Određivanje stabilnosti keramičkih suspenzija sedimentacijskim testom

Markač, Tomislav

Master's thesis / Diplomski rad

2018

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:235:720400

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

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







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Tomislav Markač

Zagreb, 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor: Student:

Prof. dr. sc. Lidija Ćurković Tomislav Markač, bacc. ing.

Zagreb, 2018.

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).



Izjavljujem da sam ovaj rad napisao samostalno koristeći dostupnu literaturu, te koristeći znanja, iskustva i vještine koje sam stekao tokom studija.

Ovim putem se iznimno zahvaljujem mentorici prof. dr. sc. Lidiji Ćurković na savjetima, susretljivosti, pomoći i strpljenju oko pisanja kako ovog, tako i završnog rada za koji mi je profesorica također bila mentor.

Zahvaljujem se stručnoj suradnici Katedre za materijale i tribologiju Ivani Sever, mag. appl. chem. za svu pomoć tokom pisanja, izvedbe praktičnog dijela, te njenog truda i detaljnih odgovora na moja pitanja.

Zahvaljujem se također mojoj užoj obitelji za svu podršku tokom godina studiranja i podršci u vremenima kada mi je to bilo najpotrebnije.

Tomislav Markač

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE
Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske radove studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo materijala te mehatronika i robotika

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

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **TOMISLAV MARKAČ** Mat. br.: 0035188148

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Određivanje stabilnosti keramičkih suspenzija sedimentacijskim testom**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Determination of stability of ceramics suspension by means of sedimentation test**

Opis zadatka:

U odnosu na ostale postupke oblikovanja, lijevanje suspenzije 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 može biti jako kompliciran ukoliko nisu odabrani odgovarajući aditivi koji utječu na stabilnost keramičke suspenzije. Jedan od načina određivanja stabilnosti keramičke suspenzije je sedimentacijski test. U diplomskom radu potrebno je:

1. Prirediti 20 %-tne vodene suspenzije aluminijevog oksida uz dodatak disperzanata: Darvan C-N (amonij polimetakrilat), Dolapix CE-64 (polielektrolit na bazi karbonske kiseline), limunska kiselina i Tiron (natrijeva sol sulfonske kiseline).
2. Suspenzije homogenizirati miješanjem na magnetnoj miješalici 45 min i pri brzini okretaja od 1000 o/min.
3. Priređenim suspenzijama odrediti stabilnost sedimentacijskim testovima pri različitim pH vrijednostima u rasponu od pH 2 do pH 11.
4. Rezultate sedimentacijskih testova prikazati grafički kao ovisnost volumena sedimenta o pH vrijednosti suspenzije.
5. Analizirati dobivene rezultate i izvesti zaključke.

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

Zadatak zadan:
27. rujna 2018.

Rok predaje rada:
29. studenog 2018.

Predviđeni datum obrane:
05. prosinca 2018.
06. prosinca 2018.
07. prosinca 2018.

Zadatak zadao:
Lidija Ćurković
prof. dr. sc. Lidija Ćurković

Predsjednica Povjerenstva:
prof. dr. sc. Biserka Runje

SADRŽAJ

POPIS SLIKA I

POPIS TABLICA IV

SAŽETAK V

SUMMARY VI

1. UVOD 1

2. POVIJEST KERAMIKE 2

3. TEHNIČKA KERAMIKA 3

3.1. Općenito o tehničkoj keramici 3

3.2. Svojstva tehničke keramike 4

3.3. Podjela tehničke keramike 5

3.3.1. Silikatna keramika 6

3.3.2. Neokisdna keramikay 6

3.3.3. Oksidna keramika 7

3.3.3.1. Aluminij oksidna keramika (Al_2O_3) 7

4. IZRADA KERAMIČKIH PROIZVODA 9

4.1. Postupci oblikovanja tehničke keramike 10

4.1.1. Jednosmjerno prešanje 11

4.1.1.1. Suho prešanje 11

4.1.1.2. Mokro prešanje 12

4.1.2. Izostatsko prešanje 12

4.1.2.1. Hladno izostatsko prešanje 13

4.1.2.2. Vruće (toplo) izostatsko prešanje 14

4.1.3. Injekcijsko prešanje keramike 15

4.1.4. Lijevanje keramičkih suspenzija 16

5. STABILNOST SUSPENZIJE 18
5.1. Mehanizmi stabilizacije koloidnih sustava 20
5.1.1. Sterička stabilizacija 20
5.1.2. Elektrostatička stabilizacija 21
5.1.3. Elektrosterička stabilizacija 21
5.2. Stabilizacija suspenzija disperzantima i mijenjanjem pH vrijednosti 22
5.2.1. pH vrijednost 22
5.2.2. Disperzanti 22
5.3. Određivanje stabilnosti suspenzije sedimentacijskim testovima 23
6. EKSPERIMENTALNI DIO 24
6.1. Polazni materijali 24
6.2. Priprava 20 %-tnih Al_2O_3 vodenih suspenzija 24
6.3. Sedimentacijski testovi 27
7. REZULTATI 28
7.1. 20 %-tna Al_2O_3 vodena suspenzija stabilizirana s 0,1 % Tirona 28
7.2. 20 %-tna Al_2O_3 vodena suspenzija stabilizirana s 0,1 % limunske kiseline 30
7.3. 20 %-tna Al_2O_3 vodena suspenzija stabilizirana s 0,6 % Darvana C-N 32
7.4. 20 %-tna Al_2O_3 vodena suspenzija stabilizirana s 0,2 % Dolapixa CE-64 34
7.5. Grafički prikazi dobivenih rezultata 36
8. ZAKLJUČAK 41
LITERATURA 43

POPIS SLIKA

Slika 1. Usporedba procesa proizvodnje metala i keramike [2] 3

Slika 2. Usporedba svojstava [3] 4

Slika 3. Ležaj izrađen od SiC neoksidne keramike [5] 7

Slika 4. Dijelovi izrađeni od Al_2O_3 keramike [9] 8

Slika 5. Faze izrade proizvoda od tehničke keramike [10] 9

Slika 6. Shematski prikaz utjecaja na konačna svojstva keramičkog proizvoda [3] .. 10

Slika 7. Jednsmjernoo prešanje [3] 11

Slika 8. Izostatsko prešanje [2] 13

Slika 9. Gustoće dijelova kod izostatskog i jednosmjernog prešanja [13] 13

Slika 10. Postupak vrućeg izostatskog prešanja [15] 14

Slika 11. Postupak injekcijskog prešanja keramike (CIM)[17] 16

Slika 12. Lijevanje keramičke suspenzije [19] 17

Slika 13. Koagulacija i aglomeracija [22] 19

Slika 14. Wan der Waalsove sile i sile odbijanja [22] 19

Slika 15. Mehanizam steričke stabilizacije [24] 20

Slika 16. Elektrostatička stabilizacija [25] 21

Slika 17. Elektrosterička stabilizacija [26] 21

Slika 18. Ovisnost volumena sedimenta o pH-vrijednosti suspenzije nakon 144h [28] (p-primarni (čisti) prah; s-sekundarni (reciklirani) prah), 1.suspenzija-20 % (Al_2O_3)p i 0 % (Al_2O_3)s, 2.suspenzija-18 % (Al_2O_3)p i 2 % (Al_2O_3)s, 3.suspenzija-16 % (Al_2O_3)p i 4 % (Al_2O_3)s 22

Slika 19. Utjecaj disperzanata na visinu sedimenta [29] 23

Slika 20. Miješanje suspenzija na magnetskoj miješalici 25

Slika 21. Mjerenje pH vrijednosti suspenzije 26

Slika 22. Podešavanje pH vrijednosti 20 %-tne Al_2O_3 vodene suspenzije dodatkom otopine HCl koncentracije 1 mol/l 26

Slika 23. Graduirane epruvete u kojima je 20 %-tna Al_2O_3 vodena suspenzija stabilizirana s 0,1 % Tirona nakon (A) 15 minuta, (B) 1 sat, (C) 2 sata, (D) 24 sata, (E) 48 sati, (F) 72 sata, (G) 96 sati i (H) 168 sati sedimentacije. 29

Slika 24. Graduirane epruvete u kojima je 20 %-tna Al_2O_3 vodena suspenzija stabilizirana s 0,1 % limunske kiseline nakon (A) 15 minuta, (B) 1 sat, (C) 2 sata, (D) 24 sata, (E) 48 sati, (F) 72 sata, (G) 96 sati i (H) 168 sati sedimentacije. 31

Slika 25. Graduirane epruvete u kojima je 20 %-tna Al_2O_3 vodena suspenzija stabilizirana s 0,6 % Darvana nakon (A) 15 minuta, (B) 1 sat, (C) 2 sata, (D) 24 sata, (E) 48 sati, (F) 72 sata, (G) 96 sati i (H) 168 sati sedimentacije. . 33

Slika 26. Graduirane epruvete u kojima je 20 %-tna Al_2O_3 vodena suspenzija stabilizirana s 0,2 % Dolapixa nakon (A) 15 minuta, (B) 1 sat, (C) 2 sata, (D) 24 sata, (E) 48 sati, (F) 72 sata, (G) 96 sati i (H) 168 sati sedimentacije .. 35

Slika 27. Usporedba volumena sedimenta 20 %-tnih Al_2O_3 suspenzija pri različitim pH vrijednostima suspenzija, nakon 15 minuta, stabilizirane s: 0,1 % Tirona (suspenzija 1), 0,1 % limunske kiseline (suspenzija 2), 0,6 % Darvana (suspenzija 3) i 0,2 % Dolapixa (suspenzija 4) 36

Slika 28. Usporedba volumena sedimenta 20 %-tnih Al_2O_3 suspenzija pri različitim pH vrijednostima suspenzija, nakon 1 sat, stabilizirane s: 0,1 % Tirona (suspenzija 1), 0,1 % limunske kiseline (suspenzija 2), 0,6 % Darvana (suspenzija 3) i 0,2 % Dolapixa (suspenzija 4) 37

Slika 29. Usporedba volumena sedimenta 20 %-tnih Al_2O_3 suspenzija pri različitim pH vrijednostima suspenzija, nakon 2 sata, stabilizirane s: 0,1 % Tirona (suspenzija 1), 0,1 % limunske kiseline (suspenzija 2), 0,6 % Darvana (suspenzija 3) i 0,2 % Dolapixa (suspenzija 4) 37

Slika 30. Usporedba volumena sedimenta 20 %-tnih Al_2O_3 suspenzija pri različitim pH vrijednostima suspenzija, nakon 24 sata, stabilizirane s: 0,1 % Tirona (suspenzija 1), 0,1 % limunske kiseline (suspenzija 2), 0,6 % Darvana (suspenzija 3) i 0,2 % Dolapixa (suspenzija 4) 38

Slika 31. Usporedba volumena sedimenta 20 %-tnih Al_2O_3 suspenzija pri različitim pH vrijednostima suspenzija, nakon 48 sati, stabilizirane s: 0,1 % Tirona

(suspenzija 1), 0,1 % limunske kiseline (suspenzija 2), 0,6 % Darvana (suspenzija 3) i 0,2 % Dolapixa (suspenzija 4) 38

Slika 32 Usporedba volumena sedimenta 20 %-tnih Al_2O_3 suspenzija pri različitim pH vrijednostima suspenzija, nakon 72 sata, stabilizirane s: 0,1 % Tirona (suspenzija 1), 0,1 % limunske kiseline (suspenzija 2), 0,6 % Darvana (suspenzija 3) i 0,2 % Dolapixa (suspenzija 4) 39

Slika 33. Usporedba volumena sedimenta 20 %-tnih Al_2O_3 suspenzija pri različitim pH vrijednostima suspenzija, nakon 96 sati, stabilizirane s: 0,1 % Tirona (suspenzija 1), 0,1 % limunske kiseline (suspenzija 2), 0,6 % Darvana (suspenzija 3) i 0,2 % Dolapixa (suspenzija 4) 39

Slika 34. Usporedba volumena sedimenta 20 %-tnih Al_2O_3 suspenzija pri različitim pH vrijednostima suspenzija, nakon 168 sati, stabilizirane s: 0,1 % Tirona (suspenzija 1), 0,1 % limunske kiseline (suspenzija 2), 0,6 % Darvana (suspenzija 3) i 0,2 % Dolapixa (suspenzija 4) 40

POPIS TABLICA

Tablica 1. Sastav suspenzija i udio disperzanata 25

Tablica 2. Vrijednosti volumena sedimenta (V, ml) za 20 %-tnu Al_2O_3 vodenu suspenziju stabiliziranu s 0,1 % Tirona (na masu suhe tvari) 28

Tablica 3. Vrijednosti volumena sedimenta (V, ml) za 20 %-tnu Al_2O_3 vodenu suspenziju stabiliziranu s 0,1% limunske kiseline (na masu suhe tvari) ... 30

Tablica 4. Vrijednosti volumena sedimenta (V, ml) za 20 %-tnu Al_2O_3 vodenu suspenziju stabiliziranu s 0,6 % Darvana (na masu suhe tvari) 32

Tablica 5. Vrijednosti volumena sedimenta (V, ml) za 20 %-tnu Al_2O_3 vodenu suspenziju s 0,2 % Dolapixa (na masu suhe tvari) 34

SAŽETAK

U ovom radu prikazan je utjecaj pojedinih disperzanata na stabilnost keramičke suspenzije koja se koristi za oblikovanje keramičkih proizvoda postupkom lijevanja iste.

Pripravljene su 20 %-tne Al_2O_3 vodene suspenzije stabilizirane s četiri različita disperzanta, pri različitim pH vrijednostima u rasponu od cca 2 do cca 11. Korišteni su sljedeći disperzanti:

- Natrijeva sol sulfonske kiseline (Tiron, 0,1 %)
- Limunska kiselina (0,1 %)
- Amonij polimetakrilat (Darvan C-N, 0,6 %)
- Polielektrolit na bazi karbonske kiseline (Dolapix CE-64, 0,2 %).

Ispitan je utjecaj pH vrijednosti na stabilnost priređenih 20 %-tnih Al_2O_3 vodenih suspenzija stabiliziranih s navedenim disperzanatima. Stabilnost suspenzija određena je sedimentacijskom testovima mjerenjem volumena sedimenta u vremenskim intervalima od 15 min, 1 sat, 2 sata, 24 sata, 48 sati, 72 sata, 96 sati i 168 sati.

Dobiveni rezultati pokazuju da na stabilnost 20 %-tne Al_2O_3 vodene suspenzije utječe vrsta disperzanta, pH vrijednost suspenzije i vrijeme sedimentacije.

Ključne riječi: Al_2O_3 suspenzija, sedimentacijski testovi, stabilnost, disperzant, pH vrijednost

SUMMARY

This thesis shows the influence of certain dispersants on stability of ceramic suspension, which is used for shaping ceramic products using slip casting method.

