

Optimiranje otpornosti na koroziju visokočiste aluminijeve oksidne keramike

Ropuš, Ivana

Doctoral thesis / Disertacija

2021

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:235:692743>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-10**

Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu

Fakultet strojarstva i brodogradnje

Ivana Ropuš

**OPTIMIRANJE OTPORNOSTI NA KOROZIJU
VISOKOČISTE ALUMINIJEVE OKSIDNE
KERAMIKE**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2021.



Sveučilište u Zagrebu

Fakultet strojarstva i brodogradnje

Ivana Ropuš

**OPTIMIRANJE OTPORNOSTI NA KOROZIJU
VISOKOČISTE ALUMINIJEVE OKSIDNE
KERAMIKE**

DOKTORSKI RAD

Mentor:

prof. dr. sc. Lidija Ćurković

Zagreb, 2021.



Sveučilište u Zagrebu

Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture

Ivana Ropuš

**OPTIMIZATION OF CORROSION
RESISTANCE OF HIGH PURITY ALUMINA
CERAMICS**

DOCTORAL THESIS

Supervisor:

Lidija Čurković, PhD, Full professor

Zagreb, 2021

PODACI ZA BIBLIOGRAFSKU KARTICU

UDK:	620.193:666
Ključne riječi:	aluminijev oksid (Al_2O_3), konvencionalno sinteriranje, hibridno mikrovalno sinteriranje, mikrostruktura, mehanička svojstva, korozija keramike, metoda odzivnih površina
Znanstveno područje:	Tehničke znanosti
Znanstveno polje:	Strojarstvo
Institucija u kojoj je rad izrađen:	Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje
Mentor rada:	Prof. dr. sc. Lidija Čurković
Broj stranica:	159 + XLII
Broj tablica:	60
Broj slika:	88
Broj korištenih bibliografskih jedinica:	189
Datum obrane:	7. lipnja 2021.
Povjerenstvo:	Prof. dr.sc. Darko Landek, predsjednik Prof. dr. sc. Lidija Čurković, mentorica Prof. dr. sc. Stanislav Kurajica, član (Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije)
Institucija u kojoj je rad pohranjen:	Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje

*Scientia inflat, caritas vero aedificat (1 Cor 8,1).
Gloria discipuli gloria magistri.*

ZAHVALA

Istraživanja doktorskog rada provedena su u okviru projekta „Napredna monolitna i kompozitna keramika za zaštitu od trošenja i korozije“ (Projekt WECOR, IP2016-06-6000, voditelj projekta: prof. dr. sc. Lidija Ćurković) financiranog od strane Hrvatske zaklade za znanost.

Na kraju svog doktorskog studija želim zahvaliti svima koji su me na tome putu podržavali i učinili ovo razdoblje vrijednim iskustvom.

Najveća zahvala ide prof. dr. sc. Lidiji Ćurković, koja je snažnom voljom, bogatim znanjem i pronicljivošću uvijek nalazila put za pozitivan ishod, čak i kada je sve izgledao nemoguće. Hvala Vam na povjerenju, pruženoj prilici i uloženom trudu. Čast mi je biti Vaša doktorandica. Zahvaljujem članovima povjerenstva prof. dr. sc. Darku Landeku i prof. dr. sc. Stanislavu Kurajici na konstruktivnim komentarima danima tijekom izrade ovog rada te na profesionalnosti i ljudskosti.

Hvala Applied ceramics d.o.o., Sisak, na ustupanju i proizvodnji visokočistog Al_2O_3 granulata te oblikovanju hladnim izostatičkim prešanjem sirovaca korištenih u ovom istraživanju.

Hvala izv. prof. dr. sc. Hrvoju Cajneru na raspoloživosti i pomoći oko analize rezultata.

Hvala prof. dr. sc. Sandi Rončević i dr. sc. Ivanu Nemetu na brojnim mjerenjima provedenima na Kemijskom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu.

Hvala kolegama koji su mi pomogli s pripremom uzoraka i provedbom mjerenja nužnih za ovaj rad.

Zahvaljujem prof. dr. sc. Sanjinu Mahoviću, mentoru mog završnog i diplomskog rada, koji me prije svog odlaska u mirovinu potaknuo na upisivanje doktorata. Hvala prof. dr. sc. Vedranu Mudronji, koji me u tome podržavao, kao i prof. dr. sc. Mariu Essertu.

Hvala kolegama iz Energoatest zaštita d.o.o. na strpljenju, a posebno glavnom direktoru na razumijevanju i podršci od samog početka studiranja.

Hvala kolegama s FSB-a na tehničkoj, znanstvenoj i ljudskoj podršci, posebno Boži Bušetinčanu, Danielu Pugaru, Ivani Gabelica, Zrinki Švagelj, Marijani Majić Renjo. Zatim, hvala Milanu Vukšiću, Martini Kocijan, Tajani Horvat, Rei Veseli i mnogima s kojima sam imala prilike surađivati.

Hvala, Mattia, na znanstvenim raspravama i podršci. Hvala, Marta, na znanstvenoj, a posebno prijateljskoj podršci. Također, hvala i draga Bianca. Hvala, Simona, na divnoj prijateljskoj, studentskoj podršci.

Posebna zahvala za darovani život, povjerenje i podršku ide mojim divnim roditeljima. Hvala sestrama i šogorima na pruženoj podršci, a nećacima na nebrojenim ohrabrujućim osmijesima. Također, hvala na podršci baki i dedi - za 61. godišnjicu braka dočekali ste doktorat svoje unuke.

Hvala na pruženoj podršci obitelji, rodbini, kumovima i prijateljima u domovini Hrvatskoj i inozemstvu. Svojim postojanjem obogaćujete moj život.

Završit ću zahvalu riječima sv. Majke Tereze: „Neki ljudi su nam u život poslani kao blagoslov, a neki kao lekcija“.

Hvala svima na svemu.

Njemu.

SAŽETAK

U radu su oblikovani sirovci visokočiste aluminijske oksidne (Al_2O_3) keramike hladnim izostatičkim prešanjem. Ispitan je utjecaj konvencionalnog sinteriranja (električna peć) i nekonvencionalnog sinteriranja (hibridna mikrovalna peć) na mikrostrukturu, gustoću, mehanička svojstva (tvrdoća, žilavost, indeks krhkosti) i otpornost na koroziju Al_2O_3 keramike. Otpornost na koroziju Al_2O_3 keramike sinterirane konvencionalnim (EP- Al_2O_3) i nekonvencionalnim (MP- Al_2O_3) postupcima određena je izlaganjem različitim koncentracijama nitratne kiseline ($0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, $1,25 \text{ mol dm}^{-3}$ i 2 mol dm^{-3}) te različitim temperaturama (25 , 40 i $55 \text{ }^\circ\text{C}$) do 240 sati. Potom su određene masene koncentracije iona Al^{3+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Na^+ i Si^{4+} eluiranih iz Al_2O_3 keramike atomskom emisijskom spektrometrijom uz induktivno spregnutu plazmu.

Otpornost na koroziju Al_2O_3 keramike procijenjena je na temelju (i) mjerenja masenih koncentracija eluiranih iona, (ii) analize stupnjeva otapanja iona, (iii) određivanja konstanti brzina korozije, (iv) određivanja energija aktivacije i (v) postignutih mikrostruktura u dva postupka sinteriranja.

Za procjenu parametara otpornosti na koroziju u promatranom eksperimentalnom prostoru odabranog sustava „ispitni uzorak - korozivni medij“ korištena je metoda odzivnih površina. Izlaganje Al_2O_3 keramike korozivnom mediju provedeno je prema Box-Behnken planu pokusa. Potom je provedena analiza varijance EP- Al_2O_3 i MP- Al_2O_3 keramike kako bi se odredila značajnost pojedinih članova modela te su određene regresijske funkcije. Postupkom eksperimentalne optimizacije određeni su uvjeti postizanja maksimalne otpornosti na koroziju konvencionalno i nekonvencionalno sinterirane Al_2O_3 keramike.

Visokočista EP- Al_2O_3 keramika, s većim kristalnim zrnima i porama te manjom relativnom poroznošću, pokazuje bolju otpornost na koroziju pri višim koncentracijama HNO_3 , dok je MP- Al_2O_3 keramika, koja sadrži sitnija zrna i pore te višu relativnu poroznost, kemijski postojanija pri nižim koncentracijama HNO_3 .

Kiseli korozivni medij nije bitno utjecao na tvrdoću ispitivane Al_2O_3 keramike.

Dobivenim rezultatima potvrđena je hipoteza o mogućnosti proizvodnje visokočiste Al_2O_3 keramike konvencionalnim i nekonvencionalnim postupcima sinteriranja s povoljnom mikrostrukturom za primjenu u kiselom korozivnom mediju.

Ključne riječi: aluminijski oksid (Al_2O_3), konvencionalno sinteriranje, hibridno mikrovalno sinteriranje, mikrostruktura, mehanička svojstva, korozija keramike, metoda odzivnih površina

ABSTRACT

In this thesis, high purity alumina (Al_2O_3) ceramic green bodies were compacted by cold isostatic pressing (CIP). Impact of conventional (electric kiln) and nonconventional (hybrid microwave kiln) sintering on microstructure, density, mechanical properties (hardness, fracture toughness, brittleness index) and corrosion resistance of alumina ceramics was investigated.

Corrosion resistance of alumina ceramics sintered by conventional (EP- Al_2O_3) and non-conventional methods (MP- Al_2O_3) was determined by its exposure to different concentrations of nitric acid ($0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, $1,25 \text{ mol dm}^{-3}$ and 2 mol dm^{-3}) and different temperatures (25, 40 and $55 \text{ }^\circ\text{C}$) up to 240 h. Afterwards, mass concentrations of Al^{3+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Na^+ and Si^{4+} ions eluted from Al_2O_3 ceramics were determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES).

Corrosion resistance of Al_2O_3 ceramics was evaluated by (i) measurements of mass concentrations of eluted ions, (ii) analysis of degrees of dissolution of ions, (iii) determination of corrosion rate constants, (iv) determination of activation energies of the corrosion processes and (v) analysis of microstructures obtained by means of two sintering methods.

Response surface methodology was used for optimization of parameters within experimental “sample-corrosive media” area. Exposure of Al_2O_3 ceramics to corrosive media was conducted according to Box-Behnken design. Afterwards, analysis of variance of EP- Al_2O_3 and MP- Al_2O_3 ceramics was carried out to define the significance of each factor of the model and to determine regression functions. Optimization was used to determine the parameters to achieve maximal corrosion resistance of conventionally and non-conventionally sintered Al_2O_3 ceramics.

High purity EP- Al_2O_3 ceramics, containing bigger grains and pores, as well as lower relative porosity, showed higher corrosion resistance at higher concentrations of nitric acid, while MP- Al_2O_3 ceramics, containing smaller grains and pores, as well as higher relative porosity, showed higher chemical resistance at lower HNO_3 concentrations.

Acid corrosive media did not affect significantly the hardness of examined Al_2O_3 ceramics.

Obtained results confirmed hypothesis of this research that is possible to produce high purity alumina ceramics by conventional and non-conventional sintering methods with favourable microstructure for application in acid corrosive media.

Keywords: alumina (Al_2O_3), conventional sintering, hybrid microwave sintering, microstructure, mechanical properties, corrosion of ceramics, response surface methodology

SADRŽAJ

PODACI ZA BIBLIOGRAFSKU KARTICU	I
ZAHVALA.....	II
SAŽETAK.....	III
ABSTRACT	IV
SADRŽAJ	V
POPIS SLIKA	IX
POPIS TABLICA.....	XVII
POPIS OZNAKA I MJERNIH JEDINICA	XXII
POPIS KEMIJSKIH SIMBOLA I FORMULA	XXIV
POPIS KRATICA	XXV
1. UVOD.....	1
1.1. Obrazloženje i motivacija istraživanja	1
1.1. Cilj i hipoteza istraživanja.....	2
2. ALUMINIJEVA OKSIDNA KERAMIKA.....	4
2.1. Svojstva aluminijeve okside keramike	6
2.1.1. Primjena aluminijeve okside keramike.....	7
2.2. Dobivanje sirovine aluminijeva oksida	9
2.3. Proizvodnja keramike.....	9
2.3.1. Dobivanje granulata.....	9
2.3.2. Oblikovanje sirovaca	11
3. SINTERIRANJE KERAMIKE	12
3.1. Atomijski mehanizmi sinteriranja	13
3.1.1. Utjecaj veličine kristalnog zrna na svojstva keramike	15
3.2. Vrste sinteriranja	16
3.3. Konvencionalno sinteriranje	18
3.4. Nekonvencionalno sinteriranje.....	20
3.5. Mikrovalno sinteriranje	20
3.5.1. Primjeri primjene mikrovalnog sinteriranja različitih materijala	26
4. OTPORNOST KERAMIKE NA KOROZIJU	29
4.1. Vrste korozije keramike	29
4.2. Oblici korozije keramike.....	30
4.3. Kemijski mehanizmi korozije keramike s kristalnom strukturom	31

4.4.	Stupanj otapanja	33
4.5.	Brzina korozije	33
4.6.	Utjecaj temperature na brzinu kemijskih reakcija.....	34
4.7.	Ispitivanje korozije keramike	35
5.	STATISTIČKO MODELIRANJE KOROZIJSKIH PROCESA.....	37
5.1.	Metoda odzivnih površina	37
5.2.	Box-Behnken plan pokusa	39
6.	EKSPERIMENTALNI DIO	43
6.1.	Priprema granulata aluminijske oksida	43
6.2.	Karakterizacija sirovine i granulata aluminijske oksida	43
6.2.1.	Određivanje nasipne gustoće granulata aluminijske oksida	43
6.2.2.	Određivanje raspodjele veličine čestica granulata aluminijske oksida	44
6.2.3.	Određivanje faznog sastava sirovine i granulata aluminijske oksida.....	44
6.2.4.	Diferencijalna toplinska analiza (DTA) i termogravimetrijska analiza (TGA).....	44
6.2.5.	Analiza morfologije granulata aluminijske oksida.....	45
6.3.	Priprema uzoraka aluminijske oksidne keramike za ispitivanja	45
6.3.1.	Oblikovanje sirovaca aluminijske oksida hladnim izostatičkim prešanjem.....	45
6.3.2.	Mjerenje gustoće sirovaca aluminijske oksida	46
6.3.3.	Sinteriranje uzoraka aluminijske oksidne keramike.....	47
6.4.	Karakterizacija aluminijske oksidne keramike sinterirane konvencionalnim i nekonvencionalnim postupkom	48
6.4.1.	Određivanje skupljanja i gustoće sinteriranih uzoraka Al_2O_3 keramike	48
6.4.2.	Priprema sinteriranih Al_2O_3 uzoraka za keramografiju	49
6.4.3.	Mikrostruktura sinteriranih uzoraka Al_2O_3 keramike.....	50
6.4.4.	Tvrdoća aluminijske oksidne keramike	51
6.4.5.	Žilavost aluminijske oksidne keramike	55
6.4.6.	Indeks krhkosti aluminijske oksidne keramike	56
6.4.7.	Određivanje otpornosti na koroziju visokočiste aluminijske oksidne keramike	57
6.5.	Metoda analize rezultata odzivnim površinama.....	58
7.	REZULTATI I RASPRAVA.....	61
7.1.	Karakterizacija sirovine i granulata aluminijske oksida	61
7.1.1.	Kemijski sastav sirovine aluminijske oksida.....	61
7.1.2.	Nasipna gustoća granulata aluminijske oksida.....	61
7.1.3.	Raspodjela veličina čestica	61

7.1.4.	Fazni sastav sirovine i granulata aluminijske oksida	62
7.1.5.	Diferencijalna toplinska analiza (DTA) i termogravimetrijska analiza (TGA) sirovine i granulata aluminijske oksida	62
7.1.6.	Morfologija granulata aluminijske oksida.....	63
7.2.	Karakterizacija konvencionalno i nekonvencionalno sinteriranih uzoraka Al ₂ O ₃ keramike	64
7.2.1.	Skupljanje i gustoća uzoraka aluminijske oksidne keramike	64
7.2.2.	Mikrostruktura konvencionalno i nekonvencionalno sinteriranih uzoraka Al ₂ O ₃ keramike	66
7.2.3.	Tvrdoća aluminijske oksidne keramike.....	70
7.2.4.	Lomna žilavost aluminijske oksidne keramike	74
7.2.5.	Indeks krhkosti aluminijske oksidne keramike	76
7.3.	Rezultati ispitivanja otpornosti na koroziju aluminijske oksidne keramike sinterirane u električnoj i hibridnoj mikrovalnoj peći	77
7.3.1.	Stupnjevi otapanja aluminijske oksidne keramike sinterirane u električnoj i hibridnoj mikrovalnoj peći	87
7.3.2.	Konstanta brzine korozije aluminijske oksidne keramike sinterirane u električnoj i hibridnoj mikrovalnoj peći	101
7.3.3.	Određivanje energije aktivacije procesa korozije.....	107
7.4.	Statistička analiza.....	110
7.4.1.	Statistička analiza parametara količine otopljenih iona i gustoće Al ₂ O ₃ keramike prema Box-Behnken planu pokusa.....	110
7.4.2.	Statistička analiza parametara stupnjeva otapanja iona Al ₂ O ₃ keramike prema Box-Behnken planu pokusa.....	120
7.5.	Optimiranje.....	128
7.5.1.	Optimiranje parametara korozije u svrhu dobivanja minimalne količine otopljenih iona i maksimalne gustoće Al ₂ O ₃ keramike u nitratnoj kiselini	129
7.5.2.	Optimiranje parametara korozije u svrhu dobivanja minimalnih stupnjeva otapanja iona iz Al ₂ O ₃ keramike u nitratnoj kiselini.....	135
7.6.	Svojstva keramike nakon ispitivanja otpornosti na koroziju	140
8.	ZAKLJUČAK.....	142
9.	POPIS LITERATURE.....	146
10.	DODATAK.....	XXVI
	ŽIVOTOPIS	XXXIX

BIOGRAPHY.....	XL
POPIS OBJAVLJENIH RADOVA	XLI

POPIS SLIKA

Slika 2.1 Struktura α -Al ₂ O ₃ [30].....	5
Slika 2.2 Shematski prikaz dobivanja granulata sušenjem raspršivanjem [43].....	10
Slika 3.1 Pokretačke sile sinteriranja: (A) slobodna energija površine, (B) primijenjeni tlak i (C) kemijska reakcija [55].....	13
Slika 3.2 Atomski mehanizmi prijenosa mase u procesu sinteriranja [45].....	14
Slika 3.3 Ravnotežni oblik pore u polikristalnom čvrstom tijelu [45].....	15
Slika 3.4 Shematski prikaz ovisnosti veličine zrna i gustoće uz nadmećuće mehanizme zgušnjavanja i okrupnjavanja zrna [57].....	17
Slika 3.5 Prikaz stadija sinteriranja s naglaskom na promjene u strukturi pora: (A) rastresit prah, (B) početna faza stvaranja vratova među česticama, (C) međufaza – rast zrna i smanjenje pora i (D) završna faza [58]	17
Slika 3.6 Shematski prikaz zgušnjavanja i rasta zrna kod dvostupanjskog (TSS) i konvencionalnog jednostupanjskog sinteriranja (SSS) [61]	19
Slika 3.7 Dvostupanjski profil sinteriranja (A) s nižom temperaturom prvog stupnja sinteriranja i (B) s visokom temperaturom prvog stupnja sinteriranja [61]	20
Slika 3.8 Spektar elektromagnetskih valova [67]	21
Slika 3.9 Mikrovalovi u elektromagnetskom spektru [68]	21
Slika 3.10 Načini zagrijavanja u (A) konvencionalnoj i (B) mikrovalnoj peći [70]	22
Slika 3.11 Pretvorba energije tijekom mikrovalnog zagrijavanja: (A) električno polje, E, uzrokuje oscilacije nabijenih čestica i dipolnu polarizaciju unutar krutine (B) što dovodi do vibracija rešetke (C) koje su zatim „termalizirane“ uslijed proizvoljnih ravnotežnih toplinskih gibanja [56].....	23
Slika 3.12 Shematski prikaz interakcije materijala i mikrovalova [45].....	24
Slika 3.13 Raspodjela temperature u keramičkom materijalu sinteriranom (A) konvencionalnom, (B) mikrovalnom i (C) hibridnom mikrovalnom metodom (T_s – temperatura površine; T_i – unutarnja temperatura) [65].....	25
Slika 4.1 Shematski prikaz mehanizama otapanja keramike: (A) kongruentno otapanje (jednoliko povlačenje površine koja se otapa), (B) inkongruentno otapanje (nastajanje produkata kemijske reakcije na površini materijala), (C) inkongruentno otapanje površine materijala uz kemijsku reakciju između otapala i površine materijala, (D) otapanje natrija iz aluminosilikata reakcijama u kojima dolazi do izmjene iona [94]	31

Slika 5.1 Neki od uobičajenih planova pokusa u dvije dimenzije: (A) faktorski plan pokusa, (B) centralno kompoziti plan pokusa s $\alpha = 1$ (CCF), (C) centralno kompozitni plan pokusa s $\alpha > 1$ (CCD), (D) Box-Behnken plan pokusa [108]	38
Slika 5.2 3D prikaz Box-Behnken plana pokusa [112]	39
Slika 6.1 Izostatičko prešanje s područjima različitog zgušnjavanja (crvena područja) [27]	46
Slika 6.2 Sirovci Al_2O_3 nakon hladnog izostatičkog prešanja.....	46
Slika 6.3 Peći korištene za sinteriranje u ovom istraživanju: (A) laboratorijska visokotemperaturna električna peć i (B) hibridna mikrovalna peć.....	47
Slika 6.4 Skica indentora i otiska kod Vickersove metode [134].....	51
Slika 6.5 Shematski prikaz utjecaja opterećenja na tvrdoću [123, 140].....	53
Slika 6.6 Prikaz (A) Palmqvistove i (B) medijan pukotine prije i poslije uklanjanja površinskog sloja otiska [35]	56
Slika 6.7 Shematski prikaz ispitivanja otpornosti na koroziju visokočiste aluminijske oksidne keramike prema Box-Behnken planu pokusa.....	60
Slika 7.1 Raspodjela veličine čestica granulata Al_2O_3 dobivenih sušenjem raspršivanjem	61
Slika 7.2 Difraktogrami (A) sirovine Al_2O_3 i (B) Al_2O_3 granulata	62
Slika 7.3 DTA/TGA termogram sirovine i granulata aluminijske oksida.....	63
Slika 7.4 Morfologija Al_2O_3 granula pri povećanju od (A) 200 \times , (B) 400 \times i (C) 800 \times	63
Slika 7.5 Uzorci korišteni u ovom istraživanju: (A) strojno obrađeni Al_2O_3 sirovac (uzorak prije sinteriranja), (B) Al_2O_3 keramika sinterirana u hibridnoj mikrovalnoj peći i (C) električnoj peći.....	64
Slika 7.6 Uzorci aluminijske oksida sinterirani konvencionalnom (električna peć, EP) i nekonvencionalnom (hibridna mikrovalna peć, MP) metodom: (A) radijalno skupljanje, (B) aksijalno skupljanje, (C) gustoća sirovaca i sinteriranih uzoraka.....	65
Slika 7.7 SEM snimke prijelomne površine uzorka Al_2O_3 keramike sinteriranih konvencionalnim postupkom u električnoj peći s povećanjem (A) 2500 \times i (B) 6000 \times te nekonvencionalnim postupkom u hibridnoj mikrovalnoj peći s povećanjem (C) 2500 \times i (D) 6000 \times	67
Slika 7.8 SEM snimke mikrostrukture uzoraka Al_2O_3 keramike sinterirane u električnoj peći s povećanjem (A) 2500 \times i (B) 6000 \times te u hibridnoj mikrovalnoj peći s povećanjem (A) 2500 \times i (B) 6000 \times nakon toplinskog nagrizanja	68

Slika 7.9 Prikaz nejednolike veličine zrna, pora i granica zrna (A) EP-Al ₂ O ₃ i (B) MP-Al ₂ O ₃ keramike (crvenom bojom su označena zrna, a plavom bojom pore).....	69
Slika 7.10 Usporedba vrijednosti Vickersove tvrdoće (<i>HV</i>) ovisno o primijenjenom opterećenju (<i>F</i> , <i>N</i>) za Al ₂ O ₃ keramiku sinteriranu u električnoj (EP-Al ₂ O ₃) i hibridnoj mikrovalnoj peći (MP-Al ₂ O ₃) (srednja vrijednost i eksperimentalno standardno odstupanje)	70
Slika 7.11 Parametri Vickersove tvrdoće analizirani Meyerovim zakonom za Al ₂ O ₃ keramiku sinteriranu u (A) električnoj (EP-Al ₂ O ₃) i (B) hibridnoj mikrovalnoj peći (MP-Al ₂ O ₃).....	71
Slika 7.12 Parametri Vickersove tvrdoće analizirani prema modelu otpornosti razmjernom svojstvima uzorka (PSR) za Al ₂ O ₃ keramiku sinteriranu u (A) električnoj (EP-Al ₂ O ₃) i (B) hibridnoj mikrovalnoj peći (MP-Al ₂ O ₃)	72
Slika 7.13 Parametri Vickersove tvrdoće analizirani prema modificiranom modelu otpornosti razmjernom svojstvima uzorka (MPSR) za Al ₂ O ₃ keramiku sinteriranu u (A) električnoj (EP-Al ₂ O ₃) i (B) hibridnoj mikrovalnoj peći (MP-Al ₂ O ₃)	72
Slika 7.14 Karakteristične veličine na otisku nakon mjerenja tvrdoće prema metodi Vickers kod krhkih materijala [155].....	74
Slika 7.15. Usporedba vrijednosti lomne žilavosti (<i>K_{1c}</i> , MPa m ^{1/2}) za Al ₂ O ₃ keramiku sinteriranu u električnoj peći (EP-Al ₂ O ₃) i hibridnoj mikrovalnoj peći (MP-Al ₂ O ₃) prema različitim modelima za Palmqvist pukotine	76
Slika 7.16 Usporedba vrijednosti indeksa krhkosti (<i>B_i</i> , μm ^{-1/2}) za Al ₂ O ₃ keramiku sinteriranu u električnoj peći (EP-Al ₂ O ₃) i hibridnoj mikrovalnoj peći (MP-Al ₂ O ₃) prema različitim modelima za Palmqvist pukotine	77
Slika 7.17 Ovisnost količine (A) Al ³⁺ , (B) Ca ²⁺ , (C) Fe ³⁺ , (D) Mg ²⁺ i (E) Na ⁺ eluiranih iona u HNO ₃ o vremenu izloženosti Al ₂ O ₃ keramike sinterirane u električnoj peći (EP-Al ₂ O ₃) za koncentracije HNO ₃ 0,5 mol dm ⁻³ , 1,25 mol dm ⁻³ , 2 mol dm ⁻³ pri 25 °C	Pogreška! Knjižna oznaka nije definirana.
Slika 7.18 Ovisnost količine (A) Al ³⁺ , (B) Ca ²⁺ , (C) Fe ³⁺ , (D) Mg ²⁺ i (E) Na ⁺ eluiranih iona u HNO ₃ o vremenu izloženosti Al ₂ O ₃ keramike sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP-Al ₂ O ₃) za koncentracije HNO ₃ 0,5 mol dm ⁻³ , 1,25 mol dm ⁻³ , 2 mol dm ⁻³ pri 25 °C	80
Slika 7.19 Ovisnost količine (A) Al ³⁺ , (B) Ca ²⁺ , (C) Fe ³⁺ , (D) Mg ²⁺ i (E) Na ⁺ eluiranih iona iz Al ₂ O ₃ keramike sinterirane u električnoj peći (EP-Al ₂ O ₃) o vremenu izloženosti u 0,5 mol dm ⁻³ HNO ₃ pri temperaturama 25 °C, 40 °C, 55 °C.....	81

- Slika 7.20** Ovisnost količine (A) Al^{3+} , (B) Ca^{2+} , (C) Fe^{3+} , (D) Mg^{2+} i (E) Na^+ eluiranih iona iz Al_2O_3 keramike sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP- Al_2O_3) o vremenu izloženosti u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ HNO_3 pri temperaturama $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $40 \text{ }^\circ\text{C}$, $55 \text{ }^\circ\text{C}$ 82
- Slika 7.21** Usporedba količina eluiranih iona iz Al_2O_3 keramike pri temperaturi od $25 \text{ }^\circ\text{C}$ u otopini HNO_3 koncentracije (A) $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, (B) $1,25 \text{ mol dm}^{-3}$ i (C) 2 mol dm^{-3} za uzorke sinterirane u električnoj peći (EP- Al_2O_3) te (D) $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, (E) $1,25 \text{ mol dm}^{-3}$ i (F) 2 mol dm^{-3} za uzorke sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP- Al_2O_3)..... 84
- Slika 7.22** Usporedba količina eluiranih iona iz Al_2O_3 keramike pri temperaturi od $40 \text{ }^\circ\text{C}$ u otopini HNO_3 koncentracije (A) $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, (B) $1,25 \text{ mol dm}^{-3}$ i (C) 2 mol dm^{-3} za uzorke sinterirane u električnoj peći (EP- Al_2O_3) te (D) $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, (E) $1,25 \text{ mol dm}^{-3}$ i (F) 2 mol dm^{-3} za uzorke sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP- Al_2O_3)..... 85
- Slika 7.23** Usporedba količina eluiranih iona iz Al_2O_3 keramike pri temperaturi od $55 \text{ }^\circ\text{C}$ u otopini HNO_3 koncentracije (A) $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, (B) $1,25 \text{ mol dm}^{-3}$ i (C) 2 mol dm^{-3} za uzorke sinterirane u električnoj peći (EP- Al_2O_3) te (D) $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, (E) $1,25 \text{ mol dm}^{-3}$ i (F) 2 mol dm^{-3} za uzorke sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP- Al_2O_3)..... 86
- Slika 7.24** Stupanj otapanja (γ) Al^{3+} iz Al_2O_3 keramike sinterirane u električnoj peći (EP- Al_2O_3) ovisno o vremenu izloženosti, pri različitim temperaturama: (A) $25 \text{ }^\circ\text{C}$, (B) $40 \text{ }^\circ\text{C}$, (C) $55 \text{ }^\circ\text{C}$ i koncentracijama HNO_3 : (D) $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, (E) $1,25 \text{ mol dm}^{-3}$, (F) 2 mol dm^{-3} 90
- Slika 7.25** Stupanj otapanja (γ) Al^{3+} iz Al_2O_3 keramike sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP- Al_2O_3) ovisno o vremenu izloženosti, pri različitim temperaturama: (A) $25 \text{ }^\circ\text{C}$, (B) $40 \text{ }^\circ\text{C}$, (C) $55 \text{ }^\circ\text{C}$ i koncentracijama HNO_3 : (D) $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, (E) $1,25 \text{ mol dm}^{-3}$, (F) 2 mol dm^{-3} 91
- Slika 7.26** Stupanj otapanja (γ) Ca^{2+} iz Al_2O_3 keramike sinterirane u električnoj peći (EP- Al_2O_3) ovisno o vremenu izloženosti, pri različitim temperaturama: (A) $25 \text{ }^\circ\text{C}$, (B) $40 \text{ }^\circ\text{C}$, (C) $55 \text{ }^\circ\text{C}$ i koncentracijama HNO_3 : (D) $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, (E) $1,25 \text{ mol dm}^{-3}$, (F) 2 mol dm^{-3} 92
- Slika 7.27** Stupanj otapanja (γ) Ca^{2+} iz Al_2O_3 keramike sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP- Al_2O_3) ovisno o vremenu izloženosti, pri različitim temperaturama: (A) $25 \text{ }^\circ\text{C}$, (B) $40 \text{ }^\circ\text{C}$, (C) $55 \text{ }^\circ\text{C}$ i koncentracijama HNO_3 : (D) $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, (E) $1,25 \text{ mol dm}^{-3}$, (F) 2 mol dm^{-3} 93

- Slika 7.28** Stupanj otapanja (χ) Fe^{3+} iz Al_2O_3 keramike sinterirane u električnoj peći (EP- Al_2O_3) ovisno o vremenu izloženosti, pri različitim temperaturama: (A) 25 °C, (B) 40 °C, (C) 55 °C i koncentracijama HNO_3 : (D) 0,5 mol dm^{-3} , (E) 1,25 mol dm^{-3} , (F) 2 mol dm^{-3} 94
- Slika 7.29** Stupanj otapanja (χ) Fe^{3+} iz Al_2O_3 keramike sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP- Al_2O_3) ovisno o vremenu izloženosti, pri različitim temperaturama: (A) 25 °C, (B) 40 °C, (C) 55 °C i koncentracijama HNO_3 : (D) 0,5 mol dm^{-3} , (E) 1,25 mol dm^{-3} , (F) 2 mol dm^{-3} 95
- Slika 7.30** Stupanj otapanja (χ) Mg^{2+} iz Al_2O_3 keramike sinterirane u električnoj peći (EP- Al_2O_3) ovisno o vremenu izloženosti, pri različitim temperaturama: (A) 25 °C, (B) 40 °C, (C) 55 °C i koncentracijama nitratne kiseline: (D) 0,5 mol dm^{-3} , (E) 1,25 mol dm^{-3} , (F) 2 mol dm^{-3} 96
- Slika 7.31** Stupanj otapanja (χ) Mg^{2+} iz Al_2O_3 keramike sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP- Al_2O_3) ovisno o vremenu izloženosti, pri različitim temperaturama: (A) 25 °C, (B) 40 °C, (C) 55 °C i koncentracijama HNO_3 : (D) 0,5 mol dm^{-3} , (E) 1,25 mol dm^{-3} , (F) 2 mol dm^{-3} 97
- Slika 7.32** Stupanj otapanja (χ) Na^+ iz Al_2O_3 keramike sinterirane u električnoj peći (EP- Al_2O_3) ovisno o vremenu izloženosti, pri različitim temperaturama: (A) 25 °C, (B) 40 °C, (C) 55 °C i koncentracijama HNO_3 : (D) 0,5 mol dm^{-3} , (E) 1,25 mol dm^{-3} , (F) 2 mol dm^{-3} 98
- Slika 7.33** Stupanj otapanja (χ) Na^+ iz Al_2O_3 keramike sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP- Al_2O_3) ovisno o vremenu izloženosti, pri različitim temperaturama: (A) 25 °C, (B) 40 °C, (C) 55 °C i koncentracijama HNO_3 : (D) 0,5 mol dm^{-3} , (E) 1,25 mol dm^{-3} , (F) 2 mol dm^{-3} 99
- Slika 7.34** Ovisnost ukupne količine eluiranih iona iz Al_2O_3 keramike o vremenu izloženosti pri temperaturama od 25 °C, 40 °C i 55 °C u otopini HNO_3 koncentracije (A) 0,5 mol dm^{-3} , (B) 1,25 mol dm^{-3} , (C) 2 mol dm^{-3} za uzorke sinterirane u električnoj peći (EP- Al_2O_3)..... 102
- Slika 7.35** Ovisnost ukupne količine eluiranih iona iz Al_2O_3 keramike o vremenu izloženosti pri temperaturama od 25 °C, 40 °C i 55 °C u otopini HNO_3 koncentracije (A) 0,5 mol dm^{-3} , (B) 1,25 mol dm^{-3} , (C) 2 mol dm^{-3} za uzorke sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP- Al_2O_3)..... 103
- Slika 7.36** Ovisnost kvadrata ukupne količine eluiranih iona u otopini HNO_3 o vremenu izloženosti Al_2O_3 keramike sinterirane u električnoj peći (EP- Al_2O_3) za

- koncentracije HNO_3 : (A) $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, (B) $1,25 \text{ mol dm}^{-3}$ i (C) 2 mol dm^{-3} pri temperaturama od $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $40 \text{ }^\circ\text{C}$ i $55 \text{ }^\circ\text{C}$ 104
- Slika 7.37** Ovisnost kvadrata ukupne količine eluiranih iona po jedinici površine u HNO_3 o vremenu izloženosti Al_2O_3 keramike sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP- Al_2O_3) za koncentracije HNO_3 : (A) $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, (B) $1,25 \text{ mol dm}^{-3}$ i (C) 2 mol dm^{-3} pri tri temperaturama od $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $40 \text{ }^\circ\text{C}$ i $55 \text{ }^\circ\text{C}$ 106
- Slika 7.38** Ukupna količina eluiranih iona ovisno o temperaturi u različitim koncentracijama HNO_3 iz Al_2O_3 keramike sinterirane u električnoj peći (EP- Al_2O_3)..... 107
- Slika 7.39** Arrheniusova ovisnost ukupne količine eluiranih iona iz Al_2O_3 keramike sinterirane u električnoj peći (EP- Al_2O_3) o recipročnoj vrijednosti temperature u K za tri koncentracije HNO_3 108
- Slika 7.40** Ukupna količina eluiranih iona ovisno o temperaturi u različitim koncentracijama HNO_3 iz Al_2O_3 keramike sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP- Al_2O_3) 109
- Slika 7.41** Arrheniusova ovisnost ukupne količine eluiranih iona iz Al_2O_3 keramike sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP- Al_2O_3) o recipročnoj vrijednosti temperature u K za tri koncentracije nitratne kiseline (HNO_3) 109
- Slika 7.42** Konturni dijagrami količina eluiranih iona (A) Al^{3+} , (B) Ca^{2+} , (C) Fe^{3+} , (D) Mg^{2+} i (E) Na^+ iz Al_2O_3 keramike te (F) gustoće Al_2O_3 keramike sinterirane u električnoj peći (EP- Al_2O_3) nakon izlaganja u HNO_3 u ovisnosti o koncentraciji i temperaturi pri konstantnom vremenu 132 h..... 113
- Slika 7.43** Konturni dijagrami količina eluiranih iona (A) Al^{3+} , (B) Ca^{2+} , (C) Fe^{3+} , (D) Mg^{2+} i (E) Na^+ iz Al_2O_3 keramike te (F) gustoće Al_2O_3 keramike sinterirane u električnoj peći (EP- Al_2O_3) nakon izlaganja u HNO_3 u ovisnosti o vremenu i temperaturi pri konstantnoj koncentraciji HNO_3 $1,25 \text{ mol dm}^{-3}$ 114
- Slika 7.44** Konturni dijagrami količina eluiranih iona (A) Al^{3+} , (B) Ca^{2+} , (C) Fe^{3+} , (D) Mg^{2+} i (E) Na^+ iz Al_2O_3 keramike te (F) gustoće Al_2O_3 keramike sinterirane u električnoj peći (EP- Al_2O_3) nakon izlaganja u HNO_3 u ovisnosti o vremenu i koncentraciji HNO_3 pri konstantnoj temperaturi $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 115
- Slika 7.45** Konturni dijagrami količina eluiranih iona (A) Al^{3+} , (B) Ca^{2+} , (C) Fe^{3+} , (D) Mg^{2+} i (E) Na^+ iz Al_2O_3 keramike te (F) gustoće Al_2O_3 keramike sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP- Al_2O_3) nakon izlaganja u HNO_3 u ovisnosti o koncentraciji i temperaturi pri konstantnom vremenu 132 h 116
- Slika 7.46** Konturni dijagrami količina eluiranih iona (A) Al^{3+} , (B) Ca^{2+} , (C) Fe^{3+} , (D) Mg^{2+} i (E) Na^+ iz Al_2O_3 keramike te (F) gustoće Al_2O_3 keramike sinterirane u hibridnoj

- mikrovalnoj peći (MP-Al₂O₃) nakon izlaganja u HNO₃ u ovisnosti o vremenu i temperaturi pri konstantnoj koncentraciji HNO₃ 1,25 mol dm⁻³ 117
- Slika 7.47** Konturni dijagrami količina eluiranih iona (A) Al³⁺, (B) Ca²⁺, (C) Fe³⁺, (D) Mg²⁺ i (E) Na⁺ iz aluminijske oksidne (Al₂O₃) keramike te (F) gustoće Al₂O₃ keramike sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP-Al₂O₃) nakon izlaganja u HNO₃ u ovisnosti o vremenu i koncentraciji HNO₃ pri konstantnoj temperaturi 40°C 118
- Slika 7.48** 3D dijagrami stupnjeva otapanja (A) Al³⁺, (B) Ca²⁺, (C) Fe³⁺, (D) Mg²⁺ i (E) Na⁺ iona iz Al₂O₃ keramike sinterirane u električnoj peći (EP-Al₂O₃) u ovisnosti o koncentraciji HNO₃ i temperaturi pri konstantnom vremenu 132 h 122
- Slika 7.49** 3D dijagrami stupnjeva otapanja (A) Al³⁺, (B) Ca²⁺, (C) Fe³⁺, (D) Mg²⁺ i (E) Na⁺ iona iz Al₂O₃ keramike sinterirane u električnoj peći (EP-Al₂O₃) u ovisnosti o vremenu i temperaturi pri konstantnoj koncentraciji HNO₃ 1,25 mol dm⁻³ 123
- Slika 7.50** 3D dijagrami stupnjeva otapanja (A) Al³⁺, (B) Ca²⁺, (C) Fe³⁺, (D) Mg²⁺ i (E) Na⁺ iona iz Al₂O₃ keramike sinterirane u električnoj peći (EP-Al₂O₃) u ovisnosti o vremenu i koncentraciji HNO₃ pri konstantnoj temperaturi 40 °C 124
- Slika 7.51** 3D dijagrami stupnjeva otapanja (A) Al³⁺, (B) Ca²⁺, (C) Fe³⁺, (D) Mg²⁺ i (E) Na⁺ iona iz Al₂O₃ keramike sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP-Al₂O₃) u ovisnosti o koncentraciji HNO₃ i temperaturi pri konstantnom vremenu 132 h 125
- Slika 7.52** 3D dijagrami stupnjeva otapanja (A) Al³⁺, (B) Ca²⁺, (C) Fe³⁺, (D) Mg²⁺ i (E) Na⁺ iona iz Al₂O₃ keramike sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP-Al₂O₃) u ovisnosti o vremenu i temperaturi pri konstantnoj koncentraciji HNO₃ 1,25 mol dm⁻³ 126
- Slika 7.53** 3D dijagrami stupnjeva otapanja (A) Al³⁺, (B) Ca²⁺, (C) Fe³⁺, (D) Mg²⁺ i (E) Na⁺ iona iz Al₂O₃ keramike sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP-Al₂O₃) u ovisnosti o vremenu i koncentraciji HNO₃ pri konstantnoj temperaturi 40 °C... 127
- Slika 7.54** Funkcija poželjnosti količina eluiranih iona i gustoće Al₂O₃ keramike sinterirane u električnoj peći (EP-Al₂O₃) u ovisnosti o (A) koncentraciji HNO₃ i temperaturi pri konstantnom vremenu 24 h, (B) temperaturi i vremenu pri konstantnoj koncentraciji HNO₃ 0,5 mol dm⁻³, (C) koncentraciji HNO₃ i vremenu pri konstantnoj temperaturi 25 °C 130
- Slika 7.55** Funkcija poželjnosti količina iona i gustoće Al₂O₃ keramike sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP-Al₂O₃) u ovisnosti o (A) koncentraciji nitratne kiseline (HNO₃) i temperaturi pri konstantnom vremenu 24 h, (B) temperaturi i vremenu pri

- konstantnoj koncentraciji HNO_3 $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, (C) koncentraciji HNO_3 i vremenu pri konstantnoj temperaturi $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 131
- Slika 7.56** Funkcija poželjnosti stupnjeva otapanja iona Al_2O_3 keramike sinterirane u električnoj peći (EP- Al_2O_3) u ovisnosti o (A) koncentraciji HNO_3 i temperaturi pri konstantnom vremenu 24 h, (B) temperaturi i vremenu pri konstantnoj koncentraciji HNO_3 2 mol dm^{-3} , (C) koncentraciji HNO_3 i vremenu pri konstantnoj temperaturi $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 136
- Slika 7.57** Funkcija poželjnosti stupnjeva otapanja iona Al_2O_3 keramike sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP- Al_2O_3) u ovisnosti o (A) koncentraciji HNO_3 i temperaturi pri konstantnom vremenu 24 h, (B) temperaturi i vremenu pri konstantnoj koncentraciji HNO_3 $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, (C) koncentraciji HNO_3 i vremenu pri konstantnoj temperaturi $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 137
- Slika 7.58** Usporedba vrijednosti gustoće Al_2O_3 keramike sinterirane u električnoj (EP) i hibridnoj mikrovalnoj peći (MP) prije i poslije ispitivanja kemijske postojanosti 10 dana u 2 mol dm^{-3} HNO_3 pri $55 \text{ }^\circ\text{C}$ (srednje vrijednosti i standardno odstupanje) 141
- Slika 7.59** Usporedba vrijednosti tvrdoće (HV_5) Al_2O_3 keramike sinterirane u električnoj (EP) i hibridnoj mikrovalnoj peći (MP) prije i poslije ispitivanja korozijske otpornosti u 2 mol dm^{-3} HNO_3 pri $55 \text{ }^\circ\text{C}$ (srednje vrijednosti i standardno odstupanje) 141
- Slika 10.1** Test ostataka u papiru vjerojatnosti normalne raspodjele za količinu eluiranih iona (A) Al^{3+} , (B) Ca^{2+} , (C) Fe^{3+} , (D) Mg^{2+} i (E) Na^+ iz Al_2O_3 keramike te (F) gustoću Al_2O_3 keramike sinterirane u električnoj peći (EP- Al_2O_3) nakon izlaganja u nitratnoj kiselini..... XXIX
- Slika 10.2** Test ostataka u papiru vjerojatnosti normalne raspodjele za količine eluiranih iona (A) Al^{3+} , (B) Ca^{2+} , (C) Fe^{3+} , (D) Mg^{2+} i (E) Na^+ iz Al_2O_3 keramike te (F) gustoće Al_2O_3 keramike sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP- Al_2O_3) nakon izlaganja u HNO_3 XXXII
- Slika 10.3** Test ostataka u papiru vjerojatnosti normalne raspodjele za stupnjeve otapanja (χ) iona (A) Al^{3+} , (B) Ca^{2+} , (C) Fe^{3+} , (D) Mg^{2+} i (E) Na^+ u nitratnoj kiselini (HNO_3) iz Al_2O_3 keramike sinterirane u električnoj peći (EP- Al_2O_3)..... XXXV
- Slika 10.4** Test ostataka u papiru vjerojatnosti normalne raspodjele za stupnjeve otapanja iona (A) Al^{3+} , (B) Ca^{2+} , (C) Fe^{3+} , (D) Mg^{2+} i (E) Na^+ u nitratnoj kiselini (HNO_3) iz Al_2O_3 keramike sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP- Al_2O_3)..... XXXVIII

POPIS TABLICA

Tablica 2.1 Povijest razvoja aluminijskoga oksida [32]	6
Tablica 2.2 Svojstva α - Al_2O_3 [27].....	7
Tablica 2.3 Primjeri primjene aluminijske oksidne keramike [27].....	7
Tablica 3.1 Ciljana mikrostruktura za postizanje optimalnih svojstava [35].....	16
Tablica 4.1 Metode za praćenje intenzivnosti korozije keramičkih materijala u kapljevima [27]	35
Tablica 6.1 Standardni set sita prema ISO 3310-1 za određivanje raspodjele veličine čestica granulata Al_2O_3 [117].....	44
Tablica 6.2 Karakteristike peći korištenih za sinteriranje Al_2O_3 keramike	47
Tablica 6.3 Keramografska priprema sinteriranih uzoraka Al_2O_3 keramike brušenjem i poliranjem [125]	50
Tablica 6.4 Opterećenja korištena za mjerenje tvrdoće prema metodi Vickers	52
Tablica 6.5 Detekcijske granice pri odabranim emisijskim linijama	58
Tablica 6.6 Kodirani i stvarni faktori za Box-Behnken plan pokusa sa sustavom od tri zavisne varijable	60
Tablica 7.1 Kemijski sastav sirovine aluminijskoga oksida iskazan u masenim udjelima.....	61
Tablica 7.2 Dimenzije, masa i gustoća sirovaca i sinteriranih izradaka Al_2O_3 u električnoj peći (EP) i hibridnoj mikrovalnoj peći (MP) (srednja vrijednost i eksperimentalno standardno odstupanje).....	64
Tablica 7.3 Relativna gustoća i poroznost uzoraka Al_2O_3 sinteriranih konvencionalno u električnoj peći (EP) i nekonvencionalno u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP) (srednja vrijednost i eksperimentalno standardno odstupanje)	65
Tablica 7.4 Rezultati analize Vickersove tvrdoće Al_2O_3 keramike prema Meyerovom zakonu, Al_2O_3 keramika sinterirana u električnoj (EP- Al_2O_3) i hibridnoj mikrovalnoj peći (MP- Al_2O_3) (srednja vrijednost i eksperimentalno standardno odstupanje)	71
Tablica 7.5 Rezultati analize Vickersove tvrdoće prema modelu otpornosti razmjernom svojstvima uzorka (PSR) za Al_2O_3 keramiku sinteriranu u električnoj (EP- Al_2O_3) i hibridnoj mikrovalnoj peći (MP- Al_2O_3) (srednja vrijednost i eksperimentalno standardno odstupanje)	72
Tablica 7.6 Rezultati analize Vickersove tvrdoće prema modificiranom modelu otpornosti razmjernom svojstvima uzorka (MPSR) za Al_2O_3 keramiku sinteriranu u	

električnoj (EP-Al ₂ O ₃) i hibridnoj mikrovalnoj peći (MP-Al ₂ O ₃) (srednja vrijednost i eksperimentalno standardno odstupanje)	73
Tablica 7.7 "Stvarna" Vickersova tvrdoća za Al ₂ O ₃ keramiku sinteriranu u električnoj (EP-Al ₂ O ₃) i hibridnoj mikrovalnoj peći (MP-Al ₂ O ₃) prema modelu otpornosti razmjernom svojstvima uzorka (PSR), modificiranom modelu otpornosti razmjernom svojstvima uzorka (MPSR) te izmjerena vrijednosti <i>HV5</i>	73
Tablica 7.8 Vrijednosti tvrdoće, omjera duljine pukotine i polovice dijagonale otiska uzoraka Al ₂ O ₃ keramike sinterirane u električnoj peći (EP-Al ₂ O ₃) i hibridnoj mikrovalnoj peći (MP-Al ₂ O ₃)	74
Tablica 7.9 Modeli za određivanje lomne žilavosti metodom utiskivanja za Palmqvist vrstu pukotina.....	75
Tablica 7.10 Lomna žilavost uzoraka Al ₂ O ₃ keramike sinterirane u električnoj peći (EP-Al ₂ O ₃) i hibridnoj mikrovalnoj peći (MP-Al ₂ O ₃) prema izabranim modelima za Palmqvist pukotine.....	75
Tablica 7.11 Karakteristike elemenata: Al, Ca, Fe, Mg, Na i Si [29]	89
Tablica 7.12 Vrijednosti konstante brzine korozije (<i>K_p</i>) za Al ₂ O ₃ keramiku sinteriranu u električnoj peći (EP-Al ₂ O ₃) za različite koncentracije HNO ₃ (0,5 mol dm ⁻³ , 1,25 mol dm ⁻³ i 2 mol dm ⁻³) pri tri temperature (25 °C, 40 °C i 55 °C).....	105
Tablica 7.13 Vrijednosti konstante brzine korozije (<i>K_p</i>) za Al ₂ O ₃ keramiku sinteriranu u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP-Al ₂ O ₃) za različite koncentracije HNO ₃ (0,5 mol dm ⁻³ , 1,25 mol dm ⁻³ i 2 mol dm ⁻³) pri tri temperature (25 °C, 40 °C i 55 °C)	107
Tablica 7.14 Vrijednosti energija aktivacije za EP-Al ₂ O ₃ keramiku	108
Tablica 7.15 Vrijednosti energija aktivacije za MP-Al ₂ O ₃ keramiku	110
Tablica 7.16 Jednadžbe polinoma drugog reda s kodiranim faktorima za gustoću i količinu eluiranih iona u HNO ₃ iz keramike sinterirane u električnoj peći (EP-Al ₂ O ₃)	119
Tablica 7.17 Jednadžbe polinoma drugog reda s kodiranim faktorima za gustoću i količinu eluiranih iona u HNO ₃ iz keramike sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP-Al ₂ O ₃).....	119
Tablica 7.18 Jednadžbe polinoma drugog reda s kodiranim faktorima za stupnjeve otapanja iona u nitratnoj kiselini iz keramike sinterirane u električnoj peći (EP-Al ₂ O ₃)	128

Tablica 7.19 Jednadžbe polinoma drugog reda s kodiranim faktorima za stupnjeve otapanja iona u nitratnoj kiselini iz keramike sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP-Al ₂ O ₃).....	128
Tablica 7.20 Verifikacija eksperimentalno i računski dobivenih vrijednosti količina otopljenih iona i gustoće EP-Al ₂ O ₃ keramike pri proizvoljno odabranim uvjetima korozije	132
Tablica 7.21 Verifikacija eksperimentalno i računski dobivenih vrijednosti količina otopljenih iona i gustoće iz EP-Al ₂ O ₃ keramike pri procijenjenim optimalnim uvjetima korozije.....	133
Tablica 7.22 Verifikacija eksperimentalno i računski dobivenih vrijednosti količina otopljenih iona i gustoće iz MP-Al ₂ O ₃ keramike pri procijenjenim optimalnim uvjetima korozije.....	133
Tablica 7.23 Verifikacija eksperimentalno i računski dobivenih vrijednosti količina otopljenih iona i gustoće MP-Al ₂ O ₃ keramike pri proizvoljno odabranim uvjetima korozije.....	134
Tablica 7.24 Verifikacija eksperimentalno i računski dobivenih vrijednosti stupnjeva otapanja EP-Al ₂ O ₃ keramike pri proizvoljno odabranim uvjetima korozije	138
Tablica 7.25 Verifikacija eksperimentalno i računski dobivenih vrijednosti stupnjeva otapanja iona iz EP-Al ₂ O ₃ keramike pri procijenjenim optimalnim uvjetima korozije	139
Tablica 7.26 Verifikacija eksperimentalno i računski dobivenih vrijednosti stupnjeva otapanja iona iz MP-Al ₂ O ₃ keramike pri procijenjenim optimalnim uvjetima korozije	139
Tablica 7.27 Verifikacija eksperimentalno i računski dobivenih vrijednosti stupnjeva otapanja MP-Al ₂ O ₃ keramike pri proizvoljno odabranim uvjetima korozije	140
Tablica 10.1 Analiza varijance količine eluiranih iona Al ³⁺ iz Al ₂ O ₃ keramike sinterirane u električnoj peći (EP-Al ₂ O ₃) nakon izlaganja nitratnoj kiselini	XXVI
Tablica 10.2 Analiza varijance količine eluiranih iona Ca ²⁺ iz Al ₂ O ₃ keramike sinterirane u električnoj peći (EP-Al ₂ O ₃) nakon izlaganja nitratnoj kiselini	XXVI
Tablica 10.3 Analiza varijance količine eluiranih iona Fe ³⁺ iz Al ₂ O ₃ keramike sinterirane u električnoj peći (EP-Al ₂ O ₃) nakon izlaganja nitratnoj kiselini	XXVII
Tablica 10.4 Analiza varijance količine eluiranih iona Mg ²⁺ iz Al ₂ O ₃ sinterirane u električnoj peći (EP-Al ₂ O ₃) nakon izlaganja nitratnoj kiselini	XXVII

Tablica 10.5	Analiza varijance količine eluiranih iona Na^+ iz Al_2O_3 sinterirane u električnoj peći (EP- Al_2O_3) nakon izlaganja nitratnoj kiselini	XXVIII
Tablica 10.6	Analiza varijance gustoće Al_2O_3 sinterirane u električnoj peći (EP- Al_2O_3) nakon izlaganja nitratnoj kiselini	XXVIII
Tablica 10.7	Analiza varijance količine eluiranih iona Al^{3+} iz Al_2O_3 sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP- Al_2O_3) nakon izlaganja nitratnoj kiselini.....	XXIX
Tablica 10.8	Analiza varijance količine eluiranih iona Ca^{2+} iz Al_2O_3 sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP- Al_2O_3) nakon izlaganja nitratnoj kiselini.....	XXX
Tablica 10.9	Analiza varijance količine eluiranih iona Fe^{3+} iz Al_2O_3 sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP- Al_2O_3) nakon izlaganja nitratnoj kiselini.....	XXX
Tablica 10.10	Analiza varijance količine eluiranih iona Mg^{2+} iz Al_2O_3 sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP- Al_2O_3) nakon izlaganja nitratnoj kiselini.....	XXXI
Tablica 10.11	Analiza varijance količine eluiranih iona Na^+ iz Al_2O_3 sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP- Al_2O_3) nakon izlaganja nitratnoj kiselini.....	XXXI
Tablica 10.12	Analiza varijance gustoće Al_2O_3 sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP- Al_2O_3) nakon izlaganja nitratnoj kiselini	XXXII
Tablica 10.13	Analiza varijance stupnjeva otapanja iona Al^{3+} u nitratnoj kiselini iz Al_2O_3 sinterirane u električnoj peći (EP- Al_2O_3)	XXXIII
Tablica 10.14	Analiza varijance stupnjeva otapanja iona Ca^{2+} u nitratnoj kiselini iz Al_2O_3 sinterirane u električnoj peći (EP- Al_2O_3)	XXXIII
Tablica 10.15	Analiza varijance stupnjeva otapanja iona Fe^{3+} u nitratnoj kiselini iz Al_2O_3 sinterirane u električnoj peći (EP- Al_2O_3)	XXXIV
Tablica 10.16	Analiza varijance stupnjeva otapanja iona Mg^{2+} u nitratnoj kiselini iz Al_2O_3 sinterirane u električnoj peći (EP- Al_2O_3)	XXXIV
Tablica 10.17	Analiza varijance stupnjeva otapanja iona Na^+ u nitratnoj kiselini iz Al_2O_3 sinterirane u električnoj peći (EP- Al_2O_3)	XXXV
Tablica 10.18	Analiza varijance stupnjeva otapanja iona Al^{3+} u nitratnoj kiselini iz Al_2O_3 sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP- Al_2O_3).....	XXXVI
Tablica 10.19	Analiza varijance stupnjeva otapanja iona Ca^{2+} u nitratnoj kiselini iz Al_2O_3 sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP- Al_2O_3).....	XXXVI
Tablica 10.20	Analiza varijance stupnjeva otapanja iona Fe^{3+} u nitratnoj kiselini iz Al_2O_3 sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP- Al_2O_3).....	XXXVII
Tablica 10.21	Analiza varijance stupnjeva otapanja iona Mg^{2+} u nitratnoj kiselini iz Al_2O_3 sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP- Al_2O_3).....	XXXVII

Tablica 10.22 Analiza varijance stupnjeva otapanja iona Na^+ u nitratnoj kiselini iz Al_2O_3 sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP- Al_2O_3).....XXXVIII

POPIS OZNAKA I MJERNIH JEDINICA

LATINIČNE OZNAKE

OZNAKA	MJERNA JEDINICA	ZNAČENJE
A	mm ²	površina otiska
A	s ⁻¹	konstanta kemijske reakcije, faktor učestalosti
a	m	polovica dijagonale otiska prema metodi Vickers
a_0	N	koeficijent vezan za svojstva materijala i pripremu površine ispitnog uzorka
a_1	N mm ⁻¹	koeficijent „prividne“ tvrdoće (elastične deformacije ispitnog uzorka)
a_2	N mm ⁻²	koeficijent „stvarne“ tvrdoće (plastične deformacije ispitnog uzorka)
AS	%	aksijalno skupljanje
B_i	μm ^{-1/2}	indeks krhkosti
c	m	duljina pukotine od centra otiska do vrha pukotine
D	-	ukupna poželjnost (optimizacija)
\overline{D}	μm	srednja veličina zrna
d	mm	promjer uzoraka
d	mm	srednja duljina dijagonale otiska pri mjerenju tvrdoće prema metodi Vickers
d_1	mm	duljina prve dijagonale otiska pri mjerenju tvrdoće prema metodi Vickers
d_2	mm	duljina druge dijagonale otiska pri mjerenju tvrdoće prema metodi Vickers
d_g	mm	promjer sirovca
d_m	-	funkcija individualne poželjnosti m -tog odziva
d_s	mm	promjer sinteriranog uzorka
E	GPa	modul elastičnosti
E_a	kJ mol ⁻¹	energija aktivacije
$-E_a/R$	-	koeficijent nagiba pravca u Arrheniusovoj jednadžbi
f	Hz	frekvencija
F	N	sila utiskivanja, primijenjeno opterećenje
h	cm	visina uzoraka
H	GPa	tvrdoća
h_g	mm	visina sirovca
h_s	mm	visina sinteriranog uzorka
HV		tvrdoća prema metodi Vickers
HV_T	-	"stvarna" Vickersova tvrdoća
K	N mm ⁻ⁿ	konstanta materijala (Meyerov zakon)
k	s ⁻¹	konstanta brzine kemijske reakcije (Arrheniusova jednadžba)
k		broj faktora (nezavisnih varijabli) u planu pokusa
K_l	μg cm ⁻² h ⁻¹	linearna konstanta brzine korozije
K_{lc}	MPa s ^{-1/2}	lomna žilavost
K_p	μg ² cm ⁻⁴ h ⁻¹	parabolična konstanta brzine korozije
l	m	duljina pukotine od vrha otiska do vrha pukotine
$\log K$	-	odsječak na ordinati (analiza Vickersove tvrdoće prema Meyerovom zakonu)
m	g	masa
$m_i(A)$	μg	masa pojedine vrste eluiranih iona u korozivnom mediju

$m_i(B)$	μg	masa pojedine vrste iona u početnom keramičkom materijalu
m	-	broj odziva
$m(M^{n+})$	μg	masa ukupne količine eluiranih iona
M	-	povećanje kojim je snimljena mikrostruktura
N	-	broj presjeka crta i zrna
N	-	broj pokusa
n	-	Meyerov indeks
n_c	-	broj ponavljanja centralne točke
P	W	snaga
r	cm	polumjer baze uzorka u obliku valjka
$r(A_i)$	pm	ionski radijus otapala
$r(B_i)$	pm	ionski radijus pojedinog elementa
R	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	opća plinska konstanta
R^2	%	koeficijent determinacije
RS	%	radijalno skupljanje
T	$^{\circ}\text{C}, \text{K}$	temperatura
t	h	vrijeme
T_1	$^{\circ}\text{C}, \text{K}$	unutarnja temperatura mikrovalno sinteriranog uzorka
T_s	$^{\circ}\text{C}, \text{K}$	temperatura površine mikrovalno sinteriranog uzorka
V	cm^3	volumen
x_i, x_j	-	nezavisne varijable koje predstavljaju faktore i, j
Y	-	funkcija odziva, zavisna varijabla

GRČKE OZNAKE

OZNAKA	MJERNA JEDINICA	ZNAČENJE
α	-	korekcijski faktor za računanje Arhimedove gustoće ($\alpha=0,99985$)
α	-	geometrijska konstanta Vickersovog indentora ($\alpha = 0,1891$)
α	-	razina značajnosti ($\alpha = 0,05$)
β	-	parametri regresije čije vrijednosti je potrebno odrediti
γ	-	polimorfna modifikacija Al_2O_3
γ_{sv}	-	naprezanje površine zrna
γ_{gb}	-	naprezanje granice zrna
δ	-	polimorfna modifikacija Al_2O_3
ε	-	nasumična pogreška
ε	Fm^{-1}	dielektrična permitivnost
η	-	polimorfna modifikacija Al_2O_3
θ	-	polimorfna modifikacija Al_2O_3
κ	-	polimorfna modifikacija Al_2O_3
λ	mm	valna duljina
μ	-	aritmetička sredina uzoraka
$\mu\text{g}(M^{n+}) \text{cm}^{-2}$	-	količina eluiranih iona po jedinici površine
ρ	g cm^{-3}	gustoća
$\Sigma\mu\text{g}(M^{n+}) \text{cm}^{-2}$	-	ukupna količina eluiranih iona po jedinici površine
χ	-	polimorfna modifikacija Al_2O_3
χ_A	-	elektronegativnost elementa A
χ_B	-	elektronegativnost elementa B
χ	-	stupanj otapanja
ψ	-	torzijski kut

POPIS KEMIJSKIH SIMBOLA I FORMULA

OZNAKA	ZNAČENJE
Al	aluminij
Al ₂ O ₃	aluminijev oksid
α-Al ₂ O ₃	α-aluminijev oksid, korund
Al ₂ O ₃ ·H ₂ O	boksit
Al ³⁺	aluminijev ion
Ca	kalcij
Ca ²⁺	kalcijev ion
CaO	kalcijev oksid
Cr ₂ O ₃	kromov (III) oksid
Fe	željezo
Fe ₂ O ₃	željezov (III) oksid
Fe ³⁺	željezov ion
H ₂ SO ₄	sumporna kiselina
HA	hidroksiapatit
HCl	klorovodična kiselina
HNO ₃	nitratna kiselina
Mg	magnezij
Mg ²⁺	magnezijev ion
MgO	magnezijev oksid
Na	natrij
Na ⁺	natrijev ion
Na ₂ O	natrijev oksid
NaAlSi ₃ O ₈	natrijev aluminosilikat
Si	silicij
Si ⁴⁺	silicijev ion
SiC	silicijev karbid
SiO ₂	silicijev oksid
Ti-3Cu	titanij–bakrena slitina
TiO ₂	titanijev oksid
Y ₂ O ₃	itrijev oksid
γ-Y ₂ Si ₂ O ₇	itrijev disilikat
ZrO ₂	cirkonijev oksid

POPIS KRATICA

OZNAKA	ZNAČENJE
AM	aditivna proizvodnja, engl. <i>additive manufacturing</i>
ANOVA	analiza varijance, engl. <i>analysis of variance</i>
BBD	Box-Behnken plan pokusa, engl. <i>Box-Behnken design</i>
CCD	centralno kompozitni plan pokusa, engl. <i>central composite design</i>
CCF	plošno centrirani kompozitni plan pokusa, engl. <i>face centred composite design</i>
CIP/HIP	hladno/vruće izostatičko prešanje
D	funkcija poželjnosti, engl. <i>desirability function</i>
DOE	planiranje pokusa, engl. <i>design of experiments</i>
DTA	diferencijalna toplinska analiza, engl. <i>differential thermal analysis</i>
EP-Al ₂ O ₃	oznaka uzoraka sinteriranih u električnoj peći
FCC	kubna plošno centrirana ćelija, engl. <i>face centered cubic cell</i>
FCC	Savezno povjerenstvo za komunikacije u SAD-u engl. <i>Federal Communications Commission</i>
FDA	Uprava za hranu i lijekove SAD-a, engl. <i>US Food and Drug Administration</i>
FGM	funkcionalno stupnjevani materijal (engl. <i>functionally graded material</i>)
HCP	heksagonska gusta slagalina, engl. <i>hexagonal close-packed structure</i>
ICP-AES	atomska emisijska spektrometrija uz induktivno spregnutu plazmu, engl. <i>inductively coupled plasma atomic emission spectrometry</i>
ISE	utjecaj opterećenja na tvrdoću, engl. <i>indentation size effect</i>
LoF	test odstupanja od modela, engl. <i>lack of fit</i>
L-PAD	ešletni spektrometar s programabilnim detektorom velikog formata
MP-Al ₂ O ₃	oznaka uzoraka sinteriranih u hibridnoj mikrovalnoj peći
MPSR	modificirani model otpornosti razmjernan svojstvima uzorka, engl. <i>modified proportional specimen resistance model</i>
OFAT	praćenje faktora jedan po jedan kod pokusa, engl. <i>one factor at a time</i>
PP	polipropilen
PSR	model otpornosti razmjernan svojstvima uzorka, engl. <i>proportional specimen resistance model</i>
PXRD	rendgenska difrakcija na prahu, engl. <i>powder x-ray diffraction</i>
RCS	upravljanje brzinom zagrijavanja, engl. <i>rate controlled sintering</i>
RISE	obnuti utjecaj opterećenja na tvrdoću, engl. <i>reverse indentation size effect</i>
RSM	metoda odzivnih površina, engl. <i>response surface methodology</i>
SEM	pretražni elektronski mikroskop, engl. <i>scanning electron microscope</i>
SPS	sinteriranje u električnom luku, engl. <i>spark plasma sintering</i>
SSS	jednostupanjsko sinteriranje, engl. <i>single-step sintering</i>
SISIC	silicijev karbid s infiltriranim silicijem, engl. <i>silicon infiltrated silicon carbide</i>
TCP	trikalcijev fosfat, engl. <i>tricalcium phosphate</i>
TGA	termogravimetrijska analiza, engl. <i>thermogravimetric analysis</i>
TSS	dvostupanjsko sinteriranje, engl. <i>two stage sintering</i>
Y-TZP	itrijevim oksidom stabiliziran tetragonski cirkonijev oksid, engl. <i>yttria-stabilized tetragonal zirconia</i>
ZTA	aluminijev oksid ožilavljen cirkonijevim oksidom, engl. <i>zirconia toughened alumina</i>

1. UVOD

1.1. Obrazloženje i motivacija istraživanja

Aluminijev oksid (Al_2O_3) je anorganski nemetalni materijal koji ima izrazito široku primjenu u visokotehnološkim industrijama [1, 2]. Al_2O_3 keramiku karakterizira povoljan odnos gustoće i čvrstoće, visoka tvrdoća, otpornost na trošenje, koroziju i visoke temperature [3].

Keramike otporne na koroziju imaju vrlo široku primjenu, od bio-farmaceutske, industrije hrane i pića, zaštite okoliša, pročišćavanja vode do taljenja [4, 5]. Aluminijeva oksidna keramika je uvijek prvi izbor kao vatrootporni materijal zbog niske cijene, jednostavnog rukovanja i proizvodnje [6]. Zbog biokompatibilnosti ova keramika ima veliki potencijal u medicinskoj primjeni (stomatološka, kardiološka, ortopedska, bionička) [1]. Visokočista Al_2O_3 keramika (> 99,5 %) koristi se za strukturne i električno izolirajuće komponente u nuklearnim reaktorima, u proizvodnji energije na bazi nafte i plina, u postupcima gdje se zahtijeva izlaganje materijala vodenoj pari [7].

Svojstva keramičkog materijala, pored sastava, ovise o mikrostrukturi. Na mikrostrukturu utječu sastav i svojstva polaznog praha te postupak oblikovanja i sinteriranja [8, 9].

Uobičajeno se za sinteriranje keramičkih materijala koriste konvencionalni postupci sinteriranja, u visokotemperaturnim električnim i plinskim pećima. Noviji, nekonvencionalni postupci sinteriranja su sinteriranje u električnom luku i mikrovalno sinteriranje [10, 11].

Temeljna razlika između konvencionalnog i mikrovalnog sinteriranja je u mehanizmu prijenosa topline. Konvencionalno sinteriranje provodi se uz prijenos topline zračenjem, konvekcijom i kondukcijom, dok se pri mikrovalnom sinteriranju toplina stvara u sirovcu, koji apsorbira mikrovalnu energiju i u unutrašnjosti ju pretvara u toplinu [12, 13]. Mikrovalni postupak sinteriranja prihvaćen je u suvremenoj proizvodnji jer omogućuje ujednačenje temperature po volumenu sirovca, sniženje temperature i skraćanje vremena sinteriranja, manju potrošnju energije, poboljšanje difuzijskih procesa u mikrostrukturi te bolja fizikalna i mehanička svojstva sinteriranog materijala u odnosu na konvencionalno sinteriranje [14, 15].

Korozija tehničke keramike značajno se razlikuje od korozije metala u mehanizmu gubitka materijala. Korozija se kod metala odvija kemijskim ili elektrokemijskim procesima između okoline i metala. Međutim, korozija keramike je najčešće posljedica različite topljivosti u različitim medijima [16, 17]. Tehnička keramika je kemijski postojanija u odnosu na metalne materijale zbog značajno sporijih procesa gubitka materijala otapanjem, nego pri koroziji metala. Kemijska postojanost keramičkih materijala ovisi o njihovoj mikrostrukturi, kemijskom

sastavu i uvjetima agresivne okoline [18]. Korozija keramičkih materijala podrazumijeva promjene strukture i/ili svojstava uslijed izlaganja: otopinama kiselina i baza [9, 19], taljevinama [20], plazmama [21], plinovima [22], visokim temperaturama [23] itd. Aluminijska oksidna keramika najčešće podliježe interkristalnoj i točkastoj koroziji. Interkristalna korozija keramike javlja se na granicama zrna zato što granice zrna imaju slabije uređenu strukturu. Ovisno o sastavu keramike, na granicama zrna može doći do izlučivanja kristalne i/ili staklene faze. Al_2O_3 keramika općenito ima dobru otpornost na koroziju, ali to svojstvo jako ovisi o prisutnosti malih količina dodataka koji se dodaju pri proizvodnji keramike kako bi se poboljšala ostala svojstva [5]. Nečistoće u visokočistoj Al_2O_3 keramici mogu biti raspoređene po granicama kristalnog zrna bez uređene strukture (amorfne) ili otopljene u Al_2O_3 kristalnom zrnu [24, 25]. Korozija može dovesti do smanjenja mehaničkih svojstava i stoga je važno odrediti mehanička svojstva (npr. čvrstoća, žilavost, tvrdoća) keramike uslijed izlaganja agresivnoj okolini [7, 26].

Razvoj proizvoda i procesa se ubrzano mijenja, kupci su sve zahtjevniji, a životni vijek trajanja proizvoda, kao i vrijeme na tržištu su sve kraći. S obzirom na to, inženjeri i znanstvenici su danas primorani strateški pristupiti ovim izazovima. Planiranje pokusa (engl. *design of experiments*, DOE) jedan je od mogućih odgovora na ove izazove. Planiranje i provedba pokusa omogućuje razumijevanje utjecaja sustavno promjenjivih ulaznih veličina na promatrani proces ili tehnički sustav zavisne, izlazne veličine, pri čemu je dijelove procesa ili sustave teško opisati teorijskim modelima. Danas je još uvijek vrlo prisutna praksa praćenja faktora jednog po jednog (engl. *one factor at a time*, OFAT), iako planiranje pokusa nudi mogućnosti otkrivanja prisutnosti interakcija između faktora procesa, što kod OFAT-a nije moguće. Za analizu međusobnog utjecaja ulaznih veličina na korozijska svojstva Al_2O_3 keramike u radu je korištena metoda odzivnih površina (engl. *response surface methodology*, RSM).

1.1. Cilj i hipoteza istraživanja

Ciljevi istraživanja su sljedeći:

- sinteriranje visokočiste aluminijske oksidne keramike konvencionalnim i nekonvencionalnim postupcima usmjerenim na određivanje optimalne mikrostrukture pogodne za primjenu u kiselom korozivnom mediju,
- određivanje optimalne mikrostrukture visokočiste Al_2O_3 keramike pogodne za primjenu u kiselom korozivnom mediju sinteriranjem nekonvencionalnim i konvencionalnim postupcima prema metodi odzivnih površina.

Iz navedenih ciljeva proizlazi sljedeća hipoteza rada:

Konvencionalnim i nekonvencionalnim postupcima sinteriranja moguće je proizvesti visokočistu aluminijevu oksidnu keramiku povoljne mikrostrukture za primjenu u kiselom korozivnom mediju.

2. ALUMINIJEVA OKSIDNA KERAMIKA

Keramika je anorganski i nemetalni materijal koji se sastoji od metalnih i nemetalnih elemenata međusobno povezanih ionskim i/ili kovalentnim vezama. Keramika poprima konačna svojstva tek nakon sinteriranja (toplinske obrade) pri visokim temperaturama [27].

Keramika se općenito može podijeliti u dvije skupine, tradicionalnu i naprednu/tehničku keramiku. Najvažnija sirovina pri izradi tradicionalne keramike je glina, a primjenjuje se u lončarstvu, izradi posuđa, glazura i porculanskih emajla, strukturnih glinenih proizvoda (sanitarna keramika, zidne i podne obloge), vatrootpornih opeka i dr. Tehničku keramiku, za razliku od tradicionalne, karakterizira visoka čistoća sirovine, pažljiva izrada te svojstva prikladna za primjenu u konstrukcijskim dijelovima i alatima. Primjeri tehničke keramike jesu: aluminijev oksid, cirkonijev oksid, silicijev nitrid, silicijev karbid, aluminijev nitrid i dr.

Keramički materijali mogu imati izuzetnu kombinaciju mehaničke čvrstoće i stabilnosti, kemijske inertnosti, električne otpornosti, visokog tališta i otpornosti na termošokove (brze promjene temperature). Koristeći napredne tehnike proizvodnje moguće je postići svojstva keramike kao što su:

- velika električna otpornost i poboljšana dielektrična svojstva,
- mala gustoća, a time i mala masa,
- prilagođena toplinska, mehanička i električna svojstva,
- sposobnost podnošenja visokih temperatura,
- visoka čvrstoća i otpornost na trošenje.

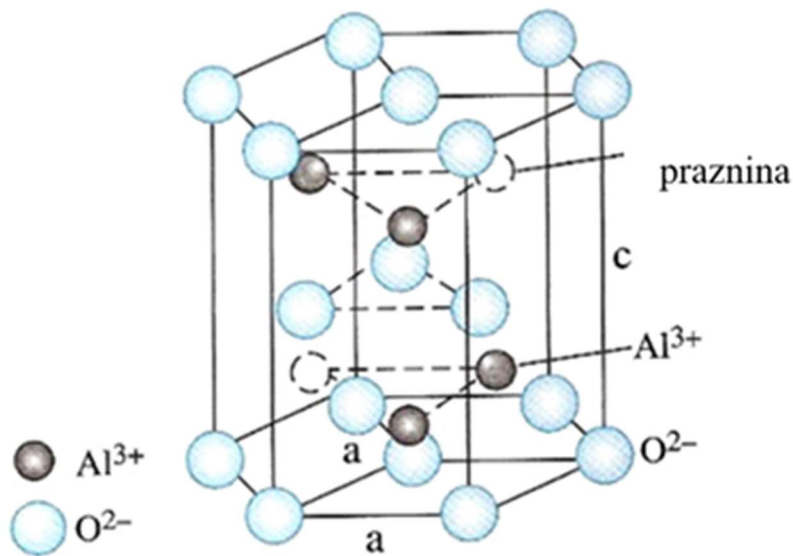
Tehnologija dobivanja keramičkih materijala ima ograničenja u smislu nepredvidivosti ponašanja materijala tijekom sinteriranja. Razlog tome je, između ostalog, stvaranje aglomerata što ovisi o veličini čestica, kemijskoj čistoći sirovine, načinu proizvodnje sirovine tj. o povijesti i primijenjenoj tehnologiji proizvodnje keramike. Ovisno o proizvođaču, keramički materijali iste čistoće se drugačije ponašaju tijekom sinteriranja zbog čega su potrebne odgovarajuće prilagodbe režima sinteriranja (temperatura, vrijeme i dr.) komercijalnih keramičkih prahova kako bi se dobila konačna željena svojstva [27, 28].

Prema primarnim međuatomskim, kemijskim vezama, keramički materijali se mogu podijeliti na ionske, kovalentne te njihove kombinacije [27]. Aluminijev oksid je primjer oksidne tehničke keramike [1, 2, 27]. Javlja se u više polimorfnih modifikacija (α , γ , δ , η , θ , κ , χ i dr.), a samo je α -Al₂O₃, termodinamički stabilna modifikacija [29, 30]. α -Al₂O₃ se naziva korund, kad se radi o mineralu.

