Oblikovanje monolitne Al2O3 keramike lijevanjem gela

Juraić, Matija

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

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:235:886408

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-18**

Repository / Repozitorij:

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

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Matija Juraić

Zagreb, 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

OBLIKOVANJE MONOLITNE Al_2O_3 KERAMIKE LIJEVANJEM GELA

ZAVRŠNI RAD

Mentor:
Prof. dr. sc. Lidija Ćurković, dipl. ing.

Student:
Matija Juraić

Zagreb, 2017.

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

Zahvaljujem se mentorici dr.sc. Lidiji Ćurković na njezinom vremenu i volji za pomoć, dr.sc. Marijani Majić Renjo na pomoći oko praktičnog dijela i korisnih naputaka te asistentici Zrinki Šokčević, mag. appl. chem.

Matija Juraić

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: **Matija Juraić** Mat. br.: 76721480553

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Oblikovanje monolitne Al_2O_3 keramike lijevanjem gela**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Gel casting monolithic Al_2O_3 ceramics**

Opis zadatka:

Lijevanje gela je nova tehnologija oblikovanja na gotovo konačni oblik. U odnosu na ostale postupke oblikovanja, lijevanje gela je jednostavna, pouzdana, fleksibilna, ekonomski povoljnija i ekološki prihvatljivija tehnologija za proizvodnju monolitne i kompozitne keramike različite veličine i složenosti oblika proizvoda. Unatoč navedenim prednostima, postupak lijevanja gela može biti jako kompliciran ukoliko nisu odabrani odgovarajući aditivi za geliranje. U radu će se ispitati mogućnost primjene prirodnog polimera kitozana kao sredstva za geliranje.

U ovom je završnom radu potrebno:
- prirediti vodene Al_2O_3 suspenzije uz dodatak kitozana za geliranje,
- nakon homogenizacije oblikovati sirovce,
- karakterizirati dobivene sirovce,
- sinterirati sirovce na temperaturi od 1650 °C uz postepeno grijanje i hlađenje,
- odrediti gustoću sinterirane keramike.

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

Zadatak zadan:
30. studenog 2016.

Rok predaje rada:
1. rok: 24. veljače 2017.
2. rok (izvanredni): 28. lipnja 2017.
3. rok: 22. rujna 2017.

Predviđeni datumi obrane:
1. rok: 27.2. - 03.03. 2017.
2. rok (izvanredni): 30. 06. 2017.
3. rok: 25.9. - 29. 09. 2017.

Zadatak zadao:
Prof. dr. sc. Lidija Ćurković

v.d. predsjednika Povjerenstva:
Izv. prof. dr. sc. Branko Bauer

SADRŽAJ

SADRŽAJ I
POPIS SLIKA III
POPIS TABLICA V
POPIS OZNAKA VI
SAŽETAK VII
SUMMARY VIII
1. UVOD 1
1.1 Definicija i podjela keramike 1
1.2 Proizvodnja keramike 3
1.3 Svojstva tehničke keramike 4
1.3.1 Mehanička svojstva 4
1.3.2 Električna svojstva 5
1.3.3 Kemijska postojanost 5
1.4 Primjena keramike 6
2. ALUMINIJEV OKSID (Al_2O_3) 8
2.1 Proizvodnja 8
2.2 Mehanička svojstva 9
2.3 Kemijska postojanost 9
3. OBLIKOVANJE KERAMIKE LIJEVANJEM GELA 13
3.1 Značajke postupka 13
3.2 Polimerni sustavi i umrežavala 14
3.3 Reologija keramičkih suspenzija i disperzanti 16
3.4 Kalupi i lijevanje 19
3.5 Sušenje i skupljanje pri sušenju 19
3.6 Čvrstoća sirovca 21
3.7 Izgaranje veziva i sinteriranje 22
3.8 Primjena i pregled ostalih koloidnih postupaka 25
4. PRAKTIČNI DIO 26
4.1 Polazni materijali 26
4.2 Karakterizacija keramičkog praha 28
4.2.1 Određivanje faznog sastava 28
4.2.1.1Rendgenska difrakcijska analiza 28
4.2.1.2 Ramanova spektroskopija 28
4.2.2 Određivanje raspodjele veličina čestica 29
4.3 Mehanizam umrežavanja 30
4.4 Priprema keramičke suspenzije 30
4.5 Karakterizacija sirovaca (analiza mikrostrukture) 33
4.6 Sinteriranje uzoraka 35
4.6.1 Analiza mikrostrukturesinteriranih uzoraka 36
4.6.2 Mjerenje gustoće i promjene mase 37
5. REZULTATI ISPITIVANJA 38
5.1 Rezultati karakterizacije keramičkog praha 38
5.1.1 Fazni sastav 38

5.1.1.1 Rezultati rendgenske difrakcijske analize 38
5.1.1.2 Rezultati Ramanove spektroskopije 39
5.1.2 Raspodjela veličine čestica praha 39
5.2 Mikrostruktura sirovaca 40
5.3 Rezultati karakterizacije sinteriranih uzoraka 41
5.3.1 Mikrostruktura sinteriranih uzoraka Al_2O_3 keramike 41
5.3.2 Gustoća sinteriranih uzoraka Al_2O_3 keramike i promjena mase uslijed sinteriranja 43
ZAKLJUČAK 45
LITERATURA 47

POPIS SLIKA

Slika 1.1 Shematski prikaz procesa proizvodnje keramike (prema[2])....3
Slika 1.2 Shematski prikaz utjecaja na konačna svojstva keramičkog proizvoda (prema [2])....4
Slika 1.3 Venera iz Dolnih Vestonica (prema [7])....6
Slika 1.4 Primjene keramičkih materijala (prema [4])....7
Slika 2.1 Ruda boksita (prema [53])....8
Slika 2.2 Korozijska postojanost najčešćih vrsta keramika u odnosu na nehrđajući čelik AISI 304L (prema [11])....10
Slika 3.1 Postupak lijevanja pomoću gela (prema[13])....14
Slika 3.2 Vrijeme mirovanja prije početka geliranja (prema [13])....15
Slika 3.3 Ovisnost vremena mirovanja o temperaturi suspenzije i koncentraciji umrežavala (prema [13])....15
Slika 3.4 Kemijske reakcije umrežavanja polivinil-alkohola (prema[17])....16
Slika 3.5 Ovisnost zeta potencijala o pH-vrijednosti i različitim količinama disperzanta trgovačkog imena DOLAPIX CE 64 (prema [18])....17
Slika 3.6 Ovisnost prividne viskoznosti o brzini smicanja za newtonovsku tekućinu (prema[20])....18
Slika 3.7 Ovisnost prividne viskoznosti o brzini smicanja za nenewtonovsku pseudoplastičnu tekućinu (prema[20])....18
Slika 3.8 Skupljanje i gubitak mase tijekom sušenja (prema [19])....20
Slika 3.9 Ovisnost skupljanja o volumnom udjelu krutih čestica (prema [13])....20
Slika 3.10 Mehanizmi pri sinteriranju (prema [2])....23
Slika 3.11 Prikaz skupljanja pri sinteriranju Al2O3 keramike (prema [2])....24
Slika 4.1 Struktura molekule kitozana (prema[36])....27
Slika 4.2 Struktura molekule glutaraldehida (prema [37])....27
Slika 4.3 Planetarni mlin Retsch PM 100 (prema[45])....31
Slika 4.4 a) otapanje kitozana u octenoj kiselini i b) homogenizacija keramičke suspenzije u kugličnom mlinu....32
Slika 4.5 a) homogenizirana suspenzija u ultrazvučnoj kupelji i b) suspenzija u fazi geliranja u svom kalupu....32
Slika 4.6 a) naparivač Quorum SC7620 i b) pretražni elektronski mikroskop Tescan Vega TS5136MM....33
Slika 4.7 Laboratorijska peć za sinteriranje Nabertherm P310 (prema [50])....35

Slika 4.8 Dijagram postupka izgaranja veziva i sinteriranja uzoraka.....35
Slika 4.9 Laboratorijska vaga Mettler Toledo (prema [51]).....37
Slika 5.1 Difraktogram Al_2O_3 keramičkog praha.....38
Slika 5.2 Ramanov spektar Al_2O_3 keramičkog praha.....39
Slika 5.3 SEM snimke prijelomne površine LMW sirovca uz povećanje:
a) 1000 puta i b) 4760 puta.....40
Slika 5.4 SEM snimke prijelomne površine HMW sirovca uz povećanje:
a) 1000 puta i b) 5580 puta.....41
Slika 5.5 SEM snimke prijelomne površine sinteriranog LMW uzorka Al_2O_3 keramike uz povećanje: a) 1230 puta i b) 6100 puta.....42
Slika 5.6 SEM snimke prijelomne površine sinteriranog HMW uzorka Al_2O_3 keramike uz povećanje: a) 1000 puta i b) 5500 puta.....42

POPIS TABLICA

Tablica 2.1 Mehanička i toplinska svojstva Al_2O_3 čistoće iznad 99,5% [10].....9
Tablica 2.2 Korozijska postojanost keramika (čistoća >99,5%) u solima, lužinama i oksidima niske temperature tališta [5].....11
Tablica 2.3 Korozijska postojanost keramika (čistoća >99,5%) u vrućim plinovima [5].....11
Tablica 2.4 Svojstva aluminijevog oksida različitih čistoća polaznog praha [52].....12
Tablica 3.1 Tipične vrijednosti čvrstoće sušenog sirovca [30-32].....21
Tablica 3.2 Približne temperature sinteriranja raznih vrsta keramika [2].....24
Tablica 4.1 Kemijski sastav Al_2O_3 praha.....26
Tablica 4.2 Sastav keramičkih suspenzija [38].....30
Tablica 4.3 Karakteristike korištenog naparivača i pretražnog elektronskog mikroskopa [47, 48].....34
Tablica 4.4 Specifikacije laboratorijske peći Nabertherm P310 [49].....36
Tablica 5.1 Raspodjela veličina čestica keramičkog praha.....40
Tablica 5.2 Vrijednosti gustoća (ρ) nakon sinteriranja za obje vrste uzoraka Al_2O_3 keramike.....43
Tablica 5.3 Vrijednosti gubitka mase LMW sirovaca Al_2O_3 keramike.....44
Tablica 5.4 Vrijednosti gubitka mase HMW sirovaca Al_2O_3 keramike.....44

POPIS OZNAKA

Oznaka	**Mjerna jedinica**	**Opis**
ρ	g cm^{-3}	Gustoća
E	GPa	Modul elastičnosti
Rm	MPa	Vlačna čvrstoća
Rms	MPa	Savojna čvrstoća
ν		Poissonov omjer
HV		Tvrdoća
K_c	MPa m$^{1/2}$	Lomna žilavost
ζ	mV	Zeta potencijal
η	Pa s	Dinamička viskoznost
γ'	s^{-1}	Brzina smicanja fluida
Q	m^3 s^{-1}	Volumni protok
E	eV	Energija
U	V	Napon
f	Hz	Frekvencija
P	W	Snaga
ρ_L	g cm^{-3}	Gustoća zraka
ρ_0	g cm^{-3}	Gustoća medija
Δm	g	Gubitak mase
ϑ	°C	Temperatura
c	J kg^{-1} K^{-1}	Specifični toplinski kapacitet
α	°C^{-1}	Koeficijent toplinskog rastezanja
λ	W m^{-1} K^{-1}	Toplinska vodljivost
w	%	Maseni udio

SAŽETAK

U ovom radu opisan je postupak oblikovanja Al_2O_3 keramike tehnologijom lijevanjem gela. Primijenjeni postupak se temelji na uporabi biopolimera kitozana kao vezivnog sredstva u procesu dobivanja geliranog sustava. Tehnologija oblikovanja keramičkog praha lijevanjem gela ima mnogo prednosti nad klasičnim tipovima oblikovanja, među kojima su: mogućnost proizvodnje kompleksnih izradaka na gotovo konačne dimenzije, svestranost u smislu mogućnosti proizvodnje izradaka svih oblika i debljina presjeka, mogućnost korištenja svih keramičkih prahova i visoka ponovljivost postupka. U praktičnom dijelu rada napravljen je keramički materijal sinteriranjem osušenog sirovca dobivenog spomenutim postupkom. Primjenom kitozana maseni udio vezivnog sredstva održao se vrlo niskim, što olakšava krajnji postupak sinteriranja i ekonomski je povoljnije. Postupak se pokazao uspješnim u smislu da su dobiveni uzorci imali relativno visoku gustoću i pokazali su dobru mikrostrukturu pri analizi pretražnim elektronskim mikroskopom. Istraživanje je provedeno korištenjem dvije vrste kitozana, jedan niže, a drugi više molekularne mase, ali provedena ispitivanja nisu pokazala veću razliku među njima.

Ključne riječi: tehnička keramika; aluminijev oksid (Al_2O_3); kitozan; oblikovanje keramike lijevanjem gela.

SUMMARY

This thesis describes a production process of alumina (Al_2O_3) ceramics using gelcasting as a consolidation method. In this method, a biopolimer chitosan was used as a binder for the gelation process. This consolidation method has many advantages over other traditionally used methods, such as: capability of producing complex parts to near net dimensions, capability of producing parts of different shapes and cross sections, allowed use of any ceramic powder and high repeatability. The practical part of the thesis describes the process of producing a ceramic material using a dried green body made by aforementioned consolidation method. By using chitosan, low binder content was achieved which primarily eases binder burnout, but it's also more economically feasible.The process was deemed successful as the sintered parts showed relatively high density and good microstructure, which was studied by a scanning electron microscope. This investigation was conducted with two versions of chitosan, one group with low and the other group with high molecular weight, but they showed no major difference.

Keywords: engineering ceramics; Alumina (Al_2O_3); chitosan; gelcasting.

1. UVOD

1.1 Definicija i podjela keramike

Keramika je anorganski materijal sastavljen od metalnih i nemetalnih elemenata spojenih ionskim i/ili kovalentnim vezama. Keramički materijali najčešće se oblikuju pri sobnoj temperaturi, a svoju krajnju čvrstoću postižu sinteriranjem na visokim temperaturama. Bitno je spomenuti da se u anglosaksonskom govornom području pod pojam „ceramics“ ubraja i staklo, emajl i anorganska vezivna sredstva kao cement, vapno i gips [1].

Osnovna podjela keramike može biti prema:

1. Veličini zrna
2. Kemijskom sastavu
3. Namjeni

Prema veličini zrna, keramika se dijeli na grubu (veličina čestica od 0,1 do 0,2 mm) i finu keramiku (veličina čestica do 0,1 mm). Pod grubu keramiku ubrajamo materijale poput opeke, crijepa i ostalih građevinskih materijala od gline, dok u finu ubrajamo materijale poput tehničke keramike, keramike za sanitarije, ukrasne keramike, keramike za posuđe i abrazivnih papira za brušenje na bazi keramike [1].

Prema kemijskom sastavu, tehnička keramika se dijeli na *oksidnu, neoksidnu i silikatnu*. *Oksidna keramika* se dijeli na sljedeći način[1]:

1. Jednokomponentni sustavi:
   - Aluminijev oksid (Al_2O_3),
   - Cirkonijev oksid (ZrO_2),
   - Magnezijev oksid (MgO),
   - Titanijev oksid (TiO_2).

2. Višekomponentni sustavi:
   - Miješana oksidna keramika,
     - Aluminijev titanat,
     - Olovni cirkonat-titanat,
   - Kompozitna keramika,
     - Aluminijev oksid ojačan cirkonijevim oksidom (ZTA),
     - Cirkonijev oksid ojačan aluminijevim oksidom (ATZ).

Pod *neoksidnu keramiku* ubrajaju se spojevi poput karbida, nitrida i oksinitrida. Takve spojeve karakterizira visok modul elastičnosti, visoka tvrdoća te dobra otpornost na trošenje i koroziju. Dobra mehanička svojstva su rezultat visokog udjela kovalentnih veza. Neki predstavnici neoksidne keramike su [1]:

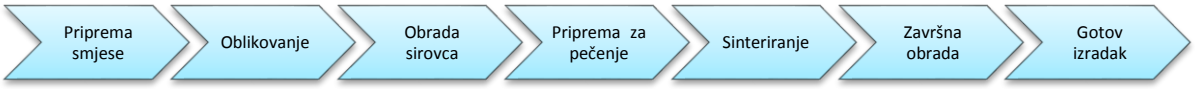
- Silicijev karbid (SiC),
- Wolfram karbid (WC),
- Borov karbid (B_4C),
- Titanijev nitrid (TiN),
- Silicijev nitrid (Si_3N_4),
- Aluminijev nitrid (AlN).

Silikatna keramika je najstarija vrsta keramike. Ujedno je i najpristupačniji i najjeftiniji oblik keramike zbog visoke dostupnosti sirovine potrebne za njenu izradu. U strukturi silikatne keramike postoji kristalna faza i amorfna (staklena) faza čiji je udio najčešće veći od 20%. Sirovina za izradu silikatnih proizvoda poput stakla je mineral kvarc (SiO_2), dok se za ostale vrste proizvoda koriste glina, taolin, glinenci i talk (milovka) [1].

Silikatna keramika se koristi za primjene poput termotehnike, mjerne i regulacijske tehnike, procesne tehnike, u tehnici visokog i niskog napona, elektroinstalacijama i vatrostalnim proizvodima [1].

1.2 Proizvodnja keramike

Postupci proizvodnje keramike najčešće podrazumijevaju korake prikazane na slici 1.1.



Slika 1.1 Shematski prikaz procesa proizvodnje keramike (prema[2])

Proces *pripreme smjese* podrazumijeva procese poput mljevenja, miješanja, granuliranja i plastificiranja. Navedeni procesi se upotrebljavaju kako bi se od nepovezanog praha koji predstavlja polaznu sirovinu, mogao u procesu oblikovanja dobiti povezan i dovoljno čvrst obradak kojim se može dalje rukovati.

