

Reološka svojstva keramičkih suspenzija na bazi aluminijevog oksida koje sadrže dio otpadnog praha

Krželj, Filipa

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

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:235:825601>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-06**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Filipa Krželj

Zagreb, 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Irena Žmak

Student:

Filipa Krželj

Zagreb, 2020.

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. Također zahvaljujem asistentu Milan Vukšiću, mag. ing. appl. chem., na svim korisnim savjetima, dobroj volji i pomoći u svakom trenutku. Posebno zahvaljujem svojoj obitelji na pruženoj podršci, strpljenju i razumijevanju. I na kraju, ali nikako po važnosti, htjela bih se zahvaliti svojim prijateljima koji su me pratili na mom putu te u svakoj situaciji bili spremni pomoći.

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.

Filipa Krželj



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: **Filipa Krželj**

Mat. br.: 0035207011

Naslov rada na
hrvatskom jeziku:

**Reološka svojstva keramičkih suspenzija na bazi aluminijevog oksida
koje sadrže dio otpadnog praha**

Naslov rada na
engleskom jeziku:

**Rheological properties of alumina-based ceramic suspensions having a
part of waste powder**

Opis zadatka:

Aluminijeva oksidna keramika danas je navise upotrebljavana tehnička keramika. Ova keramika ima izvrsna mehanička svojstva, te je i iznimno korozijski i temperaturno postojana. Strojnom obradom sirovca nastaje otpadni keramički prah, koji je neopasan otpad, ali zahtjeva posebne uvjete zbrinjavanja i pripadajuće troškove gospodarenja otpadom.


U ovom završnom radu potrebno je istražiti mogućnost upotrebe otpadnog praha aluminijevog oksida umješavanjem u dio novog keramičkog praha. Za postupak izrade keramičkih izradaka lijevanjem potrebno je pripremiti stabilne vodene suspenzije keramičkih prahova uz upotrebu odgovarajućih aditiva. U radu je za masene udjele otpadnog praha u ukupnoj masi keramičkog praha u iznosima od 30, 45 i 60 % potrebno ispitati utjecaj aditiva na stabilnost pripremljenih vodenih suspenzija.

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

Zadatak zadan:

28. studenog 2019.

Zadatak zadao:


Prof. dr. sc. Irena Žmak


Datum predaje rada:

1. rok: 21. veljače 2020.
2. rok (izvanredni): 1. srpnja 2020.
3. rok: 17. rujna 2020.

Predviđeni datumi obrane:

1. rok: 24.2. – 28.2.2020.
2. rok (izvanredni): 3.7.2020.
3. rok: 21.9. - 25.9.2020.

Predsjednik Povjerenstva:


Prof. dr. sc. Branko Bauer

SADRŽAJ

SADRŽAJ.....	I
POPIS SLIKA.....	III
POPIS TABLICA.....	VI
POPIS OZNAKA.....	VII
SAŽETAK.....	VIII
SUMMARY.....	IX
1. UVOD.....	1
2. POVIJEST KERAMIKE.....	2
3. TEHNIČKA KERAMIKA.....	3
3.1. Podjela keramike prema kemijskom sastavu.....	4
3.1.1. Silikatna keramika	4
3.1.2. Oksidna keramika.....	5
3.1.2.1. Aluminijev oksid (Al_2O_3).....	5
3.1.2.2. Dobivanje aluminijevog oksida.....	7
3.1.2.3. Mehanička svojstva aluminijevog oksida (Al_2O_3).....	9
3.1.3. Neoksidna keramika.....	10
3.2. Podjela keramike prema namjeni.....	12
3.2.1. Biokeramika.....	12
3.2.1.1. Medicinska keramika.....	12
3.2.1.2. Dentalna keramika.....	13
3.3. Svojstva tehničke keramike.....	14
4. PROIZVODNJA TEHNIČKE KERAMIKE.....	16
4.1. Priprema praha.....	17
4.2. Oblikovanje sirovca.....	18
4.2.1. Stvaranje i zbrinjavanje otpadnog praha.....	20
4.3. Sinteriranje.....	21
4.4. Završna obrada.....	23
5. REOLOŠKA SVOJSTVA KERAMIČKIH SUSPENZIJA	24
6. EKSPERIMENTALNI DIO.....	26

6.1. Priprava Al ₂ O ₃ suspenzija.....	27
6.2. Reološka mjerenja.....	32
7. REZULTATI I RASPRAVA.....	34
7.1. Rezultati reoloških mjerenja.....	34
7.1.1. Suspenzija 1.....	34
7.1.2. Suspenzija 2.....	39
7.1.3. Suspenzija 3.....	44
8. ZAKLJUČAK.....	50
POPIS LITERATURE.....	51

POPIS SLIKA

Slika 1. Primjeri tehničke keramike [3].....	3
Slika 2.- Aluminijev oksid u praškastom obliku [11].....	6
Slika 3. Kristalna rešetka korunda [12].....	6
Slika 4. Korund [12].....	7
Slika 5. Neprozirna glinica [13].....	8
Slika 6. Prozirna glinica [13].....	8
Slika 7. Shematski prikaz Bayerovog procesa [14].....	9
Slika 8. Silicijev karbid [20].....	11
Slika 9. Silicijev nitrid [22].....	12
Slika 10. Proteza kuka s keramičkom glavom bedrene kosti [38].....	13
Slika 11. Zubna proteza [39].....	14
Slika 12. Razdioba čvrstoće keramike i metala.....	15
Slika 13. Proces proizvodnje keramike [25].....	17
Slika 14. Suho prešanje [28].....	18
Slika 15. Hladno izostatičko prešanje [29].....	19
Slika 16. Vruće izostatičko prešanje [29].....	19
Slika 17. 3R [34].....	20
Slika 18. Faze operacije sinteriranja praha (1) inicijalizirano je spajanje čestica u točkama dodira, (2) točke dodira prerastaju u „vrat“ (eng. <i>neck</i>) (3) smanjuju se dimenzije pora između čestica praha (4) u zonama vrata formiraju se granice zrna [31].....	22
Slika 19. Mehanizmi sinteriranja praha [31].....	22
Slika 20. Prikaz nenjutnovskih tekućina [37].....	23
Slika 21. Strukturna formula aditiva Tirona kemijske formule $C_6H_4Na_2O_8S_2$	26
Slika 22. Vaga za mjerenje količine praha	27
Slika 23. Posuda za homogenizaciju unutar koje je suspenzija te 8 keramičkih kuglica promjera 10 mm.....	28

Slika 24. Planetarni kuglični mlin Retsch PM 100.....	28
Slika 25. Smjesa nakon homogenizacije u planetarnom kugličnom mlinu Retsch PM 100....	29
Slika 26. Analitička vaga	31
Slika 27. Reometar Brookfield DV-III Ultra.....	33
Slika 28. Cilindar sa suspenzijom i vretenom.....	33
Slika 29. Ovisnost viskoznosti suspenzije 1 o smičnoj brzini za uzorak bez dodatka Tirona..	34
Slika 30. Ovisnost viskoznosti suspenzije 1 o smičnoj brzini za uzorak s 0,03 % Tirona.....	35
Slika 31. Ovisnost viskoznosti suspenzije 1 o smičnoj brzini za uzorak s 0,06 % Tirona.....	35
Slika 32. Ovisnost viskoznosti suspenzije 1 o smičnoj brzini za uzorak s 0,09 % Tirona.....	36
Slika 33. Ovisnost viskoznosti suspenzije 1 o smičnoj brzini za uzorak s 0,12 % Tirona.....	36
Slika 34. Ovisnost viskoznosti suspenzije 1 o smičnoj brzini za uzorak s 0,15 % Tirona.....	37
Slika 35. Ovisnost viskoznosti suspenzije 1 o smičnoj brzini za uzorak s 0,2 % Tirona.....	37
Slika 36. Ovisnost viskoznosti suspenzije 1 o smičnoj brzini za uzorak s 0,25 % Tirona.....	38
Slika 37. Ovisnost viskoznosti suspenzije 1 o smičnoj brzini za uzorak s 0,3 % Tirona.....	38
Slika 38. Ovisnost viskoznosti suspenzije 1 o količini disperzanta	39
Slika 39. Ovisnost viskoznosti suspenzije 2 o smičnoj brzini za uzorak bez Tirona.....	40
Slika 40. Ovisnost viskoznosti suspenzije 2 o smičnoj brzini za uzorak s 0,03 % Tirona	40
Slika 41. Ovisnost viskoznosti suspenzije 2 o smičnoj brzini za uzorak s 0,06 % Tirona	41
Slika 42. Ovisnost viskoznosti suspenzije 2 o smičnoj brzini za uzorak s 0,09 % Tirona	41
Slika 43. Ovisnost viskoznosti suspenzije 2 o smičnoj brzini za uzorak s 0,12 % Tirona.....	42
Slika 44. Ovisnost viskoznosti suspenzije 2 o smičnoj brzini za uzorak s 0,15 % Tirona.....	42
Slika 45. Ovisnost viskoznosti suspenzije 2 o smičnoj brzini za uzorak s 0,2 % Tirona.....	43
Slika 46. Ovisnost viskoznosti suspenzije 2 o količini disperzanta.....	43
Slika 47. Ovisnost viskoznosti suspenzije 3 o smičnoj brzini za uzorak bez Tirona.....	44
Slika 48. Ovisnost viskoznosti suspenzije 3 o smičnoj brzini za uzorak s 0,03 % Tirona.....	44
Slika 49. Ovisnost viskoznosti suspenzije 3 o smičnoj brzini za uzorak s 0,06 % Tirona.....	45
Slika 50. Ovisnost viskoznosti suspenzije 3 o smičnoj brzini za uzorak s 0,09 % Tirona.....	45
Slika 51. Ovisnost viskoznosti suspenzije 3 o smičnoj brzini za uzorak s 0,12 % Tirona.....	46

Slika 52. Ovisnost viskoznosti suspenzije 3 o smičnoj brzini za uzorak s 0,15 % Tirona.....	46
Slika 53. Ovisnost viskoznosti suspenzije 3 o smičnoj brzini za uzorak s 0,2 % Tirona.....	47
Slika 54. Ovisnost viskoznosti suspenzije 3 o količini disperzanta.....	47
Slika 55. Usporedba rezultata reoloških mjerenja za sve suspenzije	48
Slika 56. Prikaz ovisnosti viskoznosti o udjelu otpadnog praha za isti udio disperzanta Tirona (0,06 %).....	48

POPIS TABLICA

Tablica 1. Svojstva Al_2O_3	10
Tablica 2. Tipične temperature sinteriranja keramičkih materijala.....	21
Tablica 3. Kemijski sastav korištenog Al_2O_3 praha.....	26
Tablica 4. Sastav suspenzija.....	30

POPIS OZNAKA

Grčke oznake	Jedinica	Opis
η	Pa s	Prividna viskoznost
γ	s ⁻¹	Brzina smicanja

SAŽETAK

U ovom radu istražena je mogućnost uporabe otpadnog praha aluminijevog oksida umješavanjem u dio novog keramičkog praha. Sekundarni, tj. otpadni keramički prah nastaje strojnom obradom sirovca kod tvorničke proizvodnje keramike. Navedeni prah ne zagađuje okoliš, no veliki problem je u njegovoj nerazgradivosti. U ovom radu je za masene udjele otpadnog praha u ukupnoj masi keramičkog praha u iznosima od 30, 45 i 60 % ispitan utjecaj aditiva, trgovačkog naziva Tiron, na stabilnost pripremljenih vodenih suspenzija. Vodena Al_2O_3 suspenzija je homogenizirana mljevenjem u planetarnom kugličnom mlinu. Stabilnim vodenim suspenzijama ispitana su reološka svojstva te uz dodatak Tirona, određivana je optimalna vrijednost prividne viskoznosti.

Ključne riječi: aluminijev oksid, Al_2O_3 , otpadni prah, aditiv, vodena suspenzija, reološka svojstva

SUMMARY

This Bachelor thesis explores the possibility of using aluminium oxide waste powder by mixing it into a portion of a new ceramic powder. Secondary, i.e. waste ceramic powder, is produced by machining the raw material in the factory production of ceramics. The secondary powder does not pollute the environment, but the big breakthrough is its degradability. In this thesis, the effect of an additive, called Tiron, of 30, 45 and 60% by weight of waste powder in the total weight of ceramic powder, was examined for the stability of the prepared aqueous suspensions of additives. The aqueous Al_2O_3 suspension was homogenized by milling in a planetary ball mill. Stable aqueous suspensions were tested to their rheological properties and, with the addition of Tiron, obtained the optimum apparent viscosity value.

Keywords: aluminium oxide, Al_2O_3 , waste powder, additive, aqueous suspension, rheological properties

1. UVOD

Keramički materijali mogu se podijeliti na anorganske i nemetalne. U pravilu su oblikovani pri sobnoj temperaturi iz sirove mase te postižu svoja vrhunska svojstva nakon postupka sinteriranja, pri visokim temperaturama (visokokvalitetna keramika). Tehnička keramika su anorganski keramički materijali čija kombinacija fizikalnih i toplinskih svojstava čini pravim izborom za primjene u uvjetima u kojima drugi materijali nisu prikladni. Aluminijska oksidna keramika danas je najviše upotrebljavana tehnička keramika. Sadrži izvrsna mehanička svojstva, kao što su visoka čvrstoća i tvrdoća, dobra otpornost na trošenje, dobra izolacijska svojstva, visok modul elastičnosti, dobra biokompatibilnost te korozijska i temperaturna postojanost. Glavni nedostaci su joj visoka krhkost, slaba otpornost na toplinski umor i niska vlačna čvrstoća [4]. Proces proizvodnje aluminijske oksidne keramike uključuje pripremu usitnjenog praha, oblikovanje sirovca, sinteriranje te završnu obradu. Strojnom obradom sirovca nastaje otpadni keramički prah, koji je neopasan otpad, ali zahtjeva posebne uvjete zbrinjavanja. Aluminijska oksidna keramika primjenjuje se u gotovo svim granama industrije, od elektrotehnike, elektronike, strojarstva, kemijske industrije, medicine.

2. POVIJEST KERAMIKE

Keramika je anorganska nekovinska (nemetalna) krutina izrađena od metala ili nemetalnih spojeva koji su oblikovani i potom stvrdnuti zagrijavanjem na visoke temperature. Obično je tvrda, otporna na koroziju te krhka.

Keramika dolazi od grčke riječi “*κεραμικός*” koja u prijevodu znači glina za lončarske predmete. Lončarstvo je jedan od najstarijih poznatih zanata kojima se čovjek bavio. Najstarija pronađena keramika napravljena od strane čovjeka datira najmanje 24 000 godina prije Krista. Ove su keramike pronađene u Čehoslovačkoj i bile su u obliku figura životinja i ljudi. Bile su izrađene od životinjske masti i kostiju pomiješanih s koštanim pepelom i sitnim glinastim materijalom. Nakon oblikovanja, keramika je pečena na temperaturama između 500-800 °C. Smatra se da je prva upotreba funkcionalnih lončarskih posuda bila 9000. godina prije Krista. Te su se posude najvjerojatnije koristile za držanje i skladištenje žita i druge hrane.

Smatra se da je drevna proizvodnja stakla usko povezana s izradom keramike, koja je cvjetala u Gornjem Egiptu oko 8 000. godine prije Krista. Tijekom pečenja lončarskih posuda, prisutnost pijeska s kalcijevim oksidom (CaO) u kombinaciji sa sodom i pregrijavanjem u lončarskoj peći vjerojatno su rezultirali obojanom glazurom na keramičkoj posudi. Stručnjaci vjeruju da je tek 1500. godine prije Krista staklo proizvedeno neovisno od keramike i oblikovano u zasebne predmete.

Od tih davnih vremena tehnologija i primjena keramike (uključujući staklo) neprestano se povećavala [1].

3. TEHNIČKA KERAMIKA

Keramika visokih performansi, koja se naziva i tehnička keramika, materijal je koji je, za razliku od dekorativne keramike, optimiziran za tehničku primjenu. Karakteriziraju ga posebna svojstva: otpornost na toplinu, mehanička stabilnost i dimenzijska stabilnost. Zbog navedenih svojstava, tehnička keramika je sve prikladnija za komponente s visokim naponom u strojevima, postrojenjima i uređajima. To se odnosi, na primjer, na centrirajuće igle, mlaznice, alate za rezanje ili klizne ležajeve.

Za razliku od metala, tehnička keramika ne dobiva svoja posebna svojstva sve do procesa izrade, takozvanog „sinteriranja“. Sinteriranje je većinom rezultat ciljanih manipulacija mikrostrukturama strukturnog dijela, jer svojstva krajnjeg proizvoda mogu varirati čak i ako je osnovni materijal identičan [2].



Slika 1. Primjeri tehničke keramike [3]

Tehnička keramika može se podijeliti na više načina, pa tako postoji podjela prema veličini zrna, namjeni i kemijskom sastavu. Prema veličini zrna, keramika se može podijeliti na grubu i finu. Kod grube keramike zrna su veličine 0,1-0,2 mm te ona obuhvaća proizvodnju opeke i drugih vatrostalnih materijala, dok fina keramika sadrži zrna veličine $<0,1$ mm koja se koriste u tehničkoj keramici, keramici za sanitarije, za izradu podnih pločica, kao brusna sredstva na keramičkoj osnovi, u keramici za posuđe te ukrasnoj keramici. Druga podjela je prema namjeni, na visokokvalitetnu keramiku, konstrukcijsku, inženjersku i industrijsku keramiku, funkcionalnu, elektrokeramiku, reznu keramiku te biokeramiku. Zadnja podjela je prema kemijskom sastavu, na oksidnu, neoksidnu i silikatnu keramiku [5].