Raspored Al^{3+} i O^{2-} iona u heksagonskoj gustoj slagalini (engl. *hexagonal close packed structure*, HCP) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ prikazana je na slici 2.1 [29]. U jediničnoj ćeliji $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ je prisutno 6 atoma kisika ($12 \times 1/6 + 2 \times 1/2 + 3 = 6$) i 4 atoma aluminija, a kationi aluminija popunjavaju dvije trećine oktaedarskih praznina HCP rešetke.

Zbog prisutnosti tragova drugih metala može biti crvene boje (rubin), plave (safir), bezbojni (leukosafir), zeleni (orijentalni smaragd), žuti (orijentalni topaz), ljubičasti (orijentalni ametist), ali i gotovo svih drugih nijansa boje [31].

Povijesni razvoj primjene aluminijeva oksida je prikazan u tablici 2.1.



Slika 2.1 Struktura $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [30]

Tablica 2.1 Povijest razvoja aluminijeva oksida [32]

Godina	Osoba	Značaj
~ 3000 pr. Kr.	-	<i>Alum</i> – aluminijeva sol, široka primjena tijekom antike i ere alkemije.
1754.	Margroff	Pročistio je aluminijev oksid iz aluminijeve soli i nazvao ga glinom.
1761.	Morveau	Glinu nazvao aluminijev oksid (engl. <i>alumina</i>) na temelju njenog osnovnog sastava.
1808.	Davy	Izolirao aluminij.
1855.	Le Chatelier	Prvi industrijski postupak dobivanja aluminijevog oksida.
1887.	Bayer	Poboljšani, široko prihvaćen, postupak dobivanja aluminijevog oksida.
1910.	Schwerin	Patent lijevanja keramike, proizvodnja prve Al_2O_3 keramike.
1933.	Rock	Prvi put spomenuta mogućnost korištenja Al_2O_3 keramike kao biomaterijala.
1934.	Daubenmeyer	Prvo izostatičko prešanje Al_2O_3 keramike.
1945.	Webster	Otkriće mogućnosti izrade keramičkog kompozitnog koncepta oklopa.
1949.	Schwartzwalder	Prva Al_2O_3 keramika oblikovana injekcijskim prešanjem.
1950.	-	Početak komercijalnog korištenja keramike kao materijala otpornog na trošenje.
1963.	Cook	Patent laganog pancira tj. oklopa od Al_2O_3 keramike.
1965.	Sandhaus	Prvi dokumentirani biomedicinski proizvod, dentalni implantat, na bazi Al_2O_3 keramike.
1970.	Cowdery	Razvoj prvog elektrostimulatora srca (engl. <i>pacemaker</i>) od Al_2O_3 keramike. Početak razvoja bioničkih implantata.
1970.	Boutin	Prvi pokušaj izrade umjetnog kuka od Al_2O_3 keramike. Početak razvoja ortopedskih ležajeva (engl. <i>orthopaedics bearings</i>).
1985.	Kuzma, Clark, Patrick	Prvo bioničko uho sposobno raspoznavati govor (Al_2O_3 i platina).
1989.	-	Prvi komercijalni bionički stimulator kralježnične moždine (protiv boli u leđima) od Al_2O_3 keramike.
1994.	EU	Odobren Al_2O_3 kuk tj. ortopedski Al_2O_3 postaje komercijalna tehnologija u Europi.
1994.	-	Prvi komercijalni stimulator moždanog vagusnog živca za liječenje epilepsije od Al_2O_3 keramike.
1994.	-	Prvi komercijalni stimulator sakralnog živca za liječenje inkontinencije od Al_2O_3 keramike.
1997.	-	Prva komercijalna duboka mozgovna stimulacija za liječenje Parkinsonove bolesti od Al_2O_3 keramike.
2012.	Suaning	Razvoj bioničkog oka na bazi Al_2O_3 keramike.

2.1. Svojstva aluminijeve okside keramike

Svojstva aluminijeve oksidne keramike jesu visoki modul elastičnosti, visoka tvrdoća, povoljan odnos gustoće i čvrstoće, visoka otpornost na trošenje, koroziju i visoke temperature, ali također i krhkost i niska lomna žilavost [2, 3, 33]. Svojstva α - Al_2O_3 su navedena u tablici 2.2.

Konačna svojstva keramičkog proizvoda ovise o svakom koraku proizvodnje, od proizvodnje praha i granulata, oblikovanja sirovca do postupka sinteriranja [8, 9]. Sinteriranjem proizvedena

mikrostruktura aluminijeva oksida utječe na njegova konačna svojstva. Primjerice, mala zrna i uski raspon raspodjele veličine zrna često doprinose većoj otpornosti na trošenje. Takav odnos stupnja trošenja i veličine zrna je prisutan kod različitih tipova trošenja: erozije, abrazije te procesa rezanja, mljevenja [34].

Tablica 2.2 Svojstva α -Al₂O₃ [27]

Svojstvo	Vrijednost
Talište, °C	2053
Toplinska vodljivost, W m ⁻¹ K ⁻¹ (pri 25 °C)	40
Toplinska vodljivost, W m ⁻¹ K ⁻¹ (pri 1000 °C)	10
Koeficijent toplinskog širenja od 25 °C do 100 °C, K ⁻¹ (paralelno osi z)	8,8·10 ⁻⁶
Koeficijent toplinskog širenja od 25 °C do 100 °C, K ⁻¹ (okomito na os z)	7,9·10 ⁻⁶
Gustoća, g cm ⁻³	3,98
Youngov modul, GPa (paralelno osi z)	435
Youngov modul, GPa (okomito na os z)	386
Poissonov koeficijent	0,27 - 0,30

2.1.1. Primjena aluminijeve okside keramike

Gotovi keramički proizvodi imaju široku primjenu (tablica 2.3), primjerice elektroničku i električnu primjenu, zatim strukturnu, toplinsku, kemijsku, nuklearnu, biološku, optičku [28].

Tablica 2.3 Primjeri primjene aluminijeve oksidne keramike [27]

Područje primjene	Primjeri komponenata
Industrija sanitarija	Brtni elementi
Elektrotehnika	Izolacijski dijelovi
Elektronika	Supstrati
Strojogradnja i postrojenja	Dijelovi otporni na trošenje
Kemijska industrija	Komponente otporne na koroziju
	Komponente otporne na pare, taljevine i trosku pri visokim temperaturama
	Filteri
Mjerna tehnika	Zaštitne cijevi termoelemenata za mjerenja pri visokim temperaturama
Visoke temperature	Sapnice plamenika
	Nosive cijevi grijača
Medicina	Implantati

Aluminijeva oksidna keramika se upotrebljava za različite mehanički opterećene komponente koje su izložene djelovanju agresivnih medija, visokih temperatura i tlakova [35, 36].

Svoju primjenu, Al₂O₃ keramika, također nalazi u industriji reznih alata, automobilskoj, zrakoplovnoj industriji [34]. S obzirom na dobru otpornost na trošenje, aluminijev oksid se

često koristi radi smanjenja potrebe za zamjenom dijelova i troškova održavanja [34]. Kao materijal otporan na trošenje koristi se u tekstilnoj industriji, industriji papira, u strojevima za izvlačenje žica, rudarstvu, u industriji hrane, kemijskoj industriji, taljenju metala [32].

Monolitna Al_2O_3 keramika podrazumijeva stupanj čistoće u rasponu od 85 do 100% [32]. Većina komercijalne primjene uključuje Al_2O_3 keramiku čistoće više od 94 %, iako i značajan udio komercijalne Al_2O_3 keramike ima udio čistoće manje od 85 % [32].

Monolitna Al_2O_3 keramika se koristi za izradu Al_2O_3 filmova (tankih, debljih), za podloge u elektroničkoj industriji, za premaze i dr. [32].

Također, Al_2O_3 se koristi u izradi naprednih kompozitnih materijala, kao što su vlaknima ojačana Al_2O_3 keramika, kompoziti na bazi staklene matrice ojačane aluminijskim oksidom, kompoziti kalcija i aluminijske oksida, zatim u izradi funkcionalno stupnjevanih materijala (engl. *functionally graded materials*, FGM) na bazi Al_2O_3 keramike i dr. [32].

U biomedicini se koristi aluminijski oksid ožilavljen cirkonijem (engl. *zirconia toughened alumina*, ZTA) za npr. ortopedске i dentalne svrhe. To je kompozit s Al_2O_3 matricom i cirkonijevim česticama do 20 % [32].

Prema FDA (engl. *US Food and Drug Administration*) je dozvoljeno, u medicinske svrhe, koristiti samo visokočisti Al_2O_3 . Nečistoće, poput SiO_2 , metalnih silikata i alkalnih metalnih oksida koji tvore staklaste faze na granicama zrna moraju biti manje od 0,1 masenih % s obzirom na to da u primjeni tj. *in vivo* degradaciji, dolazi do pojave koncentracije naprezanja koja mogu dovesti do pojave pukotina i potpunog raspada proizvoda npr. implantata. Kako bi se to spriječilo potrebno je tijekom proizvodnje voditi brigu o veličini zrna i poroznosti uz korištenje odgovarajućeg režima sinteriranja te korištenje odgovarajućih aditiva [37].

Al_2O_3 prah se također koristi u industriji abraziva, u kromatografiji, kao prah za poliranje, sredstvo za dehidraciju, proizvodnju zeolita, za usporavanje požara, kao dodatak staklu i drugoj keramici [32].

Aluminijski oksid ima jedinstvenu kombinaciju industrijski važnih svojstava i niske troškove proizvodnje napredne keramike, što ga čini primarnim izborom kada se od materijala zahtijeva izuzetna tvrdoća, bioinertnost, kemijska postojanost i dostupnost. Osim toga, izuzetna biokompatibilnost i električna otpornost, omogućuju široku primjenu Al_2O_3 keramike u elektronici i bioničkim implantatima (trajni srčani elektrostimulator, dubinska mozgovna stimulacija (engl. *deep brain stimulation*), bioničko uho, bioničko oko) [32]. Al_2O_3 se koristi za izradu ležajeva zamjenskog kuka u ortopediji te u obrambene svrhe kao protubalistički materijal [32].

Razvojem novih tehnologija i stjecanjem novih spoznaja, primjena aluminijske oksida (uključujući i nanometarsku razinu) postaje raznovrsnija pa se tako koristi za uklanjanje kemijskih komponenti boja, antibiotika, teških metala i dr. [38]. Također, Al_2O_3 nanoprahovi se koriste u elektronici, metalurgiji, kompozitima, kao zaštita od trošenja, u svrhu osiguravanja vatrootpornosti, zatim u kontroli emisija automobila i dr. [39].

Visokočista Al_2O_3 keramika nalazi primjenu u različitim industrijama kako bi se proizveli što precizniji, lakši proizvodi uz niže troškove. Pri tome često dolazi do zamjene konvencionalnih metalnih ili plastičnih materijala s keramičkima, kao npr. u automobilskim motorima [28].

2.2. Dobivanje sirovine aluminijske oksida

Aluminijski oksid se u prirodi može naći u mnogim rudama, ali se rijetko pojavljuje sam. Korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) je mineral koji se može naći u prirodi u eruptivnim, metamorfnim i sedimentnim stijenama, a može se proizvesti sintetski u industrijske svrhe.

Aluminijski oksid se obično dobiva industrijski iz rude boksita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) koji se prerađuje u glinicu (Al_2O_3). Najzastupljeniji postupak dobivanja aluminijske oksida je mokri postupak po Bayeru, koji je poznat još od kraja 19. stoljeća (tablica 2.1). Ovim postupkom se pod tlakom, pri temperaturi od 160 do 170 °C raščinjava fino samljevena ruda kroz 6 do 8 sati uz pomoć 35 – 50 %-tne otopine natrijeve lužine. Dio koji se ne raščini naziva se crveni mulj, a sastoji se uglavnom od željezovih oksida i natrijevog aluminosilikata. Cijepljenje vrućeg filtrata kristalima hidragilita dovodi do kristalizacije aluminijske hidroksida, koji se zatim žari pri temperaturi iznad 1200 °C. Tako dobiveni aluminijski oksid se može koristiti u tom obliku ili podvrgnuti daljnjem postupku elektrolize za potrebe dobivanja aluminija [40].

Komercijalni Al_2O_3 visoke čistoće dobiva se kalciniranjem amonijeva aluminijske sulfata dodekahidrata ($\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$).

Proizvodnja keramičkih nanoprahova visoke čistoće se provodi metodama kao što su plamena/laserska sinteza na visokim temperaturama, kemijska sinteza i mehanički potpomognuta sinteza. Odabir metode proizvodnje keramičkih prahova ovisi o svojstvima materijala koja se žele postići [41].

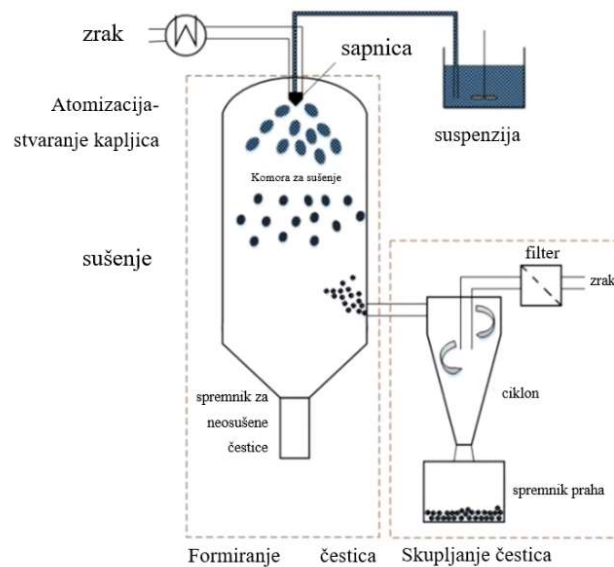
2.3. Proizvodnja keramike

2.3.1. Dobivanje granulata

Keramički prah se sintetizira suhim ili mokrim kemijskim putem nakon čega su čestice obično grubog oblika. Sirovina (prah) dobivena suhim postupkom se obično drobi i melje u kugličnom

mlinu. Sirovinu, dobivenu mokrim kemijskim postupkom, treba sušiti postupcima sa ili bez zagrijavanja [42].

U keramičkoj industriji se postupak sušenjem raspršivanjem (engl. *spray-dry*) (slika 2.2) smatra jednim od najučinkovitijih, ekonomičnih, metoda za pripremu velike količine granulata spremnog za oblikovanje (engl. *ready to press powder*).



Slika 2.2 Shematski prikaz dobivanja granulata sušenjem raspršivanjem [43]

Sušenje raspršivanjem se može koristiti za proizvodnju granulata, proizvodnju nanočestica te proizvodnju kompozita, sintezu, kristalizaciju, dobivanje željene morfologije čestica i dr. [43, 44]. Tijekom sušenja raspršivanjem, keramička suspenzija se pretvara u keramički prah za koji je bitno da ima usku raspodjelu veličina čestica, određenu morfologiju, dobru tecivost te dobru mogućnost prešanja.

Morfologija čestica utječe na sipkost granulata. Granulat može biti u obliku kuglica (sfera), kuglica s udubljenjima koja mogu nalikovati na torus (engl. *donut shape*), mogu biti šuplje, porozne, vlaknaste [43]. Početni prah obično ima oštre rubove i zbog toga dolazi do slabijeg kotrljanja čestica kod usipavanja praha u kalup. Sipkost granulata se poboljšava postupkom sušenja raspršivanjem jer se dobivaju čestice zaobljenih površina koje lakše klize jedna po drugoj i bolje popunjavaju kalupnu šupljinu. Čestice mogu biti prevučene tankim slojem organskog veziva koji olakšava klizanje jedne čestice po drugoj. Veziva se obično koriste kako bi se poboljšala mehanička čvrstoća i elastičnost granula, ali i kako bi se formirali kompoziti. Također, bitno svojstvo granulata je dobra sposobnost prešanja, kojim se od čestica sušenih raspršivanjem proizvodi kompaktni sirovac [43].

2.3.2. Oblikovanje sirovaca

Granulat se oblikuje u kompaktan poluproizvod tj. sirovac (engl. *green body*) koji je dovoljne čvrstoće za daljnje rukovanje. Metoda oblikovanja granulata se odabire ovisno o obliku i količini sinteriranih proizvoda.

Uobičajene su sljedeće metode oblikovanja [27, 32, 42]:

1. Suho oblikovanje
 - a. Jednoosno prešanje (engl. *uniaxial pressing*)
 - b. Hladno/vruće izostatičko prešanje (engl. *cold/hot isostatic pressing*, CIP/HIP)
2. Mokro oblikovanje
 - a. Lijevanje folija (engl. *tape casting*) [45]
 - b. Sol-gel postupak (engl. *sol-gel process*) [46]
 - c. Lijevanje suspenzija (engl. *slip casting*) [47]
 - d. Injekcijsko prešanje (engl. *injection moulding*) [48]
 - e. Ekstrudiranje (engl. *extrusion*) [49]
3. Aditivna proizvodnja (engl. *additive manufacturing*, AM) [37, 50–53].

Suhi postupci podrazumijevaju prešanje keramičkog praha, koje može biti vruće ili hladno te jednoosno ili izostatičko.

Mokri postupci se sastoje od miješanja keramičkog praha s vodom i dodacima. Dobivena suspenzija se može ekstrudirati kao plastično keramičko tijesto, lijevati i dr.

Općenito, oblikovani granulat, odnosno sirovci, moraju proći postupak sinteriranja kako bi postigli svoja konačna svojstva. Princip i metode sinteriranja su opisani u sljedećem poglavlju.

3. SINTERIRANJE KERAMIKE

Sinteriranje je uobičajen način konsolidacije keramičkog praha. Prisutno je u proizvodnji različitih materijala poput keramike, ugljičnih čelika, super legura i širokog spektra kompozita. Keramika zahtijeva visoke temperature sinteriranja što dovodi do visokih troškova proizvodnje i velike potrošnje energije. Zbog toga se stalno radi na poboljšavanju postojećih i razvoju novih metoda sinteriranja.

Sinteriranje je ireverzibilan postupak koji dovodi do spajanja, srašćivanja čestica uslijed termičke obrade materijala pri temperaturi nižoj od temperature taljenja. Takvim spajanjem čestica, zahvaljujući kretanju tvari na atomskoj razini, nastaje koherentna, uglavnom čvrsta struktura s poboljšanom čvrstoćom i nižom energijom sustava čestica [45].

Nakon oblikovanja, u sirovcu su prisutne slabe veze među česticama. Sirovci osim keramičkog praha sadrže i aditive za poboljšanje tečnosti praha, određeni udio vlage, tvari za povezivanje čestica, plastifikatore i dr. Navedene tvari je potrebno ukloniti iz sustava prije sinteriranja, na način da ishlape ili izgore. Sušenjem se uklanja vodena ovojnica koja se nalazi oko čestica keramike. Na taj način se čestice približavaju i dolazi do smanjenja volumena, odnosno skupljanja. Udio vlage u keramičkom prahu ovisi o vrsti sirovine, veličini zrna i postupku oblikovanja. Izgaranje sredstava za plastificiranje, očvršćivanje i ostalih organskih aditiva provodi se pri određenoj temperaturi, tlaku, atmosferi i vremenu.

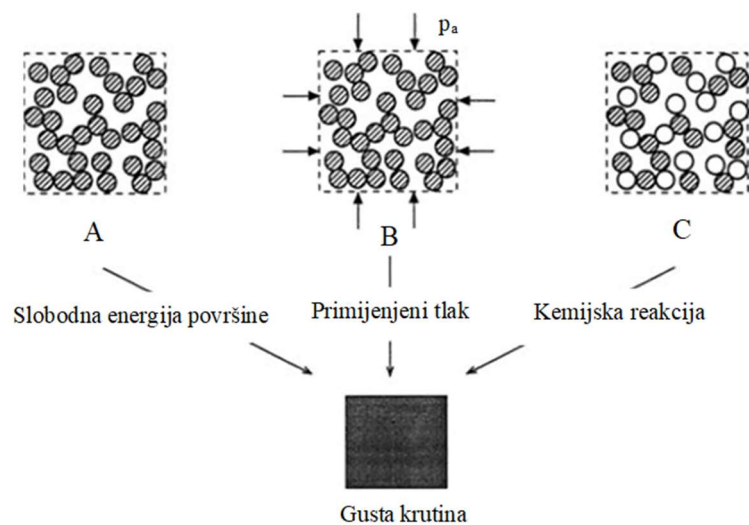
Nakon sušenja i izgaranja, vrlo često su u izratku prisutne samo adhezijske sile. Kako bi se rizici rukovanja takvim izratkom sveli na minimum, izradak se podvrgava predsinteriranju. Također, postupci izgaranja i predsinteriranja se mogu integrirati u postupak sinteriranja. Međutim, ukoliko se očekuje strojna obrada izradaka, preporučljivo je razdvojiti postupak sušenja i predsinteriranja od sinteriranja jer se na taj način dobiva manja, ali ipak dovoljna tvrdoća i čvrstoća izratka pogodna za strojnu obradu. Nakon sinteriranja, strojna obrada sinteriranog izratka, koji je visoke tvrdoće i čvrstoće, vrlo je zahtjevna i često skupa zbog potrebe korištenja specijalnih alata [27].

Tijekom sinteriranja keramike, kompaktirani keramički prah tj. sirovac je izložen visokim temperaturama koje uzrokuju toplinsku aktivaciju mehanizma prijenosa tvari. Glavni cilj je postići poboljšana svojstva i gustoću što bližu teorijskoj vrijednosti.

Sinteriranjem se također mogu postići porozni materijali s velikom površinom, a čime se posljedično ne dostiže potpuna konsolidacija [54].

Sinteriranjem se u kontroliranim uvjetima konsolidira prah. Pore, koje su sastavni dio sirovca, tijekom sinteriranja mogu promijeniti oblik ili potpuno nestati što dovodi do skupljanja, zgušnjavanja i stvaranja konačnih svojstava materijala. Parametri sinteriranja obuhvaćaju parametre materijala (sastav i homogenost smjese, veličina, oblik i raspodjela čestica praha, nečistoće, raspodjela prisutnih faza i dopanada, gustoća, veličina pora) i parametre procesa (temperatura, vrijeme, brzina zagrijavanja i hlađenja, atmosfera, primijenjeni tlak) [55]. Na parametre procesa je lakše utjecati, nego na parametre materijala. Općenito, viša temperatura sinteriranja i manje čestice praha dovode do bržeg srašćivanja čestica u kompaktnu cjelinu. S jedne strane fini prah s visokom gustoćom pora srašćuje brže zbog veće specifične površine, dok s druge strane veća gustoća sirovca, koja ima veću dodirnu površinu između susjednih čestica, ubrzava srašćivanje [55].

Sinteriranjem, sirovac prelazi u termodinamički stabilnije stanje uslijed smanjenja slobodne energije, ukoliko je prisutna jedna od tri glavne pokretačke sile sinteriranja: kemijska reakcija, primjena tlaka ili smanjenje slobodne energije površine (slika 3.1) [55].

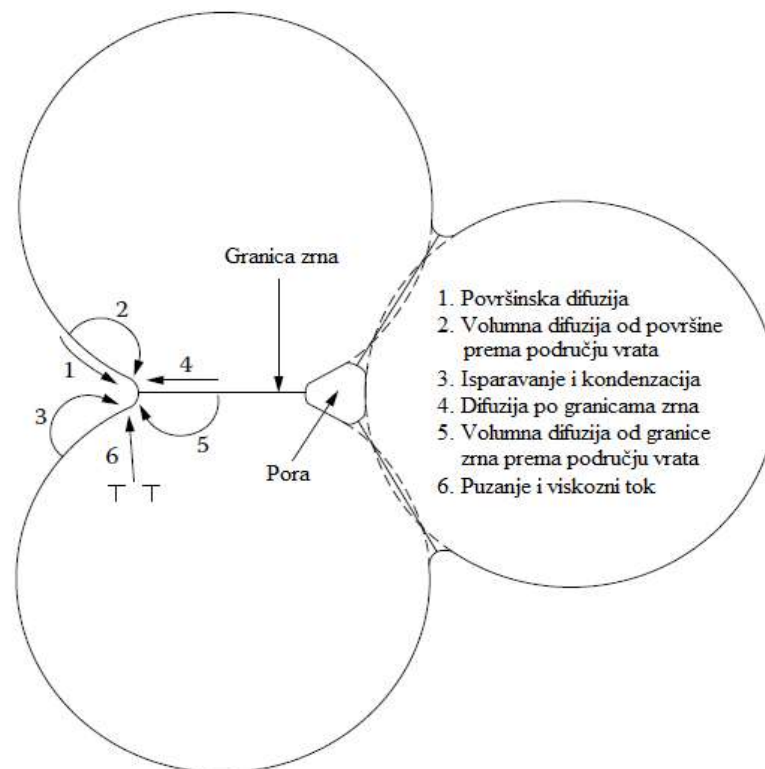


Slika 3.1 Pokretačke sile sinteriranja: (A) slobodna energija površine, (B) primijenjeni tlak i (C) kemijska reakcija [55]

3.1. Atomijski mehanizmi sinteriranja

Mehanizme sinteriranja definiraju određeni putevi duž kojih se odvija difuzija tvari tijekom sinteriranja polikristalnih materijala. Općenito, tvar se pokreće iz područja višeg prema području nižeg kemijskog potencijala. Barem šest mehanizama sinteriranja polikristalnog materijala vodi prema nastajanju i rastu vratova između čestica tijekom sinteriranja. Na taj način raste čvrstoća praškastog izratka tijekom sinteriranja. Međutim, samo nekoliko mehanizama

dovodi do skupljanja ili zgušnjavanja. Površinska difuzija, volumna difuzija te isparavanje i kondenzacija su mehanizmi koji ne dovode do zgušnjavanja (slika 3.2 oznake 1, 2, 3), nego smanjuju zakrivljenost površine vrata između dva zrna i tako smanjuju zgušnjavanje. Naime, zakrivljenost površine je pokretačka sila za sinteriranje. Najvažniji mehanizmi zgušnjavanja polikristalne keramike, koji omogućuju rast vrata i zgušnjavanje, jesu difuzija po granicama zrna i volumna difuzija od područja granice zrna prema porama (slika 3.2 oznake 4, 5). Puzanje dislokacija dovodi također do rasta vrata među česticama i zgušnjavanja, ali se najčešće pojavljuje kod sinteriranja metalnih prahova (slika 3.2 oznaka 6) [45].

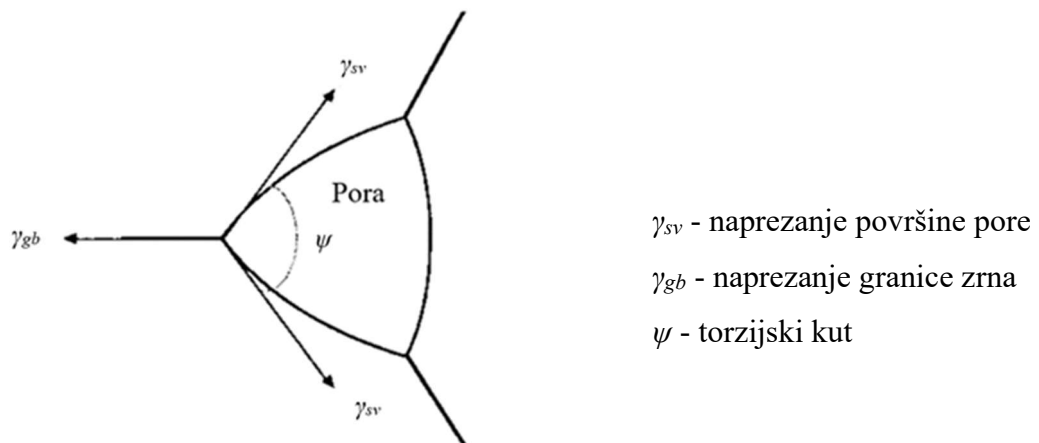


Slika 3.2 Atomijski mehanizmi prijenosa mase u procesu sinteriranja [45]

Rast zrna je obično popraćen rastom pora tj. okrupnjavanjem.

Stvaranje i porast granica zrna uzrokuje pojavu poligonalnih oblika pora i zrna u polikristalnom materijalu. Oko pore okružene s tri zrna uspostavlja se ravnoteža sila na graničnoj površini pora i kristalnih zrna. Porast površine sučelja pore i zrna dovodi do porasta energije. Na presjeku pore i granica zrna, naprezanje u kruto-plinovitom sučelju je tangencijalno na to sučelje, dok je naprezanje granice zrna u ravnini granice zrna.

Ravnotežni oblik pore polikristalne krutine je uvjetovan ravnotežom između površina i međufaznih sila u točki gdje granica zrna presijeca poru (slika 3.3).



Slika 3.3 Ravnotežni oblik pore u polikristalnom čvrstom tijelu [45]

Za razliku od konvencionalnog sinteriranja, kod mikrovalnog sinteriranja, netermički utjecaji mikrovalnog sinteriranja pri visokim temperaturama dovode do mehanizama prijenosa tvari koji uglavnom obuhvaćaju procese površinske difuzije i difuzije po granicama zrna, a rjeđe volumnu difuziju [56].

3.1.1. Utjecaj veličine kristalnog zrna na svojstva keramike

Pokretačka sila rasta zrna je smanjenje slobodne energije koja prati smanjenje ukupne površine granica zrna. Rast zrna može biti normalan ili abnormalan. Tijekom normalnog rasta zrna, prosječna veličina zrna raste, a veličina i oblik zrna ostaju u uskom rasponu. Kod abnormalnog rasta zrna razvija se nekoliko velikih zrna, koja rastu relativno brže od ostalih zrna koja ih okružuju [45].

Upravljanje rastom zrna tijekom sinteriranja je važno zbog barem dvije činjenice:

- uporabna svojstva keramike ovise o veličini zrna,
- rast zrna povećava difuzijsku udaljenost za prijenos tvari i smanjuje stupanj zgušnjavanja.

Općenito, većina svojstava se poboljšava smanjenjem veličine zrna. Iznimku čini otpor na puzanje koji raste s povećanjem veličine zrna [45].

U tablici 3.1 su navedene mikrostrukture i očekivana pripadajuća svojstva materijala.

Tablica 3.1 Ciljana mikrostruktura za postizanje optimalnih svojstava [35]

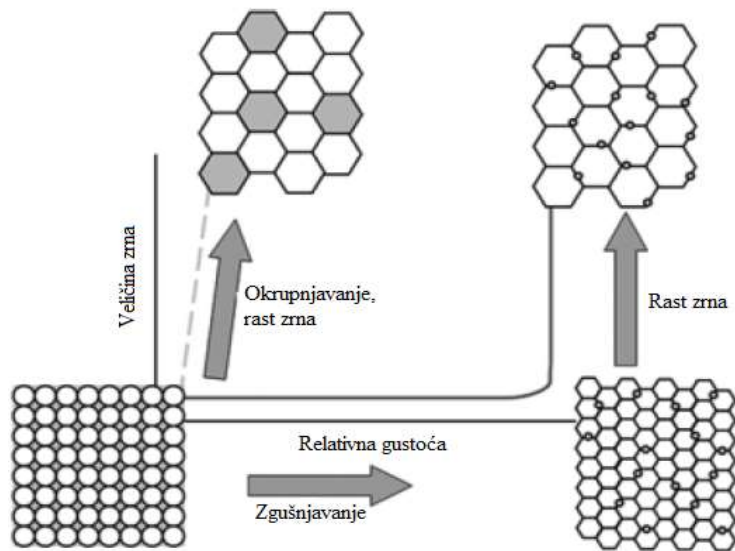
Svojstvo	Željena mikrostruktura
Visoka čvrstoća	Mala zrna, ujednačena mikrostruktura, bez nedostataka
Visoka žilavost	Duplex mikrostruktura s velikim omjerom najvećeg i najmanjeg promjera zrna
Visoka otpornost na puzanje	Velika zrna i odsutnost amorfne faze na granicama zrna
Optička transparentnost	Mikrostruktura bez pora sa zrnima puno većim ili puno manjim od valne duljine svjetlosti
Mali dielektrični gubitak	Mala, jednolika zrna
Dobar promjenjivi otpornik	Kontrola sastava granica zrna
Katalizator	Vrlo velika površina

3.2. Vrste sinteriranja

Pokretačka sila sinteriranja je smanjenje viška površinske energije na površinama nesinteriranog praha. To je moguće postići okrupnjavanjem i/ili zgušnjavanjem (slika 3.4). Okrupnjavanje je smanjenje ukupne površine povećanjem prosječne veličine zrna. Zgušnjavanje je posljedica eliminacije čvrstih/plinovitih sučelja te stvaranja područja granica praćenim rastom zrna. Ova dva mehanizma, okrupnjavanje i zgušnjavanje, se obično nadmeću tijekom sinteriranja.

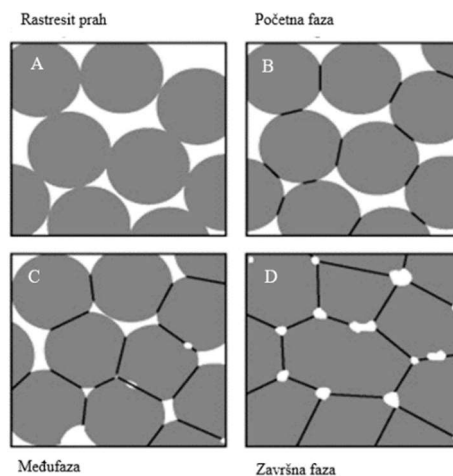
Ukoliko procesi na atomskoj razini vode prema dominaciji zgušnjavanja, pore se smanjuju i nestaju s vremenom, a izradak se skuplja. Međutim, ukoliko se na atomskoj razini brže odvijaju procesi okrupnjavanja, pore i zrna rastu s duljim trajanjem sinteriranja [35]. Kako bi se postigla gustoća što bliža teorijskoj gustoći, proces okrupnjavanja se treba suzbiti dok se ne odvije veći dio procesa zgušnjavanja.

Na slici 3.4 isprekidanom crtom je prikazan proces okrupnjavanja (zrna i pore su veće) bez značajnijeg zgušnjavanja. Punom crtom je prikazano normalno sinteriranje kod kojega se odvija najprije proces zgušnjavanja, koji je zatim popraćen rastom zrna (u mikrostrukturi su prisutne manje pore).



Slika 3.4 Shematski prikaz ovisnosti veličine zrna i gustoće uz nadmećuće mehanizme zgušnjavanja i okrupnjavanja zrna [57]

Postupak sinteriranja se sastoji od nekoliko faza (slika 3.5). Prije oblikovanja sirovca, rastresite čestice praha se dodiruju uglavnom u jednoj točki (slika 3.5 A). U početnoj fazi sinteriranja dolazi do stvaranja i rasta spojeva, odnosno vratova među česticama te se može primijetiti malo linearno skupljanje (slika 3.5 B). Tada je gustoća manja od 70 % teorijske gustoće. U sljedećoj fazi započinje rast zrna uz kontinuirani rast vratova između čestica (slika 3.5 C). Pore su u ovoj fazi otvorene i cjevaste, a gustoća postiže 70 do 92 % teorijske gustoće. U završnoj fazi dolazi do zatvaranja pora i smanjenja poroznosti te postizanja konačnih mehaničkih svojstava (slika 3.5 D). Stupanj povezivanja čestica tijekom sinteriranja ovisi o materijalu, temperaturi sinteriranja, veličini čestica, mogućim primjesama ili nečistoćama i parametrima procesa.



Slika 3.5 Prikaz stadija sinteriranja s naglaskom na promjene u strukturi pora: (A) rastresit prah, (B) početna faza stvaranja vratova među česticama, (C) međufaza – rast zrna i smanjenje pora i (D) završna faza [58]

Sinteriranje se može podijeliti na nekoliko osnovnih metoda:

- sinteriranje bez primjene vanjskog tlaka (sinteriranje u plinskoj atmosferi, vakuumu te reakcijsko sinteriranje),
- sinteriranje uz primjenu vanjskog tlaka (vruće prešanje, vruće izostatičko prešanje, sinteriranje uz primjenu električnog luka),
- pod utjecajem elektromagnetskog polja (sinteriranje uz primjenu električnog luka, mikrovalno sinteriranje) [59].

Konvencionalno sinteriranje je metoda sinteriranja bez primjene tlaka. Međutim, iako je konvencionalno sinteriranje ekonomičnija metoda, sinteriranje potpomognuto tlakom (engl. *pressure-assisted sintering*) omogućuje postizanje viših gustoća i poboljšane mikrostrukture. Odabir metode sinteriranja (s ili bez primjene tlaka i/ili elektromagnetskog polja) se obavlja ovisno o zahtijevanim svojstvima materijala.

3.3. Konvencionalno sinteriranje

Uobičajeni način zagrijavanja sirovaca kod konvencionalne metode sinteriranja se provodi u električnoj peći s temperaturama do 2500 °C. Plan sinteriranja može biti jednostavno izotermno sinteriranje ili može imati kompleksan odnos vrijeme – temperatura, kao što je to u nekim industrijskim procesima. Atmosfera u kojoj se sinteriranje provodi je također važan element sinteriranja, posebno kod degradacije, isparavanja hlapivih sastojaka i vlage. Netopljivi plinovi mogu ponekad ostati zarobljeni u zatvorenim porama, što kasnije može ometati proces zgušnjavanja ili čak voditi do bubrenja (engl. *swelling*). Najbolji način kojim se mogu prevenirati takve poteškoće je promjena atmosfere ili sinteriranje u vakuumu [54].

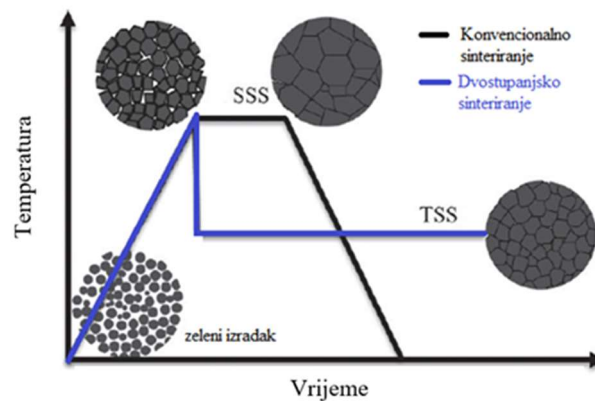
Konvencionalno sinteriranje zahtijeva dulje vrijeme zadržavanja materijala na visokim temperaturama radi eliminacije zaostale poroznosti, što često dovodi do abnormalnog rasta zrna i negativno utječe na mehanička svojstva, ionsku vodljivost, optička i druga svojstva [60].

Na tržištu je dostupno više vrsta peći za sinteriranje, od manjih laboratorijskih peći namijenjenih za istraživačke svrhe, do velikih tunelskih peći za industrijsku proizvodnju. Za konvencionalno sinteriranje se uglavnom koriste električne peći u kojima do zagrijavanja dolazi zbog unutarnjeg otpora toku električne struje. Toplina iz grijača zračenjem i konvekcijom prolazi kroz vatrootporni materijal te ugrijava sirovac.

Modifikacije konvencionalnih tehnika sinteriranja se provode upravljanjem brzinom zagrijavanja (engl. *rate controlled sintering*, RCS), a od nedavno i dvostupanjskim sinteriranjem (engl. *two stage sintering*, TSS).

Koncept RCS koristi progresivno smanjenje stupnja zgušnjavanja (od brzog prema sporijem) uz korištenje dilatometra radi postizanja sitnozrnate mikrostrukture u gustom uzorku [61]. U konvencionalnom jednostupanjskom sinteriranju (engl. *single-step sintering*, SSS) zgušnjavanje i rast zrna u završnoj fazi sinteriranja određeni su mehanizmima difuzije po granicama zrna te pomicanjem granica zrna. Stalna pomicanja granica zrna uzrokuju okrupnjavanje mikrostrukture u završnoj fazi. Sprječavanje naglog rasta veličine zrna u toj fazi postiže se brzim hlađenjem izratka s temperature sinteriranja, čime se ostvaruje imobilizacija spojišta granica zrna i „zamrzavanje“ mikrostrukture. Daljnje zgušnjavanje ostvaruje se prijenosom tvari po granicama zrna [60].

Na slici 3.6 je shematski prikazan režim sinteriranja kod dvostupanjskog i konvencionalnog sinteriranja te zgušnjavanje i rast zrna kod oba režima.



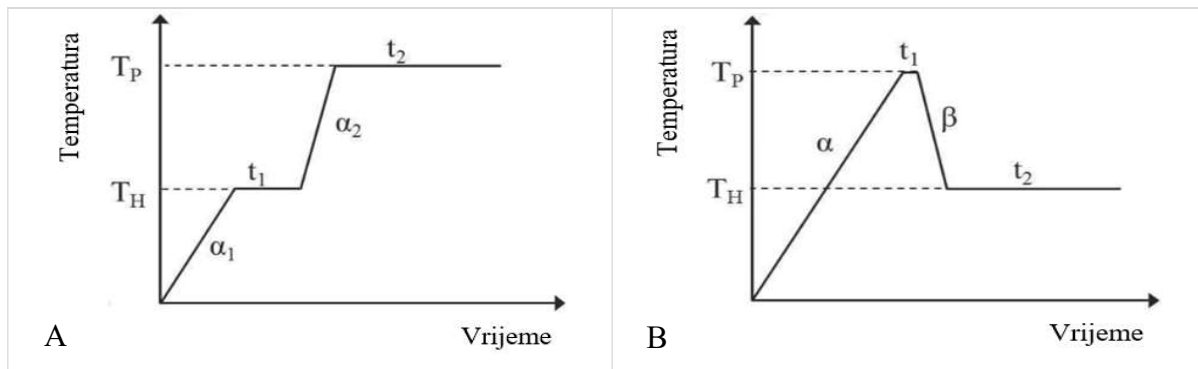
Slika 3.6 Shematski prikaz zgušnjavanja i rasta zrna kod dvostupanjskog (TSS) i konvencionalnog jednostupanjskog sinteriranja (SSS) [61]

Dvostupanjsko sinteriranje se može podijeliti na dva osnovna režima:

1. Dvostupanjsko sinteriranje s toplinskom predobradom na nižoj temperaturi, a zatim sinteriranjem na višoj temperaturi (slika 3.7 A). Ovaj režim obuhvaća fazu predokrupnjavanja pri kojoj, između ostalog, dolazi do uklanjanja hlapivih frakcija. Ova metoda se koristi u slučajevima široke raspodjele veličine zrna [10].

2. Dvostupanjsko sinteriranje s višom temperaturom sinteriranja u prvoj fazi te nižom u drugoj fazi (slika 3.7 B). Ovaj režim karakteriziraju dva stupnja pri čemu kod najviše temperature prvog stupnja dominira zgušnjavanje i uklanjanje zaostale poroznosti. U drugom stupnju, pri značajno nižim temperaturama, dolazi do kontroliranog rasta zrna tijekom završne faze sinteriranja [60]. Zgušnjavanje keramike uz ograničen rast zrna u drugoj fazi se može

objasniti odsutnošću migracija granica zrna koje su inače odgovorne za brzi rast zrna u završnoj fazi konvencionalnog sinteriranja [61].



Slika 3.7 Dvostupanjski profil sinteriranja (A) s nižom temperaturom prvog stupnja sinteriranja i (B) s visokom temperaturom prvog stupnja sinteriranja [61]

3.4. Nekonvencionalno sinteriranje

Nekonvencionalne metode sinteriranja keramike su karakterizirane nekonvencionalnim načinom zagrijavanja izratka, a to su primjerice mikrovalno sinteriranje [62] i sinteriranje u električnom luku (engl. *spark plasma sintering* – SPS) [59, 63, 64].

Sinteriranje u električnom luku je metoda brzog zgušnjavanja izratka slična vrućem prešanju, a temelji se na istovremenoj primjeni vanjskog tlaka i električnog polja. Temperature sinteriranja mogu biti do nekoliko stotina stupnjeva niže u odnosu na vruće prešanje. Za razliku od vrućeg prešanja u kojem se koristi vanjski izvor topline, kod sinteriranja u električnom luku impulsna istosmjerna struja prolazi kroz grafitni kalup te uzrokuje generiranje topline unutar (električki nevodljivog) keramičkog materijala (Jouleovo zagrijavanje) [59, 60].

Mikrovalno sinteriranje se odvija također u elektromagnetskom polju, a temelji se na sposobnosti dielektričnog materijala da stupi u interakciju s mikrovalovima, što rezultira stvaranjem topline unutar materijala, o čemu će više biti riječ u nastavku.

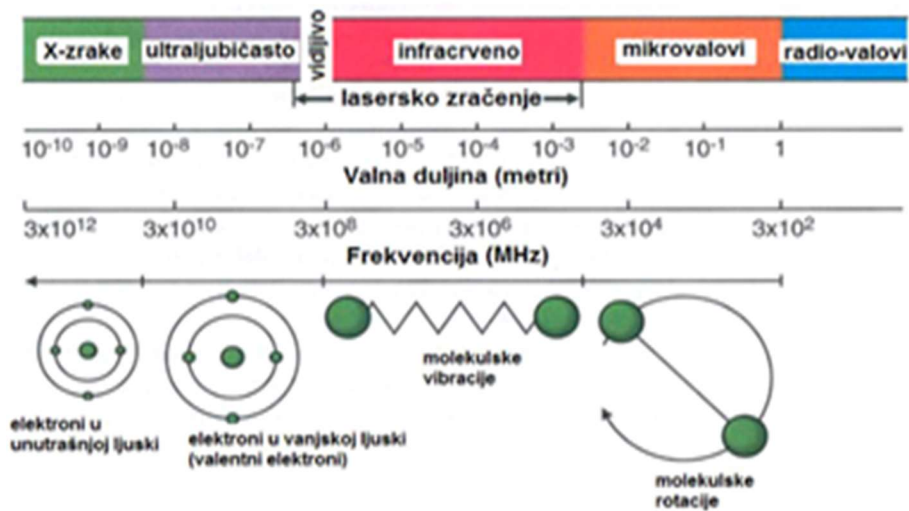
3.5. Mikrovalno sinteriranje

Otkriće radara tijekom Drugog svjetskog rata pokrenulo je mnoge promjene u svijetu, a jedna od njih se odnosi i na sinteriranje keramike pomoću mikrovalova. Učinkovita interakcija materijala i mikrovalova ovisi o frekvenciji (i valnoj duljini) mikrovalova koji općenito obuhvaćaju raspon od 300 MHz do 300 GHz tj. 1 m do 1 mm valne duljine [65]. Najčešće korištena frekvencija za sinteriranje keramike je 2,45 GHz kojoj odgovara valna duljina od 122 mm [66].

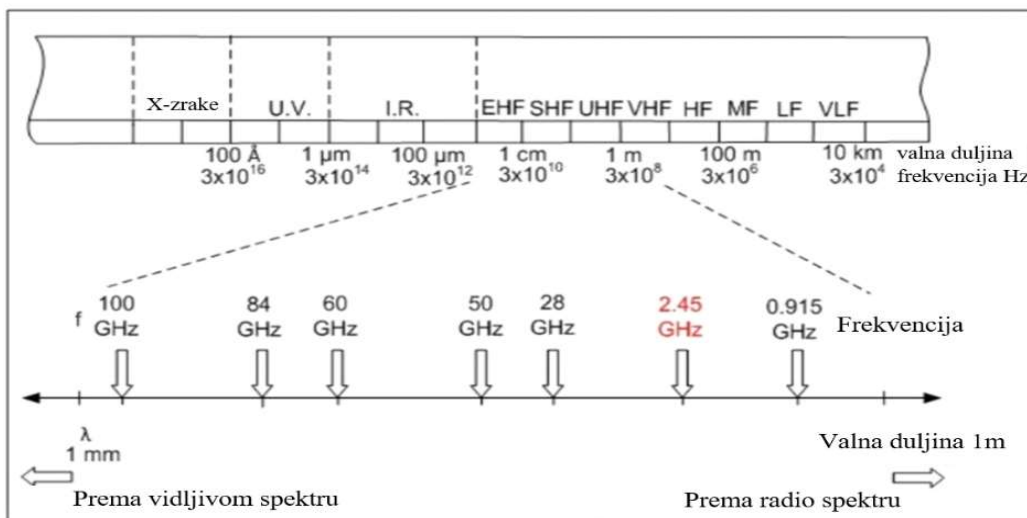
Spektar elektromagnetskih valova je prikazan na slici 3.8, a dio elektromagnetskog spektra koji obuhvaća područje mikrovalova je prikazan na slici 3.9.

Mikrovalovi, kao i ostali elektromagnetski valovi, imaju električnu i magnetnu komponentu, amplitudu i fazu te sposobnost širenja tj. prijenosa energije s jedne točke na drugu. Ova svojstva upravljaju interakcijom mikrovalova s materijalom i uzrokuju zagrijavanje u određenim materijalima [45].

Frekvencije od 915 MHz i 2,45 GHz su odobrene od strane FCC (engl. *Federal Communications Commission*, SAD) za upotrebu u medicini, industriji i znanosti. Mikrovalovi na visokim frekvencijama mogu biti usmjereni lećama ili zrcalima kako bi se osigurala dodatna fleksibilnost u proizvodnji keramike [66].



Slika 3.8 Spektar elektromagnetskih valova [67]

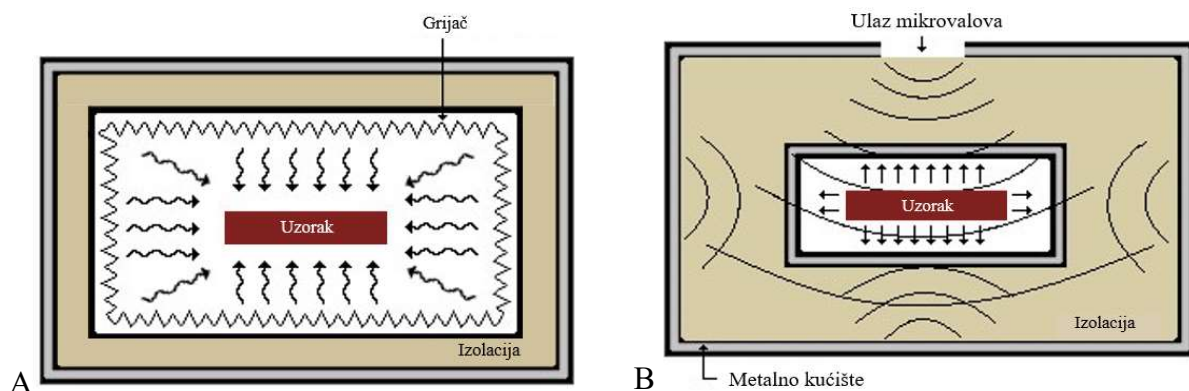


Slika 3.9 Mikrovalovi u elektromagnetskom spektru [68]

Općeniti princip zagrijavanja materijala pod utjecajem energije mikrovalova je sljedeći: materijal koji posjeduje dielektrična svojstva tj. ima mogućnost polarizacije molekula pod djelovanjem izmjeničnog elektromagnetskog polja, apsorbira dio elektromagnetske energije i pretvara ju u toplinsku energiju. Dielektrična svojstva su bitna za nastajanje ove pojave, a posjeduju ih materijali čije molekule izložene djelovanju elektromagnetskog polja postaju električno nabijene, polariziraju se, iako nemaju mogućnost provođenja električne struje zbog nedovoljne količine slobodnih elektrona.

Djelovanjem elektromagnetskog polja na elementarni električni dipol (nesimetričan raspored naboja u molekuli), javlja se sila koja uzrokuje orijentaciju elementarnih dipola iz ranije nesređenog položaja u sređeni položaj. Ukoliko se na elementarne dipole djeluje izmjeničnim elektromagnetskim poljem, dolazi do njihovog naizmjeničnog zakretanja, ovisno o frekvenciji. Ovakva titranja molekula dovode do njihovog međusobnog trenja i stvaranja topline [69].

U odnosu na konvencionalno sinteriranje, gdje se toplina prenosi provođenjem izvana prema unutrašnjosti materijala, proces zagrijavanja mikrovalovima se zasniva na generiranju topline unutar materijala i njenog prijenosa prema van. Drugim riječima, osnovna razlika između konvencionalnog (slika 3.10 A) i mikrovalnog sinteriranja (slika 3.10 B) je u samoj prirodi izvora energije.

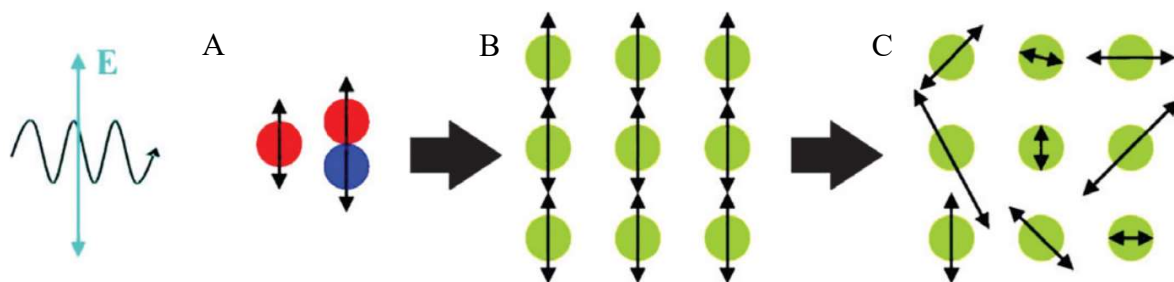


Slika 3.10 Načini zagrijavanja u (A) konvencionalnoj i (B) mikrovalnoj peći [70]

Kod mikrovalnog sinteriranja, koherentno elektromagnetsko polje dovodi do oscilirajućeg gibanja nabijenih čestica. Međutim, kod konvencionalne metode sinteriranja razmjena energije između stijenke peći i izratka odvija se uglavnom kvazi-ravnotežnim toplinskim elektromagnetskim zračenjem u kontinuiranom, uglavnom infracrvenom spektru. Proces apsorpcije toplinskog zračenja u materijalu kod konvencionalnog zagrijavanja se uglavnom promatra kao pobuda oscilacija koje imaju ravnotežni spektar (Maxwell Boltzmanova

statistika). S obzirom da većina materijala nije transparentna na infracrveno zračenje, njegova apsorpcija se odvija uglavnom na vanjskoj površini izratka, odakle se toplina širi u unutrašnjost materijala provođenjem (kondukcijom) [56].

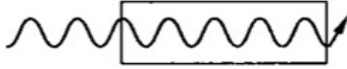

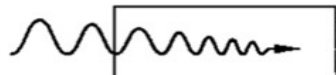

Mikrovalni efekt ili netermički učinak mikrovalnog polja je po definiciji povezan s neravnotežnim pobudama u krutini. Za razliku od toplinskog zračenja, elektromagnetski valovi u mikrovalnom i milimetarskom rasponu valova prodiru u većinu dielektričnih materijala te su apsorbirani u njihovom volumenu. Primarni mehanizam apsorpcije je pobuda oscilacije elektrona frekvencijom izvora mikrovalova (slika 3.11 A). Energija oscilacije elektrona se pretvara u energiju vibracije rešetke (slika 3.11 B), nakon čega dolazi do uravnoteženja vibracijskog spektra zahvaljujući nelinearnim interakcijama među rešetkama (slika 3.11 C) [56].



Slika 3.11 Pretvorba energije tijekom mikrovalnog zagrijavanja: (A) električno polje, E, uzrokuje oscilacije nabijenih čestica i dipolnu polarizaciju unutar krutine (B) što dovodi do vibracija rešetke (C) koje su zatim „termalizirane“ uslijed proizvoljnih ravnotežnih toplinskih gibanja [56]

Visoke brzine zagrijavanja kod konvencionalnog načina sinteriranja dovode do toplinskih gradijenata unutar materijala, deformacija izratka te nehomogene strukture. S druge strane, mikrovalno sinteriranje omogućuje postizanje homogenije strukture izratka. Prilikom sinteriranja, mikrovalovi su u direktnom međudjelovanju sa strukturom u sirovcu i zbog toga dovode do zagrijavanja po cijelom volumenu uzorka. Na taj način dolazi do smanjenja ukupnog vremena postupka mikrovalnog sinteriranja (≥ 10 puta) u odnosu na konvencionalno sinteriranje, a time i do uštede energije [11]. Interakcija mikrovalova s materijalom je određena električnim i magnetnim svojstvima samog materijala, kao i veličinom zrna, poroznosti i dr. [11].

Materijali se mogu podijeliti na transparentne, netransparentne i apsorbirajuće (slika 3.12).

	Vrsta materijala	Prodiranje mikrovalova
	<u>TRANSPARENTAN</u> (izolator, mali dielektrični gubitak)	Potpuno
	<u>NETRANSPARENTAN</u> (vodič)	Bez prodiranja (reflektira)
	<u>APSORBER</u> (slab izolator, veći dielektrični gubitak)	Djelomično do potpuno
	<u>APSORBER</u> (mješoviti) a) Matrica – izolator s malim dielektričnim gubitkom b) vlakna/čestice/dodaci – apsorbirajući materijal	Djelomično do potpuno

Slika 3.12 Shematski prikaz interakcije materijala i mikrovalova [45]

Transparentni materijali imaju mali dielektrični gubitak i zbog toga mikrovalovi prolaze bez ikakvih gubitaka tj. nema prijenosa energije. Ovi su materijali poznati kao izolatori. Nema slobodnog toka elektrona kroz materijal te u osnovi nema prijenosa energije i zagrijavanja. Većina električnih keramičkih izolatora (dielektrika), kao što su Al_2O_3 , MgO , SiO_2 i stakla, transparentni su za mikrovalove na sobnoj temperaturi. Primjerice, pri sobnoj temperaturi tangens gubitka ($\tan \delta$) iznosi oko 10^{-4} do 10^{-3} za čisti aluminijski oksid i silicijev nitrid, dok za karbide, boride, neke okside i intermetalne komponente doseže vrijednost 1 (jedan) i više [56]. Međutim, nakon zagrijavanja iznad kritične temperature, transparentni materijali počinju apsorbarati i međudjelovati s mikrovalovima [45].

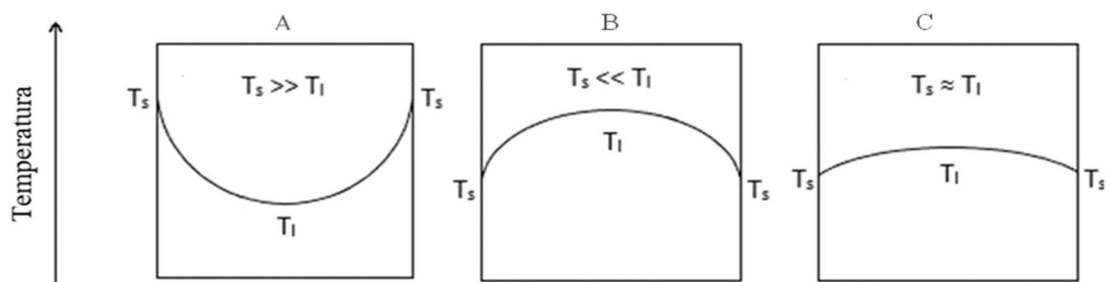
Netransparentni materijali (vodiči) su materijali od kojih se mikrovalovi odbijaju i ne mogu prodrijeti u materijal. Ovo svojstvo se koristi u detekciji radara.

Apsorberi su materijali kod kojih apsorpcija materijala ovisi o njihovom faktoru dielektričnog gubitka (može biti vrlo visok) i kod kojih dolazi do razmjene energije. Primjerice, mikrovalove na sobnoj temperaturi apsorbaraju: Fe_2O_3 , Cr_2O_3 i SiC .

Mješoviti apsorberi su kompozitni ili višefazni materijali kod kojih je jedna faza (matrica) transparentna, a druga faza (faza u matrici npr. vlakna, čestice, aditivi) apsorber. Apsorberi u kompozitu mogu dovesti do djelomičnog ili potpunog prodiranja mikrovalova u kompozit i time poboljšati zagrijavanje matrice. Keramika, poput silicijevog karbida, može efikasno apsorbarati mikrovalnu energiju pri sobnoj temperaturi. Dodavanje mikrovalno – apsorbarajuće

sekundarne faze u keramici, koja je pri sobnoj temperaturi transparentna, može uvelike povećati interakciju sustava s mikrovalovima omogućujući tako hibridno zagrijavanje materijala [54]. Prilikom sinteriranja transparentnih ili netransparentnih (mikrovalno reflektirajućih) materijala potrebno je primijeniti susceptor (engl. *susceptor*), materijal koji u velikoj mjeri apsorbira mikrovalove pri sobnoj temperaturi. Ta karakteristika se koristi za dovođenje topline transparentnom ili netransparentnom materijalu dok ne dosegne dovoljan dielektrični gubitak. Tada može samostalno apsorbirati mikrovalove i zagrijavati se ravnomjerno po čitavom volumenu. To je princip koji se koristi kod hibridnog mikrovalnog sinteriranja [11, 51].

Kod konstruiranja susceptora i njegovog oblika, veličine, položaja, potrebno je voditi računa o njegovom dielektričnom gubitku. Naime, neki susceptori imaju visoki dielektrični gubitak i nisku dubinu prodiranja mikrovalova. S povišenjem temperature raste dielektrični gubitak što još više dovodi do smanjenja dubine prodiranja. Zbog ovog fenomena može biti teško odrediti koji je dio objekta bio sinteriran mikrovalovima, a koji konvencionalno uz pomoć susceptora. Konvencionalnim zagrijavanjem (slika 3.13 A) najprije se zagrijava površina, a zatim unutrašnjost materijala, što uzrokuje postizanje više temperature površine od one u unutrašnjosti materijala. Nasuprot tome, uslijed mikrovalnog sinteriranja (slika 3.13 B) zagrijavanje materijala se odvija od unutrašnjosti prema površini materijala, što ima za posljedicu nižu temperaturu površine u odnosu na unutarnji dio materijala. Konvencionalno sinteriranje uzrokuje slabije mikrostrukturne karakteristike unutrašnjosti materijala, a mikrovalno sinteriranje slabije mikrovalne karakteristike površine sinteriranog materijala [11, 65, 68]. Međutim, kod hibridnog mikrovalnog zagrijavanja, materijal se zagrijava konvencionalnim zagrijavanjem uz pomoć susceptora, a pri višim temperaturama, zbog porasta dielektričnog gubitka, mikrovalno. Na taj način se postiže ravnomjernije zagrijavanje po presjeku materijala (slika 3.13 C). Zahvaljujući ovakvom jednolikom zagrijavanju, može se postići materijal s homogenijom mikrostrukturom i poboljšanim konačnim svojstvima [11, 68].



Slika 3.13 Raspodjela temperature u keramičkom materijalu sinteriranom (A) konvencionalnom, (B) mikrovalnom i (C) hibridnom mikrovalnom metodom (T_s – temperatura površine; T_1 – unutarnja temperatura) [65]

Općenito, jakost interakcije mikrovalnog električnog i magnetnog polja s nekom dielektričnom ili magnetnom materijom određuje stupanj rasipanja energije u materijalu. Prema tome, svojstvo keramike ključno za mikrovalno sinteriranje je permitivnost, ϵ , Fm^{-1} , veličina koja opisuje svojstvo dielektričnih tvari da se polariziraju u električnom polju [45, 54]. Što je viša permitivnost to se materijal više polarizira u primijenjenom električnom polju i tako nastaje više energije u materijalu.

Brzina zagrijavanja je jedan od bitnih parametara kod sinteriranja. Zahvaljujući tome što snaga mikrovalova uglavnom djeluje direktno unutar materijala koji se zagrijava, moguće je postići veće brzine zagrijavanja u odnosu na konvencionalne metode. Na taj način se proces mikrovalnog sinteriranja ne oslanja isključivo na toplinsku vodljivost kako bi se raspodijelila i prenosila toplina u materijalu [56].

Konvencionalno sinteriranje keramičkog praha na visokim temperaturama, kako bi se postiglo zgušnjavanje, dovodi do nastanka velikih zrna zbog Ostwaldovog zrenja tj. nastajanja većih zrna na račun manjih (okrupnjavanje). Ovaj fenomen otežava proizvodnju keramičkih materijala velikih gustoća s nanometarskim veličinama zrna. Radi povećane potrebe za što boljim fizikalnim i mehaničkim svojstvima keramike, a koja ima nanostrukturirana zrna, može se koristiti mikrovalno sinteriranje za dobivanje keramičkog materijala s ograničenim rastom zrna [44, 71].

Općenito, teško je usporediti i ocijeniti metode mikrovalnog sinteriranja u literaturi zbog velike raznolikosti u primijenjenim tehnikama. Neke od varijacija su: jednomodalni ili višemodalni sustav, direktno ili hibridno zagrijavanje, električno ili magnetno polje, oblik materijala, metoda mjerenja temperature i dr. [51].

Prednosti mikrovalnog zagrijavanja keramike u odnosu na konvencionalno su uštede u vremenu i energiji, odnosno vrlo visoke brzine zagrijavanja ($> 400 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$), značajno smanjenje vremena i temperature sinteriranja, fina mikrostruktura te poboljšana mehanička svojstva [72].

3.5.1. Primjeri primjene mikrovalnog sinteriranja različitih materijala

Elektromagnetsko mikrovalno polje, između ostalog, primjenjuje se za sinteriranje keramike, kompozita, metala, legura, stakla, ali i u drugim područjima.

Keramika

Mikrovalno sinteriranje se primjenjuje za dobivanje raznih vrsta keramičkih proizvoda.

Chanda i dr. [73] su proučavali mikrovalno sinteriranje keramike od hidroksiapatita (HA) i tri-kalcijeva fosfata (TCP) korištenjem komercijalnog, potpuno automatiziranog mikrovalnog

sustava pri 2,45 GHz i 3 kW. Dobiveni uzorci su pokazali dobro zgušnjavanje, jednoliko skupljanje bez pukotina te ujednačenu mikrostrukturu bez većih promjena u fazi. Vrijeme sinteriranja je smanjeno na 60 minuta u odnosu na 8 h konvencionalnog sinteriranja.

Kroz svoj rad, Ramesh i dr. [74] su utvrdili prednosti mikrovalnog sinteriranja u smislu smanjenja temperature zgušnjavanja prilikom sinteriranja keramike itrijevim oksidom stabiliziranog tetragonskog cirkonijeva oksida (Y-TZP). U usporedbi s konvencionalnim sinteriranjem, uzorci dobiveni mikrovalnim sinteriranjem pri nižim temperaturama (1200 °C) postigli su poboljšano zgušnjavanje i mehanička svojstva.

Mangkonsu i dr. su mikrovalnim sinteriranjem uspješno proizveli gustu keramiku kalcijevog fosfata (CP) s poboljšanim mehaničkim svojstvima. Rezultati su pokazali poboljšanu tvrdoću, gustoću i mikrostrukturu u usporedbi s konvencionalno sinteriranim uzorcima [75].

Mikrovalno sinteriranje dentalne keramike (npr. cirkonijevog oksida) su istražili Vaderhobli i Saha [76]. Uzorci upućuju na to da se kompleksna dentalna keramika može proizvesti mikrovalnim sinteriranjem uz bolju mikrostrukturu i uštedu energije.

Konvencionalno i nekonvencionalno sinteriranje granulata aluminijske oksida (Al_2O_3) dopiranog magnezijevim oksidom je provedeno u sklopu istraživanja Croquesela i dr. [77]. Uzorci dobiveni direktnim mikrovalnim sinteriranjem su postigli mnogo manju gustoću nego konvencionalno sinterirani. Uzrok tome je prisutnost MgO dopanda koji smanjuje brzinu zgušnjavanja. Također su proveli direktno mikrovalno sinteriranje čistog aluminijske oksida bez dopanda MgO. Dobiveni rezultati su pokazali kako čisti granulati aluminijske oksida može postići visoki stupanj zgušnjavanja i homogenu mikrostrukturu uz mikrovalno sinteriranje kroz kratko vrijeme i uz visoke brzine zagrijavanja u usporedbi s konvencionalnim sinteriranjem.

Figiel i dr. [33] su proveli istraživanje o dobivanju keramike aluminijske oksida pomoću konvencionalne i nekonvencionalne metode sinteriranja. Proizveli su keramički materijal s poboljšanim mehaničkim i fizikalnim svojstvima, povećanom gustoćom pri nižim temperaturama i kraćem vremenu sinteriranja.

Borel i ostali su istraživali sinteriranje 3 mol% itrijevim oksidom stabiliziranog tetragonskog cirkonijevog oksida (Y-TZP) koristeći mikrovalno i konvencionalno sinteriranje [78]. Materijal dobiven mikrovalnim sinteriranjem je imao homogenu mikrostrukturu i višu gustoću u usporedbi s konvencionalno sinteriranim materijalom. Također su utvrdili nešto nižu veličinu zrna i više vrijednosti tvrdoće za uzorke dobivene mikrovalnim sinteriranjem u odnosu na one dobivene konvencionalnim sinteriranjem.

Kompoziti

Proizvodnja kompozita je također područje primjene mikrovalnog sinteriranja.

Kompozit Al_2O_3 -SiC keramike su Madhan i dr. [79] proizveli konvencionalnim i mikrovalnim sinteriranjem. Rezultati su pokazali da se dodavanjem čestica SiC poboljšavaju svojstva Al_2O_3 keramike pri mikrovalnom sinteriranju u smislu postizanja više gustoće i tvrdoće, formiranja jednolikih zrna, povećanja lomne žilavosti i smanjenja vremena sinteriranja.

Metalno-dijamantni kompozitni materijal izuzetnih svojstava su razvili Hou i dr. mikrovalnim sinteriranjem bez prisutnosti povišenog tlaka [80].

Nie i dr. [81] su otkrili da je mikrovalno sinteriranje dopiranog hidrokisapatita (HA) s nanometarskim TiO_2 efektivna tehnika proizvodnje HA/ β TCP kompozitnih nosivih implantata (engl. *load-bearing implants*) za kliničku primjenu zahvaljujući poboljšanoj relativnoj gustoći i inhibiranom rastu zrna.

Metali i legure

Metali i legure se također mogu učinkovito sinterirati pomoću mikrovalova.

Porozna Ti-3Cu slitina s visokim antibakterijskim stupnjem i poboljšanim mehaničkim svojstvima je uspješno pripravljena mikrovalnim sinteriranjem u istraživanju Taoa i dr. [82].

Nehrđajući čelik 316L je mikrovalno sinteriran u istraživanju Nagarajua i dr. [83]. Konačni materijal je postigao 90 % relativne gustoće sa smanjenom koncentracijom pora te povećanim veličinama pora.

Anklekar i dr. [84] su pripremili mikrovalno sinterirane uzorke čelika legiranog bakrom. Na taj način su postigli materijal s boljim mehaničkim svojstvima, nego s konvencionalnim sinteriranjem, posebno što se tiče više gustoće, tvrdoće i savojne čvrstoće.

Ostalo

Istraživanja [85–87] su pokazala kako se mikrovalno sinteriranje može koristiti za dobivanje stakla uz smanjenje utroška energije i vremena proizvodnje.

Osim primjene za potrebe sinteriranja, mikrovalne peći nalaze svoju primjenu i u drugim područjima kroz npr. postupke pirolize otpadne plastike [88], pirolize npr. grana masline koje nastaju nakon obrezivanja [89], odnosno općenito pirolizom biomase pri čemu se dobivaju tri faze: kruta (biougljen, engl. *biochar*), tekuća (bioulje, engl. *bio-oil*) i plinovita (sintetički plin, plin) u različitim omjerima, ovisno o sirovini i procesnim parametrima [90, 91] i dr.

4. OTPORNOST KERAMIKE NA KOROZIJU

Pojam korozije potječe od latinske riječi *corrodere*, što znači nagrizzati [92]. U odnosu na metale i legure, kod kojih je korozija posljedica elektrokemijskog procesa, korozija keramike je najčešće posljedica različite topljivosti u različitim medijima. Korozija metala je znatno brža od korozije keramike i zbog toga se keramički materijali smatraju korozijski postojanima.

Korozija je kemijska interakcija keramike s okolišem, koja uglavnom ima negativan učinak na materijal. Međutim, korozija može imati i pozitivan učinak, primjerice u slučaju jetkanja uzoraka za mikroskopsku analizu [93].

Kemijska postojanost materijala anorganskog podrijetla ovisi o njihovom kemijskom i mineraloškom sastavu, poroznosti, strukturi, svojstvima i sastavu agresivnog medija, temperaturi, tlaku, i brzini kretanja agresivnog medija i dr. [93].

Uobičajeni keramički materijali (oksidi, fluoridi, silikati, borati, fosfati i dr.) su električni izolatori. Kemijski napad na njihovu površinu se, uglavnom, odvija kiselo-baznom reakcijom, prije nego elektrokemijskom korozijom, koja uključuje redoks reakcije [94].

Zanimanje za pitanje korozije keramike se pojavljuje u različitim granama ljudskog djelovanja, od geokemijskih istraživanja, istraživanja zbrinjavanja nuklearnog otpada, povijesti umjetnosti i arheoloških istraživanja do potreba raznih industrijskih primjena [94].

Svojstva korozije koja se mogu opisivati su vrsta, mehanizam i brzina korozije.

4.1. Vrste korozije keramike

Ovisno o vrsti korozivnog medija kojemu je keramički materijal izložen, razlikuju se:

- korozija keramike uslijed izlaganja kapljevitj fazi,
- korozija keramike uslijed izlaganja metalnim i nemetalnim taljevinama,
- korozija keramike uzrokovana izlaganjem vrućim plinovima [27].

Korozija u kapljevitj fazi je vrlo bitna u strojogradnji i gradnji industrijskih postrojenja (prehrambenih, kemijskih i dr.). Agresivni mediji u kapljevitj fazi podrazumijevaju kiseline, lužine, rastaljene alkalije, vodu. Razrijeđene kiseline uglavnom djeluju korozijski jače od koncentriranih kiselina (utjecaj pH vrijednosti) [27]. Lužine utječu nešto jače na npr. Al_2O_3 , nego na neoksidne keramike. Hidrotermalna korozija, odnosno korozija u vodi ili vodenoj pari ($> 100\text{ }^\circ\text{C}$, povećani tlak) je zaseban slučaj. Primjerice, pri temperaturi od oko $220\text{ }^\circ\text{C}$ dolazi do otapanja aluminijske oksidne matrice u destiliranoj vodi. S druge strane, pitka voda s

razrijeđenim otopinama soli, nagriža keramičke materijale znatno slabije od destilirane vode [27].

Korozija uzrokovana djelovanjem anorganskih nemetalnih taljevina (rastaljene soli, oksidi, troska, staklo) i metalnih taljevina razlikuje se u mehanizmima djelovanja. Utjecaj nemetalnih taljevina ovisi o viskoznosti taljevine, kiselosti ili lužnatosti taljevine, kemijskom sastavu i topljivosti produkata reakcije, kemijskom sastavu glavnih i sporednih faza keramike te o kvašenju keramike taljevinom. Metalne taljevine agresivnije djeluju na oksidne, nego na neoksidne keramike. Otpornost neoksidne keramike se većinom sastoji u slaboj kvašljivosti metalnom taljevinom pa je tako aluminijev titanat otporan na neželjezne taljevine, silicijev karbid na većinu taljevina (osim rastaljenog bakra u oksidirajućoj atmosferi), borov nitrid na većinu metalnih taljevina [27].

Oksidna keramika općenito je otpornija na zraku i u oksidirajućoj atmosferi (gotovo do temperature taljenja). Neoksidna keramika osjetljivija je na kisik pri temperaturama višim od 1200 °C. Većina neoksidnih materijala, izlaganjem kisiku, tj. oksidirajućoj atmosferi, stvaraju gusti zaštitni sloj na površini koji štiti od daljnje oksidacije [27].

Jedan od načina poboljšanja otpornosti na oksidaciju neoksidne keramike je nanošenje keramičkih oksidnih prevlaka, što uzrokuje poskupljenje proizvodnje, a konačni rezultati nisu uvijek zadovoljavajući [95].

4.2. Oblici korozije keramike

Korozijski procesi kod anorganskih materijala se mogu karakterizirati uzimajući u obzir sljedeće pojavne oblike korozije: površinska korozija, selektivna korozija, točkasta korozija te interkristalna korozija [27].

Degradacija izotropno građenog materijala se odvija ravnomjerno, u slučaju površinske korozije ili selektivno, kod izlučivanja lakše topljivih sastojaka. U oba slučaja, korozija počinje od površine zbog djelovanja agresivnih medija. Uglavnom heterogena struktura keramike sprječava površinski kemijski napad, što ne vrijedi za keramički materijal s visokim udjelom staklene faze. Primjerice, laboratorijski porculan ima staklenu fazu otpornu na kiseline, ali je njegova primjena u lužinama kritična [27].

Točkasta korozija nastaje uslijed nesavršenosti na površini zbog nečistoća, napuklina, pora i javlja se kod svih keramičkih materijala.

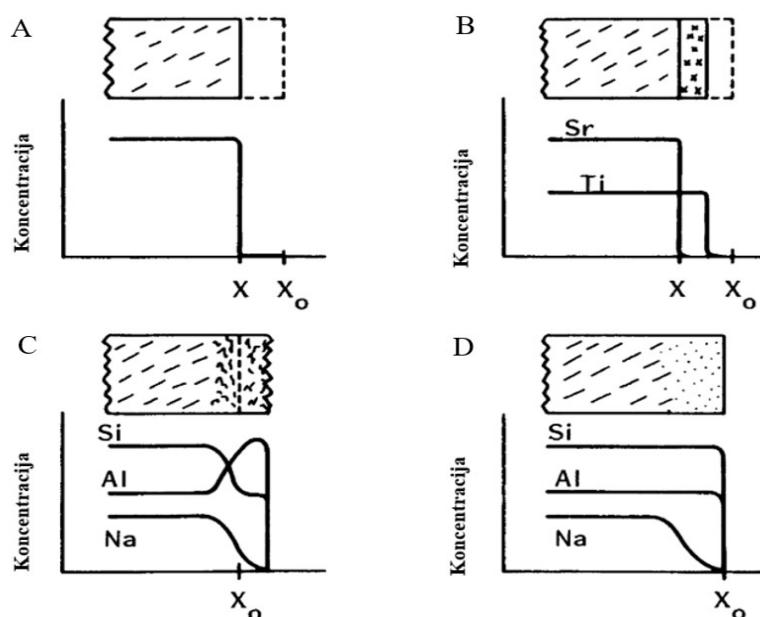
Interkristalna korozija napreduje duž granica zrna tj. staklene/kristalne faze među zrnima. Njeno napredovanje se može smanjiti povećanjem zrna, i posljedično tome, smanjenjem granica zrna te prikladnom fazom manje topljivosti. Interkristalna korozija se prvenstveno

javlja kod keramike sinterirane u prisutnosti kapljevite faze, dok keramika dobivena suhim sinteriranjem ili vrućim prešanjem uglavnom ne podliježe interkristalnoj koroziji [27].

4.3. Kemijski mehanizmi korozije keramike s kristalnom strukturom

Keramički materijali s kristalnom strukturom podliježu sljedećim kemijskim mehanizmima korozije:

- kongruentno otapanje materijala uz jednostavnu disocijaciju (slika 4.1 A),
- kongruentno otapanje materijala uz kemijsku reakciju s otapalom (slika 4.1 A),
- inkongruentno otapanje materijala uz formiraje kristalne faze kao produkta reakcije (slika 4.1 B),
- inkongruentno otapanje materijala uz formiranje amorfnih slojeva (slika 4.1 C),
- izmjena iona materijala i medija (slika 4.1 D) [94].



