

Razvoj monolitne aluminijske oksidne keramike uz dodatak otpadnoga keramičkoga praha

Vukšić, Milan

Doctoral thesis / Disertacija

2022

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:235:869847>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-17**

Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu

Fakultet strojarstva i brodogradnje

Milan Vukšić

RAZVOJ MONOLITNE ALUMINIJEVE OKSIDNE KERAMIKE UZ DODATAK OTPADNOGA KERAMIČKOGA PRAHA

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2022.



Sveučilište u Zagrebu

Fakultet strojarstva i brodogradnje

Milan Vukšić

**RAZVOJ MONOLITNE ALUMINIJEVE
OKSIDNE KERAMIKE UZ DODATAK
OTPADNOGA KERAMIČKOGA PRAHA**

DOKTORSKI RAD

Mentor:
dr. sc. Irena Žmak, izv. prof.

Zagreb, 2022.



University of Zagreb

Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture

Milan Vukšić

DEVELOPMENT OF MONOLITHIC ALUMINA CERAMICS WITH THE ADDITION OF WASTE CERAMIC POWDER

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisor:
Associate Professor Irena Žmak, PhD

Zagreb, 2022

Podatci za bibliografsku karticu

UDK:	502.174.1:666.3/.7
Ključne riječi:	kružno gospodarstvo, recikliranje, aluminijska oksidna keramika, nekonvencionalno sinteriranje, mehanička svojstva
Znanstveno područje:	Tehničke znanosti
Znanstveno polje:	Strojarstvo
Institucija u kojoj je rad izrađen:	Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje
Mentor rada:	izv. prof. dr. sc. Irena Žmak
Broj stranica:	XXIII;181
Broj tablica:	28
Broj slika:	63
Broj korištenih bibliografskih izvora:	220
Datum obrane:	
Povjerenstvo:	
	prof. dr. sc. Lidija Ćurković, predsjednik
	prof. dr. sc. Danko Ćorić, član
	prof. dr. sc. Biserka Runje, član
	izv. prof. dr. sc. Slaven Dobrović, član
	prof. dr. sc. Stanislav Kurajica, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije - član
Institucija u kojoj je rad pohranjen:	Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje Nacionalna i sveučilišna knjižnica u Zagrebu

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.

Zahvaljujem prof. dr. sc. Ireni Žmak na ukazanom povjerenju i podršci tijekom doktorskog studija.

Hvala prof. dr. sc. Lidiji Ćurković na stručnoj pomoći i savjetima.

Hvala članovima Povjerenstva za ocjenu i obranu doktorskog rada, prof. dr. sc. Danku Ćoriću na pedantnosti i susretljivosti, prof. dr. sc. Biserki Runje na uloženom trudu tijekom pregleda doktorskog rada, prof. dr. sc. Slavenu Dobroviću na pristupačnosti i korektnosti te prof. dr. sc. Stanislavu Kurajici na posvećenosti detaljima i vrijednim savjetima.

Zahvaljujem ljubaznom osoblju Instituta „Jožef Stefan“ na pomoći tijekom provedbe karakterizacije pripremljenih uzoraka i značajnog dijela doktorskog istraživanja. Posebno hvala prof. dr. sc. Andražu Kocjanu na profesionalnosti i ugodnoj suradnji.

Hvala cjelokupnom osoblju Fakulteta strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Zagrebu s kojima sam imao priliku surađivati, a ponajviše kolegicama i kolegama sa Zavoda za materijale. Veliko hvala kolegicama Tajani Horvat i Martini Kocijan na čitanju i ispravkama radne verzije doktorskog rada.

Nadalje, zahvaljujem osoblju Zavoda za analitičku kemiju, Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu koji su u meni pobudili istraživački duh.

Najveće hvala mojim roditeljima i sestri na neizmjerljivoj potpori tijekom cijelog studija.

Sažetak

Trenutni obrasci industrijskog razvoja ukazuju na prekomjerno vađenje i potrošnju prirodnih sirovina. Posljedice ovakvog ljudskog djelovanja odražavaju se štetnim učinkom na okoliš. Stoga je razvoj ekološki prihvatljivih tehnologija, koje podrazumijevaju oporabu i recikliranje materijala, neophodan za postizanje ekološke održivosti i gospodarskog rasta. Kao reprezentativni primjer, u doktorskom radu istražena je mogućnost recikliranja otpadnoga aluminijskoga oksida, prikupljenog nakon strojne obrade keramičkih sirovaca tijekom industrijske proizvodnje aluminijske oksidne tehničke keramike, u obliku praškastih strugotina. Korištenje otpadnoga aluminijskoga oksida u obliku sekundarne proizvodne sirovine doprinosi očuvanju prirodnih resursa i smanjenju količine otpada za zbrinjavanje.

Uzorci monolitne aluminijske oksidne keramike bez dodatka i s dodatkom otpadnoga keramičkog praha pripremljeni su postupkom lijevanja, osim uzoraka sinteriranih u električnom luku koji su pripremljeni postupkom prešanja. Nadalje, provedena je detaljna karakterizacija polaznih sirovina, pripremljenih suspenzija, keramičkih sirovaca i sinteriranih uzoraka aluminijske oksidne keramike. Keramički sirovci sinterirani su konvencionalnim postupkom sinteriranja poznatijim kao jednostupanjsko sinteriranje te nekonvencionalnim postupcima sinteriranja poput dvostupanjskog sinteriranja, hibridnog mikrovalnog sinteriranja i sinteriranja u električnom luku. Određeni su optimalni režimi sinteriranja za konvencionalne i nekonvencionalne postupke. Na sinteriranim uzorcima monolitne aluminijske oksidne keramike, bez dodatka i s dodatkom otpadnoga keramičkoga praha, analizirana je i uspoređena mikrostruktura, tvrdoća i indentacijska lomna žilavost u cilju vrednovanja utjecaja dodanog otpadnoga praha na svojstva sinteriranih uzoraka i opravdanosti njegove primjene.

Ključne riječi: kružno gospodarstvo, recikliranje, aluminijska oksidna keramika, nekonvencionalno sinteriranje, mehanička svojstva

Summary

Current patterns of industrial development showing enormous extraction and depletion of natural resources, which reflected negatively on the environment. Thus, the development of environment-friendly technologies, which include the reuse, remanufacturing, or recycling of materials, to achieve both environmental sustainability and economic growth is nowadays important. As a representative example, the present study shows the possibility of recycling waste alumina obtained after the green machining step during the manufacturing process of alumina ceramics as a broken ware. The use of waste ceramic powder as secondary raw materials saves natural resources and consequently reduces the amount of disposed waste.

The samples of monolithic aluminum oxide ceramics with and without the addition of waste ceramic powder were prepared by slip casting method except for spark plasma sintering. Furthermore, a detailed characterization of the starting materials, prepared suspensions and green bodies were performed. Alumina green bodies were sintered by the conventional sintering process, which is referred to as one-step sintering and by the non-conventional methods including two-step sintering, hybrid microwave sintering, and spark plasma sintering. The optimal sintering regimes for each sintering process were determined. Microstructure, hardness, and indentation toughness of sintered samples of monolithic alumina ceramics with and without the addition of waste ceramic powder were analyzed and compared in order to evaluate the influence of the waste ceramic powder onto the properties of sintered samples and the viability of its application.

Keywords: circular economy, recycling, alumina ceramics, non-conventional sintering, mechanical properties

Extended summary

The main objective of this scientific research was to develop a process for recycling waste alumina ceramic powder (Al_2O_3), which could be utilized in the production cycle of high-quality technical alumina ceramics. The waste alumina powder used in this study was generated during the alumina ceramics production process. In the first step, a spray-dried thermally reactive alumina powder that contains a certain amount of organic binder was pressed at high pressure into a pre-designed mould to form a green body shape. After the pressing, the ceramic compact was subjected to the green machining as closely as possible to desired final dimensions. The green machining is a far more economically favourable than post-machining after the sintering process. The alumina scraps generated during this forming step was collected by industrial dust sucking machine into bags for further storage. According to the EU waste hierarchy, prevention and reuse are the most preferred options, followed by recycling, then energy recovery, while waste disposal on legal landfills is advised as the very last option. The alumina scraps could be reused and recycled within the manufacturing process if they fulfil the product specifications such as dimensional tolerance, density, strength, hardness, durability, and refractoriness; otherwise, they are considered as waste and disposed to external disposal facilities.

In the doctoral dissertation, the process of recycling alumina waste powder by slip casting stable alumina suspensions was developed, whereby a portion of the primary raw material was replaced with waste alumina powder. In this way, using fewer primary resources was achieved as the main category of the circular economy approach. Besides the conventional sintering method, the samples were sintered by unconventional sintering methods such as two-step sintering, hybrid microwave sintering, and spark plasma sintering to determine the influence of microstructure on the mechanical behaviour.

The scientific research was conducted according to the following hypothesis:

By replacing a portion of primary raw material (commercial alumina powder) with recycled waste alumina ceramic powder, it is possible to produce monolithic ceramic material of favourable microstructure with acceptable mechanical properties for technical use by applying conventional and unconventional sintering methods.

The conducted scientific research in the doctoral dissertation is presented through nine chapters. In the first chapter (Chapter 1) of the doctoral dissertation, the motivation and detailed

explanation of the scientific research about recycling waste from the industrial production of ceramics are provided. Furthermore, the main objective of this research is stated, and a hypothesis is formed, the research methodology, research plan and expected scientific contribution of the doctoral dissertation are fully described.

The second chapter (Chapter 2) of the doctoral dissertation presents the concept and goals of sustainable development, the concept of the circular economy and the literature review of the recycling approach in the ceramics industry, which is in accordance with the legal framework for the disposal of ceramic waste.

The third chapter (Chapter 3) describes alumina ceramics in more detail the manufacturing process of alumina from bauxite ore, the shape forming of ceramics by the colloidal casting of aqueous suspensions and the rheological properties of suspensions.

The fourth chapter (Chapter 4) explains the sintering theory of ceramic materials. The mass transfer mechanisms during sintering, the influences of the relevant process parameters and the influences of the sintering additives on the obtained microstructure are described. Also, the conventional sintering method and unconventional sintering methods such as two-step sintering, spark plasma sintering, and hybrid microwave sintering are described.

The fifth chapter (Chapter 5) presents the most important properties of alumina ceramics and the mechanical testing procedures. The morphological properties such as the porosity, grain size, and the chemical properties such as purity and inertness are included in this chapter. The most important mechanical properties of technical ceramics such as Young's modulus of elasticity, hardness, bending strength, and fracture toughness are discussed. The various methods for determination of the fracture toughness of technical ceramics including a comparison of the different mathematical models for the Vickers indentation crack length method are presented.

In the sixth chapter (Chapter 6), the response surface method such as the Box – Behnken design, which was used in this doctoral dissertation is presented.

Chapter 7 describes the experimental procedure and characterisation methods used during the scientific research: selection of starting materials and additives, characterisation of ceramic powders, preparation and stabilisation of highly concentrated alumina suspensions, shape forming of ceramic green bodies by slip casting and characterisation of the obtained green bodies, sintering of ceramic green bodies by one step, two step sintering, hybrid microwave

sintering, and spark plasma sintering. The performed characterisation of sintered alumina samples includes determination of Archimedes density, Vickers hardness and indentation fracture toughness by different mathematical models.

Chapter 8 presents the experimental results and detailed discussion of the gathered results obtained from alumina powder characterisation, preparation of stable aqueous alumina suspensions, characterisation of ceramic green bodies, sintering regime optimisation, post sintering morphological properties, Vickers hardness and indentation fracture toughness.

The ninth chapter (Chapter 9) summarizes all the conclusions of the doctoral dissertation, confirms that the main objective and the hypothesis of the doctoral dissertation are achieved, presents the original scientific contribution of the doctoral dissertation, and suggests possible directions of future research work.

The scientific research conducted in the doctoral dissertation resulted in the following scientific contributions:

- The optimal composition of highly concentrated (70 %) aqueous suspension for slip casting of monolithic alumina ceramics, with the addition of 20 % (expressed on a dry weight basis of alumina powders) of waste ceramic powder, was determined.
- The favourable sintering regimes were recommended, for investigated sintering methods of monolithic Al_2O_3 , without addition and with the addition of waste ceramic powder. The addition of waste ceramic powder was limited to 20 % due to the instability of aqueous alumina suspensions with higher additions. The utilization of spark plasma sintering device, with determined favourable sintering parameters, enabled the production of ceramic samples with significantly higher additions of waste ceramic Al_2O_3 powder, up to 100 %.
- The influences of the addition of alumina waste powder and additives on the obtained microstructure and mechanical properties of the produced ceramic samples were determined.

SADRŽAJ

Podatci za bibliografsku karticu.....	I
Zahvala.....	II
Sažetak	III
Summary	IV
Extended summary.....	V
POPIS SLIKA	XII
POPIS TABLICA	XVII
POPIS OZNAKA I MJERNIH JEDINICA	XIX
POPIS KEMIJSKIH SIMBOLA I FORMULA.....	XXI
POPIS KRATICA.....	XXII
1. UVOD	1
1.1. Motivacija i obrazloženje istraživanja.....	1
1.2. Cilj i hipoteza istraživanja.....	2
1.3. Metodologija i plan istraživanja	3
1.4. Znanstveni doprinos	5
2. KONCEPT ODRŽIVOG RAZVOJA	5
2.1. Kružno gospodarstvo.....	5
2.2. Primjena recikliranja u keramičkoj industriji.....	7
2.3. Pravni okvir zbrinjavanja keramičkoga otpada	10
2.4. Resursna učinkovitost i recikliranje	12
3. ALUMINIJEVA OKSIDNA KERAMIKA	15
3.1. Dobivanje sirovine aluminijeva oksida	15
3.2. Oblikovanje tehničke keramike.....	19
3.2.1. Oblikovanje keramike lijevanjem suspenzije	20
3.3. Reološka svojstva koloidnih sustava.....	24
3.3.1. Reološki parametri keramičkih suspenzija	24
3.3.2. Utjecaj koncentracije na svojstva keramičke suspenzije	28
4. SINTERIRANJE KERAMIČKIH MATERIJALA	30
4.1. Mehanizmi prijenosa tvari tijekom sinteriranja	34
4.2. Utjecaji na mehanizam sinteriranja	38
4.2.1. Oblik i raspodjela veličina čestica	38
4.2.2. Temperatura.....	38
4.2.3. Aditivi za sinteriranje	38

4.3. Postupci sinteriranja	39
4.3.1. Dvostupanjski postupak sinteriranja.....	40
4.3.2. Sinteriranje u električnom luku	42
4.3.3. Mikrovalno sinteriranje	44
4.3.3.1. Hibridno mikrovalno sinteriranje.....	45
5. MEHANIČKA SVOJSTVA ALUMINIJEVE OKSIDNE KERAMIKE.....	47
5.1. Youngov modul elastičnosti.....	49
5.2. Tvrdća.....	49
5.3. Čvrstoća.....	50
5.4. Lomna žilavost	51
5.4.1. Metode određivanja lomne žilavosti tehničke keramike	53
5.4.1.1. Indentacijske metode određivanja lomne žilavosti	54
5.4.1.2. Pregled razvoja indentacijske metode prema Vickersu	57
5.4.2. Usporedba lomne žilavosti utvrđene različitim metodama	59
5.5. Inherentna svojstva tehničke keramike koja utječu na mehanička svojstva	62
5.5.1. Poroznost	62
5.5.2. Veličina kristalnog zrna.....	62
5.5.3. Kemijska čistoća i inertnost.....	63
5.6. Zaključni osvrt.....	64
6. METODA ODZIVNE POVRŠINE	65
6.1. Modeli za razvoj odzivne površine	65
6.1.1. Box – Behnkenov plan pokusa (BBD)	67
6.2. Procjena razvijenog modela i određivanje optimalnih uvjeta	68
7. EKSPERIMENTALNI DIO	71
7.1. Izbor polaznih materijala.....	71
7.2. Karakterizacija praha aluminijske oksida	71
7.2.1. Određivanje faznog sastava prahova aluminijske oksida.....	72
7.2.1.1. Rendgenska difrakcijska analiza.....	72
7.2.1.2. Ramanova spektroskopija	72
7.2.2. Određivanje kemijskog sastava prahova aluminijske oksida	73
7.2.3. Određivanje raspodjele veličine čestica prahova aluminijske oksida	74
7.2.4. Određivanje specifične površine prahova aluminijske oksida	74
7.2.5. Analiza morfologije prahova aluminijske oksida.....	74
7.3. Priprava visokokonzentriranih stabilnih suspenzija aluminijske oksida.....	75
7.3.1. Reološka svojstva suspenzija aluminijske oksida	75

7.3.2. Zeta-potencijal suspenzija aluminijskog oksida	76
7.3.3. Sedimentacijski testovi suspenzija aluminijskog oksida	76
7.4. Oblikovanje sirovaca lijevanjem suspenzije	77
7.5. Karakterizacija keramičkih sirovaca	78
7.5.1. Određivanje gustoće	78
7.5.2. Analiza morfologije	78
7.5.3. Toplinska analiza	78
7.6. Sinteriranje keramičkih sirovaca	80
7.6.1. Konvencionalno i dvostupanjsko sinteriranje aluminijske oksidne keramike	80
7.6.2. Hibridno mikrovalno sinteriranje aluminijske oksidne keramike	80
7.6.3. Sinteriranje u električnom luku (SPS-postupak)	81
7.7. Karakterizacija sinteriranih uzoraka aluminijske oksidne keramike	82
7.7.1. Mjerenje gustoće sinteriranih uzoraka	82
7.7.2. Ispitivanje mehaničkih svojstava sinteriranih uzoraka	82
7.7.2.1. Određivanje Vickersove tvrdoće	83
7.7.2.2. Određivanje indentacijske lomne žilavosti	85
8. REZULTATI I RASPRAVA	87
8.1. Karakterizacija prahova aluminijskog oksida	87
8.1.1. Fazni sastav prahova aluminijskog oksida	87
8.1.2. Kemijski sastav prahova aluminijskog oksida	89
8.1.3. Raspodjela veličina čestica prahova aluminijskog oksida	89
8.1.4. Specifična površina prahova aluminijskog oksida	90
8.1.5. Morfologija prahova aluminijskog oksida	91
8.2. Priprava keramičkih suspenzija aluminijskog oksida	92
8.2.1. Određivanje optimalnog udjela otpadnog praha	92
8.2.2. Određivanje optimalnog udjela aditiva	95
8.2.2.1. Utjecaj aditiva na stabilnost suspenzija Al_2O_3 - Al_2O_3 (otpadni prah)	100
8.2.3. Određivanje stabilnosti pripremljenih visokokonzentriranih Al_2O_3 suspenzija	102
8.2.3.1. Reološka ispitivanja	102
8.2.3.2. Mjerenje zeta-potencijala	105
8.2.3.3. Sedimentacijski testovi	106
8.3. Karakterizacija keramičkih sirovaca	109
8.3.1. Gustoća keramičkih sirovaca	109
8.3.2. Morfologija keramičkih sirovaca	110
8.4. Optimiranje režima sinteriranja	110

8.4.1. Jednostupanjsko sinteriranje	110
8.4.2. Dvostupanjsko sinteriranje	113
8.4.3. Hibridno mikrovalno sinteriranje	116
8.4.4. Sinteriranje u električnom luku	118
8.5. Prikaz morfoloških svojstava nakon postupka sinteriranja	123
8.5.1. Rezultati provedenih toplinskih analiza	124
8.5.2. Ostvarena gustoća i skupljanje sinteriranih uzoraka	127
8.5.3. Karakterizacija mikrostrukture sinteriranih uzoraka	130
8.5.3.1. Mikrostrukture za različite udjele otpadnoga Al_2O_3 praha	134
8.6. Rezultati ispitivanja tvrdoće	137
8.6.1. Tvrdoća uzoraka Al_2O_3 keramike sinterirane konvencionalnim i nekonvencionalnim postupcima s 20 % otpadnoga praha	137
8.6.2. Tvrdoća uzoraka Al_2O_3 keramike sinteriranih u električnom luku za različite udjele otpadnoga praha	139
8.7. Rezultati ispitivanja indentacijske lomne žilavosti	140
8.7.1. Indentacijska lomna žilavost uzoraka sinteriranih konvencionalnim i nekonvencionalnim postupcima do 20 % otpadnoga praha	140
8.7.2. Indentacijska lomna žilavost uzoraka keramike sinteriranih u električnom luku s različitim udjelima otpadnoga Al_2O_3 praha	144
9. ZAKLJUČAK	147
9.1. Mogući smjerovi nastavka istraživačkog rada	150
LITERATURA	151
PRILOZI	171
ŽIVOTOPIS	177
BIOGRAPHY	178
POPIS OBJAVLJENIH RADOVA	179

POPIS SLIKA

Slika 2.1 Shematski prikaz bilance tvari u proizvodnji Al_2O_3 keramike (od sirovine do proizvoda).	14
Slika 3.1 Shematski prikaz modernog Bayerovog postupka [10].	17
Slika 3.2 Prijelazi kristalnih modifikacija aluminijeva oksida [53].	19
Slika 3.3 Postupci oblikovanja u keramičkoj industriji [55].	20
Slika 3.4 Ovisnost potencijala koloidnog sustava za dvije kuglične čestice [61].	23
Slika 3.5 Prikaz ponašanja keramičke suspenzije tijekom provedbe reološkog ispitivanja [64].	25
Slika 3.6 Reološka ponašanja koloidnog sustava: a) newtonovski fluid, b) dilatantni fluid, c) pseudoplastični fluid, d) Binghamov fluid, e) viskoplastični fluid [67].	27
Slika 4.1 Pojednostavljeni shematski prikaz: a) sinteriranja u krutom stanju, b) sinteriranja uz prisutnost tekuće faze na mikrostrukturnoj razini [71].	31
Slika 4.2 Prikaz modela sinteriranja preko dvije kuglaste čestice keramičkog praha, na mjestu kontakta čestica dolazi do njihovog postepenog spajanja te na kraju nastaje nova čestica čiji je promjer 1,26 puta veći od polaznog promjera čestica [74].	32
Slika 4.3 Shematski prikaz prijenosa tvari s konveksne površine na konkavnu površinu [74].	33
Slika 4.4 Mehanizmi prijenosa tvari u procesu sinteriranja i ovisnost dominantnog mehanizma prijenosa tvari o temperaturi sinteriranja pri čemu su vrijednosti aktivacijske energije, Q pojedinog mehanizma prijenosa tvari Q_v – volumna difuzija, Q_j – difuzija na granicama kristalnog zrna, Q_s – površinska difuzija [77], [78].	35
Slika 4.5 Shematski prikaz difuzije atoma preko praznina u kristalnoj rešetki [78].	36
Slika 4.6 Dijagram jednostupanjskog (OSS) i dvostupanjskog (TSS) postupka sinteriranja [95].	40
Slika 4.7 Realni prikaz SPS-uređaja sa shematskim prikazom komore [100].	42
Slika 5.1 Ovisnost Youngova modula elastičnosti za aluminijevu oksidnu keramiku o čistoći Al_2O_3 [127].	49
Slika 5.2 Ovisnost tvrdoće aluminijeve oksidne keramike o čistoći Al_2O_3 [127].	50
Slika 5.3 Ovisnost savojne čvrstoće o čistoći Al_2O_3 [127].	50
Slika 5.4 Načini otvaranja pukotine [130].	52
Slika 5.5 Način otvaranja pukotine I koji nastaje prilikom ispitivanja lomne žilavosti K_{Ic} keramičkog materijala [127].	53

Slika 5.6 Tipične vrste pukotina koje nastaju provedbom indentacijskih metoda određivanja lomne žilavosti [150].	55
Slika 5.7 Nastanak pukotina u keramičkim materijalima tijekom određivanja lomne žilavosti utiskivanjem Vickersova indentora pri čemu je ukupna duljina radijalnih (Palmqvistovih) pukotina vidljivih na površini materijala $2c$, dijagonala otiska $2a$, dubina plastične zone deformacije nastale djelovanjem indentora, h , polovina duljine lateralne pukotine c' , promjer središnje pukotine, D [130].	56
Slika 5.8 Prikaz Palmqvistove pukotine gdje je dijagonala otiska, $2a$ i duljina Palmqvistove pukotine od vrha otiska, l [130].	56
Slika 5.9 Shematski prikaz širenja pukotine kroz kristalna zrna keramičkog materijala [127].	63
Slika 6.1 a) i b) Grafički prikaz Box – Behnken plana pokusa za $k = 3$ s 13 eksperimentalnih točaka [175].	67
Slika 7.1 Prikaz provedbe sedimentacijskog testa pripremljenih keramičkih suspenzija.	77
Slika 7.2 Prikaz korištenih kalupa za provedbu oblikovanja keramike lijevanjem suspenzije.	77
Slika 7.3 Prikaz a) optičkog mikroskopa, b) otiska nakon mjerenja tvrdoće, c) shematski prikaz širenja pukotina iz vrhova otiska šuplje piramide utisnute u materijalu [188].	84
Slika 7.4 Prikaz obrade snimke otiska nakon mjerenja Vickersove tvrdoće.	85
Slika 8.1 Rendgenski difraktogrami za kupovni (čisti) i otpadni prah aluminijske oksida. ...	87
Slika 8.2 Ramanov spektar za otpadni i kupovni prah aluminijske oksida za primijenjeno monokromatsko zračenje od 633 nm.	88
Slika 8.3 Prikaz raspodjele veličine čestica za a) kupovni i b) otpadni prah aluminijske oksida.	89
Slika 8.4 Prikaz adsorpcijskih izoterma za prahove aluminijske oksida: a) kupovni i b) otpadni.	91
Slika 8.5 Morfologija čestica a) kupovnog i b) otpadnog praha aluminijske oksida.	91
Slika 8.6 Utjecaj dodatka disperzanta (Tiron®) na viskoznost 70 %-tnih keramičkih suspenzija s različitim udjelima otpadnog praha.	94
Slika 8.7 Keramičke suspenzije (70 % masenog udjela) s različitim udjelima otpadnog praha a) ovisnost prividne viskoznosti o smičnoj brzini, b) ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini.	95
Slika 8.8 Utjecaj dodataka (aditiva) na prividnu viskoznost pripremljenih suspenzija, koje sadrže 20 % otpadnog praha Al_2O_3 : a) 3D-prikaz utjecaja dodatka disperzanta i	

veziva pri konstantnom udjelu magnezijeva aluminata od 0,6 %; b) utjecaj disperzanta Tirona®; c) utjecaj veziva poli(vinil-alkohola) (PVA); d) utjecaj magnezijeva aluminata (MgAl_2O_4).....	101
Slika 8.9 SEM prikazi morfologije sinteriranih uzoraka na 1600 °C s udjelom otpadnoga aluminijevog oksidnog praha od 20 %; 0,05 % Tirona® i 0,1 % poli(vinil-alkohola) s različitim dodacima magnezijeva aluminata: a) 0,2 % MgAl_2O_4 , b) 0,6 % MgAl_2O_4 i c) 1,0 % MgAl_2O_4 izraženih na ukupnu masu suhe tvari Al_2O_3 prahova.	102
Slika 8.10 Prikaz reološkog ponašanja za 70 %-tne vodene suspenzije Al_2O_3 , bez dodatka i s 20 %-tnim dodatkom otpadnoga praha, koje sadrže optimalne količine odabranih aditiva: a) promjene prividne viskoznosti (η) s povećanjem smične brzine (γ) i b) promjene smičnog naprezanja (τ) s povećanjem smične brzine (γ).	103
Slika 8.11 Prikaz rezultata računalne obrade reoloških krivulja keramičke suspenzije optimalnog sastava, s 20 %-tnim dodatkom otpadnoga praha, prema reološkim modelima: a) potencijalski model, b) Binghamov plastični model, c) Herschel – Bulkleyjev model.	104
Slika 8.12 Ovisnost zeta-potencijala o pH-vrijednostima keramičke suspenzije s 20 %-tnim dodatkom otpadnoga praha Al_2O_3 i optimalnim količinama aditiva.	106
Slika 8.13 Brzina taloženja (sedimentacije) vodenih keramičkih suspenzija, s 20 %-tnim dodatkom otpadnoga praha Al_2O_3 i optimalnim količinama aditiva, unutar prva dva sata.	107
Slika 8.14 Brzina taloženja (sedimentacije) vodenih keramičkih suspenzija s 20 %-tnim dodatkom otpadnoga praha Al_2O_3 i optimalnim količinama aditiva, u promatranom periodu od 168 sati (7 dana).....	108
Slika 8.15 Fotografski prikaz mikrostrukture površine keramičkog sirovca koji sadrži 20 % otpadnoga Al_2O_3 praha.	110
Slika 8.16 Prikaz utjecaja procesnih varijabli: a) temperatura sinteriranja (A), b) vrijeme držanja (B), c) brzina zagrijavanja (C) na postignutu gustoću sinteriranih uzoraka pomoću 3D-odzivnih površina.....	112
Slika 8.17 Prikaz utjecaja procesnih varijabli: a) temperatura sinteriranja (A), b) brzina zagrijavanja (B), c) vrijeme držanja (C) na postignutu gustoću sinteriranih uzoraka pomoću 3D-odzivnih površina.....	115