Al_2O_3 aqueous suspensions with solid loading of 20 wt. % stabilized with different dispersants were prepared at different pH values ranging from about 2 to about 11. Following dispersants were used:

- 4,5-dihydroxy-1,3-benzenedisulfonic acid disodium salt monohydrate (Tiron, 0,1 % of dry matter mass)
- Citric acid monohydrate (0,1 % of dry matter mass)
- Ammonium polymetacrylate (Darvan C-N, 0,6 % of dry matter mass)
- Carbonic acid based polyelectrolyte (Dolapix CE-64, 0,2 % of dry matter mass)

Influence of pH values on stability of prepared Al_2O_3 aqueous suspensions (with solid loading of 20 wt. % and dispersants) was tested. Stability of suspension is determined by sedimentation tests in which volume of sediment was measured at different time intervals: 15 minutes, 1 hour, 2 hours, 24 hours, 48 hours, 72 hours, 96 hours and 168 hours.

The results show that stability of Al_2O_3 aqueous suspension (with solid loading of 20 wt. %) is influenced by type of dispersant used, pH value of suspension and sedimentation time.

Key words: Al_2O_3 suspension, sedimentation tests, stability, dispersant

1. UVOD

Kompozitni materijali i tehnička keramika su danas skupina tehničkih materijala čija primjena eksponencijalno raste i u čiji se razvoj najviše ulaže. Taj trend je počeo unazad zadnjih 10-ak godina.

Upravo razvoj tehničke keramike, tj. tehnologija proizvodnje tehničke keramike, kao i istraživanja u području tehničke keramike omogućuje primjenu te iste keramike na mjestima gdje su metalni materijali imali svoje nedostatke. Međutim, iako je tehnička keramika skupina materijala s vrlo dobrim mehaničkim, ali i drugim svojstvima, istraživanja su usmjerena na eliminaciju, ili barem smanjenu izraženost nepovoljnih svojstava kao što je krhkost, neotpornost na toplinski umor i toplinske šokove, ali i nepredvidivo ponašanje u uvjetima promjenjivih opterećenja, bilo da se radi o smjeru, vrsti ili intenzitetu opterećenja (naprezanja). Visoka tvrdoća keramike omogućuje korištenje keramike za obradu odvajanjem čestica kod metala visoke tvrdoće.

Priprema mase za oblikovanje, jedno je od prvih koraka u postupku proizvodnje tehničke keramike. Masa za oblikovanje je često pripravljena u različitim oblicima, i to kao suspenzija koja se lijeva, prah za prešanje ili masa za ekstrudiranje (slično kao i kod prerade polimera). Različiti postupci prešanja se koriste u proizvodnji tehničke keramike s ciljem dobivanja što više gustoće (teoretske) i homogene strukture, koja je kao i kod metala vrlo bitna.

Postupci prešanja koji se koriste u tehničkoj keramici su: jednoosno prešanje, hladno i vruće izostatsko prešanje i injekcijsko prešanje.

Iako su postupci oblikovanja keramike prešanjem dobri za pojedine primjene, postupak lijevanja suspenzija je također vrlo raširen, a karakterizira ga jednostavnost, ekonomičnost, pouzdanost, te fleksibilnost samog postupka. Kod lijevanja suspenzija, izuzetno je bitno da je suspenzija stabilna (čestice su dispergiranje) što dovodi do homogenosti tj. nehomogenosti strukture ukoliko čestice nisu dispregirane.

Livljivost je također vrlo bitna kako bi se kalup potpuno ispunio radi dobivanja željenog oblika. Različiti aditivi se dodaju suspenzijama kako bi se svojstvo livljivosti i dispergiranost čestica povećala. Upravo dodavanje aditiva omogućuje kvalitetan postupak izrade dijelova od tehničke keramike s vrlo dobrim svojstvima, bez poroznosti materijala, stoga se zaključuje da je stabilna suspenzija preduvjet za dobivanje dijelova od tehničke keramike željenih svojstava.

2. POVIJEST KERAMIKE

Povijest keramike počinje gotovo kada i povijest prvih civilizacija, te ju je moguće bilo naći u svim civilizacijama. Posude za spremanje i pripremu hrane su bili prvi predmeti za čiju izradu se koristila keramika. Prva keramika je bila napravljena od gline i glininih minerala, a svojstvo oblikovljivosti činilo ju je idealnom za izradu predmeta za kuhanje i pohranu hrane. Razvojem civilizacija, razvile su se i metode za izradu keramike, što je rezultiramo čvršćim i izdržljivijim predmetima izrađenima od keramike [1].

Tokom srednjeg vijeka, izrada predmeta od metala (oružje, alati) i njihova toplinska obrada se odvijala u pećima napravljenih od keramike. Razvoj vatrostalnih materijala koji su bili neophodni za industrijsku preradu (taljenje) metala, je jedan od glavnih okidača prve industrijske revolucije. Također, vatrostalni materijali su bili neophodni za proizvodnju koksa, cementa i keramike.

Prvom žaruljom, koju je konstruirao Thomas Alva Edison, te prvim telefonom izumitelja Grahama Bella, započinje nova i velika grana industrije, a to je elektronička industrija. Keramika je tu dala veliki doprinos zbog svojih dobrih elektroizolacijskih svojstava. Također, zaslužna je za smanjivanje dimenzija elektroničkih komponenata. Prva rješenja od tehničke keramike u elektroničkoj industriji su bila od porculana. Sve do početka 20. stoljeća, razvoj tehničke keramike bio je iskustven, dok su se kasnije počele primjenjivati znanstvene metode.

3. TEHNIČKA KERAMIKA

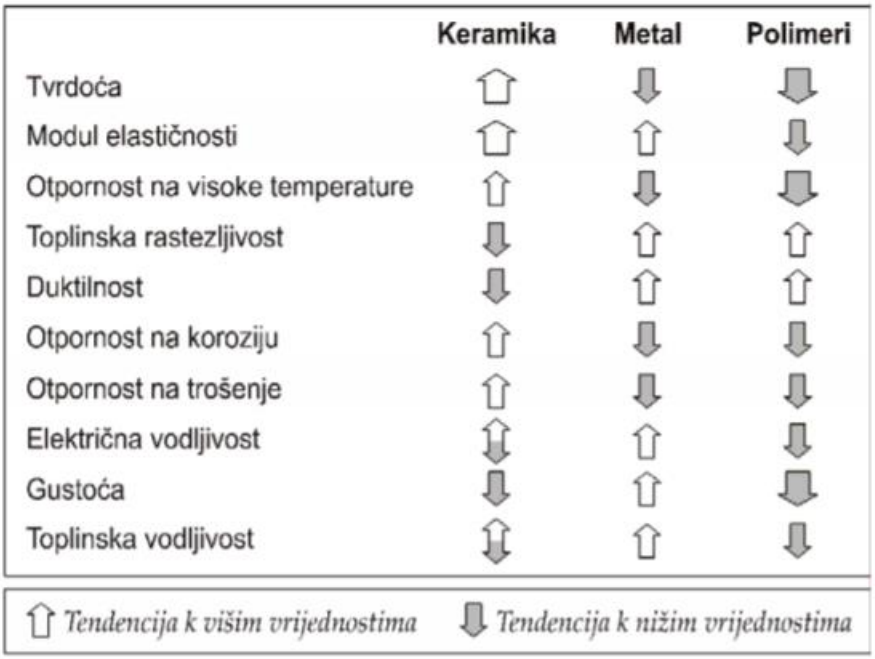
3.1. Općenito o tehničkoj keramici

Kako je već spomenuto, tehnička keramika je izvrstan materijal za primjenu u elektroničkoj industriji ili kao inertan materijal otporan na visoke temperature, međutim, posljednjih desetljeća istraživanja su usmjerila razvoj i primjenu keramike i u nekim drugim industrijama, gdje zbog svojih tribooloških svojstava tehnička keramika nalazi svoju široku primjenu. Jedna od značajnih razlika već u samoj proizvodnji tehničke keramike u odnosu na metale vidljiva je na slici 1 gdje se keramika za razliku od metala prvo oblikuje, a zatim se primjenjuje proces toplinske obrade.



Slika 1. Usporedba procesa proizvodnje metala i keramike [2]

Usporedba svojstava tehničke keramike u odnosu na metale i polimere prikazana je na slici 2.



Slika 2. Usporedba svojstava [3]

Kao što se vidi, u odnosu na metalne materijale, keramika općenito ima sljedeće prednosti:

- Veću tvrdoću u odnosu na metale
- Veći modul elastičnosti
- Veću otpornost na visoke temperature
- Veću otpornost na koroziju
- Veću otpornost na trošenje

Međutim, metali imaju i neke prednosti u odnosu na keramičke materijale kao što su:

- Veća toplinska rastezljivost
- Veća duktilnost
- Veća gustoća
- Bolja električna vodljivost (ovisi o kojem se metalu radi)

3.2. Svojstva tehničke keramike

Tehnička keramika ima mnoga dobra svojstva, zbog kojih i je vrlo često korištena, a ta svojstva su [1]:

- Niska gustoća (relativno lagana)
- Visoka tvrdoća (otpornost na trošenje)

- Otpornost na koroziju
- Temperaturna stabilnost
- Visoka savojna čvrstoća
- Visoka pritisna čvrstoća
- Otpornost na puzanje
- Dugoročna i sigurna opskrba sirovinama
- Visoka kemijska postojanost prema različitim medijima
- Niska toplinska rastezljivost

Neka od negativnih svojstava tehničke keramike su:

- Visoka krhkost
- Osjetljivost na toplinske šokove
- Niska vlačna čvrstoća
- Skupa proizvodnja
- Vrijednosti svojstava često nisu stalne, tj. rasipaju se.

3.3. Podjela tehničke keramike

Tehnička keramika se prema veličini zrna dijeli na [2]:

- Grubu keramiku
- Finu keramiku

Veličina zrna keramičkog praha koji je veličine do 0.1 mm spada u finu keramiku. Sve veće od toga spada u grubu keramiku.

Prema kemijskom sastavu, tehnička keramika se dijeli na [2]:

- Silikatnu keramiku
- Oksidnu keramiku
- Neoksidnu keramiku

Također, keramika se dijeli i prema namjeni, a to je [2]:

- Elektrokeramika
- Rezna keramika
- Biokeramika
- Inženjerska keramika

- Konstrukcijska keramika

Postoje i druge namjene keramike, ali ovo su najčešće.

3.3.1. Silikatna keramika

Silikatna keramika čini najstariju vrstu tehničke keramike. Većina silikatne keramike bazira se na siliciju i oksidu. Silicij se uglavnom dobiva od gline, koalina i glinenaca. Slikatna keramika se dijeli na:

- Tehnički porculan
- Magnezij silikate
- Mulitnu keramiku

Kao što je navedeno, silicij se dobiva često iz gline koja je prirodni materijal. Silikatnu keramiku karakterizira niža temperatura sinteriranja od oksidne i neoksidne keramike. Obzirom na to da je glina prirodna sirovina koja je relativno jeftina i lako dostupna, a temperature sinteriranja silikatne keramike su niže od ostalih vrsta keramike, može se zaključiti da je silikatna keramika najjeftinija za izradu. Sinterirani proizvod od silikatne keramike sadrži visoki udio staklene faze od preko 20 %.

Silikatna keramika se koristi u [3]:

- Termotehnici
- Mjernoj tehnici
- Procesnoj tehnici
- Izradi elektroinstalacija
- Izrada vatrostalnih proizvoda

3.3.2. Neokisdna keramika

Neoksidna keramika se temelji na spojevima bora, karbida i nitrida, i otkrivena je u 19. stoljeću. Istraživanja u vidu njihove primjene i proizvodnje su najveći zamah imala 1980-ih i 1990-ih. Uočeno je da keramika na bazi nitrida i karbida ima jedinstvena mehanička, električna i magentska svojstva u odnosu na oksidnu keramiku [4]. Najvažniji predstavnik te grupe je silicij karbid (SiC), a karakterizira ga visoka tvrdoća, čvrstoća, korozijska otpornost, i otpornost na nagle promjene temperature. Od silicij

karbida se često izrađuju visoko kvalitetni ležajevi, a jedan od takvih ležajeva prikazan je na slici 3 čija je cijena oko 230 dolara.



Slika 3. Ležaj izrađen od SiC neoksidne keramike [5]

3.3.3. Oksidna keramika

Oksidna keramika se sastoji uglavnom od jednokomponentnih i jednofaznih metalnih (Al, Zr, Ti, Mg) oksida kojih ima preko 90 %. Iznimno je visoke čistoće i skoro nikada nema udjela staklenih faza, a to je zbog toga jer se dobiva sintetičkim putem, sinteriranjem na vrlo visokim temperaturama. Zbog toga se može zaključiti da je struktura jednolična, tj. homogena te ima vrlo dobra svojstva.

Dijeli se na [2]:

- Jednokomponentne sustave (npr: Al_2O_3, ZrO_2, TiO_2, MgO)
- Višekomponentne sustave:
    - Miješanu oksidnu keramiku (npr. Al_2TiO_5)
    - Kompozitnu keramiku (npr. Al_2O_3 ojačan ZrO_2)

3.3.3.1. Aluminij oksidna keramika (Al_2O_3)

Aluminij oksidna keramike je najraširenija i najviše korištena podvrsta oksidne keramike. Ima vrlo raznoliku primjenu koju može zahvaliti svojim dobrim svojstvima. Toplinski obrađeni, tj. sinterirani Al_2O_3 prah ima vrlo dobra svojstva. Visoka tvrdoća zbog koje je aluminij oksidna keramika visoko otporna na trošenje, visoka čvrstoća, temperaturna stabilnost, otpornost na elektrokemijsku i kemijsku koroziju su samo od nekih vrlo povoljnih svojstava aluminij oksidne ili alumina keramike [6].

