RASPRAVA.....	37
10.1. Rezultati reoloških ispitivanja.....	37
10.2. Rezultati analize mikrostrukture .....	44

---

10.3. Analiza gustoće, poroznosti i skupljanja sinteriranih uzoraka.....	49
11. ZAKLJUČAK.....	53
LITERATURA.....	54
PRILOZI.....	57

**POPIS SLIKA**

Slika 1.	Struktura $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (korund) [7].....	3
Slika 2.	Korund u matrici bogatoj biotitom [10] .....	4
Slika 3.	Poroznost i veličina pora u odnosu na različite strategije korištenja [11].....	6
Slika 4.	Nusproizvodi ploda kave [4] .....	8
Slika 5.	Dobivanje makroporozne keramike metodom replike [15] .....	12
Slika 6.	Procesi destabilizacije kod metode izravnog pjenjenja [18] .....	13
Slika 7.	Dobivanje makroporozne keramike metodom sa žrtvenom fazom (pomoću sredstva za stvaranje pora) [15].....	15
Slika 8.	EDS spektri i XRD uzoraka: a) grafitni otpad, b) kvasac, c) ljuska riže [3].....	17
Slika 9.	SEM fotografije uzoraka gline: (A) bez sredstva za stvaranje pora; (B) korišten otpadni papir kao sredstvo za stvaranje pora; (C) korišten kukuruzni škrob kao sredstvo za stvaranje pora; (D) korištena piljevina kao sredstvo za stvaranje pora [14] .....	18
Slika 10.	Povećanje udjela krutih tvari (keramičkog praha) u suspenziji uz zadržavanje viskoznosti na niskoj razini [21] .....	19
Slika 11.	Utjecaj maltodekstrina M040 na reološka svojstva 30 %-tne suspenzije Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> koja sadrži mikročestice [21] .....	20
Slika 12.	(A) Ovisnost viskoznosti o brzini smicanja, (B) ovisnost smičnog naprezanja o brzini smicanja za Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> suspenzije [5] .....	23
Slika 13.	Disperzant DOLAPIX CE 64 .....	25
Slika 14.	Polivinil alkohol (PVA) – vezivo .....	26
Slika 15.	Planetarni kuglični mlin (PM 100, Retsch GmbH, Njemačka).....	27
Slika 16.	Tretiranje suspenzije u ultrazvučnoj kupelji BRANSONIC 220 (Branson Ultrasonics Corp., SAD) .....	28
Slika 17.	Rotacijski viskozimetar – Anton Paar ViscoQC 300 .....	29
Slika 18.	Kalup od gipsa.....	30
Slika 19.	Sirovci dobiveni nakon lijevanja suspenzija, sušenja i brušenja.....	30
Slika 20.	Laboratorijska peć za sinteriranje Nabertherm P310 (Nabertherm GmbH, Njemačka) .....	31
Slika 21.	Režim sinteriranja.....	32
Slika 22.	Pretražni elektronski mikroskop (SEM) Tescan Vega TS5136MM (Tescan Orsay Holding, a.s., Češka) .....	33
Slika 23.	Naparivač SC7620 Sputter Coater Quorum (Quorum Technologies Ltd, UK) ....	33
Slika 24.	Analitička vaga Ohaus AP250D (Ohaus Europe GmbH, Švicarska).....	34
Slika 25.	Arhimedova vaga Mettler Toledo (Mettler Toledo GmbH, Švicarska) .....	34
Slika 26.	Krivulje tečenja 60 %-tnih suspenzija (sustav s 100 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> i 0 % otpadnog taloga kave): (A) ovisnost prividne viskoznosti ( $\eta$ , mPa·s) o brzini smicanja ( $\dot{\gamma}$ , s <sup>-1</sup> ), (B) ovisnost smičnog naprezanja ( $\tau$ , N·m <sup>-2</sup> ) o brzini smicanja ( $\dot{\gamma}$ , s <sup>-1</sup> ).....	38
Slika 27.	Krivulje tečenja 60 %-tnih suspenzija (sustav s 99 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> i 1 % otpadnog taloga kave): (A) ovisnost prividne viskoznosti ( $\eta$ , mPa·s) o brzini smicanja ( $\dot{\gamma}$ , s <sup>-1</sup> ), (B) ovisnost smičnog naprezanja ( $\tau$ , N·m <sup>-2</sup> ) o brzini smicanja ( $\dot{\gamma}$ , s <sup>-1</sup> ) .....	39
Slika 28.	Krivulje tečenja 60 %-tnih suspenzija (sustav s 95 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> i 5 % otpadnog taloga kave): (A) ovisnost prividne viskoznosti ( $\eta$ , mPa·s) o brzini smicanja ( $\dot{\gamma}$ , s <sup>-1</sup> ), (B) ovisnost smičnog naprezanja ( $\tau$ , N·m <sup>-2</sup> ) o brzini smicanja ( $\dot{\gamma}$ , s <sup>-1</sup> ) .....	40
Slika 29.	Krivulje tečenja 60 %-tnih suspenzija (sustav s 90 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> i 10 % otpadnog taloga kave): (A) ovisnost prividne viskoznosti ( $\eta$ , mPa·s) o brzini smicanja ( $\dot{\gamma}$ , s <sup>-1</sup> ), (B) ovisnost smičnog naprezanja ( $\tau$ , N·m <sup>-2</sup> ) o brzini smicanja ( $\dot{\gamma}$ , s <sup>-1</sup> ).....	41



Slika 30.	Krivulje tečenja 60 %-tnih suspenzija (sustav s 85 % $\text{Al}_2\text{O}_3$ i 15 % otpadnog taloga kave): (A) ovisnost prividne viskoznosti ( $\eta$ , $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ) o brzini smicanja ( $\dot{\gamma}$ , $\text{s}^{-1}$ ), (B) ovisnost smičnog naprežanja ( $\tau$ , $\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$ ) o brzini smicanja ( $\dot{\gamma}$ , $\text{s}^{-1}$ ).....	42
Slika 31.	SEM snimke prijelomne površine uzorka $\text{Al}_2\text{O}_3$ keramike s dodatkom 0 % otpadnog taloga kave pri različitom povećanju.....	44
Slika 32.	SEM snimke prijelomne površine uzorka $\text{Al}_2\text{O}_3$ keramike s dodatkom 1 % otpadnog taloga kave pri različitom povećanju.....	45
Slika 33.	SEM snimke prijelomne površine uzorka $\text{Al}_2\text{O}_3$ keramike s dodatkom 5 % otpadnog taloga kave pri različitom povećanju.....	46
Slika 34.	SEM snimke prijelomne površine uzorka $\text{Al}_2\text{O}_3$ keramike s dodatkom 10 % otpadnog taloga kave pri različitom povećanju.....	47
Slika 35.	SEM snimke prijelomne površine uzorka $\text{Al}_2\text{O}_3$ keramike s dodatkom 15 % otpadnog taloga kave pri različitom povećanju.....	48
Slika 36.	Promjena gustoće ( $\rho$ , $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) uzorka $\text{Al}_2\text{O}_3$ keramike u ovisnosti o masenom udjelu otpadnog taloga kave.....	50
Slika 37.	Promjena relativne gustoće ( $R.D.$ , %) uzorka $\text{Al}_2\text{O}_3$ keramike u ovisnosti o masenom udjelu otpadnog taloga kave .....	50
Slika 38.	Promjena poroznosti ( $P$ , %) uzorka $\text{Al}_2\text{O}_3$ keramike u ovisnosti o masenom udjelu otpadnog taloga kave.....	51
Slika 39.	Promjena skupljanja ( $S$ , %) uzorka $\text{Al}_2\text{O}_3$ keramike u ovisnosti o masenom udjelu otpadnog taloga kave.....	51

---

**POPIS TABLICA**

Tablica 1. Utjecaj različitog omjera pepela rižine ljuske i $\text{Al}_2\text{O}_3$ na poroznosti i gustoće [20]	17
Tablica 2. Sastav pripremljenih $\text{Al}_2\text{O}_3$ suspenzija iskazan u masenim udjelima ( $w$ , %)	26
Tablica 3. Vrijednost dinamičke viskoznosti ( $\eta$ , $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ) za odabrane brzine smicanja ( $\dot{\gamma}$ , $\text{s}^{-1}$ ) za 60 %-tne $\text{Al}_2\text{O}_3$ suspenzije bez dodatka i s dodatkom otpadnog taloga kave od 1, 5, 10 i 15 %	43
Tablica 4. Rezultat gustoće ( $\rho$ , $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), relativne gustoće ( $R.D.$ , %), poroznosti ( $P$ , %) i skupljanja ( $S$ , %) za uzorke $\text{Al}_2\text{O}_3$ keramike s dodatkom 0, 1, 5, 10 i 15 % otpadnog taloga kave	49

**POPIS OZNAKA**

Oznaka	Mjerna jedinica	Opis oznake
$A$	$m^2$	Površina
$A$	g	Masa uzorka na zraku
$B$	g	Masa uzorka u mediju
$b$	m	Širina
$b_s$	m	Širina sinteriranog uzorka
$c$	m	Visina
$c_s$	m	Visina sinteriranog uzorka
$d$	m	Promjer pora
$d$	m	Duljina uzorka
$d_s$	m	Duljina sinteriranog uzorka
$F$	N	Sila između slojeva
$m$	kg	Masa
$n$	$s^{-1}$	Broj okretaja
$Q$	$m^3 s^{-1}$	Protok zraka
$T$	$^{\circ}C$	Temperatura
$t$	s	Vrijeme
$V$	$m^3$	Volumen
$v$	$m s^{-1}$	Brzina
$x$	m	Razmak
$\Delta a$	%	Promjena duljine
$\alpha$	–	Korekcijski faktor ( $\alpha=0,99985$ )
$\gamma$	$s^{-1}$	Brzina smicanja
$\eta$	Pa s	Viskoznost
$\rho$	$g cm^{-3}$	Gustoća
$\rho_0$	$g cm^{-3}$	Gustoća medija
$\rho_L$	$g cm^{-3}$	Gustoća zraka
$\tau$	$N m^{-2}$	Smično naprezanje

---

**POPIS KRATICA**

$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	korund
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	aluminijev oksid
EDS	energijski disperzivna rendgenska spektroskopija , engl. <i>energy-dispersive X-ray spectroscopy</i>
HCP	heksagonalno gusto slaganje, engl. <i>hexagonal close-packed</i>
LWA	lagani agregati, engl. <i>lightweight aggregates</i>
PAC	porozna keramika od glinice
PFA	sredstvo za stvaranje pora, engl. <i>pore forming agent</i>
PMMA	poli metil metakrilat, engl. <i>poly (methyl methacrylate)</i>
PS	polistiren, engl. <i>polystyrene</i>
PU	poliuretan
PVA	polivinil alkohol
PVC	poli(vinil-klorid), engl. <i>polyvinyl chloride</i>
SCG	otpadni talog kave, engl. <i>spent coffee grounds</i>
SEM	skenirajući elektronski mikroskop
XRD	rendgenska difrakcija, engl. <i>X-ray diffraction</i>

---

**SAŽETAK**

U ovom radu ispitana je mogućnost uporabe dodatka otpadnog taloga kave za pripremu porozne  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike lijevanjem suspenzije (engl. *slip casting*) u gipsani kalup. Otpadni talog kave je pogodan materijal u metodi sa žrtvenom fazom jer se sastoji većinski od organskih materijala, jeftin je i ekološki prihvatljiv.

U tu svrhu pripravljeno je pet 60 %-tnih  $\text{Al}_2\text{O}_3$  suspenzija s masenim udjelom 0, 1, 5, 10 i 15 % otpadnog taloga kave, uz dodatke disperzanta Dolapixa (0,2 %) i veziva PVA (0,5 %). Suspenzije su pripravljene homogenizacijom u planetarnom kugličnom mlinu, nakon čega su im određena reološka svojstva na rotacijskom viskozimetru. Reološka svojstva keramičkih suspenzija određena su snimanjem krivulja tečenja (reoloških dijagrama): dijagram ovisnosti prividne viskoznosti ( $\eta$ ) o brzini smicanja ( $\dot{\gamma}$ ), te dijagram ovisnosti smičnog naprezanja ( $\tau$ ) o brzini smicanja ( $\dot{\gamma}$ ). Lijevanjem pripremljenih suspenzija u gipsani kalup oblikovani su sirovci  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike s masenim udjelom 0, 1, 5, 10 i 15 % otpadnog taloga kave. Sirovci su sinterirani u laboratorijskoj električnoj peći uz odgovarajući režim sinteriranja pri 1600 °C. Sinteriranim uzorcima analizirana je mikrostruktura pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM) te je određena gustoća, poroznost i skupljanje.

Ključne riječi: aluminijev oksid, porozna keramika, otpadni talog kave, reološka svojstva, lijevanje suspenzija

---

**SUMMARY**

In this thesis, the use of spent coffee grounds for preparation of porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics by slip casting into gypsum mold is investigated. Spent coffee grounds can be used in sacrificial template method because they consist mostly of organic materials, they are cheap and environmentally friendly.

For this purpose, five 60 wt. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suspensions of with a mass fraction of 0, 1, 5, 10 and 15 wt. % of spent coffee grounds were prepared, with the addition of the dispersant Dolapix (0.2 wt. %) and PVA binder (0.5 wt. %). The suspensions were homogenized in a planetary ball mill, after which their rheological properties were determined on a rotational viscometer. The rheological properties of ceramic suspensions were determined by recording flow curves (rheological diagrams): the dependence of the apparent viscosity ( $\eta$ ) on the shear rate ( $\dot{\gamma}$ ), and the dependence of the shear stress ( $\tau$ ) on the shear rate ( $\dot{\gamma}$ ). By slip casting of prepared suspensions in gypsum mold, green bodies of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic materials with a mass fraction of 0, 1, 5, 10 and 15 wt. % of spent coffee grounds were formed. The green bodies were sintered in laboratory electric kiln with an appropriate sintering regime at 1600 °C. The microstructure of sintered samples was analyzed by scanning electron microscopy (SEM), as well as density, porosity and shrinkage were determined.

Key words: aluminium oxide, porous ceramics, spent coffee grounds, rheological properties, slip casting

## 1. UVOD

Aluminijev oksid pripada skupini oksidne keramike i posjeduje odlična svojstva, poput otpornosti na abraziju i djelovanje agresivne okoline, visoke tvrdoće i čvrstoće, temperaturne stabilnosti, itd. Najčešće se pronalazi u prirodi kao ruda boksita koja se kasnije prerađuje u aluminijev oksid, odnosno glinicu [1].

Aluminijev oksid često se koristi i kao porozna keramika, koja se može dobiti na više načina. Porozna keramika koristi se za proizvodnju raznih proizvoda u područjima toplinske izolacije, katalizatora, raznih filtera i slično. Svojstva porozne keramike ovise o poroznosti, te o rasporedu i veličini pora. Razvijene su različite metode izrade ove vrste keramike, a za postizanje poroznosti iznad 30 % potrebno je koristiti posebne metode proizvodnje za dobivanje visoko porozne keramike [2].

Ovaj rad se bavi jednom od najčešćih metoda, metodom sa žrtvenom fazom, u kojoj se koriste sredstva za stvaranje pora. Kao sredstva za stvaranje pora mogu se koristiti razni materijali, a teži se tome da se koriste otpadni materijali radi očuvanja okoliša. Neki od takvih materijala su: otpad od papirne celuloze, pepeo, rižina ljuska, staklo, poljoprivredni otpad i grafitni otpad [3]. Također, često korišten materijal u ovoj metodi je otpadni talog kave, koji se dodaje aluminijevom oksidu te sadrži brojne organske spojeve kao što su masne kiseline, lignin, celuloza, hemiceluloza i drugi polisaharidi. Korištenjem otpadnog taloga kave kao sredstva za stvaranje pora može se dobiti materijal umjereno visoke poroznosti s relativno visokim vrijednostima čvrstoće [4].

Jedan od postupaka oblikovanja  $Al_2O_3$  keramike je lijevanje suspenzija. Lijevanje suspenzija je ekološki prihvatljiv, jeftin, jednostavan, brz i fleksibilan postupak. Ovaj postupak omogućuje izradu keramičkih proizvoda različitih veličina i kompleksnosti oblika, no zahtijeva razumijevanje reoloških svojstava. Reološka svojstva keramičkih suspenzija se određuju snimanjem krivulja tečenja (reoloških dijagrama) koji pokazuju ovisnost prividne viskoznosti ( $\eta$ ) o brzini smicanja ( $\dot{\gamma}$ ) te ovisnosti smičnog naprezanja ( $\tau$ ) o brzini smicanja ( $\dot{\gamma}$ ) [5].

## 2. TEHNIČKA KERAMIKA

Keramika se koristi još od davne povijesti, a na početku su je ljudi koristili većinom za izradu figurica i posuda. Keramika se može definirati kao anorganski, nemetalni materijal koji se sastoji od metala i nemetala međusobno povezanih ionskim i/ili kovalentnim vezama. Danas se keramika znatno razvila te se može podijeliti u više kategorija, a jedna od njih je tehnička keramika. Tehnička keramika je posebna vrsta keramike koja ima tehničku primjenu. Njezina odlična svojstva čine ju prigodnom za takve primjene, a posebno svojstva kao što su korozijska otpornost, mehanička i toplinska stabilnost te visoka čvrstoća pri povišenim temperaturama.

Tehnička keramika se prema veličini zrna dijeli na grubu i finu keramiku. Pod grubu keramiku ubraja se keramika s veličinama zrna između 0,1 i 0,2 mm, a finom keramikom smatra se ona keramika koja ima veličine zrna manje od 0,1 mm [6, 7]. Osim toga, tehnička keramika može se podijeliti s obzirom na kemijski sastav na [7]:

1. silikatnu keramiku
2. oksidnu keramiku
3. neoksidnu keramiku.

### 2.1. Silikatna keramika

Silikatna keramika posjeduje dobru električnu izolaciju i ima nisku toplinsku vodljivost, što ju čini pogodnom za izolacijske svrhe. Osim toga, može se primjenjivati u područjima grijanja, za nosače katalizatora, za zaštitu okoliša i slično. Cijena silikatne keramike vrlo je pristupačna i dostupna je u različitim oblicima prirodnih sirovina [8].

### 2.2. Neoksidna keramika

Neoksidna keramika posjeduje odlična svojstva kao što su: visoka čvrstoća, tvrdoća, otpornost na trošenje i koroziju. Primjenjuje se u područjima gdje se zahtijevaju visoke temperature, te se koristi u svrhu izrade prevlaka za zaštitu od trošenja. Najpoznatiji predstavnici ove skupine su: silicijev nitrid, aluminijski nitrid, silicijev karbid, borov karbid, borov nitrid [6, 8].



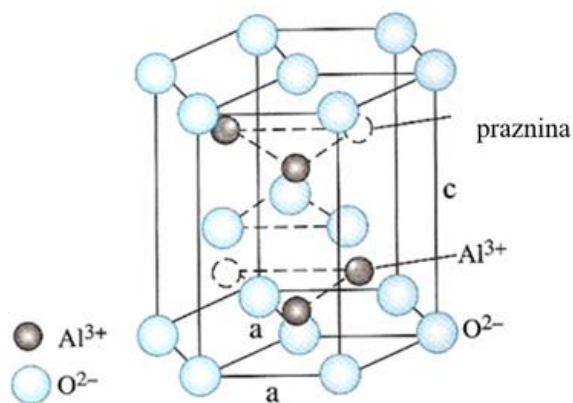
## 2.3. Oksidna keramika

Oksidna keramika uglavnom se sastoji od metalnih oksida, sinterira se pri povišenim temperaturama, što rezultira boljim svojstvima. Neka od tih svojstava su: ujednačena mikrostruktura, dobra korozijska postojanost i otpornost na trošenje. Najpoznatiji predstavnici ove vrste keramike su: aluminijev oksid, titanijev oksid, cirkonijev oksid, magnezijev oksid [6].

### 2.3.1. Aluminijev oksid ( $Al_2O_3$ )

Aluminijev oksid smatra se glavnim predstavnikom oksidne keramike, zahvaljujući kombinaciji dobrih svojstava i pristupačne cijene. Aluminijev oksid može se naći u prirodi u brojnim rudama, ali rijetko se pojavljuje sam [1].

