

Reološka svojstva Al₂O₃ suspenzija koje sadrže otpadni grafit

Gagulić, Antonio

Master's thesis / Diplomski rad

2023

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:235:570642>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-14**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Antonio Gagulić

Zagreb, 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Lidija Čurković

Student:

Antonio Gagulić

Zagreb, 2023.

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

Zahvaljujem se svojoj mentorici prof. dr. sc. Lidiji Ćurković i Ivani Gabelici, mag. appl. chem. na pruženoj pomoći, povjerenju, razumijevanju, strpljenju i stručnim savjetima koji su mi uvelike pomogli u izradi ovog rada.

Zahvaljujem se svojim prijateljima i kolegama na razumijevanju, podršci i ohrabivanju tijekom cijelog studija.

Najveću zahvalnost iskazujem svojim roditeljima, bratu Dariju, bakama i djedovima te Luciji, na bezuvjetnoj podršci, savjetima, mudrim riječima i svemu što ste mi omogućili u životu. Hvala vam što ste vjerovali u mene.

Antonio Gagulić



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:
Proizvodno inženjerstvo, inženjerstvo materijala, industrijsko inženjerstvo i menadžment,
mehatronika i robotika, autonomni sustavi i računalna inteligencija

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa: 602 - 04 / 23 - 6 / 1	
Ur.broj: 15 - 23 -	

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **Antonio Gagulić** JMBAG: 0035209586

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Reološka svojstva Al_2O_3 suspenzija koje sadrže otpadni grafit**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Rheological properties of Al_2O_3 suspensions which contain waste graphite**

Opis zadatka:

Jedan od načina oblikovanja keramičkih sirovaca je lijevanje suspenzije. Lijevanje suspenzije je najprikladnija tehnologija proizvodnje složenih keramičkih dijelova, ali zahtijeva poznavanje reoloških svojstava suspenzije. Prva faza je priprema stabilne suspenzije. Stabilnost suspenzije mora se postići kako bi se uspostavila potpuna kontrola reoloških svojstava suspenzije. Za kontrolu stabilnosti suspenzije koriste se reološki dijagrami tečenja. Oni pokazuju ovisnost smičnog naprezanja o viskoznosti, kao i o brzini smicanja, a što se može koristiti za predviđanje prirode interakcija između čestica u suspenziji.

U radu je potrebno:

- pripremiti 60 %-tne vodene Al_2O_3 suspenzije s masenim udjelom 0, 1, 5 i 10 % otpadnoga grafita i uz dodatak odgovarajućih aditiva (disperzanta i veziva)
- u planetarnom kugličnom mlinu homogenizirati suspenzije
- snimiti krivulje tečenja: ovisnost viskoznosti o brzini smicanja te ovisnost smičnog naprezanja o brzini smicanja
- na temelju rezultata ispitivanja odrediti utjecaj dodatka aditiva i otpadnoga grafita na reološka svojstva 60 %-tnih Al_2O_3 suspenzija
- analizirati rezultate i dati zaključak.

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

Zadatak zadan:

4. svibnja 2023.

Zadatak zadao:

Prof. dr. sc. Lidija Čurković

Datum predaje rada:

6. srpnja 2023.

Predvideni datumi obrane:

17. – 21. srpnja 2023.

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Ivica Garašić

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	III
POPIS TABLICA.....	V
POPIS KRATICA	VI
POPIS OZNAKA	VII
SAŽETAK.....	VIII
SUMMARY	IX
1. UVOD.....	1
2. TEHNIČKA KERAMIKA	2
2.1. Podjela tehničke keramike	2
2.2. Svojstva tehničke keramike	3
2.3. Primjena tehničke keramike.....	3
3. ALUMINIJEVA OKSIDNA KERAMIKA.....	5
3.1. Općenito o Al_2O_3	5
3.2. Proizvodnja Al_2O_3 keramike.....	5
3.3. Svojstva Al_2O_3 keramike	7
4. POSTUPCI PROIZVODNJE POROZNE Al_2O_3 KERAMIKE.....	11
4.1. Metoda nepotpunog sinteriranja.....	11
4.2. Metoda replike polimernom spužvom	11
4.3. Metoda pjene.....	12
4.4. Sol – gel metoda.....	13
4.5. Metoda žrtvene faze	14
4.6. Napredni proizvodni postupci	16
5. REOLOGIJA	21
5.1. Razvoj reologije	21
5.2. Newtonski fluidi.....	23
5.3. Nenevtonski fluidi	24
5.4. Viskoznost suspenzija	26
5.5. Eksperimentalne metode reologije.....	29
5.5.1. Kapilarna viskozimetrija	29
5.5.2. Rotacijska reometrija	30
5.5.3. Viskozimetri s padajućom kuglom ili cilindrom	31
5.5.4. Ostale konvencionalne metode reologije	32
6. EKSPERIMENTALNI DIO	34
6.1. Sastav i priprava suspenzija	34
6.2. Homogenizacija suspenzija.....	36
6.3. Reološka ispitivanja	37
6.4. Lijevanje i sušenje suspenzija	38
7. ANALIZA REZULTATA ISPITIVANJA	39

7.1. Rezultati i analiza reoloških ispitivanja	39
8. ZAKLJUČAK.....	51
LITERATURA.....	52
PRILOZI.....	54

POPIS SLIKA

Slika 1.	Nuklearni reaktor s označenim dijelovima od keramike [3]	4
Slika 2.	Svjećica motora [4]	4
Slika 3.	Ruda boksita s karakterističnim pizolitima [9]	6
Slika 4.	Vrijednosti tvrdoće u ovisnosti o udjelu Al_2O_3 [2]	8
Slika 5.	Vrijednosti savojne čvrstoće u ovisnosti o udjelu Al_2O_3 [2]	9
Slika 6.	Vrijednosti modula elastičnosti u ovisnosti o udjelu Al_2O_3 [2]	10
Slika 7.	Metoda replike polimernom spužvom [12]	12
Slika 8.	Metoda pjene [13]	12
Slika 9.	Sol - gel metoda [11]	13
Slika 10.	SEM fotografije porozne Al_2O_3 keramike dobivene uz dodatak različitog masenog udjela ljuski sjemenki suncokreta kao žrtvene faze: A – 0 %, B - 20 %, C – 40 %, D – 60 % [16]	16
Slika 11.	Shema postupka dobivanja porozne Al_2O_3 keramike metodom lijevanja gela [17].	17
Slika 12.	FESEM fotografije porozne 40 %-tne Al_2O_3 keramike dobivene lijevanjem gela i sinterirane na: A – 1300 °C, B – 1350 °C, C – 1400 °C [17]	18
Slika 13.	SEM fotografija porozne Al_2O_3 keramike dobivene metodom zamrzavanja i sušenja [18]	19
Slika 14.	SEM fotografija Al_2O_3 šupljih kuglica [20]	20
Slika 15.	SEM fotografije sinterirane Al_2O_3 keramike s različitim udjelima šupljih kuglica A – 30 %, B – 40 %, C – 50 % [20]	20
Slika 16.	Dijagram iz Newtonove knjige iz 1686. godine [21]	21
Slika 17.	Dijagram Hookeove opruge iz rada iz 1678. godine [21]	22
Slika 18.	Shematski prikaz Maxwellovog viskoelastičnog modela [21]	23
Slika 19.	Dijagrami ovisnosti smičnog naprezanja i viskoznosti o brzini smicanja kod newtonskih fluida [23]	23
Slika 20.	Ovisnost viskoznosti o brzini smicanja za nenewtonske fluide [23]	24
Slika 21.	Usporedba modela nenewtonskih fluida [23]	25
Slika 22.	Dijagram ovisnosti viskoznosti suspenzije o koncentraciji čestica [22]	27
Slika 23.	Ovisnost granice elastičnosti o različitim udjelima dispergiranih čestica kod Al_2O_3 suspenzije [22]	28
Slika 24.	Ovisnost viskoznosti i smičnog naprezanja Al_2O_3 suspenzije o brzini smicanja za različite udjele Dolapix CE64 disperzanta [26]	28
Slika 25.	Shematski prikaz kapilarne cijevi za izračun viskoznosti [22]	30
Slika 26.	Shematski prikaz rotacijskog viskozimetra [22]	31
Slika 27.	Shematski prikaz metode padajuće kugle [27]	32
Slika 28.	Shematski prikaz Rheotens uređaja za ispitivanje [28]	32
Slika 29.	Dolapix PC 75	35
Slika 30.	Polivinil alkohol – PVA	35
Slika 31.	Planetarni kuglični mlin	36
Slika 32.	Rotacijski viskozimetar	37
Slika 33.	Keramički sirovci prije obrade	38
Slika 34.	Krivulje tečenja 60 %-tnih suspenzija (sustav s 100 % Al_2O_3 i 0 % otpadnoga grafita): (A) ovisnost prividne viskoznosti (η , mPa·s) o brzini smicanja ($\dot{\gamma}$, s ⁻¹), (B) ovisnost smičnog naprezanja (τ , N·m ⁻²) o brzini smicanja ($\dot{\gamma}$, s ⁻¹)	40
Slika 35.	Krivulje tečenja 60 %-tnih suspenzija (sustav s 99 % Al_2O_3 i 1 % otpadnoga grafita): (A) ovisnost prividne viskoznosti (η , mPa·s) o brzini smicanja ($\dot{\gamma}$, s ⁻¹), (B) ovisnost smičnog naprezanja (τ , N·m ⁻²) o brzini smicanja ($\dot{\gamma}$, s ⁻¹)	42

- Slika 36. Krivulje tečenja 60 %-tnih suspenzija (sustav s 95 % Al_2O_3 i 5 % otpadnoga grafita): (A) ovisnost prividne viskoznosti (η , $\text{mPa}\cdot\text{s}$) o brzini smicanja (γ , s^{-1}), (B) ovisnost smičnog naprezanja (τ , $\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$) o brzini smicanja (γ , s^{-1}) 44
- Slika 37. Krivulje tečenja 60 %-tnih suspenzija (sustav s 90 % Al_2O_3 i 10 % otpadnoga grafita): (A) ovisnost prividne viskoznosti (η , $\text{mPa}\cdot\text{s}$) o brzini smicanja (γ , s^{-1}), (B) ovisnost smičnog naprezanja (τ , $\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$) o brzini smicanja (γ , s^{-1}) 46
- Slika 38. Usporedba krivulja tečenja 60 %-tnih suspenzija s različitim masenim udjelom otpadnoga grafita: (A) ovisnost prividne viskoznosti (η , $\text{mPa}\cdot\text{s}$) o brzini smicanja (γ , s^{-1}), (B) ovisnost smičnog naprezanja (τ , $\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$) o brzini smicanja (γ , s^{-1}) 49

POPIS TABLICA

Tablica 1. Vrijednosti fizikalnih i mehaničkih svojstava Al ₂ O ₃ keramike [2].....	10
Tablica 2. Ovisnost poroznosti i mehaničkih svojstava o udjelu kvasca u Al ₂ O ₃ keramici [15]	15
Tablica 3. Maseni udio komponenti (<i>w</i> , %) u pripremljenim 60 %-tnim suspenzijama.....	34
Tablica 4. Masa komponenti za pripravu 60 %-tnih suspenzija	35
Tablica 5. Rezultati parametara modela 60 %-tnih suspenzija, sustav s 100 % Al ₂ O ₃ i 0 % otpadnoga grafita.....	41
Tablica 6. Rezultati parametara modela 60 %-tnih suspenzija, sustav s 99 % Al ₂ O ₃ i 1 % otpadnoga grafita.....	43
Tablica 7. Rezultati parametara modela 60 %-tnih suspenzija, sustav s 95 % Al ₂ O ₃ i 5 % otpadnoga grafita.....	45
Tablica 8. Rezultati parametara modela 60 %-tnih suspenzija, sustav s 90 % Al ₂ O ₃ i 10 % otpadnoga grafita.....	47
Tablica 9. Vrijednost dinamičke viskoznosti (<i>η</i> , mPa·s) za odabrane brzine smicanja (<i>γ</i> , s ⁻¹) za 60 %-tne Al ₂ O ₃ suspenzije bez dodatka i s dodatkom otpadnog grafita od 0 %, 1 %, 5 % i 10 %.....	48

POPIS KRATICA

Kratika	Naziv
Al_2O_3	Aluminijev oksid
Na_2CO_3	Natrijev karbonat
NaOH	Natrijev hidroksid
SiC	Silicijev karbid
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Korund
Cr_2O_3	Kromov oksid
SHS	Samopropagirajuća visokotemperaturna sinteza
AlCl_3	Aluminijev klorid
B_4C	Borov karbid
ZrO_2	Cirkonijev dioksid
OH-	Hidroksid
Al^{3+}	Kation aluminijski
SEM	Skenirajući elektronski (rasterski) mikroskop
PVC	Poli (vinil-klorid)
PS	Polistiren
PMMA	Poli(metil-metakrilat)
AM	Akrilamid
MBAM	Metilenbisakrilamid
APS	Amonijev persulfat
TEMED	Tetrametiletilendiamin
FESEM	Skenirajući elektronski mikroskop s emisijom polja elektrona

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
τ	Pa	Smično naprezanje
k	Pa · s	Indeks konzistencije
γ	s ⁻¹	Brzina smicanja
n		Indeks tečenja (konstanta brzine smicanja)
τ_0	Pa	Granica tečenja
ρ	Pa · s	Plastična viskoznost
η	Pa · s	Viskoznost suspenzije
η_s	Pa · s	Viskoznost tekuće faze
φ	%	Volumni udio krutih sfernih čestica
φ^*		Koeficijent gustoće nasumice raspoređenih čestica
η_0	Pa · s	Viskoznost tekuće faze
l	m	Duljina puta padajuće kugle
v	m · s ⁻¹	Brzina padajuće kugle
F_d	N	Sila otpora fluida
F_b	N	Sila uzgona
F_g	N	Gravitacijska sila

SAŽETAK

U postupku oblikovanja keramike lijevanjem suspenzije reološki dijagrami tečenja su ključni kako bi se postigla potpuna kontrola reoloških svojstava keramičkih suspenzija, a time i njihova stabilnost. U tu svrhu, snimaju se krivulje tečenja pripremljenih suspenzija: ovisnosti viskoznosti (η) o brzini smicanja ($\dot{\gamma}$) te ovisnosti smičnog naprežanja (τ) o brzini smicanja ($\dot{\gamma}$).

U radu su pripravljene 60 %-tne vodene Al_2O_3 suspenzije s masenim udjelom 0 %, 1 %, 5 % i 10 % otpadnog grafitu te uz dodatak odgovarajućih aditiva (disperzanta i veziva). Otpadni grafit smatra se prikladnim materijalom kao žrtvena faza u ovoj metodi dobivanja porozne keramike budući da je ekološki prihvatljiv, niske cijene, omogućuje dobru kontrolu poroznosti i dobro izgara pri visokim temperaturama, čime osigurava dobru poroznost. Nakon pripreme suspenzija, slijedila je homogenizacija te ispitivanje reoloških svojstava snimanjem krivulja tečenja: ovisnost viskoznosti o brzini smicanja te ovisnost smičnog naprežanja o brzini smicanja. Na temelju dobivenih rezultata ispitivanja, utvrđen je utjecaj dodatka aditiva i otpadnog grafitu na reološka svojstva 60 %-tnih Al_2O_3 suspenzija.

Ključne riječi: aluminijev oksid, otpadni grafit, reološka svojstva

SUMMARY

In the process of forming ceramics by slip casting rheological flow diagrams are crucial to achieve complete control of the rheological properties of the suspension and thus the stability of the suspension. For this purpose, the flow curves of the dependence of viscosity (η) on the shear rate ($\dot{\gamma}$) and the dependence of the shear stress (τ) on the shear rate ($\dot{\gamma}$) are examined.

In this work, 60% aqueous Al_2O_3 suspensions with a mass fraction of 0 wt. %, 1 wt. %, 5 wt. % and 10 wt. % of waste graphite were prepared, with the addition of appropriate additives (dispersant and binder). Waste graphite is considered a suitable material as a sacrificial phase in this method of obtaining porous ceramics since it is environmentally friendly, low cost, allows good porosity control and burns well at high temperatures, thus ensuring good porosity. After preparation of the suspensions, homogenization was performed, and rheological properties were determined by recording flow curves of viscosity dependence on shear rate and shear stress dependence on shear rate. Based on the obtained test results, the influence of the addition of additives and waste graphite on the rheological properties of 60% Al_2O_3 suspensions was determined.

Key words: aluminium oxide, waste graphite, rheological properties

1. UVOD

Tehnička keramika uključuje sve keramičke materijale koji su svojim svojstvima, za razliku od dekorativne keramike, prilagođeni industrijskoj primjeni. Iznimna svojstva poput visoke tvrdoće, otpornosti na trošenje, mehanička i dimenzijska postojanost pri visokim temperaturama te dobra izolacijska svojstva čine tehničku keramiku vrlo atraktivnim materijalom u suvremenoj industriji.

Aluminijev oksid (Al_2O_3) se zbog svoje široke primjene i dobrih svojstava, smatra najvažnijim materijalom oksidne keramike, ali zasigurno i ostalih skupina keramika. Uz prethodno nabrojana svojstva, aluminijev oksid se ističe dobrom otpornošću prema utjecaju agresivne okoline i korozijskom postojanošću pri visokim temperaturama.

Kako je primjena aluminijeve oksidne keramike vrlo široka, jedan od redovitih zahtjeva je i poroznost. Iako materijali tehničke keramike uglavnom nemaju otvoreni tip poroznosti, ponekad je zahtjev za to svojstvo neophodan, stoga su razvijene brojne vrste metoda za proizvodnju porozne keramike. Povećanjem poroznosti pogoršavaju se mehanička svojstva, otpornost na koroziju, otpornost na trošenje te statička i dinamička opterećenja. Ipak, takvi se nedostaci lako kompenziraju ukoliko su zahtjevi za, primjerice, toplinskom izolacijom ili mogućnosti filtriranja, ključni.

U ovom radu će se obraditi oblikovanje keramike lijevanjem suspenzija koje se smatra jeftinim i efikasnim postupkom. Kako bi svojstva konačnog proizvoda bila što bolja, od iznimne je važnosti postići i dobra reološka svojstva. Tijekom reološkog ispitivanja, snimiti će se krivulje tečenja: ovisnost viskoznosti o brzini smicanja i ovisnost smičnog naprežanja o brzini smicanja. Ispitivanjem reoloških svojstava, određuje se kvaliteta pripravljene keramičke suspenzije, a za što kvalitetniju pripremu sirovca metodom lijevanja suspenzija, potrebno je pripremiti visoko koncentriranu suspenziju sa što nižom viskoznošću.

Uz reološka svojstva i metodu lijevanja suspenzija, ovaj rad će obraditi i metodu žrtvene faze kojom se postiže poroznost keramike. Žrtvena faza u ovom slučaju bit će grafit, a kroz različite udjele žrtvene faze, ispitivat će se reološka svojstva suspenzija, ali i provesti analiza sinteriranih uzoraka.

2. TEHNIČKA KERAMIKA

Tehnička keramika uključuje sve keramičke materijale čija se primarna namjena isključivo odnosi na tehničku primjenu, a poznata je još i pod imenom konstrukcijska keramika ili inženjerska keramika. Tehnički keramički materijali imaju vrlo široku primjenu, a razlog tomu su izvrsna svojstva koja vežemo uz njih. Zbog vrlo visoke tvrdoće i otpornosti na trošenje, često se koristi kao materijal za obradu čelika, ali i sve češće kao materijal strojnih dijelova te određenih konstrukcija, gdje je potreba za toplinskom stabilnošću, dimenzijskoj postojanošću i korozivnoj otpornosti vrlo velika.