3.1. Podjela keramike prema kemijskom sastavu

3.1.1. Silikatna keramika

Silikatni keramički materijali uključuju:

- Porculane: alkali - aluminijski silikati (Tip C140)
- Steatite: magnezijevi silikati (Tip C221, 230)
- Kordijerite: alkalna zemlja - silicijski silikati (Tip C410, C520, C530)
- Mulite: smjese aluminij-silicij-oksida (Tip C610, C620 / C780).

Silikatne keramičke komponente koriste se u elektronici i elektrotehnici i djeluju kao električna izolacija u osiguračima, prekidačima, termostatima i rasvjeti. Sposobnost silikatnih keramičkih materijala da osiguraju toplinsku izolaciju također se koristi u grijanju, zaštiti okoliša i u toplinskom inženjerstvu. Porozne komponente proizvode se za emisiju mirisa i insekticida, kao nosači katalizatora ili za različite primjene u laboratorijima. Svojstva silikatne keramike su: vrlo dobra električna izolacija (1×10^{10} do $1 \times 10^{13} \Omega \text{ cm}$), minimalna do umjerena linearna ekspanzija ($0,4 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ do $6 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$), izvrsna otpornost na termički udar (250 do 610 K), niska toplinska vodljivost (2 do 4 W/mK) te čvrstoća savijanja od 80 do 180 MPa. Primjeri proizvoda od silikatne keramike su: napredne keramičke cijevi, nosači katalizatora, osigurači, podloge za brušenje, izolacijske cijevi, itd. [6].

3.1.2. Oksidna keramika

Oksidna keramika, jednofazna ili višefazna, obično se smatra keramikom s mikrostrukturom koja se sastoji od jednostavnih oksida [7]. Oksidna keramika dobiva se sinteriranjem, a prednosti nad silikatnom keramikom su visoka čvrstoća te ujednačena mikrostruktura [8].

Glavni predstavnici oksidne keramike su:

- aluminijev oksid
- cirkonijev oksid
- magnezijev oksid
- titanijev oksid [7].

3.1.2.1. Aluminijev oksid (Al_2O_3)

Aluminijev oksid je najvažniji predstavnik oksidne keramike. Nudi kombinaciju dobrih mehaničkih i električnih svojstava što dovodi do širokog spektra primjene [9]. Tehnička glinasta keramika sadrži najmanje 80 % aluminijevog oksida (Al_2O_3). Sirovine od kojih se izrađuje ova visokokvalitetna keramika visoke su tehničke kvalitete, lako su dostupne i niske su cijene.

Dijelovi aluminijske keramike proizvode se sljedećim tehnologijama: jednoosno prešanje, izostatičko prešanje, injekcijsko lijevanje te istiskivanje. Dijelovi se mogu strojno obrađivati u „zelenom“ stanju prije sinteriranja (pucanja).

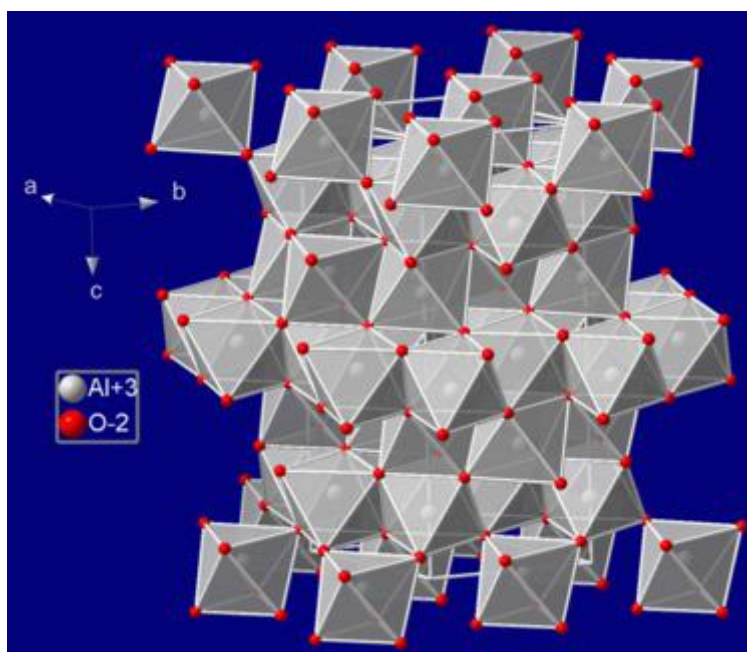
Aluminijska keramika naširoko se koristi u elektronici i elektrotehnici, metalurškim procesima, kemijskim tehnologijama, medicinskim tehnologijama, strojarstvu, vojnoj opremi.

Koristi se za proizvodnju izolatora, kondenzatora, otpornika, cijevi za peći, za brtvljenje vatrostalnih dijelova, oblika ljevaonica, nosača, zaštitnih cijevi termoelemenata, reznih alata i poliranja / brušenja praha, balističkog oklopa, laboratorijske opreme, ležajeve, za proizvodnju biokeramičkih dijelova za ortopedske dijelove te u zubnoj tehnologiji [10].



Slika 2.- Aluminijev oksid u praškastom obliku [11]

Aluminijev oksid javlja se u osam metastabilnih alotropskih modifikacija α , γ , δ , η , θ , κ , χ , τ i ϵ , a najvažnija od njih je α alotropska modifikacija, zvana korund [8].



Slika 3. Kristalna rešetka korunda [12]

Korund je kristalni oblik aluminijevog oksida (Al_2O_3) koji obično sadrži tragove željeza, titana, vanadija i kroma. Korund je mineral koji formira stijene. Ima dvije primarne vrste dragulja: rubin i safir. Rubini su crveni zbog prisutnosti kroma, a safiri pokazuju raspon boja ovisno o tome koji je prijelazni metal prisutan. Zbog tvrdoće korunda (definiran je čist korund 9,0 na Mohsovoj ljestvici), može ogrebat gotovo svaki drugi mineral. Obično se koristi kao abrazivno sredstvo za brusni papir ili za velike alate koji se koriste u obradi metala, plastike i

drva. Uz tvrdoću, korund ima gustoću od $4,02 \text{ g/cm}^3$, što je neuobičajeno visoko za prozirni mineral sastavljen od aluminija i kisika, elementa male atomske mase [12].

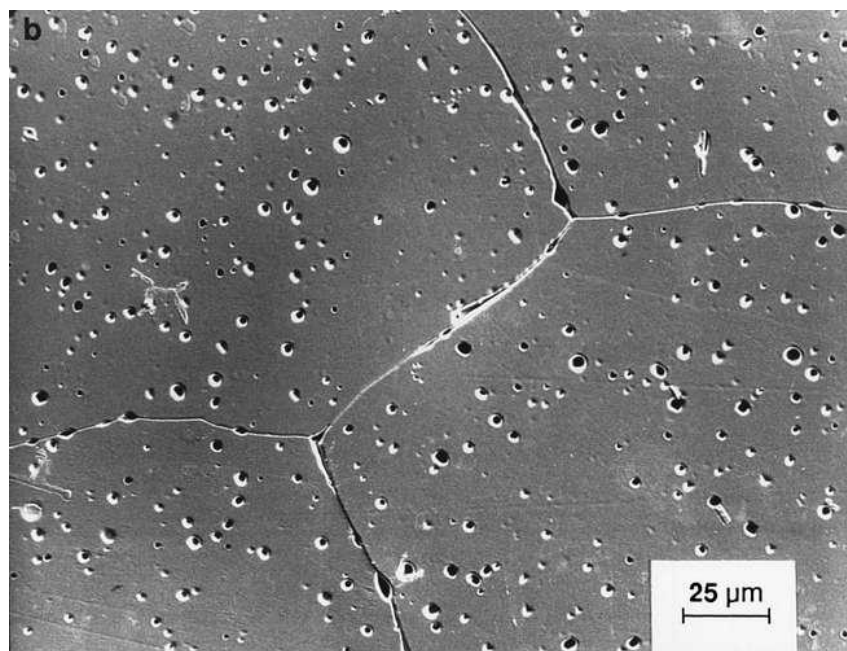


Slika 4. Korund [12]

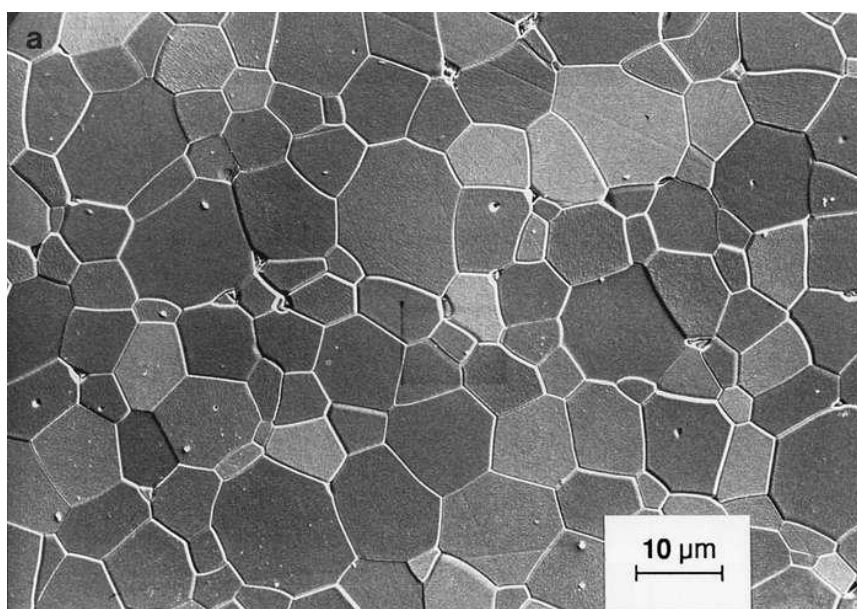
3.1.2.2. Dobivanje aluminijevog oksida

Aluminijev oksid izrađuje se od boksita, prirodne rude koja sadrži različite količine hidratiziranih oksida aluminija (koji sadrže vodu). Slobodni Al_2O_3 javlja se u prirodi kao mineralni korund i u obliku dragog kamenja, safira i rubina. Dio Al_2O_3 se i dalje proizvodi topljenjem boksita u električnoj peći, postupkom koji je namijenjen industriji abraziva početkom 20. stoljeća. U novije vrijeme, Al_2O_3 se izvlači iz boksita pomoću Bayerovog postupka, koji je za industriju aluminija razvijen 1888. godine. U Bayerovom postupku boksit se usitni, pomiješa s otopinom natrijevog hidroksida da se istaloži aluminijev hidroksid. Hidroksid se zagrijava u peći kako bi se izbacila voda i stvorilo nekoliko vrsta zrnaste ili praškaste glinice, uključujući aktiviranu glinicu i kalciniranu glinicu. Aktivirana glinica je porozna, zrnasta tvar koja se koristi kao supstrat za katalizatore i kao adsorbent za uklanjanje vode iz plinova i tekućina. Topljena glinica čini 90 % sve proizvedene glinice, prevozi se u tvornice aluminija, gdje se elektrolizom razlaže u metalni aluminij. Kalcinirana glinica proizvodi se u raznim keramičkim proizvodima, uključujući izolacijske svjetiljke, pakete s integriranim krugom, koštane i zubne implantate, laboratorijsku opremu, brusne ploče i brusne kotače te vatrostalne obloge za industrijske peći. Ovi proizvodi pokazuju svojstva po

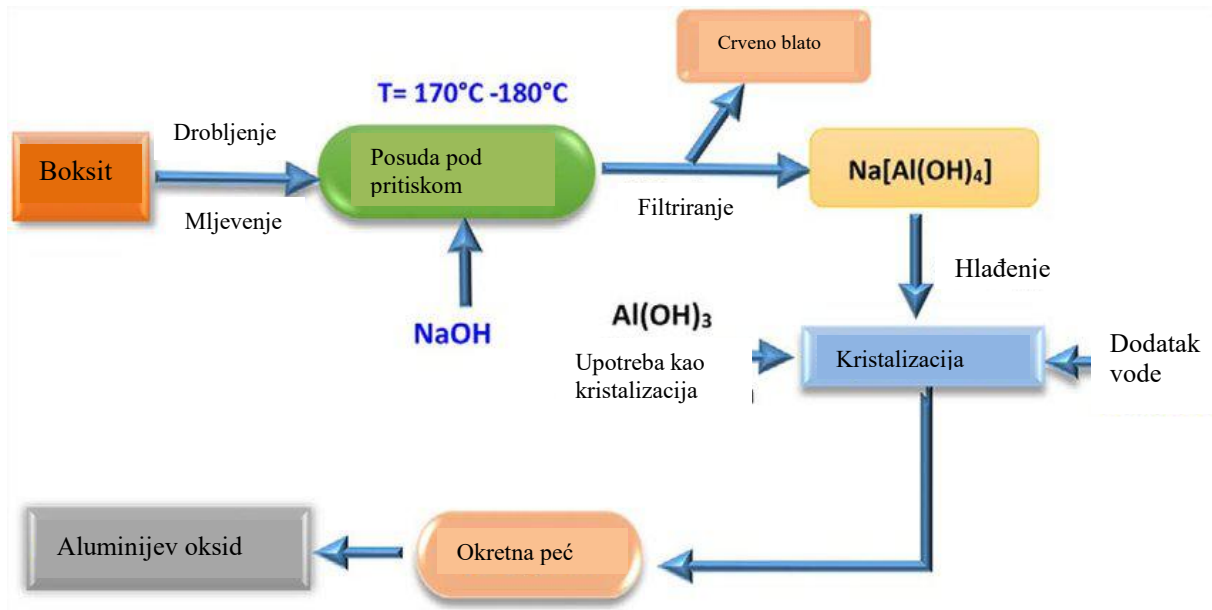
kojima je glinica dobro poznata, uključujući nisku električnu vodljivost, otpornost na kemijski napad, visoku čvrstoću, ekstremnu tvrdoću (9 na Mohsovoj skali tvrdoće) i visoko talište (približno 2,050 °C) [13].



Slika 5. Neprozirna glinica [13]



Slika 6. Prozirna glinica [13].



Slika 7. Shematski prikaz Bayerovog procesa [14].

3.1.2.3. Mehanička svojstva aluminij oksidne keramike (Al_2O_3)

Ključna svojstva aluminij oksidne keramike su:

- visoka tvrdoća
- otpornost na trošenje
- izvrsna električna svojstva
- otpornost jakim kiselinskim i alkalnim medijima na povišenoj temperaturi
- dobra toplinska vodljivost
- izvrsna oblikovljivost
- visoka toplinska otpornost
- visoka čvrstoća i krutost
- visoka otpornost na koroziju
- dobra biokompatibilnost [15].

U tablici 1. prikazana su svojstva aluminijevog oksida Al_2O_3

Tablica 1. Svojstva Al_2O_3 [16]

OPĆENITO	Kemijska formula/ svojstvo	Jedinica	Al_2O_3 čistoće 96 %	Visoko čisti Al_2O_3	Cirkonijevim oksidom ojačan Al_2O_3
	% Al_2O_3	%	96	99,5	-
	Gustoća	g/cm^3	3,96	3,86	4,6
MEHANIČKA	Tlačna čvrstoća	MPa	>2100	>2100	2500
	Vlačna čvrstoća	MPa	370	315	675
	Youngov modul elastičnosti	GPa	275	375	330
TOPLINSKA	Maksimalna radna temperatura	$^{\circ}C$	1620	1725	1500
	Koeficijent toplinske provodljivosti	W/mK	25,5	29,3	17
	Koeficijent linearnog toplinskog širenja	$10^{-6} / ^{\circ}C$	6,4	6,9	8
ELEKTRIČNA	Volumni otpor	Ωcm	$>10^{14}$	$>10^{14}$	$>10^{14}$
	Dielektrična konstanta		9,3	9,6	-
	Dielektrična čvrstoća	kV/mm	26	31	-

3.1.3. Neoksidna keramika

Neoksidna keramika tehnička je keramika koja se svrstava u neorganske, nemetalne materijale. Ova skupina materijala obično zahtijeva prilično visoke temperature za postizanje sinteriranja. Da bi se postigla željena svojstva neoksidne keramike, potrebno je pažljivo

kontrolirati čistoću te kristalne karakteristike korištenog materijala. Proces proizvodnje neoksidne keramike se obično sastoji od četiri dijela: pripreme praha, miješanja praha, formiranje i sinteriranja završne komponente. Da bi se spriječila oksidacija, moraju proći visoko temperaturnu obradu u redukcijskoj ili inertnoj atmosferi. Najvažniji primjeri neoksidne keramike su silicijev karbid (SiC), silicijev nitrid (Si₃N₄) te keramika na bazi nitrida s različitim udjelom oksida [17,18].

Silicijev karbid (SiC) je najvažniji te najrašireniji predstavnik ove vrste keramike. Vrlo je tvrd te bolje provodi toplinu od ostalih vrsta keramike. Uz dobru toplinsku vodljivost, otporan je na kemijske reakcije, dosta je čvrst na visokim temperaturama te ima malu toplinsku rastezljivost. Također, klasificira se kao poluvodič koji ima električnu vodljivost između metala i izolacijskih materijala. Sva navedena svojstva čine SiC obećavajućom zamjenu za tradicionalne poluvodiče poput silicija u primjenama na visokoj temperaturi. Također, koristi se u brusnim papirima, kotačima i tkaninama zbog izuzetnog svojstva loma kristala [19].