Najznačajnija svojstva aluminij oksidne keramike su [7]:

- Visoka tvrdoća i čvrstoća
- Temperaturna stabilnost
- Otpornost na trošenje
- Korozijska otpornost
- Niska lomna žilavost

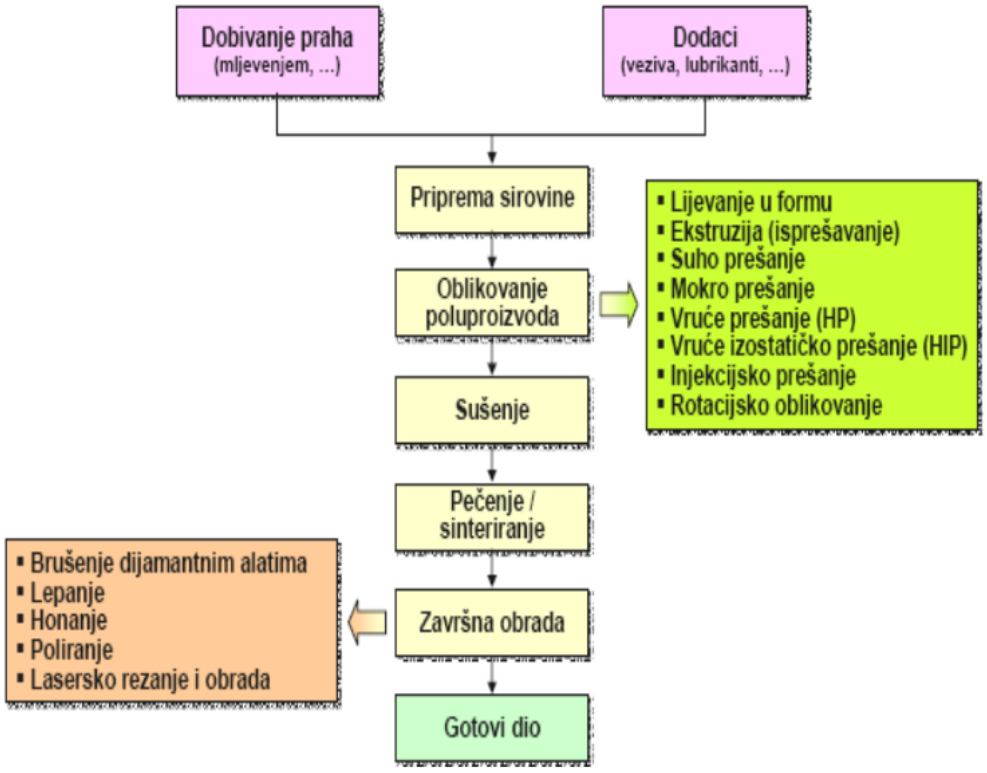
Aluminij oksidna keramika je jedna od najtvrđih oksidnih keramika, iako njihova tvrdoća ovisi o udjelu staklenih faza nakon toplinske obrade sinteriranja, kao i o metodi ispitivanja tvrdoće (vrijednost opterećenja). Pojava različitih tvrdoća pri različitim opterećenjima je poznata i često istraživana unazad nekoliko desetaka godina [8]. Povoljan omjer cijene i svojstava aluminij oksidne keramike čini je vrlo primjenjivom u mnogim granama industrija kao što su: elektrotehnika, strojarstvo, medicina, elektronika, kemijska industrija, te još mnoge druge industrije. U elektroničkoj industriji koristi se kao vakuum keramika za vakuum sklopove, u industriji poluvodiča se koristi često za zaštitu sonda pri mjerenju vrlo visokih temperatura, u medicini za umjetne zglobove itd. Na slici 4 prikazani su neki dijelovi izrađeni od aluminij oksidne keramike.



Slika 4. Dijelovi izrađeni od Al_2O_3 keramike [9]

4. IZRADA KERAMIČKIH PROIZVODA

Na slici 5 prikazan je postupak izrade keramičkih proizvoda po fazama. Vidi se kako je prvi postupak dobivanje keramičkog praha, a zatim se dodaju lubrikatni, veziva i potrebni aditivi, kako bi smjesa bila pogodna za daljnje faze postupka. Nakon miješanja praha s dodacima, pripremljena sirovina se oblikuje nekim od raznih postupaka oblikovanja, kao što je prikazano na slici 5. Nakon sušenja, dobiva se sirovac, ili tzv. zeleno tijelo (green body), keramički poluproizvod koji je izuzetno krhak, te treba pažljivo rukovati s njime kako ne bi došlo do oštećenja (loma). Nakon toga, slijedi postupak sinteriranja tj. srašćivanja gdje dolazi do rasta zrna, te keramički proizvod dobiva svoja krajnja svojstva.



Slika 5. Faze izrade proizvoda od tehničke keramike [10]

Po potrebi se nakon sinteriranja radi neki od postupaka završne obrade, kao obrada odvajanjem čestica (poliranje, brušenje, honanje, lepanje, itd.) ili lasersko rezanje. Sve faze postupka proizvodnje i dobivanja keramičkih proizvoda, od same priprave mase za oblikovanje do oblikovanja, te na kraju toplinske obrade (sinteriranja) utječu na gotovi proizvod i njegovu mikrostrukturu, a samim time i konačna svojstva keramičkog proizvoda (slika 6).



Slika 6. Shematski prikaz utjecaja na konačna svojstva keramičkog proizvoda [3]

4.1. Postupci oblikovanja tehničke keramike

Postoje različiti postupci oblikovanja tehničke keramike, te sukladno odabranom postupku oblikovanja, pripravljaju se različite keramičke mase [2]:

- Suspenzije (za lijevanje)
- Granulati (za prešanje)
- Keramička "tijesta" (za ekstrudiranje)

Kako bi bio dobiveni proizvod od tehničke keramike bio željenih dimenzija i oblika potrebno ga je oblikovati. Oblikovanjem se prahovi (keramičke mase) zgušnjavaju te dobivaju željeni oblik potrebnih mehaničkih svojstava za daljnju obradu. Tako dobiveni komadi, tj. sirovci se mogu obrađivati mehanički prije sinteriranja, što je relativno jeftina metoda u odnosu na obradu nakon sinteriranja, ali treba biti oprezan zbog njihove krhkosti. Često je kriterij ekonomičnosti jedan od bitnih faktora za odabir postupka oblikovanja, te je vrlo bitno voditi računa o njemu.

Neke od glavnih postupaka oblikovanja tehničke keramike su:

- Izostatsko prešanje
- Lijevanje suspenzija
- Injekcijsko prešanje
- Ostalo

Ovdje su samo navedene tehnologije oblikovanja, međutim, u svim tim tehnologijama ima mnogo različitih postupaka oblikovanja.

4.1.1. Jednosmjerno prešanje

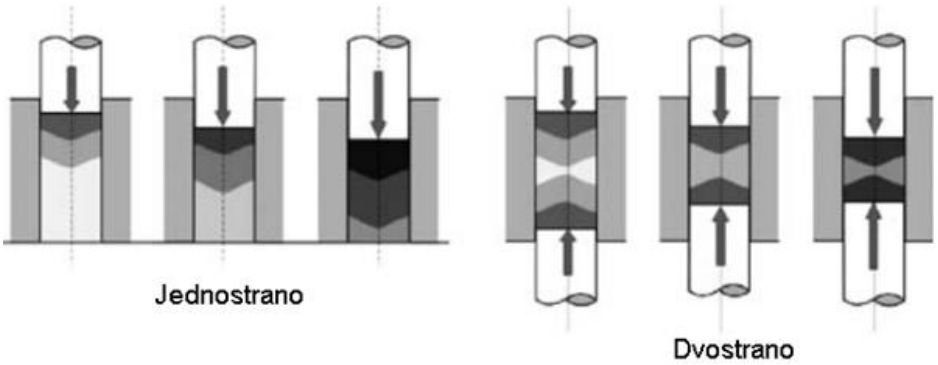
Jednoosno ili jednosmjerno prešanje je jedno od najčešće korištenih postupaka u proizvodnji tehničke keramike. Razlikujemo dvije vrste jednosmjernog prešanja:

- Suho prešanje
- Mokro prešanje

Neke od prednosti jednosmjernog prešanja su [11]:

- Visoka gustoća sirovca
- Dobra mehanička svojstva sirovca, pogodna i za veće dijelove
- Nizak udio veziva, a nekada nije čak ni potrebno vezivo
- Visoka kvaliteta površine
- Ekonomska isplativost
- Visoka proizvodnost zahvaljujući kratkom vremenu ciklusa.

Na slici 7 je prikazan postupak jednosmjernog prešanja, u dvije različite izvedbe, s jednostranim ili dvostranim tlakom koji nastaje od jednog ili oba cilindra koja prešaju prah.



Slika 7. Jednsmjernoo prešanje [3]

4.1.1.1. Suho prešanje

Kod suhog prešanja, metalni prah sadrži do 5 % veziva. Često se koristi za izradu proizvoda velikih serija, kada postaje vrlo isplativ [2]. Suho prešanje je pogodno

za proizvodnju dijelova jednostavnih geometrija, a sastoji se od 3 jednostavna koraka [12]:

- Punjenje kalupa
- Kompaktiranje praha
- Izbacivanje otpreska

Tlakovi kod suhog prešanja su i do 300 MPa, radi što veće gustoće dobivenog sirovca. Zbog jednostavnosti postupka, velike dijelove je moguće proizvoditi u količinama do 15 sirovaca po minuti, a kod manjih je to do nekoliko stotina po minuti [12].

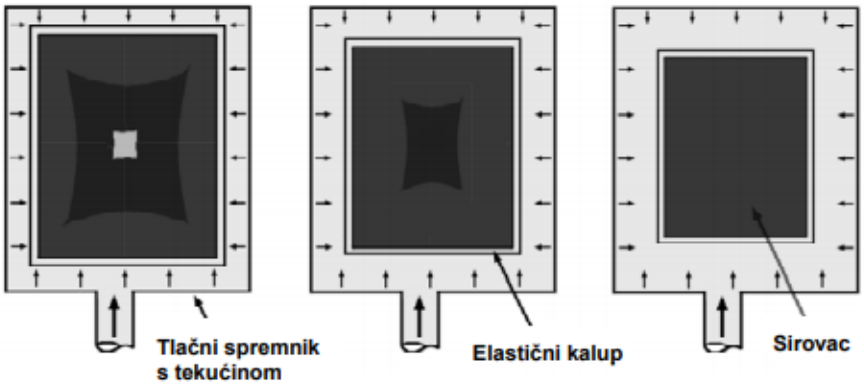
4.1.1.2. Mokro prešanje

Mokro prešanje se odvija na sličan način kao i suho prešanje, međutim, keramički prah (smjesa) sadrži do 15 % veziva, pa se zato naziva "mokro" prešanje. Obično takve smjese sadržavaju i glinu. Ovim postupkom, moguće je napraviti dijelove relativno kompliciranih geometrija (navoji, utori, provrti), međutim, postupak nije pogodan za automatizaciju i velike serije [2,13].

4.1.2. Izostatsko prešanje

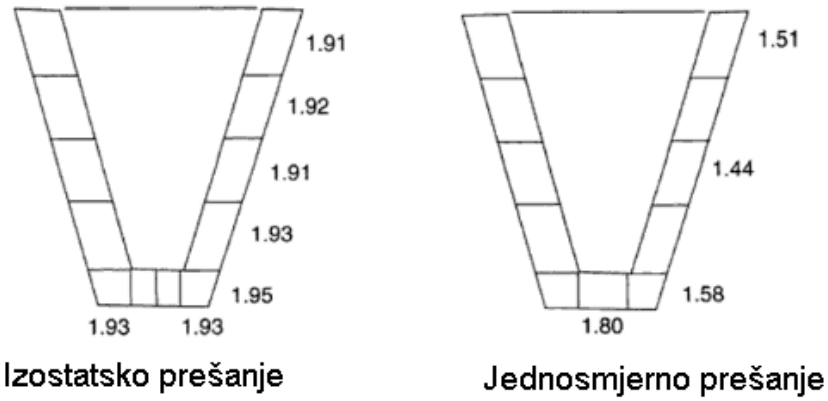
Izostatsko prešanje je jednostavan postupak oblikovanja keramičkih prahova. Proces se temelji na upotrebi tlaka i njegovom djelovanju na prah koji je u spremniku pri normalnoj ili povišenoj temperaturi (slika 8). Za razliku od jednosmjernog prešanja, sila, tj. tlak djeluje u svim smjerovima, dok kod jednosmjernog sila djeluje samo po jednoj osi [3, 6].

Tlak se prenosi preko tekućeg fluida, a keramički prahovi moraju biti izolirani od fluida elastičnom membranom. Elastična membrana obično je napravljena od tehničke gume ili nekog drugog elastičnog polimera, a ideja je da se tlak preko membrane što homogenije prenosi na keramički prah [14].



Slika 8. Izostatsko prešanje [2]

Sila koja djeluje u svim smjerovima osigurava kompaktnost i gustoću dijelova, te mogućnost boljeg oblikovanja, tj. dobivanja složenijih geometrija. Na slici 9 prikazane su različite gustoće dijelova dobivenim izostatskim i jednosmjernim prešanjem.



Slika 9. Gustoće dijelova kod izostatskog i jednosmjernog prešanja [13]

Razlikujemo dvije glavne vrste izostatskog prešanja:

- Hladno izostatsko prešanje
- Toplo izostatsko prešanje

4.1.2.1. Hladno izostatsko prešanje

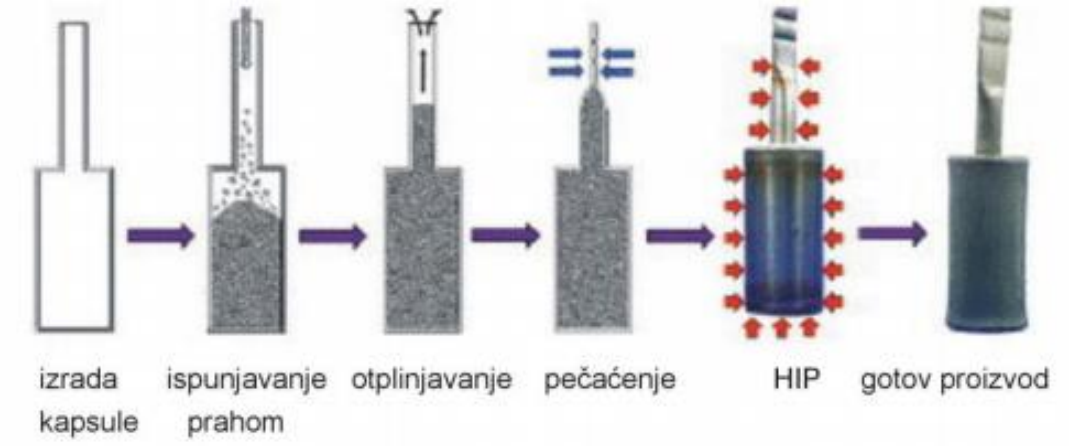
Poznavajući Pascalov zakon hidrostatike, koji govori o tome kako se tlak koji djeluje na fluid u zatvorenoj posudi jednako prenosi kroz fluid u svim smjerovima, a na svaki dio koji se nalazi u posudi te na stijenke posude djeluje pod pravim kutem.

Taj zakon omogućuje kompaktiranje prahova koji su zatvoreni u komore pod djelovanjem tlaka. To je princip na temelju kojega se odvija postupak hladnog izostatskog prešanja, gdje na keramički prah djeluje tlak iz svih smjerova pomoću kojega se kompaktira keramički prah [15].

4.1.2.2. Vruće (toplo) izostatsko prešanje

Vruće izostatsko prešanje se ubraja u postupke koji sjedinjuju dva postupka, a to su kompaktiranje i sinteriranje. Također, to je postupak kojim se postiže potpuna gustoća, tj. teorijska gustoća.