2.1. Podjela tehničke keramike

Tehnička keramika može se podijeliti prema nekoliko kategorija, **prema veličini zrna, prema namjeni i prema kemijskom sastavu.**

Kada se govori o **veličini zrna**, tehnička keramika dijeli se na finu i grubu. Fina keramika ima veličinu zrna manju od 0,1 mm, dok je veličina zrna mikrostrukture grube keramike između 0,1 mm i 0,2 mm. [1]

Tehničku keramiku prema **namjeni** dijelimo na:

- Visokokvalitetnu keramiku,
- Elektrokemiku,
- Konstrukcijsku keramiku,
- Funkcionalnu keramiku,
- Biokeramiku,
- Rezonantnu keramiku. [1]

Prema **kemijskom sastavu** tehničku keramiku dijelimo na:

- Silikatnu keramiku,
- Neoksidnu keramiku,
- Oksidnu keramiku.

Silikatna keramika je pristupačnija i jeftinija od neoksidne i oksidne keramike. Razlog tomu su dostupnost sirovina i relativno niske temperature sinteriranja čime se bitno smanjuje cijena, a povećava kontrola proizvodnog procesa. Ističe se po dobrim izolacijskim svojstvima i niskoj toplinskoj vodljivosti te se stoga najčešće koristi kao materijal za izradu uređaja i dijelova

električnih instalacija te vatrostalnih proizvoda. Glavne sirovine silikatne keramike su glina, talk i kaolin. [1]

Neoksidna keramika je neorganska i nemetalna, a najčešće se proizvodi na bazi ugljika, bora silicija i dušika. Kako ne bi došlo do oksidacije, potrebna je vrlo visoka temperatura sinteriranja i inertna atmosfera čime se u konačnici znatno povećava cijena neoksidne keramike. Bitna svojstva neoksidne keramike su visoka tvrdoća i otpornost na koroziju i trošenje, zbog čega se često koristi kao materijal za dijelove u agresivnim medijima. Neki od predstavnika neoksidne keramike su silicijev karbid, silicijev nitrid, aluminijev nitrit i borov nitrid. [1]

Oksidna keramika se u pravilu sastoji od jednokomponentnih metalnih oksida, a sirovine koje se koriste za proizvodnju oksidne keramike nastaju sintetičkim putem i moraju imati vrlo visok stupanj čistoće. Kao i kod neoksidne keramike, potrebna je visoka temperatura sinteriranja čime se postiže ujednačena mikrostruktura i dobra svojstva poput otpornosti na trošenje te kemijske postojanosti. Glavni predstavnici oksidne keramike su aluminijev oksid, cirkonijev oksid, magnezijev oksid i titanijev oksid. Također, uz jednokomponentne oksidne keramike, postoje i višekomponentni primjeri kao što su kompozitne keramike i miješane oksidne keramike. [1]

2.2. Svojstva tehničke keramike

Oksidne i neoksidne tehničke keramike često se nazivaju i keramikama visokih performansi, a razlog tomu su izuzetno dobra svojstva koja omogućuju primjenu u različitim uvjetima. Neka od ključnih osobina su:

- Vrlo visoka tvrdoća, visoka čvrstoća i krutost.
- Otpornost prema agresivnim medijima.
- Mala gustoća i lako se oblikuje.
- Odlična temperaturna stabilnost i dobra toplinska vodljivost.

S druge strane, niska vlačna čvrstoća, mala žilavost i slaba otpornost prema toplinskom šoku, smatraju se nedostacima keramike. [1][2]

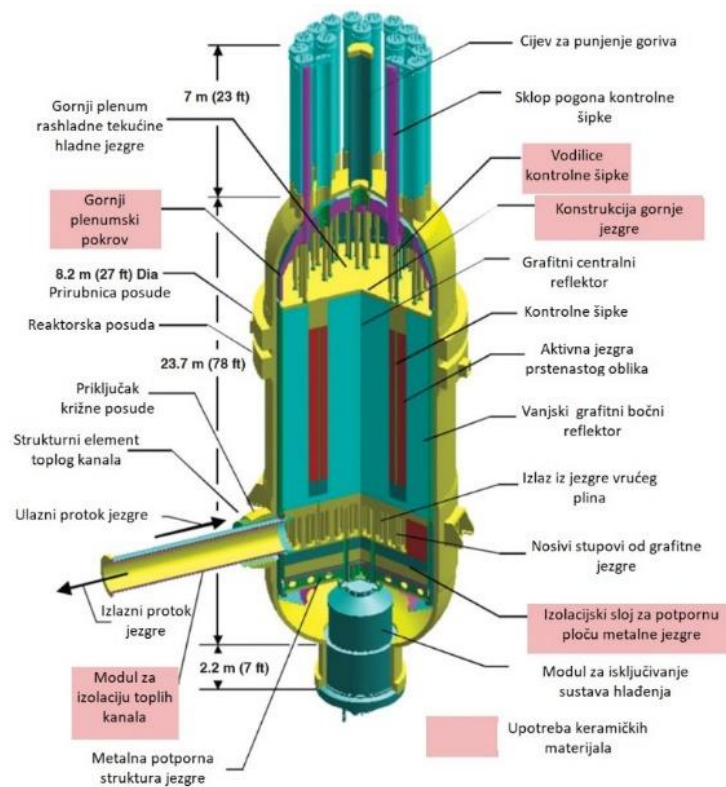
2.3. Primjena tehničke keramike

Materijali tehničke keramike koriste se u svim granama industrije i u svim radnim uvjetima. Primjerice:

- Pri visokim radnim temperaturama - kao dijelovi gorionika, izolacijski sustavi, grijači, ispušni sustavi.

- Pri dugotrajnim opterećenjima i umoru – dijelovi plinskih turbina, dijelovi motora, ležajevi, prevlake.
- Pri kemijskim i biološki aktivnim uvjetima – zaštita od korozije, implantati, nosači katalizatora, senzori.
- Pri uvjetima električne vodljivosti ili otpornosti – izolatori, grijači, poluvodiči, elektronički dijelovi.
- Pri uvjetima jakog zračenja – spremnici visokoradioaktivnog otpada, dijelovi nuklearnih reaktora. [1]

Na slici 1 prikazani su dijelovi nuklearnog reaktora, dijelovi na bazi keramičkih materijala označeni su crvenom bojom. Na slici 2 prikazana je svjećica koja se koristi kod benzinskih motora – bijeli dio izrađen je od keramike (Al_2O_3). [3][4]



Slika 1. Nuklearni reaktor s označenim dijelovima od keramike [3]



Slika 2. Svjećica motora [4]

3. ALUMINIJEVA OKSIDNA KERAMIKA

Aluminijev oksid (Al_2O_3) smatra se jednim od ključnih materijala u industriji zbog dobre kombinacije mehaničkih i električnih svojstava što mu omogućava široku primjenu. U ovom poglavlju obradit će se proizvodnja, oblikovanje i svojstva Al_2O_3 .

3.1. Općenito o Al_2O_3

Aluminijeva oksidna keramika ima značajnu ulogu u raznim industrijama zbog svojih iznimnih svojstava i svestranosti. Kao što ime govori, ova keramika se sastoji se od aluminijeva oksida (Al_2O_3) - spoja poznatog po visokom talištu, izvrsnoj električnoj izolaciji i iznimnoj mehaničkoj čvrstoći. Od 1950-ih godina, Al_2O_3 keramika je jedan od materijala s najviše istraživanja, razvoja i inovacija, što je rezultiralo širokim rasponom primjena i rastom tržišta. Jedinstvena kombinacija svojstava koju ima Al_2O_3 dovela je do upotrebe u različitim područjima, uključujući ortopediju, elektroniku, komponente otporne na trošenje i vatrostalne materijale. U svakoj od ovih primjena, Al_2O_3 nudi različite prednosti, kao što su biokompatibilnost, visoka tvrdoća, otpornost na koroziju i toplinska stabilnost. Značajni rast tržišta keramika na bazi Al_2O_3 doživjela je tijekom 1980-ih godina, kada je napredak u tehnologiji, znanosti i proizvodnim postupcima omogućio proizvodnju visokokvalitetne keramike od aluminijeva oksida, proširujući potencijal i utjecaj u raznim industrijama. Ovaj uvod istražuje ključne primjene aluminijeve keramike, naglašavajući njihovu važnost i tržišne trendove uočene uslijed njihove komercijalizacije. Od bioničkih implantata koji spašavaju život i nadomjestaka kuka do zaštitnih prsluka, električnih komponenti visokih performansi te vatrostalnih i izolacijskih materijala, aluminijeva keramika postala je nezamjenjiva u modernom tehnološkom društvu. [5][6]

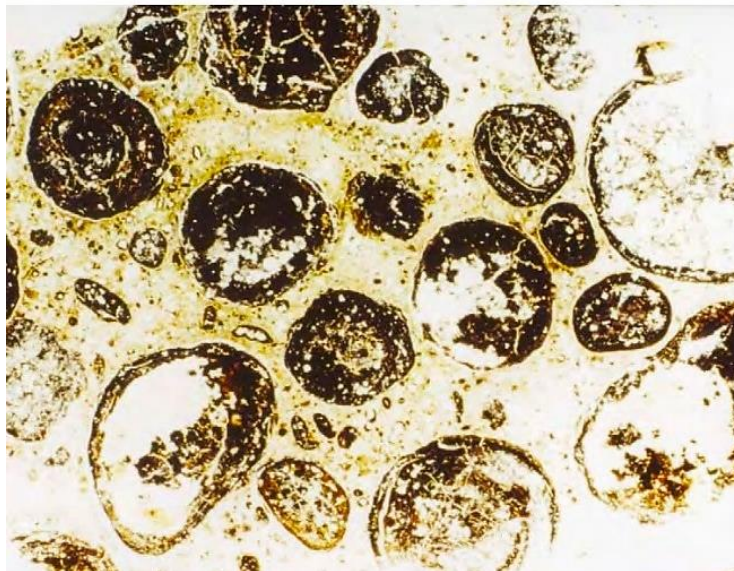
3.2. Proizvodnja Al_2O_3 keramike

Proizvodnja keramike na bazi Al_2O_3 započinje dobivanjem aluminijeva oksida iz sirovine boksita. Trenutno su zastupljene dvije metode iz kojih je moguće dobiti Al_2O_3 iz boksita:

- **Le Chatelierov postupak** dobivanja Al_2O_3 taljenjem boksita s Na_2CO_3 u rotacijskim pećima na $1200\text{ }^\circ\text{C}$.
- **Bayerov postupak** – najzastupljeniji postupak dobivanja Al_2O_3
 - Fino usitnjen boksit ($< 30\text{ mm}$) miješa se s otopinom NaOH na temperaturi od $60\text{ }^\circ\text{C}$ te dolazi do otapanja silikata.

- Smjesa se zatim zagrijava u autoklavu na temperaturama između 140 °C i 240 °C kako bi se razgradili usitnjeni minerali .
- Slijedi hlađenje u izmjenjivaču topline na 100 °C te se taloženjem i filtracijom uklanjaju željezni oksidi i „crveni mulj“.
- Temperatura se smanjuje na 60 °C do 80 °C gdje dolazi do taloženja aluminijeva hidroksida koji se uklanja i reciklira za idući korak proizvodnje.
- Aluminijev hidroksid se u rotacijskoj peći žari na temperaturama od 1000 °C do 1250 °C u vremenu od 1 sata čime dolazi do nastanka čistog α -Al₂O₃.
- U prosjeku je potrebno 2 tone boksita kako bi se dobila 1 tona aluminijeva oksida. [7][8]

Na slici 3 prikazana je ruda boksita pod normalnim dnevnim svjetlom. [9]



Slika 3. Ruda boksita s karakterističnim pizolitima [9]

Nakon dobivanja aluminijeva oksida iz sirovine, slijede daljnji koraci u proizvodnji tehničke keramike:

- **Oblikovanje**

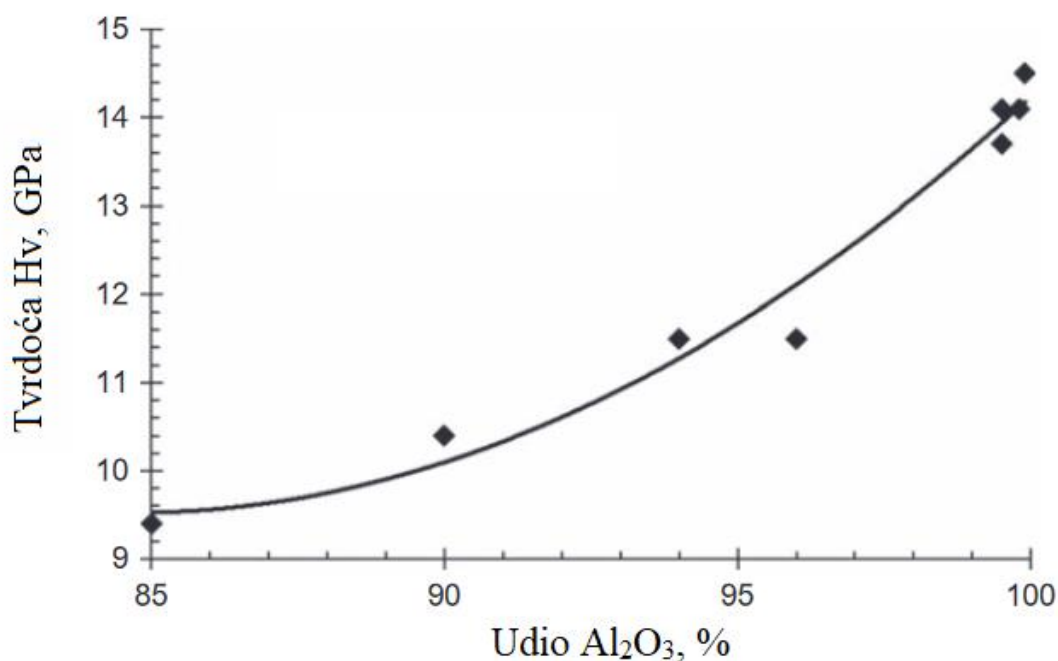
- Suho – aksijalno prešanje i hladno izostatsko prešanje
 - Brzi i jednostavni postupci.
 - Nema potreba za sušenjem.
 - Ograničeni na jednostavnije oblike.
- Mokro – injekcijsko prešanje, ekstrudiranje i lijevanje
 - Mogućnost oblikovanje kompleksnih oblika.

- Vrijeme sušenja usporava postupak.
- Mogućnost loma tijekom sušenja.
- Napredne metode – 3D-printanje, tiksotropno lijevanje, geliranje
- **Sinteriranje** – Jednostupanjsko, dvostupanjsko, mikrovalno, u električnom luku
 - Bez vanjskog tlaka
 - Visokotemperaturno samopropagirajuće sinteriranje,
 - Mikrovalno.
 - Pri povišenim tlakom
 - Vruće prešanje,
 - Vruće izostatsko prešanje,
 - Sinteriranje iskrenjem plazme.
- **Završna obrada** – Rezanje, brušenje, bušenje, poliranje [10]

3.3. Svojstva Al_2O_3 keramike

- **Proizvodna svojstva Al_2O_3 keramike**
 - Ključne prednosti Al_2O_3 keramike u postupcima proizvodnje:
 - Mali troškovi proizvodnje – niska cijena ruda i proizvodnje.
 - Uz pomoć dodataka moguće znatno smanjiti temperaturu sinteriranja i veličinu zrna.
 - Mogućnost sinteriranja pri atmosferskom tlaku. [2][10]
- **Toplinska svojstva Al_2O_3 keramike**
 - Toplinska vodljivost
 - Visoka vrijednost toplinske vodljivosti.
 - Raste s čistoćom Al_2O_3 .
 - Jedan od rijetkih materijala s visokom toplinskom vodljivosti, izrazito velikom električnom otpornošću i niskom cijenom.
 - Koeficijent toplinskog istezanja
 - Prosječna vrijednost za materijale keramike.
 - Veći koeficijent od porculana, a niži od keramike na bazi SiC.

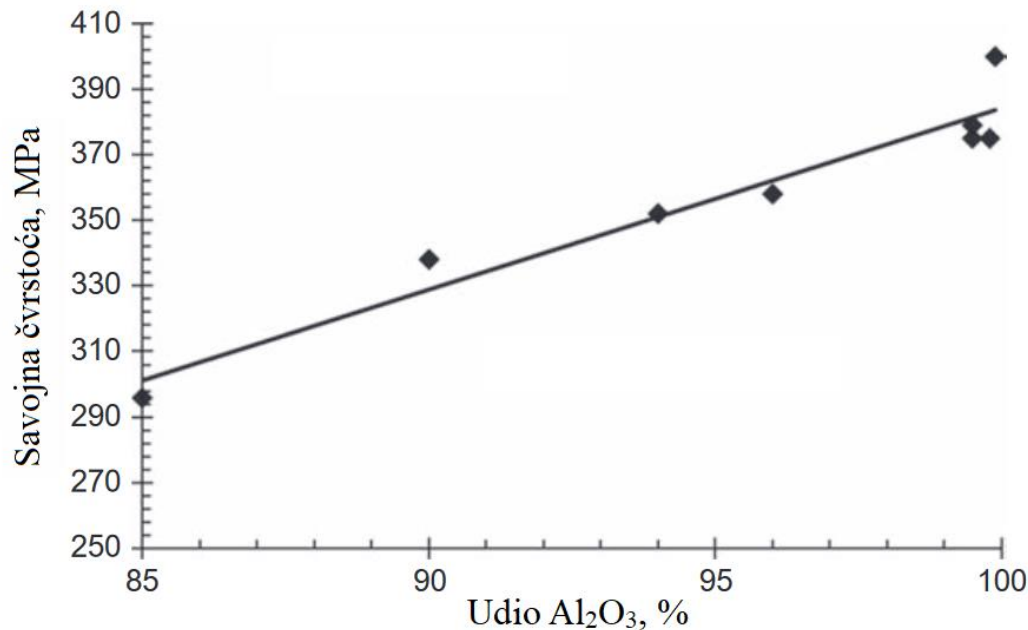
- Vatrostalnost
 - Talište oko 2050 °C.
 - U kombinaciji s kemijskom inertnošću, Al_2O_3 jedan od vodećih vatrostalnih materijala.
- Specifična toplina
 - Oko 900 J/kg · K.
 - Smatra se kao prosječan materijal s obzirom na specifičnu toplinu. [2]
- **Električna svojstva Al_2O_3 keramike**
 - Iznimno dobra izolacijska svojstva pri niskim i visokim temperaturama.
- **Mehanička svojstva Al_2O_3 keramike**
 - Tvrdoća
 - Ključno svojstvo.
 - Iznimno visoka tvrdoća – oko 20 GPa po Vickersu.
 - Vrijednost raste s čistoćom Al_2O_3 kao što je prikazano na slici 4. [2]
 - Dodavanjem Cr_2O_3 vrijednost tvrdoća raste za približno 10 %.
 - Niže vrijednosti tvrdoće od SiC i B_4C . [2]



Slika 4. Vrijednosti tvrdoće u ovisnosti o udjelu Al_2O_3 [2]

- Čvrstoća

- Vrijednosti često nisu relevantne za ponašanja materijala u eksploataciji.
- Vrijednost savojne čvrstoće raste s čistoćom Al_2O_3 kao što je prikazano na slici 5. [2]



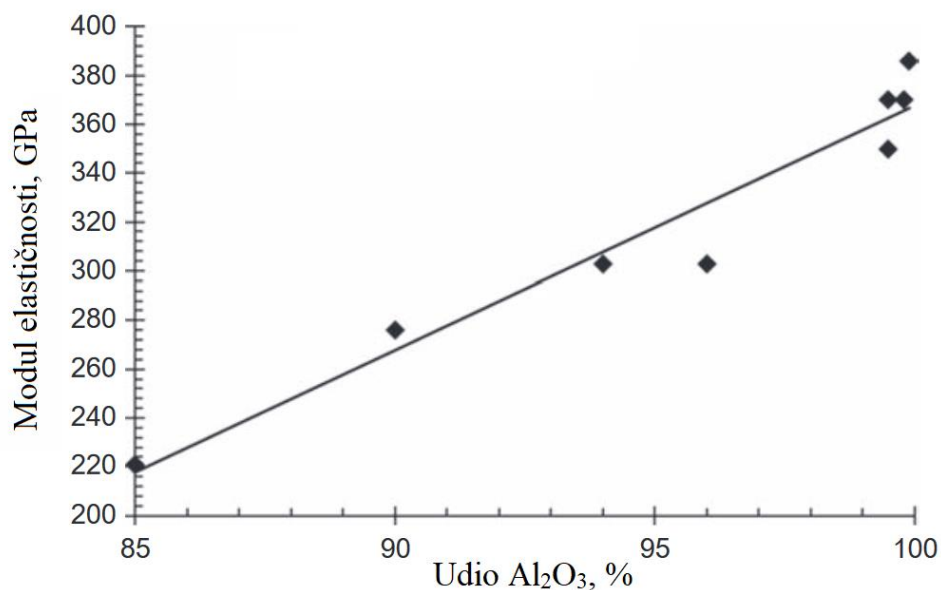
Slika 5. Vrijednosti savojne čvrstoće u ovisnosti o udjelu Al_2O_3 [2]

- Udarni rad loma

- Vrlo bitno svojstvo kod promatranja otpornosti na trošenje.
- Postoji nekoliko metoda računanje lomne žilavosti, a rezultati se zatim uspoređuju.
- Veće vrijednosti žilavosti od porculana, ali manja otpornost na trošenje od keramika na bazi karbida.
- Dodavanje ZrO_2 znatno raste vrijednost žilavosti.