Slika 8. Silicijev karbid [20]

Silicijev nitrid je predstavnik oksidne keramike s vrlo velikom otpornošću na oksidaciju u kombinaciji s otpornošću na puzanje te visokom čvrstoćom, što ga čini kvalitetnijim odabirom od nekih metala za upotrebu pri visokim temperaturama. Nadalje, ima nizak koeficijent toplinske rastezljivosti, što daje dobru otpornost na toplinski udar u usporedbi s

većinom keramičkih materijala. Tri su glavne vrste silicijevog nitrida: reakcijsko vezan silicijev nitrid (RBSN), vruće prešani silicijev nitrid (HPSN) te sinterirani silicijevi nitridi (SSN). Si_3N_4 se koristi u okretnim dijelovima motora, turbopunjačima, ležajevima te alatima za rezanje i oblikovanje metala [21].



Slika 9. Silicijev nitrid [22]

3.2. Podjela keramike prema namjeni

3.2.1. Biokeramika

Biokeramika se može definirati kao keramika korištena kao biomaterijal. Biomaterijal je svaka tvar koja je modificirana za interakciju s biološkim sustavima u medicinske svrhe, bilo za liječenje, popravljanje, zamjenu ili dijagnozu. Postoje mnoge primjene biokeramike; trenutno je najvažnija za implantate, kao što su proteze kuka izrađene od aluminijevog oksida.

3.2.1.1. Medicinska keramika

Velik dio medicinske keramike obuhvaća keramiku koja popravlja ili zamjenjuje tvrdo vezivno tkivo mišićnog sustava. Za noseće proteze kuka, glavna keramika je visokokvalitetna, visoke čistoće te, sitnozrnata (aluminijev oksid, Al_2O_3). Ostale kliničke primjene uključuju proteze na koljenu, koštane vijke, segmentarne nadomjestke kosti i komponente za rekonstrukciju maksilofacijalne faze [23].



Slika 10. Proteza kuka s keramičkom glavom bedrene kosti [23]

3.2.1.2. Dentalna keramika

Dentalna keramika spada u dio sustava materijala dizajniranih u svrhu izrade zubnih proteza, a koji se koriste i za zamjenu oštećenih ili nedostajućih zubnih struktura. Danas su poznate tri osnovne vrste dentalne keramike; glinična, aluminijska i staklena keramika te niz sustava u kojima su ovi keramički materijali našli kliničku primjenu. Fizikalna svojstva dentalne keramike slična su svojstvima stakla. Izotropna je, nema točku taljenja nego interval omekšavanja, otporna je trošenju, sadrži odlična toplinska svojstva te ima visoku tvrdoću. No zbog niske vlačne čvrstoće, vrlo je krhak materijal [24].



Slika 11. Zubna proteza [24]

3.3 Svojstva tehničke keramike

U usporedbi s tradicionalnom keramikom na osnovi gline, oksidna keramika i neoksidna keramika su općenito nazvane keramikom visokih performansi. Prema ISO 15165, ova vrsta keramike definirana je kao „sophisticiran i visoko učinkovit materijal koji je uglavnom nemetalan i anorganski i koji ima nekoliko dobro definiranih svojstva“. Neke izvanredne osobine tehničke keramika su:

- otpornost na trošenje
- izuzetna tvrdoća
- mala gustoća
- vrlo dobra korozivna otpornost na kiseline i lužine
- otpornost na vrlo visoke temperature do 1950 °C.

Ova izuzetno atraktivna svojstva materijala popraćena su visokom cijenom. Tvrdoća i otpornost na trošenje tehničke keramike, daljnju obradu sinteriranih proizvoda čine izuzetno dugotrajnom [25].

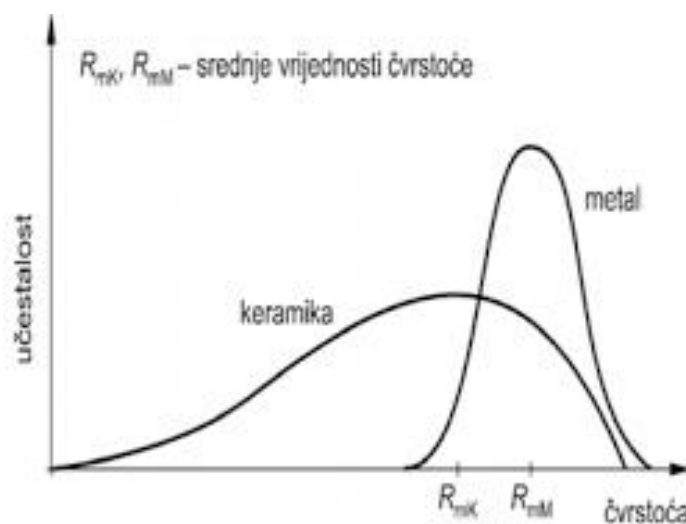
Prema metalnim materijalima, tehnička keramika posjeduje sljedeća svojstva:

- viša tvrdoća, posebno na povišenim temperaturama
- viša pritiska i savojna čvrstoća, posebno na povišenim temperaturama

- otpornost puzanju
- viši modul elastičnosti
- dobra krutost
- niža toplinska i električna provodnost
- bolja izolacijska svojstva
- visoka otpornost trošenju
- visoka kemijska postojanost prema različitim medijima
- niska gustoća
- niža toplinska rastezljivost.

Nedostaci tehničke keramike općenito su:

- mala žilavost (visoka krhkost)
- niska otpornost toplinskom umoru i toplinskom šoku
- niska vlačna čvrstoća
- velika rasipanja vrijednosti svojstava
- visoki troškovi sirovina i postupaka oblikovanja [26].



Slika 12. Razdioba čvrstoće keramike i metala [27]

4. PROIZVODNJA TEHNIČKE KERAMIKE

Proizvodnja tehničke keramike uključuje četiri glavna koraka:

1. priprema praha
2. oblikovanje sirovca
3. sinteriranje
4. završna obrada.

Ako se keramika izravno priprema od prethodnih prahova - kao što su oksidi, hidroksidi, karbonati ili druge soli - postupak se smatra reakcijom krute tvari, što je najpopularnija metoda za industrijsku proizvodnju. Također, prahovi se mogu pripremiti na različite kemijske načine, uključujući kemijske precipitacije (za pojedine okside) ili koprecipitacije (za složene okside), sol-gel procesi, izgaranje gela i hidrotermalne reakcije.

Metoda čvrstog stanja je jednostavna i skalabilna, što je čini isplativijom od ostalih metoda. Međutim, homogenost uzoraka može biti ozbiljan problem za reakcije u čvrstom stanju jer koriste čvrste prekursore. Suprotno tome, iako vlažni, kemijski putevi osiguravaju visoku homogenost i dobro sinteriranje, prikladni su samo za laboratorijske studije, jer su komplicirani, zahtijevaju skupe kemikalije i imaju malu produktivnost. U laserskoj primjeni u čvrstom stanju, homogena raspodjela aktivnih materijala je presudna za rad lasera; stoga se koriste hibridni procesi da se osigura homogena raspodjela dodataka. Hladno izostatičko prešanje (CIP) većinom je presudno za postizanje visokog zgušnjavanja tijekom konačnog procesa sinteriranja, jer može povećati gustoću sirovaca za 5–10 %. Iako sinteriranje bez pritiska, poput vakumskog sinteriranja i mikrovalnog sinteriranja, obično rezultira keramikom velikih veličina zrna (do stotina mikrometara), sinteriranje pod pritiskom, uključujući vruće prešanje (HP), vruće izostatičko prešanje (HIP) i sinteriranje iskrom u plazmi (SPS), koristi se za suzbijanje rasta zrna prozirne keramike jer sitnozrnata keramika ima relativno visoka mehanička svojstva [26].



Slika 13. Proces proizvodnje keramike [28]

4.1. Priprema praha

U prvoj fazi procesa proizvodnje keramike priprema se keramički prah za oblikovanje sirovca. Prah je skup sitnih čvrstih čestica koje umjereno djeluju jedna s drugom. Fine čvrste čestice moraju se tek blago skupiti, a kad su u nespontanom sastavljenom stanju, moraju biti sposobne za određenu količinu pokreta.

Zahtjevi za prah su:

- sitne čestice ($<1\mu\text{m}$)
- izostanak agregacije
- kontrolirani oblik čestica
- jednolikost u kemijskim i faznim sastavima
- visoka čistoća.

Čistoća snažno utječe na visokotemperaturna svojstva poput čvrstoće, vijeka trajanja pukotina, otpornosti na oksidaciju te na električna, magnetska i optička svojstva.

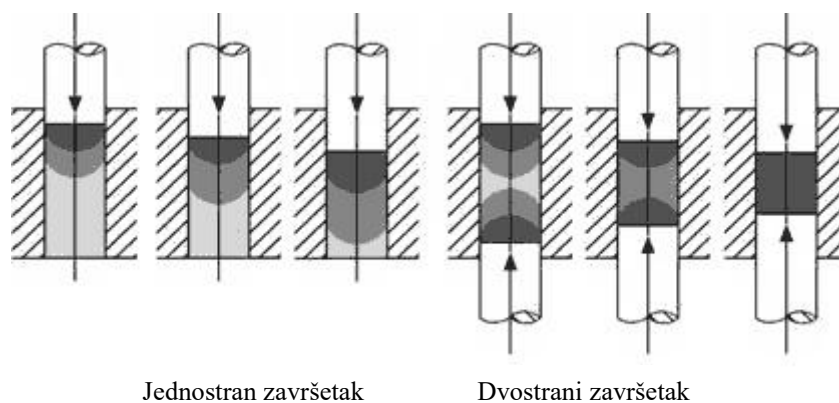
Distribucija veličine čestica treba osigurati maksimalno pakiranje čestica i ujednačenost tijekom konsolidacije ili oblikovanja da bi se postigla maksimalna, obnovljiva snaga. Za postizanje velike snage, izuzetno je važna mala veličina čestica.

Reaktivnost (sinterabilnost) - vrlo male čestice s velikom površinom imaju visoku površinsku energiju i stoga imaju snažnu termodinamičku silu za smanjenje njihove površine povezujući ih [29].

4.2. Oblikovanje sirovca

Proces oblikovanja ovisi o svojstvima keramičkih sirovina. Postoji mnogo načina oblikovanja keramike, ali općenita podjela je na suhe i mokre postupke. Pod suho oblikovanje ubrajamo suho prešanje, izostatičko kalupljenje, oblikovanje ultra visokim tlakom, elektromagnetsko oblikovanje u prahu i druge metode. Mokro oblikovanje može se podijeliti na plastično oblikovanje i formiranje koloidnog lijevanja [30].

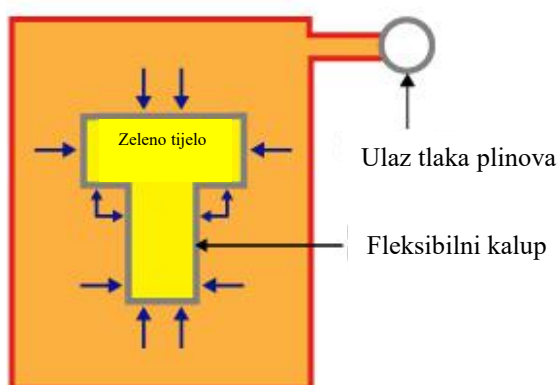
Suho prešanje je najekonomičniji postupak za velike proizvodnje i pogodno je za jednostavne i složene geometrije. Suho prešanje karakterizira vrlo blaga zaostala vlaga. Daljnje sušenje nije potrebno, stoga je postupak izrazito pogodan za visoko dimenzionirane točne dijelove u velikim količinama. Praktično se svi keramički materijali mogu ugraditi.



Slika 14. Suho prešanje [31]

Hladno izostatičko prešanje ima prednost za proizvodnju dijelova gdje visoki početni troškovi prešanja ne mogu biti opravdani ili kada su potrebni vrlo veliki ili složeni kompaktni spojevi. Razne prahove može se komercijalno utisnuti izostatički, uključujući metale, keramiku, plastiku i kompozite. Tlakovi potrebni za zbijanje kreću se od manje od 34,5 MPa do više od 690 MPa.

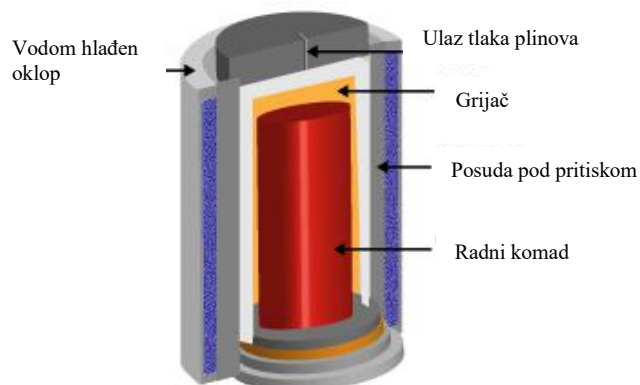
Hladno izostatičko prešanje



Slika 15. Hladno izostatičko prešanje [32]

Vruće izostatičko prešanje proizvodni je postupak koji koristi povišenu temperaturu i izostatički tlak plina za uklanjanje poroznosti i povećanje gustoće metala, keramike, polimera i kompozitnih materijala. To poboljšava mehanička svojstva materijala i potencijalnu obradivost. Primarne primjene su uklanjanje unutarnjih mikronaprezanja u odljevcima, konsolidacija praha i difuzijsko lijepljenje, koje se često naziva i oblaganje. Vruće izostatičko prešanje koristi se i kao dio procesa sinteriranja (metalurgija praha), za lemljenje pod pritiskom i za proizvodnju metalnih kompozita [32].

Vruće izostatičko prešanje



Slika 16. Vruće izostatičko prešanje [32]

4.2.1. Stvaranje i zbrinjavanje otpadnog praha

Otpadni prah je prah koji nastaje tijekom strojne obrade keramičkog sirovca. Unatoč činjenici da se ovaj otpad smatra neopasnim, zbog sve veće količine otpadnog praha nastalog ovim postupkom, sve je veća zabrinutost za očuvanjem okoliša. Prema Europskom popisu otpada (eng. *European List of Waste*) iz 2000. godine, ovaj otpad se klasificira pod brojem „10 12 03“ i definiran je kao „čestice prašine nastale tijekom proizvodnje i obrade keramičkih dobara - opeke, pločica i drugih građevinskih materijala“. 2018. godine Europska komisija donijela je priopćenja vezana uz klasifikacije otpada i definirala otpadni prah apsolutno neopasnim otpadom (eng. *Absolute non-hazardous – ANH*). Ukoliko se otpadni prah ponovno ne upotrijebi ili reciklira, potrebno ga je zbrinuti na posebno odlagalište otpada koje će zaštititi tlo i podzemne vode od njegovih iscjedaka.

Europska okvirna direktiva o otpadu iz 2008. godine definirala je hijerarhiju gospodarenja otpadom pod načelom „3R – reduce, reuse, recycle“, prikazan slikom 17., što bi u prijevodu značilo „smanji, ponovno iskoristi i recikliraj“ [33].



Slika 17. Reduce, reuse, recycle (3R) [34]

Prva stavka ovog načela odnosi se na sprječavanje nastanka otpada te poduzimanje preventivnih mjera prije no što određena tvar, materijal ili proizvod postanu otpad. Drugom

stavkom načela trebala bi se smanjiti količina otpada kroz ponovno korištenje proizvoda, ako je to moguće. Ukoliko to nije moguće, otpad treba reciklirati. Recikliranje je izdvajanje materijala iz otpada i njegovo ponovno korištenje. Uključuje sakupljanje, izdvajanje, preradu i izradu novih proizvoda iz iskorištenih stvari ili materijala. Recikliranjem štedimo energiju, prostor za odlaganje otpada i prirodne resurse. Ukoliko recikliranje, a ni energetska iskoristavanje otpada nije moguće, tek tada otpad treba odložiti na uređena odlagališta otpada.

4.3. Sinteriranje

Sinteriranje je toplinska obrada koja se primjenjuje kompaktnom prahu radi postizanja čvrstoće i cjelovitosti. Temperatura koja se koristi za sinteriranje je ispod točke tališta glavnog sastojka materijala. Nakon sabijanja, susjedne čestice praha povezane su hladnim zavarima, koji daju kompaktnu dovoljnu „zelenu čvrstoću“ kojom se rukuje. Na temperaturi sinteriranja, difuzijski procesi uzrokuju stvaranje i rast na tim kontaktnim mjestima.