Neki od procesa *oblikovanja* su: suho prešanje, lijevanje, injekcijsko prešanje, ekstrudiranje, lijevanje traka, lijevanje pomoću gela i lijevanje pod tlakom. Nakon oblikovanja praha, odnosno određene vrste smjese (ovisno o postupku), slijedi korak obrade tzv. zelenog izratka (sirovca) na željene dimenzije. Termin zeleni izradak / sirovac označava obradak nakon procesa oblikovanja.

Procesi povezani s *obradom sirovaca* su: glodanje, tokarenje, bušenje i piljenje.

Priprema sirovaca za pečenje je proces koji uključuje neke od sljedećih radnji: izgaranje veziva, sušenje, prožarivanje i glaziranje.

Sinteriranje po definiciji podrazumijeva pečenje izratka na vrlo visokim temperaturama kako bi se čestice praha mogle procesom srašćivanja povezati i postignuti krajnja mehanička svojstva. Može se provoditi u kontroliranoj plinskoj atmosferi ili se može kombinirati sa procesima oblikovanja kao npr. vruće prešanje ili vruće izostatsko prešanje.

Završna obrada se provodi nakon sinteriranja u slučaju da se neke površine ili dimenzije moraju dovesti na točno određene tolerancije. Procesi specifični za ovaj korak su: lasersko rezanje, brušenje, lepanje, honanje, poliranje, čišćenje, spajanje i montaža.

Nakon ovih koraka, u dobro kontroliranim proizvodnim procesima još se naknadno obavlja i ispitivanje uzoraka, gdje prevladavaju nerazorna ispitivanja.

Prilikom proizvodnje keramike važno je voditi računa o svakom koraku proizvodnje jer pogreške iz ranijih faza kasnije se umnožavaju i mogu rezultirati lošim proizvodom [3].

1.3 Svojstva tehničke keramike

1.3.1 Mehanička svojstva

Mehanička svojstva keramike općenito uključuju visoku čvrstoću, ali i nisku žilavost u usporedbi s čelicima korištenim u strojarstvu. Mehanička svojstva, kao i kod svakog drugog materijala, ovise o mikrostrukturi, što u slučaju keramičkih materijala bitno ovisi o faktorima prikazanim na slici 1.2.

Slika 1.2 Shematski prikaz utjecaja na konačna svojstva keramičkog proizvoda (prema [2])

Sva 3 navedena faktora imaju znatni utjecaj na svojstva iz više razloga. Počevši od praha, postoji veliki izbor početne sirovine od kojeg se želi napraviti keramički proizvod. Uz te raznolike prahove postoji i mogućnost kombiniranja više vrsta prahova kako bi dobili više komponentni sustav kao npr. aluminijev oksid ojačan cirkonijevim dioksidom (ZTA) itd. Nadalje,veličina, oblik i čistoća čestica praha utječu na svojstva.

Oblikovanje praha je prethodno raspravljan korak u proizvodnji keramike koji također zbog velike raznolikosti načina izvođenja utječe na krajnja svojstva. Jedna od općenitih podjela može biti na suho, mokro, toplo i hladno.

U završnom koraku sinteriranja ključna je pojava pora u fazi sraščivanja čestica, što se upotrebom određenih postupaka, kao što je vruće izostatsko prešanje, može svesti na niske i prihvatljive razine.

Karakteristična mehanička svojstva keramike imaju svoje prednosti i nedostatke. Pod povoljna svojstva definitivno ulaze visoka krutost (modul elastičnosti), tvrdoća, otpornost puzanju i otpornost abrazijskom trošenju. Pod svojstva koja su manje povoljna spadaju relativno niska vlačna i smična čvrstoćate niska žilavost [3]. Manja vrijednost žilavosti kao svoju posljedicu može imati neočekivani lom, odn. lom bez upozorenja ukoliko je primjerice strojni dio opterećen na cikličko naprezanje i nalazi se u stadiju u kojem je omogućeno širenje pukotine. Pukotina će se u tom slučaju širiti vrlo brzo, bez prilike da se materijal deformira na mjestu trenutnog loma u zadnjem stadiju napredovanja pukotine, kao recimo kod duktilnog čelika. Za tu krhkost,odn. nepostojanje sposobnosti plastične deformacije odgovorno je nekoliko faktora: ionska i kovalentna veza, nesimetrična kristalna rešetka i ograničen broj kliznih ravnina bitno ograničava gibanje dislokacija, što onemogućava plastičnu deformaciju. Također jedan od bitnih faktora su i nesavršenosti u materijalu koje djeluju kao koncentratori naprezanja i pogoduju krhkom lomu. Ukoliko se u postupku proizvodnje pojave nesavršenosti u materijalu, to može dovesti do većih rasipanja vrijednosti pri ispitivanju mehaničkih svojstava.

1.3.2 Električna svojstva

Kod materijala poput keramike bitno je spomenuti i električna svojstva, pogotovo zato što je velik dio primjene vezan za električne i elektroničke uređaje. Pojedine vrste keramike pokazuju piezoelektrični efekt, koji opisuje kako keramika uslijed vanjskog opterećenja na svojoj površini stvara električni naboj ili obrnuto. To svojstvo je vrlo korisno u raznim senzorima, mikrofonima i aktuatorima.

1.3.3 Kemijska postojanost

Za razliku od metala, keramički materijali se smatraju kemijski postojanima, zato što je brzina korozije znatno niža nego kod metala [7]. Važno je napomenuti kako postoje bitne razlike u kemijskoj postojanosti između raznih skupina keramika (oksidna, neoksidna i silikatna).

Kemijska postojanost keramike ovisi uglavnom o tipu i jačini veze između atoma. Jače veze garantiraju bolju korozijsku postojanost od onih slabijih [6]. Osim jačine veze između atoma, tip strukture isto tako ima utjecaj na kemijsku postojanost. Struktura keramike može biti kristalna i amorfna, pri čemu amorfna pokazuje dosta slabiju otpornost koroziji naspram kristalne. Kemijska postojanost materijala anorganskog podrijetla ovisi o sljedećim čimbenicima [7]:

- Kemijski i mineraloški sastav,
- Poroznost,
- Struktura,
- Svojstva i sastav agresivnog medija,
- Temperatura,
- Tlak,
- Brzina strujanja agresivnog medija.

1.4 Primjena keramike

Keramika ima svoju primjenu već od 25-29 000 godina p.n.e. sudeći po nalazištu u Češkoj [55], gdje su arheolozi pronašli zajedno sa još nekoliko figura u okolici,vjerojatno najstariji primjer keramike, vidljiv naslici 1.3.

Slika 1.3 Venera iz Dolnih Vestonica (prema [55])

Iako se keramika koristi već jako dugo, većinu vremena bila je korištena za jednostavne posude za jelo, kuhanje ili izradu umjetničkih figura kao u gore navedenom primjeru. Tek razvojem keramike boljih i ponovljivih svojstava u zadnjih stotinjak godina ona ima veću ulogu u svim aspektima života. Boljom kontrolom pojedinih koraka izrade keramike moguće je napraviti strojni dio koji posjeduje ciljana svojstva potrebna za određenu primjenu, gdje onda može zamijeniti dio napravljen od tradicionalnog materijala i pritom mu poboljšati svojstva. Jedan takav primjer može se pronaći u kućanskim slavinama, gdje postoje dva načina kontroliranja protoka vode. Tradicionalni način koristi gumenu brtvu pritisnutu na metalni dosjed, tako čineći vodonepropusni spoj. Karakteristike takvog sustava su jednostavnost izrade i cijena nauštrb životnom vijeku. Drugi način izvedbe iste vrste sustava je pomoću dvije visoko polirane keramičke ploče, gdje jedna naliježe na drugu čineći vodonepropusni spoj [8]. Takav sustav je poznat više od 40 godina, ali tek je u zadnjih nekoliko desetljeća doživio veliki zamah u primjeni poboljšanjima u tehnologiji izrade. Sustav se temelji na primjeni dobrih mehaničkih svojstava keramike, kao što su tlačna čvrstoća, tvrdoća i otpornost na abraziju, što rezultira velikom dugovječnošću i otpornošću na strane čestice u vodi.

Primjenu keramičkih materijala moguće je podijeliti na način prikazan slikom 1.4.

Slika 1.4 Primjena keramičkih materijala (prema [4])

2. ALUMINIJEV OKSID (Al_2O_3)

2.1 Proizvodnja

Aluminijev oksid Al_2O_3 (engl. *alumina*) poznat i pod nazivom korund jedan je od najčešće korištenih vrsta oksidne keramike. Al_2O_3 se dobiva iz više ruda, no rijetko se nalazi kao čisti spoj. Najvažnija od tih ruda je boksit, prikazan na slici 2.1, koji je smjesa bemita (α-AlO(OH)), dijaspora (β-AlO(OH)) te hidrargilita ($Al(OH)_3$). Osim ovih najzastupljenijih spojeva, u boksitu se nalaze i određeni spojevi drugih metala i nečistoća, kao npr. Na_2O, SiO_2, TiO_2 i Fe_2O_3. Boja boksita može varirati od bijele do smeđe [3] .

Slika 2.1 Ruda boksita (prema [53])

Prerada (rafinacija) boksita se najčešće radi upotrebom Bayerovog postupka iz 1889. godine. Postupak započinje raščinjavanjem fino usitnjenog boksita pod tlakom u autoklavu na temperaturi od 160-170 °C kroz 6-8 h upotrebom natrijeve lužine koncentracije 35-50%. Ta smjesa se onda razdvaja na crveni mulj, koji predstavlja talog željeznih oksida i netopljivog natrijeva alumosilikata ($Na_2[AlSiO_6]\cdot 2H_2O$), te na vrući filtrat koji se dalje cijepi kristalima hidrargilita, što uzrokuje kristalizaciju aluminijevog hidroksida. Ta smjesa se dalje žari u rotacijskim pećima na temperaturi višoj od 1200 °C. Tako se dobiva aluminijev oksid, koji se može koristiti u tom obliku ili se dalje podvrgava elektrolizi kako bi se dobio aluminij [9].

Proizvodnja keramičkih materijala s veličinom zrna ispod 1 μm se zasniva na uporabi nanoprahova visoke čistoće. Prednosti korištenja takvih prahova su: niže temperature sinteriranja, veća plastičnost i viša kemijska reaktivnost. Novije metode sinteze nanoprahova su [3]:

1. Plamena ili laserska sinteza pri visokim temperaturama,
2. Kemijska sinteza,
3. Mehanički potpomognuta sinteza.

2.2 Mehanička svojstva

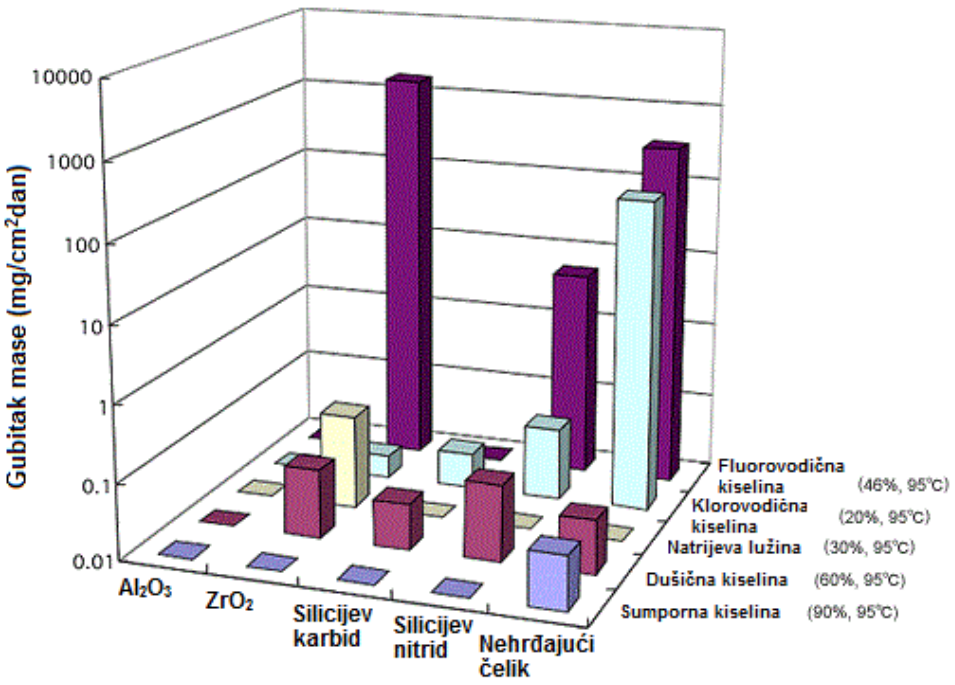
Aluminijev oksid kao keramički materijal odlikuje visoka tvrdoća i otpornost na trošenje, te toplinska stabilnost mehaničkih svojstava. Detaljna mehanička svojstva Al_2O_3 dana su u tablici 2.1.

Tablica 2.1 Mehanička i toplinska svojstva Al_2O_3 čistoće iznad 99,5% [10]

MEHANIČKA SVOJSTVA	MJERNA JEDINICA	VRIJEDNOST
Gustoća	$g\ cm^{-3}$	3,89
Modul elastičnosti	GPa	375
Savojna čvrstoća	MPa	379
Tlačna čvrstoća	MPa	2600
Poissonov omjer		0,27 – 0,30
Tvrdoća	HV	1200 – 1900
Lomna žilavost	$MPam^{1/2}$	4
TERMODINAMIČKE VRIJEDNOSTI		
Toplinska vodljivost	$Wm^{-1}K^{-1}$	35
Koeficijent toplinskog rastezanja	$10^{-6}°C^{-1}$	8,4
Toplinski kapacitet	$Jkg^{-1}K^{-1}$	880

2.3 Kemijska postojanost

Kada se razmatra kemijska postojanost aluminijevog oksida, bitno je spomenuti da Al_2O_3 pokazuje i visoku otpornost na kisele i lužnate sredine. Dijagram na slici 2.2. prikazuje otpornost pojedinih vrsta keramike na različite vrste kiselina te natrijevu lužinu.



Slika 2.2 Korozijska postojanost najčešćih vrsta keramika u odnosu na nehrđajući čelik AISI 304L (prema [11])

Aluminijev oksid jedan je od otpornijih materijala na slane medije i agresivne plinove, pogotovo u usporedbi s drugim vrstama keramika kao što su cirkonijev dioksid, silicij karbid, silicijev nitrid i borov nitrid. Ponašanje tih materijala u takvim korozivnim sredinama prikazano je u tablicama 2.2 i 2.3.

Ovisno o načinu i kontroli proizvodnje, keramički prahovi mogu sadržavati različite udjele nečistoća čiji je utjecaj na mehanička svojstva aluminijeva oksida prikazan u tablici 2.4.

U tablicama 2.2 i 2.3 slova A, B i C označavaju:

- A – korozijski otporan do naznačene temperature,
- B – početak određene reakcije oko naznačene temperature,
- C – primjetna reakcija s medijem pri naznačenoj temperaturi.

Tablica 2.2 Korozijska postojanost keramika (čistoća >99,5%) u solima, lužinama i oksidima niske temperature tališta [5]

	NaCl	**NaCl+ KCl**	**KNO_3**	**Na_2CO_3**	**Na_2SO_4**	**KOH**	**Na_2O**	**V_2O_5**
Al_2O_3	A1000	A800	A400	A900	A1000	B500	B500	C800
ZrO_2 (stabiliziran)		C800		C900	A1000	B500	C500	C800
SiC	B900	C800	A400	C900	C1000	C500	C600	C800
Si_3N_4 (reakcijski oblikovan)			A400	C750	C1000	C500	C500	C800
Si_3N_4 (vruće prešan)	A800	B900		C900	B1000	C500	B500	C800
BN (vruće prešan)			A400	C900	C1000	C500	C500	

Tablica 2.3 Korozijska postojanost keramika (čistoća >99,5%) u vrućim plinovima [5]

	Zrak	**Vodena para**	**CO**	**H_2**	**H_2S**	**F**
Al_2O_3	A1700	A1700	A1700	A1700		
ZrO_2(stabiliziran)	A2400	C1800				
SiC	A1200	B300	A >1000	A >1000	A1000	A >800
Si_3N_4 (reakcijski oblikovan)	B1200	A220	A >800		A1000	
Si_3N_4 (vruće prešan)	B1250	A250	A >900	A >800	A1000	A >1000
BN (vruće prešan)	C1200	C250	A2000	A >800		

Tablica 2.4 Svojstva aluminijevog oksida različitih čistoća polaznog praha [52]

	Čistoća Al_2O_3 praha, %				
	86,0 – 94,5	**94,5 – 96,5**	**96,5 – 99,0**	**99,0 – 99,9**	**>99,9**
Gustoća, g cm^{-3}	3,4–3,7	3,7–3,9	3,73–3,8	3,89–3,96	3,97–3,99
Tvrdoća *HV*0,5, GPa	9,7–12	12–15,6	12,8–15	15–16	19,3
Youngov modul, GPa	250–300	300	300–380	330–400	366–410
Savojna čvrstoća, MPa	250–330	310–330	230–350	550	550–600

3. OBLIKOVANJE KERAMIKE LIJEVANJEM GELA

3.1 Značajke postupka

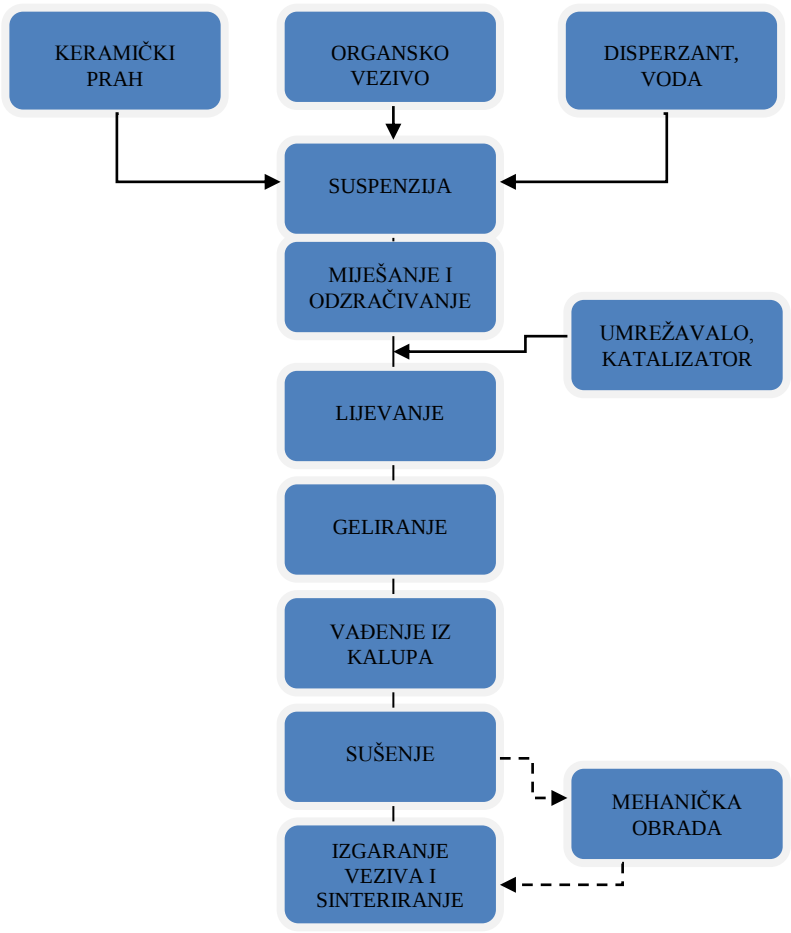
Oblikovanje keramike lijevanjem gela (eng. *gelcasting*) je postupak oblikovanja keramike na gotovo konačne dimenzije i predstavlja sintezu koncepata tehnologija proizvodnje keramike i kemijskog inžinjerstva polimera. Postupak je prvi razvio tim znanstvenika 1991. godine, vođen M. A. Janneyjem iz nacionalnog laboratorija Oak Ridge u Tennesseeju [13].