Aluminijev oksid ( $Al_2O_3$ ) pojavljuje se u više metastabilnih polimorfnih modifikacija ( $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\eta$ ,  $\theta$ ,  $\kappa$ ,  $\chi$ ), od kojih je jedina termodinamički stabilna modifikacija korund,  $\alpha$ - $Al_2O_3$  (slika 1) [7]. Struktura korunda se temelji na heksagonskom gustom slaganju (engl. *hexagonal close-packed*, HCP) kisikovih iona redosljedom slaganja ravnina ABABAB... te kationima aluminija koji popunjavaju dvije trećine oktaedarskih praznina rešetke. Jednoj jediničnoj  $\alpha$ - $Al_2O_3$  ćeliji pripada 6 atoma kisika ( $12 \times 1/6 + 2 \times 1/2 + 3 = 6$ ) i 4 atoma aluminija [9].



Slika 1. Struktura  $\alpha$ - $Al_2O_3$  (korund) [7]

U odnosu na druge oksidne keramike, aluminijev oksid ima najbolju tvrdoću, a osim tvrdoće posjeduje i druga odlična svojstva kao što su: temperaturna stabilnost, otpornost na koroziju i trošenje, dobra biokompatibilnost. Zahvaljujući tim svojstvima i pristupačnoj cijeni, aluminijev oksid primjenjuje se u područjima strojogradnje, elektrotehnike, medicine, kemijske industrije i slično. Postoje različiti načini dobivanja aluminijevog oksida, a postupak ovisi o tome u kojem

se obliku pronalazi u prirodi. Jedna od najčešćih ruda u kojima se pronalazi  $\text{Al}_2\text{O}_3$  je boksit, iz kojeg se Bayerovim postupkom dobiva aluminijev hidroksid, a iz njega se naposljetku dobiva aluminijev oksid [1, 6]. Na slici 2 prikazan je korund u matrici bogatoj biotitom.



**Slika 2. Korund u matrici bogatoj biotitom [10]**

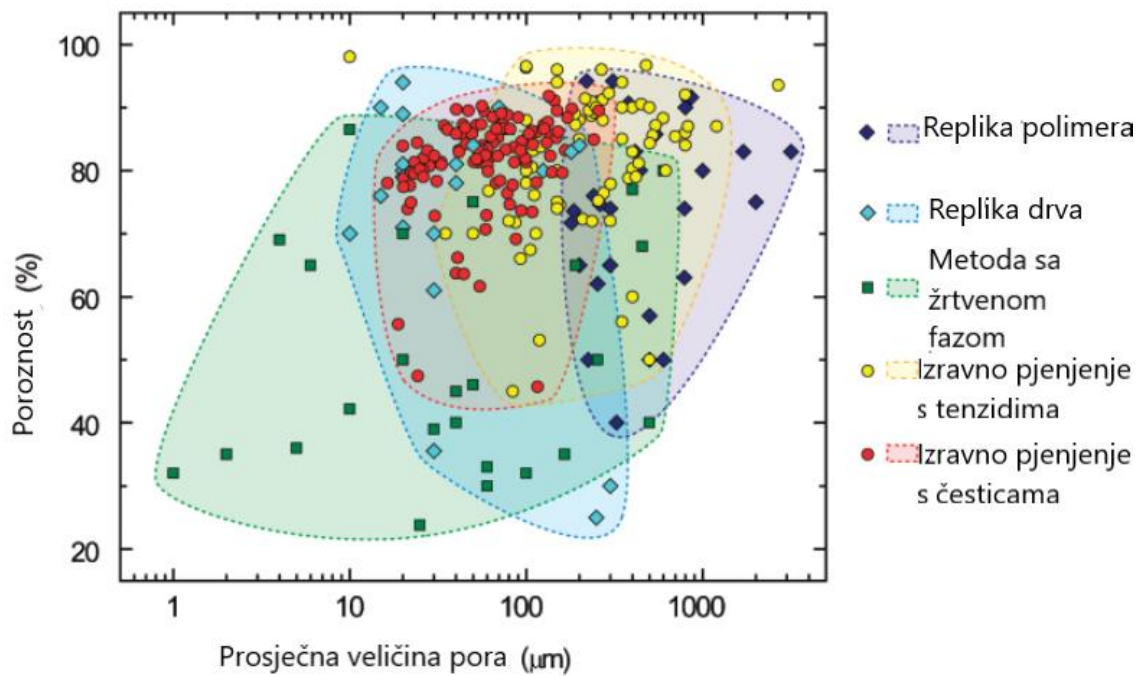
### 3. POROZNA KERAMIKA

S obzirom na primjenu, zahtjevi za keramičku strukturu su različiti. Za prijenos fluida, sve od plinova pa do suspenzija, potrebna je visoka propusnost i otvorenost pora. No, za korištenje u području toplinske izolacije potrebna je zatvorenost pora i niska toplinska vodljivost. Porozna biokeramika zahtijeva otvorene pore, uz visok stupanj povezanosti i malu veličinu pora. Poroznom keramikom smatra se ona keramika koja ima poroznost veću od 30 %, a proizvodi se od nemetalnih anorganskih materijala (keramički prah) i organskih materijala. Poroznosti između 20 i 27 % mogu se postići relativno lako, no za veću poroznost potrebno je primjenjivati posebne postupke proizvodnje kako bi se dobila super visoko porozna keramika. Poroznost je povezana s brojnim svojstvima kao što su: mikrostruktura, mehanička svojstva, električna vodljivost, propusnost, puzanje, čvrstoća pri normalnim i povišenim temperaturama, modul elastičnosti, itd. Porozni materijali se uglavnom proizvode zbog smanjenja toplinske vodljivosti, za uporabu u teškim uvjetima i za povećanje propusnosti plinova i tekućina. Temperatura pirolize jedan je od faktora koji može utjecati na veličinu i morfologiju pora. Na slici 3 prikazan je utjecaj korištene metode na poroznost i veličinu pora. Čvrstoća je uvelike povezana s prividnom gustoćom, osim toga, na čvrstoću utječu i količina šupljina ili mikrodefekata, oblik i veličina pora te debljina čvrstog materijala. Porozna keramika može se podijeliti u tri skupine: mezo, mikro i makroporozna. Mikroporozna keramika ima promjer pora niži od 2 nm, mezoporozna između 2 i 50 nm, a makroporozna veći od 50 nm [2, 11, 12]. Osim prema veličini pora, postoje i druge podjele porozne keramike [11]:

- Prema kemijskom sastavu početnog materijala: silikat, aluminosilikat, oksid, neoksid.
- Prema poroznosti: umjerena (30 – 50 %), visoka (60 – 75 %) i super visoka (preko 75 %).
- Prema unutarnjoj strukturi: zrnasta, stanična, vlaknasta.
- Prema vatrostalnosti u korelaciji s radnim temperaturama: nisko taljenje (ispod 1350 °C), visoko taljenje (1350 – 1580 °C), vatrostalno (1580 – 1770 °C), visoko vatrostalno (1770 – 2000 °C), super vatrostalno (preko 2000 °C).
- Prema odredištu i području primjene: toplinsko–izolacijsko područje, toplinska zaštita, propusnost.

Porozna keramika od glinice (PAC) koristi se za filtracije, toplinske izolacije i polja katalizatora zbog svoje niske toplinske vodljivosti, visokog tališta i kemijske stabilnosti. U području

toplinskih izolatora peći koriste se cigle od šuplje glinice radi svojih izuzetnih mehaničkih svojstava [13].



Slika 3. Poroznost i veličina pora u odnosu na različite strategije korištenja [11]

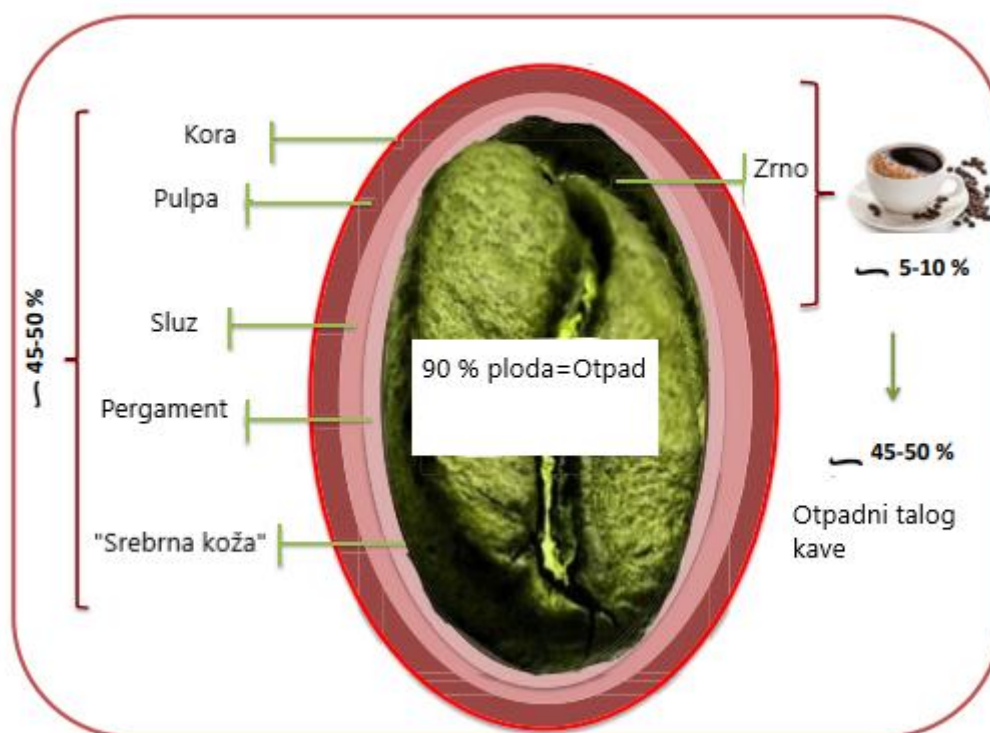
## 4. BIOOTPAD

Količina otpada povećava se iz godine u godinu stalnim razvojem tehnologije i civilizacije. Osim količine, zabrinjavajuća su i svojstva i štetnost samog otpada. S obzirom na to, povećava se interes za korištenje i proizvodnju proizvoda koji sadrže otpad. Kao primjer može se uzeti ogromna količina otpadnog taloga kave za koji, prema procjenama, nastane 3 tone otpada na milijun eura prodaje proizvoda. Osim otpada kave, postoje i drugi primjeri otpada koji se rijetko recikliraju i dalje koriste. Jedno od rješenja za ovaj problem je iskorištavanje otpada u građevinskom području, gdje je moguće iskoristiti velike količine otpada. Provođenjem raznih studija zabilježeno je kako su polimeri, cement i keramika najprikladniji za miješanje s otpadom, ugradnjom otpada u njihovu matricu. Dodatna prednost u korištenju otpada u keramičkoj industriji je ta što otpad sadrži organske tvari [14].

### 4.1. Otpadni talog kave

Kava je jedna od najpopularnijih svjetskih pića i proizvodi se u 80 zemalja. Prilikom njezine prerade stvaraju se ostaci koji iznose više od 50 % mase. Otpadnim talogom kave (SCG) smatra se mljevena kava koja se dobiva kao ostatak tijekom procesa kuhanja. U većini industrija otpad kave prikupljaju specijalizirane agencije koje ga kasnije prodaju za različite svrhe, kao npr. za kompostiranje, vrtlarstvo, proizvodnju bioenergije, uzgoj gljiva. Otpadni talog kave sadrži organske spojeve u velikim količinama, kao što su masne kiseline, lignin, celuloza, hemiceluloza i drugi polisaharidi. Zbog toga, otpadni talog kave koristi se pri proizvodnji biodizela, šećera, aktivnog ugljena, komposta, pri uklanjanju metalnih iona. Osim u tom području, postoje mogućnosti iskorištavanja u keramičkom sektoru, velika prisutnost organskih tvari može se iskoristiti za posvjetljivanje agregata, a visoka kalorijska snaga može doprinijeti nižim temperaturama pečenja i manjoj potrošnji goriva. Na slici 4 prikazani su nusproizvodi zrna kave i njezinog ploda, koji su izrazito bitni kao funkcionalni sastojci industrije hrane. Od cijelog ploda kave, samo 5 - 10 % ploda sadrži dobiven proizvod, odnosno kavu. To znači da oko 90 % ploda kave nije iskorišteno i smatra se otpadom, zbog čega se nastoji što više ga iskoristiti. Ekstrakcija kofeina i polifenola iz ljuske, kore i pulpe kave jedan je od važnijih načina iskorištavanja ovih nusprodukata. Pulpa se lako fermentira s kvascem ili metabolizira s bakterijama mliječne kiseline te se stoga koristi u industrijama proizvodnje alkoholnih pića i octa. Takozvana „srebrna koža“ pržene kave bogata je prehranbenim vlaknima s antioksidativnim svojstvima. Sluz i pergament kave manje su proučavani od ostalih

nusprodukata, no također su potencijalni izvori važnih sastojaka. Prilikom prikupljanja otpadnog taloga kave, potrebno je voditi računa o izbjegavanju širenja gljivica i plijesni zbog visoke vlažnosti. Iz tog razloga potrebno je što prije provesti sušenje za smanjenje masenog udjela vode u talogu. Priprema laganih agregata (LWA–ova) provodi se s 10 do 20 % otpadnog taloga kave kao zamjene za crvenu glinu. Crvena glina sadrži veće količine silicija, kao i aluminijev oksid, što doprinosi većoj vatrostalnosti [4, 15, 16].



**Slika 4. Nusproizvodi ploda kave [4]**

S obzirom na to da se otpadni talog kave većinski sastoji od organskih materijala, uz mali udio pepela pogodan je za korištenje u metodi sa žrtvenom fazom kao sredstvo za stvaranje pora. Ekološki je prihvatljiv i jeftin, a njime se može izraditi kvalitetan proizvod konvencionalnim metodama. Zagrijavanjem na temperaturu od oko 900 °C, otpadni talog kave kao sredstvo za stvaranje pora gubi 95 % svoje težine. Najprije, na temperaturi između 200 – 350 °C, gubi oko 55 % svoje težine radi izgaranja organskog materijala. Povećanjem sadržaja otpadnog taloga kave, povećava se i poroznost. No, povećanjem udjela otpadnog taloga kave, smanjuju se vlačna i tlačna čvrstoća, zbog povećanja poroznosti. Korištenjem otpadnog taloga kave u

metodi sa žrtvenom fazom, moguće je dobivanje materijala umjereno visoke poroznosti s relativno visokim vrijednostima čvrstoće [17].

## 5. PROIZVODNJA TEHNIČKE KERAMIKE

Prvi korak u proizvodnji tehničke keramike je odabir praha i priprema za oblikovanje sirovca. Prije svega, potrebno je voditi računa o čistoći praha, vrsti i veličini zrna te o aditivima koji služe za poboljšavanje određenih svojstava. Osim toga, način proizvodnje i oblikovanja također utječu na konačna svojstva [8, 18]. Proizvodnja tehničke keramike može se podijeliti na sljedeće korake [6]:

1. priprema mase (prah): mljevenje, miješanje, filtriranje, granuliranje...
2. oblikovanje: sušenje, mokro prešanje, izostatičko prešanje, ekstrudiranje, lijevanje suspenzija, injekcijsko prešanje
3. priprema za pečenje: sušenje, uklanjanje veziva, prevlačenje caklinom
4. sinteriranje: reakcijsko sinteriranje u raznim plinskim atmosferama, vruće prešanje, vruće izostatičko prešanje
5. završna obrada: rezanje, lasersko rezanje, brušenje, bušenje, poliranje
6. završno ispitivanje.

Osnovna podjela tehnologija obrade sirovca je na suhe i mokre postupke. Kod mokrih postupaka, sirovci se proizvode raznim ljevačkim postupcima ili ekstrudiranjem. Ti ljevački postupci mogu biti: lijevanje folija, injekcijsko prešanje, lijevanje suspenzija i slično. Kod takvih postupaka keramički prah miješa se s vodom i aditivima. Kod suhih postupaka provode se topla i hladna prešanja prahova, koja mogu biti jednoosna ili izostatička. Kao što je već napomenuto, postupci oblikovanja sirovca iz keramičkog praha imaju utjecaj na mikrostrukturu sirovca, koja se zadržava i ima utjecaj na mikrostrukturu konačnog proizvoda. Nakon oblikovanja, poželjno je prije sinteriranja provesti određene postupke kako bi se izbjegla tzv. tvrda obrada nakon sinteriranja. Ukoliko se uspije izbjeći tvrdu obradu, sinteriranje je posljednji postupak obrade, a njime se spajaju čestice praha i omogućuje se postizanje maksimalne čvrstoće i gustoće. Također, prilikom sinteriranja dolazi do skupljanja, što je potrebno očekivati i prema tome prilagoditi obradu sirovca. Ukoliko je ipak nužno provesti tvrdu obradu, potrebno ju je provoditi pomoću tvrdih keramika ili dijamanta, što bi značajno povećalo troškove proizvodnje [1, 18].

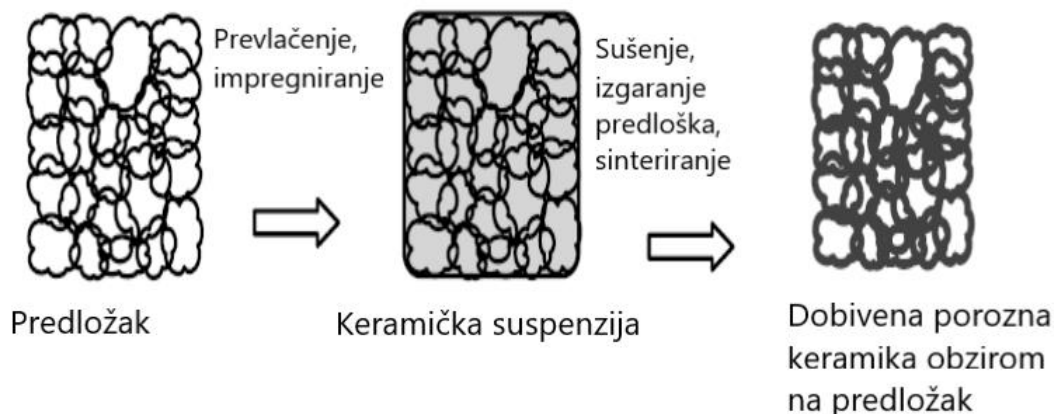


## 6. PROIZVODNJA POROZNE KERAMIKE

Sve veći zahtjevi moderne industrije otežavaju mogućnost izrade porozne keramike od glinice (PAC) zbog visoke potrošnje energije prilikom izrade te zbog visoke toplinske vodljivosti. Iz tog razloga teži se razvoju PAC-ova pristupačnih cijena s odličnom vlačnom i tlačnom čvrstoćom i s odličnim izolacijskim svojstvima. Za izradu PAC-ova provode se postupci kao što su npr. metoda replike, metoda sa žrtvenom fazom, izravno pjenjenje, djelomično sinteriranje, metoda lijevanja gela [13].

### 6.1. Metoda replike

Kod ove metode koriste se prirodni ili sintetički predlošci, gdje se teži da keramika postigne konačan oblik sličan samom predlošku. Najprije se provodi proces impregnacije predloška u suspenziji, a nakon toga provode se postupci termalne obrade te na samom kraju sinteriranje. Ova metoda pogodna je za izradu makroporozne keramike velike poroznosti. Sintetički predlošci često su korišteni u području proizvodnje filtera za rastaljene metale i plinove, a najčešći materijal koji se koristi je poliuretan (PU) u obliku polimerne spužve. Moguća je proizvodnja porozne keramike različitih kemijskih sastava, poroznosti i veličina pora. Porozna keramika dobivena metodom korištenja polimerne spužve može sadržavati vrijednosti poroznosti između 40 i 95 %. Prilikom uklanjanja polimerne spužve može doći do određenih posljedica, kao što su: šupljine, napuknuti nosači, opadanje vlačne i tlačne čvrstoće, otpornosti na napetost. Metoda sa žrtvenom fazom nema takve nedostatke i stoga se češće koristi kada su potrebne veće vlačne i tlačne čvrstoće porozne keramike. Osim sintetičkih predložaka, mogu se koristiti i prirodni predlošci. Najčešće korišteni prirodni predlošci su koralji i drvo. Nedostatak prilikom korištenja drva kao predloška je potreba za primjenom visokih temperatura, a time se povećavaju proizvodni troškovi [11, 19]. Na slici 5 prikazan je proces dobivanja makroporozne keramike metodom replike.