Tablica 2. Tipične temperature sinteriranja keramičkih materijala

Keramika	Temperatura sinteriranja, °C
Kvarcni porculan	oko 1300
Steatit	oko 1350
Kordijerit	1350-1400
Al ₂ O ₃	1600-1800
RSIC	2300-2500
SSIC	oko 1900
Si ₃ N ₄	oko 1700

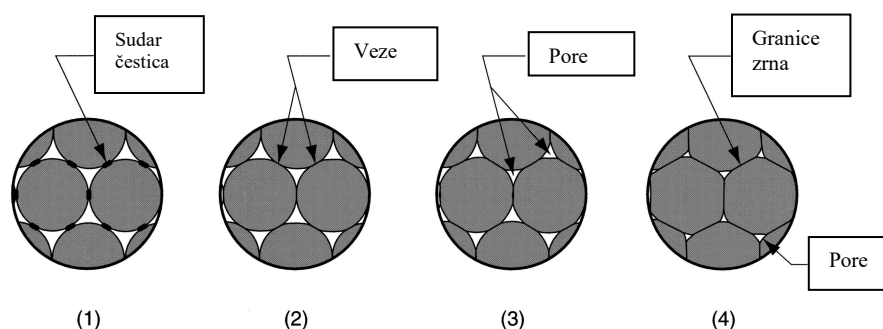
Sinteriranje se može podijeliti na sinteriranje u krutoj fazi (bez pojave tekuće faze) i na sinteriranje u tekućoj fazi (uz pojavu tekuće faze) [35].

Sinteriranje u krutoj fazi je vrsta sinteriranja gdje je oblikovan sirovac (zeleno tijelo) zagrijan na temperaturu koja je obično 0,5-0,9 temperature taljenja. Tekućina nije prisutna te atomska difuzija u čvrstom stanju stvara spajanje čestica i smanjenje poroznosti.

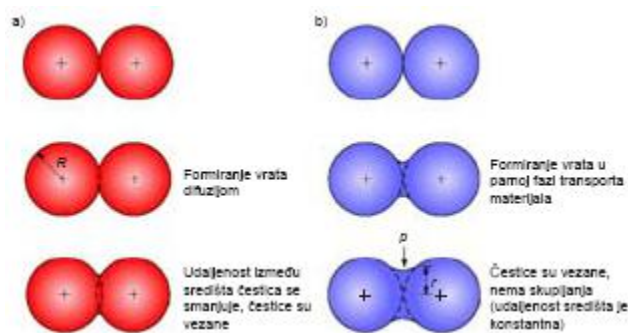
S druge strane, sinteriranje u tekućoj fazi karakterizira prisutnost male količine tekućine na temperaturi sinteriranja, obično nešto manje od nekoliko posto izvorne čvrste smjese.

Volumen tekućine nije dovoljan da ispuni prostor pora tako da su potrebni dodatni procesi da bi se postiglo potpuno zgušnjavanje. Sinteriranje u tekućoj fazi je vrlo važan proces za industrijsku proizvodnju puno vrsta keramike.

Dok tekuća faza može omogućiti pojačano zgušnjavanje, potencijalan problem koji se može dogoditi, posebno u slučaju keramike za strukturne primjene, je to što maksimalna temperatura upotrebe materijala može biti kontrolirana temperaturom omekšavanja očvrsnute tekuće faze [29].



Slika 18. Faze operacije sinteriranja praha (1) inicijalizirano je spajanje čestica u točkama dodira, (2) točke dodira prerastaju u „vrat“ (eng. neck) (3) smanjuju se dimenzije pora između čestica praha (4) u zonama vrata formiraju se granice zrna [36]



Slika 19. Mehanizmi sinteriranja praha [36]

4.4. Završna obrada

Nakon sinteriranja keramike slijedi završna obrada. Kod završne obrade prahovi se zgušnjavaju te se dobivaju željeni oblici. Izratci u ovom stadiju su još uvijek sirovi i nazivaju se sirovci ili zeleni izratci (*eng. green body*). Vrlo je važno postići jednaku gustoću obratka kako pečenjem ne bi došlo do nastanka zaostalih naprezanja te kako ne bi došlo do deformacija. Za završnu obradu koriste se lepanje, honanje, brušenje dijamantnim alatima, poliranje, elektroerozija i lasersko rezanje.

5. REOLOŠKA SVOJSTVA KERAMIČKIH SUSPENZIJA

Reologija je znanost koja proučava protok i deformacije materijala pod prisilnim silama koja se rutinski mjeri reometrom. Mjerenje reoloških svojstava primjenjivo je na sve materijale, od tekućina, kao što su razrijeđene otopine polimera i površinski aktivnih tvari, do koncentriranih proteinskih formulacija, polučvrstih tvari poput paste i krema, rastopljenih ili čvrstih polimera kao i za asfalt. Reološka svojstva mogu se mjeriti na velikoj deformaciji uzorka pomoću mehaničkog reometra ili na mikro-skali pomoću mikrokapilarnog viskozimetra ili optičke tehnike kao što je mikroreologija. Mnogi najčešće korišteni materijali i formulacije pokazuju složena reološka svojstva čija viskoznost i viskoelastičnost mogu varirati ovisno o primijenjenim vanjskim uvjetima, kao što su naprezanje, vremenski raspon i temperatura.

Reološka svojstva utječu u svim fazama korištenja materijala u više djelatnosti - od razvoja formulacije i stabilnosti do prerade i performansi proizvoda. Vrsta reometra potrebna za mjerenje ovih svojstava često ovisi o relevantnim stopama smicanja i vremenskom rasponu, kao i veličini uzorka i viskoznosti [37].

Jedan od glavnih zadataka reologije jest empirijski uspostaviti odnos između brzine smicanja i naprezanja, odgovarajućim mjerenjima, iako je potreban i niz teorijskih pretpostavki prije korištenja empirijskih podataka. Ove su eksperimentalne tehnike poznate kao reometrija i odnose se na utvrđivanje s dobro definiranim funkcijama reološkog materijala. Takvi su odnosi tada podložni matematičkoj obradi utvrđenim metodama mehanike kontinuuma [38].

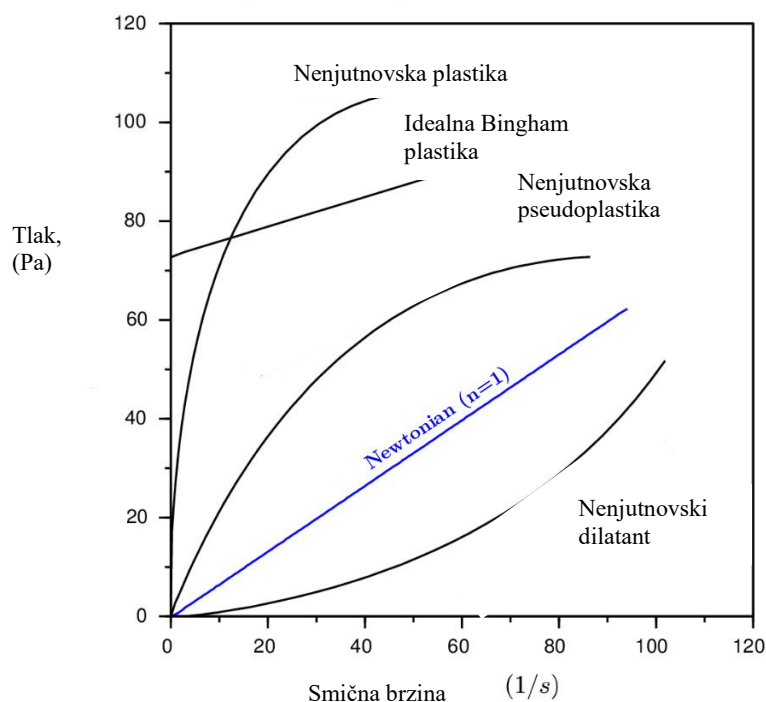
Reologija obuhvaća elastičnost, viskoznost i plastičnost. Elastična deformacija opisuje stanje materijala nakon prestanka djelovanja vanjske sile, te za posljedicu nema trajnu deformaciju. Plastičnost nastaje zbog ireverzibilnog premještanja atoma ili molekula. To je trajna deformacija koja se pojavljuje u kapljevinama i čvrstim tvarima. Viskoznost je trenje nastalo pri strujanju fluida zbog različite brzine gibanja njegovih slojeva [39].

Za mnoge je tekućine, tangencijalno ili smično naprezanje koje uzrokuje protok izravno proporcionalno brzini deformacije. Drugim riječima, smično naprezanje podijeljeno s brzinom deformacije smicanja konstantno je za određenu tekućinu kod fiksne temperature. Ta se konstanta naziva dinamička ili apsolutna viskoznost, a često jednostavno i viskoznost. Tekućine koje se ponašaju na ovaj način nazivaju se njutnovske tekućine u čast sir Isaaca Newtona, koji je prvi formulirao ovaj matematički opis viskoznosti.

Dimenzije dinamičke viskoznosti su $\text{sila} \times \text{vrijeme} \div \text{područje}$. Jedinica viskoznosti je, prema tome, njutn-sekunda po kvadratnom metru, što se u izvedenim jedinicama obično izražava kao paskal-sekunda. Viskoznost tekućina smanjuje se naglo s porastom temperature, a viskozitet plinova raste s porastom temperature. Tako, zagrijavanjem, tekućina teče lakše, dok plinovi teku sporije [40].

S druge strane, kod nenjutnovskih tekućina, viskoznost nije konstantna. Primijeni li se sila na takve tekućine, iznenadna primjena naprezanja može ih natjerati da se zgusnu i djeluju poput čvrste tvari, ili u nekim slučajevima rezultira suprotnim ponašanjem i mogu postati više tekuće nego što su bile prije. Ako se ukloni naprezanje, vraćaju se u svoje prethodno stanje. Keramičke suspenzije pripadaju skupini nenjutnovskih tekućina [41].

Podjela nenjutnovskih tekućina



Slika 20. Prikaz nenjutnovskih tekućina [42]

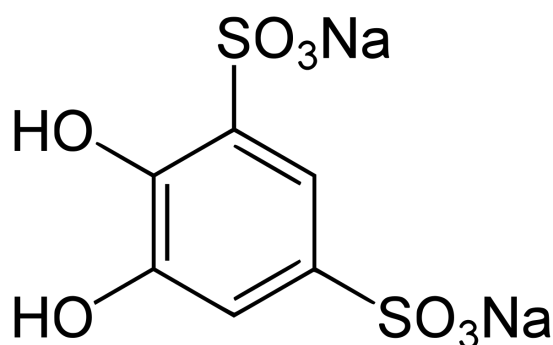
6. EKSPERIMENTALNI DIO

Uzorci Al_2O_3 oksidne keramike pripremljeni su i analizirani na Zavodu za materijale Fakulteta strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Zagrebu. Sva ispitivanja provedena su u Laboratoriju za inženjersku keramiku.

Uzorci keramičkog materijala dobiveni su postupkom lijevanja vodenih suspenzija, koje su pripravljene miješanjem keramičkih prahova - primarnog i sekundarnog (tj. otpadnog) Al_2O_3 praha i destilirane vode. Sekundarni prah je nastao kao otpad tijekom strojne obrade sirovca pri proizvodnji keramike u jednoj hrvatskoj tvrtki. U ovom završnom radu istražiti će se mogućnost upotrebe otpadnog praha aluminijevog oksida umješavanjem u dio novog keramičkog praha te će se ispitati utjecaj aditiva na stabilnost pripremljenih vodenih suspenzija. Kao aditiv (dodatak) korišten je disperzant Tiron. Kemijska formula Tirona prikazana je na slici 19. Polazni prah je visoke čistoće, prosječne veličine čestica 300–400 nm američkog proizvođača Alcan Chemicals, SAD (tablica 3).

Tablica 3. Kemijski sastav korištenog 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



Slika 21. Strukturna formula aditiva Tirona kemijske formule $\text{C}_6\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$ [43]

6.1. Priprava Al_2O_3 suspenzija

U prvom ispitivanju, pripravljena je suspenzija sa 70 % suhog praha aluminijskog oksida (koji se sastojao od 60 % otpadnog i 40 % primarnog praha) izmjenjenog na vagi, (slika 20) te 30 % destilirane vode. Destilirana voda ulijeva se u posudu za homogenizaciju (slika 21) te se postupno u nju dodaje pripravljena smjesa primarnog i sekundarnog praha. Nadalje, za optimalnu homogenizaciju suspenzije, korišteno je 8 keramičkih kuglica promjera 10 mm. Unutrašnjost posude za homogenizaciju također je izrađena od Al_2O_3 keramike, kako bi se izbjegla kontaminacija pripravljane smjese. Navedena suspenzija stavljena je na homogeniziranje u planetarni kuglični mlin. Korišten je planetarni kuglični mlin Retsch PM 100 (slika 22), koji se koristi kad god je potreban najviši stupanj finoće prahova ($< 1 \mu m$). 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 60 minuta.



Slika 22. Vaga za mjerenje količine praha



Slika 23. Posuda za homogenizaciju unutar koje je suspenzija te 8 keramičkih kuglica promjera 10 mm



Slika 24. Planetarni kuglični mlin Retsch PM 100

Nakon završetka procesa homogenizacije, kuglice se nisu mogle izdvojiti iz suspenzije sitom zbog vrlo visoke viskoznosti suspenzije, već je upotrijebljena laboratorijska žlica. Kao što je i bilo pretpostavljeno, keramička suspenzija (*slika 23.*) je ipak previše viskozna za reološka mjerenja i eventualno lijevanje u kalup.



Slika 25. Smjesa nakon homogenizacije u planetarnom kugličnom mlinu Retsch PM 100

Nakon početnog ispitivanja, odlučeno je da će se smanjiti ukupna količina aluminijevog oksidnog praha u suspenziji, sa 70 % na 60 %. Pripremljene su tri suspenzije s različitim udjelom primarnog i sekundarnog praha. Suspenzije su napravljene sa 64 mL destilirane vode, izmjerene pomoću menzure, i s određenim udjelom disperzanta Tirona i bez disperzanta. Potrebna količina disperzanta Tirona mjeri se na analitičkoj vagi (*slika 24*) te se otapa u destiliranoj vodi. U tablici 4 prikazan je sastav suspenzija.

Tablica 4. Sastav suspenzija

Redni broj suspenzija	Masa $(Al_2O_3)_p^*$ praha, g	Masa $(Al_2O_3)_s^*$ praha, g	Volumen vode (H_2O) , mL	Masa disperzanta Tiron, g
1	67,2	28,8	96	0,0288/ 0,0576/ 0,0864/ 0,1152/ 0,144/ 0,192/ 0,24/ 0,288
2	52,8	43,2	96	0,0288/ 0,0576/ 0,0864/ 0,1152/ 0,144/ 0,192
3	38,4	57,6	96	0,0288/ 0,0576/ 0,0864/ 0,1152/ 0,144/ 0,192

*p**- primarni prah

*s**- sekundarni prah



Slika 26. Analitička vaga

Homogenizacija se obavlja na isti način kao i sa 70 % praha i 30 % destilirane vode. Zbog nastanka mjehurića zraka prilikom procesa mljevenja, suspenzija se stavlja u ultrazvučnu kupelj BRANSONIC 220 u trajanju od 10 minuta. Kupelj se puni vodom, a ispod posude se nalaze ultrazvučne sonde koje djeluju na uzorak, to jest na suspenziju koja se nalazi u vodenoj kupelji.

6.2. Reološka mjerenja

Viskoznost pripremljenih suspenzija određena je pomoću rotacijskog viskozimetra DV- III Ultra (Brookfield Engineering Laboratories, Inc., SAD). Za mjerenje je korištena komora za male uzorke (eng. *small sample chamber*) te vretena SC4-18 i SC4-34 (*slika 25*). Suspenzija se ulijeva u cilindar u koji se zatim stavlja određeno vreteno. Program za mjerenje definiran je pomoću modula *Speed ramp*. Brzina smicanja u tom modulu povećava se od minimalne do maksimalne vrijednosti te se ponovno vraća na minimalnu vrijednost. Viskoznost je očitana pri definiranim brzinama smicanja, u točno 50 jednakih intervala, pri čemu je brzina povećavana od $0,1 \text{ s}^{-1}$ do 180 s^{-1} . Na svakom od 50 intervala, mjerenje se zadržava 3 sekunde, a viskoznost se očitava neposredno prije promjene brzine. Mjerenja su provedena za suspenzije s:

- a) 30 % otpadnog praha
- b) 45 % otpadnog praha
- c) 60 % otpadnog praha aluminijevog oksida.

Korišteni uređaji prikazani su *slikama 27 i 28*.