Slika 8.18 Prikaz utjecaja procesnih varijabli: a) temperatura sinteriranja (<i>A</i>), b) vrijeme držanja (<i>B</i>), c) nazivna snaga magnetrona (<i>C</i>) na postignutu gustoću sinteriranih uzoraka pomoću 3D-odzivnih površina.	118
Slika 8.19 Prikaz odzivne površine utjecaja temperature sinteriranja i jednoosnog tlačenja pri konstantnom vremenu držanja od 5 minuta na postignutu gustoću.	121
Slika 8.20 Prikaz ponašanja keramičkih sirovaca aluminijskoga oksida tijekom provedbe sinteriranja: a) 1400 °C, 10 min, 25 MPa; b) 1400 °C, 10 min, 75 MPa; c) 1300 °C, 10 min, 50 MPa; d) 1500 °C, 10 min, 50 MPa.	123
Slika 8.21 Prikaz TG/DSC krivulja za: a) kupovni prah i b) otpadni prah aluminijskoga oksida.	124
Slika 8.22 Prikaz TG/DTA krivulja za: a) kupovni prah i b) otpadni prah aluminijskoga oksida.	125
Slika 8.23 Prikaz dilatometrijskih promjena keramičkog sirovca tijekom jednostupanjskog sinteriranja keramičkih sirovaca s 20 %-tnim dodatkom otpadnoga Al_2O_3	126
Slika 8.24 Prikaz dilatometrijskih promjena keramičkog sirovca tijekom dvostupanjskog sinteriranja keramičkih sirovaca s 20 %-tnim dodatkom otpadnoga Al_2O_3	127
Slika 8.25 Mikrostruktura sinteriranih keramičkih uzoraka s 20 %-tnim dodatkom i bez dodatka otpadnoga Al_2O_3 pri optimalnim uvjetima za različite postupke sinteriranja: a) 0 %, bez dodatka otpadnoga praha OSS, b) 20 % OSS, c) 0 % TSS, d) 20 % TSS, e) 0 % HMS, f) 20 % HMS, g) 0 % SPS, h) 20 % SPS otpadnoga praha Al_2O_3	131
Slika 8.26 Prikaz raspodjele veličina zrna za dobivene mikrostrukture nakon provedbe različitih postupaka sinteriranja pri određenim optimalnim uvjetima.	132
Slika 8.27 Prikaz prijelomne površine sinteriranih keramičkih uzoraka, s 20 %-tnim dodatkom i bez dodatka otpadnoga praha Al_2O_3 , pri optimalnim uvjetima za različite postupke sinteriranja: a) 0 %, bez dodatka otpadnoga praha OSS, b) 20 % OSS, c) 0 % TSS, d) 20 % TSS, e) 0 % HMS, f) 20 % HMS, g) 0 % SPS, h) 20 % SPS otpadnoga praha Al_2O_3	133
Slika 8.28 Prikaz toplinski nagriženih mikrostrukture (1400 °C/0,5 h) te odgovarajućih prijelomnih površina za keramičke uzorke s različitim udjelima otpadnoga praha: a) 0 %, bez dodatka otpadnoga praha, b) 20 %, c) 40 %, d) 60 %, e) 80 %, f) 100 % otpadnoga praha Al_2O_3	135

Slika 8.29 Prikaz raspodjele veličina zrna za dobivene mikrostrukture nakon provedbe sinteriranja keramičkih uzoraka s različitim udjelima otpadnoga praha.	136
Slika 8.30 Vrijednosti Vickersove tvrdoće za uzorke Al_2O_3 keramike, bez dodatka otpadnoga praha i s 20 % otpadnoga Al_2O_3 , sinterirane različitim postupcima.....	138
Slika 8.31 Utjecaj dodatka otpadnoga praha aluminijskoga oksida na mjerenu tvrdoću za SPS postupak.	140
Slika 8.32 Vrijednosti indentacijske lomne žilavosti (K_{Ic}), nakon provedbe različitih postupaka sinteriranja uzoraka, bez dodatka i s 20 %-tnim dodatkom otpadnoga praha, prema različitim modelima za Palmqvistov tip pukotine: a) Palmqvist, b) Casellas, c) Niihara <i>et al.</i> , d) Shetty <i>et al.</i>	141
Slika 8.33 Vrijednosti indentacijske lomne žilavosti, nakon provedbe različitih postupaka sinteriranja uzoraka, bez dodatka i s 20 %-tnim dodatkom otpadnoga praha za središnji tip pukotina, prema različitim modelima: a) prema Evansu i Charlesu, b) prema Anstisu, c) prema Tanaki, d) prema Niihari <i>et al.</i>	142
Slika 8.34 Vrijednosti indentacijske lomne žilavosti, nakon provedbe različitih postupaka sinteriranja uzoraka, bez dodatka i s 20 %-tnim dodatkom otpadnoga praha, prema Lankfordu.....	143
Slika 8.35 Utjecaj povećanja sadržaja otpadnoga praha aluminijskoga oksida na vrijednost indentacijske lomne žilavosti prema različitim modelima za Palmqvistov tip pukotine.....	144
Slika 8.36 Utjecaj povećanja sadržaja otpadnoga praha aluminijskoga oksida na vrijednost indentacijske lomne žilavosti prema različitim modelima za središnji tip pukotine.....	145

POPIS TABLICA

Tablica 1.1 Opasna svojstva otpada prema direktivi 2008/98/EZ [44].....	10
Tablica 1.2 Popis keramičkog otpada s pripadajućim komentarima [44].....	11
Tablica 3.1 Kemijski sastav crvenog mulja [50].....	18
Tablica 5.1 Tablični prikaz mehaničkih svojstava keramike na bazi aluminijskoga oksida s različitim masenim udjelima polaznog praha aluminijskoga oksida te keramike aluminijskoga oksida ojačane s cirkonijskim oksidom (engl. <i>Zirconia toughened alumina</i> , ZTA) [127].....	48
Tablica 5.2 Različiti modeli korišteni za određivanje lomne žilavosti prema Vickersovoj indentacijskoj metodi [153].	59
Tablica 5.3 Vrijednosti lomne žilavosti utvrđene različitim metodama za različite vrste keramičkih materijala.....	60
Tablica 5.4 Energija loma keramičkih materijala u odnosu na čistu keramiku Al_2O_3 [127]..	61
Tablica 6.1 Tablica analize varijance [175].	69
Tablica 7.1 Postupak keramografske pripreme Al_2O_3 uzoraka.....	83
Tablica 7.2 Predloženi literaturni modeli za određivanje indentacijske lomne žilavosti.....	86
Tablica 8.1 Prikaz izračunatih veličina kristalita.	88
Tablica 8.2 Kemijski sastav korištenih prahova aluminijskoga oksida.	89
Tablica 8.3 Sastav pripremljenih keramičkih suspenzija, $w(Al_2O_3) = 70\%$	93
Tablica 8.4 Izmjerene vrijednosti viskoznosti za pripremljene keramičke suspenzije.	93
Tablica 8.5 Eksperimentalni rezultati.	96
Tablica 8.6 Analiza varijance za kvadratni model odzivne površine prividne viskoznosti pripremljenih suspenzija.	98
Tablica 8.7 Gustoće keramičkih sirovaca s 20 %-tnim dodatkom i bez dodatka otpadnoga praha.....	109
Tablica 8.8 Box – Behnkenov plan pokusa i mjerene eksperimentalne vrijednosti za jednostupanjsko sinteriranje.....	111
Tablica 8.9 Analiza varijance (ANOVA) za jednostupanjsko sinteriranje.	112
Tablica 8.10 Box – Behnkenov plan pokusa i mjerene eksperimentalne vrijednosti za dvostupanjsko sinteriranje.	114
Tablica 8.11 Analiza varijance (ANOVA) za dvostupanjsko sinteriranje.....	115
Tablica 8.12 Box – Behnkenov plan pokusa i mjerene eksperimentalne vrijednosti za hibridno mikrovalno sinteriranje.	116

Tablica 8.13 Analiza varijance (ANOVA) za hibridno mikrovalno sinteriranje.	117
Tablica 8.14 Box – Behnkenov plan pokusa s mjerenim i predviđenim vrijednostima praćenog odziva gustoće za sinteriranje u električnom luku.	119
Tablica 8.15 Rezultati analize varijance (ANOVA) za sinteriranje u električnom luku.	120
Tablica 8.16 Validacija optimalnih uvjeta sinteriranja Al_2O_3 keramike u električnom luku.	122
Tablica 8.17 Gustoća uzoraka aluminijske oksidne keramike prije i nakon sinteriranja pri optimalnim uvjetima za različite postupke sinteriranja.	127
Tablica 8.18 Linearno skupljanje uzoraka aluminijske oksidne keramike pri optimalnim uvjetima za različite postupke sinteriranja.	129

POPIS OZNAKA I MJERNIH JEDINICA

LATINIČNE OZNAKE

Oznaka	Mjerna jedinica	Značenje oznaka
A	J	Hamakerova konstanta ($\approx 10^{-19}$ J)
m_A	g	masa uzorka na zraku
A_m		parametar materijala
a	m	polovica duljine dijagonale otiska Vickersova indentora
A_{uk}		ukupna međufazna površina
m_B	g	masa uzorka u primijenjenom mediju
c	m	duljina pukotine od centra otiska do vrha pukotine
c_0		koncentracija slobodnih kristalnih praznina
c_p	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$	specifični toplinski kapacitet kod stalnog tlaka
C_0		broj centralnih točaka plana pokusa
d	mm	aritmetička sredina dviju dijagonala Vickersovog otiska
D	$m^2 \cdot s^{-1}$	koeficijent difuzije
d'	nm	udaljenost između kristalnih ravnina
E_H	$N \cdot C^{-1}$	jakost električnog polja
E	GPa	Youngov modul elastičnosti
F	$C \cdot mol^{-1}$	Faradayova konstanta ($96\,485,33 \text{ C} \cdot mol^{-1}$)
f		korekcijski faktor
F_{v1}	N	primijenjeno opterećenje utiskivanja Vickersova indentora
F_p		vjerojatnost otkazivanja (loma) materijala
H	J	entalpija
H'	GPa	tvrdća (općenito)
HK	GPa	tvrdća po Knoopu
HV	GPa	Vickersova tvrdća
I		intenzitet spektrometrijskog pika
J	$kg \cdot s^{-1}$	maseni protok
k		broj faktora razvijenog plana pokusa
k^*		indeks konzistencije (tečenja)
k_B	$J \cdot K^{-1}$	Boltzmannova konstanta ($1,38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot K^{-1}$)
K_{Ic}	$MPa \cdot m^{1/2}$	lomna žilavost
L	m	duljina
l	m	duljina pukotine (od vrha otiska do vrha pukotine)
m'		broj kombinacija ulaznih faktora
m	g	masa materijala
m_W		Weibullov modul
n'		broj ukupnih zapažanja
n		konstanta smične brzine
N		ukupni broj pokusa
p'		broj članova razvijenog modela
P	N	sila kojom se utiskuje indenter
p	Pa	tlak
r	m	polumjer

R_k		polumjer keramičke čestice
R	$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	opća plinska konstanta ($8,314 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)
R_s	MPa	savojna čvrstoća
R_t	MPa	tlačna čvrstoća
R_m	MPa	vlačna čvrstoća
T	K	temperatura
t	s	vrijeme
z^*		naboj difundirajuće tvari
V	cm^3	volumen materijala
$W(d)$	J	energija međudjelovanja između dvije čestice i površine
Q	$J \cdot mol^{-1}$	aktivacijska energija

GRČKE OZNAKE

Oznaka	Mjerna jedinica	Značenje oznaka
α	K^{-1}	linearni koeficijent toplinskog širenja
γ_0		broj susjednih kristalnih praznina
γ'		reducirani površinski potencijal keramičke čestice
$\dot{\gamma}$	s^{-1}	smična brzina
γ		specifična energija međufazne površine
$\tan \delta$		faktor dielektričnih gubitaka
ϵ_0	$C^2 \cdot J^{-1} \cdot m^{-1}$	dielektrična konstanta ($8,8542 \times 10^{-12} C^2 \cdot J^{-1} \cdot m^{-1}$)
ϵ''		djelatna komponenta kompleksne dielektričnosti
ϵ_r	$C^2 \cdot J^{-1} \cdot m^{-1}$	relativna dielektrična permitivnost nekog sredstva ili tvari
ζ	mV	zeta-potencijal
η	$Pa \cdot s$	prividna viskoznost
θ	$^\circ$	kut pod kojim su odbijene rendgenske zrake
κ	m	debljina difuznog električnog sloja
λ_0	m	udaljenost između susjednih kristalnih praznina
λ	m	valna duljina rendgenskih zraka
ν'	s^{-1}	frekvencija oscilirajućih atoma
ν^*		oksidacijski broj (valencija)
ν		Poissonov omjer
ρ^*		brzina konsolidacije (očvršćivanja)
ρ	$g \cdot cm^{-3}$	gustoća materijala
ρ_0	$g \cdot cm^{-3}$	gustoća primijenjenog medija
ρ_L	$g \cdot cm^{-3}$	gustoća zraka ($0,0012 g \cdot cm^{-3}$)
σ_U	MPa	minimalna čvrstoća
σ_n	MPa	nazivno naprezanje
σ	MPa	naprezanje
σ_0	MPa	parametar položaja Weibullove raspodjele
τ_0	Pa	granica tečenja
τ	Pa	smično naprezanje
Φ		geometrijska konstanta
ϕ		volumni udio

POPIS KEMIJSKIH SIMBOLA I FORMULA

Oznaka	Značenje oznaka
Al(OH)_3	aluminijev hidroksid
Al_2O_3	aluminijev oksid
BaTiO_3	barijev titanat
CaO	kalcijski oksid
CO_2	ugljičkov dioksid
Fe_2O_3	željezov (III) oksid
HCl	klorovodična kiselina
H_2SO_4	sumporna kiselina
K_2O	kalijev oksid
MgAl_2O_4	magnezijev aluminat (spinel)
MgO	magnezijev oksid
Mg-PSZ	cirkonijski oksidna keramika djelomično stabilizirana magnezijevim oksidom
NaAl(OH)_4	natrijev aluminat
NaOH	natrijev hidroksid
Na_2O	natrijev oksid
SiC	silicijski karbid
SiO_2	silicijski dioksid
Si_3N_4	silicijski nitrid
SiSiC	sinterirani silicijski karbid
TiO_2	titanijski dioksid
WC	volframov karbid
Y_2O_3	itrijski (III) oksid
Y-TZP	polikristalni tetragonski cirkonijski oksid stabiliziran itrijem
3Y-TZP	polikristalni tetragonski cirkonijski oksid stabiliziran s 3 mol % itrija
ZrO_2	cirkonijski oksid
ZTA	aluminijeva oksidna keramika ojačana cirkonijskim oksidom

POPIS KRATICA

Kratika	Značenje kratika
ANOVA	analiza varijance (engl. <i>Analysis of variance</i>)
BBD	Box – Behnkenov plan pokusa (engl. <i>Box – Behnken design</i>)
BET	Brunauer-Emmet-Teller metoda određivanja specifične površine
CE	kružno gospodarstvo (engl. <i>Circular economy</i>)
CCD	centralno kompozitni plan pokusa (engl. <i>Central composite design</i>)
CNB	metoda ispitivanja žilavosti na epruveti s usmjerenim Chevron urezom (engl. <i>Chevron notch beam</i>)
CNC	računalom podržano numeričko upravljanje (engl. <i>Computer numerical control</i>)
CV	koeficijent varijacije (engl. <i>Coefficient of variation</i>)
DSC	diferencijalna pretražna kalorimetrija (engl. <i>Differential scanning calorimetry</i>)
DT	metoda ispitivanja žilavosti dvostrukim uvijanjem (engl. <i>Double torsion testing</i>)
EK	Europska komisija (engl. <i>European commission</i>)
EU	Europska unija (engl. <i>European union</i>)
HMS	hibridno mikrovalno sinteriranje (engl. <i>Hybrid microwave sintering</i>)
ICP-MS	induktivno spregnuta plazma s masenom spektrometrijom (engl. <i>Inductively coupled plasma mass spectrometry</i>)
IF	metoda ispitivanja žilavosti utiskivanjem (engl. <i>Indentation fracture method</i>)
LCA	procjena životnog ciklusa (engl. <i>Life cycle analysis</i>)
LoF	odstupanje od modela (engl. <i>Lack of fit</i>)
MS	mikrovalno sinteriranje (engl. <i>Microwave sintering</i>)
OSS	jednostupanjsko sinteriranje (engl. <i>One-step sintering</i>)
PVA	poli(vinil-alkohol)
RCS	sinteriranje s reguliranim zagrijavanjem (engl. <i>Rate-controlled sintering</i>)
RSM	metoda odzivne površine (engl. <i>Response surface methodology</i>)
RVČ	raspodjela veličina čestica
SCF	ispitivanje žilavosti metodom površinske pukotine prouzrokovane savojnim opterećenjem (engl. <i>Surface crack in flexure</i>)
SDGs	ciljevi održivog razvoja (engl. <i>Sustainable development goals</i>)
SEM	pretražna elektronska mikroskopija (engl. <i>Scanning electron microscopy</i>)
SEM/EDS	pretražna elektronska mikroskopija uz energijski razlučujuću rendgensku spektrometriju (engl. <i>Scanning electron microscopy / energy dispersive x-ray spectroscopy</i>)

SENB	metoda ispitivanja žilavosti na epruveti sa zarezom (engl. <i>Single edge notched beam</i>)
SEPB	ispitivanje žilavosti na jednostrano zarezanoj epruveti s prednapuklinom (engl. <i>Single edge precracked beam</i>)
SEVNB	metoda ispitivanja na jednostrano zarezanoj epruveti s V-utorom utorom (engl. <i>Single edge v notched beam</i>)
SPS	sinteriranje u električnom luku (engl. <i>Spark plasma sintering</i>)
SS	zbroj kvadrata (engl. <i>Sum of squares</i>)
TGA	termogravimetrijska analiza (engl. <i>Thermal gravimetric analysis</i>)
TSS	dvostupanjsko sinteriranje (engl. <i>Two-step sintering</i>)
XRD	rendgenska difrakcija (engl. <i>X-ray diffraction</i>)

1. UVOD

1.1. Motivacija i obrazloženje istraživanja

Europska komisija predstavila je 11. ožujka 2020. u Briselu ambiciozni akcijski plan o kružnom gospodarstvu pod nazivom „Novi akcijski plan za kružno gospodarstvo - Za čišću i konkurentniju Europu“ [1]. Prema navedenom planu u potpunosti je izmijenjen zakonski okvir o upravljanju otpadom s ciljem ostvarivanja prijelaza prema kružnom gospodarstvu koje bi zauzvrat potaknulo održivi gospodarski rast. Predložene mjere iz akcijskog plana odnose se na cjeloživotni ciklus proizvoda od proizvodnje, uporabe do zbrinjavanja nastalog otpada, uz reorganiziranje tržišta sekundarnih sirovina. Time se nastoji dodatno zatvoriti petlja životnog vijeka proizvoda kroz promicanje ponovnog korištenja, dijeljenja, popravljanja, posudbe, obnavljanja i uporabe recikliranih sekundarnih sirovina kao nadomjeska primarnim sirovinama definiranih u prethodnom akcijskom planu o kružnom gospodarstvu [2].

Nastali industrijski otpad, tijekom procesa prerade i proizvodnje keramičkih proizvoda, u pravilu se skladišti i ostaje neiskorišten. Recikliranjem otpadnoga praha keramička industrija može smanjiti troškove odlaganja i skladištenja nastalog otpada. U nekim slučajevima moguće je stvoriti dodatnu vrijednost prenamjenom otpadnoga materijala u sekundarnu sirovinu [3]. Tijekom industrijske proizvodnje keramičkih proizvoda uočeni su procesni gubici, poput otpadnoga praha nastalog nakon strojne obrade keramičkih sirovaca, velike potrošnje energije tijekom postupka sušenja i sinteriranja te proizvodni otpad u obliku raznih suspenzija i neuporabljivih kalupa za oblikovanje keramičkih sirovaca. Neki od navedenih procesnih gubitaka mogu se reciklirati i/ili oporabiti unutar same tvorničke proizvodnje ako to dopuštaju zadane proizvodne specifikacije ili procesni uvjeti. U protivnom, preostali proizvodni viškovi smatraju se otpadom te se isporučuju vanjskim ovlaštenim tvrtkama za gospodarenje otpadom ili odlažu na uređenim odlagalištima [4]. Dosadašnji trend potrošnje prirodnih sirovina je zabrinjavajući, ne samo zbog smanjenja dostupnih resursa, nego i zbog povezanih ekološko-ekonomskih utjecaja na društvo [5]. Stoga je povećan interes istraživača za razvoj postupaka koji bi omogućili daljnji iskorak u praktičnoj primjeni kružnog gospodarstva [6], [7], [8], [9]. Rješenje ovog složenog problema zbrinjavanja otpadnoga keramičkog praha doprinijelo bi zaštiti okoliša te održivijem razvoju.

Keramika na bazi aluminijske oksida (Al_2O_3) privukla je najveća financijska ulaganja kao tehnička keramika zbog odlične kemijske postojanosti, dobrih mehaničkih svojstava i niskih

troškova proizvodnje. Sirovina za proizvodnju aluminijske oksidne keramike na industrijskoj razini se proizvodi Bayerovim postupkom [10]. Prosječna cijena aluminija i aluminijske okside se zbog povećane potražnje nije značajno mijenjala, usprkos povećanoj proizvodnji kroz 20. stoljeće pa sve do danas [11]. Stoga bi mogućnost korištenja otpadnog keramičkog praha aluminijske okside kao sekundarne sirovine doprinijelo financijskoj dobiti proizvodnih poduzeća.

1.2. Cilj i hipoteza istraživanja

Glavni istraživački cilj bio je ispitati mogućnost recikliranja otpadnog praha Al_2O_3 u proizvodnom ciklusu visokokvalitetne tehničke keramike. Prema odluci Europske komisije 2000/532/EC [12], čestice i nastala prašina tijekom proizvodnje keramičkih materijala označene su kao u potpunosti bezopasan otpad. Otpadni prah aluminijske okside korišten za provedbu istraživanja prikupljen je iz keramičkog proizvodnog ciklusa, koji je opisan u daljnjem tekstu. U prvom koraku proizvodnog ciklusa, prah aluminijske okside dobiven je postupkom sušenja raspršivanjem Al_2O_3 suspenzije, koji sadrži do 5 % organskih dodataka. Iz dobivenog granulata oblikuju se sirovci hladnim izostatičkim prešanjem. Sirovci se strojno obrađuju kako bi se postigle odgovarajuće dimenzije. Strojna obrada keramičkih sirovaca u ovom stupnju proizvodnje je ekonomski prihvatljivija, nego naknadna strojna obrada po završetku postupka sinteriranja. Nastali otpadni prah aluminijske okside tijekom strojne obrade sirovaca prikupljen je industrijskim usisnim sustavom u spremnike za daljnje skladištenje te naknadno zbrinjavanje.

Cilj predloženog istraživanja je osmišljavanje postupka pripreme stabilne visokokoncentrirane suspenzije monolitne Al_2O_3 keramike s dodatkom otpadnog keramičkog praha prikladne za sinteriranje konvencionalnim i nekonvencionalnim postupcima.

Istraživanje se temelji na sljedećoj hipotezi:

Zamjenom dijela novog praha aluminijske oksidne keramike recikliranim otpadnim prahom moguće je konvencionalnim i nekonvencionalnim postupcima sinteriranja proizvesti monolitni keramički materijal povoljne mikrostrukture i za tehničku uporabu prihvatljivih mehaničkih svojstava.

1.3. Metodologija i plan istraživanja

Kako bi se ispitala mogućnost recikliranja prikupljenog otpadnoga praha, provedena su ispitivanja prema sljedećoj metodologiji:

- a) Odabrane su polazne sirovine praha Al_2O_3 (visokočisti prah i otpadni prah koji je nastao industrijskom strojnom obradom sirovca) i aditivi (odgovarajući disperzant i vezivo). U svrhu karakterizacije praha aluminijskoga oksida određen je: kemijski sastav metodom induktivno spregnute plazme s masenom spektrometrijom (engl. *Inductively coupled plasma mass spectrometry*, ICP-MS), fazni sastav primjenom rendgenske difrakcije (engl. *X-ray diffraction*, XRD) i Ramanove spektroskopije te raspodjela veličine čestica metodom difrakcije laserske svjetlosti.
- b) Homogenizacijom u planetarnom kugličnom mlinu pripravljene su visokokoncentrirane (70 %-tne) vodene suspenzije koje su sadržavale: kupovni prah aluminijskoga oksida te smjesu kupovnog i otpadnoga praha aluminijskoga oksida. Smjese kupovnog (čistog) i otpadnoga praha aluminijskoga oksida sadržavale su do 20 % otpadnoga praha, iskazano na ukupnu masu suhe tvari. Svakom pojedinom sustavu vodenih suspenzija varirana je dodana količina komercijalno dostupnog disperzanta (dinatrijeva sol 4,5-dihidroksi-1,3-benzendisulfonske kiseline, trgovačkog naziva Tiron®). Osim toga, za svaku pojedinu suspenziju variran je udio poli(vinil-alkohola), PVA kao veziva. Statistički plan pokusa primijenjen je za optimiranje sastava stabilnih vodenih suspenzija. Pripravljenim suspenzijama optimalnog sastava snimljeni su reološki dijagrami (ovisnost prividne viskoznosti o smičnoj brzini i ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini) pomoću rotacijskog viskozimetra. Snimljeni reološki dijagrami (tzv. krivulje tečenja) obrađeni su matematičkim modelima dostupnim u literaturi: potencijalski model, Binghamov plastični model i Herschel – Bulklyjev model. Dobiveni parametri navedenih matematičkih modela korišteni su za karakterizaciju pripravljenih vodenih suspenzija. Optimalni sastav suspenzija određen je na temelju rezultata reoloških mjerenja. Stabilnost vodenih suspenzija utvrđenog optimalnog sastava dodatno je potvrđena mjerenjem zeta-potencijala i sedimentacijskim testovima, tj. mjerenjem volumena sedimenta u različitim vremenskim intervalima.
- c) Keramički sirovci oblikovani su lijevanjem stabilnih vodenih suspenzija aluminijskoga oksida (bez dodatka i s dodatkom otpadnoga praha) u prethodno pripremljene gipsane kalupe, osim pri sinteriranju u električnom luku. Sirovcima je određena gustoća te analizirana mikrostruktura pretražnom elektronskom mikroskopijom uz energijski

razlučujuću rendgensku spektrometriju (engl. *Scanning electron microscopy / energy dispersive x-ray spectroscopy*, SEM/EDS).