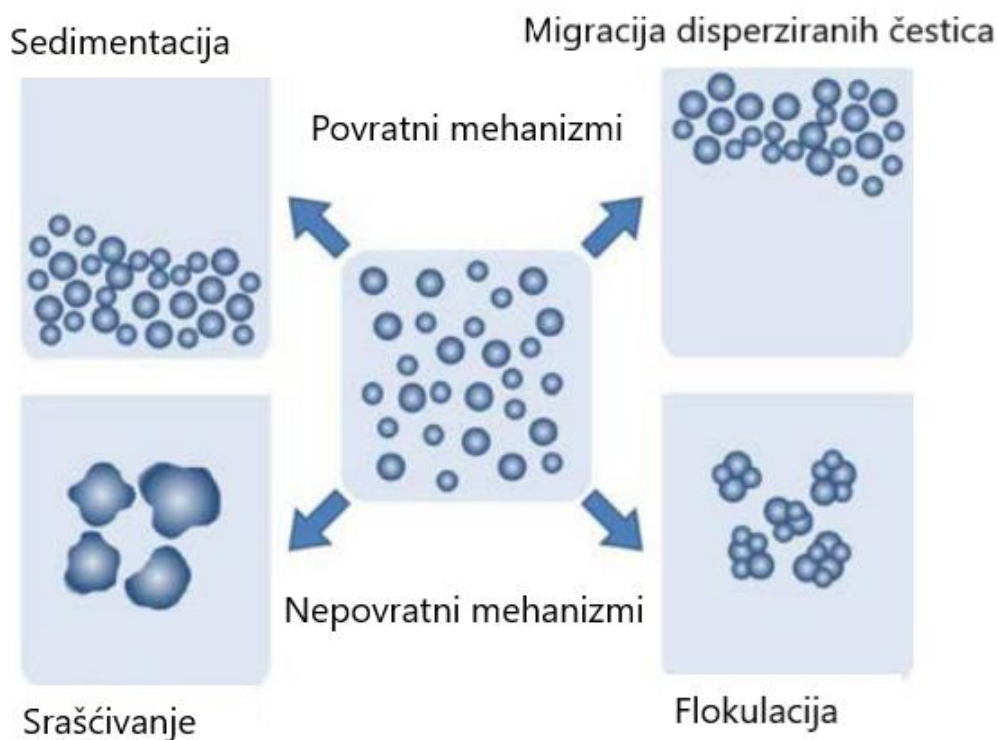


**Slika 5. Dobivanje makroporozne keramike metodom replike [15]**

## 6.2. Izravno pjenjenje

U metodi izravnog pjenjenja, keramička suspenzija se podvrgava postupcima mehaničkog pjenjenja ili punjenja plinom, nakon čega se provodi sušenje i sinteriranje. Ovom metodom moguće je postizanje raznih ćelijastih struktura, a time i raznih svojstava. Proizvodnja je relativno jeftina i jednostavna, a moguće je dobiti visokoporozne keramičke materijale s više od 95 % poroznosti. Poroznost gotovog proizvoda ovisi o sadržaju ugrađenog plina. Stabilnost mokre pjene prije vezivanja značajno utječe na veličinu pora. Proces destabilizacije povećavaju mjehuriće plina, a time i veličine pora gotovog proizvoda. Kako bi se to spriječilo, provode se postupci stabilizacije mjehurića u mokroj pjeni. Za stabilizaciju mokre pjene mogu se koristiti čestice ili površinski aktivne tvari. Korištenjem površinski aktivnih tvari smanjuje se energija na granicama između plina i tekućine. Dugolančani tenzidi i biomolekule koje se koriste za stabilizaciju ne djeluju dugoročno zbog niske energije adsorpcije na granicama između plina i tekućine, stoga je potrebno dodati sredstvo za učvršćivanje pjenaste mikrostrukture prije nego što dođe do srašćivanja i neproporcionalnosti. Dobivene pore su većinom sferne i mogu biti otvorenog ili zatvorenog tipa, ovisno o mokroj obradi. Dobiveni materijali posjeduju višu vlačnu i tlačnu čvrstoću u usporedbi s onima dobivenim metodom replike. Kod stabilizacije korištenjem čestica, potrebno je koristiti koloidne čestice jake adsorpcije na sučelju zraka i vode. Postiže se dugotrajnija stabilnost u odnosu na onu dobivenu korištenjem površinski aktivnih tvari. Kako bi se postigla odgovarajuća vrsta i stabilnost početnih pjena i emulzija, potrebno je kontrolirati kontaktni kut čestica na sučelju. Kontaktni

kut ovisi o brojnim parametrima, kao što su: hrapavost, nečistoće, veličina čestica [15, 18]. Na slici 6 prikazani su procesi destabilizacije kod metode izravnog pjenjenja.



**Slika 6. Proces destabilizacije kod metode izravnog pjenjenja [18]**

### 6.3. Djelomično sinteriranje

Kod ove metode dolazi do stvaranja homogene porozne strukture prekidom sinteriranja prije nego dođe do potpunog zgušnjavanja keramike. Poroznost se kontrolira stupnjem djelomičnog sinteriranja, a veličina pora ovisi o veličini korištenih početnih prahova. Poroznost i veličina pora utječu na mehanička svojstva, kao i na stupanj rasta tzv. „vrata“ između zrna. Za poboljšanje veza između zrna i za povećanje čvrstoće konačnog proizvoda, razvijene su metode sinteriranja impulsom električne struje. Dobivene vrijednosti prijelomne čvrstoće porozne keramike  $\text{Al}_2\text{O}_3$  veće su nego kod čiste  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike dobivene sinteriranjem, a uzrok tome su snažne veze između zrna [18].

#### 6.4. Lijevanje gela

Metoda lijevanja gela pogodna je za izradu keramike složenijih oblika, dobrih svojstava i niske cijene. Kod ove metode, uloga monomera je izrazito važna i zato je odabir odgovarajućih monomera jedan od glavnih faktora u proizvodnji metodom lijevanja gela. Suspenzije, uz keramički prah, sadrže i odgovarajući monomer u obliku organskog otapala u vodi. Pritom se suspenzije lijevaju u kalupe radi postizanja željenog oblika, te prilikom zagrijavanja monomeri i umreživači polimerizacijom formiraju sirovac. Prednosti metode korištenja organskih monomera su: brzo oblikovanje, visoka čvrstoća sirovca, mogućnost korištenja raznih materijala za kalupe, visoka gustoća u odnosu na druge metode lijevanja, kratko vrijeme uklanjanja veziva, itd. Nedostaci ove metode su: toksičnost određenih monomera, brojni defekti kao što su pukotine, mjehurići i šupljine kao posljedica izgaranja veziva, dodatni troškovi uklanjanja organskih otapala te smanjena čvrstoća konačnog proizvoda zbog mjehurića zraka ili većih čestica praha [15].

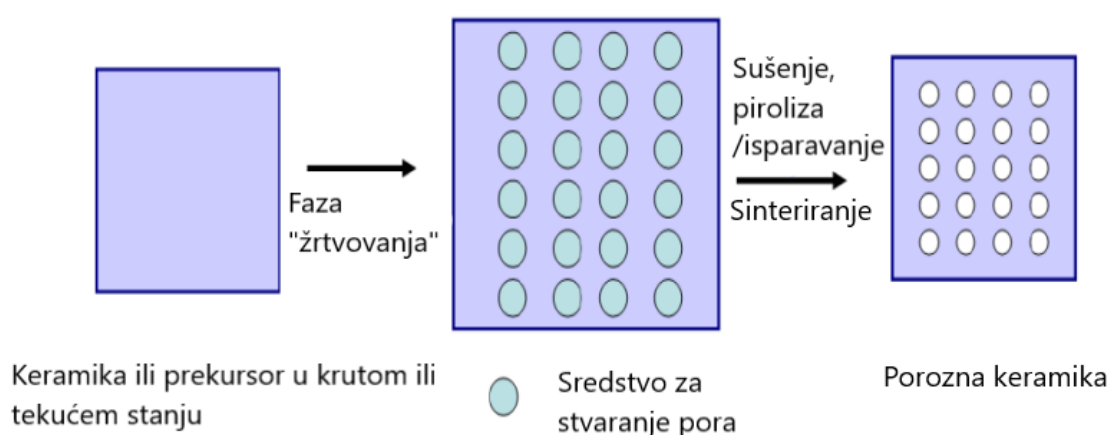
#### 6.5. Metoda sa žrtvenom fazom

U odnosu na metodu replike, metoda sa žrtvenom fazom ima veće prednosti kao što su: mogućnost korištenja raznih predložaka, veća vlačna i tlačna čvrstoća, mogućnost modificiranja veličina pora, poroznosti i morfologije pora. Kod metode sa žrtvenom fazom, sirovac se sastoji od smjese keramičkog praha i sredstva za stvaranje pora (PFA). Sredstvo za stvaranje pora se može uklanjati na više načina, a najčešće se radi o metodama zagrijavanja kao što su piroliza, sublimacija i isparavanje. Osim toga, može se uklanjati i kemijskim metodama, kao npr. ispiranjem vodom ili kiselinama. Nakon uklanjanja sredstva za stvaranje pora, provodi se sinteriranje kako bi se dobio konačan proizvod, odnosno porozna keramika [15, 19].

Metoda sa žrtvenom fazom koristi se za izradu složenih oblika ili za visoko porozne uzorke. Poroznost se može kontrolirati količinom sredstava i veličinom sredstava za stvaranje pora. Materijali koji se koriste kao sredstva za stvaranje pora mogu se podijeliti na [18]:

1. sintetičke organske tvari
2. prirodne organske tvari
3. metalne i anorganske tvari
4. tekućine.

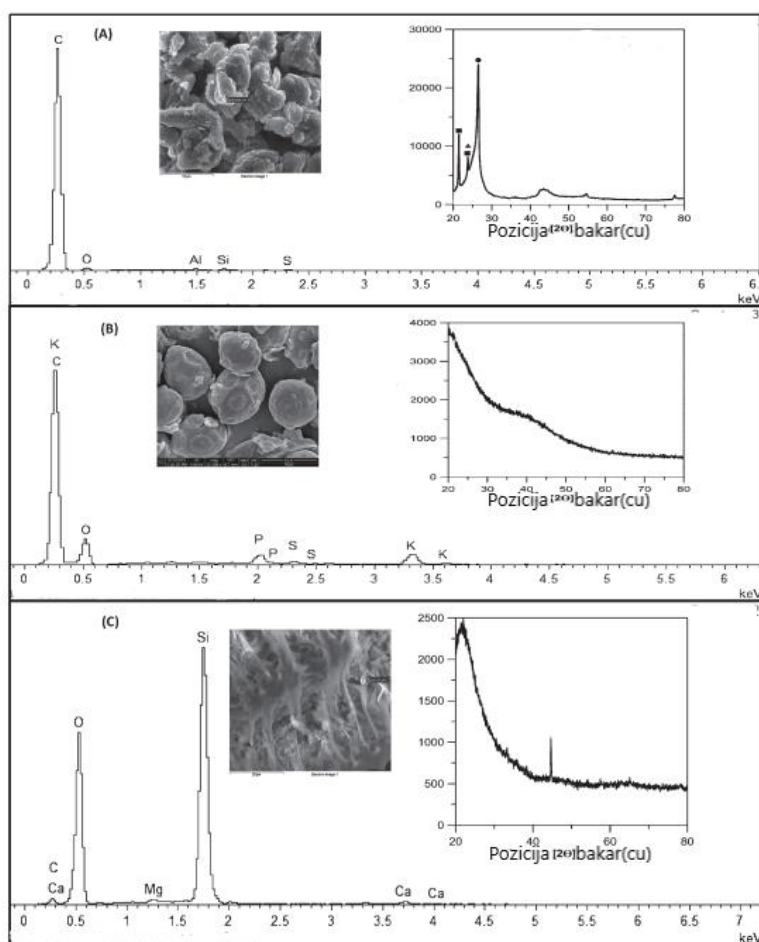
Neki od materijala koji se koriste su: poli metil metakrilat (PMMA), polistiren (PS), poli(vinil–klorid) (PVC), organska vlakna, pamuk, piljevina, celuloza, škrob, saharoza, vosak, ulje. Također se koriste i ekološki materijali kao što su: grafitni otpad, pepeo rižine ljuske, otpadni talog kave, brašno, griz, mak [3, 19]. Neka od ovih sredstava za stvaranje pora mogu predstavljati određene poteškoće zbog svoje visoke elastičnosti. Također, moguća je pojava nečistoća nakon izgaranja, što može pogoršati visokotemperaturna svojstva porozne keramike. Osim tradicionalnih PFA–ova koji su elastični, razvijaju se i kruti PFA–ovi koji imaju mnoge prednosti kao što su niska elastičnost, niska toksičnost i učinkovita kompatibilnost s keramičkom pastom. Nedostaci krutih PFA–ova su niska poroznost i složena priprema obrada. Kod keramike na bazi cirkonijeva oksida, titanijeva oksida i aluminijska oksida koriste se materijali za kreiranje pora koji su temperaturno osjetljivi. Teži se tome da ti materijali budu jeftini, da se lako pale i da ne budu toksični i opasni za okoliš. Škrob se vrlo često koristi kao sredstvo za stvaranje pora, budući da stvara pore izgaranjem na oko 500 °C. Kod porozne keramike teži se dobiti zadovoljavajuću kombinaciju mehaničkih svojstava i porozne strukture [14]. Prah ljuske oraha je prirodna organska tvar koja se primjenjuje u području filtera, medicine i katalizatora. Prednost je što prilikom sagorijevanja nije toksičan, ali nedostatak su mu nepravilne pore koje nastaju nakon izgaranja [17]. Na slici 7 prikazan je proces dobivanja keramike metodom sa žrtvenom fazom (pomoću sredstva za stvaranje pora).



**Slika 7. Dobivanje makroporozne keramike metodom sa žrtvenom fazom (pomoću sredstva za stvaranje pora) [15]**

### **6.5.1. Korištenje biootpada kao sredstva za stvaranje pora**

Metoda sa žrtvenom fazom smatra se najučinkovitijom metodom kreiranja porozne keramike, te se zato sve više istražuju različiti materijali kao sredstva za formiranje pora. Prema tome, neki od korištenih materijala također mogu biti i otpad od papirne celuloze, pepeo, rižina ljuska, staklo, poljoprivredni otpad, grafitni otpad. Sve se više istražuju otpadni materijali radi zaštite okoliša i održivog razvoja. Jedan od novijih materijala koji se istražuje je grafitni otpad iz baterija, a koristi se kao materijal za elektrode. Kod korištenja grafita, veličina pora ovisi o veličini čestica. Osim grafita, proučavaju se i mikroorganizmi kao što je kvasac. Bioaktivni kvasac uz pomoć metoda reakcijskog vezivanja također se pokazao kao moguće sredstvo za korištenje u proizvodnji porozne keramike. Povećanjem omjera grafitnog otpada i kvasca koji se koriste za stvaranje pora, znatno se smanjuje tvrdoća. Jedini slučaj gdje je zabilježen porast tvrdoće povećanjem omjera je kada se koristi pepeo rižine ljuske kao sredstvo za stvaranje pora. Također, kada se koristi grafitni otpad ili kvasac kao sredstvo za stvaranje pora, zabilježen je i pad vlačne i tlačne čvrstoće prilikom povećanja omjera, no prilikom korištenja pepela rižine ljuske, vlačna i tlačna čvrstoća se povećavaju [3]. Kukuruzni škrob kao sredstvo za stvaranje pora pokazuje visoku poroznost, uz lošija mehanička svojstva, nisku propusnost i malu veličinu pora. Piljevina posjeduje suprotna svojstva u odnosu na kukuruzni škrob. Papirni otpad posjeduje visoku propusnost uz srednju vrijednost ostalih svojstava [14]. Na slici 8 prikazani su EDS spektri i XRD uzoraka grafitnog otpada, kvasca i rižine ljuske, a tablica 1 prikazuje utjecaj različitih udjela pepela rižine ljuske na poroznost i gustoću  $Al_2O_3$  keramike.

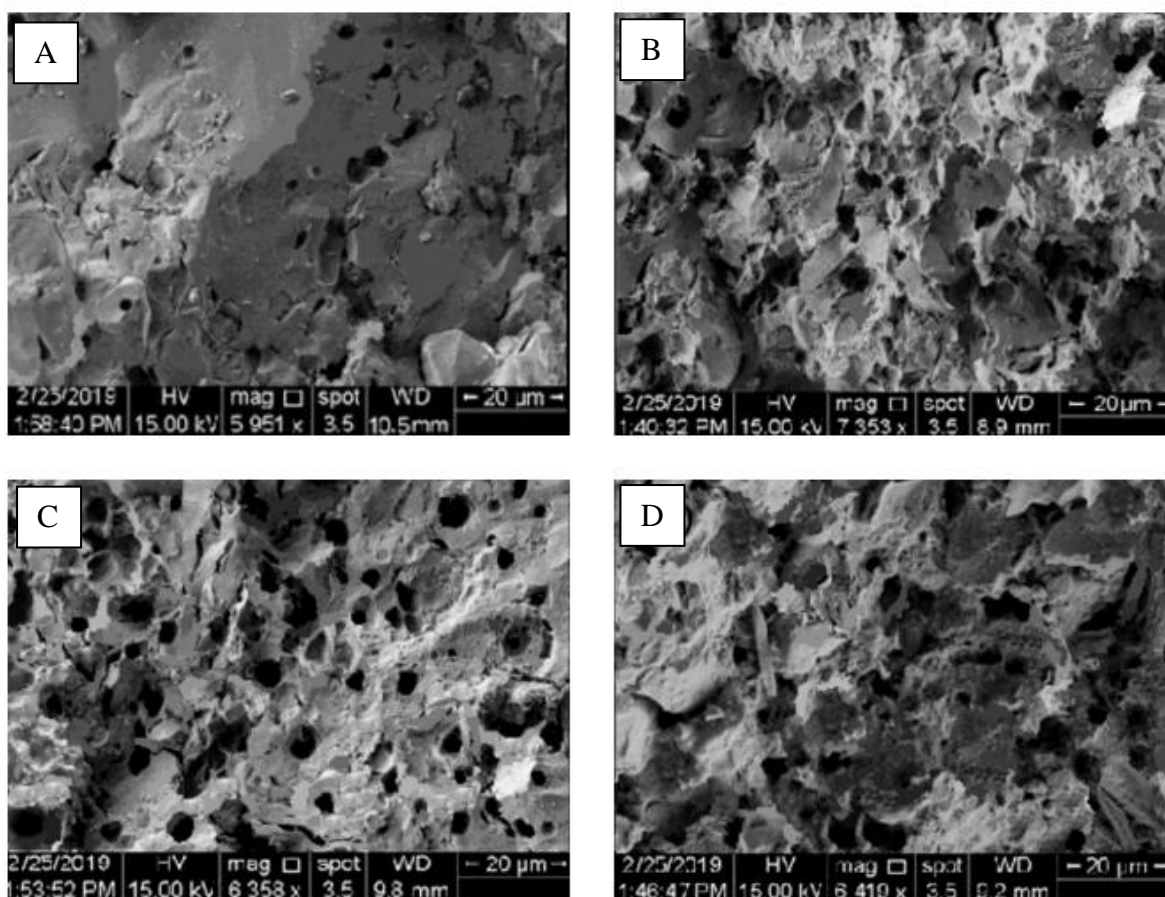


Slika 8. EDS spektri i XRD uzoraka: a) grafitni otpad, b) kvasac, c) ljuska riže [3]

Tablica 1. Utjecaj različitog udjela pepela rižine ljuske na poroznost i gustoću  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike [20]

Pepeo rižine ljuske, %	$\text{Al}_2\text{O}_3$ , %	Ukupna poroznost, %	Otvorena poroznost, %	Gustoća sirovca, $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Gustoća sinteriranog uzorka, $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Relativna gustoća, %
0	100	18,45	10,76	1,92	2,99	75,89
10	90	42,97	24,29	1,86	2,25	57,11
20	80	48,09	27,38	1,76	2,04	51,78
30	70	47,63	23,94	1,67	2,06	52,28
40	60	49,44	24	1,58	1,99	50,51
50	50	49,04	20,15	1,53	2,01	51,02

S obzirom na to da se formiranjem poroznosti poboljšavaju izolacijska svojstva, proizvodnja opeke također je područje gdje se biootpad može koristiti kao sredstvo za formiranje pora. Osim dobre izolacije, poželjna je i niska toplinska vodljivost keramičkih materijala, a ona se može postići izmjenjivanjem njihove mikrostrukture. Izmjenjivanje mikrostrukture postiže se formiranjem pora, korištenjem organskih aditiva u matrici gline. Ti organski aditivi mogu biti piljevina, mulj i razne druge vrste otpadnih materijala. Pozitivni rezultati u području čvrstoće i toplinske vodljivosti postignuti su dodavanjem otpadnog taloga kave i otpadne vode iz mlina prilikom proizvodnje maslina [19]. Na slici 9 prikazane su SEM fotografije uzoraka gline bez sredstva za stvaranje pora, te s otpadnim papirom, kukuruznim škrobom i piljevinom kao sredstvima za stvaranje pora.