Slika 27. Reometar Brookfield DV-III Ultra



Slika 28. Cilindar sa suspenzijom i vretenom

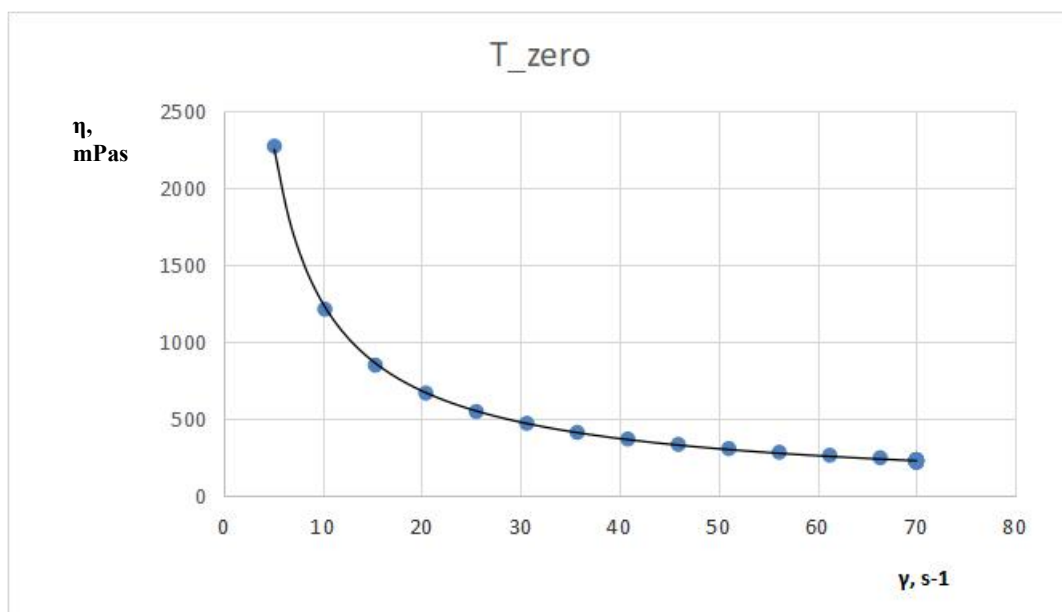
7. REZULTATI I RASPRAVA

7.1. Rezultati reoloških mjerenja

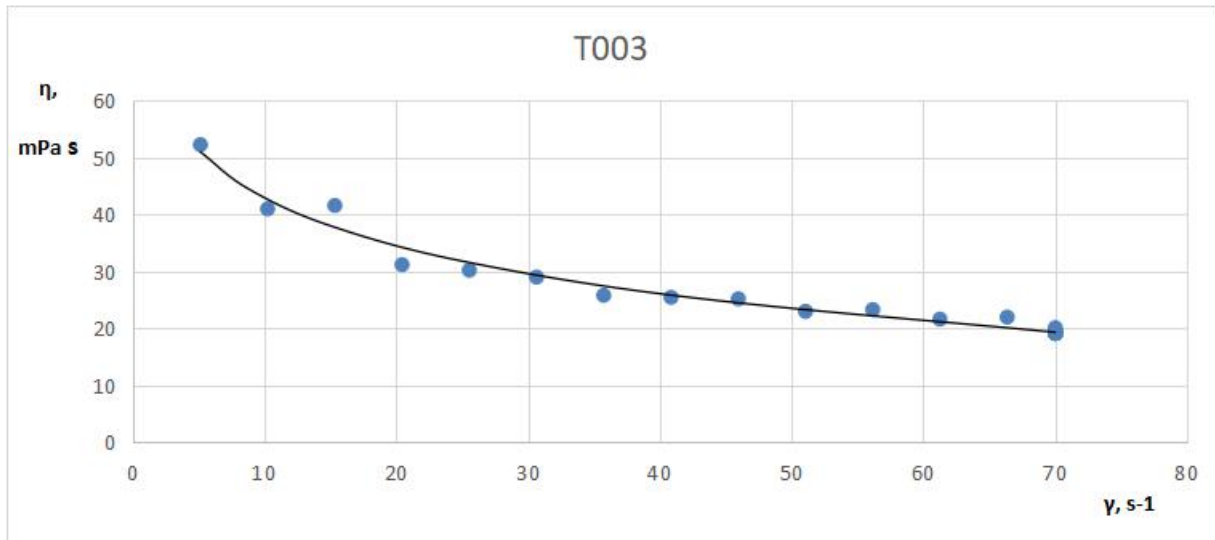
Na temelju provedenih reoloških ispitivanja dobivaju se zaključci o otporu keramičke suspenzije tečenju te informacije o interakciji između čestica unutar suspenzije. Reološki dijagrami prikazuju ovisnost prividne viskoznosti, η o smičnoj brzini, γ .

7.1.1. Suspenzija 1

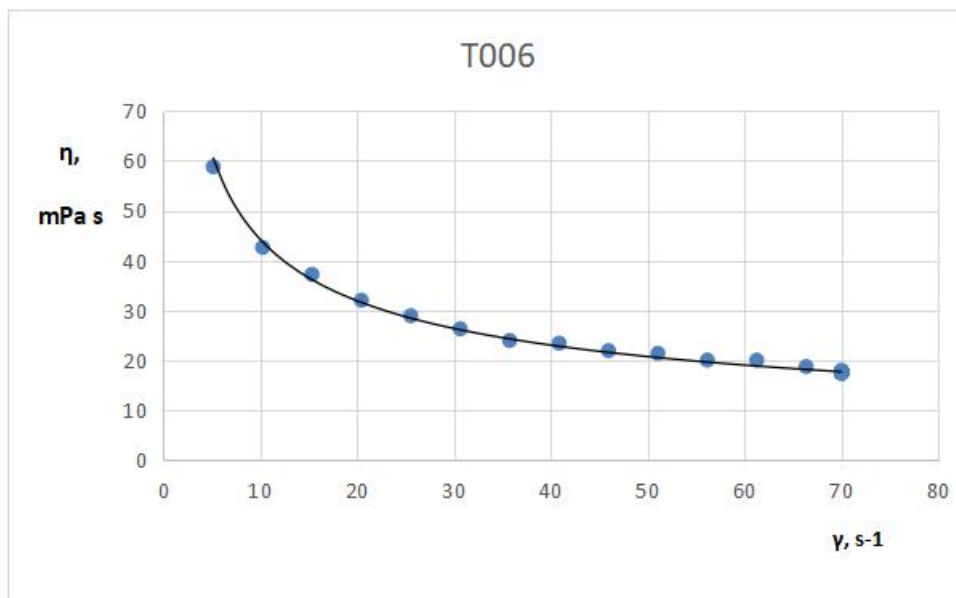
Suspenzija 1 sastoji se od 70 % primarnog i 30 % otpadnog praha. Provedena su ispitivanja na uzorcima bez dodatka Tirona i s 0,03 %, 0,06 %, 0,09 %, 0,12 %, 0,15 %, 0,2 %, 0,25 % te 0,3 % Tirona. Cilj ispitivanja bilo je ispitati utjecaj aditiva na stabilnost suspenzije.



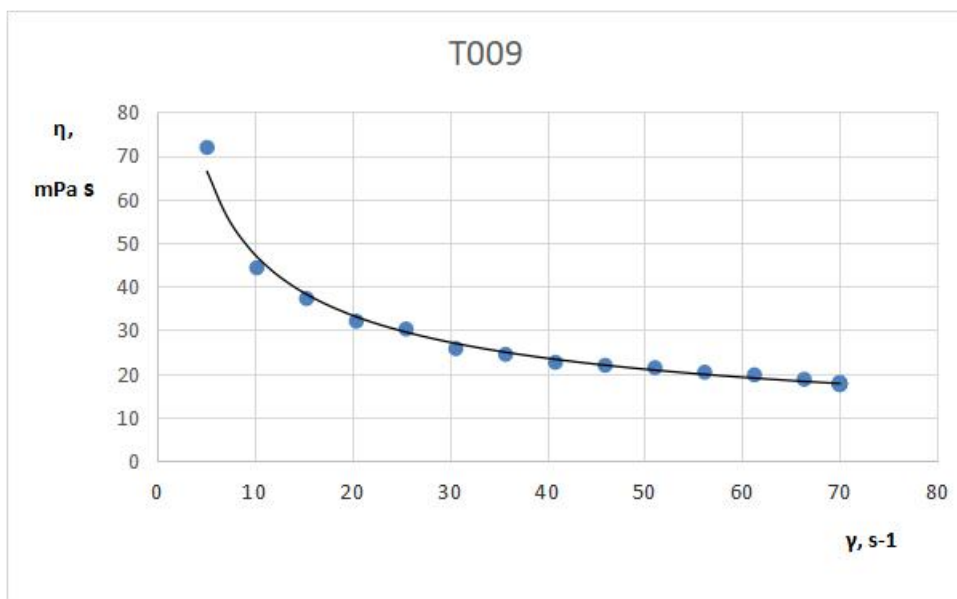
Slika 29. Ovisnost viskoznosti suspenzije 1 o smičnoj brzini za uzorak bez dodatka Tirona



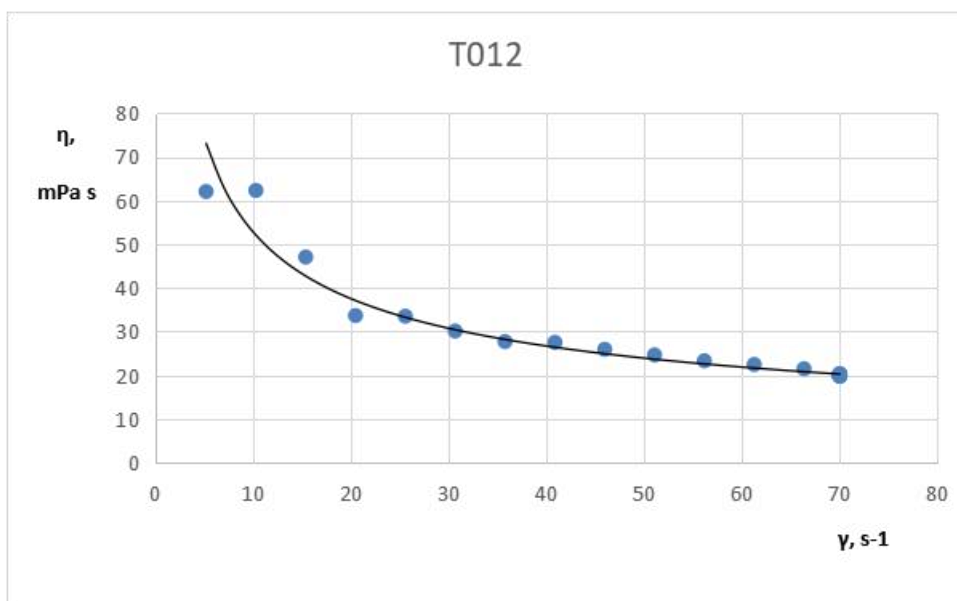
Slika 30. Ovisnost viskoznosti suspenzije 1 o smičnoj brzini za uzorak s 0,03 % Tirona



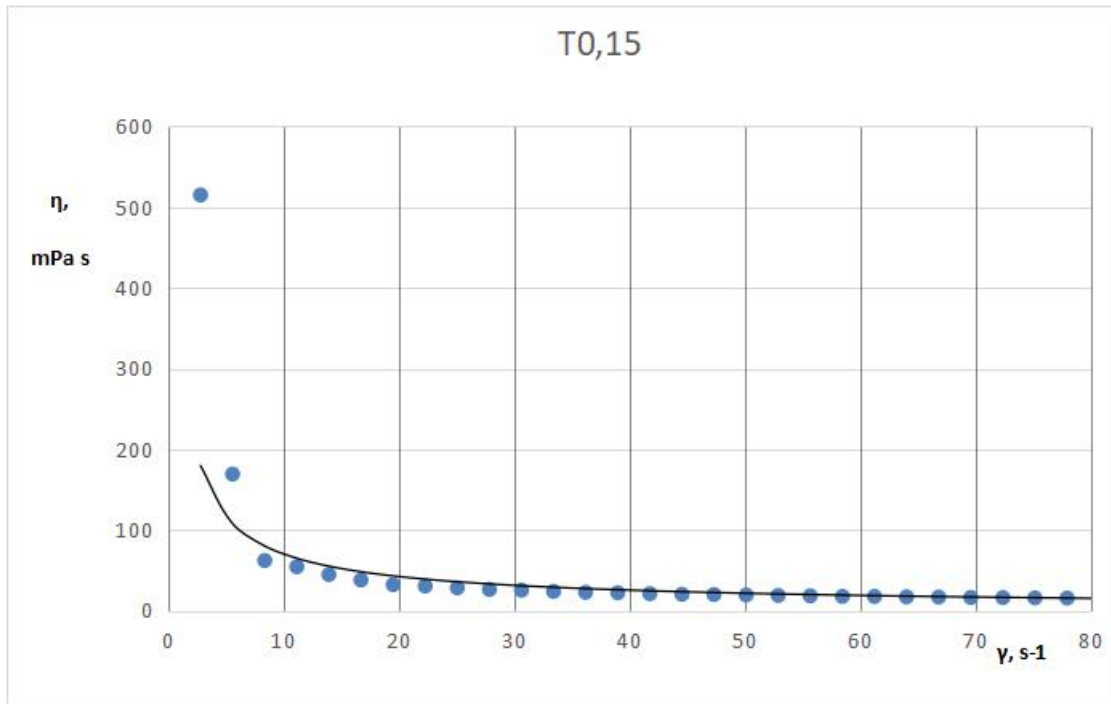
Slika 31. Ovisnost viskoznosti suspenzije 1 o smičnoj brzini za uzorak s 0,06 % Tirona



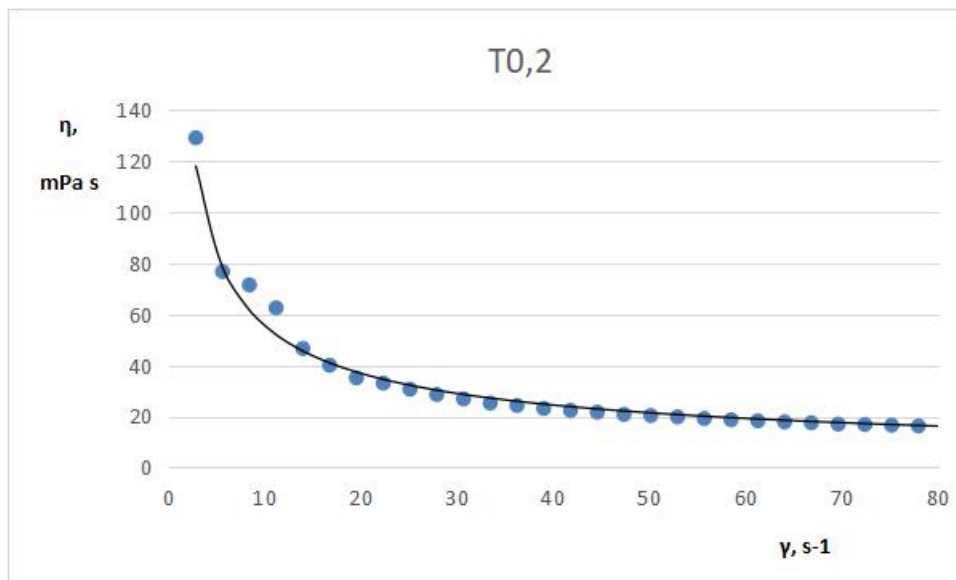
Slika 32. Ovisnost viskoznosti suspenzije 1 o smičnoj brzini za uzorak s 0,09 % Tirona



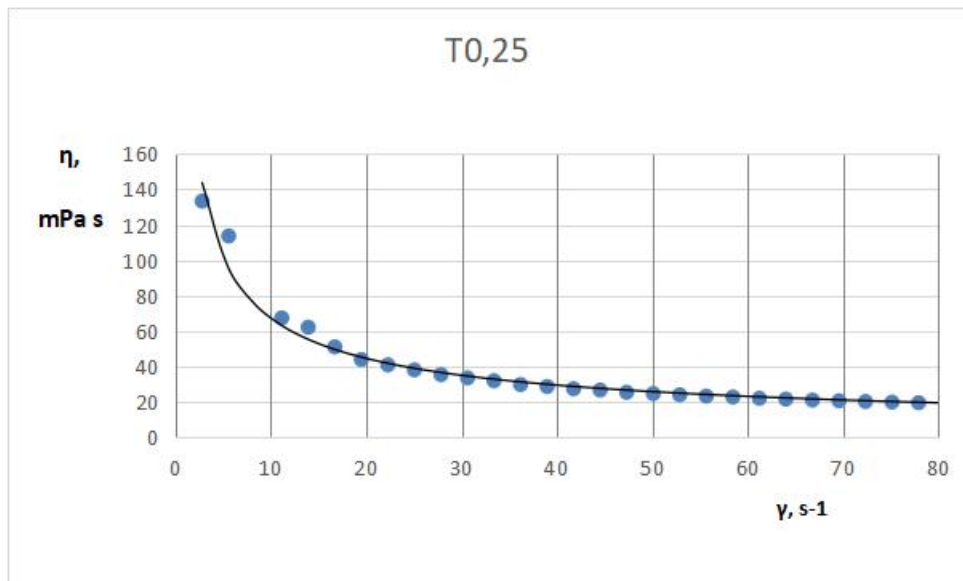
Slika 33. Ovisnost viskoznosti suspenzije 1 o smičnoj brzini za uzorak s 0,12 % Tirona



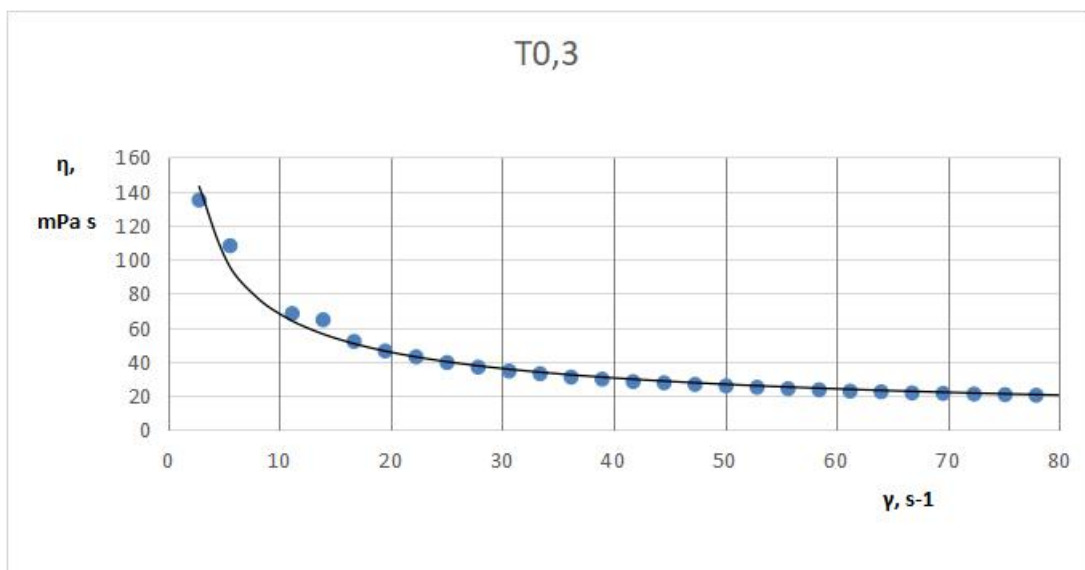
Slika 34. Ovisnost viskoznosti suspenzije 1 o smičnoj brzini za uzorak s 0,15 % Tirona