Postupak je razvijen na temelju sustava polimerizacije monomera koji grade strukturne mreže, tako zadržavajući čestice keramike, zajedno s kapljicama vode koje predstavljaju otapalo u većini postupaka oblikovanja lijevanjem gela. Postupak je dobio ime upravo po tom stanju kada je udio vode u suspenziji još relativno visok pa taj sustav ima konstituciju gela. Ovim postupkom omogućeno je lijevanje monolitnih izradaka, s vrlo malom i kontroliranom distorzijom i skupljanjem nakon sušenja u usporedbi s drugim do tada korištenim postupcima [12]. Prednosti ovog postupka u odnosu na druge tipove oblikovanja su [4]:

1. Mogućnost proizvodnje kompleksnih izradaka na gotovo konačne dimenzije s čvrstoćom dovoljno visokom za obradu na alatnim strojevima poslije sušenja. Primjer takvih kompleksnih izradaka su rotori turbina i presjeci tanke debljine do 0,2 mm.
2. Suspenzija se može pripremiti u potpuno zatvorenom sustavu, što sprječava doticaj sa nečistoćama i stranim tijelima tijekom miješanja, filtracije, odzračivanja i punjenja kalupa.
3. Vrijeme mirovanja do početka geliranja može se kontrolirati raznim parametrima poput temperature, kiselosti i koncentracije vezivnih sredstava i umrežavala.
4. Može se ostvariti površina visoke kvalitete.
5. Postupak je fleksibilan u smislu da je moguće proizvesti izratke lakše od 1 g i teže od 6 kg. Također je moguće proizvesti velike dijelove jednostavnih oblika, npr. dugački štapovi promjera do 10 cm.
6. Mogućnost korištenja bilo kojeg keramičkog praha.
7. Postupak ima visoku ponovljivost.
8. Mogućnost korištenja raznih tipova metalnih i polimernih kalupa.

Neki od ostalih postupaka oblikovanja keramičkih proizvoda su: suho (jednoosno) prešanje, izostatsko prešanje, injekcijsko prešanje, mokro prešanje (porozni kalup), klasično lijevanje suspenzija (u gipsane kalupe) i ekstrudiranje [4].

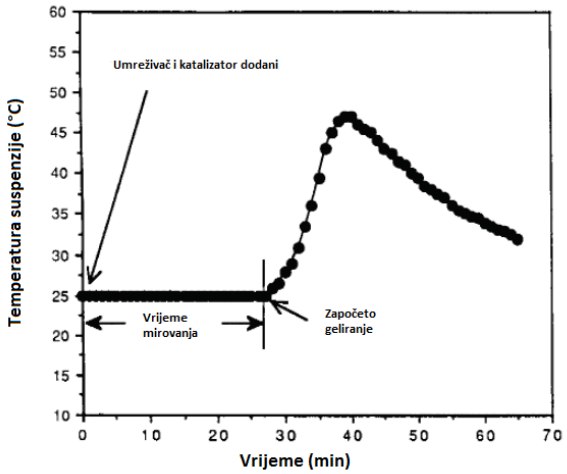
Među ostalim prednostima nad drugim postupcima su također manji unos energije i u određenim slučajevima manji utjecaj na okoliš primjenom prirodno dobivenih vezivnih sredstava poput proteina bjelanjka ili biopolimera kitozana dobivenog kemijskom obradom morskih školjkaša [14,15]. Opis tipičnog postupka oblikovanja keramike lijevanjem gela je prikazan na slici 3.1.



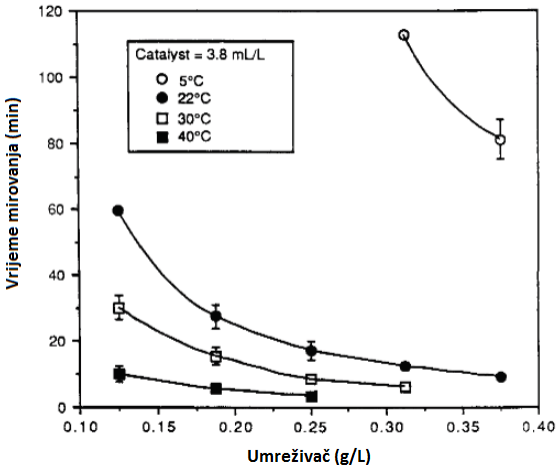
Slika 3.1 Postupak lijevanja pomoću gela (prema[13])

3.2 Polimerni sustavi i umrežavala

Izbor vezivnog sustava bitan je korak u definiranju procesa lijevanja pomoću gela jer o njemu ovise drugi parametri postupka, kao što je način aktiviranja procesa geliranja, vrijeme potrebno za geliranje i čvrstoća sirovca. Vezivni sustav se sastoji od vezivnog sredstva i umrežavala. Trenutno postoji mnogo vrsta vezivnih sredstava koja se mogu koristiti u postupku. Akrilamidni (AM) i metilen-bis-akrialamidni (MBAM) organski monomeri korišteni su u razvoju ovog postupka i temelje se na mehanizmu polimerizacije monomera, dok se polivinil-alkohol (PVA), polisaharid kao kitozan koji je korišten u ovom radu i bjelančevina bjelanjka jajeta temelje na mehanizmu geliranja umrežavanjem polimernih vrsta u suspenziji [13-15,17]. Danas je naglasak na manje otrovnim organskim vezivnim sredstvima i umrežavalima, za razliku od npr. akrilamidnih monomera koji se smatraju neurotoksinom [16]. Prednost postupaka umrežavanja polimernih vrsta u odnosu na polimerizaciju monomera je to da se u većini slučajeva može koristiti manja količina vezivnog sredstva, kao npr. 1% kitozana naspram 14% akrilamida, kao što se spominje u literaturi [13,38]



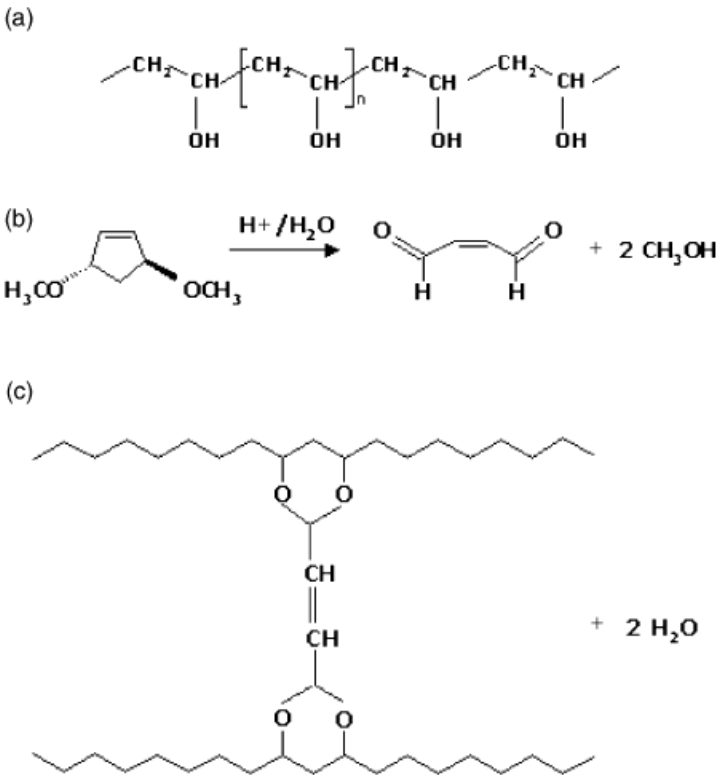
Slika 3.2 Vrijeme mirovanja prije početka geliranja (prema [13])



Slika 3.3 Ovisnost vremena mirovanja o temperaturi suspenzije i koncentraciji umrežavala (prema [13])

Proces polimerizacije se može započeti podizanjem temperature suspenzije ili dodavanjem umrežavala odnosno katalizatora. Dodavanjem umrežavala poslije miješanja i odzračivanja suspenzije postiže se homogeno geliranje cijelog odljevka. Jedini nedostatak ovakvog načina umrežavanja je skrućivanje ostatka suspenzije u komorama i cijevima kroz koje prolazi suspenzija prije ulijevanja u kalup, što otežava njihovo čišćenje. Aktiviranje procesa polimerizacije podizanjem temperature započinje prvo na rubnim slojevima kalupa zbog temperaturnog gradijenta unutar odljevka, te može prouzročiti pojavu pukotina zbog prevelikih unutarnjih naprezanja. Kod tankostijenih odljevaka to ne stvara problem [19]. Glavna prednost korištenja umrežavala odnosno katalizatora je to da se nakon njegovog dodavanja, vrijeme do početka geliranja može vrlo precizno odrediti, što je prikazano na slici 3.2. Različite koncentracije umrežavala daju različita vremena mirovanja (engl. *idle time*). Ovisnost vremena mirovanja o temperaturi je prikazana na slici 3.3. Za oba je dijagrama korišten sustav organskih monomera akrilamid (AM) i metilen-bis-akrilamid (MBAM) s amonijevim persulfatom (APS) kao umrežavalom i tetrametiletilendiaminom (TEMED) kao katalizatorom [13].

Primjer samog kemijskog procesa umrežavanja je prikazan na slici 3.4. Sustav geliranja u ovom slučaju se sastoji od vezivnog sredstva kojeg predstavlja vodena otopina polivinil-alkohola (PVA), i umrežavala 2,5-dimetoksi-2,5-dihidrofurana (DHF). Slika predstavlja: (a) strukturu polivinil-alkohola (PVA); (b) toplinski aktiviranu reakciju otvaranja prstena DHF-a gdje se pri niskoj pH vrijednosti dobiva butanedial i dvije molekule metanola; (c) reakciju butanediala s alkoholnim skupinama iz dva polimerna lanca tvoreći acetal.

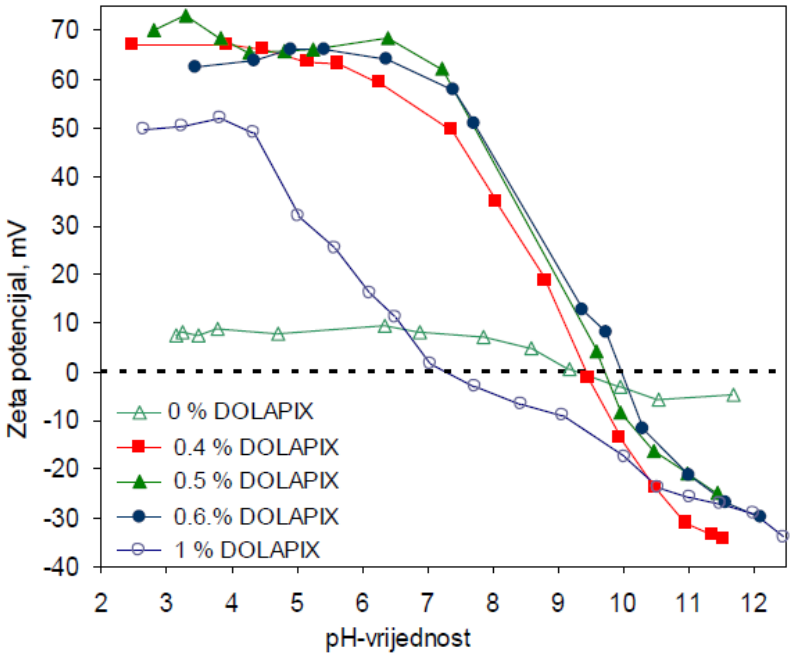


Slika 3.4 Kemijske reakcije umrežavanja polivinil-alkohola (prema[17])

3.3 Reologija keramičkih suspenzija i disperzanti

Princip dobivanja keramičke suspenzije se temelji na dodavanju keramičkog praha u otopinu vezivnog sredstva, gdje su keramičke čestice raspršene u tekućoj fazi. Suspenzije mogu biti stabilne i nestabilne. Kako bi se izbjegla nestabilnost odnosno aglomeriranje čestica i/ili njihovo taloženje na dno posude u kojoj se trenutno nalazi, čestice moraju pokazivati odbojnost jedna prema drugoj. Fizikalno svojstvo suspenzije koje opisuje odbojne sile među česticama naziva se zeta potencijalom. Zeta potencijal je električni potencijal vanjskog radijusa električnog dvosloja. Što je njegov iznos veći po apsolutnoj vrijednosti, to je sila odbijanja među česticama veća. Vrijednost zeta potencijala uvijek je vezana uz pH vrijednost otopine u kojoj se čestice nalaze. Ovisnost zeta potencijala o pH vrijednosti i količini disperzanta u otopini može se vidjeti na slici 3.5. Iz konkretnog dijagrama mogu se izvući dva zaključka: čak i mali udio disperzanta u suspenziji vrlo jako povećava zeta potencijal među česticama, a pH vrijednost suspenzije se mora očuvati na niskim vrijednostima (kiselo) ukoliko se suspenzija želi održati stabilnom. Općenito se suspenzije smatraju stabilnima ako je vrijednost zeta potencijala po apsolutnoj vrijednosti veća od 20 mV [22,23,29]. Upotreba različitih supstanci, koje nazivamo disperzantima, namijenjena je promjeni vrijednosti zeta potencijala. Djelovanje disperzanata dijeli se na sljedeći način [24-27]:

1. Elektrostatička stabilizacija,
2. Sterička stabilizacija,
3. Elektrosterička stabilizacija,
4. Osiromašena stabilizacija.

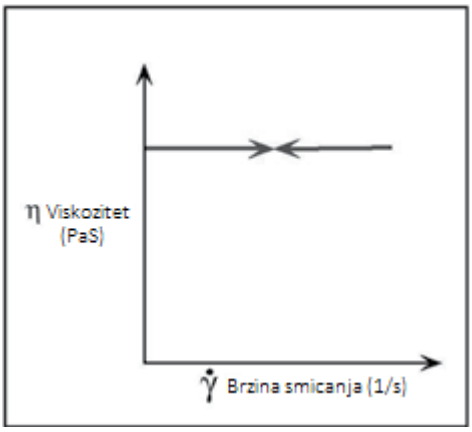


Slika 3.5 Ovisnost zeta potencijala o pH-vrijednosti i različitim količinama disperzanta trgovačkog imena DOLAPIX CE 64 (prema [18])

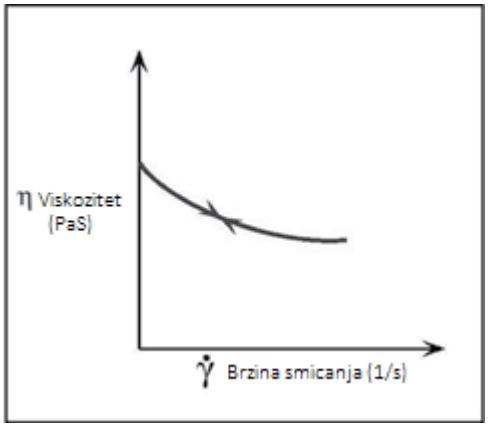
Elektrostatička stabilizacija je način dobivanja stabilne suspenzije dovođenjem dodatnih iona u sustav. Disocijacijom kiselih skupina na površini čestice pojačava se negativni naboj, dok se disocijacijom baznih skupina pojačava pozitivni naboj na površini čestice. Veličina tih naboja ovisi o pH vrijednosti suspenzije, kao i o ionskoj jakosti tih kiselih i baznih skupina [29].