Slika 4.1 Shematski prikaz mehanizama otapanja keramike: (A) kongruentno otapanje (jednoliko povlačenje površine koja se otapa), (B) inkongruentno otapanje (nastajanje produkata kemijske reakcije na površini materijala), (C) inkongruentno otapanje površine materijala uz kemijsku reakciju između otapala i površine materijala, (D) otapanje natrija iz aluminosilikata reakcijama u kojima dolazi do izmjene iona [94]

Kongruentno otapanje uz jednostavnu disocijaciju

Latinska riječ *congruere* znači podudarati i ona je u osnovi pojma kongruentno. Navedeni pojam, u koroziji keramike, znači da je omjer sastavnih elemenata u otopini jednak onome u čvrstoj tvari koja se otapa. Osnovne karakteristike kongruentnog otapanja (slika 4.1 A) jesu:

- reakcija otapanja ne ovisi o pH vrijednosti,
- pri ravnotežnom stanju doseže se granica zasićenja,
- s otapanjem kristala, površina kristalnih zrna se povlači s time da otapanje ne mora biti ravnomjerno. Pritom se na površini ne formira zaštitni sloj.

Kongruentno otapanje materijala uz kemijsku reakciju s otapalom

Karakteristike kongruentnog otapanja materijala uz kemijsku reakciju s otapalom (slika 4.1 A) jesu sljedeće:

- otapanje materijala je kiselo-bazna reakcija ili reakcija hidrolize,
- na površini materijala ne nastaje zaštitni sloj, a površina koja se otapa povlači se ravnomjerno,
- brzina i mehanizam kemijske reakcije ovise o pH vrijednosti.

Inkongruentno otapanje materijala uz nastajanje kristalne faze kao produkta reakcije

Tijekom inkongruentnog otapanja dolazi do reakcije keramičkog materijala s otopinom uz nastajanje nove čvrste faze na površini materijala, sastav nastalog površinskog sloja i unutrašnjosti materijala nisu isti. Karakteristike ovog mehanizma korozije keramike jesu sljedeće:

- ravnoteža reakcije je određena pH vrijednošću otopine,
- koncentracija otopljene tvari ne javlja se u istoj količini u kojoj je bila u izvornoj čvrstoj tvari, kao što je to vidljivo i iz samog naziva,
- kod ovog mehanizma uvijek nastaje manje topljiv produkt reakcije koji se može i ne mora akumulirati na površini koja se otapa. Ukoliko se formira sloj, on do određene mjere može biti zaštitna barijera (slika 4.1 B). Površina koja se povlači obično postaje oštija, hrapavija.

Inkongruentno otapanje materijala uz nastajanje amorfnih slojeva

Inkongruentno otapanje uz nastajanje amorfnih slojeva je drugačija vrsta otapanja u odnosu na prethodna zbog toga što u ovom slučaju reakcijom otopine i osnovnog keramičkog materijala nastaje sloj drugačijeg kemijskog sastava od osnovnog materijala. Bitne karakteristike ovog mehanizma korozije jesu sljedeće:

- pojava amornog gel sloja pri čemu je naglašena promjena u kemijskom sastavu kroz sloj gela uz dodatne promjene u gustoći i teksturi (slika 4.1 C),

- kemijski modificirana površina može ostati netaknuta, ali i može napredovati čak prije nego se povlaćiti zbog manje gustoće sloja gela [94]. Pritom postoji izražena promjena u kemijskom sastavu kroz sloj gela uz promjenu gustoće i teksture.

Izmjena iona materijala i medija

Reakcije u kojima dolazi do izmjene iona se mogu opisati kao one kod kojih se pokretni ioni izlućuju iz otpornog osnovnog keramićkog materijala, pritom ostavljajući osnovni materijal više manje netaknut. Ukoliko se kao primjer uzme natrijev aluminosilikat ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) (slika 4.1 D), početna površina uslijed korozije ostaje očuvana s gotovo jednakim omjerom npr. Si/Al, kao prije početka reakcije. Međutim, prisutan je kontinuirani gubitak natrija, koji se izlućuje kroz površinski sloj izmjenom iona natrija iz osnovnog materijala s H^+ ionima iz medija. Nema oštre granice između otapanja površine uz kontinuirano formiranje sloja gela i reakcija u kojima dolazi do izmjene iona. Također je, kao popratna reakcija, uobićajeno prisutno i neznatno kongruentno otapanje. Ukupna brzina korozije je zbroj brzina svih kemijskih reakcija.

Ukoliko čvrsta faza može biti u ravnoteži s vodom, radi se o zatvorenom sustavu koji će doseći svoje zasićenje i tek s dodavanjem nove otopine u postojeću, bit će omogućen daljnji postupak otapanja. Ukoliko čvrsta faza nije stabilna u prisutnosti vode, reakcije hidrolize će se nastaviti dok se ne istroši sva kapljevina (u slučaju prisutnosti malog volumena kapljevine) ili dok se čvrsta faza potpuno ne otopi (u slučaju velikog volumena kapljevine) [94].

4.4. Stupanj otapanja

Iz podataka o sastavu keramićkog materijala i podataka dobivenih mjerenjem kolićine otopljenih (eluiranih) iona u korozivnom mediju (eluat), može se odrediti stupanj otapanja pojedinih iona iz sinterirane keramike uslijed izlaganja korozivnom mediju [96]:

$$\chi_i = \frac{m_i(A)}{m_i(B)} \quad (4.1)$$

χ_i – stupanj otapanja iona u korozivnom mediju,

$m_i(A)$ – masa pojedine vrste eluiranih iona u korozivnom mediju, μg ,

$m_i(B)$ – masa pojedine vrste iona u početnom keramićkom materijalu, μg .

4.5. Brzina korozije

Kinetika otapanja, odnosno korozije keramike, ovisi o prijenosima ili kemijskim reakcijama na površinama [4]. Brzina korozije keramike u korozivnom mediju (kapljevina, plin, taljevina)

može se iskazati jednostavnim oblikom linearnog i/ili paraboličnog zakona, koji se često koristi u obradi rezultata korozivskih procesa [18, 97–99].

Ukupna promjena mase po jedinici površine, kao funkcija vremena, može imati linearni i parabolični odnos. Jednadžba linearnog zakona korozije je sljedeća [97]:

$$\sum \frac{m(M^{n+})}{A} = K_l \cdot t \quad (4.2)$$

Parabolični zakon se može izraziti na sljedeći način [97]:

$$\sum \frac{m(M^{n+})}{A} = \sqrt{K_p \cdot t} \quad (4.3)$$

pri čemu je:

$m(M^{n+})$ – masa ukupne količine eluiranih iona, μg ,

A – specifična površina, cm^2 ,

K_l – linearna konstanta brzine korozije, $\mu\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$,

K_p – parabolična konstanta brzine korozije, $\mu\text{g}^2 \text{cm}^{-4} \text{h}^{-1}$,

t – vrijeme izlaganja djelovanju korozivnog medija, h.

4.6. Utjecaj temperature na brzinu kemijskih reakcija

Povećanje temperature uglavnom dovodi do povećanja brzine odvijanja neke reakcije, a što se iskazuje Arrheniusovom jednadžbom [100]. Pretpostavka kojom se Arrhenius vodio kod definiranja jednadžbe jest da u svakom sustavu postoji ravnoteža između normalnih i aktiviranih molekula. U kemijskoj reakciji sudjeluju samo aktivirane molekule jer imaju veću energiju od prosječne energije promatranog sustava. Razlika u navedenim energijama predstavlja energiju aktivacije. Energija aktivacije je visina energetske barijere koju je potrebno nadići kako bi se odvila reakcija. Povišenjem temperature znatno se povećava dio aktiviranih molekula pa se zbog toga povećava i brzina reakcije.

Arrheniusova jednadžba opisuje odnos konstante brzine reakcije s recipročnom temperaturom kako slijedi:

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (4.4)$$

odnosno:

$$\ln k = \frac{-E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A \quad (4.5)$$

pri čemu je:

k – konstanta brzine kemijske reakcije, h^{-1} ,

A – konstanta kemijske reakcije, faktor učestalosti, h^{-1} ,

E_a – energija aktivacije, J mol⁻¹,

T – temperatura, K,

R – opća plinska konstanta koja iznosi 8,314 J K⁻¹ mol⁻¹.

Promatrajući jednadžbu (4.5) kao jednadžbu pravca, može se iz dijagrama $\left(\frac{1}{T}\right) - \ln k$ odrediti nagib pravca tj. $\frac{-E_a}{R}$ te presjek pravca s osi y tj. $\ln k$ koji predstavlja vrijednost konstante $\ln A$. Energija aktivacije se eksperimentalnim putem može dobiti ispitivanjem ovisnosti brzine, konstante brzine, difuzivnosti ili količine otopljenih iona u ovisnosti o temperaturi. Ove vrijednosti se mogu koristiti kao dokaz mehanizma otapanja [94, 99].

4.7. Ispitivanje korozije keramike

Ispitivanje korozije keramike se provodi na različite načine, ovisno o tome je li nastala kao posljedica djelovanja kapljevine, taljevine ili plina. Oblik, intenzivnost i tijek korozije keramičkih materijala djelovanjem kapljevitoagresivnog medija, može se ispitivati različitim načinima, a pregled nekih od njih je dan u tablici 4.1.

Tablica 4.1 Metode za praćenje intenzivnosti korozije keramičkih materijala u kapljevinama [27]

Vrsta ispitivanja	Kratki opis postupka	Rezultat
Ispitivanje penetrantima	Nakon izlaganja uzorak se pere i suši te uranja u obojenu otopinu. Veličina obojenja je mjera za veličinu korozije.	– Može se odrediti dubina prodiranja otopine. – Korisnost metode je upitna, ako sučelja zrna nisu široka.
Promjene dimenzija	Određivanje promjena dimenzija npr. debljina stijenki.	– Primjenjivo za površinsku koroziju. – Neprimjenjivo za interkristalnu koroziju.
Gubitak mase, Δm	Određivanje gubitka mase Δm svedene na površinu dijela.	– Zbog mehanizama korozije vrijednost Δm ne dopušta kvantitativnu analizu. – Dublja oštećenja nisu vidljiva.
Smanjenje savojne čvrstoće, ΔR_s	Određivanje savojne čvrstoće (povezano s Weibullovom statistikom).	– Pouzdane informacije o utjecaju procesa korozije na mehaničku otpornost i vijek trajanja keramičkih dijelova.
Smanjenje tvrdoće, ΔHV	Mjerenje tvrdoće. Na korodiranim uzorcima je jasno vidljivo smanjenje tvrdoće.	– Mjerene vrijednosti jako osciliraju pa se iz njih ne mogu izvući pouzdani zaključci.
Otpornost na trošenje	Tribološka ispitivanja na korodiranim uzorcima.	– Omogućeno iskazivanje trajnosti dijelova u korozivnim medijima.
Mikroskopija	Pregled korodiranih uzoraka npr. optičkim mikroskopom, SEM i dr.	– Mogu se dobiti podaci o vremenskom tijeku procesa korozije i o djelujućem mehanizmu korozije.

Ispitivanje korozije nastale uslijed djelovanja taljevina mora biti prilagođeno realnim uvjetima. Pritom je važno uzeti u obzir toplinska opterećenja, kemijske utjecaje, vrstu materijala koji se ispituje te mehanička opterećenja. U slučaju ispitivanja otpornosti keramike na taljevine postoji razvijen sustav nacionalnih i međunarodnih normi. Međutim, ti postupci su prihvatljivi samo ako dovoljno dobro oponašaju realne uvjete kojima će keramika biti izložena u praksi [27].

Određivanje korozije keramike uzrokovane vrućim plinovima se obavlja mikroskopskim ispitivanjima korodiranih uzoraka te termoanalitičkim postupcima (npr. termovaganjem) [27].

Mehanizmi i brzine otapanja keramike i stakla uvelike ovise o početnoj površini te o razvoju ispranih slojeva, gel slojeva i slojeva dobivenih reakcijama s napredovanjem procesa otapanja. U te svrhe se koristi gotovo svaka metoda kojom se može karakterizirati površina [94].

5. STATISTIČKO MODELIRANJE KOROZIJSKIH PROCESA

5.1. Metoda odzivnih površina

Mjerenje i analiza pojava se može provoditi nekontrolirano tj. praćenjem procesa koji rezultira izradom regresijskog modela te kontrolirano primjenom plana pokusa (engl. *design of experiments*) [101]. Optimizacija nekog procesa se može postići praćenjem utjecaja promjena jednog parametra dok su ostali parametri konstantni. Osim što je ova metoda dugotrajna i skupa, njezina mana leži u tome što se iz postupka optimizacije ispuštaju moguće interakcije između parametara i ne uzima se u obzir cjelokupni utjecaj svih ispitivanih faktora na odziv promatranog procesa [102]. Alternativa navedenom načinu optimiranja procesa je korištenje multivarijantne statističke metode. Planiranje pokusa prati što se događa s izlaznim varijablama (odzivima) kada se svjesno promjene postavke ulaznih varijabli u sustavu. Na taj način se može utvrditi kojim izlaznim varijablama se može postići optimalni odziv u procesu [103].

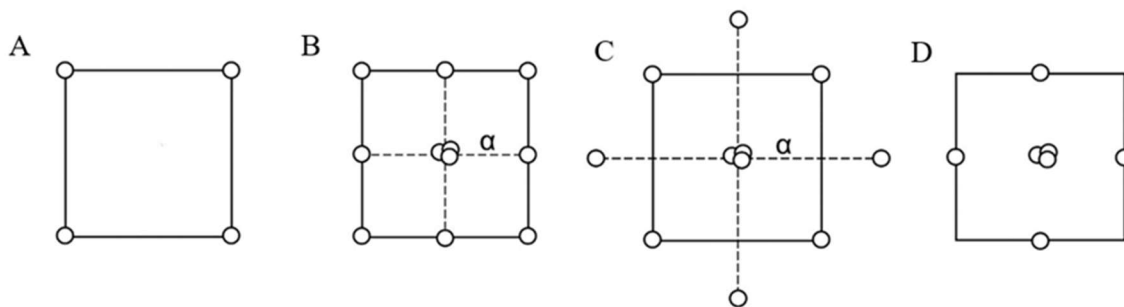
Planovi pokusa obuhvaćaju široki raspon metoda, a neke od njih su faktorski plan pokusa, metode odzivnih površina, pokusi sa smjesama (mješavinama).

Metoda odzivnih površina je skup statističkih i matematičkih metoda u kojem se predviđanje karakteristika i pojava promatranog procesa prikazuje polinomnim modelima [102]. Ovaj pristup je koristan za optimizaciju, planiranje, razvoj i poboljšavanje procesa kod kojih odziv, ili više njih, ovisi o više varijabli.

Metoda odzivnih površina, kao metoda planiranja pokusa, koristi se za optimizaciju u širokom spektru istraživanja kao što su fotokataliza [104], korozija slitina [105], parametri sinteriranja [106], mikrovalna kopirroliza biomase i otpada [107], odnosno u energetsom području [108], biologiji [109], prehrambenoj industriji [102] i dr.

Neki od najčešćih oblika metode odzivnih površina su centralno kompozitni (engl. *central composite design*, CCD), plošno centrirani kompozitni (engl. *face centred composite design*, FCC), Box-Behnken (BBD) te faktorski plan pokusa na tri razine [110]. Prikaz nekih uobičajenih planova pokusa su dani na slici 5.1 [108].

Ograničenje metode odzivnih površina leži u činjenici što je dobivena odzivna površina važeća samo za promatrane raspone odabranih faktora.



Slika 5.1 Neki od uobičajenih planova pokusa u dvije dimenzije: (A) faktorski plan pokusa, (B) centralno kompozitni plan pokusa s $\alpha = 1$ (CCF), (C) centralno kompozitni plan pokusa s $\alpha > 1$ (CCD), (D) Box-Behnken plan pokusa [108]

Na slici 5.1 A je prikazan puni faktorski plan pokusa 2^k koji je sastavni dio CCD plana pokusa [108]. Faktorski plan pokusa tipa 3^k se koristi u pravilnom kubičnom eksperimentalnom prostoru. U slučaju dva faktora može se reći da se radi o plošno centriranom planu pokusa, CCF ($\alpha = 1$). Međutim, u slučaju 3 (ili više) faktora postaje neadekvatan zbog vrlo velikog broja stanja pokusa, koja bez ponavljanja pokusa iznose 27 stanja. Za razliku od njega, broj stanja pokusa za 3 faktora centralno kompozitnog plana bez ponavljanja iznosi 15 [110].

Centralno kompozitni plan pokusa (CCD) (slika 5.1 C) za tri faktora obuhvaća stanja u vrhovima (engl. *factorial points*), stanja na osima (engl. *axial points*) te stanje u središtu (engl. *central point*) pri čemu stanja na osima moraju biti udaljena od dometa faktora za specifičnu udaljenost koja iznosi drugi korijen iz broja faktora ($\pm \sqrt{k}$) [101]. Broj pokusa potrebnih za centralno kompozitni plan s pet ponavljanja centralne točke (n_c) iznosi $N_{CCD} = k^2 + 2k + n_c = 3^2 + 2 \times 3 + 5 = 20$ [102]. Iako se uobičajeno koristi centralno kompozitni plan pokusa, zbog tehnoloških ograničenja pokusa ovog rada, posebno u stanjima na osima (duljina trajanja pokusa, resursi), uporaba ovog plana pokusa nije izvodljiva.

Centralno kompozitni plan pokusa kojemu su stanja na osima udaljena ± 1 od centralne točke naziva se plošno centrirani plan pokusa (CCF) (slika 5.1 B). Pogodniji je za provedbu u slučaju kada nije moguće provesti stanja pokusa kojima su točke na osima jednako udaljene od centra, kao što su to točke u vrhovima. Naime u ovom planu pokusa aksijalne točke padaju na sredinu plohe u slučaju 3 faktora. Ukupan broj pokusa je jednak broju pokusa CCD plana pokusa.

Box-Behnken plan pokusa (BBD) (slika 5.1 D) je prikladan za sustave s tri faktora (k) na tri razine. Pogodan je za primjenu u slučaju nemogućnosti izvođenja stanja pokusa na vrhovima eksperimentalnog prostora, zbog čega je smanjeni broj razina svakog faktora, a time je smanjen broj stanja pokusa [101]. Prema jednadžbi (5.1) broj pokusa s pet ponavljanja centralne točke (n_c) za Box-Behnken plan pokusa iznosi $N_{BBD} = 2k(k - 1) + n_c = 2 \times 3(3 - 1) + 5 = 17$. Zbog navedenih ograničenja izvođenja pokusa (vrijeme provedbe pokusa od ukupno 240 sati, resursi)

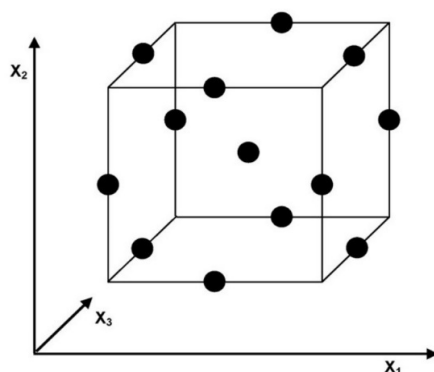
te nižeg broja stanja pokusa u odnosu na 3^k , CCD i CCF, u ovome radu je primijenjen Box-Behnken plan pokusa.

5.2. Box-Behnken plan pokusa

Box-Behnken je plan pokusa koji nije utemeljen na punom ili djelomičnom faktorskom planu pokusa (ne sadrži točke na vrhovima pokusa), već pripada skupini nezavisnih kvadratnih planova pokusa. Glavna stanja ovog pokusa su kombinacije razina faktora koje se nalaze na polovicama stranica eksperimentalnog prostora te u centralnoj točki, kako je to prikazano na slici 5.2. Prednost Box-Behnken plana pokusa je mogućnost njegovog korištenja u slučaju ograničenja eksperimentalnog prostora, smanjenog broja razina svakog faktora, čime se smanjuje broj stanja pokusa (preporučljivo kod modela do 4 uključena faktora).

Box-Behnken plan pokusa slijedi modeliranje i optimizaciju fizikalno-kemijskih procesa kao jedne od metoda odzivnih površina, koje se općenito sastoje od šest uzastopnih koraka [111]:

1. određivanje nezavisnih faktora i odabir željenih odziva,
2. odabir strategije za postavljanje plana pokusa,
3. provedba pokusa i prikupljanje rezultata,
4. prilagođavanje matematičkog modela eksperimentalnim podacima,
5. vrednovanje modela korištenjem grafova i analizom varijanci,
6. određivanje optimalnih uvjeta provedbe promatranog procesa.



Slika 5.2 3D prikaz Box-Behnken plana pokusa [112]

Ukupan broj pokusa potrebnih za provedbu Box-Behnken plana pokusa se može izraziti sljedećom jednačbom [104]:

$$N = k^2 + k + n_c \quad (5.1)$$

pri čemu je:

N – broj pokusa,

k – broj faktora (nezavisnih varijabli),

n_c – broj ponavljanja centralne točke.

Analiza varijance (ANOVA) za odzivnu površinu pokazuje značajnost odabranog modela F -testom, odnosno daje informaciju je li odabranim modelom objašnjena varijabilnost. Ukoliko je p -vrijednost manja od 0,05, odbacuje se nulta hipoteza tj. model je značajan. U tom slučaju se modelom uspješno objasniti više varijabilnosti, nego što je ostalo neobjašnjeno.

Polinomnim regresijskim modelom se analizira povezanost zavisnih i nezavisnih varijabli. Regresijska jednadžba polinoma drugog reda je sljedećeg oblika [101, 104]:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ij} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=2}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (5.2)$$

pri čemu je:

Y – funkcija odziva, zavisna varijabla,

β – parametri regresija čije vrijednosti je potrebno odrediti,

x_i, x_j – nezavisne varijable i, j ,

k – broj nezavisnih varijabli (faktora),

ε – nasumična pogreška.

Varijable x_i i x_j su definirane kodnom skalom od -1 do +1, a predstavljaju višu i nižu razinu faktora i, j . Varijabla $x_i x_j$ predstavljaj interakcije između x_i i x_j .

Pozitivan predznak regresijskog faktora u regresijskoj jednadžbi predstavlja sinergijski utjecaj među parametrima, dok negativan predznak predstavlja suprotan učinak tj. negativan. Jači utjecaj ima onaj regresijski faktor čija apsolutna vrijednost je veća.

Analiza varijance pretpostavlja normalno i nezavisno distribuirane podatke svakog uzorka s istim varijancama za svaku razinu faktora. Ove pretpostavke se provjeravaju analizom ostataka, koju čini razlika između promatrane vrijednosti i njene procijenjene vrijednosti [113]. Ukoliko je ova pretpostavka točna, može se reći kako je model analize varijance adekvatan. U slučaju kada se ostaci normalno distribuiraju, može se reći kako strukturno ne utječu na model.

Jedan od najučinkovitijih i najefikasnijih načina testiranja normalnosti ostataka je papir vjerojatnosti normalne razdiobe. Za vizualizaciju podataka se koristi Henry-ev pravac. Ukoliko se ostaci normalno distribuiraju, na papiru vjerojatnosti će podaci pratiti Henry-ev pravac. U suprotnome, kada se ostaci ne distribuiraju po normalnoj razdiobi, podaci neće pratiti pravac tj. bit će izrazitih nepoželjnih trendova (konveksnih, konkavnih ili "S" oblika). Prilikom analiziranja papra vjerojatnosti potrebno se usredotočiti na središnje vrijednosti, a ne na ekstreme.

U sklopu analize varijance metode odzivne površine, test odstupanja od modela (engl. *lack of fit*, LoF) daje informaciju o tome koliko je dobro cijeli model prilagođen podacima. Općenito, regresijski model odstupa od modela kada ne uspije odgovarajuće opisati funkcionalni odnos između faktora pokusa i odziva. Do odstupanja od modela dolazi ako bitni uvjeti modela (npr. interakcije ili kvadratni uvjeti) nisu uključeni. Također, do odstupanja od modela može doći, ako prilagođavanje modela rezultira s nekoliko neuobičajenih velikih ostataka. Razina značajnosti kod testa za određivanje odstupanja od modela se uzima $\alpha = 0,05$. Ukoliko je p -vrijednost manja od razine značajnosti ($p < \alpha$), smatra se da model ne odgovara podacima i kao takav model se ne smije uzeti za daljnju analizu i predviđanja. U tom slučaju se može pokušati napraviti neka od mogućih transformacija. Međutim, ukoliko je p -vrijednost veća od α , može se zaključiti da model ne odstupa značajno od podataka, odnosno da im je prilagođen. Robusnost modela se određuje koeficijentom determinacije, R^2 , % (engl. *R-squared*) i prilagođenim koeficijentom determinacije prilagođeni R^2 (engl. *adjusted R-squared*).

R^2 (koeficijent determinacije) pokazuje koliki je postotak varijabilnosti objašnjen modelom. Interval koeficijenta determinacije se kreće od 0 do 1 (100%). Što je koeficijent bliži 1, manja je vrijednost sume kvadrata odstupanja ostataka, a time i manje rasipanje vrijednosti oko pravca regresije. Vrijednost R^2 raste s dodavanjem novih varijabli u model, neovisno o njihovoj značajnosti.

Prilagođeni R^2 , koji također objašnjava prikladnost modela, raste s dodavanjem nezavisnih varijabli koje su značajne za zavisnu varijablu. Dodavanjem neznačajnih varijabli u model dovodi do smanjenja prilagođenog R^2 . Razlika između R^2 i prilagođenog R^2 bi trebala biti što manja te ne prelaziti vrijednost od 0,2 [114].

Također, više vrijednosti prilagođenog R^2 i predviđenog R^2 (engl. *predicted R-squared*) su povoljnije i mogu pomoći kod odabira modela, ako ih se više pokaže značajnima.

Derringerova funkcija, ili funkcija poželjnosti, je višekriterijska metoda koja se koristi u simultanoj optimizaciji [115]. Ulazni podaci svakog pojedinog odziva (y_i) se pretvaraju u individualnu bezdimenzijsku funkciju poželjnosti, d_i (ljestvicu poželjnosti) čiji raspon se kreće od nule za potpuno nepoželjne odzive, do 1 za potpuno poželjne odzive, nakon čega svako poboljšavanje ne bi bilo značajno. Uzimajući u obzir funkcije poželjnosti pojedinačnih odziva (d_i), moguće je dobiti ukupnu poželjnost (D) prema izrazu [101]:

$$D = \sqrt[m]{(d_1 \cdot d_2 \cdot \dots \cdot d_m)} \quad (5.3)$$

pri čemu je:

D – ukupna poželjnost,

d_m – funkcija individualne poželjnosti m -tog odziva,

m – broj odziva.

Ukoliko bi poželjnost nekog odziva bila jednaka 0, ukupna poželjnost bi također bila 0.

Optimizacija općenito znači poboljšati sustav, proces, proizvod kako bi se ostvarila njegova maksimalna dobrobit. Primjena funkcije poželjnosti u svrhu optimizacije, može donijeti prednosti kao što su učinkovitost, ekonomičnost i objektivnost u optimizaciji višestruke odzivne procedure [115].

6. EKSPERIMENTALNI DIO

6.1. Priprema granulata aluminijskoga oksida

U radu je korištena sirovina komercijalnog visokočistog praha aluminijskoga oksida (Alteo, Francuska). Prema specifikaciji proizvođača srednja veličina čestica je 0,40 μm , a površina 8,0 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$.

Granulat visokočistog aluminijskoga oksida je proizveden sušenjem raspršivanjem u Applied Ceramics d.o.o., Sisak.

Sušenje raspršivanjem je postupak koji se sastoji od sljedećih faza:

- Priprema suspenzije miješanjem keramičkog praha, aditiva (disperzanta) i destilirane vode u kugličnom mlinu (engl. *ball mill*). Uzimanje uzoraka suspenzije i određivanje viskoznosti i gustoće u određenim vremenskim intervalima.
- Premještanje suspenzije u spremnik za miješanje te dodavanje željenih dodataka (veziva, tvari za kontrolu rasta zrna tijekom sinteriranja i dr.).
- Premještanje suspenzije u spremnik za sušenje raspršivanjem (ciklon, atomizer).
- Sijanje dobivenog granulata tj. osušenog keramičkog praha kroz sita različitih veličina otvora mreže te izdvajanje granulata za hladno izostatičko prešanje. Granulatu se, u određenim vremenskim intervalima, određuju svojstva poput vlage i nasipne gustoće te raspodjela veličina čestica metodom prosijavanja.

6.2. Karakterizacija sirovine i granulata aluminijskoga oksida

U svrhu karakterizacije sirovine i granulata [116] provedena je analiza kemijskog sastava sirovine Al_2O_3 te je određena nasipna gustoća i raspodjela veličina čestica granulata Al_2O_3 . Zatim su određeni fazni sastav i toplinska svojstva sirovine i granulata Al_2O_3 te je provedena analiza morfologije granulata Al_2O_3 .

6.2.1. Određivanje nasipne gustoće granulata aluminijskoga oksida

Nasipna gustoća granulata (ρ , g cm^{-3}) je određena mjerenjem mase granulata koja popunjava volumen od 100 cm^3 u menzuri. Ovaj volumen uključuje također i pore koje se nalaze unutar čestica i između čestica [43].

6.2.2. Određivanje raspodjele veličine čestica granulata aluminijske oksida

Raspodjela veličina čestica granulata određena je metodom prosijavanja prema normi ISO 3310-1. U te svrhe se koristio niz od devet sita s veličinama očica tj. otvora sita kako je prikazano u tablici 6.1.

Tablica 6.1 Standardni set sita prema ISO 3310-1 za određivanje raspodjele veličine čestica granulata Al_2O_3 [117]

Broj frakcije	Otvor sita, mm	Raspon veličine čestica, μm
1	0,500	> 500
2	0,355	355 – 500
3	0,315	315 – 355
4	0,300	300 – 315
5	0,200	200 – 300
6	0,150	150 – 200
7	0,100	100 – 150
8	0,050	50 – 100
9	Dno posude	< 50

6.2.3. Određivanje faznog sastava sirovine i granulata aluminijske oksida

Fazni sastav sirovine i granulata aluminijske oksida je određen rendgenskom difrakcijom na prahu (engl. *powder X-ray diffraction*, PXRD). Analiza se temelji na usporedbi karakterističnog difraktograma ispitnog uzorka s difraktogramima dobivenima analizom poznatih materijala pohranjenima u bazama podataka [118].

Za kvalitativnu analizu aluminijskog oksida korišten je rendgenski difraktometar Shimadzu XRD-6000 (Shimadzu Corporation, Japan) u području 20 do $60^\circ 2\theta$ s fiksnim koracima od $0,02^\circ$ uz vrijeme zadržavanja od $0,6$ s, uz napon od 40 kV pri struji od 30 mA.

6.2.4. Diferencijalna toplinska analiza (DTA) i termogravimetrijska analiza (TGA)

Toplinska svojstva polaznog praha (sirovine) i granulata su ispitana diferencijalnom toplinskom analizom (engl. *differential thermal analysis*, DTA) i termogravimetrijskom analizom (engl. *thermogravimetric analysis*, TGA).

Diferencijalna (razlikovna) toplinska analiza (DTA) se zasniva na mjerenju razlika u temperaturi između ispitivanog i referentnog uzorka. Ovom metodom mogu se određivati fizikalne i kemijske promjene uzorka tj. fazni prijelazi ili reakcije pri kojima dolazi do promjene temperature.

Termogravimetrijska analiza (TGA) prati promjenu mase u ovisnosti o temperaturi ili vremenu. Njome se mogu dobiti informacije o promjenama koje rezultiraju promjenom mase: udjelu

vlage u uzorku, toplinskoj razgradnji (temperatura početka toplinske razgradnje, gubitak mase tijekom razgradnje) u inertnoj ili reaktivnoj atmosferi i dr. [119].

Toplinska analiza u struji sintetskog zraka protoka $150 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ provedena je tehnikama diferencijalne toplinske analize (DTA) i termogravimetrijske analize (TGA) na simultanom DTA/TGA uređaju STA 409 (Netzsch, Selb, SR Njemačka). Za analizu je korišteno 5 mg uzorka koji je zagrijavan u temperaturnom području $20\text{--}1100 \text{ }^\circ\text{C}$ uz brzinu zagrijavanja $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ i brzinu protoka zaštitnog plina dušika od $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

6.2.5. Analiza morfologije granulata aluminijske oksida

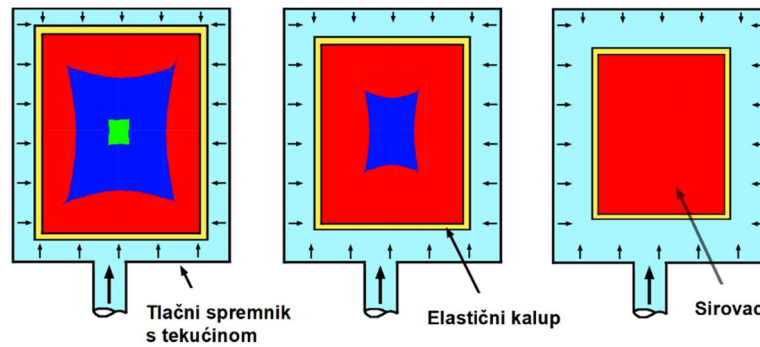
Mikrostruktura granulata je analizirana elektronskim mikroskopom Tescan Vega TS5136MM (Tescan Orsay Holding, a.s., Češka). Uzorci su prije analize napareni smjesom zlata i paladija, za što je korišten neparivač SC7620 Sputter Coater Quorum (Quorum Technologies Ltd, UK). Snimljena je mikrostruktura i određena je morfologija granulata, zatim morfologija prijelomne površine te morfologija keramografski pripremljene (polirane i toplinski nagrižene) površine uzoraka Al_2O_3 keramike sinterirane konvencionalnom i nekonvencionalnom metodom.

6.3. Priprema uzoraka aluminijske oksidne keramike za ispitivanja

6.3.1. Oblikovanje sirovaca aluminijske oksida hladnim izostatičkim prešanjem

Od uzoraka granulata aluminijske oksida, koji je dobiven sušenjem raspršene suspenzije u ciklonu, hladnim izostatičkim prešanjem oblikovani su sirovci visokočiste aluminijske oksidne keramike. U Applied Ceramics d.o.o., Sisak pripremljeno je 300 uzoraka Al_2O_3 sirovaca u obliku valjčića primjenom tlaka prešanja od 90 MPa.

Hladno izostatičko prešanje (slika 6.1) se često koristi za izradu velikih dijelova. Postupak obuhvaća usipavanje praha u fleksibilni gumeni kalup koji ima željeni oblik. Tako se prah izolira od fluida koji se koristi kao medij za tlačenje. Kao prijenosni mediji za tlak se mogu primjenjivati kapljevine (voda, ulje), inertni plinovi, guma, plastika te metali. Jednoličnom primjenom tlaka na fleksibilni kalup dolazi do kompaktiranja praha (tvrdih metala, keramičkih prahova i dr.) kako bi se dobili proizvodi što više i jednoličnije gustoće [27].



Slika 6.1 Izostatičko prešanje s područjima različitog zgušnjavanja (crvena područja) [27]

Nakon oblikovanja hladnim izostatičkim prešanjem, sirovci Al_2O_3 su strojno obrađeni u obliku valjčića (slika 6.2) promjera 10 mm i visine 20 mm. Na svakom uzorku je ugravirana oznaka kako bi se lakše pratila svojstva uzoraka tijekom istraživanja.



Slika 6.2 Sirovci Al_2O_3 nakon hladnog izostatičkog prešanja

6.3.2. Mjerenje gustoće sirovaca aluminijeva oksida

Dimenzije sirovaca (visina i promjer valjkastih uzoraka) izmjerene su pomičnim mjerilom (Digimatic, Mitutoyo) kako bi se mogao odrediti njihov volumen, gustoća i skupljanje nakon sinteriranja. Svim uzorcima je izmjerena masa na analitičkoj vagi Ohaus AP250D (Ohaus Europe GmbH, Švicarska). Gustoća sirovaca je izračunata iz omjera izmjerene mase i izračunatog volumena valjkastih uzoraka prema izrazu:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m}{r^2 \pi \cdot h} \quad (6.1)$$

pri čemu je:

ρ – gustoća, g cm^{-3} ,

m – masa, g,

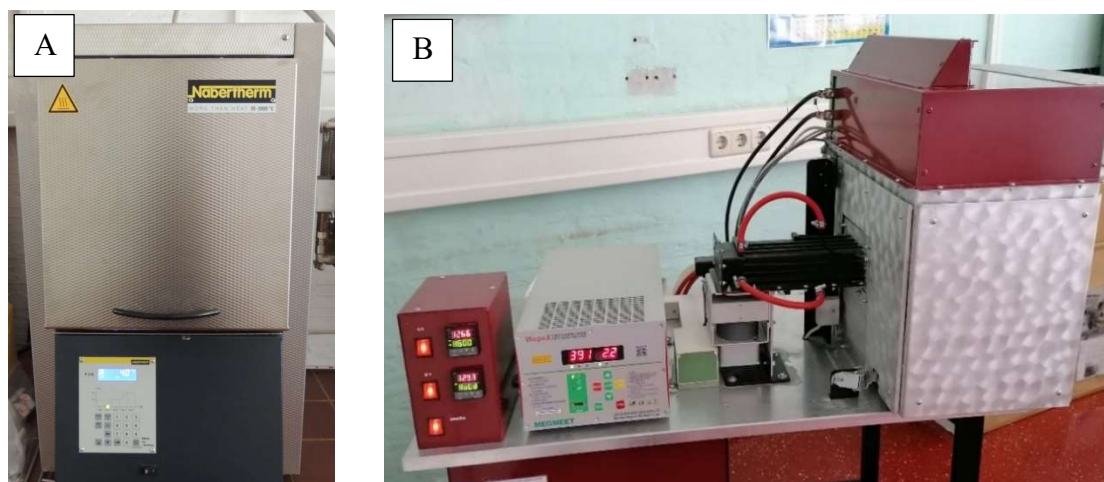
V – volumen, cm^3 ,

r – polumjer baze valjka, cm,

h – visina uzorka u obliku valjka, cm.

6.3.3. Sinteriranje uzoraka aluminijeve oksidne keramike

Oblikovani i označeni Al_2O_3 sirovci su podijeljeni u dvije skupine: jedna skupina je sinterirana u električnoj peći (EP- Al_2O_3), a druga skupina u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP- Al_2O_3). Karakteristike obiju peći su dane u tablici 6.2.



Slika 6.3 Peći korištene za sinteriranje u ovom istraživanju: (A) laboratorijska visokotemperaturna električna peć i (B) hibridna mikrovalna peć

Tablica 6.2 Karakteristike peći korištenih za sinteriranje Al_2O_3 keramike

Radne karakteristike peći	Visokotemperaturna električna peć (Nabertherm P310, Nabertherm GmbH)	Hibridna mikrovalna peć (Over industrijska elektronika d.o.o.)
Napon	~100–240 V	392 V
Frekvencija	50/60 Hz (el. struje)	2,45 GHz (magnetron)
Snaga	3,5 W	1,5 kW (magnetron)

Sinteriranje konvencionalnom metodom

Sinteriranje konvencionalnom metodom je provedeno u laboratorijskoj električnoj peći Nabertherm P310 (Nabertherm GmbH, Njemačka) (slika 6.3 A). Režim sinteriranja je definiran u preliminarnim ispitivanjima [120, 121].

Sinteriranje uzoraka aluminijeva oksida u električnoj peći (EP- Al_2O_3) je provedeno prema sljedećem režimu: (i) zagrijavanje uzoraka sa sobne temperature do $500\text{ }^\circ\text{C}$ uz zagrijavanje brzinom od $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, (ii) izotermno zagrijavanje pri temperaturi od $500\text{ }^\circ\text{C}$ tijekom 30 minuta (izgaranje organskih aditiva), (iii) zagrijavanje uzoraka od $500\text{ }^\circ\text{C}$ do $1600\text{ }^\circ\text{C}$ uz brzinu zagrijavanja od $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, (iv) izotermno zagrijavanje pri temperaturi od $1600\text{ }^\circ\text{C}$ tijekom 6 h, (v) hlađenje uzoraka u peći do sobne temperature prema brzini uvjetovanoj karakteristikama peći.

Sinteriranje uzoraka nekonvencionalnom metodom

Sinteriranje seta uzoraka nekonvencionalnom metodom je provedeno u hibridnoj mikrovalnoj peći (OVER industrijska elektronika d.o.o., Hrvatska) koja je prikazana na slici 6.3 B. Korišten je magnetron snage 1,5 kW pri frekvenciji 2,45 GHz.

Sinteriranje u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP-Al₂O₃) je provedeno prema sljedećem režimu: (i) hibridno zagrijavanje uzoraka od sobne temperature do 1300 °C uz brzinu zagrijavanja od 27 °C min⁻¹, (ii) hibridno zagrijavanje uzoraka od 1300 °C do 1600 °C uz brzinu zagrijavanja od 4 °C min⁻¹, (iii) izotermno zagrijavanje pri temperaturi od 1600 °C tijekom 1 h, (iv) hlađenje uzoraka u peći do sobne temperature prema brzini uvjetovanoj karakteristikama peći.

6.4. Karakterizacija aluminijske oksidne keramike sinterirane konvencionalnim i nekonvencionalnim postupkom

6.4.1. Određivanje skupljanja i gustoće sinteriranih uzoraka Al₂O₃ keramike

Konvencionalno i nekonvencionalno sinteriranim uzorcima aluminijske oksida izmjerene su dimenzije (promjer i visina valjkastih uzoraka). Skupljanje (radijalno i aksijalno) tj. smanjenje dimenzija nakon sinteriranja iskazano je u postocima.

Radijalno skupljanje (*RS*) određuje se prema sljedećem izrazu:

$$RS = \frac{d_g}{d_s - d_g} \cdot 100, \% \quad (6.2)$$

pri čemu je:

d_g – promjer sirovca aluminijske oksida, mm,

d_s – promjer sinteriranog uzorka aluminijske oksida, mm.

Aksijalno skupljanje (*AS*) određuje se kao smanjenje visine sirovca nakon sinteriranja prema izrazu:

$$AS = \frac{h_g}{h_s - h_g} \cdot 100, \% \quad (6.3)$$

gdje je:

h_g – visina sirovca aluminijske oksida, mm,

h_s – visina sinteriranog uzorka aluminijske oksida, mm.

Arhimedova gustoća sinteriranih uzoraka određena je vaganjem na laboratorijskoj vagi Mettler Toledo (Mettler Toledo GmbH, Švicarska) uz dodatak za mjerenje gustoće (Mettler Toledo density kit MS-DNY-43). Masa uzoraka je mjerena najprije na zraku, a potom u mediju (destilirana voda) poznate temperature. Uređaj određuje gustoću pripadajućim računalnim programom prema standardu ASTM C373-88 (Standardizirana ispitna metoda za određivanje

apsorpcije vode, gustoće, prividne poroznosti i prividne specifične težine sinteriranih keramičkih proizvoda, keramičkih pločica i staklenih pločica – engl. *Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products, Ceramic Tiles, and Glass Tiles*).

Volumen uzorka se prema standardu određuje kako slijedi:

$$V = \alpha \frac{m(A) - m(B)}{\rho_0 - \rho_L} \quad (6.4)$$

Gustoća se prema spomenutom standardu može odrediti na sljedeći način:

$$\rho = \frac{m(A)}{m(A) - m(B)} (\rho_0 - \rho_L) + \rho_L \quad (6.5)$$

gdje je za prethodne dvije jednadžbe značenje simbola sljedeće:

V – volumen uzorka, cm^3 ,

α – korekcijski faktor (uzima u obzir atmosferski tlak; $\alpha = 0,99985$),

$m(A)$ – masa uzorka u zraku, g,

$m(B)$ – masa uzorka u mediju, g,

ρ_0 – gustoća medija, g cm^{-3} ,

ρ_L – gustoća zraka, g cm^{-3} ($\rho_L = 0,0012 \text{ g cm}^{-3}$).

Relativna gustoća ($\rho_{\text{relativna}}$) sinteriranih uzoraka je određena kao omjer Arhimedove ($\rho_{\text{Arhimedova}}$) i teorijske gustoće ($\rho_{\text{teorijska}}$) prema izrazu:

$$\rho_{\text{relativna}} = \frac{\rho_{\text{Arhimedova}}}{\rho_{\text{teorijska}}} \cdot 100, \% \quad (6.6)$$

Teorijska gustoća aluminijske oksida je $3,987 \text{ g cm}^{-3}$ [122].

Masa uzoraka aluminijske oksida je mjerena prije i poslije sinteriranja na analitičkoj vagi (Ohaus AP250D).

6.4.2. Priprema sinteriranih Al_2O_3 uzoraka za keramografiju

Keramografija podrazumijeva pripremu, ispitivanje i evaluaciju mikrostrukture keramičkih materijala. Kvalitetna priprava keramografskih uzoraka je najvažniji segment mikrostrukturne analize keramičkih materijala. Pripravljene uzorke treba biti ravne, glatke i sjajne površine koji dobro predstavljaju materijal u cijelosti [123].

Keramografska priprema uzoraka se sastoji od zalijevanja uzoraka, zatim čišćenja, brušenja i poliranja u više faza [124].

Sinterirani uzorci Al_2O_3 su nakon rezanja zaliveni Acry Fix Kit polimernom masom u kalupu. Polimerna masa se prethodno miješala ~ 1 min. Nakon skrućivanja (cca 9 – 11 min) uzorci su

izvađeni iz kalupa te oprani vodom. Potom je slijedilo brušenje i poliranje u više faza, kako je navedeno u tablici 6.3 [125].

Tablica 6.3 Keramografska priprema sinteriranih uzoraka Al_2O_3 keramike brušenjem i poliranjem [125]

Obrada uzoraka Al_2O_3 keramike	Postupak
Brušenje u šest stupnjeva	1. stupanj: ploča s dijamantnim abrazivnim česticama 120 ($\sim 180 \mu\text{m}$) 2. stupanj: ploča s dijamantnim abrazivnim česticama 220 ($\sim 65 \mu\text{m}$) 3. stupanj: ploča s dijamantnim abrazivnim česticama 600 ($\sim 20 \mu\text{m}$) 4. stupanj: brusni papir kvalitete 1200, abrazivne čestice SiC 5. stupanj: brusni papir kvalitete 2400, abrazivne čestice SiC 6. stupanj: brusni papir kvalitete 4000, abrazivne čestice SiC
Poliranje u tri stupnja	1. stupanj: podloga <i>DP-Mol</i> , lubrikant <i>Blue</i> , 5 min, dijamantna pasta $6 \mu\text{m}$ 2. stupanj: podloga <i>DP-Mol</i> , lubrikant <i>Blue</i> , 5 min, dijamantna pasta $3 \mu\text{m}$ 3. stupanj: podloga <i>OP-Chem</i> , lubrikant <i>Blue</i> , 5 min, dijamantna pasta $1 \mu\text{m}$

Na poliranim uzorcima se mjerila tvrdoća te se odredila žilavost i indeks krhkosti (metodom utiskivanja). Nakon analize poliranih uzoraka slijedilo je nagrizanje u svrhu određivanja prosječnog promjera zrna, oblika zrna i raspodjele veličine zrna.

Općenito, nagrizanjem se otkrivaju i očitavaju granice zrna što omogućuje mjerenje i usporedbu veličina zrna. Nagrizanje se ne provodi sve dok nije određena poroznost i izmjerena tvrdoća.

Najčešće su u uporabi tri metode nagrizanja keramike: toplinsko nagrizanje, nagrizanje otopinama (kemijsko) i plazma nagrizanje. Aluminijska oksidna keramika se nagriza toplinski i otopinama (kemijski) [124–126].

6.4.3. Mikrostruktura sinteriranih uzoraka Al_2O_3 keramike

U svrhu analize mikrostrukture aluminijske oksidne keramike, sinterirani uzorci su toplinski nagriženi u električnoj peći pri $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od 30 min uz postupno zagrijavanje i hlađenje [124, 125]. Pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM) (Tescan Vega TS5136MM) promatrana je i snimljena mikrostruktura (polirane i toplinski nagrižene) površine sinteriranih uzoraka Al_2O_3 keramike sinterirane konvencionalnom i nekonvencionalnom metodom. Prije analize su sinterirani uzorci Al_2O_3 keramike napareni legurom zlata i paladija u neparivaču SC7620 Sputter Coater Quorum (Quorum Technologies Ltd, UK), budući da sami uzorci nisu vodljivi.

Analiza veličine zrna na SEM snimkama je provedena pomoću programa otvorenog tipa ImageJ, koji je razvijen za znanstvene multidimenzionalne slike [127–130]. Korištena je

metoda crte [131, 132]. Crte poznatih duljina, koje su ucrtane na SEM snimku, poslužile su za brojanje presjeka crta i zrna. Srednja veličina zrna je dobivena korištenjem sljedećeg izraza:

$$\bar{D} = 1,56 \frac{C}{MN} \quad (6.7)$$

pri čemu je:

\bar{D} – srednja veličina zrna, μm ,

C – ukupna duljina svih crta korištenih tijekom mjerenja, μm ,

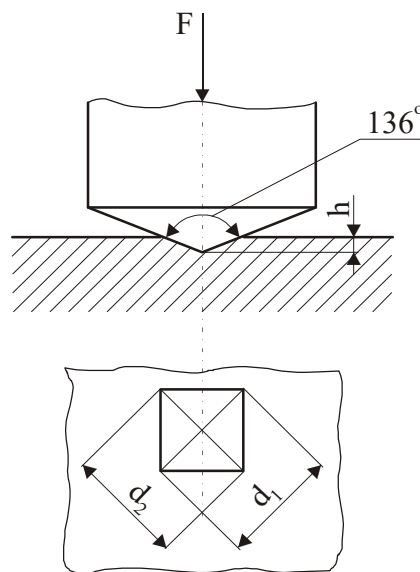
N – broj presjeka crta i zrna,

M – povećanje kojim je snimljena mikrostruktura,

1,56 – korekcijski faktor za slučajne presjeke zrna polikristalne keramike.

6.4.4. Tvrdoća aluminijeve oksidne keramike

Tvrdoća je otpor koji ispitivani materijal pruža utiskivanju drugog, tvrdog materijala. Kod keramičkih materijala, tvrdoća se mjeri uglavnom metodom prema Vickersu (HV) ili Knoopu (KV) [127, 135]. U sklopu ovoga istraživanja korišteno je ispitivanje tvrdoće metodom prema Vickersu kod koje je indentor pravilna dijamantna piramida (slika 6.4).



Slika 6.4 Skica indentora i otiska kod Vickersove metode [134]

Primjena razine opterećenja se određuje ovisno o potrebama ispitivanja. Rezultati mjerenja se iskazuju oznakom npr. $HV0,1$ pri čemu 0,1 označava silu utiskivanja Vickersovog indentora kod mjerenja tvrdoće, a u ovom slučaju on iznosi 0,98067 N. Tvrdoća prema metodi Vickers je određena prema normi HRN ISO EN 6507-1 [135].

Tvrdoća prema metodi Vickers računa se prema izrazu [134]:

$$HV = \frac{F}{A} = \alpha \frac{F}{d^2} \quad (6.8)$$

pri čemu je:

F – primijenjeno opterećenje (sila utiskivanja), N,

A – površina otiska, mm²,

α – geometrijska konstanta indentora (0,1891 za Vickersov indentor),

d – srednja duljina dijagonale otiska, mm.

Srednja duljina dijagonala otiska računa se prema izrazu [133]:

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2} \quad (6.9)$$

gdje je:

d_1 – jedna dijagonala otiska, mm,

d_2 – druga dijagonala otiska, mm.

Prije mjerenja tvrdoće prema Vickersu uzorci su pripremljeni prema standardnom keramografskom postupku [123] opisanom u poglavlju 6.4.2.

Za mjerenje tvrdoće korišteni su tvrdomjeri Wilson Wolpert Tukon 2100B (Instron, SAD) za raspon tvrdoće $HV0,1 - HV1$ te Vickers tester Zwick za $HV3$ i $HV5$. Na konvencionalno (EP-Al₂O₃) i nekonvencionalno sinteriranom uzorku (MP-Al₂O₃) je za svako opterećenje napravljeno 10 otisaka s trajanjem utiskivanja od 15 s. Nakon rasterećenja izmjerene su dijagonale otisaka optičkim mikroskopom Olympus BH (Olympus Imaging Corp., Japan) te su izračunate tvrdoće prema izrazu (6.9).

U ovisnosti o primijenjenoj sili utiskivanja tvrdoća se može podijeliti na konvencionalnu tvrdoću ($HV100 - HV5$), semi-mikrotvrdoću ($HV3 - HV0,2$) i mikrotvrdoću ($HV0,1 - HV0,01$) [136]. Popis opterećenja korištenih u ovom istraživanju za ispitivanje tvrdoće prema Vickersu se nalazi u tablici 6.4.

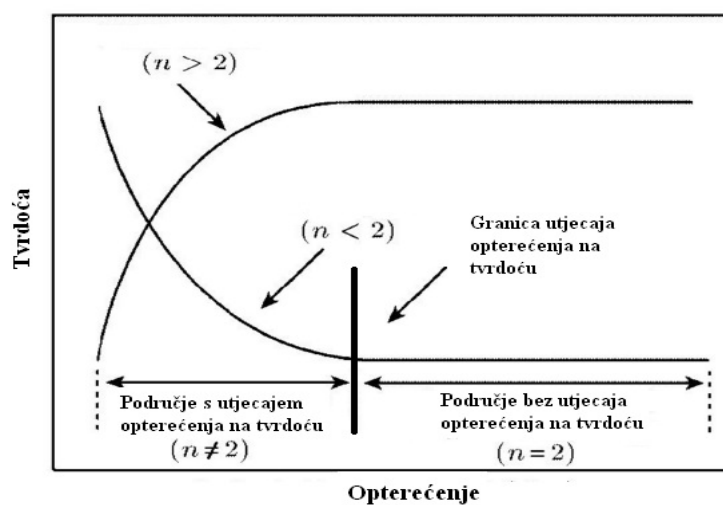
Tablica 6.4 Opterećenja korištena za mjerenje tvrdoće prema metodi Vickers

	Konvencionalna tvrdoća	Semi-mikrotvrdoća				Mikrotvrdoća
	$HV5$	$HV3$	$HV1$	$HV0,5$	$HV0,3$	$HV0,1$
Opterećenje F, N	49,03	29,42	9,807	4,903	2,942	0,9807

Utjecaj opterećenja na tvrdoću

Opterećenje koje se primjenjuje kod mjerenja tvrdoće može utjecati na rezultate mjerenja, neovisno o obliku indentora [133]. Kod nekih materijala dolazi do smanjenja „prividne“ tvrdoće

s porastom opterećenja. Taj fenomen se naziva normalan utjecaj opterećenja na tvrdoću (engl. *indentation size effect*, ISE) [123, 137, 138]. U slučajevima kada se povećanjem opterećenja povećava i tvrdoća, govori se o obrnutom utjecaju opterećenja na tvrdoću (engl. *reverse indentation size effect*, RISE) [133, 139]. Na slici 6.5 je shematski prikazan utjecaj opterećenja na tvrdoću. U području u kojemu se s porastom opterećenja smanjuje tvrdoća ($n < 2$) „prividna“ tvrdoća je veća od „stvarne“ tvrdoće. U području „stvarne“ tvrdoće opterećenje nema utjecaja na tvrdoću. U slučaju kada s porastom opterećenja raste i tvrdoća ($n > 2$) „stvarna“ tvrdoća je veća od „prividne“. U svakom slučaju, postojanje ISE i RISE može otežati ili onemogućiti vjerodostojno mjerenje tvrdoće.



Slika 6.5 Shematski prikaz utjecaja opterećenja na tvrdoću [123, 140]

Promjena tvrdoće s primijenjenim opterećenjem ovisi o nizu čimbenika kao što su: kočenje gibanja dislokacija, granica zrna, kao i elastičnih pomaka nakon rasterećenja, zatim plastična deformacija, elastični otpor uzorka, elastični povrat nakon rasterećenja, otvrdnjavanje tijekom utiskivanja, pojava zaostalih naprezanja na površini uzorka nastalih uslijed brušenja i poliranja prije mjerenja tvrdoće te o mnogim drugim parametrima tijekom utiskivanja [133, 139].

Utjecaj primijenjenog opterećenja na veličinu otiska nakon mjerenja tvrdoće može se kvantitativno odrediti na više načina [133, 139, 141, 142], a u sklopu ovog istraživanja primijenjeni su sljedeći matematički modeli [123]:

- Meyerov zakon,
- model otpornosti razmjerni svojstvima uzorka,
- modificirani model otpornosti razmjerni svojstvima uzorka.

Meyerova jednadžba glasi [123, 137, 138]:

$$F = K \cdot d^n \quad (6.10)$$

pri čemu je:

F – primijenjeno opterećenje, N,

K – konstanta materijala, N mm^{-n} ,

d – srednja vrijednost duljina dijagonala otiska, mm,

n – Meyerov indeks.

Prema Meyerovom zakonu [123, 137, 138], ako je vrijednost Meyerovog indeksa različita od 2 tada tvrdoća ovisi o primijenjenom opterećenju, a ako je $n = 2$ primijenjeno opterećenje nema utjecaja na izmjerenu tvrdoću. Kod većine keramičkih materijala prisutan je normalni utjecaj opterećenja na tvrdoću tj. vrijednost tvrdoće se smanjuje porastom primijenjenog opterećenja ($n < 2$) (slika 6.5). Kod nekih materijala (npr. legura [143]) zabilježen je obrnuti utjecaj opterećenja na tvrdoću tj. vrijednost tvrdoće se povećava porastom primijenjenog opterećenja, a vrijednost n je veća od 2 (slika 6.5).

Modifikacijom Meyerovog zakona može se dobiti model otpornosti razmjerni svojstvima uzorka (engl. *proportional specimen resistance model*, PSR) [144] kojim se objašnjava odnos primijenjenog opterećenja i dijagonale otiska uz razmatranje energetske bilance [142].

Sljedećim izrazom se opisuje PSR model [144]:

$$F = a_1 \cdot d + a_2 \cdot d^2 \quad (6.11)$$

pri čemu je:

a_1 – koeficijent „prividne“ tvrdoće (elastična deformacija ispitnog uzorka) N mm^{-1} ,

a_2 – koeficijent „stvarne“ tvrdoće (plastična deformacija ispitnog uzorka), N mm^{-2} .

Koeficijent a_1 označava utrošenu energiju potrebnu za stvaranje novih površina (otisaka, mikropukotina) ili trenje i elastičnost, dok je koeficijent a_2 vezan uz nastalu trajnu deformaciju.

Modificirani model otpornosti razmjerni svojstvima uzorka (engl. *modified proportional specimen resistance model*, PSR) razvio je Gong i suradnici [145] nakon što se pokazalo da PSR model odgovarajuće obuhvaća samo usko područje primijenjenog opterećenja. MPSR sadrži PSR model koji je proširen za koeficijent a_0 , a koji se odnosi na svojstva materijala i kvalitetu pripremljene površine. PSR model je opisan sljedećim izrazom [123]:

$$F = a_0 + a_1 \cdot d + a_2 \cdot d^2 \quad (6.12)$$

gdje je:

a_0 – koeficijent koji se odnosi na svojstva materijala i pripremu površine ispitnog uzorka, N,

a_1 – koeficijent koji se odnosi na „prividnu“ tvrdoću (elastičnu deformaciju) ispitnog uzorka, N mm^{-1} ,

a_2 – koeficijent koji se odnosi na „stvarnu“ tvrdoću (plastična deformacija) ispitnog uzorka, N mm^{-2} .

Korištenjem tri gore navedena matematička modela izračunate su „stvarne“ tvrdoće prema metodi Vickers za uzorke Al_2O_3 keramike sinterirane konvencionalnim i nekonvencionalnim postupkom [143, 146].

6.4.5. Žilavost aluminijeve oksidne keramike

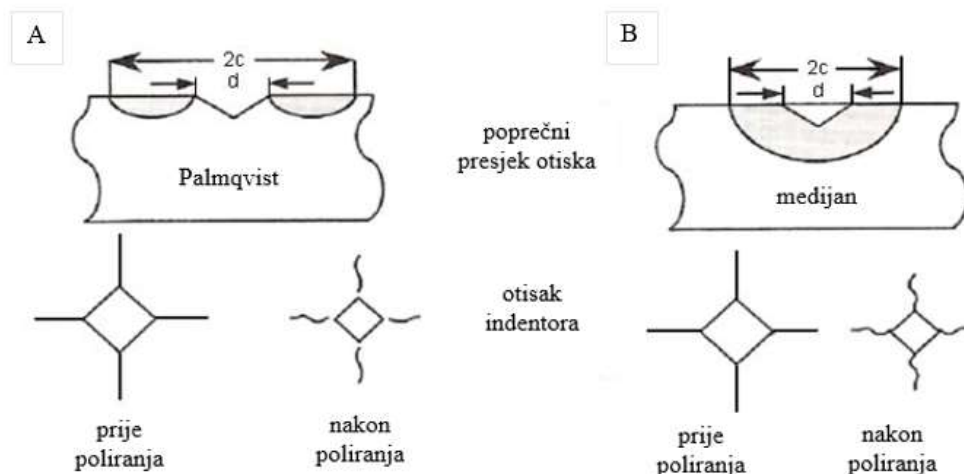
Određivanje lomne žilavosti (K_{Ic}) se koristi za definiranje otpornosti na lom krhkih materijala, a temelji se na promatranju propagacije pukotine definirane geometrije.

Normirane metode ispitivanja lomne žilavosti podrazumijevaju visoke troškove i zahtijevnu pripremu keramičkih uzoraka. Iz tog razloga se lomna žilavost keramičkih materijala često određuje metodom utiskivanja npr. prema metodi Vickers, koja se smatra nedestruktivnom metodom mjerenja. Relativno jednostavna priprema uzoraka i samo mjerenje tvrdoće prema metodi Vickers olakšavaju određivanje žilavosti i krutosti materijala iz promatranja pukotina nastalih uslijed utiskivanja indentora. Pukotine u krhkim materijalima nastaju gotovo bez plastične deformacije, a počinju se širiti iz vrhova otiska [147–149].

Brojna literatura [148, 150–154] upućuje na povezanost duljine pukotina, nastalih nakon utiskivanja indentora pri određivanju tvrdoće i vrijednosti lomne žilavosti. Brojnim modelima se može odrediti lomna žilavost [148, 150–154], a osnova za odabir modela je prepoznavanje vrsta pukotina koje su nastale nakon utiskivanja indentora. Kod keramičkih, krhkih materijala najčešće su prisutne Palmqvist (radijalne) i medijan pukotine. Palmqvistove pukotine su pliće i površinske te se uočavaju pri nižim primijenjenim opterećenjima. Medijan pukotine se razvijaju dublje u materijalu i uočavaju se pri višim primijenjenim opterećenjima prilikom mjerenja tvrdoće [35].

Vrsta pukotine se može odrediti iz omjera duljine pukotine (c) i polovice dijagonale otiska (a) (slika 6.6) te vizualnim pregledom pukotine. Kada je vrijednost omjera c/a manja od 2,5 prisutne su Palmqvistove pukotine, a za medijan pukotine vrijednost omjera c/a veća je od 2,5 [155–157]. Uzorci kod kojih je omjer c/a između 2,5 i 3,5 ukazuju na prijelaz između dviju vrsta pukotina, tj. prisustvo obiju vrsta pukotina [158].

Vizualnim pregledom (slika 6.6) može se uočiti da se pliće Palmqvistove pukotine, skidanjem površinskog sloja, odvajaju od otiska. Međutim, medijan pukotine se skidanjem površinskog sloja ne odvajaju od otiska [35, 155, 159].



Slika 6.6 Prikaz (A) Palmqvistove i (B) medijan pukotine prije i poslije uklanjanja površinskog sloja otiska [35]

Lomna žilavost uzoraka visokočiste Al_2O_3 keramike sinterirane konvencionalnom i nekonvencionalnom metodom je određena metodom utiskivanja Vickersovog indentora ($HV1$). Nakon mjerenja tvrdoće optičkim mikroskopom je izmjerena duljina pukotina iz vrhova otiska.

6.4.6. Indeks krhkosti aluminijeve oksidne keramike

Obradljivost materijala je jedno od bitnih svojstava materijala, a posebnu važnost ima kod obrade zuba. Strojna obradljivost materijala se može mjeriti prilikom rezanja materijala, ali to kvantitativno mjerenje ovisi o različitim svojstvima, kao što su trošenje alata, hrapavost površine te sila rezanja [160]. Kako bi procijenio strojnu obradljivost staklokeramike, Boccaccini [161] je odredio indeks krhkosti (B_i , $\mu\text{m}^{-1/2}$) (engl. *brittleness index*) kao omjer tvrdoće (otpornost na deformaciju) i lomne žilavosti (otpornost na lom).

Općenito vrijedi da su materijali s manjom lomnom žilavosti krhkiji materijali. Indeks krhkosti varira ovisno o materijalu, tako za npr. čelik iznosi oko $0,1 \mu\text{m}^{-1/2}$, a $17 \mu\text{m}^{-1/2}$ za monokristal silicija, dok se za staklo i keramiku kreće u rasponu od 3 do $9 \mu\text{m}^{-1/2}$. Prihvatljiva obradivost staklokeramike podrazumijeva indeks krhkosti manji od $4,3 \mu\text{m}^{-1/2}$ [161]. Niži indeks krhkosti podrazumijeva višu obradivost materijala.

Iz dobivenih vrijednosti tvrdoće i prikladnih matematičkih modela izračuna lomne žilavosti, izračunat je indeks krhkosti keramičkih uzoraka dobivenih sinteriranjem u električnoj i hibridnoj mikrovalnoj peći prije i nakon korozije.

Indeks krhkosti (B_i , $\mu\text{m}^{-1/2}$) je izračunat iz omjera Vickersove tvrdoće ($HV1$) i pripadajuće lomne žilavosti (K_{Ic} , $\text{MPa mm}^{1/2}$) prema sljedećem izrazu [160, 162]:

$$B_i = \frac{HV}{K_{Ic}} \quad (6.13)$$

pri čemu je:

HV – oznaka Vickersove tvrdoće,

K_{Ic} – lomna žilavost, MPa mm^{1/2}.

6.4.7. Određivanje otpornosti na koroziju visokočiste aluminijske oksidne keramike

Uzorci visokočiste aluminijske oksidne keramike u obliku valjčića (promjera oko 10 mm i visine oko 20 mm) sinterirani su u električnoj i hibridnoj mikrovalnoj peći. Nakon sinteriranja oprani su destiliranom vodom u ultrazvučnoj kupelji (Branson 220, Branson Cleaning Equipment, Kanada) te osušeni u sušioniku pri 150 °C. Uzorcima je izmjerena masa na preciznoj analitičkoj vagi s točnošću mjerenja 10⁻⁵ g (Ohaus, Analytical plus, SAD) te im je izračunata ukupna površina u cm².

Postupak ispitivanja otpornosti na koroziju

Uzorci Al₂O₃ keramike stavljani su u polipropilensku (PP) epruvetu s navojnim čepom čiji je ukupni volumen 13 cm³ te im je dodano 10 cm³ otopine korozivnog medija pri čemu je svaki uzorak bio potpuno okružen korozivnim medijem.

Kao korozivni medij korištena je nitratna kiselina tri različite koncentracije (0,5 mol dm⁻³, 1,25 mol dm⁻³ i 2 mol dm⁻³). Ispitan je, također, utjecaj tri različite temperature (25, 40 i 55 °C) i vremena izloženosti (24, 48, 72, 132, 168, 240 sati, odnosno 1, 2, 3, 5,5, 7, 10 dana) korozivnom mediju.

Nakon isteka gore navedenih vremenskih intervala, otopine (eluati) su dekantiranjem odijeljeni od uzoraka Al₂O₃ keramike. Uzorci keramike su isprani destiliranom vodom, potom sušeni pri 150 °C. Izmjerena im je masa analitičkom vagom s točnošću od 10⁻⁵ g te Arhimedova gustoća. U izdvojenim eluatima određena je masena koncentracija iona Al³⁺, Ca²⁺, Fe³⁺, Mg²⁺, Na⁺ i Si⁴⁺ atomskom emisijskom spektrometrijom uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-AES). Sva ispitivanja su provedena paralelno na tri uzorka, a u analizu podataka su uzete srednje vrijednosti.

Otpornost na koroziju procijenila se na temelju (i) mjerenja količina otopljenih iona, (ii) određivanja stupnjeva otapanja, (iii) određivanja konstanti brzina korozije i (iv) određivanja energija aktivacije u odnosu na mikrostrukture uzoraka sinteriranih u visokotemperaturnoj električnoj i hibridnoj mikrovalnoj peći.

Određivanje koncentracije elemenata pomoću atomske emisijske spektrometrije uz induktivno spregnutu plazmu, ICP-AES

Atomska emisijska spektrometrija uz induktivno spregnutu plazmu (engl. *inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*, ICP-AES) je analitička metoda kojom se može odrediti veliki broj elemenata.

Za određivanje koncentracije otopljenih iona u izdvojenim eluatima korišten je plazma spektrometar Teledyne Leeman Labs. (Hudson, NH, SAD). Instrument je opremljen tzv. “*free running*” radiofrekvencijskim generatorom radne frekvencije 40 MHz i ešletnim spektrometrom s programabilnim detektorom velikog formata (L-PAD). Snaga generatora od 1,3 kW i protoci argona (za hlađenje $18 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$, za unošenje uzorka $0,8 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ i protok uzorka od $1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) održavani su konstantnima. Emisijske linije za svaki element odabrane su iz ešelograma s L-PAD detektora uz oduzimanje pozadinskog zračenja. Tijekom prikupljanja analitičkog signala uključeno je dodatno propuhivanje optike spektrometra argonom. Vrijeme integracije ugođeno je na 10 s, a prikupljanje signala pri svakoj emisijskoj liniji ponovljeno je tri puta za svako mjerenje. Preciznost mjerenja intenziteta pri odabranim analitičkim linijama iznosila je 0,1–1,0 % RSD. Za kontrolu pozicioniranja u plazmi i pripremu standardnih otopina za kalibraciju korištene su monoelementne standardne otopine Al, Ca, Fe, Mg, Na i Si (Inorganic Ventures, 300 Technology Drive, Christiansburg, VA 24073). Određene detekcijske granice pri odabranim emisijskim linijama prikazane su u tablici 6.5. Koncentracije Si u izdvojenim eluatima bile su ispod granice detekcije [163].

Tablica 6.5 Detekcijske granice pri odabranim emisijskim linijama

Element	Al	Ca	Fe	Mg	Na	Si
λ , nm	396,152	393,366	259,94	279,553	589,592	288,158
LOD, $\mu\text{g dm}^{-3}$	1,6	10	0,2	1,4	2,1	50

6.5. Metoda analize rezultata odzivnim površinama

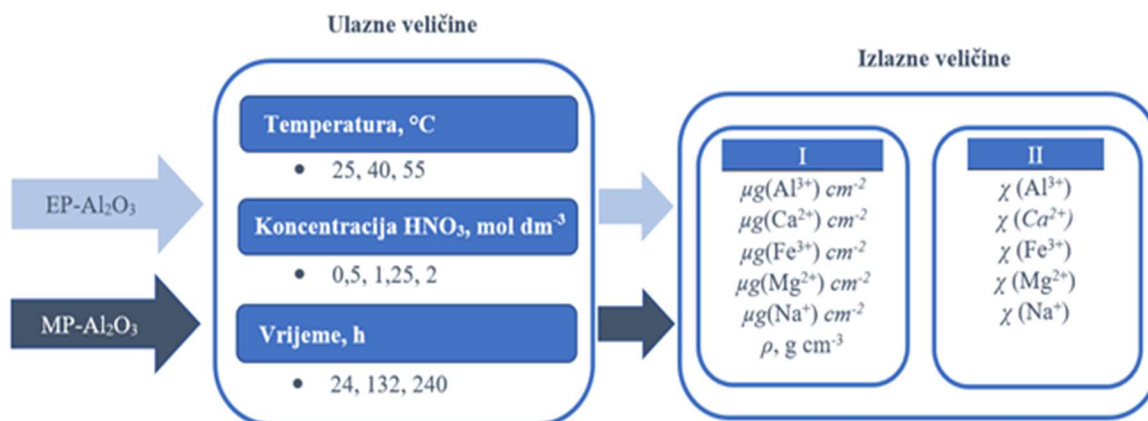
Metoda analize rezultata odzivnim površinama je provedena kroz nekoliko koraka.

- Odabir nezavisnih faktora i odziva proveden je prema preliminarnim istraživanjima i literaturnim spoznajama u području istraživanja [6, 7, 17, 18, 97, 164]. U sklopu ovog istraživanja odabrane su tri nezavisne varijable: koncentracija i temperatura nitratne kiseline te vrijeme izlaganja keramike agresivnom mediju. Promatrani su odzivi količina

- eluiranih iona, stupnjevi otapanja i gustoće konvencionalno i nekonvencionalno sinterirane Al_2O_3 keramike.
- Odabran je Box-Behnken plan pokusa zbog složenosti i objektivnih ograničenja provedbe pokusa (dugačko vrijeme provedbe pokusa, ograničena količina uzoraka, ograničena dostupnost resursa itd.). Svaka zavisna varijabla je praćena na tri razine (-1, 0, 1) s pet ponavljanja u centralnoj točki.
 - Ispitivanje kemijske postojanosti je provedeno prema Box-Behnken planu pokusa u vremenu od 24 h, 132 h i 240 h pri temperaturama 25 °C, 40 °C i 55 °C. Kao medij su korištene množinske koncentracije nitratne kiseline 0,5 mol dm⁻³, 1,25 mol dm⁻³ i 2 mol dm⁻³.
 - Nakon prikupljanja vrijednosti masenih koncentracija eluiranih iona (ICP-AES) i Arhimedove gustoće, podaci su analizirani korištenjem programa *Design Expert*® v13, *trial* (Stat Ease, Inc., Minneapolis, SAD).
 - Analizom varijance i strukture ostataka testom ostataka u papiru vjerojatnosti normalne raspodjele ispitana je primjenjivost linearnih i nelinearnih regresijskih modela te je utvrđena statistička značajnost ulaznih varijabli i pojedinih članova modela.
 - Na temelju mjerenja nezavisnih (ulaznih) i zavisnih veličina (odziva) postupka ispitivanja korozijske postojanosti prikazane su regresijske funkcije u obliku odzivnih površina u trodimenzionalnom koordinatnom sustavu ili konturnom dijagramu.
 - Na temelju rezultata ispitivanja i provedene regresijske analize postavljeni su matematički modeli za optimiranje otpornosti na koroziju visokočiste Al_2O_3 keramike, kojima su obuhvaćeni utjecaji postupaka sinteriranja, koncentracija nitratne kiseline, vremena izlaganja i temperatura na količine otopljenih iona i gustoću Al_2O_3 keramike te stupnjeve otapanja iona iz uzoraka dobivenih konvencionalnom i nekonvencionalnom metodom sinteriranja. Primijenjena je metoda određivanja funkcije poželjnosti (engl. *desirability function*, D).
 - Provedena je verifikacija eksperimentalno i računski dobivenih vrijednosti količina eluiranih iona i gustoće, odnosno stupnjeva otapanja, pri proizvoljno odabranim i procijenjenim optimalnim uvjetima korozije EP- Al_2O_3 i MP- Al_2O_3 keramike.

Na slici 6.7 shematski je prikazano ispitivanje otpornosti na koroziju visokočiste aluminijske oksidne keramike prema Box-Behnken planu pokusa s naznačenim ulaznim i izlaznim varijablama (veličinama).

Prikaz Box-Behnken plana pokusa s kodiranim faktorima s pet ponavljanja centralne točke je naveden u tablici 6.6.



Slika 6.7 Shematski prikaz ispitivanja otpornosti na koroziju visokočiste aluminijeve oksidne keramike prema Box-Behnken planu pokusa

Tablica 6.6 Kodirani i stvarni faktori za Box-Behnken plan pokusa sa sustavom od tri zavisne varijable

Redni broj	Faktor A	Faktor B	Faktor C	Koncentracija, mol dm ⁻³	Temperatura, °C	Vrijeme, min
1.	0	-1	1	1,25	25	240
2.	0	0	0	1,25	40	132
3.	1	0	-1	2	40	24
4.	1	1	0	2	55	132
5.	-1	0	-1	0,5	40	24
6.	1	0	1	2	40	240
7.	0	0	0	1,25	40	132
8.	0	0	0	1,25	40	132
9.	-1	-1	0	0,5	25	132
10.	0	0	0	1,25	40	132
11.	0	0	0	1,25	40	132
12.	0	-1	-1	1,25	25	24
13.	-1	0	1	0,5	40	240
14.	0	1	1	1,25	55	240
15.	1	-1	0	2	25	132
16.	-1	1	0	0,5	55	132
17.	0	1	-1	1,25	55	24

Metoda eksperimentalne optimizacije korištena je u svrhu određivanja optimalnih uvjeta korozije (minimalne količine izlučenih iona i maksimalne gustoće te minimalnih stupnjeva otapanja) tj. traženja povoljnih uvjeta pri kojima će se postići najmanja degradacija keramičkog materijala.

7. REZULTATI I RASPRAVA

7.1. Karakterizacija sirovine i granulata aluminijeva oksida

7.1.1. Kemijski sastav sirovine aluminijeva oksida

Rezultati kemijske analize sirovine aluminijeva oksida, iskazani u masenim udjelima, prikazani su u tablici 7.1, a dobiveni su od proizvođača Alteo, Francuska.

Tablica 7.1 Kemijski sastav sirovine aluminijeva oksida iskazan u masenim udjelima

Komponenta	Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	MgO	Na ₂ O	Al ₂ O ₃
w, %	0,018	0,02	0,0325	0,045	0,05	ostatak

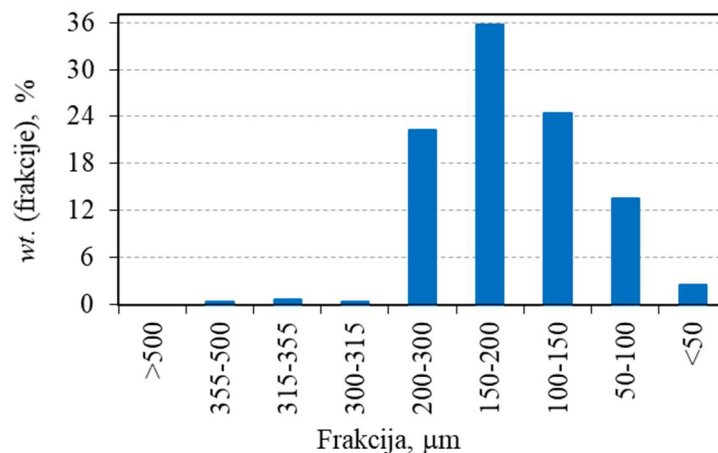
Prema rezultatima analize kemijskog sastava, sirovina aluminijevog oksida je visoke čistoće (99,8345 %). Prisutan je magnezijev oksid (MgO) kao dodatak za sinteriranje te nečistoće CaO, Fe₂O₃, Na₂O i SiO₂.

7.1.2. Nasipna gustoća granulata aluminijeva oksida

Nasipna gustoća Al₂O₃ granulata (ρ , g cm⁻³) je određena mjerenjem mase 100 cm³ granulata na analitičkoj vagi [43]. Nasipna gustoća korištenog granulata aluminijeva oksida iznosi 123,2 g 100⁻¹ cm³.

