Utjecaj procesnih parametara sinteriranja na gustoću aluminijeve oksidne keramike

Tonković, Martina Eva

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:235:809580

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-20**

Repository / Repozitorij:

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

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Martina Eva Tonković

Zagreb, 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor:
Prof. dr. sc. Lidija Ćurković

Student:
Martina Eva Tonković

Zagreb, 2019.

Izjava i zahvala

Izjavljujem da sam diplomski rad na temu “Utjecaj procesnih parametara sinteriranja na gustoću aluminijeve oksidne keramike” izradila samostalno, koristeći navedenu literaturu i znanje stečeno tijekom studija.

Prvenstveno se želim zahvaliti mentorici prof. dr. sc. Lidiji Ćurković na strpljenju, podršci i prilici za pisanje ovog rada. Svojim vodstvom, stručnim savjetima te komentarima značajno je unaprijedila kvalitetu ovog rada.

Također veliko hvala Ivani Sever, mag. appl. chem., čiji su savjeti i znanje također bitno doprinijeli kvaliteti ovog rada.

Na poslijetku, hvala doc. dr. sc. Hrvoju Cajneru i prof. dr. sc. Darku Landeku na pomoći oko analize rezultata.

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).

Martina Eva Tonković

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: **MARTINA EVA TONKOVIĆ** Mat. br.: 0035190099

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Utjecaj procesnih parametara sinteriranja na gustoću aluminijeve oksidne keramike**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Effect of sintering process parameters on density of alumina ceramics**

Opis zadatka:

U cjelokupnom kompleksnom procesu proizvodnje, određeni prah, oblikovanje i proces sinteriranja zajedno utječu na stvaranje presudno važne mikrostrukture i time željenih svojstava keramičkih proizvoda. Sinteriranje je spajanje čestica pri visokoj temperaturi pri čemu se smanjuje poroznost i volumen keramičkih materijala (tzv. skupljanje zbog pečenja). Ono može biti vrlo različito za pojedine keramičke materijale. Uslijed toga procesom sinteriranja povećava se gustoća, čvrstoća i tvrdoća keramičkih materijala. U diplomskom radu potrebno je:

1. Prirediti 70 %-tne vodene suspenzije aluminijevog oksida uz dodatak disperzanata Dolapixa CE-64 (polielektrolit na bazi ugljične kiseline).
2. Suspenzije homogenizirati u planetarnom kugličnom mlinu.
3. Oblikovati sirovce lijevanjem 70 %-tne vodene suspenzije aluminijevog oksida u gipsani kalup.
4. Sinterirati sirovce na tri temperature (1600, 1625 i 1650 °C), primjenom tri brzine ugrijavanja (3, 5 i 7 °C/min), uz izotermno držanje na temperaturi sinteriranja u trajanju od 2, 4 i 6 sati.
5. Sinteriranim uzorcima izmjeriti gustoću.
6. Analizirati dobivene rezultate i izvesti zaključke.

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

Zadatak zadan:
14. studenog 2018.

Rok predaje rada:
17. siječnja 2019.

Predviđeni datum obrane:
23. siječnja 2019.
24. siječnja 2019.
25. siječnja 2019.

Zadatak zadao:
prof. dr. sc. Lidija Ćurković

Predsjednica Povjerenstva:
prof. dr. sc. Biserka Runje

Sadržaj

Popis slika ... III
Popis tablica ... V
Popis oznaka ... VI
Sažetak ... VII
Summary ... VIII
1. Uvod ... 1
2. Teorijski dio ... 2
2.1. Uvod u tehničku keramiku ... 2
2.2. Definicija tehničke keramike ... 3
2.2.1. Podjela tehničke keramike prema veličini zrna ... 3
2.2.2. Podjela tehničke keramike prema namjeni ... 3
2.2.3. Podjela tehničke keramike prema kemijskom sastavu ... 4
2.3. Oksidna keramika ... 5
2.3.1. Aluminijeva oksidna keramika ... 5
2.4. Proizvodnja keramike ... 9
2.4.1. Polazni materijal – keramički prah ... 9
2.4.2. Aditivi ... 10
2.4.3. Oblikovanje ... 10
2.4.3.1. Oblikovanje lijevanjem suspenzije ... 11
2.4.4. Obrada sirovca ... 13
2.4.5. Sinteriranje ... 14
2.4.6. Završna obrada ... 19
2.5. Metoda odzivne površine ... 20
2.5.1. Ključni pojmovi ... 22
2.5.2. Planovi pokusa kod metode odzivne površine ... 23
2.5.2.1. Faktorski plan pokusa na tri razine ... 23
2.5.2.2. Box-Behnken plan pokusa ... 24
2.5.2.3. Centralno kompozitni plan pokusa ... 24
2.5.2.4. Plošno centrirani kompozitni plan pokusa ... 25
2.6. Analitičke metode ... 26
2.6.1. Korelacija ... 26
2.6.2. Determinacija ... 27
2.6.3. Regresijska analiza ... 27
2.6.4. ANOVA ... 27
3. Eksperimentalni dio ... 28
3.1. Priprema 70-%-tne suspenzije aluminijevog oksida ... 29
3.2. Oblikovanje aluminijeve oksidne keramike lijevanjem u gipsani kalup ... 31
3.3. Plan pokusa ... 32

3.4. Sinteriranje uzoraka ... 33
3.4.1. Variranje parametra temperature sinteriranja (faktor A) ... 33
3.4.2. Variranje parametra vremena trajanja sinteriranja (faktor B) ... 33
3.4.3. Variranje parametra brzine ugrijavanja pri sinteriranju (faktor C) ... 33
3.5. Ispitivanje uzoraka ... 34
3.6. Analiza uzoraka ... 34
4. Rezultati i rasprava ... 35
4.1. Provjera valjanosti modela ... 35
4.2. Ovisnost gustoće Al_2O_3 keramike o parametrima sinteriranje ... 36
4.2.1. Linearna korelacija gustoće Al_2O_3 keramike i jednog parametra sinteriranja ... 37
4.2.1.1. Linearna korelacija gustoće Al_2O_3 keramike i temperature ... 37
4.2.1.2. Linearna korelacija gustoće Al_2O_3 keramike i brzine ugrijavanja ... 38
4.2.1.3. Linearna korelacija gustoće Al_2O_3 keramike i trajanja držanja na temperaturi sinteriranja ... 39
4.2.2. 3D prikaz odnosa gustoće Al_2O_3 keramike i dva parametra sinteriranja ... 40
4.2.2.1. 3D prikaz odnosa gustoće Al_2O_3 keramike, temperature i brzine ugrijavanja ... 40
4.2.2.2. 3D prikaz odnosa gustoće Al_2O_3 keramike, temperature i trajanja držanja na temperaturi sinteriranja ... 42
4.2.2.3. 3D prikaz odnosa gustoće Al_2O_3 keramike, brzine ugrijavanja i trajanja držanja na temperaturi sinteriranja ... 43
4.3. Distribucija procijenjene varijance modela ... 45
4.4. ANOVA ... 47
4.4.1. Formula za računanje iznosa gustoće ... 49
4.4.2. Optimiranje iznosa gustoće ... 49
5. Zaključak ... 51
Literatura ... 52
Prilozi ... 55

Popis slika

Slika 1. Pretvorba polimorfnih faza Al_2O_3 [11] 6
Slika 2. Struktura korunda - α - Al_2O_3 [12] 7
Slika 3. Jedinična ćelija γ – Al_2O_3 faze. Crnom i plavom bojom prikazani su atomi aluminija, a crvenom atomi kisika [11] 8
Slika 4. Jedinična ćelija θ - Al_2O_3 faze. Kisikovi atomi prikazani su plavom bojom, a aluminijevi atomi zelenom bojom [11] 8
Slika 5. Shema postupka proizvodnje keramičkih izradaka [5] 9
Slika 6. Pomakom minimuma potencijalne energije smanjuje se viskoznost koloidnog sustava. Slika lijevo prikazuje sustav bez polimernog disperzanta, slika desno pokazuje sustav s polimernim disperzantom [15] 12
Slika 7. Shema postupka lijevanja suspenzije [16] 13
Slika 8. Rast zrna tijekom procesa sitnteriranja [5] 14
Slika 9. Pokretačke sile procesa sinteriranja: a) slobodna energija površine, b) primijenjeni tlak, c) kemijska reakcija [18] 17
Slika 10. Atomski mehanizmi koji se javljaju tijekom sinteriranja [5] 18
Slika 11. Mehanizmi snižavanja energije čestica pri suhom sinteriranju - zgušnjavanje i okrupnjavanje [5] 19
Slika 12. Površina silicijeva karbida obrađena zrncima za lepanje različite finoće - a) F180, b) F800 [5] 20
Slika 13. Profili odzivne površine generirani iz kvadratnog modela optimizacije sa dvije varijable. Prikazani su maksimum (a), plato (b), maksimum izvan eksperimentalne domene (c), minimum (d), te sedlo (e) [19] 22
Slika 14. Box-Behnken plan pokusa [20] 24
Slika 15. Centralno kompozitni plan pokusa [22] 25
Slika 16. Plošno centrirani kompozitni plan pokusa [20] 26
Slika 17. Strukturna formula disperzanta Dolapix CE-64 28
Slika 18. Al_2O_3 prah, destilirana voda i disperzant Dolapix CE-64 29
Slika 19. 70 %-tna Al_2O_3 suspenzija, Al_2O_3 kuglice, posuda za homogenizaciju (unutarnji dio posude je od Al_2O_3 keramike), te planetarni kuglični mlin Retsch PM 100 ... 30
Slika 20. Odjeljivanje suspenzije od kuglica i lijevanje suspenzije u gipsani kalup 31
Slika 21. Linearna korelacija gustoće Al_2O_3 keramike i temperature 37
Slika 22. Linearna korelacija gustoće Al_2O_3 keramike i brzine ugrijavanja 38

Slika 23. Linearna korelacija gustoće Al_2O_3 keramike i trajanja držanja na temperaturi sinteriranja 39
Slika 24. 3D prikaz odnosa gustoće Al_2O_3 keramike, temperature i brzine ugrijavanja pri konstantnom parametru trajanja sinteriranja od (a) 2 h, (b) 4 h i (c) 6 h..... 42
Slika 25. 3D prikaz odnosa gustoće Al_2O_3 keramike, temperature i trajanja držanja na temperaturi sinteriranja iz dva kuta gledanja 42
Slika 26. 3D prikaz odnosa gustoće Al_2O_3 keramike, brzine ugrijavanja i trajanja držanja na temperaturi sinteriranja pri temperaturi od (a) 1600 °C, (b) 1625 °C i (c) 1650 °C 44
Slika 27. Distribucija procijenjene varijance modela 45
Slika 28. Porast procijenjene varijance s obzirom na vrijednost pojedinih parametara 46
Slika 29. Kretanje vrijednosti gustoće Al_2O_3 keramike ovisno o temperaturi sinteriranja i vremenu držanja na temperaturi sinteriranja. Crvena boja označava područje više gustoće, a zelena područje niže gustoće Al_2O_3 keramike..... 50

Popis tablica

Tablica 1. Usporedba svojstava keramike, metala i polimera [5] 2
Tablica 2. Sistematizacija disperzije krutih čestica u kapljevinama [15]..... 11
Tablica 3. Kemijski sastav Al_2O_3 praha 29
Tablica 4. Sastav 70 %-tne vodene Al_2O_3 suspenzije 29
Tablica 5. Plan pokusa..... 32
Tablica 6. Srednje vrijednosti gustoće sinterirane Al_2O_3 keramike za pojedine parametre sinteriranja 36
Tablica 7. ANOVA analiza modela 48

Popis oznaka

Oznaka	Jedinica	Opis
a	Å	Duljina stranice jedinične ćelije
a	-	Udaljenost točaka na osima od ishodišta kod centralno kompozitnog plana pokusa
α - Al_2O_3	-	Alfa (stabilna) faza aluminijeve oksidne keramike, korund
χ	-	Hi (metastabilna) faza aluminijeve oksidne keramike
c	Å	Duljina stranice jedinične ćelije
δ	-	Delta (metastabilna) faza aluminijeve oksidne keramike
ε		Epsilon (metastabilna) faza aluminijeve oksidne keramike
ε	-	Pogreška odziva (šum)
E(y)	-	Oblik odzivne površine
Faktor A	°C	Parametar temperature sinteriranja
Faktor B	h	Parametar vremena trajanja sinteriranja
Faktor C	°C/min	Parametar brzine ugrijavanja pri sinteriranju
γ	-	Gama (metastabilna) faza aluminijeve oksidne keramike
γ - Al_2O_3	-	Gama (metastabilna) faza aluminijeve oksidne keramike
η	-	Eta (metastabilna) faza aluminijeve oksidne keramike
κ	-	Kapa (metastabilna) faza aluminijeve oksidne keramike
k	-	Broj razina svakog od parametara
m	g	Masa
n	-	Broj parova podataka za računanje Pearsonovog koeficijenta korelacije
θ	-	Theta (metastabilna) faza aluminijeve oksidne keramike
θ - Al_2O_3	-	Theta (metastabilna) faza aluminijeve oksidne keramike
r	-	Pearsonov koeficijent korelacije
ρ	g/cm^3	Gustoća
r, R_i^2	-	Broj ponavljanja pokusa za svaku kombinaciju faktora
r^2	-	Koeficijent determinacije
τ	-	Tau (metastabilna) faza aluminijeve oksidne keramike
V	mL	Volumen
VIF	-	Faktori standardne pogreške i povećanja varijance
w	%	Maseni udio
x_1, x_2	-	Nezavisne varijable (faktori)
x_i, y_i	-	Izmjerene vrijednosti korištene za računanje Pearsonovog koeficijenta korelacije
y	-	Zavisna varijabla (odziv)

Sažetak

U ovom radu oblikovani su uzorci alumijeve oksidne keramike lijevanjem stabilne suspenzije u gipsani kalup. U tu svrhu pripremljena je 70%-tna vodena suspenzija aluminijevog oksida uz dodatak disperzanta Dolapixa CE-64. Vodena Al_2O_3 suspenzija homogenizirana je u planetarnom kugličnom mlinu. Sirovci su oblikovani lijevanjem suspenzije u gipsani kalup, te sinterirani u električnoj peći. Ispitan je utjecaj tri različita parametra sinteriranja (temperature sinteriranja, brzine ugrijavanja pri sinteriranju te trajanja držanja na temperaturi sinteriranja) na gustoću sinterirane Al_2O_3 keramike.

Procjena utjecaja tri parametra sinteriranja (temperature sinteriranja, brzine ugrijavanja pri sinteriranju te trajanja držanja na temperaturi sinteriranja) na gustoću uzoraka aluminijeve oksidne keramike provedena je metodom odzivnih površina (eng. *Response surface metodology*) na osnovi ekperimentalnih podataka dobivenih prema Box-Behnkenovom planu pokusa, uz primjenu programskog paketa Design-Expert 11.

Ključne riječi: Al_2O_3 keramika, sinteriranje, metoda odzivne površine

Summary

Aluminum oxide ceramic samples were made for this thesis from stable suspension, using slip casting method. 70% aqueous suspension of aluminum oxide was made with the addition of dispersant Dolapix CE-64. Aqueous Al_2O_3 suspension was then homogenized in planetary ball mill. Samples were molded by slip casting using plaster molds, and sintered in electric furnace. Effect of three different sintering parameters (sintering temperature, sintering heating speed and sintering duration) on density of sintered alumina ceramics was tested.

Analysis of the effect of three sintering parameters (sintering temperature, sintering heating speed and sintering duration) on density of aluminum oxide ceramics was performed using response surface methodology, based on experimental data obtained according to Box-Behnken experimental design, using Design-Expert 11 program package.

Key words: alumina, sintering, response surface method

1. Uvod

Keramika koja se koristi u industrijske svrhe naziva se tehničkom keramikom. To je pojam koji obuhvaća sve keramičke materijale i proizvode za tehničku primjenu. Opća svojstva keramičkih materijala su: visoka tvrdoća, visoka tlačna i savojna čvrstoća, visoka otpornost na puzanje, visoki modul elastičnost, niska toplinska i električna vodljivost, visoka otpornost na trošenje, niska toplinska rastezljivost i kemijska postojanost.

Aluminijeva oksidna keramika (Al_2O_3) ima široku uporabu zbog dobrih svojstava i niske cijene dobivanja. Aluminijeva oksidna keramika odlikuje se visokom čvrstoćom i tvrdoćom, dobrom temperaturnom stabilnošću, velikom otpornošću na abrazijsko trošenje, otpornošću na djelovanje agresivne okoline te korozijskom postojanošću na visokim temperaturama [1].