Sterička stabilizacija se postiže dodavanjem polimernih makromolekula u sustav. Na površini čestice se stvara polimerni sloj koji sprječava kontakt čestica. Kod ovakvog mehanizma stabilizacije obično se koriste kopolimeri, gdje jedan polimer ima afinitet prema čestici keramike i veže se na nju (glava), a drugi ima afinitet prema tekućoj fazi i slobodno se grana u nju (rep). Na taj način ne dolazi do kontakta i sljepljivanja čestica. U ovom mehanizmu bitno je odrediti ispravnu količinu polimernog disperzanta: zbog premale količine može idalje doći do kontakta među česticama, dok kod prevelike količine može doći do kolapsa sloja na površini kada se polimerni lanci zapetljaju i ne vrše svoju funkciju [22,28].

Elektrosterička stabilizacija je sustav koji se može koristiti kada prethodni mehanizmi nisu učinkoviti i predstavlja kombinaciju prednosti steričke i elektrostatičke stabilizacije. Sustav se temelji na primjeni polielektrolita koji se usidruju na površinu keramičkog praha, a ujedno i stvaraju razliku u potencijalu kako bi se čestice odbijale [28].



Slika 3.6 Ovisnost prividne viskoznosti o brzini smicanja za newtonovsku tekućinu (prema[20])



Slika 3.7 Ovisnost prividne viskoznosti o brzini smicanja za nenewtonovsku pseudoplastičnu tekućinu (prema[20])

Osiromašena stabilizacija je sustav koji također koristi polimerne makromolekule, ali kod ovog mehanizma polimerni lanci se ne vežu na česticu keramike nego se slobodno kreću u suspenziji, blokirajući fizički kontakt između čestica [28].

Jedino stabilne keramičke suspenzije mogu poslije sušenja i sinteriranja jamčiti dobro (gusto) slaganje čestica, bez pojave šupljina ili aglomerata.

Kada je cilj napraviti suspenziju sa vrlo visokim sadržajem praha aluminijevog oksida može doći do otežanog tečenja, gdje je onda vitalna uloga disperzanta kako bi se postigla što bolja livljivost i što manje grešaka u uređenosti čestica u sirovcu [3].

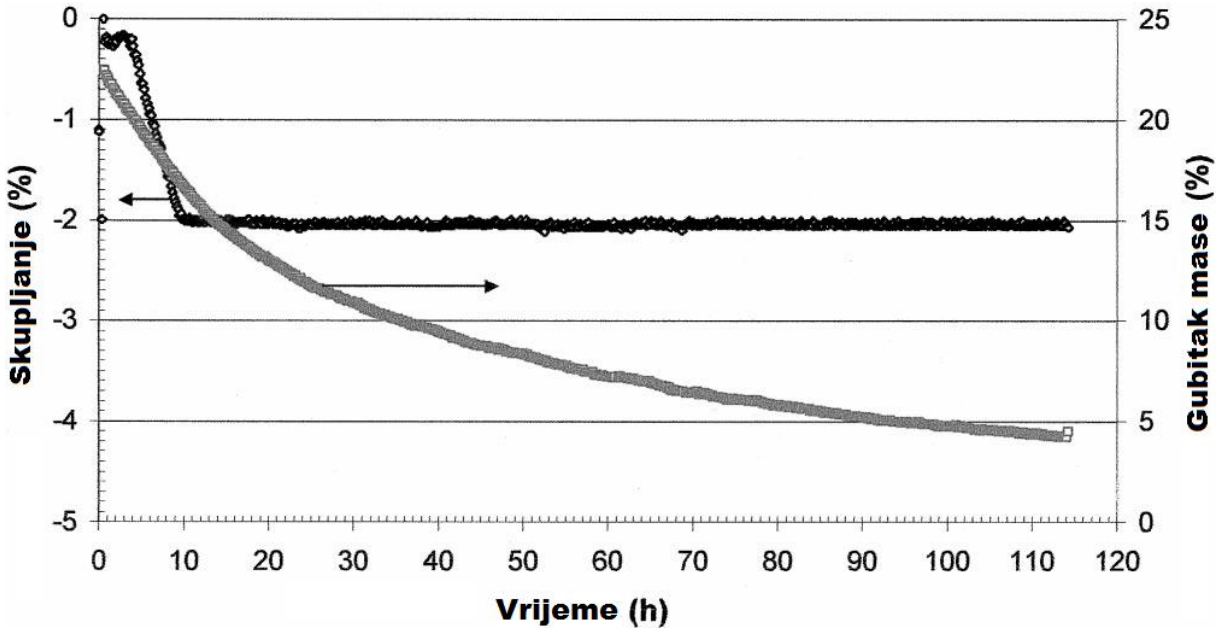
Specifičnost keramičkih suspenzija u pogledu na reološka svojstva je činjenica da se ponaša poput nenewtonovske tekućine [3,13,38]. Isaac Newton je u svojim istraživanjima utvrdio zakonitosti po kojima se ponašaju neke tekućine (među kojima su voda i lako motorno ulje) u smislu da je viskoznost tekućine neovisna o brzini gibanja fluida i vremenu, prikazano na slici 3.6. Ispostavilo se da su takve tekućine u prirodi manje zastupljene. Keramičke suspenzije spadaju u skupinu nenewtonovskih tekućina, točnije u grupu pseudoplastičnih fluida (engl. *shear thinning*). Ostale grupe su dilatantni fluidi (engl. *shear thickening*) i plastični fluidi [20]. Pseudoplastični fluidi, za razliku od vode, pokazuju svojstvo smanjenja viskoznosti s povećanjem brzine smicanja slojeva tekućine, kao što je prikazano na slici 3.7.

3.4 Kalupi i lijevanje

Kalupi koji se mogu koristiti pri lijevanju keramike pomoću gela su neporozni i mogu biti napravljeni od raznih materijala, uključujući metale, staklo i polimerne materijale. Prilikom ulijevanja, suspenzije moraju imati nisku viskoznost, odnosno moraju dobro teći, radi čega kalupi moraju biti konstruirani tako da se izbjegnu curenja. Nadalje, sirovci dobiveni postupkom lijevanja gela imaju slabija mehanička svojstva od onih dobivenih recimo injekcijskim prešanjem, stoga treba konstruirati kalup tako da se pri otvaranju on može odvojiti od odljevka, a ne suprotno [19]. Također je bitno spomenuti da neki materijali onemogućuju reakciju geliranja u kombinaciji s određenim vezivnim sustavima, kao npr. silikonski materijali [21]. Ukoliko dođe do takve nepovoljne kombinacije odljevka s kalupom, na njihovoj granici ostaje sloj suspenzije koji nije započeo geliranje. Kada se takav dio želi izvaditi iz kalupa, njegovo je vađenje olakšano zbog tog sloja, ali je dimenzijska točnost odljevka narušena [19].

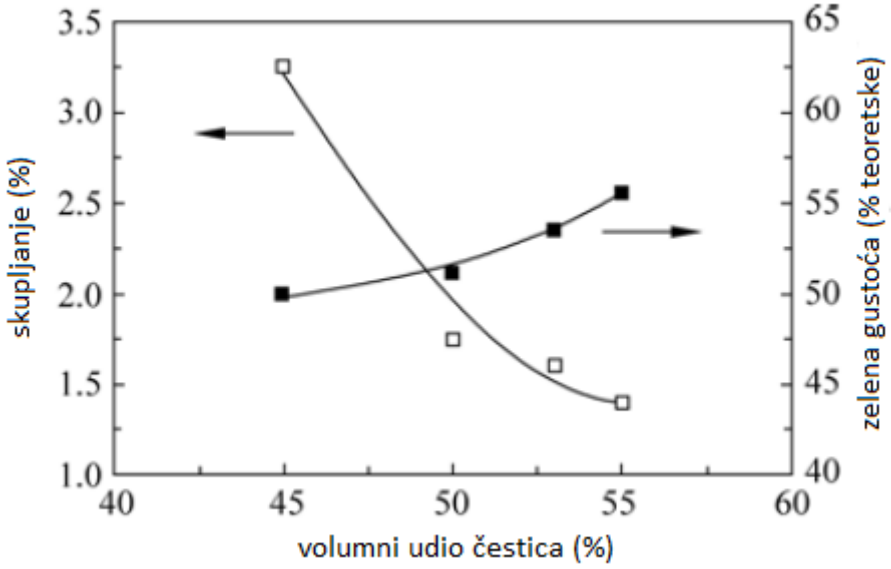
3.5 Sušenje i skupljanje pri sušenju

Sušenje je proces eliminiranja vode iz povezanog keramičkog gela. Predstavlja najvažniju fazu koja mora biti izvođena u kontroliranim uvjetima, slično kao kod faze izgaranja veziva pri lijevanju suspenzija (engl. *slip casting*). Važnost ove faze proizlazi iz činjenice da se difuzijom vode iz keramičkog gela i njenim isparavanjem odljevak skuplja, odnosno dimenzije mu se smanjuju. Na skupljanje odljevka utječe volumni udio krutih čestica u suspenziji i kritični omjer gustoće (engl. *critical packing fraction*). Kada se postigne gustoća koja odgovara kritičnom omjeru gustoće, tada dolazi do oblikovanja krute konstrukcije čestica i suženje prestaje. Poslije toga, sušenje se može ubrzati. Zato je bitno da volumni udio čestica u suspenziji bude što veći, kako bi se prije postigla vrijednost kritične gustoće, odnosno sa što manje skupljanja. Sušenje je, dakle, poželjno provoditi pod kontroliranim uvjetima vlage i temperature. U sljedećem primjeru na slici 3.8 provodio se proces sušenja jednog keramičkog gela sa 54% vol. udjela keramičkog praha Al_2O_3. Sušenje se provodilo u posebnoj komori gdje je bilo moguće izmjeriti promjenu dimenzija uzorka, odn. njegovo skupljanje i promjenu mase kontinuirano kroz čitav proces. Na dijagramu je vidljiv točan trenutak kada se postigne kritični omjer gustoće te skupljanje prestaje, dok je smanjenje mase konstantno prisutno zbog difuzije vode na površinu i njenog isparavanja [19].



Slika 3.8 Skupljanje i gubitak mase tijekom sušenja (prema [19])

Skupljanje je uglavnom predvidivo kada se uzme u obzir volumni udio krutih čestica u suspenziji i njihov način slaganja odnosno kritični omjer gustoće. Za suspenzije aluminijevog oksida, skupljanje se uglavnom kreće u vrijednostima prikazanima na slici 3.9.



Slika 3.9 Ovisnost skupljanja o volumnom udjelu krutih čestica (prema [13])

3.6 Čvrstoća sirovca

Čvrstoća sušenog sirovca ovisi o vrsti i kakvoći upotrijebljenog keramičkog praha, volumnog udjela praha, vezivnom sustavu i homogenosti raspršenog praha na koji utječe stabilnost početne suspenzije. Znanstveni radovi uglavnom spominju vrijednosti od nekoliko MPa do nekoliko desetaka MPa, što je vidljivo u primjerima prikazanima u tablici 3.1. Navedene čvrstoće su u većini slučajeva dovoljne za rukovanje i jednostavniju obradu.

Tablica 3.1 Tipične vrijednosti čvrstoće sušenog sirovca [30-32]

Vezivni sustav (tip keramike)	Čvrstoća sirovca (sušenog)
Geliranje agaroze (Al_2O_3) [30]	1 – 16 MPa
AM/MBAM (Al_2O_3) [31]	2,93 ± 0,85 MPa
AM/MBAM (Si_3N_4) [31]	3,24 ± 0,29 MPa
AM/MBAM PZT keramike (olovni cirkonat-titanat) [30]	17 – 20 MPa
DMAA/MBAM (ZTA keramika) [32]	21 MPa

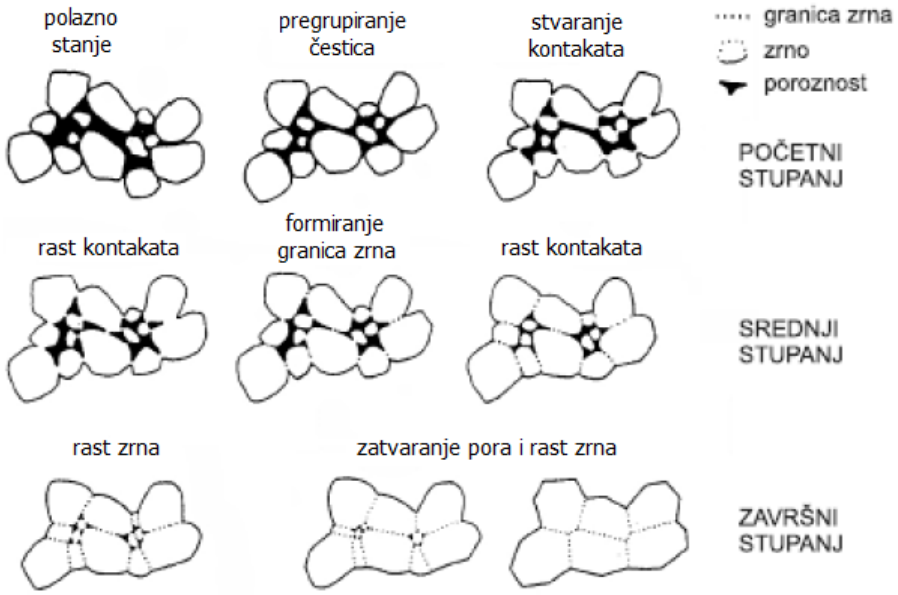
3.7 Izgaranje veziva i sinteriranje

Proces sinteriranja nalazi se na kraju svih procesa proizvodnje keramike. Sinteriranje je spajanje čestica pri visokoj temperaturi čime se smanjuje poroznost i volumen keramičkih materijala. Uslijed toga, procesom sinteriranja povećava se čvrstoća, gustoća i tvrdoća keramičkih materijala. Izgaranje veziva zahtijeva određeno vrijeme, odnosno držanje na konstantnoj temperaturi kako bi vezivo moglo postupno napustiti strukturu sušenog sirovca, bez porasta unutrašnjeg naprezanja koje bi se moglo dogoditi u slučaju da keramički sirovac nije dovoljno propustan za produkte izgaranja. Kako bi se što bolje odredila temperatura na kojoj dolazi do optimalnog izgaranja veziva, provodi se termogravimetrijska i diferencijalna toplinska analiza (TGA i DTA) kod kojih se ispitni uzorak stavlja u peć te se uređajem kontinuirano promatra promjena njegove mase promjenom temperature (termogravimetrijska analiza), odn. promjena entalpije putem trenutačne promjene temperature unutar sirovca (diferencijalna toplinska analiza). Rezultati ovog ispitivanja prikazani su dijagramom kojim se dolazi do zaključka o zbivanjima unutar uzorka, odn. na kojoj temperaturi treba držati uzorak kako bi došlo do postupnog i potpunog izgaranja veziva [47]. Postupak izgaranja veziva je inače obavezan nakon postupaka oblikovanja poput injekcijskog prešanja, lijevanja traka i lijevanja gela u slučaju kada je maseni udio organskog veziva viši od 4%. U slučaju kada je maseni udio manji, postupak izgaranja vezivnog sredstva bi se mogao i preskočiti [30].

Proces sinteriranja zahtijeva sporo zagrijavanje kako bi došlo do što manjeg naprezanja unutar sirovca zbog mogućih razlika u temperaturi. Toplinski proces dakle ima sljedeći profil [47]:

1. Zagrijavanje na temperaturu izgaranja veziva i držanje na toj temperaturi,
2. Kontinuirano sporo zagrijavanje na temperaturu sinteriranja,
3. Držanje na temperaturi sinteriranja (obično nekoliko sati),
4. Kontinuirano postupno hlađenje do sobne temperature.

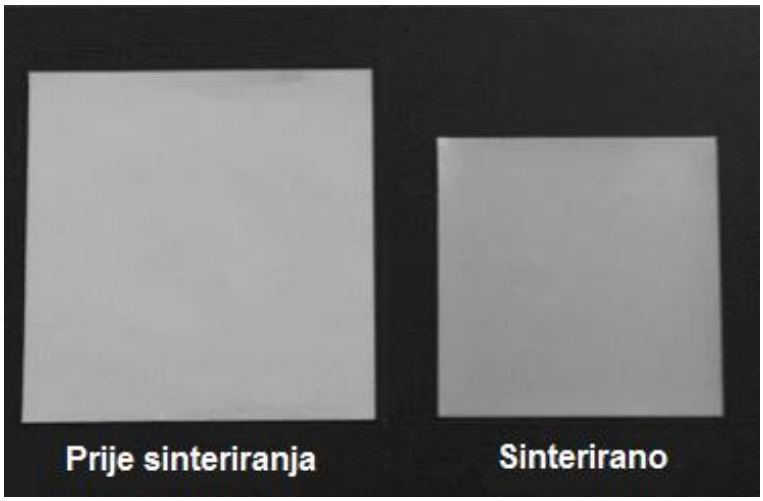
Prilikom sinteriranja dolazi do srašćivanja keramičkih čestica, što je relativno kompleksan proces koji se sastoji od više koraka, što je detaljno prikazano na slici 3.10. Proces se dakle sastoji od više stupnjeva. U početnom stupnju kada je još poroznost velika, dolazi do pregrupiranja čestica i stvaranja kontakata među njima. Srednji stupanj karakterizira rast kontaktne površine između čestica i formiranje granica zrna. U završnom stupnju dolazi do daljnjeg rasta zrna i zatvaranja pora.



Slika 3.10 Mehanizmi pri sinteriranju (prema [2])

Važan aspekt sinteriranja predstavlja pojava skupljanja keramičkog materijala. Do skupljanja dolazi zato što se pri povezivanju čestica smanjuje udio pora u materijalu, tj. materijal se zgušnjava. Budući da je sinteriranu keramiku teže obrađivati od metala, cilj faze oblikovanja je proizvodnja keramičkih izradaka sa što točnijim mjerama i oblicima, odn. materijal se unaprijed oblikuje s uračunatim postotkom skupljanja u fazi sinteriranja. Kao što je prikazano na slici 3.11, sinteriranje kod nekih materijala može izazvati značajni iznos skupljanja, ali varira za različite materijale. Skupljanje kod Al_2O_3 iznosi oko 18%, kod ZrO_2 oko 25%, dok materijali poput rekristaliziranog silicijevog karbida i reakcijski povezanog silicijevog karbida s infiltriranim silicijem ne pokazuju nikakvo skupljanje [2].