Kao i kod hladnog izostatskog prešanja, primjenjuje se izostatski tlak u izoliranoj komori, koji ovog puta djeluje preko inertnog plina, što nije bio slučaj kod hladnog izostatskog prešanja. Izostatski tlak djeluje na spremnik koji se deformira kada se postigne radna temperatura. Spremnik se puni keramičkim prahom, te se otplinjuje i zabrtvljuje. Također, moguće je koristiti i metalne prahove [13]. Na slici 10 je prikazan općeniti postupak vrućeg izostatskog prešanja [15].



Slika 10. Postupak vrućeg izostatskog prešanja [15]

Kao što je već navedeno, spremnik napunjen keramičkim prahom nakon otplinjavanja i zabrtljivanja se stavlja u komoru koja se zatvara. Poslije zatvaranja se pomoću kompresora postiže željeni tlak koji se kreće između 20 i 300 MPa. Nakon uspostavljanja tlaka, postiže se željena temperatura u peći koja se može kretati i do 1700°C, ovisno o materijalu od kojeg je izrađen prah. Proces može trajati i do nekoliko sati, iz čega proizlazi da su temperatura, tlak, i vrijeme trajanja procesa bitni parametri za uspješan postupak vrućeg izostatskog prešanja. Nakon završetka procesa,

spremnik se skida s otpreska. Zbog svog dugog trajanja postupka, ali i skupe opreme, neekonomičan je za izradu velikih serija, stoga se koristi kod vrlo skupih materijala kada postoje visoki zahtjevi za kvalitetom površine, mehaničkim svojstvima, i dimenzijskim tolerancijama [13].

4.1.3. Injekcijsko prešanje keramike

Injekcijsko prešanje keramike je metoda oblikovanja keramike gotovo identična metodi injekcijskog prešanja metala. Ona objedinjuje dvije metode u jednoj, a to je injekcijsko prešanje koje se poznaje iz prerade polimera te tehnologiju poznatu kod metalurgije praha. Tehnologija injekcijskog prešanja keramike se koristi u velikoserijskoj proizvodnji uglavnom sitnih dijelova, vrlo dobrih mehaničkih ali i drugih svojstava [16]. Na slici 11 je prikazan postupak injekcijskog prešanja tehničke keramike (CIM). Priprema se smjesa, koja se sastoji od keramičkog praha i veziva, te se oblikuje i dobiva sirovina u obliku granulata. Injekcijskim prešanjem se popunjava trajni kalup. Nakon popunjavanja kalupa, dobiva se sirovac iz kojeg se uklanja vezivo. Nakon uklanjanja veziva je proizvod spreman za sinteriranje. Svojstva gotovog proizvoda su određena svojstvima praha, sastavom veziva i omjerom praha u odnosu na vezivo.

Neke od karakteristika procesa su:

- Mogućnost dobivanja složenih geometrija
- Dobra mehanička svojstva
- Visoka kvaliteta površine
- Uske tolerancije gotovog proizvoda
- Uglavnom nije potrebna dodatna obrada
- Isplativost kod velikih serija
- Koriste se skupi materijali

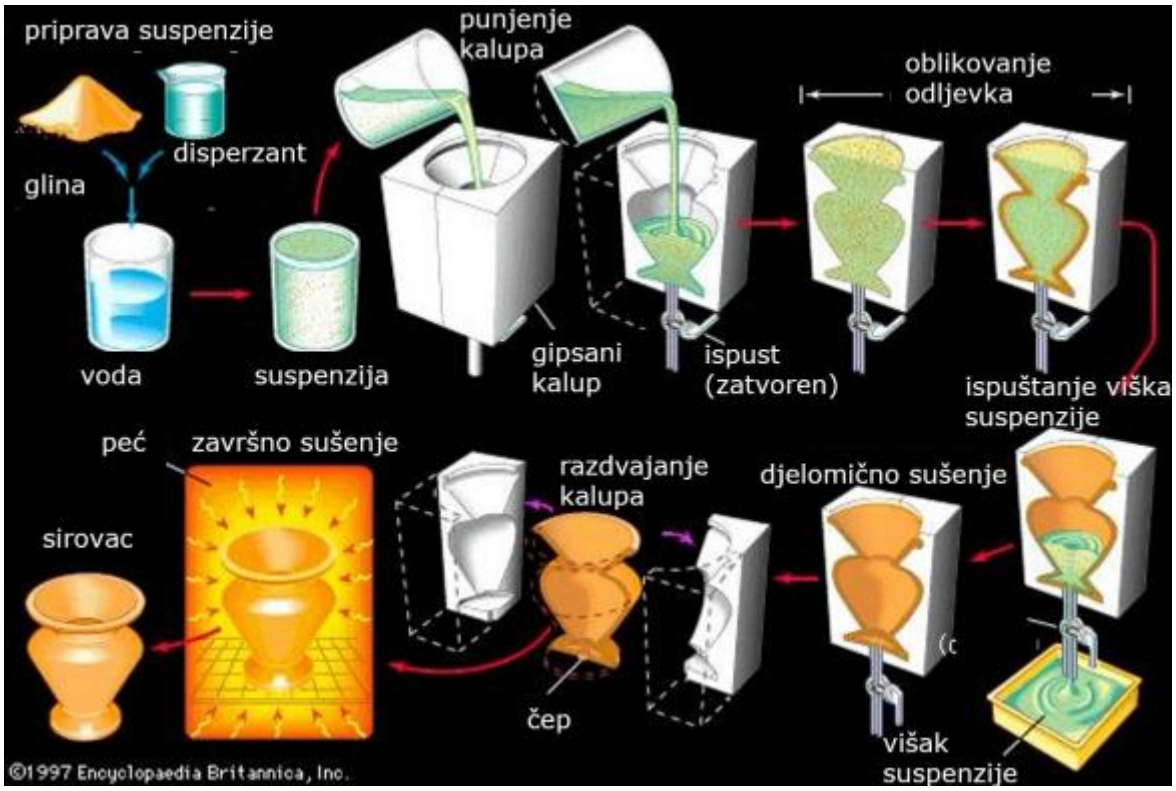


Slika 11. Postupak injekcijskog prešanja keramike (CIM)[17]

4.1.4. Lijevanje keramičkih suspenzija

Lijevanje suspenzije u kalup je postupak izrade tehničke keramike pogodan za izradu složenih geometrija ili relativno velike dijelove, gdje se koloidna keramička suspenzija ulijeva u porozni gipsani kalup. Lijevanje je relativno jeftin postupak, međutim, potrebno je zadovoljiti zahtjeve za suspenziju kako bi dobiveni proizvod bio dobrih svojstava, bez poroznosti. Suspenzija koja se lijeva treba biti stabilna, što znači da su koloidne čestice dispergirane unutar suspenzije, radi pravilnog ispunjavanja kalupa, te kako ne bi na kraju to sve utjecalo na mikrostrukturu, a samim time i na mehanička i ostala svojstva [18]. Suspenzija sadrži keramički prah, vodu i disperzant koji pogoduje stabilnosti suspenzije.

Postupak lijevanja se sastoji od ulijevanja u gipsani kalup, gdje se suspenzija skrućuje. Kao što je navedeno, kalup je porozan, što znači da upija vodu iz keramičke suspenzije, a eventualni višak suspenzije koju kalup ne može upiti se odlijeva. Keramička masa dobivena nakon skrućivanja se naziva sirovac. Postupak je ekološki prihvatljiv stoga je u zadnje vrijeme sve više porastao interes za primjenu ovog postupka. Na slici 12 prikazan je postupak izrade vaze od keramike. Iako je u postupku na slici 12 korištena glina jednak bi bio postupak i u slučaju da je korišten keramički prah. Nakon dobivanja sirovca, slijedi postupak sinteriranja.



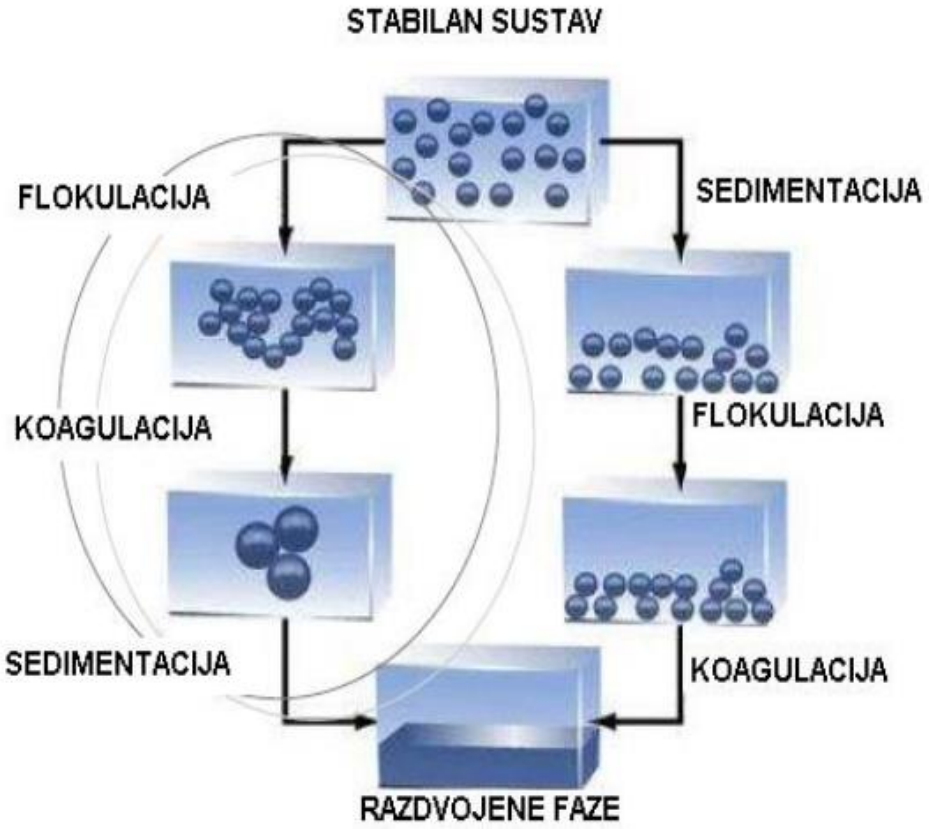
Slika 12. Lijevanje keramičke suspenzije [19]

5. STABILNOST SUSPENZIJE

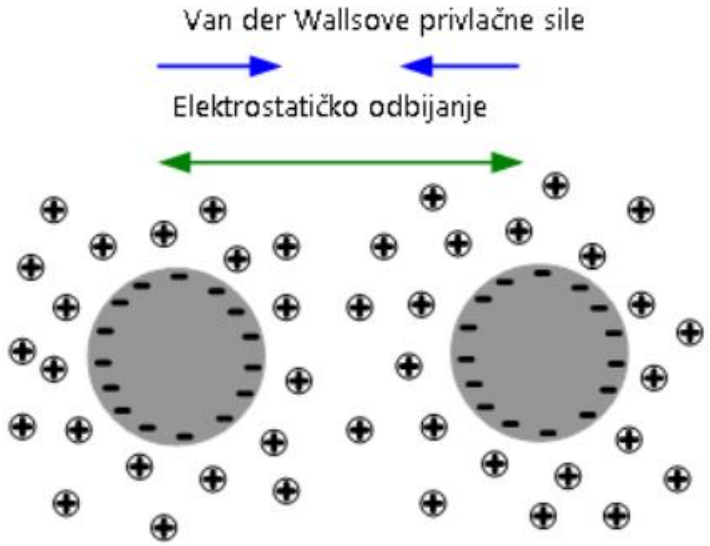
Opisani postupak lijevanja suspenzije u kalup će biti uspješan ako dobiveni sirovac bude imao homogenu strukturu. Neujednačenost u strukturi može tokom sinteriranja dovesti do izraženih deformacija, pojave zaostalih naprezanja, a u krajnjim slučajevima i loma keramičkog proizvoda. Keramička suspenzija sadrži čestice praha koji se nazivaju koloidi. Koloidi su čestice bilo kojeg agregatnog stanja, veličine do 100 nm, dispergirane u fazi nekog drugog sustava. Zbog njihove gustoće koja je viša od gustoće vode, čestice koloida se talože na dnu suspenzije. Kako bi se izbjegla sedimentacija čestica koloida, suspenzijama se dodaju disperzanti, tvari koje će zaustaviti ili barem usporiti sedimentaciju koloida, tj. utjecati će pozitivno na dispergiranost čestica koloida u suspenziji. Nedostatak disperzanta u suspenziji, izazvati će destabilizaciju suspenzije, koja se odvija na dva moguća načina. Čestice koloida počinju flokulirati, tj. čestice koloida se koncentriraju na jednom mjestu. Ukoliko se flokulacija nastavi odvijati sve do granične veličine, dolazi do koagulacije, tj nepovratnog stanja aglomeriranih čestica, te nakon toga do sedimentacije, tj. nestabilne suspenzije. Drugi način se odvija obrnuto, prvo dolazi do sedimentacije, pa flokulacije i na kraju koagulacije, ali oba načina vode prema jednome, a to je nestabilna suspenzija, stoga je izuzetno bitno da su čestice dispergirane [19]. Na slici 13 su prikazana oba načina destabilizacije. Disperzija čestica rezultira stabilnom i homogenom suspenzijom, dok nestabilna suspenzija rezultira u konačnici keramičkim proizvodom neujednačenih svojstava. Ukoliko dođe do sinteriranja sirovca koji je nastao lijevanjem nehomogene (nestabilne suspenzije), nehomogenosti, tj. nepravilnosti u mikrostrukturi će nakon sinteriranja biti još izraženije. To znači da će svojstva biti izuzetno neujednačena, stoga se nastoji se postići što veća disperzija čestica u suspenziji. U koloidnom sustavu, koloidne čestice čine agregate vrlo velikog broja molekula koje u otopini posjeduju električni naboj, a njihovo gibanje slijedi zakone Brownovog gibanja [20].

Veća površina čestice koloida znači da su veće interakcije među česticama koloida, disperzija je veća, pa se zaključuje da svojstva koloida ovise o interakcijama na površini čestice [21]. Van der Waalsove sile su najčešći način privlačenja između koloidnih čestica. Privlačne Wan der Waalsove sile nepovoljno utječu na stabilnost suspenzije, stoga je potrebno to spriječiti pojačavanjem odbojnih sila, a to je uloga

disperzanta. Ako su Van der Waalsove sile jače od sila odbijanja, tada sustav nije stabilan, i obratno (slika 14).



