

# Optimiranje procesa sinteriranja keramike od čistog i otpadnog praha aluminijevog oksida

---

**Grabovac, Paula**

**Undergraduate thesis / Završni 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:235:820711>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-09-14**

*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# ZAVRŠNI RAD

**Paula Grabovac**

Zagreb, 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Irena Žmak

Student:

Paula Grabovac

Zagreb, 2019.

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

Zahvaljujem prof. Ireni Žmak na svih korisnim savjetima, uloženom vremenu i trudu i pomoći u svakom trenutku. Prof. Danku Ćoriću zahvaljujem na pomoći pri mjerenju tvrdoće. Također zahvaljujem asistentu Milan Vukšiću, mag. appl. chem. na svim korisnim savjetima, dobroj volji i pomoći u svakom trenutku.

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

Paula Grabovac



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



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

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

## ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Paula Grabovac** Mat. br.: 0035203150

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Optimiranje procesa sinteriranja keramike od čistog i otpadnog praha aluminijevog oksida**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Optimization of the sintering process of pure and waste alumina powder**

Opis zadatka:

Proizvodnja tehničke keramike započinje postupcima pripreme smjese, koji uključuju mljevenje i miješanje keramičkog praha s vezivom i aditivima. Dobivena suha smjesa prahova ili suspenzija omogućuje dobivanje izratka, bilo prešanjem smjese prahova ili postupkom lijevanja suspenzije. Time nastaje izradak koji se naziva zeleni izradak ili sirovac (engl. *Green Body*). Sirovac se po potrebi obrađuje obradom odvajanjem čestica, npr. tokarenjem, bušenjem i sl., te pritom nastaje i otpadni keramički prah. Zeleni sirovac zagrijava se na vrlo visoke temperature, što se naziva postupkom sinteriranja ili srašćivanja. Sinteriranjem se čestice keramičkog praha povezuju, te keramički izradak poprima specifična mehanička svojstva keramike kao što je visoka tvrdoća. Nakon sinteriranja provode se po potrebi završne obrade proizvoda, kao npr. poliranje.

Otpadni prah koji nastaje obradom sirovca predstavlja inertan neopasan otpad i smije se odlagati na odlagališta otpada. No recikliranjem otpadnog keramičkog praha na način da se dobivaju novi proizvodi smanjile bi se odložene količine otpada i ostvarila dodana vrijednost smanjivanjem potrošnje čistih sirovina.

U okviru ovog završnog rada potrebno je:

1. upoznati se sa statističkom metodom odzivne površine za matematičko modeliranje (engl. *Response Surface Methodology*, RSM)
2. prirediti stabilne vodene suspenzije čistog i otpadnog aluminijevog oksida za dva različita udjela otpada
3. za stabilne suspenzije utvrditi reološka svojstva
4. isplanirati pokus sinteriranja izborom dviju temperatura
5. sinterirati uzorke na odabranim temperaturama i izmjeriti postignutu tvrdoću
6. metodom odzivne površine utvrditi utjecaj nezavisnih varijabli (udio otpada, temperatura sinteriranja) na zavisnu varijablu (tvrdoća) i eventualne interakcije nezavisnih varijabli
7. za izabran raspon temperatura sinteriranja i raspon udjela otpadnog praha utvrditi optimalnu temperaturu sinteriranja.

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

Zadatak zadan:  
29. studenog 2018.

Rok predaje rada:  
**1. rok:** 22. veljače 2019.  
**2. rok (izvanredni):** 28. lipnja 2019.  
**3. rok:** 20. rujna 2019.

Predviđeni datumi obrane:  
**1. rok:** 25.2. - 1.3. 2019.  
**2. rok (izvanredni):** 2.7. 2019.  
**3. rok:** 23.9. - 27.9. 2019.

Zadatak zadao:

Prof. dr. sc. Irena Žmak

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Branko Bauer

**SADRŽAJ**

SADRŽAJ .....	I
POPIS SLIKA .....	III
POPIS TABLICA .....	V
POPIS OZNAKA .....	VI
SAŽETAK .....	VII
SUMMARY .....	VIII
1. UVOD .....	1
2. TEHNIČKA KERAMIKA .....	2
2.1. Podjela tehničke keramike .....	4
2.1.1. Silikatna keramika .....	4
2.1.2. Oksidna keramika .....	5
2.1.2.1. Aluminijska oksidna keramika, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	6
2.1.2.2. Proizvodnja aluminijskog oksida, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Bayerovim procesom.....	7
2.1.2.3. Utjecaj aditiva na sinteriranje aluminijskog oksida, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	8
2.1.2.4. Svojstva aluminijske oksidne keramike, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	9
2.1.3. Neoksidna keramika.....	11
3. PROIZVODNJA TEHNIČKE KERAMIKE.....	12
3.1. Osnovni keramički prah i priprema smjese.....	13
3.2. Oblikovanje keramičkog sirovca .....	13
3.2.1. Oblikovanje lijevanjem suspenzije u gipsani kalup.....	14
3.3. Sinteriranje keramike .....	15
3.4. Završna obrada nakon sinteriranja keramike.....	17
4. REOLOŠKA SVOJSTVA KERAMIČKIH SUSPENZIJA .....	19
5. METODA ODZIVNIH POVRŠINA .....	20
5.1. Terminologija .....	20
5.2. Planovi pokusa kod metode odzivne površine .....	21
5.2.1. Faktorski plan pokusa na tri razine .....	21
5.2.2. Centralno kompozitni plan pokusa .....	22

5.2.3. Box-Behnekenov plan pokusa .....	22
5.2.4. Plošno centrirani plan pokusa .....	23
6. EKSPERIMENTALNI DIO .....	24
6.1. Polazni materijali .....	24
6.2. Priprava Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> suspenzija .....	25
6.3. Reološka mjerenja.....	27
6.4. Oblikovanje Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> keramike lijevanjem u gipsani kalup .....	28
6.5. Sinteriranje uzoraka Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> keramike.....	30
6.6. Ispitivanje uzoraka.....	32
6.6.1. Mjerenje gustoće uzoraka Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> keramike .....	32
6.6.2. Mjerenje tvrdoće uzoraka Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> keramike .....	33
6.7. Analiza rezultata mjerenja.....	36
7. REZULTATI I RASPRAVA.....	37
7.1. Rezultati reoloških mjerenja.....	37
7.2. Ovisnost gustoće Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> keramike o parametrima sinteriranja .....	39
7.2.1. Analiza varijance za promatrani odziv gustoće .....	40
7.2.2. 3D prikaz odnosa gustoće i parametara Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> keramike .....	42
7.3. Ovisnost tvrdoće Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> keramike o parametrima sinteriranja .....	43
7.3.2. Analiza varijance za promatrani odziv tvrdoće .....	44
7.3.3. 3D prikaz odnosa tvrdoće i parametara Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> keramike .....	45
8. ZAKLJUČAK.....	47
POPIS LITERATURE.....	48

**POPIS SLIKA**

Slika 1. Porast za potražnjom različitih vrsta keramike tijekom godina [7].....	3
Slika 2. Prah aluminijevog oksida( $Al_2O_3$ )[16].....	5
Slika 3. Usporedba savojne čvrstoće i gustoće različitih keramičkih materijala [18].....	6
Slika 4. Heksagonska kristalna struktura korunda [3].....	7
Slika 5. Shematski prikaz Bayerovog postupka s osnovnim tehnološkim fazama postupka [23] .....	8
Slika 6. Formiranje „vratova“ između čestica precipitacijom $\gamma-Al_2O_3$ [12].....	9
Slika 7. Proces proizvodnje keramike [16].....	12
Slika 8. Podjela postupaka oblikovanja keramike [3].....	14
Slika 9. Lijevanje keramičke suspenzije u gipsani kalup [18].....	14
Slika 10. Izradak prije i poslije postupka sinteriranja [20].....	16
Slika 11. Sinteriranje u: a) čvrstoj fazi, b) tekućoj fazi [22].....	17
Slika 12. Newtonov model gibanja fluida [23].....	19
Slika 13. Centralno kompozitni plan za tri faktora [27].....	22
Slika 14. Box-Behnkenov plan pokusa [25].....	23
Slika 15. Plošno centrirani plan pokusa [25].....	23
Slika 16. Strukturna formula aditiva Tirona kemijske formule $C_6H_4Na_2O_8S_2$ .....	24
Slika 17. Posuda za homogenizaciju čija je obloga izrađena od $Al_2O_3$ keramike unutar koje je suspenzija.....	26
Slika 18. Planetarni kuglični mlin Retsch PM 100.....	26
Slika 19. Princip rada rotacijskog viskozimetra Brookfield DV- III Ultra [28].....	27
Slika 20. Cilindar sa suspenzijom i vretenom.....	28
Slika 21. Gipsani kalup s ulivenom suspenzijom.....	29
Slika 22. Gipsani kalupi napravljeni za lijevanje suspenzija.....	29
Slika 23. Oblikovani, izbrušeni i označeni uzorci s 20 % otpadnog praha.....	30
Slika 24. Analitička vaga Mettler Toledo JP703C.....	33
Slika 25. Vickersova metoda mjerenja tvrdoće [29].....	34
Slika 26. Otisak penetranta na izratku od $Al_2O_3$ keramike.....	35
Slika 27. Indentec uređaj za mjerenje tvrdoće s uzorakom $Al_2O_3$ keramike.....	35



Slika 28. Ovisnost viskoznosti o smičnoj brzini za uzorak s 0 % sekundarnog praha.....	37
Slika 29. Ovisnost viskoznosti o smičnoj brzini za uzorak s 10 % sekundarnog praha.....	38
Slika 30. Ovisnost viskoznosti o smičnoj brzini za uzorak s 20 % sekundarnog praha.....	38
Slika 31. Usporedba ovisnosti viskoznosti o smičnoj brzini za različite udjele otpadnog praha .....	39
Slika 32. 3D prikaz odnosa gustoće $Al_2O_3$ keramike, temperature i otpadnog praha na vremenu zadržavanja 2 h.....	42
Slika 33. 3D prikaz odnosa gustoće $Al_2O_3$ keramike, temperature i vremena zadržavanja s 10 % otpadnog praha.....	43
Slika 34. 3D prikaz odnosa tvrdoće $Al_2O_3$ keramike, temperature i otpadnog praha na vremenu zadržavanja 2 h.....	46
Slika 35. 3D prikaz odnosa tvrdoće $Al_2O_3$ keramike, temperature i vremena zadržavanja s 10 % otpadnog praha.....	46

**POPIS TABLICA**

Tablica 1. Usporedba svojstava keramike, metala i polimera [4] .....	2
Tablica 2. Podjela tehničke keramike prema kemijskom sastavu [3] .....	4
Tablica 3. Usporedba svojstva $Al_2O_3$ keramike s 99,8 % i 99,5 % čistog praha [11].....	11
Tablica 4. Prednosti i nedostaci gipsanih kalupa [19] .....	15
Tablica 5. Neki od postupaka završne obrade izratka [3].....	18
Tablica 6. Kemijski sastav korištenog $Al_2O_3$ praha .....	24
Tablica 7. Sastav suspenzija .....	25
Tablica 8. Parametri korišteni za pokus.....	31
Tablica 9. Rezultati mjerenja gustoće na temelju 3 parametra .....	40
Tablica 10. ANOVA analiza modela za gustoću .....	41
Tablica 11. Rezultati mjerenja tvrdoće na temelju 3 parametra.....	43
Tablica 12. ANOVA analiza modela za tvrdoću .....	44

**POPIS OZNAKA****Latinične oznake:**

<b>Oznaka</b>	<b>Jedinica</b>	<b>Opis</b>
$m_a$	g	Masa uzorka u zraku
$m_b$	g	Masa uzorka u pomoćnoj tekućini
$d$	mm	Promjer uzorka
$F$	N	Sila pri mjerenju tvrdoće
Faktor $A$	°C	Temperatura sinteriranja
Faktor $B$	min	Vrijeme zadržavanja na temperaturi sinteriranja
Faktor $C$	%	Maseni udio otpadnog praha
$m$	g	Masa uzorka
$S$	mm <sup>2</sup>	Površina Vickersovog otiska
$T$	°C	Temperatura sinteriranja
$t$	min	Trajanje zagrijavanja
$V$	mL	Volumen uzorka
$v$	s <sup>-1</sup>	Brzina vrtnje vretena

**Grčke oznake:**

<b>Oznaka</b>	<b>Jedinica</b>	<b>Opis</b>
$\gamma$	s <sup>-1</sup>	Brzina smicanja
$\eta$	Pa s	Prividna viskoznost
$\rho$	g cm <sup>-3</sup>	Gustoća

## SAŽETAK

U ovom radu istražena su svojstva izratka od aluminijevog oksida ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) dobivenog korištenjem primarnog i sekundarnog (otpadnog) keramičkog praha. Metodom odzivnih površina analiziran je utjecaj parametara sinteriranja keramičkog uzorka s različitim udjelom sekundarnog praha, vremenom zadržavanja na temperaturi sinteriranja i temperaturom sinteriranja na gustoću i tvrdoću dobivenih keramičkih uzoraka. Sekundarni, tj. otpadni keramički prah nastaje strojnom obradom sirovca kod tvorničke proizvodnje keramike. Navedeni se otpad zbog svoje kemijske inertnosti smije odlagati na odlagalištu otpada jer ne zagađuje okoliš, no problem leži u nerazgradivosti. Problem recikliranja i oporabe otpadnog aluminijevog oksidnog praha je u visokoj termostabilnosti, te neorganskom podrijetlu samog praha. U ovom radu će se ispitati može li se recikliranjem otpadnog aluminijevog oksidnog praha smanjiti količina otpada, te općenito sniziti troškovi proizvodnje keramike, a da pri tome ne narušavamo svojstva konačnog proizvoda aluminijeve oksidne keramike. Vodena  $\text{Al}_2\text{O}_3$  suspenzija je homogenizirana mljevenjem u planetarnom kugličnom mlinu. Stabilna suspenzija je dobivena uz dodatak aditiva trgovačkog naziva Tiron, kako bi se dobila optimalna viskoznost prilikom lijevanjem u gipsane kalupe, te kako bi se smanjila mogućnost nepravilnosti u mikrostrukтури prilikom sinteriranja.

Ključne riječi: aluminijev oksid, aluminiij-oksid,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , recikliranje, otpad, metoda odzivne površine

**SUMMARY**

In this thesis the procedure of preparing aluminium oxide ceramics samples by using pure and waste alumina powder is described. The analysis of the effect of different waste alumina percentage, sintering temperature and sintering duration on the density and hardness of alumina ceramics was performed by the Response Surface Methodology. Alumina powder waste is produced as a result of the green machining during factory manufacturing of alumina ceramics. This waste is chemically inactive and can be disposed on landfills. Alumina powder does not pollute the environment, but the problem is that it is not non-biodegradable. The high thermal stability and non-organic origin of the waste is also a problem for recycling or recovery. In this thesis the possibility of recycling waste alumina powder, in order to decrease the generated waste and manufacturing costs, while saving the final properties of the product will be examined. The water suspension of alumina oxide is homogenised in the planetary ball mill. The stable suspension is obtained by slip casting, using Tiron as a commercially available dispersant. This way, an optimal apparent viscosity is obtained for the slip casting method, in order to decrease the imperfections in the microstructure after sintering.

Key words: aluminium oxide, alumina,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , recycling, waste, response surface methodology

## 1. UVOD

Proizvodnja keramike u tradicionalnom smislu je jedna od najstarijih ljudskih djelatnosti. Vezana je uz pojam glinarstva, čiji su se proizvodi koristili za lončarske proizvode ili u građevinske svrhe. Dobivala se pečenjem na visokim temperaturama, a zasnovana je na proizvodnji gline, skupine hidratiziranih aluminosilikata u prirodi pomiješanih s kvarcnim pijeskom, vapnencem i željezovim oksidima [1]. No, procesom razvoja znanosti i tehnike zahtjevi prema proizvodnji keramike su se povećali, pa je i time razvoj tehnike uvjetovan pojavom novih materijala. Zato su danas keramički materijali kompleksni kemijski spojevi koji sadržavaju nemetalne ili metalne tvari i anorganske elemente. Tako nastaje i pojam „novih keramičkih materijala“, gdje pripada i tehnička keramika, čija se konačna svojstva dobivaju sinteriranjem pri visokim temperaturama. Novi keramički materijali se baziraju na oksidima, obično aluminijevim ili cirkonijevim, ali i na neoksidnim spojevima bora, silicija ili njihovoj kombinaciji. Proces proizvodnje uključuje fino mljevenje usitnjenog praha, te njegovo oblikovanje. Nakon što se dobije sirovac (engl. *green body*), izradak se sinterira na visokim temperaturama (1600 – 1800 °C), najčešće u inertnoj atmosferi. Pri visokim temperaturama se sjedinjuju čestice praha, a samim time i kontroliraju konačna svojstva obratka. Konačna svojstva uvelike ovise o tipu i veličini osnovnih čestica, njihovom obliku i površinskoj aktivnosti [2]. Neka karakteristična svojstva su visoka tvrdoća, visoka tlačna i dobra savojna čvrstoća, visoke temperature primjene, stabilnost oblika, dobra izolacijska svojstva, atmosferska otpornost, visok modul elastičnosti, niska toplinska vodljivost, visoka otpornost na trošenje, mala gustoća, niska toplinska rastezljivost i izvrsna kemijska postojanost [3]. Uz sva ova odlična svojstva, koja je moguće postići primjenom novih keramičkih materijala, treba još puno istraživanja kako bi se iskoristio sav njezin potencijal u svakodnevnoj upotrebi, ali i šire.