U cjelokupnom kompleksnom procesu proizvodnje keramičkih materijala, polazne sirovine, oblikovanje keramike i proces sinteriranja zajedno utječu na stvaranje presudno važne mikrostrukture i time željenih svojstava keramičkih proizvoda. Sinteriranje je spajanje čestica pri visokoj temperaturi pri čemu se smanjuje poroznost i volumen keramičkih materijala (tzv. skupljanje zbog pečenja). Ono može biti vrlo različito za pojedine keramičke materijale. Uslijed toga procesom sinteriranja povećava se gustoća, čvrstoća i tvrdoća keramičkih materijala. Sinteriranje se može provesti konvencionalnim i nekonvencionalnim postupcima. Tijekom konvencionalnog sinteriranja mogu se varirati sljedeći parametri: temperatura sinteriranja, brzina ugrijavanja pri sinteriranju te trajanje držanja na temperaturi sinteriranja.

2. Teorijski dio

2.1. Uvod u tehničku keramiku

Postoji više tipova tehničkih materijala, ovisno o autoru – četiri glavna su metali i legure, keramika i stakla, polimeri, te kompoziti, a neki autori izdvajaju i poluvodiče i stakla kao zasebne kategorije [2, 3, 4]. Usporedba svojstava tehničke keramike, metala i polimera prikazana je u tablici 1.

Tablica 1. Usporedba svojstava keramike, metala i polimera [5]

SVOJSTVA	KERAMIKA	METALI	POLIMERI
Tvrdoća	↑↑	↓	↓↓
Modul elastičnosti	↑↑	↑	↓
Otpornost na visoke temperature	↑	↓	↓↓
Toplinska rastezljivost	↓	↑	↑
Duktilnost	↓	↑	↑
Otpornost na koroziju	↑	↓	↓
Otpornost na trošenje	↑	↓	↓
Električna vodljivost	↑↓	↑	↓
Gustoća	↓	↑	↓↓
Toplinska vodljivost	↑↓	↑	↓

Iz tablice 1 vidi se kako keramika ima bolja svojstva od polimernih materijala, a u mnogim svojstvima konkurira metalnim materijalima.

Kod metalnih materijala toplinska obrada je najčešće među završnim fazama obrade izratka i služi za postizanje završnih svojstava. To je različito od keramičkih proizvoda, kojimakod kojih se toplinskom obradom, pod koju se ubrajaju predpečenje i sinteriranje, dobija proizvod nepromjenjivih općih svojstava spreman za završnu obradu [6].

Prema Basuu i Balaniju, u knjizi izdanoj za American Ceramics Society (2011.), keramika je definirana kao skupina anorganskih nemetalnih materijala koji imaju ionske i/ili kovalentne veze, te se ili proizvode ili upotrebljavaju na visokim temperaturama.

Za izradu tehničke keramike bitna je čistoća polaznih materijala, te se tako koriste čiste i gotovo čiste komponente oksida, nitrida i karbida. Zbog toga se može postići homogenija i manje porozna mikrostruktura u odnosu na tradicionalnu keramiku [4].

2.2. Definicija tehničke keramike

Keramika se u ljudskoj povijesti pojavljuje tijekom zadnjih 10 000 godina, otkako je čovjek počeo koristiti vatru. Tijekom cijelog tog perioda, do prije oko 140 godina, riječ keramika je označavala lončarske proizvode – keramičko posuđe, crijep, ciglu, cijevi i slično [2].

Tehnička keramika ima jasniju definiciju od generalnog pojma za keramiku – to je keramički materijal koji ima posebna, odnosno zahtijevana mehanička, toplinska, električna, optička i/ili magnetička svojstva, te otpornost na koroziju [3, 4]. Ta svojstva uvelike ovise o kemijskom sastavu, mikrostrukturi i stanju površine.

To je skupni naziv za sve keramičke materijale i proizvode za tehničku primjenu. Prema primjeni, klasificira se prema namjeni, veličini zrna i kemijskom sastavu [6].

2.2.1. Podjela tehničke keramike prema veličini zrna

Prema veličini zrna, razlikujemo:

- Finu keramiku (sa veličinom zrna do 0,1 mm)
- Grubu keramiku (sa veličinom zrna između 0,1 mm i 0,2 mm).

Gruba keramika koristi se uglavnom samo u građevini (npr. za opeke), dok se fina keramika koristi i kao namjenska i kao tehnička keramika. Fina keramika generalno ima bolja mehanička svojstva [6].

2.2.2. Podjela tehničke keramike prema namjeni

Podjela prema namjeni dijeli keramiku prema funkcionalnim svojstvima, ali ne govori ništa o sastavu. Prema Filetinu i Krameru, kategorije tehničke keramike prema namjeni su:

- funkcionalna ili visokokvalitetna keramika (visokokvalitetna keramika sa izraženim svrhovitim svojstvima, npr. mehaničkim, električnim, magnetskim, optičkim i sl.)
- konstrukcijska ili inženjerska keramika (keramika koja mora izdržati neki tip mehaničkog opterećenja, npr. savojna, vlačna, udarna)
- elektrokeramika (zbog specifičnih svojstava primjenjiva u elektrotehnici i elektronici)

- rezna keramika (otporna na trošenje, visoke temperature, udar, te prikladna za obradu odvajanjem čestica)
- biokeramika (primjenjiva u medicini) [6].

2.2.3. Podjela tehničke keramike prema kemijskom sastavu

Podjela tehničke keramike prema kemijskom sastavu, prema Filetinu i Krameru, sadrži sljedeće kategorije:

- silikatna keramika
- oksidna keramika
- neoksidna keramika [6].

Silikatna keramika je najstarija vrsta keramike, također poznata i kao tradicionalna keramika. To je višefazni materijal na bazi SiO_2 koji sadrži kristalnu i staklenu fazu, pri čemu je udio staklene faze vrlo visok – preko 20%. Ona je pristupačna i jeftina zbog niskih temperatura sinteriranja, dobre kontrole procesa i dostupnosti prirodne sirovine (glina, kaolin, glinenci i talk).

Primjeri silikatne keramike su porculan, mulit, kordijerit i steatit. Koristi se u termotehnici, procesnoj tehnici, mjernoj i regulacijskoj tehnici, tehnici visokog i niskog napona, za izradu elektroinstalacija te vatrostalnih proizvoda [6, 7].

Slično oksidnoj keramici, ima zanemariv udio (ili ništa) staklene faze. U tu skupinu primarno pripadaju boridi, nitridi, karbidi i silicidi. Najveća prednost neoksidne keramike je što je stabilna u oksidirajućem okruženju, te ne degradira pri povišenim temperaturama.

Osim otpornosti na visoke temperature, prednosti neoksidne keramike su i otpornost na trošenje, niska gustoća te visoko talište. Najčešće korišteni materijali iz ove skupine su silicij karbid, silicij nitrid, aluminij nitrid i bor-karbid [4, 6].

2.3. Oksidna keramika

Oksidna keramika je znatno češća i šire primjenjena od neoksidne keramike. Većina tehničke keramike u toj je kategoriji.

Oksidna keramika ima dobra svojstva zbog ujednačene mikrostrukture i zanemarivog ili nikakvog udjela staklene faze.

Oksidna keramika dalje se dijeli na jednokomponentne i višekomponentne sustave. Jednokomponentni sustavi su građeni od jedne kristalne faze – metalnih oksida (najčešće aluminijev oksid, magnezijev oksid i cirkonijev oksid). Višekomponentni sustavi su miješana oksidna keramika (na primjer aluminijev titanat ili olovni cirkonij-titanat) te kompozitna keramika (kao što je aluminijev oksid ojačan cirkonijevim oksidom) [6].

U nastavku poglavlja detaljnije je obrađen aluminijeva oksidna keramika, pošto je to predmet ovog rada.

2.3.1. Aluminijeva oksidna keramika

Aluminijeva oksidna keramika najčešće je korištena od svih vrsta oksidne keramike, zbog relativno niske cijene, velike dostupnosti materijala i dobrih svojstava.

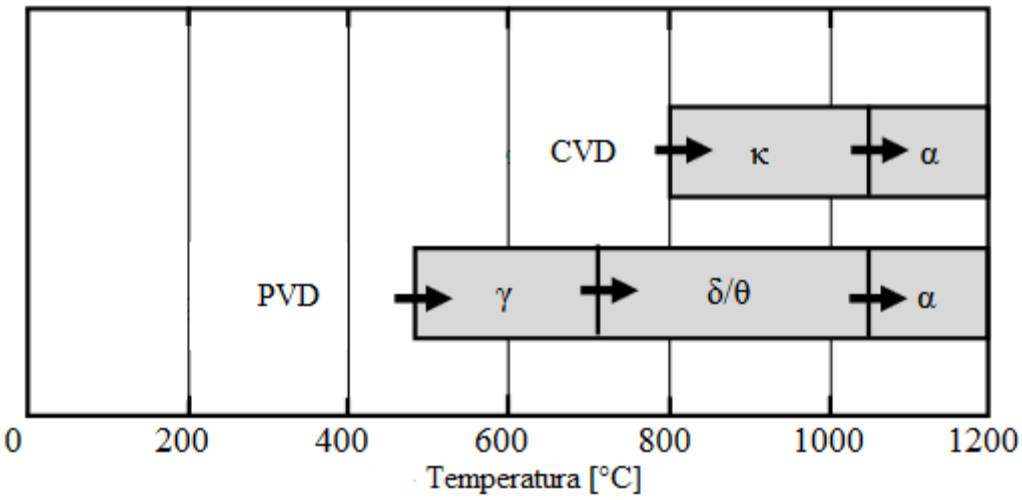
Aluminijeva oksidna keramika bijele je boje. Odlikuje se visokom tvrdoćom, otpornošću na abraziju, visokim talištem i kemijskom inertnošću, što je čini idealnim materijalom za uporabu u raznim agresivnim uvjetima. Električni je izolator, umjereno provodi toplinu, te ima nisku dielektričnu konstantu i mali dielektrični gubitak. Sa druge strane, aluminijeva oksidna keramika ima nisku vlačnu i savojnu čvrstoću, slabu otpornost na toplinski šok te je slabu otpornost na lom. Primjenu je našla svuda, od rudarske i kemijske industrije te proizvodnje i obrade metala do biomedicine. U tehničke svrhe se koristi keramika sa 80-99% aluminijevog oksida.

Finalna svojstva svakog proizvoda ovise o raznim parametrima – temperaturi i atmosferi sinteriranja, udjelu nečistoća, veličini zrna i ostalim ekstrinzičnim i intrinzičnim parametrima. U pravilu, što je čistoća veća i što je zrno sitnije, mehanička svojstva su bolja [8, 9].

Termički stabilan (i najčešći) oblik aluminijeve oksidne keramike, ili Al_2O_3 je korund ili α - Al_2O_3. Postoje razni drugi polimorfni oblici Al_2O_3, koji se razlikuju po kristalnoj strukturi i označavaju grčkim slovima γ, δ, η, θ, κ, χ, τ i ε, a nastaju pri toplinskoj dekompoziciji Al_2O_3 u različitim uvjetima [10, 11].

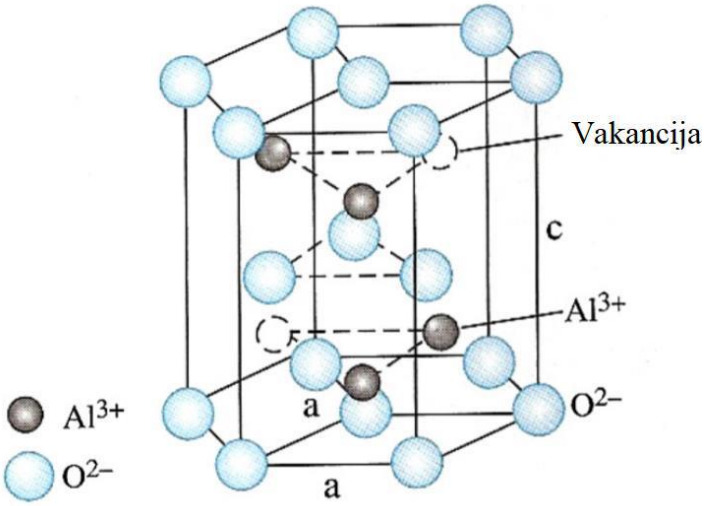
Osim α - Al_2O_3, najbitnije faze su γ i θ, čije će strukture biti prikazane u nastavku. Kao što je spomenuto ranije, α - Al_2O_3 je termodinamički stabilna faza, dok ostale to nisu. Prilikom porasta temperature obrade, na određenim temperaturama događa se transformacija faza (iz κ u α pri oko 1050 °C i te iz γ u δ i/ili θ pri oko 700 °C, te iz njih u α pri oko 1050 °C), kako je prikazano na slici 1.

Također je bitno napomenuti da pri tim transformacijama, osim promjene kristalne rešetke, dolazi i do porasta gustoće, tako da α faza ima višu gustoću od svih prethodnih (metastabilnih) faza.



Slika 1. Pretvorba polimorfnih faza Al_2O_3 [11]

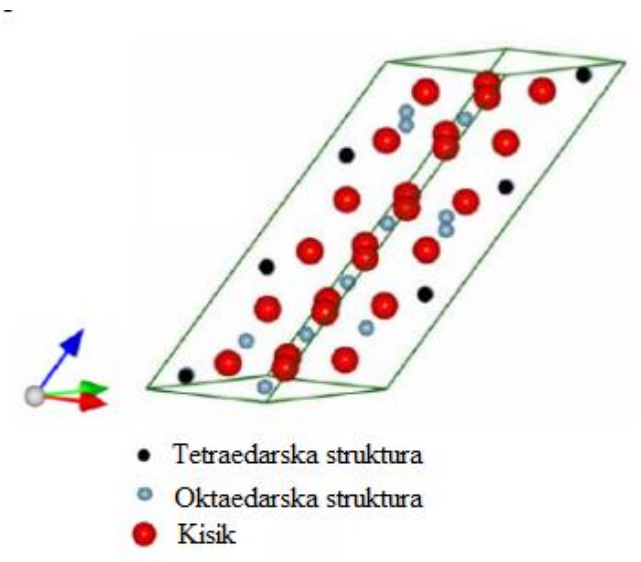
Korund (α - Al_2O_3) je termodinamički stabilan između sobne temperature i tališta (2050 °C), a formira se na temperaturama preko 1000 °C [7]. Njegova struktura sastoji se od rešetke heksagonalno raspoređenih (HCP rešetka), blisko postavljenih ravnina A i B, u kojima se nalaze veliki anioni kisika (radijusa 0,14 nm), te među kojima se nalaze manji kationi aluminija (radijusa 0,053 nm) složenih kako je prikazano na slici 2. Aluminijevi kationi imaju valenciju +3, a kisikovi ioni -2 te stoga na svaka tri O^{2-} iona dolaze dva Al^{3+} iona. Parametri kristalne rešetke su *a* = 4,754 Å i *c* = 12,99 Å [10, 11, 12].



Slika 2. Struktura korunda - α - Al_2O_3 [12]

γ - Al_2O_3 faza je nestabilna faza koja se transforimira u θ - fazu pri temperaturi između 700 °C i 800 °C. Ova faza koristi se kao katalizator zbog relativno niske gustoće (u odnosu na druge faze) i time veće površine.

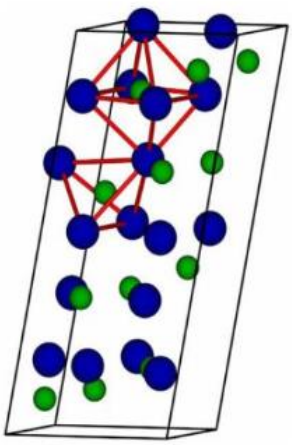
Jedinična ćelija γ - Al_2O_3 sačinjena je od dva tipa ćelija koje se preklapaju. Prvi tip ćelija sastoji se od aluminijevih iona koji se nalaze u oktaedralnim i tetraedralnim intersticijskim lokacijama te kisikove rešetke koja je FCC, odnosno plošno centrirana kubična rešetka, kao što je prikazano na slici 3 [11].



Slika 3. Jedinična ćelija γ – Al_2O_3 faze. Crnom i plavom bojom prikazani su atomi aluminija, a crvenom atomi kisika [11]

θ - Al_2O_3 je jedna od faza aluminijeve oksidne keramike. Ta faza nije stabilna i transformira se u α fazu pri visokim temperaturama od oko 1050 °C. Ima višu gustoću od γ faze, ali nižu od α faze. Jedinična ćelija ove faze sastoji se od kisika složenog u FCC rešetku i aluminija u oktaedralnim i tetraedralnim intersticijskim prazninama.