- d) Keramički sirovci sinterirani su konvencionalnim i nekonvencionalnim postupcima sinteriranja. Konvencionalni jednostupanjski postupak sinteriranja proveden je u visokotemperaturnoj električnoj peći bez zaštitne atmosfere. Nekonvencionalni postupci sinteriranja, poput dvostupanjskog, hibridnog mikrovalnog i sinteriranja u električnom luku, provedeni su u visokotemperaturnoj električnoj peći bez zaštitne atmosfere, hibridnoj mikrovalnoj peći i u elektrolučnoj peći. Procesni parametri (temperatura, brzina zagrijavanja i vrijeme) sinteriranja sirovaca određeni su primjenom plana pokusa. Optimalni parametri sinteriranja određeni su na način da se postigne gustoća sinteriranog materijala što bliža njegovoj teorijskoj gustoći.
- e) Sinteriranim uzorcima keramike Al_2O_3 , bez dodatka i s dodatkom otpadnoga praha Al_2O_3 , određena je gustoća Arhimedovom metodom. Uporabom termogravimetrijske analize (engl. *Thermal gravimetric analysis*, TGA) određen je gubitak mase tijekom sinteriranja pri karakterističnim temperaturama. Za određivanje temperature endotermne i egzotermne reakcije korištena je diferencijalna pretražna kalorimetrija (engl. *Differential scanning calorimetry*, DSC). Mjerenjem dimenzija sirovca i sinteriranog uzorka određeno je skupljanje nakon sinteriranja. Morfologija sinteriranih uzoraka (mikrostruktura i poroznost) ispitana je elektronskom mikroskopijom uz energijski razlučujuću rendgensku spektrometriju. Sinterirani uzorci pripremljeni su prema normiranoj keramografskoj proceduri za pripremu uzoraka, koja uključuje brušenje i poliranje za mjerenje mehaničkih svojstava. Pripremljenim uzorcima izmjerena je tvrdoća Vickersovom metodom. Kod krhkih materijala kao što je keramika pri mjerenju tvrdoće Vickersovom metodom, tj. utiskivanjem indentora u obliku pravilne četverostrane piramide, pojavljuju se pukotine iz vrhova otiska indentora. Podatci o duljini pukotina, primijenjeno opterećenje i izmjerena tvrdoća upotrijebljeni su za određivanje lomne žilavosti primjenom matematičkih modela dostupnih u literaturi kao što su: model prema Niihari, Anstisu i Casellasu.
- f) Iz rezultata ispitivanja zaključeno je o promjeni svojstava sinterirane monolitne aluminijske oksidne keramike nakon dodatka otpadnoga praha aluminijskoga oksida u odnosu na svojstva aluminijske oksidne keramike bez dodatka otpadnoga praha.

1.4. Znanstveni doprinos

Na temelju provedenih istraživanja pripreme visokokoncentrirane vodene suspenzije i sinteriranja konvencionalnim i nekonvencionalnim postupcima monolitne keramike Al_2O_3 te postignutih svojstava keramičkog materijala bez dodatka i s dodatkom recikliranog otpadnoga praha postignuti su sljedeći znanstveni doprinosi:

- a) Određen je optimalni sastav visokokoncentrirane vodene suspenzije za lijevanje monolitne Al_2O_3 keramike s dodatkom otpadnoga keramičkoga praha.
- b) Preporučeni su prikladni postupci sinteriranja monolitne Al_2O_3 keramike za zadanu vodenu suspenziju Al_2O_3 keramike i udjele dodanog otpadnoga keramičkoga praha.
- c) Vrednovan je utjecaj udjela otpadnoga Al_2O_3 praha i aditiva na mikrostrukturu i mehanička svojstva keramičkoga materijala.

2. KONCEPT ODRŽIVOG RAZVOJA

Koncept održivog razvoja odnosi se na proces postizanja ravnoteže između zahtjeva okoliša, društvenih i gospodarskih zahtjeva u svrhu očuvanja i opstanka ljudske civilizacije [13]. Intenzivno iskorištavanje prirodnih resursa i gomilanje industrijskog otpada predstavljaju ozbiljan problem današnjem društvu. Stoga je širenje svijesti o potrebi postizanja održivog razvoja društva u smislu uporabe industrijskog otpada sve izraženije u istraživačkim krugovima. Recikliranjem industrijskog otpada u korisne materijale ili nove proizvode, kada je to izvedivo, moguće je smanjiti štetne utjecaje industrijskog otpada na okoliš. Oporabu nastalog industrijskog otpada u proizvodnim postrojenjima je poželjno provesti recikliranjem otpada kao sekundarne sirovine, kad god je to moguće [14], [15], [16]. Prilikom zbrinjavanja otpada (npr. recikliranjem), osim naglašenog smanjenja štetnog utjecaja industrijskog otpada na okoliš, važno je istaknuti stvaranje veće ekonomske vrijednosti, koja se može ostvariti učinkovitim korištenjem prirodnih resursa u cilju postizanja dugoročno održivog razvoja [17].

2.1. Kružno gospodarstvo

U novije vrijeme, unutar akademske zajednice sve je zastupljeniji koncept kružnog gospodarstva (engl. *Circular economy*, CE), uz snažnu političku potporu, koja se očituje raznim akcijskim planovima o održivom razvoju [3], [18], [19], [20]. Koncept kružnog

gospodarstva nastoji promijeniti trenutni ekonomski sustav, koji se temelji na prekomjernoj upotrebi prirodnih sirovina. Zadnjih godina navedeni koncept privlači sve veću pozornost zbog uviđanja važnosti kontinuirane opskrbe proizvodnim sirovinama, kao i učinkovite potrošnje sirovina, što značajno utječe na ekonomiju, okoliš i društvo u cjelini. Na ovaj način, brojna državna tijela i proizvodna poduzeća nadaju se ostvariti naizgled oprečne ciljeve, kao što su povećanje ekonomske vrijednosti uz ekološki održiv razvoj [21], [22].

Naziv kružno gospodarstvo navodi se zbog odstupanja od tradicionalnog linearnog procesa proizvodnje. Kod kružnog procesa proizvodnje, zaostali materijali na kraju ciklusa proizvodnje koriste se ponovo u novom ciklusu proizvodnje, umjesto da se odbace kao u linearnom procesu proizvodnje. U literaturi su ponuđene brojne definicije koncepta kružnog gospodarstva. Najčešće se koriste definicije o važnosti prelaska na kružni ciklus proizvodnje, pri čemu će proizvodna sirovina kontinuirano kružiti u proizvodnom ciklusu, čime se smanjuje potrošnja primarnih sirovina te mogući štetni utjecaj nastalog otpada na okoliš [23]. Sveobuhvatnija definicija koncepta kružnog gospodarstva podrazumijeva kružni proizvodni sustav s tendencijom smanjenja prisutnosti otrovnih tvari u proizvodnom ciklusu, koji koristi obnovljive izvore energije. Nadalje, takav proizvodni sustav izbjegava nastajanje otpada primjenom recikliranja, naprednog izbora materijala pri razvoju proizvoda te usavršavanjem i nadogradnjom proizvodnog sustava [24].

Navedeni koncept potiče održivi razvoj kroz smanjenje gubitaka materijala unutar proizvodnog procesa, čime se posredno smanjuje i potrošnja prirodnih sirovina, povećava energetska učinkovitost i smanjuje emisija štetnih plinova tijekom proizvodnje [22], [25], [26]. Najveći fokus postavljen je na smanjivanje nastalih količina industrijskog otpada kroz njegovu prenamjenu u sekundarne sirovine, koje se potom mogu koristiti u novom ciklusu proizvodnje ili plasirati na tržište sekundarnih sirovina. Navedeno ne čudi ako uzmemo u obzir podatke Fondacije Ellen MacArthur [24], prema kojima procijenjeni troškovi nabave primarnih sirovina čine između 40 % do 60 % ukupnih troškova proizvodnje. Visoka cijena primarnih sirovina proizlazi iz nedostatka sirovina i visokih uvoznih carina.

Praktična primjena kružnog gospodarstva unutar proizvodnih poduzeća, odnosno raznih sektora industrije, kao što su građevinski, kemijski i sl., ogleda se kroz tri glavne smjernice:

- a) smanjenje uporabe primarnih sirovina u proizvodnom ciklusu
- b) produženje životnog vijeka proizvoda
- c) podizanje svijesti novog pristupa.

Produženje životnog vijeka proizvoda ostvaruje se kroz prenamjenu proizvoda te kvalitetnijoj izvedbi čime je smanjena podložnost kvarovima i gubitku funkcionalnosti. Podizanje svijesti novog pristupa podrazumijeva masovnije korištenje npr. javnog prijevoza i virtualnih usluga čime se smanjuje štetni utjecaj na okoliš. Smanjenje uporabe primarnih sirovina u proizvodnom ciklusu najčešći je praktični aspekt kružnog gospodarstva, koji se očituje kroz recikliranje, povećanje učinkovitosti proizvodnog ciklusa te uporabu obnovljivih izvora energije u proizvodnom ciklusu. Navedeni aspekt smanjenja uporabe primarnih sirovina u proizvodnom ciklusu kroz recikliranje i povećanje resursne učinkovitosti detaljnije je opisan u daljnjem tekstu s posebnim osvrtom na keramičku industriju.

2.2. Primjena recikliranja u keramičkoj industriji

Postupak recikliranja podrazumijeva sakupljanje, izdvajanje iskorištenih materijala ili predmeta u svrhu njihove prerade i izrade novih proizvoda. Postupak recikliranja ujedno je i najzastupljeniji praktični pristup provođenja koncepta kružnog gospodarstva. Na ovaj način smanjuje se potrošnja primarnih sirovina, a posredno i štetni utjecaji na okoliš. Tijekom praktične provedbe načela recikliranja, unutar koncepta kružnog gospodarstva, važno je ispuniti tražene zahtjeve kvalitete proizvoda. Uz pravilnu primjenu postupka recikliranja, proizvodna poduzeća mogu ostvariti financijsku dobit jer je smanjena potreba za kupovinom primarnih sirovina, a time i potreba za vađenjem i preradom prirodnih sirovina što rezultira značajnom uštedom energije.

Unutar pogona za proizvodnju keramičkih materijala, ustanovljene su različite vrste onečišćenja u obliku krutog otpada te štetnih ispušnih plinova. Kruti otpad u proizvodnom pogonu nastao je tijekom strojne obrade keramičkih sirovaca, zaostalih kalupa i sl. Ispušni plinovi nastaju tijekom provedbe postupka sušenja u tornju za sušenje i sinteriranja keramičkih sirovaca. Sektor keramičke industrije zahtjeva veliku količinu energije pri čemu udio energetske troškove doseže i do 30 % od ukupnih troškova proizvodnje. Postotni udjeli energetske troškova u europskoj keramičkoj industriji iznose 15 % za potrošnju električne energije potrebne u proizvodnji (npr. miješanje keramičkih suspenzija ili prahova), dok se preostali udio od 85 % troškova odnosi na potrošnju prirodnog plina prilikom provedbe postupka sušenja i sinteriranja [27]. Stoga je sektor keramičke industrije usmjeren na dodatno smanjenje potrošnje električne energije i razine onečišćenja tijekom postupka proizvodnje. Unutar sektora primjetan je trend recikliranja nastalog otpada u obliku sekundarnih sirovina za internu proizvodnju keramičkih materijala ili za prodaju na tržištu sekundarnih sirovina. Ovaj

trend posebno je izražen u proizvodnji tzv. tradicionalne keramike, koja obuhvaća proizvode poput keramičkih pločica, crjepova, sanitarija i slično [28], [29], [30]. Ibáñez-Forés *et al.* [31] proveli su detaljnu procjenu životnog ciklusa proizvoda keramičkih pločica (engl. *Life cycle analysis*, LCA) obuhvativši ukupno 35 proizvodnih poduzeća, kako bi odredili njihov utjecaj na okoliš. Prema prikazanim rezultatima najveći utjecaj na okoliš zabilježen je tijekom samog ciklusa proizvodnje keramičkih pločica pri kojem se troši značajna količina energije za potrebe sušenja i sinteriranja keramičkih materijala. Također su naglasili i utjecaj isporuke proizvedenih keramičkih pločica, s obzirom da je većina poduzeća fokusirana na izvoz u inozemstvo, što dodatno utječe na okoliš. Općenito, proizvodnja keramičkih proizvoda može se podijeliti u nekoliko koraka kao što su izbor i priprema sirovine (polaznih materijala), oblikovanje, sušenje i sinteriranje, dodatna obrada te pakiranje konačnog proizvoda. U bilo kojem od navedenih koraka proizvodnje mogu se pojaviti gubici unutar procesa, koje je potrebno ukloniti ili smanjiti.

Keramička industrija zahtijeva ogromne količine prirodnih sirovina. Tijekom proizvodnje tradicionalne keramike dopuštaju se velike varijacije u sastavu, u odnosu na tehničku keramiku, što rezultira heterogenim sastavom konačnog proizvoda. Navedene tolerancije u sastavu početne sirovine za proizvodnju tradicionalne keramike omogućuju dodavanje otpadnih tvari u njihov sastav tijekom proizvodnje [14]. Ispitivanju mogućnosti recikliranja nastalog krutog otpada unutar proizvodnog ciklusa tradicionalne keramike, prvenstveno u proizvodnji keramičkih pločica i sanitarne keramike, doprinijela je velika potražnja ovakvih proizvoda. Tako je svjetska proizvodnja keramičkih pločica iznosila 12,677 milijuna m² u 2019. godini [32].

Velike količine krutog otpada koji nastaje tijekom proizvodnje keramičkih pločica predstavljaju problem te ih je potrebno zbrinuti. Dodatak mljevenog krutog otpada (keramičkog krša) uobičajena je praksa u proizvodnji tradicionalne keramike. Nesinterirani keramički krš vraća se u istovrsnu masu, a sinterirani se koristi u recepturama sukladno sastavu. U daljnjem tekstu navedeno je nekoliko studija koje potvrđuju navedenu praksu. Neke od studija navele su zbrinjavanje ove vrste otpada u cementu [33], [34], premda je mogućnost zbrinjavanja nastalog otpada unutar samog proizvodnog ciklusa poželjnija s gledišta gospodarenja otpadom. Torres *et al.* [35] istražili su mogućnost uporabe otpadnog materijala nakon strojne obrade granita za proizvodnju keramičkih pločica. Uspješno su izmijenili formulaciju proizvodnih sirovina te s optimalnim dodatkom od 10 % otpadnog granita su postigli poboljšanje mehaničkih svojstava u odnosu na referentni industrijski proizvod. Ke *et*

al. [36] ispitali su mogućnost primjene krutih ostataka nakon poliranja keramičkih pločica kao sekundarne sirovine. Istraživanje je provedeno za udjele otpada u rasponu od 0 % do 70 % iz kojeg je uspješno određen optimalni udio otpada od 50 % u keramičkim pločicama. Pri navedenom udjelu, nakon provedbe postupka sinteriranja na 1120 °C, zadovoljene su proizvodne specifikacije.

Tarhan [37] je pripremio porculanske pločice uz dodatak otpada od sanitarne keramike s udjelima od 5 % do 15 %. Zamjenom djela izvorne sirovine, koja se sastoji od kvarcnih i silikatnih minerala, s otpadnom keramikom dovelo je do blagog poboljšanja termo-mehaničkih svojstava porculanskih pločica. Amin *et al.* [38] su iskoristili otpadni keramički prah zaostao nakon obrade otpadne vode tijekom proizvodnje keramičkih pločica. Istražili su široki raspon udjela otpadnoga keramičkoga praha, od 0 % do 50 %, miješanog s primarnom sirovinom za proizvodnju podnih i zidnih keramičkih pločica. Na kraju su odredili optimalne udjele otpadnoga praha, 10 % za zidne pločice te 20 % za podne pločice, pri kojima su zadovoljeni zahtjevi propisani internom normom.

Mogućnost recikliranja nastalog krutog otpada unutar proizvodnog ciklusa tehničke keramike je slabo istražena zbog visokih zahtjeva proizvodnje i kontrole kvalitete. Tijekom postupka proizvodnje, također nastaju različite vrste otpadnoga materijala, kao što su ostaci nakon strojne obrade keramičkih sirovaca, ostaci oštećenih kalupa za lijevanje, razne keramičke suspenzije, prahovi i slično. Unutar pogona za proizvodnju keramičkih materijala najveći procesni gubici nastaju tijekom strojne obrade keramičkog sirovca, poliranja sinteriranog proizvoda, tj. dodatne strojne obrade nakon sinteriranja. Spomenute krhotine keramičkih sirovaca i materijala, nastale strojnom obradom, mogu se reciklirati unutar proizvodnog procesa ako to dopuštaju specifikacije proizvoda. U suprotnom se keramičke krhotine smatraju otpadom te ih je nužno propisno zbrinuti [4].

Nedavno je objavljena studija o mogućnosti recikliranja otpadnoga keramičkoga praha polikristalnog tetragonskog cirkonijeva oksida stabiliziranog s 3 mol % itrija (3Y-TZP) nastalog računalno upravljanim tzv. CNC-strojnom obradom bloka dentalne keramike [39], [40]. Tijekom CNC-strojnog procesa obrade, 3Y-TZP bloka za dentalnu namjenu, može nastati i do 80 % otpadnoga praha (praškastih strugotina) od početne mase keramičkog bloka [41].

Keramički materijali na bazi aluminijskoga oksida su jedna od najpoznatijih grupa tehničke keramike, koja se proizvodi u velikim količinama diljem svijeta. Razlog tome je široka primjenjivost proizvoda zbog svojstava kao što su visoka tvrdoća, tlačna čvrstoća te izražena

korozijska i toplinska otpornost [42], [43]. Tijekom strojne obrade sirovaca u ciklusu industrijske proizvodnje keramičkih materijala nastaju velike količine otpadnoga keramičkoga praha (praškastih strugotina), koji u pravilu ostaje neiskorišten. Sukladno važećim propisima prah je potrebno zbrinuti što iziskuje dodatne troškove poput skladištenja.

2.3. Pravni okvir zbrinjavanja keramičkoga otpada

Pravni okvir razvrstavanja otpada na opasan ili neopasan, od njegova stvaranja pa sve do završne obrade, važan je za cijeli lanac gospodarenja otpadom. Unutar Europske unije (EU) pravni okvir za razvrstavanje otpada uz prateći popis opasnih svojstava otpada je nekoliko puta dopunjavan kako bi se dodatno uredile odredbe. Prema temeljnom zakonodavnom dokumentu o gospodarenju otpadom na razini EU-a (2008/98/EZ) određene su definicija otpada kao „svaka tvar ili predmet koji posjednik odbacuje ili namjerava ili mora odbaciti” i opasnog otpada kao „otpad koji posjeduje jedno ili više opasnih svojstava”. Svojstva otpada koja ga čine opasnim su preuzeta iz pravnog dokumenta i prikazana tablicom 1.1.

Tablica 1.1 Opasna svojstva otpada prema direktivi 2008/98/EZ [44].

Oznaka	Opasna svojstva
HP 1	Eksplozivno
HP 2	Oksidirajuće
HP 3	Zapaljivo
HP 4	Nadražujuće – kožne iritacije i ozljede oka
HP 5	Specifična toksičnost za ciljni organ Aspiracijska toksičnost
HP 6	Akutna toksičnost
HP 7	Kancerogeno
HP 8	Nagrizajuće
HP 9	Zarazno
HP 10	Toksično za reprodukciju
HP 11	Mutageno
HP 12	Oslobađanje akutno toksičnih plinova
HP 13	Senzibilizirajuće
HP 14	Toksično po okoliš
HP 15	Otpad koji može imati prethodno navedena opasna svojstva koja izvorni otpad nije izravno pokazivao

Na upravljanje opasnim otpadom primjenjuju se zahtjevniji uvjeti postupanja, praćenja i zbrinjavanja. Ovisno o sustavu praćenja otpada koji je uspostavila pojedina država članica, zabranjeno je miješanje opasnog otpada s drugim otpadom te ga je obavezno propisno skladištiti i istaknuti oznake opasnosti na spremnicima. Popis otpada sastoji se od 20 poglavlja (dvoznamenkaste oznake, tablica 1.2). Poglavlja su dodatno podijeljena na potpoglavlja (četveroznamenkaste oznake), unose (šesteroznamenkaste oznake) i oznaku opasnosti (apsolutno opasan/neopasan, zrcalni opasan/neopasan). Zrcalni unosi dijele se na opasne unose ili u neopasne unose, ovisno o konkretnom slučaju i sastavu otpada. Odnose se na otpad iz istog izvora koji se prema „Popisu otpada“ mogu definirati kao „dva povezana unosa ili više njih od kojih je jedan opasan, a drugi nije“, npr. izolacijski materijali koji sadrže azbest. Prema navedenom „Popisu otpada“ keramički otpadni materijali svrstani su u više poglavlja i potpoglavlja (tablica 1.2)

Tablica 1.2 Popis keramičkog otpada s pripadajućim komentarima [44].

Oznaka	Opis poglavlja	Vrsta unosa
08 02	otpad nastao proizvodnjom, formulacijom, opskrbom i uporabom premaza (uključujući keramičke materijale)	
01	otpadni prah za premazivanje	apsolutno neopasan
02	vodeni muljevi koji sadržavaju keramičke materijale	apsolutno neopasan
03	vodene suspenzije koje sadržavaju keramičke materijale	apsolutno neopasan
99	otpad koji nije specificiran na drugi način	apsolutno neopasan
10 12	otpad od proizvodnje keramičke robe, cigle, pločica i građevinskog materijala	
01	otpad od pripravka mješavine prije toplinske obrade	apsolutno neopasan
03	čestice i prašina	apsolutno neopasan
05	muljevi i filtarski kolači od obrade plinova	apsolutno neopasan
06	odbačeni kalupi	apsolutno neopasan
08	otpad od keramike, cigli, pločica i građevinskog materijala (nakon termičke obrade)	apsolutno neopasan
09*	kruti otpad od obrade plinova koji sadržava opasne tvari	zrcalni opasan
10	kruti otpad od obrade plinova koji nije naveden pod 10 12 09	zrcalni neopasan
11*	otpad od glaziranja koji sadržava teške metale	zrcalni opasan

12	otpad od glaziranja koji nije naveden pod 10 12 11	zrcalni neopasan
13	mulj od obrade otpadnih voda na mjestu njihova nastanka	apsolutno neopasan
99	otpad koji nije specificiran na drugi način	apsolutno neopasan
17 01	beton, cigle, pločice i keramika	
01	beton	zrcalni neopasan
02	cigle	zrcalni neopasan
03	pločice i keramika	zrcalni neopasan
06*	mješavine ili odvojene frakcije betona, cigle, pločica i keramike, koje sadržavaju opasne tvari	zrcalni opasan
07	mješavine betona, cigle, pločica i keramike koje nisu navedene pod 17 01 06	zrcalni neopasan

* oznaka opasne otpadne tvari

Konstantan porast količina nastalog otpada pokazao je kako mjere za smanjenje nastanka otpada nisu dovoljne nego je nužno provesti recikliranje i/ili uporabu nastalog otpada. Stoga su direktive Europske komisije 2006/12/CE i 2008/98/CE usmjerene, uz izbjegavanje nastajanja otpada, na uklanjanje otpada u obliku sekundarnih sirovina gdje god je to moguće. Prema nekim procjenama u Europi nastaje više od 1500 milijuna anorganskoga otpada godišnje, koji završava na odlagalištima otpada. Iz navedenog proizlazi jasna potreba za razvojem i uvođenjem novih načina recikliranja i uporabe neopasnog anorganskog otpada [14].

2.4. Resursna učinkovitost i recikliranje

Prirodni resursi su nužni za gospodarsku aktivnost, dobrobit i zdravlje ljudi. Spoznaja da su njihove zalihe ograničene dodatno naglašava važnost očuvanja prirodnih resursa. Tijekom korištenja resursa dolazi do stvaranja otpada i štetnih emisija u fazama vađenja resursa, proizvodnje i upotrebe materijala te zbrinjavanja nastalog otpada. Zaštita okoliša upravlju uključuje smanjenje količine materijala koji se upotrebljavaju u gospodarstvu, poboljšanje učinkovitosti korištenja resursa, smanjenje stvaranja otpada i pretvaranje otpada u resurs. Navedenim se promiče prijelaz na gospodarstvo s niskim emisijama ugljika u kojem se učinkovito iskorištavaju resursi kako bi se postigao održivi razvoj, a time stvorio dugoročni okvir za djelovanje [45].

Za EU trenutno je ključan prijelaz na kružno gospodarstvo, čime bi se lakše ostvarili ciljevi UN-ova programa za održivi razvoj do 2030. Organizacija Ujedinjenih naroda usvojila je 25.

rujna 2015. dokument o Ciljevima održivog razvoja (engl. *Sustainable development goals*, SDGs) koji su potpisale 193 zemlje članice. Dokument je poznat i pod nazivom „Agenda 2030“ te obuhvaća 17 glavnih ciljeva kroz brojna područja ljudske djelatnosti od ekoloških i gospodarskih sve do društvenih aspekata. Kroz cijeli dokument snažno se naglašava ekološki aspekt s ciljem smanjenja štetnog ljudskog djelovanja na okoliš kroz održivi razvoj, koji će potom doprinijeti društvenim i gospodarskim rastom. Štetni ljudski utjecaj po okoliš bi se trebao smanjiti kroz održivu potrošnju i proizvodnju dobara, održivim upravljanjem prirodnih sirovina i hitnim poduzimanjem akcija u svrhu sprječavanja klimatskih promjena. Glavni ciljevi mogu se grubo razvrstati u tri međusobno povezane kategorije – okoliš kao temeljna kategorija, koja podržava društvo koje potom podržava gospodarski razvoj.

Popis svih 17 glavnih ciljeva održivog razvoja razvrstanih u tri kategorije:

- a) okoliš (čista voda, akcije smanjivanja klimatskih promjena, život na zemlji, život pod vodom)
- b) društvo (bez siromaštva, bez gladi, dostupnost osnovne zdravstvene zaštite, kvalitetno obrazovanje, jednakost spolova, dostupna „zelena“ energija, održivi gradovi i zajednice te zagarantiran mir, pravda i nepristranost institucija)
- c) gospodarstvo (humani uvjeti rada i ekonomski rast, inovativni razvoj industrije i pripadajuće infrastrukture, smanjenje razlika između industrijski razvijenijih i zaostalih zemalja te odgovorna potrošnja i proizvodnja dobara).