## 2. TEHNIČKA KERAMIKA

Tehnička keramika je vrsta keramike koja se koristi u industrijske svrhe. Sve se češće koristi kao zamjena za metalne, a pogotovo polimerne materijale, zahvaljujući svojoj visokotemperaturnoj stabilnosti, tvrdoći i dobrim izolacijskim svojstvima, kao što je prikazano u *tablici 1.*

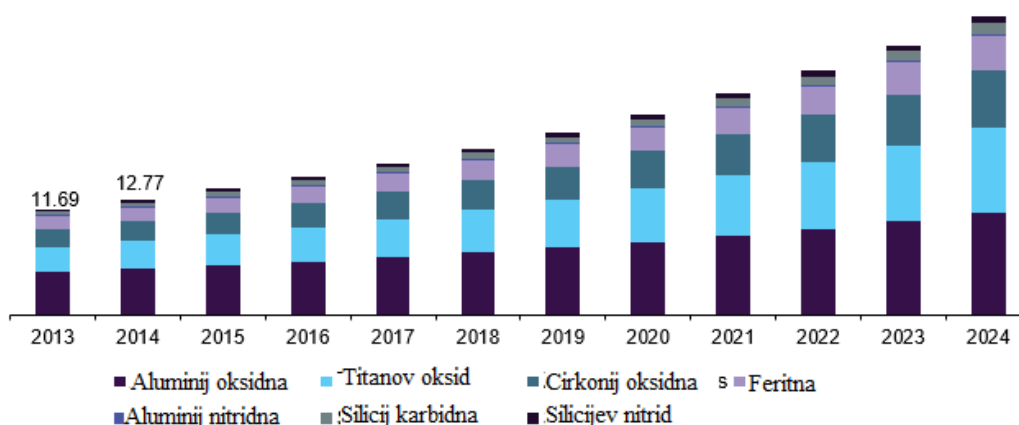
*Tablica 1. Usporedba svojstava keramike, metala i polimera [4]*

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

Zahvaljujući tim svojstvima, primjena tehničke keramike sve je češća kada se postavljaju visoki zahtjevi na proizvod. Mikrostruktura tehničke keramike je homogena i daleko manje porozna u odnosu na tradicionalnu keramiku, te uz dobro postavljene zahtjeve izrade možemo povećati životni vijek proizvoda, iskoristivost, smanjiti troškove održavanja i poboljšati funkcionalnost proizvoda [5]. Na svaki tip tehničke keramike se postavlja drugačiji temperaturni, mehanički ili električni zahtjevi, koji ovisi o sredini u kojoj se proizvod koristi.

Zapravo, čak i proizvodnja iste vrste tehničke keramike može se znatno razlikovati zavisno o traženim svojstvima. Tako je sve veća potražnja u industriji visoke tehnologije pa inženjeri sve češće rješenja nalaze u upotrebi tehničke keramike, kao što npr. u optičkoj i automobilskoj industriji, te nanotehnologiji [1] [6] (slika 1).

AMERIČKO TRŽIŠTE KERAMIKE, 2013-2024 (USD MILIJARDE)



Slika 1. Porast za potražnjom različitih vrsta keramike tijekom godina [7]

No s druge strane njezina krhkost, niska vlačna čvrstoća, niska otpornost toplinskom umoru, velika rasipanja vrijednosti za svojstva, visoki troškovi proizvodnje sirovine i visoke cijene postupaka [5] još su uvijek zapreka.

Tehnička keramika dijeli se prema [3]:

### 1) veličini zrna:

- a) gruba keramika (zrna veličine 0,1 – 0,2 mm) – obuhvaća proizvodnju opeke i drugih vatrostalnih materijala
- b) fina keramika (zrna veličine < 0,1 mm) – tehnička keramika, keramika za sanitarije, podne pločice, brusna sredstva na keramičkoj osnovi, keramika za posuđe te ukrasna keramika

### 2) namjeni:

- a) visokokvalitetna keramika-porculan za kuhinjsko posuđe, sanitarna keramika, zidne i podne pločice te građevinska keramika



- b) konstrukcijska, inženjerska i industrijska keramika – materijali koji moraju izdržati veća mehanička opterećenja (savojna, tlačna, udarna i slično)
- c) funkcionalna keramika- za neku aktivnu funkciju poput električne, magnetne, optičke, mehaničke i slično
- d) elektrokeramika – u elektrotehnici i elektronici; najčešće kao izolatori
- e) rezna keramika – za zahtjeve poput otpornosti na trošenje, visoke temperature, udarce, obradu odvajanjem čestica i slično
- f) biokeramika – primjena u medicini

### 3) kemijskom sastavu (*tablica 2*):

- a) silikatna
- b) oksidna
- c) neoksidna keramika

*Tablica 2. Podjela tehničke keramike prema kemijskom sastavu [3]*

Silikatna keramika	Oksidna keramika	Neoksidna keramika
1. Tehnički porculan	1. Aluminijska oksidna keramika, $Al_2O_3$	1. Karbidi
2. Steatitna keramika	2. Magnezijeva oksidna keramika, MgO	2. Silicijev karbid, SiC
3. Kordijeritna keramika	3. Cirkonijeva oksidna keramika, $ZrO_2$	3. Bor-karbidna keramika, $B_4C$
4. Mulitna keramika	4. Aluminijev oksid ojačan cirkonijevim oksidom	4. Nitridi
	5. Aluminijev titanat ATI	5. Silicijev nitrid, $Si_3N_4$
	6. Titanijev oksid	6. Sialon
	7. Barijev titanat	7. Aluminijev nitrid, AlN
	8. Olovni cirkonat-titanat, PZT	
	9. Kvarc, $SiO_2$	

## 2.1. Podjela tehničke keramike

### 2.1.1. Silikatna keramika

Ova je vrsta keramike najdulje vrijeme poznata, ali i dan danas najčešće korištena vrsta keramike. Glavne sirovine su glina i kaolin, glinenci i talk kao nosioci silicija. Znatno je

jeftinija i pristupačnija od oksidne i neoksidne, zbog relativno niskih temperatura sinteriranja, dobre kontrole procesa, te velike dostupnosti prirodne sirovine. Sinterirani proizvodi napravljeni od silikatne keramike sadrže kristalnu fazu i visok udio staklene faze (veći od 20 %), gdje je glavni spoj silicijev oksid,  $\text{SiO}_2$ . Primjenjuje se u termotehnici, mjernoj i regulacijskoj tehnici, procesnoj tehnici, tehnici visokog i niskog napona, za izradu elektroinstalacija, te vatrostalnih proizvoda [8].

### 2.1.2. Oksidna keramika

Oksidna keramika se zajedno s neoksidnom keramikom ubraja u naprednu keramiku, to jest među nove keramičke materijale. Sastav ove keramike su uglavnom jednokomponentni i jednofazni metalni oksidi. Oksidna keramika ima mali, tj. gotovo nikakav udio staklene faze. Dobiva se postupkom sinteriranja (srašćivanja), a odlikuje se visokom čistoćom i ujednačenom mikrostrukturom. Zbog svoje visoke čistoće i najmanji udio nečistoće može znatno utjecati na njezina konačna svojstva. Najznačajnija svojstva su joj lomna žilavost, velika otpornost trošenju, te korozijska i temperaturna postojanost. Najznačajniji predstavnik je  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oksidna keramika (slika 2). Primjenjuje se u elektrotehnici (kao izolator), elektronici, strojogradnji, kemijskoj industriji, a sve češće i u dentalnoj medicini [3].

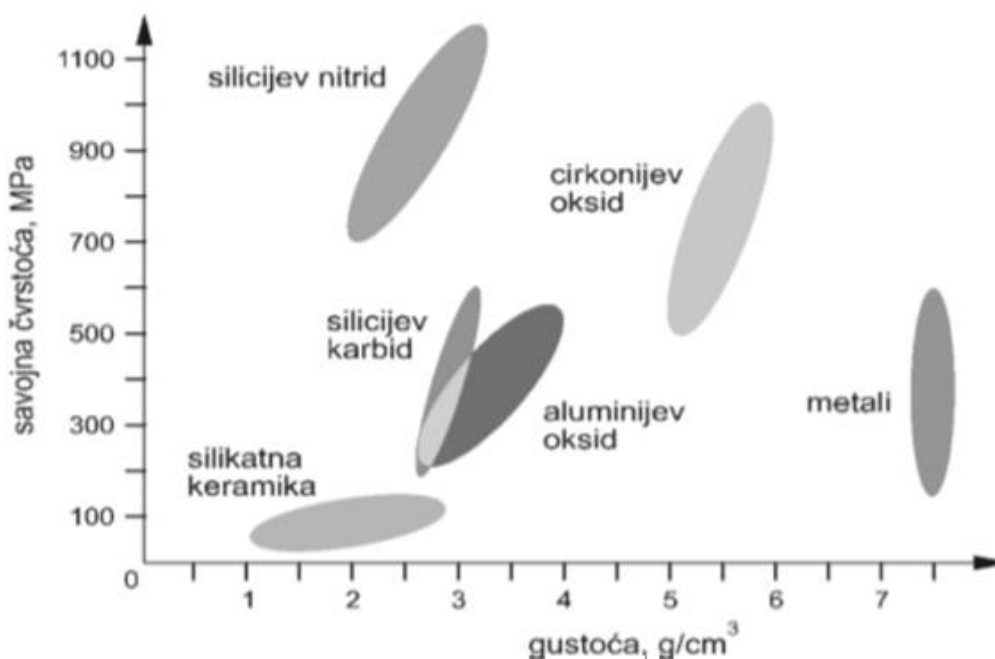


Slika 2. Prah aluminijevog oksida( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )[16]

### 2.1.2.1. Aluminijeva oksidna keramika, $Al_2O_3$

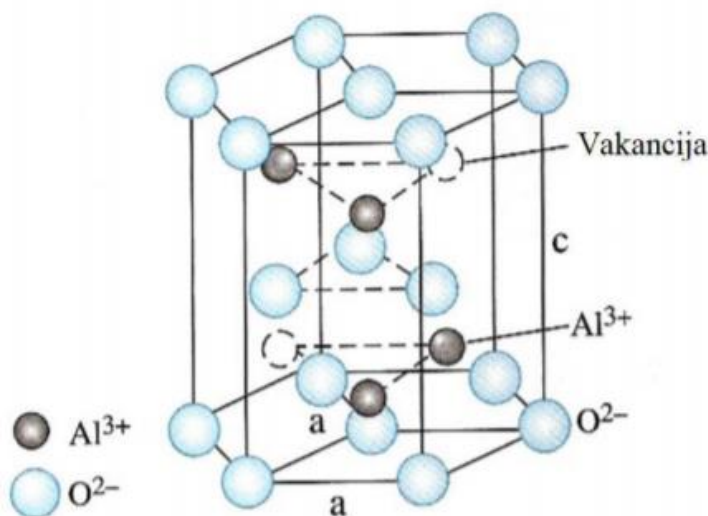
Aluminijev oksid,  $Al_2O_3$  je najvažniji i najšire korišten predstavnik oksidne keramike. Zbog velikog broja načina dobivanja, vrste sirovina i temperatura sinteriranja, mehanička svojstva se mogu bitno razlikovati. Ima visoko talište od  $2053\text{ }^\circ\text{C}$  [3] i kemijski je vrlo stabilan, inertan materijal. Ovu vrstu keramike odlikuje visoka čvrstoća i otpornost na trošenje te je pri samom vrhu po korištenim količinama u usporedbi s drugom oksidnom keramikom (slika 3).

Konačna tvrdoća aluminijeve oksidne keramike bitno ovisi o udjelu staklenih faza nakon toplinske obrade. Veći udio staklene faze općenito snižava vrijednosti mehaničkih svojstava, tvrdoće 500 HV i savojne čvrstoće.



Slika 3. Usporedba savojne čvrstoće i gustoće različitih keramičkih materijala [18]

Od ostalih svojstva aluminijeve oksidne keramike ističu se visoka električna otpornost, temperaturna stabilnost, korozijska postojanost i otpornost na agresivnu okolinu [9]. No, zbog nehomogenosti strukture neki od nedostataka aluminijeve oksidne keramike su velika krhkost, te male vrijednosti tlačne i vlačne čvrstoće. Aluminijeva oksidna keramika javlja se u više kristalnih struktura, koje se označavaju grčkim slovima ( $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\eta$ ,  $\theta$ ,  $\kappa$ ,  $\chi$ ,  $\tau$  i  $\varepsilon$ ), a nastaju pri toplinskoj dekompoziciji  $Al_2O_3$  pri različitim uvjetima. Najvažnija je  $\alpha$  kristalna struktura, poznata još pod nazivom korund (slika 4).



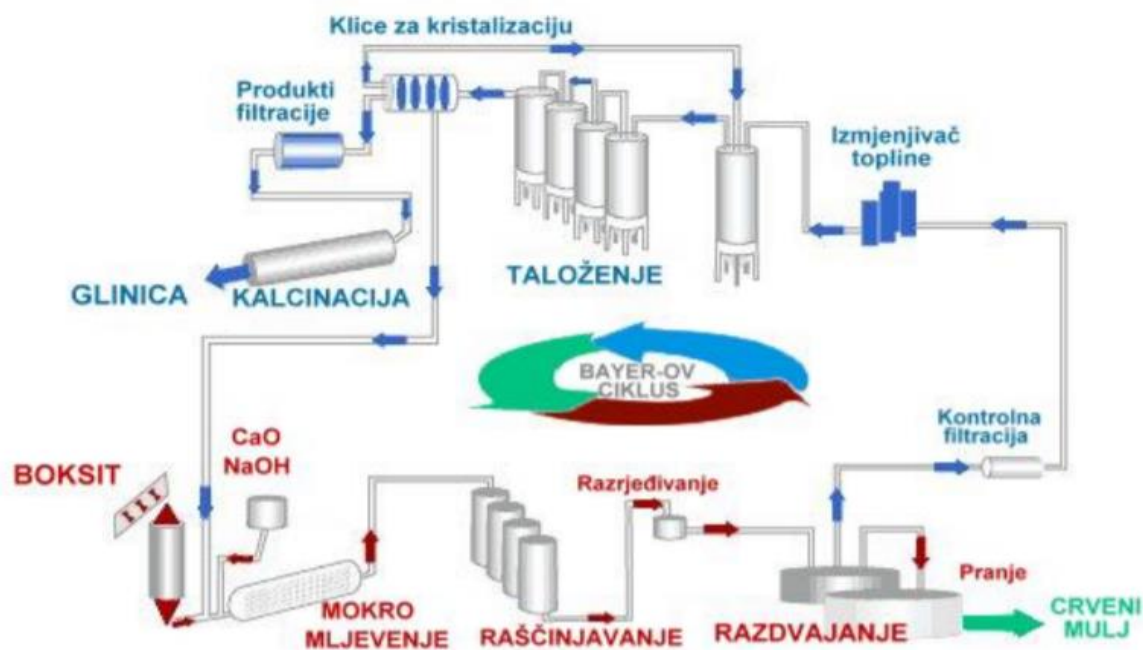
Slika 4. Heksagonska kristalna struktura korunda [3]

Ta je vrsta minerala ujedno i jedina stabilna faza pri povišenim temperaturama. Za oblikovanje proizvoda od  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , prah treba biti fino mljeven, kako bi dispergiranošć čestica bila što bolja i kako bi bile što sličnije veličine, što se postiže mljevenjem u kugličnim mlinovima uz dodatak tekućeg medija ili bez dodataka [2]. Upotrebljava se za konstrukcijske elemente i dijelove postrojenja koji su izloženi ekstremnim uvjetima temperature, tlaka, naprezanja i kemijskih utjecaja. Primjeri primjene su rezni alati, automobilske svjećice, mlaznice mlaznih motora i drugi.