- Modul elastičnosti

- Vrijednosti puno veće od ostalih oksidnih keramika.
- Vrijednost modula elastičnosti raste s čistoćom Al_2O_3 kao što je prikazano na slici 6. [2]



Slika 6. Vrijednosti modula elastičnosti u ovisnosti o udjelu Al₂O₃ [2]

U tablici 1 prikazana su svojstva Al₂O₃ keramike za različite udjele Al₂O₃. Vidljivo je da se s porastom čistoćom Al₂O₃ keramike, odnosno povećanjem udjela Al₂O₃, poboljšavaju svojstva. [2]

Tablica 1. Vrijednosti fizikalnih i mehaničkih svojstava Al₂O₃ keramike [2]

Udio Al ₂ O ₃ , %	85	90	94	96	99,8	99,99
Gustoća, g/cm ³	3,42	3,6	3,7	3,72	3,92	3,92
Veličina zrna, μm	6	4	12	6	6	3
Modul elastičnosti, GPa	221	276	303	303	370	386
Tvrdoća, GPa	9,4	10,4	11,5	11,5	14,1	14,5
Savojna čvrstoća, MPa	296	338	352	358	375	400
Tlačna čvrstoća, MPa	155	221	193	221	248	283
Vlačna čvrstoća, MPa	1930	2482	2103	2068	2500	2700
Lomna žilavost, MPa·m ^{1/2}	3,5	3,5	4,5	4,5	4,5	4,5
Poissonov koeficijent	0,22	0,22	0,21	0,21	0,22	0,22

4. POSTUPCI PROIZVODNJE POROZNE Al_2O_3 KERAMIKE

Porozna keramika ističe se po karakterističnim prednostima kao što su niska toplinska vodljivost, odlična izolacijska svojstva, dobra propusnost za tekućine i plinove, mala masa, dobra otpornost na trošenje te otpornost na korozivne medije i visoke temperature. Samim time, imaju široku primjenu u industriji, energetici, kemijskom inženjerstvu itd.

Postoji nekoliko konvencionalnih metoda proizvodnje porozne keramike kao što su: metoda replike polimernom spužvom, metoda nepotpunog sinteriranja, metoda pjenjenjem i sol-gel postupak. Također, u svrhu postizanja novih kombinacija svojstava, nastalo je i nekoliko naprednih postupaka dobivanja porozne keramike: lijevanje gela, metoda zamrzavanja - sušenja, samopropagirajuća visokotemperaturna sinteza (engl. *self-propagating high-temperature method - SHS*), metoda šupljih kuglica itd. Svojstva izravno ovise o odabranom postupku dobivanja porozne keramike, stoga je vrlo bitno izabrati optimalnu metodu.

Najčešći materijali koji se koriste za poroznu keramiku su aluminijev oksid, cirkonijev oksid, magnezijev oksid, titanijev oksid i silicijev karbid. Ključna razlika između materijala (osim odabranog postupka) je struktura i morfologija šupljina. Uz to, veličina, gustoća i raspored šupljina su glavni čimbenici koji utječu na svojstva porozne keramike. [11]

4.1. Metoda nepotpunog sinteriranja

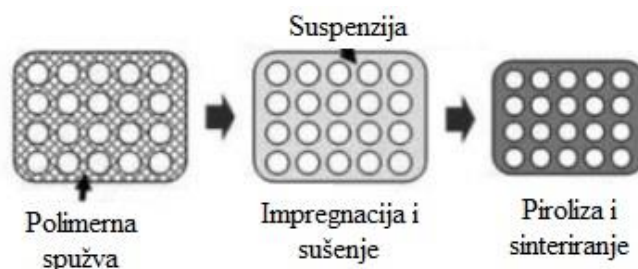
Metoda nepotpunog sinteriranja je jedna od najčešćih konvencionalnih metoda dobivanja porozne Al_2O_3 keramike. U ovom postupku homogena porozna struktura nastaje prestankom sinteriranja u trenutku kada nije došlo do cjelokupnog zgušnjavanja. Veličina šupljina kontrolirana je veličinom čestica praha, a poroznost keramike nije povezana s veličinama čestica praha već sa stupnjem sinteriranja. Također, što je uži raspon veličine čestica praha, to je poroznost veća te su veličine šupljina ujednačenije. Kao što se može pretpostaviti, nepotpuno sinteriranje utječe na mehanička svojstva keramike, stoga je bitno osigurati jake veze na granicama zrna kako bi se spriječio nepredviđeni lom. [11]

4.2. Metoda replike polimernom spužvom

Metoda replike najčešće se koristi kada se želi postići makroporozna keramika s velikim povezanim šupljinama i otvorenom stijenkama. Postupak započinje uranjanjem odnosno impregnacijom predloška u keramičku suspenziju. Nakon impregnacije, višak suspenzije na predlošku se uklanja centrifugiranjem. U ovom koraku izuzetno je bitno postići željenu

viskoznost kako bi se postigao jednoličan keramički sloj na predlošku, stoga je vrlo bitno provesti reološka ispitivanja te odabrati optimalne vrijednosti. Impregnirani predlošci se zatim suše te toplinski obrađuju kako bi se uklonio predložak od spužve. Nakon pirolize slijedi sinteriranje kao završni korak ovog postupka.

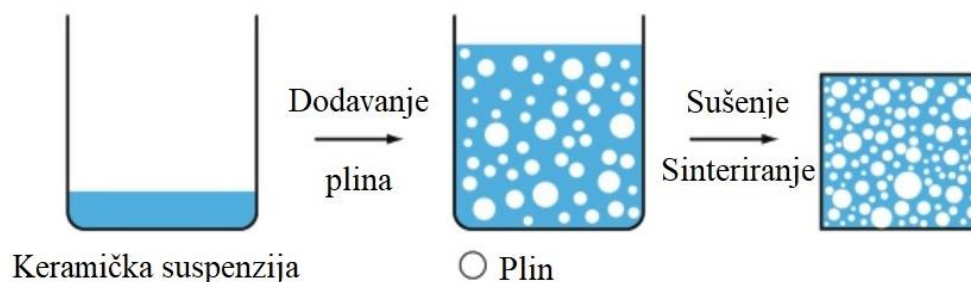
Ovom metodom moguće je postići poroznost od 70 % do 95 %, a veličine šupljina u pravilu se kreću od 150 μm pa sve do nekoliko milimetara. Neki od najčešćih materijala koji se mogu koristiti kao predložak su poliuretan, polivinil klorid, polistiren i lateks. Na slici 7 prikazan je postupak proizvodnje dobivanja porozne Al_2O_3 keramike metodom replike. [11][12]



Slika 7. Metoda replike polimernom spužvom [12]

4.3. Metoda pjene

U ovoj metodi, porozna keramika se dobiva pjenjenjem suspenzija mehaničkim miješanjem i razvijanjem plinova nakon čega slijedi lijevanje te sušenje i sinteriranje, kao što je prikazano na slici 8. Osnovni problem ove metode je nestabilnost keramičke pjene. Razlog tomu su oslobađanja energije na granicama zrna između plina i tekućine. Osnovni procesi destabilizacije koji mogu izazvati urušavanje keramičke pjene su sedimentacija, srastanje mjehurića plina, flokulacija i drenaža. Kako bi se smanjio utjecaj destabilizacije, potrebno je u početnim fazama stabilizirati keramičku pjenu česticama, adsorpcijom zraka i vode te površinskim aktivnim tvarima smanjenjem energije na granicama zrna. Porozna Al_2O_3 keramika dobivena ovom metodom ima široku primjenu zbog niske cijene, jednostavnosti, niske gustoće, kontrolirane strukture šupljina i mogućnosti postizanja poroznosti iznad 95 %. [12][13]

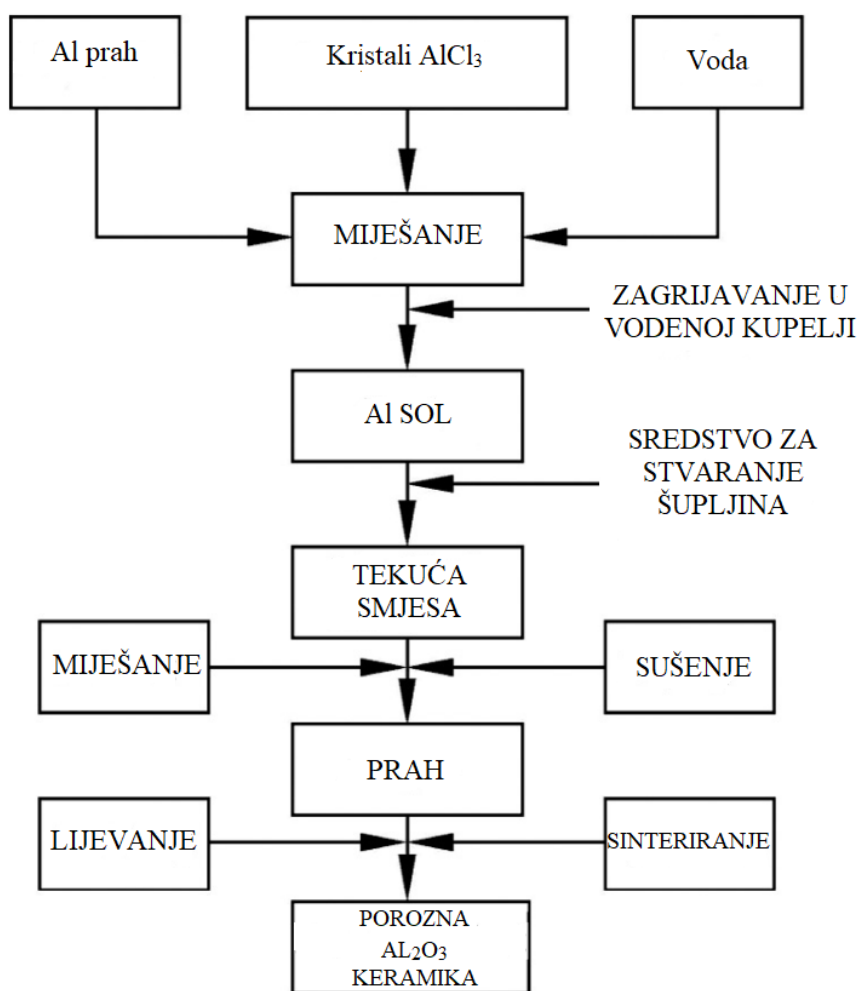


Slika 8. Metoda pjene [13]

4.4. Sol – gel metoda

Ova metoda se uglavnom koristi za dobivanje mikroporozne keramike s veličinom šupljina u nanometarskom mjerilu. Također, ovom metodom mogu se postići vrlo pravilno raspoređene šupljine. Keramika dobivena sol – gel metodom može postići poroznost i do 97 %.

Na slici 9 prikazan je postupak dobivanja porozne Al_2O_3 keramike sol – gel metodom. [11]



Slika 9. Sol - gel metoda [11]

U početnoj fazi priprema se aluminijska sol hidrolizom aluminijske prašine u otopini aluminijske klorida. Zatim slijedi miješanje sa sredstvom za stvaranje šupljina kako bi se dobila porozna Al_2O_3 keramika. Sredstvo se dodaje u tekućinu nakon što se aluminijski prah potpuno otopi te se miješa s aluminijskom soli. Na konačnu poroznost i veličinu pora utječe omjer $[OH^-]:[Al^{3+}]$, odnosno koncentracija iona aluminijskih i sredstva za stvaranje šupljina. Također, poroznost se smanjuje povećanjem temperature sinteriranja. [11]

4.5. Metoda žrtvene faze

U ovoj metodi, keramičkoj suspenziji dodaje se materijal koji služi kao sredstvo za stvaranje šupljina, odnosno žrtvena faza. Sredstvo se miješa u suspenziji kako bi se postigla jednolika raspodjela. Dobiveni keramički materijal, prethodno se može pripremiti na nekoliko načina: dodavanjem žrtvene faze u suspenziju, miješanjem žrtvene faze s keramičkim prahom i impregnacijom unaprijed oblikovane žrtvene faze keramičkom suspenzijom. Materijal žrtvene faze može biti različitog porijekla:

- Prirodni materijali
 - Škrob, celuloza, vosak, saharoza, ljuske sjemenki.
- Sintetički materijali
 - Poli(vinil-klorid) (PVC), polistiren (PS), poli (metil-metakrilat) (PMMA), organska vlakna, naftalin.
- Tekućine
 - Voda, gel, ulje, emulzije.
- Metalni i anorganski materijali
 - Nikal, ugljik (grafit), cinkov oksid. [12][13]

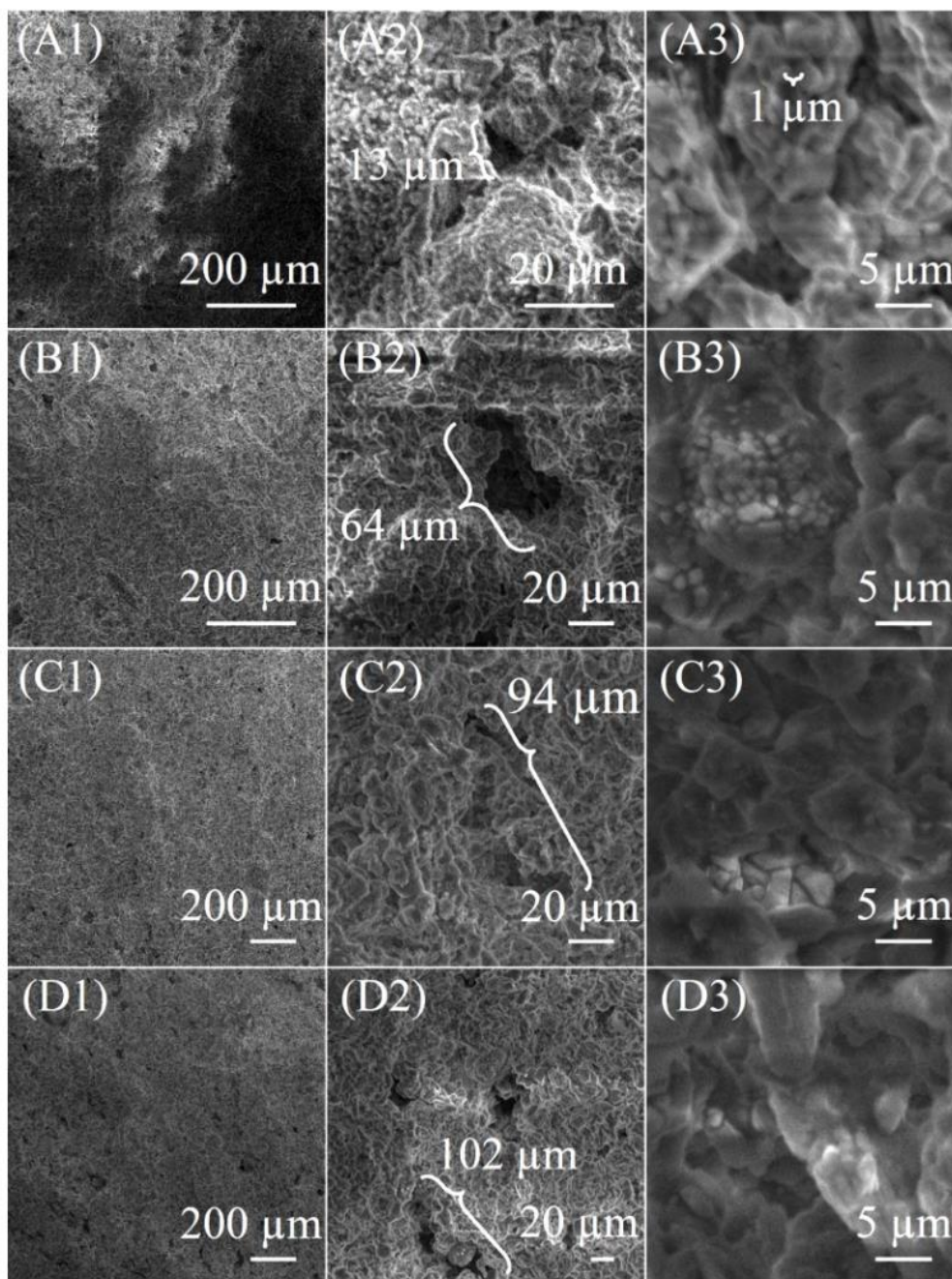
Od svih proizvodnih postupaka, metoda žrtvene faze smatra se jednostavnom i vrlo često optimalnom metodom za dobivanja porozne Al_2O_3 keramike zbog kontrole širokog raspona poroznosti i to od 20 % do 90 % te promjenjivih veličina šupljina od 1 μm do 700 μm . Također, ovom metodom mogu se dobiti oblici koji su negativna kopija žrtvenog predloška, za razliku od metode replike gdje je situacija obrnuta. Time se izbjegavaju pogreške koje nastaju u oblikovanju keramičkog materijala te je čvrstoća gotovog materijala veća od one dobivene metodom replika. [12][13]

Metoda žrtvene faze vrlo je atraktivna u modernoj industriji zbog sve češće upotrebe prirodnih i otpadnih materijala čime se postupak dobivanja porozne keramike smatra ekološki prihvatljivim, a u isto vrijeme se mogu postići odlična svojstva. Neki prirodni materijali korišteni kao žrtvene faze poput kvasca, brašna, kave, ljuske riže, ljuske sjemenki maka i ljuske sjemenki suncokreta te otpadni materijali poput stakla i papira su već detaljno opisani u znanstvenim radovima, a u ovom radu će se obraditi otpadni grafit kao žrtvena faza. U tablici 2 prikazana je ovisnost poroznosti, tvrdoće, vlačne čvrstoće i tlačne čvrstoće o udjelu kvasca u