Sinteriranje se provodi u pećima i pod određenom atmosferom. Ukoliko je postupak loše izveden ili neki od parametra nije ispravan, u izratku može doći do povećanja zaostalih naprezanja, pogrešaka na izratku ili nezadovoljavajućih svojstava. Gusto oblikovani dijelovi i tanji pločasti izratci bolje se ponašaju pri sinteriranju, dopuštajući brže sinteriranje od velikih dijelova s debljim presjecima [2]. U tablici 3.2 prikazane su približne temperature sinteriranja kod raznih vrsta keramika.



Slika 3.11 Prikaz skupljanja pri sinteriranju Al_2O_3 keramike (prema [2])

Tablica 3.2 Približne temperature sinteriranja raznih vrsta keramika [2]

Vrsta keramike	Temperatura sinteriranja (°C)
Porculan od glinice	1250
Kvarcni porculan	1300
Steatit	1350
Kordijerit	1350 – 1400
Al_2O_3	1600 – 1800
Si_3N_4	1700
RSIC (rekristaliziran SiC)	2300 – 2500
SSIC (sinterirani SiC)	1900

3.8 Primjena i pregled ostalih koloidnih postupaka

Kao što je već prije spomenuto, oblikovanje keramike lijevanjem gela je vrlo svestran postupak što znači da se može primijeniti na gotovo bilo kakvim izradcima. Najzanimljiviji primjeri upotrebe su oni kod kojih se zamjenjuju stariji postupci izrade. Jedan od njih je primjer poboljšanja električnih svojstava u rutilnim kondenzatorima, gdje se prijašnji postupak proizvodnje temeljio na ekstruziji keramičkog materijala i potom brušenju, što je zbog kompliciranosti postupka trajalo preko dva mjeseca. Upotrebom oblikovanja keramike lijevanjem gela, postupak se značajno pojednostavio i vrijeme izrade se smanjilo na tri tjedna [30].
Ostali primjeri primjene su keramičke mikrogranule, koje se primjenjuju kao abraziv za ultra fino brušenje nemetalnih minerala, kuglice u manjim kugličnim ležajevima, u strojevima za poliranje i odstranjivanje srhova te također u jednostavnijim predmetima poput kuglice na vrhu kemijskih olovaka. Nadalje, uporaba oblikovanja lijevanjem gela je prisutna u proizvodnji toplinski otpornih brizgaljki za lijevanje rastaljene legure bakra i kroma. Takve brizgaljke moraju biti toplinski otporne do 2200 °C, za što je izabrana ZrO_2 keramika (zbog visokog tališta od 2680 °C), vezivni sustav predstavlja mješavina AM/MBAM otopljena u deioniziranoj vodi [30].

Od ostalih koloidnih postupaka koji također imaju veliki značaj u industriji, osim oblikovanja lijevanjem gela, važno je spomenuti i postupke kao lijevanje suspenzije u porozni kalup, lijevanje traka, lijevanje izravnom koagulacijom (engl. *direct coagulation casting* – DCC) i injekcijsko prešanje [30].

Jedan od najnovijih postupaka je koloidno injekcijsko prešanje (engl. *colloidal injection mold casting* – CIMC), koje čini kombinaciju postupaka lijevanja gela i klasičnog injekcijskog prešanja i pruža kombinaciju njihovih prednosti, kao što su visoka automatiziranost procesa, visoka homogenost sirovaca i niski udio veziva [30].

4. PRAKTIČNI DIO

4.1 Polazni materijali

Za pripravu keramičke suspenzije korišteni su:

- Prah Al_2O_3 keramike,
- Octena kiselina,
- Kitozan (biopolimer),
- Glutaraldehid.

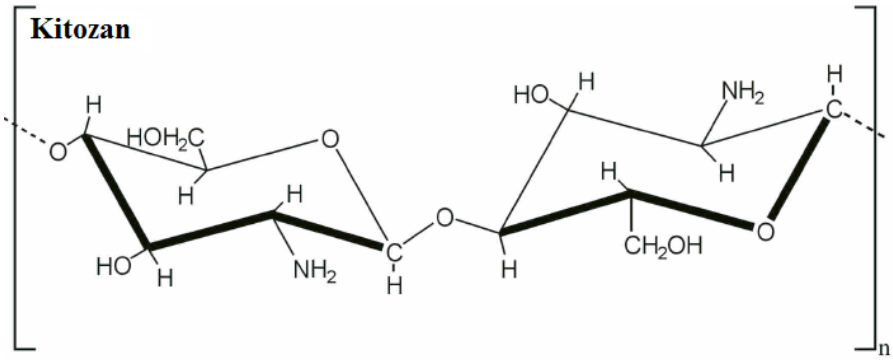
Korišten je komercijalni Al_2O_3 prah visokočiste keramike s prosječnom veličinom čestica 300 – 400 nm proizvođača Alcan Chemicals, SAD. Proizvođač je proveo optičku emisijsku spektrometriju induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES) kako bi se odredio kemijski sastav, koji je prikazan u tablici 4.1.

Tablica 4.1 Kemijski sastav Al_2O_3 praha

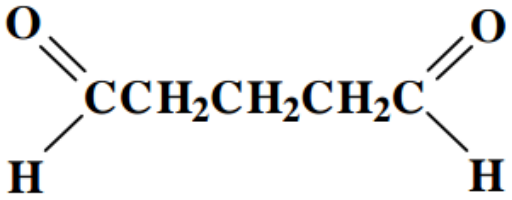
Komponenta	**MgO**	**Fe_2O_3**	**SiO_2**	**Na_2O**	**CaO**	**Al_2O_3**
***w*, %**	0,066	0,015	0,02	0,05	0,013	ostatak

U pripremi suspenzije korištena je 99,5%-tna octena kiselina proizvođača Kemika. Razrijeđena octena kiselina pomiješana je s kitozanom tvrtke Sigma-Aldrich, Njemačka. U ovom radu su korištene dvije vrste kitozana, jedan s visokom molekularnom masom (310-375g mol^{-1}) i drugi sa nižom molekularnom masom (50-190g mol^{-1}). Kitozan spada u skupinu polisaharida koji je dobiven deacetilacijom kitina. Kitin je sastavni dio skeleta člankonožaca poput rakova, jastoga i škampa [33]. Stupanj deacetilacije kitozana može biti između 45 i 98%. Podjela kitozana vrši se prema molekularnoj masi gdje su kitozani niske molekularne mase ispod 50 g mol^{-1}, srednje molekularne mase oni između 50 i 150 g mol^{-1} i oni visoke molekularne mase iznad 150 g mol^{-1} [34]. Kitozan je topljiv u kiselom vodenom mediju, ali nije u vodi [35]. Struktura molekule kitozana prikazana jena slici 4.1.

Umrežavanje kitozana vršilo se pomoću 25%-tnog glutaraldehida proizvođača Sigma-Aldrich. Glutaraldehid je organski spoj kemijske formule $CH_2(CH_2CHO)_2$ koji pripada skupini alifatskih aldehida poznat i pod nazivima glutaral i 1,5-pentanedial. To je gusta, bezbojna tekućina topiva u vodi, etanolu, benzenu i dietil-eteru [38]. Struktura molekule vidljiva je na slici 4.2.



Slika 4.1 Struktura molekule kitozana (prema[36])



Slika 4.2 Struktura molekule glutaraldehida (prema [37])

4.2 Karakterizacija keramičkog praha

4.2.1 Određivanje faznog sastava

4.2.1.1 Rendgenska difrakcijska analiza

Rendgenska difrakcijska analiza (XRD) je nedestruktivna metoda određivanja faznog sastava uzorka u atmosferskim uvjetima. Metoda se temelji na difrakciji rendgenskih zraka valne duljine koja je jednaka razmaku atoma u kristalu. Ovisno o vrsti uzorka, postoji rendgenska difrakcija monokristala i prašaka [39]. Ovdje je korištena metoda praška (PXRD) kod koje se rendgenska zraka karakterističnog zračenja usmjerava na ravnu površinu usitnjenog uzorka. Zrake se tada difraktiraju od uzorka različitim karakterističnim intenzitetima koji se mjere u ovisnosti o kutu difrakcije. Tako se provodi kvalitativna i kvantitativna analiza uzorka, odnosno može se utvrditi kristalnost ili amorfnost uzorka, jedinična ćelija kristalne tvari, parametar jedinične ćelije, broj atoma u jediničnoj ćeliji, kristalne faze i stupanj kristaliničnosti uzorka [3,39-42].

Jedna od najvažnijih primjena metode praška (PXRD-a) jest određivanje faznog sastava. Budući da svaki kristalizirani materijal ima karakterističan difraktogram, postupak je usporediv analizi otiska prsta, tj. difraktogram nepoznatog materijala se uspoređuje s difraktogramima iz baze podataka koji su dobiveni snimanjem poznatih materijala [3,39].

Za PXRD analizu korišten je rendgenski difraktometar Shimadzu XRD-6000 (Shimadzu Corporation, Japan). Ovim uređajem moguće je analizirati krute, kristalne, organske, anorganske, prirodne i sintetske uzorke ako se prvo usitne u prah [42]. Uzorak Al_2O_3 praha snimljen je u području 20 do 60° 2θ s fiksnim koracima od 0,02° i vremenom zadržavanja od 0,6 s uz ubrzavajući napon od 40 kV pri struji od 30 mA. Osim faznog sastava, izmjerena je i veličina čestica Al_2O_3 praha. Ispitivanje je provedeno na Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.

4.2.1.2 Ramanova spektroskopija

Ova metoda se temelji na raspršenju pobudnog zračenja. Ramanova spektroskopija je kombinacija optičke mikroskopije i Ramanove spektroskopije, koja omogućuje nedestruktivnu analizu vrlo malih uzoraka uz minimalnu pripremu. Budući da pobudni foton ne mora imati energiju jednakoj energiji vibracijskog prijelaza, kao pobudno zračenje može se koristiti zračenje vidljivog (VIS) i bliskog infracrvenog (NIR) dijela spektra elektromagnetskog zračenja. Zbog djelovanja zračenja na tvar narušava se elektronski oblak oko jezgre atoma. Na taj način nastaje tzv. „virtualno stanje“. To ne predstavlja stvarno energetsko stanje molekule, već se ona u njemu kratko zadržava i brzo vraća u osnovno stanje. Energija virtualnih stanja određena jeenergijom pobudnog zračenja i karakteristična je kristalnoj fazi [3,43].

Ispitivanje je provedeno u Ministarstvu unutarnjih poslova Republike Hrvatske u Centru za forenzična ispitivanja, istraživanja i vještačenja „Ivan Vučetić“ u Zagrebu. CCD detektor (engl. *charge coupled device*) je služio detektiranju raspršenog zračenja. Korišten je Ramanov disperzivni spektrometar SENTERA II (Bruker Corporation, SAD) u paru sa mikroskopom Olympus (Olympus Imaging Corp., Japan). Korišteni parametri instrumenta su:

- Rešetka: 1200 abc,
- Pukotina:50 ×1000 µm,
- Povećanje: 20×,
- Razlučivanje: 3 – 5cm^{-1},
- Broj snimaka: 20,
- Vrijeme integracije: 2 s.

Za pobudu u analizi praha korišten je diodni laser (AlGaAs) sljedećih parametara:

- Valna duljina: 785 nm,
- Snaga: 100 mW,
- Spektralno područje: 3500 – 70 cm^{-1}.

4.2.2 Određivanje raspodjele veličina čestica

Raspodjela veličine čestica praha Al_2O_3 keramike određena je metodom difrakcije laserske svjetlosti. Ispitivanje je provedeno na uređaju SALD-3101 (Shimadzu Corporation, Japan) na Zavodu za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Izvor zračenja predstavlja He-Ne laser emitirajući monokromatsko svjetlo valne duljine 690 nm dajući tzv. analizatorsku zraku. Fotosenzor je anularnog oblika sa 76 modificiranih elemenata. Obrazac raspršenja svjetlosti se stvara sudarom jedinke sa svjetlosnom zrakom te se sustavom leća fokusira na detektor. On je karakterističan svakoj jedinki jer znatno ovisi o njezinom promjeru. Analiza snimljenih obrazaca aproksimativnim funkcijama raspršenja uz modele *Mie Scattering*, *Rayleigh Scattering* i *Fraunhofer Diffraction* omogućuje procjenu ekvivalentnog promjera raspršenja. Rezultat analize je volumna raspodjela veličina čestica [3,44].

Detekcija veličine čestica izvršena je u mokrim uvjetima, tj. uzorci su bili suspendirani u demineraliziranoj vodi kako bi se odredila potreba dodavanja disperzanta u sustav keramičke suspenzije. Veličina čestica poznata je iz deklaracije proizvođača, a i potvrđena je PXRD analizom, pa ukoliko analiza raspodjele čestica pokaže veću vrijednost veličine čestica u mokrim uvjetima, tada se može zaključiti da dolazi do stvaranja aglomerata te je potpuna disperzija moguća samo upotrebom prikladnog disperzanta. Za svaki uzorak snimljeno je pet raspodjela, a drugi set mjerenja proveden je uz ultrazvučnu pobudu uzorka, također pet puta.

4.3 Mehanizam umrežavanja

Umrežavanje kitozana pomoću glutaraldehida odvija se reakcijom između aminskih skupina ($-NH_2$) na lancu kitozana i karbonilne skupine ($-C=O$) glutaraldehida. Rezultat ove reakcije je stvaranje iminske skupine ($-C=N-$) između lanaca kitozana, što rezultira geliranjem pri dovoljnoj koncentraciji kitozana i glutaraldehida za zadanu temperaturu. Parametri koji utječu na brzinu geliranja su koncentracije octene kiseline, kitozana i glutaraldehida, temperatura sustava te količina keramičkog praha u suspenziji. Povećanje koncentracije kitozana i/ili glutaraldehida skraćuje vrijeme geliranja, kao i povećanje temperature, dok povećavanje koncentracije octene kiseline produžuje vrijeme geliranja [38].

4.4 Priprema keramičke suspenzije

Tablica 4.2 Sastav keramičkih suspenzija

	Volumni udio praha	**Koncentracija octene kiseline**	**Koncentra-cija kitozana**	**Molekularna masa kitozana**	**Koncentracija glutaraldehida**
Suspenzija 1 (LMW kitozan)	55%	0,5%	1%	50-190 g mol^{-1}	2%
Suspenzija 2 (HMW kitozan)	55%	0,5%	1%	310-375 g mol^{-1}	2%

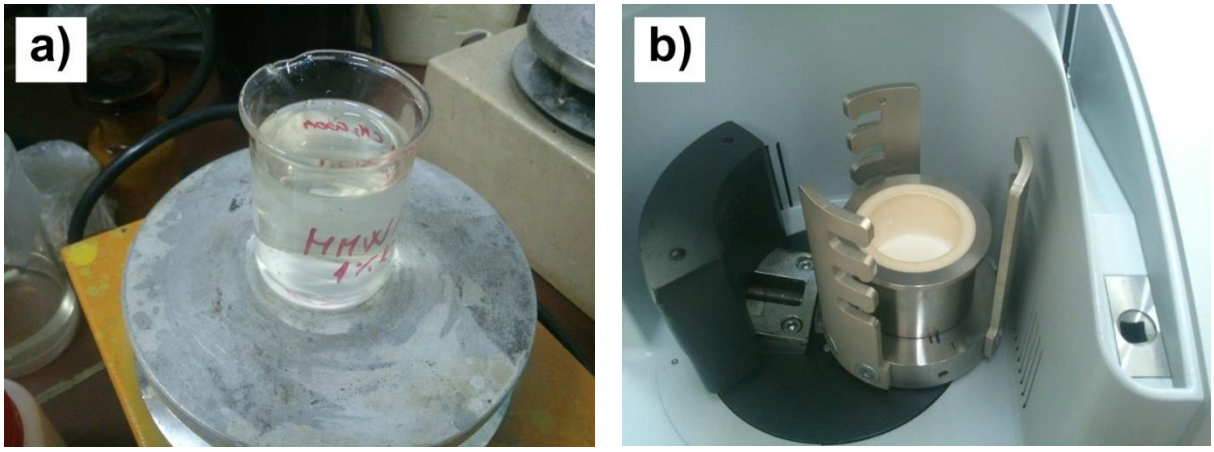
Keramička suspenzija sastava vidljivog u tablici 4.2 korištena za proces oblikovanja lijevanjem gela dobivena je tako što je prvo pripremljena otopina kitozana u razrijeđenoj octenoj kiselini. Pripravljeno je 100ml otopine kitozana u octenoj kiselini. Razrijeđena octena kiselina dobivena je stavljanjem 0,5 ml 99,5%-tne octene kiseline u 100ml deionizirane vode kako bi se dobila tražena koncentracija od 0,5% . Nakon laganog miješanja, u prethodnu otopinu dodan je 1 g praha kitozana niže molekularne mase (LMW- engl. *Low molecular weight*) u otopinu, za što je bilo potrebno koristiti magnetsku miješalicu da bi se osigurala potpuna topljivost. Pripravljena otopina miješana je tijekom 24 h pri brzini od 1000 min^{-1}. Nakon toga, u 45ml dobivene otopine kitozana u octenoj kiselini umiješano je 55g Al_2O_3 praha, koji je dodavan polako uz miješanje staklenim štapićem. Na taj način pripravljena je 55%-tna otopina aluminijeva oksida. Nakon što je otopljeno svih 55g Al_2O_3 praha, suspenzija je ulivena u keramičku posudu planetarnog mlina radi homogeniziranja suspenzije. Na slici 4.3 prikazan je korišteni planetarni kuglični mlin Retsch PM 100 (Retsch GmbH, Njemačka) u koji je stavljeno 10 kuglica za homogenizaciju. Unutrašnjost posude, kao i kuglice, izrađena je od aluminijeva oksida. Homogenizacija se provodila 90 min pri brzini vrtnje od 300 min^{-1}.