#### 2.1.2.2. *Proizvodnja aluminijevog oksida, $\text{Al}_2\text{O}_3$ Bayerovim procesom*

$\text{Al}_2\text{O}_3$  se dobiva iz više ruda, a rijetko se u prirodi nalazi kao čisti spoj. Najvažnija od tih ruda je boksit. Prerada boksita se najčešće radi upotrebom Bayerovog procesa (slika 5), gdje je cilj otopiti što više glinice (sadržaj  $\text{Al}_2\text{O}_3 > 90\%$ ), a što manje oksida. Taj se postupak razgradnje fino usitnjenog boksita temelji na topljivosti aluminijeve komponente iz boksita u vrućoj bazičnoj otopini  $\text{NaOH}$  (35 – 50 %). Odvija se pod tlakom u autoklavu pri temperaturi između 160 i 170 °C u vremenu između 6 i 8 h [2]. Nerazgrađen ostatak, poznat pod nazivom “crveni mulj”, tvore uglavnom željezovi oksidi i nastali netopljivi spoj natrijev aluminijev silikat. Iz vrućeg filtrata kristalizira aluminijev hidroksid cijepljenjem otopine kristalima hidrargilita

( $\text{Al}_2\text{O}_3 \times 3 \text{H}_2\text{O}$ ). Smjesa se dalje žari u rotacijskim pećima (temperature iznad  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ), te se tako dobiva aluminijski oksid. Aluminijski oksid visoke čistoće (do 99,5 %) s česticama veličine svega nekoliko mikrometra pa na više, može se proizvesti ovim procesom [10]. U praksi se najčešće koristi aluminijska oksidna keramika čistoće između 80 i 99 %, ovisno o udjelu aluminijskog oksida, dodataka i nečistoća.

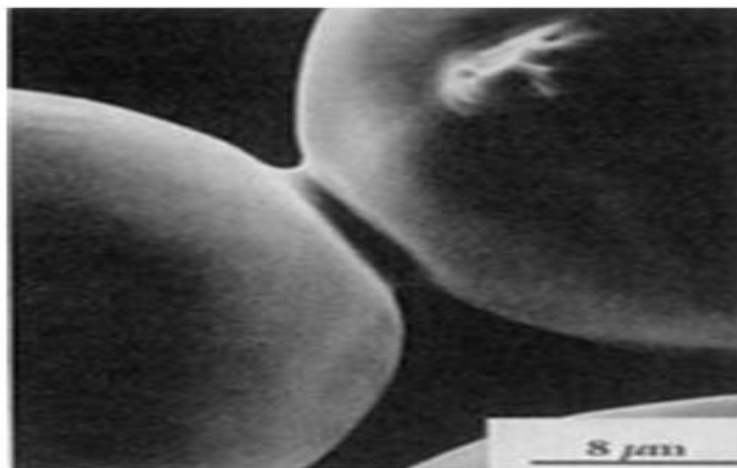


Slika 5. Shematski prikaz Bayerovog postupka s osnovnim tehnološkim fazama postupka [23]

### 2.1.2.3. Utjecaj aditiva na sinteriranje aluminijskog oksida, $\text{Al}_2\text{O}_3$

Kako  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ima visoku temperaturu tališta od  $2053 \text{ }^\circ\text{C}$  [3], za postizanje konačnog izratka s najvećom mogućom gustoćom potrebno je sinterirati na temperaturama u blizini tališta ( $1600$  do  $1800 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [11]. Postoje dva opća pristupa poboljšanju konačne gustoće, a to je poboljšanje procesa sinteriranja ili snižavanje temperature sinteriranja. Prvi pristup se temelji na obradi praha, to jest kao polazni prah se koristi prah velike finoće i eliminiraju se aglomerati u sirovcu kemijskim putem. Drugi pristup podrazumijeva korištenje aditiva, koji tvore tekuću fazu, te tako olakšavaju preraspodjelu čestica i otapanje. Neki od aditiva za sinteriranje su  $\text{SiO}_2$ , boraks ( $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \times 8\text{H}_2\text{O}$ ),  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  i drugi [11]. Tako na primjer  $\text{MgO}$  kao dodatak omogućuje ravnomjernu raspodjelu gustoće, te sprečava abnormalan rast zrna u

završnoj fazi sinteriranja. Smanjenje pokretljivosti granica zrna tijekom sinteriranja također uvelike smanjuje pojavu pora unutar zrna. Iako mali dodatak MgO značajno inhibira kretanje granica zrna, također u malim količinama povećava mobilnost pora na granici zrna, dopuštajući im da brže difundiraju na površinu. Bez dodatka MgO keramički proizvod od aluminijevog oksida će imati puno veću poroznost unutar samog zrna. Visoko zgušnjavanje tijekom sinteriranja također se može postići uklanjanjem  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> iz početnog praha. Budući da je  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> topljiv u vodi, on će se otopiti i precipitirati na „vratovima“ čestica (slika 6), uzrokujući stvaranje grubih rubova čestica praha i otežano zgušnjavanje tijekom sinteriranja. On također potiče stvaranje aglomerata koji inhibiraju učinkovitost prešanja sirovca.



Slika 6. Formiranje „vratova“ između čestica precipitacijom  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [12]

Drugi aditivi za sinteriranje poput CuO ili TiO<sub>2</sub> djeluju tako da uzrokuju više slobodnih mjesta u rešetki aluminijevog oksida. Te praznine promiču difuznost, tj. povećavaju brzinu difuzije. Međutim, one uzrokuju tamnu boju konačnog keramičkog izratka [13].

#### 2.1.2.4. Svojstva aluminijeve oksidne keramike, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Istaknuta svojstva aluminijeve oksidne keramike su:

- 1) otpornost na trošenje – za dijelove podložne visokom mehaničkom naprezanju, poput brtva pumpi i slavina, kliznih ležajeva, oštrica, valjkastih ležajeva, vodilica i sl. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> keramika ima više vrijednosti otpornosti na trošenje od legiranih i nelegiranih čelika, tvrdih metala i ljevova

- 2) visoka tvrdoća – kao monokristal, aluminijev oksid tvrdoćom je sličan safiru, a samo je zanemarivo manje tvrd od dijamanta. No, posljedica povišene tvrdoće je niža duktilnost i slaba razgradnja koncentracije naprezanja, što često dovodi do loma
- 3) trenje – vrlo niske vrijednosti faktora trenja su dobivene čak i bez podmazivanja mazivom, na primjer kod klipova koji rade pod visokim tlakom
- 4) niska gustoća – na primjer kod proizvodnje kuglastih ventila, manja je masa keramičke kuglice u usporedbi s metalnom, s čime je aluminijev oksid bolji odabir kao materijal izrade
- 5) otpornost na koroziju – općenito vrlo dobra korozijska postojanost, ali posebna osjetljivost na točkastu i interkristalnu koroziju
- 6) otpornost na česte promjene radne temperature (toplinski umor) – što znači da se materijal može koristiti u svim temperaturnim uvjetima, kao što je za izradu konstrukcijskih peći, industrijskih lonaca, mlaznica i slično
- 7) električna svojstva – izolirajuća svojstva su najviše izražena u radnim uvjetima visokog vakuuma, za otpornike, zaštitne cijevi, osigurače, priključke, držače antena i slično. Često se izolacijska svojstva mogu poboljšati povećanjem poroznosti
- 8) otpornost na kiseline – velika otpornost na mineralne kiseline kada je prisutna sekundarna faza (međufaza na granicama zrna), no smanjena otpornost na fluorovodičnu i fosfornu kiselinu te na djelovanje fluora pri vlažnim uvjetima eksploatacije [3, 14].

Navedena povoljna svojstva aluminijeve oksidne keramike međutim imaju i visoku cijenu materijala, pa je zato i potrebno pronaći odgovarajuću kombinaciju svojstva potrebnih za radnu upotrebu. Ovaj relativno skupi materijal često je jedino rješenje kada drugim materijalima nije moguće ostvariti postavljene zahtjeve na proizvod. Na primjer, ako se želi ostvariti nisko trenje, visoka otpornost na trošenje i koroziju, te dobra električna izolacijska svojstva, kao što je na primjer za izradu pumpi u kemijskoj industriji, ta se kombinacija svojstava jedino može zadovoljiti aluminijevom oksidnom keramikom, jer jeftinijeg alternativnog materijala koji bi posjedovalo ova svojstva nema [14]. Zbog toga je i točan sastav  $Al_2O_3$  keramike promjenjiv, zavisno o traženim svojstvima materijala (*tablica 3*). Tako se na primjer dodatkom kromovog oksida povećava tvrdoća, a dodavanjem manganovog oksida se može promijeniti boja izratka [15].

Tablica 3. Usporedba svojstva  $Al_2O_3$  keramike s 99,8 % i 99,5 % čistog praha [11]

Svojstva pri sobnoj temperaturi	Mjerna jedinica	$Al_2O_3$ 998	$Al_2O_3$ 995
<b>Gustoća</b>	$g\ cm^{-3}$	3,9	3,8-3,9
<b>Boja</b>	-	boja slonovače	boja slonovače/bijela
<b>Apsorpcija vode</b>	%	0	0
<b>Savojni modul elastičnosti</b>	MPa	400	310 – 379
<b>Tlačna čvrstoća</b>	MPa	3180	2070 – 2620
<b>Tvrdoća</b>	GPa	14,0-15,0	13,8 – 17,6
<b>Koeficijent linearnog toplinskog širenja</b>	$1 \times 10^{-6}\ ^\circ C^{-1}$	8,0	9,0 – 9,4
<b>Toplinska provodnost</b>	$W\ m^{-1}\ K^{-1}$	29,5	25,1 – 35,6
<b>Specifični toplinski kapacitet</b>	$J\ kg^{-1}\ K^{-1}$	880	795 – 880
<b>Maksimalna radna temperatura</b>	$^\circ C$	1800	2000

### 2.1.3. Neoksidna keramika

Neoksidna keramika u pravilu ima velik udio kovalentnih veza, a to omogućuje primjenu pri visokim temperaturama, osigurava visok modul elastičnosti, veliku čvrstoću i tvrdoću, te otpornost na koroziju i trošenje [3]. Proizvodnja polaznih materijala i njihovo sinteriranje zahtijeva pažljivo kontrolirane uvjete kako bi se osigurala atmosfera bez prisutnosti kisika tijekom zagrijavanja, o obzirom da lako oksidiraju tijekom sinteriranja [5]. Ova skupina materijala općenito ima visoke temperature sinteriranja, a samim time njezina proizvodnja nije jeftina. Najvažniji predstavnik te vrste keramike je silicijev karbid (SiC) zbog svojih vrlo dobrih svojstava kao što su: visoka tvrdoća i čvrstoća, otpornost na trošenje, korozijska postojanost, otpornost na promjene temperatura, poluvodička svojstva, mala toplinska rastezljivost, otpornost na oksidaciju i druga.



### 3. PROIZVODNJA TEHNIČKE KERAMIKE

Proizvodnja tehničke keramike je proces koji se odvija u više faza. Svaka od tih faza je ključna za svojstva koja će keramika u konačnici imati. Na temeljna svojstva keramičkih materijala većinom utječe odabir sirovine, dodataka i postupak proizvodnje. Zato je važno tijekom procesa paziti na odabir praha, oblikovanje, te režim sinteriranja, kako bi dobili željenu mikrostrukturu, a time i željena konačna svojstva proizvoda.

Tipični koraci proizvodnje keramike su (slika 7):

1. proizvodnja keramičkog praha
2. mljevenje u mlinu s kuglicama, miješanje, sušenje
3. oblikovanje mase i proizvodnja sirovca (engl. *green body*)
4. izrada monolitnog izratka sinteriranjem ili žarenjem
5. završna obrada.



Slika 7. Proces proizvodnje keramike [16]

### 3.1. Osnovni keramički prah i priprema smjese

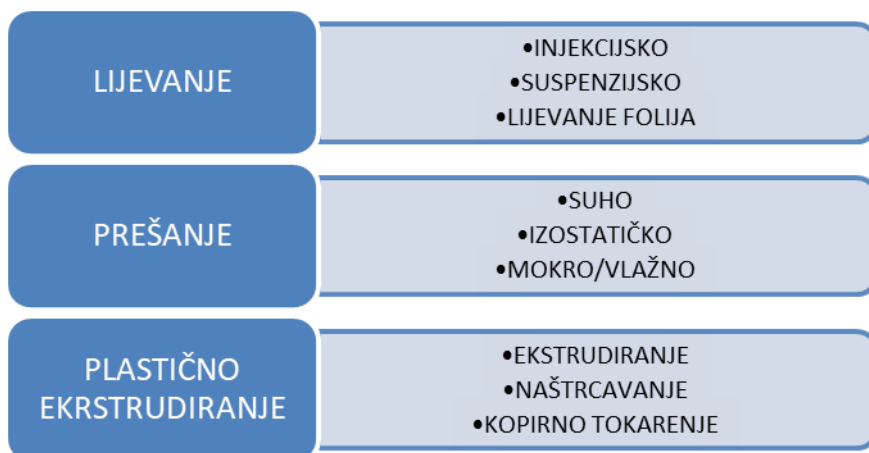
Sam proces započinje odabirom praha i pripremom smjese. Osnovni zahtjevi koji se postavljaju na polazni prah, kao početni korak pri danjoj proizvodni su jednolična veličina čestica, jednolični kemijski i fazni sastav, te visoka čistoća [17]. Kako bi poboljšali svojstva konačnog izratka dodajemo aditive, koji smanjuju poroznost i povećavaju očvršnuće konačnog izratka ili pak poboljšavaju svojstva tečenja, a samim time se i dobivaju bolji rezultati sinteriranja. Kako bi se uopće dobila jednolična veličina čestica kao početni korak pri pripremi smjese provodimo postupak mljevenja, za koji se najčešće koriste kuglični mlinovi, u kojem se nalaze kuglice za mljevanje i prah. Danas je taj proces najčešće potpuno automatiziran, a ovisno o postupku oblikovanja smjese se pripremaju pri različitim vremenima mljevenja. Smjese tako mogu biti u obliku suspenzija, granulata ili keramičkog „tijesta“. Suspenzije se lijevaju u kalupe, granulati se preša u kalupe, a keramičko „tijesto“ se plastično ekstrudira ili injekcijski preša [3].

### 3.2. Oblikovanje keramičkog sirovca

Postupkom oblikovanja prahovi se oblikuju u definirane oblike i nastaju tzv. sirovci. Postupak oblikovanja je vrlo bitan korak procesa u kojem želi postići jednoliku gustoću i teksturu sirovca. Ako bi tijekom oblikovanja dobili nejednoliku gustoću sirovca, tijekom sinteriranja javit će se deformacije i zaostala naprezanja. Naknada strojna obrada keramike je mnogo zahtjevnija i skuplja nego strojna obrada sirovca, pa se pravilnim postupkom oblikovanja ona može izbjeći. Tijekom procesa oblikovanja sirovca se žele minimalizirati vlačna naprezanja, izbjeći koncentracije naprezanja i nakupljanje materijala. Masa za oblikovanje se sastoji od sirovine, aditiva za sinteriranje i pomoćnih sredstava za oblikovanje, kao što su sredstva za poboljšanje tečenja, plastifikatori, disperzanti, učvršćivači i dr.

Postupci oblikovanja keramike se dijele prema udjelu vode (*slika 8*) [3]:

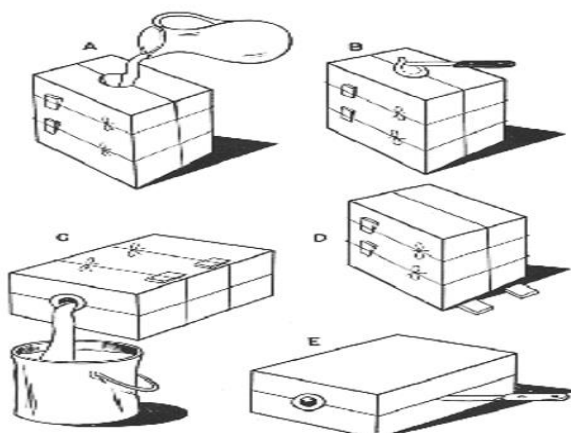
- a) prešanje – vlažnost 0 do 15 %
- b) plastično oblikovanje – vlažnost 15 do 25 %
- c) lijevanje – vlažnost > 25 %.



Slika 8. Podjela postupaka oblikovanja keramike [3]

### 3.2.1. Oblikovanje lijevanjem suspenzije u gipsani kalup

Metoda oblikovanja keramičkog sirovca lijevanjem suspenzije u gipsani kalup je jednostavna i pouzdana, a ekološki prihvatljiva. Suspenzija sadrži keramički prah, vodu i disperzant koji pogoduje stabilnosti suspenzije. Da bi suspenzija bila stabilna mora zadovoljiti kriterije optimalne viskoznosti i gustoće, kako bi se izbjegle greške poput poroznosti i pucanja sirovca tijekom vađenja iz kalupa. To je metoda koja se može koristiti za izradu jednostavnijih pa sve do kompliciranijih keramičkih oblika. Pri lijevanju keramičke mase, stabilna se suspenzija ulijeva u porozne gipsane oblike (slika 9). Izdvajanjem suspenzijske tekućine stvara se na stijenkama sloj čestica, koji u slučaju punog odljevka raste do konačnog oblika izratka.