Slika 13. Koagulacija i aglomeracija [22]



Slika 14. Wan der Waalsove sile i sile odbijanja [22]

Postoje tri glavna mehanizma za stabiliziranje koloidnih sustava, tj. za smanjenje utjecaja Van der Waalsovih sila, a to su [23]:

- Sterička stabilizacija
- Elektrosterička stabilizacija
- Elektrostatička stabilizacija

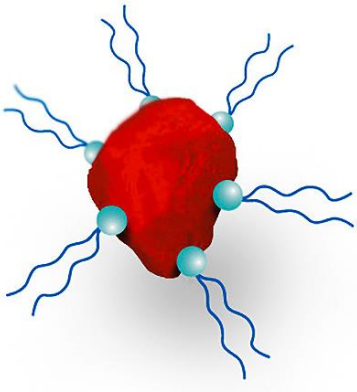
Stabilnost suspenzije ispituje se:

- Mjerenjem zeta potencijala
- Sedimentacijskim testovima
- Određivanjem reoloških parametara suspenzija

5.1. Mehanizmi stabilizacije koloidnih sustava

5.1.1. Sterička stabilizacija

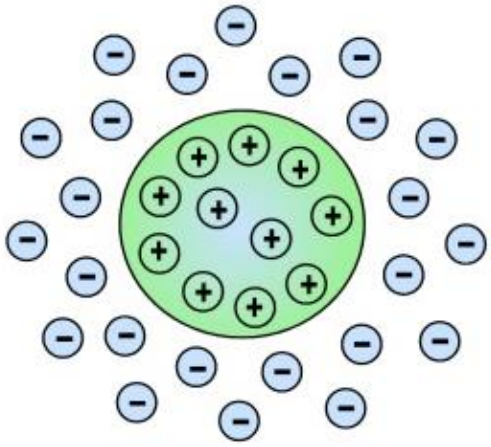
Sterička stabilizacija se postiže dodavanjem organskih polimernih makromolekula u sustav. To su najčešće kopolimeri, koji su zbog svog oblika pogodni za steričku stabilizaciju. Polimeri koji se koriste za steričku stabilizaciju su takvi da je jedan polimer koji ima afinitet prema čestici keramičkog praha okrugao, a drugi je u obliku niti i ima afinitet prema tekućoj fazi. Prvi se polimer zbog svog afiniteta prema keramičkoj čestici pozicionira na čestici praha, a drugi se slobodno kreće u tekućoj fazi i na taj način onemogućuje kontakt između čestica praha. Izuzetno je bitno da su čestice praha optimalno prekrivene kopolimerima, kako bi došlo do stabilne suspenzije[19].



Slika 15. Mehanizam steričke stabilizacije [24]

5.1.2. Elektrostatička stabilizacija

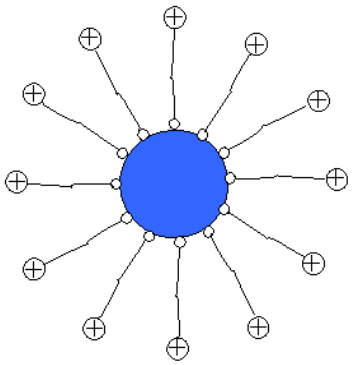
Električni naboj keramičke čestice se može mijenjati disocijacijom kiselih odnosno lužnatih skupina na površini čestice. Regulacijom pH vrijednosti moguće je povećati ili smanjiti naboj čestice keramičkog praha [19]. Smanjivanjem ili povećavanjem pH vrijednosti moguće je pojačati odbojne sile između čestica keramičkog praha, i tako učiniti suspenziju stabilnom, međutim, samo privremeno.



Slika 16. Elektrostatička stabilizacija [25]

5.1.3. Elektrosterička stabilizacija

Elektrosterička stabilizacija je mehanizam stabilizacije koji se temelji na steričkoj i elektrostatičkoj stabilizaciji. Objedinjuje prednosti oba mehanizma stabilizacija u jednome.

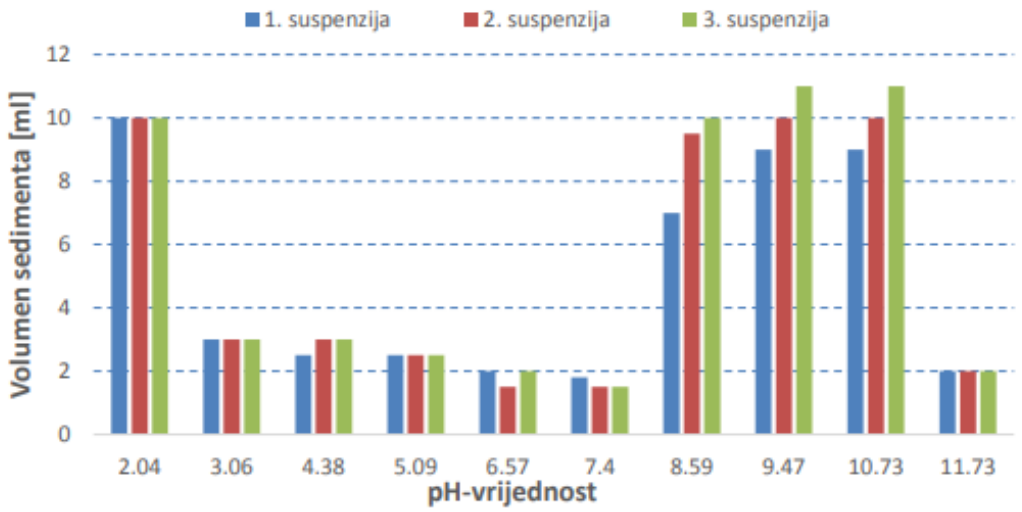


Slika 17. Elektrosterička stabilizacija [26]

5.2. Stabilizacija suspenzija disperzantima i mijenjanjem pH vrijednosti

5.2.1. pH vrijednost

pH vrijednost je jedan od vrlo bitnih faktora za stabilnost suspenzija [27]. Kao što je navedeno ranije, svojstva keramičkog proizvoda određena su homogenošću strukture, a homogena struktura se može dobiti samo ako postoji stabilna suspenzija. Na slici 18 prikazana je ovisnost volumena sedimenta o pH vrijednosti Al_2O_3 suspenzije nakon 144 sata.



Slika 18. Ovisnost volumena sedimenta o pH-vrijednosti suspenzije nakon 144h [28] (p-primarni (čisti) prah; s-sekundarni (reciklirani) prah), 1.suspenzija-20 % (Al_2O_3)p i 0 % (Al_2O_3)s, 2.suspenzija-18 % (Al_2O_3)p i 2 % (Al_2O_3)s, 3.suspenzija-16 % (Al_2O_3)p i 4 % (Al_2O_3)s

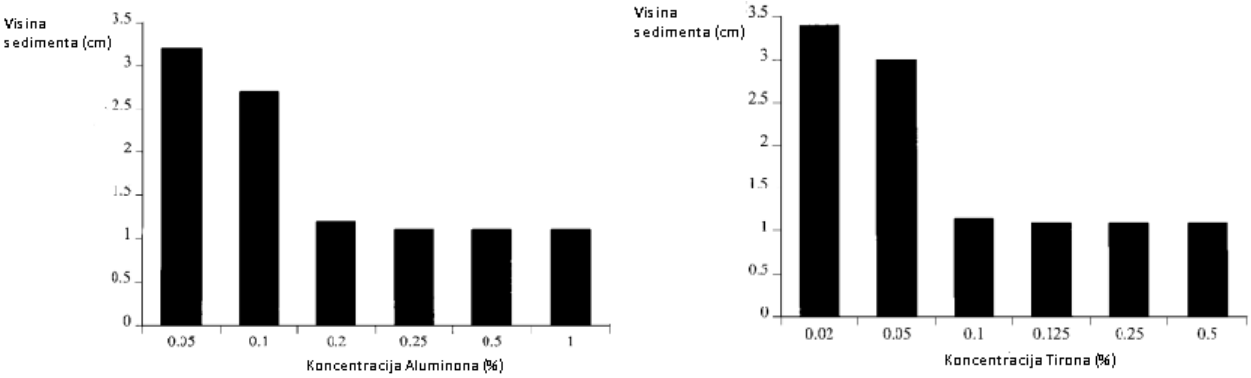
5.2.2. Disperzanti

Disperzanti, uglavnom polielektroliti ili polivalentne soli se često koriste za pripravljanje stabilne keramičke suspenzije, iako tu postoji jako puno različitih vrsta diperzanata. Molekule disperzanta su apsorbirane na površinu koloida, te sadrže električni naboj. Električni naboj disperzanta postaje električni naboj čestice nakon apsorpcije. Istraživanja su pokazala da suspenzije pripravljene s disperzantima, pri određenim pH vrijednostima postaju stabilne [29].

Neki od najraširenijih disperzanata su:

- Darvan (amonij polimetakrilat) [30-33]
- Tiron (natrijeva sol sulfonske kiseline) [29, 31, 34]
- Aluminon (amonijeva sol aurintrikarboksilne kiseline) [29]
- Dolapix CE-64 (polielektrolit na bazi karbonske kiseline) [35]

Na slici 19 je prikazan utjecaj disperzanata Aluminona i Tirona na volumen sedimenta [29]. Suspenzija sadrži 15 ml vode i 5 grama AES-11 Al_2O_3 praha s različitim koncentracijama disperzanata. Prije mjerenja, suspenzije su ostavljene da stoje u menzurama 4 mjeseca. Što suspenzija sadrži više disperzanata, stabilnija je, a to se može zaključiti po volumenu sedimenta na slici 19. Što je volumen sedimenta manji, to znači da je disperzija veća, a samim time je suspenzija stabilnija.



Slika 19. Utjecaj disperzanata na visinu sedimenta [29]

5.3. Određivanje stabilnosti suspenzije sedimentacijskim testovima

Sedimentacijski testovi se provode kako bi se odredila stabilnost keramičke suspenzije. Pripravljenoj suspenziji koja se obično pripravlja u čaši mijenja se pH vrijednost, prema nižoj ili višoj vrijednosti. Nakon postizanja željene pH vrijednosti u čaši gdje se nalazi suspenzija ta ista suspenzija se ulijeva u epruvetu. Epruveta se zatvara čepom i prati se sedimentacija, tj volumen sedimenta u određenim vremenskim intervalima. Ukoliko dođe do taloženja sedimenta, zaključuje se da je suspenzija nestabilna.

6. EKSPERIMENTALNI DIO

6.1. Polazni materijali

Keramički prah korišten za pripravu suspenzija jest Al_2O_3 prah visoke čistoće (99 %), proizvođača Alcan Chemicals (SAD) dobiven preradom sirovine boksita. Disperzanti korišteni u radu su sljedeći:

- Natrijeva sol sulfonske kiseline (Tiron, Aldrich Chemistry - Njemačka)
- Limunska kiselina (VWR Prolabo Chemicals - SAD)
- Amonij polimetakrilat (Darvan C-N, Vanderbilt Minerals - SAD)
- Polielektrolit na bazi karbonske kiseline (Dolapix CE-64, Zschimmer & Schwarz - Njemačka)

6.2. Priprava 20 %-tnih Al_2O_3 vodenih suspenzija

Za pripravu svake od četiri 20 %-tne Al_2O_3 vodene suspenzije korišteno je 200 ml vode, 50 g Al_2O_3 praha, i disperzant koji je za svaku suspenziju drugačiji, što je prikazano u tablici 1. Za pripravu suspenzije, aluminijski prah, voda i disperzant su dodani u čašu, i nakon toga su miješani na elektromagnetskoj miješalici pri brzini od 1000 o/min u duljini trajanja od otprilike 45 minuta (slika 20).

Prema zadatku, svaka suspenzija praćena s obzirom na:

- vrstu disperzanta: Tiron (natrijeva sol sulfonske kiseline), limunska kiselina, Darvan C-N (amonij polimetakrilat) i Dolapix CE-64 (polielektrolit na bazi karbonske kiseline)
- pH vrijednost 20 %-tne Al_2O_3 vodene suspenzije (između cca 2 i cca 11),
- vrijeme sedimentacije.

Zbog toga, svaka suspenzija je pripravljena u dvije različite čaše (slika 20) kako bi se mogla mijenjati pH vrijednost suspenzije, prema manjoj i višoj od trenutne pH vrijednosti koje suspenzija ima kada je tek pripravljena. Svakoj 20 %-tnoj Al_2O_3 vodenoj suspenziji stabiliziranom s navedenim disperzantima podešena je pH vrijednost (10 različitih pH vrijednosti u rasponu od cca 2 do cca 11) s 1 mol/l HCl i 1 mol/l NaOH. Za povećanje kiselosti, korištena je 1 mol/l otopina HCl (klorovodična kiselina), koja se kapaljkom dodavala u suspenziju uz miješanje na magnetnoj miješalici i kontinuirano praćenje pH vrijednosti pH metrom. Za podešavanje lužnatosti, korištena je 1mol/l

otopina NaOH (natrijev hidroksid). U jednoj čaši su se pH vrijednosti suspenzije namještale od trenutne prema nižim pH vrijednostima (prema kiselome), a u drugoj od trenutne prema višim (prema lužnatome) pH vrijednostima. Nakon podešavanja svake pojedine pH vrijednosti, 14 ml suspenzije se prelije u graduirane epruvete, zatvori čepom i odloži na stalak za epruvete za praćenje sedimentacije.

Tablica 1. Sastav suspenzija i udio disperzanata

Redni broj suspenzije	Maseni udio aluminijskog praha (Al_2O_3), [%]	Masa aluminijskog praha (Al_2O_3), [g]	Volumen vode (H_2O), [ml]	Masa disperzanta
1.	20	50	200	0,1 % Tirona (na masu praha) = 0,001x50g = 0,05 g
2.	20	50	200	0,1 % Limunske kiseline (na masu praha) = 0,001x50g = 0,05 g
3.	20	50	200	0,6 % Darvana C-N (na masu praha) = 0,006x50g = 0,3 g
4.	20	50	200	0,2 % Dolapixa CE-64 (na masu praha) = 0,002x50g = 0,1g



Slika 20. Miješanje suspenzija na magnetskoj miješalici



Slika 21. Mjerenje pH vrijednosti suspenzije



Slika 22. Podešavanje pH vrijednosti 20 %-tne Al_2O_3 vodene suspenzije dodatkom otopine HCl koncentracije 1 mol/l

6.3. Sedimentacijski testovi

Nakon podešavanja svake pojedine pH vrijednosti (za sve četiri 20 %-tne Al_2O_3 vodene suspenzije), 14 ml suspenzije se prelije u graduirane epruvete, zatvori čepom i odloži na stalak za epruvete za praćenje sedimentacije. Sedimentacija se pratila očitavanjem volumena sedimenta (u ml) na graduiranim epruvetama u vremenskim intervalima od 15 min, 1 sat, 2 sata, 24 sata, 48 sati, 72 sata, 96 sati i 168 sati od početka sedimentacijskog testa, tj. od ulijevanja suspenzija u graduirane epruvete. Dobiveni rezultati prikazani su grafički i tabelarno.