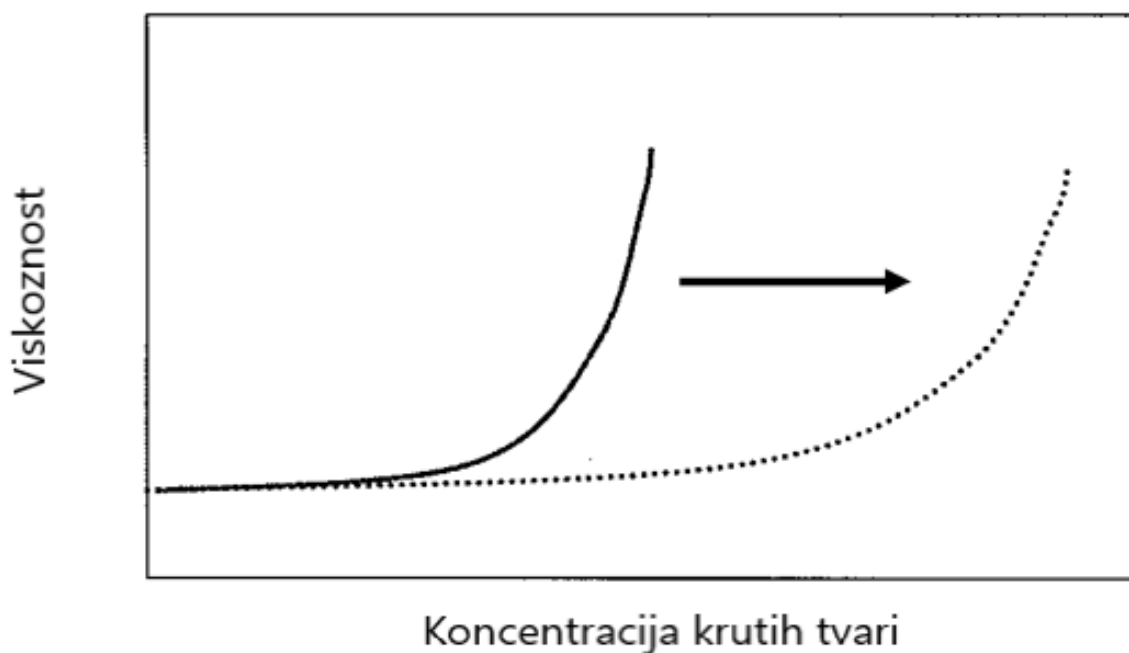


**Slika 9. SEM fotografije uzoraka gline: (A) bez sredstva za stvaranje pora; (B) korišten otpadni papir kao sredstvo za stvaranje pora; (C) korišten kukuruzni škrob kao sredstvo za stvaranje pora; (D) korištena piljevina kao sredstvo za stvaranje pora [14]**



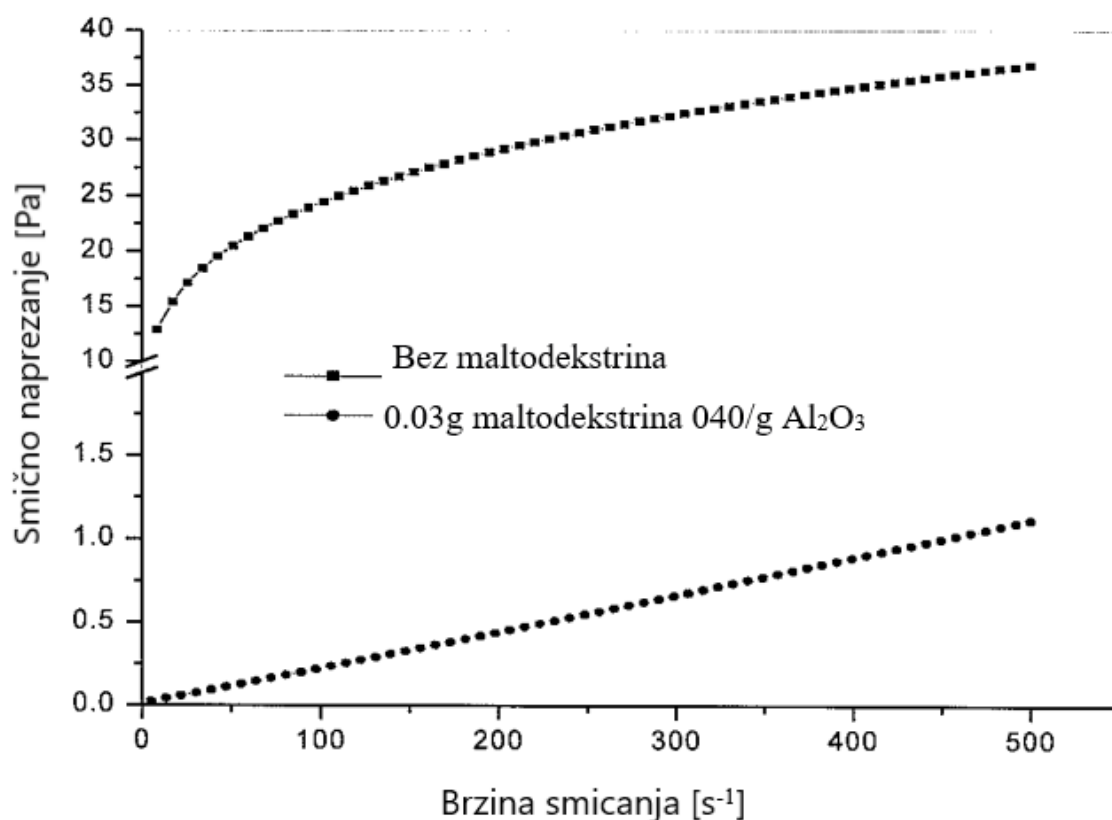
## 7. LIJEVANJE SUSPENZIJA

Postupak lijevanja suspenzija je postupak pri kojem se keramički prah miješa s vodom i aditivima, koji služe kao pomoćna sredstva za lakše miješanje, vezivanje, sinteriranje i slično, a pripada skupini mokrih postupaka. Aditivi koji se dodaju radi poboljšavanja miješanja i smanjenje viskoznosti smjese vode i keramičkog praha su disperzanti [5, 8]. Lijevanje suspenzije je pouzdana i efektivna metoda koja se koristi za proizvodnju naprednih keramičkih proizvoda, ali je potrebna kontrola reoloških svojstava. Prednosti tehnike lijevanja suspenzije su niski troškovi i povoljna svojstva dobivenih keramičkih proizvoda koja je teško postići drugim metodama. Kao medij često se koristi obična voda, zbog očuvanja okoliša. Kod oblikovanja keramike lijevanja suspenzije potrebno je pripremiti stabilnu suspenziju s visokim udjelom krutih tvari (keramičkog praha). Povećanje udjela keramičkog praha i smanjenje veličine čestica rezultira povećanjem viskoznosti suspenzije. Nedostatak povećane viskoznosti je otežano lijevanje u kalupe, zbog čega se suspenzijama dodaju disperzanti koji snižavaju viskoznost. Što je veća gustoća suspenzije, manje je skupljanje prilikom sušenja i sinteriranja. Na slici 10 prikazano je čemu se teži, odnosno zadržavanju viših koncentracija keramičkog praha uz zadržavanje viskoznosti na istoj razini kako bi se zadržala prihvatljiva svojstva tečenja.



**Slika 10. Povećanje udjela krutih tvari (keramičkog praha) u suspenziji uz zadržavanje viskoznosti na niskoj razini [21]**

Osim dodavanja disperzanta, mogu se koristiti i polisaharidi za smanjenje viskoznosti uz očuvanje visoke gustoće. Provođenjem reoloških mjerenja vidljivo je kako molekularne mase dekstrina i maltodekstrina imaju sličan utjecaj, odnosno u velikoj mjeri smanjuju viskoznost vodenih suspenzija koje sadrže prah aluminijske oksida. Na slici 11 prikazan je utjecaj maltodekstrina M040 na reološka svojstva 30 %-tne suspenzije  $\text{Al}_2\text{O}_3$  koja sadrži mikročestice  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [21].



**Slika 11. Utjecaj maltodekstrina M040 na reološka svojstva 30 %-tne suspenzije  $\text{Al}_2\text{O}_3$  koja sadrži mikročestice [21]**

Mehanizam dodavanja saharida i njegov utjecaj na reološke suspenzije relativno je nepoznat. Monosaharidi i disaharidi nisu niti elektroliti niti polimeri, prema tome njihov dodatak suspenzijama ne utječe na elektrostatičke sile i sile steričkog odbijanja, stoga nije sasvim jasno kako tako drastično smanjuju viskoznost suspenzija. Prije oblikovanja lijevanjem suspenzije u kalup, osim vođenja računa o stabilnosti suspenzije i dodavanja aditiva, potrebno je i homogenizirati suspenziju. Homogenizacija, odnosno miješanje suspenzije, uglavnom se

odvija pomoću mlina s određenim parametrima. Kalupi mogu biti izrađeni od gipsa zbog poroznosti i upijanja vode [5, 8, 21]. Koriste se različite metode lijevanja ovisno o debljini sirovca, a za deblje komade tradicionalno lijevanje ima ograničenja, te zato tlačno lijevanje suspenzija privlači sve veću pozornost. Tlačnim lijevanjem suspenzija moguće je postići veće debljine i smanjiti proizvodne troškove. Stabilizacija suspenzija može se provoditi: elektrostatičkim odbijanjem, polimernom stabilizacijom, te kombinacijom ta dva mehanizma [22]:

- Elektrostatičkim odbijanjem – formiranjem dvostrukog električnog sloja oko čestica keramičkog praha.
- Polimernom stabilizacijom – adsorpcija makromolekula na površinu čestica keramičkog praha.
- Kombinacijom dva mehanizma – polimer koji pruža steričku stabilizaciju i elektrostatički doprinos.

S obzirom na to da je voda polarna tekućina, u vodenim medijima stabilizacija suspenzija uvijek ima elektrostatičku komponentu, stoga se najčešće za stabilizaciju vodenih suspenzija koriste elektrostatički i elektrosterični mehanizmi. Elektrostatička stabilizacija može se postići pomoću potencijalnih determinirajućih iona ili pomoću iona suprotnog naboja [22]:

- Potencijalni determinirajući ioni: u vodenim suspenzijama su  $H^+$  i  $OH^-$ .
- Ioni suprotnog naboja: soli monovalentnih iona koriste se kao disperzanti za keramiku, obzirom na pad flokulacije s nabojem kationa.

Najčešći disperzanti koji se koriste za keramiku su: silikati, karbonati, polifosfati monovalentnog iona. Najbolja elektrosterička stabilizacija postiže se uporabom polielektrolita [22].

## 8. REOLOGIJA

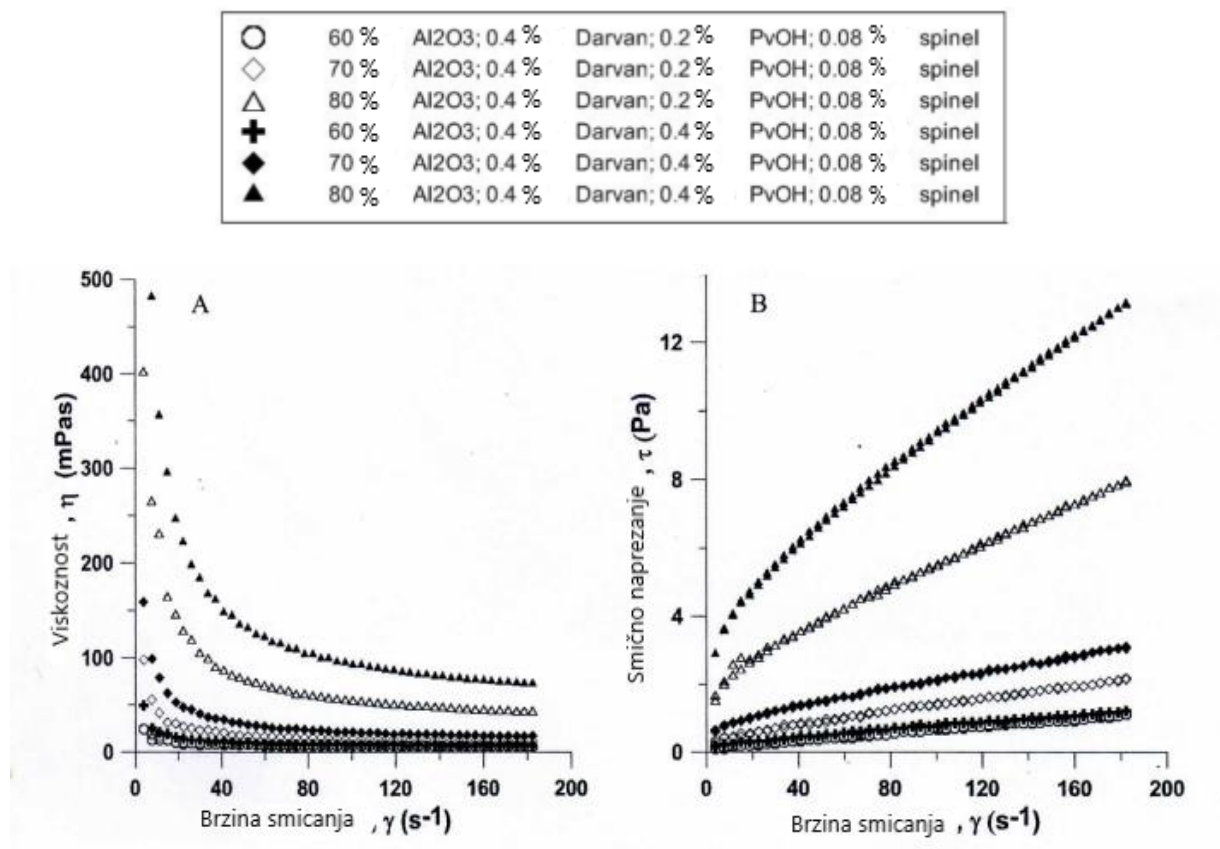
Reološka svojstva daju uvid u strukturu materijala proučavanjem njegovog protoka i rasta deformacija kao posljedice naprezanja. Mjerenja tih svojstava provode se reometrom, a mjeriti se mogu tekućine te polučvrste tvari, kao npr. kreme, polimeri u čvrstom i rastopljenom stanju i slično. Prilikom mjerenja, vreteno se uranja u fluid koji se nalazi u posudi, a nakon toga vreteno se rotira određenom brzinom i mjeri se otpor fluida. Snimanjem reoloških krivulja (dijagrama tečenja) predviđaju se interakcije između keramičkih čestica u suspenziji. Te reološke krivulje protoka zapravo su rezultat razlike smičnog naprezanja i viskoznosti pri brzini smicanja. Reologija obuhvaća viskoznost, plastičnost i elastičnost. Keramičkim suspenzijama viskoznost se mijenja ovisno o promjeni brzine smicanja, što je i karakteristično za nenevtonovske fluide [5, 8].

Nenevtonovski fluidi mogu se podijeliti s obzirom na smanjenje ili povećanje viskoznosti u odnosu na brzinu smicanja na [5]:

- pseudoplastične fluide
- dilatantne fluide
- plastične fluide.

Pseudoplastični fluidi povećanjem brzine smicanja pokazuju povećanje viskoznosti, dok se dilatantnim fluidima povećanjem brzine smicanja viskoznost smanjuje. Plastični fluidi, nakon dosezanja granice tečenja, mogu pokazivati karakteristike bilo koje skupine fluida (newtonovski, pseudoplastični ili dilatantni) [5]. Reološka svojstva važna su u području koloidnih obrada, stoga se provode kontrole kod kojih je potrebno poznavati utjecaje različitih koloidnih parametara na reološka svojstva. Interakcije čestica s otapalom često se zanemaruju iako imaju bitno značenje. Interakcije čestica obično se stvaraju kroz medije u kojima su čestice suspendirane. Prema tome, interakcije čestica s medijem, adsorbirani slojevi na površini čestica, te kemijska i fizička svojstva medija utječu na reološka svojstva suspenzija, a posebno za guste suspenzije koje sadrže nanočestice [21].

Majić i suradnici [5] ispitali su utjecaj polivinil alkohola, disperzanta Darvan 821–A i pomoćnog sredstva za sinteriranje (spinel) na reološka svojstva 60 %-tne, 70 %-tne i 80 %-tne vodene  $\text{Al}_2\text{O}_3$  suspenzije. Ovisnost dinamičke viskoznosti i smičnog naprezanja o brzini smicanja za priređene  $\text{Al}_2\text{O}_3$  suspenzije prikazana je slikom 12.



Slika 12. (A) Ovisnost viskoznosti o brzini smicanja, (B) ovisnost smičnog napreznaja o brzini smicanja za Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suspenzije [5]

### 8.1. Viskoznost

Reološka svojstva tekućina kao što su voda, ulje i slično, karakterizirana su njihovom viskoznošću ( $\eta$ ). Viskoznost se može opisati kao otpor strujanju fluida ili kao unutarnje trenje. Prema tome, veća viskoznost znači da je potrebna veća sila za strujanje tekućine. Ako se pretpostavi da je fluid zatvoren između dvije ploče, udaljene razmakom ( $x$ ), od kojih je jedna nepomična, a druga ne i imaju površinu ( $A$ ), te se zatim primjeni konstantna sila ( $F$ ) na ravninu koja je pomična, fluid se počinje pomicati konstantnom brzinom ( $v$ ) i dolazi do smicanja dva susjedna sloja, što se može izraziti na sljedeći način [5, 21]:

$$F = \eta A (dv/dx) \quad (1)$$

Gdje je:

$F$      $N$     sila između dva susjedna sloja

$\eta$      $Pa \cdot s$     Viskoznost

$A$      $m^2$     površina ploča

$dv/dx$      $s^{-1}$     gradijent brzine.

## 9. EKSPERIMENTALNI DIO

Priprema i ispitivanje uzoraka provedeni su u Laboratoriju za inženjersku keramiku na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.

### 9.1. Priprema suspenzija

U radu su pripravljene 60 %-tne vodene suspenzije aluminijevog oksida ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) bez dodatka i s dodatkom otpadnog taloga kave od 1, 5, 10 i 15 %.

Za pripremu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  suspenzija korišteni su:

- $\text{Al}_2\text{O}_3$  prah visoke čistoće, prosječna veličina čestica korištenog praha je 300 – 400 nm (Alcan Chemicals, USA).
- Otpadni talog kave.
- Kao disperzant korištena je amonijeva sol poli(metakrilne) kiseline (polielektrolit) pod trgovačkim nazivom DOLAPIX CE64 (Zschimmer & Schwarz GmbH & Co KG, Chemische Fabriken, Njemačka) – slika 13. DOLAPIX CE 64 korišten je za elektrosteričku stabilizaciju  $\text{Al}_2\text{O}_3$  suspenzija.
- Kao vezivo korišten je polivinil alkohol, PVA (Sigma Aldrich, USA) – slika 14.

Sastav uzoraka pripremljenih  $\text{Al}_2\text{O}_3$  suspenzija bez dodatka i s dodatkom taloga otpadne kave prikazan je u tablici 2.



Slika 13. Disperzant DOLAPIX CE 64



Slika 14. Polivinil alkohol (PVA) – vezivo

Tablica 2. Sastav pripremljenih  $\text{Al}_2\text{O}_3$  suspenzija iskazan u masenim udjelima (w, %)

w, %					
$\text{Al}_2\text{O}_3$ + otpadnog taloga kave	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$ , u smjesi praha	Otpadni talog kave, u smjesi praha	DOLAPIX CE64	PVA
60	40	100	0	0,2	0,5
60	40	99	1	0,2	0,5
60	40	95	5	0,2	0,5
60	40	90	10	0,2	0,5
60	40	85	15	0,2	0,5

Postupak homogenizacije suspenzija je sljedeći, u destiliranu vodu dodano je 0,2 % DOLAPIX CE 64, nakon otapanja disperzanta u vodi dodan je keramički  $\text{Al}_2\text{O}_3$  prah uz miješanje staklenim štapićem te je dodano 0,5 % PVA-a. Također, u određene suspenzije dodan je različiti maseni udio otpadnog taloga kave. Nakon toga, dodane su keramičke kuglice radi boljeg miješanja i homogenizacije. Te kuglice, kao i posuda, izrađene su od aluminijske oksidne keramike radi izbjegavanja kontaminacije suspenzija. Potom se provodi homogenizacija



suspenzija u planetarnom kugličnom mlinu (PM 100, Retsch GmbH, Njemačka), prikazanom na slici 15, pri brzini od 300 okretaja u minuti i trajanju od 60 minuta.