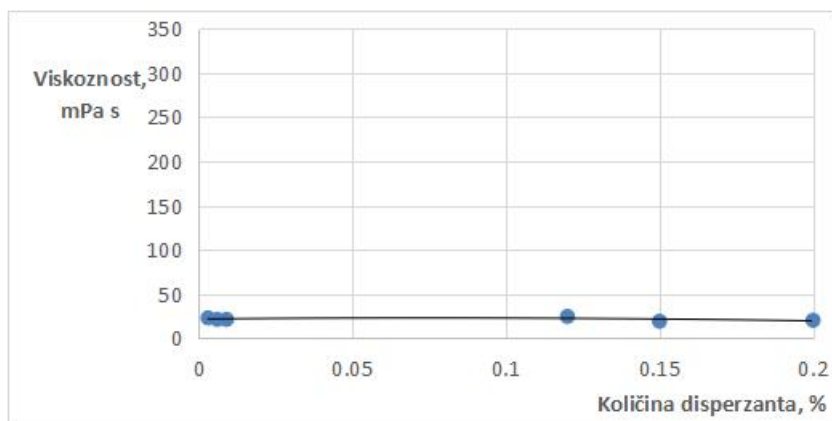
Slika 35. Ovisnost viskoznosti suspenzije 1 o smičnoj brzini za uzorak s 0,2 % Tirona



Slika 36. Ovisnost viskoznosti suspenzije 1 o smičnoj brzini za uzorak s 0,25 % Tirona



Slika 37. Ovisnost viskoznosti suspenzije 1 o smičnoj brzini za uzorak s 0,3 % Tirona

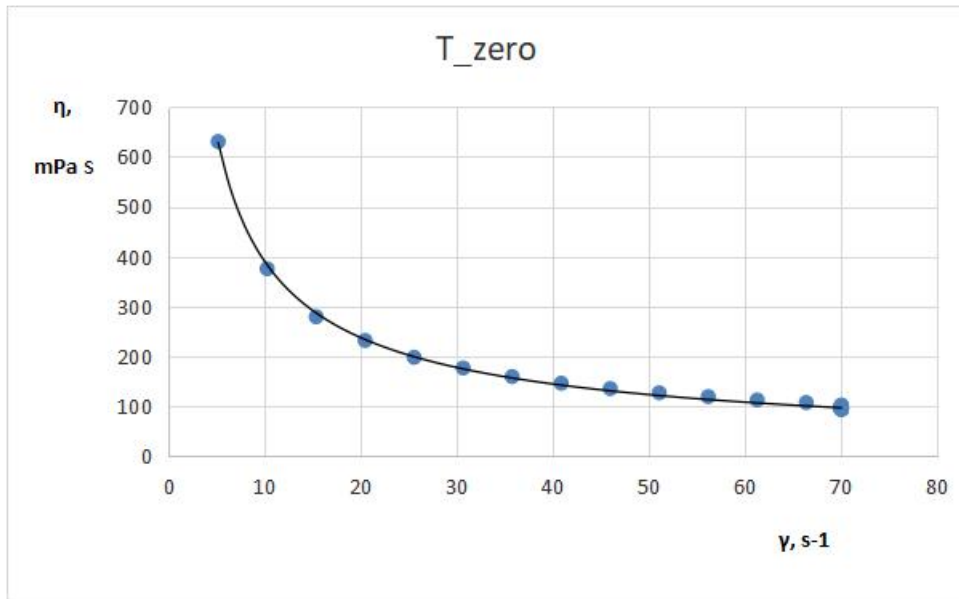


Slika 38. Ovisnost viskoznosti suspenzije 1 o količini disperzanta

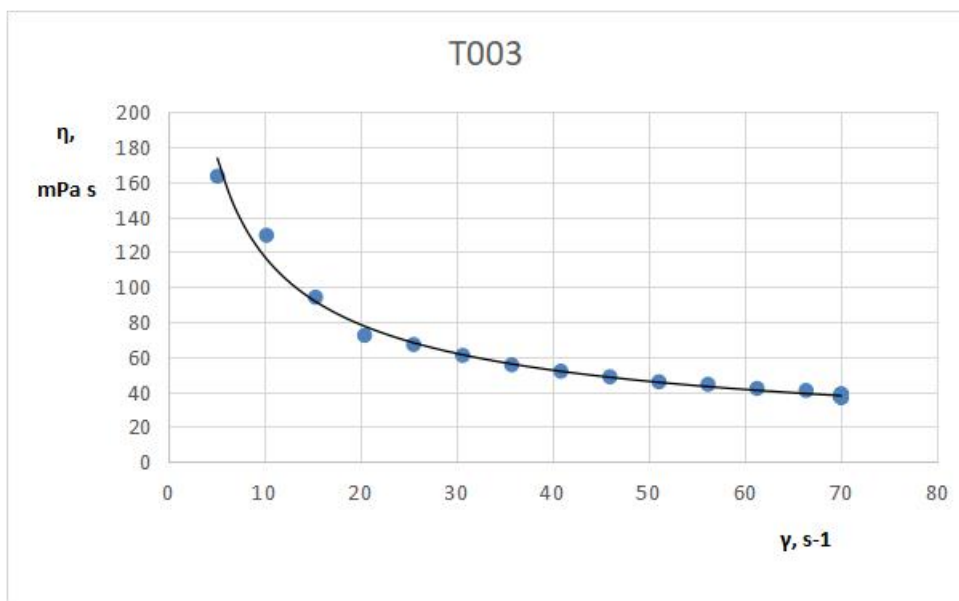
Iz priloženih dijagrama, može se uočiti kako prividna viskoznost pada s porastom smične brzine. Za ispitanu smjesu s 30 % otpadnog praha i različitim dodacima disperzanta Tirona, mogu se primijetiti vidljive razlike u mjerenjima. Tako je za smjesu bez dodatka Tirona vidljiv kontinuirani pad viskoznosti s porastom smične brzine dok su za ista mjerenja s 0,03 % Tirona rasipanja vrijednosti velika. Kako raste udio disperzanta, mjerenja postaju sve stabilnija. Uzorak koji nije uopće imao dodatak Tirona imao je vrlo visoku viskoznost, više od 10 puta veću nego uzorci s dodatkom Tirona.

7.1.2. Suspenzija 2

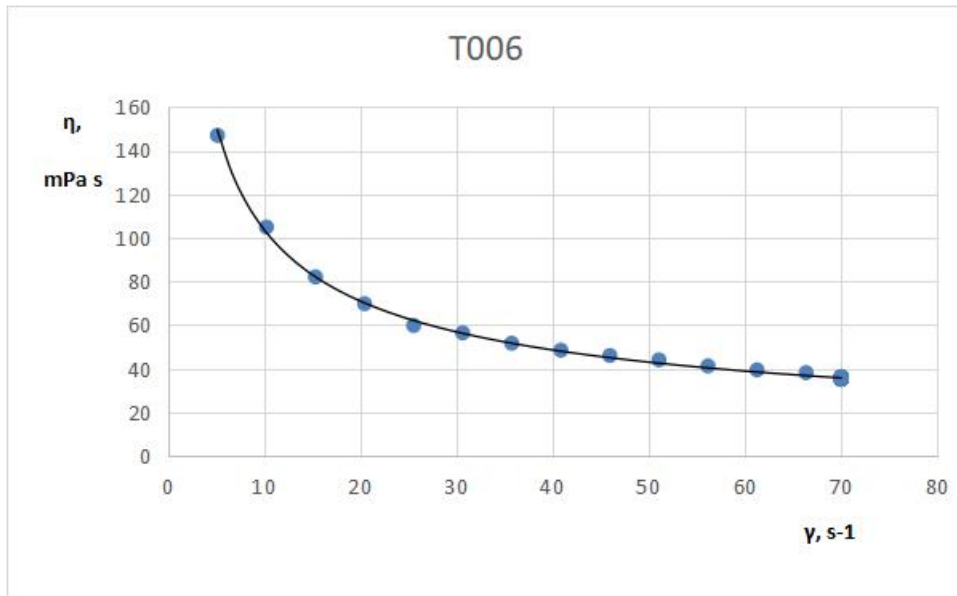
Suspenzija 2 sastoji se od 55 % primarnog i 45 % otpadnog praha. Provedena su ispitivanja na uzorcima bez dodatka Tirona, te s 0,03 %, 0,06 %, 0,09 %, 0,12 %, 0,15 % te 0,2 % Tirona.



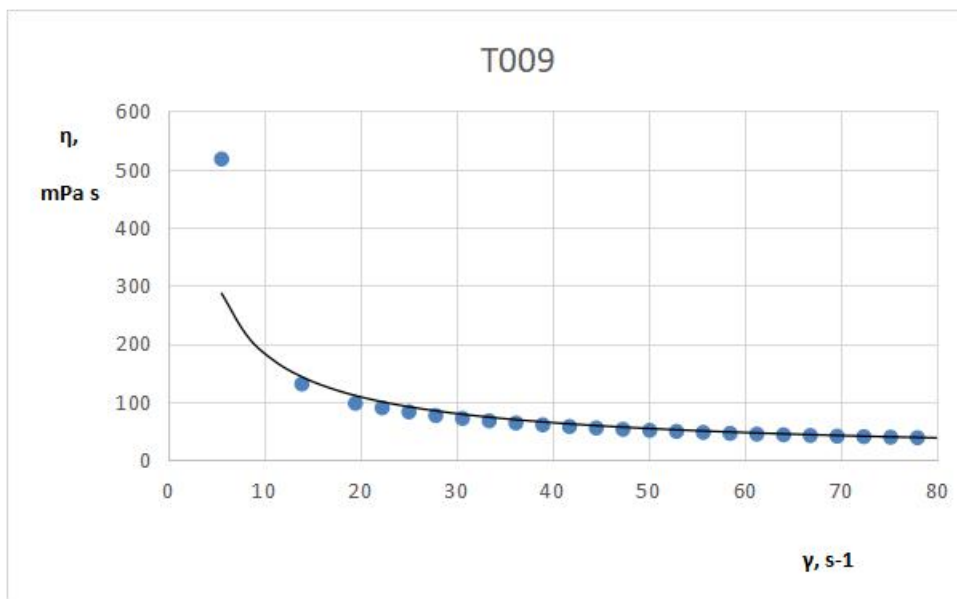
Slika 39. Ovisnost viskoznosti suspenzije 2 o smičnoj brzini za uzorak bez Tirona



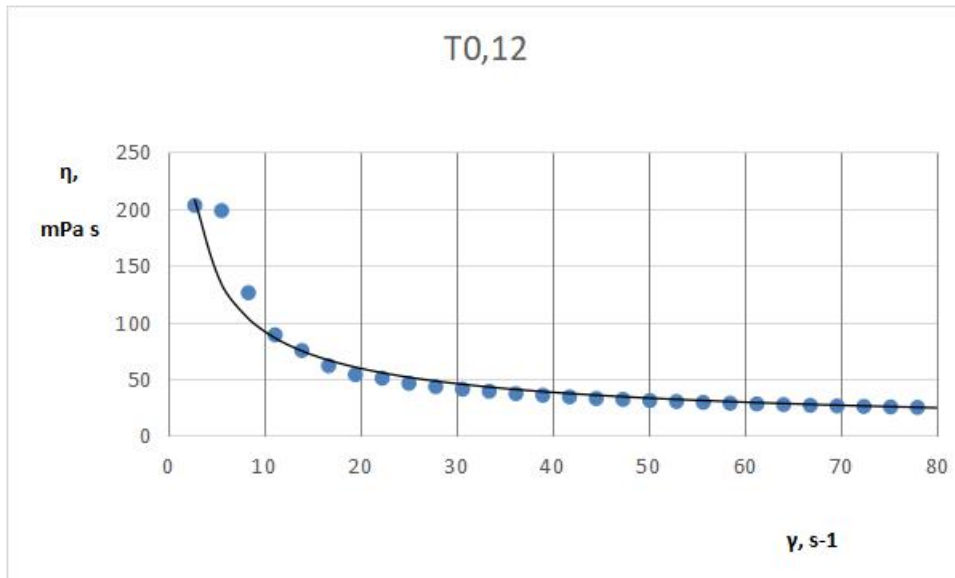
Slika 40. Ovisnost viskoznosti suspenzije 2 o smičnoj brzini za uzorak s 0,03 % Tirona



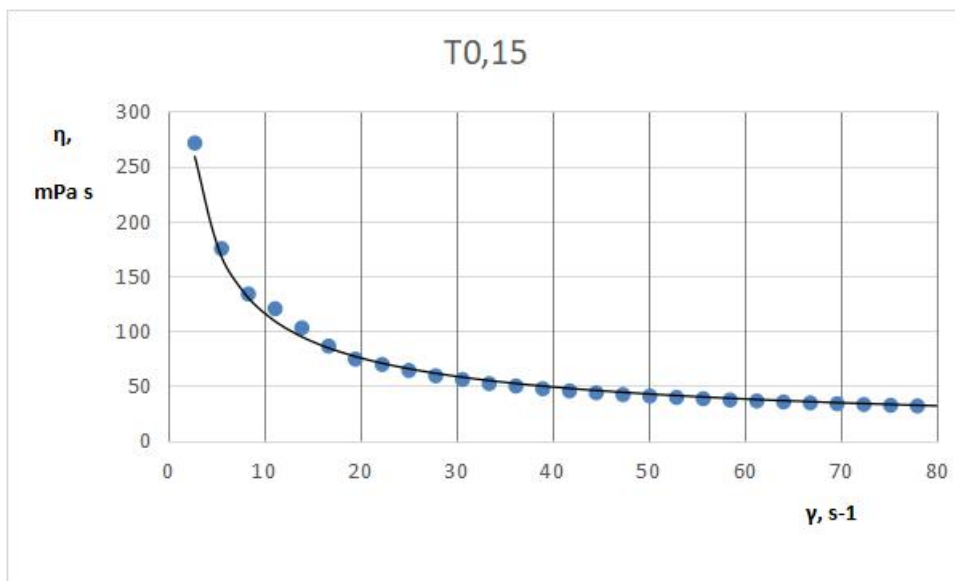
Slika 41. Ovisnost viskoznosti suspenzije 2 o smičnoj brzini za uzorak s 0,06 % Tirona



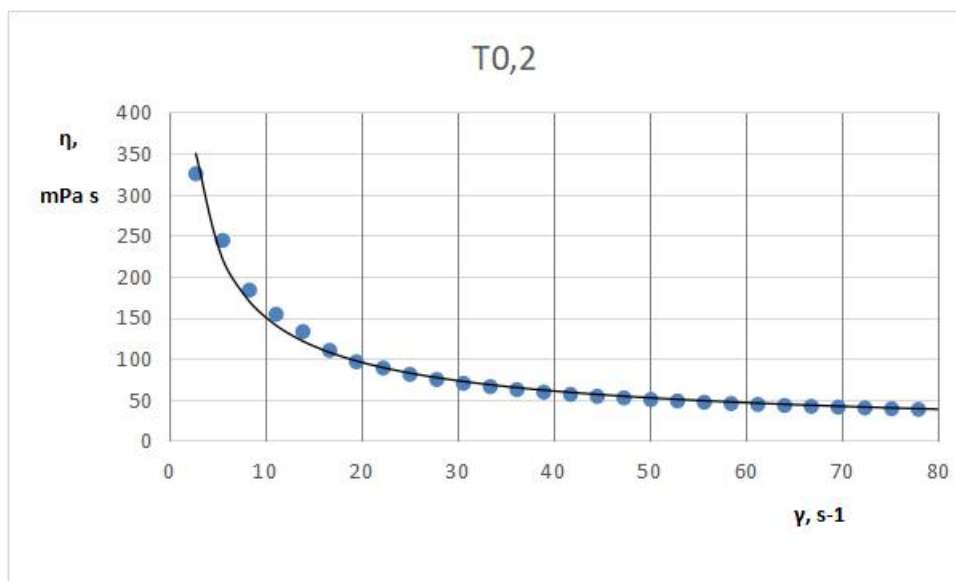
Slika 42. Ovisnost viskoznosti suspenzije 2 o smičnoj brzini za uzorak s 0,09 % Tirona