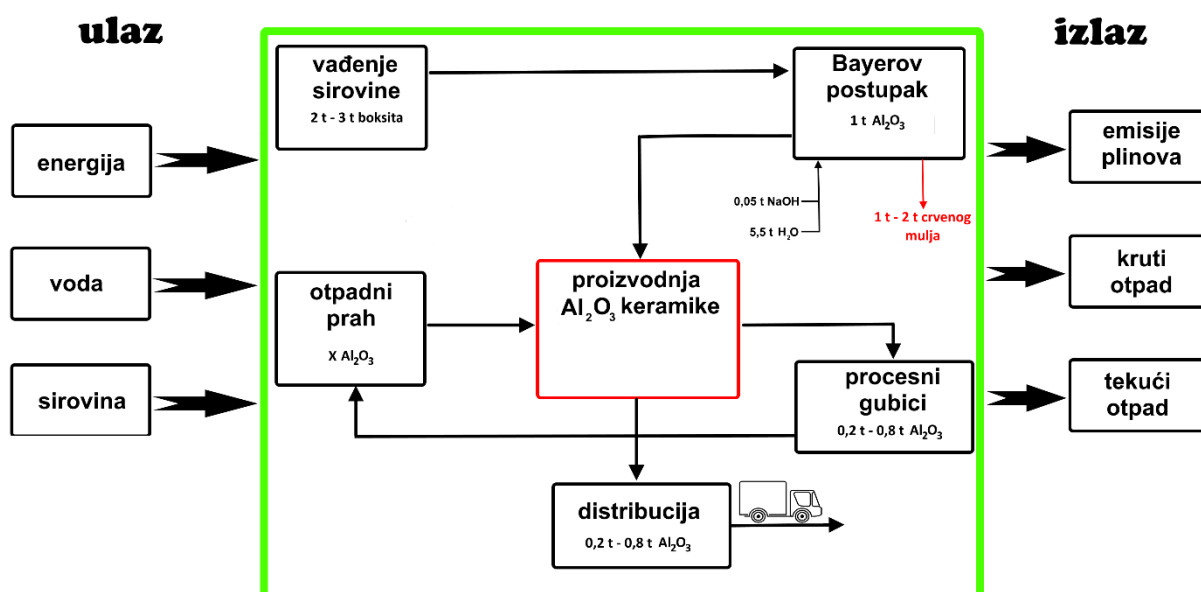
Navedenih 17 ciljeva održivog razvoja sadrži 169 podciljeva te 232 indikatora u svrhu praćenja ispunjavanja postavljenih ciljeva. Također je vidljiv jak naglasak na smanjenju nejednakosti između visoko razvijenih i nerazvijenih zemalja članica [13], [46].

S točke gledišta doktorskoga rada iznimno je značajan 12. cilj – Osiguravanje održive potrošnje i proizvodnih postupaka, točnije predviđeno ispunjavanje sljedeća 3 podcilja [47]:

- 1) ostvarivanje održivog upravljanja i učinkovitog korištenja prirodnih sirovina do 2030. godine
- 2) značajno smanjivanje količina nastalog otpada kroz prevenciju, recikliranje i oporabu do 2030. godine
- 3) poticanje velikih međunarodnih poduzeća na uvođenje održivih praksi te navođenje informacija o korištenim održivim procedurama tijekom proizvodnje.

Proizvodi od tehničke keramike skuplji su u odnosu na proizvode od tradicionalne keramike zbog naprednih upotrebnih svojstava i većih troškova proizvodnje. Unatoč tome, na svjetskom

tržištu keramičkih materijala zauzimaju mali udio u odnosu na tradicionalne keramičke proizvode. Zbog prirode proizvodnog procesa gdje se primjenjuju visoke temperature sinteriranja, otpuštaju se značajne emisije CO₂ u atmosferu. Premda nema konkretnih podataka o iznosu emisija tijekom proizvodnje tehničke keramike, poznat je iznos od 19 Mt CO₂ godišnje za tradicionalni keramički sektor na razini EU, dok na svjetskoj razini vrijednost emisija prelazi 400 Mt CO₂ godišnje za cjelokupni keramički sektor. Također, na svjetskoj razini koristi se prirodni plin kao glavni energent te je procijenjen utrošak energije od 182 TWh godišnje samo za postupak sinteriranja [48]. Kako bi se potaknula održivija proizvodnja keramičkih materijala u doktorskom radu istražena je mogućnost povećanja resursne učinkovitosti i recikliranja keramičkoga otpada unutar proizvodnog ciklusa tehničke keramike na bazi Al₂O₃. Na ovaj način izbjegava se odlaganje nastalog otpada i smanjuje ovisnost o kupovnoj sirovini. Nadalje, slikom 2.1 shematski je predložena bilanca tvari u proizvodnji Al₂O₃ keramike, uključujući postupak prerade sirovine. Ovisno o čistoći boksitne rude, potrebno je 2 t do 3 t boksita za proizvodnju 1 t Al₂O₃ koji se koristi u proizvodnji keramike. Kao nusprodukt Bayerova procesa na 1 t proizvedenog Al₂O₃ nastaje 1 t do 2 t crvenoga mulja koji je izrazito opasan za okoliš (vidjeti Poglavlje 3.1). Tijekom proizvodnog ciklusa Al₂O₃ dolazi do raznih procesnih gubitaka od kojih je najznačajnije stvaranje otpadnoga praha tijekom strojne obrade keramičkoga sirovca pri čemu se gubi i do 80 % od ukupne mase u ovisnosti o složenosti izradka.



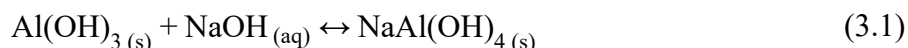
Slika 2.1 Shematski prikaz bilance tvari u proizvodnji Al₂O₃ keramike (od sirovine do proizvoda).

3. ALUMINIJEVA OKSIDNA KERAMIKA

Aluminijev oksid (Al_2O_3) jedna je od najvažnijih oksidnih keramika sa širokom i raznovrsnom primjenom u proizvodnom inženjerstvu, elektroničkoj i računalnoj industriji te u medicini zbog posjedovanja izvrsnih svojstava poput visoke tvrdoće, dobre otpornosti na trošenje i dielektričnih svojstava. U sljedećim poglavljima detaljno su opisani kristalna građa, postupak dobivanja i proizvodnja keramičkog materijala na bazi Al_2O_3 .

3.1. Dobivanje sirovine aluminijeva oksida

Boksitna ruda je glavna sirovina za industrijsku proizvodnju aluminija i aluminijeva oksida. Složenog je mineraloškog sastava pri čemu je aluminij značajnije zastupljen u obliku minerala aluminijeva hidroksida koji su navedeni na slici 3.2. Industrijska proizvodnja sirovine aluminijeva oksida temelji se na tzv. Bayerovom postupku proizvodnje. Postupak se zasniva na otapanju aluminijeva hidroksida u natrijevoj lužini pri visokom tlaku i temperaturi (jednadžba 3.1) potom iz ohlađene otopine precipitira čisti aluminijev hidroksid [10]:



Dijagram toka suvremene provedbe industrijskog Bayerova postupka prikazan je na slici 3.1. Prethodno usitnjeni ($< 30 \text{ mm}$) i osušeni hidratizirani minerali aluminijeva oksida iz rude boksita (gibsit, bemit, dijaspor) miješaju se s povratnom otopinom natrijeve lužine zagrijane na 60°C . Tijekom ovog stupnja proizvodnje dolazi do otapanja silikata iz minerala koji se potom prevode u netopive oblike. Otopljeni silikati uklanjaju se iz boksitne smjese postupkom precipitacije u obliku alumosilikata, točnije kubičnih minerala sodalita. U daljnjem koraku proizvodnje boksitna smjesa, s djelomično uklonjenim silikatima, uvodi se u autoklav. Potom se razgradnja usitnjenih minerala boksita odvija u trajanju od 30 min do 40 min pri povišenom tlaku i temperaturi uz mehaničko miješanje. Ovisno o mineraloškom sastavu rude primjenjuju se različite temperature:

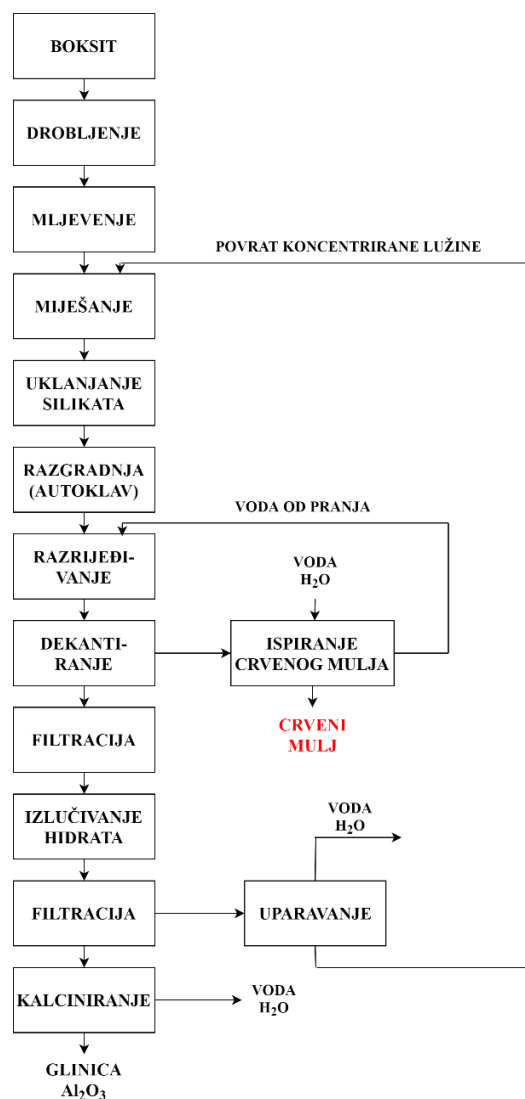
- 1) 140°C za veliki maseni udio gibsit
- 2) 240°C veliki maseni udio bemita
- 3) 280°C za velik sadržaj dijaspora u rudi boksita.

Uobičajena koncentracija otopine natrijevog hidroksida kreće se od $3 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ za velik sadržaj gibsit do $8 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ za velike sadržaje bemita i dijaspora. Pri navedenim uvjetima dolazi do poželjnog otapanja aluminijeva hidroksida iz boksitne smjese kao i nepoželjnog

otapanja zaostalih reaktivnih silikata. Otopljeni silikati će se u idealnom slučaju istaložiti u obliku sodalita. U sljedećoj fazi boksitna smjesa se razrjeđuje i hladi na približno 100 °C pomoću izmjenjivača topline pri čemu se postiže najveća učinkovitost uz minimalne gubitke energije. Pri ovoj temperaturi dolazi do taloženja željezovih oksida (prvenstveno željezovog (III) oksida) i drugih netopljivih minerala koji se skupljaju na izlazu iz autoklava. Na filtru zaostaje tzv. filter kolač specifične crvene boje, poznat još pod nazivom crveni mulj. Kako bi se smanjili gubici natrijeve lužine i alkalnost otpadnog crvenog mulja, provodi se postupak ispiranja. Neutralizirani crveni mulj se potom pohranjuje u pripremljene spremnike na daljnje skladištenje jer predstavlja prijetnju okolišu. Nakon uklanjanja crvenog mulja, temperatura kupke smanjuje se na 60 °C do 80 °C pri čemu dolazi do taloženja aluminijskog hidroksida iz boksitne smjese. Talozjenje aluminijskog hidroksida izazvano je tzv. cijepljenjem prezasićene otopine dodavanjem sitnih čestica gipsa kao centara kristalizacije pri čemu nastaju istaložene čestice gipsa približne veličine oko 1 μm. U ovoj fazi postupka važno je izbjeći talozjenje zaostalih otopljenih silikata kao i natrijevih oksalata. Izbjegavanje talozjenja silikata i natrijevih spojeva u ovoj fazi je od ključne važnosti za postizanje visoke kemijske čistoće konačnog proizvoda, koja je osobito važna za potrebe industrijske proizvodnje tehničke keramike na bazi aluminijskog oksida. Nastali talog aluminijskog hidroksida se potom ukloni i dodatno pročisti ispiranjem. Nakon ovog koraka zaostali natrijev hidroksid se reciklira i priprema za idući ciklus proizvodnje postupkom vakuumskog isparavanja. Dok se dobiveni aluminijski hidroksid (gipsit) kalcinira u rotacijskoj peći pri čemu dolazi do obilnog isparavanja vode unutar temperaturnog područja od 250 °C do 400 °C. Daljnjim povećanjem temperature na 1000 °C do 1250 °C dolazi do egzotermnog procesa formiranja korunda (α -Al₂O₃). Potrebno vrijeme držanja za potpunu provedbu transformacije gipsa u aluminijski oksid (korund) iznosi 1 h te se može prikazati kemijskom jednačinom (3.2) [10]:



Ovisno o kemijskoj čistoći boksita, potrebne su približno 2 tone boksita za proizvodnju 1 tone finalnog produkta aluminijskog oksida, a u nekim slučajevima kod ruda niske čistoće i do 3 tone boksita. Proizvedeni aluminijski oksid se komercijalno koristi kao sirovina za proizvodnju aluminijske, keramičke industrije, industrije abraziva i srodnim industrijama koje kao polaznu sirovinu koriste prah aluminijskog oksida [10].



Slika 3.1 Shematski prikaz modernog Bayerovog postupka [10].

Otpadni crveni mulj nastaje tijekom postupka dobivanja aluminijeva oksida Bayerovim procesom iz boksitne rude, na prethodno opisan način. Količina nastalog otpadnog crvenog mulja ovisi o čistoći prerađene rude kao i o kvaliteti provedenog postupka obrade [49]. Prema tome, količina nastalog crvenog mulja može iznositi od 1 t do 1,5 t na 1 tonu proizvedenog aluminijeva oksida izraženog na masu suhe tvari. Skladištenje crvenog mulja u većim količinama predstavlja ozbiljnu opasnost za okoliš i ljudsko zdravlje. Prvenstveno zbog visokog alkaliteta mulja, pH-vrijednosti kreću se između 10 i 13, te prisutnosti teških metala i velikih količina mulja koje nastaju na globalnoj razini. Ogromne količine otpadnoga mulja zbrinjavaju se odlaganjem na deponijima, podmorskim i podzemnim odlagalištima. Loše izvedeno skladištenje i odlaganje otpadnoga mulja može rezultirati katastrofalnim posljedicama po okoliš. Stoga su veliki naponi uloženi u pronalazak ekološki održivih i isplativih postupaka zbrinjavanja ove vrste otpada. Neki od predloženih postupaka uključuju

primjenu mulja kao jeftine sirovine za proizvodnju jeftinih keramičkih proizvoda, građevinskog materijala, katalizatora, koagulanata te kao sredstva za neutralizaciju kiselog otpada. U novije vrijeme, sve više se razmatra mogućnost uporabe vrijednih metala iz otpadnog mulja. Uobičajeni kemijski sastav crvenog mulja iskazan je tablicom 3.1. Iz tablice je vidljivo da se crveni mulj sastoji od mješavine više metalnih oksida i visokovrijednih metala u tragovima [50]. Navedeni sastav može varirati ovisno o kvaliteti polazne sirovine te sugerira neiskorištenu mogućnost uporabe vrijednih metala. Do sada predložene i korištene metode uporabe crvenog mulja nisu praktične za velike količine stvorenog otpada, koje se procjenjuju na 150 milijuna tona godišnje [51].

Tablica 3.1 Kemijski sastav crvenog mulja [50].

Kemijski spoj	Sadržaj (maseni udio, %)	Elementi u tragovima
Fe_2O_3	30 – 60	Ga
Al_2O_3	10 – 20	V
SiO_2	3 – 50	Sc
TiO_2	< 1	Cr
Na_2O	2 – 10	U
CaO	2 – 8	Zr

Napori istraživača prema ostvarivanju učinkovitije uporabe se nastavljaju čime bi se postigle ekonomske uštede i smanjio štetni utjecaj na okoliš.

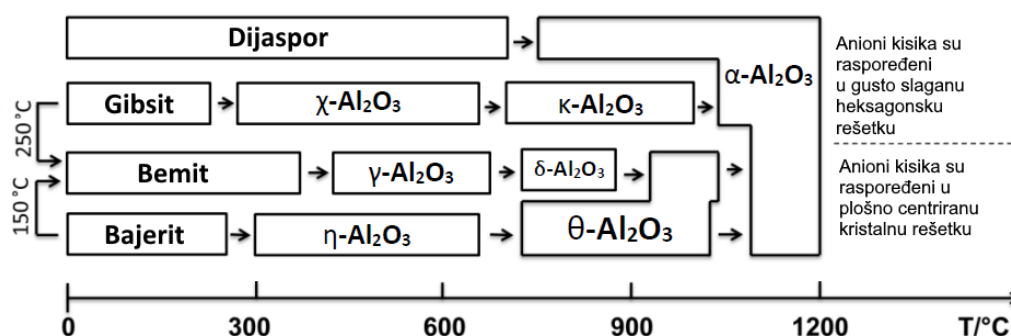
Aluminijev oksid (Al_2O_3) nalazi se u mnogo polimornih oblika uz korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) koji je najstabilniji i najvažniji oblik aluminijeva oksida prirodno dostupan. Na temelju rasporeda atoma kisika u kristalnoj rešetci aluminijeva oksida navedena je općenita podjela na:

- a) plošno centrirane kubične rešetke (FCC)
- b) gusto slagane heksagonske kristalne rešetke (HCP).

Prema navedenoj općenitoj podjeli pod a) razlikujemo $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (kubična kristalna rešetka), $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (monoklinska kristalna rešetka) te $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (tetragonska ili rompska kristalna rešetka). U grupu b) svrstani su $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (trigonska kristalna rešetka), $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ (rompska kristalna rešetka) te $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ (heksagonska kristalna rešetka). Od svih navedenih kristalnih modifikacija u praktičnoj primjeni koriste se $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ i $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) se koristi za izradu konstrukcijskih elemenata zbog svoje visoke temperaturne stabilnosti, dok se $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

koristi kao adsorbent i nosač katalizatora u kemijskog industriji zbog velike specifične površine i katalitičke aktivnosti [52].

Na slici 3.2 shematski su prikazane kristalne modifikacije Al_2O_3 te njihovi prijelazi iz jedne kristalne modifikacije u drugu uzrokovane procesima rekristalizacije i dehidratacije u sustavu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--H}_2\text{O}$. Kristalne modifikacije Al_2O_3 dobivaju se iz glavnih minerala boksita kao što su dijaspor (HAlO_2), gipsit ili hidrargilit ($\alpha\text{-Al(OH)}_3$), bemit (AlO(OH)) te bajerit ($\gamma\text{-Al(OH)}_3$). Manje stabilne kristalne modifikacije aluminijskoga oksida zagrijavanjem prelaze u najstabilniju kristalnu modifikaciju $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ koja kristalizira u obliku gusto slagane heksagonske kristalne rešetke [52].

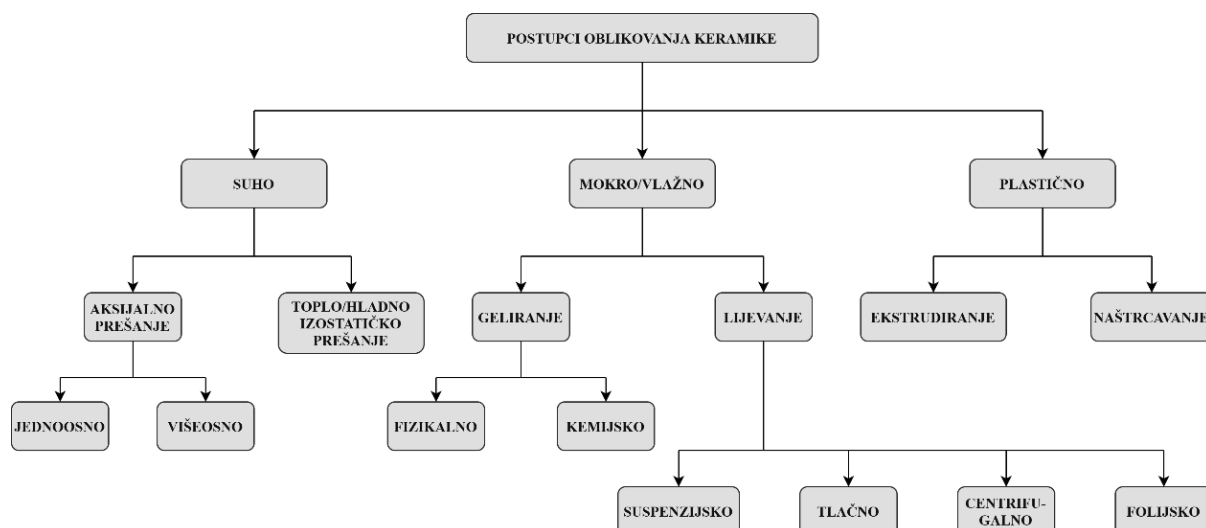


Slika 3.2 Prijelazi kristalnih modifikacija aluminijskoga oksida [53].

3.2. Oblikovanje tehničke keramike

Prilikom keramičke proizvodnje važno je kvalitetno provesti postupke oblikovanja jer konačna svojstva izradaka uvelike ovise o načinu provedenog oblikovanja. Nepravilnosti nastale u strukturi izratka mogu zaostati i nakon provedbe postupka sinteriranja. Na slici 3.3 prikazani su dostupni postupci oblikovanja u keramičkoj industriji [54].

Dostupni postupci mogu se grubo podijeliti u tri velike skupine: suho, mokro i plastično oblikovanje. Postupak suhog oblikovanja je učestao u keramičkoj industriji. U pravilu se primjenjuje aksijalno prešanje kao najisplativiji postupak. Unatoč tome, postupak ima nedostatke poput relativno slabe čvrstoće sirovaca što onemogućuje provedbu strojne obrade takvih uzoraka. U nekim slučajevima prilikom prešanja mogu se formirati aglomerati keramičkog praha u prešanom keramičkom sirovcu što se odražava i na slabija mehanička svojstva nakon provedbe sinteriranja.



Slika 3.3 Postupci oblikovanja u keramičkoj industriji [55].

Kod postupka suhog prešanja, koji podrazumijevaju primjenu tlaka tijekom oblikovanja, ostvaruju se veće gustoće i bolja mehanička svojstva nakon sinteriranja. Pod ovu kategoriju oblikovanja spadaju hladno prešanje te hladno i vruće izostatičko prešanje [56]. Za oblikovanje sirovaca složenog oblika koristi se postupak izravnog lijevanja, koji je korišten pri izradi uzoraka u doktorskom radu te je detaljno opisan u poglavlju 3.2.1.

Postupci plastičnog oblikovanja keramičkog sirovca uključuju ekstrudiranje i naštrcavanje keramičkog praha. Provedba ovih postupaka podrazumijeva miješanje keramičkog praha s velikom količinom organskog veziva. Količine dodanog veziva za postizanje potrebne plastičnosti kreću se od 25 vol. % do 50 vol. %. Glavni nedostatak plastičnog oblikovanja su veliki udjeli organskog veziva, što stvara probleme tijekom provedbe sinteriranja. Postupak sinteriranja zbog toga može trajati nekoliko dana zbog mogućih pojava napuknuća, iskrivljenja oblika i sl., uzrokovanih izgaranjem organskog veziva. Navedeno rezultira smanjenjem lomne žilavosti i čvrstoće sinteriranih keramičkih materijala. Zbog navedenih ograničenja za dobivanje visokokvalitetne tehničke keramike složenih oblika primjenjuju se postupci mokrog oblikovanja, prvenstveno postupci lijevanja [54].

3.2.1. Oblikovanje keramike lijevanjem suspenzije

Postupci mokrog oblikovanja sirovaca su metoda lijevanja keramičke suspenzije (engl. *Slip casting*), lijevanje keramičke suspenzije pod tlakom (engl. *Pressure casting*) i centrifugalno lijevanje keramičke suspenzije (engl. *Centrifugal casting*). Navedeni postupci podrazumijevaju upotrebu poroznog kalupa koji preuzima disperzno sredstvo tj. vodu iz odljevka na sebe

djelovanjem kapilarnih sila (odjeljivanje krute i tekuće faze). Na kraju postupka u kalupu ostaje keramički odljevak tzv. keramički sirovac. Uslijed odvajanja krute od tekuće faze koloidnog sustava pod djelovanjem kapilarnih sila, javljaju se koncentracijski gradijenti koji mogu uzrokovati nejednoliku raspodjelu gustoće kroz strukturu sirovca, posebice pri izradi složenih tankostijenih keramičkih odljevaka. Također prilikom sušenja odljevka u kalupu dolazi do preraspodjele čestica keramičkog praha uzrokovanog kapilarnim strujanjem. Način raspodjele i slaganja keramičkih čestica unutar kalupa izravno se odražava na mikrostrukturu pripremljenih sirovaca. Opisani procesi koji se događaju tijekom oblikovanja keramičkog sirovca postupkom lijevanja značajno utječu i na konačna svojstva sinteriranog keramičkog izratka [57].

Prva faza u oblikovanju keramičkih sirovaca lijevanjem suspenzije je priprava stabilne visokokoncentrirane suspenzije. Suspenzija se sastoji od krutih čestica keramičkog praha i tekućeg medija, najčešće destilirane vode. Prilikom pripreme keramičke suspenzije dodaju se veće količine keramičkog praha kako bi se postigla visokokoncentrirana stabilna suspenzija s dovoljno niskom viskoznosti, čime se omogućuje kvalitetno lijevanje. Pripravljene stabilne visokokoncentrirane suspenzije rezultiraju s manjim skupljanjem keramičkog sirovca tijekom sušenja i postupka sinteriranja uz povećanu konsolidaciju sinterirane keramike, tj. gustoće. Tijekom koloidnog postupka oblikovanja keramike od presudnog značaja je stabilnost pripravljene keramičke suspenzije za postizanje jednolike raspodjele keramičkih čestica pri lijevanju u unaprijed pripremljene kalupe [54].

Postoji više načina za prevladavanje privlačnih Van der Waalsovih sila koje uzrokuju nestabilnost keramičkih suspenzija (koloidnih sustava). Naime, djelovanjem privlačnih sila između čestica koloidnog sustava dolazi do njihovog nakupljanja i u konačnici potpunog odvajanja faza koloidnog sustava, na tekuću fazu disperznog sredstva i krutu dispergiranu fazu koju čine čestice keramičkog praha. Stabilizacija koloidnog sustava provodi se modificiranjem površine čestica keramičkog praha [54]:

- promjenom električnog naboja tzv. elektrostatička stabilizacija,
- oblaganjem čestica keramičkog praha polimernim lancima tzv. sterička stabilizacija ili
- kombiniranjem oba pristupa tzv. elektrosterička stabilizacija.

Kod elektrosteričke stabilizacije električki nabijene površine čestica keramičkog praha međusobno stvaraju tzv. električni dvosloj koji ima važan utjecaj na stabilnost koloidnog sustava. Međudjelovanje između električnih dvosloja dviju keramičkih čestica prikazano je na slici 3.4. Uslijed međudjelovanja dolazi do promjene entropije sustava praćenog električnim izbojem. Posljedično dolazi i do promjene osmotskog tlaka koloidnog sustava što uzrokuje

pojavu strujanja tekuće faze koloidnog sustava između dviju čestica i njihovo međusobno udaljšavanje [54].