Al₂O₃ keramici. Na slici 10 prikazane su SEM fotografije porozne Al₂O₃ keramike dobivene uz dodatak različitog udjela ljuski sjemenki suncokreta kao žrtvene faze. [14][15][16]

Tablica 2. Ovisnost poroznosti i mehaničkih svojstava o udjelu kvasca u Al₂O₃ keramici [15]

Udio kvasca, %	Poroznost, %	Tvrdoća, HV	Tlačna čvrstoća, MPa	Vlačna čvrstoća, MPa
10	30,2	160,6 ± 3,9	19,5 ± 0,6	26,2 ± 1,1
20	37,5	98,1 ± 4,7	17,5 ± 1,1	24,2 ± 0,6
30	47,3	51,0 ± 2,4	5,6 ± 0,7	11,6 ± 0,7
40	55,7	38,3 ± 1,3	2,9 ± 0,3	8,7 ± 0,4
50	63,8	15,0 ± 1,5	1,8 ± 0,1	5,4 ± 0,4



Slika 10. SEM fotografije porozne Al₂O₃ keramike dobivene uz dodatak različitog masenog udjela ljuski sjemenki suncokreta kao žrtvene faze: A – 0 %, B - 20 %, C – 40 %, D – 60 % [16]

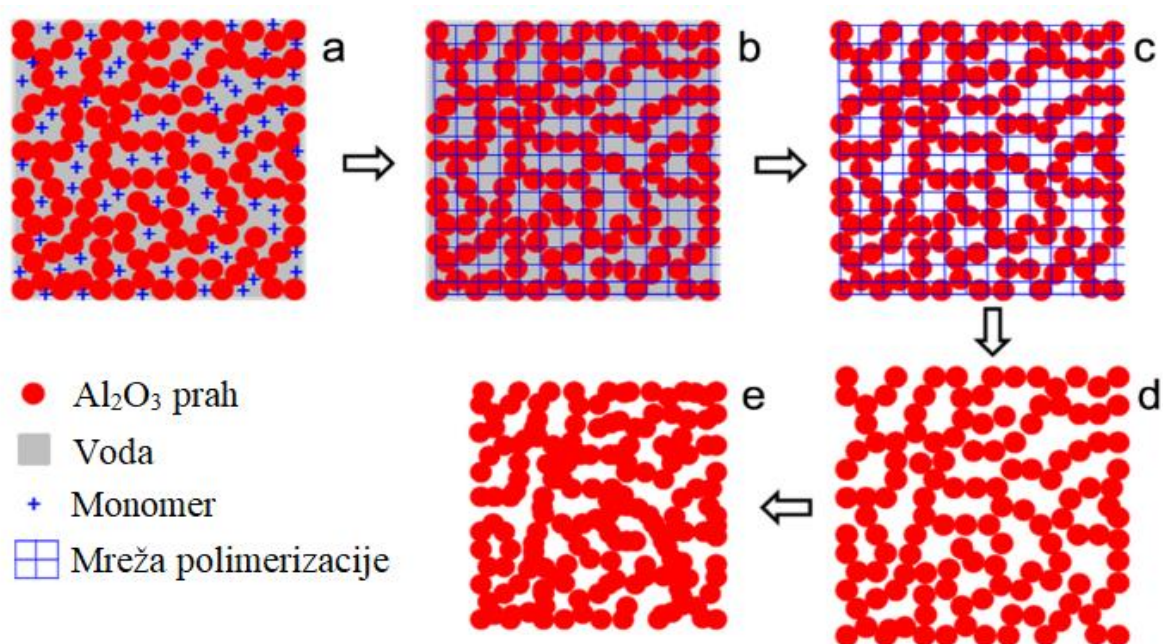
4.6. Napredni proizvodni postupci

- Lijevanje gela

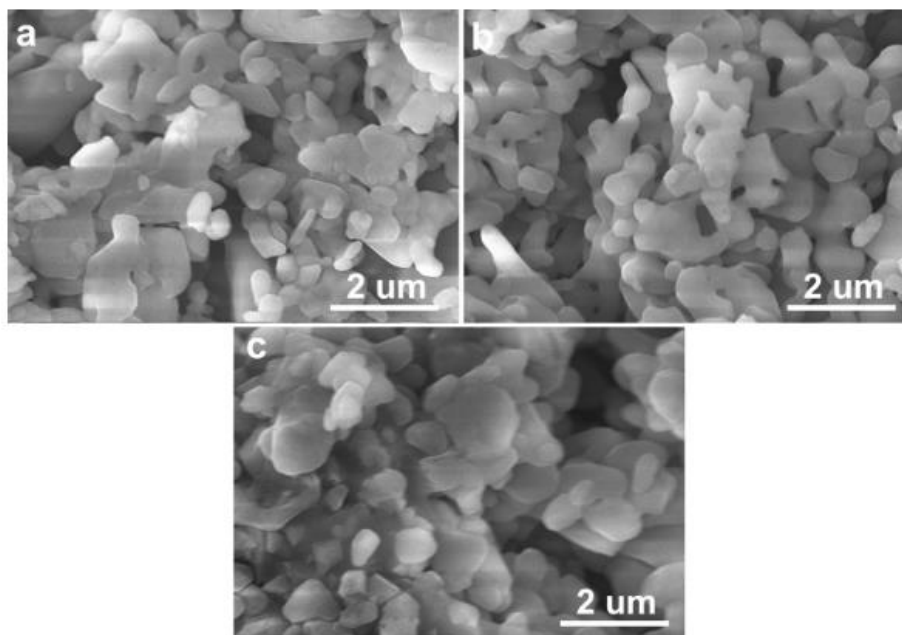
- Za dobivanje složenijih oblika keramike s gusto isprepletenom mrežom.
- U suspenzije se dodaje monomer koji omogućava oblikovanje kompleksnijih oblika, povećava čvrstoću i gustoću sirovca čime se omogućava dobra kontrola lijevanja.

- Skupljanje tijekom sušenja i sinteriranja vrlo nisko.
- Poroznost od 40 % do 50 % kod Al_2O_3 keramike sa šupljinama veličine 2 μm do 5 μm . [11]

Na slici 11 prikazan je postupak dobivanja porozne keramike metodom lijevanja gela, a na slici 12 prikazane su FESEM fotografije porozne Al_2O_3 keramike dobivene metodom lijevanja gela za različite temperature sinteriranja. U ovom postupku, prema [16], pripravljena je 40 %-tna Al_2O_3 suspenzija s disperzantom (amonijev polikrilat), monomerom (akrilamid - AM), sredstvom za jačanje veza (metilenbisakrilamid - MBAM), katalizatorom (tetrametiletilendiamin - TEMED) i inicijatorom (amonijev persulfat - APS). Postupak započinje lijevanjem suspenzije u kalup (a) nakon čega se dodaju monomeri te time počinje polimerizacije na 60 °C (b). Sirovac se zatim suši, a šupljine se zadržavaju (c). Slijedi zagrijavanje na 600 °C gdje dolazi do izgaranja polimera (d) te konačno, sinteriranje sirovca čime nastaje porozna Al_2O_3 keramika. [17]



Slika 11. Shema postupka dobivanja porozne Al_2O_3 keramike metodom lijevanja gela [17]

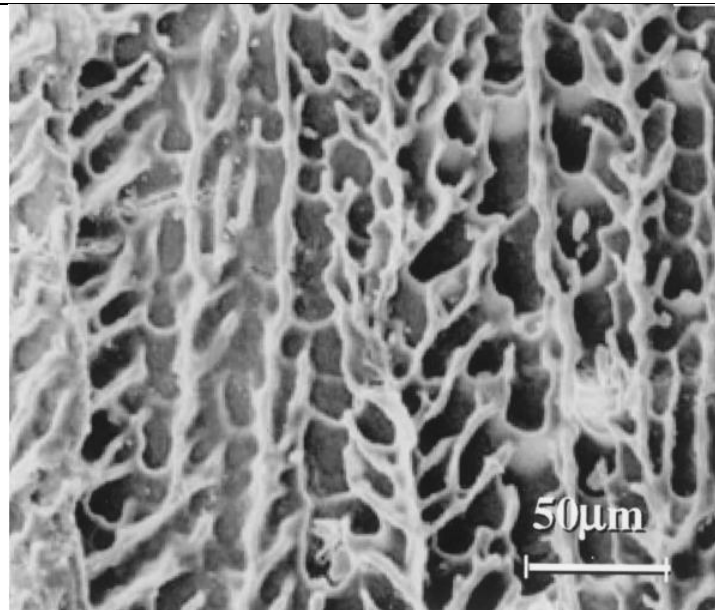


Slika 12. FESEM fotografije porozne 40 %-tne Al_2O_3 keramike dobivene lijevanjem gela i sinterirane na: A – 1300 °C, B – 1350 °C, C – 1400 °C [17]

- **Metoda zamrzavanja i sušenja**

- Keramička suspenzija se zamrzava te se kontrolira veličina stvaranja leda koji tijekom sušenja pod niskim tlakom sublimira.
- Ovom metodom mogu se dobiti keramički materijali složene strukture šupljina.
- U suspenziju se mogu dodati polimeri koji usporavaju rast kristala leda čime se povećava kontrola postupka.
- Otvorene šupljine veličine su preko 10 μm , a sitnije šupljine mogu biti do 0,1 μm .
- Poroznost ovisi o temperaturama zamrzavanja i sinteriranja, a u pravilu je iznad 90 %.
- Nisko skupljanje, jednostavnost, dobra mehanička svojstva i ekološki prihvatljiva metoda. [11][18]

Na slici 13 prikazana je SEM fotografija porozne Al_2O_3 keramike dobivene metodom zamrzavanja i sušenja. U ovom slučaju pripravljena je 33,3 %-tna Al_2O_3 suspenzija s malim udjelom disperzanta Aron A-6114 u destiliranoj vodi. Suspenzija se zatim odvodi u spremnik za hlađenje etanolom (-50 °C) gdje se hladi samo dno suspenzije dok je gornja površina suspenzije sobne temperature. Takav postupak potiče stvaranje leda u vertikalnom smjeru što je vidljivo na slici 13. Nakon sušenja pri sniženom tlaku, slijedi sinteriranje na 1550 °C. [18]

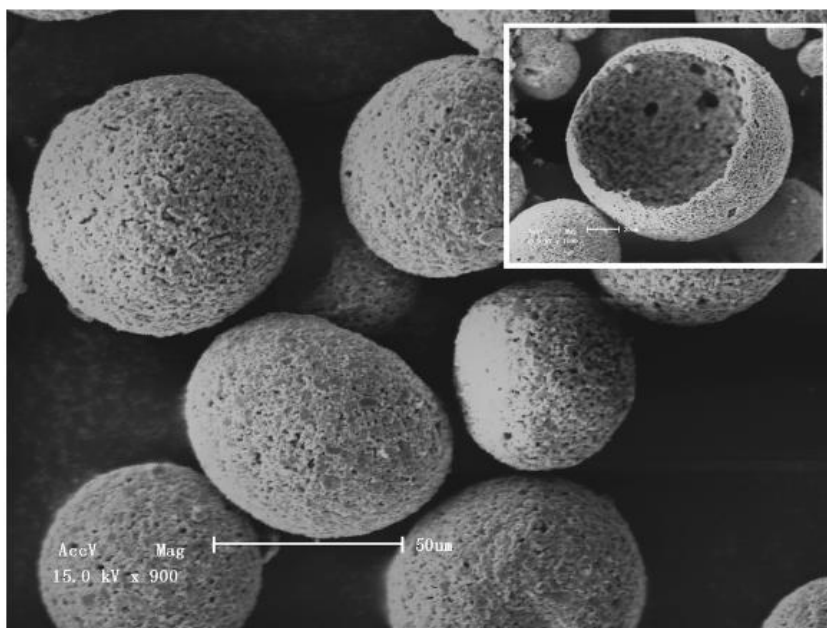


Slika 13. SEM fotografija porozne Al₂O₃ keramike dobivene metodom zamrzavanja i sušenja [18]

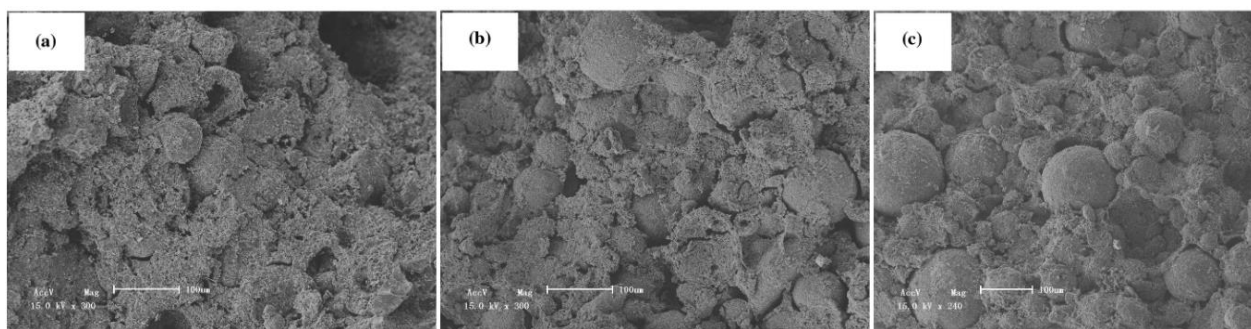
- **SHS metoda (engl. *self-propagating high-temperature method*)**
 - Primjenjuje se kod pripreme keramičke pjene gdje se pri visokim temperaturama induciraju lokalne egzotermalne reakcije.
 - Potrebno je dodati sredstvo za stvaranje šupljina čija je pretvorba u plin moguća jedino pri visokim temperaturama.
 - Zbog brzih reakcija, keramički materijal se ne stigne u potpunosti sinterirati te je potrebno naknadno sinteriranje radi postizanja željene čvrstoće.
 - Veće šupljine od 1 mm do 6 mm, a manje mogu biti ispod 100 μm. [11][19]
- **Metoda šupljih kuglica**
 - Al₂O₃ prah se miješa s vodom i sredstvom za pjenjenje te se suspenzija odvodi u uređaj za razdvajanje centrifugalnom silom gdje nastaju kapljice koje se vrlo brzo suše i formiraju šuplje kuglice Al₂O₃ suspenzije.
 - Šuplje kuglice se zatim odводе na sinteriranje te nastaje porozna Al₂O₃ keramika.
 - S povećanjem količine šupljih kuglica, raste poroznost, čime pada gustoća, ali i tlačna čvrstoća i toplinska vodljivost. [20]

Na slici 14 prikazana je SEM fotografija šupljih kuglica Al₂O₃, a na slici 15 SEM fotografije sinterirane Al₂O₃ keramike s različitim udjelima šupljih kuglica. U ovom slučaju, šuplje kuglice Al₂O₃ pripravljene su miješanjem Al₂O₃ praha s vodom u omjeru 1:3 te dodatkom disperzanta

(0,1 % poli-akrilne kiseline) i sredstva za pjenjenje (0,3 % propil-galat). Suspenzija se zatim, nakon razdvajanja na kapljice centrifugalnom silom i sušenja, sinterira na 1400 °C čime nastaju šuplje kuglice veličina od 80 μm do 120 μm, kao na slici 14. Za konačan proizvod, kao na slici 15, različiti udjeli šupljih kuglice Al₂O₃ se miješaju s prahom Al₂O₃ uz dodatak TiO₂ i MnO₂ kao pomoćna sredstva za sinteriranje te se sve skupa dodaje u otopinu epoksidne smole. Slijedi lijevanje u kalupu i sušenje otpreska te sinteriranje na 1400 °C. [20]



Slika 14. SEM fotografija Al₂O₃ šupljih kuglica [20]



Slika 15. SEM fotografije sinterirane Al₂O₃ keramike s različitim udjelima šupljih kuglica
A – 30 %, B – 40 %, C – 50 % [20]

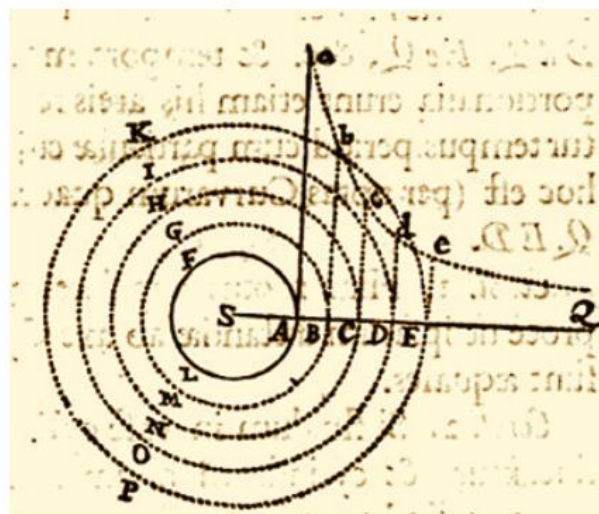
5. REOLOGIJA

Reologija je grana znanosti koja proučava tečenje materijala odnosno ponašanje deformacija nastalih pod utjecajem naprezanja. Tok se obično mjeri pomoću smicanja, a parametri deformacija i smicanja dobivaju se mjerenjem okretnog momenta i brzine toka. Ključna veličina kod reologije je viskoznost koja označava trenje unutar fluida uzorkovano kohezijskim silama i adhezijskim silama.

Kod proizvodnje keramičkih materijala, reološka svojstva su izuzetno bitna za pripremu keramičkih suspenzija. Kako bi suspenzija lijevanjem što bolje ispunila kalup, bitno je postići niske vrijednosti viskoznosti uz što veću gustoću. Nakon sušenja suspenzije optimalne vrijednosti viskoznosti i gustoće, dobiva se kvalitetan i dobro oblikovan sirovac čija svojstva utječu na svojstva sinteriranog proizvoda.