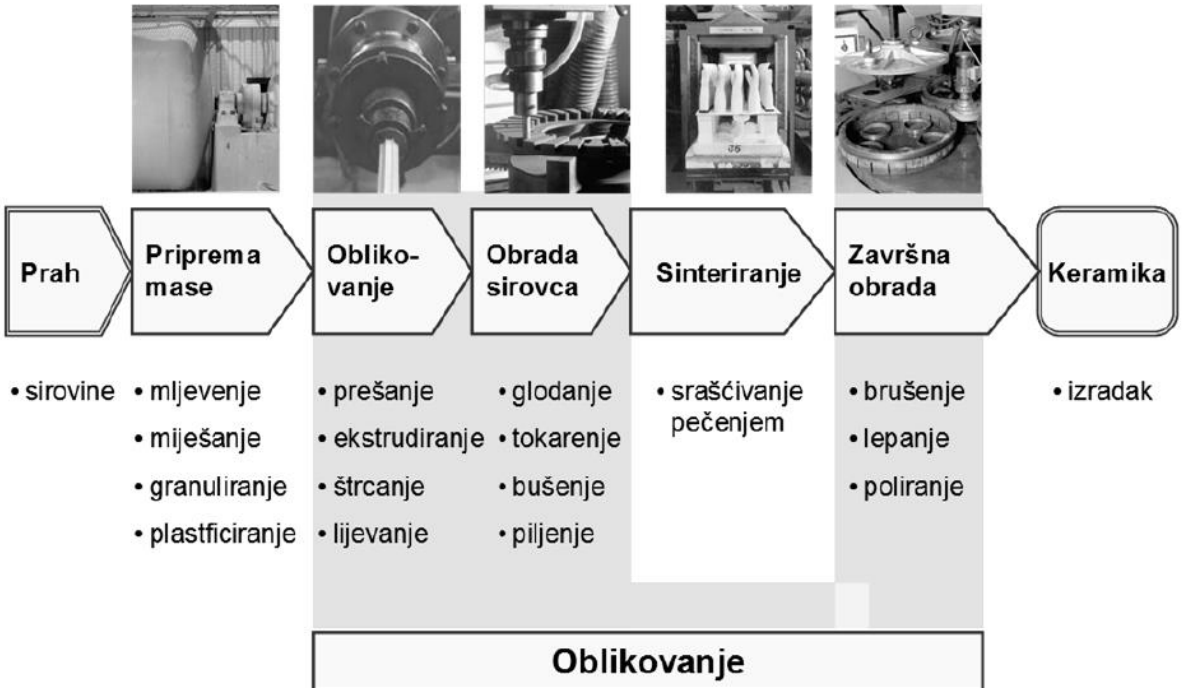
Na slici 4 prikazana je takva struktura, pri čemu su kisikovi atomi prikazani plavom bojom, a aluminijevi zelenom. Energetski procijep je kod ove faze oko 7,4 eV, što joj daje izolacijska svojstva i veliku ionsku provodljivost [11].



Slika 4. Jedinična ćelija θ - Al_2O_3 faze. Kisikovi atomi prikazani su plavom bojom, a aluminijevi atomi zelenom bojom [11]

2.4. Proizvodnja keramike

Slika 5 prikazuje shemu proizvodnje keramičkih proizvoda. Postupak započinje s prahom (najčešće nabavljenim gotovim prahom, rijetke tvrtke proizvode vlastiti), u koji se dodaju aditivi da bi se dobila masa za oblikovanje [5].



Slika 5. Shema postupka proizvodnje keramičkih izradaka [5]

2.4.1. Polazni materijal – keramički prah

Svojstva keramičkih izradaka određena su uvelike svojstvima sirovog praha, na koji se postavljaju sljedeći zahtjevi:

- fine čestice (manje od 1 μm)
- jednolična veličina čestica
- bez agregata
- željeni (i ujednačeni) oblik čestica
- jednoličnost u kemijskom i faznom sastavu
- visoka čistoća [13].

2.4.2. Aditivi

Osnova za keramičku masu je keramički prah, ali također su potrebni i aditivi koji imaju utjecaj na kvalitetu izratka. Aditivi su uglavnom organskog podrijetla.

Aditivi se uglavnom dijele u sljedeće kategorije:

- otapala
- disperzanti
- veziva
- plastifikatori.

Otapala se koriste za otapanje ostalih organskih aditiva, a nekada imaju i dispergirajuća svojstva te poboljšavaju viskoznost smjese. Organska otapala imaju širu primjenu nego voda zbog bolje interakcije sa ostalim tipovima aditiva.

Disperzanti rješavaju problem koji se često pojavljuje u keramičkim prahovima – aglomeraciju. Kada su čestice temeljito dispergirane, količina potrebnog otapala je manja. Postoje dva mehanizma rada disperzanata – jedan je elektrostatska odbojnost (nastaje zbog adsorpcije ionskih molekula disperzanta), a drugi steričke prepreke (čestice se razdvajaju uslijed adsorpcije organskih dugolančanih molekula disperzanta).

Veziva tvore mreže unutar mase koje povećavaju izdržljivost i fleksibilnost iste. Imaju velik značaj kada je potrebno da je masa poput tijesta. Njihove najbitnije karakteristike su svojstvo otapanja u odabranom otapalu, viskoznost, staklište, cijena, čvrstoća te temperatura i atmosfera izgaranja.

Plastifikatori su također bitni kod mase u tipu tijesta – oni omogućuju savijanje i rastezanje mase bez pukotina, te je rezultat krut, čvrst i krhak proizvod nakon isparavanja svih aditiva [14].

2.4.3. Oblikovanje

Cilj oblikovanja je dobiti sirovac, također poznat kao zeleni izradak. Sirovac mora imati jednaku gustoću i teksturu po cijelom presjeku radi prevencije pojave deformacija i zaostalih naprezanja kod sinteriranja, te mora imati dovoljnu čvrstoću da podnese daljnje rukovanje.

Masa za oblikovanje keramike može biti u obliku:

- praha
- keramičkog tijesta
- suspenzije

Prah se odlikuje vlažnošću do 15% i najčešće se preša u kalupe.

Keramičko tijesto ima vlažnost između 15% i 25%, te se obično plastično oblikuje – uglavnom ekstrudira ili injekcijski preša.

Suspenzije imaju vlažnost veću od 25% i lijevaju se u kalupe. Ovaj je postupak korišten u ovom radu i bit će detaljnije opisan u nastavku [5].

2.4.3.1. Oblikovanje lijevanjem suspenzije

Za ostvarivanje homogene mikrostrukture odljevka, potrebno je prvo napraviti stabilnu koloidnu suspenziju. Sistematizacija disperzije krutih čestica u otopinama prikazana je u tablici 2.

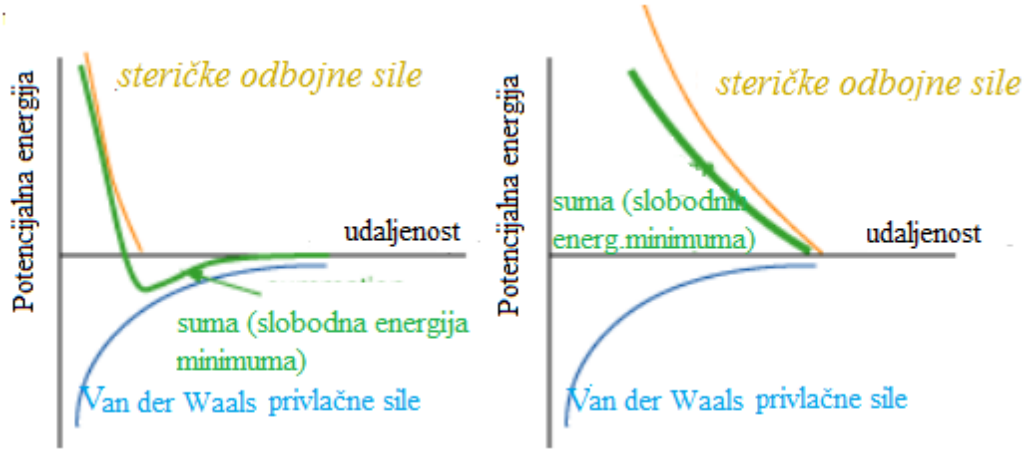
Tablica 2. Sistematizacija disperzije krutih čestica u kapljevinama [15]

Grube disperzije	Koloidne otopine	Molekularne otopine
Čestice veće od 0,1μm	Čestice od 0,001-0,1μm	Čestice manje od 0,001μm
Čestice vidljive mikroskopom	Čestice vidljive ultra-mikroskopom	Čestice nevidljive ultra-mikroskopom
Čestice ne prolaze kroz filtar-papir	Čestice prolaze kroz filtar-papir	Čestice prolaze kroz filtar-papir
Ne difundiraju	Ne difundiraju	Dobro difundiraju
Ne dijaliziraju	Ne dijaliziraju	Dobro dijaliziraju
Brzo sedimentiraju	Sporo sedimentiraju	Ne sedimentiraju
Mutne su	Opaliziraju ili su bistre	Bistre su

Koloidne otopine krutih tvari u mediju nazivaju se i solovi. One se sastoje od koloidnih čestica, koje su agregati velikog broja molekula koje u otopini posjeduju električni naboj. Kao i sve krute čestice, one teže sedimentaciju, odnosno taloženju na dnu posude. Koloidne otopine je stoga potrebno stabilizirati, a to se može učiniti na tri načina:

- elektostatičkom stabilizacijom koloida – električni dvostruki sloj
- steričkom stabilizacijom koloida – induciranim polimerom
- elektrosteričkom stabilizacijom koloida – induciranim polimerom i ionizacijom

U ovom radu korištena je metoda steričke stabilizacije koloida, a korišteni inducirani polimer je Dolapix CE-64 – polimerni disperzant. Princip funkcioniranja steričkih stabilizatora prikazan je na slici 6 – viskoznost se smanjuje sa dodatkom polimernog disperzanta, a stabilnost suspenzije time raste [15].

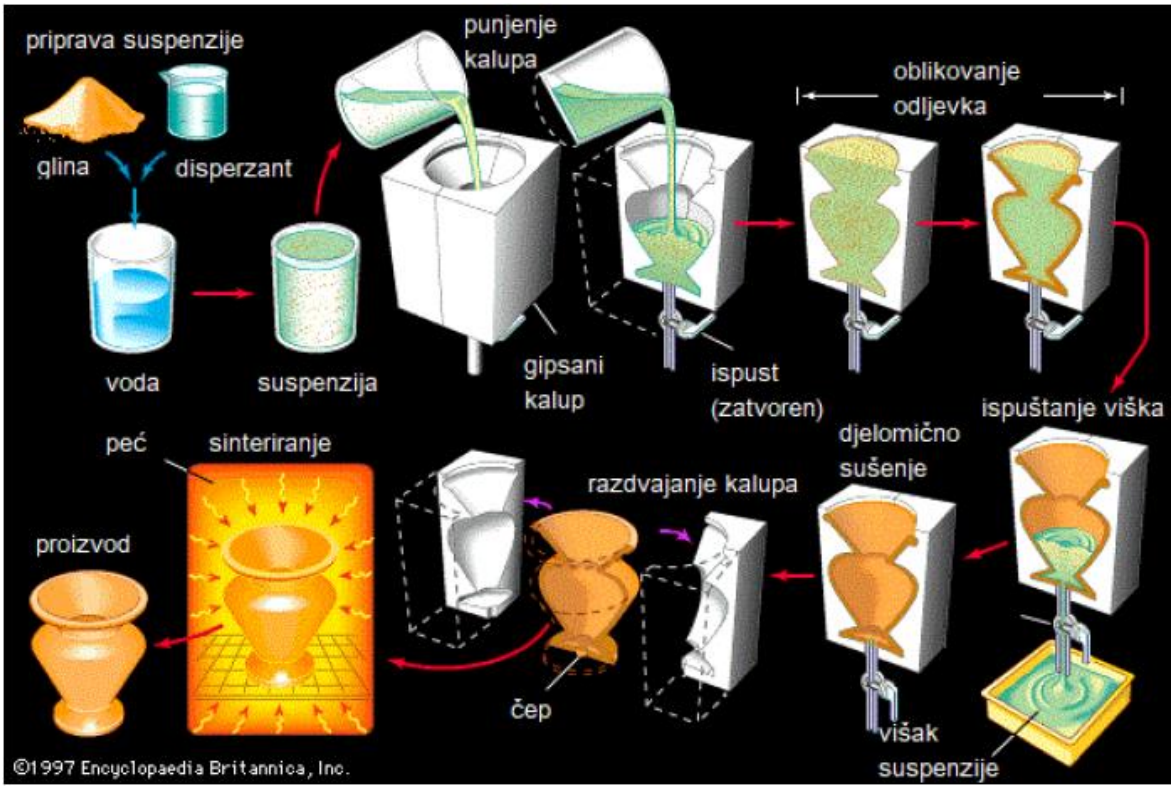


Slika 6. Pomakom minimuma potencijalne energije smanjuje se viskoznost koloidnog sustava. Slika lijevo prikazuje sustav bez polimernog disperzanta, slika desno pokazuje sustav s polimernim disperzantom [15]

Suspenziju je potrebno homogenizirati nakon dodatka polaznih tvari.

Nakon homogenizacije, suspenzija se ulijeva u gipsane kalupe, koji su pogodni jer je gips vrlo porozan i brzo upija vodu. Nakon ulijevanja suspenzije u kalup, počinju se stvarati slojevi čestica uz stijenke kalupa. Kod punih oblika odljevak se vadi tek kada je zadovoljavajuće suh, dok se kod šupljih lijevova višak suspenzije odlijeva nakon što sloj postigne zadovoljavajuću debljinu stjenke. Takav postupak prikazan je na slici 7.

Ovaj postupak pogodan je za proizvodnju monolitne i kompozitne keramike [5, 15].



Slika 7. Shema postupka lijevanja suspenzije [16]

2.4.4. Obrada sirovca

Obrada sirovca povećava stupanj fleksibilnosti i ekonomske efikasnosti izrade keramičkih dijelova. Nažalost, često je komplicirana zbog osjetljivosti zelenih izradaka.

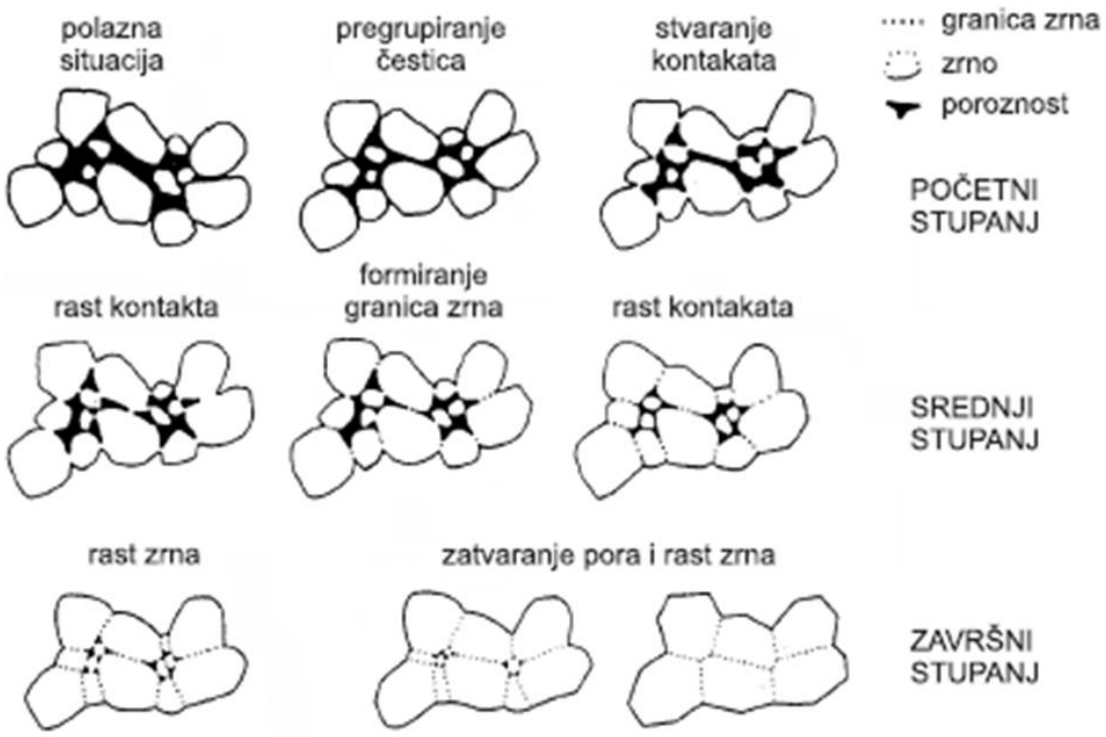
Cilj obrade sirovca je postizanje što veće točnosti mjera i oblika, te kvalitete površine radi smanjenja potrebe za skupom završnom obradom.Oni se oblikuju na veće dimenzije od očekivanih dimenzija obratka, te je potrebno izračunati planirano skupljanje.

Nakon oblikovanja, potrebno je ukloniti aditive regulacijom temperature, tlaka i atmosfere. Osim toga, sirovci se strojno obrađuju (režu, tokare, buše) kada god je to moguće. Vrši se u zelenom stanju (nakon oblikovanja) i bijelom stanju (nakon pretpečenja). Pretpečenje služi za povećanje čvrstoće, koje se postiže zbog male brzine skupljanja [5, 17].