Prema DLVO-teoriji (skraćenica dolazi od početnih slova prezimena idejnih tvoraca – Derjaguin, Landau, Verway i Overbeek), stabilnost koloidnog sustava svodi se na resultantnu silu između privlačnih i odbojnih djelovanja (sila) dispergiranih čestica. Ukupnu energiju koloidnog sustava čine privlačne Van der Waalsove sile i odbojne sile električnog dvosloja [58]. Za koloidni sustav sačinjen od čestica radijusa R , ukupna energija sustava može se odrediti prema izrazu (3.3) [59], [60]:

$$W(d) = 64 \pi \varepsilon_0 \varepsilon_r \gamma'_1 \gamma'_2 \left(\frac{R_{k1} R_{k2}}{R_{k1} + R_{k2}} \right) \left(\frac{k_B T}{v^* e} \right)^2 e^{-\kappa d} = - \frac{A}{6 d} \left(\frac{R_{k1} R_{k2}}{R_{k1} + R_{k2}} \right) \quad (3.3)$$

gdje je:

$W(d)$ – energija međudjelovanja između dvije čestice (kugle) i površine

ε_0 – dielektrična konstanta ($8,8542 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)

ε_r – relativna dielektrična permitivnost nekog sredstva ili tvari

γ'_1, γ'_2 – reducirani površinski potencijal za česticu 1 i 2

R_k – polumjer keramičke čestice (kugle)

k_B – Boltzmannova konstanta ($1,38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$)

T – temperatura (pretpostavka 298 K)

v^* – nabojni broj koji označuje iznos i karakter ionskog naboja (valencija)

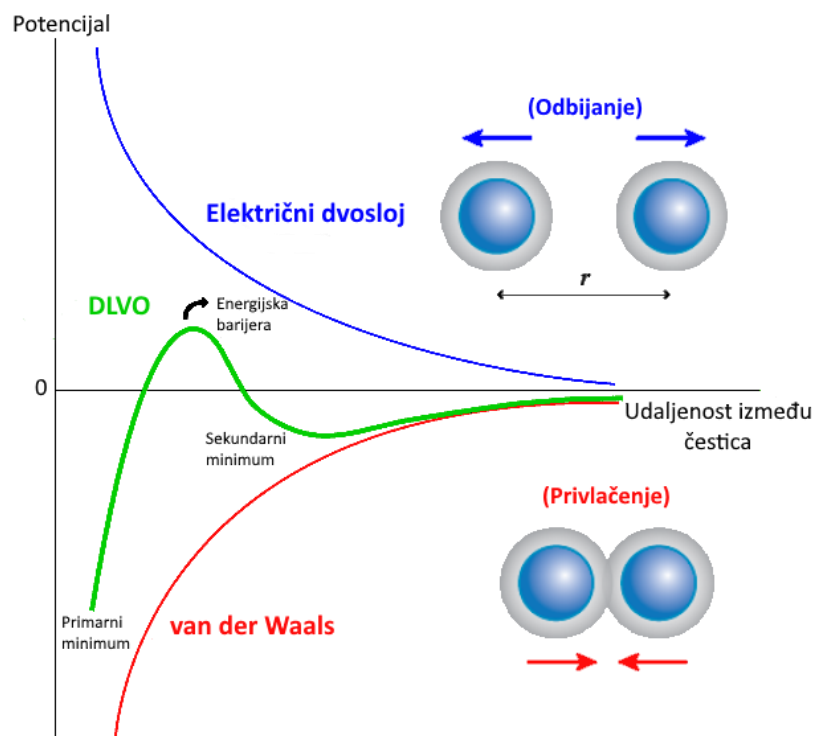
e – naboj električno nabijenih čestica koje uzajamno djeluju s drugim nabijenim česticama

κ – debljina difuznog električnog dvosloja

d – udaljenost između površina dviju čestica (kugli)

A – Hamakerova konstanta ($\approx 10^{-19} \text{ J}$).

Prema navedenoj DLVO-jednadžbi (3.3) stabilnost koloidnog sustava određena je resultantnom energijom privlačnih Van der Waalsovih sila i odbojnih sila električnog dvosloja nastalih međudjelovanjem dviju kugličnih (sferičnih) čestica. Ovisnost resultantne energije o međusobnom djelovanju dviju čestica koloidnog sustava prikazana je na slici 3.4.



Slika 3.4 Ovisnost potencijala koloidnog sustava za dvije kuglične čestice [61].

Maksimum krivulje sa slike 3.4, tzv. energijska barijera predstavlja energiju koju bi čestice trebale prevladati kako bi došlo do njihovog stapanja, odnosno nakupljanja. Samo one čestice koje imaju dovoljno veliku kinetičku energiju mogu prevladati ovu energetska barijeru. Ako je broj takvih čestica u koloidnom sustavu malen tada se koloidni sustav smatra stabilnim. Dva minimuma prisutna na krivulji potencijalne energije uzrokovana su privlačnim Van der Waalsovima silama. Kod primarnog minimuma dolazi do koagulacije keramičkih čestica koja u pojedinim slučajevima može biti i nepovratna. Kod sekundarnog minimuma koagulacija je slabija što je uzrokovano većim udaljenostima između čestica. U ovom slučaju koagulirane čestice mogu se lako redispergirati unutar koloidnog sustava [54].

Sterička stabilizacija podrazumijeva primjenu polimera koji se vežu na površinu keramičkih čestica. Kvalitetan sterički disperzant mora ispuniti dva osnovna uvjeta:

- 1) mogućnost vezanja na površinu keramičke čestice
- 2) topljivost u disperznom sredstvu.

Sterički mehanizam stabiliziranja koloidnog sustava također se temelji na modificiranju površine keramičkih čestica. Modifikacija površine keramičkih čestica provodi se vezanjem jedne strane dugih polimernih lanaca za površinu keramičkih čestica, dok su preostali dijelovi polimernih lanca usmjereni u disperzno sredstvo. Prilikom kontakta površinski modificiranih

keramičkih čestica dolazi do isprepletanja adsorbiranih polimernih lanaca što dovodi do promjene entropije sustava uslijed ograničenog gibanja keramičkih čestica. Kao rezultat promjene entropije sustava mijenja se i osmotski tlak u koloidnom sustavu zbog čega tekuća faza koloidnog sustava prostruji između keramičkih čestica te se čestice udaljavaju, tj. redispergiraju unutar koloidnog sustava. Kod primjene disperzanata koji djeluju prema opisanom mehanizmu stabilizacije koloidnog sustava, važno je odrediti optimalnu količinu disperzanta koja će se dodati. Količina dodanog disperzanta koloidnom sustavu mora biti dovoljna za ravnomjerno oblaganje površine dispergiranih čestica. Ukoliko navedeni uvjet nije ispunjen dolazi do nestabilnosti koloidnog sustava i pojave nakupljanja dispergiranih čestica [62].

Elektrosterička stabilizacija podrazumijeva upotrebu tzv. polielektrolita koji omogućuju stabilizaciju koloidnog sustava steričkim i elektostatskim mehanizmom. Polielektroliti posjeduju funkcionalne grupe na polimernom lancu koje omogućuju stvaranje naboja (elektrostatičko djelovanje) dok polimerni lanac pruža steričko djelovanje [62].

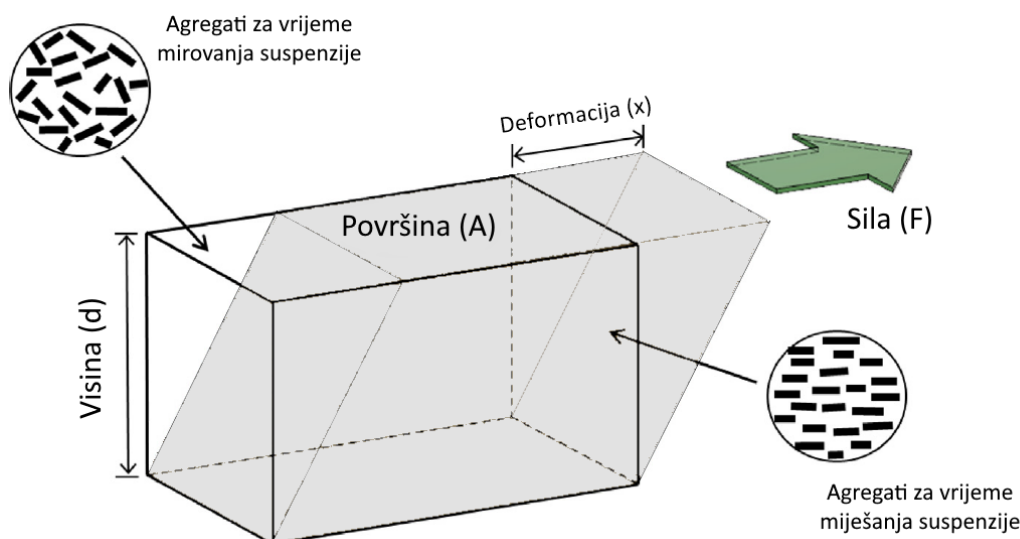
3.3. Reološka svojstva koloidnih sustava

Reologija je znanost koja se bavi proučavanjem deformacije i tečenja materije. Reološka svojstva keramičkih suspenzija su od iznimne važnosti jer utječu na svojstva konačnog proizvoda. Mjerenjem reoloških svojstava određuje se kvaliteta pripremljene keramičke suspenzije, tj. koloidnog sustava. Za kvalitetnu pripremu keramičkog sirovca metodom lijevanja potrebno je pripremiti visokokonzentriranu suspenziju s relativno niskom vrijednošću viskoznosti. Visoki udjeli keramičkog praha potrebni su kako bi se postigla što veća gustoća keramičkog sirovca tijekom provedbe njegovog oblikovanja. Gustoća postignuta u ovom koraku proizvodnje keramičkog materijala je izravno povezana s gustoćom konačnog proizvoda nakon postupka sinteriranja, a time i konačnim svojstvima. Uz poželjnu nisku viskoznost pripremljenih keramičkih suspenzija potrebno je ukloniti i mjehuriće zraka iz keramičke suspenzije kako bi se postiglo što ravnomjernije lijevanje u pripremljene kalupe [54].

3.3.1. Reološki parametri keramičkih suspenzija

Reološka ispitivanja primjenjuju se u svrhu određivanja viskoznosti i granice tečenja keramičkih suspenzija. Za tu namjenu koristi se uređaj za određivanje reoloških svojstava tzv.

reometar pri čemu se uzorak keramičke suspenzije postavlja u komoru između koncentričnih cilindara ili u komoru s uronjenim vretenom [63]. Slikom 3.5 prikazane su ovisnosti smičnog naprezanja (τ), smične deformacije (γ) i smične brzine ($\dot{\gamma}$) tijekom reološkog ispitivanja keramičke suspenzije.



Slika 3.5 Prikaz ponašanja keramičke suspenzije tijekom provedbe reološkog ispitivanja [64].

Dio volumena keramičke suspenzije predložen je preko paralelopipeda na koji, uslijed provedbe reološkog ispitivanja, tangencijalno djeluje par sila na suprotnim ploham tijela (kvadra). Zbog ovakvog djelovanja sila dolazi do deformacije oblika predloženog volumena od početnog idealnog oblika kvadra u iskrivljeni (deformirani) paralelopiped. Sila nastala djelovanjem na površinu paralelopipeda naziva se smično naprezanje (τ). Omjer iskrivljenja (deformacije), tj. pomaka od središnje crte na jednu stranu uslijed djelovanja sile, pri čemu nema povratka na središnju crtu i visine tijela (paralelopipeda) predstavlja smičnu deformaciju (γ). Konačno, smična brzina ($\dot{\gamma}$) predstavlja promjenu smične deformacije u vremenu. Iz slike 3.5 vidljivo je ponašanje čestica keramičke suspenzije prije i nakon provedbe reološkog ispitivanja. Ovisno o primijenjenom smičnom naprezanju može doći do usmjeravanja čestica u smjeru strujanja keramičke suspenzije, do grupiranja čestica u manje nakupine ili do odvajanja čestica u zasebne primarne čestice [64].

Na temelju ovisnosti između smičnog naprezanja (τ), smične deformacije (γ) i smične brzine ($\dot{\gamma}$) proučavanog fluida razlikuju se različiti reološki modeli. Najjednostavniji je Newtonov model za koji je ustanovljena linearna ovisnost između smičnog naprezanja i smične brzine za danu konstantnu temperaturu i tlak. Drugim riječima, vrijednost viskoznosti (η) ostaje

nepromijenjena neovisno o primijenjenom smičnom naprezanju i brzini. Viskoznost je definirana kao fizikalna veličina koja predstavlja mjeru unutarnjeg trenja fluida. Smanjivanjem viskoznosti moguće je ostvariti optimalno slaganje keramičkih čestica, a time i izvrsna svojstva dobivenog keramičkog sirovca nakon postupka oblikovanja. Općenito, viskoznost je definirana (jedn. 3.4) kao mjera otpora tečenju fluida, pri čemu su η prividna viskoznost, τ smično naprezanje i $\dot{\gamma}$ smična brzina [64]:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (3.4)$$

Ovisnosti smičnog naprezanja i smične brzine za različite fluide prikazane su na slici 3.6 pomoću tzv. reograma ili reoloških krivulja tečenja. Najjednostavnija ovisnost, za već objašnjeni newtonski fluid koji je neovisan o smičnoj brzini, prikazana je na slici 3.6 a). Koloidni sustavi koji odstupaju od gore opisanog ponašanja fluida nazivaju se tzv. nenewtonovskim fluidima. Za koloidne sustave poput keramičkih suspenzija ovisnost prividne viskoznosti o smičnom naprezanju i smičnoj brzini ne može se opisati jednadžbom 3.4 [65].

Ponašanje fluida pri kojem dolazi do smanjenja viskoznosti s povećanjem smične brzine (engl. *Shear thinning behaviour*) karakteristično je za pseudoplastične fluide. Prilikom povećanja smične brzine dolazi do preraspodjele krutih čestica u koloidnom sustavu pri čemu dolazi do povećanja strujanja fluida, tj. smanjenja viskoznosti. Ovakvo ponašanje fluida predloženo je krivuljama c) i e) na slici 3.6. Na krivulji e) vidljivo je tečenje fluida s povećanjem smičnog naprezanja karakteristično za viskoplastične fluide. Smično naprezanje predstavlja količinu naprezanja koju je potrebno primijeniti kako bi došlo do pojave tečenja fluida. Krivuljom b) predloženo je tečenje fluida pri kojem viskoznost raste s povećanjem smične brzine (engl. *Shear thickening behaviour*). Ova pojava može se dogoditi kod keramičkih suspenzija s visokim udjelima keramičkog praha pri čemu dolazi do tzv. dilatantnog tečenja s povećanjem smične brzine. Ovakvo ponašanje može se objasniti kolizijom čestica koloidnog sustava tijekom tečenja fluida pri čemu dolazi do povećanja viskoznosti s povećanjem smične brzine [65].

Podatak o granici tečenja (τ_0) keramičkih suspenzija je koristan za daljnji tijek proizvodnje, tj. oblikovanje keramičkih sirovaca. Postoje brojne metode za računanje granice tečenja, ali najpoznatija i najprimjenjivanija je metoda podešavanja modela (engl. *Model fitting*). Metoda podrazumijeva proces procjene vrijednosti modelom jednadžbe koja najbolje opisuje grupu opažanja. Iz ove skupine modela najčešće se primjenjuju Binghamov model (jedn. 3.5), Herschel – Bulkleyev model (jedn. 3.6) i potencijski model (jedn. 3.7). Navedeni modeli predstavljeni su sljedećim matematičkim jednadžbama [66]:

$$\tau = \tau_0 + \eta_B \dot{\gamma} \quad (3.5)$$

$$\tau = \tau_0 + k^* \dot{\gamma}^n \quad (3.6)$$

$$\tau = k^* \dot{\gamma}^n \quad (3.7)$$

Korišteni simboli za fizikalne veličine su:

τ – smično naprezanje (Pa)

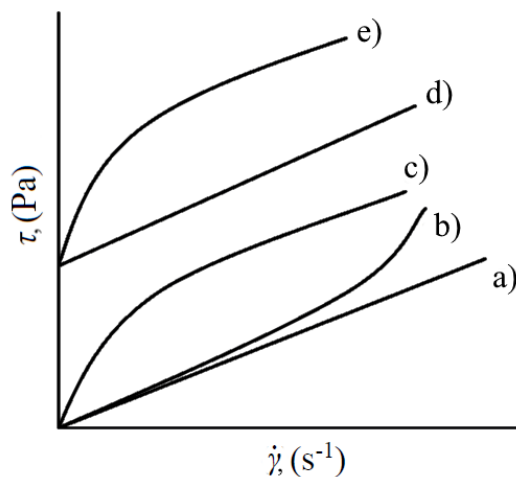
τ_0 – granica tečenja (Pa)

η_B – plastična viskoznost (Bingham) (Pa)

$\dot{\gamma}$ – smična brzina (s^{-1})

k^* – indeks konzistencije (tečenja)

n – konstanta smične brzine.



Slika 3.6 Reološka ponašanja koloidnog sustava: **a)** newtonovski fluid, **b)** dilatantni fluid, **c)** pseudoplastični fluid, **d)** Binghamov fluid, **e)** viskoplastični fluid [67].

Binghamov model primjenjuje se za sustave s promjenjivim smičnim naprežanjem (Binghamovo naprežanje) pri čemu se fluid za niske vrijednosti smičnog naprežanja i brzine ponaša kao krutina, dok pri većim vrijednostima naprežanja dolazi do pojave tečenja. Za vrijednosti $\leq \tau_0$ viskoznost $\eta \rightarrow \infty$ dok nagib reološke krivulje predstavlja plastičnu viskoznost (η_B) kao što je predočeno reološkom krivuljom d) na slici 3.6. Binghamov matematički model uspješno opisuje ponašanje brojnih fluida za koje dolazi do smanjenja viskoznosti s povećanjem smične brzine pri malim smičnim brzinama [65], [66].

Herschel – Bulkleyjev model primjenjuje se za suspenzije s promjenjivom granicom tečenja praćene smanjenjem viskoznosti s povećanjem smične brzine, odnosno za pseudoplastične fluide. Kod ovog modela granica tečenja određena je na presjecištu linije koja podešava („fita“)

područje tečenja fluida s y -osi. U slučaju reološke krivulje tečenja s granicom tečenja te daljnjim pseudoplastičnim ponašanjem (vidjeti [sliku 3.6](#), krivulja e)), izračunata granica tečenja prema Binghamu je veća od stvarne, tj. dolazi do odstupanja modela. Stoga je granica tečenja izračunata preko Herschel – Bulkleyjeva modela točnija aproksimacija stvarnog ponašanja fluida [65], [66].

Uz ispunjavanje određenih uvjeta Herschel – Bulkleyjev model (jedn. 3.6) može se transformirati u spomenute modele kao što su potencijski model (jedn. 3.7), Binghamov model (jedn. 3.5) pa čak i u jednostavni Newtonov izraz (jedn. 3.4). Potencijski model nastaje kada je $\tau_0 = 0$ dok Binghamov model nastaje za slučaj $n = 1$. Ukoliko se oba uvjeta ispune istovremeno matematički izraz poprima oblik Newtonove jednačbe za strujanje fluida. Iz navedenog je jasno da je Herschel – Bulkleyjev model najsloženiji stoga i najšire korišten jer uspješno opisuje većinu reoloških krivulja tečenja s visokim faktorom determinacije ($R^2 \approx 1$) [65].

3.3.2. Utjecaj koncentracije na svojstva keramičke suspenzije

Količina dodanog keramičkog praha uvelike utječe na ovisnost viskoznosti o smičnoj brzini. Povećanjem udjela keramičkog praha u suspenziji dolazi do povećanja viskoznosti. Razvijeni su modeli za niskokonzentrirane te visokokonzentrirane suspenzije gdje su čestice keramičkog praha predložene kao kugle. Kod suspenzija s niskom koncentracijom gdje nije prisutno nasumično gibanje keramičkih čestica tzv. Brownovo gibanje, utjecaj volumnog udjela keramičkog praha na viskoznost može se prikazati sljedećim izrazom [68]:

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5 \varphi) \quad (3.8)$$

pri čemu je viskoznost suspenzije, η , viskoznost medija u kojem je dispergirani keramički prah, η_0 i volumni udio keramičkog praha, φ .

Kod visokokonzentriranih keramičkih suspenzija izraz poprima složeniji oblik. Povećanjem udjela keramičkog praha u suspenziji dolazi u konačnici do međučestičnog kontakta kroz cijelu suspenziju (koloidni sustav). Time je tečenje suspenzije onemogućeno jer su keramičke čestice zbijene i u međusobnom kontaktu. Pri navedenim uvjetima vrijednost viskoznosti teži u beskonačnost pri najvećem mogućem udjelu krute faze (φ), odnosno keramičkog praha. Teorijska maksimalna vrijednost krute faze u koloidnom sustavu opisanom preko kuglastih čestica iznosi 0,65, a u pravilu je i manja zbog međudjelovanja keramičkih čestica. U literaturnim izvorima može se pronaći poluempirijski model za kuglaste čestice kojeg su predložili Krieger i Dougherty [69]:

$$\eta_{\text{rel}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \left(1 - \frac{\varphi}{\varphi_{\text{max}}}\right)^{-[\eta]\varphi_{\text{max}}} \quad (3.9)$$

pri čemu je relativna viskoznost, η_{rel} , prividna viskoznost, η te volumni udio keramičkoga praha (krutine) u suspenziji, φ , odnosno maksimalni volumni udio krute faze, φ_{max} . Model je najprikladniji za čestice jednake veličine, tj. s vrlo uskom raspodjelom veličina čestica.

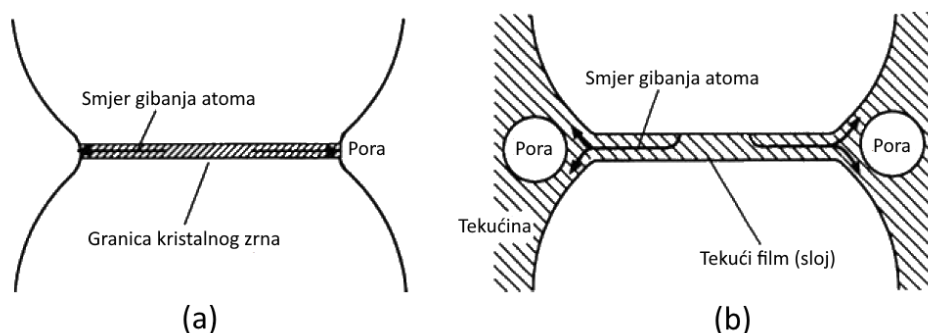
4. SINTERIRANJE KERAMIČKIH MATERIJALA

Nakon početnog oblikovanja keramičkih sirovaca bilo postupkom lijevanja ili suhim prešanjem, nužno je provesti postupak sinteriranja sirovaca kako bi u konačnici dobili keramički materijal zadovoljavajućih upotrebnih svojstava. Kod čistih, jednofaznih keramičkih sirovaca, sinteriranje se provodi zagrijavanjem sirovca i držanjem na temperaturi, koja se u pravilu kreće od 50 % – 80 % od temperature taljenja sinteriranog materijala. Konkretno za keramiku na bazi aluminijske oksida ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) temperatura taljenja iznosi 2073 °C te se sinteriranje ove vrste keramike provodi u rasponu temperatura od 1400 °C – 1650 °C. Provedbom postupka sinteriranja keramičkog sirovaca dolazi do konsolidacije i srašćivanja kristalnih zrna uslijed djelovanja topline.

Postupak sinteriranja može se podijeliti na dvije velike grupe:

- a) sinteriranje u krutom stanju (engl. *Solid state sintering*) – cjelokupni postupak sinteriranja sirovca proveden je u krutom stanju
- b) sinteriranje u prisutnosti tekuće faze (engl. *Liquid phase sintering*) – tekuća faza je prisutna u keramičkom sirovcu tijekom sinteriranja.

Sinteriranje u prisutnosti tekuće faze pruža prednosti poput učinkovitije konsolidacije čestica keramičkog praha, u odnosu na sinteriranje u krutom stanju. Kod sinteriranja u prisutnosti tekuće faze koristi se pretpostavka prema kojoj tekuća faza oblaže čestice keramičkog praha. Kako su čestice keramičkog praha međusobno odvojene tekućim slojem (engl. *Liquid bridge*), smanjeno je i trenje među njima. Navedeno dovodi do olakšane preraspodjele čestica keramičkog praha (prijenosa tvari) uzrokovanog prisutnošću tekuće faze te je u konačnici postignuta bolja konsolidacija čestica. Pospješeni prijenos tvari dovodi i do pojave većih kristalnih zrna u konačnoj mikrostrukturi. Ova pojava može se ograničiti dodavanjem sitnih i inertnih čestica keramičkom sirovcu tzv. inhibitora rasta kristalnog zrna [70]. Shematski prikaz konsolidacije sinteriranja u krutoj fazi te sinteriranja uz prisutnost tekuće faze predložen je slikom 4.1.



Slika 4.1 Pojednostavljeni shematski prikaz: **a)** sintiranja u krutom stanju, **b)** sintiranja uz prisutnost tekuće faze na mikrostrukturnoj razini [71].

Unatoč pozitivnim efektima poput jeftinije provedbe postupka i lakšeg modificiranja mikrostrukture može doći i do neželjenih efekata npr. opadanje mehaničkih svojstava.

Pokretačka sila za odvijanje procesa sintiranja je smanjenje međufazne slobodne energije sustava što se postiže smanjivanjem međufaze krutina-kapljevina srašćivanjem kristalnih zrna materijala te smanjivanjem udjela međufazne površine zbog porasta kristalnih zrna. Međufazna slobodna energija može se izraziti kao γA_{uk} , pri čemu je γ specifična energija međufazne površine, a ukupna međufazna površina označena je simbolom A_{uk} . Smanjenje slobodne energije međufazne površine sustava prikazano je jednačbom 4.1:

$$\Delta(\gamma A_{uk}) = \Delta\gamma A_{uk} + \gamma \Delta A_{uk} \quad (4.1)$$

Promjena energije međufazne površine ($\Delta\gamma$) uzrokovana je procesom konsolidacije keramičkoga praha, a promjena međufazne površine (ΔA_{uk}) srašćivanjem kristalnog zrna. Znači, tijekom procesa sintiranja prisutna su barem dva fenomena koja su u međusobnoj kompeticiji: konsolidacija kristalnog zrna i porast kristalnog zrna.

Konsolidacija kristalnog zrna može se proučavati na tri različite razine:

- 1) makroskopskoj razini
- 2) mikroskopskoj razini (kristalno zrno)
- 3) atomskoj razini.

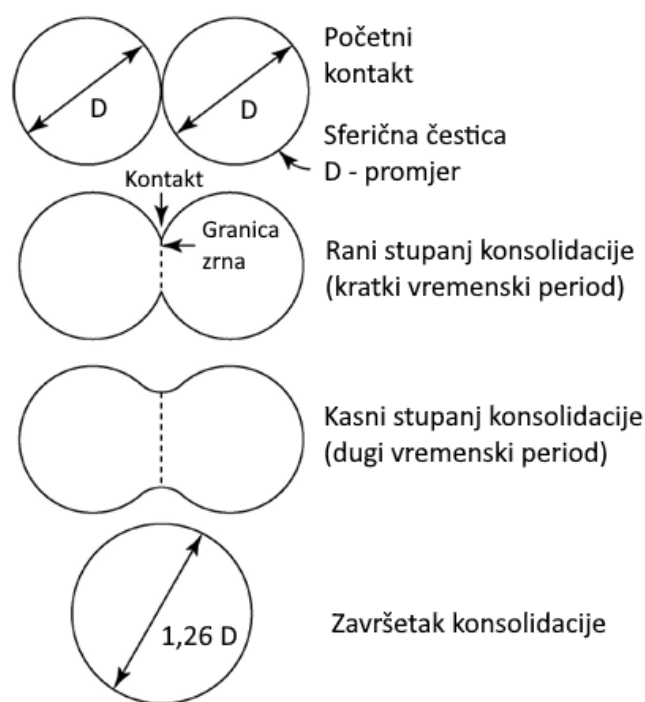
Na makroskopskoj razini do konsolidacije dolazi zbog minimalizacije površinske energije zamjenjivanjem međufazne površine krutina – kapljevina granicama kristalnog zrna [72].