5.1. Razvoj reologije

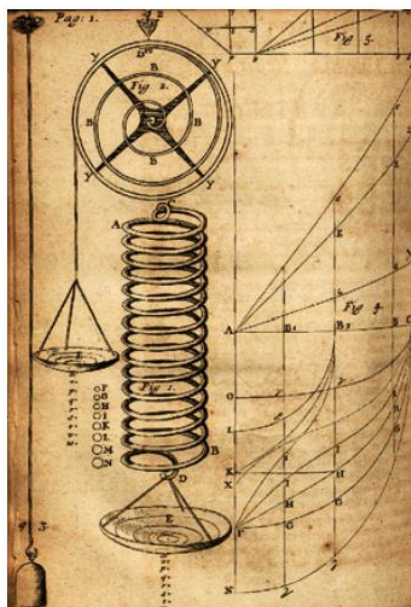
Godine 1686. Isaac Newton je u svojoj knjizi „Principia Mathematica“ pod poglavljem „O kružnom gibanju tekućina“, prvi put predstavio hipotezu koja opisuje otpor kretanja tekućine uslijed deformiranja. Prema njegovoj ideji, deformacija je proporcionalna naprezanju, a konstantan koeficijent proporcionalnosti naziva se viskoznost. Njegov rad je 150 godina kasnije, ispravio George Stokes čime je utemeljio zakon o viskoznosti koji objašnjava da je sila F koja održava gibanje između dviju ravnina tekućine, primjerice C i D kao što je prikazano na slici 16, proporcionalna razlici brzina tih dviju ravnina, a obrnuto proporcionalna udaljenosti između ravnina, površini koja ih razdvaja i viskoznosti. [21]



Slika 16. Dijagram iz Newtonove knjige iz 1686. godine [21]

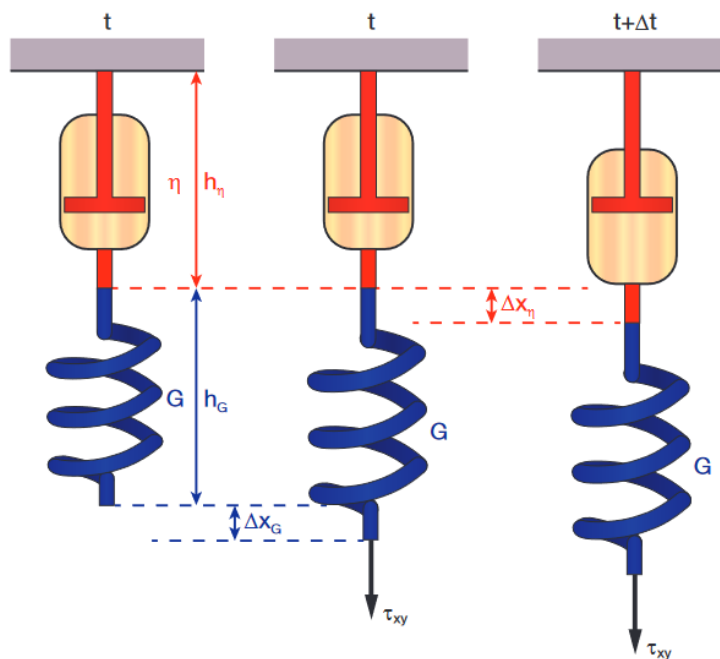
S druge strane, Robert Hooke je 1676. godine razvio sličnu hipotezu za čvrsta tijela koju je predstavio preko Hookeove opruge koja je prikazana na slici 17. On je zaključio da je kod deformacije čvrstih tijela naprezanje proporcionalno deformaciji, a koeficijent proporcionalnosti se zove Youngov modul. Hookeov zakon za čvrsta tijela je analogija Newton – Stokesovom zakonu za tekućine. [21]

Oba zakona predstavljaju idealizirane slučajeve, odnosno, temelje se na idealnim tijelima. Također, oba modela mogu predstavljati svojstva i uvjete mnogih stvarnih materijala te mogu vrlo točno opisati stanja i ponašanja tih materijala. Ipak, postoje i mnogi materijali koje nije moguće opisati ovim modelima. Takvi materijali se zovu nenewtonski fluidi i nehoookeova tijela. Reologija se upravo temelji na tome da nenewtonski fluidi i nehoookeova tijela postoje u stvarnosti te ih je nužno promatrati u teoriji, ali i u primjeni. [22]



Slika 17. Dijagram Hookeove opruge iz rada iz 1678. godine [21]

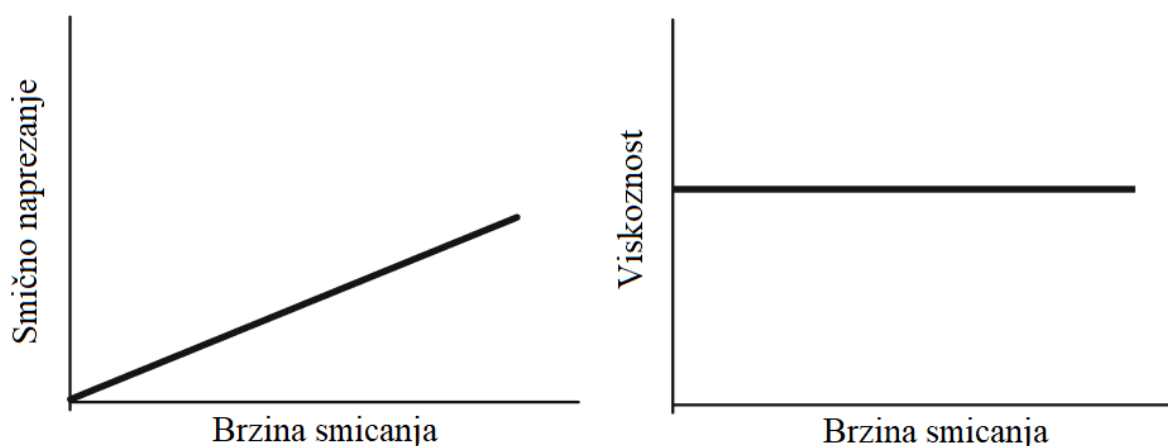
Dva stoljeća nakon što su Newton i Hooke predstavili svoje modele, fizičar James Clerk Maxwell razvio je hipotezu koja opisuje model koji ima karakteristike fluida i čvrstog tijela. Takav model istovremeno promatra viskoznost i utjecaj elastične sile na deformaciju, a svojstvo koje opisuje takav model naziva se viskoelastičnost. Maxwell je ovim modelom prikazao da je naprezanje koje djeluje na sustav jednako u fluidu i čvrstom tijelu, a da se elastične deformacije i deformacije nastale uslijed viskoznosti – zbrajaju. Na slici 18 prikazan je Maxwellov viskoelastični model. [21]



Slika 18. Shematski prikaz Maxwellovog viskoelastičnog modela [21]

5.2. Newtonski fluidi

Općenito, kod newtonskih fluida smično naprezanje proporcionalno je brzini smicanja fluida, a viskoznost je konstantna i ne ovisi o brzini smicanja, što se može vidjeti na slici 19. Dokaz tomu jest činjenica da se viskoznost newtonskih fluida, pri određenom tlaku i temperaturi, može odrediti samo jednim mjerenjem za bilo koju brzinu smicanja. [23]



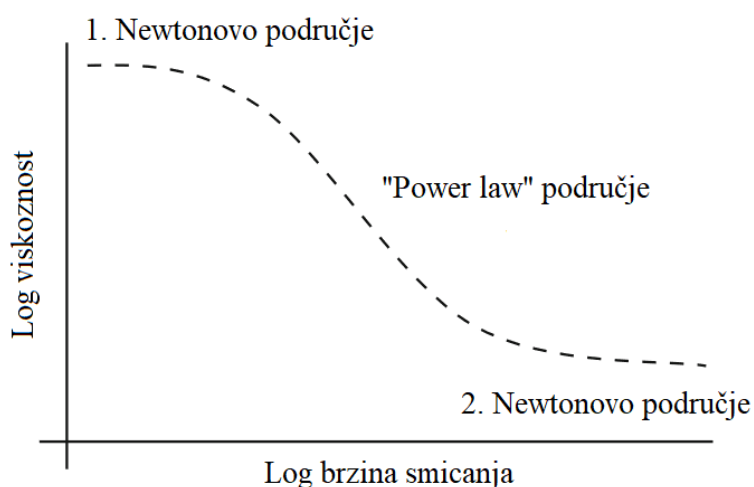
Slika 19. Dijagrami ovisnosti smičnog naprezanja i viskoznosti o brzini smicanja kod newtonskih fluida [23]

Neki od primjera newtonskih fluida su voda, zrak, alkohol, svi plinovi, mineralna ulja i većina jednofaznih tekućina malih molekula. Kako bi se povećala ili smanjila viskoznost, danas se vrlo

često koriste razni aditivi i disperzanti koji mogu utjecati na vrijednosti viskoznosti, ali ne i na ponašanje newtonskih fluida. [23]

5.3. Nenevtonski fluidi

Na nenevtonske fluide ne utječe Newtonov zakon o viskoznosti odnosno viskoznost fluida nije ovisna o naprežanju. To znači da vrijednost viskoznosti takvih fluida nije moguće dobiti jednim mjerenjem. Dijagram koji opisuje karakteristično ponašanje i ovisnost viskoznosti o brzini smicanja prikazan je na slici 20. [23]



Slika 20. Ovisnost viskoznosti o brzini smicanja za nenevtonske fluide [23]

Za izračun eksperimentalnih podataka odnosno dobivanje smičnog naprežanja kod newtonskih fluida, koriste se tri modela: *Power law* model, *Herschel-Bulkleyev* model i *Binghamov* model.

- *Power law* model

$$\tau = k \cdot \gamma^n \quad (5.1)$$

- Pseudoplastični fluid
- Tri područja
 - $n = 1$ – viskoznost konstantna, Newtonov fluid.
 - $n < 1$ – viskoznost pada s rastom brzine smicanja, najčešći oblik nenevtonskih fluida, pseudoplastično ponašanje.
 - $n > 1$ – viskoznost raste s brzinom smicanja, dilatantno ponašanje.

- *Herschel-Bulkleyev* model

$$\tau = \tau_0 + (k \cdot \gamma^n) \quad (5.2)$$

- *Binghamov* model

$$\tau = \tau_0 + (\rho \cdot \gamma) \quad (5.3)$$

Gdje je:

τ – smično naprezanje, Pa

k – indeks konzistencije, Pa·s

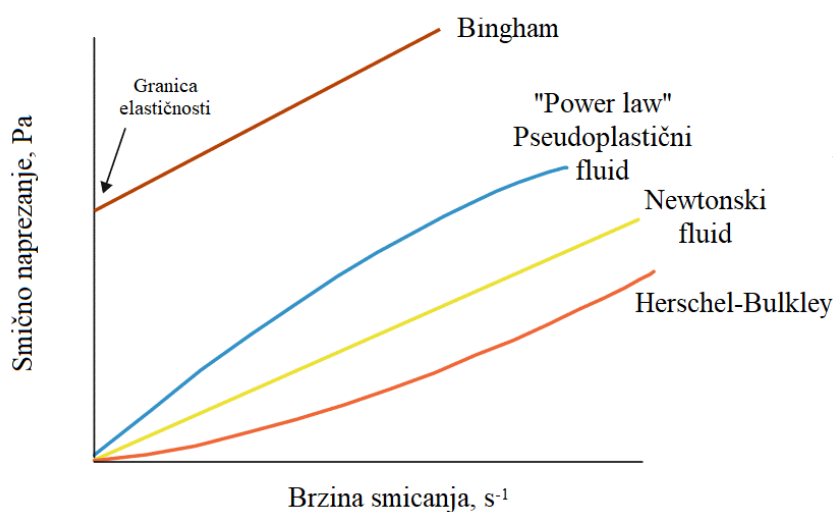
γ – brzina smicanja, s⁻¹

n – indeks tečenja (konstanta brzine smicanja)

τ_0 – granica tečenja, Pa

ρ – plastična viskoznost, Pa·s. [23][24]

Na slici 21 prikazani su dijagrami ovisnosti smičnog naprezanja o brzini smicanja kod newtonskih fluida te tri prethodno navedena oblika nenewtonskih fluida. [23]



Slika 21. Usporedba modela nenewtonskih fluida [23]

Kao što je već navedeno, viskoznost kod nenewtonskih fluida je promjenjiva te ovisi o brzini smicanja. Kod većine nenewtonskih fluida, promjena viskoznosti u pravilu je privremena odnosno smanjenjem brzine smicanja, vrijednosti viskoznosti se povećavaju i vraćaju u početno stanje. Ipak, kod nekih fluida moguća je i trajna promjena viskoznosti koja nastaje uslijed fizikalnih promjena u strukturi. Primjer takvih fluida su tekućine na bazi polimera gdje prilikom

rasta smicanja može doći do pucanja polimernih lanaca čime se smanjuje molekulska težina. Takvi fluidi će se i dalje ponašati kao nenevtonski fluidi, ali će im apsolutna vrijednost viskoznosti pasti. [22]

5.4. Viskoznost suspenzija

Suspenzije su višekomponentni fluidi koji se sastoje od kontinuirane faze i dispergiranih čestica. S obzirom na prisutnost dispergiranih čestica, kod proučavanja reoloških svojstava, ključno je procijeniti utjecaj čestica na homogenost suspenzija. Drugim riječima, vrlo bitno pitanje je treba li suspenziju promatrati kao homogeni sustav, zanemarujući koncentraciju i strukturu dispergiranih čestica, ili ipak uzeti u obzir njihovu prisutnost. Kod računanja viskoznosti, suspenzija se najčešće promatra kao homogeni sustav, a vrijednosti viskoznosti dobivaju se preko raspršene energije u protoku suspenzije. Poznato je da je ovisnost viskoznosti fluida i koncentracije dispergiranih čestica kod rijetkih i polurijetkih suspenzija analogna. Ipak, kod visoke koncentracije čestica, navedena analogija gubi značaj. Viskoznost fluida u pravilu raste s povećanjem koncentracije dispergiranih čestica. Razlog tomu je dodatan utrošak energije jer fluid mora teći oko većeg broja čestica. [22]

Problem računanja viskoznosti fluida s malom koncentracijom dispergiranih čestica prvi je počeo proučavati Einstein. On je promatrao fluid kao sustav u kojem se čestice ne dodiruju što znači da je pretpostavio da strujanje tekućine oko jedne čestice ne utječe na brzinu strujanja oko druge čestice. S tom pretpostavkom, postavio je inicijalnu jednadžbu koja temelj za sva kasnija istraživanja. [22]

$$\eta = \eta_s \cdot (1 + 2,5\varphi) \quad (5.4)$$

Gdje je:

η – viskoznost suspenzije,

η_s – viskoznost tekuće faze,

φ – volumni udio krutih sfernih čestica.

Razvojem reologije znanstvenici su težili razvijanju jednadžbe koja bi što točnije računala vrijednosti viskoznosti. Quemada je objavio prilično jednostavnu jednadžbu čiji se rezultati vrlo dobro podudaraju s eksperimentalno dobivenim vrijednostima [22]:

$$\eta = \eta_0 \cdot \left(1 - \frac{\varphi}{\varphi^*}\right)^{-0,2} \quad (5.5)$$

Gdje je:

φ^* – koeficijent gustoće nasumice raspoređenih čestica (od 0,48 do 0,57),

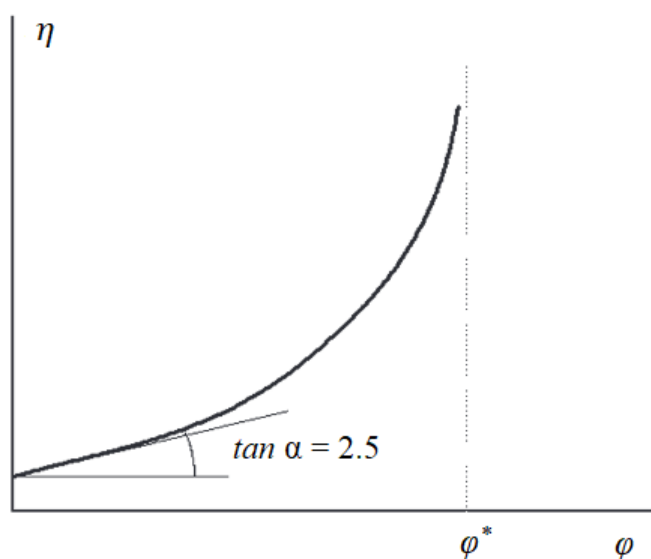
η_0 – viskoznost tekuće faze.

Uz Quemada, znanstvenik Mooney je razvio relativno jednostavnu jednadžbu koja se danas vrlo često koristi, a dobro se poklapa s eksperimentalnim rezultatima kod stanja sa srednjom koncentracijom čestica [22]:

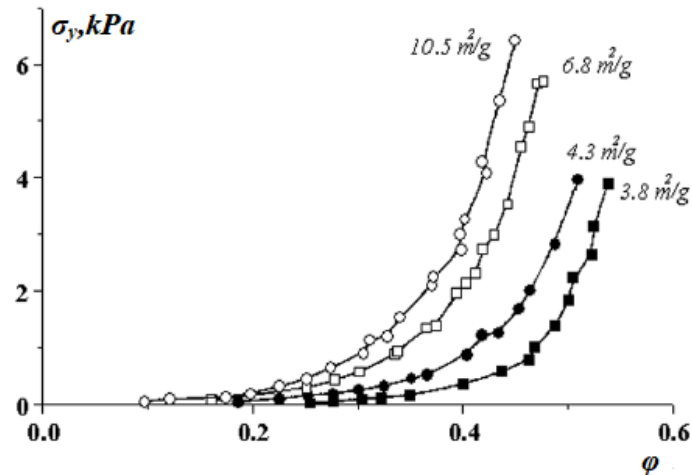
$$\eta = \eta_s \exp \left[\frac{2,5\varphi}{1 - (\varphi/\varphi^*)} \right] \quad (5.6)$$

Uz navedene jednadžbe postoji još nekoliko konvencionalnih jednadžbi za računanje viskoznosti suspenzija. Sve one promatraju viskoznost kao funkciju koncentracije dispergiranih čestica zbog čega često može doći do nepravilnosti prilikom računanja, a najčešći razlozi su: nesferični oblici čestica, prisutnost čestica različitih veličina, nenewtonska svojstva fluida, deformacije čestica, fizikalne interakcije između fluida i čestica čime mogu nastati čvrsti slojevi unutar suspenzija te drugi primjeri. [22]

Karakteristična ovisnost viskoznosti suspenzije o volumnom udjelu krutih dispergiranih čestica prikazana je na slici 22, a na slici 23 prikazana je ovisnost granice elastičnosti o različitim udjelima dispergiranih čestica te različitim veličinama tih čestica kod Al_2O_3 suspenzije. [22]

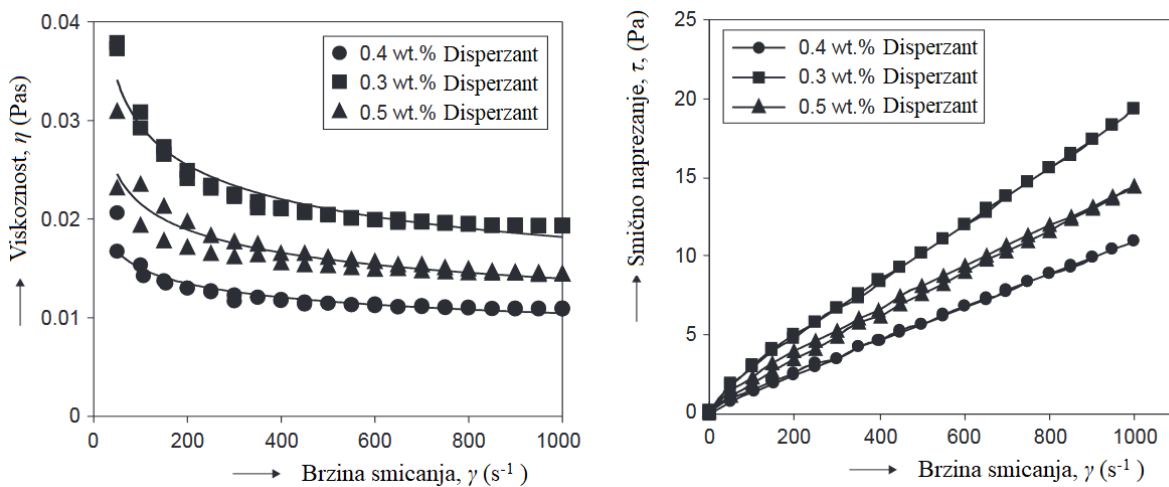


Slika 22. Dijagram ovisnosti viskoznosti suspenzije o koncentraciji čestica [22]



Slika 23. Ovisnost granice elastičnosti o različitim udjelima dispergiranih čestica kod Al_2O_3 suspenzije [22]