Slika 9. Lijevanje keramičke suspenzije u gipsani kalup [18]

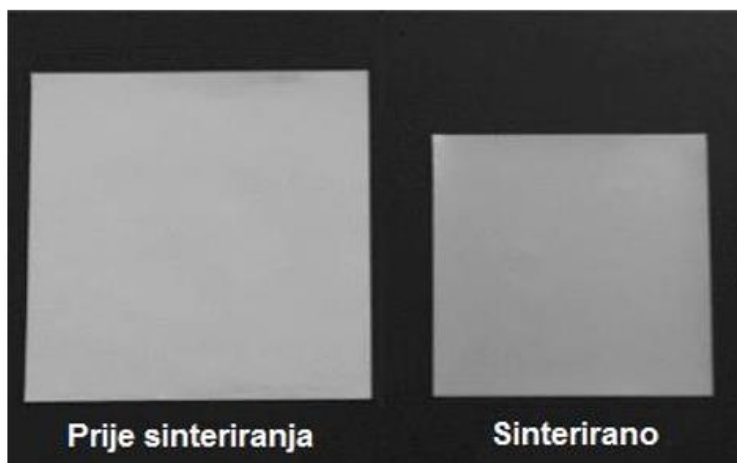
U slučaju šupljeg lijeva suvišna masa suspenzije se izlijeva nakon postizanja odgovarajuće debljine stijenke. Gipsani kalup je najčešće dvodijelni, te ne smije biti presuh jer se suspenzija tada prebrzo stvrdnjava, što znatno utječe na konačni oblik izratka. Također, kalup ne smije biti ni previše vlažan jer se proces zgušnjavanja zaustavlja zbog slabe propusnosti kalupa. Prednosti i nedostaci gipsanih kalupa su prikazani u *tablici 4*.

*Tablica 4. Prednosti i nedostaci gipsanih kalupa [19]*

<b>Prednosti</b>	<b>Nedostaci</b>
⇒ precizne dimenzije	⇒ kalup se mora peći kako bi se
⇒ glatke površine odljevka	odstranila vlaga
⇒ moguće oblikovanje tankih stijenki i vrlo finih detalja.	⇒ zadržana vlaga izaziva probleme u lijevanju, a prepečeni model gubi čvrstoću
	⇒ ograničena veličina dijelova
	⇒ relativno dugotrajna izrada kalupa.

### 3.3. Sinteriranje keramike

Sinteriranje se može definirati kao proces promjene vrste kontakta između čestica praha, izazvan toplinskom pokretljivošću atoma ili iona i uzajamnim djelovanjem čestica s atmosferom sinteriranja. U početnom sirovom izratku (sirovcu) vladaju slabe veze između čestica praha, a njihovim pečenjem veze jačaju sve dok se ne dobije kompaktan keramički materijal. To postizemo visokim temperaturama sinteriranja. Procesi pri sinteriranju su vrlo kompleksni, a ovise o čistoći sirovine, veličini zrna, gustoći i atmosferi. Isto tako su bitna svojstva praha za sinteriranje koja se biraju prema veličini i raspodjeli veličine čestica, obliku, mogućnosti sabijanja, čistoći i prividnoj gustoći. Postupak sinteriranja je rezultat vezivanja, difuzije i tečenja materijala pri visokim temperaturama. Pod utjecajem topline dolazi do smanjenja prostora između čestica, materijal postaje kompaktniji, ali mu se smanjuje i volumen (čak 30 do 40 %). Alati za oblikovanje se zato moraju dimenzionirati nešto veći u odnosu na željene dimenzije izratka (*slika 10*).

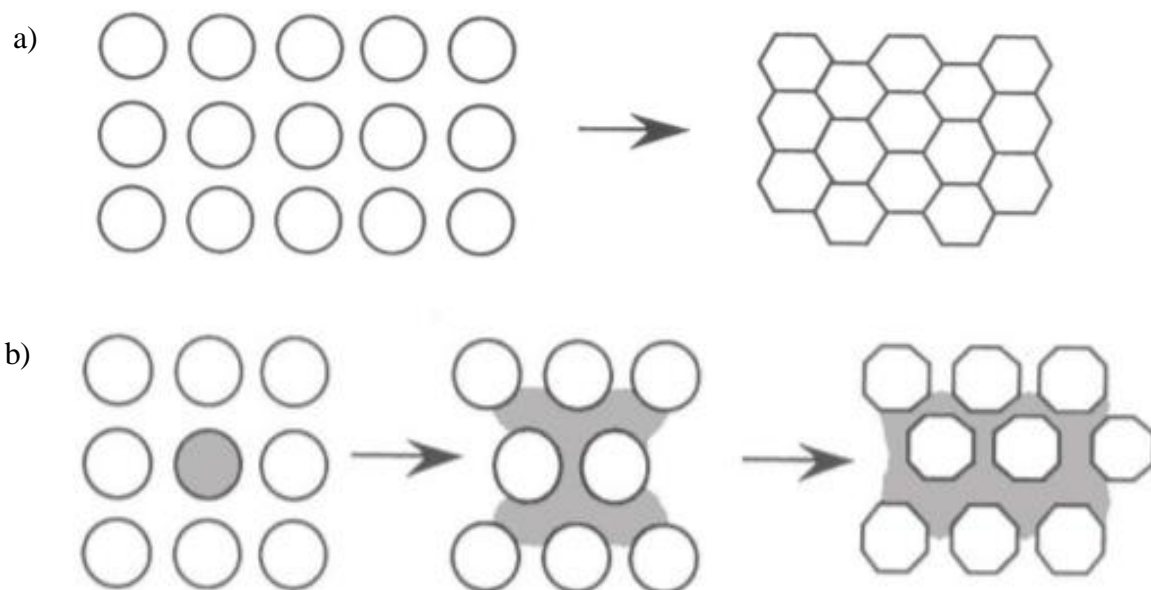


Slika 10. Izradak prije i poslije postupka sinteriranja [20]

Postoje tri faze sinteriranja s različitim mehanizmima zgušnjavanja (slika 11) [21]:

- 1) sinteriranje u čvrstoj fazi: sve komponente ostaju čvrste tijekom sinteriranja. Gustoća se mijenja promjenom oblika zrna, a prijenos mase odvija se po volumenu i difuzijom po granici zrna
- 2) sinteriranje u tekućoj fazi: stvaranje viskozne tekućine (obično eutektoid s niskim talištem). Dolazi do zgušnjavanja otapanjem i reprecipitacije krute faze, koja uzrokuje brz prijenos mase
- 3) reaktivno sinteriranje: dva ili više konstituenta reagiraju tijekom sinteriranja, te se gustoća mijenja stvaranjem novog spoja.

Iz tehničke perspektive zgušnjavanje tijekom sinteriranja se može poboljšati primjenom vanjske sile. Najčešće je to primjenom jednoosnog tlaka (HP – vruće prešanje) ili primjenom izostatičkog tlaka (HIP – vruće izostatičko prešanje) [3]. Vruće prešanje se koristi za izradu dijelova približno teorijske gustoće, dok se vruće izostatičko prešanje koristi za izuzetno male izratke najveće gustoće primjenom tlakova i do 300 MPa, te temperatura do 2000 °C.



Slika 11. Sinteriranje u: a) čvrstoj fazi, b) tekućoj fazi [22]

### 3.4. Završna obrada nakon sinteriranja keramike

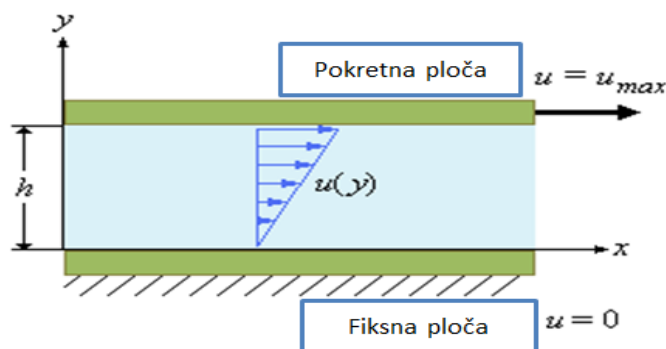
Završna strojna obrada provodi se nakon sinteriranja keramike. U završnu obradu spadaju postupci rezanja, brušenja, honanja, lepanja, poliranja, pjeskarenja, erodiranja, čišćenja, spajanja, glaziranja, prevlačenja i slično. Završnom obradom želimo postići precizne tolerancije, a s obzorom da keramički materijali mogu biti izuzetno čvrsti i tvrdi, tako i završna obrada može biti prilično skup i dugotrajan proces. Za završnu obradu se koriste laserski i vodeni mlazovi, dijamantno rezanje, brušenje i bušenje (*tablica 5*). Razvojem numerički upravljanih alatnih strojeva (tzv. CNC-strojevi), smanjili su se troškovi završne obrade smanjenjem broja potrebne radne snage, međutim CNC-strojevi su već u početku investicije skupi, kao i njihovo održavanje, te nisu ekonomski isplativi za manja postrojenja [5].

Tablica 5. Neki od postupaka završne obrade izratka [3]

Postupak	Materijal alata	Cilj obrade
Brušenje	Mehanički vezano zrno, mokro; dijamantne brusne ploče	Gruba i fina obrada, izrada funkcionalnih površina prema zahtijevanim tolerancijama i stanjima površina
Rezno brušenje	Mehanički vezano zrno, mokro; dijamantne rezne i brusne ploče	Rezanje sirovca
Honanje	Mehanički slobodno zrno, mokro; dijamantno honanje	Poboljšanje dimenzijske stabilnosti i stanja površine
Lepanje, poliranje	Mehanički slobodno zrno, dijamantna mješavina za lepanje	Poboljšanje dimenzijske točnosti i stanja površine
Pjeskarenje	Mehanički slobodno zrno, suho	Uklanjanje mekih sastojaka s površine, ohrapavljenje površine
Erodiranje	Bakrene, voframove ili grafitne elektrode	Kompleksni oblici
Obrada laserom	Toplinski; CO <sub>2</sub> laser	Bušenje, rezanje, brušenje

#### 4. REOLOŠKA SVOJSTVA KERAMIČKIH SUSPENZIJA

Reologija je znanost koja proučava način deformacije i tečenje materijala, to jest deformaciju materijala uslijed djelovanja sile, a važna je znanost u mnogobrojnim industrijama, poput kemijske ili prehrambene. Riječ reologija korijene vuče od grčke riječi *rheos* što znači tok ili strujanje. Osnovni cilj reologije je utvrditi odnos između deformacije materijala u ovisnosti o vremenu. Reologija se bavi opisivanjem mehaničkog ponašanja materijala koje ne možemo opisati klasičnim pristupima, kao što su mehanika fluida ili mehanika čvrstog tijela. Odziv materijala na djelovanje sila predstavlja moguća stanja deformacije materijala ili fluida: elastično, plastično ili viskozno. Elastična deformacija opisuje stanje materijala nakon prestanka djelovanja vanjske sile, te za posljedicu nema trajnu deformaciju. Plastična deformacija, to jest viskozno tečenje je trajna deformacija koja nastaje zbog ireverzibilnog premještanja atoma ili molekula. Ona se pojavljuje u kapljevinama i čvrstim tvarima. Viskoznost je otpor tekućine prema tečenju, te što je ona viša, veće je trenje među česticama. Isaac Newton je prvi opisao viskoznost. Promatrao je gibanje kapljevine između dvije paralelne čvrste ploče, te je gibanje fluida opisao kao klizanje slojeva, pri čemu rubni slojevi miruju. U slučaju strujanja fluida u cijevi brzina ostalih slojeva linearno se povećava prema središtu. Takvi modeli strujanja se nazivaju newtonovskim modelima (*slika 12*). S druge strane, kod nenenewtonovskih fluida, viskoznost nije konstantna. Za svaki fluid kojem viskoznost nije konstanta, koristi se pojam prividne viskoznosti. Keramičke suspenzije pripadaju skupini nenenewtonovskih modela. Viskoznost nenenewtonovskih fluida ovisi o mnogobrojnim parametrima, poput temperature, brzine smicanja, tlaka, vremena i slično, pa je važno pri njihovim mjerenjima simulirati što realnije uvjete tečenja fluida, kako bi se dobile upotrebljive vrijednosti za kasniji stvarni proizvodni proces.



Slika 12. Newtonov model gibanja fluida [23]



## 5. METODA ODZIVNIH POVRŠINA

Metoda odzivne površine (engl. *Response Surface Methodology*, RSM) obuhvaća skup statističkih i matematičkih metoda koje se primjenjuju za razvoj, poboljšanje i optimiranje procesa [24]. Osnovna ideja jest dobiti odnos utjecajnih (nezavisnih) faktora na zavisnu varijablu (odziv) pomoću odzivne funkcije. Metodom odzivne površine analiziraju se utjecaji nekoliko faktora na promatrani odziv. Odziv je mjerljiva veličina kvalitete proizvoda ili procesa. Ova metoda se najčešće koristi pri analizi nezavisnih parametara između kojih se razlike ne mogu iskazati kvantitativno. Kada se ustanovi odnos između varijabli preko matematičkog oblika, to jest odzivne funkcije, taj oblik služi za donošenje zaključaka o prirodi pojave, poput određivanja optimalnih uvjeta procesa i slično. Odzivna površina se prikazuje grafički, u području mogućih kombinacija faktora. Za upotrebu metode odzivnih površina treba imati barem dvije nezavisne i jednu zavisnu varijablu. Glavna statistička metoda za testiranje međuovisnosti procesnih parametara jest analiza varijance (ANOVA) [24]. Konačni je cilj metode odzivne površine određivanje optimalnih uvjeta procesa i sustava, to jest određivanja faktora koji će zadovoljiti dana ograničenja.

### 5.1. Terminologija

*Eksperimentalna domena* je područje ispitivanja; odnosno raspon minimalnih i maksimalnih vrijednosti ispitivanih varijabli (uvjeta, parametara).

*Dizajn eksperimenta (plan pokusa)* predstavlja set eksperimenata određenih matricom koja nastaje različitim kombinacijama ispitivanih varijabli, te je njime definiran potreban broj ispitivanja i kombinacije faktora potrebnih za proračun odzivne površine.

*Faktori ili nezavisne varijable* su varijable koje se mogu mijenjati nezavisno jedne od drugih i koje se kontroliraju tijekom procesa, kao što su temperatura sinteriranja i vrijeme zadržavanja na temperaturi sinteriranja.

*Razina varijabli* su različite vrijednosti varijabli pri kojima će se eksperiment provesti (npr. varijabla temperatura u vrijednosti od 1400 °C, 1500 °C i 1600 °C ) da bi se optimirao neki proces.

*Odziv ili zavisne varijable* predstavljaju izmjerene vrijednosti eksperimenta, kao što su u ovom radu gustoća i tvrdoća.

*Ostatak* (engl. *residual*) predstavlja razliku između izračunatih eksperimentalnih vrijednosti. Ukoliko je aproksimacija dobra, to jest korišten ispravan matematički model, ostatak je niskih vrijednosti [25].

## 5.2. Planovi pokusa kod metode odzivne površine

Kada se model ne može opisati linearnom funkcijom, koristi se model drugog reda koji bolje aproksimira eksperimentalne podatke odzivom u obliku parabolne funkcije. Modeli drugog reda, to jest planovi pokusa za kvadratne odzivne površine su:

- 1) Faktorski plan pokusa na tri razine
- 2) Centralno kompozitni plan pokusa
- 3) Box-Behnkenov plan pokusa
- 4) Plošno centrirani kompozitni plan.

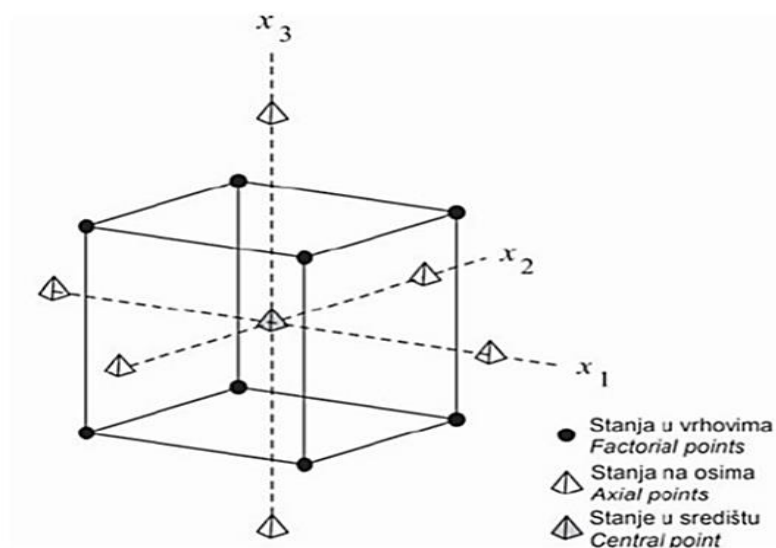
Prilikom definiranja modela drugog reda, najčešće su primjenjivani centralni kompozitni plan te Box-Behnken plan pokusa [25].