Na mikroskopskoj razini pokretačke sile za prijenos mase su gradijenti tlaka i koncentracija nastalih pora (tzv. praznine) u kristalnom sustavu. Prilikom sintiranja keramičkog sirovca tekuća faza koja je obložila čestice keramičkoga praha formira krutina-plin međufaznu ravnotežu. Daljnjim sintiranjem materijala dolazi do smanjenja međufazne površine krutina

– plin. Navedenim smanjenjem međufazne površine krutina – plin dolazi do konsolidacije čestica (skupljanja) u sinteriranom materijalu. Konačnim nestajanjem međufazne površine krutina – plin u sinteriranom materijalu nastaju pore u tekućoj fazi. Za teoretsku kuglastu poru, radijusa, r , koja se nalazi u tekućoj fazi, razlika tlakova, p , (normalizirana vanjskim tlakom p_o) obrnuto je proporcionalna vrijednosti polumjera zakrivljenosti površine kugle (r) i proporcionalna energiji međupovršinske napetosti na granici faza $\gamma_{l,g}$, tj. kontakta tekuće faze i nastalih pora između dvije krute kugle može se opisati Young-LaPlaceovom jednadžbom [73].

$$p = -\frac{2\gamma_{l,g}}{r} \quad (4.2)$$

Tlak u tekućoj fazi je manji nego u porama što rezultira tlačnim kapilarnim naprezanjem keramičkih čestica. Nastali nadtlak, određen jednadžbom 4.2, uzrokuje koncentracijski gradijent između pora što rezultira prijenosom tvari na mjesto kontakta (sinteriranjem) između kugli (sfera) kao što je prikazano slikom 4.2.



Slika 4.2 Prikaz modela sinteriranja preko dvije kuglaste čestice keramičkog praha, na mjestu kontakta čestica dolazi do njihovog postepenog spajanja te na kraju nastaje nova čestica čiji je promjer 1,26 puta veći od polaznog promjera čestica [74].

Promatranjem jednokomponentnog sustava pri određenoj temperaturi uspostavlja se ravnotežno stanje između α -faze (predstavlja krutu ili tekuću fazu) i β -faze (plinovita faza) koje se može opisati prilagođenom Young-LaPlaceovom jednadžbom 4.3 [75]:

$$P^{\alpha} = P_{\infty} + \frac{2\gamma}{r} \quad (4.3)$$

gdje je:

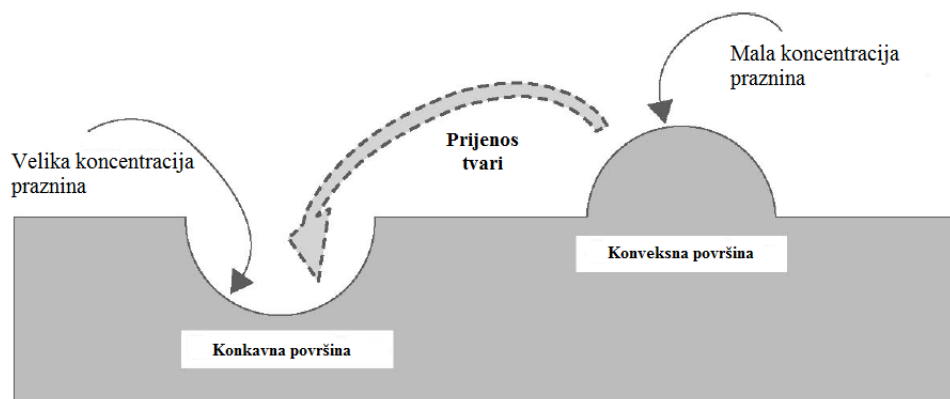
P^{α} – tlak kondenzirane faze (kruta ili tekuća) s konkavne strane zakrivljene površine

P_{∞} – ravnotežni tlak dispergirane faze s konveksne strane zakrivljene površine

γ – energija međufazne površine

r – polumjer zakrivljenosti međufazne površine.

Navedeni izraz je temelj za objašnjavanje fenomena sinteriranja uz uvođenje pretpostavke ravnotežnog stanja između kondenzirane faze i dispergirane faze na zakrivljenoj međufaznoj površini promatranog sustava (kontakt između dvaju kuglastih čestica keramičkog praha). Kada se govori o porama, važno je navesti kako je težnja za smanjenjem površine pora uravnotežena porastom tlaka s konkavne strane. Na atomskoj razini možemo razmatrati broj susjednih atoma na konkavnoj ili konveksnoj međufaznoj površini. Zagrijavanjem tijekom postupka sinteriranja dolazi do prijenosa tvari s konveksne površine na konkavnu površinu pri čemu nestaju gradijenti zakrivljenosti i postiže se ujednačena površina [74], [75]. Na slici 4.3 predložen je shematski prikaz.



Slika 4.3 Shematski prikaz prijenosa tvari s konveksne površine na konkavnu površinu [74].

Tijekom procesa sinteriranja, uz atome s vanjske površine kristalnog zrna, postoje i drugi „izvori“ tvari unutar keramičkog sirovca, kao što su atomi smješteni na granicama kristalnih zrna i na mjestima nepravilnosti u kristalnoj rešetci materijala (tzv. dislokacije). Navedeni

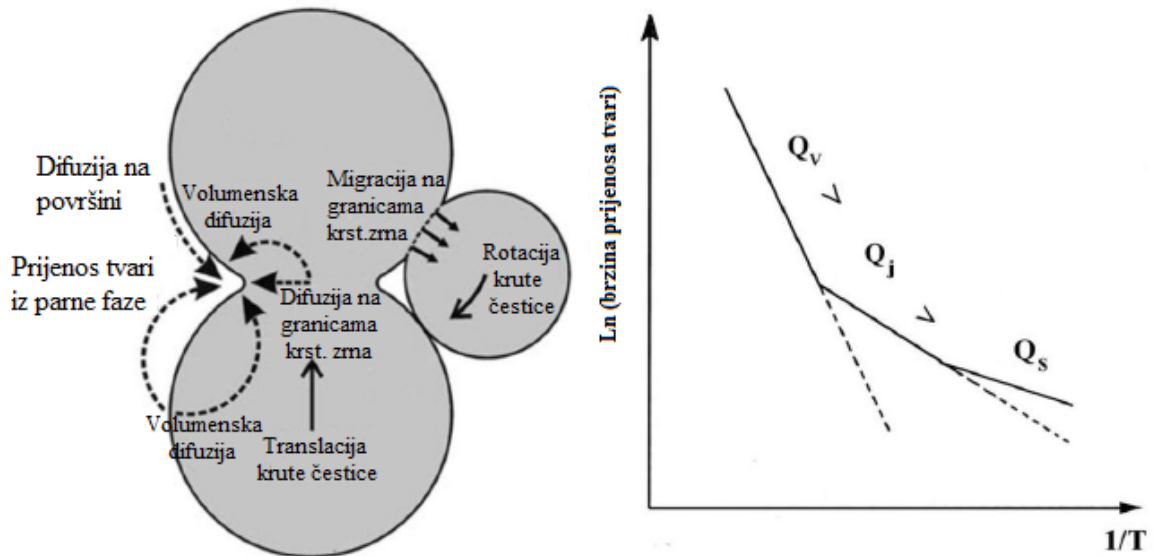
„izvori“ tvari postaju važni prilikom popunjavanja pora keramičkog sirovca tijekom sinteriranja pri čemu sirovac počinje poprimati kontinuiranu 3D-kristalnu strukturu. Važno je napomenuti kako će daljnje kretanje atoma na površini mijenjati samo oblik pora, ali neće smanjivati njihov volumen. Stoga je u ovom koraku sinteriranja doprinos atoma s vanjske površine zanemariv, a doprinos atoma smještenih na granicama kristalnih zrna i na mjestima nepravilnosti kristala postaje dominantan za daljnju konsolidaciju materijala. Glavne pokretačke sile prijenosa tvari s granica kristalnog zrna i nepravilnosti unutar materijala isti su kao i u slučaju prijenosa tvari s vanjske površine kristalnog zrna: na lokalnoj razini (na mjestu kontakta dviju kugli) negativni polumjer zakrivljenosti te na globalnoj razini smanjenje međufazne energije uzrokuju pojavu prijenosa tvari [73], [74].

Za porast kristalnog zrna glavni uzrok je smanjenje međufazne energije na granicama kristalnog zrna. Zato veća kristalna zrna imaju veći polumjer zakrivljenosti i manju međupovršinu u odnosu na volumen te stoga i manju energiju što uzrokuje njihov daljnji rast na štetu manjih kristalnih zrna.

4.1. Mehanizmi prijenosa tvari tijekom sinteriranja

Svojstva materijala definirana su termodinamičkim i kinetičkim procesima. Postoje različiti načini prijenosa tvari od „izvora“ (vanjska površina kristalnog zrna, granice kristalnog zrna, nepravilnosti kristala) prema „ponoru“ (mjesto kontakta dvaju kristalnih zrna). Predloženi mehanizmi su: [76]

- 1) površinska difuzija
- 2) volumna difuzija
- 3) prijenos parom
- 4) difuzija na granicama kristalnog zrna (međukristalna difuzija).



Slika 4.4 Mehanizmi prijenosa tvari u procesu sinteriranja i ovisnost dominantnog mehanizma prijenosa tvari o temperaturi sinteriranja pri čemu su vrijednosti aktivacijske energije, Q pojedinog mehanizma prijenosa tvari Q_v – volumna difuzija, Q_j – difuzija na granicama kristalnog zrna, Q_s – površinska difuzija [77], [78].

Mehanizmi prijenosa tvari u procesu sinteriranja prikazani su slikom 4.4. Važno je istaknuti kako nisu svi mehanizmi aktivni za sve „izvore“ materije. Za prijenos tvari između kristalnih nepravilnosti materijala jedino je aktivan mehanizam volumne difuzije. Dok su za prijenos tvari s granica kristalnih zrna odgovorni volumna difuzija te difuzija na granicama kristalnog zrna. Za prijenos tvari s vanjske površine kristalnog zrna aktivni su svi mehanizmi. Za sve različite načine prijenosa tvari možemo definirati koeficijent difuzije D i njegovu temperaturnu ovisnost [72], [77], [79]:

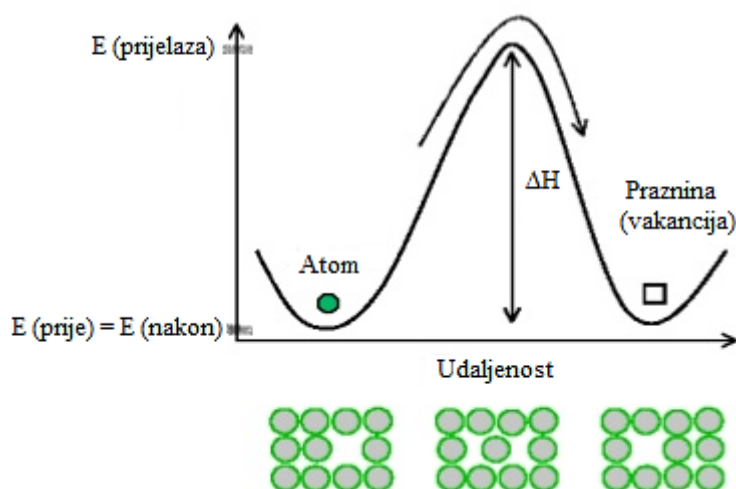
$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{k_B T}} \quad (4.4)$$

gdje su predeksponencijalni faktor, D_0 , apsolutna temperatura, T , Boltzmanova konstanta, k_B dok Q predstavlja eksperimentalno određenu energiju aktivacije.

Koeficijent difuzije za mehanizam difuzije slobodnih praznina može se odrediti iz ovisnosti o koncentraciji slobodnih praznina, c_0 , broju susjednih praznina, γ_0 , frekvenciji oscilirajućih atoma, v' , udaljenosti između susjednih praznina, λ_0 i potrebnoj aktivacijskoj energiji, ΔG [79].

$$D = c_0 \gamma_0^{-1} v' \lambda_0^2 e^{-\frac{\Delta G}{RT}} = c_0 \gamma_0^{-1} v' \lambda_0^2 e^{\frac{\Delta S}{R}} e^{-\frac{\Delta H}{RT}} \quad (4.5)$$

Jedini član ove jednadžbe koji ovisi samo o temperaturi je $e^{\frac{\Delta H}{RT}}$ te se prilikom određivanja aktivacijske energije može aproksimirati na vrijednost promjene entalpije, ΔH [72], [77].



Slika 4.5 Shematski prikaz difuzije atoma preko praznina u kristalnoj rešetki [78].

U stvarnosti na vrijednost aktivacijske energije utječu i drugi parametri kao što je koncentracija slobodnih praznina, c_0 , koja se mijenja s promjenom temperature te utječe na eksperimentalno određenu vrijednost aktivacijske energije, Q (vidjeti [sliku 4.5](#)). Stoga vrijednost aktivacijske energije određene preko entalpije samo približno odgovara stvarnoj vrijednosti [80].

Kako je kristalna struktura narušena na međupovršinama kristalnog zrna (vanjska površina kristalnog zrna, granice kristalnog zrna), energije potrebne za aktivaciju površinske difuzije su manje nego za volumnu difuziju:

$$\Delta H_{\text{površina}} < \Delta H_{\text{granice zrna}} < \Delta H_{\text{volumen}},$$

$$\text{odnosno } Q_{\text{površina}} < Q_{\text{granice zrna}} < Q_{\text{volumen}}.$$

Često postoji dominantni mehanizam difuzije preko kojeg se odvija proces konsolidacije. Stoga promjena brzine konsolidacije, ρ^* , s temperaturom ovisi o aktivacijskoj energiji, Q , dominantnog mehanizma difuzije. Na temelju razlike u aktivacijskim energijama moguće je odrediti dominantni mehanizam difuzije mjerenjem promjene gustoće pri različitim uvjetima sinteriranja (npr. različitim brzinama zagrijavanja) upotrebom dilatometra. Dilatometar mjeri promjenu jedne od dimenzija uzorka prilikom sinteriranja uzorka. Pod pretpostavkom izotropne konsolidacije možemo izračunati gustoću uzorka, ρ i brzinu konsolidacije, ρ^* , iz opaženih promjena dimenzija, L , sinteriranog uzorka [74], [79].

$$\rho = \frac{\rho_0}{\left(1 - \left|\frac{\Delta L}{L_0}\right|\right)^3} \quad (4.6)$$

$$\rho^* = \frac{d\rho}{dt} = -\frac{3\rho_0}{\left(1 - \left|\frac{\Delta L}{L_0}\right|\right)^4} \frac{dL}{dt} \quad (4.7)$$

Utjecaji temperature, gustoće i veličine kristalnog zrna na brzinu konsolidacije mogu se iskazati sljedećom jednažbom [73]:

$$\rho^* = A_m \frac{e^{-\frac{Q}{RT}} f(\rho)}{T d^n} \quad (4.8)$$

gdje je A_m , parametar materijala, $f(\rho)$ je neodređena funkcija koja ovisi samo o gustoći materijala, ρ i veličini kristalnog zrna, d dok parametar n ovisi o dominantnom mehanizmu prijenosa tvari. Drugim riječima, ako mjerimo brzinu konsolidacije uzorka na različitim temperaturama i približno istim gustoćama, ρ , i veličinama kristalnog zrna, d , možemo procijeniti energiju aktivacije, Q , određivanjem koeficijenta nagiba $-Q/R$ dobivenog pravca iz dijagrama $\ln(T\rho^*)$ u odnosu na T^{-1} prema jednažbi [73]:

$$\ln(T\rho^*) = -\frac{Q}{RT} + \ln[f(\rho)] + \ln A_m - n \ln d \quad (4.9)$$

Prikazana jednažba (4.9) dobivena je uvažavanjem više navedenih pretpostavki te logaritmiranjem jednažbe (4.8). Osim prijenosa tvari difuzijom postoje i naprezanja do kojih dolazi prilikom sinteriranja te pomicanja kristalnih zrna, što potpomaže proces konsolidacije keramičkog materijala [81].

Mehanizam odgovoran za rast kristalnog zrna je prijenos tvari duž granica kristalnog zrna. Na granici kristalnih zrna nalaze se isti atomi s obje strane međupovršine stoga nije potrebna difuzija za prijenos tvari (pokretanje atoma). Pomicanje atoma ostvaruje se usklađivanjem položaja atoma sa susjednim atomom kristalnog zrna te na taj način dolazi do pomaka atoma uzduž granica kristalnog zrna. Međutim, u slučaju pojave pora na granicama kristalnog zrna situacija se mijenja. Kako je aktivacijska energija pora u pravilu manja na granicama kristalnog zrna, nego unutar kristalnog zrna često dolazi do pomicanja pora zajedno s granicama kristalnog zrna. Pomicanje pora kontrolirano je površinskom difuzijom. Proces površinske difuzije je znatno sporiji od pomicanja granica kristalnog zrna lokalnom preraspodjelom atoma, što dovodi do porasta kristalnog zrna [79].

4.2. Utjecaji na mehanizam sinteriranja

4.2.1. Oblik i raspodjela veličina čestica

Karakteristike čestica praha od kojih se proizvodi keramika kao što su oblik čestica, prosječna raspodjela veličina čestica kao i faktor aglomeracije imaju značajan utjecaj na proces sinteriranja. Na kinetiku rasta kristalnog zrna glavni utjecaj ima raspodjela veličina čestica. Ako je raspodjela široka, razlika u tlakovima između manjih i većih kristalnih zrna je velika što rezultira s ubrzanim rastom većih kristalnih zrna u odnosu na užu raspodjelu veličina čestica [82], [83].

4.2.2. Temperatura

Porast temperature ubrzava sve mehanizme sinteriranja. Kako aktivacijska energija, Q , nije ista za sve mehanizme difuzije doći će do relativnog odstupanja ubrzanja među mehanizmima. Općenito $Q_{\text{površina}} < Q_{\text{granice zrna}} < Q_{\text{volumen}}$ veća temperatura ubrzat će volumnu difuziju u odnosu na međupovršinsku difuziju. S promjenom temperature može doći i do promjene dominantnog mehanizma konsolidacije. Kako je rast kristalnog zrna kontroliran površinskom difuzijom, a proces konsolidacije volumnom difuzijom ili difuzijom duž granica kristalnog zrna, viša temperatura će rezultirati favoriziranjem procesa konsolidacije mikrostrukture u odnosu na rast kristalnog zrna [73].

4.2.3. Aditivi za sinteriranje

Na opisani mehanizam prijenosa tvari difuzijom na granicama kristalnog zrna može se ciljano utjecati dodatkom pasivirajućeg sloja, sekundarne faze. Materijali koji se dodaju keramičkom sirovcu poznatiji su pod nazivom aditivi za sinteriranje. Njihovim dodatkom izmjenjuju se kemijski procesi na granicama kristalnog zrna (mobilnost, difuznost atoma te površinska energija) pri čemu može doći do usporavanja/ubrzavanja procesa konsolidacije i/ili mehanizma rasta kristalnog zrna [84], [85]. Porast kristalnog zrna može se podijeliti u dvije glavne kategorije, tzv. normalni i abnormalni (prekomjerni) rast kristalnog zrna. Kod normalnog rasta zrna, oblik i veličina kristalnog zrna imaju usku raspodjelu unatoč blagom porastu srednjih aritmetičkih vrijednosti. U slučaju abnormalnog rasta kristalnog zrna, dolazi do prekomjernog rasta nekoliko većih kristalnih zrna na štetu manjih. Raspodjela veličina kristalnog zrna kod abnormalnog rasta kristalnog zrna ponekad može preći i u bimodalnu krivulju [71].

Najčešće korišteni aditiv za sinteriranje je magnezijev oksid (MgO) koji se primjenjuje prilikom proizvodnje aluminijske oksidne keramike [86], [87], [88]. Naime, prilikom sinteriranja aluminijske oksidne keramike dolazi do abnormalnog rasta kristalnog zrna koji se negativno odražava na mikrostrukturu sinteriranog materijala. Ovakvu mikrostrukturu odlikuje povećana poroznost, a time i manja relativna gustoća. Mehanizam djelovanja aditiva za sinteriranje na mikrostrukturu aluminijske oksidne keramike proučavan je intenzivno te se odvija u sljedećim koracima [89]:

- a) Dodani magnezijev oksid (MgO) prilikom sinteriranja reagira s aluminijskim oksidom (Al_2O_3) i nastaje sekundarna faza, magnezijev aluminat (MgAl_2O_4), koji se izlučuje na granicama kristalnog zrna te sprječava abnormalni porast kristalnog zrna.
- b) Izlučeni magnezijev aluminat na granicama kristalnog zrna smanjuje pokretljivost atoma na granicama kristalnog zrna te sprječava nastajanje zatvorenih pora.
- c) Prisutnost magnezijeva oksida u krutoj otopini ubrzava proces konsolidacije čime se ostvaruje kompaktna mikrostruktura prije pojave abnormalnog rasta zrna.
- d) Smanjuje kut kvašenja promjenom površinske energije na porama i granicama kristalnog zrna čime se povećava površina granice kristalnog zrna koja je u kontaktu s porama.
- e) Povećava mobilnost pora (veća površinska difuzija) čime se omogućuje kretanje pora duž granica zrna i izbjegava pojava abnormalnog rasta zrna.

Primjenom aditiva za sinteriranja mijenja se mobilnost na granicama kristalnog zrna, kako bi se pospješio proces konsolidacije, a u nekim slučajevima kontrolirala veličina kristalnog zrna u svrhu dobivanja željene mikrostrukture i traženih svojstava.

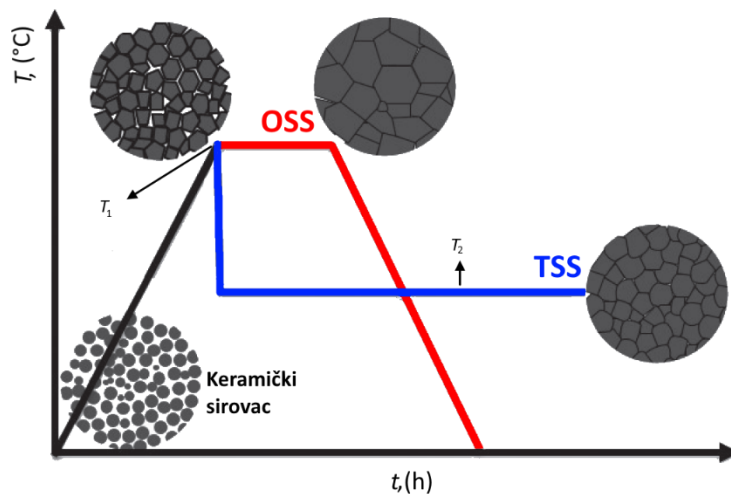
4.3. Postupci sinteriranja

Glavni nedostatak primjene konvencionalnog jednostupanjskog postupka sinteriranja (engl. *One-step sintering*, OSS) keramike je izotermno držanje keramičkog sirovca na visokim temperaturama, što ima za posljedicu znatni porast kristalnog zrna (vidjeti [sliku 4.6](#)). Kako bi se smanjio rast kristalnog zrna prilikom sinteriranja, mogu se primijeniti sljedeći nekonvencionalni postupci: dvostupanjsko sinteriranje, sinteriranje u električnom luku i hibridno mikrovalno sinteriranje za proizvodnju mikrostrukturiranih keramičkih materijala. Prvi od postupaka korištenih za postizanje željene mikrostrukture tijekom procesa sinteriranja objavljen je 1965. god. pod nazivom sinteriranje s reguliranim zagrijavanjem (engl. *Rate-controlled sintering*, RCS). Daljnja istraživanja i tehnološki napredak rezultirali su razvojem

teorijskih i empirijskih modela za dobivanje poboljšane mikrostrukture materijala što je u konačnici kulminiralo s razvojem tzv. nekonvencionalnih postupaka sinteriranja [90].

4.3.1. Dvostupanjski postupak sinteriranja

Dvostupanjski nekonvencionalni postupak sinteriranja (engl. *Two-step sintering*, TSS) razvijen je izmjenom klasičnog jednostupanjskog postupka sinteriranja [90]. Glavna izmjena kod dvostupanjskog postupka sinteriranja odnosi se na sprječavanje ubrzanog rasta kristalnog zrna do kojeg obično dolazi u završnoj fazi sinteriranja. Postupak podrazumijeva dva stupnja, u prvom stupnju sinteriranja keramički sirovac zagrije se na vršnu temperaturu, T_1 , uobičajeno bez zadržavanja ili uz kratkotrajno zadržavanje pri čemu materijal postiže tzv. kritičnu gustoću ($> 75\%$ teorijske vrijednosti gustoće). Potom se u drugom stupnju temperatura naglo spušta do $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ od vršne temperature i drži na tzv. temperaturi drugog stupnja, T_2 , na kojoj se postiže maksimalna gustoća sinteriranog materijala odvijanjem procesa konsolidacije bez porasta kristalnog zrna [91]. Na ovaj način postiže se poboljšanje mikrostrukture, a time posljedično i upotrebnih svojstava [92]. Opisani postupak može se uspješno primijeniti za mnoge keramičke materijale čime se dobiva keramika poboljšanih svojstava [91], [93], [94].



Slika 4.6 Dijagram jednostupanjskog (OSS) i dvostupanjskog (TSS) postupka sinteriranja [95].

Tijekom dvostupanjskog postupka sinteriranja glavni utjecaj na proces konsolidacije keramičkih čestica imaju mehanizmi prijenosa tvari, poput prijenosa tvari duž granice kristalnih zrna (engl. *Grain boundary migration*) i difuzija na granicama kristalnog zrna (engl. *Grain boundary diffusion*). Na slici 4.6 prikazan je dijagram postupka konvencionalnog jednostupanjskog te nekonvencionalnog dvostupanjskog postupka sinteriranja uz shematski

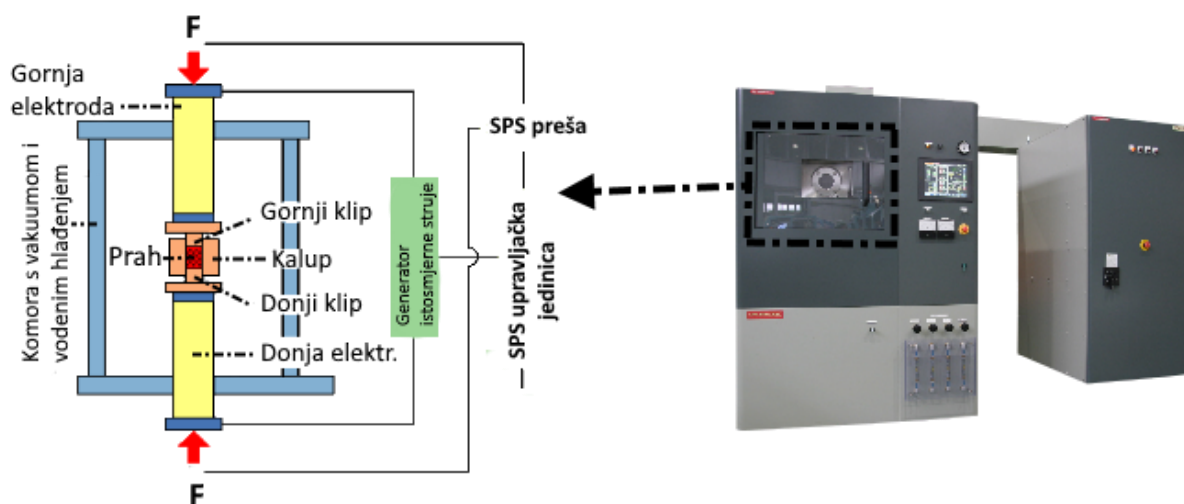
prikaz nastupajućih mikrostrukturnih promjena. Prvi stupanj sinteriranja jednak je za oba postupka te se proces konsolidacije u prvom stupnju postupka sinteriranja odvija na način opisan u poglavlju 4.1. Razlika nastaje u završnom stadiju sinteriranja. Naime, za razliku od jednostupanjskog postupka gdje zbog prijenosa tvari duž granica kristalnog zrna dolazi do porasta kristalnog zrna kod dvostupanjskog postupka sinteriranja navedena pojava izbjegnuta je naglim smanjenjem temperature na vrijednost, T_2 , tzv. temperaturu drugog stupnja. Navedeno uzrokuje usporavanje mehanizma prijenosa tvari duž granica kristalnog zrna te se daljnja konsolidacija keramičkih čestica odvija samo mehanizmom difuzije, tj. bez pojave prekomjernog rasta kristalnih zrna u mikrostrukтури sinteriranog materijala. Važno je napomenuti da na kraju prvog stupnja, dvostupanjskog postupka sinteriranja, mora biti postignuta tzv. kritična gustoća kako bi proces konsolidacije bio aktivan i u završnom stupnju sinteriranja. Postignute vrijednosti kritične gustoće rezultiraju s nastankom nestabilnih pora u mikrostrukтури materijala koje se zatvaraju u drugom stupnju sinteriranja. Zaostale pore zatvaraju se mehanizmom difuzije (smanjeni prijenos tvari duž granica kristalnog zrna), stoga se sinterirani materijal dodatno konsolidira uz ograničeni porast kristalnih zrna. Vrijednost kritične gustoće, koju je potrebno ostvariti na kraju prvog stupnja sinteriranja, ovisi o vrsti sinteriranog materijala te su zabilježene literaturne vrijednosti poput 73 % teorijske gustoće za barijev titanat (BaTiO_3) i 75 % za itrijev oksid (Y_2O_3) [95].