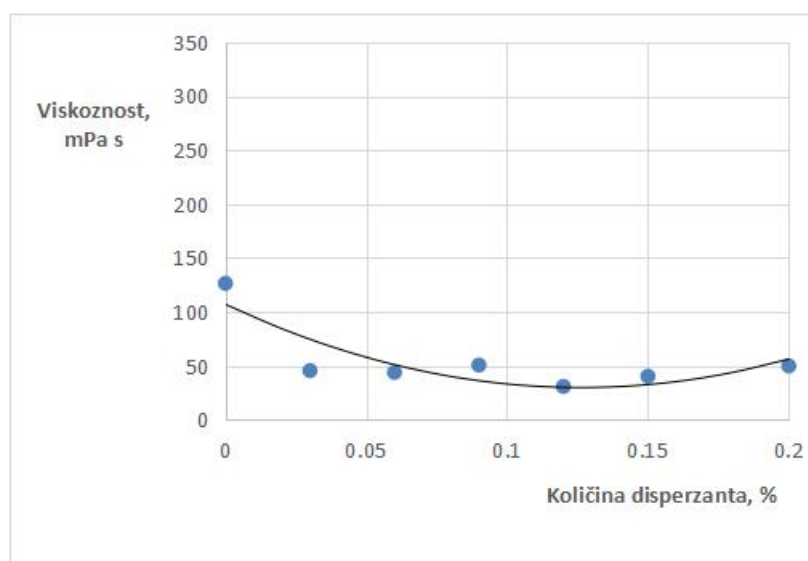
Slika 43. Ovisnost viskoznosti suspenzije 2 o smičnoj brzini za uzorak s 0,12 % Tirona



Slika 44. Ovisnost viskoznosti suspenzije 2 o smičnoj brzini za uzorak s 0,15 % Tirona



Slika 45. Ovisnost viskoznosti suspenzije 2 o smičnoj brzini za uzorak s 0,2 % Tirona

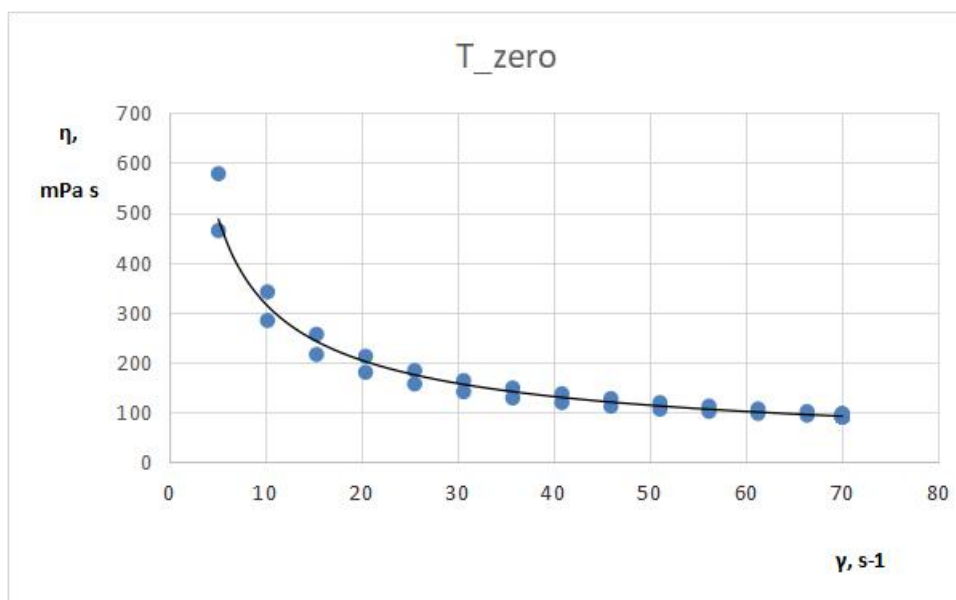


Slika 46. Ovisnost viskoznosti susenzije 2 o količini disperzanta

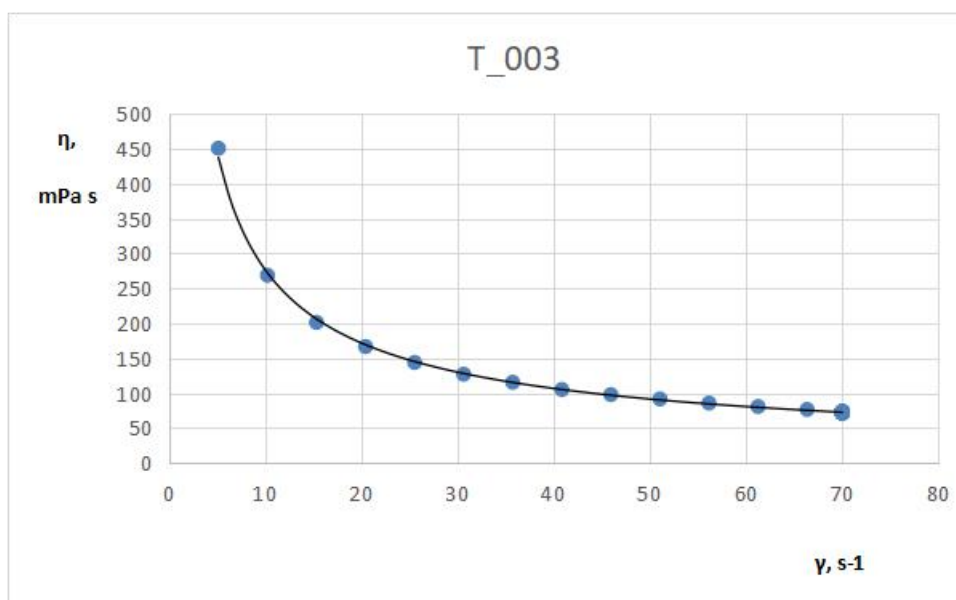
Slično mjerenjima u poglavlju 7.1.1. vidljivo je kako za suspenziju s 45 % otpadnog praha s porastom smične brzine pada prividna viskoznost. Porastom postotka disperzanta Tirona, pad krivulja na dijagramu postaje sve izraženiji. U mjerenju s 45 % otpadnog praha, nije provedeno ispitivanje s 0,25 % i 0,3 % disperzanta jer je prilikom mjerenja uočeno kako prividna viskoznost nastavlja rasti pri daljnjem povećanju smične brzine. Iz toga se može zaključiti kako bi u narednim ispitivanjima prividna viskoznost nastavila rasti kontinuirano.

7.1.3. Suspenzija 3

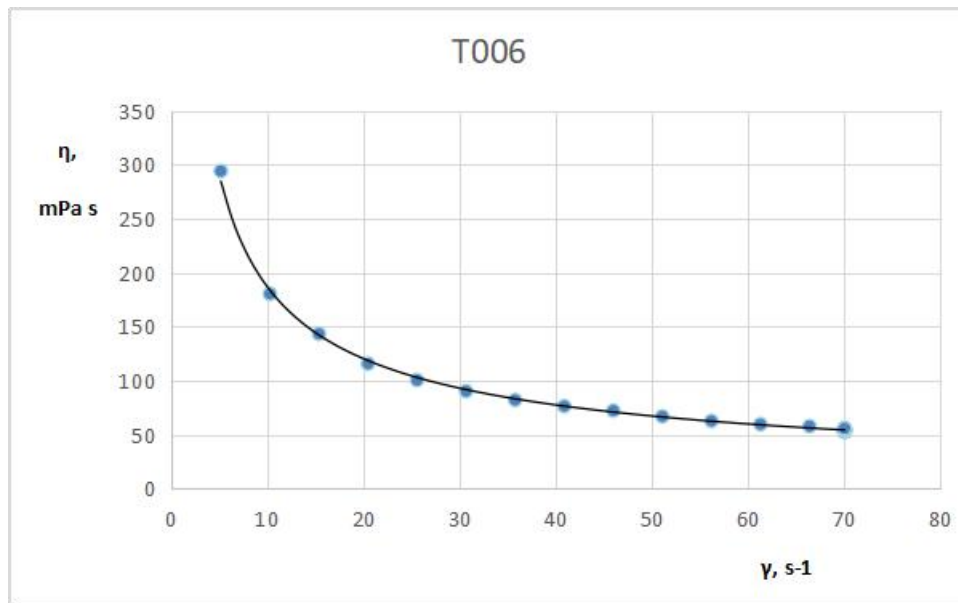
Suspenzija 3 sastoji se od 40 % primarnog i 60 % otpadnog praha. Provedena su ispitivanja na uzorcima bez dodatka Tirona, s 0,03 %, 0,06 %, 0,09 %, 0,12 %, 0,15 % te 0,2 % Tirona.



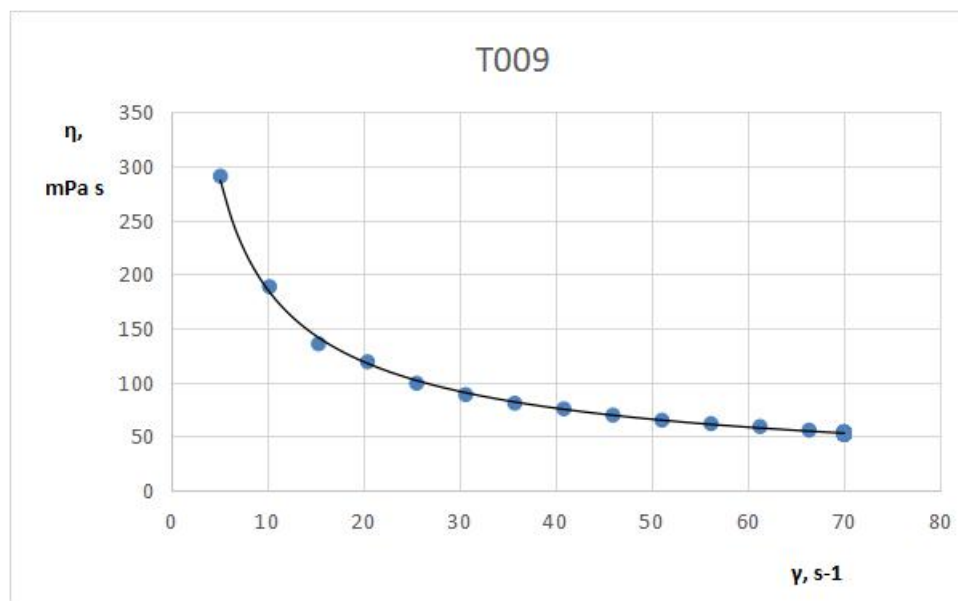
Slika 47. Ovisnost viskoznosti suspenzije 3 o smičnoj brzini za uzorak bez dodatka Tirona



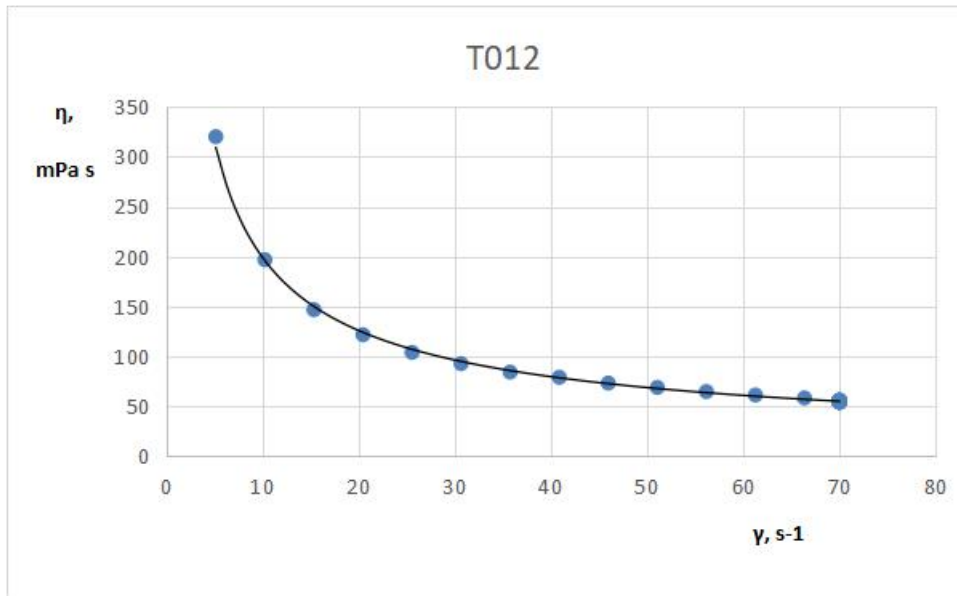
Slika 48. Ovisnost viskoznosti suspenzije 3 o smičnoj brzini za uzorak s 0,03 % Tirona



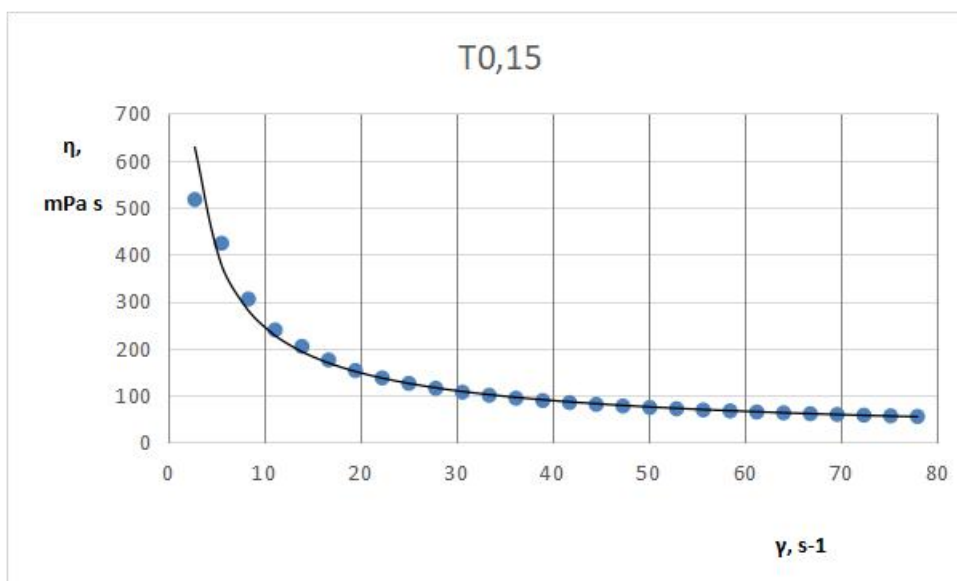
Slika 49. Ovisnost viskoznosti suspenzije 3 o smičnoj brzini za uzorak s 0,06 % Tirona



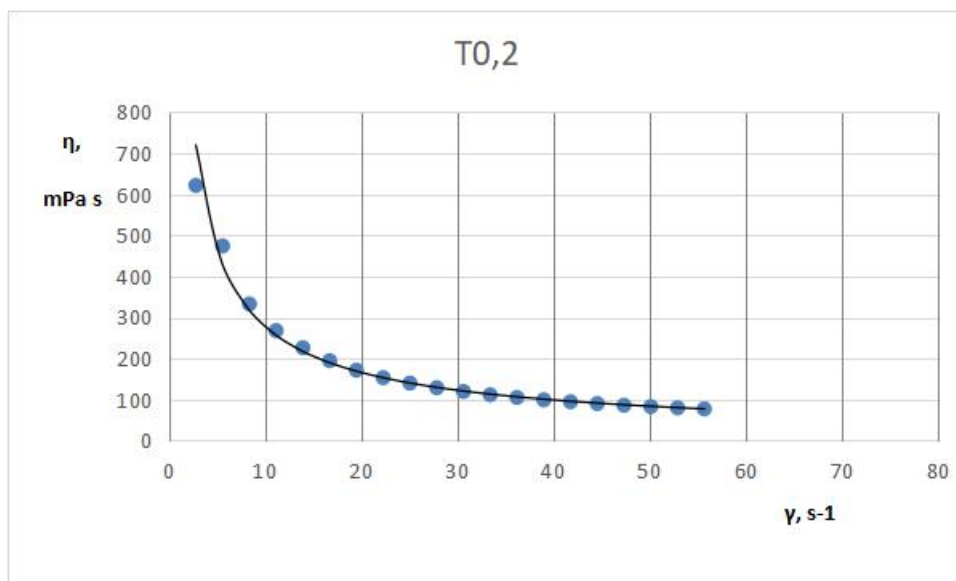
Slika 50. Ovisnost viskoznosti suspenzije 3 o smičnoj brzini za uzorak s 0,09 % Tirona



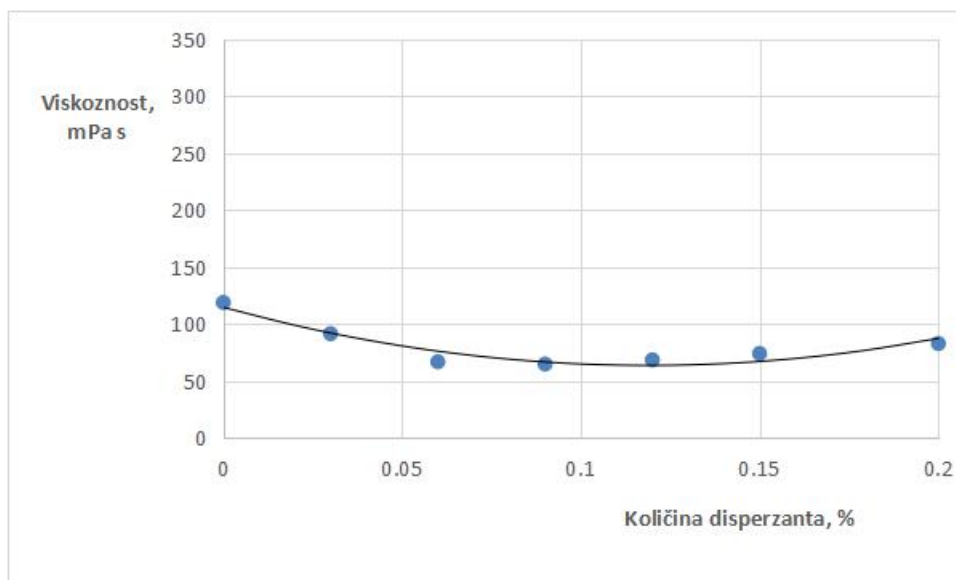
Slika 51. Ovisnost viskoznosti suspenzije 3 o smičnoj brzini za uzorak s 0,12 % Tirona