**Slika 15. Planetarni kuglični mlin (PM 100, Retsch GmbH, Njemačka)**

Nakon homogenizacije, keramičke kuglice odvojene su od suspenzija filtriranjem, a nakon odvajanja keramičkih kuglica, mjehurići zraka uklonjeni su u ultrazvučnoj kupelji BRANSONIC 220 (Branson Ultrasonics Corp., SAD) tretiranjem u trajanju od 15 minuta, kako bi rezultat reoloških mjerenja bio što pouzdaniji. Postupak tretiranja u ultrazvučnoj kupelji prikazan je na slici 16.



**Slika 16. Tretiranje suspenzije u ultrazvučnoj kupelji BRANSONIC 220 (Branson Ultrasonics Corp., SAD)**

## 9.2. Reološka mjerenja

Reološka ispitivanja pripremljenih  $\text{Al}_2\text{O}_3$  suspenzija bez dodatka i s dodatkom otpadnog taloga kave (tablica 2) provedena su na reometru Anton Paar ViscoQC 300, prikazanom na slici 17. Korišten je program *speed ramp* kod kojeg se brzina smicanja povećava od minimalne do maksimalne vrijednosti, a nakon što se postigne maksimalna brzina, ponovno se vraća na minimalnu. Primijenjene brzine smicanja kreću se od  $0,1 \text{ s}^{-1}$  do  $180 \text{ s}^{-1}$ , a nakon što se dosegne maksimalna vrijednost brzine smicanja, ponovno se snižava na početnu vrijednost od  $0,1 \text{ s}^{-1}$ . Na svakoj definiranoj vrijednosti uzorak se zadržava 5 sekundi te se mjeri viskoznost neposredno prije promjene brzine. Za sve pripremljene suspenzije (tablica 2) snimljene su krivulje tečenja (reološki dijagrami) koje pokazuju sljedeće ovisnosti:

- ovisnost prividne viskoznosti o brzini smicanja
- ovisnost smičnog naprezanja o brzini smicanja.



**Slika 17. Rotacijski viskozimetar – Anton Paar ViscoQC 300**

### **9.3. Lijevanje suspenzija u gipsane kalupe**

U rastavljivim gipsanim kalupima oblikovani su sirovci lijevanjem pripremljenih  $\text{Al}_2\text{O}_3$  suspenzija bez dodatka i s dodatkom otpadnog taloga kave. Gips lako i brzo upija vodu, zbog čega se često koristi za izradu kalupa. Izliveni uzorci sušeni su u gipsanom kalupu na sobnoj temperaturi u trajanju od 48 h. Nakon vađenja iz kalupa (slika 18), sirovci su sušeni 3 h u sušioniku Instrumentaria ST05 (Instrumentaria d.d., Sesvete) na  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . Potom je provedeno brušenje sirovaca brusnim papirom. Dio pripremljenih sirovaca prikazan je na slici 19.



**Slika 18. Kalup od gipsa**



**Slika 19. Sirovci dobiveni nakon lijevanja suspenzija, sušenja i brušenja**

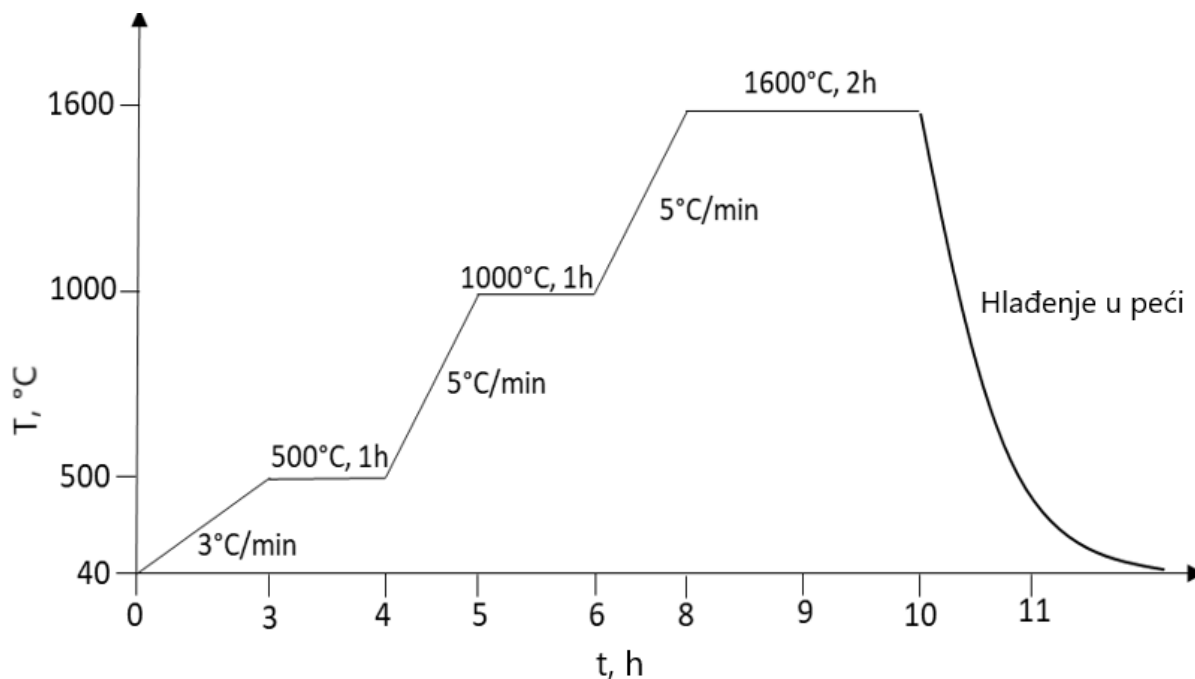
#### **9.4. Sinteriranje**

Završna faza obrade uzoraka je sinteriranje sirovaca koje je provedeno u laboratorijskoj peći Nabertherm P310 (Nabertherm GmbH, Njemačka), prikazanoj na slici 20, a režim sinteriranja prikazan je na slici 21. Najprije se uzorci zagrijevaju na temperaturu od 500 °C brzinom od 3 °C·min<sup>-1</sup>, zatim se izotermno zagrijevaju na temperaturu od 500 °C u trajanju od 1 h, nakon

čega se temperatura povećava na 1000 °C brzinom od 5 °C·min<sup>-1</sup>. Uzorci se izotermno zagrijavaju na temperaturu od 1000 °C u trajanju od 1 h, nakon čega se zagrijavaju na 1600 °C brzinom od 5 °C·min<sup>-1</sup>. Uzorci se izotermno zagrijavaju na temperaturu od 1600 °C u trajanju od 2 h, te se nakon toga provodi hlađenje u peći do sobne temperature.



**Slika 20. Laboratorijska peć za sinteriranje Nabertherm P310 (Nabertherm GmbH, Njemačka)**



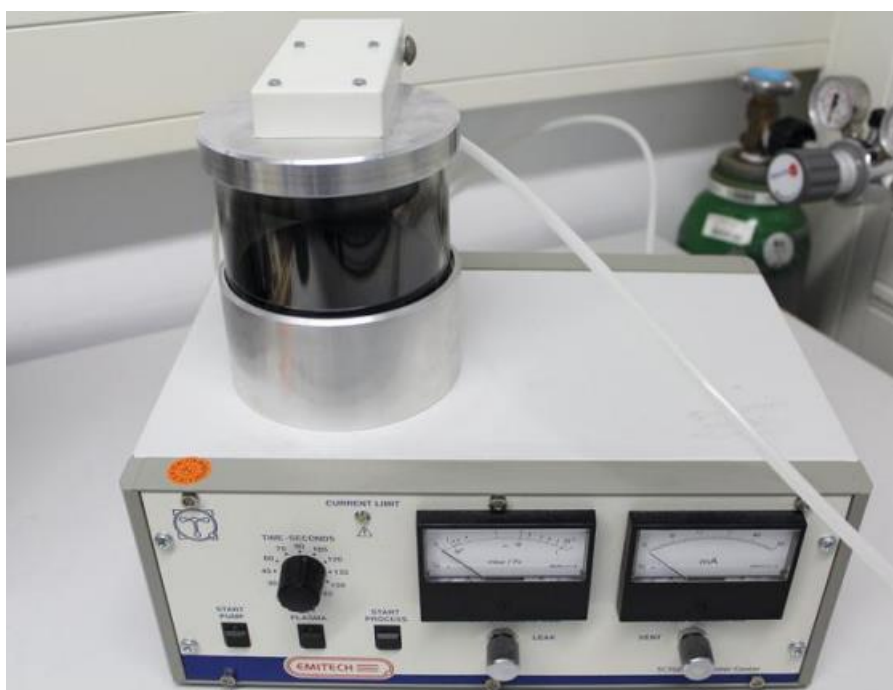
Slika 21. Režim sinteriranja

### 9.5. Analiza mikrostrukture

Za analizu mikrostrukture sinteriranih uzoraka  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike bez dodatka i s dodatkom otpadnog taloga kave korišten je pretražni elektronski mikroskop (SEM) Tescan Vega TS5136MM (Tescan Orsay Holding, a.s., Češka) prikazan na slici 22. Analiza mikrostrukture SEM–om provodi se snopom elektrona koji udaraju u površinu i izazivaju reakcije s atomima površine. Pomoću tih reakcija formiraju se raspršeni elektroni koji služe za formiranje slike i analizu. Kako bi uzorci bili vidljivi na SEM–u, provodi se neparivanje uzoraka kako bi keramički uzorci bili vodljivi. U ovom radu korišten je neparivač SC7620 Sputter Coater Quorum (Quorum Technologies Ltd, UK) prikazan na slici 23, na kojem su uzorci napareni legurom zlato–paladij.



Slika 22. Pretražni elektronski mikroskop (SEM) Tescan Vega TS5136MM (Tescan Orsay Holding, a.s., Češka)



Slika 23. Naparivač SC7620 Sputter Coater Quorum (Quorum Technologies Ltd, UK)

### 9.6. Određivanje gustoće, poroznosti i skupljanja sinteriranih uzoraka

Gustoća sinteriranih uzoraka  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike koji ne sadrže otpadni talog kave određena je Arhimedovom metodom. Gustoća uzoraka  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike koji sadrže otpadni talog kave određena je iz omjera mase i volumena sinteriranih uzoraka. Masa uzoraka određena je na

analitičkoj vagi Ohaus AP250D (Ohaus Europe GmbH, Švicarska) prikazanoj na slici 24. Volumen sinteriranih uzoraka određen je mjerenjem dimenzija uzoraka.



**Slika 24. Analitička vaga Ohaus AP250D (Ohaus Europe GmbH, Švicarska)**



**Slika 25. Arhimedova vaga Mettler Toledo (Mettler Toledo GmbH, Švicarska)**



Arhimedova gustoća sinteriranih uzoraka određena je vaganjem na laboratorijskoj vagi Mettler Toledo (Mettler Toledo GmbH, Švicarska), prikazanoj na slici 25, uz dodatak za mjerenje gustoće (Mettler Toledo density kit MS–DNY–43). Masa uzorka je mjerena najprije na zraku, a potom u mediju (destilirana voda) poznate temperature. Uređaj određuje gustoću pripadajućim računalnim programom, prema standardu ASTM C373–88 (Standardizirana ispitna metoda za određivanje apsorpcije vode, gustoće, prividne poroznosti i prividne specifične težine sinteriranih keramičkih proizvoda, keramičkih pločica i staklenih pločica – engl. *Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products, Ceramic Tiles, and Glass Tiles*).

Volumen uzorka se, prema standardu, određuje kako slijedi:

$$V = \alpha \left( \frac{A - B}{\rho_0 - \rho_L} \right) \quad (2)$$

$$\rho = \left( \frac{A}{A - B} \right) \cdot (\rho_0 - \rho_L) + \rho_L \quad (3)$$

Gdje je:

$V$	$\text{cm}^3$	volumen
$\alpha$	–	korekcijski faktor (uzima u obzir atmosferski tlak; $\alpha=0,99985$ )
$A$	g	masa uzorka na zraku
$B$	g	masa uzorka u mediju
$\rho_0$	$\text{g cm}^{-3}$	gustoća medija
$\rho_L$	$\text{g cm}^{-3}$	gustoća zraka, ( $\rho_L = 0,0012 \text{ g cm}^{-3}$ ).

Osim gustoće ( $\rho$ ,  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), izračunati su i podatci relativne gustoće ( $R. D.$ , %), poroznosti ( $P$ , %) i skupljanja ( $S$ , %) uz vrijednosti standardnog odstupanja. Relativna gustoća i poroznost određeni su prema sljedećem izrazu:

$$R. D., \% = \left( \frac{\rho_{\text{Arhimedova}}}{\rho_{\text{teorijska}}} \right) \cdot 100 \quad (4)$$

Teorijska gustoća aluminijeva oksida je  $3,987 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  [23]

Skupljanje ( $S$ , %), tj. smanjenje dimenzija nakon sinteriranja iskazano u postocima određeno je mjerenjem promjene dimenzija uzoraka prije i poslije sinteriranja prema izrazu:

$$S, \% = \frac{d_s}{d - d_s} \cdot 100 \quad (5)$$

Gdje je:

$S$	%	Skupljanje
$d$	mm	duljina sinteriranog uzorka aluminijske oksida
$d_s$	mm	duljina sirovca aluminijske oksida.

Poroznost ( $P$ , %) sinteriranih uzoraka aluminijske oksidne keramike određena je prema izrazu:

$$P, \% = (1 - R.D.) \cdot 100 \quad (6)$$

Gdje je:

$P$	%	Poroznost
$R.D.$	%	relativna gustoća

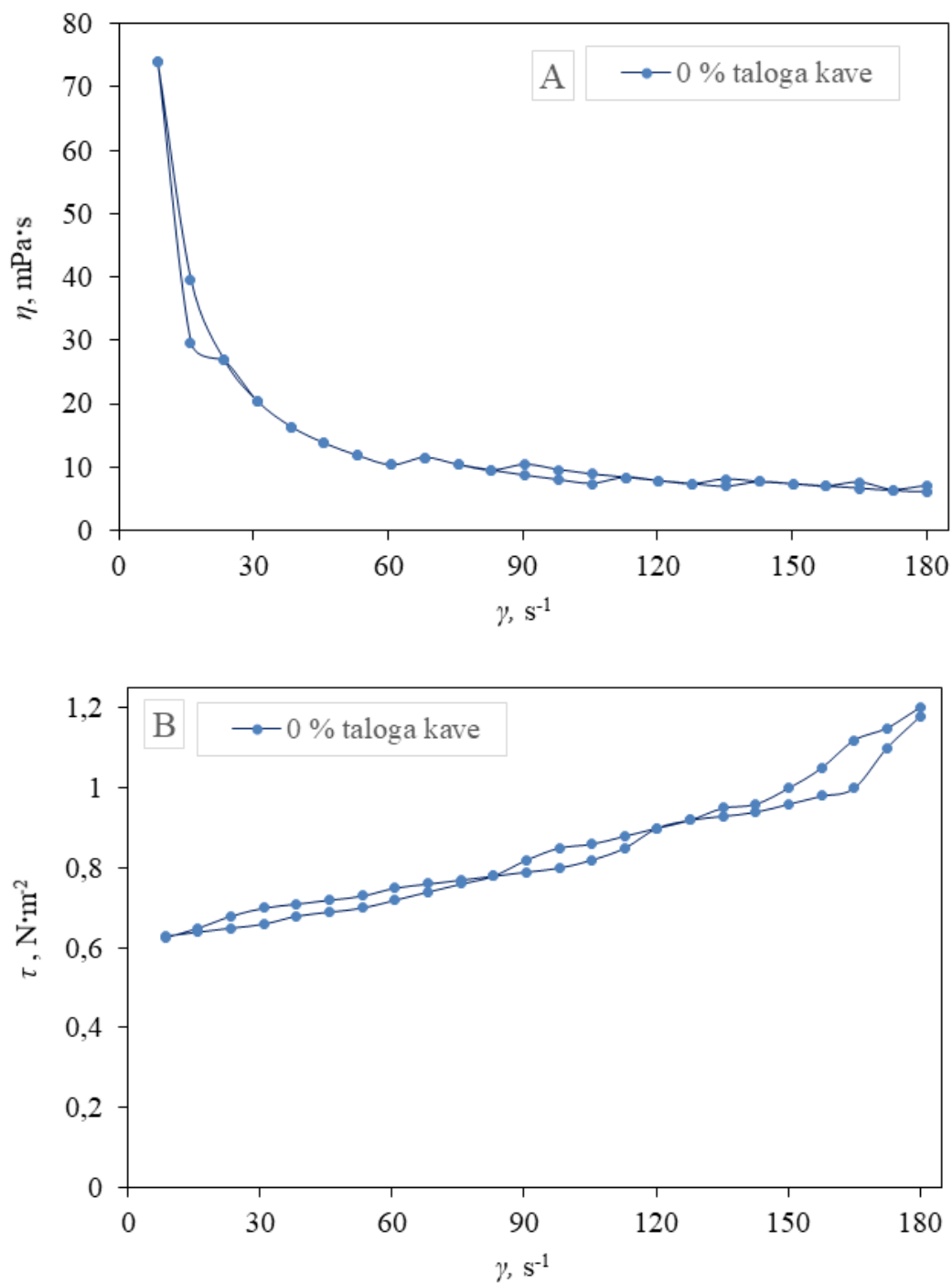
## 10. REZULTATI I RASPRAVA

### 10.1. Rezultati reoloških ispitivanja

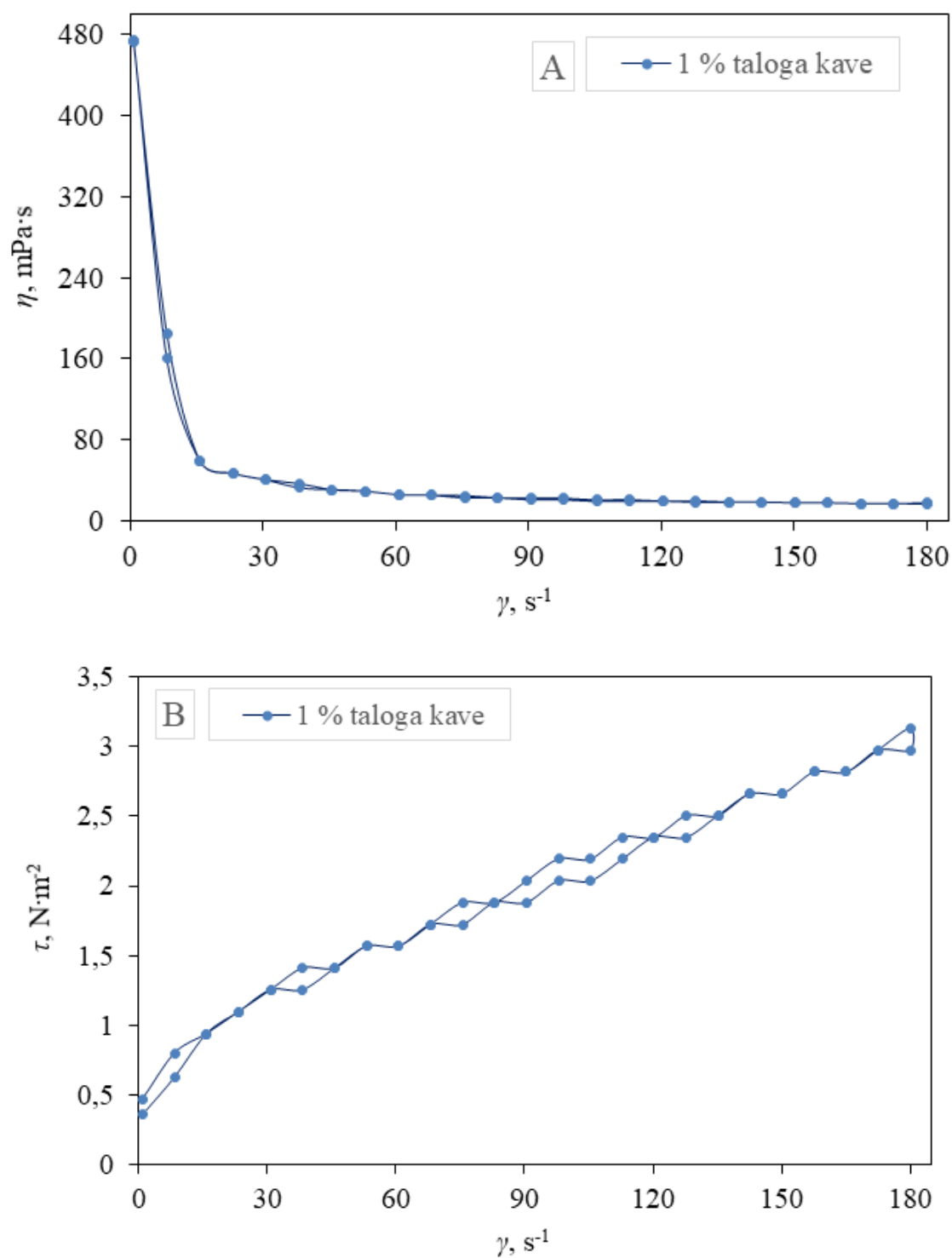
Rezultati dobiveni provođenjem reoloških mjerenja (poglavlje 9.2.), iskorišteni su za formiranje dijagrama ovisnosti prividne viskoznosti ( $\eta$ , mPa·s) o brzini smicanja ( $\dot{\gamma}$ , s<sup>-1</sup>) i dijagrama ovisnosti smičnog naprezanja ( $\tau$ , N·m<sup>-2</sup>) o brzini smicanja ( $\dot{\gamma}$ , s<sup>-1</sup>). Ovi dijagrami, odnosno reološke krivulje, služe za predviđanje interakcija između čestica u suspenziji.