7.1.3. Raspodjela veličina čestica

Raspodjela veličine Al₂O₃ granulata određena je metodom prosijavanja, a rezultati su prikazani na slici 7.1.

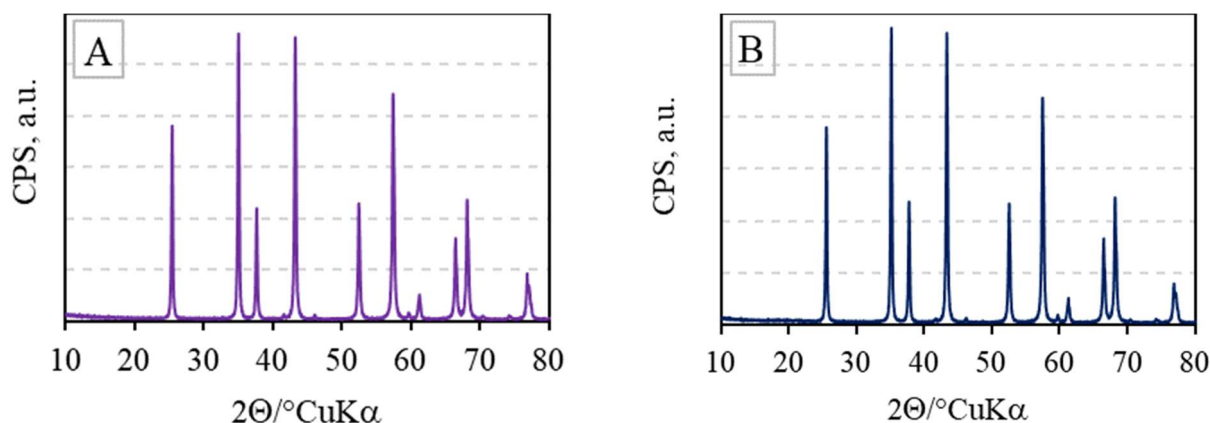


Slika 7.1 Raspodjela veličine čestica granulata Al₂O₃ dobivenih sušenjem raspršivanjem

Rezultati pokazuju da raspodjela veličina granula Al_2O_3 slijedi Gaussovu krivulju, odnosno normalnu raspodjelu. Iz dobivenih rezultata također je vidljivo da su najučestalije frakcije s veličinama zrna od 50 – 100 μm , 100 – 150 μm , 150 - 200 μm i 200 - 300 μm . Većina granula (96%) je u rasponu dimenzija od 50 do 300 μm . Općenito, oblik i raspodjela veličina granula su važna svojstva granulata zbog osiguravanja odgovarajućeg popunjavanja kalupa u postupku oblikovanja sirovaca [122].

7.1.4. Fazni sastav sirovine i granulata aluminijska oksida

Rendgenskom difrakcijom na prahu (PXRD) određen je fazni sastav početnog praha (sirovine) i granulata Al_2O_3 keramike. Difraktogrami sirovine (slika 7.2 A) i granulata (slika 7.2 B) visokočistog aluminijska oksida pokazuju da svi difrakcijski maksimumi pripadaju samo korundu ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, JCPDS kartica 46-1212).



Slika 7.2 Difraktogrami (A) sirovine Al_2O_3 i (B) Al_2O_3 granulata

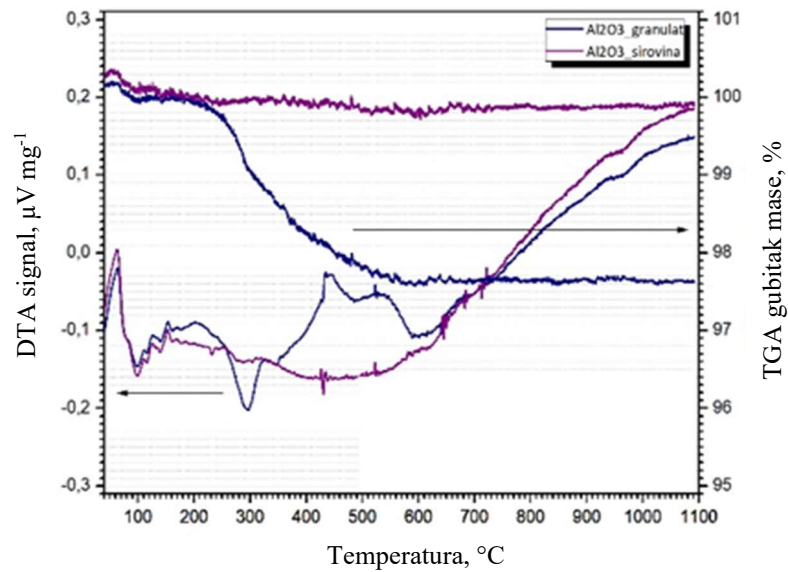
7.1.5. Diferencijalna toplinska analiza (DTA) i termogravimetrijska analiza (TGA) sirovine i granulata aluminijska oksida

Rezultati DTA/TGA analize uzoraka sirovine i granulata aluminijska oksida prikazani su na slici 7.3.

TGA krivulja sirovine Al_2O_3 keramike pokazuje gubitak mase u rasponu od sobne temperature do 150 $^\circ\text{C}$, a što predstavlja isparavanje vode apsorbirane u početnom prahu. DTA krivulja u istom temperaturnom rasponu pokazuje endotermni efekt potvrđujući pretpostavku isparavanja vlage iz početnog praha. Daljnje promjene do kraja mjerenja tj. do temperature 1100 $^\circ\text{C}$ nisu vidljive. Ukupni gubitak mase sirovine je oko 0,2 %.

Al_2O_3 granulata pokazuje gotovo identično ponašanje isparavanja vode do 150 $^\circ\text{C}$. U temperaturnom rasponu od 200 do 600 $^\circ\text{C}$ DTA krivulja predstavlja prisutnost višestrukog

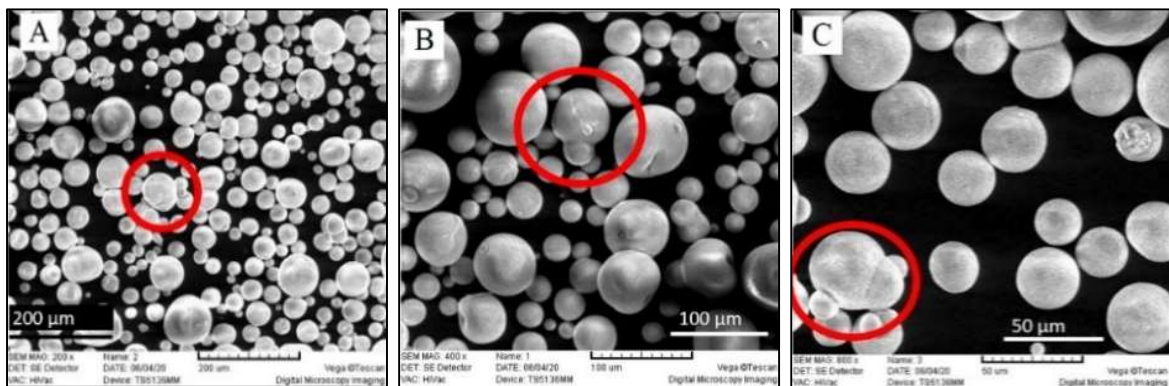
preklapanja efekata što je praćeno gubitkom mase cca 2,5 % (TGA). Egzotermni efekt prisutan u rasponu od 200 do 350 °C predstavlja izgaranje organskih dodataka (veziva, plastifikatora i dr.). Nadalje, u rasponu od 350 do 600 °C djelomično preklapanje endotermnih maksimuma upućuju na postupno oslobađanje i izgaranje ostatka organskih dodataka što je praćeno postupnim gubitkom mase. Nakon 600 °C nisu vidljivi toplinski efekti. Gubitak mase granulata do kraja mjerenja iznosi oko 2,5 %.



Slika 7.3 DTA/TGA termogram sirovine i granulata aluminijskoga oksida

7.1.6. Morfologija granulata aluminijskoga oksida

Morfologija Al_2O_3 granula dobivenih sušenjem raspršivanjem promatrana je pretražnim elektronskim mikroskopom. Dobiveni rezultati prikazani su na slici 7.4. Većina granula je sfernog oblika, neke granule su nepravilnog oblika.



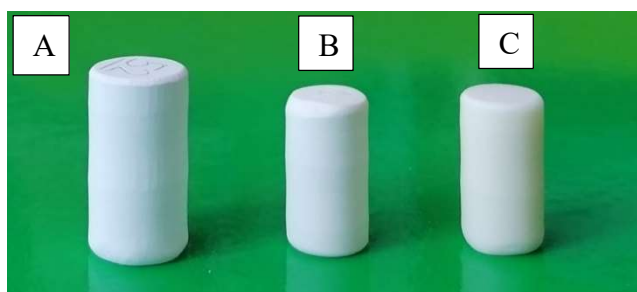
Slika 7.4 Morfologija Al_2O_3 granula pri povećanju od (A) 200×, (B) 400× i (C) 800× (crveno su istaknuta odstupanja granula od sfernog oblika)

7.2. Karakterizacija konvencionalno i nekonvencionalno sinteriranih uzoraka Al₂O₃ keramike

Sirovci aluminijeva oksida su oblikovani hladnim izostatičkim prešanjem. Zatim su sinterirani konvencionalnom i nekonvencionalnom metodom kako je opisano u poglavlju 6.3.3 te je provedena karakterizacija sinteriranih uzoraka na način opisan u poglavlju 6.4.

7.2.1. Skupljanje i gustoća uzoraka aluminijeve oksidne keramike

Nakon što su sirovci aluminijeva oksida oblikovani hladnim izostatičkim prešanjem, izmjerena im je masa i dimenzije iz čega je zatim izračunata gustoća sirovaca. Zatim, nakon što je polovica sirovaca prošla postupak sinteriranja u električnoj peći, a druga polovica u hibridnoj mikrovalnoj peći, izmjerene su dimenzije, masa i Arhimedova gustoća sinteriranih uzoraka. Na slici 7.5 prikazan je uzorak strojno obrađenog sirovca (slika 7.5 A) te uzorak Al₂O₃ keramike sinterirane u električnoj peći (slika 7.5 B) i hibridnoj mikrovalnoj peći (slika 7.5 C). Srednje vrijednosti i standardno odstupanje dimenzija (promjer, d i visina, h), masa i gustoća sirovaca i uzoraka sinteriranih konvencionalnom (električna peć – EP) i nekonvencionalnom metodom (hibridna mikrovalna peć – MP) su prikazane u tablici 7.2. Tijekom sinteriranja došlo je do skupljanja svih valjkastih uzoraka i to radijalno i aksijalno što je vidljivo na slici 7.5.

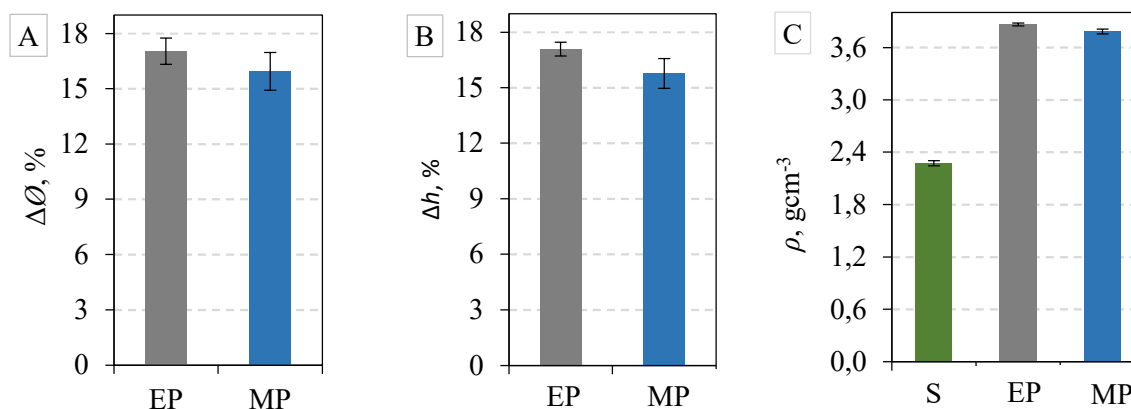


Slika 7.5 Uzorci korišteni u ovom istraživanju: (A) strojno obrađeni Al₂O₃ sirovac (uzorak prije sinteriranja), (B) Al₂O₃ keramika sinterirana u hibridnoj mikrovalnoj peći i (C) električnoj peći

Tablica 7.2 Dimenzije, masa i gustoća sirovaca i sinteriranih izradaka Al₂O₃ u električnoj peći (EP) i hibridnoj mikrovalnoj peći (MP) (srednja vrijednost i eksperimentalno standardno odstupanje)

Svojstvo	Sirovac Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ (EP)	Al ₂ O ₃ (MP)
h , mm	$19,89 \pm 0,07$	$16,50 \pm 0,06$	$16,72 \pm 0,17$
d , mm	$9,95 \pm 0,05$	$8,25 \pm 0,05$	$8,38 \pm 0,09$
m , g	$3,520 \pm 0,012$	$3,489 \pm 0,015$	$3,406 \pm 0,017$
ρ , g cm ⁻³	$2,275 \pm 0,028$	$3,864 \pm 0,018$	$3,784 \pm 0,028$

Na slici 7.6 prikazane su srednje vrijednosti radijalnog (slika 7.6 A) i aksijalnog skupljanja (slika 7.6 B) uzoraka Al_2O_3 keramike sinterirane konvencionalnom i nekonvencionalnom metodom. Na slici 7.6 C su prikazane gustoće sirovaca i uzoraka Al_2O_3 keramike sinterirane konvencionalnom i nekonvencionalnom metodom.



Slika 7.6 Uzorci aluminijeva oksida sinterirani konvencionalnom (električna peć, EP) i nekonvencionalnom (hibridna mikrovalna peć, MP) metodom: (A) radijalno skupljanje, (B) aksijalno skupljanje, (C) gustoća sirovaca i sinteriranih uzoraka (srednja vrijednost i eksperimentalno standardno odstupanje)

Relativne gustoće i poroznosti Al_2O_3 uzoraka sinteriranih konvencionalno u električnoj peći (EP) i nekonvencionalno u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP) su izračunate prema izrazu (6.6), a prikazane su u tablici 7.3.

Tablica 7.3 Relativna gustoća i poroznost uzoraka Al_2O_3 sinteriranih konvencionalno u električnoj peći (EP) i nekonvencionalno u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP) (srednja vrijednost i eksperimentalno standardno odstupanje)

Svojstvo	Konvencionalno sinterirani Al_2O_3 (EP)	Nekonvencionalno sinterirani Al_2O_3 (MP)
Relativna gustoća, %	$96,9 \pm 0,5$	$94,9 \pm 0,7$
Poroznost, %	$3,1 \pm 0,5$	$5,1 \pm 0,7$

Linearno skupljanje (radijalno i aksijalno) uslijed sinteriranja sirovaca iznosi oko 16 – 17 %. Nešto veće linearno skupljanje (radijalno i aksijalno) je postignuto kod uzoraka Al_2O_3 keramike sinterirane u visokotemperaturnoj električnoj peći (konvencionalna metoda).

Gustoća sirovaca, kao i sinteriranih uzoraka, prikazana je na slici 7.6 C iz koje je vidljiva nešto veća gustoća uzoraka sinteriranih u električnoj peći ($3,864 \pm 0,018 \text{ g cm}^{-3}$) od one dobivene u hibridnoj mikrovalnoj peći ($3,784 \pm 0,028 \text{ g cm}^{-3}$). Veće rasipanje rezultata dimenzija i gustoće

je prisutno kod uzoraka sinteriranih nekonvencionalnom metodom u odnosu na konvencionalno sinterirane uzorke.

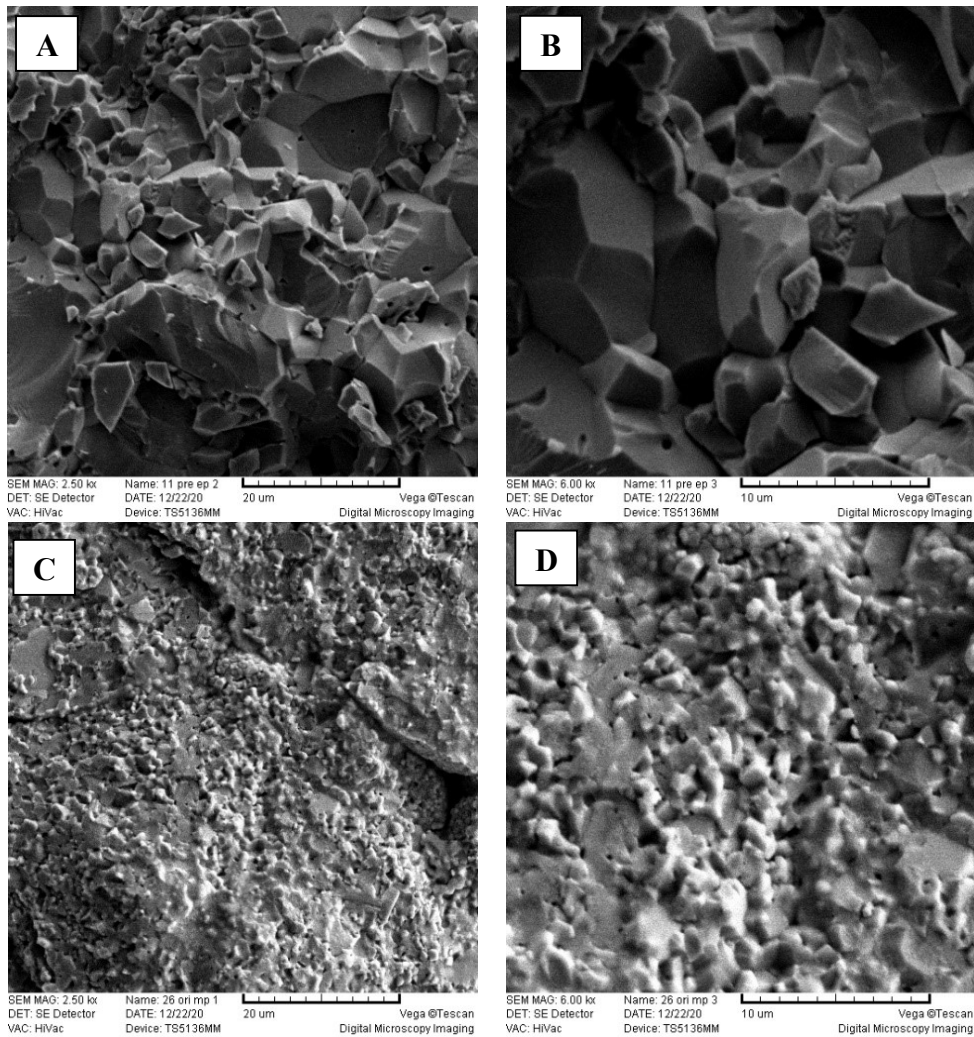
U istraživanju Croquesela i suradnika [165] konvencionalno i direktno mikrovalno je sinteriran visokočisti Al_2O_3 . Pritom se nastojalo osigurati što usporedivije parametre sinteriranja, a time i usporedivije utjecaje na rezultate gustoće i skupljanja uslijed sinteriranja. Utvrđen je početak zgušnjavanja oko $830\text{ }^\circ\text{C}$ tijekom mikrovalnog, a oko $950\text{ }^\circ\text{C}$ kod konvencionalnog sinteriranja. Prah s manjom specifičnom površinom čestica je postigao manju gustoću sinteranog uzorka nakon mikrovalnog sinteriranja (85 %) u odnosu na konvencionalno sinterirani uzorak (90 %). Prah s većom specifičnom površinom čestica je ostvario višu gustoću neovisno o metodi sinteriranja u odnosu na prah s manjom specifičnom površinom čestica. Pri istim uvjetima sinteriranja (temperatura i vrijeme zadržavanja, brzina zagrijavanja, početna gustoća sirovaca), mikrovalno sinterirani uzorci su postigli podjednake ili niže gustoće u odnosu na konvencionalno sinterirane uzorke koji su dosegli do 99,5 % teorijske gustoće. Mikrovalno sinterirani uzorci su dosegli teorijsku gustoću do maksimalno 98,5 %.

Može se zaključiti da su dobivene vrijednosti u ovom radu, u skladu s rezultatima iz literature [51, 60, 165].

7.2.2. Mikrostruktura konvencionalno i nekonvencionalno sinteriranih uzoraka Al_2O_3 keramike

Pretražnim elektronskim mikroskopom promatrana je, uz različito povećanje, mikrostruktura prijelomne površine Al_2O_3 keramike sinterirane konvencionalnom i nekonvencionalnom metodom.

Prijelomna površina uzoraka sinteriranih u hibridnoj mikrovalnoj peći (nekonvencionalna metoda sinteriranja) (slika 7.7 C, D) pokazuje sitnija zrna u odnosu na Al_2O_3 uzorke sinterirane u električnoj peći (slika 7.7 A, B).

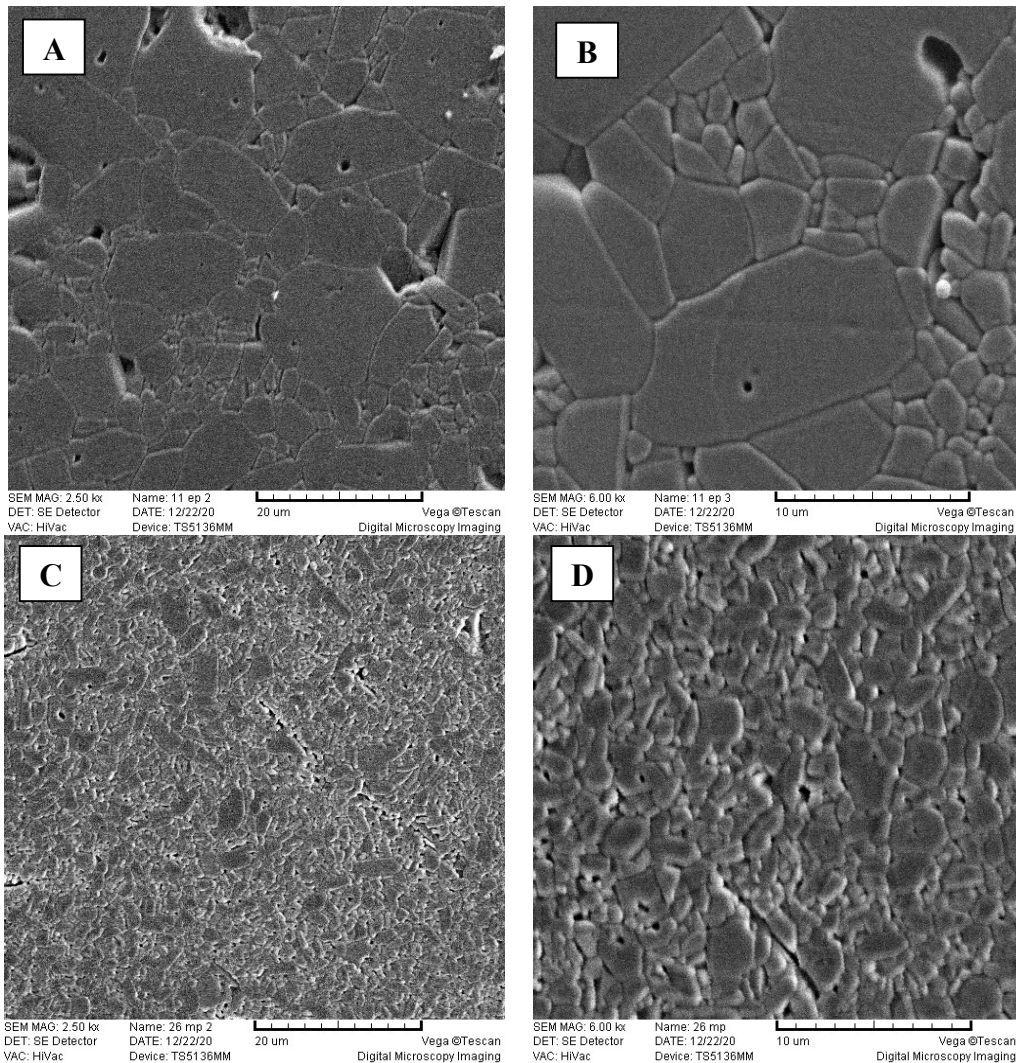


Slika 7.7 SEM snimke prijelomne površine uzorka Al_2O_3 keramike sinteriranih konvencionalnim postupkom u električnoj peći s povećanjem (A) $2500 \times$ i (B) $6000 \times$ te nekonvencionalnim postupkom u hibridnoj mikrovalnoj peći s povećanjem (C) $2500 \times$ i (D) $6000 \times$

Pri hibridnom mikrovalnom sinteriranju postižu se visoke brzine zagrijavanja što dovodi do manjeg rasta kristalnog zrna i ograničenog okrupnjavanja u odnosu na konvencionalno sinteriranje [51], a što je vidljivo na slici 7.8. Osim toga, zgušnjavanje pod utjecajem mikrovalova započinje uglavnom pri nižim temperaturama, nego kod konvencionalnog sinteriranja [77, 165].

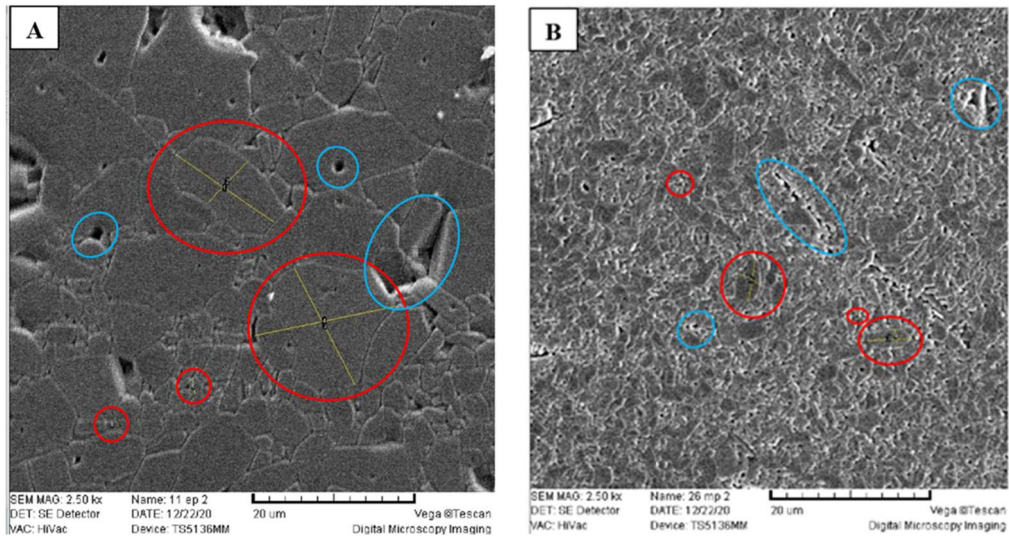
Od svake grupe konvencionalno i nekonvencionalno sinteriranih valjčića uzet je po jedan uzorak te su oba keramografski pripravljena na način koji je opisan u poglavlju 6.4.2. Na poliranim uzorcima nakon toplinskog nagrizanja (slika 7.8) određena je prosječna veličina kristalnog zrna Al_2O_3 keramike sinterirane konvencionalnom i nekonvencionalnom metodom. Neovisno o primijenjenoj metodi sinteriranja, na SEM snimkama nije vidljivo određeno usmjerenje kristalnih zrna, niti ujednačena veličina zrna. Međutim, postoji značajna razlika u

veličini zrna Al_2O_3 keramike ovisno o metodi sinteriranja. SEM snimke (slika 7.8 C i D) pokazuju bitno manja zrna MP- Al_2O_3 uzorka u odnosu na EP- Al_2O_3 uzorak (slika 7.8 A, B).



Slika 7.8 SEM snimke mikrostrukture uzorka Al_2O_3 keramike sinterirane u električnoj peći s povećanjem (A) $2500\times$ i (B) $6000\times$ te u hibridnoj mikrovalnoj peći s povećanjem (A) $2500\times$ i (B) $6000\times$ nakon toplinskog nagrizanja

Neka veća i manja zrna i pore prisutne u Al_2O_3 keramici su označene na slici 7.9. Veličina zrna EP- Al_2O_3 keramike se kreće u rasponu od oko $1 - 18\ \mu\text{m}$, dok je kod MP- Al_2O_3 uzorka taj raspon oko $0,7 - 8\ \mu\text{m}$. Srednja veličina zrna je izračunata po metodi crte [130–132]. Za EP- Al_2O_3 keramiku srednja veličina zrna iznosi $7,6\ \mu\text{m}$, a kod MP- Al_2O_3 keramike $2,1\ \mu\text{m}$, što odgovara literaturnim podacima [62, 79, 125, 166]. Srednja vrijednost veličine zrna postignute sinteriranjem u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP- Al_2O_3) je oko 3,6 puta manja od one dobivene u električnoj peći (EP- Al_2O_3).



Slika 7.9 Prikaz nejednolike veličine zrna, pora i granica zrna (A) EP- Al_2O_3 i (B) MP- Al_2O_3 keramike (crvenom bojom su označena zrna, a plavom bojom pore)

U literaturi se nalaze brojni podaci o kraćem vremenu sinteriranja keramičkog materijala primjenom hibridnog mikrovalnog sinteriranja za razliku od konvencionalnog, uz postizanje približne gustoće, a što je potvrđeno i ovim istraživanjem. Nadalje, većom brzinom zagrijavanja i kraćim režimom sinteriranja postižu se sitnija zrna, a time i poboljšana mehanička svojstva (npr. tvrdoća) uz manje rasipanje tih svojstava [11, 60, 167, 168].

Kod konvencionalnog sinteriranja MgO utječe na smanjenje brzine zgušnjavanja u ranoj fazi sinteriranja zahvaljujući segregaciji po granicama zrna. Ova segregacija dovodi do smanjenja površinske energije te povećanja površinske difuzije [77]. Kod mikrovalnog sinteriranja, ovaj mehanizam je pojačan zbog posebnog utjecaja (engl. *ponderomotive force*) na površinsku difuziju u ranom stadiju sinteriranja što dovodi do smanjenja brzine zgušnjavanja tijekom sinteriranja [77].

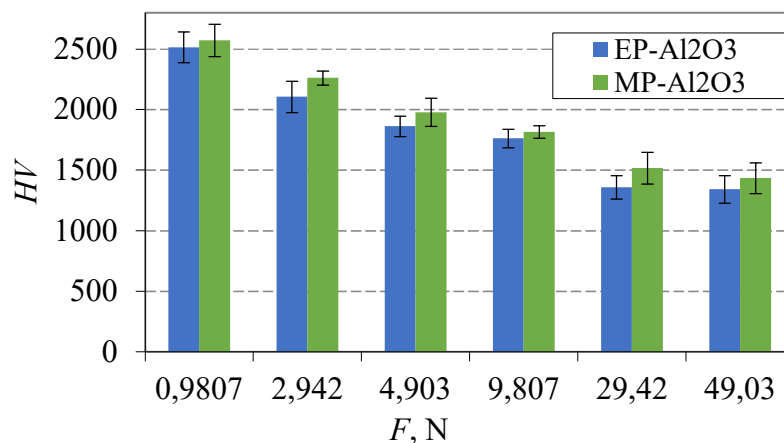
Objavljena istraživanja su potvrdila da se uzorci čiste Al_2O_3 keramike mogu u potpunosti i homogeno sinterirati izravnim mikrovalnim sinteriranjem u vrlo kratkom vremenu (oko 15 min) s velikom brzinom zagrijavanja [165].

Također, literaturni podaci govore kako nema konzistentnih podataka vezanih za gustoću uzoraka. Dio literature izvještava o podjednakoj ili čak većoj gustoći uzoraka dobivenih mikrovalnim sinteriranjem [60, 62, 168] u odnosu na konvencionalno sinteriranje, a u nekim slučajevima obrnuto [51]. U sklopu ovog istraživanja dobivena je veća relativna gustoća uzoraka sinteriranih konvencionalnom metodom u odnosu na uzorke sinterirane nekonvencionalnom metodom.

7.2.3. Tvrdoća aluminijeve oksidne keramike

Tvrdoća prema metodi Vickers, konvencionalnom i nekonvencionalnom metodom sinteriranih uzoraka aluminijeve oksidne keramike, određena je na način opisan u poglavlju 6.4.4 primjenom šest različitih opterećenja: 0,9807 N (*HV0,1*); 2,942 N (*HV0,3*); 4,903 N (*HV0,5*); 9,807 N (*HV1*) 29,42 N (*HV3*) i 49,03 N (*HV5*).

Na slici 7.10 su prikazani rezultati izmjerenih vrijednosti Vickersove tvrdoće ovisno o primijenjenom opterećenju za EP-Al₂O₃ i MP-Al₂O₃ keramiku.



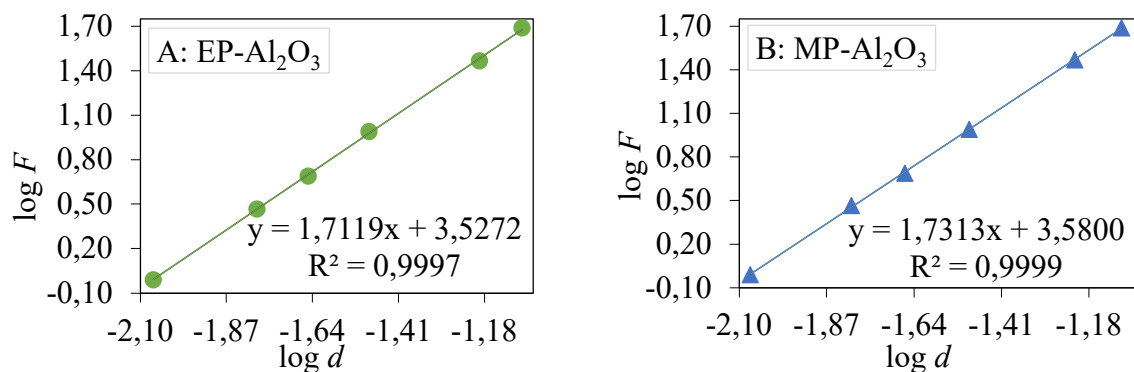
Slika 7.10 Usporedba vrijednosti Vickersove tvrdoće (*HV*) ovisno o primijenjenom opterećenju (*F*, N) za Al₂O₃ keramiku sinteriranu u električnoj (EP-Al₂O₃) i hibridnoj mikrovalnoj peći (MP-Al₂O₃) (srednja vrijednost i eksperimentalno standardno odstupanje)

Vrijednosti tvrdoće sinteriranih uzoraka ovise o gustoći i veličini zrna. U ovom istraživanju dobivena je viša tvrdoća nekonvencionalno sinteriranih uzoraka (MP-Al₂O₃) s manjim zrnima, bez obzira na višu relativnu poroznost u odnosu na konvencionalno sinteriranu keramiku (EP-Al₂O₃), a što je u skladu s ranijim istraživanjima i literaturnim podacima [51, 120].

Rezultati mjerenja tvrdoće Al₂O₃ keramike sinterirane u električnoj (EP-Al₂O₃) i hibridnoj mikrovalnoj peći (MP-Al₂O₃) pokazuju da se vrijednosti tvrdoće smanjuju s porastom primijenjenog opterećenja. Dakle, uzorci pokazuju normalni utjecaj opterećenja na tvrdoću (ISE) [142, 146, 169, 170].

Za analizu utjecaja primijenjenog opterećenja na veličinu otiska nakon rasterećenja, primijenjena su tri matematička modela [123, 146, 170]: (i) Meyerov zakon, (ii) model otpornosti razmjernan svojstvima uzorka te (iii) modificirani model otpornosti razmjernan svojstvima uzorka.

Parametri n i K Meyerovog modela, određeni su linearnom regresijskom analizom iz ovisnosti $\log F$ o $\log d$ (slika 7.11). Meyerov indeks n određen je iz nagiba pravca, a $\log K$ iz odsječka na ordinati. Dobiveni rezultati prikazani su u tablici 7.4, u kojoj je vidljivo kako su vrijednosti Meyerovog indeksa $n < 2$ tj. iznose 1,71 za EP- Al_2O_3 te 1,73 za MP- Al_2O_3 keramiku. Dakle, potvrđen je normalan utjecaj opterećenja na tvrdoću, što je u skladu s literaturnim podacima [123, 137, 139, 171]. Dobivene visoke vrijednosti koeficijenta determinacije R^2 za EP- Al_2O_3 keramiku (0,9997) i za MP- Al_2O_3 keramiku (0,9999) ukazuju na to da Meyerov zakon dobro matematički opisuje analizirani sustav.



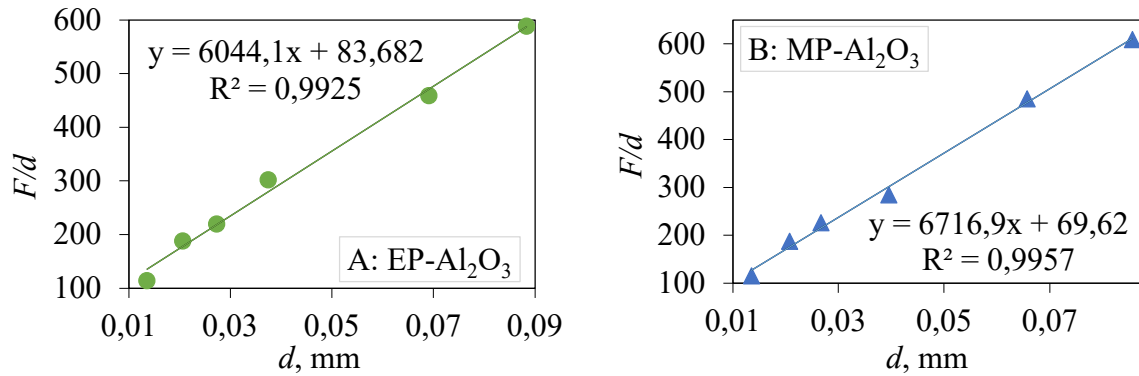
Slika 7.11 Parametri Vickersove tvrdoće analizirani Meyerovim zakonom za Al_2O_3 keramiku sinteriranu u (A) električnoj (EP- Al_2O_3) i (B) hibridnoj mikrovalnoj peći (MP- Al_2O_3)

Tablica 7.4 Rezultati analize Vickersove tvrdoće Al_2O_3 keramike prema Meyerovom zakonu, Al_2O_3 keramika sinterirana u električnoj (EP- Al_2O_3) i hibridnoj mikrovalnoj peći (MP- Al_2O_3) (srednja vrijednost i eksperimentalno standardno odstupanje)

Uzorak	n	$\log K$	K (Nmm ⁻ⁿ)	R^2
EP- Al_2O_3	1,71±0,02	3,53±0,04	2718	0,9997
MP- Al_2O_3	1,73±0,03	3,58±0,05	3619	0,9999

Legenda: n – vrijednost Meyerovog indeksa, $\log K$ – odsječak na ordinati, konstanta materijala, R^2 – koeficijent determinacije

Parametri modela otpornosti razmjernog svojstvima uzorka dobiveni su linearnom regresijom iz dijagrama ovisnosti F/d o d (slika 7.12) pri čemu nagib pravca predstavlja koeficijent a_2 , dok odsječak na ordinati predstavlja vrijednost koeficijenta a_1 . Rezultati linearne regresije za oba uzorka prikazani su u tablici 7.5.



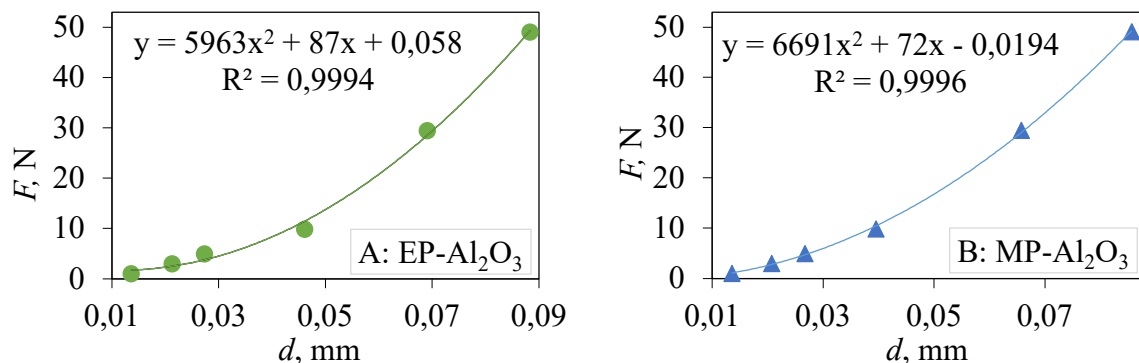
Slika 7.12 Parametri Vickersove tvrdoće analizirani prema modelu otpornosti razmjernom svojstvima uzorka (PSR) za Al_2O_3 keramiku sinteriranu u (A) električnoj ($\text{EP-Al}_2\text{O}_3$) i (B) hibridnoj mikrovalnoj peći ($\text{MP-Al}_2\text{O}_3$)

Tablica 7.5 Rezultati analize Vickersove tvrdoće prema modelu otpornosti razmjernom svojstvima uzorka (PSR) za Al_2O_3 keramiku sinteriranu u električnoj ($\text{EP-Al}_2\text{O}_3$) i hibridnoj mikrovalnoj peći ($\text{MP-Al}_2\text{O}_3$) (srednja vrijednost i eksperimentalno standardno odstupanje)

Uzorak	$a_1, \text{N mm}^{-1}$	$a_2, \text{N mm}^{-2}$	R^2
$\text{EP-Al}_2\text{O}_3$	$83,7 \pm 9,9$	6044 ± 262	0,9925
$\text{MP-Al}_2\text{O}_3$	$69,6 \pm 12,2$	6717 ± 220	0,9957

Legenda: a_1 – vrijednost koeficijenta, odsječak na ordinati, a_2 – koeficijent vezan uz plastičnu deformaciju predstavljen nagibom pravca, R^2 – koeficijent determinacije

Polinomnom regresijskom analizom iz dijagrama ovisnosti sile utiskivanja F o dijagonali otiska d (slika 7.13) dobivene su vrijednosti koeficijenata sljedećim redom: a_2, a_1 i a_0 (tablica 7.6). Zahvaljujući postupcima pažljive pripreme površine uzorka (brušenje i poliranje) dobivene su relativno male vrijednosti koeficijenata zaostalih površinskih naprezanja.



Slika 7.13 Parametri Vickersove tvrdoće analizirani prema modificiranom modelu otpornosti razmjernom svojstvima uzorka (MPSR) za Al_2O_3 keramiku sinteriranu u (A) električnoj ($\text{EP-Al}_2\text{O}_3$) i (B) hibridnoj mikrovalnoj peći ($\text{MP-Al}_2\text{O}_3$)

Tablica 7.6 Rezultati analize Vickersove tvrdoće prema modificiranom modelu otpornosti razmjernom svojstvima uzorka (MPSR) za Al₂O₃ keramiku sinteriranu u električnoj (EP-Al₂O₃) i hibridnoj mikrovalnoj peći (MP-Al₂O₃) (srednja vrijednost i eksperimentalno standardno odstupanje)

Uzorak	a_0, N	$a_1, \text{N mm}^{-1}$	$a_2, \text{N mm}^{-2}$	R^2
EP-Al ₂ O ₃	0,06±0,81	87±49	5963±518	0,9994
MP-Al ₂ O ₃	-0,02±0,64	72±38	6691±421	0,9996

Legenda: a_0 – vrijednost koeficijenta vezanog za svojstva materijala i pripremu površine ispitnog uzorka, a_1 – vrijednost koeficijenta „prividne“ tvrdoće (elastične deformacije) ispitnog uzorka, odsječak na ordinati, a_2 – koeficijent „stvarne“ tvrdoće (plastične deformacije) predstavljen nagibom pravca, R^2 – koeficijent determinacije

Vrijednost koeficijenta a_2 ovisi samo o efektivnom opterećenju što znači da je njegova vrijednost povezana sa "stvarnom" tvrdoćom, HV_T , na sljedeći način [143, 146]:

$$HV_T = a \cdot a_2 \quad (7.1)$$

gdje je:

HV_T – "stvarna" tvrdoća,

a – geometrijska konstanta indentora (0,1891 za Vickersov indentor),

a_2 – koeficijent vezan uz "stvarnu" tvrdoću tj. plastičnu deformaciju ispitnog uzorka, Nmm^{-2} .

Koristeći izraz (7.1) izračunata je "stvarna" Vickersova tvrdoća HV_T za Al₂O₃ keramiku sinteriranu u električnoj (EP-Al₂O₃) i hibridnoj mikrovalnoj peći (MP-Al₂O₃) prema PSR i MPSR. Dobivene vrijednosti navedene su u tablici 7.7.

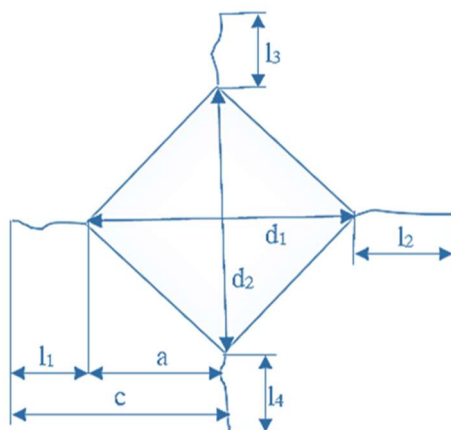
Tablica 7.7 "Stvarna" Vickersova tvrdoća za Al₂O₃ keramiku sinteriranu u električnoj (EP-Al₂O₃) i hibridnoj mikrovalnoj peći (MP-Al₂O₃) prema modelu otpornosti razmjernom svojstvima uzorka (PSR), modificiranom modelu otpornosti razmjernom svojstvima uzorka (MPSR) te izmjerena vrijednosti HV_5

Uzorak	PSR model	MPSR model	HV_5 (izmjerena vrijednost)
EP-Al ₂ O ₃	1143	1128	1342
MP-Al ₂ O ₃	1270	1265	1435

Stvarne vrijednosti dobivene PSR i MPSR modelima pokazuju višu tvrdoću uzoraka sinteriranih u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP-Al₂O₃) za 11 – 12 % u odnosu na uzorke sinterirane u električnoj peći (EP-Al₂O₃). Također, PSR model pokazuje više vrijednosti u odnosu na MPSR model, odnosno, vrijednosti koje su bliže vrijednostima dobivenim mjerenjem tvrdoće prema Vickersu te se PSR model može preporučiti za određivanje „stvarne“ Vickersove tvrdoće.

7.2.4. Lomna žilavost aluminijske oksidne keramike

Metodom utiskivanja (engl. *indentation technique*) prema Vickersu nakon mjerenja tvrdoće krhkih materijala (tehnička keramika) iz vrhova otisaka uočene su pukotine [148, 151–154]. Na slici 7.14 prikazane su karakteristične veličine koje se koriste za računanje lomne žilavosti krhkih materijala s obzirom na vrstu pukotine (Palmqvist ili medijan) kako je opisano u poglavlju 6.4.5.



Slika 7.14 Karakteristične veličine na otisku nakon mjerenja tvrdoće prema metodi Vickers kod krhkih materijala [155]

Za uzorke Al_2O_3 keramike sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj i električnoj peći dobivene vrijednosti omjera duljina pukotina (c) i polovice dijagonale otisaka (a) c/a su manje od 2,5 (tablica 7.8) što znači da su formirane Palmqvistove pukotine (slika 6.6).

Tablica 7.8 Vrijednosti tvrdoće, omjera duljine pukotine i polovice dijagonale otiska uzoraka Al_2O_3 keramike sinterirane u električnoj peći (EP- Al_2O_3) i hibridnoj mikrovalnoj peći (MP- Al_2O_3)

Uzorak	HV1	c/a
EP- Al_2O_3	1762 ±77	2,16±0,26
MP- Al_2O_3	1815±51	1,81±0,31

Modeli korišteni u ovom istraživanju za određivanje lomne žilavosti metodom utiskivanja za Palmqvist vrstu pukotina su prikazani u tablici 7.9.

Tablica 7.9 Modeli za određivanje lomne žilavosti metodom utiskivanja za Palmqvist vrstu pukotina

Autori modela	Jednadžba	Broj jednadžbe
Casellas [172–174]	$K_{Ic} = 0,024 \cdot \frac{F}{c^{1,5}} \cdot \left(\frac{E}{HV}\right)^{0,5}$	(7.2)
Niihara i suradnici [175]	$K_{Ic} = 0,0089 \cdot \left(\frac{E}{HV}\right)^{0,4} \cdot \frac{F}{a \cdot l^{0,5}}$	(7.3)
Shetty i suradnici [175]	$K_{Ic} = 0,0319 \cdot \frac{F}{a \cdot l^{0,5}}$	(7.4)

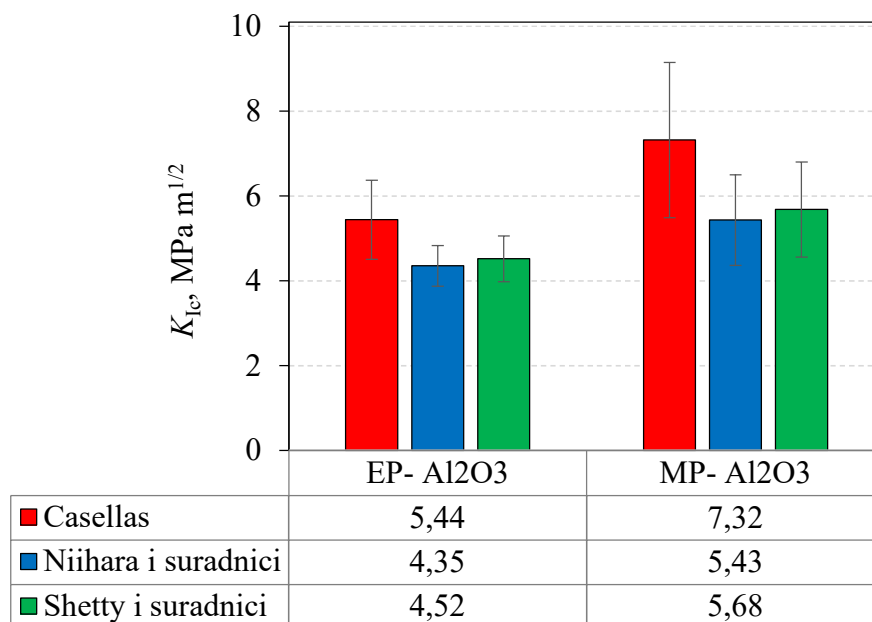
Legenda: F – primijenjeno opterećenje pri određivanju tvrdoće prema Vickersu, N; c – duljina pukotine od centra otiska do vrha pukotine, m; l – duljina pukotine (od vrha otiska do vrha pukotine), m; E – modul elastičnosti, GPa; HV – tvrdoća prema Vickersu, GPa; a – polovica dijagonale otiska Vickersovog indentora, m

U tablici 7.10 su prikazani rezultati lomne žilavosti uzoraka dobivenih sinteriranjem u električnoj peći i hibridnoj mikrovalnoj peći. Grafički prikaz rezultata lomne žilavosti Al_2O_3 keramike dobivene konvencionalnim i nekonvencionalnim sinteriranjem prikazan je na slici 7.15.

Tablica 7.10 Lomna žilavost uzoraka Al_2O_3 keramike sinterirane u električnoj peći (EP- Al_2O_3) i hibridnoj mikrovalnoj peći (MP- Al_2O_3) prema izabranim modelima za Palmqvist pukotine

Odabrani modeli za Palmqvist pukotine	K_{Ic} , $MPa \cdot m^{1/2}$	
	EP- Al_2O_3	MP- Al_2O_3
Casellas [172–174]	5,44±0,93	7,32±1,83
Niihara i suradnici [175]	4,35±0,48	5,43±1,07
Shetty i suradnici [175]	4,52±0,54	5,68±1,12

Lomna žilavost Al_2O_3 keramike dobivene nekonvencionalnim sinteriranjem (MP- Al_2O_3) je nešto viša od one dobivene konvencionalnim sinteriranjem (EP- Al_2O_3). Također je kod MP- Al_2O_3 prisutno veće rasipanje rezultata. Dobiveni rezultati odgovaraju podacima u literaturi koji ujedno pokazuju velika rasipanja vrijednosti mehaničkih svojstava keramičkih materijala [27, 176–178].



Slika 7.15. Usporedba vrijednosti lomne žilavosti (K_{Ic} , $\text{MPa m}^{1/2}$) za Al_2O_3 keramiku sinteriranu u električnoj peći (EP- Al_2O_3) i hibridnoj mikrovalnoj peći (MP- Al_2O_3) prema različitim modelima za Palmqvist pukotine

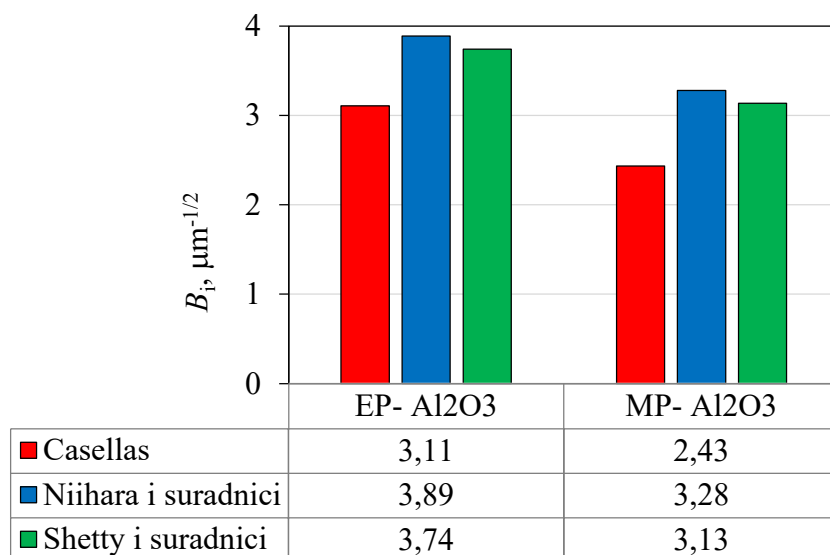
7.2.5. Indeks krhkosti aluminijeve oksidne keramike

Za oba uzorka aluminijeve oksidne keramike sinterirane u električnoj i hibridnoj mikrovalnoj peći izračunat je indeks krhkosti (B_i , $\mu\text{m}^{-1/2}$) iz omjera Vickersove tvrdoće ($HV1$) i lomne žilavosti (K_{Ic} , $\text{MPa mm}^{1/2}$). Dobivene vrijednosti indeksa krhkosti prikazane su na slici 7.16.

Dobiveni rezultati su u skladu s literaturnim podacima [2, 161, 179], a ukazuju na više vrijednosti indeksa krhkosti uzoraka dobivenih sinteriranjem u električnoj peći u odnosu na one sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći, neovisno o primijenjenom modelu za Palmqvist pukotine.

Općenito, manji indeks krhkosti upućuje na bolju obradljivost materijala [160, 162, 179]. Nadalje, Porto i dr. [179] su zaključili kako su materijali s višim indeksom krhkosti skloniji lomovima.

S obzirom na dobiveni niži indeks krhkosti može se pretpostaviti nešto bolja obradljivost MP- Al_2O_3 keramike čija mikrostruktura pokazuje sitnija zrna od EP- Al_2O_3 keramike.



Slika 7.16 Usporedba vrijednosti indeksa krhkosti (B_i , $\mu\text{m}^{-1/2}$) za Al_2O_3 keramiku sinteriranu u električnoj peći (EP- Al_2O_3) i hibridnoj mikrovalnoj peći (MP- Al_2O_3) prema različitim modelima za Palmqvist pukotine

7.3. Rezultati ispitivanja otpornosti na koroziju aluminijeve oksidne keramike sinterirane u električnoj i hibridnoj mikrovalnoj peći

Mehanizmi odgovorni za korozijske procese promatrani su određivanjem količina izlučenih (eluiranih) iona u korozivnoj otopini, stupnjeva otapanja iona, brzina korozije te energija aktivacije korozije za uzorke Al_2O_3 keramike sinterirane konvencionalnim (električna peć, EP- Al_2O_3) i nekonvencionalnim postupkom (hibridna mikrovalna peć, MP- Al_2O_3).

Atomskom emisijskom spektrometrijom uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-AES) određena je koncentracija elemenata Al^{3+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Na^+ i Si^{4+} . Količina Si^{4+} bila je ispod granice kvantifikacije ICP-AES metodom. Ispitan je utjecaj koncentracije otopine nitratne kiseline $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, $1,25 \text{ mol dm}^{-3}$ i 2 mol dm^{-3} na količinu eluiranih iona Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ i Fe^{3+} ovisno o vremenu izloženosti nitratnoj kiselinu pri tri temperature: $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $40 \text{ }^\circ\text{C}$, $55 \text{ }^\circ\text{C}$.

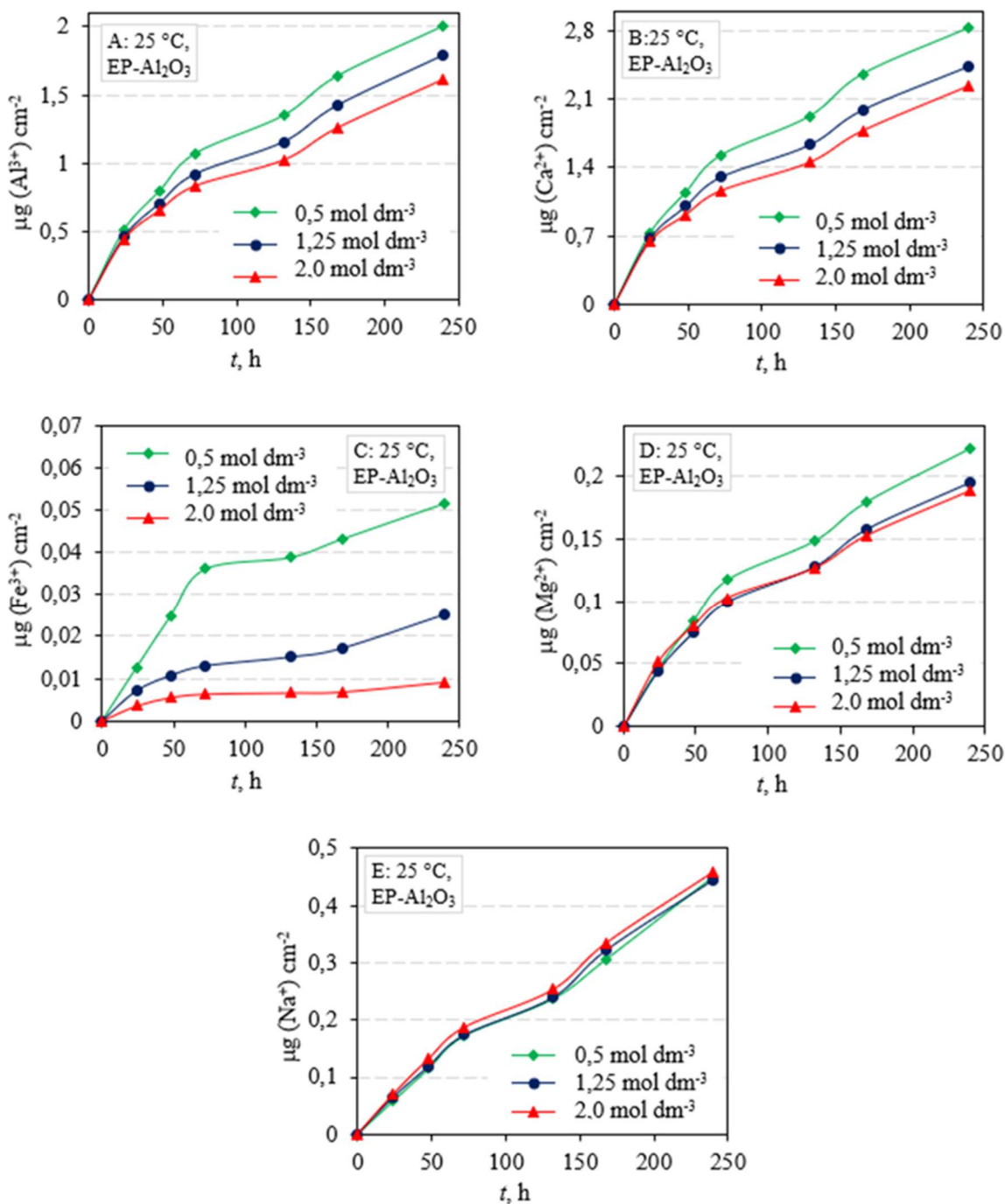
Na slici 7.17 prikazana je ovisnost količine eluiranih iona Al^{3+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Na^+ o vremenu izlaganja EP- Al_2O_3 uzoraka različitim koncentracijama nitratne kiseline pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Izlučivanje iona u otopini nitratne kiseline je u porastu tijekom 10 dana trajanja pokusa za sve tri koncentracije korozivnog medija. S porastom koncentracije se smanjuje izlučivanje iona iz keramike sinterirane u električnoj peći (EP- Al_2O_3).

Na slici 7.18 su prikazane količine izlučenih iona Al^{3+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} i Na^+ pri sobnoj temperaturi iz uzoraka sinteriranih nekonvencionalnom metodom. S porastom koncentracije i vremenom izloženosti MP- Al_2O_3 uzoraka u nitratnoj kiselinu količina eluiranih iona raste.

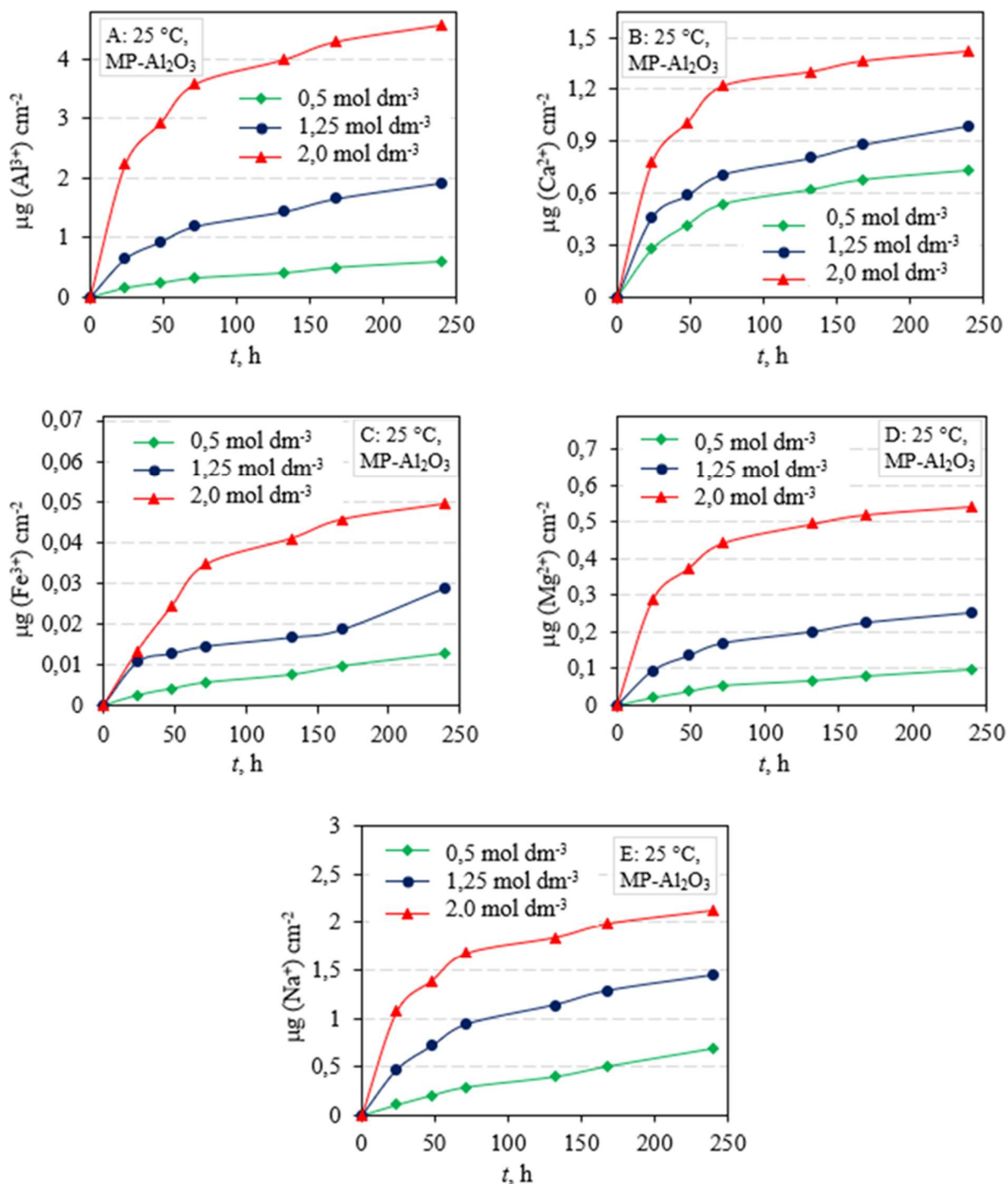
Najveći rast je vidljiv kroz prva tri dana, nakon čega je daljnje izlučivanje iona iz MP-Al₂O₃ keramike usporeno.

Na slici 7.19 prikazana je ovisnost količine izlučenih iona Al³⁺, Ca²⁺, Fe³⁺, Mg²⁺ i Na⁺ o vremenu izlaganja EP-Al₂O₃ pri tri različite temperature i 0,5 mol dm⁻³ nitratne kiseline. S porastom temperature raste količina eluiranih iona, a posebno pri najvišoj temperaturi (55 °C). Za razliku od EP-Al₂O₃ uzoraka, na slici 7.20 je vidljiva manja količina izlučenih iona iz MP-Al₂O₃ keramike pri 0,5 mol dm⁻³ HNO₃ s porastom temperature i protekom vremena.

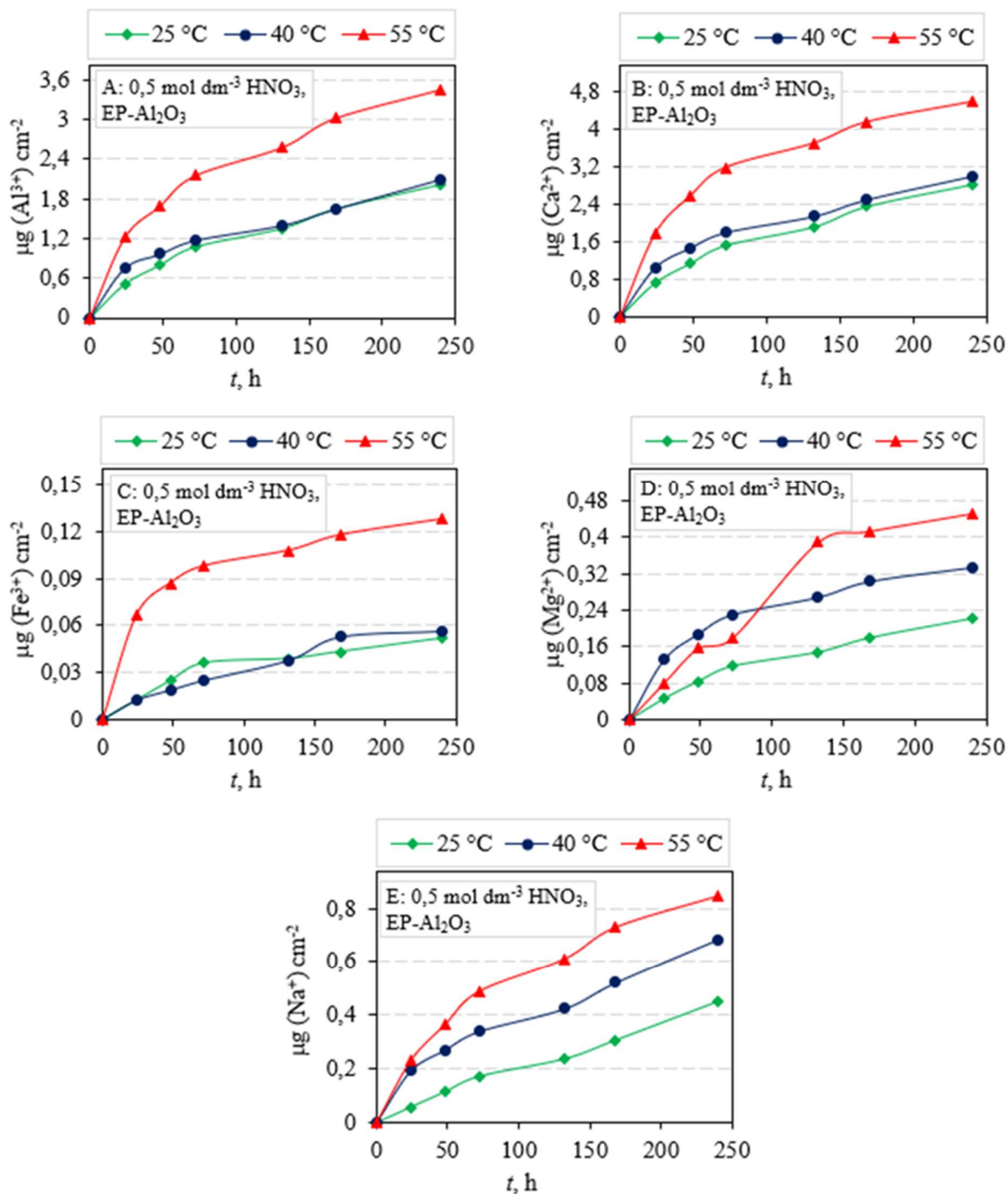
Može se zaključiti da s porastom temperature raste količina eluiranih iona neovisno o odabranoj metodi sinteriranja. Međutim, količina izlučenih iona iz uzoraka dobivenih konvencionalnim sinteriranjem u korozivnoj otopini pada s porastom koncentracije HNO₃, dok kod uzoraka sinteriranih nekonvencionalnom metodom, količina iona u korozivnom mediju raste porastom koncentracije nitratne kiseline.



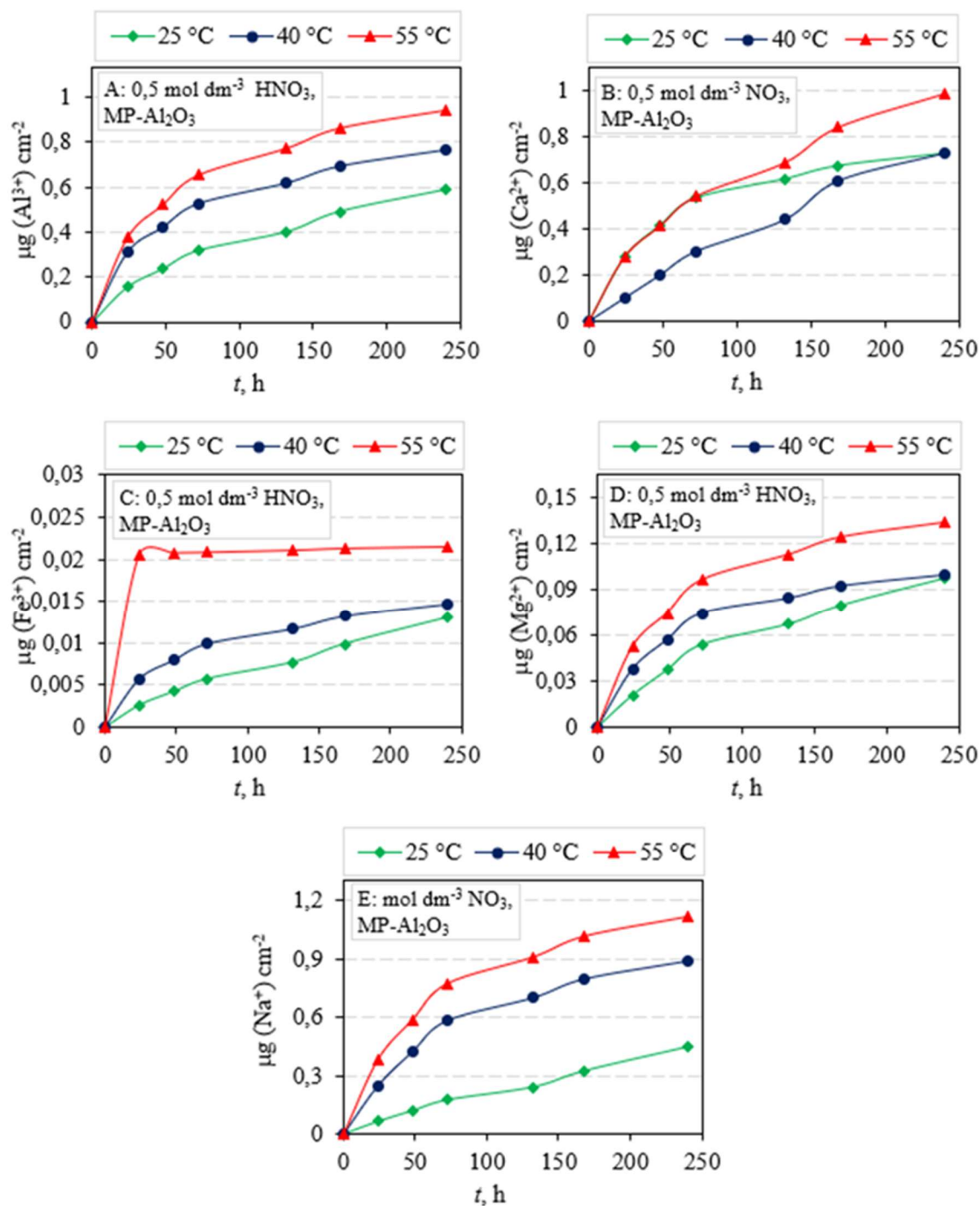
Slika 7.17 Ovisnost količine (A) Al³⁺, (B) Ca²⁺, (C) Fe³⁺, (D) Mg²⁺ i (E) Na⁺ eluiranih iona u HNO₃ o vremenu izloženosti Al₂O₃ keramike sinterirane u električnoj peći (EP-Al₂O₃) za koncentracije HNO₃ 0,5 mol dm⁻³, 1,25 mol dm⁻³, 2 mol dm⁻³ pri 25 °C



Slika 7.18 Ovisnost količine (A) Al³⁺, (B) Ca²⁺, (C) Fe³⁺, (D) Mg²⁺ i (E) Na⁺ eluiranih iona u HNO₃ o vremenu izloženosti Al₂O₃ keramike sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP-Al₂O₃) za koncentracije HNO₃ 0,5 mol dm⁻³, 1,25 mol dm⁻³, 2 mol dm⁻³ pri 25 °C



Slika 7.19 Ovisnost količine (A) Al³⁺, (B) Ca²⁺, (C) Fe³⁺, (D) Mg²⁺ i (E) Na⁺ eluiranih iona iz Al₂O₃ keramike sinterirane u električnoj peći (EP-Al₂O₃) o vremenu izloženosti u 0,5 mol dm⁻³ HNO₃ pri temperaturama 25 °C, 40 °C, 55 °C



Slika 7.20 Ovisnost količine (A) Al^{3+} , (B) Ca^{2+} , (C) Fe^{3+} , (D) Mg^{2+} i (E) Na^{+} eluiranih iona iz Al_2O_3 keramike sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP- Al_2O_3) o vremenu izloženosti u $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HNO}_3$ pri temperaturama 25 °C, 40 °C, 55 °C

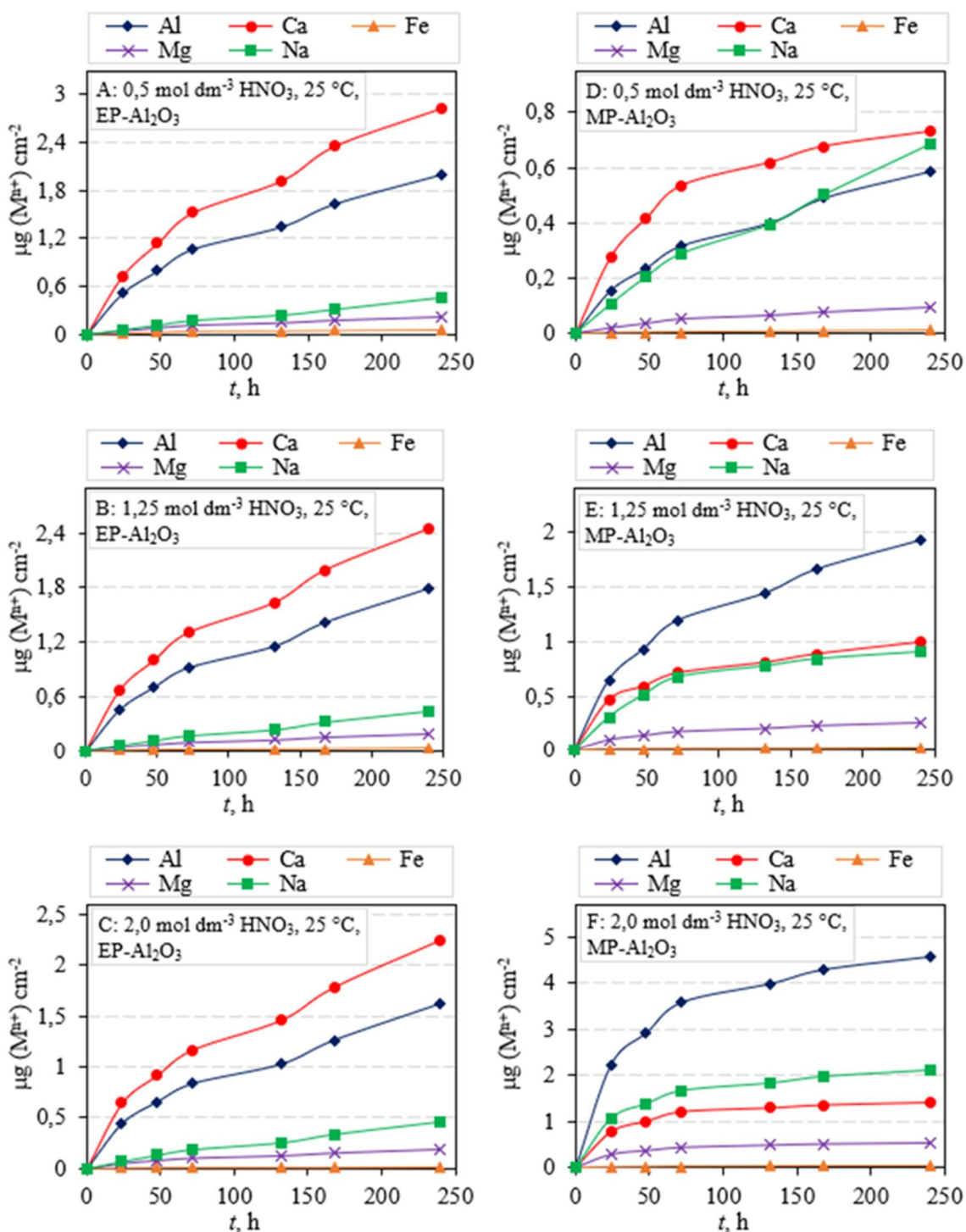
Na slici 7.21 prikazana je usporedba količine eluiranih iona iz Al_2O_3 keramike pri temperaturi od $25\text{ }^\circ\text{C}$ u otopini HNO_3 koncentracije $0,5\text{ mol dm}^{-3}$, $1,25\text{ mol dm}^{-3}$, 2 mol dm^{-3} za EP- Al_2O_3 te MP- Al_2O_3 uzorke. Slika 7.21 A, B, C prikazuje veće izlučivanje iona Ca^{2+} i Al^{3+} pri sobnoj temperaturi pri sve tri koncentracije nitratne kiseline u odnosu na ione Na^+ , Mg^{2+} i Fe^{3+} . S povećanjem koncentracije HNO_3 smanjuje se izlučivanje iona iz EP- Al_2O_3 keramike. Kod MP- Al_2O_3 uzoraka (slika 7.21 D, E, F) postoji određeno nadmetanje u izlučivanju iona Al^{3+} , Ca^{2+} i Na^+ s povećanjem koncentracije HNO_3 pri sobnoj temperaturi. U otopinama nitratne kiseline pri sve tri koncentracije i sobnoj temperaturi iz MP- Al_2O_3 keramike je najmanje izlučeno iona Mg^{2+} i Fe^{3+} , najviše Al^{3+} , a zatim Ca^{2+} i Na^+ .