2.4.5. Sinteriranje

Sinteriranje je toplinska obrada kojom se prah ili porozni materijal, prethodno oblikovan u željeni oblik, pretvara u upotrebljivi izradak spontanim zušnjavanjem uz skupljanje i povećanje mehaničke čvrstoće. Glavni pokretač procesa sinteriranja su pritisak i toplina, ali potrebno je uzeti u obzir i kinetiku transporta tvari – odnosno difuziju atoma, iona i ostalih nabijenih čestica u slučaju keramike – te tip i koncentraciju nepravilnosti u obratku. Cilj sinteriranja je smanjenje slobodne energije sustava [5, 17].

Slika 8 prikazuje shemu rasta zrna prilikom procesa sinteriranja – prvo dolazi do pregrupiranja čestica, zatim se stvaraju kontakti koji rastu, granice zrna se formiraju, te zrna rastu uz zatvaranje pora.



Slika 8. Rast zrna tijekom procesa sitnteriranja [5]

Postoji nekoliko kategorija sinteriranja, koje se odabiru ovisno o materijalu koji se sinterira. To su:

- sinteriranje u krutoj fazi (suho sinteriranje)
- sinteriranje u tekućoj fazi
- tlačno sinteriranje
- viskozno sinteriranje
- vitrifikacija

U slučaju čistog, jednofaznog, polikristaliničnog materijala kao što je α - Al_2O_3, provodi se sinteriranje zelenog tijela ili kompaktiranog praha, uz temperaturu koja je u rangu između 50% i 80% tališta. U slučaju Al_2O_3 talište je na 2073 °C, tako da je temperatura sinteriranja uglavnom između 1400 °C i 1650 °C. Prah se pri takvim temperaturama ne tali, nego dolazi do sljepljivanja čestica, smanjenja poroznosti i povećanja gustoće tijela. To se naziva sinteriranjem u krutoj fazi (ili suho sinteriranje) i ono je korišteno za izradu uzoraka u ovom radu.

Sinteriranje u tekućoj fazi je postupak koji se koristi kada nije moguće postići željenu gustoću ili mikrostrukturu, ili je teško ostvariti potrebnu temperaturu. U tom slučaju se dodaje aditiv koji tvori mali udio tekuće faze između čestica ili zrna i povećava difuznost.

Tlačno sinteriranje postiže se uslijed istovremeno povećanih tlaka i temperature, dok se viskoznim naziva sinteriranje amorfnih materijala u kojima dolazi do difuzije uslijed viskoznog tečenja. Vitrifikacijom se naziva sinteriranje uz prisustvo velikog udjela tekuće faze koja popunjava pore, a nakon sinteriranja ostaje prisutna u izratku kao staklo [18].

Postoje dva često korištena tipa sinteriranja prema tipu ugrijavanja – izotermalno i konstantno ugrijavanje.

Kod izotermalnog sinteriranja, temperatura se naglo povećava do fiksne (izotermalne) temperature sinteriranja, nakon čega se na toj temperaturi drži neko zadano vrijeme. Nakon toga se ohlađuje na sobnu temperaturu.

Kod konstantnog ugrijavanja, uzorak se ugrijava pri konstantnom porastu temperature do zadane temperature sinteriranja, te se zatim ohlađuje na sobnu temperaturu [17].

Procesni parametri sinteriranja su:

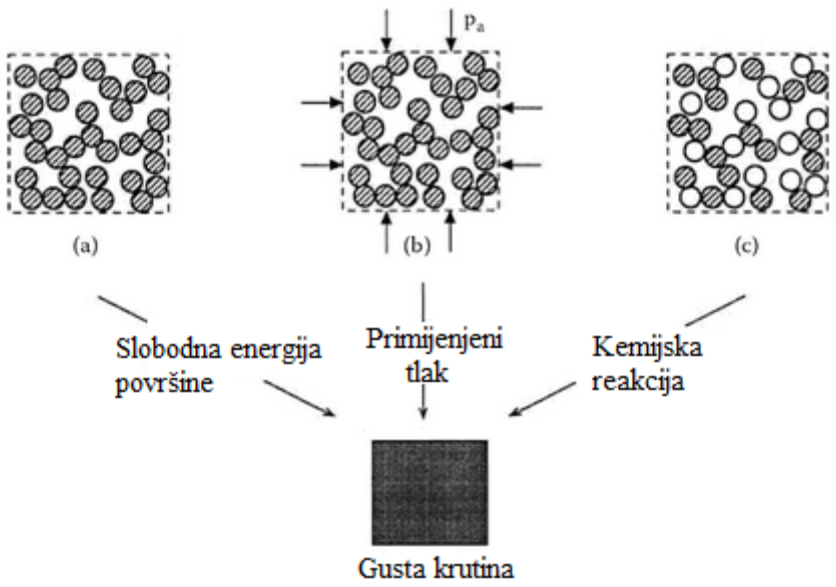
- parametri ovisni o peći
  - temperatura sinteriranja
  - brzina ugrijavanja
  - tlak
  - plinska atmosfera
- parametri ovisni o prahu
  - geometrija čestica
  - sastav smjese praha
- trajanje sinteriranja
- parametri ovisni o sirovcu
  - gustoća
  - homogenost

Nekima od tih parametara lako je upravljati – temperatura, trajanje i brzina ugrijavanja, te tlak i atmosfera mogu se kontrolirati lakše nego prah, koji se u većini slučajeva kupuje gotov. Sa druge strane, parametri ovisni o peći lako se mogu postaviti prije početka procesa sinteriranja [17].

Pokretačke sile sinteriranja su:

- slobodna energija površine
- primjena tlaka
- kemijske reakcije.

Na slici 9 shematski su prikazane pokretačke sile sinteriranja. Proces se može odvijati ukoliko je barem jedna od njih djeluje, u protivnom ne dolazi do sinteriranja.



Slika 9. Pokretačke sile procesa sinteriranja: a) slobodna energija površine, b) primijenjeni tlak, c) kemijska reakcija [18]

Kao što je ranije spomenuto, sinteriranjem se smanjuje količina slobodne energije sustava. Guste krutine imaju nižu slobodnu energiju površine od zasebnih čestica, dok raste energija granice zrna. U odsustvu kemijske reakcije i primjene tlaka, to je dovoljno da dođe do stvaranja stabilne krutine i povećanja gustoće.

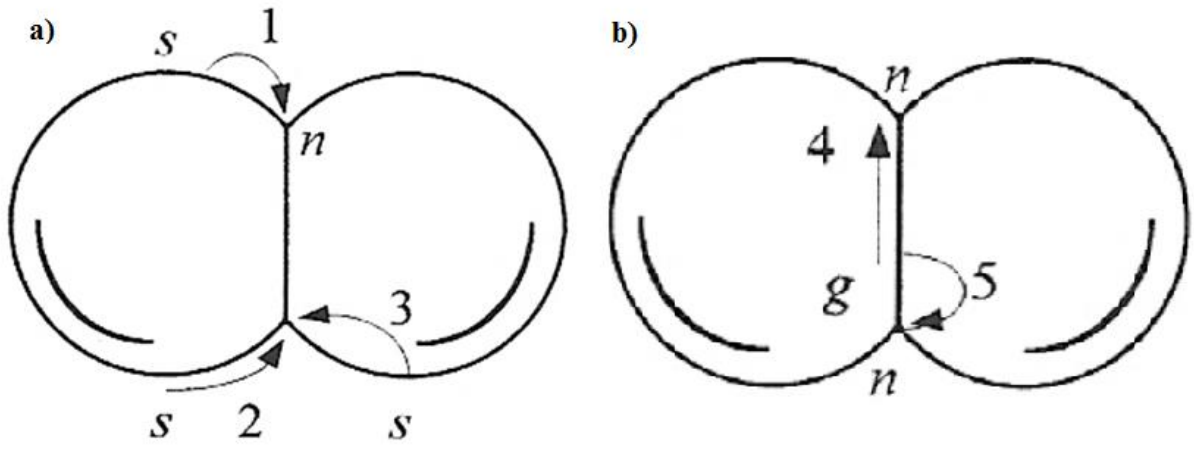
Ukoliko ne dolazi do kemijske reakcije, tlak igra veliku ulogu ukoliko se primjenjuje tijekom značajnog dijela toplinskog procesa sinteriranja. I u tom slučaju slobodna energija površine igra bitnu ulogu, ali značajno manju od tlaka.

Kemijska rekacija može biti pokretačka sila sinteriranja jer pospješuje proces otvrdnjavanja, te uzrokuje značajno veći pad slobodne energije od ostale dvije prethodno navedene pokretačke sile. Unatoč tome, izbjegava se pri pripremi napredne keramike jer otežava kontrolu mikrostrukture [18]

Tijekom sinteriranja javlja se 5 atomskih mehanizama kojima se odvija prijenos mase u kompaktnom prahu. To su:

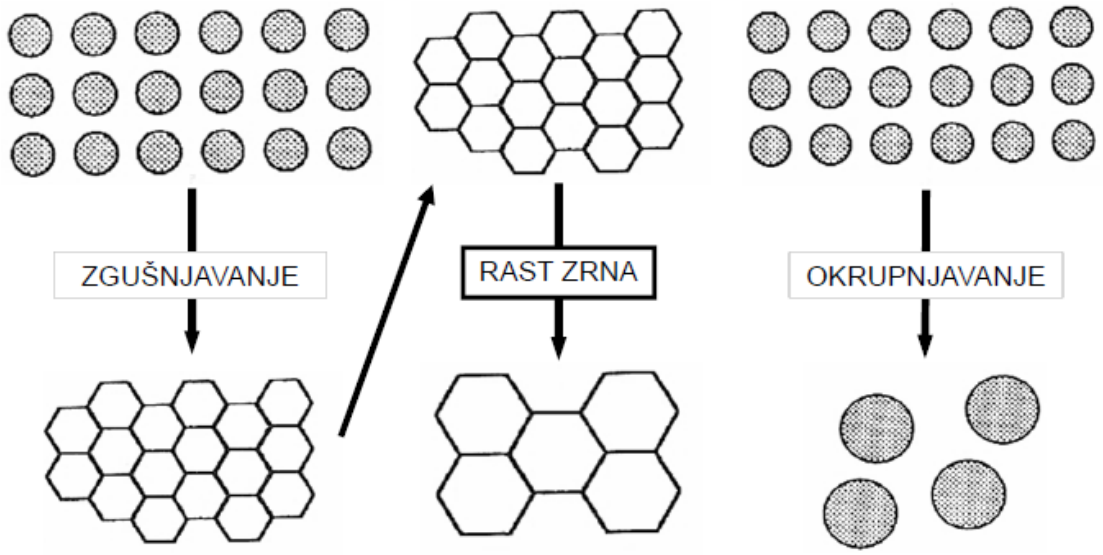
- isparavanje, odnosno kondenzacija (putanja 1 na slici 10 a)
- površinska difuzija (putanja 2 na slici 10 a)

- volumna difuzija, koja se dijeli na prijenos mase od površine do vrata (putanja 3 na slici 10 a) i prijenos mase od granice zrna do područja vrata (putanja 5 na slici 10 b)
- difuzija po granicama zrna, od područja zrna prema vratu (putanja 4 na slici 10 b)
- puzanje i viskozni tok [5].



Slika 10. Atomski mehanizmi koji se javljaju tijekom sinteriranja [5]

Kod suhog sinteriranja čestice mogu sniziti svoju energiju na dva načina – zgušnjavanjem i okrupnjavanjem. Oba mehanizma prikazani su na slici 11.



Slika 11. Mehanizmi snižavanja energije čestica pri suhom sinteriranju - zgušnjavanje i okrupnjavanje [5]

Kod zgušnjavanja čestice se sabijaju, sljepljuju, i uslijed povišene temperature zrna rastu, dok se poroznost i volumen smanjuju. Za zgušnjavanje i rast zrna zaslužni su atomski mehanizmi difuzije po granicama zrna, puzanja te viskoznog toka, kod kojih se masa prenosi sa granice zrna u „vrat“ , odnosno područje pore.

Kod okrupnjavanja velika zrna rastu na račun malih, te ne dolazi do značajnog zgušnjavanja. Na okrupnjavanje utječu atomski mehanizmi kondenzacije, površinske i volumne difuzije, te što su oni intenzivniji, čestice brže okrupnjavaju. Tim mehanizmima je zajedničko da im je prijenos tvari usmjeren od površine prema vratu.

Ta dva mehanizma su u kompeticiji i konačna gustoća ovisi o tome koji proces je bio dominantniji, odnosno čiji atomski mehanizmi prijenosa mase su dominantniji [5].

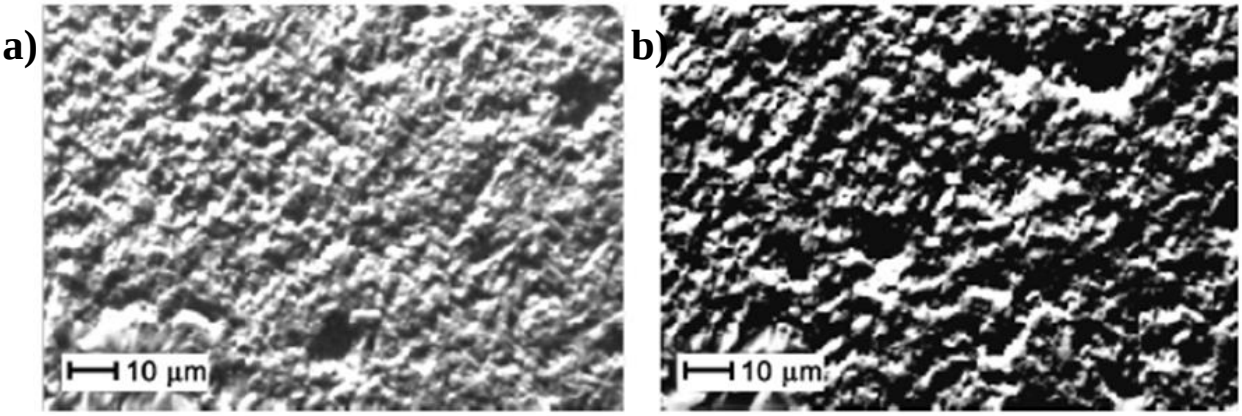
2.4.6. Završna obrada

Za završnu obradu keramičkih proizvoda koriste se dijamantni alati ili laser, zbog velike tvrdoće izratka. U završnu obradu spadaju postupci:

- rezanja
- brušenja
- bušenja
- lepanja
- honanja
- poliranja
- glaziranja
- prevlačenja
- čišćenja
- spajanja
- montaže.

Brušenje, honanje, lepanje i poliranje se koriste za iznimno ravne površine poput brtvenih i kliznih. Njima se poboljšava točnost oblika i stanje površine. Na slici 12 vidi se

razlika u kvaliteti površine nakon obrade lepanjem alatom a) sitnijih reznih zrnaca i b) krupnijih reznih zrnaca [5].



Slika 12. Površina silicijeva karbida obrađena zrncima za lepanje različite finoće - a) F180, b) F800 [5]

2.5. Metoda odzivne površine

Za unapređenje učinkovitosti sustava, procesa ili proizvoda, potrebno ga je optimizirati. Optimizacija u ovom slučaju znači prilagođavanje parametara sustava tako da je postignuti odziv optimalan (odnosno, nalazi se u željenom području – minimalan, maksimalan ili unutar nekog raspona vrijednosti).

Tradicionalne metode praćenja značaja parametara uključuju praćenje utjecaja jednog parametra na proces dok su drugi konstantni, odnosno ispitivanja su jednovarijabilna. Kod takvog ispitivanja postoje dva problema – jedan je da se ne provjerava međudjelovanje parametara, a drugi da je potrebno mnogo uzoraka što znači veći utrošak vremena i novca.

Danas postoje razne multivarijabilne metode optimizacije analize, a jedna od značajnijih je metoda odzivne površine. Metoda odzivne površine je skup matematičkih i statističkih tehnika, temeljenih na prilagođavanju polinomne jednadžbe rezultatima ispitivanja, sa ciljem opisa ponašanja seta podataka. Koristi se kod ispitivanja sa više bitnih parametara, daje uvid u interakciju parametara, te nudi više mogućih planova pokusa koji smanjuju broj potrebnih ispitivanja i uzoraka.

Slika 13 opisuje neke od češćih profila odzivne poršine generiranih iz kvadratnog modela optimizacije sa dvije varijable. Dijagrami prikazuju maksimum (slika 13 a), plato

(slika 13 b), maksimum izvan eksperimentalne domene (slika 13 c), minimum (slika 13 d), te sedlo (slika 13 e) [19].