Pri određivanju stabilnosti suspenzije, bitno je ustanoviti da li je došlo do sedimentacija koloida, tj. čestica praha. Ukoliko su čestice ravnomjerno dispergirane u suspenziji, tj. nije došlo do taloženja sedimenta na dnu epruvete, može se zaključiti da je suspenzija stabilna. Ukoliko je došlo do taloženja sedimenta na dnu epruvete (ovisno u kojoj mjeri), zaključuje se da je suspenzija nestabilna.

7. REZULTATI

7.1. 20 %-tna Al_2O_3 vodena suspenzija stabilizirana s 0,1 % Tirona

U tablici 2 prikazane su očitane vrijednosti volumena sedimenta (*V*, ml) za 20 %-tnu Al_2O_3 vodenu suspenziju stabiliziranu s 0,1 % Tirona. Na slici 23 prikazane su graduirane epruvete za praćenje sedimentacije 20 %-tnih Al_2O_3 vodenih suspenzija stabiliziranih s 0,1 % Tirona pri različitim pH vrijednostima i različitim vremenskim intervalima očitavanja volumena sedimenta.

Tablica 2. Vrijednosti volumena sedimenta (*V*, ml) za 20 %-tnu Al_2O_3 vodenu suspenziju stabiliziranu s 0,1 % Tirona (na masu suhe tvari)

epruveta	**pH**	***V* [ml] (15 min)**	***V* [ml] (1 sat)**	***V* [ml] (2 sata)**	***V* [ml] (24 sata)**	***V* [ml] (48 sati)**	***V* [ml] (72 sata)**	***V* [ml] (96 sati)**	***V* [ml] (168 sati)**
10	2,50	13,0	6,8	4,5	3,5	3,5	3,4	3,4	3,4
9	3,62	10,1	5,5	4,7	3,7	3,7	3,6	3,6	3,6
8	4,72	9,3	5,5	4,7	3,5	3,5	3,4	3,4	3,3
7	5,94	14,0	14,0	13,8	12,5	2,4	2,3	2,3	2,2
6	6,96	14,0	14,0	13,8	13,0	13,0	12,0	11,0	9,0
1	7,96	14,0	14,0	13,8	13,0	13,0	12,0	11,0	9,0
2	9,01	14,0	14,0	13,8	13,0	13,0	12,0	11,0	9,0
3	9,99	14,0	14,0	13,8	13,0	13,0	12,0	11,0	9,0
4	11,00	14,0	14,0	13,8	13,0	13,0	12,0	11,0	9,0
5	12,06	14,0	14,0	13,8	13,0	13,0	12,0	11,0	9,0

Već 1 sat od početka sedimentacije (tablica 2 i slika 23) može se primjetiti da je pri pH vrijednostima od otprilike 2,5-4,5 započela sedimentacija 20 %-tnih Al_2O_3 vodenih suspenzija stabiliziranih s 0,1 % Tirona, tj. na dnu epruvete su se počele taložiti čestice Al_2O_3 praha (koloida). Nakon 48 sati od početka sedimentacije, pri pH vrijednosti suspenzije 5,94 (epruveta 7) čestice Al_2O_3 praha su se također sedimentirale (nataložile) na dnu epuvete. Pri svim ostalim pH vrijednostima suspenzija je stabilna i nakon 96 sati od početka sedimentacije. Nakon 96 sati, započinje blaga sedimentacija, međutim suspenzija se još uvijek može okarakterizirati kao stabilna.



Slika 23. Graduirane epruvete u kojima je 20 %-tna Al_2O_3 vodena suspenzija stabilizirana s 0,1 % Tirona nakon (A) 15 minuta, (B) 1 sat, (C) 2 sata, (D) 24 sata, (E) 48 sati, (F) 72 sata, (G) 96 sati i (H) 168 sati sedimentacije.

7.2. 20 %-tna Al_2O_3 vodena suspenzija stabilizirana s 0,1 % limunske kiseline

U tablici 3 prikazane su očitane vrijednosti volumena sedimenta (*V*, ml) za 20 %-tnu Al_2O_3 vodenu suspenziju stabiliziranu s 0,1 % limunske kiseline. Na slici 24 prikazane su graduirane epruvete za praćenje sedimentacije 20 %-tnih Al_2O_3 vodenih suspenzija stabiliziranih s 0,1 % limunske kiseline pri različitim pH vrijednostima i različitim vremenskim intervalima očitavanja volumena sedimenta.

Tablica 3. Vrijednosti volumena sedimenta (*V*, ml) za 20 %-tnu Al_2O_3 vodenu suspenziju stabiliziranu s 0,1% limunske kiseline (na masu suhe tvari)

epruveta	**pH**	***V* [ml] (15 min)**	***V* [ml] (1 sat)**	***V* [ml] (2 sata)**	***V* [ml] (24 sata)**	***V* [ml] (48 sati)**	***V* [ml] (72 sata)**	***V* [ml] (96 sati)**	***V* [ml] (168 sati)**
6	2,48	14,0	13,8	13,8	12,5	10,0	6,0	6,0	2,0
5	3,46	14,0	7,7	4,5	2,9	2,6	2,5	2,5	2,3
4	4,43	10,1	5,6	4,9	3,5	3,4	3,7	3,3	3,0
3	5,13	11,1	6,7	4,5	3,3	3,2	3,0	3,0	2,7
2	6,33	14,0	13,8	13,8	2,9	2,9	2,6	2,6	2,5
1	7,07	14,0	13,8	13,8	2,6	2,6	2,5	2,5	2,4
7	8,23	14,0	14,0	13,8	13,0	12,0	7,0	7,0	2,4
8	9,14	14,0	14,0	13,8	13,0	12,0	7,0	7,0	2,0
9	10,01	14,0	14,0	13,8	13,0	12,0	7,0	7,0	2,0
10	11,51	14,0	14,0	13,8	13,0	12,0	7,0	7,0	2,0

Iz rezultata prikazanih u tablici 3 i na slici 24 može se uočiti da 20 %-tna Al_2O_3 vodena suspenzija stabilizirana s 0,1 % limunske kiseline pri pH vrijednostima od otprilike 3,5-5,5 je već nakon 1 sat od početka sedimentacije nestabilna, tj. čestice Al_2O_3 praha u suspenziji su sedimentirane na dnu epruvete. Do 48 sati od početka sedimentacije, suspenzija sa pH vrijednostima od 5,5-7,5 je također je nestabilna, jer je isto došlo do sedimentacije. Nakon 168 sati od početka ispitivanja prvi svim pH vrijednostima, čestice suspenzije su se sedimentirale na dnu epruvete, te se nakon tog vremena suspenzija može okarakterizirati kao nestabilna, bez obzira na pH vrijednosti.



Slika 24. Graduirane epruvete u kojima je 20 %-tna Al_2O_3 vodena suspenzija stabilizirana s 0,1 % limunske kiseline nakon (A) 15 minuta, (B) 1 sat, (C) 2 sata, (D) 24 sata, (E) 48 sati, (F) 72 sata, (G) 96 sati i (H) 168 sati sedimentacije.

7.3. 20 %-tna Al_2O_3 vodena suspenzija stabilizirana s 0,6 % Darvana C-N

U tablici 4 prikazane su očitane vrijednosti volumena sedimenta (*V*, ml) za 20 %-tnu Al_2O_3 vodenu suspenziju stabiliziranu s 0.6 % Darvana. Na slici 25 prikazane su graduirane epruvete za praćenje sedimentacije 20 %-tnih Al_2O_3 vodenih suspenzija stabiliziranih s 0,6 % Darvana pri različitim pH vrijednostima i različitim vremenskim intervalima očitavanja volumena sedimenta.

Tablica 4. Vrijednosti volumena sedimenta (V, ml) za 20 %-tnu Al_2O_3 vodenu suspenziju stabiliziranu s 0,6 % Darvana (na masu suhe tvari)

epruveta	**pH**	***V* [ml] (15 min)**	***V* [ml] (1 sat)**	***V* [ml] (2 sata)**	***V* [ml] (24 sata)**	***V* [ml] (48 sati)**	***V* [ml] (72 sata)**	***V* [ml] (96 sati)**	***V* [ml] (168 sati)**
1	2,54	13,8	13,5	13,5	9,0	9,0	3,4	3,4	3,4
2	3,35	13,1	6,0	5,0	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
3	4,00	12,7	6,4	5,5	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6
4	5,30	14,0	14,0	14,0	12,0	10,0	3,2	3,2	3,2
5	6,53	14,0	14,0	14,0	12,0	10,0	10,0	10,0	2,5
6	7,40	14,0	14,0	14,0	12,0	10,0	10,0	10,0	2,3
7	8,54	14,0	14,0	14,0	12,0	10,0	10,0	10,0	1,5
8	9,51	14,0	14,0	14,0	12,0	10,0	10,0	10,0	1,5
9	10,48	14,0	14,0	14,0	12,0	10,0	10,0	10,0	1,6
10	11,55	14,0	14,0	14,0	12,0	10,0	10,0	10,0	1,5

Pri pH vrijednosti suspenzije od otprilike 2,5 i 5,5-11,5 suspenzija je stabilna do 48 sati od početka sedimentacijskog testa, iako se pri pH vrijednosti 2,5 primjećuje blaga sedimentacija (tablica 4 i slika 25). Pri ostalim pH vrijednostima, suspenzija je nestabilna već nakon 2 sata. Nakon 96 sati od početka sedimentacijskog testa, sve vrijednosti suspenzije sa pH ispod 6,5 su nestabilne, dok je nakon 168 sati od početka ispitivanja suspenzija nestabilna pri svim pH vrijednostima.



Slika 25. Graduirane epruvete u kojima je 20 %-tna Al_2O_3 vodena suspenzija stabilizirana s 0,6 % Darvana nakon (A) 15 minuta, (B) 1 sat, (C) 2 sata, (D) 24 sata, (E) 48 sati, (F) 72 sata, (G) 96 sati i (H) 168 sati sedimentacije.

7.4. 20 %-tna Al_2O_3 vodena suspenzija stabilizirana s 0,2 % Dolapixa CE-64

U tablici 5 prikazane su očitane vrijednosti volumena sedimenta (*V*, ml) za 20 %-tnu Al_2O_3 vodenu suspenziju stabiliziranu s 0,2 % Dolapixa. Na slici 26 prikazane su graduirane epruvete za praćenje sedimentacije 20 %-tnih Al_2O_3 vodenih suspenzija stabiliziranih s 0,2 % Dolapixa pri različitim pH vrijednostima i različitim vremenskim intervalima očitavanja volumena sedimenta.

Tablica 5. Vrijednosti volumena sedimenta (*V*, ml) za 20 %-tnu Al_2O_3 vodenu suspenziju s 0,2 % Dolapixa (na masu suhe tvari)

epruveta	**pH**	***V* [ml] (15 min)**	***V* [ml] (1 sat)**	***V* [ml] (2 sata)**	***V* [ml] (24 sata)**	***V* [ml] (48 sati)**	***V* [ml] (72 sata)**	***V* [ml] (96 sati)**	***V* [ml] (168 sati)**
1	2,58	14,0	14,0	14,0	13,0	13,0	12,0	11,0	5,0
2	3,43	14,0	14,0	14,0	13,0	12,0	10,0	10,0	1,9
3	4,24	14,0	14,0	14,0	11,0	10,0	2,3	2,3	2,3
4	5,56	10,2	6,0	5,2	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
5	6,60	11,8	7,8	5,1	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
6	7,49	12,5	8,5	4,6	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2
7	8,49	14,0	14,0	14,0	12,0	9,0	2,5	2,5	2,5
8	9,31	14,0	14,0	14,0	12,0	11,0	11,0	2,2	2,2
9	10,33	14,0	14,0	14,0	12,0	11,0	11,0	2,0	2,0
10	11,33	14,0	14,0	14,0	2,4	2,3	2,3	2,3	2,3

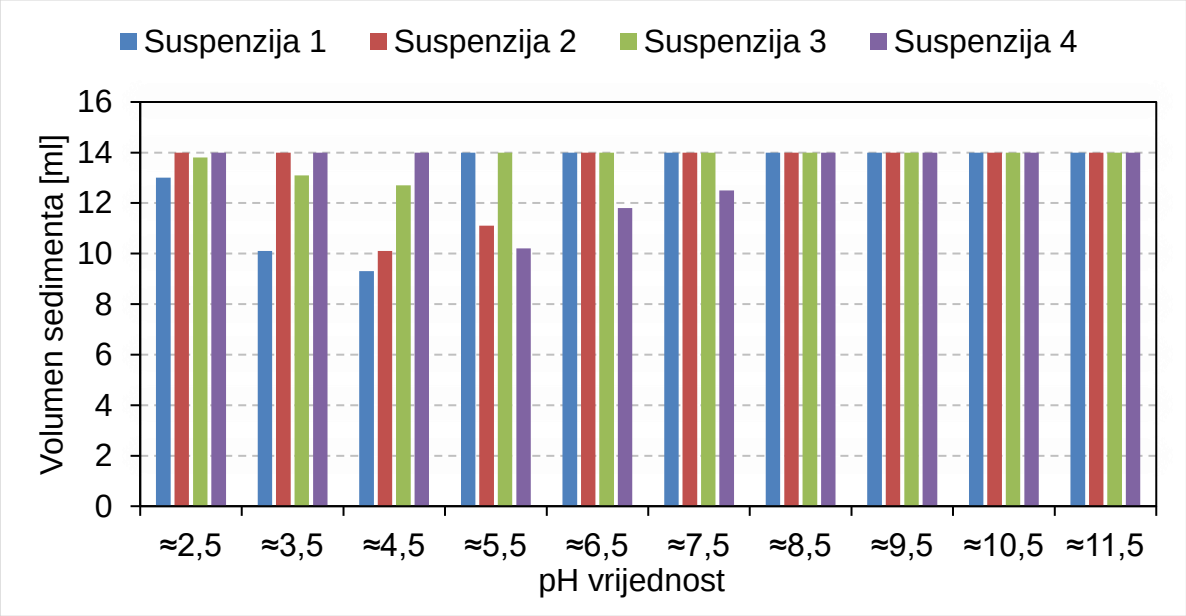
Iz rezultat prikazanih u tablici 5 i na slici 26 može se uočiti da 20 %-tna Al_2O_3 vodena suspenzija stabilizirana s 0,2 % Dolapixa pri pH vrijednostima od otprilike 5,5-7,5 je gotovo uvijek nestabilna, dok je pri svim ostalim pH vrijednostima stabilna do 2 sata od početka sedimentacije. Pri pH vrijednosti od otprilike 11,5 suspenzija je nestabilna nakon 24 sata od početka sedimentacije, dok je pri vrijednostima pH 2,5-4,5 i pH 9,5-10,5 stabilna. Protjecanjem vremena sedimentacije, suspenzija postaje nestabilna pri pojedinim pH vrijednostima, dok je nakon 168 sati sedimentacije nestabilna pri svim pH vrijednostima.