Slika 7.22 A, B, C prikazuju porast izlučivanja svakog pojedinog iona s vremenom iz EP- Al_2O_3 keramike, međutim pri $40\text{ }^\circ\text{C}$ s povećanjem koncentracije, količina izlučivanja iona s vremenom usporava. Najviše količine izlučenih iona su vidljive za Ca^{2+} i Al^{3+} , a zatim u manjoj mjeri za Na^+ , Mg^{2+} i Fe^{3+} , kao što je to slučaj i pri sobnoj temperaturi. Slika 7.22 D, E, F prikazuju porast izlučivanja svakog pojedinog iona iz MP- Al_2O_3 keramike s vremenom, kao i s povećanjem koncentracije pri $40\text{ }^\circ\text{C}$. Uzimajući u obzir količinu izlučenih iona u eluatima svih triju koncentracija nitratne kiseline može se reći da se najviše izlučilo iona Al^{3+} , a zatim Na^+ i Ca^{2+} . Pri koncentracijama $1,25\text{ mol dm}^{-3}$ i 2 mol dm^{-3} , ioni Na^+ i Ca^{2+} su se podjednako izlučili s vremenom. Nadalje, nešto manje je eluiralo iona magnezija, a željeza gotovo u tragovima.

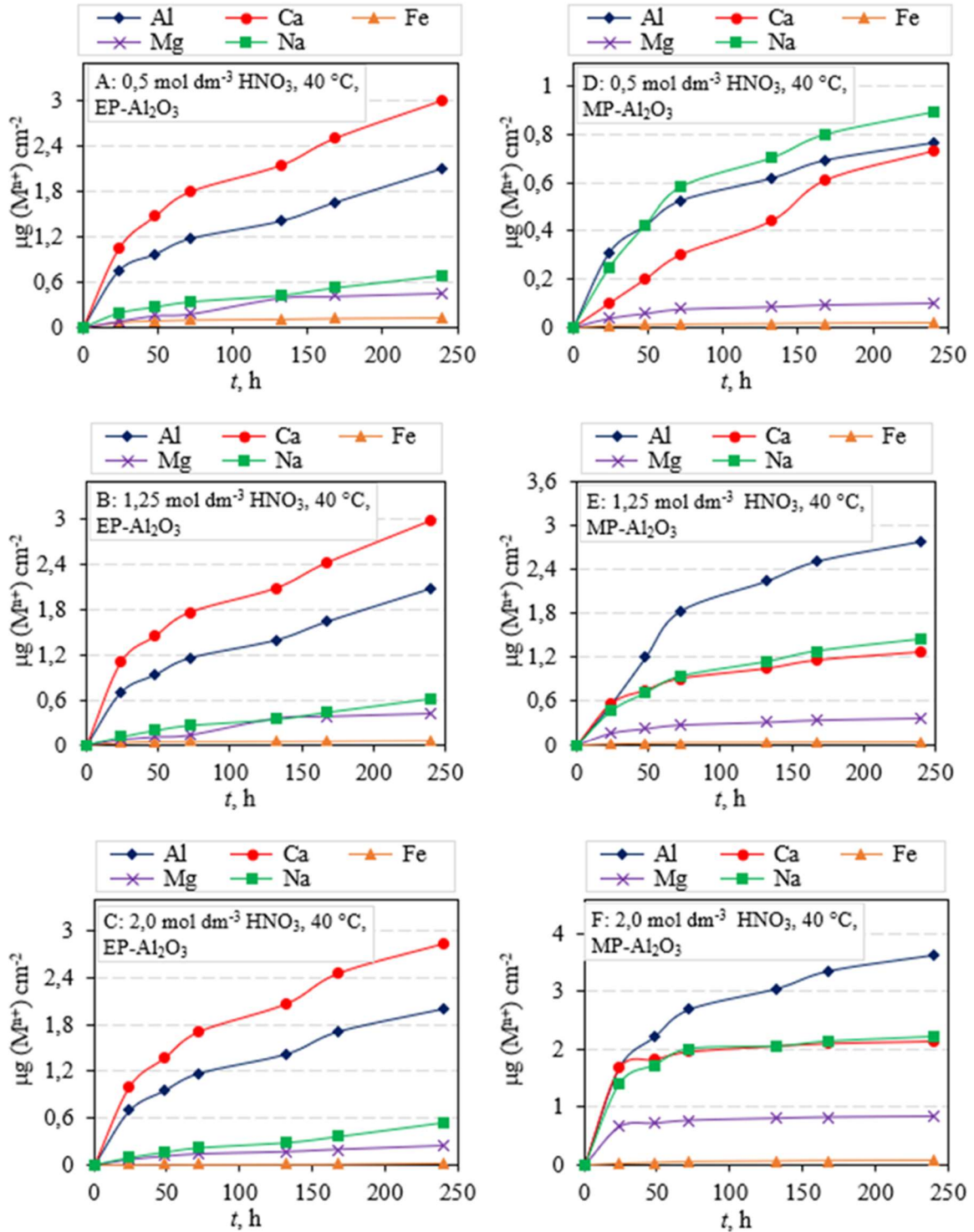
Slika 7.23, kao i u prethodnim grafovima (slike 7.21 i 7.22), prikazuje porast količine eluiranih iona s vremenom, neovisno o primijenjenoj metodi sinteriranja.

Iz EP- Al_2O_3 keramike (slika 7.23 A, B, C) se pri $55\text{ }^\circ\text{C}$ najviše izlučilo iona Ca^{2+} i Al^{3+} , a zatim u manjoj količini ioni Na^+ , Mg^{2+} i Fe^{3+} , kao i pri sobnoj temperaturi te pri $40\text{ }^\circ\text{C}$. Slika 7.23 D prikazuje nadmetanje izlučivanja količine iona Na^+ , Ca^{2+} i Al^{3+} pri $55\text{ }^\circ\text{C}$ s vremenom. S povećanjem koncentracije HNO_3 (slika 7.23 E, F) količina izlučenih iona je redom, od najveće prema najmanjoj, za ione Al^{3+} , Na^+ i Ca^{2+} , kao uglavnom i kod nižih temperatura (25 i $40\text{ }^\circ\text{C}$). U manjoj količini su se pri sve tri koncentracije izlučili ioni Mg^{2+} i Fe^{3+} , kao i pri nižim temperaturama (25 i $40\text{ }^\circ\text{C}$).

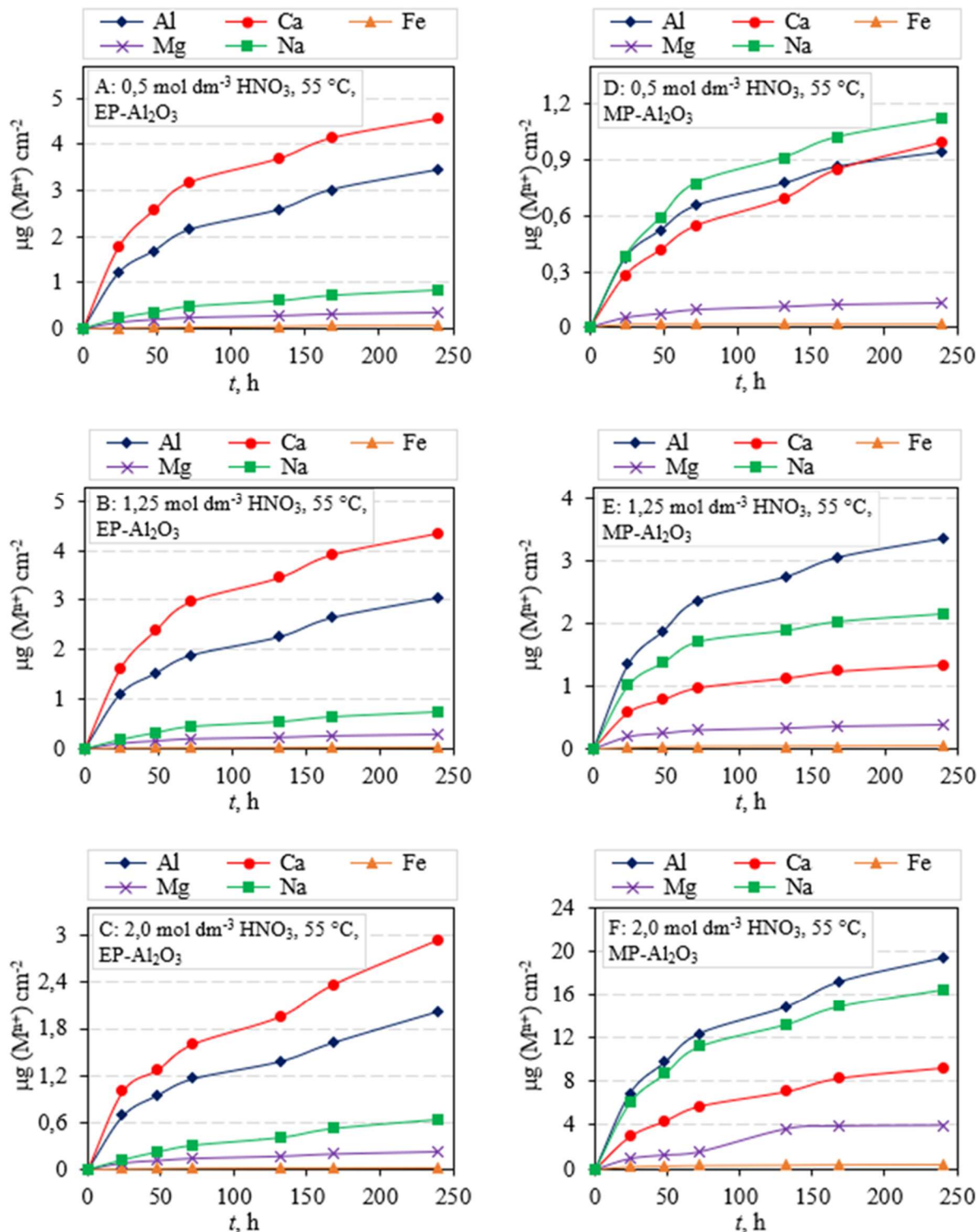
Iz slika 7.21, 7.22 i 7.23 može se zaključiti kako se radi o dva suprotna principa izlučivanja iona iz keramike izložene otopini jake kiseline. Kod EP- Al_2O_3 keramike manja količina iona se izlučuje s povećanjem koncentracije otopine, dok se kod MP- Al_2O_3 keramike izlučuje više iona s povećanjem koncentracije kiselog korozivnog medija.



Slika 7.21 Usporedba količina eluiranih iona iz Al₂O₃ keramike pri temperaturi od 25 °C u otopini HNO₃ koncentracije (A) 0,5 mol dm⁻³, (B) 1,25 mol dm⁻³ i (C) 2 mol dm⁻³ za uzorke sinterirane u električnoj peći (EP-Al₂O₃) te (D) 0,5 mol dm⁻³, (E) 1,25 mol dm⁻³ i (F) 2 mol dm⁻³ za uzorke sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP-Al₂O₃)



Slika 7.22 Usporedba količina eluiranih iona iz Al_2O_3 keramike pri temperaturi od $40 \text{ }^\circ\text{C}$ u otopini HNO_3 koncentracije (A) $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, (B) $1,25 \text{ mol dm}^{-3}$ i (C) 2 mol dm^{-3} za uzorke sinterirane u električnoj peći (EP- Al_2O_3) te (D) $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, (E) $1,25 \text{ mol dm}^{-3}$ i (F) 2 mol dm^{-3} za uzorke sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP- Al_2O_3)



Slika 7.23 Usporedba količina eluiranih iona iz Al_2O_3 keramike pri temperaturi od $55 \text{ }^\circ\text{C}$ u otopini HNO_3 koncentracije (A) $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, (B) $1,25 \text{ mol dm}^{-3}$ i (C) 2 mol dm^{-3} za uzorke sinterirane u električnoj peći (EP- Al_2O_3) te (D) $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, (E) $1,25 \text{ mol dm}^{-3}$ i (F) 2 mol dm^{-3} za uzorke sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP- Al_2O_3)

7.3.1. Stupnjevi otapanja aluminijske oksidne keramike sinterirane u električnoj i hibridnoj mikrovalnoj peći

Korozija Al_2O_3 keramike u otopinama je određena topljivošću aluminijskog oksida, kao i topljivošću granica zrna. Zbog toga je važno odrediti sastav granica zrna. Prema proizvođaču početnog praha korištenog u ovom istraživanju, po sastavu su prisutne, osim većinskog Al_2O_3 , i male količine MgO , CaO , Na_2O , SiO_2 i Fe_2O_3 .

Raspodjela magnezija, kalcija, natrija, silicija i željeza u Al_2O_3 keramici određena je njihovom sposobnošću ugradnje u strukturu aluminijske oksidne keramike. S obzirom na to da u sklopu ovog istraživanja nije provedeno istraživanje granica zrna uzeti su u obzir literaturni podaci.

Sposobnost stvaranja čvrste otopine ovisi, uglavnom, o razlici naboja i ionskog radijusa iona. Za nastajanje čvrstih otopina s potpunom topljivošću između dvije komponente moraju biti zadovoljeni sljedeći uvjeti [35]:

1. Tip strukture – obje komponente moraju imati istu strukturu.
2. Razlika u veličini radijusa (Δr_i) iona otapala i otopljene tvari ne smije biti veća od $\pm 15\%$ za potpunu topljivost.

Razlika u veličini radijusa (Δr_i) pojedinih atoma se računa na sljedeći način:

$$\Delta r_i = \frac{r(B_i) - r(A_i)}{r(A_i)} \cdot 100 \quad (7.5)$$

pri čemu je:

$r(A_i)$ – ionski radijus otapala (u ovom slučaju aluminijski), pm,

$r(B_i)$ – ionski radijus pojedinog elementa (otopljene tvari u čvrstoj otopini), pm.

3. Faktor valencije (naboj) – obje komponente moraju imati iste valencije (naboj). Ako ovaj uvjet nije zadovoljen pojaviti će se kristalni defekti u kristalnoj rešetki osnovne komponente.
4. Kemijski afinitet – komponente ne smiju imati preveliki kemijski afinitet, odnosno veliku razliku u koeficijentu elektronegativnosti jedna prema drugoj jer to može dovesti do stvaranja kemijskih spojeva.

U tablici 7.11 navedene su kristalne strukture oksida prisutnih u Al_2O_3 keramici korištenoj u ovom istraživanju. Prema literaturnim podacima [35] navedeni oksidi vjerojatno nemaju istu kristalnu strukturu matrice tj. aluminijskog oksida, osim Fe_2O_3 , čime je topljivost ostalih navedenih oksida u Al_2O_3 ograničena.

Supstitucijski ioni koji zamjenjuju jedan drugoga trebaju biti podjednake veličine, odnosno manji, ako se radi o intersticijskim ionima. Općenito se uzima razlika do 15% kao granica razlike u veličini radijusa koja omogućuje stvaranje potpunih čvrstih otopina. Razvidno je kako su razlike ionskih radijusa za sve promatrane elemente izvan raspona od $\pm 15\%$ u usporedbi s

aluminijem (tablica 7.11), zbog toga je za očekivati da su Mg, Ca, Na, Si, Fe (u obliku oksida) segregirani po granicama zrna Al_2O_3 keramike.

Ioni koji zamjenjuju jedan drugoga, moraju imati isti naboj [180]. S obzirom da se radi o nabojima različitim od aluminijskih, osim željezovih iona, za očekivati je ograničenu topljivost Mg, Na, Ca i Si unutar Al_2O_3 .

Elektronegativnost je sposobnost atoma u molekuli kojom privlači elektronski par koji unutar molekule dijeli s drugim atomom u kemijskoj vezi [29]. Vrijednosti elektronegativnosti svakog pojedinog elementa su dane u tablici 7.11. Općenito, većom razlikom u elektronegativnosti, veća je mogućnost stvaranja kemijskih spojeva. Kemijski afinitet je izraženiji, ako su dva elementa udaljenija u periodnom sustavu elemenata.

Prisutnost manje razlike u elektronegativnosti dovodi do manjeg udjela ionske veze tj. do jače veze među atomima kemijskog spoja [180]. Vrijednosti ionskog karaktera veze su izračunate prema izrazu:

$$\% \text{ (ionskog karaktera veze)} = (1 - e^{-0,25(\chi_A - \chi_B)^2}) \cdot 100 \quad (7.6)$$

pri čemu je:

χ_A – elektronegativnost elementa A,

χ_B – elektronegativnost elementa B.

Rezultati udjela ionskog karaktera veze su navedeni u tablici 7.11.

Polarni kovalentni karakter veze pokazuju Fe_2O_3 i SiO_2 .

Raspored nečistoća u keramici je određen topljivošću kationa u kristalnoj rešetki aluminijske oksida [16, 18]. Prema podacima prikazanim u tablici 7.11 vidljivo je kako niti jedan element ne zadovoljava sva Hume – Rothary pravila nastajanja čvrstih otopina. Prema tome očekuje se kako se kationi Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , Fe^{3+} i Si^{4+} uglavnom neće otopiti u kristalnoj rešetki aluminijske oksida, prvenstveno zbog razlike u naboju te ionskim radijusima u odnosu na Al^{3+} . U slučajevima kada je topljivost kationa u Al_2O_3 keramici ograničena, kationi segregiraju na granicama zrna keramičkog materijala [29, 35, 55, 181].

Ioni Ca^{2+} i Na^+ , zbog razlike u naboju te visokim razlikama ionskih radijusa u odnosu na Al^{3+} , pokazuju mogućnost najmanje topljivosti u odnosu na ostale ione (Mg^{2+} , Fe^{3+} , Si^{4+}) u Al_2O_3 rešetki. Prema slikama 7.24 do 7.33 stupnjevi otapanja Ca^{2+} i Na^+ su visoke što ide u prilog činjenici kako su bili otopljeni u granicama zrna.

Prisutnost Mg^{2+} može utjecati na homogeniji raspored iona Ca^{2+} u granicama zrna [24]. Također, prisutnost Mg^{2+} u polikristalnom Al_2O_3 suzbija prisutnost Si^{4+} u granicama zrna i povećava njegovu topljivost u kristalnoj rešetki Al_2O_3 [24].

Neovisno o tome što Fe^{3+} ima isti naboj i najmanju razliku u veličini ionskog radijusa u odnosu na Al^{3+} (tablica 7.11), očekuje se prisutnost Fe^{3+} kationa u granicama zrna [24].

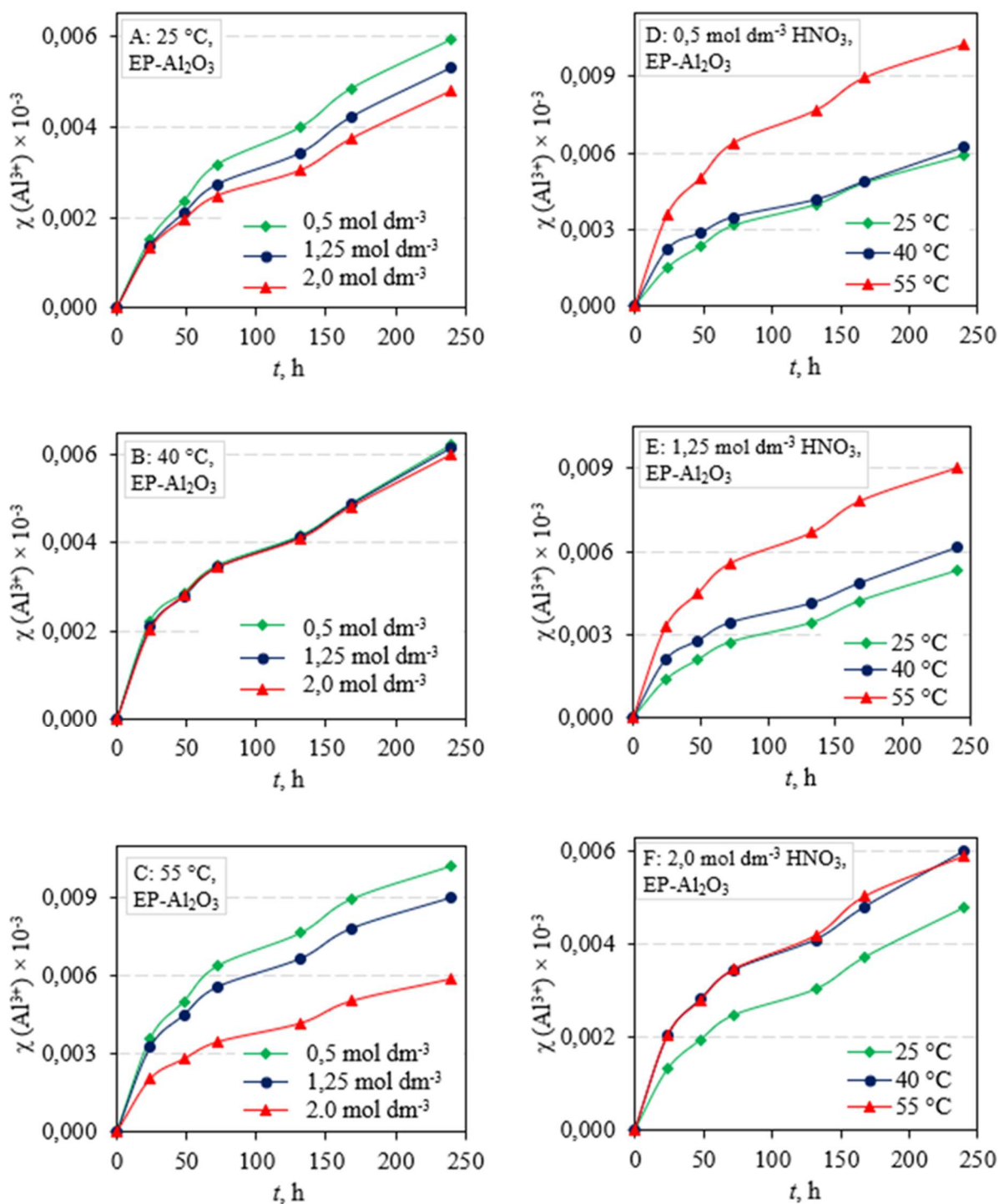
Budući da je ukupni udio MgO , CaO , Na_2O , i Fe_2O_3 u Al_2O_3 keramici vrlo nizak (samo 0,165 %), to nije dovoljno da se po granicama zrna formira nova faza, nego dolazi do njihove segregacije po granicama zrna s neuređenom (amorfnom) strukturom [182].

Tablica 7.11 Karakteristike elemenata: Al, Ca, Fe, Mg, Na i Si [29]

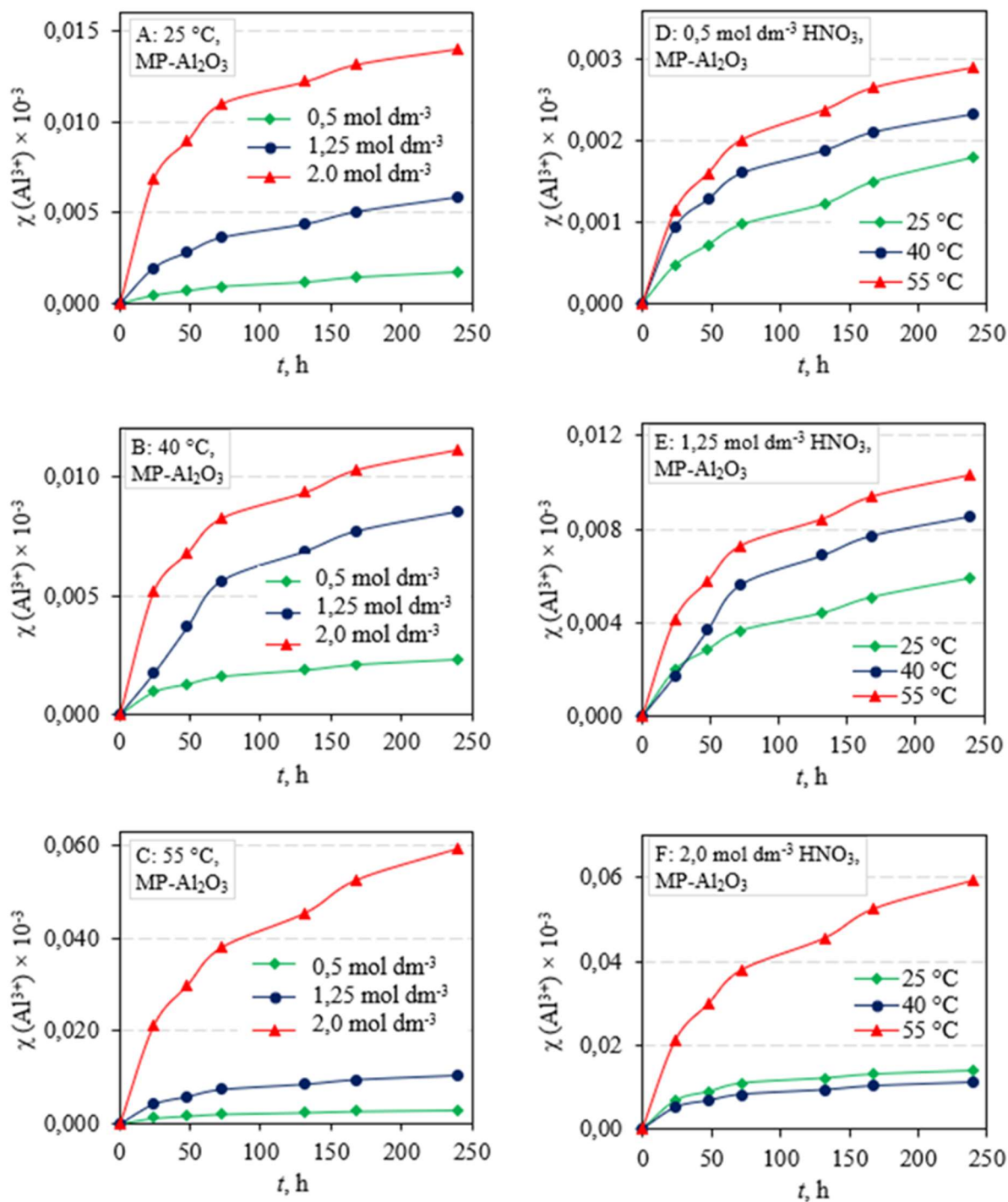
Elementi	Al	Ca	Fe	Mg	Na	Si
Kristalna struktura oksida (prema načinu slaganja aniona) [35]	HCP ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)	FCC	HCP	FCC	FCC	romboedarska struktura ($\alpha\text{-kvarc}$)
Valencija	3+	2+	3+	2+	1+	4+
Ionski radijus, pm [29]	53,5	100	64,5	72	102	40
Δr_i , % (u odnosu na Al)	-	86,9	20,6	34,6	90,7	-25,2
Elektronegativnost (χ) (relativna) [35]	1,61	1	1,96	1,31	0,93	1,9
Razlika elektronegativnosti (u odnosu na Al: $ \chi_{\text{Al}} - \chi_i $)	-	0,61	0,35	0,3	0,68	0,29
% (ionskog karaktera veze) (oksida)	56,71	77,43	42,17	67,83	79,30	44,73
Karakter veze oksida	ionski	ionski	polarni kovalentni	ionski	ionski	polarni kovalentni

Legenda: FCC – kubna plošno centrirana ćelija (engl. *face centered cubic cell*), HCP – heksagonska gusta slagalina (engl. *hexagonal close packed structure*)

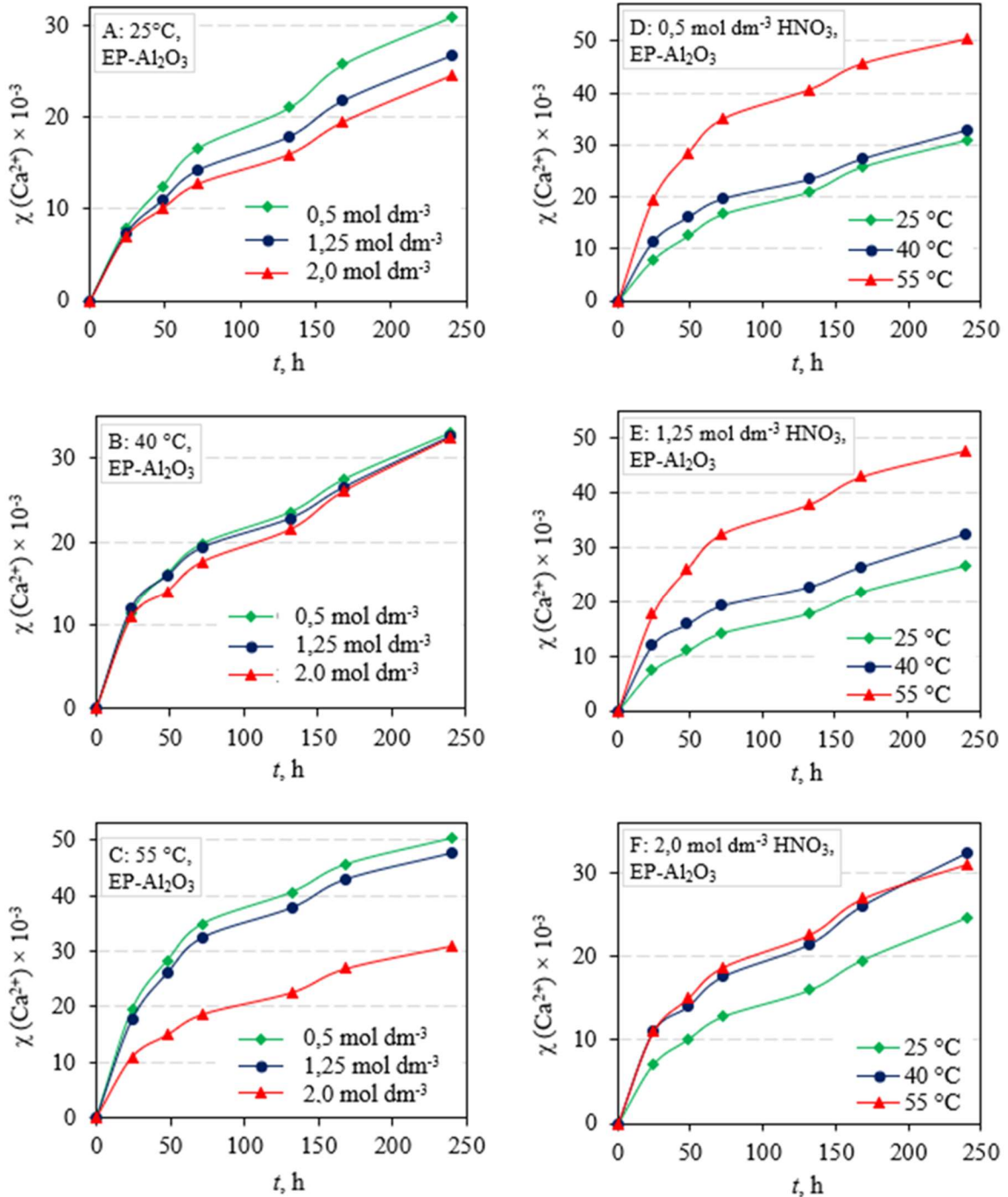
Da bi se dobio bolji uvid u topljivost pojedinih sastojaka prisutnih u aluminijskoj oksidnoj keramici, izračunati su stupnjevi otapanja prema izrazu (4.1) za ione Al^{3+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} i Na^+ za Al_2O_3 keramiku sinteriranu u obje peći. Stupnjevi otapanja su izračunati s obzirom na temperaturu procesa korozije (25, 40 i 55 °C) i koncentraciju nitratne kiseline (0,5 mol dm^{-3} , 1,25 mol dm^{-3} i 2 mol dm^{-3}). Dobiveni rezultati prikazani su na slikama 7.24 – 7.33.



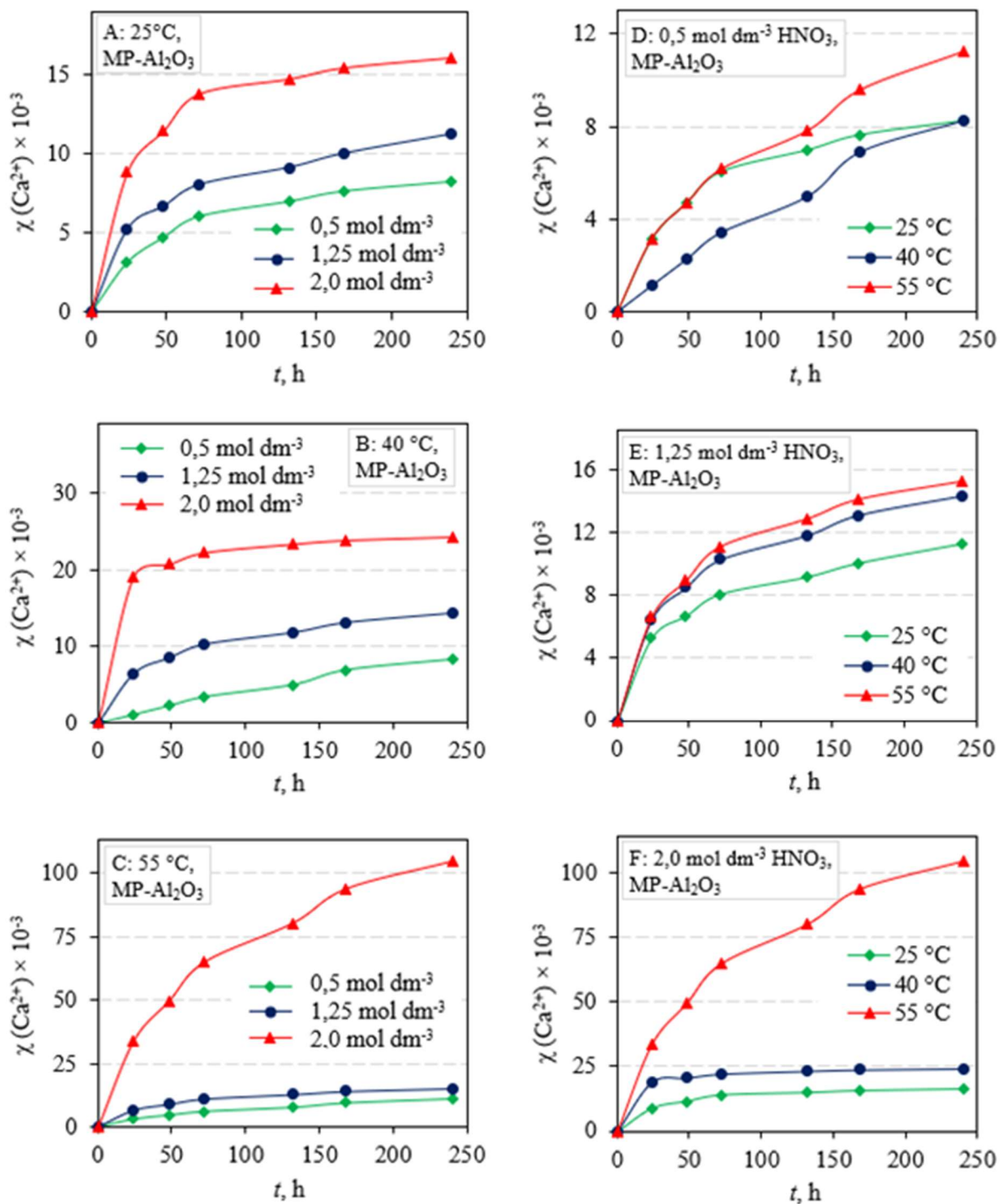
Slika 7.24 Stupanj otapanja (χ) Al^{3+} iz Al_2O_3 keramike sinterirane u električnoj peći (EP- Al_2O_3) ovisno o vremenu izloženosti, pri različitim temperaturama: (A) 25 °C, (B) 40 °C, (C) 55 °C i koncentracijama HNO_3 : (D) 0,5 mol dm⁻³, (E) 1,25 mol dm⁻³, (F) 2 mol dm⁻³



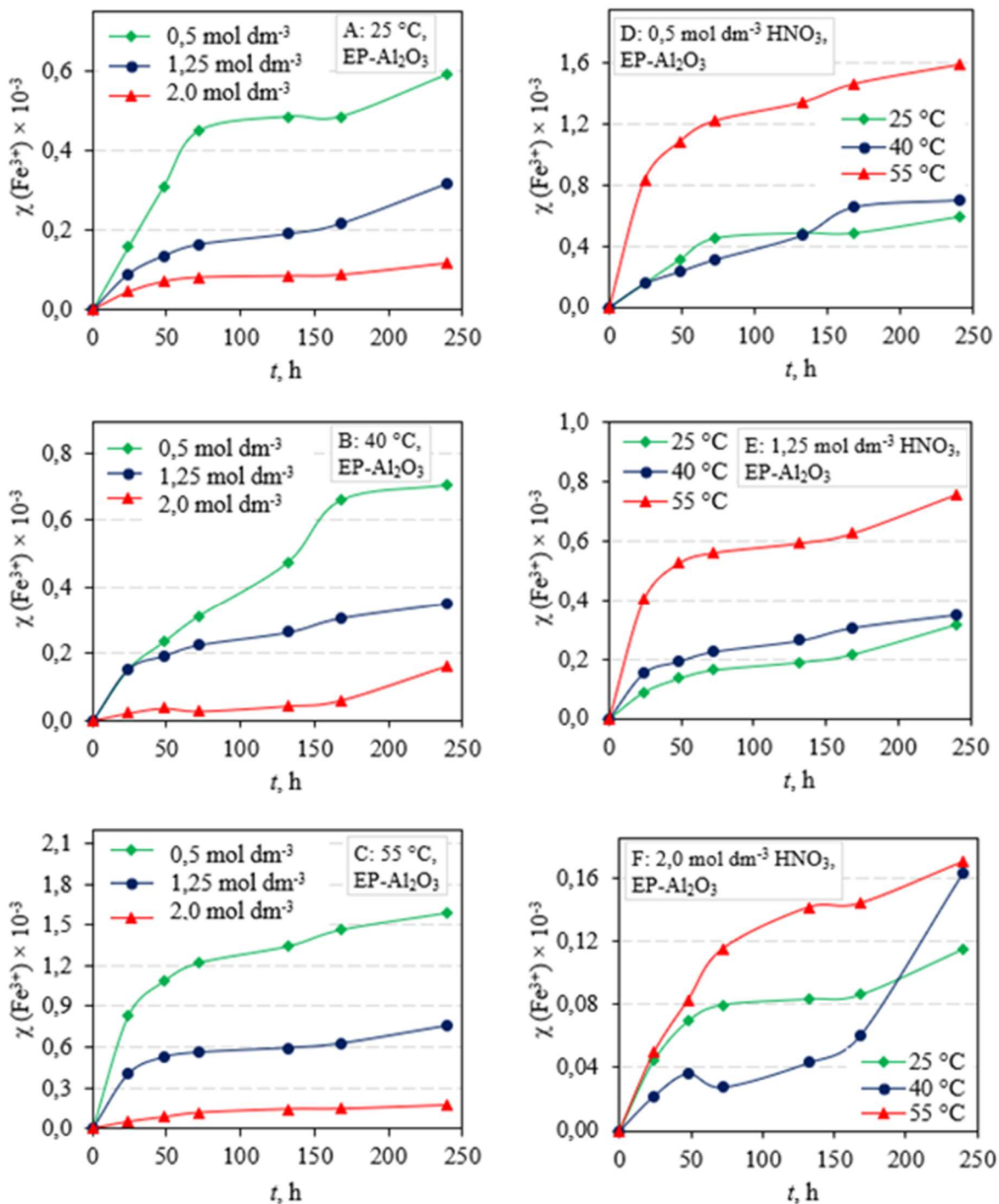
Slika 7.25 Stupanj otapanja (χ) Al^{3+} iz Al_2O_3 keramike sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP- Al_2O_3) ovisno o vremenu izloženosti, pri različitim temperaturama: (A) 25 °C, (B) 40 °C, (C) 55 °C i koncentracijama HNO_3 : (D) 0,5 mol dm⁻³, (E) 1,25 mol dm⁻³, (F) 2 mol dm⁻³



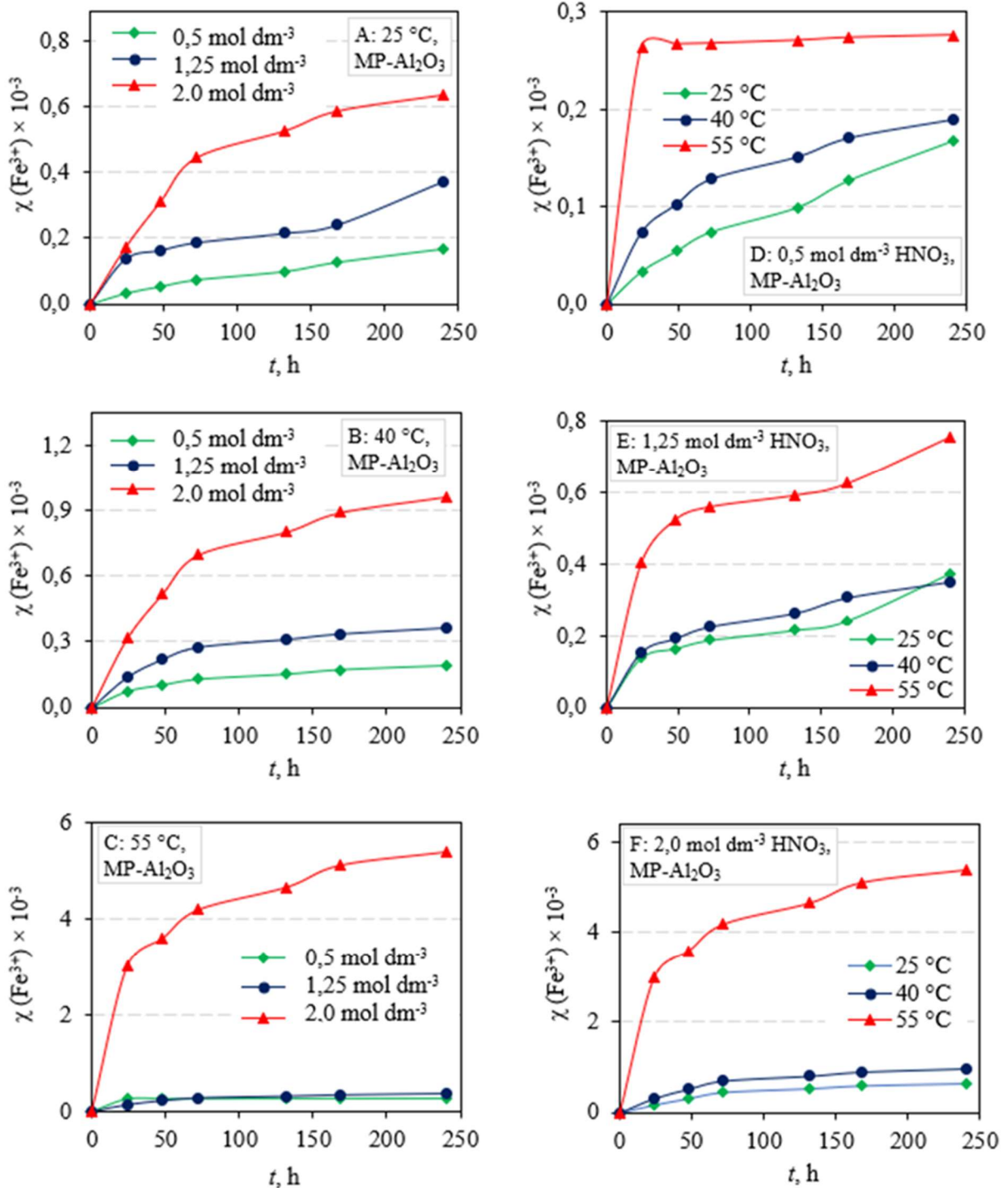
Slika 7.26 Stupanj otapanja (χ) Ca^{2+} iz Al_2O_3 keramike sinterirane u električnoj peći (EP- Al_2O_3) ovisno o vremenu izloženosti, pri različitim temperaturama: (A) 25 °C, (B) 40 °C, (C) 55 °C i koncentracijama HNO_3 : (D) 0,5 mol dm⁻³, (E) 1,25 mol dm⁻³, (F) 2 mol dm⁻³



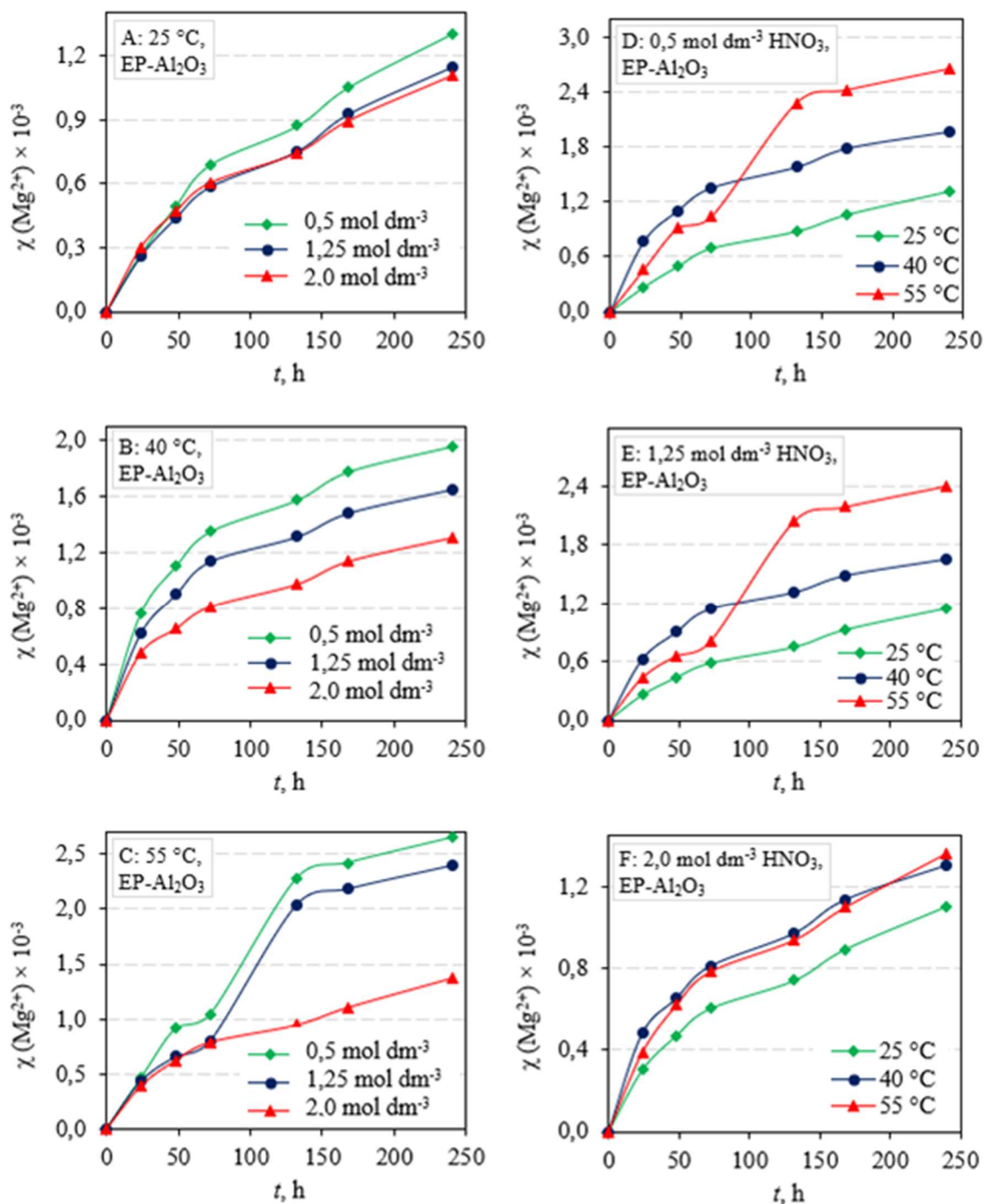
Slika 7.27 Stupanj otapanja (χ) Ca^{2+} iz Al_2O_3 keramike sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP- Al_2O_3) ovisno o vremenu izloženosti, pri različitim temperaturama: (A) 25 °C, (B) 40 °C, (C) 55 °C i koncentracijama HNO_3 : (D) 0,5 mol dm⁻³, (E) 1,25 mol dm⁻³, (F) 2 mol dm⁻³



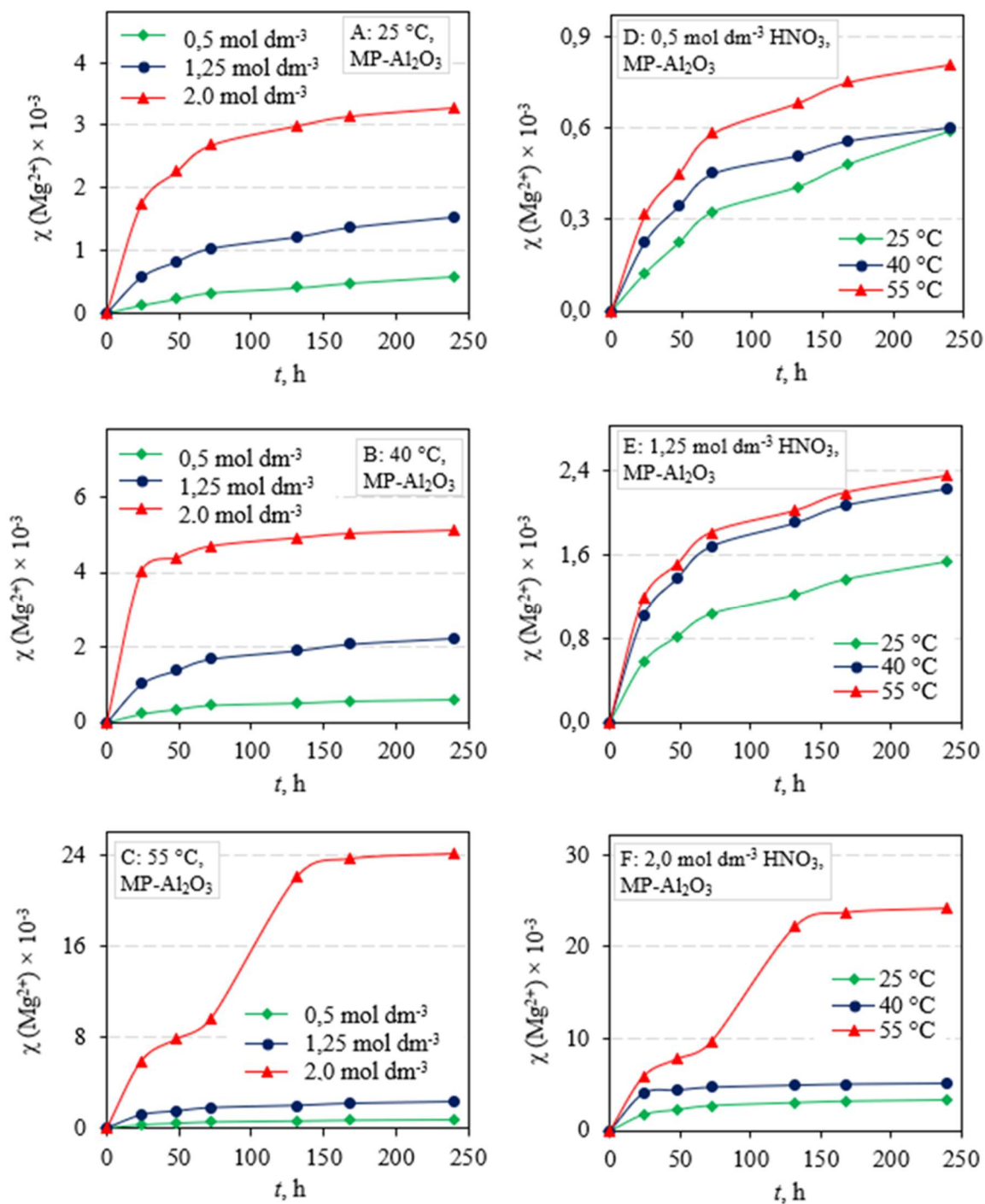
Slika 7.28 Stupanj otapanja (χ) Fe^{3+} iz Al_2O_3 keramike sinterirane u električnoj peći (EP- Al_2O_3) ovisno o vremenu izloženosti, pri različitim temperaturama: (A) 25°C , (B) 40°C , (C) 55°C i koncentracijama HNO_3 : (D) $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, (E) $1,25 \text{ mol dm}^{-3}$, (F) 2 mol dm^{-3}



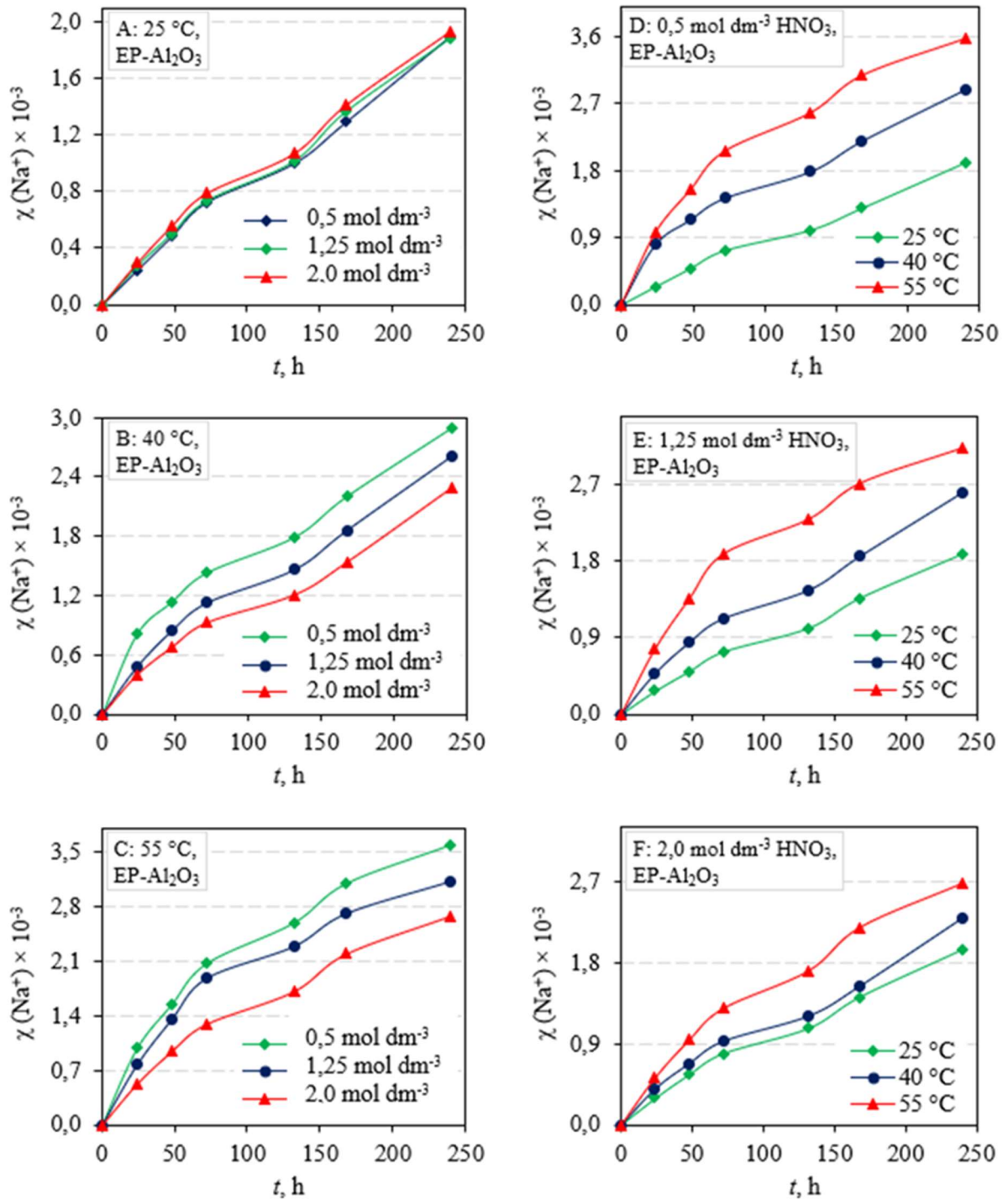
Slika 7.29 Stupanj otapanja (χ) Fe^{3+} iz Al_2O_3 keramike sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP- Al_2O_3) ovisno o vremenu izloženosti, pri različitim temperaturama: (A) 25 °C, (B) 40 °C, (C) 55 °C i koncentracijama HNO_3 : (D) 0,5 mol dm^{-3} , (E) 1,25 mol dm^{-3} , (F) 2 mol dm^{-3}



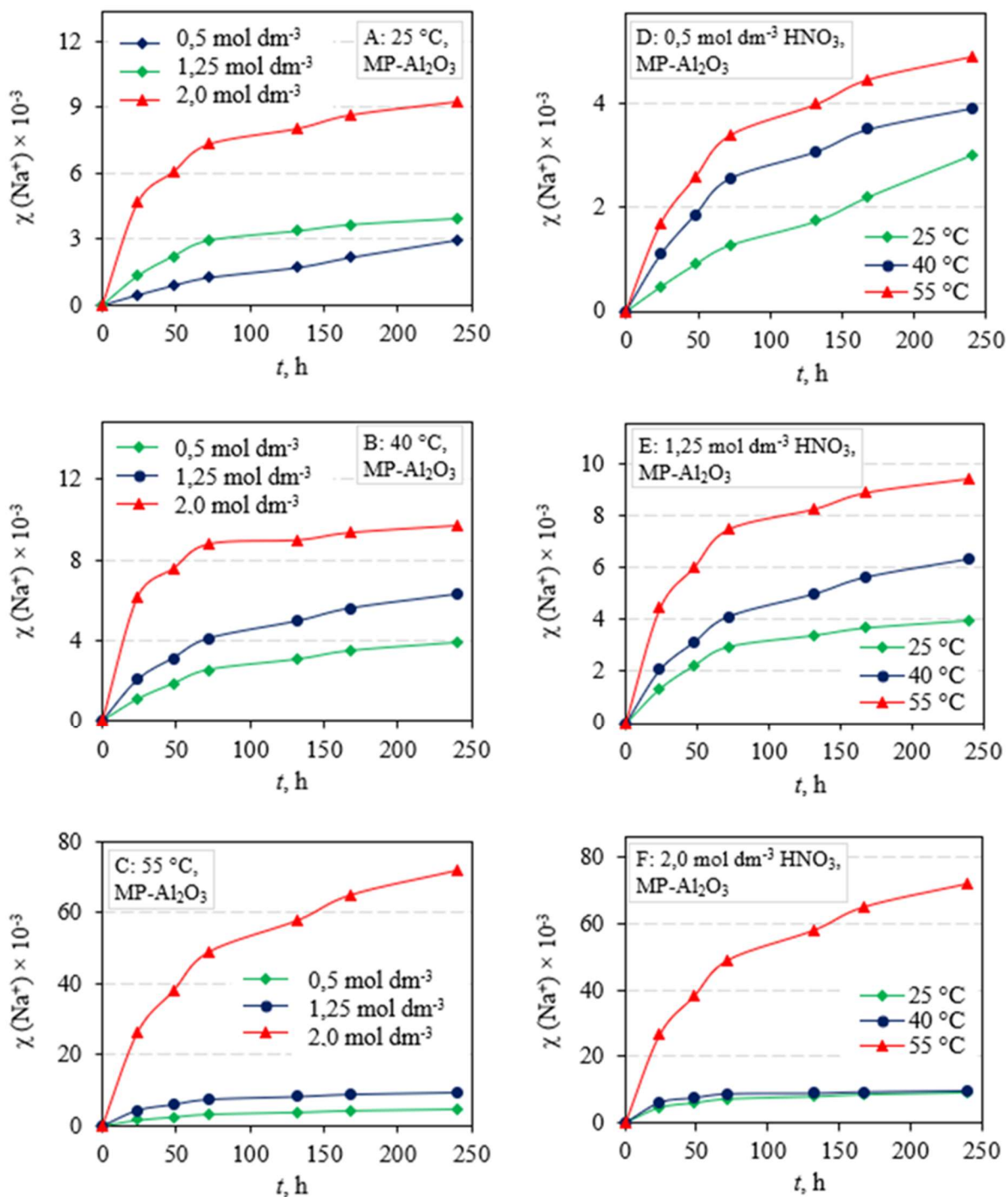
Slika 7.30 Stupanj otapanja (χ) Mg^{2+} iz Al_2O_3 keramike sinterirane u električnoj peći (EP- Al_2O_3) ovisno o vremenu izloženosti, pri različitim temperaturama: (A) $25 \text{ }^\circ\text{C}$, (B) $40 \text{ }^\circ\text{C}$, (C) $55 \text{ }^\circ\text{C}$ i koncentracijama nitratne kiseline: (D) $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, (E) $1,25 \text{ mol dm}^{-3}$, (F) 2 mol dm^{-3}



Slika 7.31 Stupanj otapanja (χ) Mg^{2+} iz Al_2O_3 keramike sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP- Al_2O_3) ovisno o vremenu izloženosti, pri različitim temperaturama: (A) 25 °C, (B) 40 °C, (C) 55 °C i koncentracijama HNO_3 : (D) 0,5 mol dm^{-3} , (E) 1,25 mol dm^{-3} , (F) 2 mol dm^{-3}



Slika 7.32 Stupanj otapanja (χ) Na⁺ iz Al₂O₃ keramike sinterirane u električnoj peći (EP-Al₂O₃) ovisno o vremenu izloženosti, pri različitim temperaturama: (A) 25 °C, (B) 40 °C, (C) 55 °C i koncentracijama HNO₃: (D) 0,5 mol dm⁻³, (E) 1,25 mol dm⁻³, (F) 2 mol dm⁻³



Slika 7.33 Stupanj otapanja (χ) Na⁺ iz Al₂O₃ keramike sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP-Al₂O₃) ovisno o vremenu izloženosti, pri različitim temperaturama: (A) 25 °C, (B) 40 °C, (C) 55 °C i koncentracijama HNO₃: (D) 0,5 mol dm⁻³, (E) 1,25 mol dm⁻³, (F) 2 mol dm⁻³

Nakon izlaganja uzoraka Al_2O_3 keramike sinterirane u električnoj peći (EP- Al_2O_3) i hibridnoj mikrovalnoj peći (MP- Al_2O_3) djelovanju otopine nitratne kiseline može se uočiti sljedeće:

- stupnjevi otapanja svih iona rastu s porastom temperature, a smanjuju se s porastom koncentracije nitratne kiseline (slike 7.24, 7.26, 7.28, 7.30, 7.32) za uzorke Al_2O_3 keramike sinterirane u električnoj peći (EP- Al_2O_3),
- stupnjevi otapanja svih iona rastu s porastom temperature i s porastom koncentracije nitratne kiseline (slike 7.25, 7.27, 7.29, 7.31, 7.33) za uzorke Al_2O_3 keramike sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP- Al_2O_3).

Najmanji stupanj otapanja Al_2O_3 keramike sinterirane s obje metode ima ion Al^{3+} što je posljedica mikrostrukture.

Hibridno mikrovalno sinterirana Al_2O_3 keramika ima sitnija kristalna zrna i veću poroznost pa medij lakše može difundirati kroz pore i reagirati s nečistoćama (CaO , MgO , Na_2O , Fe_2O_3) i pomoćnim sredstvom za sinteriranje (MgO) koji se nalaze na granicama Al_2O_3 zrna [24].

Rezultati dobiveni ovim istraživanjem pokazuju kako veća zrna, manja poroznost povećavaju otpornost na koroziju u nitratnoj kiselini pri višim temperaturama i koncentracijama, a što je u skladu s literaturnim podacima [183].

Povećanje temperature uzrokuje povećanje brzine otapanja granica zrna te interkristalnu koroziju, što je pokazano ranijim istraživanjima i literaturnim podacima [18, 184, 185]. Međutim, to nije uvijek jednoznačno pravilo. Pri određenim temperaturama (npr. $> 340\text{ }^\circ\text{C}$) dolazi do usporavanja otpuštanja iona [24].

S protekom vremena izloženosti korozivnom mediju, stupnjevi otapanja iona su rasli (neovisno o primijenjenoj metodi sinteriranja) što je u skladu s literaturnim podacima [18, 184, 185]. Uglavnom, stupnjevi otapanja iona rastu s vremenom izloženosti korozivnom mediju do 3 dana, nakon toga otapanje se usporava, što je u skladu s literaturnim podacima [4, 94].

U literaturnim izvorima [4, 16, 18] su navedeni slučajevi u kojima s povećanjem temperature i smanjenjem koncentracije korozivnog medija raste topljivost iona aluminijske oksidne keramike. Međutim, u literaturnim izvorima se također nalaze istraživanja kod kojih je pokazano da povećanjem temperature i koncentracije korozivnog medija dolazi do porasta otapanja iona iz Al_2O_3 keramike.

U svom istraživanju Dong i dr. [186] su ispitali otpornost na koroziju porozne Al_2O_3 keramike ($\sim 40\%$ početne poroznosti) u otopinama NaOH i H_2SO_4 pri temperaturi do $107\text{ }^\circ\text{C}$. Utvrdili su brzi gubitak mase i savojne čvrstoće te porast otvorene poroznosti i veličine pora s vremenom u vrućoj NaOH . Za razliku od lužine, otopina H_2SO_4 je s vremenom (do 8 h) izlaganja visokočiste Al_2O_3 keramike (čistoća 99 %) uzrokovala mali gubitak mase i manje smanjenje

svojne čvrstoće, kao i manje promjene otvorene poroznosti te veličine pora porozne Al_2O_3 keramike. Zatim, Lee i dr. [185] su ispitali otpornost na koroziju porozne membrane aluminijeva oksida pri temperaturama do $40\text{ }^\circ\text{C}$ pri čemu su utvrdili porast količine otopljenih iona iz navedene keramike s porastom koncentracije HCl i NaOH . Međutim, nisu utvrdili značajniju promjenu u obliku i veličini pora porozne membrane Al_2O_3 .

Qin i dr. [187] su utvrdili rast otvorenih pora i srednje veličine pora visokočiste porozne Al_2O_3 keramike (početna poroznost $> 40\%$) s vremenom izlaganja vrućem korozivnom mediju ($80\text{ }^\circ\text{C}$), koji je nešto viši u kiselj otopini (H_2SO_4), nego u lužini (NaOH). Nadalje, u istraživanju Kurajice i dr. [17] ispitan je utjecaj korozije na mulit, koji sadrži određeni udio silikatne staklaste faze, koja se lakše otapa u kiselom mediju od kristalne faze.

Općenito, manja poroznost dovodi do manje infiltracije korozivnog medija u materijal te manjeg korozivnog učinka na materijal u korozivnom okruženju [6].

S obzirom da je najviši stupanj otapanja utvrđen za elemente koji su segregirani po granicama zrna, može se zaključiti da su u procesu korozije najprije bile napadnute granice zrna, odnosno mjesta s neuređenom strukturom. Neovisno o primijenjenoj metodi sinteriranja, stupnjevi otapanja, od najvećeg prema najmanjem su bili sljedeći: $\text{Ca} > \text{Na} > \text{Mg} > \text{Fe} > \text{Al}$.

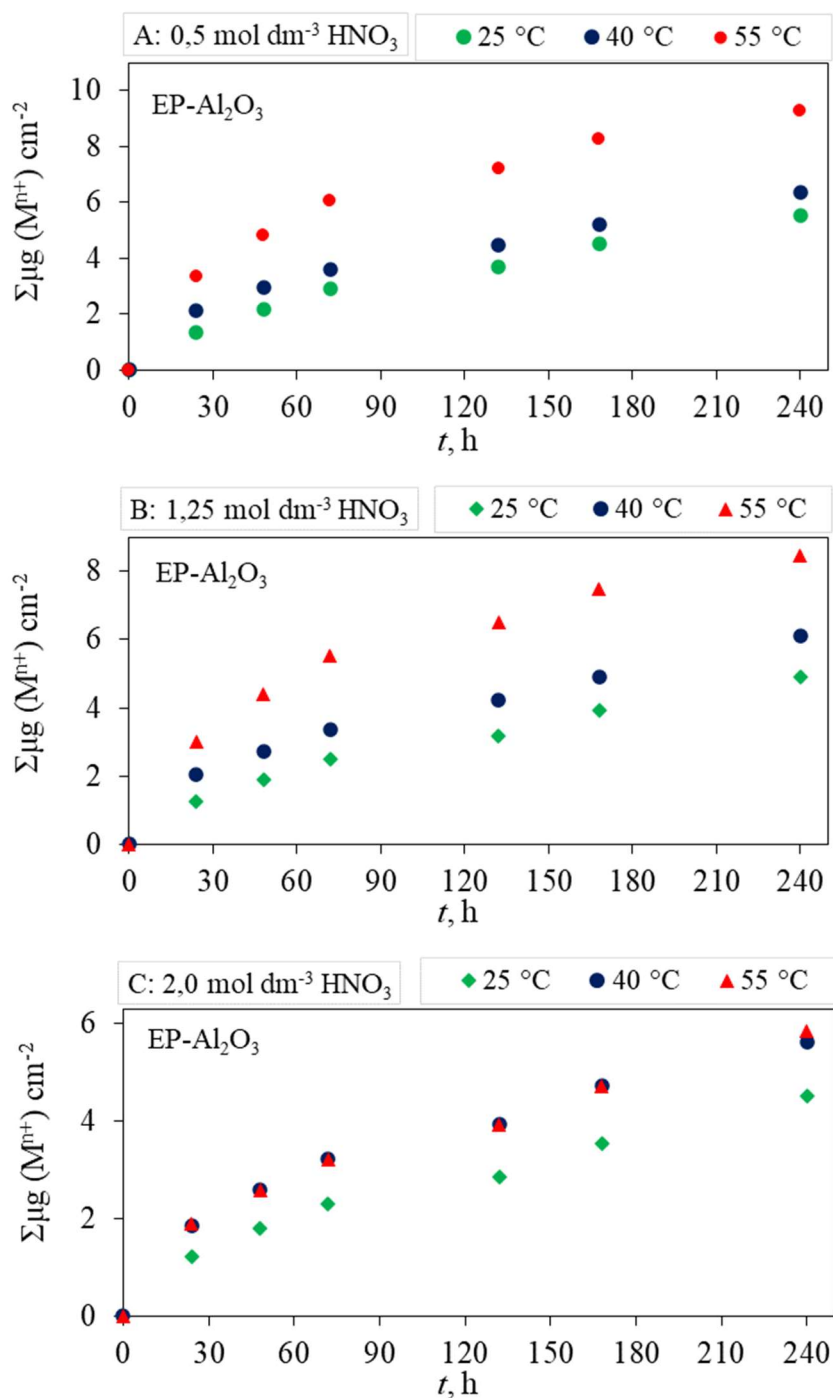
7.3.2. Konstanta brzine korozije aluminijeve oksidne keramike sinterirane u električnoj i hibridnoj mikrovalnoj peći

Brzina korozije Al_2O_3 keramike u HNO_3 otopinama različitih molarnih koncentracija se može iskazati paraboličnim zakonom prema jednadžbi (4.3).

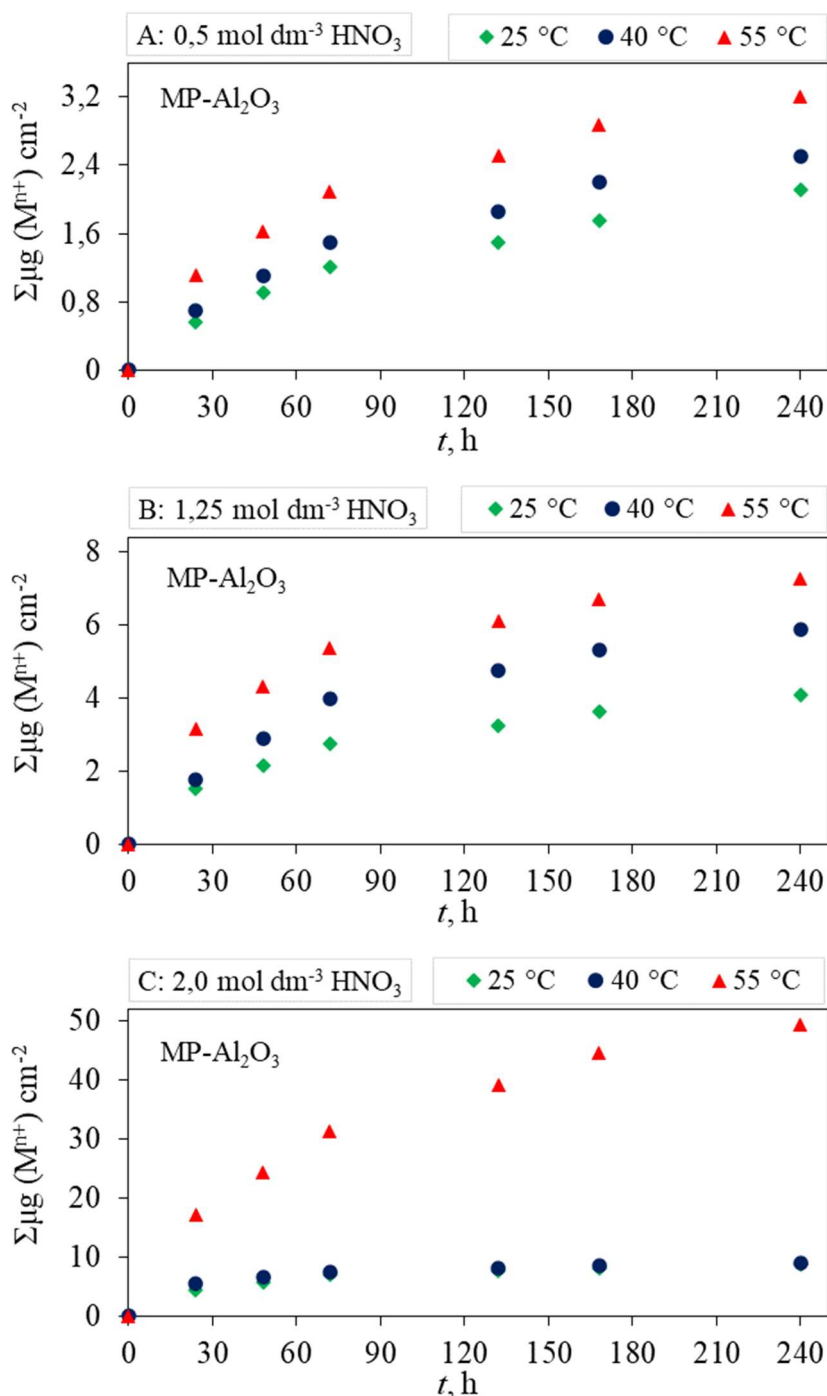
Ukupna količina svih eluiranih iona u HNO_3 otopinama s vremenom dobiva se kao zbroj količina svakog pojedinog eluiranog iona iz aluminijeve oksidne keramike.

Slika 7.34 prikazuje količinu izlučenih iona iz konvencionalno sinterirane keramike (EP- Al_2O_3) pri čemu je vidljiv porast ukupne količine izlučenih iona s porastom temperature nitratne kiseline, ali i smanjenje ukupne količine izlučenih iona s porastom koncentracije HNO_3 . Kod MP- Al_2O_3 keramike je prisutan porast ukupne količine izlučenih iona s porastom temperature i koncentracije (slika 7.35). Najveća količina iona izlučena iz EP- Al_2O_3 keramike je pri temperaturi od $55\text{ }^\circ\text{C}$ i koncentraciji $0,5\text{ mol dm}^{-3}$ HNO_3 kiseline, a iz MP- Al_2O_3 keramike pri temperaturi od $55\text{ }^\circ\text{C}$ i koncentraciji 2 mol dm^{-3} nitratne kiseline.

Kod uzoraka EP- Al_2O_3 i MP- Al_2O_3 vidljiv je porast ukupne količine iona s vremenom, neovisno o temperaturi ili koncentraciji u ovom istraživanju. Uspoređujući najviše ukupne količine iona izlučenih iz EP- Al_2O_3 i MP- Al_2O_3 keramike vidljive su čak do pet puta više količine iona izlučenih iz MP- Al_2O_3 u odnosu na EP- Al_2O_3 keramiku.