Slika 4.3 Planetarni mlin Retsch PM 100 (prema[45])

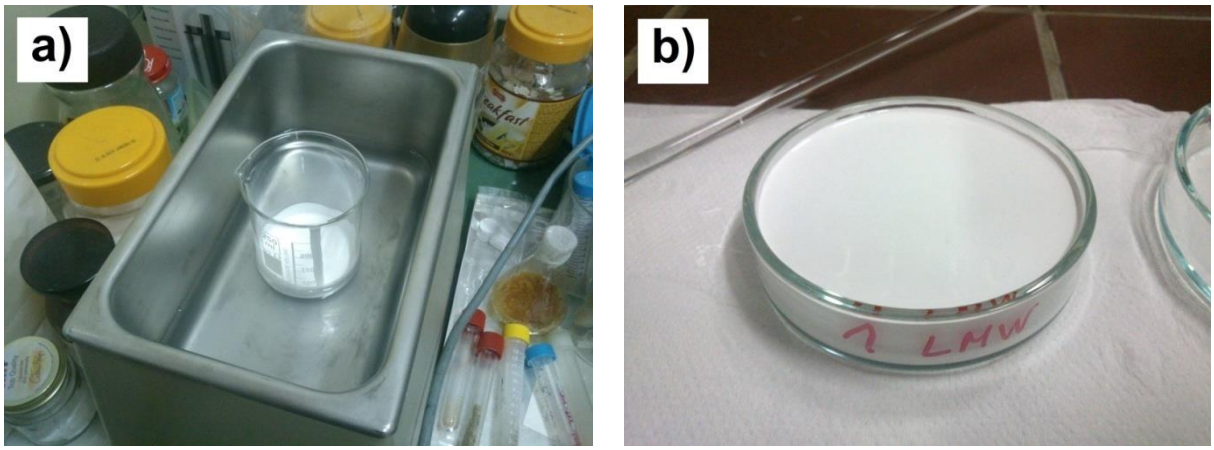
Nakon provedene homogenizacije, suspenzija je ulivena u laboratorijsku čašu te stavljena u ultrazvučnu kupelj na 15 min radi odzračivanja, kako bi se smanjila mogućnost zarobljenih plinova unutar uzorka te razbili eventualni aglomerati. U takvu odzračenu i dobro homogeniziranu suspenziju je tada umiješano još 0,36 ml 25%-tnog glutaraldehida radi umrežavanja kitozana. Suspenzija se miješala još kratko vrijeme, kako bi se glutaraldehid što ravnomjernije rasporedio. Nakon nekoliko minuta došlo je do umrežavanja, što je bilo moguće vidjeti promjenom viskoznosti u kalupu. Kao kalup korištene su Petrijeve zdjelice.

Proces geliranja završen je kroz 60-ak minuta te je uzorak ostavljen da se suši 24 sata. Sušenje se provodilo pri sobnoj temperaturi, bez kontrole vlage. Osušeni sirovci su tada izvađeni iz kalupa i razdvojeni na više manjih komada.

Na potpuno identičan način pripremljena je i druga suspenzija s kitozanom više molekularne mase (HMW- engl. *High molecular weight*). Neki od koraka izrade keramičke suspenzije vidljivi su naslikama 4.4 i 4.5.



Slika 4.4 a) otapanje kitozana u octenoj kiselini i b) homogenizacija keramičke suspenzije u kugličnom mlinu.



Slika 4.5 a) homogenizirana suspenzija u ultrazvučnoj kupelji i b) suspenzija u fazi geliranja u svom kalupu.

4.5 Karakterizacija sirovaca (analiza mikrostrukture)

Nakon sušenja, sirovci su pripremljeni za analizu mikrostrukture na pretražnom elektronskom mikroskopu. Obje vrste sirovca (s kitozanom niže i više molekularne mase) su bile podvrgnute analizi.

SEM ili pretražni elektronski mikroskop (engl. *scanning electron microscope*) koristi snop elektrona koji pretražuje uzorak izazivajući niz reakcija s atomima na njegovoj površini. Uređaj može analizirati uzorke u mikrometarskom i nanometarskom području. Detektori u mikroskopu detektiraju raspršene elektrone te formiraju sliku na ekranu. Postoji dvije vrste detektora, ovisno o energiji elektrona. Povratno raspršeni elektroni imaju veću energiju i kao takvi daju prikaz mikrostrukture. Sekundarni su oni elektroni koji su otpušteni s površine zbog djelovanja skenirajuće elektronske zrake. Sekundarni elektroni imaju vrlo malu kinetičku energiju te se pomoću njih dobiva informacija o topografiji površine. Analiza pomoću SEM-a se obavlja pod vakuumom budući da se u njemu elektroni gibaju pravocrtno, a električna i magnetska polja ih fokusiraju ili reflektiraju. Uz SEM se može koristiti i EDS detektor (engl. *energy dispersive X-ray spectroscopy*) za mikroanalizu kemijskog sastava. EDS detektor je dioda koja pretvara energiju rendgenskih zraka u električni naboj koji je proporcionalan energiji tih zraka. Na ovaj način se određuje koji su elementi prisutni u mikrostrukturi te kakav je njihov raspored uzduž određene linije pretrage. Budući da se analiza ovim uređajem određuje elektronskim snopom, površina uzorka mora biti električno vodljiva. Ukoliko se radi o uzorku koji nije vodljiv, on se prvo mora napariti tankim filmom vodljivih elemenata poput zlata, paladija i platine [3,46].

Za analizu uzoraka korišten je elektronski mikroskop Tescan Vega TS5136MM (Tescan Orsay Holding, Češka). Za naparivanje uzoraka vodljivim filmom korišten je naparivač Sputter Coater Quorum SC7620 (Quorum Technologies Ltd., UK). Uzorci su naparivani slojem zlata i paladija u trajanju 135 sekundi. Oba gore navedena uređaja su prikazana na slici 4.6, a njihove karakteristike u tablici 4.3.

Slika 4.6 a) naparivač Quorum SC7620 i b) pretražni elektronski mikroskop Tescan Vega TS5136MM

Tablica 4.3 Karakteristike korištenog naparivača i pretražnog elektronskog mikroskopa [54, 48]

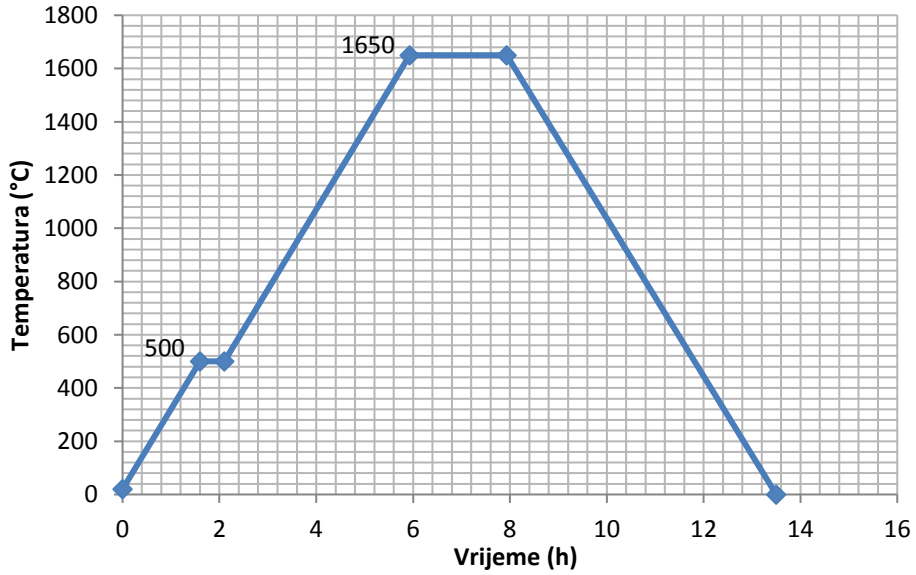
	Karakteristika	**Vrijednost**
Naparivač Quorum SC7620	Napon, V	230
	Meta	zlato-paladij
	Udaljenost mete, mm	45
	Izlazni napon, V	800
	Kontrola sustava	ručno
	Rezolucija, s	15
	Protok, L min^{-1}	25
	Brzina naparivanja,nm min^{-1}	6
	Debljina sloja, nm	1 – 20
	Jednolikost sloja, %	>10
	Plin	argon
Pretražni mikroskop Tescan Vega TS5136MM	Radna udaljenost, mm	25
	Energija, eV	20
	Povećanje	1000 – 10000x
	Detektori	povratnih elektrona sekundarnih elektrona EDS

4.6 Sinteriranje uzoraka

Sinteriranje uzoraka provedeno je u laboratorijskoj peći Nabertherm P310 (Nabertherm GmbH., Njemačka). Tehničke specifikacije peći prikazane su u tablici 4.4, a sama peć je prikazana slikom 4.7.

Slika 4.7 Laboratorijska peć za sinteriranje Nabertherm P310 (prema [50])

Važnost pravilnog profila zagrijavanja u ovom toplinskom procesu objašnjena je u poglavlju o izgaranju veziva i sinteriranju (3.7). U ovom slučaju, uzorci su zagrijavani sa sobne temperature brzinom od 5 °C min^{-1} do temperature izgaranja organskog vezivnog sredstva koja je iznosila 500 °C, gdje je uzorak držan 30 minuta kako bi se proces obavio u potpunosti. Nakon izgaranja veziva, uzorci su se dalje zagrijavali brzinom 5 °C min^{-1} do 1650 °C gdje su držani 120 minuta. Nakon završenog sinteriranja, uzorci su hlađeni do sobne temperature brzinom hlađenja same peći. Dijagram postupka sinteriranja vidljiv je na slici 4.8.



Slika 4.8 Dijagram postupka izgaranja veziva i sinteriranja uzoraka

Tablica 4.4 Specifikacije laboratorijske peći Nabertherm P310 [49]

Karakteristika	Vrijednost
Napon, V	100 – 240
Frekvencija el. struje, Hz	50/60
Snaga, kW	3,5
Točnost mjerenja temperature, °C	± 3
Temperatura skladištenja, °C	-20 do +70
Radna temperatura, °C	0 do 40, uz odgovarajuće strujanje zraka
Relativna vlažnost zraka, %	0 do 90, bez kondenzacije

4.6.1 Analiza mikrostrukturesinteriranih uzoraka

Mikrostruktura sinteriranih uzoraka je analizirana pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM) Tescan Vega TS5136MM (Tescan Orsay Holding, Češka). Prije analize na mikroskopu, uzorci su napareni vodljivim filmom zlata i paladija na uređaju Sputter Coater Quorum SC7620 (Quorum Technologies Ltd., UK) istim parametrima kao i kod naparivanja sirovaca.

4.6.2 Mjerenje gustoće i promjene mase

Mjerenje gustoće sinteriranih uzoraka provedeno je u svrhu usporedbe stvarne gustoće sinteriranih uzoraka i najviše gustoće koju je moguće teoretski postići (tzv. „teorijska gustoća“). Mjerenje je obavljeno na laboratorijskoj vagi Mettler Toledo (Mettler Toledo GmbH, Švicarska) uz dodatak za mjerenje gustoće (Mettler Toledo density kit MS-DNY-43), što je vidljivo na slici 4.9.

Slika 4.9 Laboratorijska vaga Mettler Toledo (prema [51])

Mjerenje gustoće ovom vagom se temelji na Arhimedovu zakonu. Postupak je opisan standardom ASTM C373-88 koji predstavlja standardiziranu ispitnu metodu za određivanje apsorpcije vode, gustoće, prividne poroznosti i prividne specifične težine sinteriranih keramičkih proizvoda, keramičkih pločica i staklenih pločica. Prvi korak postupka je mjerenje mase uzorka na zraku, a onda u tekućem mediju koji je u ovom slučaju destilirana voda. Temeljem tih vrijednosti, preko jednadžbe 4.10 prema kojoj elektronički program u vagi računa vrijednost gustoće, dolazi se do vrijednosti stvarne gustoće uzoraka [3].

$$\rho = \frac{A}{A-B}(\rho_0 - \rho_L) + \rho_L \tag{4.10}$$

Gdje je

A – masa uzorka na zraku, g,
B – masa uzorka u mediju, g,
ρ_0 – gustoća medija, g cm^{-3},
ρ_L – gustoća zraka, g cm^{-3}.

Mase uzoraka prije i nakon sinteriranja izmjerene su analitičkom vagom Ohaus AP250D (Ohaus Europe GmbH., Švicarska) nebi li se izračunao gubitak mase uzoraka.

5. REZULTATI ISPITIVANJA

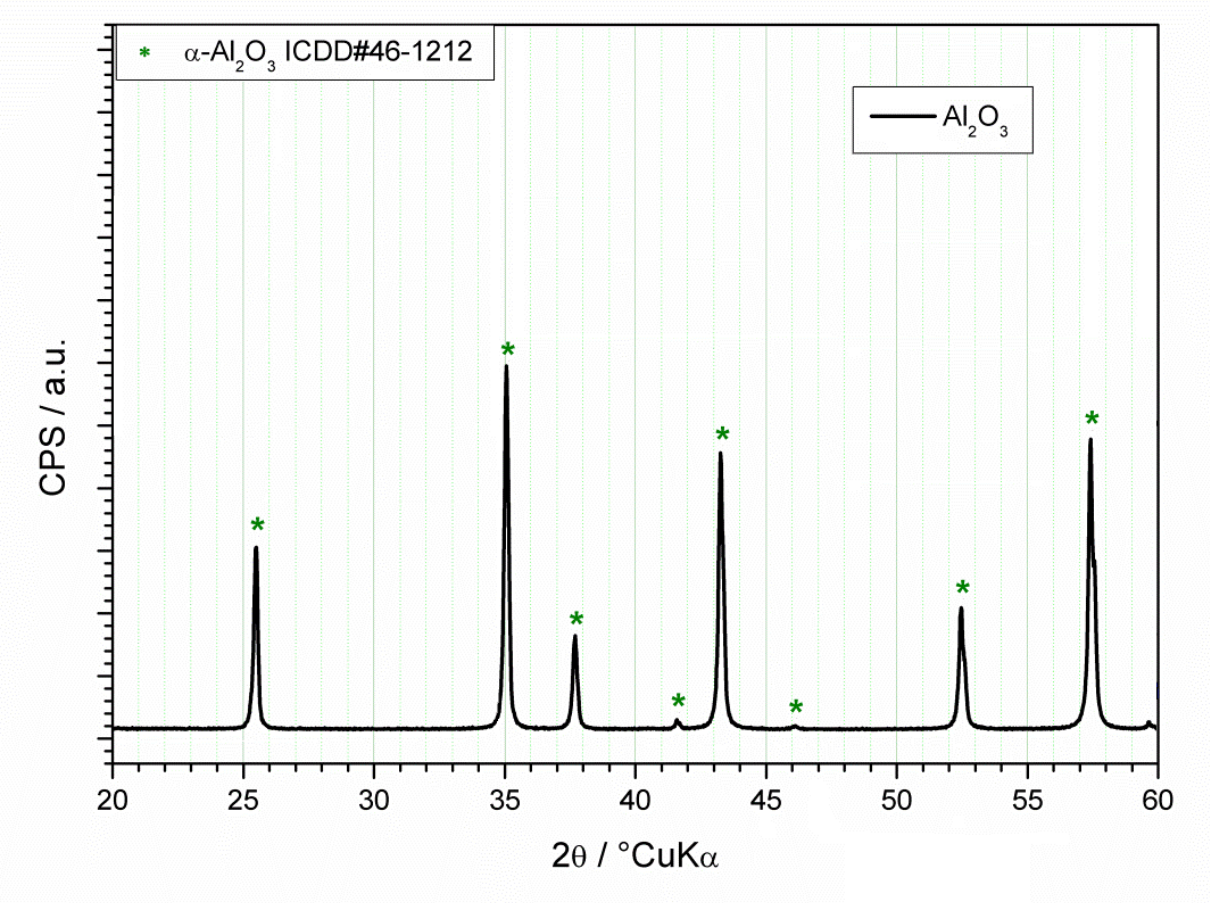
5.1 Rezultati karakterizacije keramičkog praha

5.1.1 Fazni sastav

Fazni sastav keramičkog praha je utvrđen rendgenskom difrakcijskom analizom (PXRD) i Ramanovom spektroskopijom. Rezultati obiju metoda potvrđuju da se korišteni aluminijski prah sastoji od korunda, tj. α faze Al_2O_3.