### 5.2.1. Faktorski plan pokusa na tri razine

U faktorskom planiranju se proučava utjecaj promjene razina različitih faktora na proces. Provode se u svim inženjerskim i znanstvenim granama kako bi se dobila predodžba o ponašanju procesa. To je jedna od metoda ispitivanja utjecaja nezavisnih varijabli na zavisne. Svako ponovno ispitivanje uzima u obzir sve moguće kombinacije promjene razine faktora. Za provođenje ovakvog tipa eksperimenta potrebno je poznavanje regresijske analize i analize varijance. Broj izvedenih pokusa ovisi o broju faktora, ako imamo tri faktora tada će broj pokusa biti  $2^3$ , to jest osam pokusa. S brojem parametara broj potrebnih ispitivanja eksponencijalno raste, što ovu metodu čini skupom i vremenski zahtjevnom za veći broj parametara [24, 26].

### 5.2.2. Centralno kompozitni plan pokusa

Centralno kompozitni plan pokusa je model I. reda proširen dodatnim točkama u centru i točkama u osima da bi se omogućila procjena parametara modela II. reda. Odabir centralne točke ima velik utjecaj na rezultat ispitivanja. Centralna točka daje informaciju o nelinearnosti u odzivu, dok aksijalne točke daju mogućnost efikasne procjene parametara drugog reda. Ukupno gledajući, svaki faktor varira na pet razina. Za  $k = 3$ , faktori su  $x_1$ ,  $x_2$  i  $x_3$ , prikazani na slici 13. Prikazan je model centralno kompozitnog pokusa, gdje je potrebno 15 stanja pokusa [24, 25].

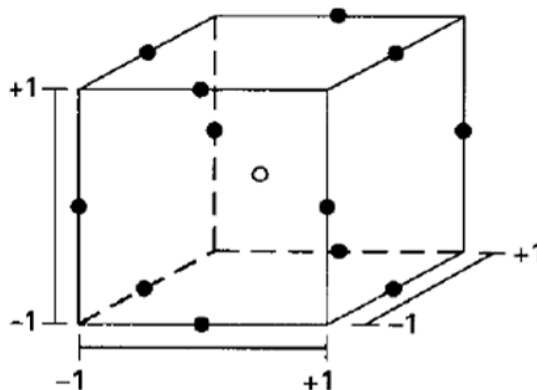


Slika 13. Centralno kompozitni plan za tri faktora [27]

### 5.2.3. Box-Behnekenov plan pokusa

Box-Behnekenov plan pokusa se koristi kad god nije moguće upotrijebiti centralno kompozitni plan pokusa. Takav je plan pokusa ekonomičan, s obzirom da  $k = 3$  zahtjeva svega 13 eksperimenata. No, budući da su vrijednosti često fizički limitirane na strogo definirane vrijednosti procesa, Box-Behnekenov plan ima nižu pouzdanost od centralno kompozitnog plana. Takav se plan naziva i zasićenim budući da se sve informacije koriste za procjenu čimbenika i ne ostavljajući stupnjeve slobode za procjenu greške. Box-Behnekenov plan ne sadrži točke na vrhovima pokusa, već se promatra na polovicama stranica

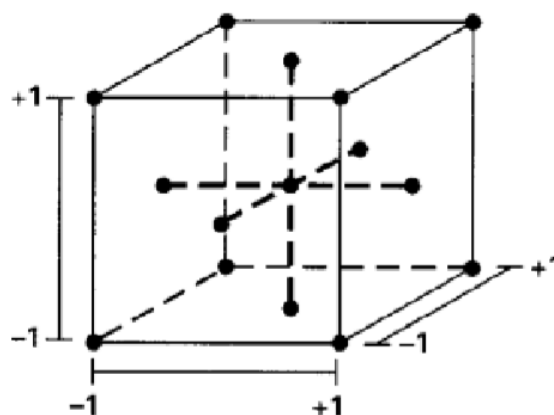
eksperimentalnog prostora (slika 14). Glavna prednost takvog plana je što nije potrebno ispitivati vrhove, koje je nekada komplicirano ispitati, a samim time se štedi vrijeme procjene [25].



Slika 14. Box-Behnkenov plan pokusa [25]

#### 5.2.4. Plošno centrirani plan pokusa

Plošno centrirani plan pokusa je varijanta centralno kompozitnog plana pokusa kojem su aksijalne točke na različitoj udaljenosti od centralne u odnosu na vršne točke. Za slučaj 2 faktora one padaju na sredinu stranice. Upotreba ovog plana pokusa je u slučaju kada prave aksijalne točke koje leže na kružnici opisanoj oko kvadrata kojeg tvore aksijalne točke nisu izvodljive iz tehnoloških ograničenja ili ograničenja laboratorijskih pokusa. Primjer takvog plana pokusa prikazan je na slici 15 [25].



Slika 15. Plošno centrirani plan pokusa [25]

## 6. EKSPERIMENTALNI DIO

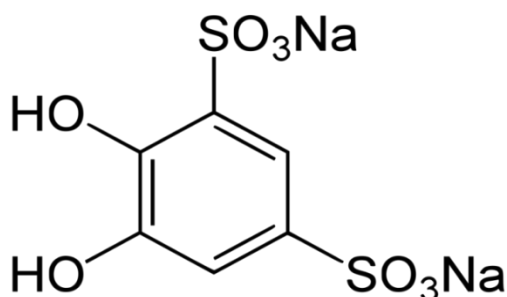
Uzorci  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oksidne keramike pripremljeni su i analizirani na Zavodu za materijale Fakulteta strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Zagrebu. Sva ispitivanja provedena su u Laboratoriju za inženjersku keramiku i Laboratoriju za ispitivanje mehaničkih svojstava.

### 6.1. Polazni materijali

Za pripravu keramičkih uzorka korišten je postupak lijevanja suspenzija u gipsani kalup. Suspenzije su pripravljene miješanjem primarnog i sekundarnog (tj. otpadnog) praha  $\text{Al}_2\text{O}_3$  s destiliranom vodom. Sekundarni prah je nastao kao otpad tijekom strojne obrade sirovca pri proizvodnji keramike u jednoj hrvatskoj tvrtki. U ovom radu će se prikazati utjecaj otpadnog praha na konačna svojstva keramičkog izratka ako ga se dodaje u suspenziju s različitim udjelima i sinterira pri različitim režimima (vrijeme zadržavanja i temperatura sinteriranja). Kao dodatak je korišten disperzant Tiron, čija je kemijska formula prikazana na slici 16. Polazni  $\text{Al}_2\text{O}_3$  prah je visoke čistoće (> 99 %) američkog proizvođača Alcan Chemicals, SAD (tablica 6).

Tablica 6. Kemijski sastav korištenog  $\text{Al}_2\text{O}_3$  praha

Komponenta	MgO	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$	CaO	$\text{Al}_2\text{O}_3$
w, %	0,066	0,015	0,02	0,05	0,013	ostatak



Slika 16. Strukturna formula aditiva Tirona kemijske formule  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$

## 6.2. Priprava Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suspenzija

Pripremljene su tri suspenzije s različitim udjelom primarnog i sekundarnog praha. Sve tri suspenzije su napravljene s 120 mL destilirane vode, izmjerene pomoću menzure i s određenim udjelom disperzanta Tirona. Prvim korakom se odmjerava određena količina praha prema *tablici 7*. Potreba količina disperzanta se zatim mjeri na analitičkoj vagi, te se u odgovarajućoj količini otapa u destiliranoj vodi.

*Tablica 7. Sastav suspenzija*

Redni broj suspenzije	Masa (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )p* praha, g	Masa (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )s* praha, g	Volumen vode (H <sub>2</sub> O), mL	Masa disperzanta Tiron, g
1	288	0	120	0,288
2	259,2	28,8	120	0,144
3	230,4	57,6	120	0,0729

*p\*-primarni prah*

*s\*-sekundarni prah*

Disperzant se ulijeva u posudu s vodom, te se uz miješanje staklenim štapićem postupno dodaje ostatak smjese primarnog i sekundarnog praha kako bi se smjesa izmiješala. Za potpunu homogenizaciju smjese koristi se planetarni kuglični mlin. Unutrašnja obloga posude za mljevenje (*slika 17*), kao i kuglice u posudi planetarnog kugličnog mlina koje se koriste za homogenizaciju su također izrađene od Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> keramike, kako bi se izbjegla kontaminacija pripremljene smjese. Korišten je planetarni kuglični mlin Retsch PM 100 (*slika 18*), koji se koristi kad god je potreban najviši stupanj finoće prahova (< 1 μm). Izuzetno visoke centrifugalne sile u kuglicama mlina rezultiraju visokom energijom raspršivanja prahova u suspenziji i time skraćenim vremenom homogenizacije. Homogenizacijska posuda se vrti oko središnje osi s postavljenom brzinom od 300 okretaja u minuti, u trajanju od 90 minuta. Pritom se koristilo 10 keramičkih kuglica promjera 10 mm za optimalnu homogenizaciju suspenzije.



Slika 17. Posuda za homogenizaciju čija je obloga izrađena od  $Al_2O_3$  keramike unutar koje je suspenzija



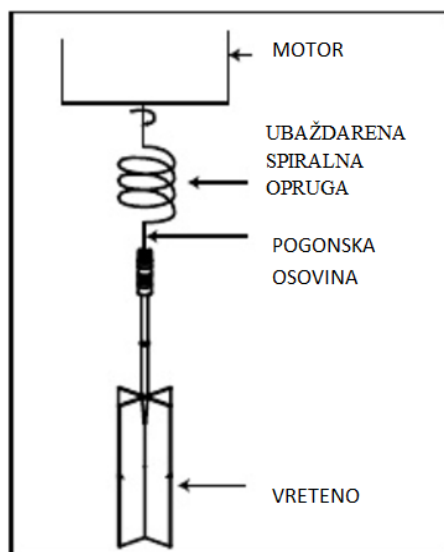
Slika 18. Planetarni kuglični mlin Retsch PM 100

Kuglice se kod završetka procesa homogenizacije iz smjese izdvajaju sitom. Kako pri procesu

mljevenja dolazi i do nastanka mjehurića zraka, suspenzija se stavlja u ultrazvučnu kupelj BRANSONIC 220 u vremenu od 10 minuta. Kupelj se puni vodom, a ispod posude se nalaze ultrazvučne sonde koje djeluju na uzorak, to jest suspenziju koja se nalazi u kupelji.

### 6.3. Reološka mjerenja

Viskoznost pripremljenih suspenzija određena je pomoću rotacijskog viskozimetra Brookfield DV- III Ultra. Rotacijski viskozimetri dobro su prihvaćeni u industriji zbog prednosti poput malih pogrešaka i niskih cijena opreme. Rotacijski viskozimetar radi na principu rotacije vretena kroz baždarenu spiralnu oprugu spojenu na pogonsku osovinu (vratilo) motornog pogona (*slika 19*) pri različitim definiranim brzinama vrtnje. Istovremeno, viskozimetar mjeri okretni moment na vretenu pri zadanim brzinama vrtnje. Mjeri se prividna viskoznost koja se definira kao omjer smičnog naprezanja i smične brzine. Što je niža brzina rotacije vretena, to je mjerenje točnije.



Slika 19. Princip rada rotacijskog viskozimetra Brookfield DV- III Ultra [28]

Suspenzija se ulijeva u cilindar u koji se zatim stavlja vreteno (*slika 20*). Mjerenja se provode tako da se vreteno rotira u suspenziji prvo brzinom od 0 do  $180 \text{ s}^{-1}$ , pa od  $180$  do  $0 \text{ s}^{-1}$ , kako bi se utvrdila ponovljivost. Korišteno je vreteno SC-184, promjera 18 mm. Mjerenje se odvija tijekom 100 intervala, pri čemu se mjeri viskoznost u odnosu na smičnu brzinu. Na svakom



od 100 intervala, mjerenje se zadržava 3 sekunde, a viskoznost se očitava neposredno prije svake promjene brzine. Mjerenja su provedena za suspenzije s:

- a) 0 %
- b) 10 %
- c) 20 % otpadnog praha aluminijeva oksida.



*Slika 20. Cilindar sa suspenzijom i vretenom*

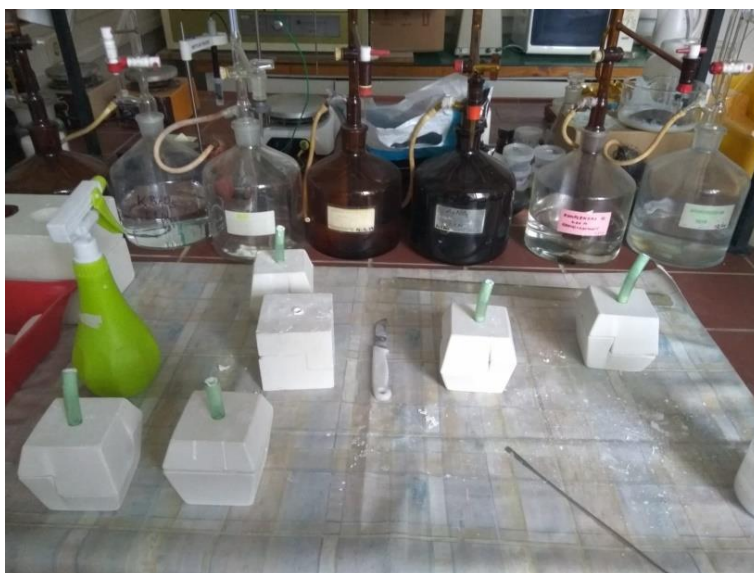
#### **6.4. Oblikovanje $\text{Al}_2\text{O}_3$ keramike lijevanjem u gipsani kalup**

Nakon izmjerenih reoloških svojstava, suspenzije s 0 %, 10 % i 20 % otpadnog praha izliveno su u gipsane kalupe, kako je prikazano na *slici 21*.



*Slika 21. Gipsani kalup s ulivenom suspenzijom*

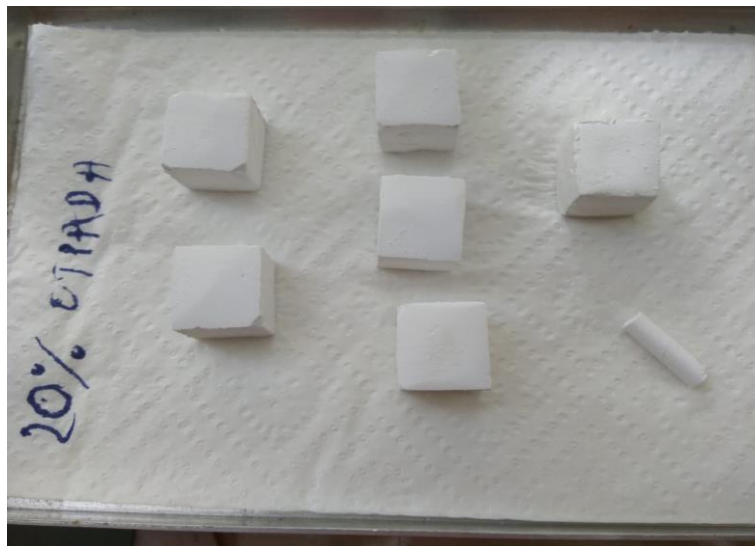
Za potrebe lijevanja napravljeno je 6 gipsanih kalupa (*slika 22*). Prije svakog lijevanja kalupi su navlaženi običnom vodom, kako ne bi došlo do prebrzog stvrdnjavanja. Suspenzije su nakon ulijevanja ostavljene 24 sata u kalupu.



*Slika 22. Gipsani kalupi napravljeni za lijevanje suspenzija*

Po otvaranju kalupa, dobiveni sirovci su oblikovani u kvadratni oblik. Prije sinteriranja sirovci su obrađeni nožem i brusnim papirom, kako bi se približno dobila što ravnija i glađa

površina i rubovi. Sirovci su također prije sinteriranja označeni na temelju različitog udjela otpadnog praha (slika 23).



Slika 23. Oblikovani, izbrušeni i označeni uzorci s 20 % otpadnog praha

### 6.5. Sinteriranje uzoraka $\text{Al}_2\text{O}_3$ keramike

Prema predviđenom planu pokusa, uzorci su se sinterirali na temelju tri parametra sinteriranja (tri faktora):

1. temperatura sinteriranja (faktor *A*)
2. vrijeme zadržavanja na temperaturi sinteriranja (faktor *B*)
3. udio otpadnog praha (faktor *C*).

Sinteriranje se odvija zagrijevanjem brzinom  $3\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  do  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , gdje se temperatura zadržava 5 minuta, kako bi se uklonila organska komponenta iz sirovca, tj. disperzant, nakon čega se nastavlja zagrijavanjem  $3\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  do tražene temperature, gdje se uzorak drži još 2 sata, te se konačno hladi. Tijekom procesa sinteriranja sirovac se zgušnjava, smanjuje mu se poroznost, a uz istovremeno skupljanje, povećava mu se gustoća, čvrstoća i tvrdoća. Cilj eksperimenta je pronaći najbolju kombinaciju parametara s obzirom na udio otpadnog praha po pitanju gustoće i tvrdoće sinteriranih uzoraka  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike.