Na slikama 26 – 30 prikazani su dobiveni dijagrami tečenja (ovisnost prividne viskoznosti o brzini smicanja te ovisnost smičnog naprezanja o brzini smicanja) za 60 %-tne Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suspenzije bez dodatka (slika 26) i s dodatkom otpadnog taloga kave od 1 % (slika 27), 5 % (slika 28), 10 % (slika 29) i 15 % (slika 30).

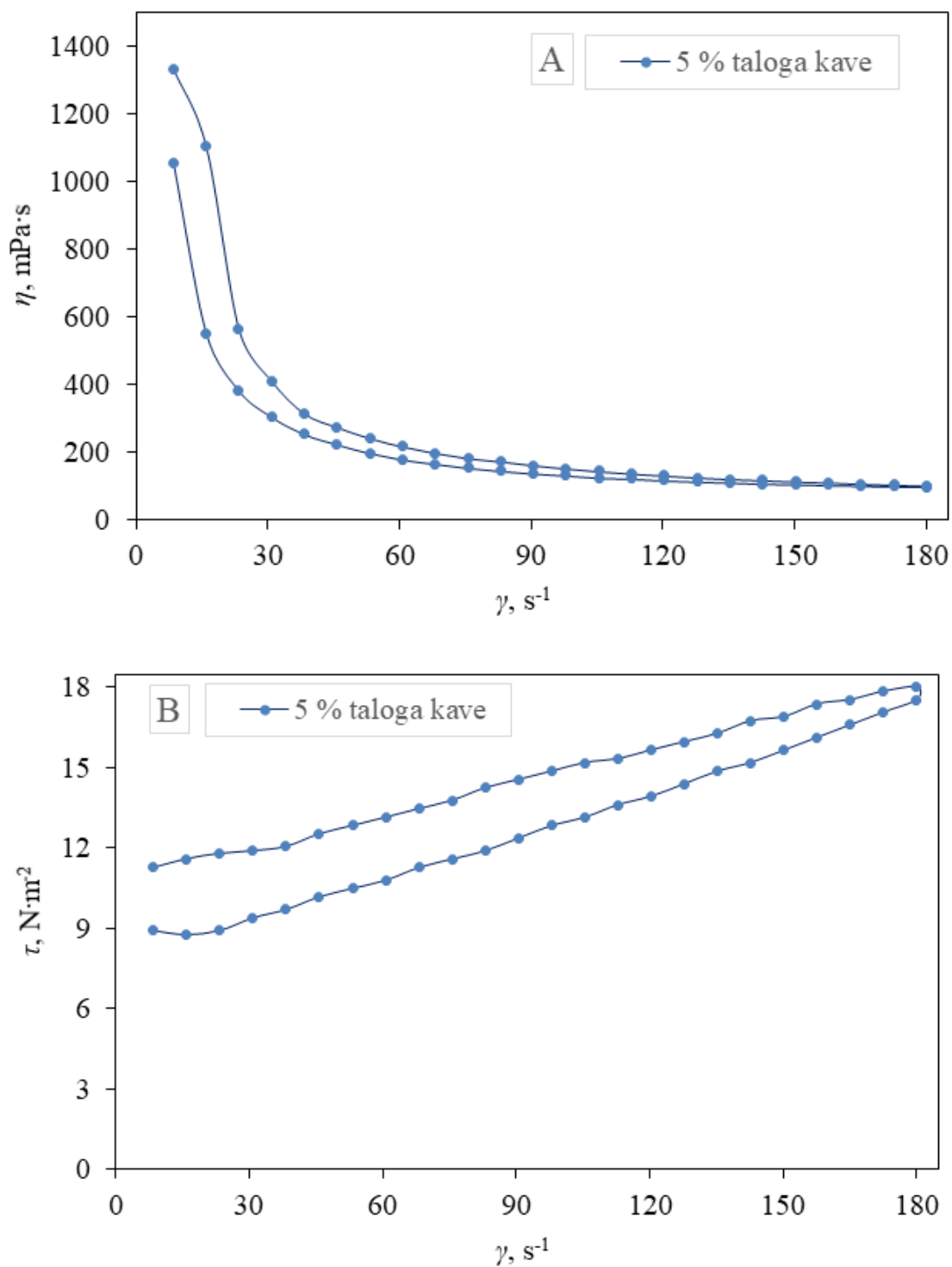
Iz dijagrama ovisnosti prividne viskoznosti ( $\eta$ , mPa·s) o brzini smicanja ( $\dot{\gamma}$ , s<sup>-1</sup>), vidljivo je kako sve suspenzije, neovisno o udjelu otpadnog taloga kave u suspenziji, pokazuju pad prividne viskoznosti povećanjem brzine smicanja. Takvo ponašanje suspenzija karakteristično je za nenevtonovske fluide. Iz dijagrama ovisnosti smičnog naprezanja ( $\tau$ , N·m<sup>-2</sup>) o brzini smicanja ( $\dot{\gamma}$ , s<sup>-1</sup>), vidljivo je kako sve suspenzije pokazuju porast smičnog naprezanja porastom brzine smicanja, što je također karakteristično za nenevtonovske fluide.



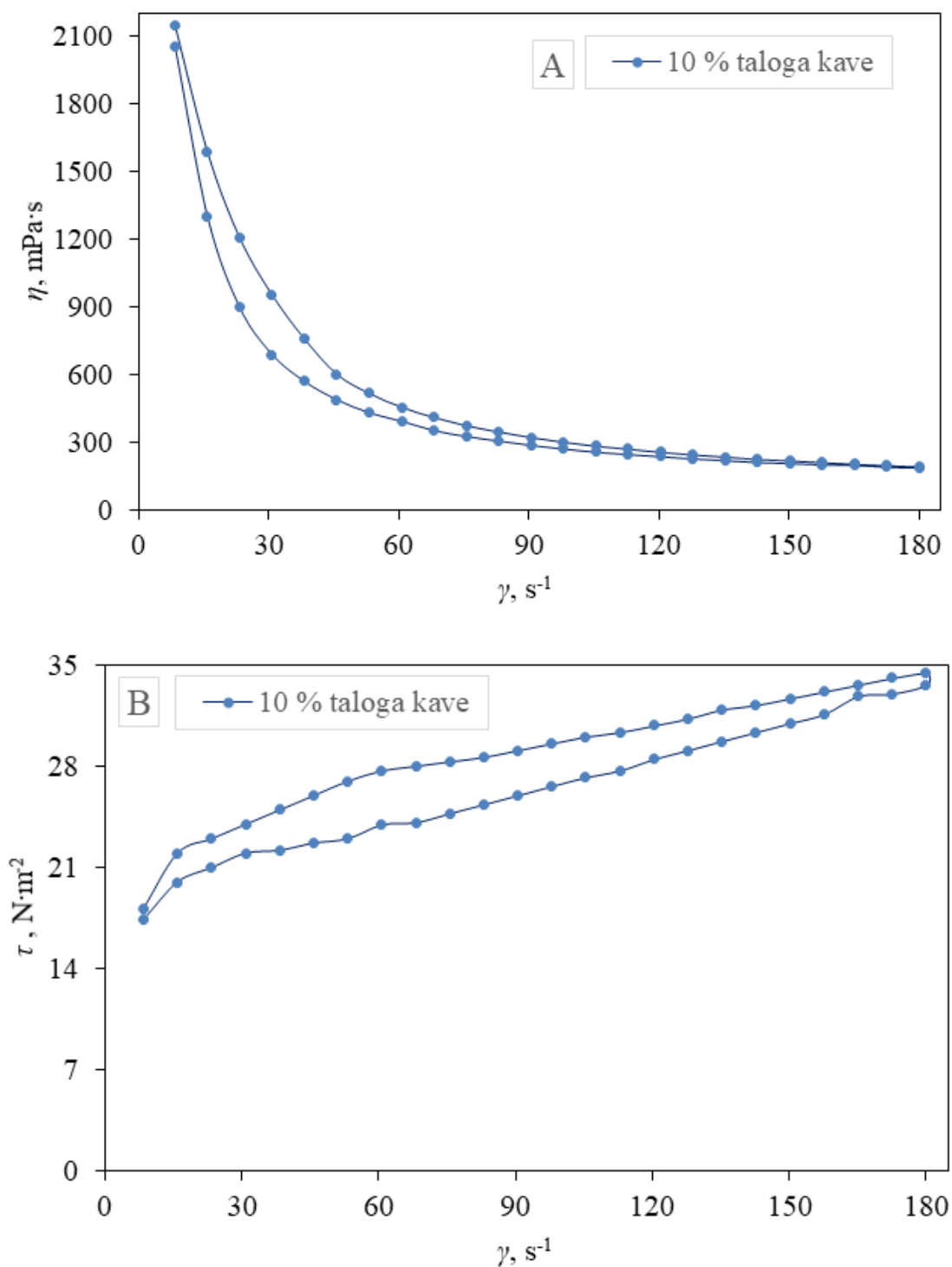
Slika 26. Krivulje tečenja 60 %-tnih suspenzija (sustav s 100 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i 0 % otpadnog taloga kave): (A) ovisnost prividne viskoznosti ( $\eta$ ,  $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ) o brzini smicanja ( $\gamma$ ,  $\text{s}^{-1}$ ), (B) ovisnost smičnog naprežanja ( $\tau$ ,  $\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$ ) o brzini smicanja ( $\gamma$ ,  $\text{s}^{-1}$ )



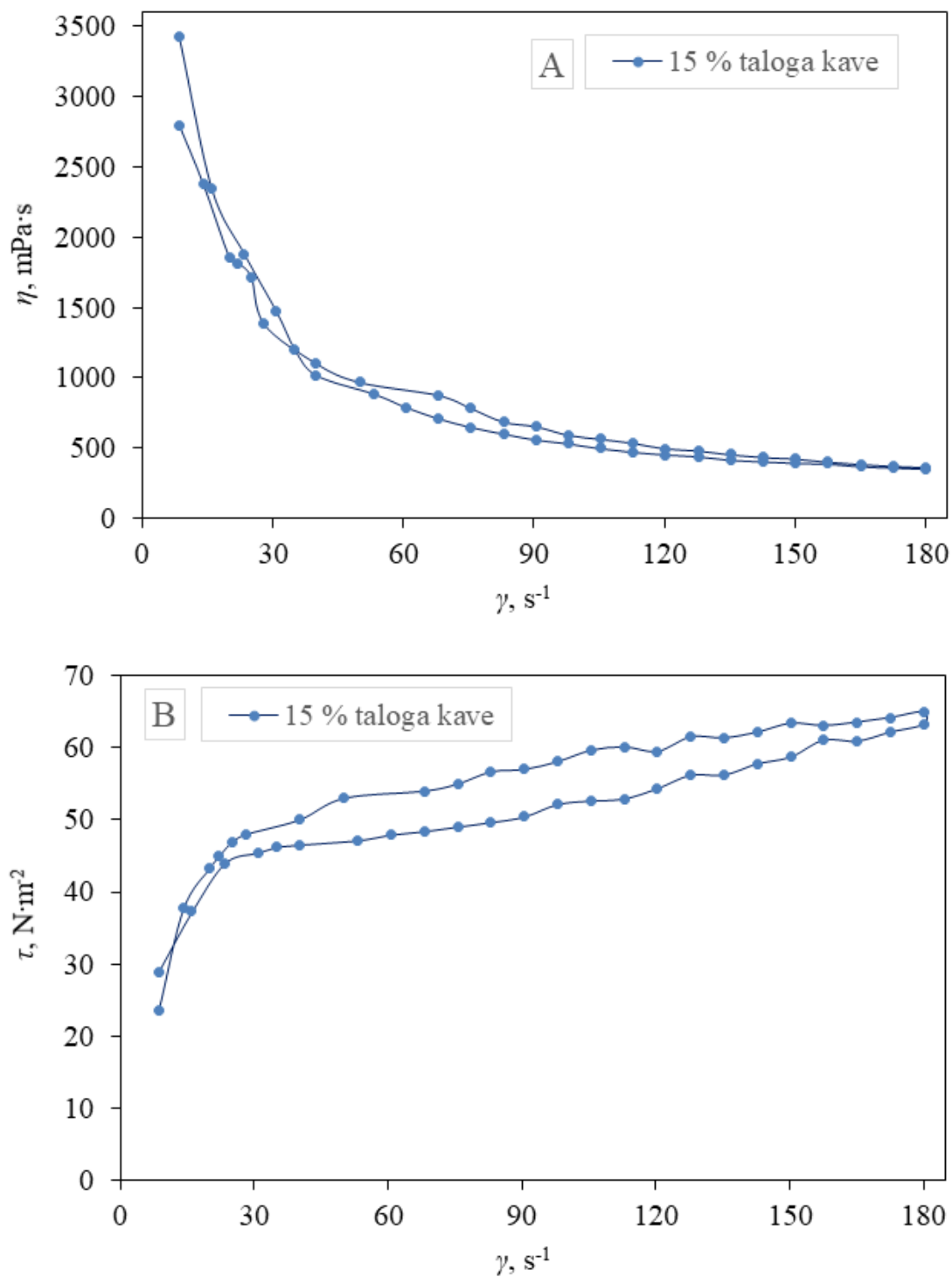
Slika 27. Krivulje tečenja 60 %-tnih suspenzija (sustav s 99 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i 1 % otpadnog taloga kave): (A) ovisnost prividne viskoznosti ( $\eta$ , mPa·s) o brzini smicanja ( $\gamma$ , s<sup>-1</sup>), (B) ovisnost smičnog naprezanja ( $\tau$ , N·m<sup>-2</sup>) o brzini smicanja ( $\gamma$ , s<sup>-1</sup>)



Slika 28. Krivulje tečenja 60 %-tnih suspenzija (sustav s 95 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i 5 % otpadnog taloga kave): (A) ovisnost providne viskoznosti ( $\eta$ , mPa·s) o brzini smicanja ( $\dot{\gamma}$ , s<sup>-1</sup>), (B) ovisnost smičnog naprežanja ( $\tau$ , N·m<sup>-2</sup>) o brzini smicanja ( $\dot{\gamma}$ , s<sup>-1</sup>)



**Slika 29.** Krivulje tečenja 60 %-tnih suspenzija (sustav s 90 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i 10 % otpadnog taloga kave): (A) ovisnost prividne viskoznosti ( $\eta$ , mPa·s) o brzini smicanja ( $\dot{\gamma}$ , s<sup>-1</sup>), (B) ovisnost smičnog napreznja ( $\tau$ , N·m<sup>-2</sup>) o brzini smicanja ( $\dot{\gamma}$ , s<sup>-1</sup>)



**Slika 30. Krivulje tečenja 60 %-tnih suspenzija (sustav s 85 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i 15 % otpadnog taloga kave): (A) ovisnost prividne viskoznosti ( $\eta$ , mPa·s) o brzini smicanja ( $\gamma$ ,  $\text{s}^{-1}$ ), (B) ovisnost smičnog napreznja ( $\tau$ ,  $\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$ ) o brzini smicanja ( $\gamma$ ,  $\text{s}^{-1}$ )**



Vrijednosti dinamičke viskoznosti ( $\eta$ , mPa·s) za odabrane brzine smicanja ( $\dot{\gamma}$ , s<sup>-1</sup>) prikazane su u tablici 3. Može se uočiti da se viskoznost povećava porastom udjela otpadnog taloga kave pri brzini smicanja gravitacijskog lijevanja 50 s<sup>-1</sup>. Isto opažanje je i za vrijednosti dinamičke viskoznosti izmjerene pri brzini smicanja od 100 i 150 s<sup>-1</sup>. Iz dijagrama se također može vidjeti kako se povećanjem udjela otpadnog taloga kave znatno povećala prividna viskoznost za sve brzine smicanja. Uzorci s 0 % otpadnog taloga kave pri brzini smicanja od 50 s<sup>-1</sup> imaju vrijednosti viskoznosti 11,8 mPa·s, dok uzorci s 15 % otpadnog taloga kave pri brzini smicanja od 50 s<sup>-1</sup> imaju vrijednosti oko 967,6 mPa·s. Povećanjem udjela otpadnog taloga kave, postignute su veće vrijednosti prividne viskoznosti.

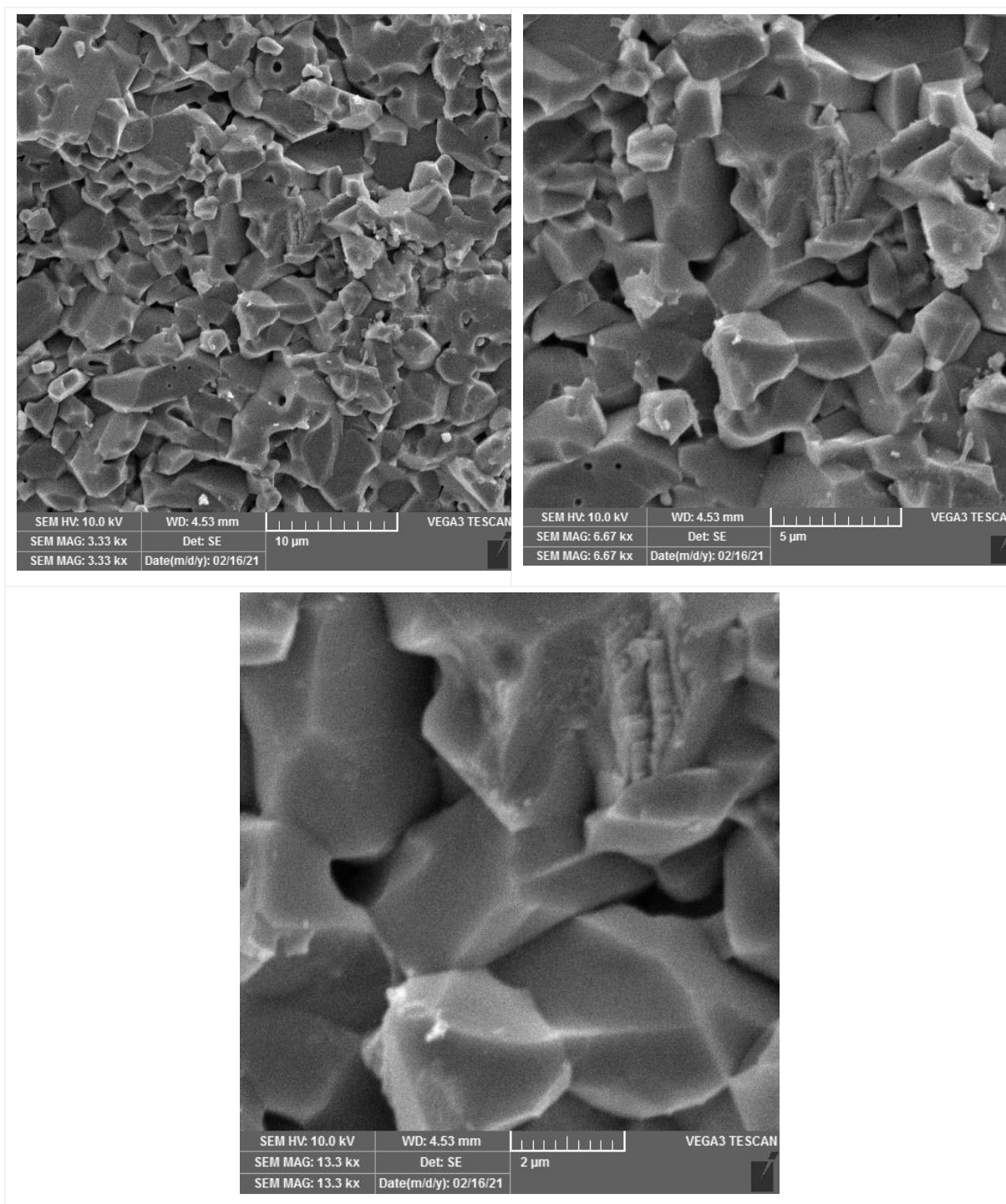
Osim što se može zaključiti da suspenzije pripadaju skupini nenevtonovskih fluida, iz krivulja tečenja prikazanih na slikama 26 – 30 i tablici 3, može se zaključiti kako ispitivane suspenzije pokazuju pseudoplastično ponašanje (viskoznost opada s porastom brzine smicanja, odnosno tečljivost je bolja porastom brzine smicanja).