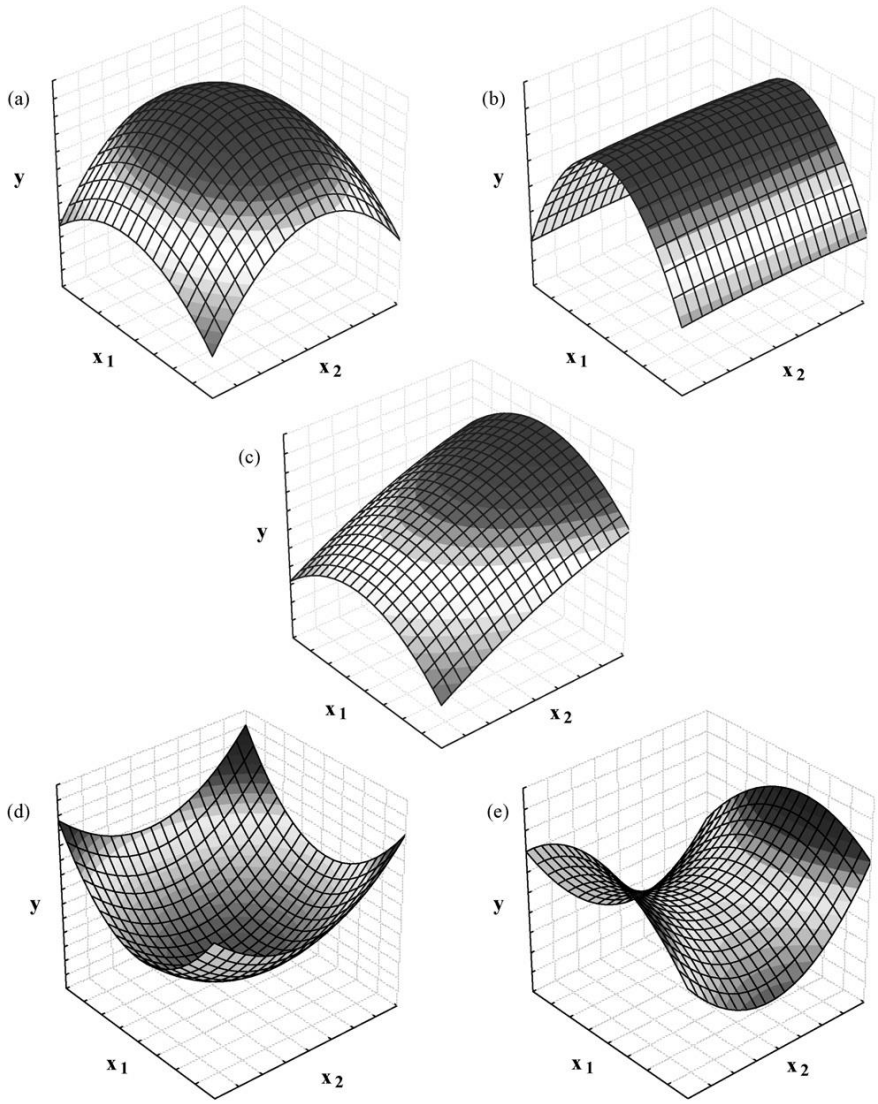
Za uporabu metode odzivne površine potrebno je imati barem dvije nezavisne i barem jednu zavisnu varijablu. Ideja je dobiti uvid u utjecaj nezavisnih varijabli na zavisnu varijablu, što je moguće formulirati u izraz:

$$y = f\,(x_1,x_2) + \varepsilon, \tag{3}$$

pri čemu su x1 i x2 nezavisne varijable (faktori), y je zavisna varijabla (odziv) a ε pogreška ili šum koji se javlja u odzivu.

Očekivana vrijednost odziva, te oblik odzivne površine mogu se izraziti kao [19]:

$$E(y) = (x_1,x_2) \tag{4}$$



Slika 13. Profili odzivne površine generirani iz kvadratnog modela optimizacije sa dvije varijable. Prikazani su maksimum (a), plato (b), maksimum izvan eksperimentalne domene (c), minimum (d), te sedlo (e) [19]

2.5.1. Ključni pojmovi

Eksperimentalna domena označava područje koje je potrebno ispitati, te je definirana minimumima i maksimumima varijabli.

Eksperimentalni dizajn (plan pokusa) je specifični set eksperimenata definiran matricom čije se razine razlikuju u odnosu na broj varijabli. Njime se definira potreban broj ispitivanja i kombinacije faktorskih razina potrebnih za kreiranje odzivne površine.

Faktori nezavisnih varijabli su parametri koji se mogu mijenjati nezavisno jedni o drugima. U ovom radu to su temperatura sinteriranja, brzina rasta temperature te držanje na maksimalnoj temperaturi.

Razine varijable su vrijednosti koje varijabla može poprimiti tijekom eksperimenta. Primjer iz ovog rada je parametar temperature, koji poprima vrijednosti 1600 °C, 1625 °C i 1650 °C.

Odzivi zavisnih varijabli su vrijednosti mjerenih rezultata eksperimenta, što je u ovom slučaju gustoća.

Rezidual je razlika između izračunatih i eksperimentalnih vrijednosti za set podataka. Ukoliko je korišten ispravan matematički model, rezidual je niske vrijednosti [20].

2.5.2. Planovi pokusa kod metode odzivne površine

Metoda odzivne površine daje dobre rezultate i kod eksperimenata čiji se rezultati ne mogu prikazati linearnim funkcijama. U tim slučajevima koriste se planovi pokusa za kvadratne odzivne površine, kao što su:

- faktorski plan pokusa na tri razine
- Box-Behnken plan pokusa
- centralno kompozitni plan pokusa
- plošno centrirani kompozitni plan.

Svi planovi pokusa (osim faktorskog plana, koji pokriva sve moguće kombinacije) služe minimizaciji potrebnog broja točaka za kreiranje odzivne površine, odnosno postizanju optimalne kombinacije točnosti i utroška resursa [20].

2.5.2.1. Faktorski plan pokusa na tri razine

Faktorski planovi se široko primjenjuju u pokusima koji obuhvaćaju nekoliko faktora, a potrebno je ispitati njihov zajednički utjecaj na rezultat. Pod faktorskim planom podrazumijeva se istraživanje svih mogućih kombinacija razina faktora ili varijabla u cjelovitom pokusu.

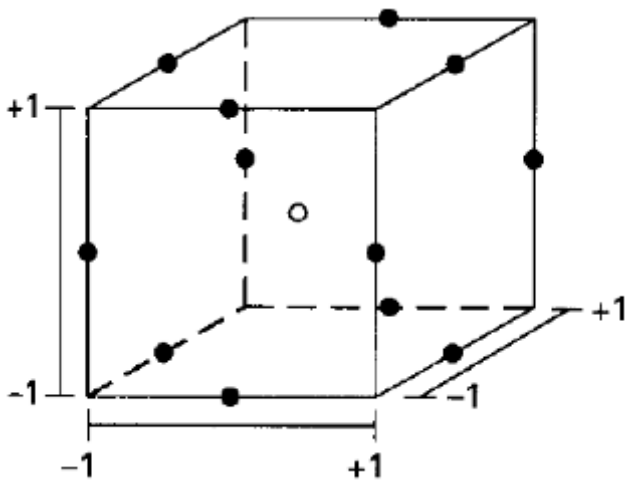
Takvi planovi pokusa nazivaju se $3^k \cdot r$, pri čemu je 3 broj razina svakog od parametara, k je broj samih parametara, a r je broj izvođenja pokusa za svaku kombinaciju razina faktora. Kao što se vidi iz tog izraza, sa brojem parametara broj potrebnih ispitivanja eksponencijalno raste, što ovu metodu čini skupom i vremenski zahtjevnom za veći broj parametara [21, 22].

2.5.2.2. *Box-Behnken plan pokusa*

Box-Behnken spada u skupinu nezavisnih kvadratnih planova pokusa. Nije baziran na punom ili djelomičnom faktorskom planu pokusa, odnosno ne sadrži točke na vrhovima pokusa nego se temelji na otkrivanju glavnih stanja – na polovicama stranica eksperimentalnog prostora, uz centralnu točku. Njegova prednost je što je rotabilan – raspodjela procijenjene varijance mu je ujednačena u svim točkama.

Koristi se kada se ispituju 3 razine svakog faktora, do 4 faktora. Prednost takvog plana je što nije potrebno ispitivati krajnje vrijednosti (vrhove), koje je nekada komplicirano ispitati. Također je smanjen broj stanja pokusa, što štedi vrijeme i novac.

Box-Behnken plan prikazan je na slici 14, na kojoj su razine parametara jednake vrijednostima -1, 0 i 1. Crnim točkama označene su ispitivane vrijednosti na stranicama, te je bijelom točkom označena centralna točka [20].

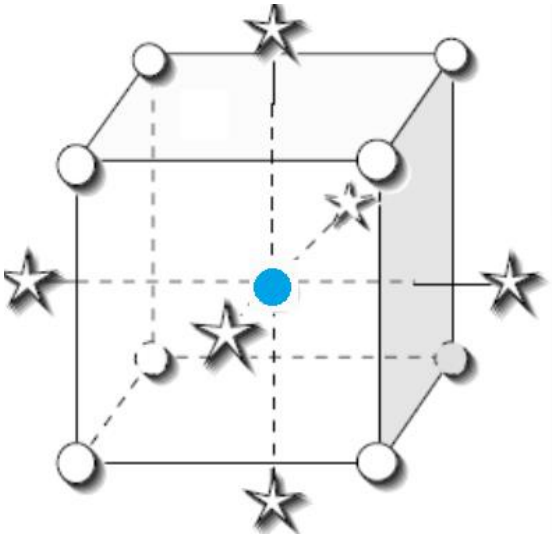


Slika 14. Box-Behnken plan pokusa [20]

2.5.2.3. *Centralno kompozitni plan pokusa*

Centralno kompozitni planovi pokusa se najčešće koriste u metodologiji odzivne površine. Nastali su razvojem postojećih faktorskih planova ($3^k \cdot r$). Vrijednosti se mjere u vrhovima pokusa (prikazano na slici 15 bijelim točkama), u centralnoj točki (prikazano na slici 15 plavom točkom) te na osima, pri udaljenosti od $\alpha = \sqrt{k}$ (prikazano zvjezdicama na slici 15).

Time se dodaju dodatne razine variranja modelu, a udaljenost aksijalnih točaka za vrijednost $\sqrt{k}$ omogućava svojstvo rotabilnosti. Odabir centralne točke ima velik utjecaj na rezultat ispitivanja [20, 22].

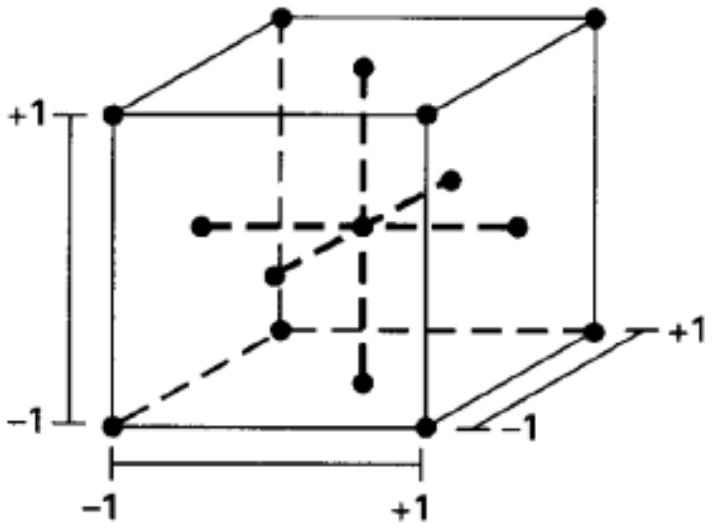


Slika 15. Centralno kompozitni plan pokusa [22]

2.5.2.4. Plošno centrirani kompozitni plan pokusa

Kod plošno centriranog kompozitnog plana pokusa broj točaka jednak je centralno kompozitnom planu pokusa, a razlika je u vrijednosti α koja je u ovom slučaju 1, odnosno točke se nalaze na stranicama (plohama) pokusa.

Razlika je što takav plan pokusa nije rotabilan, tako da se koristi kada prave aksijalne točke na udaljenosti od $\sqrt{k}$ nije moguće izvesti zbog ograničenja praktične prirode, kao što su na primjer tehnološka. Primjer takvog plana pokusa prikazan je na slici 16, pri čemu točke označavaju potrebne vrijednosti [20].



Slika 16. Plošno centrirani kompozitni plan pokusa [20]

2.6. Analitičke metode

2.6.1. Korelacija

Korelacija je mjera povezanosti dviju ili više varijabli. To je metoda kojom se utvrđuje postoji li među varijablama funkcionalna ovisnost. Pearsonov koeficijent korelacije označava se slovom *r*, te može poprimiti vrijednost od -1 do +1, pri *r* <0 označava negativnu korelaciju a *r*>0 označava pozitivnu korelaciju.

Metoda korelacije uspoređuje varijacije dviju ili više varijabli te mjeri odnose među varijacijama, čime se računa jakost veze. Za to se koristi metoda najmanjih kvadrata odstupanja. Izraz za računanje koeficijenta korelacije je, kako slijedi:

$$r = \frac{\sum_i x_i y_i - n\overline{xy}}{\sqrt{\sum_i x_i^2 - n\bar{x}^2} \cdot \sqrt{\sum_i y_i^2 - n\bar{y}^2}} \tag{5}$$

Pri tome je *r* Pearsonov koeficijent korelacije, x_i i y_i su originalne vrijednosti a n je broj parova podataka. Koeficijent korelacije također se može računati i kao drugi korijen koeficijenta determinacije [22].

2.6.2. Determinacija

Koeficijent determinacije označava se sa r^2, a njime se utvrđuje koliko je promjene zavisne varijable objašnjeno promjenom nezavisne varijable. Drugim riječima, ako je, na primjer, r^2 = 0,7, to znači da je 70% promjene zavisne varijable objašnjeno promjenom navedene nezavisne varijable, dok je ostalih 30% uzrokovano drugim faktorima [23].

2.6.3. Regresijska analiza

Regresija definira oblik povezanosti dviju ili više varijabli. Regresijskom analizom se određuje oblik krivulje koji najbolje opisuje zadane podatke. Ta povezanost može biti linearna ili krivolinijska. Potrebno je poznavati zavisnu i nezavisnu varijablu, a osnovni problem je odrediti koeficijente regresije [23].

2.6.4. ANOVA

ANOVA je analiza varijance – postupak usporedbe više uzoraka pri čemu svaki uzorak predstavlja zasebni osnovni skup, tj. populaciju. Analizom varijance provjeravaju se promjene aritmetičkih sredina uzoraka. U proizvodnim uvjetima se koristi za provjeru djelovanja promjene stanja nekog faktora na mjerenu vrijednost.

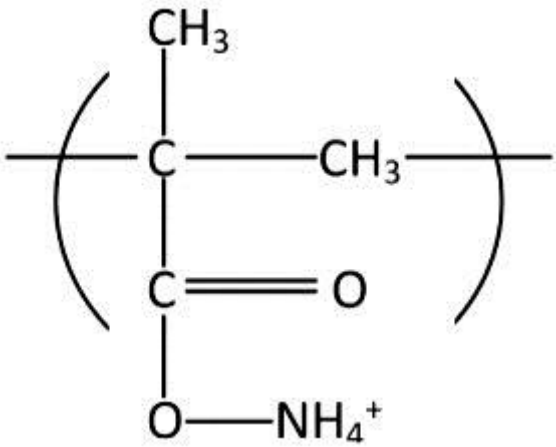
Primjena analize varijance moguća je ako je mjerena varijabla normalno distribuirana i ako su varijance svih promatranih uzoraka jednake.

Postoje dva tipa ANOVA-e – ANOVA sa fiksnim faktorom (određeni broj faktora i njihove razine, primjenjivo samo na razine faktora korištene u modelu) i sa slučajnim faktorom (nasumično odabrane vrijednosti i broj faktora, može se primijeniti na širu populaciju). U ovom radu korišteni su fiksni faktori [23].

3. Eksperimentalni dio

Sva ispitivanja i priprema uzoraka provedeni su u Laboratoriju za inženjersku keramiku na Fakultetu strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu.

Za pripremu keramičke suspenzije korištena je destilirana voda, disperzant Dolapix CE-64 (strukturna formula prikazana je na slici 17) te keramički Al_2O_3 prah (slika 18) visoke čistoće (proizvodač Alcan Chemicals, SAD). Kemijski sastav Al_2O_3 prah, prema deklaraciji proizvođača, prikzan je u tablici 3.



Slika 17. Strukturna formula disperzanta Dolapix CE-64

Slika 18. Al_2O_3 prah, destilirana voda i disperzant Dolapix CE-64

Tablica 3. Kemijski sastav Al_2O_3 praha

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

3.1. Priprema 70-%-tne suspenzije aluminijevog oksida

Pripravljena je 70 %-tne Al_2O_3 vodene suspenzije uz udio disperzanta Dolapix CE-64 od 0,2 % mase suhe tvari. Sastav suspenzija prikazan je u tablici 4.