1. Za vrijednosti temperature sinteriranja uzete su vrijednosti (faktor A):

- a) 1400 °C
- b) 1500 °C
- c) 1600 °C.

2. Za vrijednosti vremena zadržanja na temperaturi sinteriranja uzete su vrijednosti (faktor B):

- a) 60 min
- b) 120 min
- c) 180 min.

3. Za vrijednosti udjela otpadnog praha uzete su vrijednosti (faktor C):

- a) 0 %
- b) 10 %
- c) 20 %.

U *tablici 8.* prikazane su kombinacije udjela otpadnog praha i dva parametra sinteriranja, koji su korišteni za proračun konačnih svojstva. Uzorci pod brojevima 1, 4 i 5 uzeti su kao središnji: zbog svoje kombinacije od 10 % otpadnog praha, temperature sinteriranja od 1500 °C i vremena sinteriranja od 120 min, ti Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzorci su lijevani i mjereni više puta nego drugi, kako bi služili kao usporedni.

*Tablica 8. Parametri korišteni za pokus*

Broj uzorka	Udio otpadnog praha, %	T, °C	t, min
<u>1</u>	<u>10</u>	<u>1500</u>	<u>120</u>
2	20	1400	120
3	20	1500	60
<u>4</u>	<u>10</u>	<u>1500</u>	<u>120</u>
<u>5</u>	<u>10</u>	<u>1500</u>	<u>120</u>
6	10	1400	60
7	10	1600	60
8	20	1600	120
9	10	1600	180
10	0	1500	180

11	0	1400	120
12	0	1500	60
13	0	1600	120
14	20	1500	180
15	10	1400	180

## 6.6. Ispitivanje uzoraka

### 6.6.1. Mjerenje gustoće uzoraka $Al_2O_3$ keramike

Gustoća sinteriranih uzoraka izmjerena je na analitičkoj vagi Mettler Toledo JP703C. Princip djelovanja ove vage temelji se na Arhimedovom zakonu koji kaže da je tijelo uronjeno u tekućinu lakše za težinu istisnute tekućine. Čvrsta tvar se izvažuje prvo na zraku ( $m_a$ ), a zatim ponovno u pomoćnoj tekućini poznate gustoće ( $m_b$ ), koja je u ovom slučaju voda (slika 21). Gustoća krute tvari,  $\rho$  se može izračunati na sljedeći način:

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

gdje je:

$\rho$  – gustoća uzorka,  $g\ cm^{-3}$ .

$m_a$  – masa uzorka u zraku, kg

$m_b$  – masa uzorka u pomoćnoj tekućini, kg

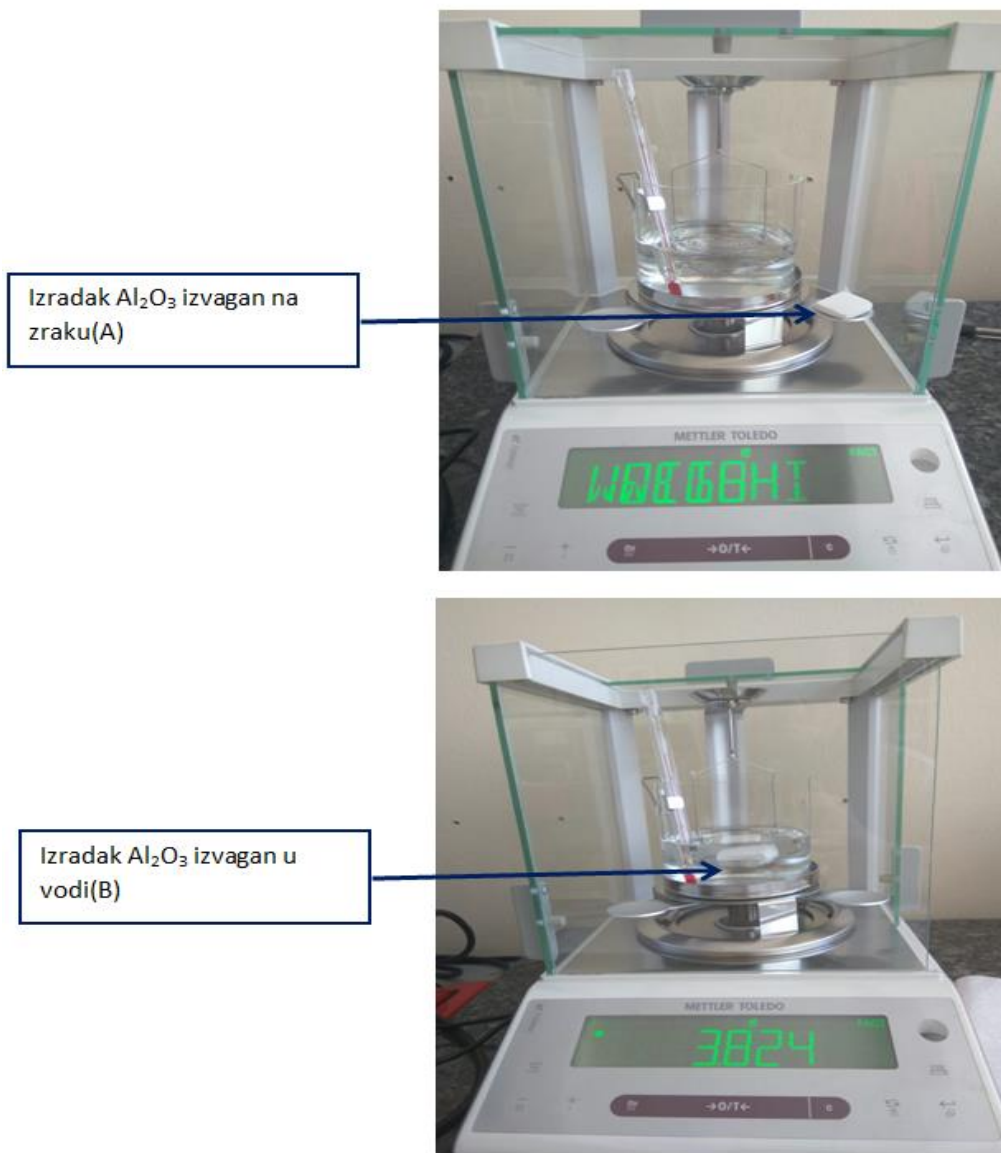
$\rho_0$  – gustoća pomoćne tekućine,  $g\ cm^{-3}$

$\rho_L$  – gustoća zraka,  $g\ cm^{-3}$ .

U obzir se mora uzeti i temperatura pomoćne tekućine, koja može uzrokovati promjene rezultata mjerenja.

Najveći izazov kod ovih mjerenja predstavlja nastanak mjehurića unutar tekućine pri potapanju uzorka. Kad je uzorak potopljen u tekućinu, od presudne je važnosti da se svi mjehurići uklone iz tekućine, kako se ne bi izazvao efekt uzgona mjehurićima, čime se dobivaju i pogrešni rezultati mjerenja. S pogrešnim rezultatima mjerenja, konačni proizvod može imati štetan ishod za namijenjenu funkciju. Također, mjerenjem gustoće izratka može se potvrditi čistoća materijala. Ako proizvedeni dio nije homogen, to može utjecati na svojstva

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



Slika 24. Analitička vaga Mettler Toledo JP703C

### 6.6.2. Mjerenje tvrdoće uzoraka $\text{Al}_2\text{O}_3$ keramike

Mjerenje tvrdoće provedeno je po Vickersovoj metodi. Tvrdoća po Vickersu je mjera otpornosti što ga neki materijal pruža prodiranju dijamantne četverostrane istostranične

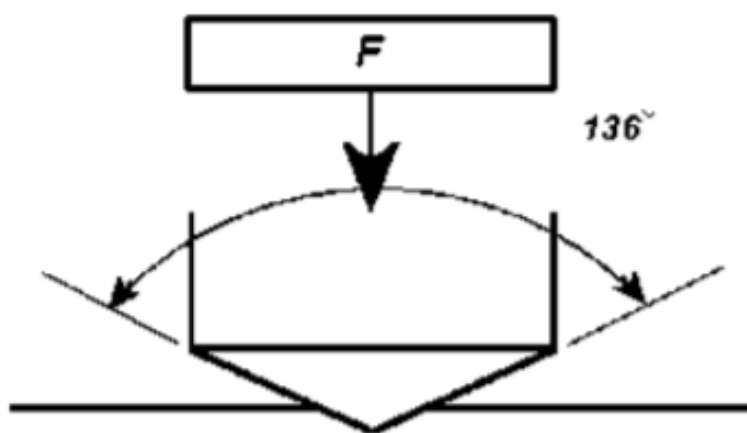
piramide pod vršnim kutom od  $136^\circ$  opterećene silom,  $F$  (slika 22). Trajanjem opterećenja između 10 i 15 s, a smanjivanjem sile utiskivanja povećava se rasipanje rezultata. Tvrdoća po Vickersu računa se prema izrazu:

$$HV = \frac{F \times 0,102}{S}, \text{ gdje je:}$$

$HV$  - tvrdoća prema Vickersu

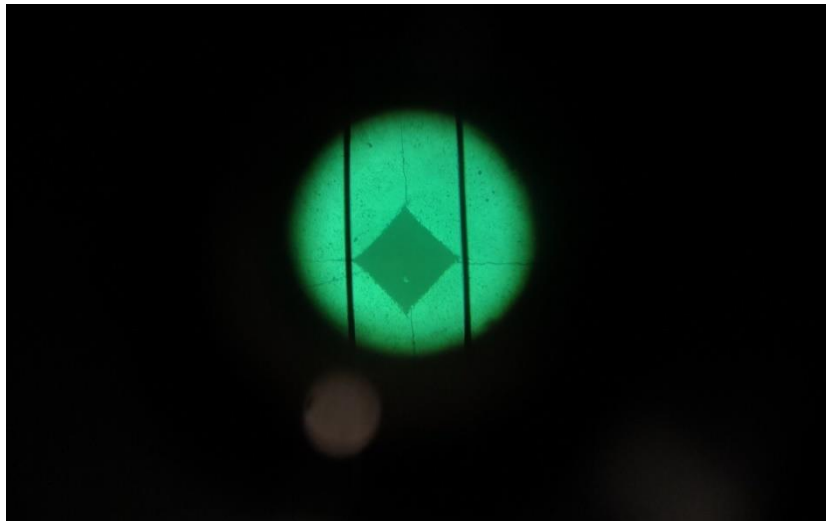
$F$  – sila, N

$S$  - površina otiska,  $\text{mm}^2$ .



Slika 25. Vickersova metoda mjerenja tvrdoće [29]

Tvrdoća uzoraka  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike određena je penetracijom piramide 5 puta po svakom izratku (slika 26) na uređaju Indentec za mjerenje mikrotvrdoće (slika 27).



Slika 26. Otisak penetranta na izratku od  $Al_2O_3$  keramike



Slika 27. Indentec uređaj za mjerenje tvrdoće s uzorakom  $Al_2O_3$  keramike



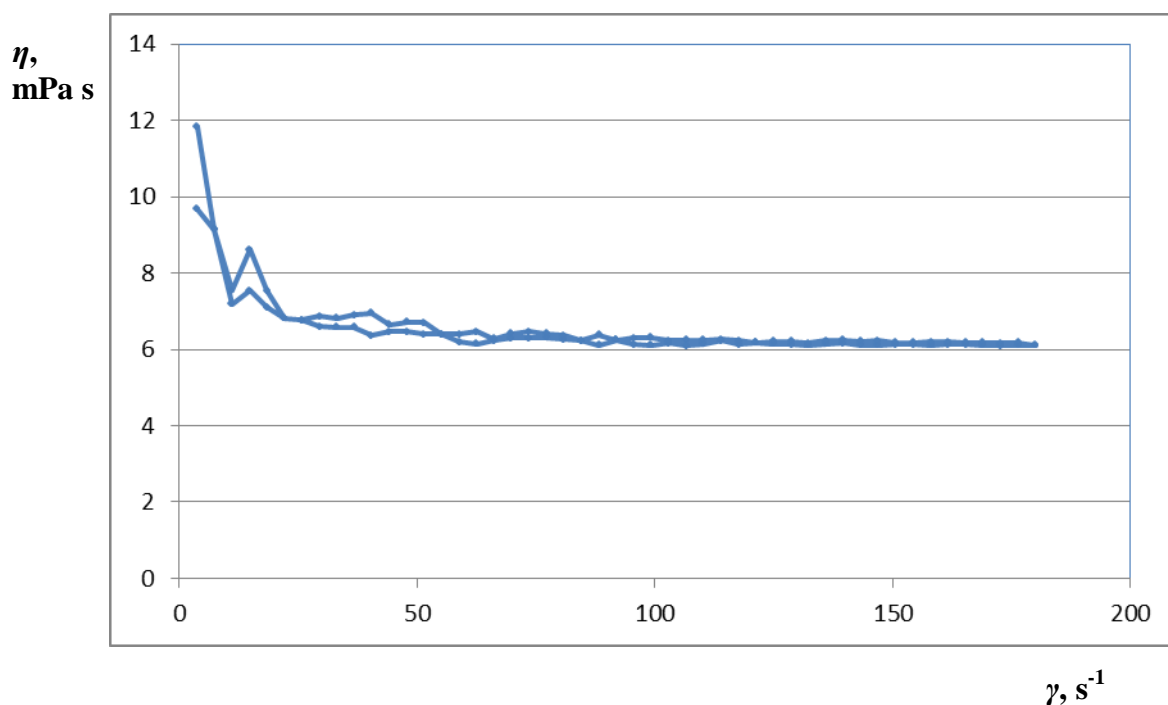
## 6.7. Analiza rezultata mjerenja

Rezultati mjerenja reoloških svojstva prikazani su dijagramima ovisnosti prividne viskoznosti o smičnoj brzini, *slika 28 do 31*. Ovisnost gustoće i tvrdoće sinterirane keramike o udjelu otpadnog  $\text{Al}_2\text{O}_3$  praha i parametrima sinteriranja analizirani su uz pomoć programskog paketa Design Expert 11. Kao metoda analize korištena je metoda odzivne površine, a Box-Behnkenov plan kao plan pokusa.