Kako bi se postigla prikladna suspenzija, a time i optimalna vrijednost viskoznosti i ostalih reoloških svojstava, vrlo bitnu ulogu ima vrsta i udio aditiva u suspenziji. Aditivi mogu biti organskog i anorganskog podrijetla, a dijele se i po tome koju ulogu imaju: deflokulanti, fluidizatori i disperzanti. Deflokulanti se koriste za sprječavanje flokulacije u suspenziji, uloga fluidizatora jest snižavanje viskoznosti, a disperzanti se u suspenziji koriste kako bi se spriječilo taloženje i nakupljanje čestica, odnosno poboljšalo odvajanje čestica. Najčešće se koriste disperzanti organskog podrijetla, a mogu biti prirodni poput huminske kiseline i sintetički poput karboksimetil celuloze, polikarbonati, poliakrilati i polielektroliti. Na slici 24 prikazani su dijagrami utjecaja udjela polielektrolitnog disperzanta Dolapix CE64, u Al_2O_3 suspenziji, na viskoznost i smično naprezanje kroz povećanje brzine smicanja. [25][26]



Slika 24. Ovisnost viskoznosti i smičnog napreznja Al_2O_3 suspenzije o brzini smicanja za različite udjele Dolapix CE64 disperzanta [26]

5.5. Eksperimentalne metode reologije

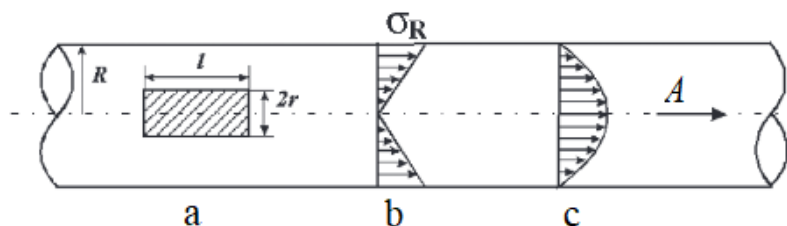
Eksperimentalne metode za računanje reoloških svojstava nazivaju se reometrijom, a dva glavna svojstva fluida koja se računaju reometrijom su viskoznost i viskoelastičnost. U modernoj industriji i istraživanju reoloških svojstava postoje dva pristupa mjerenju: **apsolutne** i **relativne** metode. Kod apsolutnih metoda izravno se koriste jednadžbe za računanje viskoznosti gdje se mjere vrijednosti smičnog naprezanja i brzine smicanja te se nakon unosa rezultata mjerenja u jednadžbu, dobivaju vrijednosti viskoznosti. Kod relativnih metoda, mjerenja se temelje na usporedbi svojstava promatranog fluida s fluidom čija su svojstva već poznata. Metode mjerenja bez obzira na vrstu pristupa, mogu se podijeliti prema geometriji protoka na: protok fluida između čvrstih površina ili kroz rupe krute tvari, protok fluida oko krutih tvari i slobodan protok fluida. [22]

5.5.1. Kapilarna viskozimetrija

Kapilarna viskozimetrija je najstarija i najčešće korištena metoda za mjerenje viskoznosti. Vrlo je jednostavna, relativno jeftina te se lako standardizira. Metoda se temelji na mjerenju otpora protoka fluida kroz baždarenu cijev. Promatra se volumni tok kroz cijev te se uspoređuje promjena tlaka na ulazu i izlazu iz cijevi. Ova metoda pretpostavlja:

- U svim područjima protoka fluida vrijedi Newtonov zakon viskoznosti.
- Strujanje fluida je laminarno i brzina toka nije velika.
- Kružni i radijalni tokovi nisu prisutni.
- Temperatura fluida jednaka je u svim dijelovima.
- Radijus kapilarne cijevi je isti po cijeloj dužini.
- Brzina toka uz stijenke cijevi jednaka je nuli. [22]

Slika 25 sadrži shematski prikaz kapilarne cijevi za izračun viskoznosti gdje: smjer A prikazuje smjer toka, a – tekući dio odvojen u tok, b – prikaz radijalnih smičnih naprezanja, c – prikaz radijalnih brzina. [22]



Slika 25. Shematski prikaz kapilarne cijevi za izračun viskoznosti [22]

Kod kapilarne viskozimetrije, dva su ključna parametra koje je potrebno odrediti: tlak i volumni protok. Uglavnom je jedan od ta dva parametra unaprijed određen, a drugi se mjeri. Tlak se u kapilarnim viskozimetrima može unaprijed odrediti pomoću:

- Opterećenja unaprijed određenom masom (viskozimetri s predopterećenjem, stakleni viskozimetri).
- Tlaka komprimiranog plina (plinski viskozimetri).
- Oprugom.
- Uređajem koji povratnom informacijom održava tlak.
- Masi fluida koji se ispituje. [22]

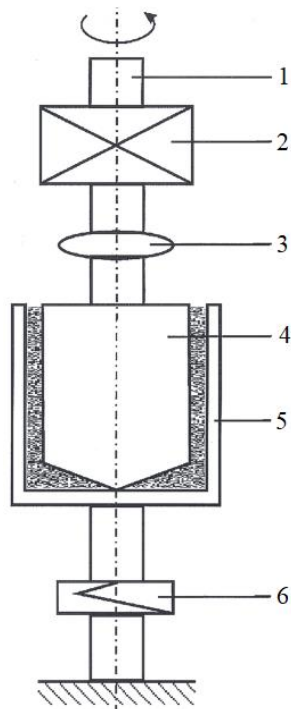
5.5.2. Rotacijska reometrija

Rotacijska reometrija koristi se za ispitivanje reoloških svojstava tekućina. Osnovna značajka rotacijskih reometara je mogućnost održavanja konstantnog i homogenog režima deformacija unutar kontroliranih uvjeta dinamičkih karakteristika te održavanje režima toka u neograničenom vremenskom periodu. Uz navedene osnovne značajke, rotacijski reometri mogu:

- Održavati različite režime deformacije fluida kontrolom brzine rotiranja.
- Održavati harmonijske oscilacije za mjerenje viskoelastičnih svojstava.
- Uz pomoć softwera obavljati različita automatska ispitivanja.
- Obavljati više ispitivanja različitih parametara čime se znatno ubrzava serijsko ispitivanje.

Dvije su osnovne metode mjerenja rotacijskih reometara: metoda konstantne kružne frekvencije i metoda konstantnog momenta sile. [22]

Na slici 26 je shematski prikaz rotacijskog reometra s označenim dijelovima: 1 – rotacijsko vratilo, 2 – reduktor, 3 – pretvarač kutne brzine, 4 – unutarnji cilindar (rotor), 5 – vanjski cilindar (stator), 6 – pretvarač momenta sile. [22]



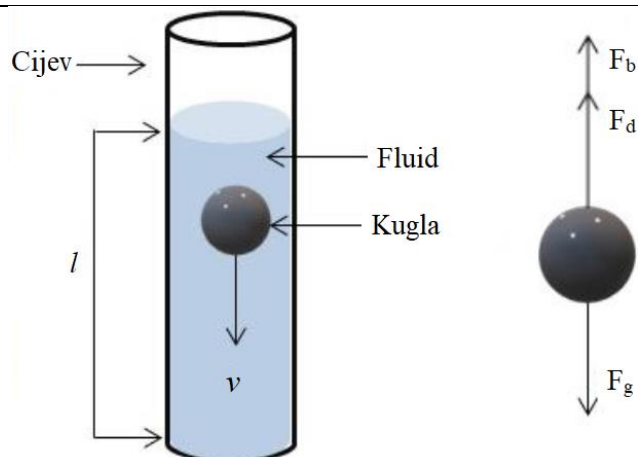
Slika 26. Shematski prikaz rotacijskog viskozimetra [22]

5.5.3. Viskozimetri s padajućom kuglom ili cilindrom

Uređaji za mjerenje viskoznosti pomoću padajuće kugle temelje se na mjerenju otpora ispitivanog fluida prema čvrstom tijelu. Za razliku od ostalih metoda, ovom metodom promatra se vanjski protok oko čvrstog tijela. Postoje dvije metode mjerenja: mjerenje brzine gibanja uslijed djelovanja vanjske sile i mjerenje sile kod unaprijed određene brzine. Kod ispitivanja ovom metodom vrijede sljedeće pretpostavke:

- Brzina spuštanja kugle je konstantna.
- Djelovanje inercija je zanemarivo.
- Radi se o newtonskom fluidu.
- Kugla se spušta u idealno - vertikalnom smjeru. [22]

Na slici 27 je shematski prikaz metode padajuće kugle. [27]



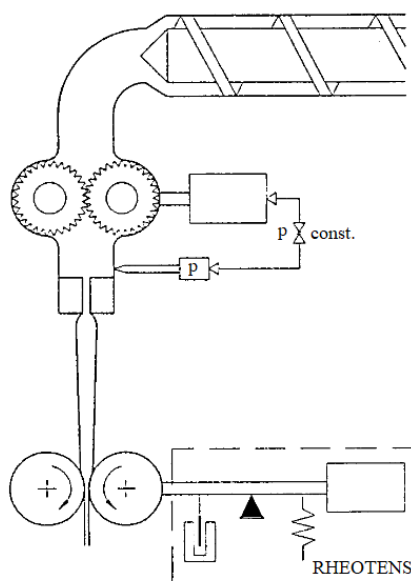
Slika 27. Shematski prikaz metode padajuće kugle [27]

5.5.4. Ostale konvencionalne metode reologije

- **Aksijalno ispitivanje:**

- Metoda viskozimetrije za ispitivanje jednoosnog širenja.
- Integritet toka ne smije biti narušen kako bi mjerenje bilo ispravno.
- Idealno za mjerenje i ispitivanje polimernih materijala visokih vrijednosti viskoznosti.
- Gotovo nemoguće mjeriti fluide s niskom viskoznosti poput vode. [22]

Na slici 28 je shematski prikaz Rheotens uređaja za aksijalno ispitivanje reoloških svojstava fluida. [28]



Slika 28. Shematski prikaz Rheotens uređaja za ispitivanje [28]

- **Dinamičke metode mjerenja viskoelastičnih svojstava:**

- Propagiranje valova:
 - Smični valovi,
 - Longitudinalni valovi.
- Vibracijska viskozimetrija:
 - Torzijske oscilacije,
 - Sferične oscilacije,
 - Prigušene oscilacije,
 - Oscilacije diska u fluidu.

- **Fizikalne metode:**

- Reooptička ispitivanja,
- Velocimetrija,
- Viskozimetri – kalorimetri. [22]

6. EKSPERIMENTALNI DIO

Cilj rada je odrediti utjecaj dodatka aditiva i otpadnog grafita na reološka svojstva 60 %-tnih Al_2O_3 suspenzija. Nakon pripreve suspenzija, provedena su reološka ispitivanja suspenzija različitih udjela otpadnog grafita te je analizom rezultata zaključeno o kakvoj se vrsti fluida radi i koji model najbolje opisuje rezultate ispitivanja. Ispitivanje je u potpunosti provedeno u Laboratoriju za inženjersku keramiku na Fakultetu strojarstva i brodogradnje.

6.1. Sastav i priprava suspenzija

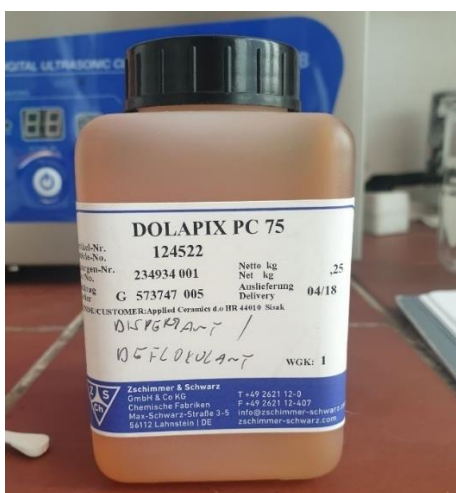
U ovom radu pripravljene su 60 %-tne Al_2O_3 suspenzije s masenim udjelom 0 %, 1 %, 5 % i 10 % otpadnog grafita uz dodatak disperzanta, odnosno deflokulanta Dolapix PC 75 (Zschimmer & Schwarz GmbH Co., Njemačka), slika 29, čija je uloga elektrosterička stabilizacija suspenzija te veziva PVA, polivinil alkohol (Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Njemačka), slika 30. Za pripravu 60 %-tnih Al_2O_3 suspenzija korišten je Al_2O_3 prah visoke čistoće, prosječna veličina čestica korištenog praha je 300 – 400 nm (Alcan Chemicals, USA). Maseni udijeli svih komponenti za pripravu 60 %-tnih suspenzija prikazani su u tablici 3, a masa komponenti za pripravu 60 %-tnih suspenzija prikazana je u tablici 4.

Tablica 3. Maseni udio komponenti (w, %) u pripravljenim 60 %-tnim suspenzijama

w, %					
Al_2O_3 + otpadni grafit	H_2O	Al_2O_3 , u smjesi praha	Otpadni grafit, u smjesi praha	Dolapix PC 75	PVA
60	40	100	0	0,4	0,5
60	40	99	1	0,4	0,5
60	40	95	5	0,4	0,5
60	40	90	10	0,4	0,5

Tablica 4. Masa komponenti za pripremu 60 %-tnih suspenzija

m, g					
Al ₂ O ₃ + otpadni grafit	H ₂ O	Al ₂ O ₃ , u smjesi praha	Otpadni grafit, u smjesi praha	Dolapix PC 75	PVA
240	160	240	0	0,96	1,2
240	160	237,6	2,4	0,96	1,2
240	160	228	12	0,96	1,2
240	160	216	24	0,96	1,2



Slika 29. Dolapix PC 75



Slika 30. Polivinil alkohol – PVA

6.2. Homogenizacija suspenzija

U staklenu posudu s destiliranom vodom dodan je polivinil alkohol te se smjesa miješa staklenim štapićem sve do potpunog otapanja polivinil alkohola. Zatim se, uz miješanje, dodaje disperzant Dolapix PC 75 i miješa do otapanja te se konačno dodaje smjesa praha Al_2O_3 i različitih udjela otpadnog grafita. S obzirom da se miješanjem staklenim štapićem ne može dovoljno homogenizirati, suspenzija se ulijeva u posudu od aluminijevog oksida kako bi se izbjegla kontaminacija te se dodaju kuglice promjera 5 mm, također od Al_2O_3 . Posuda se zatim stavlja u planetarni kuglični mlin modela PM 100 (Retsch GmbH, Njemačka), slika 31, gdje dolazi do potpune homogenizacije suspenzija. Režim miješanja je 300 okretaja u minuti u periodu od 1 sat.



Slika 31. Planetarni kuglični mlin

Po završetku homogenizacije, Al_2O_3 kuglice se filtracijom uklanjaju iz suspenzije, a zatim slijedi držanje staklene posude sa suspenzijom u ultrazvučnoj kupelji Bransonic 220 (Branson Ultrasonics, SAD) kako bi se odstranili mjehurići zraka nastali tijekom miješanja i razbili eventualni aglomerati.

6.3. Reološka ispitivanja

Nakon pripreve suspenzija slijede snimanje reoloških dijagrama pripremljenih keramičkih suspenzija na rotacijskom viskozimetru Anton Paar ViscoQC 300 (Anton Paar GmbH, Austrija), prikazan na slici 32. Ispitivanje je provedeno za sve suspenzije, odnosno s 0 %, 1 %, 5 % i 10 % udjela otpadnog grafita. Program ispitivanja se zove *speed ramp*, a temelji se na tome da se broj okretaja, a time i brzina smicanja, postupno povećava od početne do najveće vrijednosti nakon čega se u istim intervalima spušta na početnu vrijednost. U programu je zadano:

- Početna brzina smicanja 1 s^{-1} ,
- Konačna (maksimalna) brzina smicanja 180 s^{-1} ,
- Za svaku vrijednost brzine smicanja, uzorak se ispitivao 5 sekundi,
- Viskoznost se mjeri neposredno prije svake promjene brzine.



Slika 32. Rotacijski viskozimetar

Nakon obavljenog ispitivanja slijedi prikupljanje podataka iz uređaja. Dobiveni podaci su zapisani u tablici te se naknadno, na temelju vrijednosti iz tablica, izrađuju krivulje tečenja koje su prikazane u idućem poglavlju. Reološki dijagrami, tj. krivulje tečenja prikazane su kao:

- ovisnost smičnog naprezanja (τ) o brzini smicanja ($\dot{\gamma}$) i
- ovisnost prividne viskoznosti (η) o brzini smicanja ($\dot{\gamma}$).

6.4. Lijevanje i sušenje suspenzija

Keramičke suspenzije se lijevaju u gipsane kalupe te se suše 48 sati na sobnoj temperaturi. Gipsani kalupi se u ovom slučaju koriste zato što dobro upijaju vodu iz suspenzija te omogućavaju lako odvajanje osušenog sirovca od kalupa (slika 33). Nakon odvajanja od kalupa, sirovci se dodatno suše pri 100 °C u sušioniku Instrumentaria ST05 (Instrumentaria d.d., Sesvete).



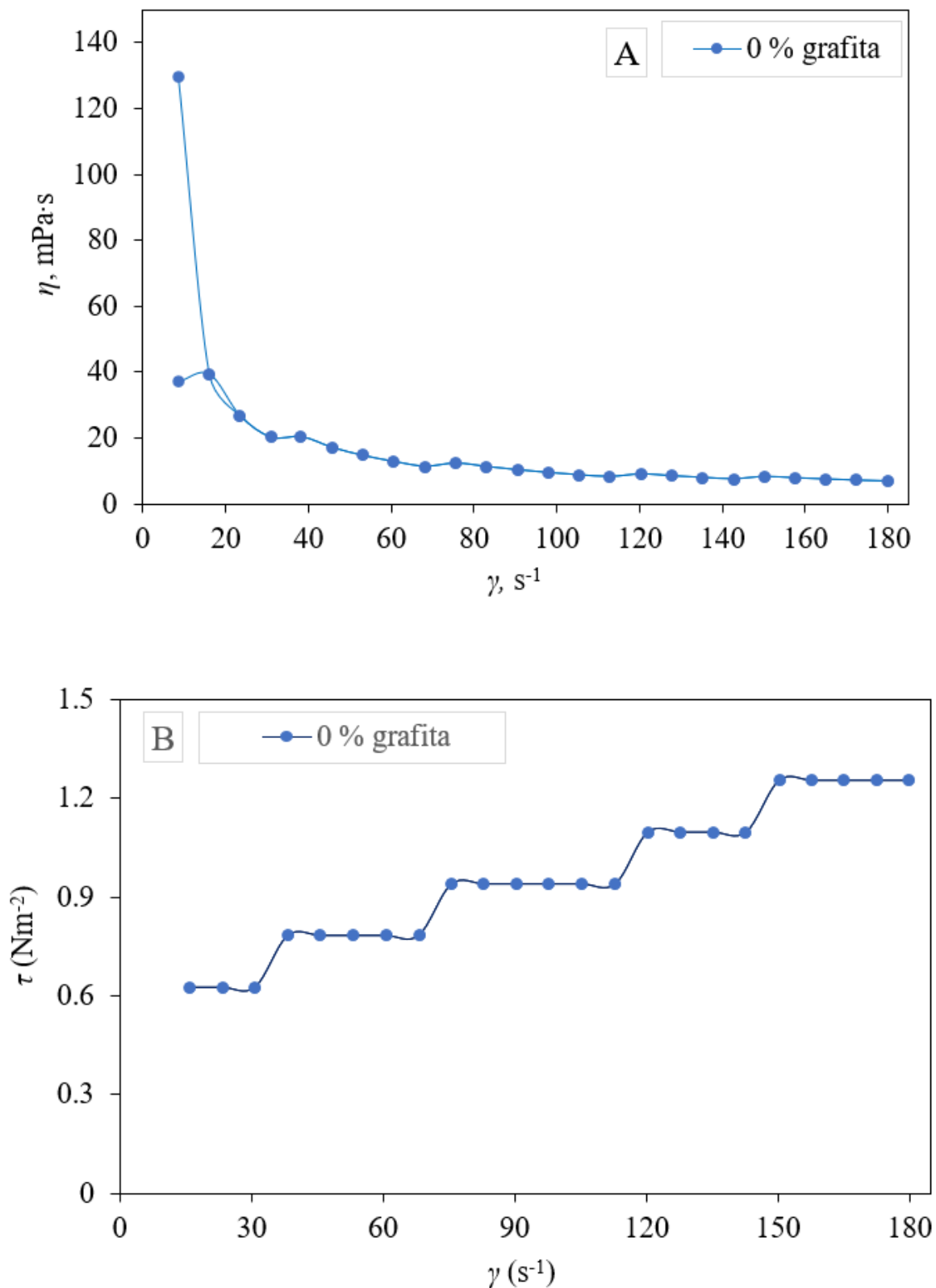
Slika 33. Keramički sirovci prije obrade

7. ANALIZA REZULTATA ISPITIVANJA

7.1. Rezultati i analiza reoloških ispitivanja

Kao što je navedeno, rezultati reoloških ispitivanja, odnosno rezultati ovisnosti prividne viskoznosti (η , mPa·s) o brzini smicanja ($\dot{\gamma}$, s⁻¹) i ovisnosti smičnog naprezanja (τ , N·m⁻²) o brzini smicanja ($\dot{\gamma}$, s⁻¹), zapisani su u tablicama. Za potrebe ovog rada, prema dobivenim rezultatima, sastavljeni su reološki dijagrami koji prikazuju krivulje tečenja 60 %-tnih Al₂O₃ suspenzija s 0 %, 1 %, 5% i 10 % udjela otpadnog grafita. Reološki dijagrami tečenja koriste se za predviđanje prirode interakcija između čestica u suspenziji. Navedeni dijagrami prikazani su na slikama 34 – 37.