Tablica 4. Sastav 70 %-tne vodene Al_2O_3 suspenzije

m **(Al_2O_3), g**	***V*** **(voda), mL**	***w*** (Dolapix CE-64)***, %**	***m*** (Dolapix CE 64)**, g**
96	**40**	**0,2**	**0,192**

* na masu suhe tvari

Odgovarajuća količina disperzanta Dolapix-CE 64 (tablica 4) otopi se u destiliranoj vodi. Potom se ulije u posudu za homogenizaciju te se uz miješanje staklenim staklenim štapićem dodaje keramički prah. Nakon što se sve izmiješa dodaje se 10 Al_2O_3 kuglica. Kuglice i posuda su izrađene od aluminijevog oksida da bi se izbjegla kontaminacija suspenzije. Na slici 19 prikazana je 70 %-tna Al_2O_3 suspenzija, Al_2O_3 kuglice, posuda za homogenizaciju (unutarnji dio posude je od Al_2O_3 keramike), te planetarni kuglični mlin.

Slika 19. 70 %-tna Al_2O_3 suspenzija, Al_2O_3 kuglice, posuda za homogenizaciju (unutarnji dio posude je od Al_2O_3 keramike), te planetarni kuglični mlin Retsch PM 100

Planetarni kuglični mlin, kao što mu i samo ime kaže, funkcionira na principu planetarnog sustava. Homogenizacijska posuda vrti se oko središnje osi i oko svoje osi brzinom od 300 okretaja u minuti tijekom 90 minuta. Nakon završetka procesa kuglice iz pripravljene suspenzije uklanjaju sitom, a suspenzija se premješta u mjernu čašu radi lakšeg rukovanja. Pri procesu homogenizacije dolazi do nastanka mjehurića zraka koje je potrebno ukloniti prije mjerenja viskoznosti.

Za uklanjanje mjehurića zraka koji su nastali procesom homogenizacije i zaostalih aglomerata, korištena je ultrazvučna kupelj BRANSONIC 220 tijekom 15 minuta pri frekvenciji 50 kHz i snazi 120 W.

3.2. Oblikovanje aluminijeve oksidne keramike lijevanjem u gipsani kalup

Nakon homogenizacije, 70 %-tne Al_2O_3 vodena suspenzija je odijeljena od kuglica, te zatim je izlivena u gipsane kalupe, kako je prikazano na slici 20, i ostavljena tako 24 sata.

Slika 20. Odjeljivanje suspenzije od kuglica i lijevanje suspenzije u gipsani kalup

Po otvaranju kalupa, sirovci su izrezani na kvadre, te nožem i brusnim papirom obrađeni na približno pravilan oblik te glatku površinu. Urezane su im numeričke oznake uzorka.

3.3. Plan pokusa

Sirovci su sinterirani u peći na temelju Box-Behnken dizajna za metodu odzivne površine, pomoću programskog paketa DX7 Software Design Expert [24, 25, 26, 27]. Plan pokusa je prikazan u tablici 5, a odzivna veličina je gustoća (g/cm^3). Kao što se vidi iz plana pokusa, potrebno je ispitati 13 točaka (odnosno 17, s time da se jedna od njih (točka 5) ponavlja 5 puta – to je centralna točka) za konstrukciju odzivne površine umjesto maksimalnog broja pokusa što bi u ovom slučaju bilo 27, jer postoje 3 faktora koji se mjere na 3 razine, što se naziva 3^3 faktorskim planom pokusa.

Tablica 5. Plan pokusa

	Faktor 1	**Faktor 2**	**Faktor 3**
	A: temperatura	B: brzina ugrijavanja	C: vrijeme
	°C	°C/min	h
1	1650	5	2
2	1600	7	4
3	1625	3	6
4	1625	7	6
5	1625	5	4
6	1600	3	4
7	1650	7	4
8	1650	5	6
9	1600	5	2
10	1600	5	6
11	1625	7	2
12	1650	3	4
13	1625	3	2

Za svaku kombinaciju napravljena su 3 obratka čija gustoća je mjerena, kako bi rezultati bili precizniji. Korištena je aritmetička sredina gustoće tih obradaka.

3.4. Sinteriranje uzoraka

Prema planu pokusa, varirana su 3 parametra sinteriranja (faktori):

- Temperatura sinteriranja
- Trajanje sinteriranja
- Brzina ugrijavanja

Za svaki od parametara određene su 3 vrijednosti u rangu uobičajenih pri sinteriranju Al_2O_3 keramike. Cilj je pronaći kombinaciju parametara koja daje najbolje rezultate po pitanju gustoće sinterirane Al_2O_3 keramike.

3.4.1. Variranje parametra temperature sinteriranja (faktor A)

Za vrijednosti temperature sinteriranja uzete su vrijednosti:

- 1600 °C
- 1625 °C
- 1650 °C

3.4.2. Variranje parametra vremena trajanja sinteriranja (faktor B)

Za vrijednosti trajanja sinteriranja uzete su vrijednosti:

- 2 sata
- 4 sata
- 6 sati

3.4.3. Variranje parametra brzine ugrijavanja pri sinteriranju (faktor C)

Za vrijednosti brzine ugrijavanja uzete su vrijednosti:

- 3 °C/min
- 5 °C/min
- 7 °C/min

3.5. Ispitivanje uzoraka

Gustoća uzoraka izmjerena je na analitičkoj vagi Mettler Toledo JP703C.

3.6. Analiza uzoraka

Ovisnost gustoće o parametrima sinteriranja analizirana je uz pomoć programskog paketa Design-Expert 11. U izborniku je odabrana odzivna površina kao metoda analize, te Box-Behnken kao plan pokusa.

Odabrana su 3 numerička faktora - temperatura sinteriranja, trajanje sinteriranja i brzina ugrijavanja. Ispitivanja su rađena u jednom bloku. Za sve kombinacije faktora (nabrojane u tablici 5) unešene su izmjerene vrijednosti gustoće uzoraka.

4. Rezultati i rasprava

4.1. Provjera valjanosti modela

U slučajevima kada je odabrani plan adekvatan za procjenu koeficijenata modela, on mora sadržavati dovoljan broj točaka. Ukoliko nema dovoljno točaka ili su one krive, uvode se zamjenske točke. To kod ovog modela nije slučaj.

Da bi se plan smatrao dobrim, mora sadržavati barem 3 stupnja slobode nedostatka modela i 4 stupnja slobode za pogrešku. U ovom slučaju ima ih upravo toliko. Veći stupnjevi slobode povećavaju razliku između adekvatnih i neadekvatnih modela.

Koeficijent determinacije R_i^2 provjerava jesu li parametri u međusobnoj korelaciji, što može dovesti do lošeg modela i nepouzdanih rezultata. U idealnom slučaju (i u ovom modelu također), vrijednost R_i^2 je 0 za za sva 3 faktora (A, B, C) i njihovu kombinaciju AC, koja je jedina značajna za model.

Faktori standardne pogreške i povećanja varijance *(VIF,* engl. *Standard Error and Variance Inflation Factors*) u idealnom slučaju iznose 1. *VIF* se može izraziti kao:

$$VIF = \frac{1}{(1-R_i^2)^2} \tag{6}$$

Ukoliko je njihov iznos veći od 10, treba provjeriti valjanost modela, a ukoliko je veći od 1000 nije moguće dobiti valjani model U ovom modelu, *VIF* iznosi 1 za sva 3 faktora (A, B, C) i njihovu kombinaciju AC, koja je jedina značajna za model.

S obzirom na uvjetni broj korelacijske matrice, koji u ovom slučaju iznosi 1, nema multikolinearnosti i model je ortogonalan, što je poželjno.

4.2. Ovisnost gustoće Al_2O_3 keramike o parametrima sinteriranja

Rezultati izmjerene srednje vrijednosti gustoće sinterirane Al_2O_3 keramike za pojedine parametre sinteriranja prikazani su u tablici 6. U prilogu 1 prikazane su vrijednosti svih mjerenja gustoće sinterirane Al_2O_3 keramike.

Tablica 6. Srednje vrijednosti gustoće sinterirane Al_2O_3 keramike za pojedine parametre sinteriranja

Temperatura sinteriranja (°C)	Brzina ugrijavanja (°C/min)	Trajanje sinteriranja (h)	Gustoća (g/cm^3)
1600	7	4	3,836
1600	3	4	3,854
1600	5	2	3,879
1600	5	6	3,869
1625	3	6	3,891
1625	7	6	**3,893**
1625	5	4	3,885
1625	7	2	3,844
1625	3	2	**3,833**
1650	5	2	3,841
1650	7	4	3,887
1650	5	6	3,887
1650	3	4	3,885

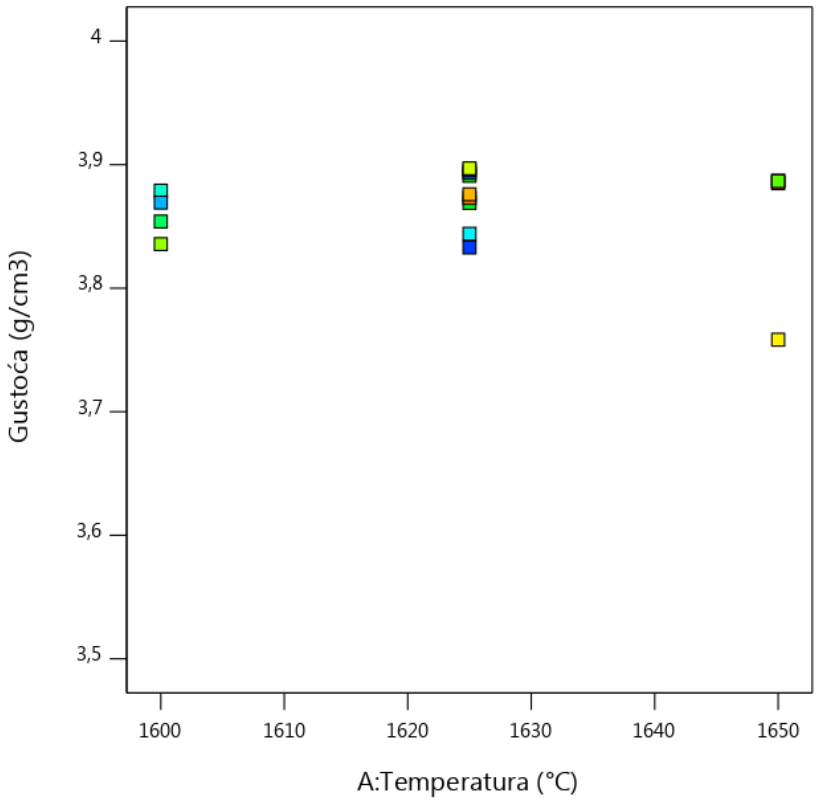
Izmjerene vrijednosti gustoće su u intervalu od 3,833 g/cm^3 do 3,893 g/cm^3. Može se uočiti da je raspon vrijednosti gustoće sinterirane aluminijeve oksidne keramike vrlo mali, te iznosi 1,0157.

4.2.1. Linearna korelacija gustoće Al_2O_3 keramike i jednog parametra sinteriranja

Ispitana je direktna linearna korelacija gustoće i svakog pojedinačnog parametra sinteriranja.

4.2.1.1. *Linearna korelacija gustoće Al_2O_3 keramike i temperature*

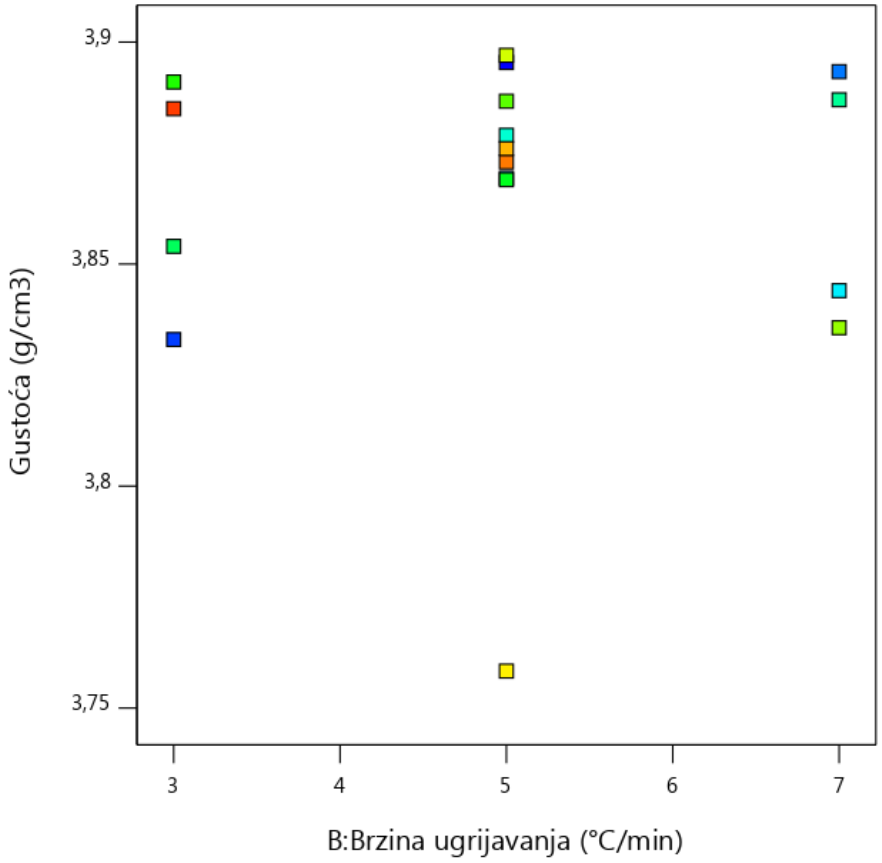
Slika 21 prikazuje odnos gustoće Al_2O_3 keramike (y-os) o temperaturi sinteriranja (x-os). Izračunat koeficijent linearne korelacije r = -0,054. Prema tome je moguće zaključiti da je linearna korelacija te dvije varijable zanemariva. Sa porastom temperature raste rasipanje vrijednosti gustoće.



Slika 21. Linearna korelacija gustoće Al_2O_3 keramike i temperature

4.2.1.2. Linearna korelacija gustoće Al_2O_3 keramike i brzine ugrijavanja

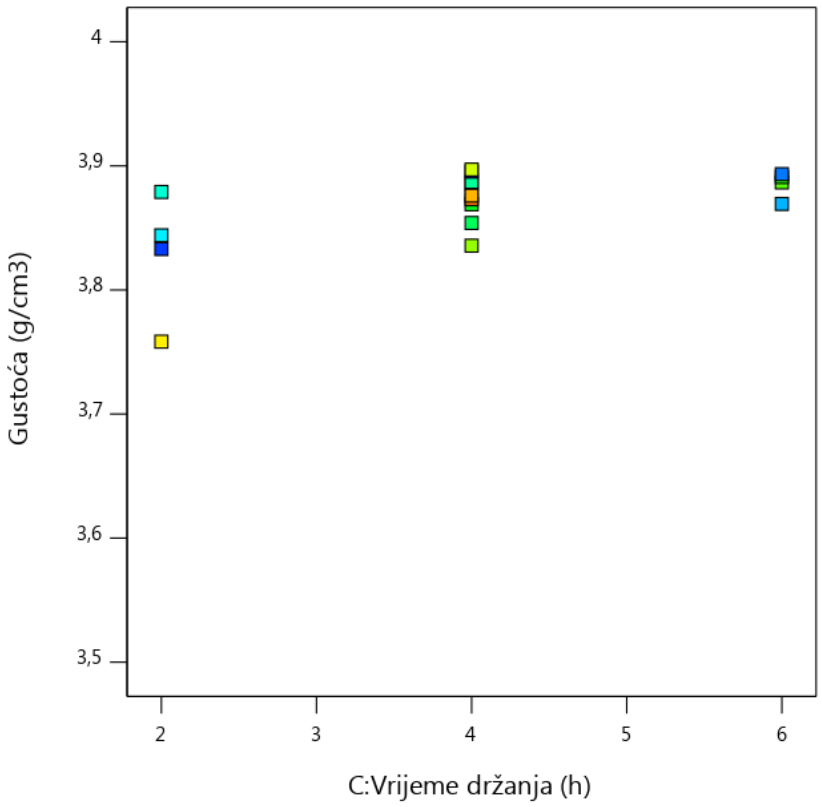
Slika 22 prikazuje odnos gustoće Al_2O_3 keramike (y-os) o brzini ugrijavanja (x-os). Izračunat koeficijent linearne korelacije r = -0,008. Prema tome je moguće zaključiti da je linearna korelacija te dvije varijable zanemariva.



Slika 22. Linearna korelacija gustoće Al_2O_3 keramike i brzine ugrijavanja

4.2.1.3. Linearna korelacija gustoće Al_2O_3 keramike i trajanja držanja na temperaturi sinteriranja

Slika 23 prikazuje odnos gustoće Al_2O_3 keramike (y-os) o trajanju držanja na temperaturi sinteriranja (x-os). Izračunat koeficijent linearne korelacije r = 0,580. Prema tome je moguće zaključiti da je linearna korelacija te dvije varijable srednje jačine. Pri dužem trajanju držanja na temperaturi sinteriranja, rasipanje vrijednosti gustoće Al_2O_3 keramike se smanjuje.