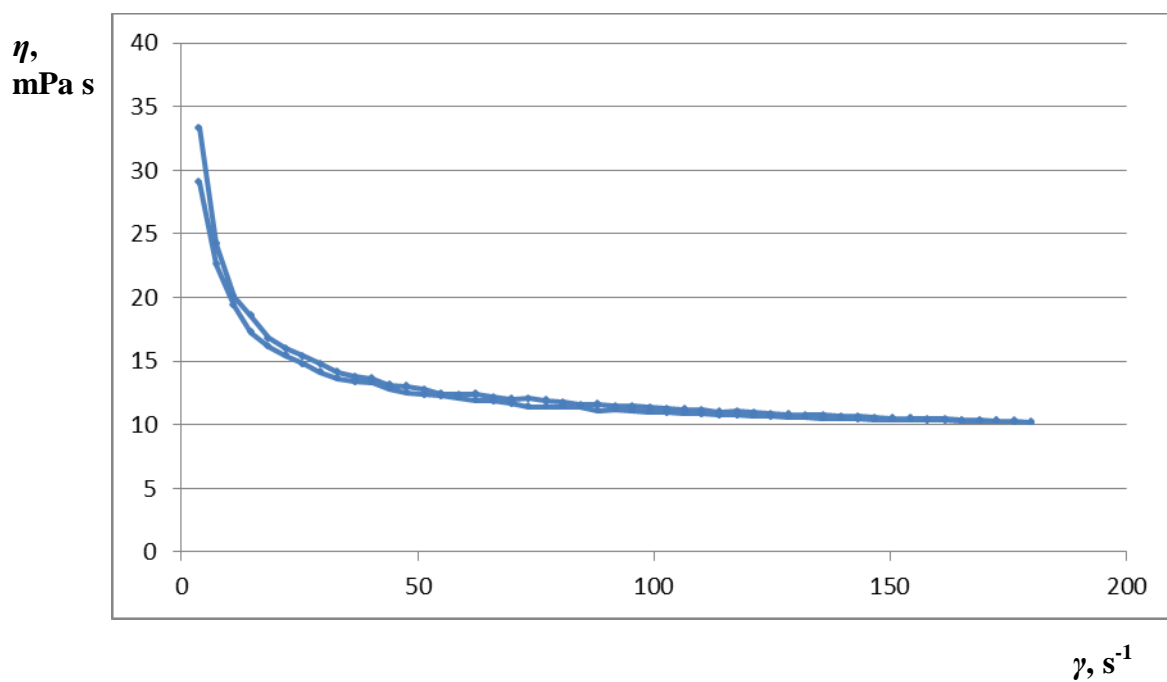
## 7. REZULTATI I RASPRAVA

### 7.1. Rezultati reoloških mjerenja

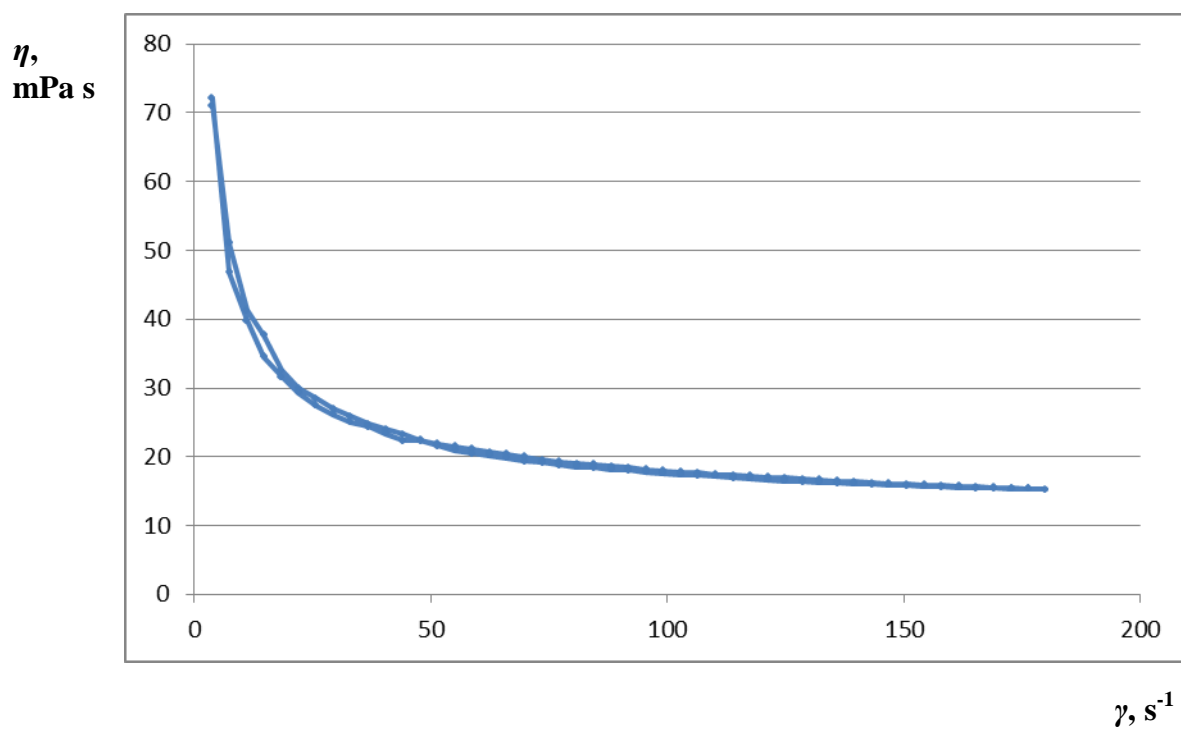
Na temelju rezultata reoloških mjerenja se dobivaju zaključci o otporu keramičke suspenzije prema tečenju. Otpor govori o trenju između čestica praha u suspenziji, tj. mogu se dobiti informacije o interakciji između čestica unutar suspenzije. Reološki dijagrami prikazuju ovisnost prividne viskoznosti,  $\eta$  o smičnoj brzini,  $\gamma$ .



Slika 28. Ovisnost viskoznosti o smičnoj brzini za uzorak s 0 % sekundarnog praha



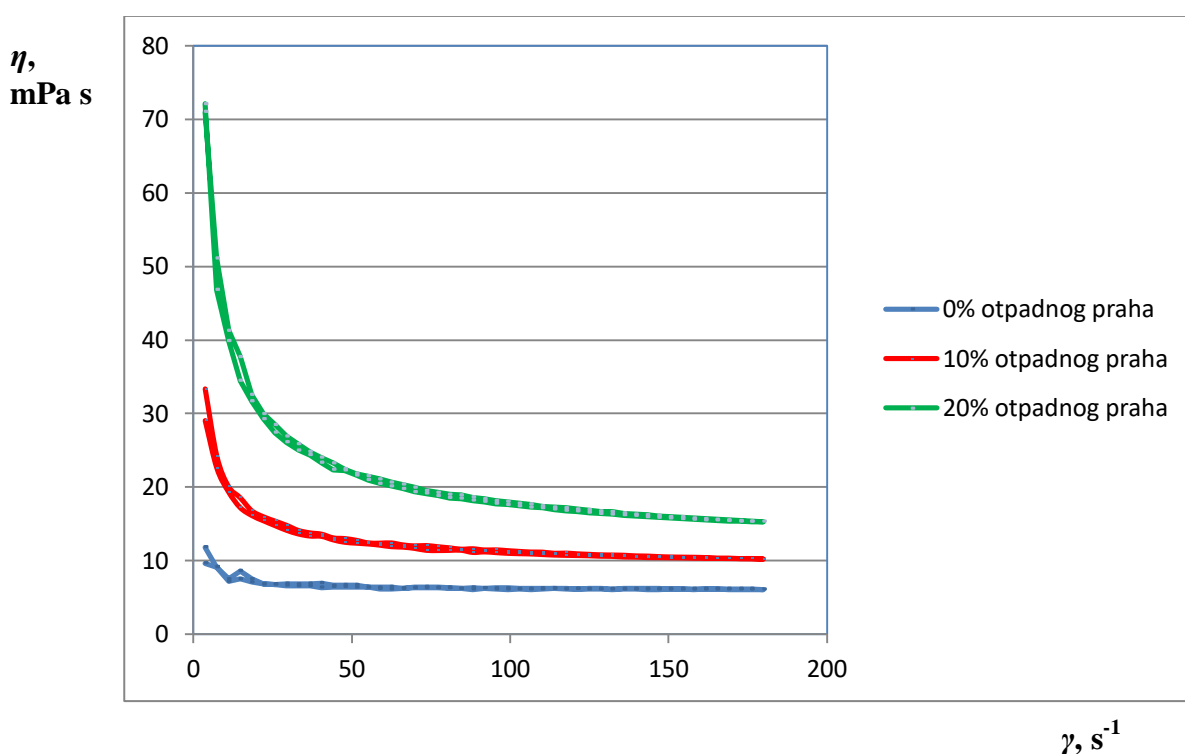
Slika 29. Ovisnost viskoznosti o smičnoj brzini za uzorak s 10 % sekundarnog praha



Slika 30. Ovisnost viskoznosti o smičnoj brzini za uzorak s 20 % sekundarnog praha

Iz dijagrama se vidi kako prividna viskoznost pada porastom smične brzine za uzorke s 0 %, 10 % i 20 % otpadnog praha. Najveća rasipanja vrijednosti vidljiva su na slici 28. za uzorak s 0 % sekundarnog praha.

Slika 31. objedinjeno prikazuje reološke dijagrame za sva tri primijenjena udjela otpadnog praha aluminijevog oksida. Može se primijetiti da s povećanjem udjela dodanog otpadnog keramičkog praha, raste i prividna viskoznost pripremljenih vodenih suspenzija pri svim smičnim brzinama. Zamjena dijela novog praha otpadnim prahom negativno je utjecala na svojstva tečenja vodenih suspenzija pripremljenih za lijevanje u kalup.



Slika 31. Usporedba ovisnosti viskoznosti o smičnoj brzini za različite udjele otpadnog praha

## 7.2. Ovisnost gustoće $Al_2O_3$ keramike o parametrima sinteriranja

U tablici 9. prikazane su dobivene vrijednosti gustoće keramike za različite parametre sinteriranja i različite udjele otpadnog praha. Gustoća je zapisana kao aritmetička sredina mjerenja više uzoraka istih parametara sinteriranja.

Tablica 9. Rezultati mjerenja gustoće na temelju 3 parametra

Broj uzorka	Udio otpadnog praha, %	$T, ^\circ\text{C}$	$t, \text{min}$	$\rho, \text{g cm}^{-3}$
<u>1</u>	<u>10</u>	<u>1500</u>	<u>120</u>	<b>3,819</b>
2	20	1400	120	<b>3,781</b>
3	20	1500	60	<b>3,81</b>
<u>4</u>	<u>10</u>	<u>1500</u>	<u>120</u>	<b><u>3,832</u></b>
<u>5</u>	<u>10</u>	<u>1500</u>	<u>120</u>	<b><u>3,814</u></b>
6	10	1400	60	<b>3,783</b>
7	10	1600	60	<b>3,81</b>
8	20	1600	120	<b>3,818</b>
9	10	1600	180	<b>3,836</b>
10	0	1500	180	<b>3,777</b>
11	0	1400	120	<b>3,724</b>
12	0	1500	60	<b>3,793</b>
13	0	1600	120	<b>3,793</b>
14	20	1500	180	<b>3,832</b>
15	10	1400	180	<b>3,799</b>

Može se uočiti da je raspon izmjerenih vrijednosti gustoće vrlo mali. Razlika najveće i najmanje izmjerene vrijednosti iznosi  $0,112 \text{ g cm}^{-3}$ . Kako teorijska gustoća  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike iznosi  $3,986 \text{ g cm}^{-3}$ , iz izmjerenih podataka se vidi da je najmanja postignuta gustoća 93,427 % teorijske gustoće za uzorak br. 11, koji ima 0 % otpadnog praha i koji je sinteriran na  $1400 ^\circ\text{C}$  u trajanju od 120 minuta. Najveća vrijednost izmjerene gustoće je 96,237 % teorijske gustoće za uzorak br. 9, s 10 % otpadnog praha, te temperaturom sinteriranja  $1600 ^\circ\text{C}$  i trajanjem sinteriranja 180 minuta.

### 7.2.1. Analiza varijance za promatrani odziv gustoće

Analiza varijance, tj. ANOVA je statistički postupak kojim se gleda se je li varijabilnost rezultata posljedica slučajnog variranja (eksperimentalna pogreška, greška mjeritelja ili

mjerenja i sl.) ili je nastao pod specifičnim utjecajem neke nezavisne varijable, što su u ovom radu izmjerena gustoća i tvrdoća. Provedena analiza varijance prikazana je *tablicom 10*.

*Tablica 10. ANOVA analiza modela za gustoću*

<b>Izvor varijabilnosti</b>	<b>Suma kvadrata odstupanja</b>	<b>Stupnjevi slobode</b>	<b>Srednji kvadrat odstupanja</b>	<b>F-vrijednost</b>	<b>p-vrijednost</b>	
<b>Model</b>	0,0102	5	0,0020	14,18	0,0005	značajan
<b>A- Temperatura sinteriranja</b>	0,0036	1	0,0036	25,20	0,0007	
<b>B- Vrijeme zadržavanja</b>	0,0003	1	0,0003	2,01	0,1900	
<b>C- Udio otpada</b>	0,0030	1	0,0030	20,68	0,0014	
<b>A<sup>2</sup></b>	0,0014	1	0,0014	10,05	0,0114	
<b>C<sup>2</sup></b>	0,0021	1	0,0021	14,55	0,0041	
<b>Rezidual</b>	0,0013	9	0,0001			
<b>Nedostatak modela</b>	0,0011	7	0,0002	1,85	0,3952	Nije značajan
<b>Pogreška</b>	0,0002	2	0,0001			
<b>Ukupno</b>	0,0114	14				

Iz *tablice 10*, dobivene programskim paketom Design-Expert 11 i Box-Behnken metodom kao planom pokusa korišten je reducirani kvadratni model kao značajni za praćeni odziv, što je gustoća sinteriranih keramičkih uzoraka. U modelu su faktori A, C, A<sup>2</sup> i C<sup>2</sup> značajni, jer njihova p-vrijednost je manja od 0,05. Faktor B zbog visoke p-vrijednosti je isključen, to jest nije značajan. Za p-vrijednosti veće od 0,1 faktor nije značajan, to jest nema utjecaj na proces. Iz tablice je vidljivo da vrijeme zadržavanja nema značajan utjecaj na postignutu gustoću (p-vrijednost iznosi 0,19). Prema podacima analize varijance najveći utjecaj na gustoću pokazuje faktor A, tj. temperatura sinteriranja. Nedostatak modela nije značajan, tj. model je dobro opisan i postoji 39,52 % vjerojatnosti da je dobiveni model rezultat eksperimentalnih

pogrešaka. Dobiveni izraz koji opisuje promjenu gustoće uslijed utjecaja nezavisnih varijabli u promatranom rasponu glasi:

$$\rho = 3,82 + 0,0212 \times A + 0,0060 \times B + 0,0192 \times C - 0,0197 \times A^2 - 0,0237 \times C^2$$

gdje je:  $\rho$  – gustoća,  $\text{g cm}^{-3}$

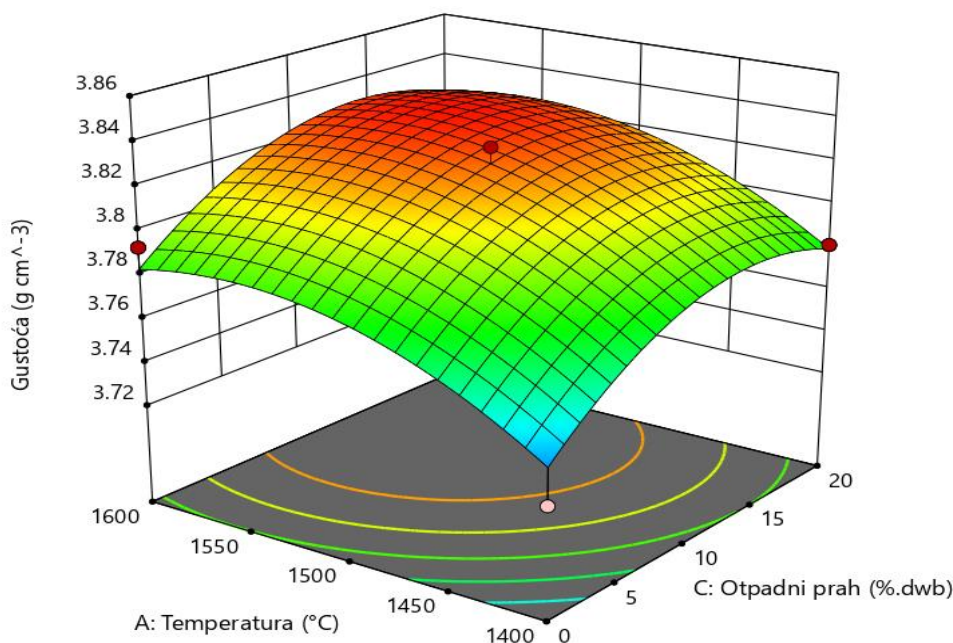
$A$  – temperatura sinteriranja,  $^{\circ}\text{C}$

$B$  – vrijeme zadržavanja na temperaturi sinteriranja, min

$C$  – maseni udio otpadnog praha u ukupnoj količini suhog praha, %.

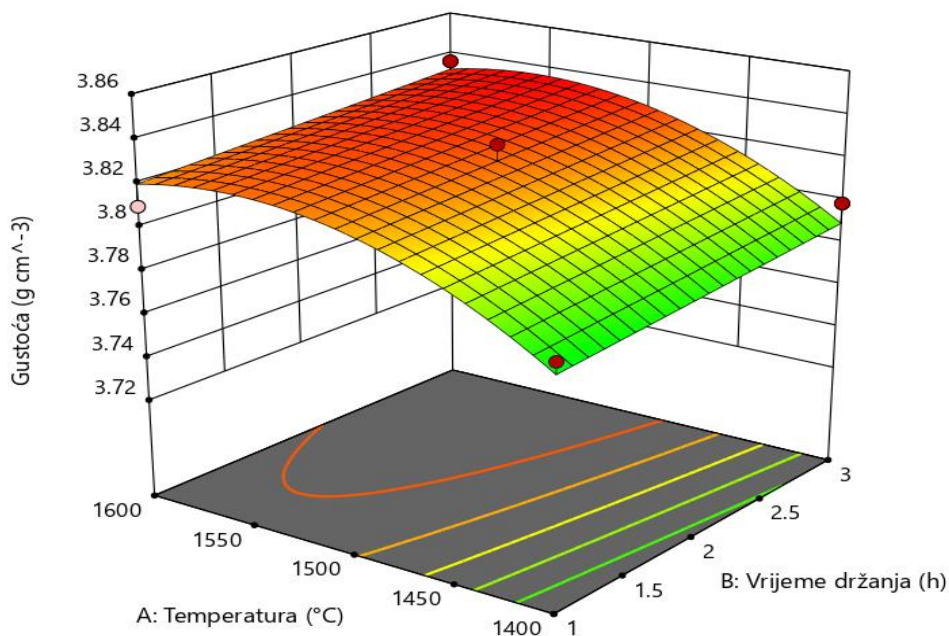
### 7.2.2. 3D prikaz odnosa gustoće i parametara $\text{Al}_2\text{O}_3$ keramike

Prema prethodno opisanom modelu izrađeni su 3D prikazi odzivnih površina. Iz 3D prikaza sa slike 32. vidi se kako porastom temperature i udjela otpadnog praha dolazi do neznatnog povećanja mjerene gustoće. Blagi porast mjerene gustoće s dodatkom otpadnog, tj. sekundarnog praha uzrokovan je aditivima i vezivima koji se nalaze već u otpadnom prahu korištenom u prvom ciklusu industrijske proizvodnje. Najviše gustoće su postignute pri višim temperaturama ( $1600^{\circ}\text{C}$ ) i većem udjelu otpadnog praha ( $\geq 10\%$ ).