Postupak dvostupanjskog sinteriranja keramika na bazi Al_2O_3 je dosta proučavan pri čemu je primijećeno kako uspješnost postupka ovisi o veličini čestica Al_2O_3 praha, veličini pora u sirovcu te o uvjetima samoga sinteriranja poput brzine zagrijavanja i hlađenja, o temperaturi prvog stupnja T_1 , temperaturi drugog stupnja T_2 , vremenu držanja i atmosferi sinteriranja [42], [96], [97], [98]. Također je opaženo da dodavanjem aditiva keramici na bazi Al_2O_3 dolazi do ograničavanja rasta kristalnog zrna [99]. Provedbom dvostupanjskoga postupka sinteriranja mogu se ostvariti mikrostrukture s manjom srednjom vrijednošću veličine kristalnog zrna te užom raspodjelom veličina kristalnog zrna u odnosu na mikrostrukтуру dobivenu nakon konvencionalnog (jednostupanjskog) postupka sinteriranja. Postignuta jednolična sitnozrnata mikrostrukтура dovodi do porasta mehaničkih svojstava poput veće tvrdoće, lomne žilavosti i otpornosti na trošenje [95].

4.3.2. Sinteriranje u električnom luku

Sinteriranje u električnom luku (engl. *Spark plasma sintering*, SPS) je nekonvencionalni postupak sinteriranja gdje se materijal u praškastom stanju podvrgava zagrijavanju uz primjenu jednoosnog prešanja.

Osnovna konfiguracija uobičajenog SPS-sustava prikazana je slikom 4.7. Sustav se sastoji iz više funkcionalnih jedinica. U osnovnoj jedinici nalazi se jednoosna okomita klipna preša s ugrađenim specijalnim ionizirajućim mehanizmom s vodenim hlađenjem, vakuumska komora s vodenim hlađenjem, upravljačka jedinica atmosfere u komori, upravljačka jedinica vakuuma, generator pulsirajuće istosmjerne struje te SPS-upravljačka jedinica. Određena količina praha doda se u grafitni kalup koji se postavi u komoru vertikalne jednoosne preše. Pokretanjem programa za sinteriranje primjenjuje se prešanje praha u grafitnom kalupu i propušta pulsirajuća istosmjerna struja kroz elektrode između grafitnog kalupa. Prolaskom pulsirajuće istosmjerne struje kroz grafitni kalup pod tlakom dolazi do brzog porasta temperature unutar sinteriranog praha te se u kratkom periodu dobivaju visokokvalitetni sinterirani materijali. Cjelokupni postupak sinteriranja, uključujući vrijeme zagrijavanja i držanja na željenoj temperaturi, traje 5 min – 20 min [100].



Slika 4.7 Realni prikaz SPS-uređaja sa shematskim prikazom komore [100].

Mehanizam SPS-sinteriranja objašnjava se preko dva glavna fenomena kao što su pojava električnih izboja tijekom sinteriranja te Jouelovog zagrijavanja. Visoke brzine zagrijavanja moguće su zbog Jouelovog zagrijavanja koje ima dominantnu ulogu u procesu konsolidacije keramičkog praha, pri čemu se izbjegavaju mehanizmi poput površinske difuzije koji dovode do rasta kristalnih zrna pri nižim temperaturama sinteriranja. Djelovanje tlaka utječe pozitivno

na postupak sinteriranja jer uzrokuje preraspodjelu keramičkih čestica. Navedeno rezultira postizanjem vrijednosti blizu teoretske gustoće sinteriranog materijala pri nižoj temperaturi sinteriranja u usporedbi s konvencionalnim postupcima sinteriranja. Prijenos topline je vrlo učinkovit jer grafitni kalup izvrsno prenosi toplinu te djeluje kao svojevrsni grijaći element. Toplina se prenosi, a u nekim slučajevima i nastaje unutar keramičkog otpreska ili zelenog sirovca, za razliku od konvencionalnog vrućeg prešanja, gdje je toplina osigurana samo vanjskim grijačem. Utjecaj pulsirajuće struje na postupak sinteriranja ovisi i o prirodi materijala te se prijenos mase tvari može prikazati jednadžbom (4.10):

$$J_i = -\frac{D_i C_i}{RT} \left[\frac{RT \partial \ln C_i}{\partial x} + F z^* E_{el.} \right] \quad (4.10)$$

pri čemu je maseni protok materijala koji se sinterira, J_i , koeficijent difuzije materijala, D_i , koncentracija difundirajuće tvari, C_i , Faradayova konstanta, F , naboj difundirajuće tvari, z^* , jakost električnog polja, $E_{el.}$, plinska konstanta, R i apsolutna temperatura, T [101].

Dosadašnja istraživanja sinteriranja aluminijske oksidne keramike primjenom postupka sinteriranja u električnom luku, pokazala su pozitivan učinak na postignuta svojstva. Ovaj postupak omogućio je pripremu nanostrukturirane keramike s poboljšanim piezoelektričnim [102], termoelektričkim [103], optičkim ili biomedicinskim svojstvima [104]. Istraživači su ustanovili ovisnost brzine zagrijavanja prilikom sinteriranja o veličini kristalnog zrna te postignutoj gustoći materijala. Primjenom velikih brzina zagrijavanja ($50 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ do $350 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) ostvaruje se pozitivan učinak na postignutu gustoću, dok daljnjim povećanjem brzine zagrijavanja dolazi do suprotnog učinka te se gustoća sinteriranog materijala smanjuje. Također, u navedenom rasponu brzine zagrijavanja dolazi i do promjena u srednjoj veličini kristalnog zrna. Srednja veličina kristalnog zrna smanjuje se s većim brzinama zagrijavanja tijekom provedbe sinteriranja u električnom luku [105]. Pojedine studije pokazale su izostanak električnih izboja u značajnom broju tijekom sinteriranja aluminijske oksidne keramike. Navedeno se može pripisati činjenici niske električne provodnosti aluminijskog oksida. Pojava električnih izboja, kod materijala s visokom električnom provodnošću, ovisna je o primijenjenom tlaku i programu sinteriranja. Navedeni faktori djeluju na ostvarivanje kontakta čestica keramičkog praha, pri čemu se povećava vjerojatnost pojave električnih izboja. Daljnjim postupkom sinteriranja dolazi do konsolidacije čestica keramičkog praha i povećanja površine u međusobnom kontaktu čime se vjerojatnost električnih izboja smanjuje [106], [107]. Zbog brojnih prednosti kao što su kratko trajanje postupka sinteriranja, mogućnost postizanja velikih brzina zagrijavanja, visoke ponovljivosti, sigurnosti te pouzdanosti SPS-

postupka, postoji veliki potencijal u sinteriranju keramičkih prahova s nanoveličinom čestica i dobivanja nanostrukture bez pojave okrupnjavanja (rasta kristalnog zrna) do kojeg uobičajeno dolazi prilikom konsolidacije keramičkog praha [108].

4.3.3. Mikrovalno sinteriranje

Postupak mikrovalnog sinteriranja (engl. *Microwave sintering*, MS) keramičkih materijala jedan je od najzahtjevnijih postupaka sinteriranja. Postupak sinteriranja često uključuje neke ili sve od sljedećih uvjeta: visoka temperatura, velika brzina zagrijavanja i ujednačeno raspodijeljena temperatura u komori za sinteriranje. Konvencionalni postupak sinteriranja obuhvaća pripravu mase za oblikovanje sirovca, potom slijedi oblikovanje sirovca, nakon čega slijedi sinteriranje neizravnim zagrijavanjem sirovca u vatrostalnoj električnoj peći, indukcijskoj peći ili peći na fosilna goriva. Ove peći koriste veliki broj skupih grijaćih elemenata, vatrostalnih materijala te troše više goriva, električne energije kako bi postigle i održale visoke temperature dulji vremenski period [109].

Temeljna razlika između mikrovalnog sinteriranja i konvencionalnog sinteriranja je u mehanizmu zagrijavanja. Kod konvencionalnog sinteriranja toplina se stvara grijaćim elementima i prenosi do uzoraka radijacijom, kondukcijom i konvekcijom. Kod mikrovalnog sinteriranja materijal sam apsorbira mikrovalnu energiju i potom je u unutrašnjosti transformira u toplinu [109], [110]. Mikrovalni postupak sinteriranja je široko prihvaćen jer nudi prednosti kao što su poboljšanje difuzijskih procesa, smanjenu potrošnju energije i procesnih troškova, velike brzine zagrijavanja, značajno smanjenje vremena sinteriranja, niže temperature sinteriranja te bolja fizikalna i mehanička svojstva [111], [112], [113].

Prilikom provedbe mikrovalnog sinteriranja u upotrebi se mogu pronaći izvedbe peći s frekvencijama od 915 MHz te 2,45 GHz. Unatoč manjoj učinkovitosti pretvorbe električne energije, potonje su zastupljenije na tržištu [114]. Nastali mikrovalovi međudjeluju sa sinteriranim materijalom. Djelovanje mikrovalova može se opisati preko polarizacije, P nastale uslijed polarizacije dielektrika, tj. materijala koji se sinterira. Parametar polarizacije, P je važan jer o njemu ovisi jednolikost volumnog zagrijavanja materijala. Volumna apsorpcija mikrovalova kroz materijal može se izraziti, prosječnom polarizacijom, P , kako slijedi [109]:

$$P = \sigma |E_H|^2 = 2 \pi f \varepsilon_0 \varepsilon_{\text{djelatna}}'' |E_H|^2 = 2 \pi f \varepsilon_0 \varepsilon_r'' \tan \delta |E_H|^2 \quad (4.11)$$

pri čemu se $\tan \delta$ naziva faktor dielektričnih gubitaka koji iskazuje sposobnost materijala da se polarizira, a time i zagrijava. Drugim riječima, faktor gubitka je mjera sposobnosti materijala

da pretvori energiju mikrovalova u toplinu, dok dielektrična konstanta, ϵ_r , predstavlja električnu propusnost materijala. Porast temperature sinteriranog materijala zbog djelovanja mikrovalova može se iskazati jednadžbom (4.12) [109]:

$$\frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{2 \pi f \epsilon_0 \epsilon''_{\text{djelatna}} |E_H|^2}{\rho c_p} \quad (4.12)$$

pri čemu je temperatura, T , vrijeme, t , frekvencija djelujućeg elektromagnetskog polja, f , električna konstanta, tj. dielektričnost vakuum, ϵ_0 , djelatna komponenta kompleksne dielektričnosti, ϵ'' , jakost električnog polja, E_H , gustoća materijala, ρ , specifični toplinski kapacitet kod stalnoga tlaka, c_p .

Općenito pri višim frekvencijama djelujućeg elektromagnetskog polja i većim dielektričnim vrijednostima dielektrika dolazi do pojave površinskog zagrijavanja, dok pri nižim frekvencijama i manjim dielektričnim vrijednostima dielektrika dolazi do zagrijavanja kroz volumen sinteriranog materijala. Materijali s velikom vrijednosti, ϵ'' , bolje apsorbiraju mikrovalnu energiju i pretvaraju je u toplinu, koja omogućuje velike brzine zagrijavanja materijala prilikom sinteriranja. S obzirom na nisku vrijednost ϵ'' za aluminijev oksid, koriste se alternativna rješenja [115]. U sljedećem poglavlju opisani su načini, kojima se može potaknuti apsorpcija mikrovalova tijekom mikrovalnog sinteriranja keramičkih sirovaca Al_2O_3 .

4.3.3.1. Hibridno mikrovalno sinteriranje

Različiti materijali različito apsorbiraju mikrovalove. Svojstvo slabog apsorbiranja mikrovalova karakteristično je za neke keramičke materijale, među kojima je i aluminijeva oksidna keramika (Al_2O_3). Također, tijekom mikrovalnog sinteriranja ovakvih keramičkih materijala dolazi do pojave prekomjernog zagrijavanja čime se narušavaju upotrebna svojstva sinteriranog materijala [110], [116], [117]. Međutim, navedeni nedostaci mogu se riješiti primjenom tzv. hibridnog mikrovalnog sinteriranja. Kod ovog postupka se kombinira izravno mikrovalno zagrijavanje s tradicionalnim grijaćim elementima preko kojih se odvija klasično zagrijavanje materijala tijekom sinteriranja. Na ovaj način se keramički uzorak s niskom vrijednošću dielektričnog gubitka može zagrijati do određene temperature, pri kojoj dolazi do značajnijeg djelovanja mikrovalova na sinterirani materijal, odnosno apsorbiranja mikrovalova. Također se primjenjuju i izvedbe s tzv. susceptrom. Susceptor je materijal koji ima veliki faktor dielektričnog gubitka pri niskim temperaturama sinteriranja keramičkog materijala. Pri navedenim uvjetima susceptor apsorbira mikrovalnu energiju i posljedično se zagrijava. Zagrijani susceptor pri visokim temperaturama sinteriranja prenosi toplinu na

materijal konvencionalnim načinom zagrijavanja čime je omogućeno mikrovalno sinteriranje materijala s velikim faktorom dielektričnog gubitka pri visokim temperaturama. Hibridnim zagrijavanjem dodatno se smanjuje temperaturni gradijent, koji je prisutan između površine i jezgre materijala koji se sinterira. Stoga se hibridno mikrovalno zagrijavanje koristi za sinteriranje keramičkih materijala na bazi aluminijske oksida čime se postižu bolja mikrostrukturalna svojstva, a time i upotrebna svojstva [118], [119], [120].

Mikrovalno sinteriranje aluminijske oksidne keramike privuklo je veliki interes istraživača. Provedena su brojna istraživanja utjecaja mikrovalnog sinteriranja u usporedbi s konvencionalnim sinteriranjem. Mehanizam mikrovalnog sinteriranja keramike na bazi aluminijske oksida još nije u potpunosti objašnjen. Prema razvijenom modelu [121], međudjelovanje polariziranih molekula sinteriranog materijala i samog magnetskog polja rezultira usmjeravanjem prijenosa tvari od većih keramičkih čestica prema manjim. Time se postiže karakteristična ujednačena mikrostruktura nakon provedbe mikrovalnog sinteriranja. Ustanovljeni su pozitivni utjecaji na mikrostrukturu, ostvarene su zadovoljavajuće gustoće materijala uz mali porast kristalnog zrna [113]. Također je primijećeno kako proces konsolidacije keramičkog sirovca počinje pri nižoj temperaturi kod mikrovalnog sinteriranja, nego kod konvencionalnog sinteriranja. Navedeni utjecaj nestaje u daljnjim stupnjevima sinteriranja [112]. Istraživanjem mikrovalnog i konvencionalnog sinteriranja komercijalnog aluminijske oksida visoke čistoće (99,97 %) ustanovljen je pozitivan mikrovalni efekt. Ostvarene su veće gustoće za temperature sinteriranja od 1300 °C u usporedbi s gustoćama postignutim primjenom konvencionalnog sinteriranja. Daljnjim porastom temperature sinteriranja razlika ostvarenih gustoća s obzirom na primijenjeni postupak sinteriranja nestaje [122]. Primijećen je i utjecaj faznog sastava praha aluminijske oksida na postignute gustoće primjenom mikrovalnog sinteriranja. Naime, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ je dosta aktivnija faza u odnosu na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ te je utjecaj mikrovalova na konsolidaciju keramičkog sirovca izraženiji [123], [124]. Utjecaj mikrovalnog sinteriranja proučavan je i za kompozitne materijale na bazi aluminijske oksida. Primjena mikrovalnog sinteriranja pokazala se uspješnom te su ostvarena određena poboljšanja mehaničkih svojstava ovisno o dodanom materijalu [125]. Tako je za maseni dodatak od 5 % cirkonijske oksida (ZrO_2) ostvareno povećanje lomne žilavosti [118], a za dodatak silicijske karbida (SiC) do 10 % postignuto je povećanje tvrdoće sinteriranog materijala [126].

5. MEHANIČKA SVOJSTVA ALUMINIJEVE OKSIDNE KERAMIKE

Svojstva tehničke keramike ovise o sastavu, načinu pripreme sirovine, oblikovanju keramičkog sirovca i postupku sinteriranja. Ova skupinu materijala odlikuje se svojstvima poput: velike tvrdoće i čvrstoće, toplinske otpornosti, kemijske otpornosti, tribološke otpornosti, zadovoljavajućih električno izolacijskih svojstava i relativno niske gustoće. Toplinska otpornost odnosi se na stabilnost oblika pri visokim temperaturama, dok svojstvo kemijske otpornosti predstavlja visoku korozijsku postojanost i otpornost na atmosferilije [55], [127].

Aluminijev oksid (Al_2O_3) je najvažniji materijal iz grupe oksidne keramike sa širokom primjenom u raznovrsnim područjima. U pravilu se koristi kao sinterirani keramički materijal s rasponom udjela Al_2O_3 od 80 % do 99 %. Ovisno o proizvodnoj recepturi mikrostruktura keramike na bazi Al_2O_3 može se značajno razlikovati, a time i svojstva dobivenog materijala. Materijali na bazi aluminijeve oksidne keramike pronašli su primjenu u brojnim područjima zbog gore navedenih svojstva te dobrog omjera cijene i kvalitete. Neka od raznovrsnih područja primjene uključuju: elektrotehniku kao izolacijski dijelovi, strojogradnju kao dijelovi otporni na trošenje, industriju sanitarija za proizvodnju brtvenih elemenata, medicinu kao implantati, kemijsku industriju za izradu dijelova izloženih agresivnom djelovanju para i taljevina; kao filtri, sapnice plamenika i sl. [55].

Ključna svojstva Al_2O_3 keramike mogu se razvrstati na mehanička, električna, toplinska i biološka svojstva, no ne smiju izostaviti ni proizvodne prednosti. Poželjna mehanička svojstva koja posjeduje keramika na bazi Al_2O_3 su velika tvrdoća i otpornost na trošenje kao i velika tlačna čvrstoća pri visokim temperaturama. Od električnih svojstava ističu se izolacijska svojstva i dielektrična svojstva (vrlo niska tangenta dielektričnih gubitaka sve do frekvencijskog područja u GHz). Kod toplinskih svojstava važno je istaknuti postojanost na visokim temperaturama. Biološka svojstva podrazumijevaju izvrsnu biokompatibilnost. Prednosti tijekom industrijske proizvodnje su niski troškovi proizvodnje (odnos cijene polazne sirovine i konačnog proizvoda), mogućnost sinteriranja na zraku bez prešanja pri čemu se ostvaruju visoke gustoće, dodavanjem aditiva za sinteriranje može se značajno smanjiti veličina kristalnog zrna i temperatura sinteriranja [55], [127].

Kao što je već navedeno, ovisno o proizvodnoj recepturi, mikrostruktura aluminijeve oksidne keramike može se značajno razlikovati, a time i svojstva dobivenog materijala. Glavni utjecaj na dobivena svojstva imaju čistoća polaznog keramičkog praha, ostvarena veličina kristalnog zrna nakon sinteriranja i gustoća (vidjeti [tablicu 5.1](#)) [127].

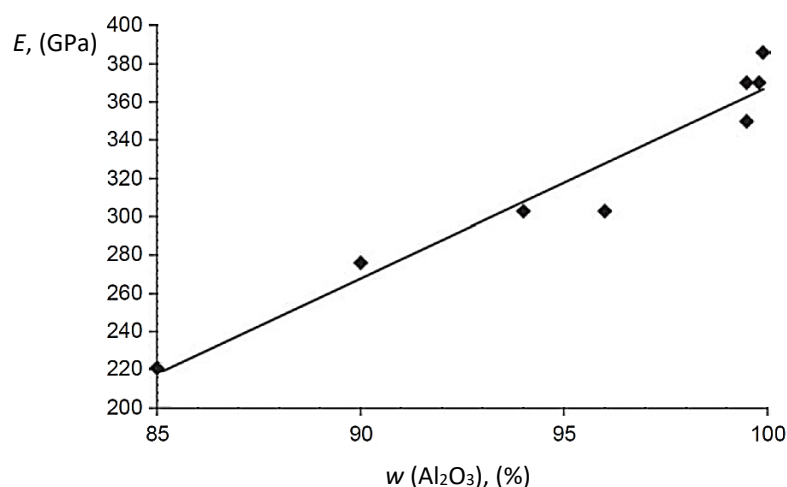
Tablica 5.1 Tablični prikaz mehaničkih svojstava keramike na bazi aluminijskog oksida s različitim masenim udjelima polaznog praha aluminijskog oksida te keramike aluminijskog oksida ojačane s cirkonijskim oksidom (engl. *Zirconia toughened alumina*, ZTA) [127].

	Ispitivanje	AD85	AD90	AD94	AD96	FG995	AD995	AD998	PP99.99	ZTA*
Čistoća (%)	N/A	85	90	94	96	99,5	99,5	99,8	99,9	80
Gustoća, ρ (g·cm ⁻³)	ASTM-C20	3,42	3,6	3,7	3,72	3,8	3,9	3,92	3,92	4,01
Veličina zrna (μ m)	Mikroskopiranje (prozirni rez)	6	4	12	6	6	6	6	3	2
Youngov modul elastičnosti, E (GPa)	ASTM-C848	221	276	303	303	350	370	370	386	360
Tvrdoća, $HK1$ (GPa)	ASTM C849-88	9,4	10,4	11,5	11,5	13,7	14,1	14,1	14,5	14,4
Svojna čvrstoća, R_s (MPa)	ASTM-F417	296	338	352	358	375	379	375	400	450
Vlačna čvrstoća, R_m (MPa)	ASTM Test 4	155	221	193	221	248	262	248	283	290
Tlačna čvrstoća, R_t (MPa)	ASTM-C773	1930	2482	2103	2068	2500	2600	2500	2700	2900
Lomna žilavost, K_{Ic} (MPa·m ^{1/2})	ASTM-C1421	3,5	3,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	5,5
Poissonov omjer, ν	ASTM-C848	0,22	0,22	0,21	0,21	0,22	0,22	0,22	0,22	0,23

* 80 % Al₂O₃ i 20 % ZrO₂

5.1. Youngov modul elastičnosti

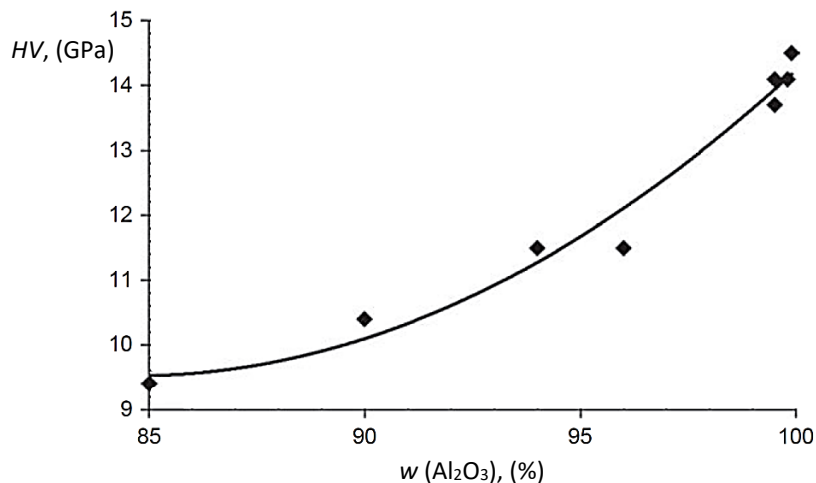
Youngov modul elastičnosti aluminijske oksidne keramike je velik ([tablica 5.1](#)) u odnosu na druge oksidne keramike. Modul elastičnosti keramika na bazi tetragonalnog cirkonijskog oksida je 210 GPa, a porculana tek 104 GPa. Međutim, karbidi imaju veći modul elastičnosti. Visoko čisti silicijski karbid ima vrijednost modula elastičnosti jednaku 460 GPa, dok volframov karbid ima 627 GPa. Ovisnost vrijednosti modula elastičnosti o čistoći aluminijske oksidne keramike predložena je [slikom 5.1](#) [127].



Slika 5.1 Ovisnost Youngova modula elastičnosti za aluminijsku oksidnu keramiku o čistoći Al_2O_3 [127].

5.2. Tvrdća

Tvrdoća aluminijske oksidne keramike je najvažnije svojstvo u industrijskoj primjeni. Uz tvrdoću se veže i otpornost na trošenje materijala premda tu značajan utjecaj ima svojstvo žilavosti te brojna druga svojstva. Aluminijska oksidna keramika je najtvrdja vrsta oksidne keramike te se vrlo često koristi u obliku prevlaka na komponentama, kojima se želi povećati otpornost trošenju. Pri niskim vrijednostima opterećenja, izmjerena tvrdoća može sežuati do 20 GPa pa čak i više. Mjerena mikrotvrdoća ovisi o primijenjenom opterećenju do određene granice. Što je veće primijenjeno opterećenje to je mjerena tvrdoća manja. Opće prihvaćena vrijednost Vickersove mikrotvrdoće za čistu aluminijsku oksidnu keramiku iznosu oko 15 GPa ([slika 5.2](#)).



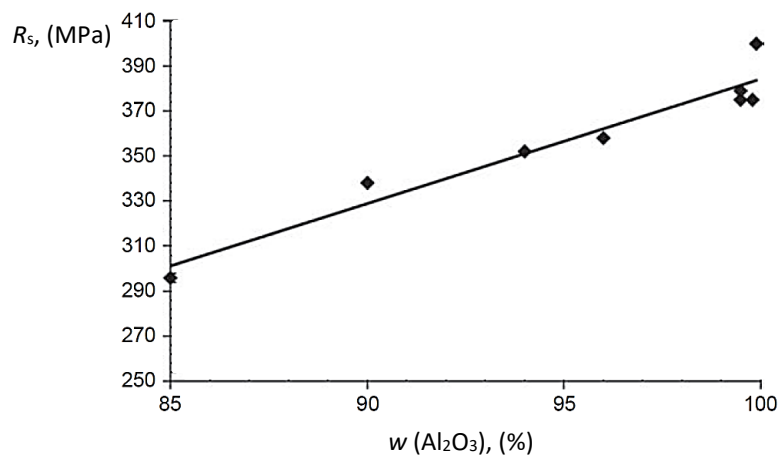
Slika 5.2 Ovisnost tvrdoće aluminijske oksidne keramike o čistoći Al₂O₃ [127].