Reološki dijagrami tečenja mogu se opisati i preko matematičkih modela, kao što je detaljnije opisano u teorijskom dijelu rada. Modeli koji su se koristili u ovom radu su *Power Law* model, *Herschel-Bulkleyev* model i *Binghamov* model, a njihova uloga je predviđanje i karakterizacija toka fluida. Na temelju dobivenih parametara koeficijenta korelacije, indeksa konzistencije (k), indeksa tečenja (n), plastične viskoznosti (ρ) i smičnog naprezanja (τ), za svaku suspenziju, provedena je analiza te su doneseni odgovarajući zaključci. Rezultati navedenih modela za svaku suspenziju prikazani su u tablicama 5 – 8.



Slika 34. Krivulje tečenja 60 %-tnih suspenzija (sustav s 100 % Al₂O₃ i 0 % otpadnoga grafita): (A) ovisnost prividne viskoznosti (η , mPa·s) o brzini smicanja ($\dot{\gamma}$, s⁻¹), (B) ovisnost smičnog naprezanja (τ , N·m⁻²) o brzini smicanja ($\dot{\gamma}$, s⁻¹)

Kao što je prikazano na slici 34, za 0 % udjela otpadnog grafita u Al_2O_3 suspenziji, reološki dijagram ovisnosti prividne viskoznosti (η , $\text{mPa}\cdot\text{s}$) o brzini smicanja ($\dot{\gamma}$, s^{-1}) pokazuje pad prividne viskoznosti s porastom brzine smicanja što dokazuje da se radi o nenevtonskom fluidu. Najmanja vrijednost prividne viskoznosti 6,979 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ izmjerena je pri brzini smicanja od 180 s^{-1} . Prema dijagramu ovisnosti smičnog naprezanja (τ , $\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$) o brzini smicanja, vidljiv je rast smičnog naprezanja s porastom brzine smicanja, čime se također dokazuje da se radi o nenevtonskom fluidu.

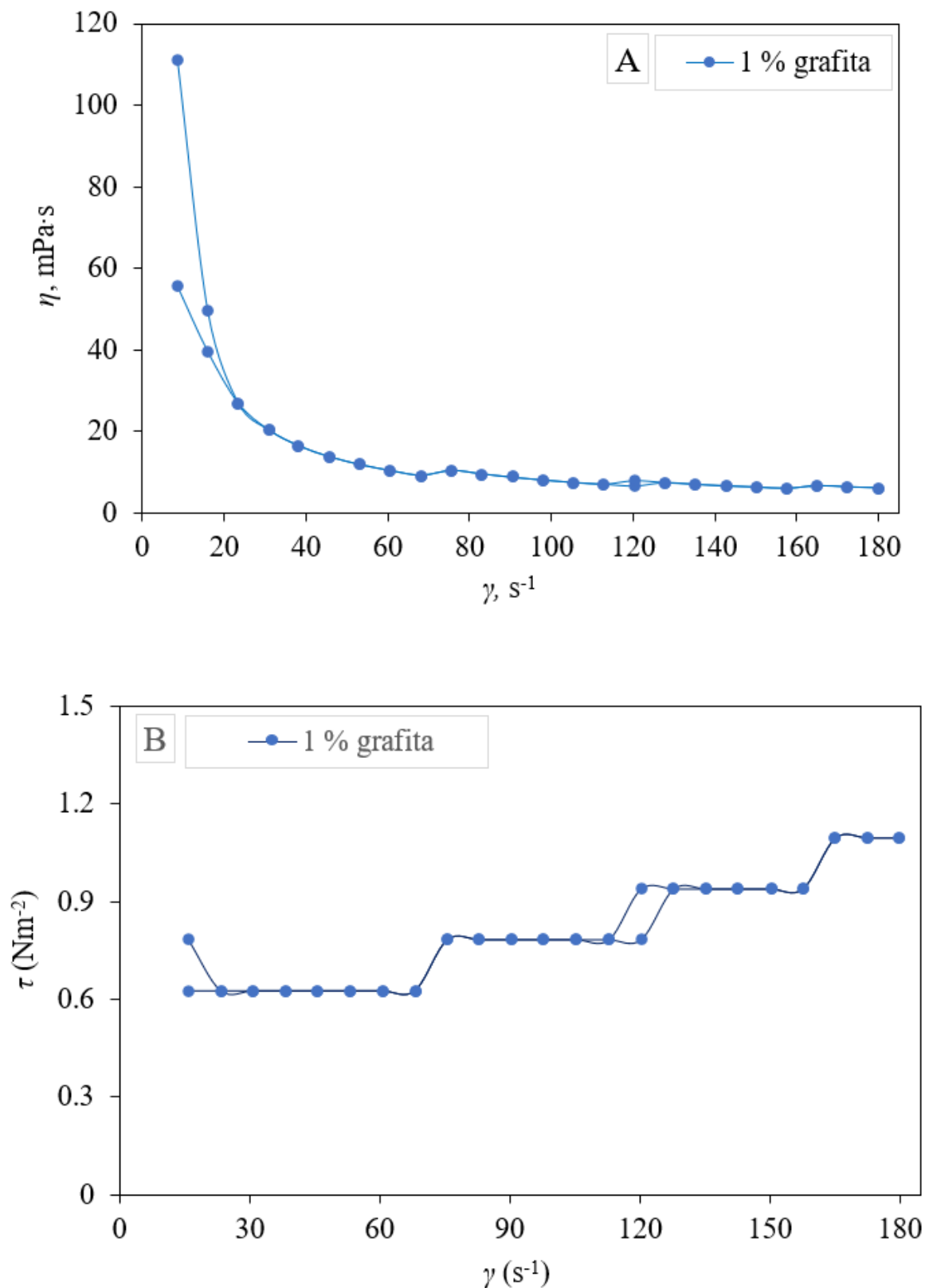
Tablica 5. Rezultati parametara modela 60 %-tnih suspenzija, sustav s 100 % Al_2O_3 i 0 % otpadnog grafita.

Model	R^2	k , $\text{mPa}\cdot\text{s}$	n	ρ , $\text{mPa}\cdot\text{s}$	τ , $\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$
Power Law	0,7051	310,5	0,2526	-	-
Bingham	0,4543	-	-	6,637	0,285
Herschel-Bulkley	0,6733	212,8	0,3417	-	-0,032

Kao što je prikazano u tablici 5, za sustav s 0 % otpadnog grafita, s obzirom na koeficijent korelacije (R^2), *Power law* model prikazuje najbolju korelaciju s izmjerenim vrijednostima ($R^2 = 0,7051$) budući da za taj model, R^2 ima najveću vrijednost u odnosu na ostala dva modela.

Prema indeksu tečenja (n) kod *Power law* i *Herschel-Bulkley* modela, s obzirom da je kod oba modela $n < 1$, suspenzija s 0 % otpadnog grafita ponaša se kao pseudoplastični fluid, odnosno viskoznost se smanjuje povećanjem brzine smicanja.

Indeks konzistencije (k), odnosno pokazatelj viskoznosti, kod *Power Law* modela iznosi 310,5 $\text{mPa}\cdot\text{s}$, a kod *Herschel-Bulkley* modela iznosi 212,8 $\text{mPa}\cdot\text{s}$.



Slika 35. Krivulje tečenja 60 %-tnih suspenzija (sustav s 99 % Al₂O₃ i 1 % otpadnoga grafita): (A) ovisnost prividne viskoznosti (η , mPa·s) o brzini smicanja ($\dot{\gamma}$, s⁻¹), (B) ovisnost smičnog naprežanja (τ , N·m⁻²) o brzini smicanja ($\dot{\gamma}$, s⁻¹)

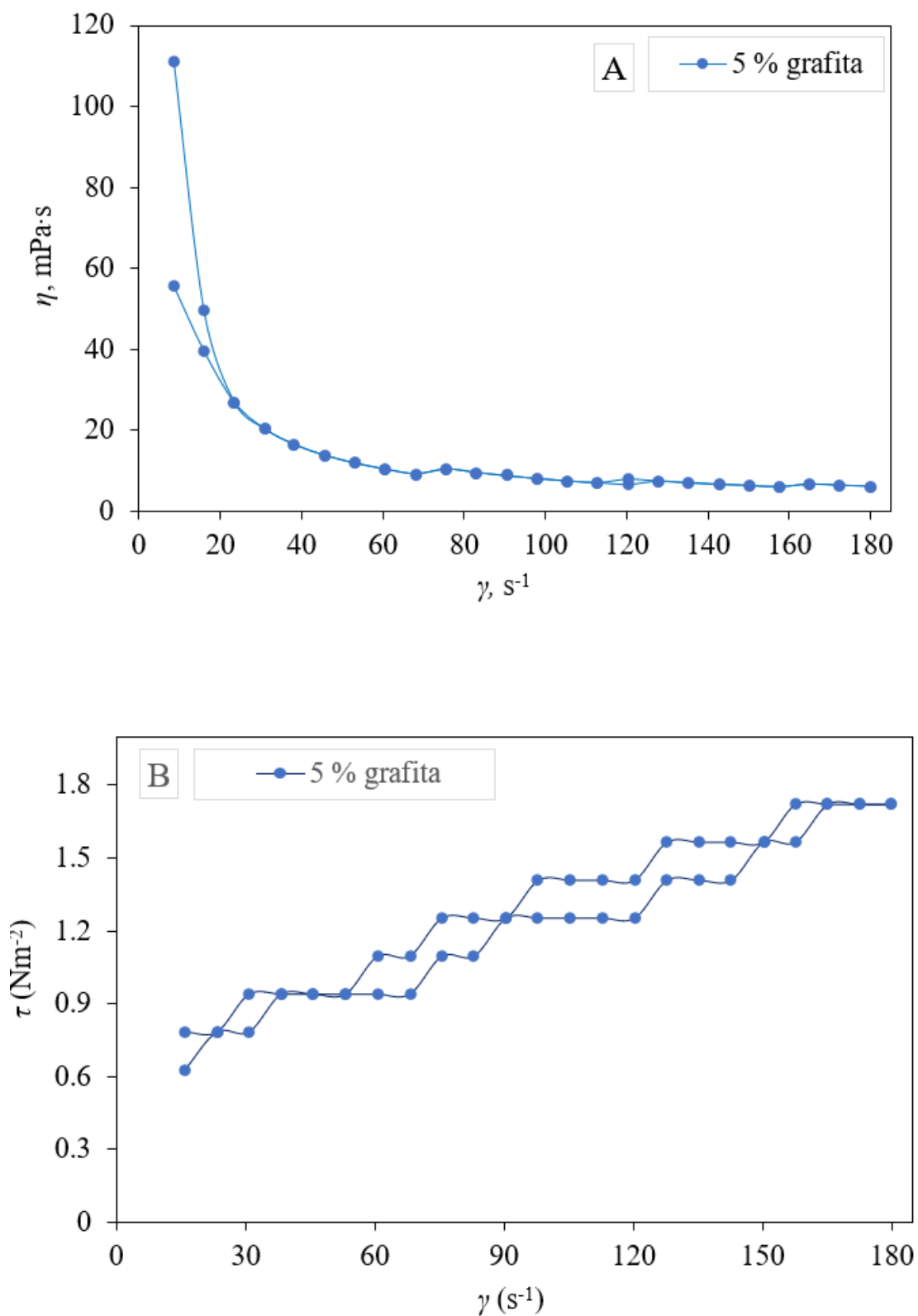
Kao što je prikazano na slici 35, za 1 % udjela otpadnog grafita u Al_2O_3 suspenziji, reološki dijagram ovisnosti prividne viskoznosti (η , $\text{mPa}\cdot\text{s}$) o brzini smicanja ($\dot{\gamma}$, s^{-1}) pokazuje pad prividne viskoznosti s porastom brzine smicanja što dokazuje da se radi o nenevtonskom fluidu. Najmanja vrijednost prividne viskoznosti 5,966 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ izmjerena je pri brzini smicanja od 157,6 s^{-1} . Prema dijagramu ovisnosti smičnog naprežanja (τ , $\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$) o brzini smicanja, vidljiv je rast smičnog naprežanja s porastom brzine smicanja, čime se također dokazuje da se radi o nenevtonskom fluidu.

Tablica 6. Rezultati parametara modela 60 %-tnih suspenzija, sustav s 99 % Al_2O_3 i 1 % otpadnoga grafita

Model	R^2	k , $\text{mPa}\cdot\text{s}$	n	ρ , $\text{mPa}\cdot\text{s}$	τ , $\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$
Power Law	0,485	423	0,146	-	-
Bingham	0,6878	-	-	3,295	0,474
Herschel-Bulkley	0,6519	12,7	0,742	-	0,427

Kao što je prikazano u tablici 6, za sustav s 1 % otpadnog grafita, s obzirom na koeficijent korelacije (R^2), *Binghamov* model prikazuje najbolju korelaciju s izmjerenim vrijednostima ($R^2 = 0,6878$) budući da za taj model, R^2 ima najveću vrijednost u odnosu na ostala dva modela. Prema indeksu tečenja (n) kod *Power law* i *Herschel-Bulkley* modela, s obzirom da je kod oba modela $n < 1$, suspenzija s 1 % otpadnog grafita ponaša se kao pseudoplastični fluid, odnosno viskoznost se smanjuje povećanjem brzine smicanja.

Indeks konzistencije (k), odnosno pokazatelj viskoznosti, kod *Power Law* modela iznosi 423 $\text{mPa}\cdot\text{s}$, a kod *Herschel-Bulkley* modela iznosi 12,7 $\text{mPa}\cdot\text{s}$. S obzirom na suspenziju s 0 % otpadnog grafita, vrijednost k kod *Power Law* modela povećala se za 112, 5 $\text{mPa}\cdot\text{s}$, što govori da se viskoznost povećala s povećanjem udjela otpadnog grafita. Kod *Herschel-Bulkley* modela, vrijednost k znatno se smanjila, za 200,1 $\text{mPa}\cdot\text{s}$, što govori da se viskoznost smanjila s povećanjem udjela otpadnog grafita.



Slika 36. Krivulje tečenja 60 %-tnih suspenzija (sustav s 95 % Al₂O₃ i 5 % otpadnoga grafita): (A) ovisnost prividne viskoznosti (η , mPa·s) o brzini smicanja (γ , s⁻¹), (B) ovisnost smičnog napreznja (τ , N·m⁻²) o brzini smicanja (γ , s⁻¹)

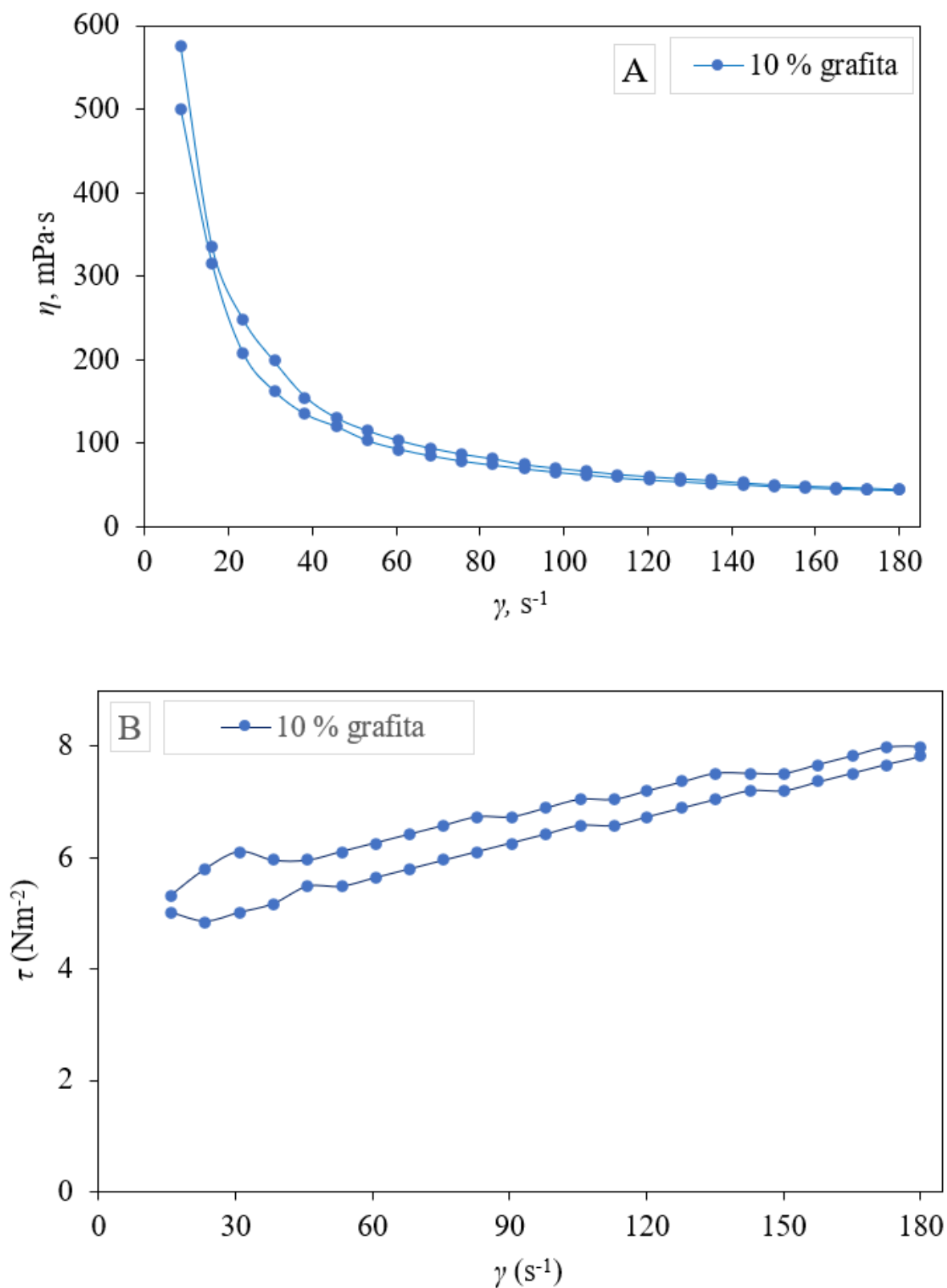
Kao što je prikazano na slici 36, za 5 % udjela otpadnog grafita u Al_2O_3 suspenziji, reološki dijagram ovisnosti prividne viskoznosti (η , $\text{mPa}\cdot\text{s}$) o brzini smicanja ($\dot{\gamma}$, s^{-1}) pokazuje pad prividne viskoznosti s porastom brzine smicanja što dokazuje da se radi o nenevtonskom fluidu. Najmanja vrijednost prividne viskoznosti 9,597 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ izmjerena je pri brzini smicanja od 180 s^{-1} . Prema dijagramu ovisnosti smičnog naprezanja (τ , $\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$) o brzini smicanja, vidljiv je rast smičnog naprezanja s porastom brzine smicanja, čime se također dokazuje da se radi o nenevtonskom fluidu.