**Tablica 3. Vrijednost dinamičke viskoznosti ( $\eta$ , mPa·s) za odabrane brzine smicanja ( $\dot{\gamma}$ , s<sup>-1</sup>) za 60 %-tne Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suspenzije bez dodatka i s dodatkom otpadnog taloga kave od 1, 5, 10 i 15 %.**

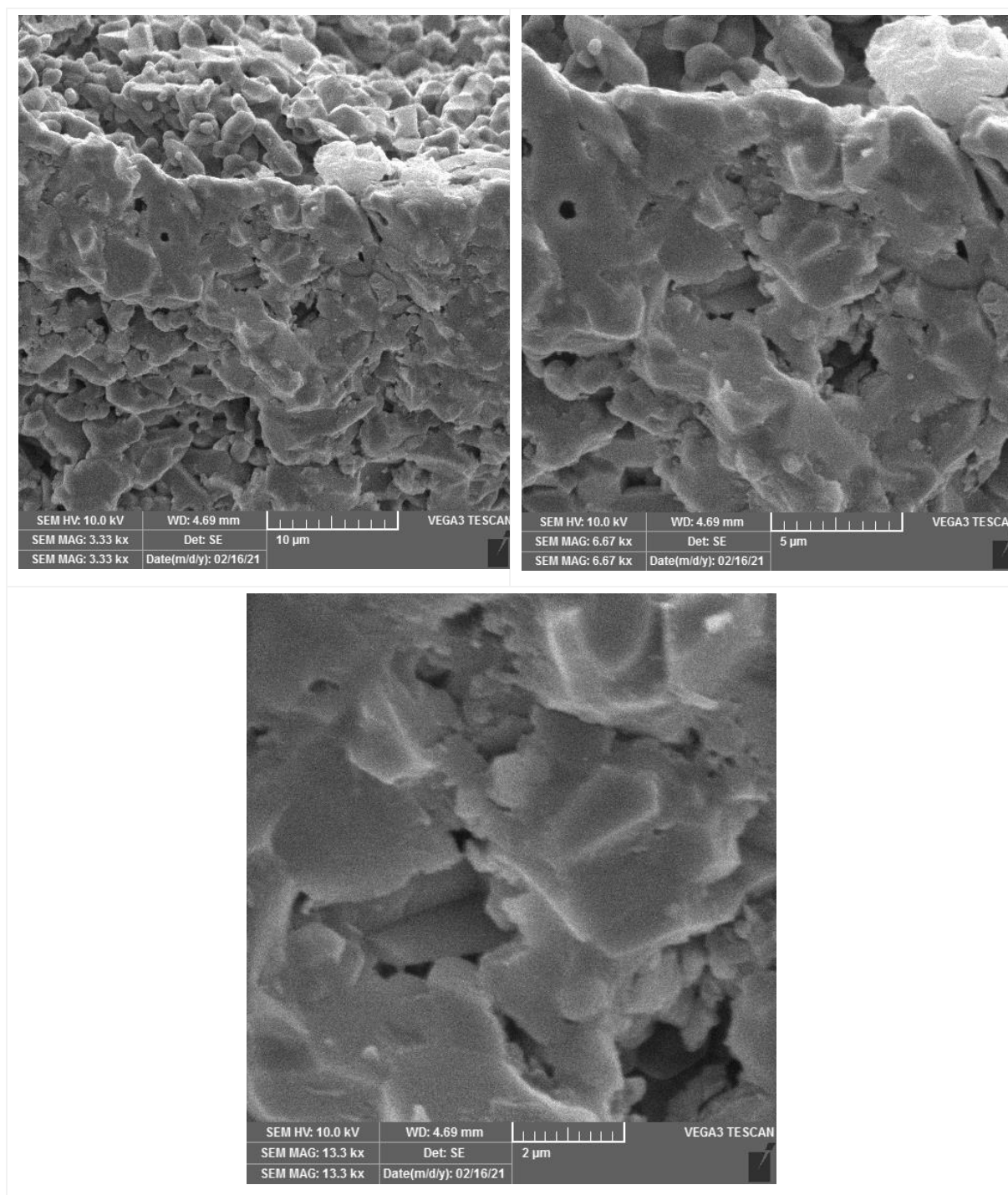
w (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , u smjesi praha), %	w (otpadni talog kave, u smjesi praha), %	$\eta$ , m·Pas		
		$\dot{\gamma}$ 50 s <sup>-1</sup>	$\dot{\gamma}$ 100 s <sup>-1</sup>	$\dot{\gamma}$ 150 s <sup>-1</sup>
100	0	11,8	9,6	7,3
99	1	29,4	19,2	17,8
95	5	241,4	143,4	113,0
90	10	518,1	283,9	218,6
85	15	967,6	563,4	423,7

## 10.2. Rezultati analize mikrostrukture

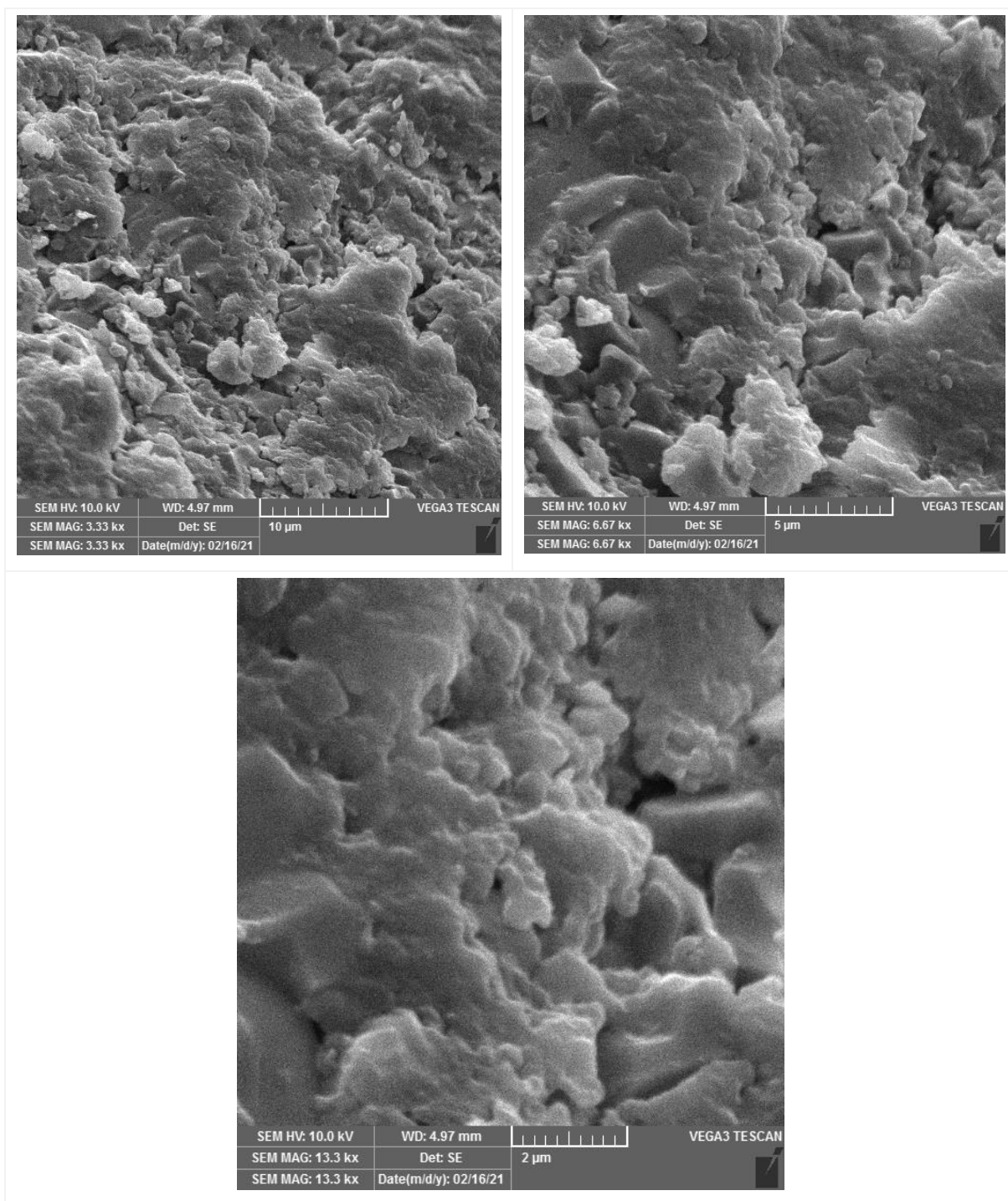
Mikrostruktura uzoraka analizirana je pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM–om), pri različitim povećanjima. Na slikama 31 – 35 prikazane su snimke prijelomnih površina uzoraka  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike s dodatkom 0, 1, 5, 10 i 15 % otpadnog taloga kave.



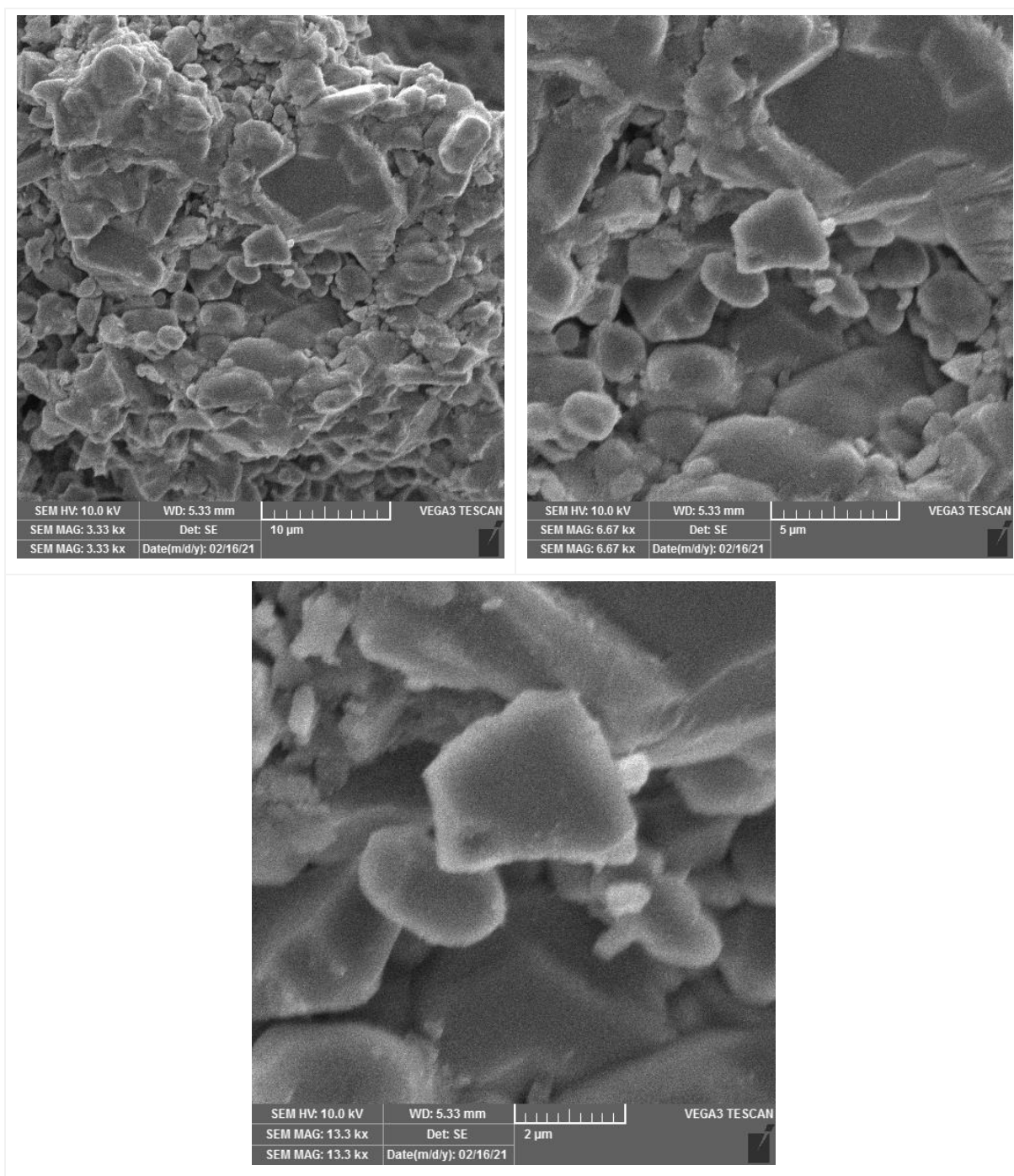
**Slika 31. SEM snimke prijelomne površine uzorka  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike s dodatkom 0 % otpadnog taloga kave pri različitom povećanju**



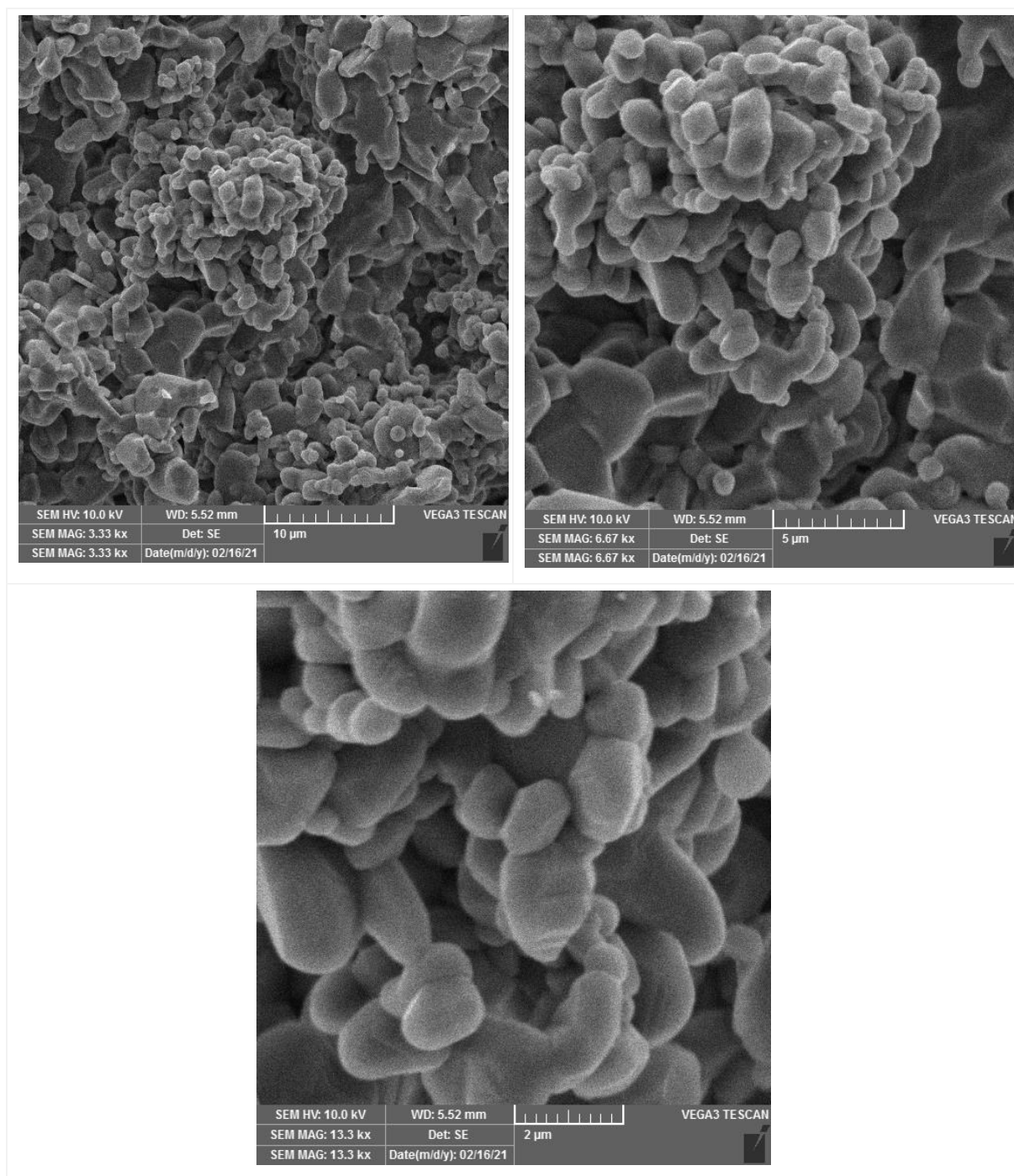
**Slika 32. SEM snimke prijelomne površine uzorka  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike s dodatkom 1 % otpadnog taloga kave pri različitim povećanju**



**Slika 33. SEM snimke prijelomne površine uzorka  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike s dodatkom 5 % otpadnog taloga kave pri različitom povećanju**



**Slika 34.** SEM snimke prijelomne površine uzorka  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike s dodatkom 10 % otpadnog taloga kave pri različitom povećanju



**Slika 35. SEM snimke prijelomne površine uzorka  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike s dodatkom 15 % otpadnog taloga kave pri različitim povećanju**

Analizom dobivenih mikrostruktura prikazanih na slikama 31 – 35, može se uočiti kako se povećanjem udjela otpadnog taloga kave povećava i poroznost mikrostrukture. To je i

očekivano, obzirom da se otpadni talog kave koristi kao sredstvo za stvaranje pora. Osim poroznosti, udio otpadnog taloga kave utjecao je i na veličinu zrna, odnosno povećanjem udjela otpadnog taloga kave smanjuju se veličine zrna.