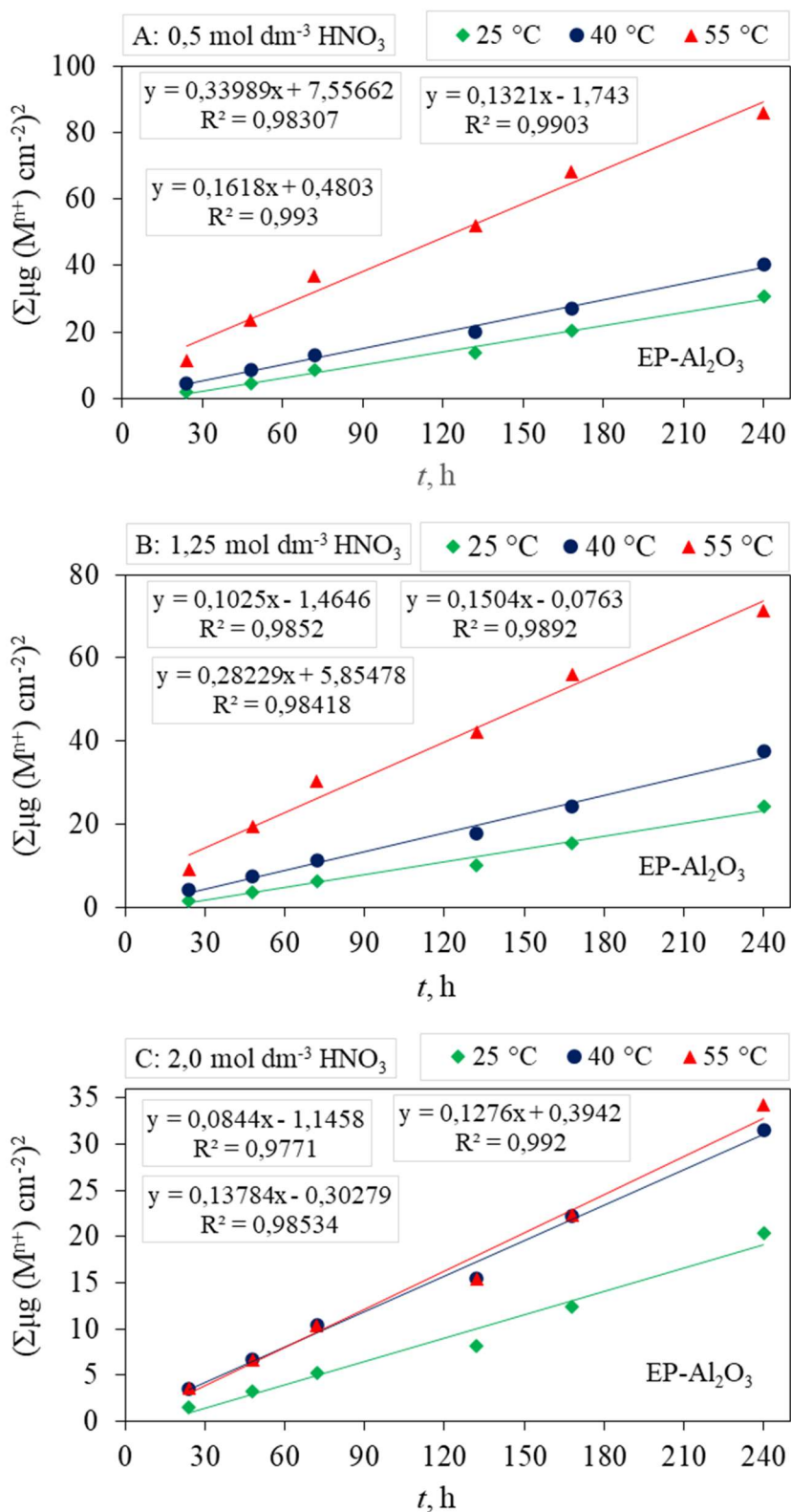


Slika 7.34 Ovisnost ukupne količine eluiranih iona iz Al_2O_3 keramike o vremenu izloženosti pri temperaturama od 25 °C, 40 °C i 55 °C u otopini HNO_3 koncentracije (A) 0,5 mol dm^{-3} , (B) 1,25 mol dm^{-3} , (C) 2 mol dm^{-3} za uzorke sinterirane u električnoj peći (EP- Al_2O_3)



Slika 7.35 Ovisnost ukupne količine eluiranih iona iz Al_2O_3 keramike o vremenu izloženosti pri temperaturama od 25 °C, 40 °C i 55 °C u otopini HNO_3 koncentracije (A) 0,5 mol dm^{-3} , (B) 1,25 mol dm^{-3} , (C) 2 mol dm^{-3} za uzorke sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP- Al_2O_3)

Iz grafičkog prikaza ovisnosti kvadrata ukupne količine eluiranih iona EP- Al_2O_3 keramike o vremenu izloženosti određene su vrijednosti konstante brzine korozije (slika 7.36) za sve tri koncentracije HNO_3 . Vrijednosti konstanti brzina korozije dobivenih iz nagiba pravaca, kao i pripadajućih koeficijenata korelacije prikazani su u tablici 7.12.



Slika 7.36 Ovisnost kvadrata ukupne količine eluiranih iona u otopini HNO₃ o vremenu izloženosti Al₂O₃ keramike sinterirane u električnoj peći (EP-Al₂O₃) za koncentracije HNO₃: (A) 0,5 mol dm⁻³, (B) 1,25 mol dm⁻³ i (C) 2 mol dm⁻³ pri temperaturama od 25 °C, 40 °C i 55 °C

Tablica 7.12 Vrijednosti konstante brzine korozije (K_p) za Al_2O_3 keramiku sinteriranu u električnoj peći (EP- Al_2O_3) za različite koncentracije HNO_3 ($0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, $1,25 \text{ mol dm}^{-3}$ i 2 mol dm^{-3}) pri tri temperature ($25 \text{ }^\circ\text{C}$, $40 \text{ }^\circ\text{C}$ i $55 \text{ }^\circ\text{C}$)

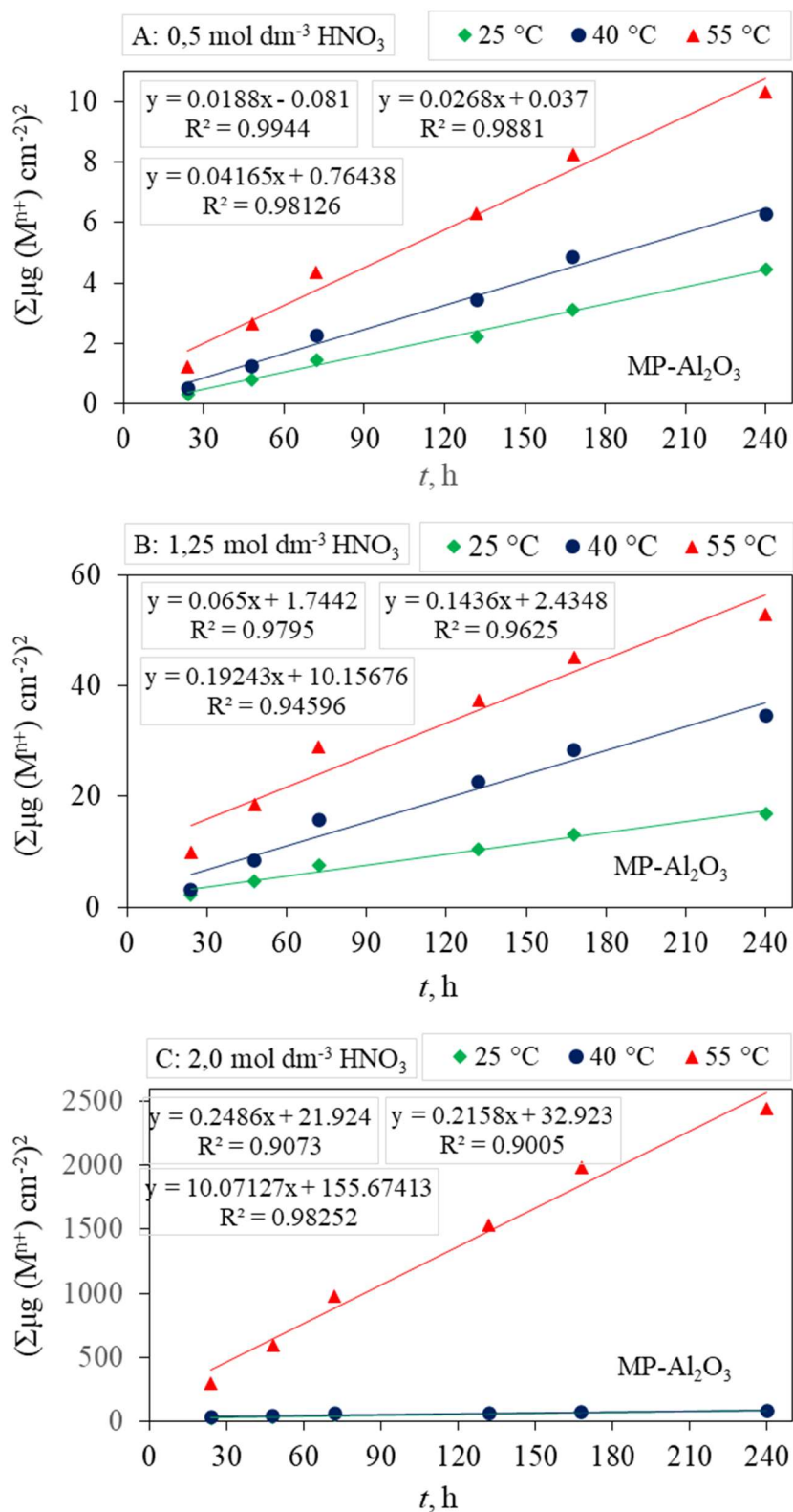
Temperatura, $^\circ\text{C}$	$c(\text{HNO}_3)$, mol dm^{-3}	K_p , $\mu\text{g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ h}^{-1}$	R^2
25	0,5	0,1321	0,9903
	1,25	0,1025	0,9852
	2	0,0844	0,9771
40	0,5	0,1618	0,9930
	1,25	0,1504	0,9892
	2	0,1276	0,9920
55	0,5	0,3399	0,9831
	1,25	0,2823	0,9842
	2	0,1378	0,9853

Konstante brzina korozije za EP- Al_2O_3 uzorke (tablica 7.12) pokazuju najviše vrijednost pri najmanjoj koncentraciji HNO_3 ($0,5 \text{ mol dm}^{-3}$) neovisno o temperaturi medija. Porastom koncentracije nitratne kiseline, konstante brzina korozije padaju. Najviša konstanta brzine korozije za EP- Al_2O_3 uzorke iznosi $0,34 \mu\text{g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ h}^{-1}$, a dobivena je pri najvišoj temperaturi ($55 \text{ }^\circ\text{C}$) i najmanjoj koncentraciji ($0,5 \text{ mol dm}^{-3}$) nitratne kiseline.

Iz grafičkog prikaza ovisnosti kvadrata ukupne količine eluiranih iona MP- Al_2O_3 uzoraka o vremenu izloženosti određene su vrijednosti konstanti brzina korozije (slika 7.37) za sve tri koncentracije HNO_3 . Dobivene vrijednosti konstanti brzina korozije iz nagiba pravaca, kao i koeficijenti korelacije prikazani su u tablici 7.13.

Konstante brzina korozije za keramiku sinteriranu nekonvencionalnom metodom (MP- Al_2O_3) (tablica 7.13) pokazuju najvišu vrijednost pri najvišoj korištenoj koncentraciji HNO_3 (2 mol dm^{-3}), neovisno o temperaturi medija. Porastom koncentracije nitratne kiseline, konstanta brzine korozije raste. Najviša konstanta brzine korozije za MP- Al_2O_3 keramiku iznosi $10,07 \mu\text{g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ h}^{-1}$, a dobivena je pri najvišoj temperaturi ($55 \text{ }^\circ\text{C}$) i najvišoj koncentraciji (2 mol dm^{-3}) HNO_3 . Najviša brzina korozije dobivena za uzorke sinterirane nekonvencionalnom metodom (MP- Al_2O_3) je oko 10 puta viša od najviše dobivene brzine korozije keramike sinterirane konvencionalnom metodom (EP- Al_2O_3).

Brzina korozije konvencionalno sinterirane keramike (EP- Al_2O_3), unutar promatranog eksperimentalnog prostora, se kreće u rasponu $0,08 - 0,34 \mu\text{g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ h}^{-1}$, a nekonvencionalno sinterirane keramike (MP- Al_2O_3) u rasponu $0,02 - 10,07 \mu\text{g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ h}^{-1}$, a što je u skladu s literaturnim podacima [18, 97].



Slika 7.37 Ovisnost kvadrata ukupne količine eluiranih iona po jedinici površine u HNO₃ o vremenu izloženosti Al₂O₃ keramike sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP-Al₂O₃) za koncentracije HNO₃: (A) 0,5 mol dm⁻³, (B) 1,25 mol dm⁻³ i (C) 2 mol dm⁻³ pri tri temperaturama od 25 °C, 40 °C i 55 °C

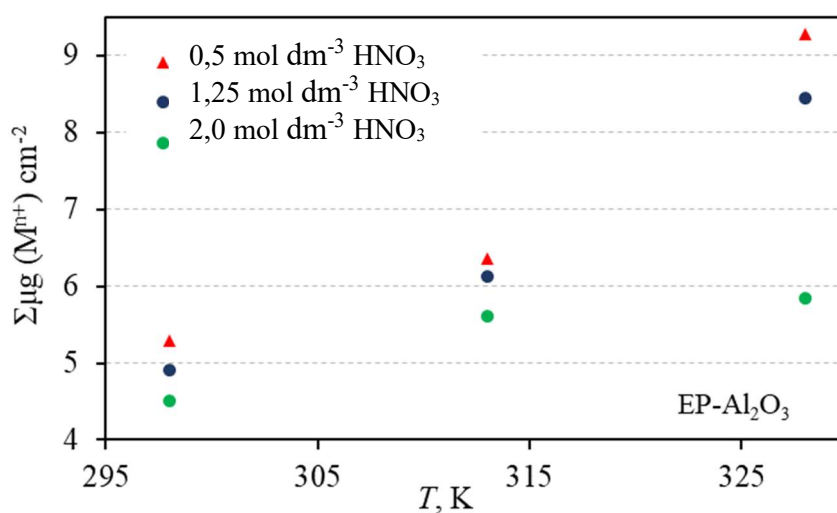
Tablica 7.13 Vrijednosti konstante brzine korozije (K_p) za Al_2O_3 keramiku sinteriranu u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP- Al_2O_3) za različite koncentracije HNO_3 ($0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, $1,25 \text{ mol dm}^{-3}$ i 2 mol dm^{-3}) pri tri temperature ($25 \text{ }^\circ\text{C}$, $40 \text{ }^\circ\text{C}$ i $55 \text{ }^\circ\text{C}$)

Temperatura, $^\circ\text{C}$	$c(\text{HNO}_3)$, mol dm^{-3}	K_p , $\mu\text{g}^2 \text{cm}^{-4} \text{h}^{-1}$	R^2
25	0,5	0,0188	0,9944
	1,25	0,0650	0,9795
	2	0,2486	0,9073
40	0,5	0,0268	0,9881
	1,25	0,1436	0,9625
	2	0,2158	0,9005
55	0,5	0,0417	0,9813
	1,25	0,1924	0,9460
	2	10,0713	0,9825

7.3.3. Određivanje energije aktivacije procesa korozije

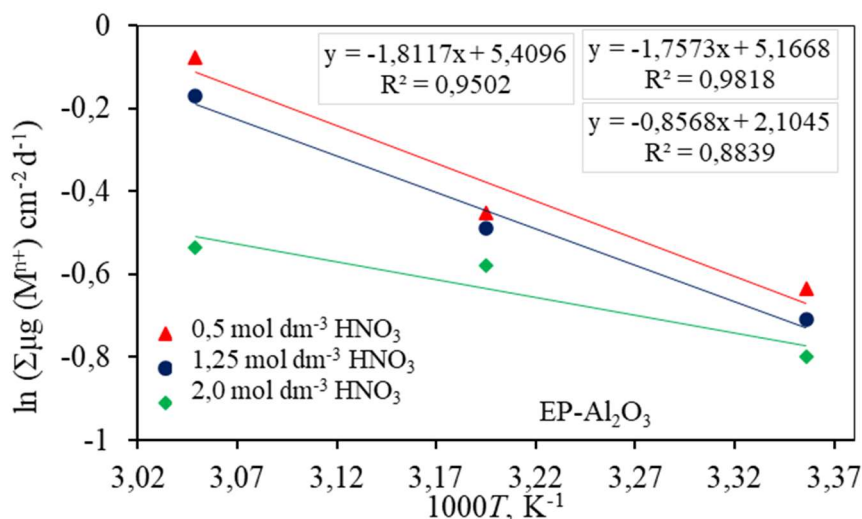
Za određivanje energija aktivacije izračunate su ukupne količine eluiranih iona Al_2O_3 keramike pri tri koncentracije HNO_3 ($0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, $1,25 \text{ mol dm}^{-3}$, 2 mol dm^{-3}) i tri temperature ($25 \text{ }^\circ\text{C}$, $40 \text{ }^\circ\text{C}$ i $55 \text{ }^\circ\text{C}$). Energije aktivacije su određene Arrheniusovom jednadžbom prema izrazu (4.5).

Vrijednosti energija aktivacije su izračunate iz nagiba pravaca $-\frac{E_a}{R}$.



Slika 7.38 Ukupna količina eluiranih iona ovisno o temperaturi u različitim koncentracijama HNO_3 iz Al_2O_3 keramike sinterirane u električnoj peći (EP- Al_2O_3)

Energija aktivacije svakog pojedinog korozijskog procesa određena je iz Arrheniusove ovisnosti ukupne količine eluiranih iona (Al^{3+} , Ca^{2+} , Fe^3 , Mg^2 , Na^+) iz EP- Al_2O_3 o recipročnoj vrijednosti temperature u Kelvinima (K) za $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, $1,25 \text{ mol dm}^{-3}$ i 2 mol dm^{-3} HNO_3 (slika 7.39).



Slika 7.39 Arrheniusova ovisnost ukupne količine eluiranih iona iz Al₂O₃ keramike sinterirane u električnoj peći (EP-Al₂O₃) o recipročnoj vrijednosti temperature u K za tri koncentracije HNO₃

Iz nagiba pravaca (slika 7.39) izračunate su vrijednosti energija aktivacije [18, 99] te su prikazane u tablici 7.14.

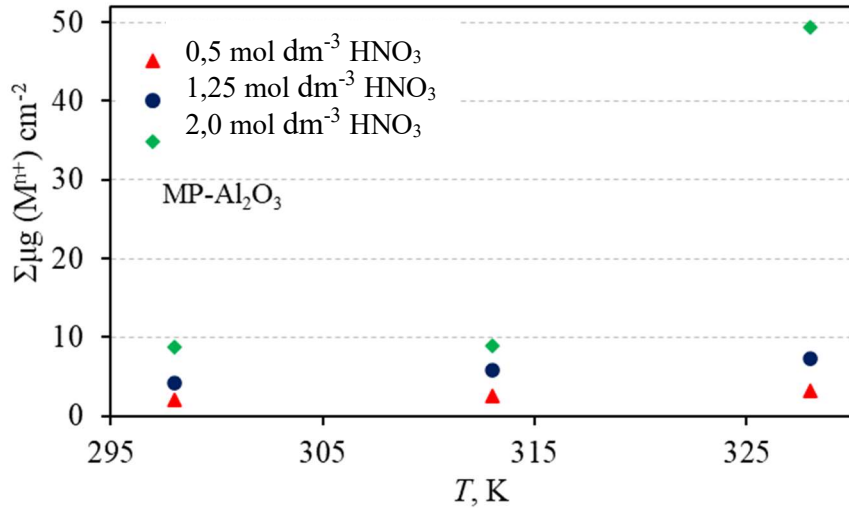
Tablica 7.14 Vrijednosti energija aktivacije za EP-Al₂O₃ keramiku

Koncentracija HNO ₃	$-E_a/R$	E_a , kJ mol ⁻¹
0,5 mol dm ⁻³	1811,7	15,06
1,25 mol dm ⁻³	1757,3	14,61
2 mol dm ⁻³	856,8	7,12

Iz dobivenih rezultata vidljiv je pad energije aktivacije s porastom koncentracije za EP-Al₂O₃ keramiku. Najviša energija aktivacije EP-Al₂O₃ keramike je dobivena pri najnižoj koncentraciji tj. 0,5 mol dm⁻³ nitratne kiseline.

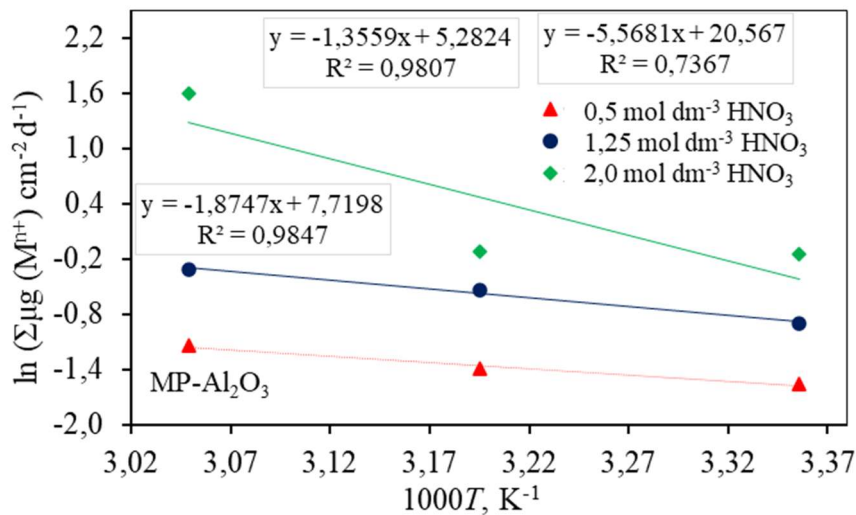
U nastavku je prikazan postupak dobivanja energija aktivacije za uzorke sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći.

Dobiveni rezultati (slika 7.40) pokazuju kako ukupna količina eluiranih iona iz MP-Al₂O₃ keramike raste s porastom temperature te s porastom koncentracije. Najveća ukupna količina eluiranih iona je prisutna pri 55 °C i 2 mol dm⁻³ HNO₃.



Slika 7.40 Ukupna količina eluiranih iona ovisno o temperaturi u različitim koncentracijama HNO₃ iz Al₂O₃ keramike sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP-Al₂O₃)

Energija aktivacije svakog pojedinog korozijskih procesa za MP-Al₂O₃ keramiku je određena prema Arrheniusovoj jednadžbi ovisnosti ukupne količine eluiranih iona (Al³⁺, Ca²⁺, Fe³⁺, Mg²⁺, Na⁺) o recipročnoj vrijednosti temperature za 0,5 mol dm⁻³, 1,25 mol dm⁻³ i 2 mol dm⁻³ HNO₃ (slika 7.41). Iz nagiba pravaca (slika 7.41) izračunate su vrijednosti energija aktivacije [18, 94] za uzorke dobivene sinteriranjem u hibridnoj mikrovalnoj peći te su prikazane u tablici 7.15.



Slika 7.41 Arrheniusova ovisnost ukupne količine eluiranih iona iz Al₂O₃ keramike sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP-Al₂O₃) o recipročnoj vrijednosti temperature u K za tri koncentracije nitratne kiseline (HNO₃)

Tablica 7.15 Vrijednosti energija aktivacije za MP-Al₂O₃ keramiku

Koncentracija HNO ₃	$-E_a/R$	E_a , kJ mol ⁻¹
0,5 mol dm ⁻³	1355,9	11,27
1,25 mol dm ⁻³	1874,7	15,59
2 mol dm ⁻³	5568,1	46,29

Porastom koncentracije HNO₃ prisutan je porast energije aktivacije korozijskog procesa visokočiste Al₂O₃ keramike sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći.

Energija aktivacije korozije Al₂O₃ keramike sinterirane u električnoj peći (EP-Al₂O₃) pokazuje suprotan trend u odnosu na Al₂O₃ keramiku sinteriranu u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP-Al₂O₃). Naime, s porastom koncentracije HNO₃ otopine smanjuje se energija aktivacije korozijskog procesa EP-Al₂O₃ keramike, dok raste kod MP-Al₂O₃ keramike.

Energija aktivacije otapanja Al₂O₃ keramike sinterirane u električnoj peći se kreće u rasponu od oko 7 – 15 kJ mol⁻¹, a za sinteriranu u hibridnoj mikrovalnoj peći od oko 11– 46 kJ mol⁻¹.

Iz navedenoga je razvidno da je najviša dobivena energija aktivacije u zadanim uvjetima eksperimenta za MP-Al₂O₃ keramiku (pri 2 mol dm⁻³ HNO₃) oko 3 puta viša od najviše dobivene energije aktivacije EP-Al₂O₃ keramike (pri 0,5 mol dm⁻³ HNO₃).

7.4. Statistička analiza

Statistička analiza je provedena u nekoliko dijelova.

- Prema Box-Behnken planu pokusa su analizirani parametri količine otopljenih iona i gustoće te stupnjeva otapanja iona Al₂O₃ keramike sinterirane konvencionalnom i nekonvencionalnom metodom.
- Provedena je eksperimentalna optimizacija radi određivanja optimalnih uvjeta pri kojima se unutar promatranog eksperimentalnog prostora može očekivati najveća otpornost na koroziju keramike sinterirane u električnoj i hibridnoj mikrovalnoj peći tj. minimalna količina otopljenih iona i maksimalna gustoća te minimalni stupnjevi otapanja Al₂O₃ keramike u nitratnoj kiselini.

7.4.1. Statistička analiza parametara količine otopljenih iona i gustoće Al₂O₃ keramike prema Box-Behnken planu pokusa

Analizom rezultata količina izlučenih iona Al³⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Na⁺ i Fe³⁺ uporabom analize varijance EP-Al₂O₃ i MP-Al₂O₃ keramike, utvrđena je statistička značajnost utjecaja pojedinih članova modela. Statističku značajnost su pokazali glavni faktori (A: koncentracija, B: temperatura, C: vrijeme) svih modela EP-Al₂O₃ i MP-Al₂O₃ keramike. Kod EP-Al₂O₃ keramike

je prisutna interakcija AB (koncentracija i temperatura) za modele količina svih iona i gustoće. Regresijske funkcije Mg^{2+} i Na^+ pokazuju značajnost interakcije temperature i vremena (faktori BC). Kod modela količine Fe^{3+} iona prisutne su sve tri interakcije između sva tri faktora (AB, AC, BC). Ostali značajni članovi modela jesu sljedeći:

- Al^{3+} : $B^2, C^2, A^2B, A^2C, AB^2$,
- Ca^{2+} : $B^2, C^2, A^2B, A^2C, AB^2$;
- Fe^{3+} : A^2, C^2, AB^2 ;
- Mg^{2+} : A^2, B^2, C^2 ;
- Na^+ : A^2 ;
- gustoća: A^2, B^2, C^2 , što potvrđuje nelinearnost pojave u eksperimentalnom prostoru.

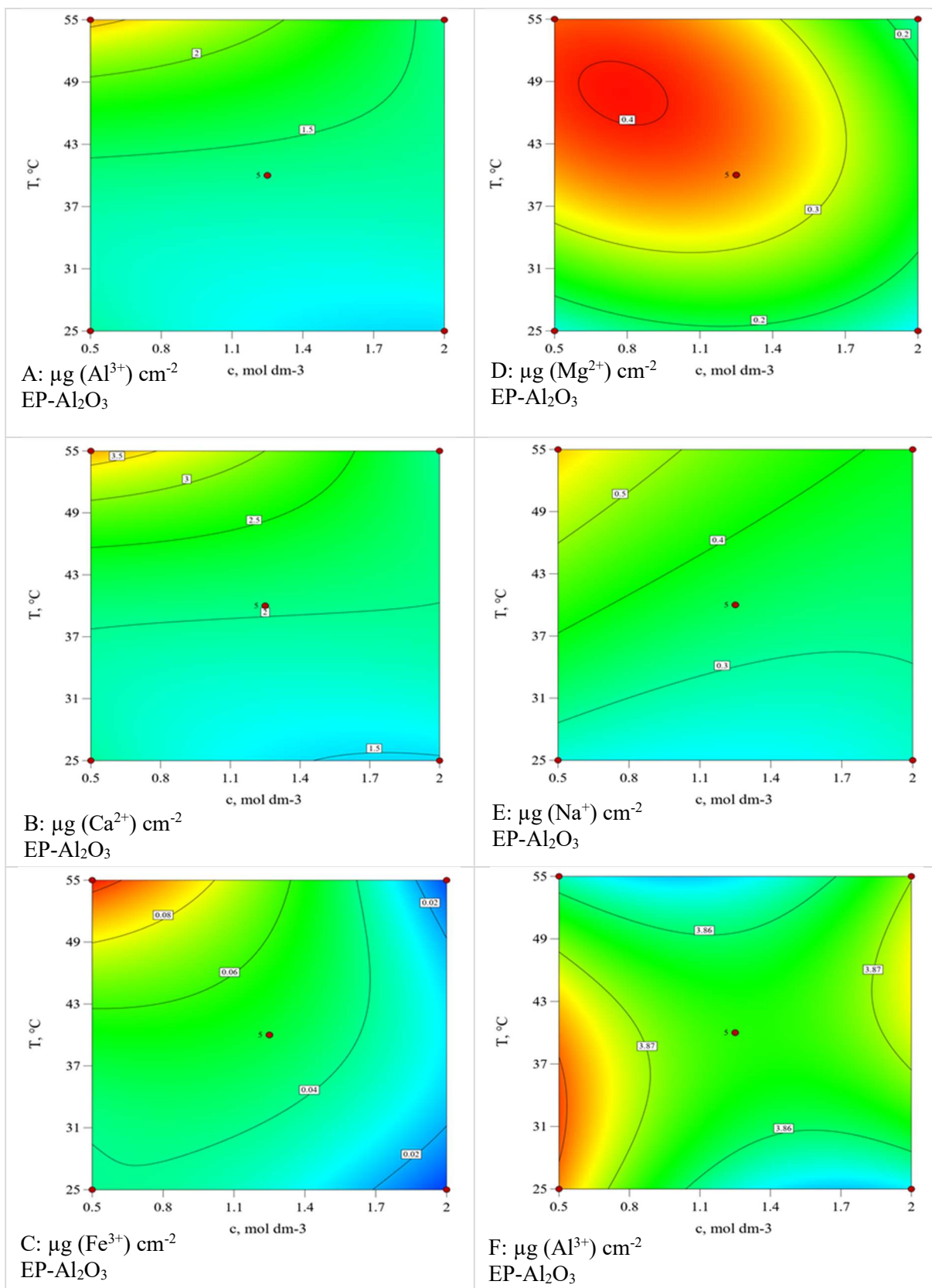
Modeli količina svih iona MP- Al_2O_3 keramike, osim Al^{3+} i gustoće pokazuju interakciju koncentracije i vremena (faktori AC) izlaganja nitratnoj kiselini. Modeli iona Mg^{2+} i Na^+ pokazuju dodatno značajnost interakcije temperature i vremena (faktori BC) za MP- Al_2O_3 keramiku, kao što je to slučaj i za EP- Al_2O_3 keramiku. Kod modela količine Fe^{3+} iona te gustoće MP- Al_2O_3 keramike prisutne su sve tri interakcije između sva tri faktora (AB, AC, BC). Kod modela količine iona Ca^{2+} je, osim koncentracije i vremena (AC), prisutna i interakcija koncentracije i temperature (AB). Kod modela gustoće MP- Al_2O_3 keramike je prisutna interakcija AB (koncentracija i temperatura). Ostali značajni članovi modela su za količinu eluiranih iona:

- Al^{3+} : $A^2, B^2, C^2, AB^2, B^2C, BC^2$,
- Ca^{2+} : $A^2, B^2, C^2, A^2B, AB^2, B^2C$,
- Fe^{3+} : $A^2, B^2, C^2, A^2B, A^2C$,
- Mg^{2+} : $A^2, C^2, A^2B, A^2C, AB^2$;
- Na^+ : $A^2, B^2, C^2, A^2B, A^2C$,
- i gustoću: A^2, B^2, C^2 , čime je također potvrđena nelinearnost pojave u eksperimentalnom prostoru.

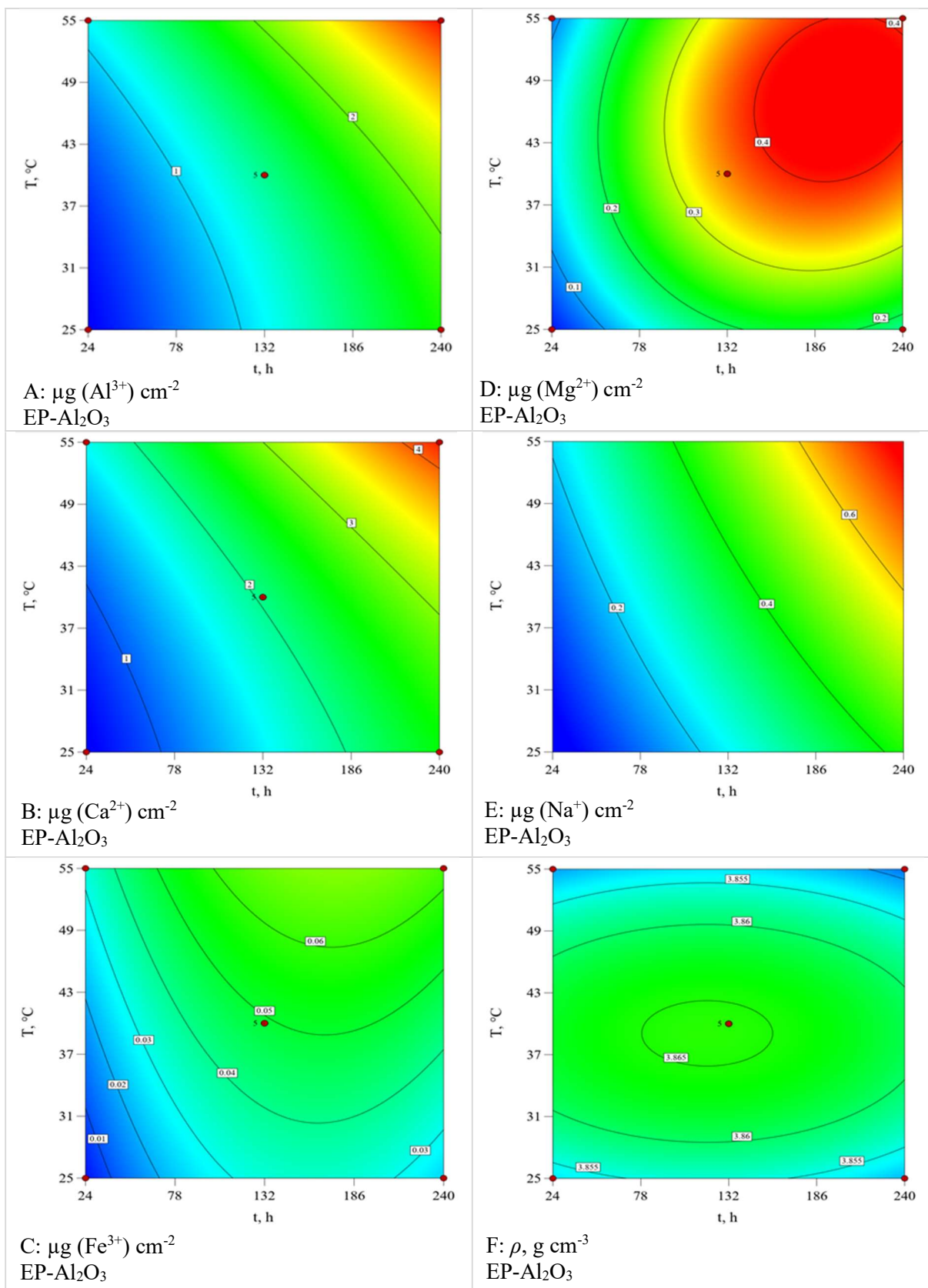
Razvijeni regresijski modeli objašnjavaju više od 98 % od ukupne varijacije količina izlučenih iona iz EP- Al_2O_3 i MP- Al_2O_3 keramike te više od 81 % ukupne varijacije gustoće EP- Al_2O_3 i 85 % MP- Al_2O_3 keramike.

Testom ostataka u papiru vjerojatnosti normalne raspodjele provedena je analiza strukture ostataka za gustoće i količine svih pojedinih eluiranih iona iz EP- Al_2O_3 i MP- Al_2O_3 keramike. Pritom nisu vidljivi izraziti nepoželjni trendovi konveksnih, konkavnih ili "S" oblika već su ostaci raspoređeni oko pravca normalnosti. Zahvaljujući tome, ostaci se mogu smatrati normalno distribuiranima. Regresijske funkcije odzivnih površina količina eluiranih iona i

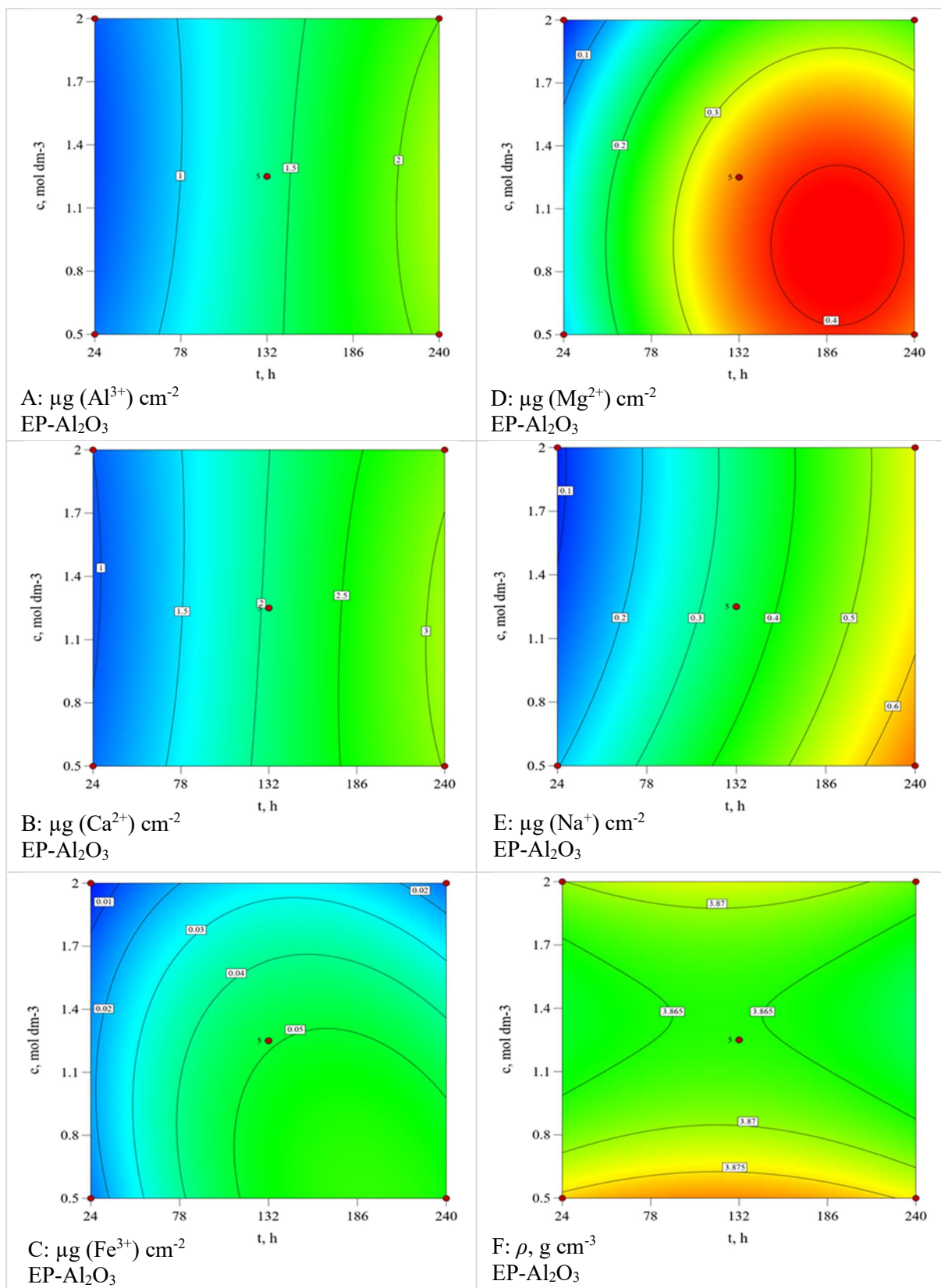
gustoća su prikazane konturnim dijagramima na slikama od 7.42 do 7.44 za EP-Al₂O₃ keramiku te slikama od 7.45 do 7.47 za MP-Al₂O₃ keramiku.



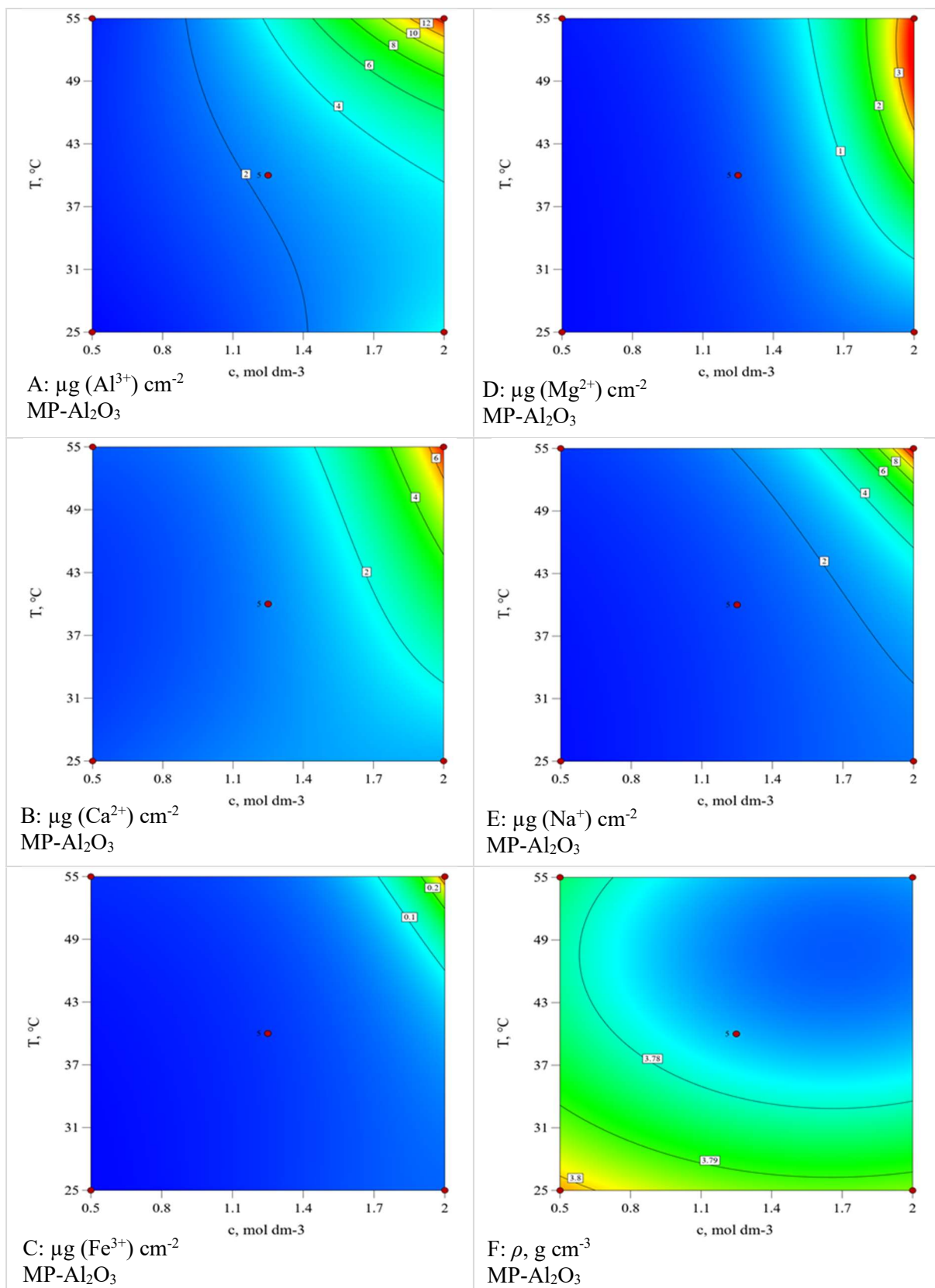
Slika 7.42 Konturni dijagrami količina eluiranih iona (A) Al³⁺, (B) Ca²⁺, (C) Fe³⁺, (D) Mg²⁺ i (E) Na⁺ iz Al₂O₃ keramike te (F) gustoće Al₂O₃ keramike sinterirane u električnoj peći (EP-Al₂O₃) nakon izlaganja u HNO₃ u ovisnosti o koncentraciji i temperaturi pri konstantnom vremenu 132 h



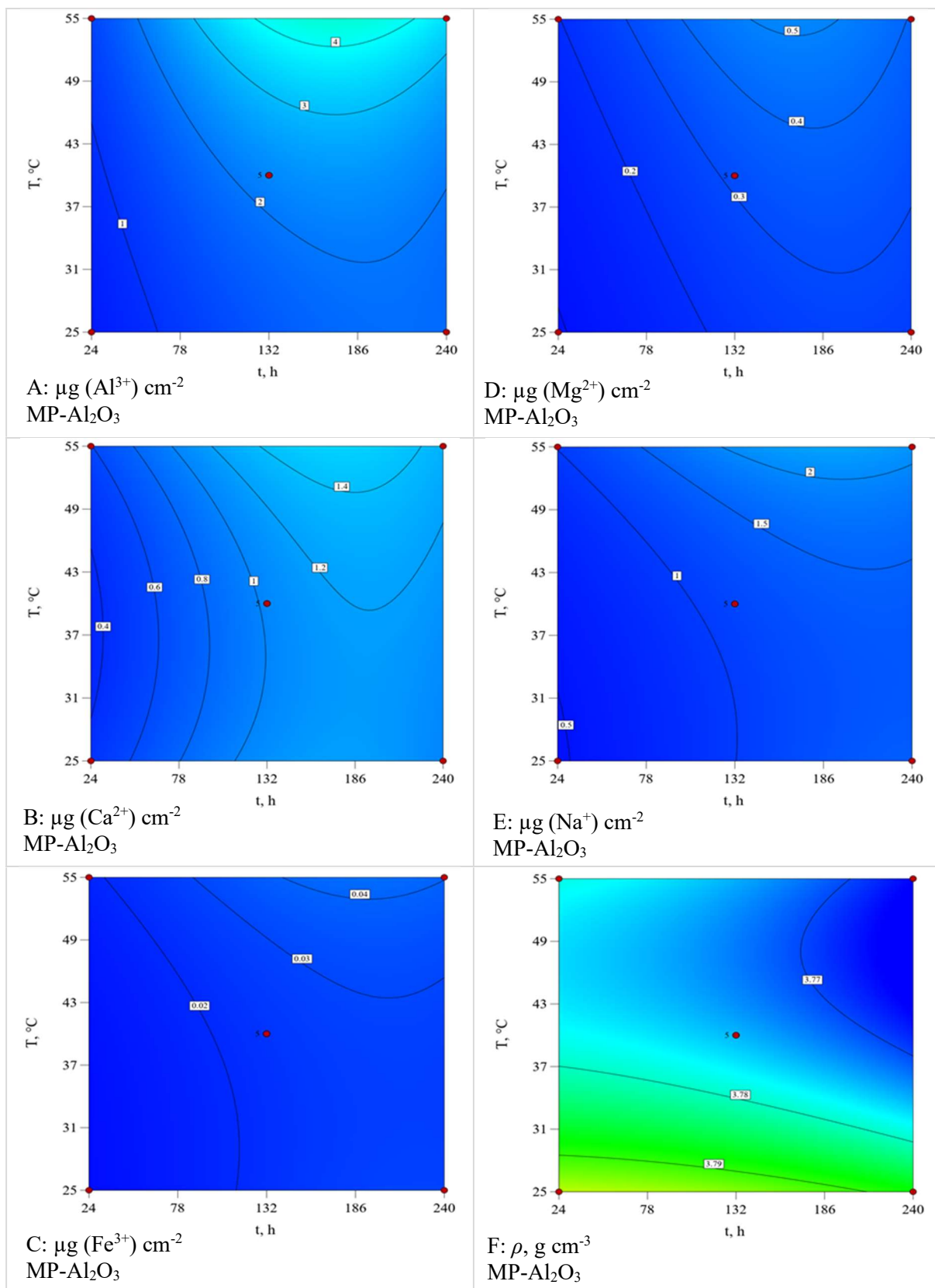
Slika 7.43 Konturni dijagrami količina eluiranih iona (A) Al^{3+} , (B) Ca^{2+} , (C) Fe^{3+} , (D) Mg^{2+} i (E) Na^+ iz Al_2O_3 keramike te (F) gustoće Al_2O_3 keramike sinterirane u električnoj peći (EP- Al_2O_3) nakon izlaganja u HNO_3 u ovisnosti o vremenu i temperaturi pri konstantnoj koncentraciji HNO_3 $1,25 \text{ mol dm}^{-3}$



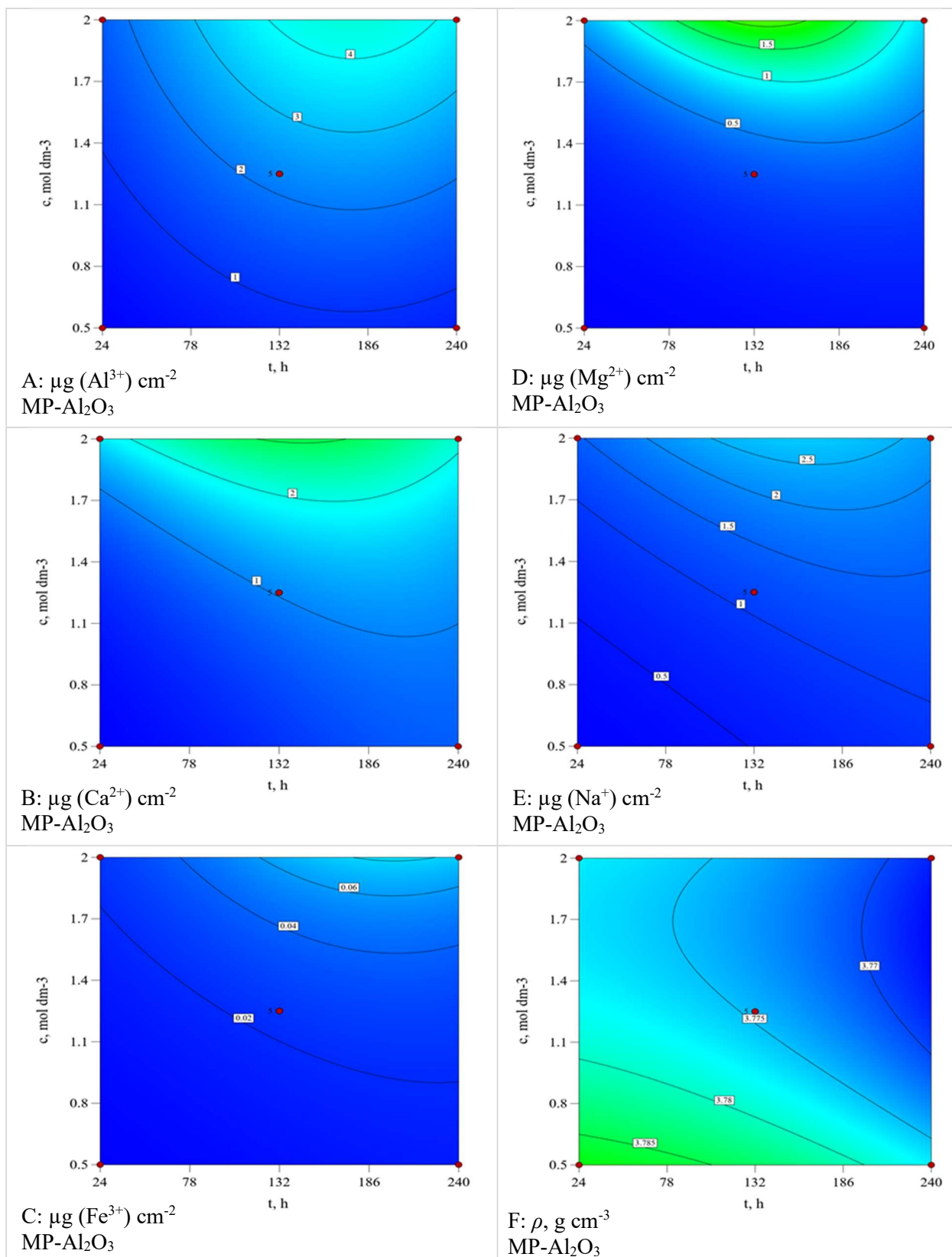
Slika 7.44 Konturni dijagrami količina eluiranih iona (A) Al^{3+} , (B) Ca^{2+} , (C) Fe^{3+} , (D) Mg^{2+} i (E) Na^{+} iz Al_2O_3 keramike te (F) gustoće Al_2O_3 keramike sinterirane u električnoj peći (EP- Al_2O_3) nakon izlaganja u HNO_3 u ovisnosti o vremenu i koncentraciji HNO_3 pri konstantnoj temperaturi $40\text{ }^\circ\text{C}$



Slika 7.45 Konturni dijagrami količina eluiranih iona (A) Al^{3+} , (B) Ca^{2+} , (C) Fe^{3+} , (D) Mg^{2+} i (E) Na^+ iz Al_2O_3 keramike te (F) gustoće Al_2O_3 keramike sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP- Al_2O_3) nakon izlaganja u HNO_3 u ovisnosti o koncentraciji i temperaturi pri konstantnom vremenu 132 h



Slika 7.46 Konturni dijagrami količina eluiranih iona (A) Al^{3+} , (B) Ca^{2+} , (C) Fe^{3+} , (D) Mg^{2+} i (E) Na^+ iz Al_2O_3 keramike te (F) gustoće Al_2O_3 keramike sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP- Al_2O_3) nakon izlaganja u HNO_3 u ovisnosti o vremenu i temperaturi pri konstantnoj koncentraciji HNO_3 $1,25 \text{ mol dm}^{-3}$



Slika 7.47 Konturni dijagrami količina eluiranih iona (A) Al³⁺, (B) Ca²⁺, (C) Fe³⁺, (D) Mg²⁺ i (E) Na⁺ iz aluminijeve oksidne (Al₂O₃) keramike te (F) gustoće Al₂O₃ keramike sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP-Al₂O₃) nakon izlaganja u HNO₃ u ovisnosti o vremenu i koncentraciji HNO₃ pri konstantnoj temperaturi 40°C

Jednadžbe polinoma drugog reda odzivnih površina količina izlučenih iona iz Al₂O₃ keramike za svaki pojedini eluirani ion u HNO₃ kiselini za uzorke sinterirane u električnoj peći su navedene u tablici 7.16, a za uzorke sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći u tablici 7.17.

Tablica 7.16 Jednadžbe polinoma drugog reda s kodiranim faktorima za gustoću i količinu eluiranih iona u HNO₃ iz keramike sinterirane u električnoj peći (EP-Al₂O₃)

Jednadžba polinoma drugog reda	
EP-Al ₂ O ₃ Količina eluiranih iona, μg cm ⁻²	Al ³⁺ 1,18 - 0,018A + 0,19B + 0,34C - 0,07AB + 0,061B ² - 0,039C ² - 0,042A ² B - 0,049A ² C - 0,13AB ²
	Ca ²⁺ 1,43 - 0,019A + 0,24B + 0,39C - 0,086AB + 0,057B ² - 0,062C ² - 0,06A ² B - 0,042A ² C - 0,16AB ²
	Fe ³⁺ 0,049 - 0,013A + 0,017B + 0,013C - 0,016AB - 8,213 · 10 ⁻³ AC + 2,572 · 10 ⁻³ BC - 8,784 · 10 ⁻³ A ² - 0,019C ² - 0,019 AB ²
	Mg ²⁺ 0,60 - 0,056A + 0,069B + 0,13C - 0,047AB + 0,034BC - 0,064A ² - 0,093B ² - 0,12C ²
	Na ⁺ 0,35 - 0,054A + 0,12B + 0,23C - 0,056AB + 0,044BC + 0,031A ²
ρ, g cm ⁻³	3,87 - 0,003A - 1,375 · 10 ⁻³ B - 8,75 · 10 ⁻⁴ C + 9,5 · 10 ⁻³ AB + 0,01 A ² - 0,011 B ² - 3,575 · 10 ⁻³ C ²

Legenda: A – koncentracija, B – temperatura, C – vrijeme

Tablica 7.17 Jednadžbe polinoma drugog reda s kodiranim faktorima za gustoću i količinu eluiranih iona u HNO₃ iz keramike sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP-Al₂O₃)

Jednadžba polinoma drugog reda	
MP-Al ₂ O ₃ Količina eluiranih iona, μg cm ⁻²	Al ³⁺ 0,81 + 0,81A + 0,49B + 0,42C + 0,16AB - 0,21A ² + 0,13B ² - 0,50C ² + 0,50AB ² + 0,083B ² C - 0,17BC ²
	Ca ²⁺ 0,011 + 0,42A + 0,058B + 0,24C + 0,17AB - 0,19AC + 0,053A ² + 0,085B ² - 0,21C ² + 0,14A ² B - 0,089AB ² - 0,068B ² C
	Fe ³⁺ 6,49 - 2,89A - 0,81B - 1,54C + 0,31AB + 0,56AC + 0,35BC + 0,32A ² - 0,59B ² + 1,06C ² - 1,14A ² B - 0,38A ² C
	Mg ²⁺ 1,78 - 1,50A - 0,34B - 0,48C + 0,46AC + 0,15BC + 0,40A ² + 0,48C ² - 0,10A ² B - 0,051A ² C + 0,28AB ²
	Na ⁺ 0,94 - 0,40A - 0,15B - 0,23C + 0,19AC + 0,078BC + 0,063A ² - 0,089B ² + 0,14C ² - 0,097A ² B - 0,044A ² C
ρ, g cm ⁻³	3,77 - 4,875 · 10 ⁻³ A - 9,625 · 10 ⁻³ B - 4,75 · 10 ⁻³ C - 2,5 · 10 ⁻⁴ AB + 5 · 10 ⁻⁴ AC - 1 · 10 ⁻³ BC + 4,325 · 10 ⁻³ A ² + 9,325 · 10 ⁻³ B ² - 1,425 · 10 ⁻³ C ²

Legenda: A – koncentracija, B – temperatura, C – vrijeme

7.4.2. Statistička analiza parametara stupnjeva otapanja iona Al_2O_3 keramike prema Box-Behnken planu pokusa

Statistička značajnost utjecaja pojedinih članova modela je utvrđena analizom rezultata stupnjeva otapanja iona Al^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ i Fe^{3+} iz EP- Al_2O_3 i MP- Al_2O_3 keramike uporabom analize varijance. Statističku značajnost su pokazali svi glavni faktori (A: koncentracija, B: temperatura, C: vrijeme) u regresijskim modelima stupnjeva otapanja. Također su prisutne interakcije glavnih faktora za sve promatrane ione EP- Al_2O_3 i MP- Al_2O_3 keramike. Kod svih modela stupnjeva otapanja iona EP- Al_2O_3 keramike prisutne su interakcije koncentracije i temperature (faktor AB). Mg^{2+} i Na^+ , osim interakcije koncentracije HNO_3 i temperature (faktori AB), pokazuju značajnost interakcije temperature i vremena (faktori BC). Kod regresijske funkcije stupnjeva otapanja iona Fe^{3+} , prisutne su sve tri interakcije između sva tri faktora (AB, AC, BC). Ostali značajni članovi modela jesu:

- Al^{3+} : B^2 , C^2 , A^2B , A^2C , AB^2 ,
- Ca^{2+} : B^2 , C^2 , A^2B , A^2C , AB^2 ,
- Fe^{3+} : A^2 , B^2 , C^2 , AC^2 ,
- Mg^{2+} : A^2 , B^2 , C^2 ,
- Na^+ : A^2 , što potvrđuje nelinearnost u eksperimentalnom prostoru.

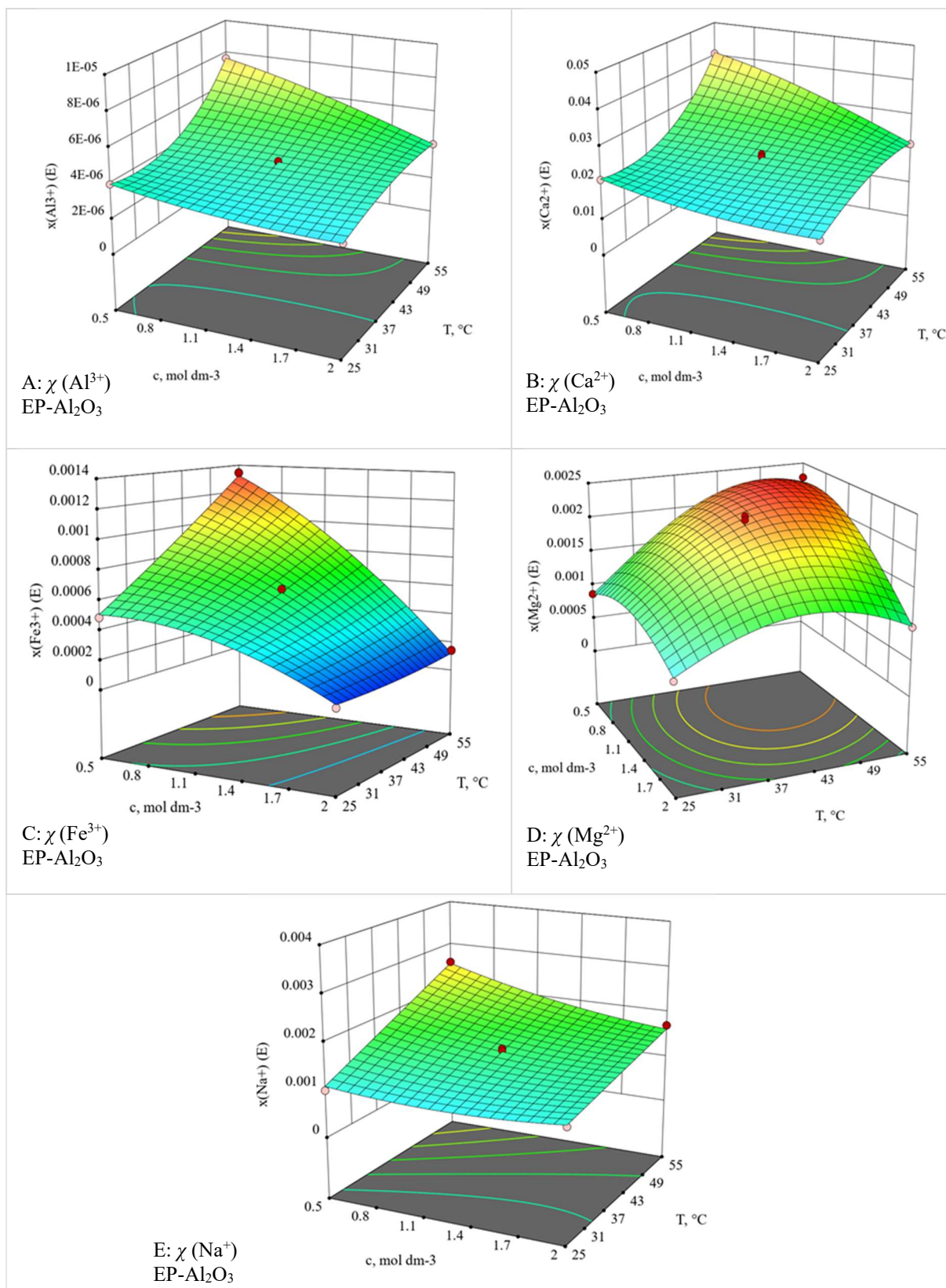
Kod MP- Al_2O_3 keramike se ne može uočiti pravilnost interakcija glavnih faktora u modelima promatranih iona. Osim regresijske funkcije Al^{3+} , modeli svih ostalih iona pokazuju interakciju AC tj. koncentracije i vremena. Modeli iona Mg^{2+} i Na^+ MP- Al_2O_3 keramike, kao i kod EP- Al_2O_3 keramike, pokazuju dodatno značajnost interakcije temperature i vremena (faktori BC). Kod MP- Al_2O_3 keramike, kao i kod EP- Al_2O_3 keramike, kod modela stupnjeva otapanja Fe^{3+} iona prisutne su sve tri interakcije između sva tri faktora (AB, AC, BC). Model stupnjeva otapanja Ca^{2+} pokazuje, osim AC, prisutnost interakcije AB. Ostali značajni članovi modela jesu:

- Al^{3+} : A^2 , B^2 , C^2 , AB^2 , B^2C , BC^2 ,
- Ca^{2+} : A^2 , B^2 , C^2 , A^2B , AB^2 , B^2C ,
- Fe^{3+} : A^2 , B^2 , C^2 , A^2B , A^2C ,
- Mg^{2+} : A^2 , C^2 , A^2B , A^2C , AB^2 ,
- Na^+ : A^2 , B^2 , C^2 , A^2B , A^2C , koji potvrđuju nelinearnost pojave u promatranom eksperimentalnom prostoru.

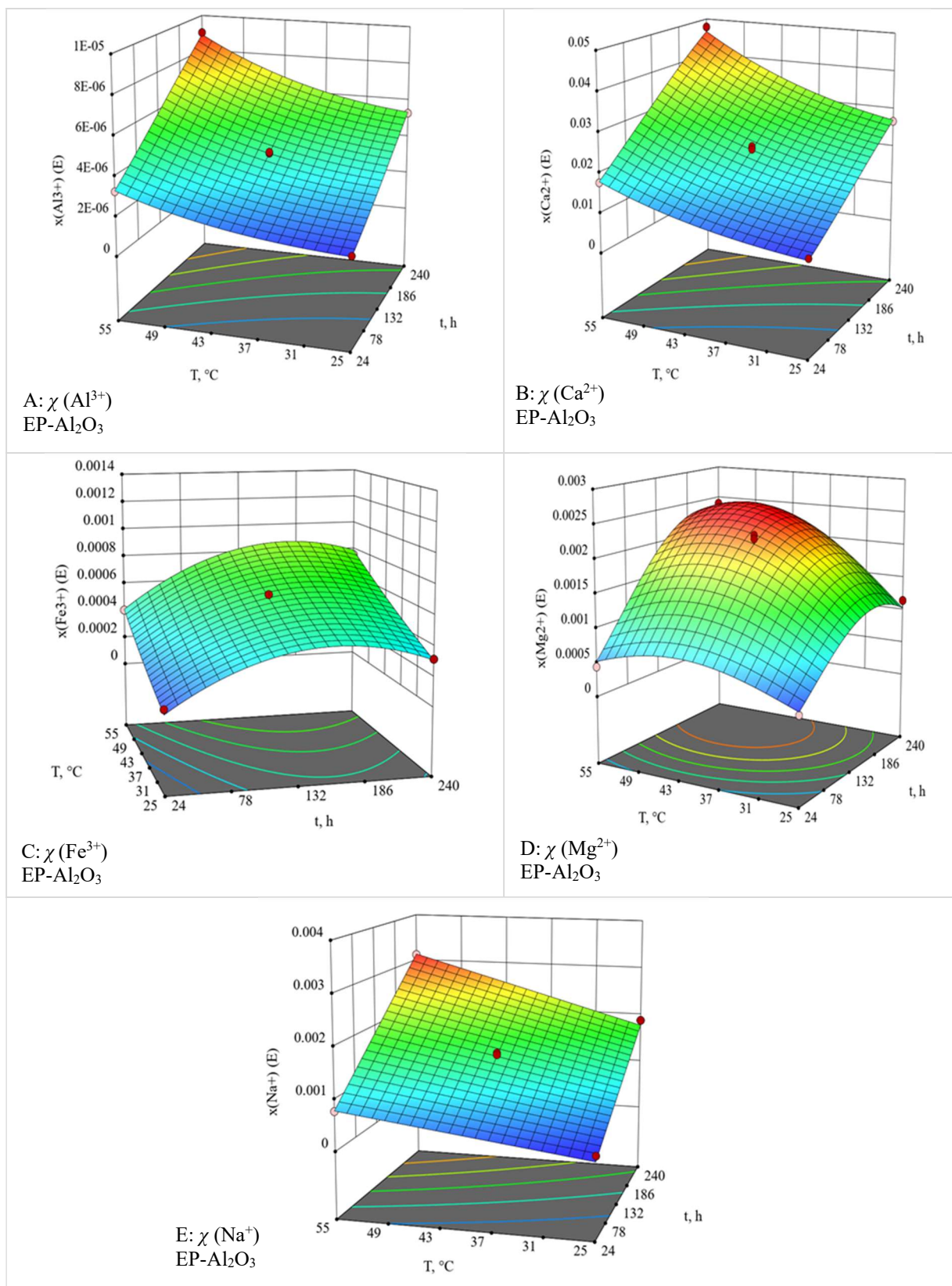
Razvijeni regresijski modeli objašnjavaju više od 98 % od ukupne varijacije stupnjeva otapanja iona iz EP- Al_2O_3 i MP- Al_2O_3 keramike.

Testom ostataka u papiru vjerojatnosti normalne raspodjele je provedena analiza strukture ostataka. Ucertani ostaci stupnjeva otapanja svakog pojedinog eluiranog iona iz EP-Al₂O₃ i MP-Al₂O₃ keramike nemaju izrazitih nepoželjnih trendova već su raspoređeni oko pravca normalnosti te se mogu smatrati normalno distribuiranima.

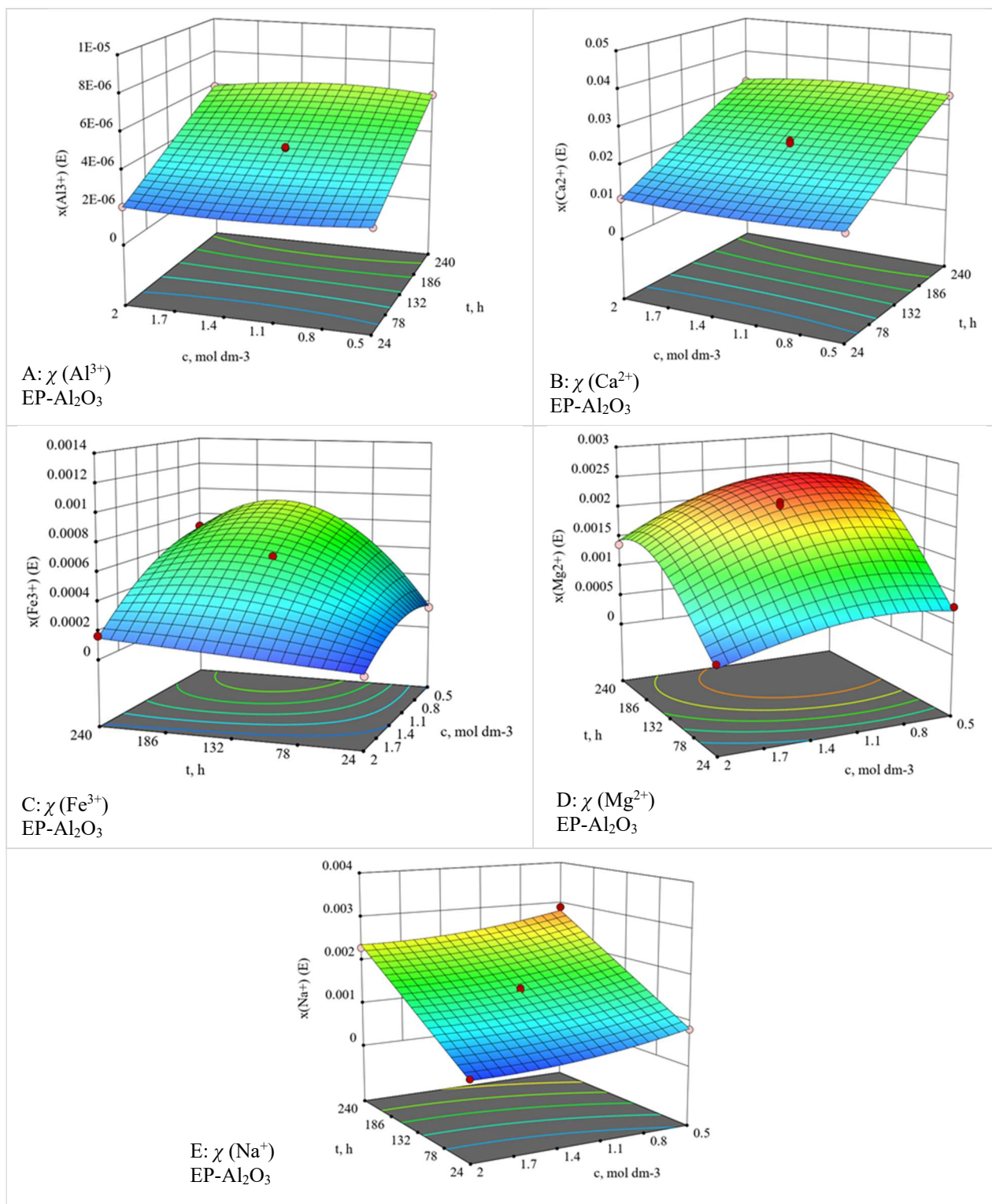
Regresijske funkcije odzivnih površina stupnjeva otapanja eluiranih iona su prikazane prostornim tj. 3D dijagramima na slikama 7.48 do 7.50 za EP-Al₂O₃ keramiku i slikama 7.51 do 7.53 za MP-Al₂O₃ keramiku.



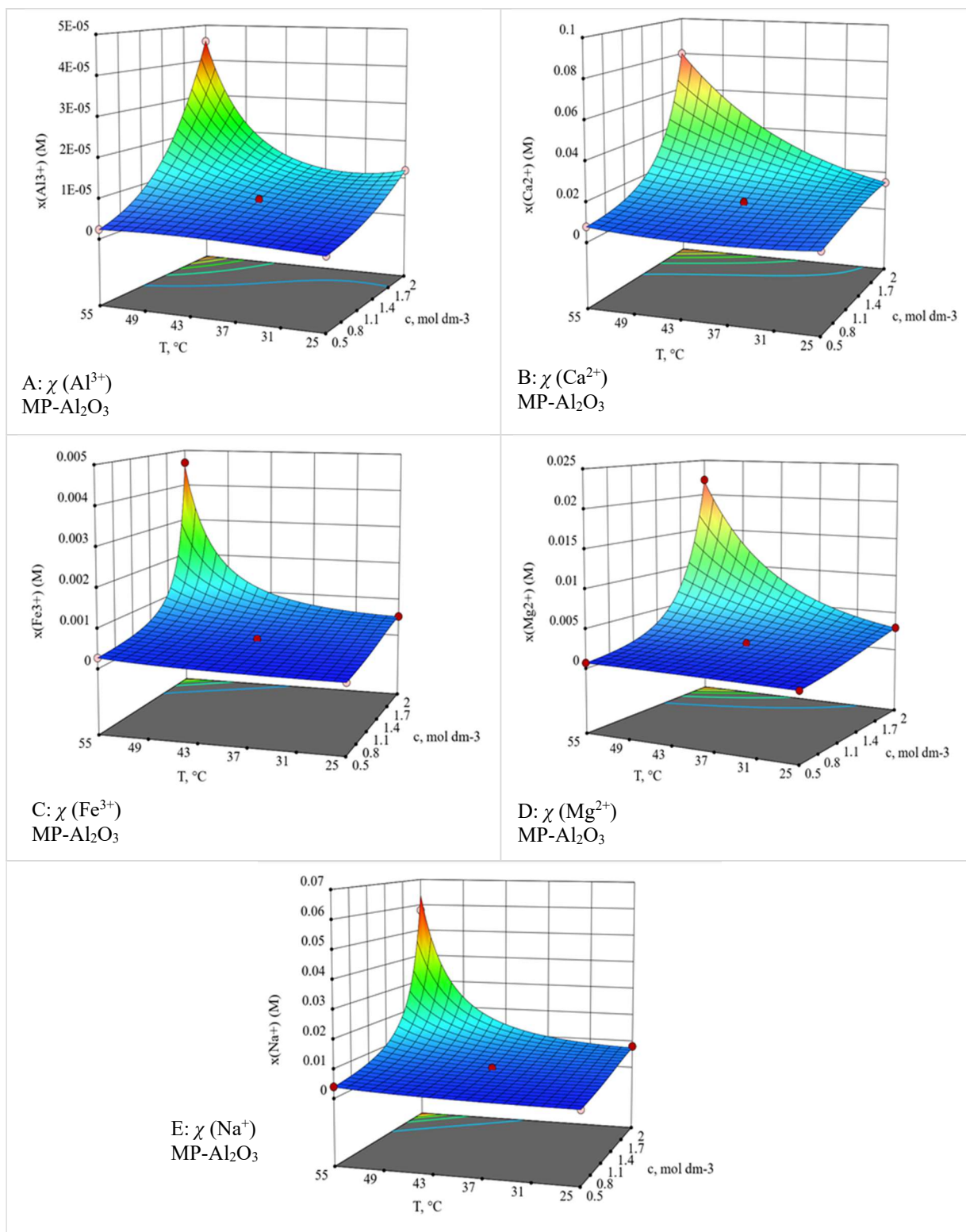
Slika 7.48 3D dijagrami stupnjeva otapanja (A) Al^{3+} , (B) Ca^{2+} , (C) Fe^{3+} , (D) Mg^{2+} i (E) Na^{+} iona iz Al_2O_3 keramike sinterirane u električnoj peći (EP- Al_2O_3) u ovisnosti o koncentraciji HNO_3 i temperaturi pri konstantnom vremenu 132 h



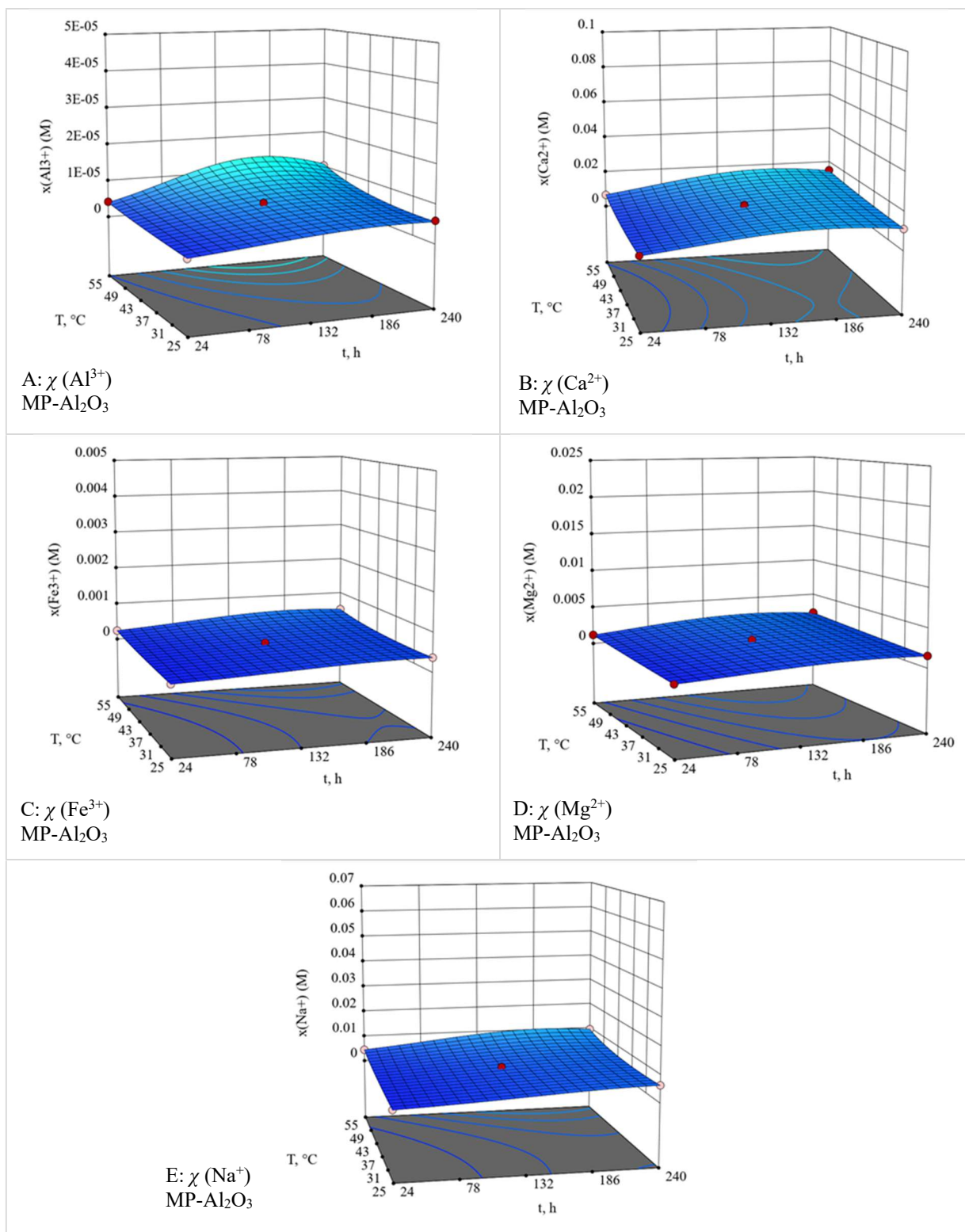
Slika 7.49 3D dijagrami stupnjeva otapanja (A) Al^{3+} , (B) Ca^{2+} , (C) Fe^{3+} , (D) Mg^{2+} i (E) Na^+ iona iz Al_2O_3 keramike sinterirane u električnoj peći (EP- Al_2O_3) u ovisnosti o vremenu i temperaturi pri konstantnoj koncentraciji HNO_3 $1,25 \text{ mol dm}^{-3}$



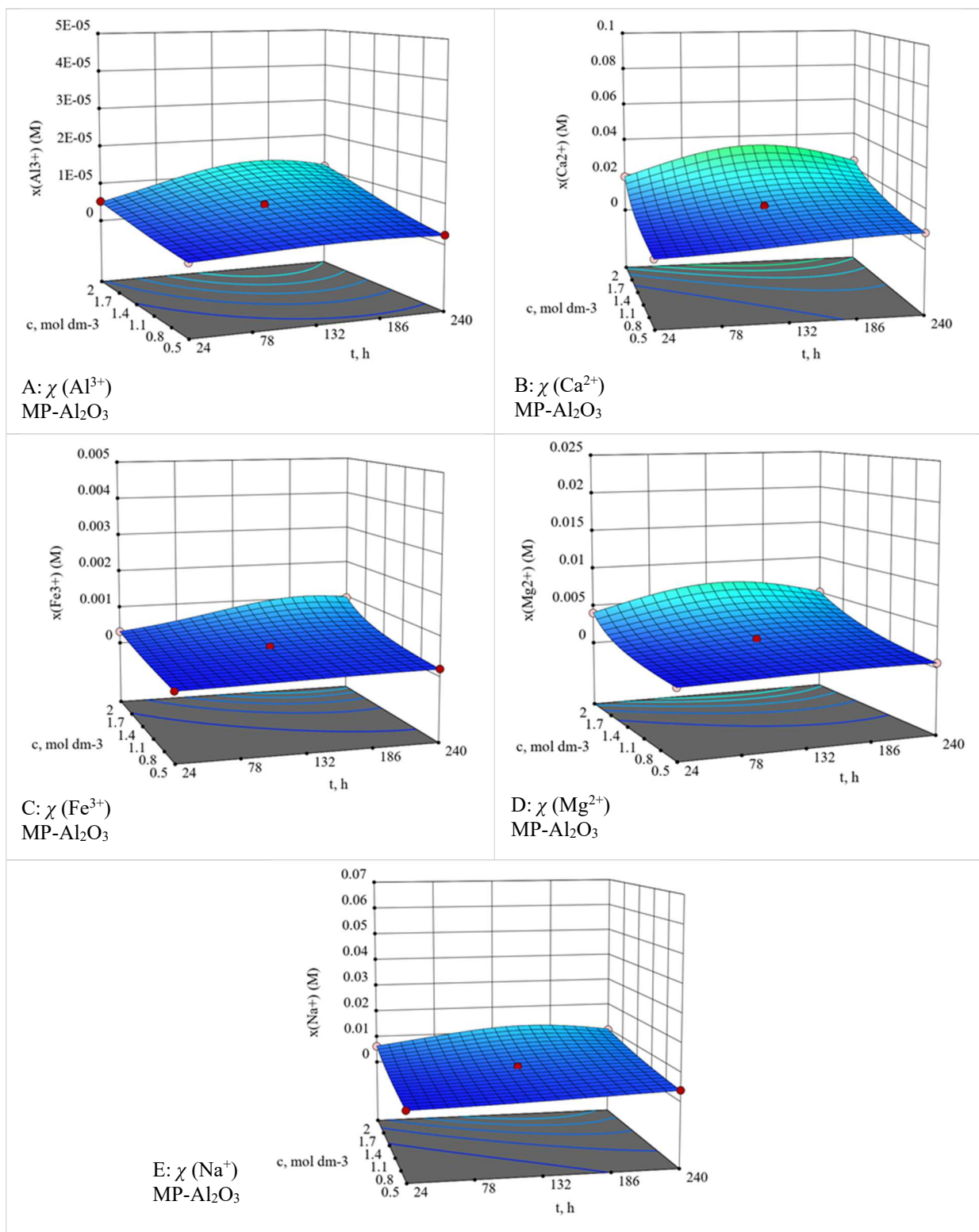
Slika 7.50 3D dijagrami stupnjeva otapanja (A) Al^{3+} , (B) Ca^{2+} , (C) Fe^{3+} , (D) Mg^{2+} i (E) Na^+ iona iz Al_2O_3 keramike sinterirane u električnoj peći (EP- Al_2O_3) u ovisnosti o vremenu i koncentraciji HNO_3 pri konstantnoj temperaturi $40\text{ }^\circ\text{C}$



Slika 7.51 3D dijagrami stupnjeva otapanja (A) Al^{3+} , (B) Ca^{2+} , (C) Fe^{3+} , (D) Mg^{2+} i (E) Na^+ iona iz Al_2O_3 keramike sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP- Al_2O_3) u ovisnosti o koncentraciji HNO_3 i temperaturi pri konstantnom vremenu 132 h



Slika 7.52 3D dijagrami stupnjeva otapanja (A) Al^{3+} , (B) Ca^{2+} , (C) Fe^{3+} , (D) Mg^{2+} i (E) Na^+ iona iz Al_2O_3 keramike sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP- Al_2O_3) u ovisnosti o vremenu i temperaturi pri konstantnoj koncentraciji HNO_3 $1,25 \text{ mol dm}^{-3}$



Slika 7.53 3D dijagrami stupnjeva otapanja (A) Al^{3+} , (B) Ca^{2+} , (C) Fe^{3+} , (D) Mg^{2+} i (E) Na^+ iona iz Al_2O_3 keramike sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP- Al_2O_3) u ovisnosti o vremenu i koncentraciji HNO_3 pri konstantnoj temperaturi 40°C

U nastavku su navedene jednadžbe polinoma drugog reda odzivnih površina stupnjeva otapanja iz Al₂O₃ keramike za svaki pojedini eluirani ion u nitratnoj kiselini za uzorke sinterirane u električnoj peći (tablica 7.18) i hibridnoj mikrovalnoj peći (tablica 7.19).