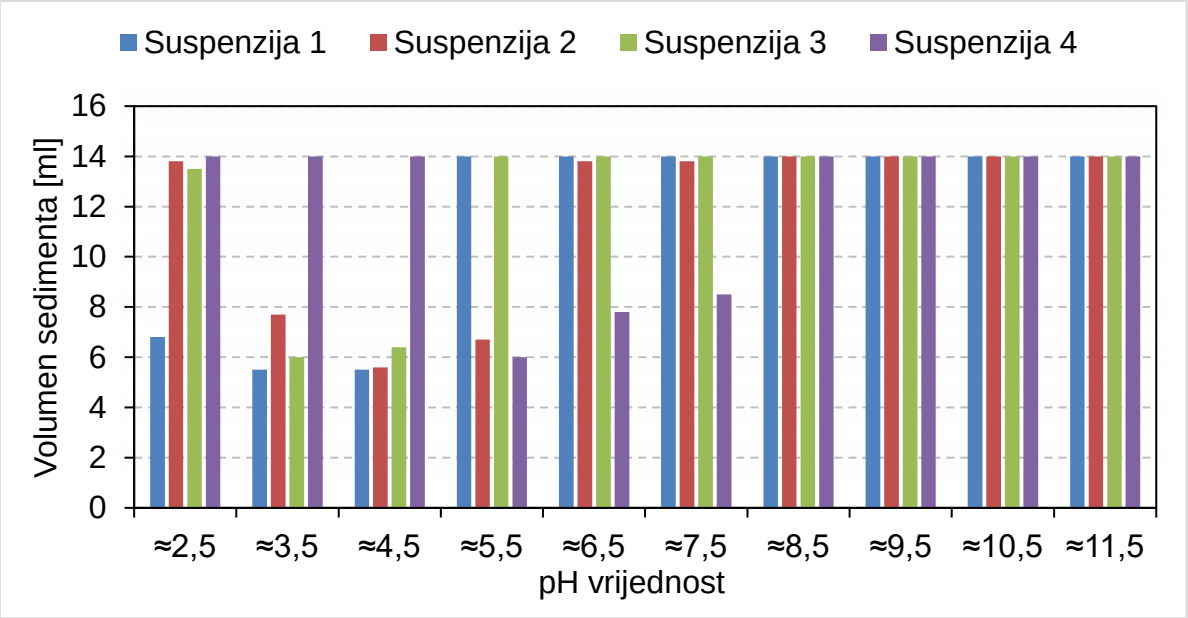
Slika 26. Graduirane epruvete u kojima je 20 %-tna Al_2O_3 vodena suspenzija stabilizirana s 0,2 % Dolapixa nakon (A) 15 minuta, (B) 1 sat, (C) 2 sata, (D) 24 sata, (E) 48 sati, (F) 72 sata, (G) 96 sati i (H) 168 sati sedimentacije

7.5. Grafički prikazi dobivenih rezultata

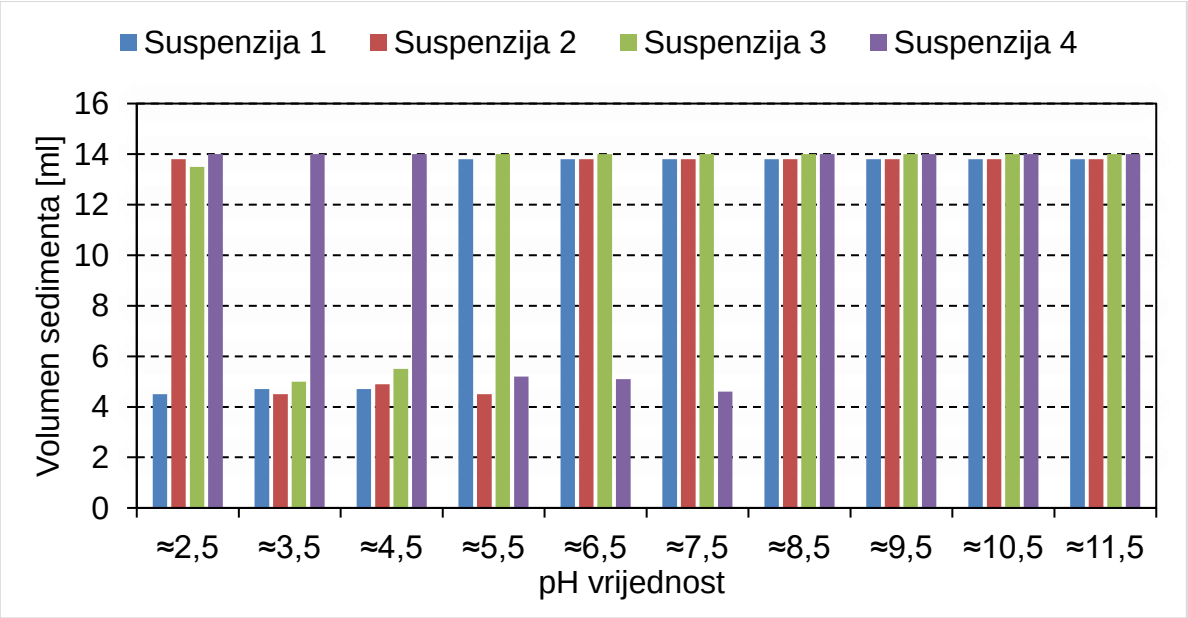
Na slikama 27-34 grafički je prikazana ovisnost volumena sedimenta o pH vrijednostima 20 %-tnih Al_2O_3 vodenih suspenzija, praćeno u vremenskim intervalima od 15 min, 1 sat, 2 sata, 24 sata, 48 sati, 72 sata, 96 sati i 168 sati.



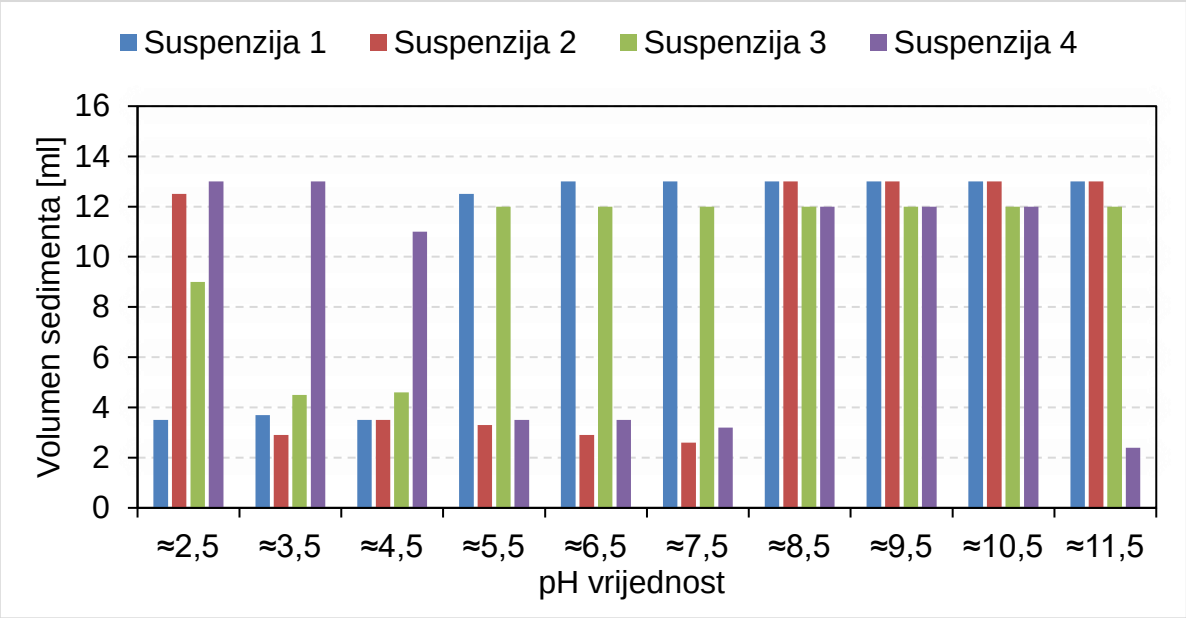
Slika 27. Usporedba volumena sedimenta 20 %-tnih Al_2O_3 suspenzija pri različitim pH vrijednostima suspenzija, nakon 15 minuta, stabilizirane s: 0,1 % Tirona (suspenzija 1), 0,1 % limunske kiseline (suspenzija 2), 0,6 % Darvana (suspenzija 3) i 0,2 % Dolapixa (suspenzija 4)



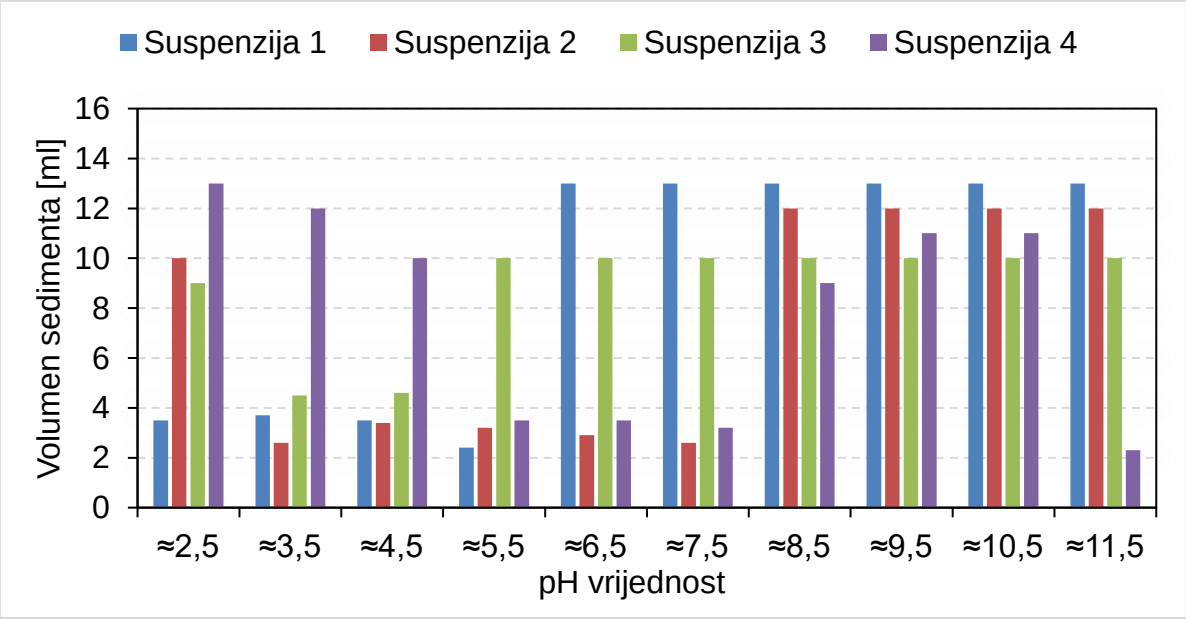
Slika 28. Usporedba volumena sedimenta 20 %-tnih Al_2O_3 suspenzija pri različitim pH vrijednostima suspenzija, nakon 1 sat, stabilizirane s: 0,1 % Tirona (suspenzija 1), 0,1 % limunske kiseline (suspenzija 2), 0,6 % Darvana (suspenzija 3) i 0,2 % Dolapixa (suspenzija 4)



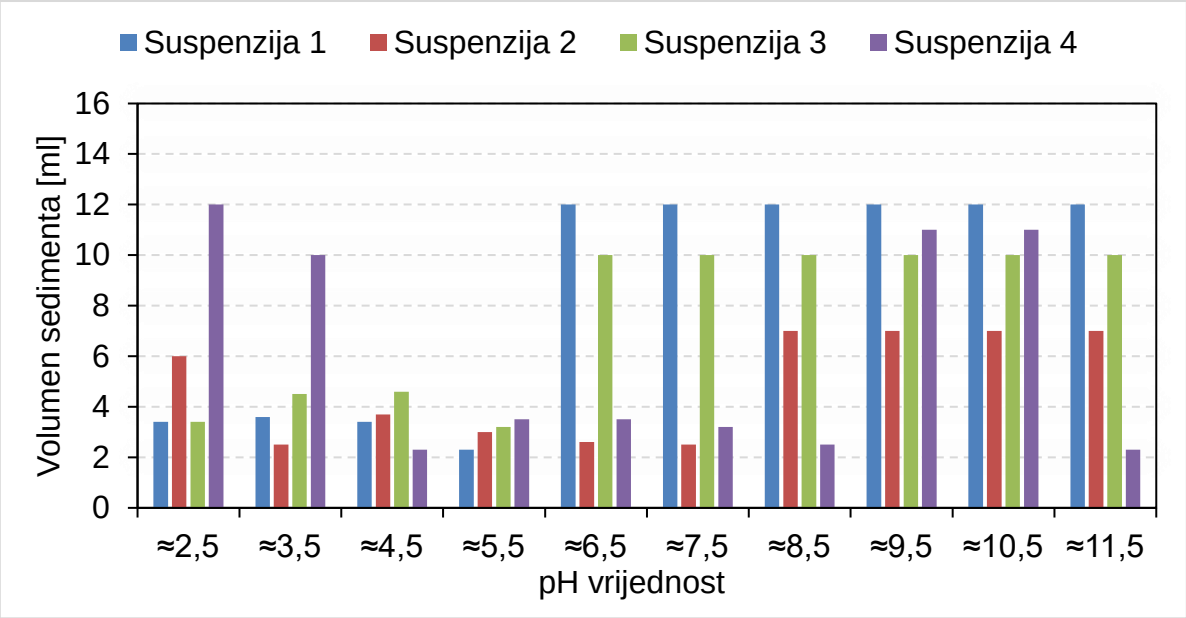
Slika 29. Usporedba volumena sedimenta 20 %-tnih Al_2O_3 suspenzija pri različitim pH vrijednostima suspenzija, nakon 2 sata, stabilizirane s: 0,1 % Tirona (suspenzija 1), 0,1 % limunske kiseline (suspenzija 2), 0,6 % Darvana (suspenzija 3) i 0,2 % Dolapixa (suspenzija 4)