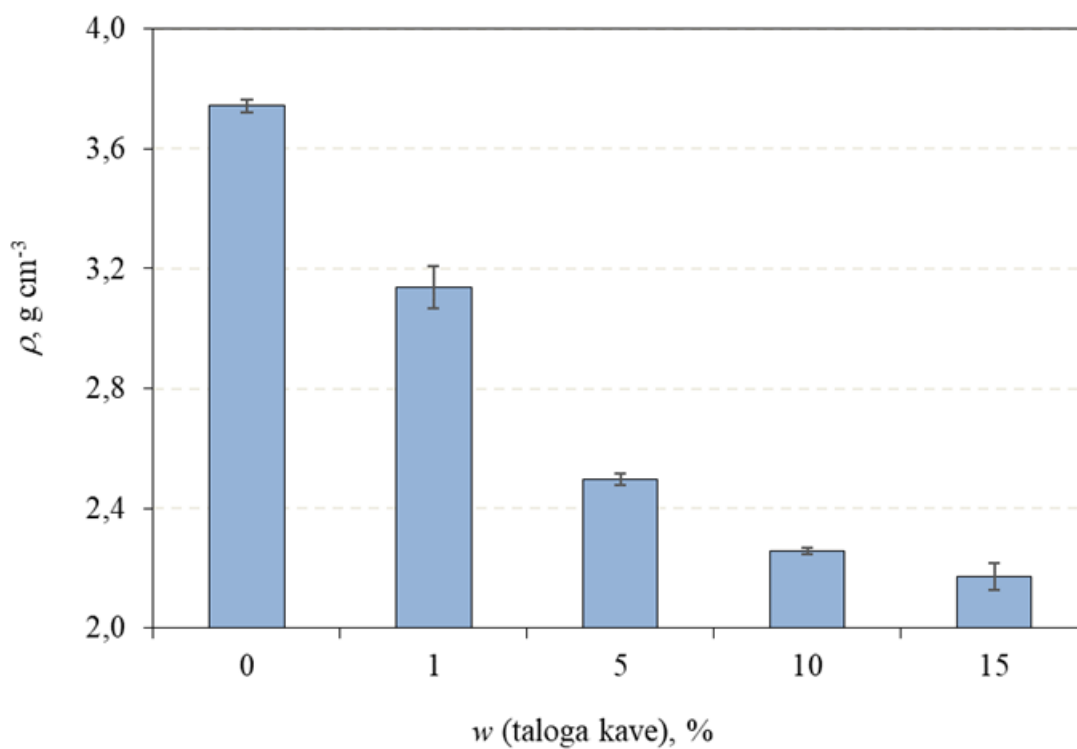
### 10.3. Analiza gustoće, poroznosti i skupljanja sinteriranih uzoraka

Gustoća, poroznost i skupljanje nakon sinteriranja određeni su kako je opisano u poglavlju 9.5. U tablici 4 dani su dobiveni rezultati srednjih vrijednosti uz standardno odstupanje. Kao što je već navedeno, Arhimedovom metodom određena je gustoća sinteriranih uzorka  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike koji ne sadrže otpadni talog kave, a gustoća uzorka  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike koji sadrže otpadni talog kave određena je iz omjera mase i volumena uzorka prema jednadžbama (2) i (3).

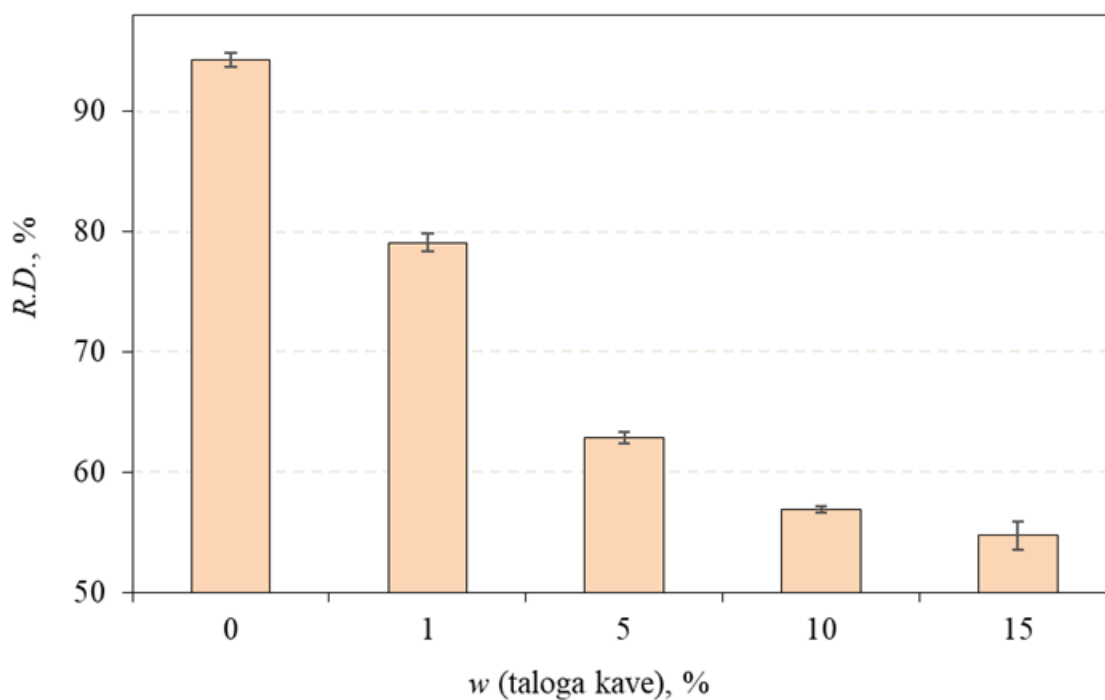
**Tablica 4. Rezultat gustoće ( $\rho$ ,  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), relativne gustoće ( $R.D.$ , %), poroznosti ( $P$ , %) i skupljanja ( $S$ , %) za uzorke  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike s dodatkom 0, 1, 5, 10 i 15 % otpadnog taloga kave**

$w$ (otpadni talog kave), %	$\rho$ , $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ sred. v. $\pm$ std. dev.	$R.D.$ , % sred. v. $\pm$ std. dev.	$P$ , % sred. v. $\pm$ std. dev.	$S$ , % sred. v. $\pm$ std. dev.
0	$3,743 \pm 0,023$	$94,28 \pm 0,57$	$5,72 \pm 0,57$	$13,05 \pm 0,29$
1	$3,139 \pm 0,070$	$79,06 \pm 0,76$	$20,94 \pm 1,76$	$12,73 \pm 0,17$
5	$2,496 \pm 0,019$	$62,87 \pm 0,48$	$37,13 \pm 0,48$	$12,47 \pm 0,26$
10	$2,259 \pm 0,011$	$56,90 \pm 0,28$	$43,10 \pm 0,28$	$12,25 \pm 0,36$
15	$2,172 \pm 0,045$	$54,71 \pm 1,14$	$45,29 \pm 1,14$	$12,05 \pm 0,31$

Na slikama 36 i 37 prikazani su dobiveni rezultati gustoće i relativne gustoće, a na slikama 38 i 39 prikazani su rezultati poroznosti i skupljanja  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike u ovisnosti o udjelu otpadnog taloga kave.

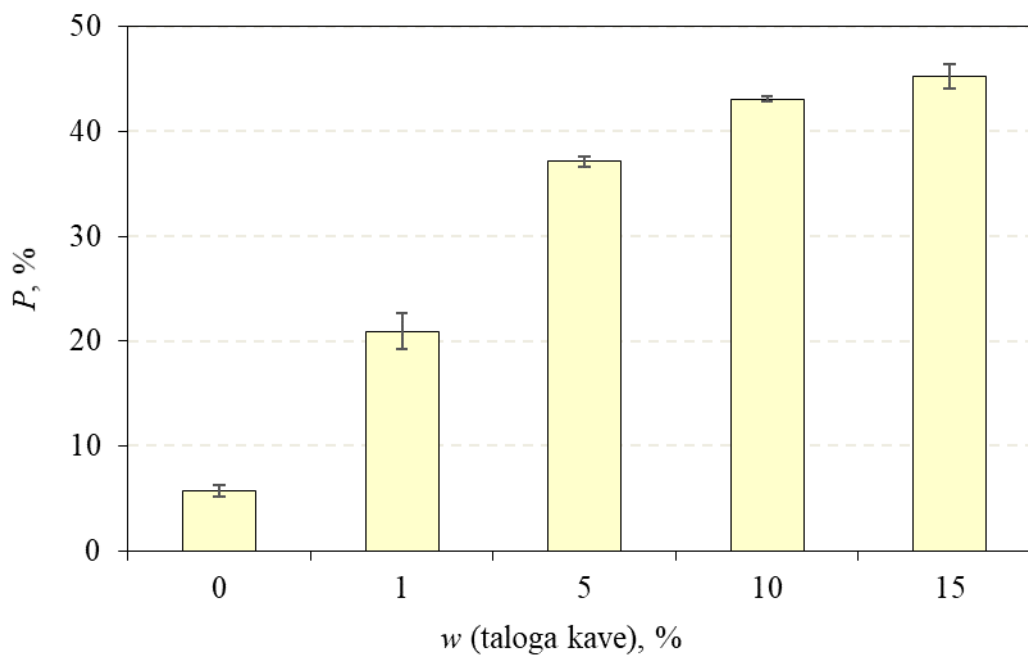


**Slika 36. Promjena gustoće ( $\rho, \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) uzorka  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike u ovisnosti o masenom udjelu otpadnog taloga kave**

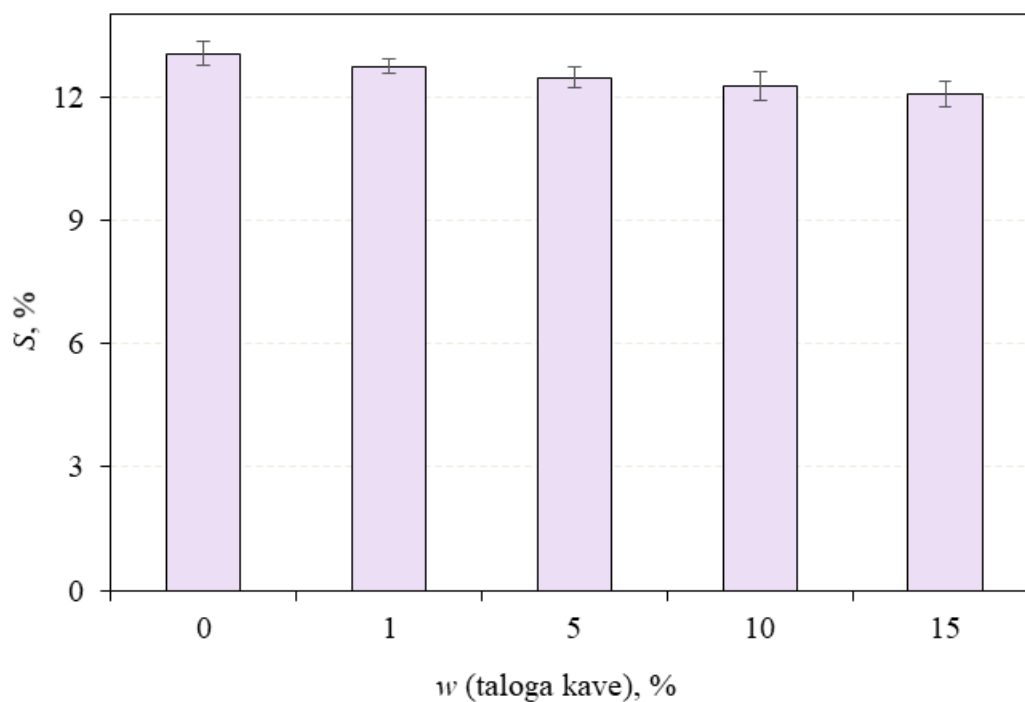


**Slika 37. Promjena relativne gustoće ( $R.D., \%$ ) uzorka  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike u ovisnosti o masenom udjelu otpadnog taloga kave**





**Slika 38. Promjena poroznosti ( $P$ , %) uzorka  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike u ovisnosti o masenom udjelu otpadnog taloga kave**



**Slika 39. Promjena skupljanja ( $S$ , %) uzorka  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike u ovisnosti o masenom udjelu otpadnog taloga kave**

Iz dobivenih rezultata prikazanih u tablici 4 i na slici 36, može se uočiti smanjenje gustoće sinteriranih uzoraka  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike od 3,743 do 2,172  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  s povećanjem udjela otpadnog taloga kave od 0 do 15 %. Isti trend je za relativnu gustoću (tablica 4 i slika 37). Također, može se primijetiti značajan porast poroznosti sinteriranih uzoraka  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike od 5,72 do 45,29 % (tablica 4 i slika 38) s povećanjem udjela otpadnog taloga kave od 0 do 15 %. Prema tome, može se pretpostaviti kako pore nastaju sagorijevanjem otpadnog taloga kave tijekom sinteriranja. Skupljanje uzoraka  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike (tablica 4 i slika 39) smanjilo se sa 13,05 na 12,05 %, povećanjem udjela otpadnog taloga kave. Veće rasipanje rezultata prisutno je jedino kod relativne gustoće i poroznosti, posebno kod uzoraka s 1 i 15 % otpadnog taloga kave.

## 11. ZAKLJUČAK

U ovom radu pripravljene su 60 %-tne  $\text{Al}_2\text{O}_3$  suspenzije s dodatkom 0, 1, 5, 10 i 15 % otpadnog taloga kave, kojima su analizirana reološka svojstva. Nakon toga, suspenzije se lijevaju u gipsane kalupe. Dobiveni  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sirovci sinterirani su u električnoj peći pri temperaturi od 1600 °C, čime je formiran konačan keramički proizvod. Sinteriranim uzorcima je analizirana mikrostruktura, te im je određena gustoća, relativna gustoća, poroznost i skupljanje.

Iz dobivenih rezultata reoloških ispitivanja može se zaključiti:

- Sve suspenzije pokazuju pad prividne viskoznosti povećanjem brzine smicanja, što znači da suspenzije pripadaju skupini nenevtonovskih fluida, odnosno suspenzije pokazuju pseudoplastično ponašanje.
- Sve suspenzije pokazuju porast smičnog naprezanja povećanjem brzine smicanja, što potvrđuje pripadanje suspenzija skupini nenevtonovskih fluida.
- Iz dobivenih dijagrama ovisnosti prividne viskoznosti ( $\eta$ ,  $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ) o brzini smicanja ( $\dot{\gamma}$ ,  $\text{s}^{-1}$ ), vidljivo je kako uzorci s 0 % otpadnog taloga kave pri brzini smicanja od  $50 \text{ s}^{-1}$  imaju vrijednosti viskoznosti 11,8  $\text{mPa}\cdot\text{s}$ , dok uzorci s 15 % otpadnog taloga kave pri brzini smicanja od  $50 \text{ s}^{-1}$  imaju vrijednosti oko 967,6  $\text{mPa}\cdot\text{s}$ , iz čega se može zaključiti da se povećanjem udjela otpadnog taloga kave povećava i prividna viskoznost.
- Iz dijagrama ovisnosti smičnog naprezanja ( $\tau$ ,  $\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$ ) o brzini smicanja ( $\dot{\gamma}$ ,  $\text{s}^{-1}$ ), može se zaključiti da se povećanjem udjela otpadnog taloga kave, povećava i smično naprezanje.

Analizom mikrostrukture na SEM-u može se zaključiti:

- Povećanjem udjela otpadnog taloga kave smanjuju se kristalna zrna  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike i povećava se poroznost.

Analizom dobivenih rezultata gustoće, relativne gustoće, poroznosti i skupljanja može se zaključiti:

- Povećanjem udjela otpadnog taloga kave smanjuje se gustoća i relativna gustoća  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike.
- Poroznost uzoraka  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike značajno je porasla povećanjem udjela otpadnog taloga kave te se pretpostavlja kako te pore nastaju sagorijevanjem otpadnog taloga kave tijekom sinteriranja.
- Skupljanje uzoraka  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike se smanjilo povećanjem udjela otpadnog taloga kave.

**LITERATURA**

- [1] Hoda S, Zeqiri I, Baruti B, Sadiku M, Kelmendi M, Hoda A. Priprava aluminij-oksidge ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) keramike visoke čistoće za oblikovanje ekstrudiranjem. *Kemija u industriji*. 2014;63(11-12):397-404. doi.org/10.15255/KUI.2013.031
- [2] Salman MM, Radhi NS, Sabr OH, Nhabih HT. Utilization of diverse cheap materials as pore generating agent to manufacture low-cost porous ceramic. *Ceramica*. 2020;66(378):179-185. doi: 10.1590/0366-69132020663782873
- [3] Ali M, Tahir S, Jaafar C, Mazlan N, Matori K. Preparation and characterization of porous alumina ceramics using different pore agents. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2017;125(5):402-412. doi.org/10.2109/jcersj2.16233
- [4] Campos-Vega R, Loarca-Piña G, Vergara-Castañeda H A, Oomah B D. Spent coffee grounds: A review on current research and future prospects. *Trends in Food Science & Technology*. 2015;45(1):24-36. doi.org/10.1016/j.tifs.2015.04.012
- [5] Majić Renjo M, Lalić M, Ćurković L, Matijašić G. Rheological properties of aqueous alumina suspensions. *Materialwissenschaft Und Werkstofftechnik*. 2012;43(11):979-983. doi.org/10.1002/mawe.201200844
- [6] Filetin T, Kramer I. Tehnička keramika – Priručnik za primjenu - *prijevod djela Brevier Technische Keramik*. 2005. Zagreb. Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu.
- [7] Ćurković L, Majić Renjo M, Ciglar D. Effects of cold isostatic pressing and granule size distribution on the densification of alumina ceramics. *Material Testing*. 2015;57(6):1-4. doi: 10.3139/120.110739
- [8] Majić Renjo M. Pobljšanje svojstava aluminij oksidne keramike dodatkom nanočestica cirkonijeva oksida [doktorska disertacija]. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2016.
- [9] Ropuš, I. Optimiranje otpornosti na koroziju visokočiste aluminijeve oksidne keramike [doktorska disertacija]. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2021.
- [10] Yakymchuk C, van Hinsberg V, Kirkland CL, Szilas K, Kinney C, Kendrick J, Hollis JA. Corundum (ruby) growth during the final assembly of the Archean North Atlantic Craton, southern West Greenland. *Ore Geology Reviews*. 2021;138(1-2):104417. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2021.104417

- [11] Haziz W. Processing and Properties of Porous Alumina Ceramics by Gel Casting [Master thesis]. Luleå: University of Technology Department of Engineering Sciences and Mathematics; 2015.
- [12] Vilão A, Galhano C, Simão JAR, Sena da Fonseca B. Reusing coffee waste in manufacture of ceramics for construction. *Advnces in Applied Ceramics*. 2013;113(3):159-166. doi: 10.1179/1743676113Y.0000000131
- [13] Liua J, Hua W, Rena B, Gana K, Lua Y, Zhanga X, Tangb X, Yanga J. A novel approach to fabricate porous alumina ceramics with excellent properties via pore-forming agent combined with sol impregnation technique. *Ceramics International*. 2018;44(14):16751-16757. doi: 10.1016/j.ceramint.2018.06.106
- [14] Eliche-Quesada D, Martínez-García C, Martínez-Cartas ML, Cotes-Palomino MT, Pérez-Villarejo L, Cruz-Pérez N, Corpas-Iglesias FA. The use of different forms of waste in the manufacture of ceramic bricks. *Applied Clay Science*. 2011;52(3):270-276. doi.org/10.1016/j.clay.2011.03.003
- [15] Andreola F, Borghi A, Pedrazzi S, Allesina G, Tartarini P, Lancellotti I, Barbieri L. Spent Coffee Grounds in the Production of Lightweight Clay Ceramic Aggregates in View of Urban and Agricultural Sustainable Development. *Materials*. 2019;12(21):1-11. doi: 10.3390/ma12213581
- [16] Silva K, Paskocimas CA, Oliveira FR, Nascimento JHO, Zille A. Development of porous alumina membranes for treatment of textile effluent. *Desalination and Water Treatment*. 2015;57(6):1-9. doi.org/10.1080/19443994.2015.1018333
- [17] Alzukaimi J, Jabrah R. The preparation and characterization of porous alumina ceramics using an eco-friendly pore-forming agent. *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 2018;16(2). doi: 10.1111/ijac.13126
- [18] Moreno R. Colloidal processing of ceramics and composites. *Advances in Applied Ceramics*. 2012;111(5-6):246-253. doi.org/10.1179/1743676111Y.0000000075
- [19] Rizwan A, Jang-Hoon H, In-Hyuck S. Processing Methods for the Preparation of Porous Ceramics. *Journal of Korean Powder Metallurgy Institute*. 2014;21(5):389-398. doi: 10.4150/KPMI.2014.21.5.389

- [20] Ali M, Azmah Hanim MA, Tahir S , Jaafar CNA, Mazlan N, Matori K. The Effect of Commercial Rice Husk Ash Additives on the Porosity. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2017;2017(8):1-10. doi.org/10.1155/2017/2586026
- [21] Chuanping L. Rheological properties of aqueous nanometric alumina suspensions, [Doctoral dissertation]. Ames, Iowa: Iowa State University; 2004.
- [22] Moreno R, Salomonib A, Stamenkovic I. Influence of Slip Rheology on Pressure Casting of Alumina. *Journal of the European Ceramic Society*. 1997;17(2-3):327-331. doi.org/10.1016/S0955-2219(96)00142-2
- [23] Cho K-S, Min J-H, Lee H-K, Kim H-D. Reducing the density deviation in alumina by pressure-vacuum hybrid slip casting by employing powders with different particle sizes. *Journal of Asian Ceramic Societies*. 2020;8(2):407-415. doi.org/10.1080/21870764.2020.1749372

## **PRILOZI**

I. CD-R disk