Tablica 7.18 Jednadžbe polinoma drugog reda s kodiranim faktorima za stupnjeve otapanja iona u nitratnoj kiselini iz keramike sinterirane u električnoj peći (EP-Al₂O₃)

		Jednadžba polinoma drugog reda	
EP-Al ₂ O ₃	Stupanj otapanja	Al ³⁺	$2,033 \cdot 10^{-3} - 3,05 \cdot 10^{-5} A + 3,352 \cdot 10^{-4} B + 5,835 \cdot 10^{-4} C - 1,213 \cdot 10^{-4} AB + 1,046 \cdot 10^{-4} B^2 - 6,69 \cdot 10^{-5} C^2 - 7,188 \cdot 10^{-5} A^2B - 8,388 \cdot 10^{-5} A^2C - 2,197 \cdot 10^{-4} AB^2$
		Ca ²⁺	$0,15 - 1,959 \cdot 10^{-3} A + 0,025 B + 0,041 C - 8,975 \cdot 10^{-3} AB + 5,99 \cdot 10^{-3} B^2 - 6,5 \cdot 10^{-3} C^2 - 6,311 \cdot 10^{-3} A^2B - 4,355 \cdot 10^{-3} A^2C - 0,016 AB^2$
		Fe ³⁺	$6,043 \cdot 10^{-4} - 1,682 \cdot 10^{-4} A + 2,088 \cdot 10^{-4} B + 1,589 \cdot 10^{-4} C - 2 \cdot 10^{-4} AB - 1,024 \cdot 10^{-4} AC + 3,206 \cdot 10^{-5} BC - 1,105 \cdot 10^{-4} A^2 + 1,937 \cdot 10^{-5} B^2 - 2,331 \cdot 10^{-4} C^2 - 2,327 \cdot 10^{-4} AB^2$
		Mg ²⁺	$0,046 - 4,265 \cdot 10^{-3} A + 5,254 \cdot 10^{-3} B + 9,956 \cdot 10^{-3} C - 3,568 \cdot 10^{-3} AB + 2,605 \cdot 10^{-3} BC - 4,931 \cdot 10^{-3} A^2 - 7,114 \cdot 10^{-3} B^2 - 8,866 \cdot 10^{-3} C^2$
		Na ⁺	$1,466 \cdot 10^{-3} - 2,286 \cdot 10^{-4} A + 4,959 \cdot 10^{-4} B + 9,906 \cdot 10^{-4} C - 2,361 \cdot 10^{-4} AB + 1,858 \cdot 10^{-4} BC + 1,291 \cdot 10^{-4} A^2$

Legenda: A – koncentracija, B – temperatura, C – vrijeme

Tablica 7.19 Jednadžbe polinoma drugog reda s kodiranim faktorima za stupnjeve otapanja iona u nitratnoj kiselini iz keramike sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP-Al₂O₃)

		Jednadžba polinoma drugog reda	
MP-Al ₂ O ₃	Stupanj otapanja	Al ³⁺	$- 5.16 + 0.35A + 0.21B + 0.18C + 0.071AB - 0.091A^2 + 0.056B^2 - 0.22C^2 + 0.22AB^2 + 0.036B^2C - 0.073BC^2$
		Ca ²⁺	$- 1.93 + 0.42A + 0.058B + 0.24C + 0.17AB - 0.19AC + 0.053A^2 + 0.085B^2 - 0.21C^2 + 0.14A^2B - 0.089AB^2 - 0.068B^2C$
		Fe ³⁺	$57.22 - 25.45A - 7.13B - 13.59C + 2.69AB + 4.92AC + 3.13BC + 2.78A^2 - 5.17B^2 + 9.37C^2 - 10.01A^2B - 3.36A^2C$
		Mg ²⁺	$- 2.71 + 0.54A + 0.13B + 0.18C + 0.16AB - 0.08AC - 0.032BC + 0.025A^2 - 0.2C^2 + 0.15A^2B - 0.049A^2C + 0.051AB^2$
		Na ⁺	$14.19 - 6A - 2.32B - 3.53C + 2.92AC + 1.18BC + 0.95A^2 - 1.35B^2 + 2.14C^2 - 1.47A^2B - 0.67A^2C$

Legenda: A – koncentracija, B – temperatura, C – vrijeme

7.5. Optimiranje

Jedan od ciljeva provođenja Box-Behnken plana pokusa, u sklopu metode odzivnih površina, je eksperimentalna optimizacija uvjeta korozije pri kojima će se izlučiti minimalne količine iona iz visokočiste Al₂O₃ keramike uz zadržavanje što više vrijednosti gustoće, odnosno, pri

kojima će stupnjevi otapanja biti minimalni u kiselom korozivnom mediju u promatranom eksperimentalnom prostoru.

7.5.1. Optimiranje parametara korozije u svrhu dobivanja minimalne količine otopljenih iona i maksimalne gustoće Al₂O₃ keramike u nitratnoj kiselini

Procijenjeni optimalni uvjeti korozije za postizanje minimalne količine izlučenih iona i najviše vrijednosti gustoće keramike sinterirane u električnoj peći (EP-Al₂O₃) uz jednaki stupanj značajnosti svih parametara (odziva) su pri početnim uvjetima pokusa: 0,5 mol dm⁻³ HNO₃, 25 °C, 24 h s 91 % poželjnosti te pri sljedećim uvjetima pokusa: 2 mol dm⁻³ HNO₃, 40 °C, 24 h, iako s nižom poželjnosti (87 %). Ova dva područja su vjerojatno posljedica utjecaja regresijske funkcije gustoće čija krivulja ima dva maksimuma i to u područjima najniže i najviše koncentracije pri najkraćem vremenu izlaganja EP-Al₂O₃ keramike otopini HNO₃. Prikaz funkcije poželjnosti EP-Al₂O₃ keramike je u slici 7.54.

Na slici 7.54 B je vidljivo područje eksperimentalnog prostora koje ne zadovoljava postavljene uvjete funkcije poželjnosti, a prikazano je kao plato na dnu grafa i označeno je plavom bojom. Za keramiku sinteriranu u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP-Al₂O₃) procijenjeni optimalni uvjeti korozije za postizanje minimalne količine izlučenih iona i najviše vrijednosti gustoće keramike, uz jednaki stupanj značajnosti svih odziva, su pri sljedećim uvjetima pokusa: 0,5 mol dm⁻³ HNO₃, 25 °C, 24 h s poželjnosti od 96 %, (slika 7.55). To područje također može obuhvaćati i raspon temperature od 25 do 40 °C, a uz poželjnost višu od 88 %.

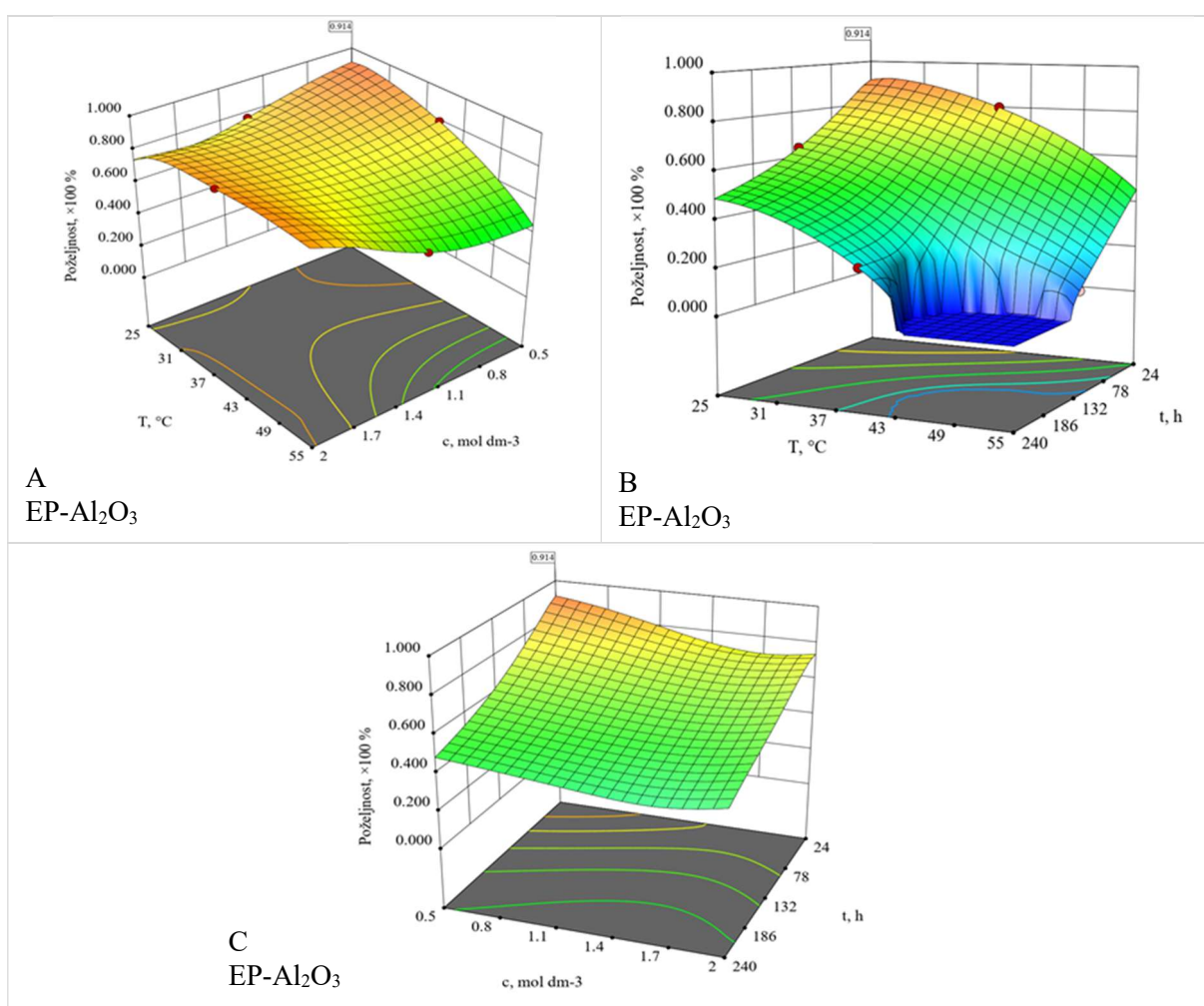
Najmanja količina izlučenih iona unutar promatranog eksperimentalnog prostora je prisutna pri najkraćem vremenu izlaganja Al₂O₃ keramike u HNO₃ otopini, neovisno o metodi sinteriranja. Niže temperature također pogoduju većoj otpornosti keramike na koroziju.

Usporedbom vrijednosti dobivenih eksperimentima i predviđenih vrijednosti dobivenih računski (modelom), provjerava se prikladnost modela.

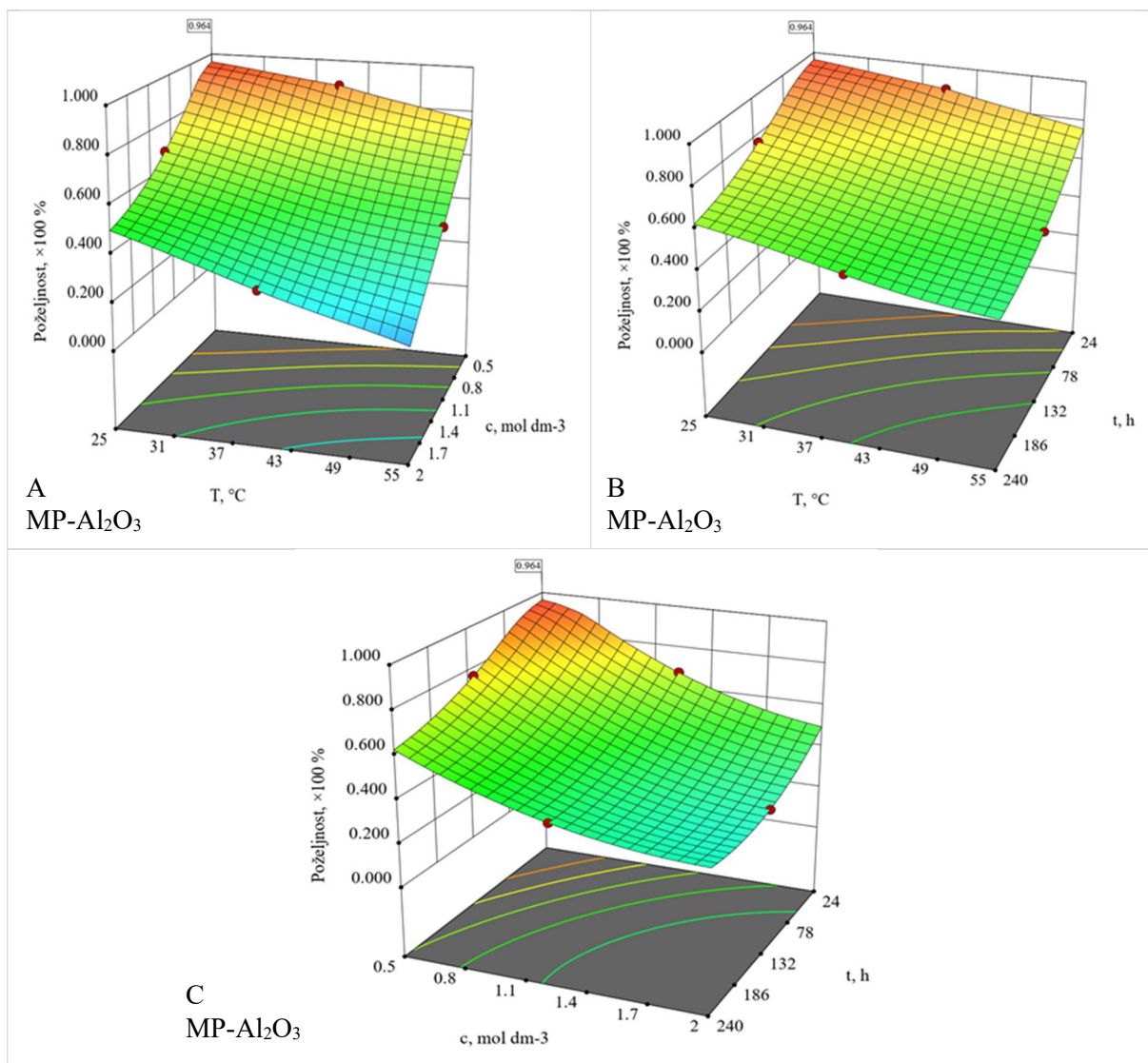
Verifikacija eksperimentalno i računski dobivenih vrijednosti količina eluiranih iona i gustoće je provedena pri proizvoljno odabranim uvjetima korozije keramike sinterirane u električnoj peći (EP-Al₂O₃) (tablica 7.20). Spomenuta verifikacija je provedena također i pri procijenjenim optimalnim uvjetima korozije EP-Al₂O₃ keramike (tablica 7.21).

Verifikacija eksperimentalno i računski dobivenih vrijednosti količina eluiranih iona i gustoće keramike sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP-Al₂O₃) pri proizvoljno odabranim uvjetima korozije je prikazana u tablici 7.23, a pri procijenjenim optimalnim uvjetima korozije u tablici 7.22.

Ekperimentalne i predviđene vrijednosti promatranih odziva se pri navedenim uvjetima nalaze unutar gornje i donje granice njihove očekivane vrijednosti tj. unutar 95 % (engl. *confidence interval*, CI), osim pri uvjetima pokusa $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HNO}_3$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 24 h za postizanje procijenjene optimalne količine eluiranih iona Al^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} i Fe^{3+} iz EP- Al_2O_3 keramike. Izvan 95 % očekivanih vrijednosti se također nalaze količine iona Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ i Fe^{3+} iz MP- Al_2O_3 keramike pri $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HNO}_3$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 24 h. Naime, to su vrhovi eksperimentalnog prostora koji nisu obuhvaćeni Box-Behnken planom pokusa. Uzimajući u obzir da se ostale točke verifikacije poklapaju s vrijednostima dobivenim regresijskim modelom može se smatrati kako su odzivne funkcije dobro definirane.



Slika 7.54 Funkcija poželjnosti količina eluiranih iona i gustoće Al_2O_3 keramike sinterirane u električnoj peći (EP- Al_2O_3) u ovisnosti o (A) koncentraciji HNO_3 i temperaturi pri konstantnom vremenu 24 h, (B) temperaturi i vremenu pri konstantnoj koncentraciji HNO_3 $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, (C) koncentraciji HNO_3 i vremenu pri konstantnoj temperaturi $25 \text{ }^\circ\text{C}$



Slika 7.55 Funkcija poželjnosti količina iona i gustoće Al₂O₃ keramike sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP-Al₂O₃) u ovisnosti o (A) koncentraciji nitratne kiseline (HNO₃) i temperaturi pri konstantnom vremenu 24 h, (B) temperaturi i vremenu pri konstantnoj koncentraciji HNO₃ 0,5 mol dm⁻³, (C) koncentraciji HNO₃ i vremenu pri konstantnoj temperaturi 25 °C

Tablica 7.20 Verifikacija eksperimentalno i računski dobivenih vrijednosti količina otopljenih iona i gustoće EP-Al₂O₃ keramike pri proizvoljno odabranim uvjetima korozije

Broj verifikacije	Odziv (EP-Al ₂ O ₃)	Eksperimentalne vrijednosti	Predviđene vrijednosti	Donja granica očekivane vrijednosti (95 %)	Gornja granica očekivane vrijednosti (95 %)
1	Eksperimentalni uvjeti: 0,5 mol dm ⁻³ , 25 °C, 132 h				
	μg (Al ³⁺) cm ⁻²	1,3474	1,3507	1,2934	1,4091
	μg (Ca ²⁺) cm ⁻²	1,9223	1,9469	1,7860	2,1147
	μg (Fe ³⁺) cm ⁻²	0,0389	0,0397	0,0338	0,0455
	μg (Mg ²⁺) cm ⁻²	0,1485	0,1471	0,1138	0,1846
	μg (Na ⁺) cm ⁻²	0,2368	0,2582	0,2122	0,3041
	ρ, g cm ⁻³	3,8840	3,8783	3,8666	3,8901
2	Eksperimentalni uvjeti: 0,5 mol dm ⁻³ , 40 °C, 240 h				
	μg (Al ³⁺) cm ⁻²	2,0939	2,0975	2,0363	2,1597
	μg (Ca ²⁺) cm ⁻²	3,0057	3,0128	2,8405	3,1903
	μg (Fe ³⁺) cm ⁻²	0,0565	0,0562	0,0504	0,0620
	μg (Mg ²⁺) cm ⁻²	0,3345	0,3669	0,3227	0,4139
	μg (Na ⁺) cm ⁻²	0,6845	0,6654	0,6298	0,7010
	ρ, g cm ⁻³	3,8720	3,8741	3,8645	3,8837
3	Eksperimentalni uvjeti: 1,25 mol dm ⁻³ , 25 °C, 240 h				
	μg (Al ³⁺) cm ⁻²	1,7897	1,8102	1,7534	1,8680
	μg (Ca ²⁺) cm ⁻²	2,4418	2,4733	2,3174	2,6344
	μg (Fe ³⁺) cm ⁻²	0,0252	0,0239	0,0185	0,0293
	μg (Mg ²⁺) cm ⁻²	0,1957	0,1755	0,1390	0,2163
	μg (Na ⁺) cm ⁻²	0,4451	0,4196	0,3742	0,4651
	ρ, g cm ⁻³	3,8530	3,8512	3,8416	3,8608
4	Eksperimentalni uvjeti: 1,25 mol dm ⁻³ , 55 °C, 24 h				
	μg (Al ³⁺) cm ⁻²	1,1017	1,1178	1,0732	1,1633
	μg (Ca ²⁺) cm ⁻²	1,6107	1,6363	1,5099	1,7678
	μg (Fe ³⁺) cm ⁻²	0,0322	0,0319	0,0265	0,0373
	μg (Mg ²⁺) cm ⁻²	0,0744	0,0877	0,0625	0,1172
	μg (Na ⁺) cm ⁻²	0,1829	0,1857	0,1403	0,2312
	ρ, g cm ⁻³	3,8540	3,8502	3,8406	3,8599
5	Eksperimentalni uvjeti: 2 mol dm ⁻³ , 40 °C, 24 h				
	μg (Al ³⁺) cm ⁻²	0,6918	0,6940	0,6589	0,7299
	μg (Ca ²⁺) cm ⁻²	0,9994	1,0035	0,9051	1,1070
	μg (Fe ³⁺) cm ⁻²	0,0017	0,0036	0,0021	0,0095
	μg (Mg ²⁺) cm ⁻²	0,0664	0,0550	0,0387	0,0740
	μg (Na ⁺) cm ⁻²	0,0951	0,0889	0,0533	0,1245
	ρ, g cm ⁻³	3,8770	3,8698	3,8603	3,8795

Tablica 7.21 Verifikacija eksperimentalno i računski dobivenih vrijednosti količina otopljenih iona i gustoće iz EP-Al₂O₃ keramike pri procijenjenim optimalnim uvjetima korozije

Broj verifikacije	Odziv (EP-Al ₂ O ₃)	Eksperimentalne vrijednosti	Predviđene vrijednosti	Donja granica očekivane vrijednosti (95 %)	Gornja granica očekivane vrijednosti (95 %)
1	Eksperimentalni uvjeti: 0,5 mol dm⁻³, 25 °C, 24 h, poželjnost 91 %				
	μg (Al ³⁺) cm ⁻²	0,5117	0,6946	0,6487	0,7421
	μg (Ca ²⁺) cm ⁻²	0,7244	0,9702	0,8440	1,1051
	μg (Fe ³⁺) cm ⁻²	0,0125	0,0027	0,0050	0,0104
	μg (Mg ²⁺) cm ⁻²	0,0463	0,0295	0,0133	0,0520
	μg (Na ⁺) cm ⁻²	0,0579	0,0679	0,0097	0,1260
	ρ, g cm ⁻³	3,8680	3,8757	3,8630	3,8882
2	Eksperimentalni uvjeti: 2 mol dm⁻³, 40 °C, 24 h, poželjnost 87 %				
	μg (Al ³⁺) cm ⁻²	0,6918	0,6940	0,6589	0,7299
	μg (Ca ²⁺) cm ⁻²	0,9994	1,0035	0,9051	1,1070
	μg (Fe ³⁺) cm ⁻²	0,0017	0,0036	0,0021	0,0095
	μg (Mg ²⁺) cm ⁻²	0,0664	0,0550	0,0387	0,0740
	μg (Na ⁺) cm ⁻²	0,0951	0,0889	0,0533	0,1245
	ρ, g cm ⁻³	3,8660	3,8699	3,8603	3,8795

Tablica 7.22 Verifikacija eksperimentalno i računski dobivenih vrijednosti količina otopljenih iona i gustoće iz MP-Al₂O₃ keramike pri procijenjenim optimalnim uvjetima korozije

Broj verifikacije	Odziv (MP-Al ₂ O ₃)	Eksperimentalne vrijednosti	Predviđene vrijednosti	Donja granica očekivane vrijednosti (95 %)	Gornja granica očekivane vrijednosti (95 %)
1	Eksperimentalni uvjeti: 0,5 mol dm⁻³, 25 °C, 24 h, poželjnost 96 %				
	μg (Al ³⁺) cm ⁻²	0,1571	0,1741	0,1502	0,2018
	μg (Ca ²⁺) cm ⁻²	0,2783	0,1664	0,1486	0,1862
	μg (Fe ³⁺) cm ⁻²	0,0026	0,0042	0,0040	0,0045
	μg (Mg ²⁺) cm ⁻²	0,0206	0,0333	0,0323	0,0343
	μg (Na ⁺) cm ⁻²	0,1084	0,1975	0,1862	0,2099
	ρ, g cm ⁻³	3,8150	3,8053	3,7878	3,8228
2	Eksperimentalni uvjeti: 0,5 mol dm⁻³, 40 °C, 24 h, poželjnost 88 %				
	μg (Al ³⁺) cm ⁻²	0,3099	0,3206	0,2857	0,3597
	μg (Ca ²⁺) cm ⁻²	0,1007	0,1017	0,0918	0,1104
	μg (Fe ³⁺) cm ⁻²	0,0057	0,0057	0,0055	0,0059
	μg (Mg ²⁺) cm ⁻²	0,0376	0,0375	0,0366	0,0385
	μg (Na ⁺) cm ⁻²	0,2497	0,2473	0,2346	0,2612
	ρ, g cm ⁻³	3,7750	3,7876	3,7746	3,8006

Tablica 7.23 Verifikacija eksperimentalno i računski dobivenih vrijednosti količina otopljenih iona i gustoće MP-Al₂O₃ keramike pri proizvoljno odabranim uvjetima korozije

Broj verifikacije	Odziv (MP-Al ₂ O ₃)	Eksperimentalne vrijednosti	Predviđene vrijednosti	Donja granica očekivane vrijednosti (95 %)	Gornja granica očekivane vrijednosti (95 %)
1	Eksperimentalni uvjeti: 0,5 mol dm ⁻³ , 25 °C, 132 h				
	μg (Al ³⁺) cm ⁻²	0,4019	0,4019	0,3519	0,4589
	μg (Ca ²⁺) cm ⁻²	0,6177	0,6177	0,5632	0,6775
	μg (Fe ³⁺) cm ⁻²	0,0077	0,0077	0,0073	0,0081
	μg (Mg ²⁺) cm ⁻²	0,0672	0,0674	0,0655	0,0694
	μg (Na ⁺) cm ⁻²	0,3961	0,4110	0,3880	0,4362
	ρ, g cm ⁻³	3,8090	3,8025	3,7895	3,8154
2	Eksperimentalni uvjeti: 0,5 mol dm ⁻³ , 40 °C, 240 h				
	μg (Al ³⁺) cm ⁻²	0,7630	0,7375	0,6574	0,8274
	μg (Ca ²⁺) cm ⁻²	0,7308	0,7308	0,6663	0,8016
	μg (Fe ³⁺) cm ⁻²	0,0146	0,0145	0,0136	0,0155
	μg (Mg ²⁺) cm ⁻²	0,0997	0,0990	0,0951	0,1032
	μg (Na ⁺) cm ⁻²	0,8924	0,8762	0,7939	0,9721
	ρ, g cm ⁻³	3,776	3,7771	3,7641	3,7901
3	Eksperimentalni uvjeti: 1,25 mol dm ⁻³ , 25 °C, 240 h				
	μg (Al ³⁺) cm ⁻²	1,9180	1,8327	1,6335	2,0561
	μg (Ca ²⁺) cm ⁻²	0,9903	1,0087	0,9312	1,0928
	μg (Fe ³⁺) cm ⁻²	0,0288	0,0288	0,0262	0,0318
	μg (Mg ²⁺) cm ⁻²	0,2527	0,2552	0,2393	0,2727
	μg (Na ⁺) cm ⁻²	1,4400	1,4400	1,2594	1,6625
	ρ, g cm ⁻³	3,783	3,7884	3,7754	3,8013
4	Eksperimentalni uvjeti: 1,25 mol dm ⁻³ , 55 °C, 24 h				
	μg (Al ³⁺) cm ⁻²	1,3526	1,2924	1,1520	1,4500
	μg (Ca ²⁺) cm ⁻²	0,5823	0,5931	0,5475	0,6426
	μg (Fe ³⁺) cm ⁻²	0,0185	0,0185	0,0171	0,0200
	μg (Mg ²⁺) cm ⁻²	0,1952	0,1969	0,1861	0,2088
	μg (Na ⁺) cm ⁻²	1,0142	1,0142	0,9058	1,1433
	ρ, g cm ⁻³	3,784	3,7786	3,76565	3,7916
5	Eksperimentalni uvjeti: 2 mol dm ⁻³ , 40 °C, 24 h				
	μg (Al ³⁺) cm ⁻²	1,6905	1,6339	1,4564	1,8331
	μg (Ca ²⁺) cm ⁻²	1,6879	1,6879	1,5389	1,8514
	μg (Fe ³⁺) cm ⁻²	0,0245	0,0247	0,0228	0,0269
	μg (Mg ²⁺) cm ⁻²	0,6627	0,6524	0,5892	0,7264
	μg (Na ⁺) cm ⁻²	1,4146	1,4478	1,2765	1,6562
	ρ, g cm ⁻³	3,778	3,7769	3,7639	3,7898

7.5.2. Optimiranje parametara korozije u svrhu dobivanja minimalnih stupnjeva otapanja iona iz Al₂O₃ keramike u nitratnoj kiselini

Procijenjeni optimalni uvjeti korozije za postizanje minimalnih stupnjeva otapanja iona iz EP-Al₂O₃ keramike u nitratnoj kiselini, uz jednaki stupanj značajnosti stupnjeva otapanja svih iona, su: 2 mol dm⁻³ HNO₃, 25 °C, 24 h pri poželjnosti od 99 %, s time da se mogu uzeti u obzir i sljedeći uvjeti: 1,25 mol dm⁻³ HNO₃, 25 °C, 24 h pri poželjnosti od 98 % (slika 7.56). Pri najnižoj temperaturi i najkraćem vremenu izlaganja konvencionalno sinterirane keramike, više koncentracije nitratne kiseline (1,25 - 2 mol dm⁻³ HNO₃) povoljnije utječu na niže stupnjeve otapanja iona tj. na otpornost na koroziju EP-Al₂O₃ keramike.

Procijenjeni optimalni uvjeti korozije za postizanje minimalnih stupnjeva otapanja iona MP-Al₂O₃ keramike u nitratnoj kiselini (uz jednaki stupanj značajnosti stupnjeva otapanja svih iona) su: 0,5 mol dm⁻³ HNO₃, 40 °C, 24 h pri poželjnosti od 99 % (slika 7.57). Također, niže stupnjeve otapanja je moguće postići i pri 0,5 mol dm⁻³ HNO₃, 25 °C, 24 h pri poželjnosti od 97 %.

Minimalno vrijeme izlaganja i niže temperature nitratne kiseline doprinose nižim stupnjevima otapanja iona iz Al₂O₃ keramike sinterirane konvencionalno i nekonvencionalno. Međutim, više koncentracije nitratne kiseline uzrokuju niže stupnjeve otapanja EP-Al₂O₃ keramike, za razliku od MP-Al₂O₃ keramike, kod koje više koncentracije HNO₃ uzrokuju više stupnjeve otapanja iona u promatranom eksperimentalnom prostoru.

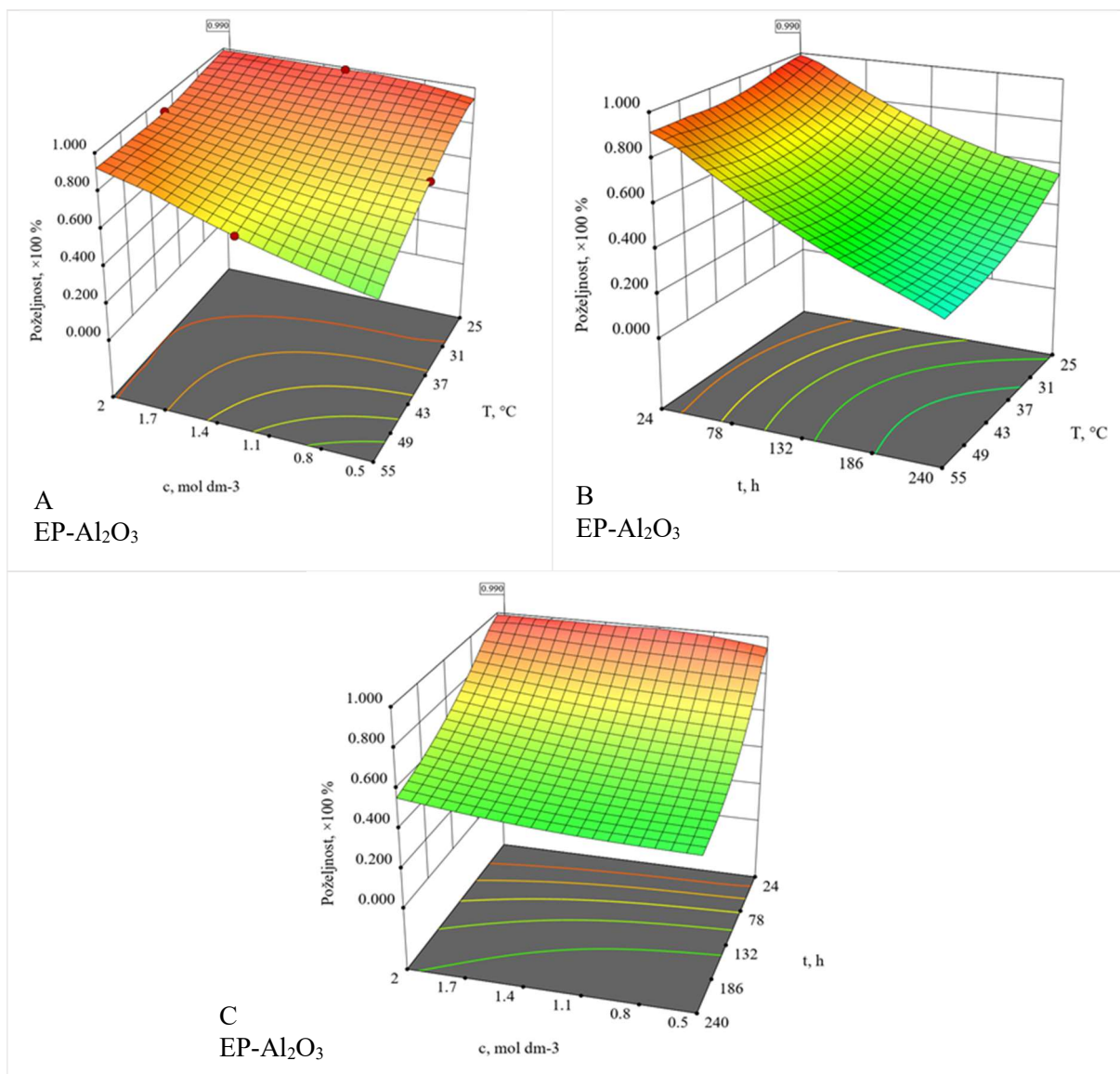
Procijenjeni optimalni uvjeti za postizanje minimalnih stupnjeva otapanja keramike u nitratnoj kiselini su za EP-Al₂O₃ keramiku 2 mol dm⁻³ HNO₃, 25 °C, 24 h, a za MP-Al₂O₃ keramiku 0,5 mol dm⁻³ HNO₃, 25 °C, 24 h.

Verifikacija eksperimentalno i računski dobivenih vrijednosti stupnjeva otapanja iona je provedena pri proizvoljno odabranim uvjetima korozije keramike sinterirane u električnoj peći (EP-Al₂O₃) (tablica 7.24). Spomenuta verifikacija je provedena također i pri procijenjenim optimalnim uvjetima korozije EP-Al₂O₃ keramike (tablica 7.25).

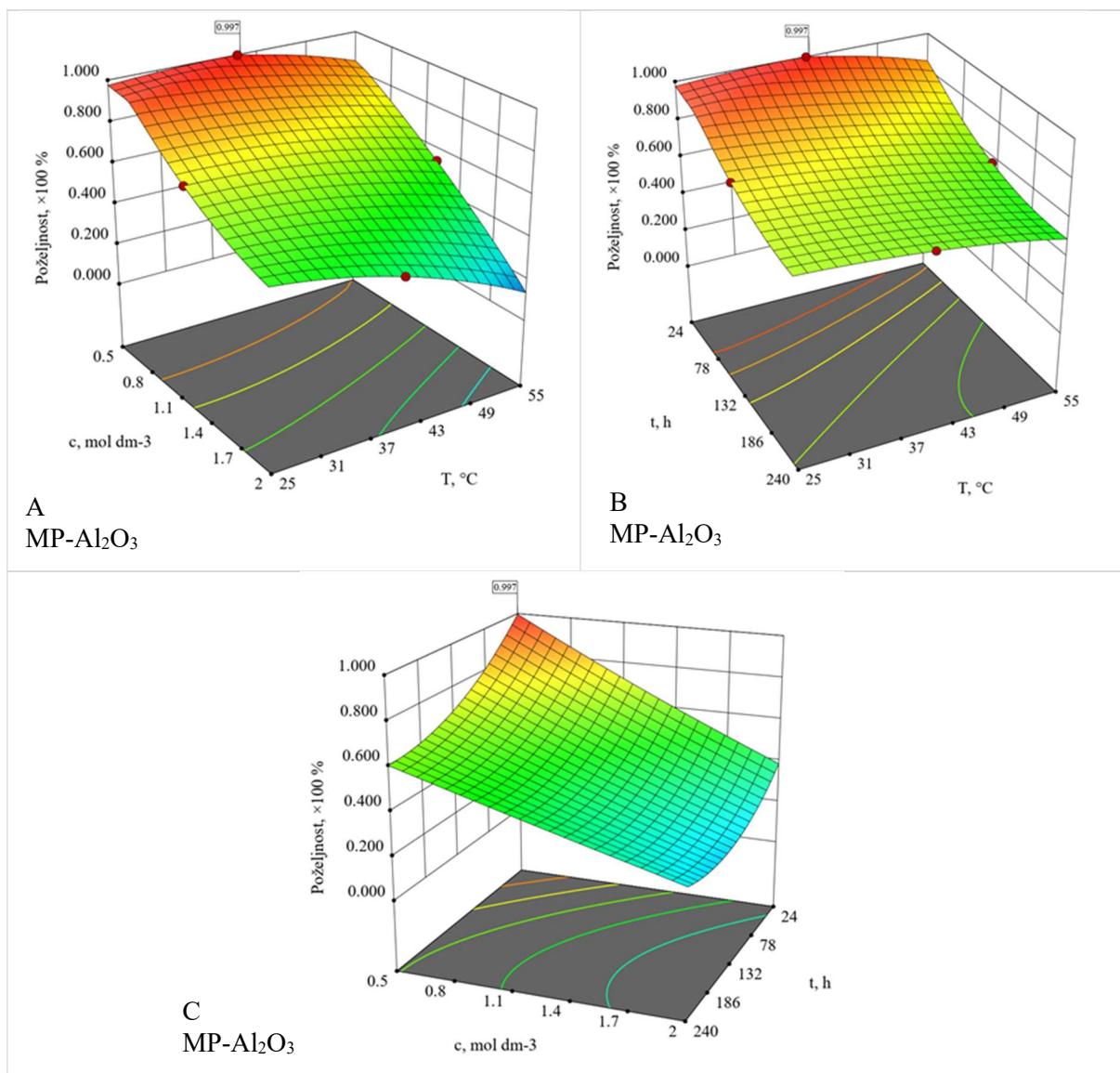
Verifikacija eksperimentalno i računski dobivenih vrijednosti stupnjeva otapanja iona iz keramike sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP-Al₂O₃) pri proizvoljno odabranim uvjetima korozije je prikazana u tablici 7.27, a pri procijenjenim optimalnim uvjetima korozije u tablici 7.26.

Eksperimentalne i predviđene vrijednosti promatranih odziva se pri navedenim uvjetima nalaze unutar gornje i donje granice njihove očekivane vrijednosti (unutar 95 %), osim pri uvjetima pokusa 2 mol dm⁻³ HNO₃, 25 °C, 24 h za postizanje optimalnih stupnjeva otapanja iona Mg²⁺ iz EP-Al₂O₃ keramike. Izvan 95 % očekivanih vrijednosti se nalaze stupnjevi otapanja iona

Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ i Fe^{3+} iz MP- Al_2O_3 keramike pri $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ HNO_3 , $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 24 h. Navedeni parametri su vrhovi eksperimentalnog prostora koji nisu obuhvaćeni Box-Behnken planom pokusa. Uzimajući u obzir da se ostale točke verifikacije poklapaju s vrijednostima dobivenim regresijskim modelima, može se smatrati kako su odzivne funkcije dobro definirane.



Slika 7.56 Funkcija poželjnosti stupnjeva otapanja iona Al_2O_3 keramike sinterirane u električnoj peći (EP- Al_2O_3) u ovisnosti o (A) koncentraciji HNO_3 i temperaturi pri konstantnom vremenu 24 h, (B) temperaturi i vremenu pri konstantnoj koncentraciji HNO_3 2 mol dm^{-3} , (C) koncentraciji HNO_3 i vremenu pri konstantnoj temperaturi $25 \text{ }^\circ\text{C}$



Slika 7.57 Funkcija poželjnosti stupnjeva otapanja iona Al₂O₃ keramike sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP-Al₂O₃) u ovisnosti o (A) koncentraciji HNO₃ i temperaturi pri konstantnom vremenu 24 h, (B) temperaturi i vremenu pri konstantnoj koncentraciji HNO₃ 0,5 mol dm⁻³, (C) koncentraciji HNO₃ i vremenu pri konstantnoj temperaturi 40 °C

Tablica 7.24 Verifikacija eksperimentalno i računski dobivenih vrijednosti stupnjeva otapanja EP-Al₂O₃ keramike pri proizvoljno odabranim uvjetima korozije

Broj verifikacije	Odziv (EP-Al ₂ O ₃)	Eksperimentalne vrijednosti	Predviđene vrijednosti	Donja granica očekivane vrijednosti (95 %)	Gornja granica očekivane vrijednosti (95 %)
1	Eksperimentalni uvjeti: 0,5 mol dm ⁻³ , 25 °C, 132 h				
	$\chi(\text{Al}^{3+}) \times 10^{-3}$	0,004	0,004	0,004	0,004
	$\chi(\text{Ca}^{2+}) \times 10^{-3}$	21,100	21,370	19,605	23,212
	$\chi(\text{Fe}^{3+}) \times 10^{-3}$	0,485	0,505	0,429	0,580
	$\chi(\text{Mg}^{2+}) \times 10^{-3}$	0,871	0,863	0,668	1,083
	$\chi(\text{Na}^+) \times 10^{-3}$	1,001	1,092	0,897	1,286
2	Eksperimentalni uvjeti: 0,5 mol dm ⁻³ , 40 °C, 240 h				
	$\chi(\text{Al}^{3+}) \times 10^{-3}$	0,006	0,006	0,006	0,006
	$\chi(\text{Ca}^{2+}) \times 10^{-3}$	39,918	33,070	31,179	35,019
	$\chi(\text{Fe}^{3+}) \times 10^{-3}$	0,704	0,690	0,614	0,765
	$\chi(\text{Mg}^{2+}) \times 10^{-3}$	1,963	2,150	1,894	2,429
	$\chi(\text{Na}^+) \times 10^{-3}$	2,895	2,814	2,664	29,652
3	Eksperimentalni uvjeti: 1,25 mol dm ⁻³ , 25 °C, 240 h				
	$\chi(\text{Al}^{3+}) \times 10^{-3}$	0,005	0,005	0,005	0,006
	$\chi(\text{Ca}^{2+}) \times 10^{-3}$	26,803	27,149	25,437	28,916
	$\chi(\text{Fe}^{3+}) \times 10^{-3}$	0,314	0,308	0,238	0,378
	$\chi(\text{Mg}^{2+}) \times 10^{-3}$	1,149	1,030	0,816	1,269
	$\chi(\text{Na}^+) \times 10^{-3}$	1,883	1,775	1,582	1,967
4	Eksperimentalni uvjeti: 1,25 mol dm ⁻³ , 55 °C, 24 h				
	$\chi(\text{Al}^+) \times 10^{-3}$	0,003	0,003	0,003	0,003
	$\chi(\text{Ca}^{2+}) \times 10^{-3}$	17,680	17,961	16,574	19,404
	$\chi(\text{Fe}^{3+}) \times 10^{-3}$	0,402	0,408	0,338	0,478
	$\chi(\text{Mg}^{2+}) \times 10^{-3}$	0,436	0,515	0,367	0,688
	$\chi(\text{Na}^+) \times 10^{-3}$	0,773	0,785	0,593	0,978
5	Eksperimentalni uvjeti: 2 mol dm ⁻³ , 40 °C, 24 h				
	$\chi(\text{Al}^{3+}) \times 10^{-3}$	0,002	0,002	0,002	0,002
	$\chi(\text{Ca}^{2+}) \times 10^{-3}$	10,970	11,015	9,935	12,151
	$\chi(\text{Fe}^{3+}) \times 10^{-3}$	0,022	0,036	0,040	0,111
	$\chi(\text{Mg}^{2+}) \times 10^{-3}$	0,390	0,322	0,227	0,434
	$\chi(\text{Na}^+) \times 10^{-3}$	0,402	0,376	0,225	0,526

Tablica 7.25 Verifikacija eksperimentalno i računski dobivenih vrijednosti stupnjeva otapanja iona iz EP-Al₂O₃ keramike pri procijenjenim optimalnim uvjetima korozije

Broj verifikacije	Odziv (EP-Al ₂ O ₃)	Eksperimentalne vrijednosti	Predviđene vrijednosti	Donja granica očekivane vrijednosti (95 %)	Gornja granica očekivane vrijednosti (95 %)
Eksperimentalni uvjeti: 2 mol dm⁻³, 25 °C, 24 h, poželjnost: 99 %					
1	$\chi(\text{Al}^{3+}) \times 10^{-3}$	0,0013	0,0014	0,0013	0,0015
	$\chi(\text{Ca}^{2+}) \times 10^{-3}$	7,0427	7,1055	5,9828	8,3246
	$\chi(\text{Fe}^{3+}) \times 10^{-3}$	0,0441	0,0786	0,0202	0,1774
	$\chi(\text{Mg}^{2+}) \times 10^{-3}$	0,3029	0,1386	0,0557	0,2585
	$\chi(\text{Na}^+) \times 10^{-3}$	0,2957	0,3022	0,0562	0,5482
Eksperimentalni uvjeti: 1,25 mol dm⁻³, 25 °C, 24 h, poželjnost: 98 %					
2	$\chi(\text{Al}^{3+}) \times 10^{-3}$	0,0014	0,0013	0,0012	0,0014
	$\chi(\text{Ca}^{2+}) \times 10^{-3}$	7,3882	6,9022	6,0529	7,8073
	$\chi(\text{Fe}^{3+}) \times 10^{-3}$	0,0889	0,0549	0,0152	0,1250
	$\chi(\text{Mg}^{2+}) \times 10^{-3}$	0,2622	0,3028	0,1923	0,4383
	$\chi(\text{Na}^+) \times 10^{-3}$	0,2741	0,1656	0,0266	0,3579

Tablica 7.26 Verifikacija eksperimentalno i računski dobivenih vrijednosti stupnjeva otapanja iona iz MP-Al₂O₃ keramike pri procijenjenim optimalnim uvjetima korozije

Broj verifikacije	Odziv (MP-Al ₂ O ₃)	Eksperimentalne vrijednosti	Predviđene vrijednosti	Donja granica očekivane vrijednosti (95 %)	Gornja granica očekivane vrijednosti (95 %)
Eksperimentalni uvjeti: 0,5 mol dm⁻³, 40 °C, 24 h, poželjnost: 99 %					
1	$\chi(\text{Al}^{3+}) \times 10^{-3}$	0,0010	0,0010	0,0010	0,0011
	$\chi(\text{Ca}^{2+}) \times 10^{-3}$	1,1423	1,1428	1,0419	1,2534
	$\chi(\text{Fe}^{3+}) \times 10^{-3}$	0,0737	0,0734	0,0705	0,0764
	$\chi(\text{Mg}^+) \times 10^{-3}$	0,2285	0,2309	0,2128	0,2507
	$\chi(\text{Na}^+) \times 10^{-3}$	1,0916	1,0816	1,0257	1,1422
Eksperimentalni uvjeti: 0,5 mol dm⁻³, 25 °C, 24 h, poželjnost: 97 %					
2	$\chi(\text{Al}^{3+}) \times 10^{-3}$	0,0005	0,0005	0,0005	0,0006
	$\chi(\text{Ca}^{2+}) \times 10^{-3}$	3,1567	1,8884	1,6871	2,1138
	$\chi(\text{Fe}^{3+}) \times 10^{-3}$	0,0336	0,0552	0,0527	0,0580
	$\chi(\text{Mg}^{2+}) \times 10^{-3}$	0,1252	0,1471	0,1318	0,1642
	$\chi(\text{Na}^+) \times 10^{-3}$	0,4739	0,8637	0,8142	0,9178

Tablica 7.27 Verifikacija eksperimentalno i računski dobivenih vrijednosti stupnjeva otapanja MP-Al₂O₃ keramike pri proizvoljno odabranim uvjetima korozije

Broj verifikacije	Odziv (MP-Al ₂ O ₃)	Eksperimentalne vrijednosti	Predviđene vrijednosti	Donja granica očekivane vrijednosti (95 %)	Gornja granica očekivane vrijednosti (95 %)
1	Eksperimentalni uvjeti: 0,5 mol dm ⁻³ , 25 °C, 132 h				
	$\chi(\text{Al}^{3+}) \times 10^{-3}$	0,0012	0,0012	0,0011	0,0014
	$\chi(\text{Ca}^{2+}) \times 10^{-3}$	7,0096	7,0094	6,3908	7,6883
	$\chi(\text{Fe}^{3+}) \times 10^{-3}$	0,0992	0,0997	0,0952	0,1046
	$\chi(\text{Mg}^{2+}) \times 10^{-3}$	0,4080	0,4030	0,3720	0,4383
	$\chi(\text{Na}^+) \times 10^{-3}$	1,7323	1,7973	1,6966	1,9074
2	Eksperimentalni uvjeti: 0,5 mol dm ⁻³ , 40 °C, 240 h				
	$\chi(\text{Al}^{3+}) \times 10^{-3}$	0,0023	0,0022	0,0020	0,0025
	$\chi(\text{Ca}^{2+}) \times 10^{-3}$	8,2927	8,2927	7,5607	9,0956
	$\chi(\text{Fe}^{3+}) \times 10^{-3}$	0,1893	0,1879	0,1764	0,2005
	$\chi(\text{Mg}^{2+}) \times 10^{-3}$	0,6049	0,6112	0,5630	0,6634
	$\chi(\text{Na}^+) \times 10^{-3}$	3,9021	3,8315	3,4715	4,2505
3	Eksperimentalni uvjeti: 1,25 mol dm ⁻³ , 25 °C, 240 h				
	$\chi(\text{Al}^{3+}) \times 10^{-3}$	0,0059	0,0056	0,0050	0,0063
	$\chi(\text{Ca}^{2+}) \times 10^{-3}$	11,2371	11,4463	10,5659	12,4001
	$\chi(\text{Fe}^{3+}) \times 10^{-3}$	0,3721	0,3721	0,3387	0,4108
	$\chi(\text{Mg}^{2+}) \times 10^{-3}$	1,5334	1,5178	1,3983	1,6475
	$\chi(\text{Na}^+) \times 10^{-3}$	6,2967	6,2968	5,5070	7,2694
4	Eksperimentalni uvjeti: 1,25 mol dm ⁻³ , 55 °C, 24 h				
	$\chi(\text{Al}^{3+}) \times 10^{-3}$	0,0041	0,0039	0,0035	0,0045
	$\chi(\text{Ca}^{2+}) \times 10^{-3}$	6,6075	6,7306	6,2129	7,2914
	$\chi(\text{Fe}^{3+}) \times 10^{-3}$	0,2383	0,2383	0,2209	0,2579
	$\chi(\text{Mg}^{2+}) \times 10^{-3}$	1,1849	1,1728	1,0805	1,2730
	$\chi(\text{Na}^+) \times 10^{-3}$	4,4346	4,4346	3,9606	4,9992
5	Eksperimentalni uvjeti: 2 mol dm ⁻³ , 40 °C, 24 h				
	$\chi(\text{Al}^{3+}) \times 10^{-3}$	0,0052	0,0050	0,0045	0,0056
	$\chi(\text{Ca}^{2+}) \times 10^{-3}$	19,1529	19,1529	17,4622	21,0072
	$\chi(\text{Fe}^{3+}) \times 10^{-3}$	0,3161	0,3193	0,2941	0,3478
	$\chi(\text{Mg}^{2+}) \times 10^{-3}$	4,0215	4,0629	3,7431	4,4101
	$\chi(\text{Na}^+) \times 10^{-3}$	6,1856	6,3309	5,5816	7,2417

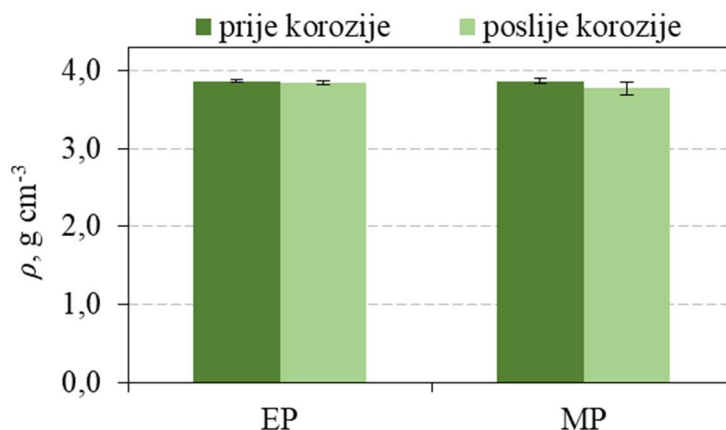
7.6. Svojstva keramike nakon ispitivanja otpornosti na koroziju

Nakon utvrđivanja utjecaja metoda konvencionalnog i nekonvencionalnog sinteriranja na morfološka i mehanička svojstva keramike, provedena je analiza utjecaja kiselog korozivnog medija na njenu gustoću i tvrdoću.

Uslijed ispitivanja otpornosti na koroziju mjerena je masa uzoraka na analitičkoj vagi s točnošću od 10⁻⁵ g. Masa uzoraka se nije značajno promijenila nakon korozije.

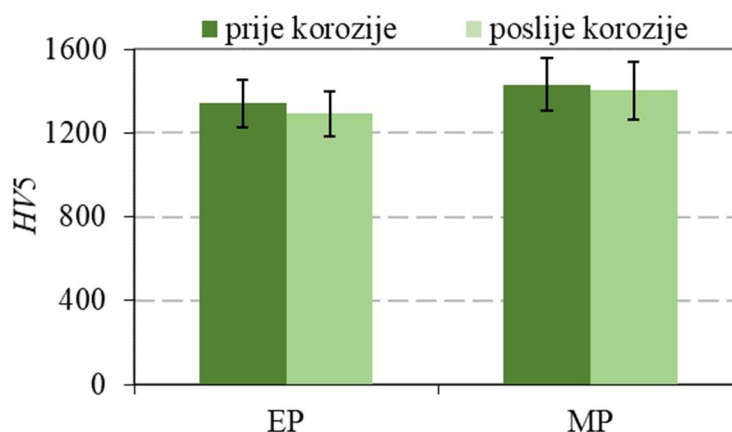
Slika 7.58 prikazuje vrijednosti gustoće Al₂O₃ keramike sinterirane u električnoj peći (EP) i hibridnoj mikrovalnoj peći (MP) prije i poslije ispitivanja korozijske otpornosti u 2 mol dm⁻³

otopini HNO_3 pri $55\text{ }^\circ\text{C}$ nakon 10 dana. Vrijednosti gustoće sinterirane keramike se nisu značajno promjenile u zadanim uvjetima. MP- Al_2O_3 uzorci su prije ispitivanja otpornosti na koroziju imali višu relativnu poroznost, u odnosu na EP- Al_2O_3 uzorke.



Slika 7.58 Usporedba vrijednosti gustoće Al_2O_3 keramike sinterirane u električnoj (EP) i hibridnoj mikrovalnoj peći (MP) prije i poslije ispitivanja kemijske postojanosti 10 dana u 2 mol dm^{-3} HNO_3 pri $55\text{ }^\circ\text{C}$ (srednje vrijednosti i standardno odstupanje)

Iz rezultata dobivenih mjerenjem tvrdoće prema metodi Vickers (HV_5) (slika 7.59) može se zaključiti kako se vrijednosti tvrdoće uzoraka Al_2O_3 keramike sinterirane u električnoj (EP) i hibridnoj mikrovalnoj peći (MP) nisu značajnije promjenile nakon izlaganja korozivnom mediju, što je u skladu s literaturnim podacima [188, 189].



Slika 7.59 Usporedba vrijednosti tvrdoće (HV_5) Al_2O_3 keramike sinterirane u električnoj (EP) i hibridnoj mikrovalnoj peći (MP) prije i poslije ispitivanja korozijske otpornosti u 2 mol dm^{-3} HNO_3 pri $55\text{ }^\circ\text{C}$ (srednje vrijednosti i standardno odstupanje)

8. ZAKLJUČAK

U radu je ispitan utjecaj konvencionalnog sinteriranja u električnoj peći i nekonvencionalnog sinteriranja u hibridnoj mikrovalnoj peći na mikrostrukturu, mehanička svojstva i kemijsku postojanost visokočiste aluminijske oksidne (Al_2O_3) keramike. Težište rada je bilo na optimiranju otpornosti na koroziju Al_2O_3 keramike sinterirane konvencionalnom (EP- Al_2O_3) i nekonvencionalnom metodom (MP- Al_2O_3) u uvjetima djelovanja kiselog medija i povišenih temperatura.

Iz provedene karakterizacije početnog praha i granulata zaključuje se sljedeće:

- Početni prah (sirovina) sadrži 99,8345 % Al_2O_3 , a ostatak (ukupno 0,1655 %) su nečistoće (CaO , Fe_2O_3 , Na_2O i SiO_2) i pomoćno sredstvo za sinteriranje MgO .
- Rendgenskom difrakcijom na prahu (PXRD) utvrđena je prisutnost samo jedne faze u početnom prahu i granulatu, a to je $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Iz karakterizacije mikrostrukture i ispitivanja mehaničkih svojstava sinteriranih uzoraka proizlaze sljedeći zaključci:

- Konvencionalno sinterirani uzorci (EP- Al_2O_3) imaju nešto veće linearno skupljanje (radijalno i aksijalno) te gustoću u odnosu na nekonvencionalno sinterirane (MP- Al_2O_3) uzorke. Veće rasipanje rezultata dimenzija i gustoće je prisutno kod MP- Al_2O_3 keramike u odnosu na EP- Al_2O_3 keramiku.
- Niža relativna gustoća, a time i viša prisutnost pora u strukturi dobivena je kod MP- Al_2O_3 uzoraka u odnosu na EP- Al_2O_3 uzorke. Relativna poroznost EP- Al_2O_3 keramike iznosi 3,1 %, a MP- Al_2O_3 keramike 5,1 %.
- SEM snimke prijelomne površine i površine keramografski pripremljenih uzoraka jasno pokazuju sitnija zrna i sitnije pore MP- Al_2O_3 uzoraka, za razliku od EP- Al_2O_3 keramike čija zrna su veća, a prisutne su i veće pore.
- Vrijednost tvrdoće prema metodi Vickers uzoraka Al_2O_3 keramike sinterirane konvencionalno i nekonvencionalno smanjuje se s povećanjem primijenjenog opterećenja, što znači da oba uzorka podliježu normalnom utjecaju opterećenja na tvrdoću.
- Tvrdoća prema metodi Vickers pri svim korištenim opterećenjima je viša za MP- Al_2O_3 keramiku u odnosu na EP- Al_2O_3 keramiku, najvjerojatnije zbog finije strukture MP- Al_2O_3 keramike.

- Lomna žilavost (K_{Ic}) MP-Al₂O₃ keramike (5,68-7,32 MPa m^{1/2}) je viša od EP-Al₂O₃ keramike (4,52-5,44 MPa m^{1/2}).
- Niži indeks krhkosti (B_i) je dobiven za MP-Al₂O₃ keramiku (2,43-3,13 μm^{-1/2}) u odnosu na EP-Al₂O₃ keramiku (3,11-3,74 μm^{-1/2}).

Iz provedenih ispitivanja kemijske postojanosti zaključuje se slijedeće:

- S vremenom izlaganja EP-Al₂O₃ i MP-Al₂O₃ keramike u nitratnoj kiselini i porastom temperature rasla je količina svih eluiranih iona te stupnjevi otapanja.
- Porastom koncentracije nitratne kiseline smanjivala se količina eluiranih iona iz EP-Al₂O₃ keramike, kao i stupnjevi otapanja svakog pojedinog iona.
- Porastom koncentracije nitratne kiseline rasla je količina eluiranih iona iz MP-Al₂O₃ keramike, kao i stupnjevi otapanja svakog pojedinog iona.
- Neovisno o primijenjenoj metodi sinteriranja, stupnjevi otapanja su, od najvećeg prema najmanjem: Ca > Na > Mg > Fe > Al.
- Najviša konstanta brzine korozije (0,34 μg² cm⁻⁴ h⁻¹) za EP-Al₂O₃ uzorke je dobivena pri najvišoj temperaturi (55 °C) i najnižoj koncentraciji (0,5 mol dm⁻³) nitratne kiseline, a za MP-Al₂O₃ keramiku (10,07 μg² cm⁻⁴ h⁻¹) pri najvišoj temperaturi (55 °C) i najvišoj koncentraciji (2 mol dm⁻³) HNO₃.
- S porastom koncentracije otopine nitratne kiseline smanjivala se energija aktivacije korozije EP-Al₂O₃ keramike, međutim s porastom koncentracije HNO₃ rasla je energija aktivacije korozije MP-Al₂O₃ keramike.
- Općenito, može se zaključiti da korozija Al₂O₃ keramike sinterirane s obje metode pokazuje dobru kemijsku postojanost u ispitanim uvjetima. Korozija se uglavnom može pripisati otapanju CaO, MgO, Na₂O i Fe₂O₃ dok je otapanje aluminija iz Al₂O₃ beznačajno u usporedbi s ostalim komponentama. Dobiveni rezultati posljedica su razdiobe komponenata (nečistoće, pomoćna sredstva za sinteriranje) u aluminijskoj oksidnoj keramici.

Iz statističke analize ispitivanja kemijske postojanosti prema Box-Behnken planu pokusa zaključuje se sljedeće:

- Na temelju rezultata ispitivanja i provedene regresijske analize postavljeni su matematički modeli za optimiranje otpornosti na koroziju visokočiste Al₂O₃ keramike kojima su obuhvaćeni utjecaji postupaka sinteriranja, koncentracija nitratne kiseline, vremena izlaganja i temperatura na količine otopljenih iona i gustoće te stupnjeve otapanja iona iz

konvencionalno i nekonvencionalno sinterirane keramike. Za određivanje optimalnih uvjeta je primijenjena funkcija poželjnosti.

- Visokočista EP-Al₂O₃ keramika, s većim kristalnim zrnima i porama te manjom relativnom poroznošću, pokazuje bolju otpornost na koroziju pri višim temperaturama i koncentracijama HNO₃. Međutim, pri nižim temperaturama i nižim koncentracijama HNO₃ kemijski je postojanija MP-Al₂O₃ keramika koja sadrži sitnija zrna i pore te višu relativnu poroznost.
- Procijenjeni optimum za postizanje minimalnih količina eluiranih iona i zadržavanje gustoće (postignute nakon sinteriranja keramike) tijekom izlaganja nitratnoj kiselini u promatranom eksperimentalnom prostoru za EP-Al₂O₃ i MP-Al₂O₃ keramiku su: 0,5 mol dm⁻³ HNO₃, 25 °C, 24 h.
- Procijenjeni optimum za postizanje minimalnih stupnjeva otapanja iona keramike u nitratnoj kiselini, u promatranom eksperimentalnom prostoru provedenog istraživanja za EP-Al₂O₃ keramiku su pri koncentracijama HNO₃ od 1,25 mol dm⁻³ do 2 mol dm⁻³, pri 25 °C kroz 24 h, a za MP-Al₂O₃ keramiku pri 0,5 mol dm⁻³ HNO₃ i temperaturama od 25 °C do 40 °C kroz 24 h.
- Dominantni mehanizam korozije ispitivane keramike sinterirane objema metodama je interkristalna korozija.
- Kiseli korozivni medij nije bitno utjecao na tvrdoću visokočiste Al₂O₃ keramike tj. MP-Al₂O₃ keramika je imala višu tvrdoću od EP-Al₂O₃ keramike i nakon izlaganja korozivnom mediju.
- Niske vrijednosti stupnjeva otapanja iona iz visokočiste Al₂O₃ keramike (sinterirane konvencionalnim i nekonvencionalnim postupcima) ukazuju na njenu dobru kemijsku postojanost u ispitanim uvjetima korozije.

Provedenim istraživanjima i analizom rezultata potvrđena je hipoteza rada kojoj je pretpostavljena mogućnost proizvodnje visokočiste aluminijske oksidne keramike povoljne mikrostrukture za primjenu u korozivnom kiselom mediju konvencionalnim i nekonvencionalnim postupcima sinteriranja.

Znanstveni doprinos je realiziran kroz:

- razrađen i proveden plan pokusa s ciljem vrednovanja utjecaja metode sinteriranja na kemijsku otpornost visokočiste Al₂O₃ keramike,
- razvoj matematičkog modela za procjenu parametara otpornosti na koroziju.

Mogući smjerovi nastavka istraživačkog rada jesu:

- Optimiranje parametara nekonvencionalnog sinteriranja radi postizanja gustoće keramike što bliže teorijskoj gustoći te postizanja što boljih mehaničkih i drugih svojstava keramike.
- Sustavno ispitivanje postojanosti na koroziju konvencionalno i nekonvencionalno gusto sinterirane i porozne keramike te keramičkih kompozita kroz dulji vremenski period.
- Daljnji razvoj statističkog modeliranja korozijskih procesa i određivanja optimalnih uvjeta eksperimentalnog prostora sustava „ispitni uzorak - korozivni medij“ metodom odzivnih površina radi predviđanja uvjeta pri kojima će agresivna okolina (otopine kiselina, otopine baza, taljevine itd.) što manje narušavati mehanička, optička i dr. svojstva keramike kroz dulji period.

9. POPIS LITERATURE

- [1] Vukšić M, Žmak I, Ćurković L, Ćorić D. Effect of Additives on Stability of Alumina—Waste Alumina Suspension for Slip Casting: Optimization Using Box-Behnken Design. *Materials (Basel)*. 2019;12:1–16.
- [2] Žmak I, Ćorić D, Mandić V, Ćurković L. Hardness and Indentation Fracture Toughness of Slip Cast Alumina and Alumina-Zirconia Ceramics. *Materials (Basel)*. 2020;13:1–17.
- [3] Zhang M, Chang Y, Bermejo R, Jiang G, Sun Y, Wu J, et al. Improved fracture behavior and mechanical properties of alumina textured ceramics. *Mater Lett*. 2018;221:252–255.
- [4] Frankel GS, Vienna JD, Lian J, Scully JR, Gin S, Ryan J V, et al. A comparative review of the aqueous corrosion of glasses, crystalline ceramics, and metals - review. *npj Mater Degrad*. 2018;2(1):1–17.
- [5] Wu T, Zhou J, Wu B. Effect of Y_2O_3 on acid resistance of alumina ceramic. *Ceram Int*. 2017;43(6):5102–5107.
- [6] Gutiérrez AV, Cuevas JL, Ángeles AG, Pilalua N. Addition of ceramics materials to improve the corrosion resistance of alumina refractories. *SN Appl Sci*. 2019;1(7):1–7.
- [7] Medvedovski E. Influence of corrosion and mechanical loads on advanced ceramic components. *Ceram Int*. 2013;39(3):2723–2741.
- [8] Tian Q, Dai J, Xu L, Wang X. Advance of Sintering Methods of High Purity Alumina Ceramics. *Key Eng Mater*. 2016;703:76–80.
- [9] Lóh NJ, Simão L, Jiusti J, De Noni Jr. A, Montedo ORK. Effect of temperature and holding time on the densification of alumina obtained by two-step sintering. *Ceram Int*. 2017;43(11):8269–8275.
- [10] Lóh NJ, Simão L, Faller CA, A. DNJ, Montedo ORK. A review of two-step sintering for ceramics. *Ceram Int*. 2016;42(11):12556–12572.
- [11] Oghbaei M, Mirzaee O. Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications. *J Alloys Compd*. 2010;494:175–189.
- [12] Chandrasekaran S, Ramanathan S, Basak T. Microwave material processing – a review. *Fluid Mech Transp Phenom*. 2011;58(2):1–124.
- [13] Zuo F, Saunier S, Marinel S, Chanin-Lambert P, Peillon N, Goeriot D. Investigation of the mechanism(s) controlling microwave sintering of α -alumina: Influence of the powder parameters on the grain growth, thermodynamics and densification kinetics. *J Eur Ceram Soc*. 2015;35(3):959–970.

- [14] Presenda Á, Salvador MD, Peñaranda-Foix FL, Moreno R, Borell A. Effect of microwave sintering on microstructure and mechanical properties in Y-TZP materials used for dental applications. *Ceram Int.* 2015;41(5):7125–7132.
- [15] Benavente R, Salvador MD, Martínez-Amesti A, Fernández A, Borrell A. Effect of sintering technology in β -eucryptite ceramics: Influence on fatigue life and effect of microcracks. *Mater Sci Eng A.* 2016;651:668–674.
- [16] Ćurković L, Fudurić Jelača M. Dissolution of alumina ceramics in HCl aqueous solution. *Ceram Int.* 2009;35:2041–2045.
- [17] Kurajica S, Mandić V, Ćurković L. Mullite ceramics acid corrosion kinetics as a function of gel homogeneity. *Biointerface Res Appl Chem.* 2017;7(6):2295–2299.
- [18] Ćurković L, Fudurić Jelača M, Kurajica S. Corrosion behavior of alumina ceramics in aqueous HCl and H₂SO₄ solutions. *Corros Sci.* 2008;50:872–878.
- [19] Nickol A, Wolfrum A-K, Kunz W, Michaelis A, Herrmann M. Corrosion stability of Sialon-based materials in acids and basic solutions. *Ceram Int.* 2017;43(17):15519–15524.
- [20] Hirata T, Ota S, Morimoto T. Influence of impurities in Al₂O₃ ceramics on hot corrosion resistance against molten salt. *J Eur Ceram Soc.* 2003;23:91–97.
- [21] Ashizawa H, Yoshida K. Effect of the microstructures of yttria ceramics on their plasma corrosion behavior. *Ceram Int.* 2019;45(17):21162–21167.
- [22] Hou X, Wang E, Li B, Chen J, Chou K. Corrosion behavior of porous silicon nitride ceramics in different atmospheres. *Ceram Int.* 2017;43(5):4344–4352.
- [23] Himpel G, Herrmann M, Höhn S. Comparison of the High-temperature corrosion of aluminium nitride, alumina, magnesia and zirconia ceramics by coal ashes. *Ceram Int.* 2015;41(7):8288–8298.
- [24] Schacht M, Boukis N, Dinjus E. Corrosion of alumina ceramics in acidic aqueous solutions at high temperatures and pressures. *J Mater Sci.* 2000;5:6251–6258.
- [25] Mikeska KR, Bennison SJ, Grise SL. Corrosion of ceramics in aqueous hydrofluoric acid. *J Am Ceram Soc.* 2000;83(5):1160–1164.
- [26] Baitalik S, Kayal N. Processing and properties of cordierite-silica bonded porous SiC ceramics. *Ceram Int.* 2017;43(17):14683–14692.
- [27] Filetin T, Kramer I. *Tehnička keramika – Priručnik za primjenu - prijevod djela Brevier Technische Keramik.* 2005. Zagreb. Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu.
- [28] Parikh PB. Alumina ceramics: Engineering applications and domestic market potential.

- Trans Indian Ceram Soc. 1995;54(5):179–184.
- [29] Greenwood NN, Earnshaw A. *Chemistry of the Elements*. 2. izd. 2012. Butterworth-Heinemann.
- [30] Ćurković L, Majić Renjo M, Ciglar D. Effects of cold isostatic pressing and granule size distribution on the densification of alumina ceramics. *Mater Test*. 2015;57(6):1–4.
- [31] Hrvatska enciklopedija mrežno izdanje. Korund. Leksikografski zavod Miroslav Krleža. 2020. <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=34894>. (pristupljeno 9. srpnja 2020).
- [32] Ruys A. Alumina ceramics: Biomedical and clinical applications. *Alumina Ceramics: Biomedical and Clinical Applications*. 2018;1–558.
- [33] Figiel P, Rozmus M, Smuk B. Properties of alumina ceramics obtained by conventional and non-conventional methods for sintering ceramics. *J Achiev Mater Manuf Eng*. 2011;48(1):29–34.
- [34] Milak PC, Minatto FD, De Noni A, Montedo ORK. Wear performance of alumina-based ceramics - A review of the influence of microstructure on erosive wear. *Ceramica*. 2015;61(357):88–103.
- [35] Barsoum MW. *Fundamentals of ceramics*. 2. izd. 2003. Bristol i Philadelphia. Institute of Physics Publishing.
- [36] Ćurković L, Kumić I, Grilec K. Solid particle erosion behaviour of high purity alumina ceramics. *Ceram Int*. 2011;37:29–35.
- [37] Galante R, Figueiredo-Pina CG, Serro AP. Additive manufacturing of ceramics for dental applications: A review. *Dent Mater*. 2019;35(6):825–846.
- [38] Hami HK, Abbas RF, Eltayef M, Mahdi NI. Applications of aluminum oxide and nano aluminum oxide as adsorbents: review. *Samarra J Pure Appl Sci*. 2020;2(2):19–32.
- [39] Behera PS, Sarkar R, Bhattacharyya S. Nano Alumina: A Review of the Powder Synthesis Method. *Interceram*. 2016;65(1–2):10–16.
- [40] Hrvatska enciklopedija mrežno izdanje. Aluminij. Leksikografski zavod Miroslav Krleža. 2020. <https://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=2044>. (pristupljeno 28. kolovoza 2020).
- [41] Mukhopadhyay A, Basu B. Consolidation-microstructure-property relationships in bulk nanoceramics and ceramic nanocomposites: A review. *Int Mater Rev*. 2007;52(5):257–288.
- [42] Kokubo T. *Bioceramics and their Clinical Applications*. 2008. Boca Raton. Woodhead Publishing Limited.