Slika 52. Ovisnost viskoznosti suspenzije 3 o smičnoj brzini za uzorak s 0,15 % Tirona

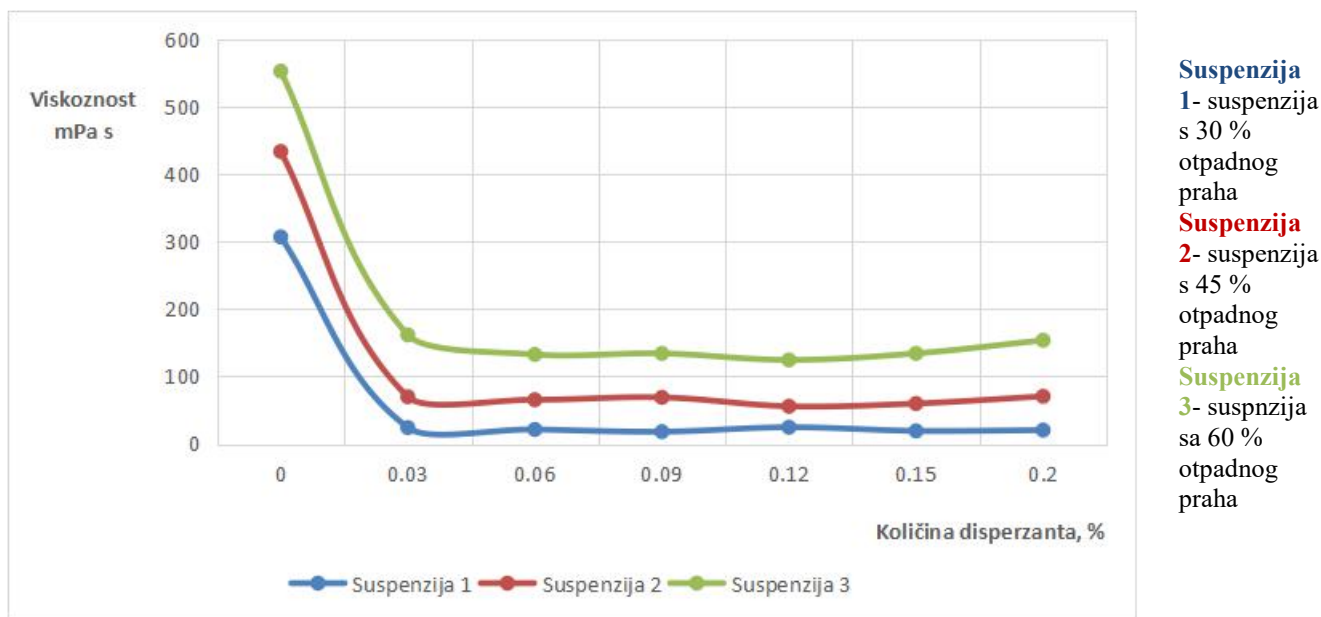


Slika 53. Ovisnost viskoznosti suspenzije 3 o smičnoj brzini za uzorak s 0,2 % Tirona



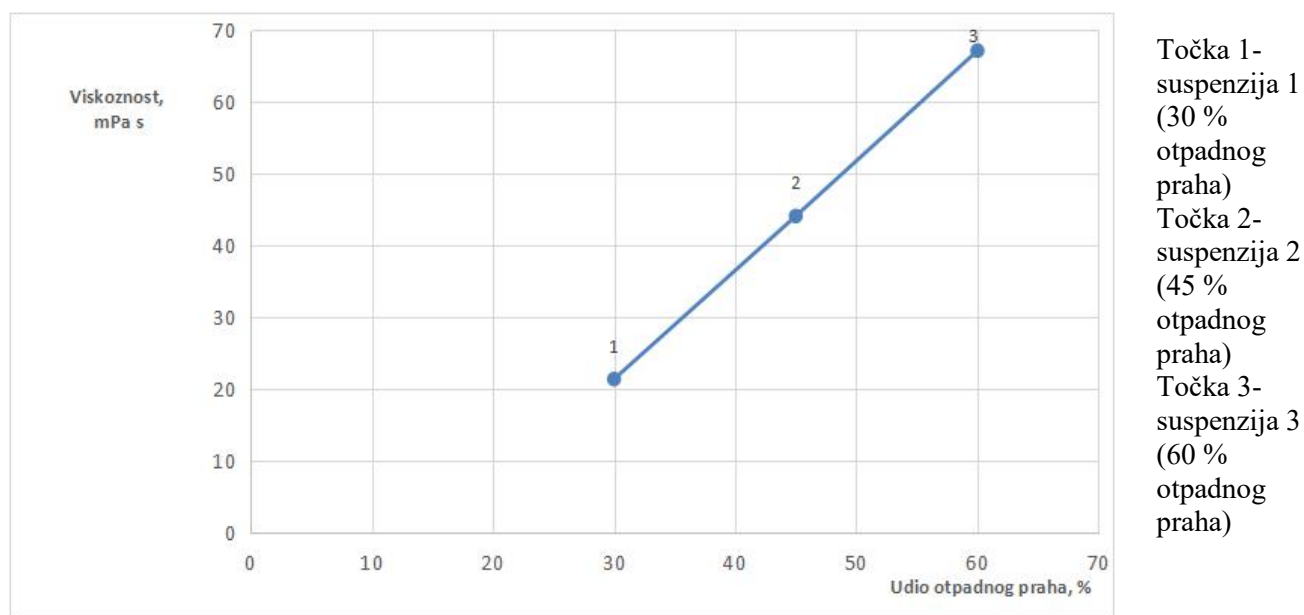
Slika 54. Ovisnost viskoznosti susenzije 3 o količini disperzanta

Za rezultate dobivene za 60 % otpadnog praha uočljivo je kako su rasipanja vrijednosti manja što se može pripisati većim udjelima aditiva (disperzanata) i većem udjelu sekundarnog praha. Rezultati slično prethodnima pokazuju pad prividne viskoznosti porastom smične brzine te se u konačnici može zaključiti kako se zamjenom dijela novog praha otpadnim negativno utječe na svojstva tečenja vodenih suspenzija.



Slika 55. Usporedba rezultata reoloških mjerenja za sve suspenzije

Dijagram na slici 55. prikazuje ovisnost prividne viskoznosti o udjelu disperzanta Tirona za svaku pojedinu skupinu suspenzija. Navedeni dijagram prikazuje vrijednost prividne viskoznosti mjerene pri brzini smicanja $51,44 \text{ s}^{-1}$, koja je izabrana iz rezultata mjerenja kao najbliža brzini od 50 s^{-1} , što odgovara gravitacijskom lijevanju.



Slika 56. Prikaz ovisnosti viskoznosti o udjelu otpadnog praha za isti udio disperzanta Tirona (0,06 %)

Dijagram na *slici 56.* prikazuje kako za isti udio disperzanta Tirona viskoznost raste porastom udjela otpadnog praha te je za suspenziju 3, koja se sastoji od 60 % otpadnog praha i 40 % primarnog praha, viskoznost iznimno visoka. Navedeni dijagram prikazuje vrijednost prividne viskoznosti mjerene pri brzini smicanja $51,44 \text{ s}^{-1}$.

8. ZAKLJUČAK

Sekundarni prah aluminijevog oksida nastaje tijekom strojne obrade keramičkog sirovca i moguće ga je ponovno iskoristiti za proizvodnju novih keramičkih proizvoda. Ako to nije moguće, on zahtjeva posebne uvjete zbrinjavanja, što rezultira povećanjem proizvodnih troškova. U prvom ispitivanju, pripravljena je suspenzija sa 70 % praha (60 % otpadnog i 40 % primarnog praha) i 30 % destilirane vode. Pretpostavljeno je da se navedena suspenzija neće uspjeti homogenizirati. Nakon završetka procesa homogenizacije, zaključeno je kako je suspenzija ipak previše viskozna za reološka mjerenja i eventualno lijevanje u kalup. Odlučeno je da će se smanjiti ukupna količina keramičkog praha u suspenziji, sa 70 % na 60 %. Zatim su pripravljene tri suspenzije s različitim omjerima primarnog i sekundarnog praha. Na temelju provedenih ispitivanja reoloških svojstava suspenzija, donose se sljedeći zaključci o pripravi stabilne suspenzije aluminijeve oksidne keramike uz dodatak disperzanta Tirona. Dodavanjem veće količine otpadnog praha, suspenzija Al_2O_3 pokazuje povećane vrijednosti prividne viskoznosti u odnosu na suspenzije s manjim omjerom otpadnog praha. Povećanjem smične brzine, vrijednosti prividne viskoznosti opadaju. Najmanja očitana viskoznost za svaku skupinu suspenzija smatra se optimalnom, kao i sadržaj disperzanta prisutan u tom sastavu. Određivanje optimalne količine aditiva potrebno je upotpuniti praćenjem promjene važnih svojstava keramike, kao što su gustoća nakon sinteriranja, čvrstoća, tvrdoća, žilavost i slično. Ovim je istraživanjem potvrđeno da je moguća upotreba određene količine otpadnog praha aluminijevog oksida umjesto dijela novog keramičkog praha pri pripravi stabilne vodene suspenzije uz dodatak disperzanta Tirona za izradu postupkom lijevanja u kalup.

POPIS LITERATURE

- [1] Ceramic history, https://depts.washington.edu/matseed/mse_resources/Webpage/Ceramics/ceramichistory.htm, datum pristupa 20. 12. 2019.
- [2] Technical ceramics, <https://doceram.com/en/products-and-services/technical-ceramics/>, datum pristupa 20. 12. 2019.
- [3] High Performance Ceramics Market _ Explores New Growth Opportunities By 2019 – 2025 — Teletype, <https://teletype.in/@ritesh20/SkVWfc8oH>, datum pristupa 20. 12. 2019.
- [4] Filetin T., Kramer I.: Tehnička keramika, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2005.
- [5] Kolarek V.: Tvrdća i lomna žilavost cirkonij oksidne keramike, Diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, 2015., datum pristupa 17. 12. 2019.
- [6] Oxide Ceramics – Silicate Ceramics, <https://www.ceramtec.com/ceramic-materials/silicate-ceramics/>, datum pristupa 19. 12. 2019.
- [7] SM-Lect-8-A, http://old.vscht.cz/sil/keramika/Ceramic_Technology/SM-Lect-8-A.pdf, datum pristupa 19. 12. 2019.
- [8] Majić-Renjo M.: Pобољшanje svojstava aluminijeve oksidne keramike dodatkom nanočestica cirkonijevof oksida, Doktorski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, 2016., datum pristupa 17. 12. 2019.
- [9] Alumina Ceramics (Al_2O_3) _ Morgan Technical Ceramics, <http://www.morgantechnicalceramics.com/en-gb/materials/alumina>, datum pristupa 17. 12. 2019.
- [10] Alumina ceramics [SubsTech], https://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=alumina_ceramics, datum pristupa 17. 12. 2019.
- [11] Aluminium oxide - Wikipedia, https://en.wikipedia.org/wiki/Aluminium_oxide#/media/File:Oxid_hlinit%C3%BD.PNG, datum pristupa 17. 12. 2019.
- [12] Corundum - Wikipedia, <https://en.wikipedia.org/wiki/Corundum>, datum pristupa 17. 12. 2019.

- [13] Alumina _ chemical compound _ Britannica, <https://www.britannica.com/science/alumina>, datum pristupa 18. 12. 2019.
- [14] The Bayer process of red mud and alumina production. _ Download Scientific Diagram, https://www.researchgate.net/figure/The-Bayer-process-of-red-mud-and-alumina-production_fig2_317623057, datum pristupa 18. 12. 2019.
- [15] Aluminum Oxide _ Al₂O₃ Material Properties, <https://accuratus.com/alumox.html>, datum pristupa 18. 12. 2019.
- [16] Alumina, <https://www.goodfellow-ceramics.com/corporate/pdf/alumina.pdf>, datum pristupa 19. 12. 2019.
- [17] Advanced Ceramics – The Evolution, Classification, Properties, Production, Firing, Finishing and Design of Advanced Ceramics, <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=2123>, datum pristupa 20.12.2019.
- [18] SM-Lect-9-A, http://old.vscht.cz/sil/keramika/Ceramic_Technology/SM-Lect-9-A.pdf, datum pristupa 20.12.2019.
- [19] Silicon carbide _ chemical compound _ Britannica, <https://www.britannica.com/science/silicon-carbide>, datum pristupa 20.12.2019.
- [20] Prilagođeni silicijev karbid, grafit, abrazivni proizvodi proizvedeni u Kini - Evergreen Industry Co, Ltd, <http://hr.evergreenindustries.com/>, datum pristupa 20. 12. 2019.
- [21] Silicon Nitride (Si₃N₄) Properties and Applications, <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=53>, datum pristupa 21. 12. 2019.
- [22] Non-oxide Ceramics – Silicon Nitride (Si₃N₄), <https://www.ceramtec.com/ceramic-materials/silicon-nitride/>, datum pristupa 21. 12. 2019.
- [23] Bioceramics _ Britannica, <https://www.britannica.com/technology/bioceramics>, datum pristupa 23. 12. 2019.
- [24] Dental ceramics, <https://www.slideshare.net/DeepakKumarGupta2/dental-ceramics-54463663>, datum pristupa 23. 12. 2019.
- [25] High-Performance Ceramics, White Paper, Frialit-Degussit, <https://www.friatec-ceramics.com/images/wp-keramik-en-articles-tech.pdf>, datum pristupa 21. 12. 2019.

- [26] Materials development and potential applications of transparent ceramics_ A review - ScienceDirect, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927796X19301111>, datum pristupa 21. 12. 2019.
- [27] Lučić M.: Postupci recikliranja stakla i keramike, Završni rad, Fakultet elektrotehnike, računarstva i informacijskih tehnologija, Sveučilište J. J. Strossmayera, Osijek, 2017., datum pristupa 12. 2. 2020.
- [28] Drnas I.: Materijali na bazi tehničke keramike za izradu kočnih pločica, Završni rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje u Zagrebu, 2017., datum pristupa 21. 12. 2019.
- [29] 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., datum pristupa 21. 12. 2019.
- [30] Vrste procesa oblikovanja specijalne keramike - Vijesti - Dongguan Zhichuan Precision Technology Co., Ltd., <http://hr.zhichuanceramic.com/news/16-kinds-of-forming-process-of-special-ceramic-25290357.html>, datum pristupa 22. 12. 2019.
- [31] Dry.asp, <http://www.capa-ceramic.com/dry.asp>, datum pristupa 22. 12. 2019.
- [32] Isostatic Pressing, <https://www.mpif.org/IntrotoPM/Processes/IsostaticPressing.aspx>, datum pristupa 22. 12. 2019.
- [33] Vukšić, M., Žmak, I., Čurković, L., Čorić, D.: Effect of Additives on Stability of Alumina—Waste Alumina Suspension for Slip Casting: Optimization Using Box-Behnken Design, *Materials*, 12(11), 2019, datum pristupa 12. 2. 2020.
- [34] Reduce-reuse-recycle - High Country Conservation Center, <https://highcountryconservation.org/2018/03/12/ask-earth-a-zero-waste/reduce-reuse-recycle/>, datum pristupa 12. 2. 2020.
- [35] Cvrtila T.: Određivanje Weibullovog modula pri ispitivanju tvrdoće Al₂O₃ keramike, Diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, 2010., datum pristupa 22. 12. 2019.
- [36] Slokar Lj.: Metalurgija praha i sinter materijali, skripta, Metalurški fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2015., datum pristupa 22. 12. 2019.
- [37] Measurement: Rheology and viscoelasticity, <https://www.malvernpanalytical.com/en/products/measurement-type/rheology-viscoelasticity>, datum pristupa 22. 12. 2019.

- [38] Rheology - Wikipedia, <https://en.wikipedia.org/wiki/Rheology>, datum pristupa 22. 12. 2019.
- [39] Grabovac P.: Optimiranje procesa sinteriranja keramike od čistog i otpadnog praha aluminijevog oksida, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, 2019., datum pristupa 22. 12. 2019.
- [40] Viscosity _ Definition, Facts, & Examples _ Britannica, <https://www.britannica.com/science/viscosity>, datum pristupa 23. 12. 2019.
- [41] Non-Newtonian fluids — Science Learning Hub, <https://www.sciencelearn.org.nz/resources/1502-non-newtonian-fluids> , datum pristupa 23. 12. 2019.
- [42] Non-Newtonian Models - SimScale, <https://www.simscale.com/docs/simulation-setup/materials/non-newtonian-models/>, datum pristupa 23. 12. 2019.
- [43] Tiron – Wikipedia, <https://de.wikipedia.org/wiki/Tiron#/media/Datei:Tiron.svg>, datum pristupa 23. 12. 2019.