Slika 23. Linearna korelacija gustoće Al_2O_3 keramike i trajanja držanja na temperaturi sinteriranja

4.2.2. 3D prikaz odnosa gustoće Al_2O_3 keramike i dva parametra sinteriranja

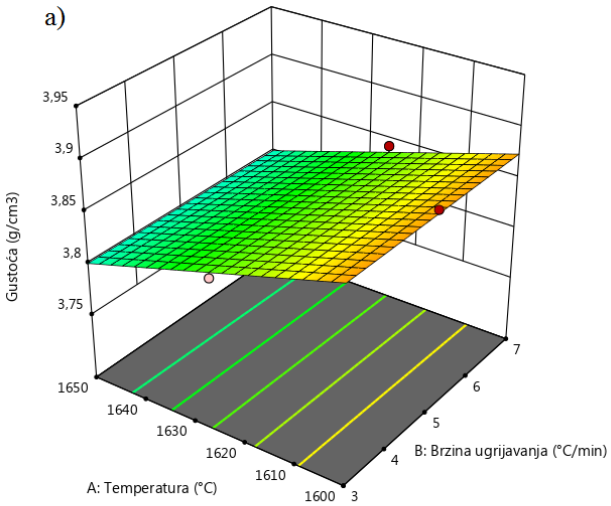
4.2.2.1. 3D prikaz odnosa gustoće Al_2O_3 keramike, temperature i brzine ugrijavanja

Kao što se vidi iz 3D prikaza, očekivani iznos gustoće Al_2O_3 keramike pri variranju brzine ugrijavanja i temperature sinteriranja gotovo i ne ovisi o brzini ugrijavanja. Oblik plohe se ne mijenja sa promjenom konstantnog parametra trajanja držanja, mijenja se samo nagib u prostoru.

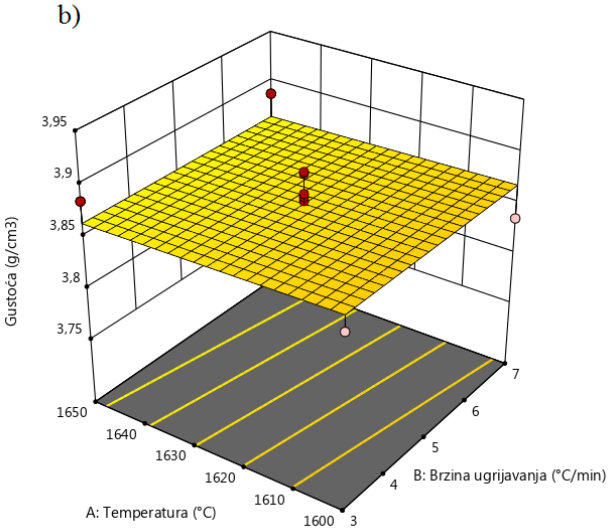
Na slici 24 prikazani su rezultati analize odnosa gustoće Al_2O_3 keramike,temperature i brzine ugrijavanja pri konstantnom parametru trajanja sinteriranja od (a) 2 h, (b) 4 h i (c) 6 h.

Pri najkraćem trajanju držanja (2 h, slika 24 a) gustoća je viša pri nižim temperaturama. Kod duljeg trajanja držanja na temperaturi sinteriranja (6 h, slika 24 c), vrijednost gustoće raste sa porastom temperature sinteriranja. Kod sinteriranja u trajanju od 4 sata, slika 24 b), vrijednost gustoće Al_2O_3 keramike gotovo se ne mijenja pri različitim temperaturama sinteriranja.

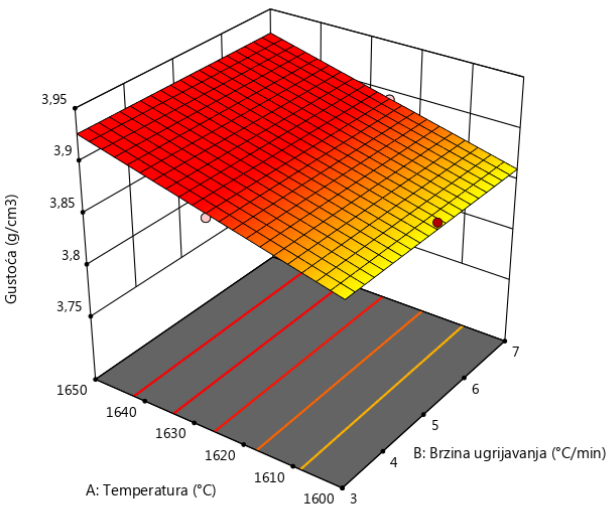
a)


Gustoća (g/cm3)
3,95
3,9
3,85
3,8
3,75
1650
1640
1630
1620
1610
1600
A: Temperatura (°C)
3
4
5
6
7
B: Brzina ugrijavanja (°C/min)

b)


Gustoća (g/cm3)
3,95
3,9
3,85
3,8
3,75
1650
1640
1630
1620
1610
1600
A: Temperatura (°C)
3
4
5
6
7
B: Brzina ugrijavanja (°C/min)

c)


Gustoća (g/cm3)
3,95
3,9
3,85
3,8
3,75
1650
1640
1630
1620
1610
1600
A: Temperatura (°C)
3
4
5
6
7
B: Brzina ugrijavanja (°C/min)

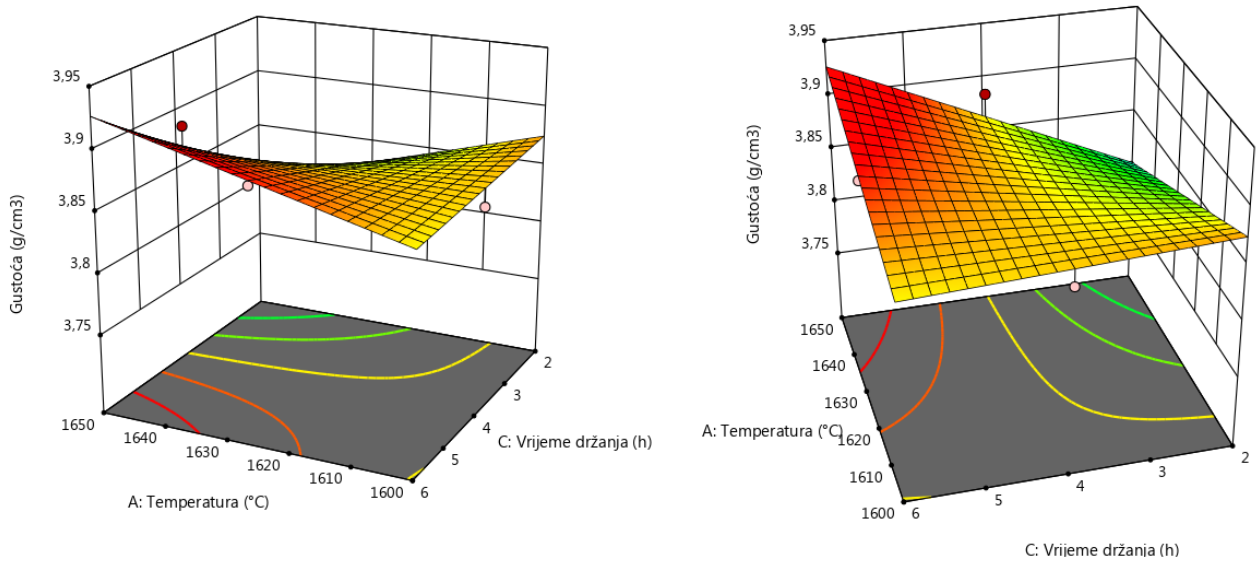
Slika 24. 3D prikaz odnosa gustoće Al_2O_3 keramike, temperature i brzine ugrijavanja pri konstantnom parametru trajanja sinteriranja od (a) 2 h, (b) 4 h i (c) 6 h

4.2.2.2. 3D prikaz odnosa gustoće Al_2O_3 keramike, temperature i trajanja držanja na temperaturi sinteriranja

Utjecaj temperature i trajanja držanja je zanimljiv – maksimalna gustoća Al_2O_3 keramike postiže se kod najviše temperature sinteriranja i najduljeg trajanja držanja, ali najniža vrijednosti gustoće postižu se pri najvišoj temperaturi sinterianja i najkraćem držanju, a niže vrijednosti postižu se i kod najdužeg držanja i najniže temperature sinteriranja. Sa druge strane, pri najkraćem držanju i najnižoj mjerenoj temperaturi, pojavljuje se rast.

Iz toga je moguće zaključiti da je u pitanju krivulja oblika sedla. Razlike u vrijednosti gustoće Al_2O_3 keramike su znatne, ovisno o variranju oba parametra.

Ova kombinacija je, zbog oblika, prikazana na dva dijagrama na slici 25 radi bolje vidljivosti. Promjena konstantne vrijednosti brzine ugrijavanja ne utječe vidljivo na dijagrame.



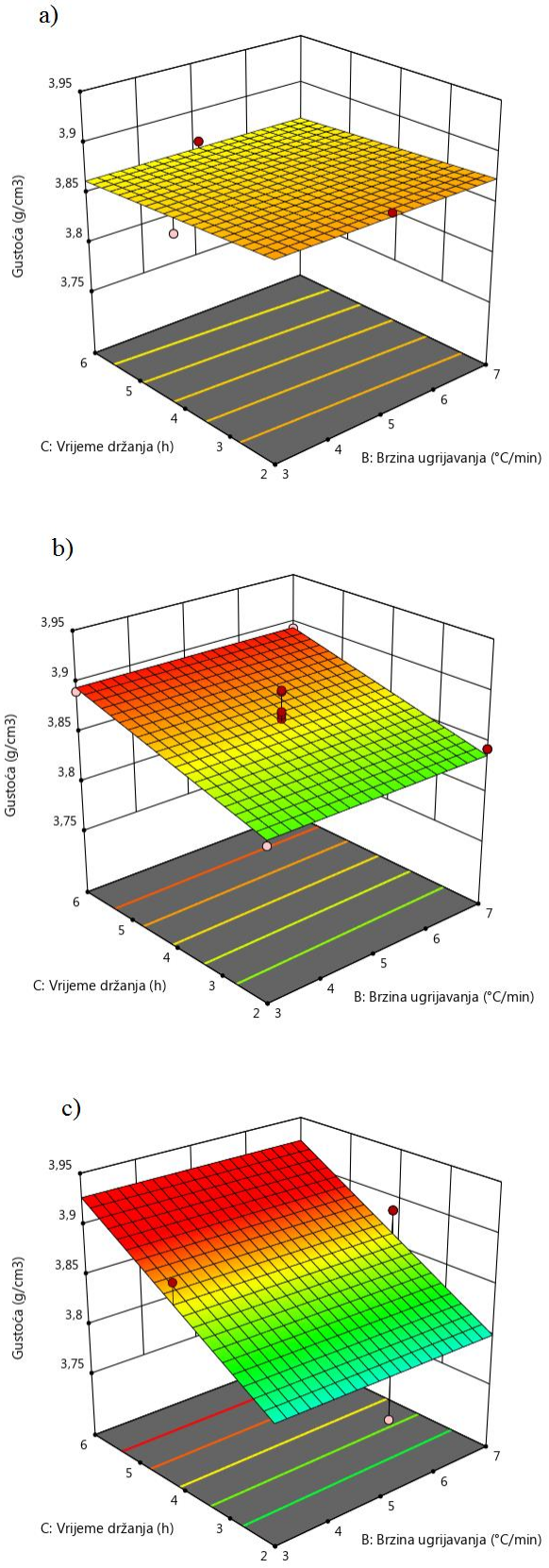
Slika 25. 3D prikaz odnosa gustoće Al_2O_3 keramike, temperature i trajanja držanja na temperaturi sinteriranja iz dva kuta gledanja

4.2.2.3. 3D prikaz odnosa gustoće Al_2O_3 keramike, brzine ugrijavanja i trajanja držanja na temperaturi sinteriranja

Iz dijagrama na slici 26 vidljivo je da se gustoća Al_2O_3 keramike mijenja u odnosu na vrijeme držanja, odnosno pravilno raste sa porastom trajanja držanja na temperaturi sinteriranja (osim za temperature ispod 1604 °C, gdje lagano pada pri duljem trajanju držanja). Brzina ugrijavanja, prema rezultatima istraživanja, ne utječe značajno na vrijednost gustoće Al_2O_3 keramike.

Na slici 26 prikazana su tri dijagrama ovisnosti gustoće Al_2O_3 keramike o brzini ugrijavanja i trajanju držanja – slika 26 a pri najnižoj ispitivanoj temperaturi (1600 °C, slika 26 b) pri temperaturi od 1625 °C i s maksimalnom ispitivanom temperaturom sinteriranja (1650 °C, slika 26 c).

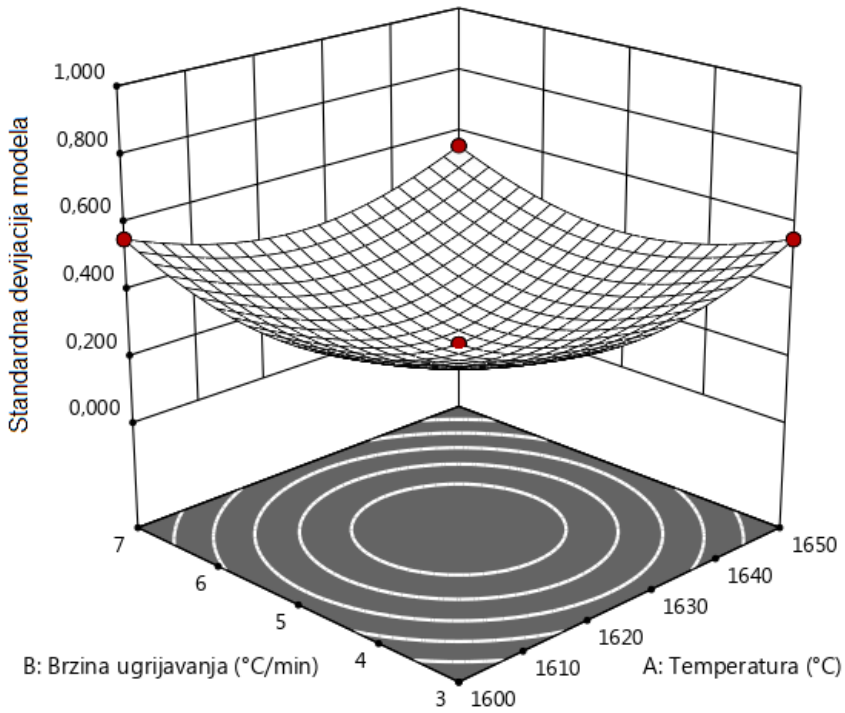
Sa promjenom vrijednosti konstante parametra temperature sinteriranja, mijenja se nagib plohe, odnosno ovisnost gustoće o trajanju držanja. Što je temperatura sinteriranja viša, to je veći nagib, odnosno jači utjecaj vremena držanja na temperaturi sinteriranja na gustoću Al_2O_3 keramike. Utjecaj brzine ugrijavanja je zanemariv.