5.1.1.1 Rezultati rendgenske difrakcijske analize

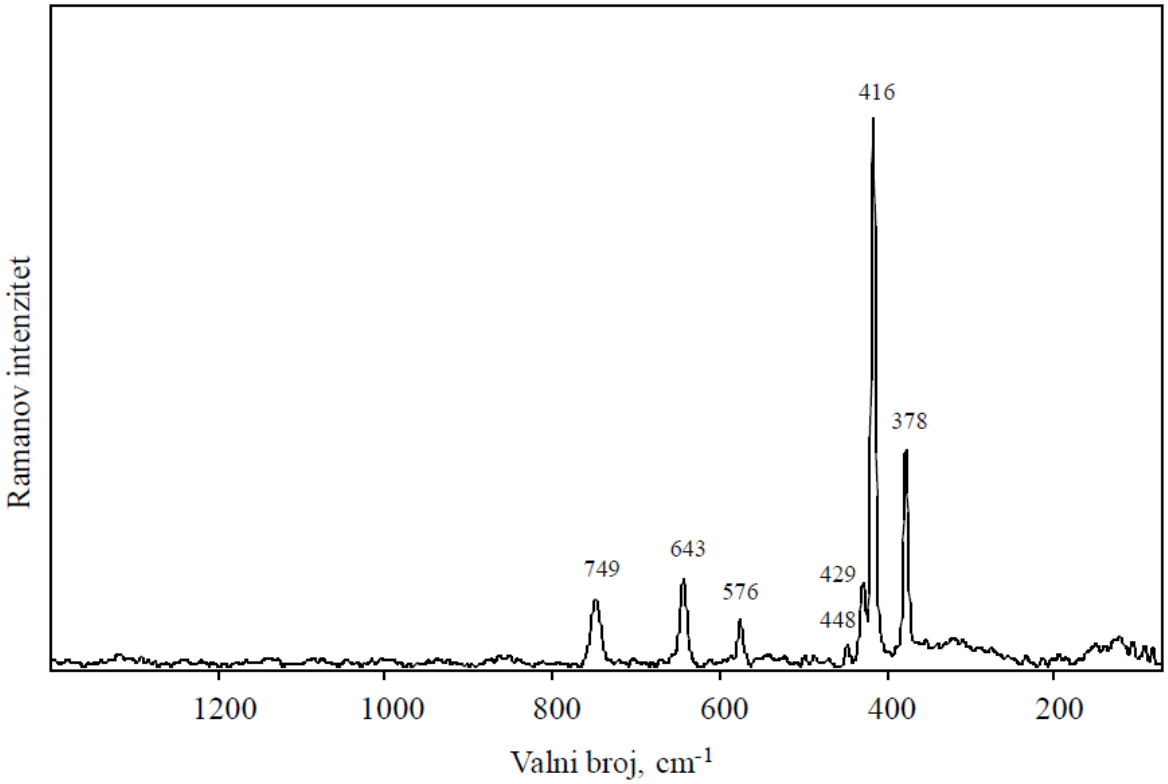
Difraktogram na slici 5.1 pokazuje karakteristične maksimume prisutnih faza. U ovom slučaju maksimumi su karakteristični samo α-Al_2O_3 tj. korundu.



Slika 5.1 Difraktogram Al_2O_3 keramičkog praha

5.1.1.2 Rezultati Ramanove spektroskopije

Slika 5.2 prikazuje Ramanov spektar Al_2O_3 praha s označenim valnim brojevima vrpci. Spektar pokazuje sedam vrpci karakterističnih za α-Al_2O_3. Korišteni uređaj nije u stanju detektirati γ-Al_2O_3 fazu pa se njeno postojanje ne može isključiti, ali sve vrpce α-Al_2O_3 su uspješno detektirane i nije došlo do povećanja bazne linije, što bi ukazivalo na značajnu prisutnost γ-Al_2O_3 faze. Iz svega navedenog, može se zaključiti da se ispitivani prah sastoji samo od α-Al_2O_3 faze, što potvrđuju rezultati rendgenske difrakcijske analize.



Slika 5.2 Ramanov spektar Al_2O_3 keramičkog praha

5.1.2 Raspodjela veličine čestica praha

Proizvođač keramičkog praha deklarirao je veličinu čestica od 300 – 400 nm. Primijenjena metoda određivanja raspodjele veličine čestica pomoću difrakcije laserske svjetlosti pokazala je da čestice Al_2O_3 praha aglomeriraju u demineraliziranoj vodi. Ultrazvučnom pobudom veličina aglomerata se djelomično smanjila, ali čak su i tada bili preveliki da bi se suspenzija smatrala stabilnom. Takvi rezultati dovode do zaključka da je upotreba disperzanta poželjna ukoliko se želi dobiti stabilna suspenzija u vodenoj otopini [18].

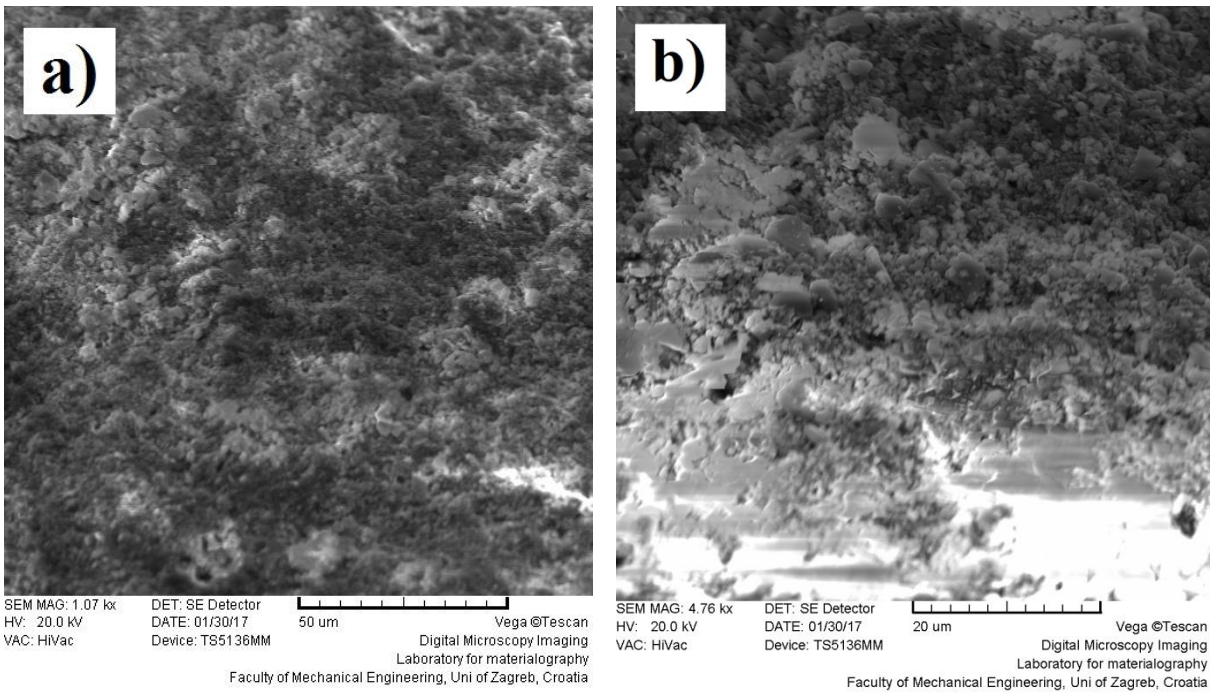
Raspodjela veličine čestica prikazana je u tablici 5.1. Podaci u tablici pokazuju otprilike 25%-tno smanjenje veličine aglomerata zbog ultrazvučne pobude.

Tablica 5.1 Raspodjela veličina čestica keramičkog praha

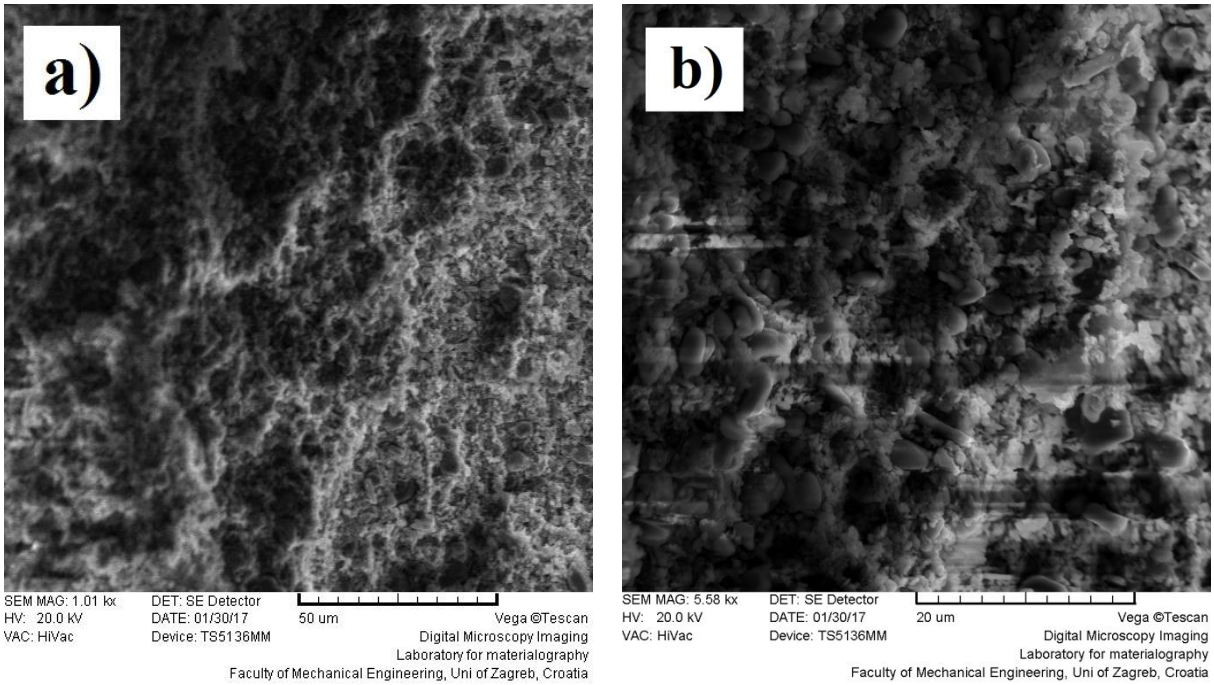
Uzorak	Medijan, nm	Mod, nm	Aritmetička sredina, nm	Standardna devijacija, nm
Al_2O_3	1007	1215	983	120
Al_2O_3 (ultrazvuk)	764	975	732	129

5.2 Mikrostruktura sirovaca

Pretražnim elektronskim mikroskopom snimljene su prijelomne površine sirovaca. Snimljen je po jedan uzorak od obje varijante odnosno jedan uzorak sa kitozanom niske molekularne mase (u daljnjem tekstu „LMW sirovac“) i jedan s kitozanom visoke molekularne mase (u daljnjem tekstu „HMW sirovac“). Svaki uzorak je snimljen pri dva različita povećanja. Slika 5.3 pokazuje LMW sirovac uz dva različita povećanja, dok slika 5.4 pokazuje HMW sirovac, također pri dva različita povećanja.



Slika 5.3 SEM snimke prijelomne površine LMW sirovca uz povećanje: a) 1000 puta i b) 4760 puta



Slika 5.4 SEM snimke prijelomne površine HMW sirovca uz povećanje: a) 1000 puta i b) 5580 puta

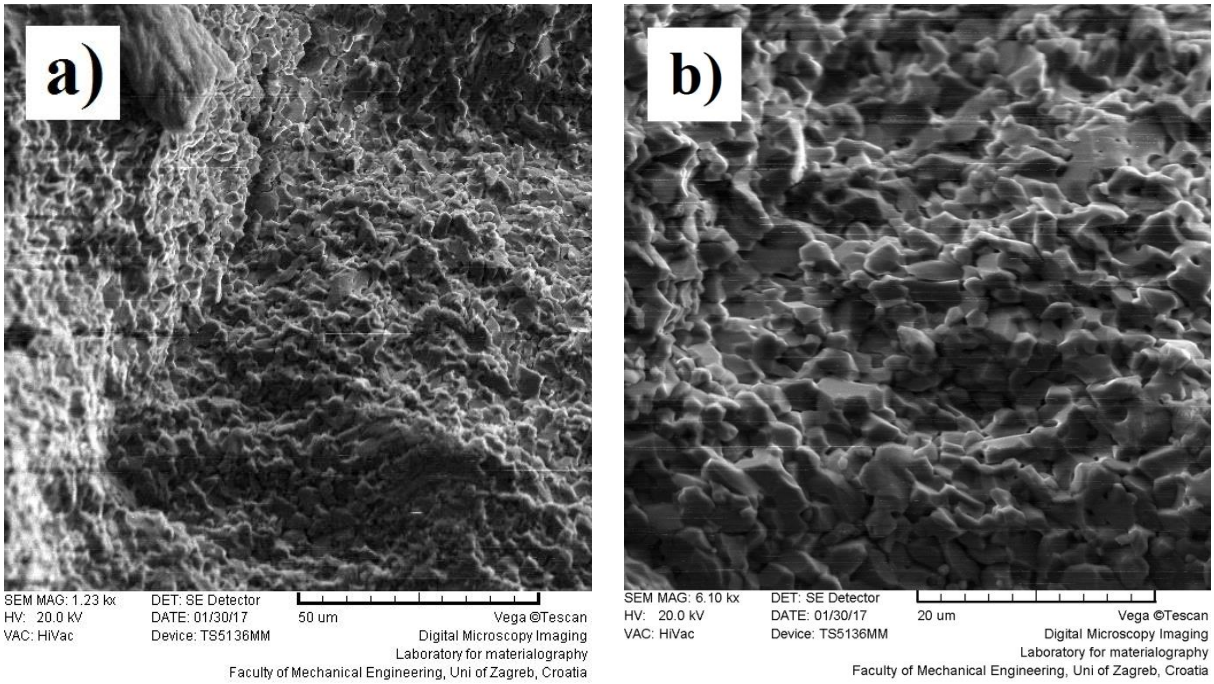
SEM snimke prijelomne površine oba tipa suhih sirovaca (slika 5.3 i 5.4) pokazuju relativno homogenu strukturu.

5.3 Rezultati karakterizacije sinteriranih uzoraka

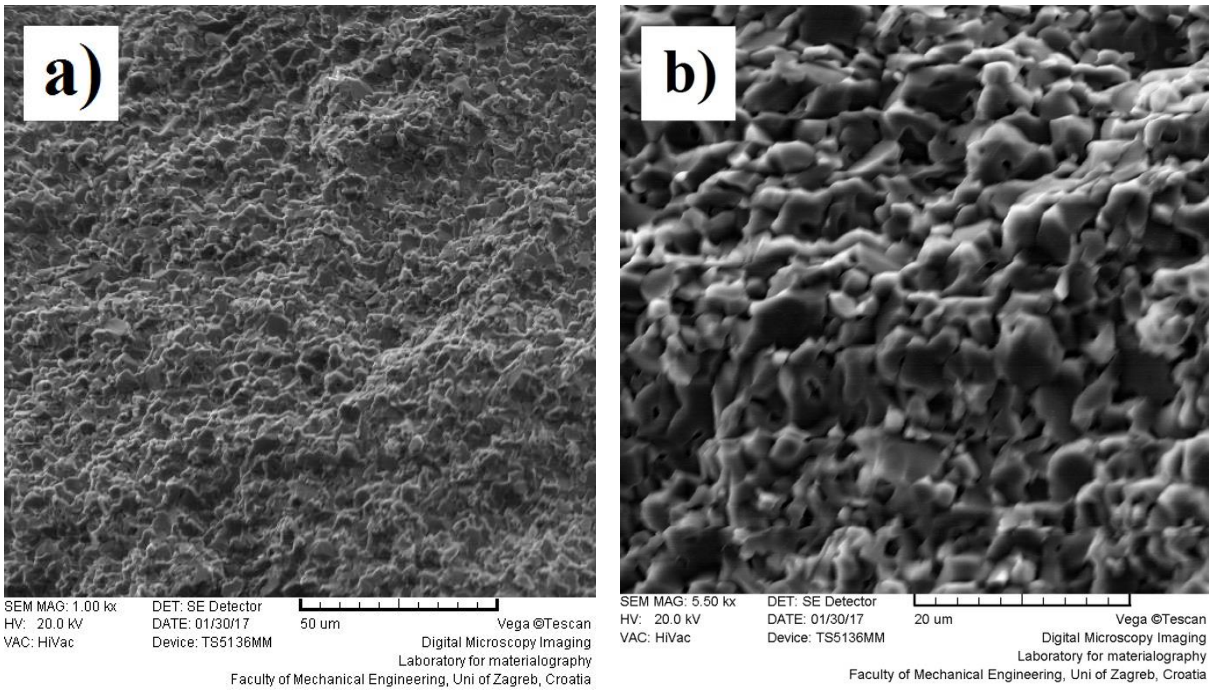
5.3.1 Mikrostruktura sinteriranih uzoraka Al_2O_3 keramike

Pretražnim elektronskim mikroskopom snimljene su prijelomne površine sinteriranih uzoraka Al_2O_3 keramike. Snimljen je po jedan uzorak Al_2O_3 keramike od obje varijante, odnosno jedan uzorak sa kitozanom niske molekularne mase (u daljnjem tekstu „sinterirani LMW uzorak“) i jedan s kitozanom visoke molekularne mase (u daljnjem tekstu „sinterirani HMW uzorak“). Svaki uzorak je snimljen uz dva različita povećanja. Slika 5.5 pokazuje sinterirani LMW uzorak pri dva različita povećanja, dok slika 5.6 pokazuje sinterirani HMW uzorak, također pri dva različita povećanja.

SEM snimke prijelomnih površina sinteriranih uzoraka na slikama 5.5 i 5.6 pokazuju homogenu strukturu jednolikih veličina zrna za oba tipa uzoraka, bez vidljivih grešaka u strukturi.



Slika 5.5 SEM snimke prijelomne površine sinteriranog LMW uzorka Al_2O_3 keramike uz povećanje: a) 1230 puta i b) 6100 puta



Slika 5.6 SEM snimke prijelomne površine sinteriranog HMW uzorka Al_2O_3 keramike uz povećanje: a) 1000 puta i b) 5500 puta

5.3.2 Gustoća sinteriranih uzoraka Al_2O_3 keramike i promjena mase uslijed sinteriranja

Mjerenje gustoće sinteriranih uzoraka provedeno je za obje skupine uzoraka Al_2O_3 keramike, odnosno vrste kitozana. Za mjerenje su uzimana po 4 uzorka od obje vrste te je izračunata prosječna vrijednost gustoće. Ta vrijednost je uspoređena s najvećom teorijskom gustoćom koja se može postići s korištenim aluminijskim prahom, prema tablici 4.1. Vrijednosti mjerenja prikazane su u tablici 5.2.