Tablica 7. Rezultati parametara modela 60 %-tnih suspenzija, sustav s 95 % Al_2O_3 i 5 % otpadnoga grafita

Model	R^2	k , $\text{mPa}\cdot\text{s}$	n	ρ , $\text{mPa}\cdot\text{s}$	τ , $\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$
Power Law	0,7396	474	0,217	-	-
Bingham	0,9405	-	-	6,297	0,633
Herschel-Bulkley	0,9404	6,059	1,0075	-	0,635

Kao što je prikazano u tablici 7, za sustav s 5 % otpadnog grafita, s obzirom na koeficijent korelacije (R^2), *Binghamov* model prikazuje najbolju korelaciju s izmjerenim vrijednostima ($R^2 = 0,9405$) budući da za taj model, R^2 ima najveću vrijednost u odnosu na ostala dva modela. Prema indeksu tečenja (n), kod *Power law* modela je $n < 1$, što govori da se suspenzija s 5 % otpadnog grafita ponaša kao pseudoplastični fluid, odnosno viskoznost se smanjuje povećanjem brzine smicanja. Kod *Herschel-Bulkley* modela je $n > 1$, što govori da se suspenzija s 5 % otpadnog grafita ponaša kao dilatantni fluid, odnosno viskoznost se povećava s povećanjem brzine smicanja.

Indeks konzistencije (k), odnosno pokazatelj viskoznosti, kod *Power Law* modela iznosi 474 $\text{mPa}\cdot\text{s}$, a kod *Herschel-Bulkley* modela iznosi 6,059 $\text{mPa}\cdot\text{s}$. S obzirom na suspenziju s 1 % otpadnog grafita, vrijednost k kod *Power Law* modela povećala se za 51 $\text{mPa}\cdot\text{s}$, što govori da se viskoznost povećala s povećanjem udjela otpadnog grafita. Kod *Herschel-Bulkley* modela, vrijednost k se smanjila za 6,641 $\text{mPa}\cdot\text{s}$, što govori da se viskoznost smanjila s povećanjem udjela otpadnog grafita.



Slika 37. Krivulje tečenja 60 %-tnih suspenzija (sustav s 90 % Al₂O₃ i 10 % otpadnoga grafita): (A) ovisnost prividne viskoznosti (η , mPa·s) o brzini smicanja (γ , s⁻¹), (B) ovisnost smičnog naprezanja (τ , N·m⁻²) o brzini smicanja (γ , s⁻¹)

Kao što je prikazano na slici 37, za 10 % udjela otpadnog grafita u Al_2O_3 suspenziji, reološki dijagram ovisnosti prividne viskoznosti (η , $\text{mPa}\cdot\text{s}$) o brzini smicanja ($\dot{\gamma}$, s^{-1}) pokazuje pad prividne viskoznosti s porastom brzine smicanja što dokazuje da se radi o nenewtonskom fluidu. Najmanja vrijednost prividne viskoznosti 43,62 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ izmjerena je pri brzini smicanja od 180 s^{-1} . Prema dijagramu ovisnosti smičnog naprezanja (τ , $\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$) o brzini smicanja, vidljiv je rast smičnog naprezanja s porastom brzine smicanja, čime se također dokazuje da se radi o nenewtonskom fluidu.

Tablica 8. Rezultati parametara modela 60 %-tnih suspenzija, sustav s 90 % Al_2O_3 i 10 % otpadnoga grafita

Model	R^2	k , $\text{mPa}\cdot\text{s}$	n	ρ , $\text{mPa}\cdot\text{s}$	τ , $\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$
Power Law	0,9073	3043	0,1739	-	-
Bingham	0,789	-	-	24,13	4,093
Herschel-Bulkley	0,9141	1763	0,2451	-	1,305

Kao što je prikazano u tablici 8, za sustav s 10 % otpadnog grafita, s obzirom na koeficijent korelacije (R^2), *Herschel-Bulkleyev* model prikazuje najbolju korelaciju s izmjerenim vrijednostima ($R^2 = 0,9141$) budući da za taj model, R^2 ima najveću vrijednost u odnosu na ostala dva modela.

Prema indeksu tečenja (n) kod *Power law* i *Herschel-Bulkley* modela, s obzirom da je kod oba modela $n < 1$, suspenzija s 10 % otpadnog grafita ponaša se kao pseudoplastični fluid, odnosno viskoznost se smanjuje povećanjem brzine smicanja.

Indeks konzistencije (k), odnosno pokazatelj viskoznosti, kod *Power Law* modela iznosi 3043 $\text{mPa}\cdot\text{s}$, a kod *Herschel-Bulkley* modela iznosi 1763 $\text{mPa}\cdot\text{s}$. S obzirom na suspenziju s 5 % otpadnog grafita, vrijednost k kod *Power Law* modela znatno se povećala za 2569 $\text{mPa}\cdot\text{s}$, što govori da se viskoznost povećala s povećanjem udjela otpadnog grafita. Kod *Herschel-Bulkley* modela, vrijednost k se također znatno povećala, za 1757 $\text{mPa}\cdot\text{s}$, što govori da se viskoznost povećala s povećanjem udjela otpadnog grafita.

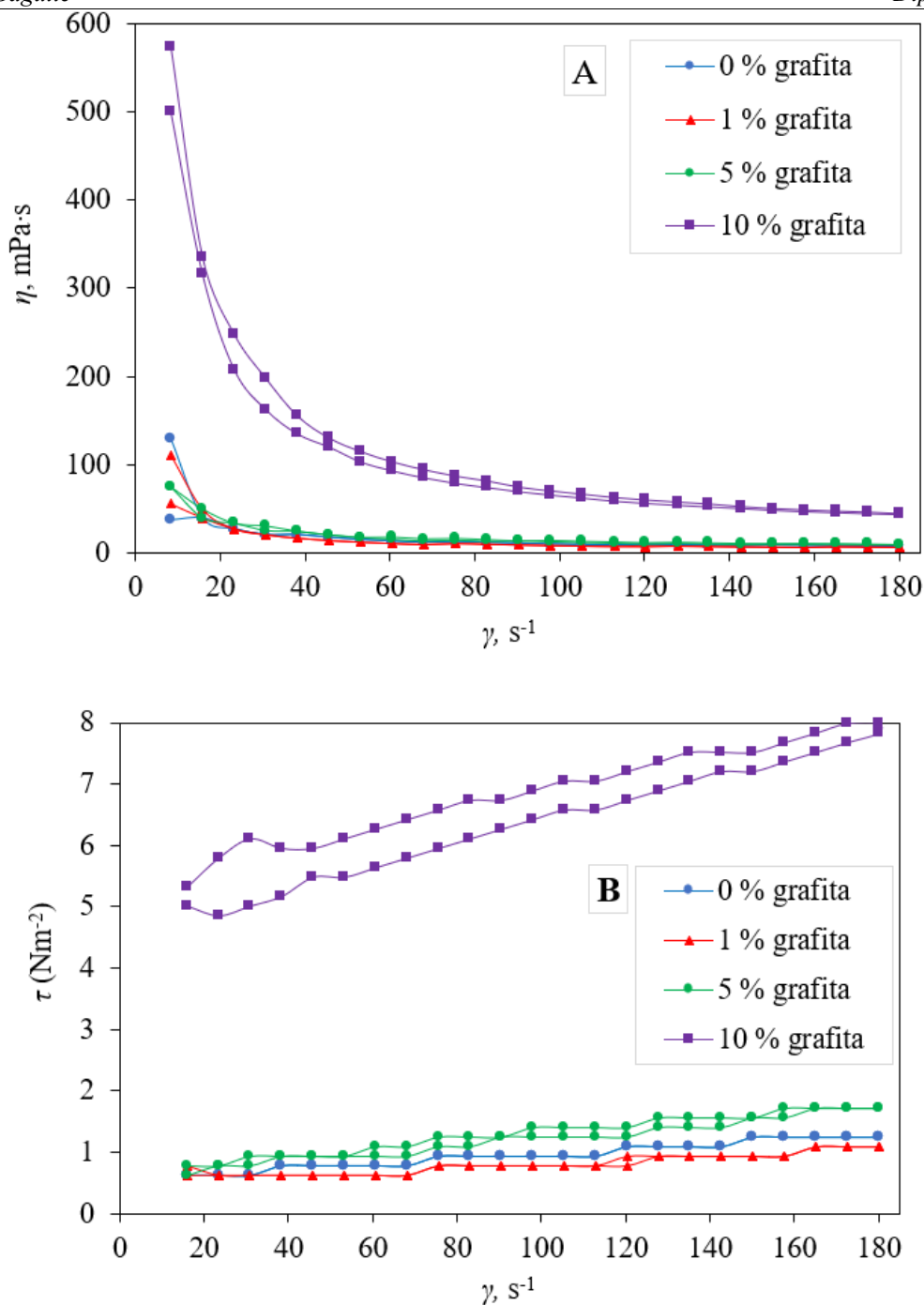
U tablici 9 prikazane su vrijednosti dinamičke viskoznosti za odabrane brzine smicanja.

Tablica 9. Vrijednost dinamičke viskoznosti (η , mPa·s) za odabrane brzine smicanja ($\dot{\gamma}$, s⁻¹) za 60 %-tne Al₂O₃ suspenzije bez dodatka i s dodatkom otpadnog grafita od 0 %, 1 %, 5 % i 10 %.

w (Al ₂ O ₃ , u smjesi praha), %	w (otpadni grafit, u smjesi praha), %	η , mPa·s	
		$\dot{\gamma}$, 50 s ⁻¹	$\dot{\gamma}$, 100 s ⁻¹
100	0	14,72	8,9
99	1	1,8	7,4
95	5	17,7	14,4
90	10	114,8	66,5

Prema tablici 9, vidljivo je da pri brzinama smicanja gravitacijskog lijevanja 50 s⁻¹ i 100 s⁻¹, vrijednosti prividne viskoznosti padaju dodavanjem 1 % udjela otpadnog grafita. Dodavanjem 5 % udjela otpadnog grafita, pri istim brzinama smicanja, vrijednosti prividne viskoznosti počinju rasti, a dodavanjem 10 % udjela otpadnog grafita, vrijednosti prividne viskoznosti znatno rastu.

Usporedba krivulja tečenja 60 %-tnih Al₂O₃ suspenzija s 0 %, 1 %, 5 % i 10 % udjela otpadnog grafita prikazani su na slici 38.



Slika 38. Usporedba krivulja tečenja 60 %-tnih suspenzija s različitim masenim udjelom otpadnog grafita: (A) ovisnost prividne viskoznosti (η , mPa·s) o brzini smicanja ($\dot{\gamma}$, s $^{-1}$), (B) ovisnost smičnog naprezanja (τ , N·m $^{-2}$) o brzini smicanja ($\dot{\gamma}$, s $^{-1}$)

Prema dijagramu usporedbe krivulja tečenja ovisnosti prividne viskoznosti o brzini smicanja s različitim udjelima otpadnog grafita, vidljivo je da suspenzije s 0 %, 1 % i 5 % udjela otpadnog grafita imaju vrlo slične vrijednosti prividne viskoznosti s porastom brzine smicanja, a suspenzija s 10 % udjela otpadnog grafita ima osjetno veću prividnu viskoznost s porastom brzine smicanja. Također, sve suspenzije pokazuju sličan trend pada prividne viskoznosti

povećanjem brzine smicanja. Uzimajući u obzir reološka svojstva, suspenzija s 1 % udjela otpadnog grafita je najprikladnija za lijevanje, budući da ima najniže vrijednosti viskoznosti.

Prema dijagramu usporedbe krivulja tečenja ovisnosti smičnog naprezanja o brzini smicanja s različitim udjelima otpadnog grafita, vidljivo je da kod svih suspenzija raste smično naprezanje s porastom brzine smicanja. Za suspenzije s 0 %, 1 % i 5 % udjela otpadnog grafita, vidljiv je blagi porast smičnog naprezanja, a za suspenziju s 10 % udjela otpadnog grafita, vidljiv je veći porast smičnog naprezanja s porastom brzine smicanja.

8. ZAKLJUČAK

U radu su pripravljene 60 %-tne Al_2O_3 suspenzije s udjelom od 0 %, 1 %, 5 % i 10 % otpadnog grafita. Zatim je provedeno ispitivanje reoloških svojstava suspenzija na rotacijskom viskozimetru te se, na temelju dobivenih rezultata, može zaključiti sljedeće:

- Ispitivane suspenzije pripadaju nenewtonskim, odnosno pseudoplastičnim fluidima budući da je za sve uzorke prisutan pad prividne viskoznosti (η , $\text{mPa}\cdot\text{s}$) s povećanjem brzine smicanja ($\dot{\gamma}$, s^{-1}) te rast smičnog naprezanja (τ , $\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$) s povećanjem brzine smicanja ($\dot{\gamma}$, s^{-1}).
- Prividna viskoznost suspenzija, za istu brzinu smicanja od 50 s^{-1} , raste s povećanjem udjela otpadnog grafita od $14,72 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ do $114,8 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, osim za suspenziju s 1 % otpadnog grafita koja pokazuje najnižu vrijednost prividne viskoznosti od $1,8 \text{ mPa}\cdot\text{s}$.
- S obzirom na koeficijent korelacije (R^2), suspenziju s 0 % otpadnog grafita najbolje opisuje *Power Law* model, suspenzije s 1 % i 5 % otpadnog grafita najbolje opisuje *Binghamov* model, a suspenziju s 10 % otpadnog grafita najbolje opisuje *Herschel-Bulkleyev* model.

LITERATURA

- [1] Filetin, T.; Kramer, I.: Tehnička keramika, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2005.
- [2] Ruys, A. 4 - Processing, structure, and properties of alumina ceramics. Alumina Ceramics: Woodhead Publishing; 2019. p. 71-121.
- [3] Sauder, C. Ceramic Matrix Composites: Nuclear Applications. Ceramic Matrix Composites. Gif Sur Yvette, France, 2015. Oct 31;609–46.
- [4] Ruys, AJ. Alumina as an electrical insulator. 2019 Jan 1;413–45.
- [5] Ben-Nissan, B.; Choi, A.; H, Cordingley, R. Alumina ceramics. Bioceramics and their Clinical Applications. 2008;223–42.
- [6] Ruys A. Introduction to alumina ceramics. Alumina Ceramics. 2019;1–37.
- [7] Ruys A. Refining of alumina: The Bayer process. Alumina Ceramics. 2019;49–70
- [8] Hoda S. Priprava aluminij-oksidge (α -Al₂O₃) keramike visoke čistoće za oblikovanje ekstrudiranjem. Kemija u industriji. 2014 Nov;63(11-12):397–404.
- [9] Selley, RC.; Robert, L.; Plimer, IR. Encyclopedia of geology. Amsterdam:Elsevier Academic; 2005.
- [10] Rahaman, MN. Ceramic Processing and Sintering. CRC Press; 2017.
- [11] Liu, PS.; Chen, GF. Chapter Five - Fabricating Porous Ceramics. Boston, Butterworth-Heinemann; 2014. p. 221–302.
- [12] Ahmad, R.; J.-H., Ha.; I.-H., Song. Processing Methods for the Preparation of Porous Ceramics, Journal of Korean Powder Metallurgy Institute , p. 389-398, 2014
- [13] Studart, AR.; Gonzenbach, UT.; Tervoort, E.; Gauckler, LJ. Processing Routes to Macroporous Ceramics: A Review. Journal of the American Ceramic Society. 2006 Jun;89(6):1771–89.
- [14] Kerolli-Mustafa, M.; Gabelica, I.; Mandić, V.; Veseli, R.; Ćurković, L. Reusing Waste Coffee Grounds in the Preparation of Porous Alumina Ceramics. 2022 Oct 31;14(21):14244–4.
- [15] Ali, MK.; M.A. Hanim A.; Mohd Tahir, S.; Norkhairunnisa, M.; Matori, K.A. Preparation and characterization of porous alumina ceramics using different pore agents. 2017 May 1;125(5):402–12.
- [16] Alzukaimi, J.; Jabrah, R. Preparation and characterization of porous alumina ceramics using sunflower seed shells as fugitive material. Cerâmica. 2020 Jun;66(378):208–20.
- [17] Yang, Z.; Chen, N.; Qin, X. Fabrication of Porous Al₂O₃ Ceramics with Submicron-Sized Pores Using a Water-Based Gelcasting Method. 2018 Sep 19;11(9):1784–4.

- [18] Fukasawa, T.; Ando, M.; Ohji, T.; Kanzaki, S. Synthesis of Porous Ceramics with Complex Pore Structure by Freeze-Dry Processing. *Journal of the American Ceramic Society*. 2001 Jan 1;84(1):230–2.
- [19] Esharghawi, A.; Penot, C.; Nardou, F. Elaboration of porous mullite-based materials via SHS reaction. 2010 Jan 1;36(1):231–9.
- [20] Zhenguo, S.; Xi, X.; Hu, YJ.; Fei, Q.; Yu, S.; Li, H. A new Al₂O₃ porous ceramic prepared by addition of hollow spheres. 2014 Apr 18;21(5):601–9.
- [21] Osswald, TA.; Rudolph, N. *Introduction to Rheology*. 2015 Jan 1;
- [22] Malkin, AY.; Isayev, AI. *Rheology*. Elsevier; 2022.
- [23] George, HF.; Qureshi, F. Newton's Law of Viscosity, Newtonian and Non-Newtonian Fluids. *Encyclopedia of Tribology*. 2013;2416–20.
- [24] Majić Renjo, M.; Lalić, M.; Ćurković, L.; Matijašić, G. Rheological properties of aqueous alumina suspensions. 2012 Nov 1;43(11):979–83.
- [25] Sever, I.; Žmak, L.; Ćurković, L.; Švigelj, Z. Stabilization of Highly Concentrated Alumina Suspensions by Different Dispersants. *Transactions of Famena*. 2018 Oct 19;42(3):61–70.
- [26] Sarraf, H.; Havrda, J. Rheological behavior of concentrated alumina suspension: Effect of electrosteric stabilization. *Ceramics-Silikáty* 51. 2007;147-152.
- [27] Ali, SH.; Al-Zuky, AAD.; Al-Saleh, AH.; Mohamad, HJ. Measure liquid viscosity by tracking falling ball, Automatically depending on image processing algorithm. *Journal of Physics: Conference Series*. 2019 Sep;1294.
- [28] Wagner, M.; Bernnat, A.; Schulze, V. The rheology of the rheotens test. 1998 Jun 24;42(4):917–28.

PRILOZI

I. CD-R disk