- [43] Stunda-Zujeva A, Irbe Z, Berzina-Cimdina L. Controlling the morphology of ceramic and composite powders obtained via spray drying – A review. *Ceram Int.* 2017;43(15):11543–11551.
- [44] Lakshmanan A. *Sintering of ceramics – new emerging techniques*. 1. izd. 2012. Rijeka. InTech.
- [45] Rahaman MN. *Ceramic Processing and Sintering*. 2. izd. 2003. Boca Raton. M. Dekker.
- [46] Ćurković L, Ljubas D, Šegota S, Bačić I. Photocatalytic degradation of Lissamine Green B dye by using nanostructured sol-gel TiO₂ films. *J Alloys Compd.* 2014;604:309–316.
- [47] Tsetsekou A, Agrafiotis C, Miliadis A. Optimization of the rheological properties of alumina slurries for ceramic processing applications Part I: Slip-casting. *J Eur Ceram Soc.* 2001;21(3):363–373.
- [48] Gonzalez-Gutierrez J, Beulke G, Emri I. Powder Injection Molding of Metal and Ceramic Parts. *Some Crit Issues Inject Molding*. 2012;(May 2014). doi:10.5772/38070.
- [49] Händle F (ur.). *Extrusion in ceramics*. 2007. Springer Science & Business Media.
- [50] Ferrage L, Bertrand G, Lenormand P, Grossin D, Ben-Nissan B. A review of the additive manufacturing (3DP) of bioceramics: Alumina, zirconia (PSZ) and hydroxyapatite. *J Aust Ceram Soc.* 2017;53(1):11–20.
- [51] Curto H, Thuault A, Jean F, Violier M, Dupont V, Hornez JC, et al. Coupling additive manufacturing and microwave sintering: A fast processing route of alumina ceramics. *J Eur Ceram Soc.* 2020;40(7):2548–2554.
- [52] Hrvatska enciklopedija mrežno izdanje. Aditivna proizvodnja. Leksikografski zavod Miroslav Krleža. 2020. <https://enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=69979>. (pristupljeno 2. kolovoza 2020).
- [53] Juste E, Petit F, Lardot V, Cambier F. Shaping of ceramic parts by selective laser melting of powder bed. *J Mater Res.* 2014;29(17):2086–2094.
- [54] Borrell A, Salvador MD. Advanced Ceramic Materials Sintered by Microwave Technology. *Sintering Technology - Method and Application*. 2018. IntechOpen: 24.
- [55] Rahaman MN. *Sintering of ceramics*. 1. izd. 2007. Boca Raton. CRC Press <https://doi.org/10.1201/b15869>.
- [56] Rybakov K, A. Olevsky E, V. Krikun E. Microwave Sintering: Fundamentals and Modeling. *J Am Ceram Soc.* 2013;96(4):1003–1020.
- [57] Putlayev V, Veresov A, Pulkin M, Soin A, Kuznetsov V. Silicon-substituted hydroxyapatite ceramics (Si-HAp): densification and grain growth through the prism of

- sintering theories. *Materwiss Werksttech.* 2006;37(6):416–421.
- [58] Wheat E, Vlasea M, Hinebaugh J, Metcalfe C. Sinter structure analysis of titanium structures fabricated via binder jetting additive manufacturing. *Mater Des.* 2018;156:167–183.
- [59] Hungria T, Galy J, Castro A. Spark plasma sintering as a useful technique to the nanostructuring of piezo-ferroelectric materials. *Adv Eng Mater.* 2009;11(8):615–631.
- [60] Rajeswari K, Hareesh US, Subasri R, Chakravarty D, Johnson R. Comparative evaluation of spark plasma (SPS), microwave (MWS), two stage sintering (TSS) and conventional sintering (CRH) on the densification and micro structural evolution of fully stabilized zirconia ceramics. *Sci Sinter.* 2010;42:259–267.
- [61] Sutharsini U, Thanahaichelvan M, Singh R. Two-Step Sintering of Ceramics. *Sintering of Functional Materials.* 2018. IntechOpen: 3–22.
- [62] Zuo F, Badev A, Saunier S, Goeriot D, Heuguet R, Marinel S. Microwave versus conventional sintering: Estimate of the apparent activation energy for densification of α -alumina and zinc oxide. *J Eur Ceram Soc.* 2014;34:3103–3110.
- [63] Zhou Y, Hirao K, Yamauchi Y, Kanzaki S. Densification and grain growth in pulse electric current sintering of alumina. *J Eur Ceram Soc.* 2004;24(12):3465–3470.
- [64] Suarez M, Fernandez A, Menendez JL, Torrecillas R, U. H, Hennicke J, et al. Challenges and Opportunities for Spark Plasma Sintering: A Key Technology for a New Generation of Materials. *Sinter Appl.* 2013. doi:10.5772/53706.
- [65] Lakshmanan A. *Sintering of Ceramics - New Emerging Techniques.* 2012. Rijeka. InTech doi:10.5772/1882.
- [66] Sutton WH. Microwave processing of ceramics-an overview. *MRS Online Proc Libr Arch.* 1992;269:3–20.
- [67] Hranjec M. Sinteze potpomognute mikrovalovima - nastavni tekst. 2017. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu: 4
- [68] Zafar S, Student MT. Microwaves in Surface Engineering. *Proceedings of STME-2013, International Conference on Smart Technologies for Mechanical Engineering.* 2013. Delhi: 1–7.
- [69] Taboršak N, Anić N, Anić K. Primjena toplinske energije mikrovalova u prehrambenoj industriji. *Mljekarstvo časopis za unaprjeđenje proizvoda i prerade mlijeka.* 1983;33(6):174–177.
- [70] Agrawal D. Microwave Sintering of Ceramics, Composites and Metallic Materials, and Melting of Glasses. *Trans Indian Ceram Soc.* 2006;65(3):129–144.

- [71] Fang ZZ. *Sintering of advanced materials - fundamentals and processes*. 1. izd. 2010. Woodhead Publishing Limited doi:10.1533/9781845699949.
- [72] Agrawal D. Microwave sintering of ceramics, composites and metal powders. *Sintering of Advanced Materials*. 2010. Woodhead Publishing: 222–248.
- [73] Chanda A, Dasgupta S, Bose S, Bandyopadhyay A. Microwave sintering of calcium phosphate ceramics. *Mater Sci Eng C*. 2009;29(4):1144–1149.
- [74] Ramesh S, Zulkifli N, Tan CY, Wong YH, Tarlochan F, Ramesh S, et al. Comparison between microwave and conventional sintering on the properties and microstructural evolution of tetragonal zirconia. *Ceram Int*. 2018;44(8):8922–8927.
- [75] Mangkonsu C, Kunio I, Bunhan L. The effect of microwave sintering on the microstructure and properties of calcium phosphate ceramic. *Procedia Chem*. 2016;19:498–504.
- [76] Vaderhobli R, Saha S. Microwave Sintering of Ceramics for Dentistry: Part 2. *Dentistry*. 2015;5(7):1–5.
- [77] Croquesel J, Paul C, Chaix J, Bouvard D. Direct microwave sintering of alumina in a single mode cavity: Magnesium doping effects. *J Eur Ceram Soc*. 2018;38(4):1841–1845.
- [78] Borrell A, Salvador MD, Peñaranda-Foix FL, Cátala-Civera JM. Microwave sintering of zirconia materials: Mechanical and microstructural properties. *Int J Appl Ceram Technol*. 2013;10(2):313–320.
- [79] Madhan M, Prabhakaran G. Microwave versus conventional sintering: microstructure and mechanical properties of Al₂O₃ – SiC ceramic composites. *Boletín la Soc Española Cerámica y Vidr*. 2019;58:14–22.
- [80] Hou M, Gao J, Yang L, Ullah E, Hu T, Guo S, et al. The role of pre-alloyed powder combined with pressure-less microwave sintering on performance of superhard materials. *J Alloys Compd*. 2020;831:154744.
- [81] Nie J, Zhou J, Huang X, Wang L, Liu G, Cheng J. Effect of TiO₂ doping on densification and mechanical properties of hydroxyapatite by microwave sintering. *Ceram Int*. 2019;45(11):13647–13655.
- [82] Tao SC, Xu JL, Yuan L, Luo JM, Zheng YF. Microstructure, mechanical properties and antibacterial properties of the microwave sintered porous Ti-3Cu alloys. *J Alloys Compd*. 2020;812:152142.
- [83] Nagaraju KVV, Kumaran S, Srinivasa Rao T. Microwave sintering of 316L stainless steel: Influence of sintering temperature and time. *Mater Today Proc*. 2019;27:2066–

2071.

- [84] Anklekar RM, Agrawal DK, Roy R. Microwave sintering and mechanical properties of PM copper steel. *Powder Metall.* 2001;44(4):355–362.
- [85] Boccaccini AR, Veronesi P, Leonelli C. Microwave processing of glass matrix composites containing controlled isolated porosity. *J Eur Ceram Soc.* 2001;21:1073–1080.
- [86] Mandal AK, Biswas K, Annapurna K. Preparation of alumino-phosphate glass by microwave radiation. *Mater Res.* 2013;28(14):1955–1961.
- [87] Kumar A, Agrawal D, Sen R. Preparation of homogeneous barium borosilicate glass using microwave energy. *J Non Cryst Solids.* 2013;371–372:41–46.
- [88] Rosi L, Bartoli M, Frediani M. Microwave assisted pyrolysis of halogenated plastics recovered from waste computers. 2017. doi:10.1016/j.wasman.2017.04.037.
- [89] Bartoli M, Rosi L, Giovannelli A, Frediani P. Characterization of bio-oil and bio-char produced by low-temperature microwave-assisted pyrolysis of olive pruning residue using various absorbers. *Waste Manag Res.* 2020;38(2):213–225.
- [90] Li J, Dai J, Liu G, Zhang H, Gao Z, Fu J, et al. Biochar from microwave pyrolysis of biomass: A review. *Biomass and Bioenergy.* 2016;94:228–244.
- [91] Weber K, Quicker P. Properties of biochar. *Fuel.* 2018;217:240–261.
- [92] Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje. Korozija. Leksikografski zavod Miroslav Krleža. 2020. <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=34894>. (pristupljeno 29. kolovoza 2020).
- [93] McCauley RA. *Corrosion of Ceramic and Composite Materials*. 2. izd. 2005. Marcel Dekker, Inc. doi:10.1108/acmm.2005.12852eae.001.
- [94] White WB. Theory of Corrosion of Glass and Ceramics. *Corros Glas Ceram Ceram Supercond.* 1992;(2):2–28.
- [95] Gogotsi YG, Lavrenko VA. *Corrosion of High-Performance Ceramics*. 1. izd. 1992. Berlin, Germany. Springer-Verlag doi:10.1007/978-3-642-77390-7.
- [96] Monteverde F, Mingazzini C, Giorgi M, Bellosi A. Corrosion of silicon nitride in sulphuric acid aqueous solution. *Corros Sci.* 2001;43(10):1851–1863.
- [97] Kurajica S, Ćurković L, Tkalčec E, Mandić V. Acid corrosion behavior of sol – gel-prepared mullite ceramics with and without addition of lanthanum. *J Am Ceram Soc.* 2013;96(3):923–927.
- [98] Wei B, Wang D, Wang Y, Zhang H, Peng S, Xu C, et al. Corrosion kinetics and mechanisms of ZrC_{1-x} ceramics in high temperature water vapor. *RSC Adv.*

- 2018;8(32):18163–18174.
- [99] Fan X, Sun R, Dong J, Wei L, Wang Q. Effects of sintering additives on hot corrosion behavior of γ -Y₂Si₂O₇ ceramics in Na₂SO₄+V₂O₅ molten salt. *J Eur Ceram Soc.* 2021;41:517–525.
- [100] Široki M, Tambina B. 7. svezak Ke-Međ, Kemijska kinetika. *Hrvatska tehnička enciklopedija.* 1980. Zagreb. Leksikografski zavod Miroslav Krleža: 45–50.
- [101] Montgomery DC. *Design and Analysis of Experiments.* 8. izd. 2013. John Wiley & Sons, Inc.
- [102] Yolmeh M, Jafari SM. Applications of Response Surface Methodology in the Food Industry Processes. *Food Bioprocess Technol.* 2017;10(3):413–433.
- [103] Wahid Z, Nadir N. Improvement of one factor at a time through design of experiments. *World Appl Sci J.* 2013;21:56–61.
- [104] Chaker H, Ameer N, Saidi-Bendahou K, Djennas M, Fourmentin S. Modeling and Box-Behnken design optimization of photocatalytic parameters for efficient removal of dye by lanthanum-doped mesoporous TiO₂. *J Environ Chem Eng.* 2020;(September):104584.
- [105] Wahyudi S, Gapsari F, Awali H. Optimization of Chemical Environment Condition towards Corrosion Rate of Sulfuric Acid Resistant Alloy Metal (Saramet) using Response Surface Methodology. *Appl Mech Mater.* 2014;493:733–738.
- [106] Li J, Peng J, Guo S, Zhang L. Application of response surface methodology (RSM) for optimization of the sintering process of preparation calcia partially stabilized zirconia (CaO-PSZ) using natural baddeleyite. *J Alloys Compd.* 2013;574:504–511.
- [107] Idris R, Tung C, Asik JA, Nasir F. Optimization studies of microwave-induced co-pyrolysis of empty fruit bunches/waste truck tire using response surface methodology. *J Clean Prod.* 2020;244:118649.
- [108] Mäkelä M. Experimental design and response surface methodology in energy applications: A tutorial review. *Energy Convers Manag.* 2017;151:630–640.
- [109] Aydar AY. Utilization of Response Surface Methodology in Optimization of Extraction of Plant Materials. Silva V, ur. *Statistical Approaches With Emphasis on Design of Experiments Applied to Chemical Processes.* 2018. IntechOpen: 157–169.
- [110] Cajner H. *Višekriterijsko adaptivno oblikovanje planova pokusa (doktorski rad).* 2011. Zagreb. Fakultet strojarstva i brodogradnje.
- [111] Karimifard S, Reza M, Moghaddam A. Science of the Total Environment Application of response surface methodology in physicochemical removal of dyes from wastewater: A critical review. *Sci Total Environ.* 2018;640–641:772–797.

- [112] Ferreira SLC, Bruns RE, Ferreira HS, Matos GD, David JM, Brandão GC, et al. Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. *Anal Chim Acta*. 2007;597(2):179–186.
- [113] Douglas C. Montgomery GCR. *Applied Statistics and Probability for Engineers*. 3. izd. 2003. New York. John Wiley & Sons, Inc.
- [114] Czyski A, Jarzebski H. Response Surface Methodology as a Useful Tool for Evaluation Of The Recovery of the Fluoroquinolones from Plasma-The Study on Applicability of Box-Behnken Design, Central Composite Design and Doehlert Design. *Processes*. 2020;8(4). doi:10.3390/PR8040473.
- [115] Almeida M, Erthal R, Padua E, Silveira L, Am L. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta*. 2008;76:965–977.
- [116] Dinger DR. *Characterization Techniques for Ceramicists*. 2005. USA. Morris Publishing.
- [117] International Organization for Standardization. ISO 3310-1:2016 Test sieves — Technical requirements and testing — Part 1: Test sieves of metal wire cloth. <https://www.iso.org/standard/62410.html>. (pristupljeno 31. kolovoza 2020).
- [118] Tibljaš D. Interne podloge za predavanja iz kolegija Opća mineralogija - Difrakcija rendgenskih zraka (radna verzija). 2006. Prirodoslovno-matematički fakultet
- [119] Joseph D. Menczel RBP. *Thermal analysis of polymer, Fundamentals and Applications*. 2009. New Jersey. John Wiley & Sons, Inc.
- [120] Vukšić M, Žmak I, Čurković L. Comparison of conventional and unconventional sintering of alumina ceramics containing waste alumina powder obtained by slip casting. 2016: 6000.
- [121] Vukšić M, Ljubek M, Žmak I, Čurković L. Hybrid microwave sintering of alumina ceramics which contain waste alumina. *Nanomater Sci Eng*. 2020;2(4):154–161.
- [122] Cho K-S, Min J-H, Lee H-K, Kim H-D. Reducing the density deviation in alumina by pressure-vacuum hybrid slip casting by employing powders with different particle sizes. *J Asian Ceram Soc*. 2020;8(2):407–415.
- [123] Čurković L, Lalić M, Šolić S. Analysis of the indentation size effect on the hardness of alumina ceramics using different models. *Kov Mater*. 2009;47(2):89–93.
- [124] Čurković L, Rede V, Panjan P, Fudurić Jelača M, Lalić M. Mikrostruktura toplinski nagrižene aluminij oksidne keramike. *Kem u Ind*. 2008;57(12):549–553.
- [125] Chinn RE. *Ceramography; Preparation and Analysis of Ceramic Microstructures*. 1. izd. 2002. ASM International.

- [126] Galusek D. Microstructure-Property Relationships in Sintered Alumina Ceramics. *Adv Sci Technol.* 2006;45:564–571.
- [127] Montazeri A, Madah D, Shormasti NK. The comparison of cure behavior of epoxy and multi-wall carbon nanotube/epoxy composites. *J Therm Anal Calorim.* 2016. doi:10.1007/s10973-016-5303-3.
- [128] Hosur M, Barua R, Zainuddin S, Jeelani S, Kumar A, Trovillion J, et al. Processing and characterization of epoxy nanocomposites with MWCNT'S/CNF's using thinky and 3-roll shear mixing techniques. *Rev Mater.* 2010;15(2):278–285.
- [129] Rueden CT, Schindelin J, Hiner MC, DeZonia BE, Walter AE, Arena ET, et al. ImageJ2: ImageJ for the next generation of scientific image data. *BMC Bioinformatics.* 2017;18(1):1–26.
- [130] Developers I. ImageJ. ImageJ. 2009. <https://imagej.net/ImageJ>. (pristupljeno 11. siječnja 2021).
- [131] Wurst JC, Nelson JA. Lineal intercept technique for measuring grain size in two-phase polycrystalline ceramics. *J Am Ceram Soc.* 1972;55(2):109–109.
- [132] Mendelson MI. Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics. *J Am Ceram Soc.* 1969;52(8):443–446.
- [133] Bhattacharya S, Kundu R, Bhattacharya K, Poddar A, Roy D. Micromechanical hardness study and the effect of reverse indentation size on heat-treated silver doped zinc-molybdate glass nanocomposites. *J Alloys Compd.* 2019;770:136–142.
- [134] Ivušić V, Franz M, Španiček Đ, Ćurković L. *Materijali I.* 2014. Zagreb. Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu.
- [135] Krell A, Scha S. Nanoindentation hardness of submicrometer alumina ceramics. 2001;307:172–181.
- [136] Državni zavod za mjeriteljstvo: Metalni materijali, Ispitivanje tvrdoće prema Vickersu, provjeravanje ispitnih uređaja. 1999.
- [137] Kampouris AK, Konstantinidis AA. On the interpretation of the indentation size effect (ISE) through gradient theory for Vickers and Berkovich indenters. *J Mech Behav Mater.* 2017;25(5–6):161–164.
- [138] Pharr GM, Herbert EG, Gao Y. The indentation size effect: A critical examination of experimental observations and mechanistic interpretations. *Annu Rev Mater Res.* 2010;40:271–292.
- [139] Kölemen U. Analysis of ISE in microhardness measurements of bulk MgB₂ superconductors using different models. *J Alloys Compd.* 2006;425:429–435.

- [140] Majić M, Mulabdić A, Čurković L. Analiza energetske bilance pri mjerenju knoopove tvrdoće aluminij oksidne keramike. Schauerl Z., Šolić S., ur. *Zbornik sažetaka MATRIB 2011*. 2011. Vela Luka. Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju: 38.
- [141] Liu W, Chen L, Cheng Y, Yu L, Yi X, Gao H, et al. Model of nanoindentation size effect incorporating the role of elastic deformation. *J Mech Phys Solids*. 2019;126:245–255.
- [142] Gong J, Wu J, Guan Z. Analysis of the indentation size effect on the apparent hardness for ceramics. *Mater Lett*. 1999;38:197–201.
- [143] Majić Renjo M, Rede V, Čurković L. Reverse indentation size effect of a duplex steel. *Kov Mater*. 2014;52:299–304.
- [144] Li H, Bradt RC. The microhardness indentation load/size effect in rutile and cassiterite single crystals. *J Mater Sci*. 1993;28:917–926.
- [145] Gong J, Wu J, Guan Z. Examination of the Indentation Size Effect in Low-load Vickers Hardness Testing of Ceramics. *J Eur Ceram Soc*. 1999;19:2625–2631.
- [146] Renjo MM, Čurković L, Štefančić S, Čorić D. Indentation size effect of Y-TZP dental ceramics. *Dent Mater*. 2014;30(12):e371–e376.
- [147] Čurković L, Rede V, Grilec K, Lalić M. Determining the fracture toughness of alumina ceramics from Vickers indentations. *Mater Test*. 2009;51(4):199–202.
- [148] Anstis GR, Chantikul P, Lawn BR, Marshall DB. A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements. *J Am Ceram Soc*. 1981;64(9):533–538.
- [149] Kruzic JJ, Kim DK, Koester KJ, Ritchie RO. Indentation techniques for evaluating the fracture toughness of biomaterials and hard tissues. *J Mech Behav Biomed Mater*. 2009;2(4):384–395.
- [150] Wachtman JB, Cannon WR, Matthewson MJ. *Mechanical Properties of Ceramics*. 2. izd. 2009. John Wiley & Sons.
- [151] Niihara K, Morena R, Metals O. Evaluation of K_{Ic} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios. 1982;1:13–16.
- [152] Li Z, Ghosh A, Kobayashi ZAS, Bradt RC. Indentation Fracture Toughness of Sintered Silicon Carbide in the Palmqvist Crack Regime. *J Am Ceram Soc*. 1989;72(6):904–911.
- [153] Laugier MT. Palmqvist indentation crack analyses for toughness determination in WC-Co composites. *Key Eng Mater*. 1989;32:77–84.
- [154] Casellas D, Nagl MM, Llanes L, Anglada M. Growth of small surface indentation cracks in alumina and zirconia toughened alumina. *Key Eng Mater*. 1997;127–131:895–902.
- [155] Čorić D, Majić Renjo M, Čurković L, Žmak I. Indentation fracture toughness of Y-TZP

- dental ceramics. Božić Ž, Vrdoljak M, ur. *Proceedings of the 16th International Conference on New Trends in Fatigue and Fracture*. 2016. Zagreb. Fakultet strojarstva i brodogradnje: 1–6.
- [156] Palmqvist S. A method to determine the toughness of brittle materials, especially hard metals. *Jenkontorets Ann*. 1957;141:303–307.
- [157] Niihara K, Morena R, Hasselman D. Evaluation of KIC of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios. *J Materials Science Lett*. 1982;1:13–16.
- [158] Tang Y, Yonezu A, Ogasawara N, Chiba N, Chen X. On radial crack and half-penny crack induced by Vickers indentation. *Proc R Soc A Math Phys Eng Sci*. 2008;464:2967–2984.
- [159] Strecker K, Ribeiro S, Hoffmann MJ. Fracture toughness measurements of LPS-SiC: A comparison of the indentation technique and the SEVNB method. *Mater Res*. 2005;8(2):121–124.
- [160] Chaysuwan D, Sinukunwattana K, Kanchanatawewat K, Heness G, Yamashita K. Machinable glass-ceramics forming as a restorative dental material. *Dent Mater J*. 2011;30(3):358–367.
- [161] Boccaccini AR. Machinability and brittleness of glass-ceramics. *J Mater Process Technol*. 1997;65:302–304.
- [162] Elsaka SE, Elnaghy AM. Mechanical properties of zirconia reinforced lithium silicate glass-ceramic. *Dent Mater*. 2016;32(7):908–914.
- [163] Souza AL, Lemos SG, Oliveira P V. A method for Ca, Fe, Ga, Na, Si and Zn determination in alumina by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after aluminum precipitation. *Spectrochim Acta - Part B At Spectrosc*. 2011;66(5):383–388.
- [164] Ćurković L, Fudurić M, Kurajica S. Kinetic study of the corrosion of alumina. *1st International Conference Corrosion and Material Protection: EFC Event No. 294, 10th Conference AKI 2007*. 2007. Prag, Republika Češka. Svúom.
- [165] Croquesel J, Bouvard D, Chaix J-M, Carry CP, Saunier S, Marinel S. Direct microwave sintering of pure alumina in a single mode cavity: Grain size and phase transformation effects. *Acta Mater*. 2016;116:53–62.
- [166] Bundschuh W, Zimmerlin B. Effect of grain size on friction and sliding wear of oxide ceramics. *Wear*. 1993;162–164:269–279.
- [167] Thostenson ET, Chou T. Microwave processing: fundamentals and applications.

- Compos Part A. 1999;30:1055–1071.
- [168] Marinel S, Goeriot D, Zuo F, Carry C. Comparison of the Microwave and Conventional Sintering of Alumina: Effect of MgO Doping and Particle Size. *J Am Ceram Soc.* 2013;96(6):1732–1737.
- [169] Matyunin VM, Abusaif N, Marchenkov AY. Analysis of the indentation size effect on the hardness measurements of materials. *J Phys Conf Ser.* 2019;1399(4). doi:10.1088/1742-6596/1399/4/044016.
- [170] Csehová E, Andrejovská J, Limpichaipanit A, Dusza J, Todd R. Indentation load-size effect in Al₂O₃-SiC nanocomposites. *J Electr Eng.* 2010;61(5):305–307.
- [171] Petřík J, Palfy P. Variability of Indentation Size Effect (ISE) of Standard Reference Block. *Mapan - Journal of Metrology Society of India.* 2014;29(1):43–50.
- [172] Casellas D, Nagl MM, Llanes L, Anglada M. Fracture toughness of alumina and ZTA ceramics: Microstructural coarsening effects. *J Mater Process Technol.* 2003;143–144:148–152.
- [173] Casellas D, Nagl MM, Llanes L, Anglada M. Microstructural Coarsening of Zirconia-Toughened Alumina Composites. *J Am Ceram Soc.* 2005;88(7):1958–1963.
- [174] Moraes MCC de S e B de, Elias CN, Duailibi Filho J, Oliveira LG de. Mechanical properties of alumina-zirconia composites for ceramic abutments. *Mater Res.* 2004;7(4):643–649.
- [175] Sakar-Deliormanli A, Güden M. Microhardness and Fracture Toughness of Dental Materials by Indentation Method. *J Biomed Mater Res Part B Appl Biomater.* 2005;76B(2):257–264.
- [176] Ighodaro OL, Okoli OI. Fracture Toughness Enhancement for Alumina Systems: A Review. *Int J of Applied Ceram Technol.* 2008;5(3):313–323.
- [177] Majić M, Čurković L. Fracture Toughness of Alumina Ceramics Determined by Vickers Indentation Technique. *Mater Test.* 2012;54(4):228–232.
- [178] André Meyers M. *Mechanical Behavior of Materials*. 2. izd. 2009. New York. Cambridge University Press. doi:10.1108/aeat.2009.12781bae.001.
- [179] Porto TS, Roperto RC, Teich ST, Faddoul FF, Rizzante FAP, Porto-Neto S de T, et al. Brittleness index and its relationship with materials mechanical properties: Influence on the machinability of CAD/CAM materials. *Braz Oral Res.* 2019;33:1–11.
- [180] West AR. *Solid state chemistry and its applications*. 2. izd. 2014. John Wiley & Sons doi:10.1107/s0108768185002476.
- [181] McCauley RA. *Corrosion of Ceramic Materials*. 3. izd. 2013. Boca Raton. Taylor &

Francis Group.

- [182] Galuskova D, Hnatko M, Galusek D, Šajgalik P. Corrosion of Structural Ceramics Under Sub-Critical Conditions in Aqueous Sodium Chloride Solution and in Deionized Water. Part II: Dissolution of Al₂O₃-Based Ceramics. *J Am Ceram Soc.* 2011;94(9):3044–3052.
- [183] Wu T, Zhou J, Wu B. HF/HCl Acid Resistance Mechanisms of Alumina Ceramics in the Al₂O₃-MgO-CaO-SiO₂-Y₂O₃ system. *Ceram Int.* 2018;45(4):4455–4460.
- [184] Huang L, Luo S, Li W. Corrosion Behavior of Al₂O₃ Ceramics in the Acid and Alkaline Solutions. *Key Eng Mater.* 2012;512–515:509–512.
- [185] Lee CW, Kang HS, Chang YH, Hahm YM. Thermotreatment and Chemical Resistance of Porous Alumina Membrane Prepared by Anodic Oxidation. *Korean J Chem Eng.* 2000;17(3):266–272.
- [186] Dong Y, Lin B, Zhou JE, Zhang X, Ling Y, Liu X, et al. Corrosion resistance characterization of porous alumina membrane supports. *Mater Charact.* 2011;62(4):409–418.
- [187] Qin W, Lei B, Peng C, Wu J. Corrosion resistance of ultra-high purity porous alumina ceramic support. *Mater Lett.* 2015;144:74–77.
- [188] Turp V, Tuncelli B, Sen D, Goller G. Evaluation of hardness and fracture toughness, coupled with microstructural analysis, of zirconia ceramics stored in environments with different pH values. *Dent Mater J.* 2012;31(6):891–902.
- [189] Štefančić S. *Utjecaj korozivnog medija na strukturu i svojstva zubnih keramika (doktorski rad)*. 2013. Zagreb. Stomatološki fakultet.

10. DODATAK

Tablica 10.1 Analiza varijance količine eluiranih iona Al^{3+} iz Al_2O_3 keramike sinterirane u električnoj peći (EP- Al_2O_3) nakon izlaganja nitratnoj kiselini

Izvor varijacije	Suma kvadrata odstupanja	Stupnjevi slobode	Srednji kvadrat odstupanja	F - vrijednost	p - vrijednost
Model	1,166	9	0,130	1092,972	< 0,0001*
A-Koncentracija	0,001	1	0,001	10,572	0,014
B-Temperatura	0,151	1	0,151	1276,891	< 0,0001
C-Vrijeme	0,459	1	0,459	3869,361	< 0,0001
AB	0,020	1	0,020	167,350	< 0,0001
B ²	0,016	1	0,016	131,210	< 0,0001
C ²	0,006	1	0,006	53,692	0,0002
A ² B	0,003	1	0,003	29,365	0,001
A ² C	0,005	1	0,005	39,980	0,0004
AB ²	0,033	1	0,033	274,377	< 0,0001
Ostatak	0,001	7	0,000		
Odstupanje od modela	0,000	3	0,000	1,015	0,4737**
Čista pogreška	0,000	4	0,000		
Ukupno	1,167	16			

* značajan; ** nije značajno; $R^2 = 0,999$

Tablica 10.2 Analiza varijance količine eluiranih iona Ca^{2+} iz Al_2O_3 keramike sinterirane u električnoj peći (EP- Al_2O_3) nakon izlaganja nitratnoj kiselini

Izvor varijacije	Suma kvadrata odstupanja	Stupnjevi slobode	Srednji kvadrat odstupanja	F - vrijednost	p - vrijednost
Model	1,646	9	0,183	275,627	< 0,0001*
A-Koncentracija	0,001	1	0,001	2,107	0,1899
B-Temperatura	0,236	1	0,236	356,223	< 0,0001
C-Vrijeme	0,608	1	0,608	916,043	< 0,0001
AB	0,029	1	0,029	44,233	0,0003
B ²	0,014	1	0,014	20,794	0,0026
C ²	0,016	1	0,016	24,487	0,0017
A ² B	0,007	1	0,007	10,934	0,013
A ² C	0,003	1	0,003	5,207	0,0565
AB ²	0,049	1	0,049	74,452	< 0,0001
Ostatak	0,005	7	0,001		
Odstupanje od modela	0,003	3	0,001	2,031	0,2521**
Čista pogreška	0,002	4	0,000		
Ukupno	1,651	16			

* značajan; ** nije značajno; $R^2 = 0,997$

Tablica 10.3 Analiza varijance količine eluiranih iona Fe^{3+} iz Al_2O_3 keramike sinterirane u električnoj peći (EP- Al_2O_3) nakon izlaganja nitratnoj kiselini

Izvor varijacije	Suma kvadrata odstupanja	Stupnjevi slobode	Srednji kvadrat odstupanja	F - vrijednost	p - vrijednost
Model	0,01162	10	0,00116	164,710	< 0,0001*
A-Koncentracija	0,00414	1	0,00414	586,568	< 0,0001
B-Temperatura	0,00225	1	0,00225	318,137	< 0,0001
C-Vrijeme	0,00130	1	0,00130	184,381	< 0,0001
AB	0,00103	1	0,00103	146,045	< 0,0001
AC	0,00027	1	0,00027	38,236	0,0008
BC	0,00003	1	0,00003	3,750	0,1009
A ²	0,00033	1	0,00033	46,902	0,0005
B ²	0,00001	1	0,00001	1,441	0,2753
C ²	0,00147	1	0,00147	208,653	< 0,0001
AB ²	0,00070	1	0,00070	92,940	< 0,0001
Ostatak	0,00005	7	0,000008		
Odstupanje od modela	0,00004	3	0,000014	4,771	0,0826**
Čista pogreška	0,00001	4	0,000003		
Ukupno	0,01167	16			

* značajan; ** nije značajno; $R^2 = 0,9955$

Tablica 10.4 Analiza varijance količine eluiranih iona Mg^{2+} iz Al_2O_3 sinterirane u električnoj peći (EP- Al_2O_3) nakon izlaganja nitratnoj kiselini

Izvor varijacije	Suma kvadrata odstupanja	Stupnjevi slobode	Srednji kvadrat odstupanja	F - vrijednost	p - vrijednost
Model	0,333	8	0,042	78,008	< 0,0001*
A-Koncentracija	0,025	1	0,025	46,464	0,0001
B-Temperatura	0,038	1	0,038	70,524	< 0,0001
C-Vrijeme	0,135	1	0,135	253,203	< 0,0001
AB	0,009	1	0,009	16,258	0,0038
BC	0,005	1	0,005	8,670	0,0186
A ²	0,017	1	0,017	32,688	0,0004
B ²	0,036	1	0,036	68,041	< 0,0001
C ²	0,056	1	0,056	105,682	< 0,0001
Ostatak	0,004	8	0,001		
Odstupanje od modela	0,003	4	0,001	4,291	0,0937**
Čista pogreška	0,001	4	0,0002		
Ukupno	0,337	16			

* značajan; ** nije značajno; $R^2 = 0,987$

Tablica 10.5 Analiza varijance količine eluiranih iona Na⁺ iz Al₂O₃ sinterirane u električnoj peći (EP-Al₂O₃) nakon izlaganja nitratnoj kiselini

Izvor varijacije	Suma kvadrata odstupanja	Stupnjevi slobode	Srednji kvadrat odstupanja	F - vrijednost	p - vrijednost
Model	0,596	6	0,099	145,86	< 0,0001*
A-Koncentracija	0,023	1	0,023	34,30	0,0002
B-Temperatura	0,110	1	0,110	161,42	< 0,0001
C-Vrijeme	0,439	1	0,439	644,04	< 0,0001
AB	0,012	1	0,012	18,29	0,0016
BC	0,008	1	0,008	11,33	0,0072
A ²	0,004	1	0,004	5,79	0,0369
Ostatak	0,007	10	0,001		
Odstupanje od modela	0,003	6	0,001	0,678	0,6812**
Čista pogreška	0,003	4	0,001		
Ukupno	0,603	16			

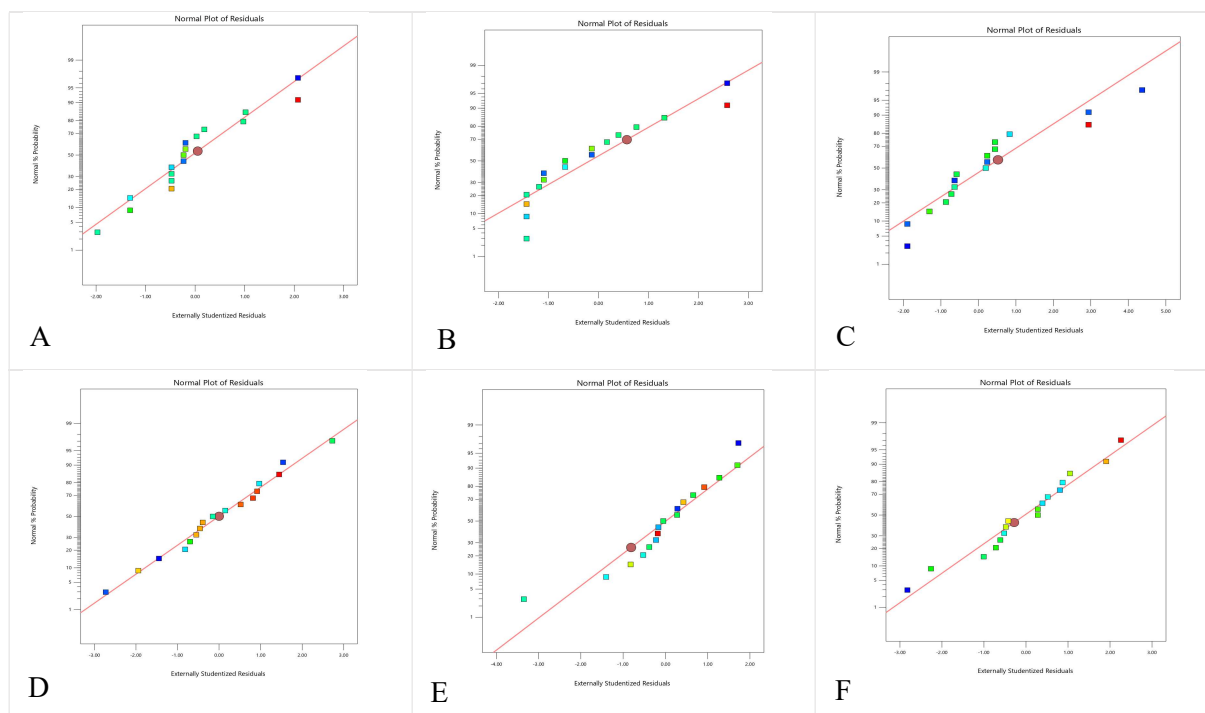
* značajan; ** nije značajno; $R^2 = 0,982$

Tablica 10.6 Analiza varijance gustoće Al₂O₃ sinterirane u električnoj peći (EP-Al₂O₃) nakon izlaganja nitratnoj kiselini

Izvor varijacije	Suma kvadrata odstupanja	Stupnjevi slobode	Srednji kvadrat odstupanja	F - vrijednost	p - vrijednost
Model	0,00007	7	0,000202	5,60	0,0101*
A-Koncentracija	0,00002	1	0,000072	2,00	0,1914
B-Temperatura	0,00001	1	0,000015	0,42	0,5335
C-Vrijeme	0,00036	1	0,000006	0,17	0,6900
AB	0,00044	1	0,000361	10,01	0,0115
A ²	0,00052	1	0,000436	12,08	0,0070
B ²	0,00005	1	0,000516	14,31	0,0043
C ²	0,00007	1	0,000054	1,49	0,2530
Ostatak	0,00032	9	0,000036		
Odstupanje od modela	0,00025	5	0,000050	2,56	0,1912**
Čista pogreška	0,00008	4	0,000019		
Ukupno	0,00174	16			

* značajan; ** nije značajno; $R^2 = 0,8133$

EP-Al₂O₃



Slika 10.1 Test ostataka u papiru vjerojatnosti normalne raspodjele za količinu eluiranih iona (A) Al³⁺, (B) Ca²⁺, (C) Fe³⁺, (D) Mg²⁺ i (E) Na⁺ iz Al₂O₃ keramike te (F) gustoću Al₂O₃ keramike sinterirane u električnoj peći (EP-Al₂O₃) nakon izlaganja u nitratnoj kiselini

Tablica 10.7 Analiza varijance količine eluiranih iona Al³⁺ iz Al₂O₃ sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP-Al₂O₃) nakon izlaganja nitratnoj kiselini

Izvor varijacije	Suma kvadrata odstupanja	Stupnjevi slobode	Srednji kvadrat odstupanja	F-vrijednost	p-vrijednost
Model	14,06	10	1,41	477,06	< 0,0001*
A-Koncentracija	2,65	1	2,65	900,17	< 0,0001
B-Temperatura	0,97	1	0,97	329,43	< 0,0001
C-Vrijeme	0,69	1	0,69	235,56	< 0,0001
AB	0,11	1	0,11	36,54	0,0009
A ²	0,18	1	0,18	62,07	0,0002
B ²	0,07	1	0,07	23,96	0,0027
C ²	1,07	1	1,07	364,30	< 0,0001
AB ²	0,49	1	0,49	167,27	< 0,0001
B ² C	0,01	1	0,01	4,65	0,0745
BC ²	0,06	1	0,06	19,14	0,0047
Ostatak	0,02	6	0,003		
Odstupanje od modela	0,01	2	0,01	5,41	0,0728**
Čista pogreška	0,00	4	0,001		
Ukupno	14,07	16			

* značajan; ** nije značajno; R² = 0,9987

Tablica 10.8 Analiza varijance količine eluiranih iona Ca^{2+} iz Al_2O_3 sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP- Al_2O_3) nakon izlaganja nitratnoj kiselini

Izvor varijacije	Suma kvadrata odstupanja	Stupnjevi slobode	Srednji kvadrat odstupanja	F - vrijednost	p - vrijednost
Model	2,154	11	0,20	803,29	< 0,0001*
A-Koncentracija	0,715	1	0,72	2934,63	< 0,0001
B-Temperatura	0,013	1	0,01	54,48	0,0007
C-Vrijeme	0,233	1	0,23	954,10	< 0,0001
AB	0,118	1	0,12	484,59	< 0,0001
AC	0,143	1	0,14	587,49	< 0,0001
A ²	0,012	1	0,01	47,79	0,0010
B ²	0,030	1	0,03	123,96	0,0001
C ²	0,181	1	0,18	743,27	< 0,0001
A ² B	0,038	1	0,04	156,99	< 0,0001
A ² C	0,016	1	0,02	65,42	0,0005
B ² C	0,009	1	0,01	38,17	0,0016
Ostatak	1.219×10^{-3}	5	2.438×10^{-4}		
Odstupanje od modela	2.568×10^{-4}	1	2.568×10^{-4}	1,07	0,3598**
Čista pogreška	9.621×10^{-4}	4	2.405×10^{-4}		
Ukupno	2,155	16			

* značajan; ** nije značajno; $R^2 = 0,9994$

Tablica 10.9 Analiza varijance količine eluiranih iona Fe^{3+} iz Al_2O_3 sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP- Al_2O_3) nakon izlaganja nitratnoj kiselini

Izvor varijacije	Suma kvadrata odstupanja	Stupnjevi slobode	Srednji kvadrat odstupanja	F - vrijednost	p - vrijednost
Model	117,38	11	10,67	874,30	< 0,0001*
A-Koncentracija	66,73	1	66,73	5467,49	< 0,0001
B-Temperatura	2,62	1	2,62	214,43	< 0,0001
C-Vrijeme	9,52	1	9,52	780,05	< 0,0001
AB	0,37	1	0,37	30,57	0,0027
AC	1,25	1	1,25	102,31	0,0002
BC	0,50	1	0,50	41,26	0,0014
A ²	0,42	1	0,42	34,39	0,0020
B ²	1,45	1	1,45	118,76	0,0001
C ²	4,77	1	4,77	390,51	< 0,0001
A ² B	2,58	1	2,58	211,39	< 0,0001
A ² C	0,29	1	0,29	23,82	0,0046
Ostatak	0,06	5	0,01		
Odstupanje od modela	0,01	1	0,01	0,61	0,4783**
Čista pogreška	0,05	4	0,01		
Ukupno	117,44	16			

* značajan; ** nije značajno; $R^2 = 0,9995$

Tablica 10.10 Analiza varijance količine eluiranih iona Mg^{2+} iz Al_2O_3 sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP- Al_2O_3) nakon izlaganja nitratnoj kiselini

Izvor varijacije	Suma kvadrata odstupanja	Stupnjevi slobode	Srednji kvadrat odstupanja	F - vrijednost	p - vrijednost
Model	20,9886	10	2,0989	2801,36	< 0,0001*
A-Koncentracija	8,9996	1	8,9996	12011,74	< 0,0001
B-Temperatura	0,4691	1	0,4691	626,15	< 0,0001
C-Vrijeme	0,9189	1	0,9189	1226,51	< 0,0001
AC	0,8524	1	0,8524	1137,69	< 0,0001
BC	0,0910	1	0,0910	121,52	< 0,0001
A ²	0,6817	1	0,6817	909,92	< 0,0001
C ²	0,9907	1	0,9907	1322,33	< 0,0001
A ² B	0,0210	1	0,0210	28,00	0,0018
A ² C	0,0053	1	0,0053	7,04	0,0379
AB ²	0,1549	1	0,1549	206,69	< 0,0001
Ostatak	0,0045	6	0,0007		
Odstupanje od modela	0,0015	2	0,0008	1,02	0,4387**
Čista pogreška	0,0030	4	0,0007		
Ukupno	20,9931	16			

* značajan; ** nije značajno; $R^2 = 0,9998$

Tablica 10.11 Analiza varijance količine eluiranih iona Na^+ iz Al_2O_3 sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP- Al_2O_3) nakon izlaganja nitratnoj kiselini

Izvor varijacije	Suma kvadrata odstupanja	Stupnjevi slobode	Srednji kvadrat odstupanja	F - vrijednost	p - vrijednost
Model	2,436	10	0,244	437,304	< 0,0001*
A-Koncentracija	1,258	1	1,258	2259,193	< 0,0001
B-Temperatura	0,095	1	0,095	169,691	< 0,0001
C-Vrijeme	0,218	1	0,218	391,703	< 0,0001
AC	0,149	1	0,149	267,942	< 0,0001
BC	0,024	1	0,024	43,383	0,0006
A ²	0,017	1	0,017	29,899	0,0016
B ²	0,033	1	0,033	59,968	0,0002
C ²	0,084	1	0,084	151,137	< 0,0001
A ² B	0,019	1	0,019	33,808	0,0011
A ² C	0,004	1	0,004	7,097	0,0373
Ostatak	0,003	6	0,001		
Odstupanje od modela	0,002	2	0,001	4,088	0,1079**
Čista pogreška	0,001	4	0,000		
Ukupno	2,439	16			

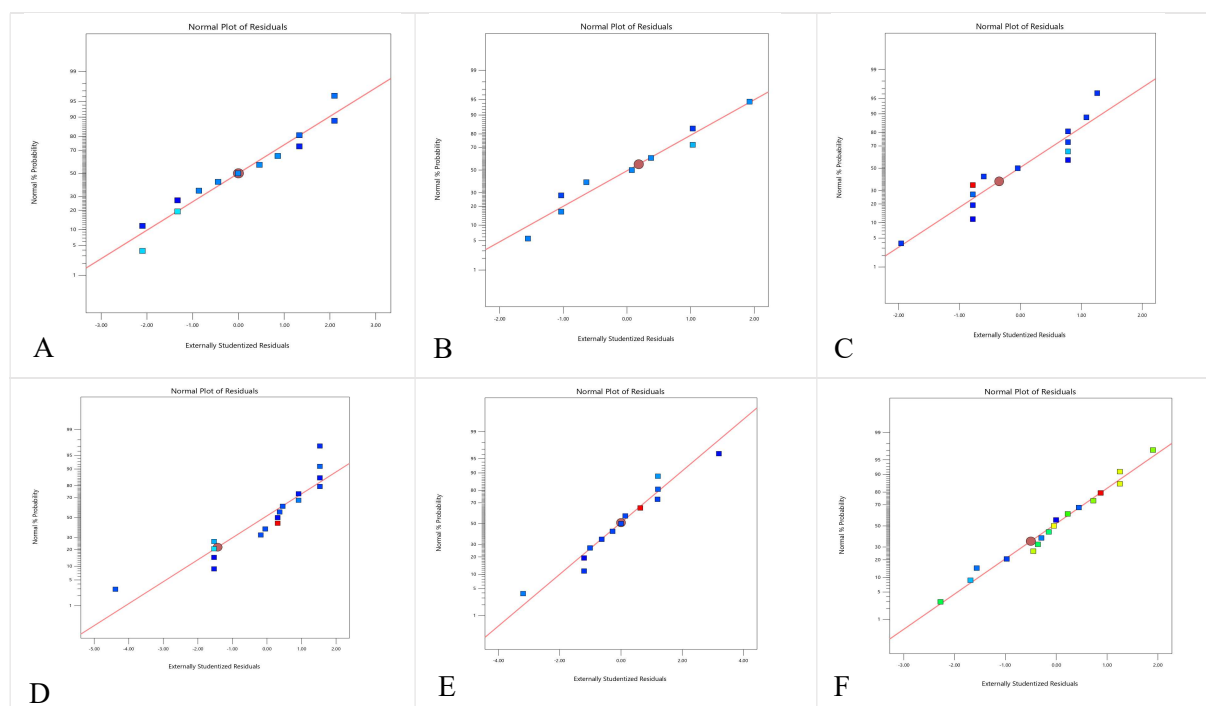
* značajan; ** nije značajno; $R^2 = 0,9986$

Tablica 10.12 Analiza varijance gustoće Al_2O_3 sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP- Al_2O_3) nakon izlaganja nitratnoj kiselini

Izvor varijacije	Suma kvadrata odstupanja	Stupnjevi slobode	Srednji kvadrat odstupanja	F - vrijednost	p - vrijednost
Model	0,0016	9	0,0002	4,38	0,0321*
A-Koncentracija	0,0002	1	0,0002	4,74	0,0660
B-Temperatura	0,0007	1	0,0007	18,47	0,0036
C-Vrijeme	0,0002	1	0,0002	4,50	0,0717
AB	$2,50 \times 10^{-7}$	1	$2,50 \times 10^{-7}$	0,01	0,9393
AC	$1,00 \times 10^{-6}$	1	$1,00 \times 10^{-6}$	0,02	0,8790
BC	$4,00 \times 10^{-6}$	1	$4,00 \times 10^{-6}$	0,10	0,7614
A^2	$7,87 \times 10^{-5}$	1	$7,87 \times 10^{-5}$	1,96	0,2040
B^2	0,0004	1	0,0004	9,12	0,0194
C^2	$8,55 \times 10^{-6}$	1	$8,55 \times 10^{-6}$	0,21	0,6584
Ostatak	0,0003	7	$4,01 \times 10^{-5}$		
Odstupanje od modela	0,0002	3	$6,79 \times 10^{-5}$	3,52	0,1279**
Čista pogreška	$7,72 \times 10^{-5}$	4	$1,93 \times 10^{-5}$		
Ukupno	0,0019	16			

* značajan; ** nije značajno; $R^2 = 0,8493$

MP- Al_2O_3



Slika 10.2 Test ostataka u papiru vjerojatnosti normalne raspodjele za količine eluiranih iona (A) Al^{3+} , (B) Ca^{2+} , (C) Fe^{3+} , (D) Mg^{2+} i (E) Na^+ iz Al_2O_3 keramike te (F) gustoće Al_2O_3 keramike sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP- Al_2O_3) nakon izlaganja u HNO_3

Tablica 10.13 Analiza varijance stupnjeva otapanja iona Al^{3+} u nitratnoj kiselinu iz Al_2O_3 sinterirane u električnoj peći (EP- Al_2O_3)

Izvor varijacije	Suma kvadrata odstupanja	Stupnjevi slobode	Srednji kvadrat odstupanja	F - vrijednost	p - vrijednost
Model	$3,4619 \times 10^{-6}$	9	$3,8466 \times 10^{-7}$	1092,97	< 0,0001*
A-Koncentracija	$3,7207 \times 10^{-9}$	1	$3,7207 \times 10^{-9}$	10,57	0,0140
B-Temperatura	$4,4939 \times 10^{-7}$	1	$4,4939 \times 10^{-7}$	1276,89	< 0,0001
C-Vrijeme	$1,3618 \times 10^{-6}$	1	$1,3618 \times 10^{-6}$	3869,36	< 0,0001
AB	$5,8897 \times 10^{-8}$	1	$5,8897 \times 10^{-8}$	167,35	< 0,0001
B ²	$4,6178 \times 10^{-8}$	1	$4,6178 \times 10^{-8}$	131,21	< 0,0001
C ²	$1,8896 \times 10^{-8}$	1	$1,8896 \times 10^{-8}$	53,69	0,0002
A ² B	$1,0335 \times 10^{-8}$	1	$1,0335 \times 10^{-8}$	29,36	0,0010
A ² C	$1,4070 \times 10^{-8}$	1	$1,4070 \times 10^{-8}$	39,98	0,0004
AB ²	$9,6563 \times 10^{-8}$	1	$9,6563 \times 10^{-8}$	274,38	< 0,0001
Ostatak	$2,4636 \times 10^{-9}$	7	$3,5194 \times 10^{-10}$		
Odstupanje od modela	$1,0650 \times 10^{-9}$	3	$3,5500 \times 10^{-10}$	1,02	0,4737**
Čista pogreška	$1,3986 \times 10^{-9}$	4	$3,4964 \times 10^{-10}$		
Ukupno	$3,4644 \times 10^{-6}$	16			

* značajan; ** nije značajno; $R^2 = 0,9993$

Tablica 10.14 Analiza varijance stupnjeva otapanja iona Ca^{2+} u nitratnoj kiselinu iz Al_2O_3 sinterirane u električnoj peći (EP- Al_2O_3)

Izvor varijacije	Suma kvadrata odstupanja	Stupnjevi slobode	Srednji kvadrat odstupanja	F - vrijednost	p - vrijednost
Model	0,0181	9	0,0020	275,63	< 0,0001*
A-Koncentracija	$1,5349 \times 10^{-5}$	1	$1,5349 \times 10^{-5}$	2,11	0,1899
B-Temperatura	0,0026	1	0,0026	356,22	< 0,0001
C-Vrijeme	0,0067	1	0,0067	916,04	< 0,0001
AB	0,0003	1	0,0003	44,23	0,0003
B ²	0,0002	1	0,0002	20,79	0,0026
C ²	0,0002	1	0,0002	24,49	0,0017
A ² B	$7,9651 \times 10^{-5}$	1	$7,9651 \times 10^{-5}$	10,93	0,0130
A ² C	$3,7931 \times 10^{-5}$	1	$3,7931 \times 10^{-5}$	5,21	0,0565
AB ²	0,0005	1	0,0005	74,45	< 0,0001
Ostatak	$5,0995 \times 10^{-5}$	7	$7,2849 \times 10^{-6}$		
Odstupanje od modela	$3,0784 \times 10^{-5}$	3	$1,0261 \times 10^{-5}$	2,03	0,2521**
Čista pogreška	$2,0211 \times 10^{-5}$	4	$5,0528 \times 10^{-6}$		
Ukupno	0,0181	16			

* značajan; ** nije značajno; $R^2 = 0,9972$

Tablica 10.15 Analiza varijance stupnjeva otapanja iona Fe^{3+} u nitratnoj kiselini iz Al_2O_3 sinterirane u električnoj peći (EP- Al_2O_3)

Izvor varijacije	Suma kvadrata odstupanja	Stupnjevi slobode	Srednji kvadrat odstupanja	F - vrijednost	p - vrijednost
Model	$1,805 \times 10^{-6}$	10	$1,805 \times 10^{-7}$	164,71	< 0,0001*
A-Koncentracija	$1,132 \times 10^{-7}$	1	$1,132 \times 10^{-7}$	103,28	< 0,0001
B-Temperatura	$3,487 \times 10^{-7}$	1	$3,487 \times 10^{-7}$	318,14	< 0,0001
C-Vrijeme	$2,021 \times 10^{-7}$	1	$2,021 \times 10^{-7}$	184,38	< 0,0001
AB	$1,601 \times 10^{-7}$	1	$1,601 \times 10^{-7}$	146,05	< 0,0001
AC	$4,191 \times 10^{-8}$	1	$4,191 \times 10^{-8}$	38,24	0,0008
BC	$4,110 \times 10^{-9}$	1	$4,110 \times 10^{-9}$	3,75	0,1009
A^2	$5,140 \times 10^{-8}$	1	$5,140 \times 10^{-8}$	46,90	0,0005
B^2	$1,579 \times 10^{-9}$	1	$1,579 \times 10^{-9}$	1,44	0,2753
C^2	$2,287 \times 10^{-7}$	1	$2,287 \times 10^{-7}$	208,65	< 0,0001
AB^2	$1,083 \times 10^{-7}$	1	$1,083 \times 10^{-7}$	98,80	< 0,0001
Ostatak	$6,576 \times 10^{-9}$	6	$1,096 \times 10^{-9}$		
Odstupanje od modela	$4,795 \times 10^{-9}$	2	$2,397 \times 10^{-9}$	5,38	0,0734**
Čista pogreška	$1,781 \times 10^{-9}$	4	$4,453 \times 10^{-10}$		
Ukupno	$1,812 \times 10^{-6}$	16			

* značajan; ** nije značajno; $R^2 = 0,9964$

Tablica 10.16 Analiza varijance stupnjeva otapanja iona Mg^{2+} u nitratnoj kiselini iz Al_2O_3 sinterirane u električnoj peći (EP- Al_2O_3)

Izvor varijacije	Suma kvadrata odstupanja	Stupnjevi slobode	Srednji kvadrat odstupanja	F - vrijednost	p - vrijednost
Model	$1,954 \times 10^{-3}$	8	$2,442 \times 10^{-4}$	78,01	< 0,0001*
A-Koncentracija	$1,455 \times 10^{-4}$	1	$1,455 \times 10^{-4}$	46,46	0,0001
B-Temperatura	$2,208 \times 10^{-4}$	1	$2,208 \times 10^{-4}$	70,52	< 0,0001
C-Vrijeme	$7,929 \times 10^{-4}$	1	$0,792 \times 10^{-4}$	253,20	< 0,0001
AB	$5,091 \times 10^{-5}$	1	$5,091 \times 10^{-5}$	16,25	0,0038
BC	$2,715 \times 10^{-5}$	1	$2,715 \times 10^{-5}$	8,67	0,0186
A^2	$1,023 \times 10^{-4}$	1	$1,023 \times 10^{-4}$	32,68	0,0004
B^2	$2,130 \times 10^{-4}$	1	$2,130 \times 10^{-4}$	68,04	< 0,0001
C^2	$3,309 \times 10^{-4}$	1	$3,309 \times 10^{-4}$	105,68	< 0,0001
Ostatak	$2,505 \times 10^{-5}$	8	$3,131 \times 10^{-6}$		
Odstupanje od modela	$2,031 \times 10^{-5}$	4	$5,079 \times 10^{-6}$	4,29	0,0937**
Čista pogreška	$4,734 \times 10^{-6}$	4	$1,183 \times 10^{-6}$		
Ukupno	$1,979 \times 10^{-3}$	16			

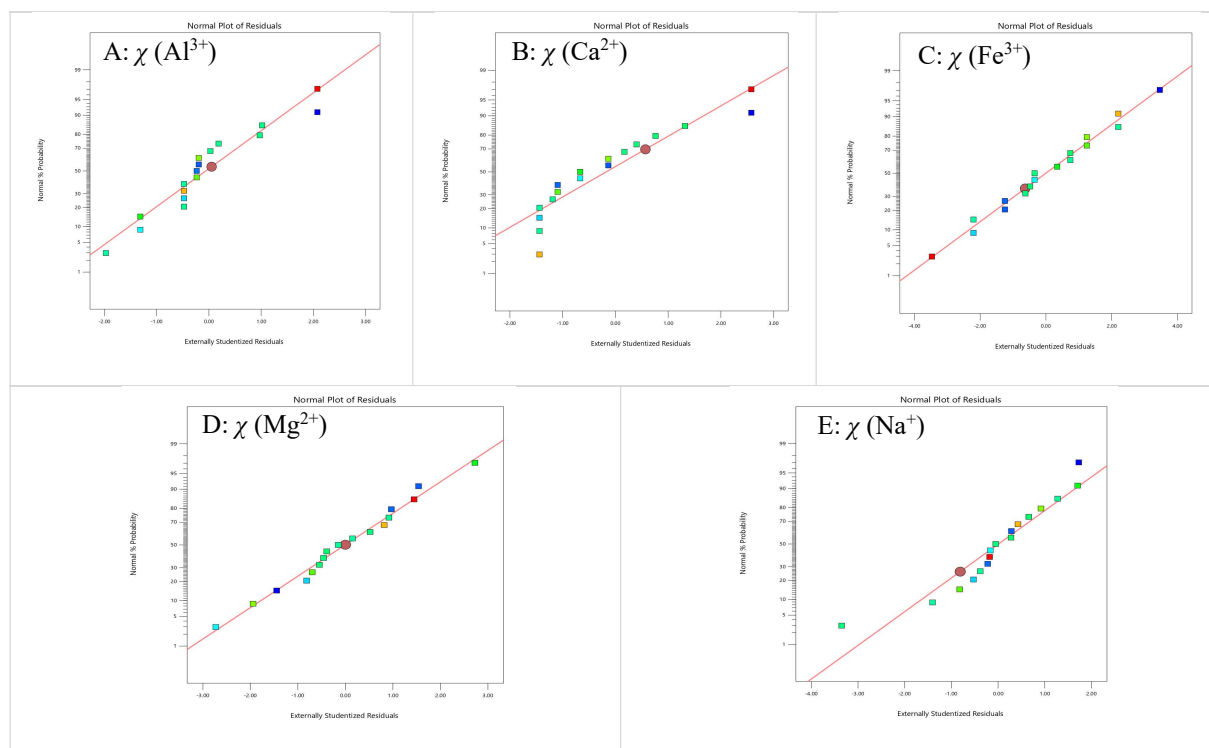
* značajan; ** nije značajno; $R^2 = 0,9873$

Tablica 10.17 Analiza varijance stupnjeva otapanja iona Na^+ u nitratnoj kiselini iz Al_2O_3 sinterirane u električnoj peći (EP- Al_2O_3)

Izvor varijacije	Suma kvadrata odstupanja	Stupnjevi slobode	Srednji kvadrat odstupanja	F - vrijednost	p - vrijednost
Model	$1,066 \times 10^{-5}$	6	$1,777 \times 10^{-6}$	145,86	< 0,0001*
A-Koncentracija	$4,180 \times 10^{-7}$	1	$4,180 \times 10^{-7}$	34,29	0,0002
B-Temperatura	$1,967 \times 10^{-6}$	1	$1,967 \times 10^{-6}$	161,42	< 0,0001
C-Vrijeme	$7,850 \times 10^{-6}$	1	$7,850 \times 10^{-6}$	644,03	< 0,0001
AB	$2,220 \times 10^{-7}$	1	$2,228 \times 10^{-7}$	18,28	0,0016
BC	$1,381 \times 10^{-7}$	1	$1,381 \times 10^{-7}$	11,33	0,0072
A^2	$7,058 \times 10^{-8}$	1	$7,058 \times 10^{-8}$	5,79	0,0369
Ostatak	$1,218 \times 10^{-7}$	10	$1,218 \times 10^{-8}$		
Odstupanje od modela	$6,145 \times 10^{-8}$	6	$1,024 \times 10^{-8}$	0,68	0,6812**
Čista pogreška	$6,043 \times 10^{-8}$	4	$1,510 \times 10^{-8}$		
Ukupno	$1,078 \times 10^{-5}$	16			

* značajan; ** nije značajno; $R^2 = 0,9887$

EP- Al_2O_3



Slika 10.3 Test ostataka u papiru vjerojatnosti normalne raspodjele za stupnjeve otapanja (χ) iona (A) Al^{3+} , (B) Ca^{2+} , (C) Fe^{3+} , (D) Mg^{2+} i (E) Na^+ u nitratnoj kiselini (HNO_3) iz Al_2O_3 keramike sinterirane u električnoj peći (EP- Al_2O_3)

Tablica 10.18 Analiza varijance stupnjeva otapanja iona Al^{3+} u nitratnoj kiselini iz Al_2O_3 sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP- Al_2O_3)

Izvor varijacije	Suma kvadrata odstupanja	Stupnjevi slobode	Srednji kvadrat odstupanja	F - vrijednost	p - vrijednost
Model	2,6509	10	0,2651	477,06	< 0,0001*
A-Koncentracija	0,5002	1	0,5002	900,17	< 0,0001
B-Temperatura	0,1831	1	0,1831	329,43	< 0,0001
C-Vrijeme	0,1309	1	0,1309	235,56	< 0,0001
AB	0,0203	1	0,0203	36,54	0,0009
A ²	0,0345	1	0,0345	62,07	0,0002
B ²	0,0133	1	0,0133	23,96	0,0027
C ²	0,2024	1	0,2024	364,30	< 0,0001
AB ²	0,0930	1	0,0930	167,27	< 0,0001
B ² C	0,0026	1	0,0026	4,65	0,0745
BC ²	0,0106	1	0,0106	19,14	0,0047
Ostatak	0,0033	6	0,0006		
Odstupanje od modela	0,0024	2	0,0012	5,41	0,0728**
Čista pogreška	0,0009	4	0,0002		
Ukupno	2,6543	16			

* značajan; ** nije značajno; $R^2 = 0,9987$

Tablica 10.19 Analiza varijance stupnjeva otapanja iona Ca^{2+} u nitratnoj kiselini iz Al_2O_3 sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP- Al_2O_3)

Izvor varijacije	Suma kvadrata odstupanja	Stupnjevi slobode	Srednji kvadrat odstupanja	F - vrijednost	p - vrijednost
Model	2,1541	11	0,1958	803,29	< 0,0001*
A-Koncentracija	0,7154	1	0,7154	2934,63	< 0,0001
B-Temperatura	0,0133	1	0,0133	54,48	0,0007
C-Vrijeme	0,2326	1	0,2326	954,10	< 0,0001
AB	0,1181	1	0,1181	484,59	< 0,0001
AC	0,1432	1	0,1432	587,49	< 0,0001
A ²	0,0117	1	0,0117	47,79	0,0010
B ²	0,0302	1	0,0302	123,96	0,0001
C ²	0,1812	1	0,1812	743,27	< 0,0001
A ² B	0,0383	1	0,0383	156,99	< 0,0001
AB ²	0,0159	1	0,0159	65,42	0,0005
B ² C	0,0093	1	0,0093	38,17	0,0016
Ostatak	0,0012	5	0,0002		
Odstupanje od modela	0,0003	1	0,0003	1,07	0,3598**
Čista pogreška	0,0010	4	0,0002		
Ukupno	2,1553	16			

* značajan; ** nije značajno; $R^2 = 0,9994$

Tablica 10.20 Analiza varijance stupnjeva otapanja iona Fe^{3+} u nitratnoj kiselini iz Al_2O_3 sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP- Al_2O_3)

Izvor varijacije	Suma kvadrata odstupanja	Stupnjevi slobode	Srednji kvadrat odstupanja	F - vrijednost	p - vrijednost
Model	9111,52	11	828,32	874,30	< 0,0001*
A-Koncentracija	5179,92	1	5179,92	5467,49	< 0,0001
B-Temperatura	203,15	1	203,15	214,43	< 0,0001
C-Vrijeme	739,03	1	739,03	780,05	< 0,0001
AB	28,97	1	28,97	30,57	0,0027
AC	96,92	1	96,92	102,31	0,0002
BC	39,09	1	39,09	41,26	0,0014
A ²	32,58	1	32,58	34,39	0,0020
B ²	112,51	1	112,51	118,76	0,0001
C ²	369,97	1	369,97	390,51	< 0,0001
A ² B	200,27	1	200,27	211,39	< 0,0001
A ² C	22,57	1	22,57	23,82	0,0046
Ostatak	4,74	5	0,95		
Odstupanje od modela	0,63	1	0,63	0,61	0,4783**
Čista pogreška	4,11	4	1,03		
Ukupno	9116,25	16			

* značajan; ** nije značajno; $R^2 = 0,99948$

Tablica 10.21 Analiza varijance stupnjeva otapanja iona Mg^{2+} u nitratnoj kiselini iz Al_2O_3 sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP- Al_2O_3)

Izvor varijacije	Suma kvadrata odstupanja	Stupnjevi slobode	Srednji kvadrat odstupanja	F - vrijednost	p - vrijednost
Model	3,4473	11	0,3134	1525,45	< 0,0001*
A-Koncentracija	1,1788	1	1,1788	5737,92	< 0,0001
B-Temperatura	0,0625	1	0,0625	304,46	< 0,0001
C-Vrijeme	0,1311	1	0,1311	638,10	< 0,0001
AB	0,1035	1	0,1035	503,74	< 0,0001
AC	0,0254	1	0,0254	123,85	0,0001
BC	0,0041	1	0,0041	20,08	0,0065
A ²	0,0026	1	0,0026	12,48	0,0167
C ²	0,1608	1	0,1608	782,75	< 0,0001
A ² B	0,0440	1	0,0440	214,37	< 0,0001
A ² C	0,0049	1	0,0049	23,85	0,0045
AB ²	0,0053	1	0,0053	25,57	0,0039
Ostatak	0,0010	5	0,0002		
Odstupanje od modela	0,0003	1	0,0003	1,66	0,2666**
Čista pogreška	0,0007	4	0,0002		
Ukupno	3,4483	16			

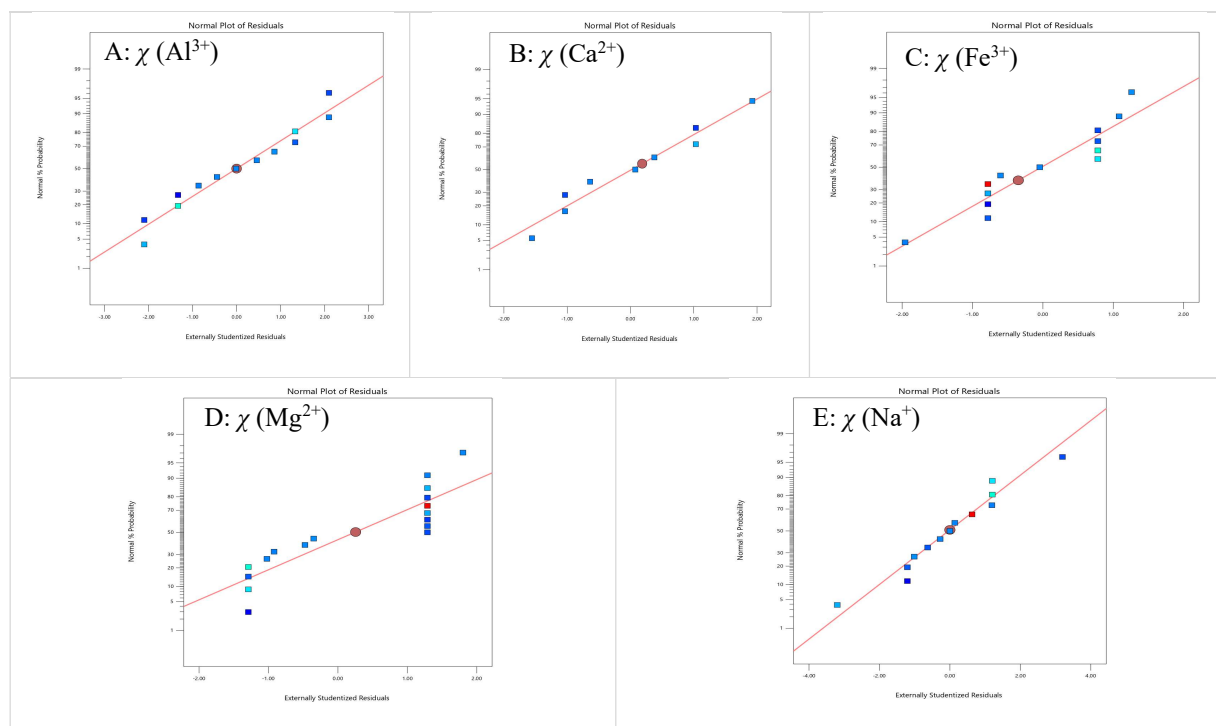
* značajan; ** nije značajno; $R^2 = 0,9997$

Tablica 10.22 Analiza varijance stupnjeva otapanja iona Na^+ u nitratnoj kiselini iz Al_2O_3 sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP- Al_2O_3)

Izvor varijacije	Suma kvadrata odstupanja	Stupnjevi slobode	Srednji kvadrat odstupanja	F - vrijednost	p - vrijednost
Model	557,05	10	55,70	437,30	< 0,0001*
A-Koncentracija	287,78	1	287,78	2259,1	< 0,0001
B-Temperatura	21,61	1	21,61	169,69	< 0,0001
C-Vrijeme	49,89	1	49,89	391,70	< 0,0001
AC	34,13	1	34,13	267,94	< 0,0001
BC	5,52	1	5,52	43,38	0,0006
A^2	3,81	1	3,80	29,90	0,0016
B^2	7,64	1	7,63	59,97	0,0002
C^2	19,25	1	19,25	151,14	< 0,0001
A^2B	4,31	1	4,31	33,81	0,0011
A^2C	0,90	1	0,90	7,10	0,0373
Ostatak	0,76	6	0,13		
Odstupanje od modela	0,51	2	0,26	4,09	0,1079**
Čista pogreška	0,25	4	0,063		
Ukupno	557,82	16			

* značajan; ** nije značajan; $R^2 = 0,9986$

MP- Al_2O_3



Slika 10.4 Test ostataka u papiru vjerojatnosti normalne raspodjele za stupnjeve otapanja iona (A) Al^{3+} , (B) Ca^{2+} , (C) Fe^{3+} , (D) Mg^{2+} i (E) Na^+ u nitratnoj kiselini (HNO_3) iz Al_2O_3 keramike sinterirane u hibridnoj mikrovalnoj peći (MP- Al_2O_3)

ŽIVOTOPIS

Ivana Ropuš je završila je Osnovnu školu Eugen Kumičić u Velikoj Gorici, a nakon toga VII. gimnaziju u Zagrebu. 2004. godine upisala je studij strojarstva na Fakultetu strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu. Diplomirala je 2010. godine s diplomskim radom „Primjena etalona hrapavosti LFSB u nano području“ pod mentorstvom prof. dr. sc. Sanjina Mahovića. Iste godine je upisala poslijediplomski doktorski studij na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.

2010. godine se zaposlila u Energoatest zaštita d.o.o., Zagreb gdje danas obavlja funkciju direktora.

Tijekom studija je obavljala Erasmus+ stručnu praksu u *Politecnico di Torino*, Italija kao član *Carbon group* pod vodstvom izv. prof. dr. sc. Alberta Tagliaferra (2015., 2018.).

Koautorica je više znanstvenih radova te je sudjelovala na nekoliko međunarodnih konferencija. Na *26th DAAAM International Conference* (Zadar, 2015.) dobila je nagradu za najbolji rad. Sudjelovala je na međunarodnoj doktorskoj školi *4th International Doctoral School* (Zadar, 2015.) za koju je dobila *Festo stipendiju* te *Festo nagradu* mladim znanstvenicima i istraživačima.

Služi se engleskim u govoru i pismu te pasivno njemačkim jezikom.

BIOGRAPHY

Ivana Ropuš finished elementary school „Eugen Kumičić“ in Velika Gorica and high school „VII. gimnazija“ in Zagreb. In 2004 she enrolled mechanical engineering studies at the Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture (FMENA), University of Zagreb. She graduated 2010 with the master thesis “Application of LFSB roughness reference standards in nano field“ under the mentorship of Prof. Sanjin Mahović. Within the same year she enrolled postgraduate doctoral studies at FMENA, University of Zagreb.

She was employed 2010 at Energoatest zaštita d.o.o., Zagreb, where nowadays she is a CEO.

During doctoral studies she did Erasmus+ Traineeship at *Politecnico di Torino*, Italy as a *Carbon group* member under the leadership of Professor Alberto Tagliaferro (2015, 2018).

She is a co-author of several scientific papers and had lectures on several international conferences. At *26th DAAAM International Conference* (Zadar, 2015) she was given a certificate for the best conference paper. She participated in *4th International Doctoral School* (Zadar, 2015) where she was awarded with *Festo scholarship* and *Festo prize* for young researchers and scientists.

She speaks and writes English and uses German.

POPIS OBJAVLJENIH RADOVA

Znanstveni i pregledni radovi u časopisima

1. Ropuš, Ivana; Alar, Vesna; Runje, Biserka, Adaptive noise reduction system. Interdisciplinary description of complex systems, 11(2013),1;153-160.
2. Ropuš, Ivana; Ćurković, Lidija; Mandić, Vilko; Kerolli Mustafa, Mihone; Gabelica, Ivana, Conventional and non-conventional sintering techniques of high purity alumina ceramics. Tehnički vjesnik, 28(2021) (međunarodna recenzija, prihvaćen)
3. Ćurković, Lidija; Veseli, Rea; Gabelica, Ivana; Žmak, Irena; Ropuš, Ivana; Vukšić, Milan, A Review of Microwave-Assisted Sintering Technique. Transactions of FAMENA 45(1) (2021) (međunarodna recenzija, prihvaćen)

Znanstveni radovi u zbornicima skupova

1. Ropuš, Ivana; Ćurković, Lidija; Kerolli Mustafa, Mihone; Kumić, Ivan, Indentation Size Effect of Conventional and Non-Conventional Sintered Al₂O₃ Ceramics. T2P International Scientific Conference “Theory To Practice As A Cognitive, Educational And Social Challenge”, Mitrovica, Kosovo, 2020,190-197.
2. Ropuš, Ivana; Ćurković, Lidija; Mandić, Vilko; Kerolli Mustafa, Mihone; Gabelica, Ivana, Characterization of Alumina Granules Obtained by Spray Drying Process. T2P International Scientific Conference “Theory To Practice As A Cognitive, Educational And Social Challenge”, Mitrovica, Kosovo, 2020, 469-474.
3. Ropuš, Ivana; Haramina, Tatjana; Jagdale, Pravin; Tagliaferro, Alberto, Mechanical properties of epoxy based nanocomposites containing MWCNT as a filler. 4th International Symposium on Environmental Management - Towards Circular Economy, Zagreb, Hrvatska, 2016, 94-99.
4. Ropuš, Ivana; Carcia, Gianluca; Giorcelli, Mauro; Tagliaferro, Alberto; Haramina, Tatjana; Ćurković, Lidija, Mechanical Properties of Epoxy/Multi-Walled Carbon Nanotubes Composites. 26th DAAAM International Symposium on Intelligent Manufacturing and Automation, Zadar, Hrvatska 2015, 940-947.
5. Ropuš, Ivana; Runje, Biserka; Baršić, Gorana, Dimenzionalno nanomjeriteljstvo, MATRIB 2013 International Conference on Materials, Tribology, Recycling, Vela Luka, Hrvatska, 2013, 329-337.

Sažeci u zbornicima skupova

1. Ropuš, Ivana; Haramina, Tatjana; Jagdale, Pravin; Tagliaferro, Alberto, Influence of Bismuth oxide nanoparticles on mechanical properties of epoxy resin. 13th Multinational Congress on Microscopy, Zagreb, Hrvatska, 2017, 491-492.