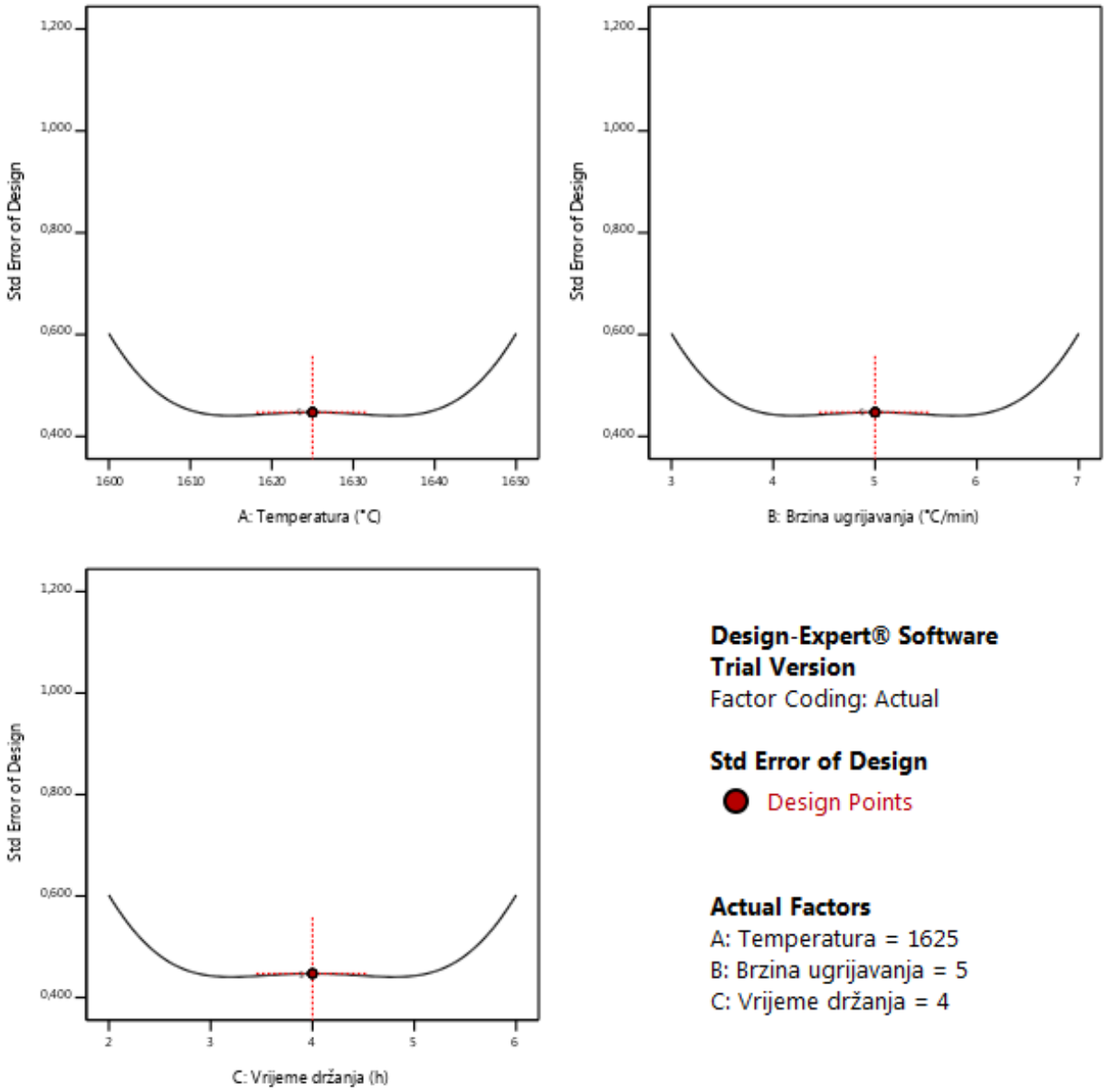
Slika 26. 3D prikaz odnosa gustoće Al_2O_3 keramike, brzine ugrijavanja i trajanja držanja na temperaturi sinteriranja pri temperaturi od (a) 1600 °C, (b) 1625 °C i (c) 1650 °C

4.3. Distribucija procijenjene varijance modela

Slika 27 prikazuje distribuciju procijenjene varijance modela u prostoru omeđenom glavnim razinama faktora. Prema [16], iz toga je vidljivo da je preciznost u centru pokusa izvrsna (greška je vrlo niska), ali preciznost pada prema rubnim vrijednostima pokusa. To čini Box-Behnken model dobrim za ispitivanje unutar područja pokusa, i nepouzdanijim od ostalih modela za područje izvan granica pokusa. To potvrđuje i slika 28, na kojoj je prikazan utjecaj pojedinih parametara (A, B, C) na porast procijenjene varijance – ona raste prema graničnim vrijednostima.



Slika 27. Distribucija procijenjene varijance modela



Slika 28. Porast procijenjene varijance s obzirom na vrijednost pojedinih parametara

4.4. ANOVA

Provedena je trofaktorska analiza varijance na tri razine. Zbog vrlo niskog omjera najvećeg i najmanjeg odziva (omjer iznosi 1,0157), nije korištena nijedna matematička transformacija. S obzirom na to da Box-Behnken metoda nije pogodna za kubne i modele višeg reda, opcije su bile linearni, linearni sa dodanim interakcijama prvog reda (2FI) te kvadratni model.

Korišten je model najvišeg reda sa značajnim rezultatom, odnosno je modificirani linearni model sa dodanim interakcijama prvog reda. U modelu je korištena samo jedna interakcija faktora (AC – odnosno temperature i vremena držanja), a ostale su dvije isključene zbog niske *p*-vrijednosti, odnosno rezultata koji nije značajan.

Kod takvog modela *p*-vrijednost iznosi 0,0216. Da bi model bio značajan, *p*-vrijednost modela mora iznositi manje od 0,05.

Za nedostatak modela *p*-vrijednost iznosi 0,0655, odnosno nije značajna. Da bi model dobro odgovarao dobivenim podacima, ta vrijednost mora biti veća od 0,05.

Prema rezultatima ANOVA-e, daleko najznačajniji faktor od tri promatrana je vrijeme držanja na temperaturi sinteriranja. Temperatura i brzina ugrijavanja nemaju značajan utjecaj na odziv, odnosno gustoću. ANOVA tablica dobivena programskim paketom Design – Expert 11 prikazana je u tablici 7.

Tablica 7. ANOVA analiza modela

Izvor varijabilnosti	**Suma kvadrata odstupanja**	**Stupnjevi slobode**	**Srednji kvadrat odstupanja**	***F*-vrijednost**	***p*-vrijednost**	
Model	0,0112	4	0,0028	4,31	0,0216	značajno
A - Temperatura	0,0001	1	0,0001	0,0849	0,7757	
B - Brzina ugrijavanja	$1{,}13 \cdot 10^{-6}$	1	$1{,}13 \cdot 10^{-6}$	0,0017	0,9675	
C - Vrijeme držanja	0,0064	1	0,0064	9,83	0,0086	
AC	0,0048	1	0,0048	7,33	0,019	
Rezidual	0,0078	12	0,0006			
Nedostatak modela	0,0071	8	0,0009	5,14	0,0655	nije značajno
Pogreška	0,0007	4	0,0002			
Ukupno	0,019	16				

4.4.1. *Formula za računanje iznosa gustoće*

Iznos gustoće (ρ) može se izračunati prema formuli modeliranoj iz dobivenih rezultata:

gustoća [g/cm^3]= +8,46634

-0,002865 × temperatura [°C]

-0,000187 × brzina ugrijavanja [°C/min]

-1,10713 × vrijeme držanja [h]

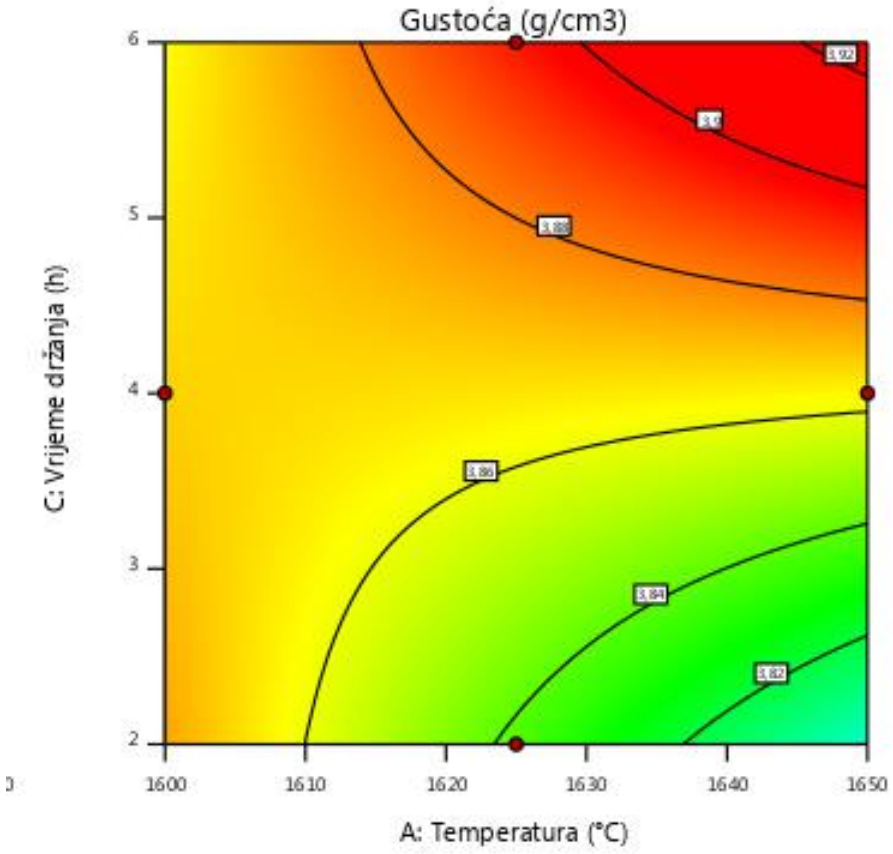
+0,00069 × temperatura [°C] × vrijeme držanja [h]

4.4.2. *Optimiranje iznosa gustoće*

Prema dobivenim rezultatima i pomoću programskog paketa Design – Expert 11, modeliran je dijagram (slika 29) koji prikazuje kretanje vrijednosti gustoće Al_2O_3 keramike u ovisnosti o parametrima temperature sinteriranja i trajanja držanja na temperaturi sinteriranja. Na slici 29 crvenom bojom prikazano je područje više gustoće Al_2O_3 keramike, a zelenom područje niže gustoće Al_2O_3 keramike.

Najviše vrijednosti gustoće Al_2O_3 keramike pojavljuju se pri dugotrajnijem sinteriranju na višim temperaturama, a najviša vrijednost gustoće dobivena je pri najvišoj ispitivanoj temperaturi (1650 °C) i pri najduljem trajanju držanja na temperaturi sinteriranja (6 h). Utjecaj brzine ugrijavanja je minimalan (zanemariv) i ne čini vidljivu razliku na dijagramu.

Najviša vrijednost gustoće Al_2O_3 keramike, u iznosu od 3,893 g/cm^3, ostvarena je pri sinteriranju na 1625 °C tijekom 6 sati, uz brzinu ugrijavanja od 7 °C/min.



Slika 29. Kretanje vrijednosti gustoće Al_2O_3 keramike ovisno o temperaturi sinteriranja i vremenu držanja na temperaturi sinteriranja. Crvena boja označava područje više gustoće, a zelena područje niže gustoće Al_2O_3 keramike

5. Zaključak

Iz dobivenih rezultata slijedi da je najznačajniji faktor koji određuje gustoću sinteriranih izradaka od aluminijeve oksidne keramike vrijeme držanja na temperaturi sinteriranja. Temperatura sinteriranja također ima utjecaja na rezultat iako u znatno manjoj mjeri od trajanja, te je bitno uzeti u obzir i njihovu interakciju. Brzina ugrijavanja nije pokazala značajan utjecaj na konačnu gustoću.

Najviša vrijednost gustoće Al_2O_3 keramike, u iznosu od 3,893 g/cm^3, ostvarena je pri sinteriranju na 1625 °C tijekom 6 sati, uz brzinu ugrijavanja od 7 °C/min.

Potrebno je uzeti u obzir da je ovo ispitivanje rađeno na vrlo uskom spektru parametara, te da je korištena Box Behnken metoda planiranja pokusa koja, iako omogućuje detaljnu analizu unutar ispitivanog područja, nije prikladna za ekstrapolaciju.

Spektar ispitivanih parametara prilagođen je najčešće korištenim vrijednostima, te su rezultati primjenjivi za primjenu u praksi.

Sinteriranje pri bilo kojoj kombinaciji ovih parametara daje vrlo slične rezultate – omjer najviše i najniže postignute gustoće Al_2O_3 keramike je samo 1,0157 – da ukoliko iznimno visoka ili niska gustoća nije prioritet, precizno postavljanje parametara (u navedenom području) neće značajno utjecati na nju.

Literatura

[1] Marković, I.*: Utjecaj temperature sinteriranja na tvrdoću aluminij oksidne keramike*. Završni rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, 2009. http://repozitorij.fsb.hr/563/, preuzeto 1.11.2018.

[2] Somiya, S.: *Advanced Technical Ceramics*. Academic Press, Inc., 1984.

[3] Carter, C.B., Norton, G.M.: *Ceramic Materials: Science and Engineering*. Springer Science+Businesss Media New York, 2013.

[4] Basu, B., Balani, K.: *Advanced Structural Ceramics*. The American Ceramic Society, 2011.

[5] Ćurković, L.: Nastavni materijali za kolegij Keramika, beton i drvo. Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, 2017.

[6] Filetin, T.; Kramer, I.: *Tehnička keramika*. Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, 2005.

[7] Boch, P., Niepce, J.C.: *Ceramic Materials: Processes, Properties, and Applications*. 95-259, John Wiley & Sons, 2010.

[8] Heimann, R.B.: *Classic and Advanced Ceramics: From Fundamentals to Applications*. 175-245, John Wiley & Sons, 2010.

[9] Dolić, N.: *Metalurgija aluminija.* Nastavni materijali, Metalurški fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2015.

[10] Shirai, T., Watanabe, H., Fuji, M., Takahashi, M.: *Structural Properties and Surface Characteristics on Aluminum Oxide Powders*. Ceramics Research Lab, 2009 (9).

[11] Mohsin, A.A.: *Residual Stress and Fracture in High Temperature Ceramics*. Doctoral thesis, Faculty of Engineering and Physical Sciences, The University of Manchester, 2012.

[12] Ćurković, L., Fudurić Jelaĉa, M., Kurajica, S.: *Corrosion behavior of alumina ceramics in aqueous HCl and H2SO4 solutions*. Corrosion Science, 50, 2008.

[13] Pyda, W.: *Theory and practice of ceramic processes*. Lecture III/IV, Faculty of materials science and ceramics, AGH University of Science and Technology, Krakow, 2018.

[14] Zhu, X., Yang, W.: *Mixed Conducting Ceramic Membranes: Fundamentals, Materials and Applications*. 118-120, Springer, 2016.

[15] Andrić, I.: *Reološka svojstva kompozitne keramike za oblikovanje postupkom lijevanja*. Diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, 2012. http://repozitorij.fsb.hr/9015/, preuzeto 1.11.2018.

[16] Briševac, D.: *Karakterizacija Al_2O_3 suspenzija stabiliziranih polielektrolitnim disperzantom*. Završni rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, 2012. http://repozitorij.fsb.hr/8325, preuzeto 1.11.2018.

[17] Ng, S.H., Hull, J.B., Henshall, J.L.*: Machining of a novel Alumina/Cyanoacrylate green ceramic compacts*. Journal of material processing technology, 175(1-3) 299-305, 2006.

[18] Rahaman, M.N.: *Sintering of Ceramics*. CRC Press, USA, 2007.

[19] Almeida Bezerra, M., Erthal Santelli, R., Padua Oliveira, E., Silveira Villar, L., Escaleira, L.A.: *Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry*. Talanta 76 (2008) 965–977, 2008.

[20] Cajner, H.: *Višekriterijsko adaptivno oblikovanje planova pokusa*. Doktorski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, 2011. http://repozitorij.fsb.hr/1411/, preuzeto 1.11.2018.

[21] Montgomery, D.C.: *Design and analysis of experiments*. John Wiley and sons, New York, 1984.

[22] Cajner, H, Štefanić, N.: *Nastavni materijali za kolegij Optimiranje i planiranje pokusa*. Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, 2016.

[23] Grubešić, N.: *Karakterizacija procesa uporabom metode regresijske analize i analize varijance*. Diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, 2014. http://repozitorij.fsb.hr/2818, preuzeto 1.11.2018.

[24] Rot, T.: *Optimizacija procesa proizvodnje lješnjakovog ulja*. Diplomski rad, Prehrambeno – tehnološki fakultet Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, 2015. https://zir.nsk.hr/islandora/object/ptfos:162/preview, preuzeto 1.11.2018.

[25] Barta, M.: *Optimiranje razgradnje prirodnih organskih tvari postupcima temeljenim na primjeni UV zračenja*. Diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, 2014. http://repozitorij.fsb.hr/7131/, preuzeto 1.11.2018.

[26] Li, J., Peng, J., Guo, S., Zhang, L.: *Application of response surface methodology (RSM) for optimization of sintering process for the preparation of magnesia partially stabilized zirconia (Mg-PSZ) using natural baddeleyite as starting material*. Ceramics International, 39, 197-202, 2012.

[27] Li, J., Peng, J., Guo, S., Zhang, L.: *Application of response surface methodology (RSM) for optimization of the sintering process of preparation calcia partially stabilized zirconia (CaO-PSZ) using natural baddeleyite*. Journal of Alloys and Compounds, 574, 504-511, 2013.

Prilozi

Prilog 1. Rezultati svih mjerenja gustoće uzoraka Al_2O_3 keramike

Temperatura, °C	Brzina ugrijavanja, °C/min	Trajanje sinteriranja, h	Prosječna gustoća, g/cm^3	Rezultati vrijednosti gustoće Al_2O_3 keramike g/cm^3				
1600	7	4	3,836	3,864	3,832	3,811		
1600	3	4	3,854	3,843	3,830	3,890		
1600	5	2	3,879	3,883	3,877	3,878		
1600	5	6	3,869	3,868	3,870	3,870		
1625	3	6	3,891	3,883	3,894	3,897		
1625	7	6	3,893	3,894	3,897	3,889		
1625	7	2	3,844	3,845	3,840	3,847		
1625	3	2	3,833	3,844	3,824	3,830		
1650	5	2	3,758	3,790	3,754	3,731		
1650	7	4	3,887	3,894	3,890	3,876		
1650	5	6	3,887	3,892	3,884	3,884		
1650	3	4	3,885	3,881	3,885	3,889		
1625	5	4	3,885	3,880	3,886	3,897	3,885	3,879