Tablica 5.2 Vrijednosti gustoća (ρ) nakon sinteriranja za obje vrste uzoraka Al_2O_3 keramike

	LMW uzorci	**HMW uzorci**
ρ (Al_2O_3), g cm^{-3}	3,709	3,689
	3,725	3,720
	3,732	3,699
	3,703	3,684
$\bar{\rho}$ (Al_2O_3), g cm^{-3}	3,717	3,698
Postotak teorijske gustoće, %	**93,86**	**93,38**

Izmjerena srednja vrijednost gustoće uzoraka Al_2O_3 keramike (tablica 5.2) dobivene lijevanjem gela uz korištenje kitozana niske molekulske mase (LMW) je 3,717 g cm^{-3} (što odgova 93,86 % teorijske gustoće). Postignuta srednja vrijednost gustoće uzoraka Al_2O_3 keramike (tablica 5.2) dobivenih lijevanjem gela uz korištenje kitozana visoke molekulske mase (HMW) je 3,698 g cm^{-3} (što odgova 93,86 % teorijske gustoće). Dobiveni rezultati pokazuju da su postignute slične vrijednosti gustoće uzoraka Al_2O_3 keramike uz korištenje kitozana niske i visoke molekulske mase.

Gubitak mase tijekom procesa sinteriranja određen je također na 4 uzorka Al_2O_3 keramike po svakom tipu polazne suspenzije, odnosno skupine uzoraka. Rezultati u tablicama 5.3 i 5.4 prikazuju izračunate gubitke mase izražene u postocima za svaku varijantu uzorka. Gubitak mase u postocima je računat na način prikazan izrazom 5.7. Nakon izračunavanja postotnih gubitaka mase uzeta je i srednja vrijednost (aritmetička sredina) za oba tipa uzoraka.

$$\Delta m = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100 \qquad (5.7)$$

Δm – gubitak mase, %,

m_1 – početna masa uzorka, g,

m_2 – masa nakon izgaranja veziva, g.

Tablica 5.3 Vrijednosti gubitka mase LMW sirovaca Al_2O_3 keramike

	***m* (prije sinteriranja), g**	***m* (poslije sinteriranja), g**	**Δm, g**	**Δm, %**
LMW uzorciAl_2O_3 keramike	4,01936	3,95132	0,06804	1,69281
	4,90226	4,81715	0,08511	1,73614
	6,61318	6,49983	0,11335	1,71400
	5,09683	5,01330	0,08353	1,63886
Srednja vrijednost				**1,69545**

Gubitak mase uzoraka Al_2O_3 keramike tijekom sinteriranja je 1,70% za uzorke s kitozanom niže molekularne mase i 1,57% za uzorke s kitozanom više molekularne mase (tablica 5.3 i 5.4). Navedeni gubitak mase pripisuje se toplinskoj razgradnji organskih dodataka (kitozana i glutaraldehida).

Tablica 5.4 Vrijednosti gubitka mase HMW sirovaca Al_2O_3 keramike

	***m* (prije sinteriranja), g**	***m* (poslije sinteriranja), g**	**Δm, g**	**Δm, %**
HMW uzorci Al_2O_3 keramike	3,69127	3,63325	0,05802	1,57182
	3,47704	3,42440	0,05264	1,51393
	4,59463	4,52195	0,07268	1,58185
	4,18462	4,11689	0,06773	1,61855
Srednja vrijednost				**1,57154**

ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bio je izraditi monolitni keramički materijal primjenom oblikovanja keramičkog praha lijevanjem gela. Uz pomoć literature određene su koncentracije svih komponenata suspenzije nebi li se u praktičnom dijelu probao napraviti keramički materijal spomenutom metodom oblikovanja Al_2O_3 keramičkog praha. Proces provjere valjanosti procesa oblikovanja keramike lijevanjem gela uporabom kitozana kao vezivnog sredstva, u ovom slučaju bi se mogao razdvojiti u dva dijela. Prvi dio čini sama izrada materijala, tj. priprema suspenzije, homogenizacija i njeno ulijevanje u kalup te sušenje i sinteriranje materijala. Drugi dio čini karakterizacija korištenog keramičkog praha, dobivenih sirovaca i sinteriranih uzoraka. Korištene su dvije vrste kitozana različite molekularne mase, tj. pripravljene su dvije skupine uzoraka, kako bi se proučio eventualni utjecaj molekularne mase kitozana na karakteristike sirovaca i sinteriranog materijala.

Rezultati prvog dijela postupka opisani su u sljedećim točkama:

- Uspješno su dobivene homogene keramičke suspenzije Al_2O_3 praha nakon miješanja u planetarnom mlinu i pobude u ultrazvučnoj kupelji. Suspenzija je sačuvala svoja dobra svojstva tečenja i prilikom dodavanja umrežavala, tj. dodavanje umrežavala nije rezultiralo trenutačnim geliranjem suspenzije, već se suspenzija mogla još određeno vrijeme miješati.
- Iako se sušenje sirovaca provodilo u nekontroliranim uvjetima, svejedno je uspješno završilo bez nastanka pukotina. Razlog tomu se najvjerojatnije može pripisati visokoj koncentraciji (55%) čvrstih čestica, tj. suhe tvari u suspenziji, što dovodi do manjeg skupljanja radi ranijeg postizanja kritične gustoće.
- Sirovci su nakon sušenja zadržali dovoljnu čvrstoću za daljnje rukovanje ili eventualnu mehaničku obradu.

Drugi dio postupka čini analiza rezultata provedenih ispitivanja iz kojih se da zaključiti sljedeće:

- Karakterizacija keramičkog praha Al_2O_3 pokazala je da se prah sastoji od α faze (korunda), prosječne veličine čestica veće od 200 nm. Prah u destiliranoj vodi pokazuje znakove aglomeriranja.
- SEM snimke prijelomne površine oba tipa suhih sirovaca pokazuju relativno homogenu strukturu.
- Zapažen je gubitak na masi tijekom sinteriranja u iznosu od prosječno 1,70% za uzorke s kitozanom niže molekularne mase i 1,57% za uzorke s kitozanom više molekularne mase. Vrijednosti su niske u oba slučaja zbog niskog sadržaja vezivnog sredstva. Maseni udio organskog veziva u ovom radu je bio 1% mase suhe tvari, pa ne predstavlja stvarnu opasnost od deformiranja izratka prilikom sinteriranja.
- Sinterirani uzorci pokazuju gustoću od otprilike 93% teoretski postizive gustoće, što bi se moglo i povećati u daljnjim istraživanjima. Korištenje disperzanta i bolje odzračivanje (po mogućnosti u vakuumu) su koraci koji bi vjerojatno pomogli u tom

slučaju. Razlika u gustoći između tipova uzoraka je otprilike 0,5% u korist uzoraka s kitozanom niže molekularne mase.

- SEM snimke prijelomnih površina sinteriranih uzoraka pokazuju homogenu strukturu jednolikih veličina zrna za oba tipa uzoraka, bez vidljivih grešaka u strukturi.
- Sveukupna razlika između dvaju tipova karakteriziranih uzoraka (s kitozanom niže i više molekularne mase) nije posebno izražena, uzevši u obzir ispitivanja provedena u ovom radu.

Postupak oblikovanja keramike lijevanjem gela opisan u ovom radu mogao bi se unaprijediti korištenjem prikladnog disperzanta radi bolje homogenizacije suspenzije i korištenjem vakuumske komore prije ulijevanja suspenzije u kalup radi eliminacije eventualnih zračnih mjehurića koji se mogu pojaviti tijekom priprave homogene suspenzije. Provođenjem ispitivanja reoloških svojstava mogle bi se dodatno optimirati keramičke suspenzije s određenim vezivnim sustavom.

Uzimajući u obzir dobivene rezultate ispitivanja, proces izrade keramičkog materijala korištenjem tehnologije oblikovanja Al_2O_3 praha lijevanjem gela u ovom radu pokazao se uspješnim. Uporaba kitozana kao organskog vezivnog sredstva prihvatljiv je način geliranja suspenzije zbog prvenstveno male količine potrebne za ovaj postupak, čineći postupak ekonomski, ali i ekološki prihvatljiviji u odnosu na klasične metode polimerizacije otrovnih monomera kao akrilamidni sustavi. Dobiveni sinterirani uzorci pokazali su relativno visoku gustoću i dobru mikrostrukturu.

LITERATURA

[1] Filetin T, Kramer I. Tehnička keramika – Priručnik za primjenu [prijevod djela Brevier Technische Keramik]. Zagreb: Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju; 2004.

[2] Ćurković L.Keramika, beton i drvo – interne podloge za predavanja, Zagreb, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2016.

[3] Majić- Renjo M. Poboljšanje svojstava aluminijeve oksidne keramike dodatkom nanočestica cirkonijeva dioksida [doktorski rad]. Zagreb, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2016.

[4] M. Bengisu;Engineering Ceramics, Berlin Heidelberg, Elsevier, 2001.

[5] R.W. Revie; H.H. Uhlig; Uhlig's Corrosion Handbook, New Jersey, John Wiley & Sons, 2011.

[6] Filetin T. Izbor materijala – interne podloge za predavanja, Zagreb, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2014.

[7] Ćurković L.Kemijska postojanost materijala – interne podloge za predavanja, Zagreb, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2015.

[8] Richard G. Parkinson, Ceramic disc faucet valve, Patent US3834416 A, 1974.https://www.google.com/patents/US3834416

[9] Filipović I, Lipanović S. Opća i anorganska kemija. Prvo izdanje. Zagreb: Školska knjiga; 1973.

[10] Accuratus Corporation.http://accuratus.com/alumox.html

[11] Kyocera Fine Ceramics.
http://global.kyocera.com/fcworld/charact/chemistry/chemiresist.html

[12] Mark A. Janney, Stephen D. Nunn, Claudia A. Walls, Ogbemi O. Omatete, Randy B. Ogle, Glen H. Kirby, April D. McMillan. Gelcasting, published in: The handbook of ceramic engineering, Mohamed N. Rahaman, Editor, Marcel Dekker, 1998.

[13] D.A. Janney; Gelcasting of Alumina, Journal of the American Ceramic Society 74(3):612 – 618, 1991.

[14] Stephen B. Johnson and David E. Dunstan; Rheology of Cross-Linked Chitosan–Alumina Suspensions Used for a New Gelcasting Process, Journal of the American Ceramics Society, volume 85, issue 7, 2002.

[15] Xing He, Bo Su, Xingui Zhou, Junhe Yang, Bin Zhao, Xianying Wang, Guangzhi Yang, Zhihong Tang, Hanxun Qiu; Gelcasting of alumina ceramics using an egg white protein binder system; Ceramics - Silikaty, Vol. 59, No. 1, p. 1-7, 2011.

[16] Ogbemi O. Omatete, Mark A. Janney, Stephen D. Numm, Gelcasting: from laboratory development toward industrial production, Oak Ridge National Laboratory, P. O. Box 2008, Oak Ridge, TN 37831-6087

[17] France Chabert, David E. Dunstan, and George V. Franks; Cross-linked Polyvinyl Alcohol as a Binder for Gelcasting and GreenMachining, Journal of the American Ceramics Society Volume 91, Issue 10, Pages 3138–3146,2008.

[18] Andrić I, Majić Renjo M, Ćurković L. Priprava stabilne suspenzije za lijevanje kompozitne keramike. In: Alar Ž, Jakovljević S, editors. International conference MATRIB 2012 "Materials, tribology, recycling". Vela Luka, Hrvatska, 20.-22.06.2012. Zagreb: Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju; 2012.

[19] R. Gilissen, J.P. Erauw1, A. Smolders, E. Vanswijgenhoven, J. Luyten; Gelcasting, a Near Net Shape Technique, Materials and Design, volume 21, issue 4, pages 251-257, Elsevier, 2000.

[20] More solutions to sticky problems. Middleboro: Brookfield Engineering Laboratories, Inc., 2005.

[21] Bendeich PJ, Buycx WJ. Gelcasting of alumina for prosthetics, International Ceramic Monographs, Vol. 1, No. 1., Eds C.C. Sorrell and A.J. Ruys pp. 60-65, 1994.

[22] Holmberg K, editor, Handbook of applied surface and colloid chemistry, Chichester: John Wiley & Sons Ltd.; 2002.

[23] Vallar S, Houivet D, El Fallah J, Kervadec D, Haussonne JM; Oxide slurries stability and powders dispersion: Optimization with zeta potential and rheological measurements. J Eur Ceram Soc. 1999;19(6-7):1017–21. doi. 10.1016/S0955-2219(98)00365-3.

[24] Lewis JA. Colloidal processing of ceramics. J Am Ceram Soc. 2000;83(10):2341–59. doi. 10.1179/1743676111Y.0000000075.

[25] Majić Renjo M, Župetić R, Ćurković L. Ispitivanje stabilnosti Al2O3 suspenzija sedimentacijskim testovima. In: Alar Ž, Jakovljević S, editors. International conference MATRIB 2012 "Materials, tribology, recycling". Vela Luka, Hrvatska, 20.-22.06.2012. Zagreb: Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju; 2012.

[26] Shojai F, Pettersson ABA, Mäntylä T, Rosenholm JB. Electrostatic and electrosteric stabilization of aqueous slips of 3Y–ZrO2 powder. J Eur Ceram Soc. 2000;20(3):277–83. doi. 10.1016/S0955-2219(99)00173-9.

[27] Ortega FS, Castro RHR, Gouvêa D, Pandolfelli VC; The rheological behavior and surface charging of gelcasting alumina suspensions, Ceram Int. 2008;34(1):237–41. doi. 10.1016/j.ceramint.2006.09.012.

[28] Shi J. Steric Stabilization – literature review. Columbus: The Ohio State University; 2002.

[29] Zeta potential: An Introduction in 30 minutes – Zetasizer Nano Series Technical Note; MRK654-01. Worcestershire: Malvern; 2000.

[30] Y.Huang et al.;Novel Colloidal Forming of Ceramics
Tsinghua University Press, Beijing and Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2010.
[31]Stephen D. Nunn, Ogbemi O. Omatete, C. A. Walls, and Dixie L. Barker,Tensile Strength of Dried Gelcast Green Bodies,Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, 1994.

[32] Chao Zhang, Jian Yang, Tai Qiu, Jian Guo,Preparation of ZTA ceramic by aqueous gelcasting with a low-toxicmonomer DMAA, Elsevier, 2011.

[33] Kumar ABV, Varadaraj MC, Gowda LR, Tharanathan RN. Characterization of chitooligosaccharides prepared by chitosanolysis with the aid of papain and Pronase, and their bactericidal action against Bacillus cereus and Escherichia coli. Biochem J, 2005, 391, 167-175.

[34] Martinac A, Filipović-Grčić J. Kitozan-biopolimer 21. stoljeća. Farm Glas, 2002, 58, 1-10.

[35] Shepherd R, Reader S, Falshaw A. Chitosan functional properties. Glycoconjugate J., 1997, 14, 535-542.

[36] J. López-García, M. Lehocký1, P. Humpolíček, P. Sáha, HaCaT Keratinocytes Response on Antimicrobial Atelocollagen Substrates: Extent of Cytotoxicity, Cell Viability and Proliferation, Journal of Functional Biomaterials, 2014, 5, 43-57.

[37] U.S. Department of health and human services, Toxicology and carcinogenesis studies of glutaraldehyde, Research Triangle Park, NC 27709, 1999.

[38] M. Bengisu, E. Yilmaz, Gelcasting of alumina and zirconia using chitosan gels, Ceramics International 28 , 431–438, Elsevier, 2001.

[39] Tibljaš D. Mineralogija, difrakcija rendgenskih zraka – interne podloge za predavanja. Zagreb, Prirodoslovno-matematički fakultet, 2006.

[40] Gavrilović TV. Sinteze, optička i strukturna svojstva luminescentnih prahova na bazi gadolinijum-vanadata dopiranog jonima retkih zemalja [doktorski rad], Beograd, Hemijski fakultet, 2015.

[41] Stepanić J. Karakterizacija materijala, Magnetske metode – interne podloge za predavanja, Zagreb, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2010.

[42] Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije.https://www.fkit.unizg.hr/znanost/znanstvena_oprema

[43] Katić M. Primjena vibracijske spektroskopije i pirolitičke plinske kromatografije u forenzici za analizu automobilskih boja [diplomski rad], Zagreb, Prirodoslovno-matematički fakultet, 2013.

[44] Žižek K. Komparativna istraživanja granulacijskog procesa [doktorski rad], Zagreb, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2010.

[45] Retsch: http://www.retsch.com/products/milling/ball-mills/planetary-ball-mill-pm-100

[46] J.I. Goldstein et al., Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Springer, 2003.

[47] Ceramic Technology and Processing, Alan G. King, Noyes Publications, Norwich, 2002.

[48] Rezić I. Karakterizacija metalnih vlakana posebne namjene [doktorski rad]. Zagreb: Tekstilno-tehnološki fakultet; 2009.

[49] Operating Instructions for laboratory kiln Nabertherm P310, Lilienthal, Nabertherm.

[50] Cole-Parmer: https://www.coleparmer.com/i/mn/3333426

[51] Mettler Toledo: https://www.mt.com/hr/hr/home/products/Laboratory_Weighing_Solutions/Accessories/Density/NC_MS-DNY-43.html

[52] Riedel R, Chen I-W, editors, Ceramics Science and Technology, Vol. 2: Properties, Weinheim, Wiley-VCH, 2010.

[53] Sandatlas: http://www.sandatlas.org/bauxite/

[54] Quorum Technologies Ltd.: https://www.quorumtech.com/quorum-product/sc7620-mini-sputter-coaterglow-discharge-system

[55] Jeremy Horman's HistoryofInformation.com. http://www.historyofinformation.com/expanded.php?id=2493