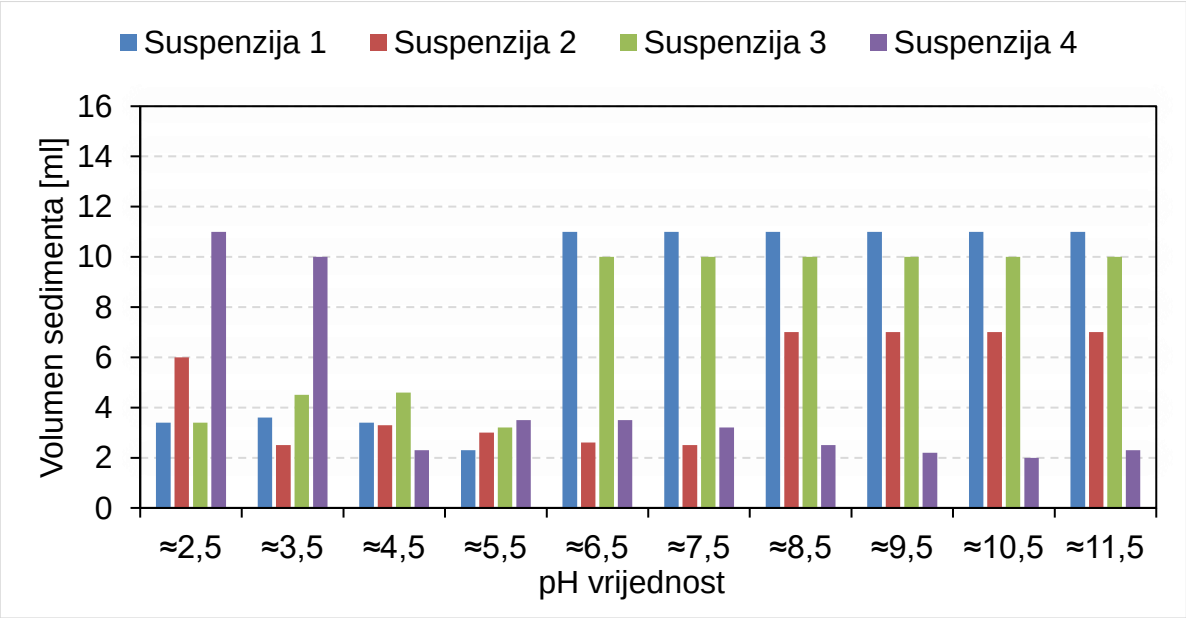
Slika 30. Usporedba volumena sedimenta 20 %-tnih Al_2O_3 suspenzija pri različitim pH vrijednostima suspenzija, nakon 24 sata, stabilizirane s: 0,1 % Tirona (suspenzija 1), 0,1 % limunske kiseline (suspenzija 2), 0,6 % Darvana (suspenzija 3) i 0,2 % Dolapixa (suspenzija 4)



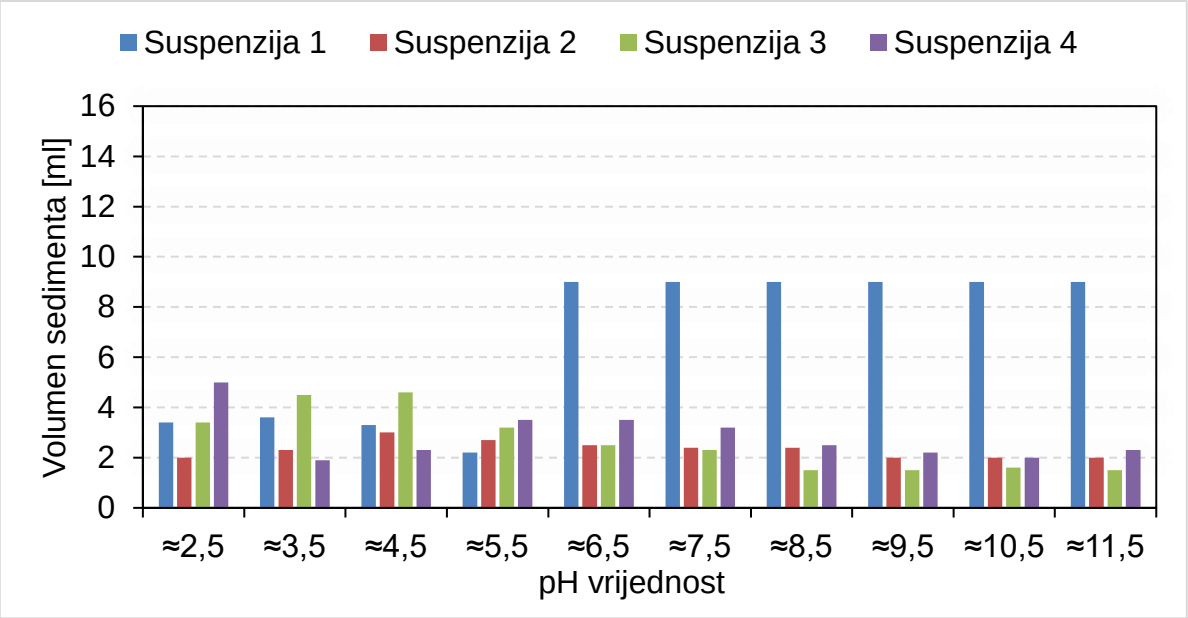
Slika 31. Usporedba volumena sedimenta 20 %-tnih Al_2O_3 suspenzija pri različitim pH vrijednostima suspenzija, nakon 48 sati, stabilizirane s: 0,1 % Tirona (suspenzija 1), 0,1 % limunske kiseline (suspenzija 2), 0,6 % Darvana (suspenzija 3) i 0,2 % Dolapixa (suspenzija 4)



Slika 32 Usporedba volumena sedimenta 20 %-tnih Al_2O_3 suspenzija pri različitim pH vrijednostima suspenzija, nakon 72 sata, stabilizirane s: 0,1 % Tirona (suspenzija 1), 0,1 % limunske kiseline (suspenzija 2), 0,6 % Darvana (suspenzija 3) i 0,2 % Dolapixa (suspenzija 4)



Slika 33. Usporedba volumena sedimenta 20 %-tnih Al_2O_3 suspenzija pri različitim pH vrijednostima suspenzija, nakon 96 sati, stabilizirane s: 0,1 % Tirona (suspenzija 1), 0,1 % limunske kiseline (suspenzija 2), 0,6 % Darvana (suspenzija 3) i 0,2 % Dolapixa (suspenzija 4)



Slika 34. Usporedba volumena sedimenta 20 %-tnih Al_2O_3 suspenzija pri različitim pH vrijednostima suspenzija, nakon 168 sati, stabilizirane s: 0,1 % Tirona (suspenzija 1), 0,1 % limunske kiseline (suspenzija 2), 0,6 % Darvana (suspenzija 3) i 0,2 % Dolapixa (suspenzija 4)

Na stabilnost 20 %-tne Al_2O_3 vodene suspenzije utječe vrsta disperzanta, pH vrijednost suspenzije i vrijeme sedimentacije što je vidljivo na slikama 27-34.

8. ZAKLJUČAK

U radu je ispitana stabilnost 20 %-tnih Al_2O_3 vodenih suspenzija sedimentacijskim testovima pri različitim pH vrijednostima suspenzija. Za stabilizaciju 20 %-tnih Al_2O_3 vodenih suspenzija korištena su četiri disperzanata: Tiron (natrijeva sol sulfonske kiseline), limunska kiselina, Darvan C-N (amonij polimetakrilat) i Dolapix CE-64 (polielektrolit na bazi karbonske kiseline). Optimalna količina svakog pojedinog disperzanata određena je u preliminarnim eksperimentima.

Na temelju provedenih ispitivanja može se zaključiti sljedeće:

- Tiron (natrijeva sol sulfonske kiseline) je pri pH vrijednostima od otprilike 7-12 pokazao da utječe pozitivno na stabilnost suspenzije i nakon 196 sati (7 dana) sedimentacije, iako najbolje rezultate pokazuje do 48 sati sedimentacije,
- Limunska kiselina utječe pozitivno na stabilnost suspenzije pri pH vrijednostima od otprilike 2 i 8-12 do 48 sati sedimentacije, nakon toga suspenzije postaju nestabilne,
- Darvan C-N (amonij polimetakrilat) pri pH vrijednostima od otprilike 3,5-4,5 nema utjecaja na stabilnost suspenzije, dok pri višim pH vrijednostima pozitivno utječe na stabilnost suspenzije do 96 sati sedimentacije, međutim, najbolji rezultati su dobiveni u intervalu do 24 sata sedimentacijskih testova, tj. 24 sata nakon priprave suspenzije,
- Dolapix CE-64 (polielektrolit na bazi karbonske kiseline) u intervalu do 2 sata sedimentacije pozitivno utječe na stabilnost suspenziju pri skoro svim pH vrijednostima osim pri pH vrijednostima od 5,5-7,5. Kako protječe vrijeme sedimentacije, tako se mijenja i stabilnost suspenzije sa Dolapixom, te na kraju mjerenja (nakon 168 sati) su sve suspenzije sedimentirane pri dnu epruvete, tj. došlo je do taloženja sedimenta.

Dobiveni rezultati pokazuju da na stabilnost 20 %-tne Al_2O_3 vodene suspenzije utječe vrsta disperzanta, pH vrijednost suspenzije i vrijeme sedimentacije. Za postupak oblikovanja keramičkih suspenzija lijevanjem bitno je odrediti pH vrijednost suspenzije i vrijeme trajanja procesa lijevanja, od pripave suspenzije do dobivanja sirovca, kako

bi se mogao izabrati odgovarajući disperzant na temelju grafova ovisnosti volumena sedimenta o pH vrijednosti suspenzije. Za vrijeme trajanja procesa izrade sirovca koji traje do 48 sati, uvijek je moguće odabrati barem jedan od testiranih disperzanata.

LITERATURA

1. Shi, F.: *Ceramic materials - Progress in Modern Ceramics*, Intech, Shandong Normal University, Kina, 2012.
2. Ćurković, L.: *Keramika, beton i drvo* - interne podloge za predavanja, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2012.
3. Filetin T., Kramer I.: *Tehnička keramika - Priručnik za primjenu*, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2004.
4. Watari, K.: *High Thermal Conductivity Non-Oxide Ceramics*, Journal of ceramics society of Japan, 109 [1], S7-S16, 2001.
5. Bearings Canada-online store, preuzeto na: https://www.bearingscanada.com/61902-Full-Ceramic-Bearing-Silicon-Nitride-p/61902-ceramic-nitride-15287.htm
6. Ćurković, L., Majić, M., Mulabdić, A.: *Analiza energetske bilance pri mjerenju Knoppove tvrdoće aluminij oksidne keramike*, International conference MATRIB 2011, 266-276, 2011.
7. Ćurković, L., Grilec, K., Kumić, I.: *Solid particle erosion behaviour of high purity alumina ceramics*, Ceramics International, 37, 29-35, 2011.
8. Ćurković, L.; Lalić, M.; Šolić, S.: *Analysis of the indentation size effect on the hardness of alumina ceramics using different models*, Kovove Materialy - Metallic Materials, 47, 89-93, 2009.
9. Energy Index, preuzeto na: http://www.energyindexwatch.com/wp-content/uploads/2018/08/Alumina-Ceramics-Market-620x420.jpg, 15.11.2018
10. Dundjer, M: *Izrada proizvoda od keramike,* preuzeto sa: https://www.ffri.hr/~mdundjer/Strojarska%20tehnologija%20II/03%20Izrada%20proizvoda%20od%20keramika.doc, 1.11.2018.
11. Kaiser, A., Lutz, R.: *Uniaxial hydraulic pressing as shaping technology for advanced ceramic products of larger size*, Interceram, 03-04, 230-234, 2011.
12. Carter, B. C., Norton, G. M.: *Ceramic materials, science and engineering,* Springer, New York, SAD, 2013.
13. Richerson, D. W.: *Modern Ceramics Engineering-Properties, Processing and Use in Design*, Marcel Dekker Inc., New York, SAD, 1982.

14. Heinrich, J. D., Gomes, C. M.: *Introduction to ceramics processing*, TU Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, Njemačka, 2014.
15. Slokar, Lj.: *Metalurgija praha i sinter materijali* - skripta, Sisak, 2015.
16. Stanimirović, I., Stanimirović, Z.: *Ceramic Injection Molding,* InTech, 2012
17. PTI Develop. Build, Inject, preuzeto na: http://polymertek.com/inject/ceramic-mim/process/, 18.11.2018
18. Chinn, R. E.: *Ceramography Preparation and Analysis of Ceramic Microstructures*, ASM International, SAD, 2002.
19. Majić Renjo, M.: *Poboljšanje svojstava Al_2O_3 keramike dodatkom nanočestica ZrO_2*, doktorska disertacija, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2016.
20. Grlić, Lj., Velimirović, M., *Kemija*, Panorama, Zagreb, 1967.
21. Tominić, I.: *Fizikalna kemija II* - nastavni tekst, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Sveučilište u Splitu, 2010.
22. Pejić, N.: Stabilnost i koagulacija, preuzeto na: https://supa.pharmacy.bg.ac.rs/assets/18325, 20.5.2016.
23. Majić Renjo, M.; Lalić, M.; Ćurković, L.; Matijašić, G.: *Rheological properties of aqueous alumina suspensions*, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, 43 (11), 979–983, 2012.
24. BYK ebooks, preuzeto sa: https://ebooks.byk.com/1/wetting-and-dispersing/steric-stabilization/, 27.11.2018.
25. Silver Colloids, preuzeto sa: http://www.silver-colloids.com/Tutorials/Intro/pcs11.html, 27.11.2018.
26. Wikimedia Commons, preuzeto sa: http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Electrosteric_Stabilization.png, 27.11.2018.
27. Zhang, X., Zhang, Y., Chen, H., Guo, L.: *Effect of pH on rheology of aqueous Al_2O_3/SiC colloidal system*, Journal of Advanced Ceramics,3, 125-131, 2014.
28. Markač, T.: *Stabilizacija koloidnih Al_2O_3 suspenzija koje sadrže reciklirani prah*, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2016.
29. Briscoe, B. J., Khan, A. U., Luckham, P. F.: *Optimising the Dispersion on an Alumina Suspension Using Commercial Polyvalent Electrolyte Dispersants*, Journal of the European Ceramic Society, 18, 2141-2147, 1998.
30. Ćurković, L., Majić Renjo, M., Župetić, R.: *Ispitivanje stabilnosti Al_2O_3 suspenzija sedimentacijskim testovima*, International conference MATRIB 2012, "Materials, Tribology, Recycling", 172-178, 2012.

31. Sever, I., Žmak, I., Ćurković, L., Švagelj, Z.: *Stabilization of highly concentrated alumina suspensions by different dispersants,* Transactions of FAMENA, 42, 61-70, 2018.
32. Singh, B.P., Bhattacharjee, S., Besra, L., Sengupta, D.K.: *Evaluation of dispersibility of aqueous alumina suspension in presence of Darvan C*, Ceramics International, 30 (6), 939–946, 2004.
33. Singh, B.P., Bhattacharjee, S., Besra, L., Sengupta, D.K.: *Electrokinetic and adsorption studies of alumina suspensions using Darvan C as dispersant*, Journal of Colloid and Interface Science, 289 (2), 592–596, 2005.
34. Gulicovski, J.J., Čerović, L.S., Milonjić, S.K.: *Rheology of alumina suspensions stabilized with Tiron,* Korea-Australia Rheology Journal, 20 (2), 65–71, 2008
35. Ćurković, L., Majić Renjo, M., Andrić, I.: *Priprava stabilne suspenzije za lijevanje kompozitne keramike*, International conference MATRIB 2012, "Materials, Tribology, Recycling", 1-9, 2012.