Slika 32. 3D prikaz odnosa gustoće  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike, temperature i otpadnog praha na vremenu zadržavanja 2 h

Na slici 33. također je vidljivo kako povećanjem temperature dolazi do porasta gustoće. No, utjecaj vremena zadržavanja na temperaturi sinteriranja (faktor *B*) za odabrani raspon (60-180 min) je zanemariv, što je i vidljivo iz ANOVA tablice.



Slika 33. 3D prikaz odnosa gustoće Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> keramike, temperature i vremena zadržavanja s 10 % otpadnog praha

### 7.3. Ovisnost tvrdoće Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> keramike o parametrima sinteriranja

U tablici 11. prikazane su dobivene vrijednosti tvrdoće za različite vrijednosti triju parametara plana pokusa. Tvrdoća je zapisana kao aritmetička sredina 5 mjerenja po uzorku.

Tablica 11. Rezultati mjerenja tvrdoće na temelju 3 parametra

Broj uzorka	Udio otpadnog praha, %	<i>T</i> , °C	<i>t</i> , min	Tvrdoća, HV30
<u>1</u>	<u>10</u>	<u>1500</u>	<u>120</u>	<b>939,1</b>
2	20	1400	120	<b>515,4</b>
3	20	1500	60	<b>1147,0</b>
<u>4</u>	<u>10</u>	<u>1500</u>	<u>120</u>	<b><u>1015,5</u></b>



<u>5</u>	<u>10</u>	<u>1500</u>	<u>120</u>	<u>946,8</u>
6	10	1400	60	441,5
7	10	1600	60	1386,9
8	20	1600	120	1454,7
9	10	1600	180	1489,7
10	0	1500	180	992,0
11	0	1400	120	508,1
12	0	1500	60	865,7
13	0	1600	120	1453,9
14	20	1500	180	1043,4
15	10	1400	180	539,2

### 7.3.2. Analiza varijance za promatrani odziv tvrdoće

Tablica 12. ANOVA analiza modela za tvrdoću

Izvor varijabilnosti	Suma kvadrata odstupanja	Stupnjevi slobode	Srednji kvadrat odstupanja	F - vrijednost	p - vrijednost	
<b>Model</b>	$1,808 \times 10^6$	3	$6,026 \times 10^5$	168,13	< 0,0001	značajan
<b>A- Temperatura sinteriranja</b>	$1,787 \times 10^6$	1	$1,787 \times 10^6$	498,61	< 0,0001	
<b>B- Vrijeme zadržavanja</b>	6227,28	1	6227,28	1,74	0,2142	
<b>C- Udio otpada</b>	14518,08	1	14518,08	4,05	0,0693	
<b>Rezidual</b>	39423,64	11	3583,97			
<b>Nedostatak modela</b>	35885,00	9	3987,22	2,25	0,3451	Nije značajan
<b>Pogreška</b>	$3538,65 \times 10^6$	2	1769,32			
<b>Ukupno</b>	1.847	14				

Iz *tablice 12*, također dobivene programskim paketom Design- Expert 11 i korištenjem Box-Behnkenove metode dobiven je linearni model kao model najvišeg reda sa značajnim rezultatom. U modelu je faktor *A* dobiven kao značajni. Faktori *B* i *C* zbog *p*-vrijednosti više od 0,05 su isključeni, to jest nisu značajni. Tako je vidljivo da vrijeme zadržavanja (*p*-vrijednost iznosi 0,2142) i udio otpadnog praha (*p*-vrijednost iznosi 0,0693) nemaju nikakav bitni značaj za proces.

Prema podacima analize varijance jedini značajni faktor na proces je *A*, tj. temperatura sinteriranja koja utječe na nezavisnu varijablu, što je tvrdoća. Nedostatak modela pokazuje na neznačajnost, što znači da je model dobro opisan, to jest postoji 34,51 % vjerojatnosti da je dobiveni model rezultat eksperimentalnih pogrešaka.

Dobiveni izraz koji opisuje promjenu gustoće uslijed utjecaja nezavisnih varijabli u promatranom rasponu glasi:

$$HV30 = 982,59 + 472,63 \times A + 27,9 \times B + 42,6 \times C$$

Gdje je: *HV30*- tvrdoća po Vickersu

*A* – temperatura sinteriranja, °C

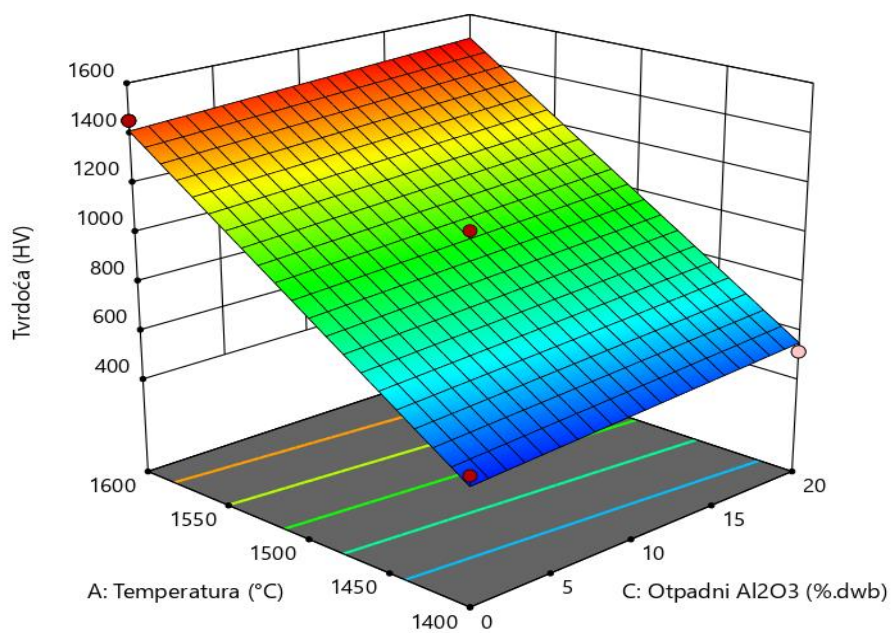
*B* – vrijeme zadržavanja na temperaturi sinteriranja, min

*C* – maseni udio otpadnog praha u ukupnoj količini suhog praha, %.

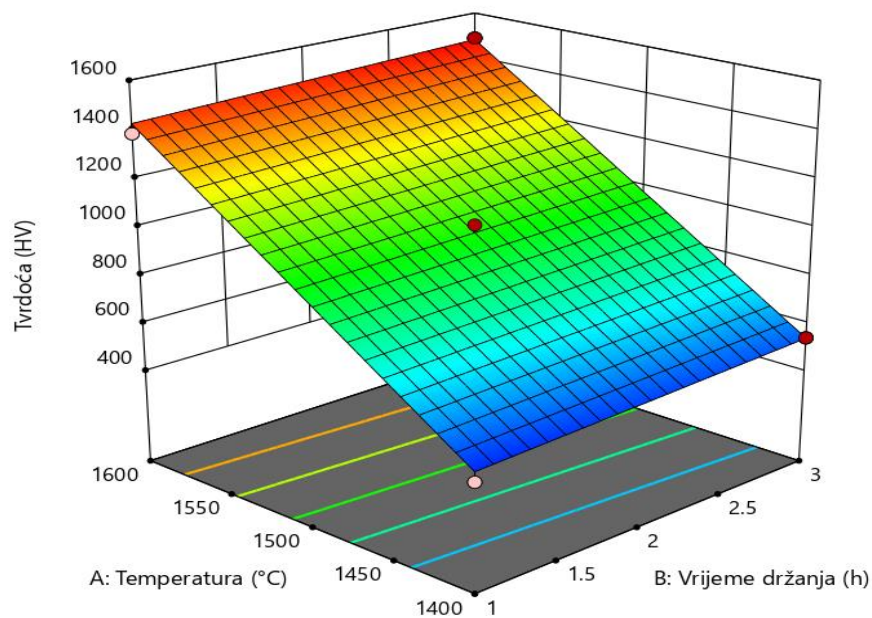
### **7.3.3. 3D prikaz odnosa tvrdoće i parametara $Al_2O_3$ keramike**

Na *slici 34*. vidljivo je kako povećanjem temperature sinteriranja raste i tvrdoća aluminijske okside keramike. Međutim, vidi se kako povećanje udjela otpadnog praha ne utječe na tvrdoću. To znači da se otpadni prah može koristiti u procesu proizvodnje bez značajnog utjecaja, to jest bez narušavanja mehaničkog svojstva tvrdoće.

Na *slici 35*. vidljivo je da s promjenom vrijednosti parametra temperature sinteriranja, nagib plohe raste, to jest vrijednost tvrdoće promjenjiva je s porastom temperature. Utjecaj vremena zadržavanja u promatranom rasponu nema značajni utjecaj na vrijednost tvrdoće.



Slika 34. 3D prikaz odnosa tvrdoće Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> keramike, temperature i otpadnog praha na vremenu zadržavanja 2 h



Slika 35. 3D prikaz odnosa tvrdoće Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> keramike, temperature i vremena zadržavanja s 10 % otpadnog praha

## 8. ZAKLJUČAK

Iz dobivenih rezultata reoloških mjerenja vidljivo je da s povećanjem udjela otpadnog keramičkog praha raste i prividna viskoznost vodenih suspenzija pri svim smičnim brzinama. Primjena otpadnog praha negativno je utjecala na svojstva tečenja lijevanih vodenih suspenzija. No, povećanjem udjela otpadnog keramičkog praha na 20 % mase suhe tvari još se uvijek dobiva keramička suspenzija pogodna za izradu tehnologijom lijevanja u kalup.

Rezultatima analize varijance za odziv gustoće slijedi da je najznačajniji faktor koji određuje gustoću sinteriranih  $\text{Al}_2\text{O}_3$  izradaka temperatura sinteriranja, dok vrijeme zadržavanja na temperaturi sinteriranja u promatranom rasponu nema nikakav značaj za proces. Na blagi porast gustoće također utječe i udio otpadnog praha. Pretpostavka je da je to posljedica aditiva i veziva koji se već nalaze kao primjesa u samom otpadnom prahu. Najviša vrijednost gustoće, u iznosu od  $3,836 \text{ g cm}^{-3}$ , ostvarena je pri sinteriranju s 10 % otpadnog praha, te temperaturom sinteriranja  $1600 \text{ }^\circ\text{C}$  i trajanjem sinteriranja od 3 sata. No, treba uzeti u obzir kako je ispitivanje uzeto u vrlo uskom spektru parametara, te najniža i najviša izmjerena vrijednost gustoće je u rasponu  $0,112 \text{ g cm}^{-3}$ , što i nije toliko značajno različito, ukoliko parametar gustoće nije izniman prioritet procesa.

Rezultatima analize varijance za odziv tvrdoće zaključeno je da je najznačajniji faktor koji utječe na tvrdoću keramike temperatura sinteriranja. Tako vrijeme zadržavanja na temperaturi sinteriranja i udio otpadnog praha nemaju značajan utjecaj na promatrani odziv tvrdoće. Iz dobivenih rezultata postoji jasna naznaka da primjena otpadnog keramičkog praha u udjelu do 20 % mase suhe tvari u proizvodnji  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike nema utjecaja na mehaničko svojstvo tvrdoće. No, s obzirom da zahtjevi na proizvod zahtjevaju i ispitivanje mnogih drugih svojstva, poput žilavosti, čvrstoće, otpornosti na puzanje i sl., ispitivanje mehaničkog svojstva tvrdoće nije dovoljno samo za sebe. U daljim istraživanjima trebalo bi dodatno mjeriti i druga mehanička svojstva, prije svega lomnu žilavost, te ispitati mikrostrukturu.

## POPIS LITERATURE

1. <https://hr.wikipedia.org/wiki/Keramika>, datum pristupa 17.07.2019.
2. S. Hoda, I. Zeqiri, B. Baruti, M. Sadiku, M. Kelmendi, A. Hoda; *Priprava aluminij-oksidge ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) keramike visoke čistoće za oblikovanje ekstrudiranjem*, Kem. Ind. 63 (11-12) 397–404 (2014). 2014.
3. Filetin T., Kramer I.; *Tehnička keramika*, Fakultet strojarstva i brodogradnje. 2005.
4. <https://precision-ceramics.com/about-technical-ceramics/>, datum preuzimanja 20.07.2019.
5. <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=2123>, datum preuzimanja 20.07.2019.
6. <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=10715>, datum preuzimanja 20.07.2019.
7. <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/technical-ceramics-market>, datum preuzimanja 20.07.2019.
8. Filetin T., Kramer I.: *Tehnička keramika - Priručnik za primjenu*, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2004.
9. Carter CB, Norton MG.; *Ceramic materials: Science and Engineering*, New York: Springer. 2007.
10. Benigsu M.: *Engineering ceramics*, Springer, Berlin, Heidelberg. 2001.
11. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/299/1/012043/pdf>, datum preuzimanja 18.07.2019.
12. Martinko M.: *Utjecaj količine i vrste aditiva na mikrostrukturu aluminij oksidne keramike*, Diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, 2010., datum preuzimanja 17.07.2019.
13. <https://www.glennklockwood.com/materials-science/alumina.html>, datum preuzimanja 20.07.2019.
14. Heitmann A.: *Oxide Ceramics- Working Materials for High-Stress Applications*, G.I.T. Laboratory Journal 5/2001 2001.
15. *Aluminum Oxide, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Material Properties*, <https://accuratus.com/alumox.html>, datum preuzimanja 01.08.2019.

16. *Nemetalni materijali – Keramika [Powerpoint prezentacija]*, 2010., datum preuzimanja 18.07.2019.
17. 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.
18. *Ceramics-booket.pdf*  
<https://virginiadecolombani.files.wordpress.com/2013/11/ceramics-booket.pdf>, 2013., datum preuzimanja 30.07.2019.
19. 02 *Lijevanje,*  
<https://www.ffri.hr/~mdundjer/Strojarska%20tehnologija%20I/02%20Lijevanje.doc>, datum preuzimanja 20.07.2019.
20. Dolić N. *Metalurgija aluminija, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet*, Sisak, 2015.,  
<https://www.simet.unizg.hr/hr/nastava/predavanja/diplomski-sveucilisni-studij-metalurgija/2-godina-diplomskog-studija/metalurgija-aluminija>, datum preuzimanja 21. 07. 2019.,.
21. Mohamed A.K. *TP3 - Ceramics: Sintering and Microstructure*, Practical classes "Ceramics & Colloids": TP3 Sintering.
22. Barsoum, M. W. *Fundamentals of Ceramics, Mcgraw-Hill College Division*, (1996).
23. <http://www.yishunglaze.com/ceramic-raw-material/alumina-oxide/>, datum preuzimanja 21.07.2019.
24. Cajner H., Štefanić N. *Nastavni materijali za kolegij Optimiranje i planiranje pokusa*. Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, 2016.  
<https://www.yumpu.com/xx/document/view/6195941/optimiranje-i-planiranje-pokusa-fsb>,  
interne podloge za predavanje
25. Cajner H. *Višekriterijsko adaptivno oblikovanje planova pokusa*. Doktorski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, 2011.  
<http://repozitorij.fsb.hr/1411/>, datum preuzimanja 20.08.2019.
26. Montgomery, D.C. *Design and analysis of experiments*. John Wiley and sons, New York, 1984.
27. Rujnić-Sokele M. *Utjecaj parametara razvlačnog puhanja na svojstva PET boca*. Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu., ISSN 0351-1871 2008. .

28. [https://www.academia.edu/9682345/BROOKFIELD\\_DV-III\\_ULTRA\\_PROGRAMMABLE\\_RHEOMETER\\_Operating\\_Instructions](https://www.academia.edu/9682345/BROOKFIELD_DV-III_ULTRA_PROGRAMMABLE_RHEOMETER_Operating_Instructions), datum preuzimanja 20.08.2019.
29. Prof. dr. sc. Kladarić I. *Materijali I; Mehanička svojstva materijala*, Ispitivanje tvrdoće, <http://brod.sfsb.hr/~ikladar/Materijali%20I/Ispitivanje%20tvrdoce.pdf>, datum preuzimanja 20.08.2019.

## **PRILOG**

I. CD-R disk