5.3. Čvrstoća

Čvrstoća je mehaničko svojstvo materijala da pruža otpor djelovanju sile, odnosno sposobnost materijala da podnese naprezanje pri najvećoj sili. Čvrstoća krhkih materijala odgovara lomnoj čvrstoći i predstavlja naprezanje pri najvećoj sili koje rezultira lomom. Vrijednosti čvrstoće keramičkih materijala variraju ovisno o sastavu materijala, veličini kristalnog zrna, dodanim primjesama te o uvjetima i postupcima proizvodnje. Kod tehničke keramike u pravilu se određuju sljedeće vrste čvrstoće:

- 1) savojna čvrstoća (R_s)
- 2) vlačna čvrstoća (R_m)
- 3) tlačna čvrstoća (R_t).

Za određivanje čvrstoće keramičkih materijala kao standardna čvrstoća određuje se savojna čvrstoća (slika 5.3).



Slika 5.3 Ovisnost savojne čvrstoće o čistoći Al₂O₃ [127].

Parametar vlačne čvrstoće kao karakteristika keramičkih materijala je zanemariv. Keramički materijali su izrazito krhki materijali, tj. vrijednost vlačnog naprezanja pri kojem dolazi do loma materijala je izrazito niska. Uz to, mjerene vrijednosti čvrstoće su nepredvidljive te nisu nužno pokazatelj ponašanja u upotrebi (eksploataciji). Npr. pogrešno određene visoke vrijednosti čvrstoće mogu navesti na krive zaključke o stvarnim svojstvima ispitivanog materijala [127].

Kako bi se izbjegli problemi vezani uz nepredvidljivost i neponovljivost mjerenih vrijednosti čvrstoće, primjenjuje se Weibullova raspodjela koja kvantitativno opisuje raspršenost mjerenih vrijednosti čvrstoće preko Weibullova modula (m_w). Weibullova raspodjela zasniva se na teorijskom konceptu otkazivanja funkcije najslabijeg člana kako bi se matematički objasnilo rasipanje mjerene čvrstoće keramičkih materijala. Nažalost, većina proizvodnih inženjera koristi standardnu devijaciju pri tumačenju ispitnih rezultata te zanemaruju primijeniti Weibullovu raspodjelu. Funkcija Weibullove raspodjele prikazana je jednačbom 5.1. Nakon određivanja parametara raspodjele dobiva se korelacija između opterećenja (naprezanja) i vjerojatnosti loma keramičkog materijala. Što je Weibullov modul (m_w) veći, materijal je homogeniji i krivulja razdiobe rasipanja je uža, odnosno pogreške su raspodijeljene po cijelom volumenu materijala vrlo ravnomjerno. Uobičajene vrijednosti Weibullova modula kod keramičkih materijala kreću se u rasponu od 10 do 20 [55], [128], [129].

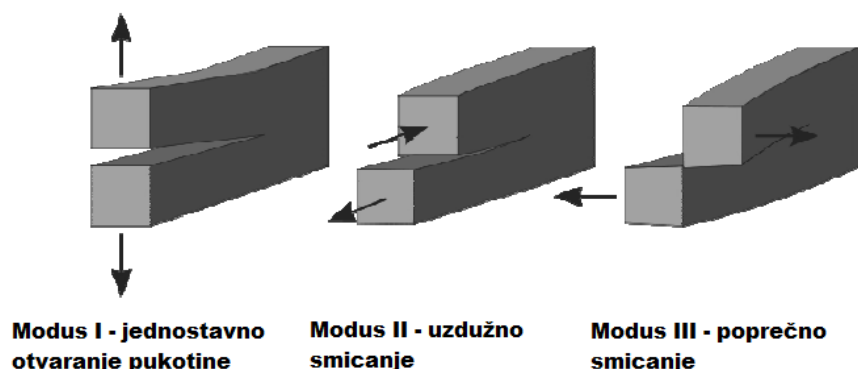
$$F_p = 1 - e^{\left\{ - \left(\frac{\sigma - \sigma_u}{\sigma_0} \right)^{m_w} \right\}} \quad (5.1)$$

F_p – vjerojatnost otkazivanja, σ – naprezanje, σ_u – minimalna čvrstoća, m_w – Weibullov modul, σ_0 – parametar položaja Weibullove raspodjele, čvrstoća pri 63,2 %-tnoj vjerojatnosti otkazivanja.

5.4. Lomna žilavost

Lomna žilavost je mjera otpora materijala širenju pukotina, tj. količina rada (energije) koju je potrebno uložiti da bi se u materijalu širile postojeće i nastale nove pukotine koje u konačnici uzrokuju lom materijala. Lomna žilavost keramičkih materijala predstavlja ograničavajući faktor prilikom njihove uporabe. Zbog toga se radi na poboljšanju ovoga svojstva čime bi se proširila primjena keramičkih materijala. Na temelju mehanike loma, određuje se kritični faktor intenziteta naprezanja, K_{Ic} (lomna žilavost) materijala bez obzira na prirodu materijala. Ukupna koncentracija naprezanja oko pukotine kontrolirana je parametrom faktora intenziteta naprezanja, K , kojim se kvantitativno opisuje područje naprezanja i deformacije pri vrhu nastale

pukotine. S obzirom na moguće načine otvaranja mikropukotina (vidjeti [sliku 5.4](#)), razlikuju se sljedeći faktori intenziteta naprezanja K_I , K_{II} i K_{III} [130], [131].



Slika 5.4 Načini otvaranja pukotine [130].

Način otvaranja pukotine I (slika 5.4, lijevo) ima najveći utjecaj na lom krhkih materijala poput keramike jer pukotine nastaju pod djelovanjem vlačnog ili savojnog opterećenja.

Izraz (5.2) primjenjuje se kod načina otvaranja pukotine I. Kritična vrijednost faktora intenziteta naprezanja K_{Ic} za način I (stanje ravninske deformacije) naziva se lomna žilavost i predstavlja mehaničko svojstvo koje predočava žilavost čvrstih, tvrdih, ali krhkih materijala. Za opis konačnih dimenzija ispitnog tijela i geometrije pukotine uvodi se korekcijski faktor (f) prema tome općeniti izraz za faktor intenziteta naprezanja za način otvaranja pukotine I poprima sljedeći oblik [132]:

$$K_I = \sigma_n (a \pi)^{\frac{1}{2}} f \quad (5.2)$$

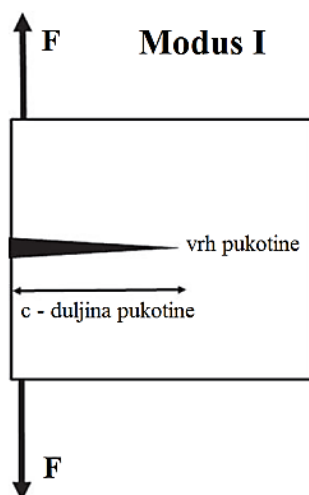
gdje je:

K_I – faktor intenziteta naprezanja za način otvaranja pukotine I

σ_n – nazivno naprezanje

a – polovina duljine pukotine

f – korekcijski faktor.



Slika 5.5 Način otvaranja pukotine I koji nastaje prilikom ispitivanja lomne žilavosti K_{Ic} keramičkog materijala [127].

Žilavost keramičkih materijala opisuje se pomoću veličine lomne žilavosti K_{Ic} koja se iskazuje najčešće u jedinici $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$. Lomna žilavost je definirana kao kritična vrijednost faktora intenziteta naprezanja na vrhu pukotine koja dovodi do njenog nestabilnog širenja u uvjetima jednostavnog otvaranja (modus I-vidjeti [sliku 5.5](#)). Odnos između energije loma Γ_i (J m^{-2}) utrošene na lom ispitnog uzorka (udarni rad loma) i lomne žilavosti K_{Ic} definiran je sljedećim izrazom [127]:

$$K_{Ic} = \left(\frac{2E \Gamma_i}{1 - \nu^2} \right)^{1/2} \quad (5.3)$$

pri čemu je Youngov modul elastičnosti, E i Poissonov omjer, ν .

Vrijednost lomne žilavosti K_{Ic} keramike na bazi aluminijske oksida kreće se oko $4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ te u najvećem broju slučajeva ispunjava zahtjeve konkretnih primjena, npr. za balističku zaštitu.

5.4.1. Metode određivanja lomne žilavosti tehničke keramike

Određivanje lomne žilavosti keramičkih materijala jedno je od najproblematičnijih u području karakterizacije keramičkih materijala s preko 30 predloženih načina ispitivanja te brojnih predloženih izmjena već postojećih metoda ispitivanja. Ovisno o metodi ispitivanja lomne žilavosti koriste se izrazi lomna žilavost pri ravninskom stanju deformacije K_{Ic} (engl. *Plane strain fracture toughness*), energija deformiranja, tj. rada po jedinici lomne površine G_{Ic} (engl. *Strain energy release rate*) te indentacijske metode određivanja lomne žilavosti (engl. *Indentation fracture toughness*) [130], [133].

Postupak mjerenja lomne žilavosti temelji se na konceptu linearno-elastične mehanike loma (LEML) te obuhvaća tri stadija: nastanak pukotina u ispitnom uzorku, bilježenje vrijednosti naprezanja i duljine pukotine. U vrlo rijetkim slučajevima kod nekih keramičkih materijala dolazi do porasta lomne žilavosti s povećanjem duljine pukotine pri konstantnom širenju pukotine. Do pojave porasta lomne žilavosti može doći iz nekoliko razloga. Jedan od njih je djelovanje trenja uz vrhove granica pukotine koje može uzrokovati tzv. efekt premoštenja (engl. *Bridging effect*). Žilavost materijala nastoji se povećati dodavanjem vlakana, štapića ili čestica čime se sprječava širenje pukotine kroz materijal. Nadalje s povećanjem duljine pukotine troši se energija, tj. ulaže se rad npr. na grananje pukotine i slično do konačnog loma ispitnog materijala. Fazne pretvorbe keramičkih materijala također utječu na poželjni porast lomne žilavosti što je karakteristično za kompozitnu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ keramiku [133], [134], [135].

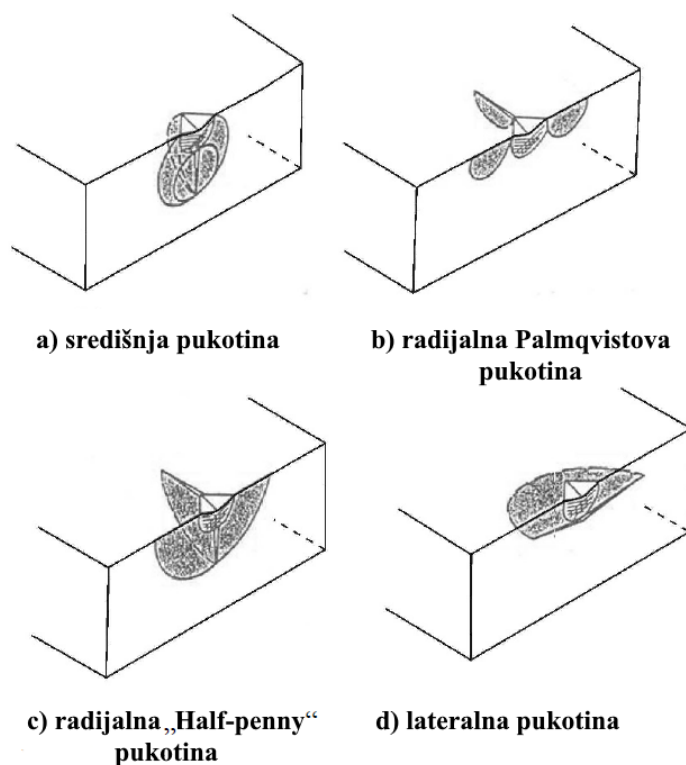
Postupak ispitivanja lomne žilavosti u pravilu zahtjeva ispitne uzorke koji već posjeduju mikropukotinu, koja se može prouzrokovati umorom materijala. Dostupne su metode ispitivanja lomne žilavosti na jednostrano zarezanoj epruveti s mikropukotinom (engl. *Single edge precracked beam*, SEPB) [136], [137] i metoda ispitivanja lomne žilavosti na epruveti sa Chevron usmjerenim urezom (engl. *Chevron notch beam*, CNB) [138]. Također je poznata i metoda ispitivanja lomne žilavosti na epruveti s utorom (engl. *Single edge notched beam*, SENB), ali na rezultate može utjecati radijus vrha utora (zareza). Stoga je uveden postupak konusnog rezanja dijamantnom pilom čime se urezuje oštar radijus vrha utora. Ovaj postupak je rezultirao pripremom jednostrano zarezanih epruveta s V-utorom (engl. *Single edge V-notched beam*, SEVNB) [136], [139], [140], [141]. Većina prihvaćenih metoda mjerenja lomne žilavosti specificira ispitivanje epruveta s utorom savijanjem u tri točke (engl. *Three point bending*, 3PB) [142].

5.4.1.1. Indentacijske metode određivanja lomne žilavosti

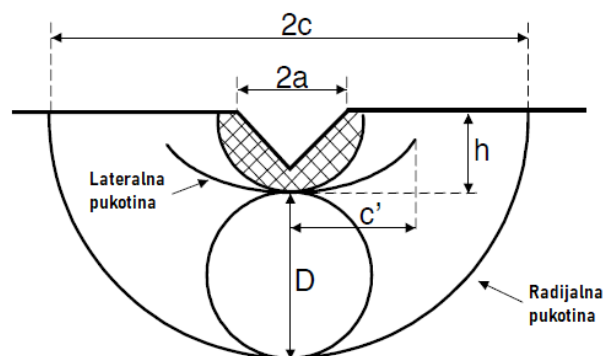
Prethodno opisane metode podrazumijevaju primjenu skupih i sofisticiranih uređaja za ispitivanje te složene postupke ispitivanja. Potrebno je pripremiti ispitne uzorke većih dimenzija određene geometrije, što u konačnici rezultira većim troškovima i dugotrajnijom provedbom ispitivanja. Navedene poteškoće potaknule su daljnji razvoj novih neizravnih metoda ispitivanja lomne žilavosti keramičkih materijala. Metodama utiskivanja (engl. *Indentation technique*) često se određuje lomna žilavost keramičkih materijala. Prilikom ispitivanja Vickersove tvrdoće, kod krhkih materijala kao što je keramika dolazi do nastajanja i širenja pukotina iz vrhova otiska Vickersovog indentora [130], [143], [144], [145], [146], [147], [148], [149]. Vrste i nastanak pukotina predložen je shematski na slikama od 5.6 do 5.8.

Lomna žilavost računa se preko duljine pukotina, nastalih iz vrhova otiska tijekom utiskivanja indentora. Nadalje, primijećen je linearni odnos između primijenjenog opterećenja tijekom utiskivanja indentora i duljine nastalih pukotina. Pukotine koje se šire iz vrhova otiska nastaju međudjelovanjem plastično deformirane zone i okolne elastične matrice. Zamijećene su pojave četiri morfologije mikropukotina koje se razvijaju u keramičkom materijalu [150]:

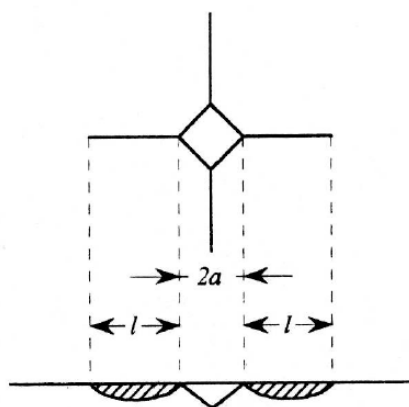
- a) središnje pukotine, engl. *Median cracks* (šire se duboko ispod površine materijala)
- b) radijalne Palmqvistove pukotine (pliće i površinske)
- c) radijalne pukotine (engl. *Half-penny*) su eliptične pukotine koje su dosta veće od središnjih pukotina
- d) lateralne pukotine (šire se u ravnini paralelnoj s površinom uzorka).



Slika 5.6 Tipične vrste pukotina koje nastaju provedbom indentacijskih metoda određivanja lomne žilavosti [150].



Slika 5.7 Nastanak pukotina u keramičkim materijalima tijekom određivanja lomne žilavosti utiskivanjem Vickersova indentora pri čemu je ukupna duljina radijalnih (Palmqvistovih) pukotina vidljivih na površini materijala $2c$, dijagonala otiska $2a$, dubina plastične zone deformacije nastale djelovanjem indentora, h , polovina duljine lateralne pukotine c' , promjer središnje pukotine, D [130].



Slika 5.8 Prikaz Palmqvistove pukotine gdje je dijagonala otiska, $2a$ i duljina Palmqvistove pukotine od vrha otiska, l [130].

U praksi se najčešće pojavljuju središnji i radijalni tip pukotine (Palmqvistove pukotine). Potonje se u pravilu pojavljuju tijekom provedbe ispitivanja, pri manjim opterećenjima su plitke i površinske u odnosu na središnji tip pukotina, koje prodiru duboko u ispitnu površinu uzorka, posebice pri većim ispitnim opterećenjima [151], [152]. U svrhu određivanja tipa pukotine računa se omjer duljine pukotine, c , mjerene od središta otiska indentora i polovice dijagonale otiska, a . U slučaju da je izračunati omjer $c/a < 2,5$, radi se o Palmqvistovoj pukotini. Dok u suprotnom slučaju $c/a \geq 2,5$, dolazi do formiranja središnjih pukotina na ispitnom uzorku [151].

Za oba tipa pukotina Palmqvistove/radijalne i središnje, svojstveno je širenje iz vrhova otiska nastalog utiskivanjem Vickersovog indentora te se na temelju izmjerenih duljina pukotina izračunava indentacijska lomna žilavost. Lateralne pukotine nastaju u blizini plastično

deformiranog područja materijala ispod otiska te se šire lateralno, tj. ravninom paralelnom s površinom ispitivanog materijala (uzorka). U literaturi se mogu pronaći brojne korelacije za određivanje lomne žilavosti indentacijskim metodama [129], [153]. Na temelju dimenzijske analize, načelima mehanike loma i eksperimentalnih podataka zapažena je međuovisnost lomne žilavosti te omjera duljine pukotine i dijagonale otiska indentora. Zbog velike kompleksnosti analize mehanike loma, dolazi do odstupanja između predloženih modela (jednadžbi) za izračun indentacijske lomne žilavosti. Niže je naveden primjer jednadžbe za izračun lomne žilavosti, uz uvjet $c/a \geq 2,5$, prema Niihari [154]:

$$K_{Ic} = 0,035 \left(\frac{l}{a}\right)^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{HV}{E\Phi}\right)^{-\frac{2}{5}} \left(\frac{HV a^{\frac{1}{2}}}{\Phi}\right) \quad (5.4)$$

gdje je:

K_{Ic} – lomna žilavost ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)

Φ – geometrijska konstanta

HV – Vickersova tvrdoća (GPa)

E – modul elastičnosti (GPa)

l – duljina pukotine mjerena od vrha otiska (m)

c – duljina pukotine od centra otiska do vrha pukotine (m)

a – polovica duljine dijagonale otiska (m).

5.4.1.2. Pregled razvoja indentacijske metode prema Vickersu

Metoda se razvila iz ispitivanja loma uzrokovanog utiskivanjem indentora u ispitni materijal. Brojna prvotna ispitivanja bila su konceptualnog karaktera te su imala ograničenu praktičnu vrijednost. Tek 1976. godine kada su Evans i Charles [155] primijenili dimenzijsku analizu i empirijskom krivuljom prikazali ovisnost lomne žilavosti o izmjerenim vrijednostima, metoda je dobila na važnosti i počela se značajnije primjenjivati. U objavljenom radu prikazali su grafičku ovisnost lomne žilavosti o omjeru duljine pukotine (c) i dijagonale otiska (a). Također, naveli su da omjer c/a mora biti veći ili jednak 2,5 kada su prisutne središnje pukotine. Njihov rad je nadopunjen 1981. godine s iznošenjem pojednostavljene matematičke formule (5.5) [156]:

$$K_{Ic} = 0,036 E^{0,4} F_{VI}^{0,6} a^{-0,7} \left(\frac{c}{a}\right)^{-1,5} \quad (5.5)$$

Zatim su uslijedili radovi od Anstisa i drugih [157] čiji su modeli uveli pretpostavku da središnje pukotine nastaju, šire se te konačno formiraju razgranatu mrežu uslijed provedbe mjerenja, tj. tijekom prodiranja indentora u ispitni uzorak. Dodatno su uveli i pretpostavku prema kojoj se plastično deformirano područje ispod otiska indentora može opisati preko mehanizma širenja šupljine u krutom materijalu. Nadalje, raspodjelu naprezanja tijekom širenja šupljine iskazali su ekvivalentnom silom, koja je potrebna za nastajanje središnjih pukotina. Na temelju uvedenih pretpostavki definirali su sljedeći izraz za izračunavanje lomne žilavosti u $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ [156]:

$$K_{Ic} = 0,016 \left(\frac{E}{HV} \right)^{0,5} \left(\frac{F_{VI}}{c^{1,5}} \right) \quad (5.6)$$

gdje je:

E – modul elastičnosti (GPa)

HV – tvrdoća (GPa)

F_{VI} – primijenjeno opterećenje (N)

c – duljina pukotine mjerena od centra otiska do vrha pukotine (m).

Prilikom određivanja lomne žilavosti metodom utiskivanja koriste se različiti izrazi, stoga je potrebno paziti na mjerne jedinice parametara jednadžbe te na vrijednost primijenjenog opterećenja.

Prilikom korištenja indentacijske metode određivanja lomne žilavosti, pojam tvrdoće je općenito korišten kako bi opisao otpornost materijala prema deformaciji pod djelovanjem opterećenja. Vickersova tvrdoća (HV) ovisi o primijenjenom opterećenju prema tzv. utjecaju veličine otiska (engl. *Indentation size effect*, ISE). Vrijednost tvrdoće značajno varira o primijenjenom opterećenju pri nižim vrijednostima sila, dok pri većim opterećenjima (≥ 10 N) ovaj utjecaj se smanjuje i potom iščezava [158]. Većina modela za određivanje lomne žilavosti je ovaj problem riješilo primjenom većeg opterećenja pri određivanju lomne žilavosti [159]. Unatoč tome, danas korišteni modeli su preoblikovani i prošireni dodatnim parametrima u matematičkim modelima. Konkretno, parametar modela koji se odnosi na tvrdoću je proširen i zamijenjen s primijenjenim opterećenjem (F_{VI}) i polovicom duljine dijagonale otiska (a).

Vickersova indentacijska metoda određivanja vrijednosti lomne žilavosti K_{Ic} može se izračunati pomoću brojnih modela, koji su podijeljeni na temelju nastale pukotine kao što je prikazano tablicom 5.2.

Tablica 5.2 Različiti modeli korišteni za određivanje lomne žilavosti prema Vickersovoj indentacijskoj metodi [153].

Autori	Vrsta pukotine	Jednadžba za SiC	Jednadžba za Al ₂ O ₃	Broj
Lawn i Swain	središnja	$K_{Ic} = 0,0177 \left(\frac{HV F_{VI}}{c} \right)^{\frac{1}{2}}$	$K_{Ic} = 0,0154 \left(\frac{HV F_{VI}}{c} \right)^{\frac{1}{2}}$	(5.7)
Lawn i Fuller	središnja	$K_{Ic} = 0,0726 \left(\frac{F_{VI}}{\frac{3}{c^2}} \right)$		(5.8)
Evans i Charles	središnja	$K_{Ic} = 0,0752 \left(\frac{F_{VI}}{\frac{3}{c^2}} \right)$		(5.9)
Niihara et al.	središnja	$K_{Ic} = \frac{(0,042 E^{0,4} F_{VI}^{0,6} a^{0,8})}{c^{\frac{3}{2}}}$		(5.10)
Lawn et al.	središnja	$K_{Ic} = 0,014 \left(\frac{E}{HV} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{F_{VI}}{\frac{3}{c^2}} \right)$		(5.11)
Anstis et al.	središnja	$K_{Ic} = 0,016 \left(\frac{E}{HV} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{F_{VI}}{\frac{3}{c^2}} \right)$		(5.12)
Tanaka	središnja	$K_{Ic} = 0,0725 \left(\frac{F_{VI}}{\frac{3}{c^2}} \right)$		(5.13)
Niihara et al.	Palmqvistova	$K_{Ic} = \frac{(0,0114 E^{0,4} F_{VI}^{0,6} a^{0,8})}{c^{\frac{3}{2}}}$		(5.14)
Shetty et al.	Palmqvistova	$K_{Ic} = 0,0294 \left(\frac{HV F_{VI}}{l} \right)^{\frac{1}{2}}$	$K_{Ic} = 0,030 \left(\frac{HV F_{VI}}{l} \right)^{\frac{1}{2}}$	(5.15)

gdje je:

K_{Ic} – lomna žilavost (MPa·m^{1/2})

F_{VI} – primijenjeno opterećenje utiskivanja Vickersovog indentora (N)

HV – Vickersova tvrdoća (GPa)

E – modul elastičnosti (GPa)

c – duljina pukotine od centra otiska do vrha pukotine (m)

a – polovica dijagonale otiska Vickersovog indentora (m)

l – duljina pukotine (od vrha otiska do vrha pukotine) (m).

5.4.2. Usporedba lomne žilavosti utvrđene različitim metodama

S gledišta mehanike loma prilikom provedbe ispitivanja lomne žilavosti, jednom od mnogobrojno dostupnih metoda, poželjno je ispuniti što više sljedećih kriterija [142]:

1. rezultati mjerenja lomne žilavosti su ponovljivi
2. priprema ispitnih uzoraka nije presložena
3. izrada ispitnih uzoraka ne zahtijeva puno materijala

4. ispitni uzorak puca krhkim lomom
5. poznata raspodjela naprezanja unutar ispitnog uzorka pod djelovanjem opterećenja
6. minimalna mjerna nesigurnost.

Metode koje ispunjavanju većinu navedenih zahtjeva su metoda ispitivanja na jednostrano zarezanoj epruveti s prednapuklinom (engl. *Single edge precracked beam*, SEPB), metoda ispitivanja na epruveti s usmjerenim Chevron urezom (engl. *Chevron notch beam*, CNB), ispitivanje metodom površinske pukotine prouzrokovane savojnim opterećenjem (engl. *Surface crack in flexure*, SCF) i metoda ispitivanja na jednostrano zarezanoj epruveti s V-utorom (engl. *Single edge V-notch beam*, SEVNB), vidjeti Prilog 1.

Metode koje ne ispunjavaju kriterije mehanike loma su metoda ispitivanja epruveta sa zarezom (engl. *Single edge notched beam*, SENB), ispitivanje dvostrukim uvijanjem (engl. *Double torsion testing*, DT), indentacijska metoda određivanja lomne žilavosti (engl. *Indentation fracture method*, IF) i indentacijsko određivanje čvrstoće (engl. *Indentation strength testing*, IS), vidjeti Prilog 1.

Tablica 5.3 Vrijednosti lomne žilavosti utvrđene različitim metodama za različite vrste keramičkih materijala.

Keramika	SENB MPa·m ^{1/2}	SEVNB MPa·m ^{1/2}	CNB MPa·m ^{1/2}	SEPB MPa·m ^{1/2}	IF MPa·m ^{1/2}
Al₂O₃-99,6% [136], [144], [148]	3,83 ± 0,26	3,90 ± 0,11	3,87 ± 0,08	–	–
Al₂O₃-99,8% [160], [161], [162], [163]	–	3,92 ± 0,14	4,30	4,46 ± 0,24	2,69 [†]
SSiC [143]	4,42 ± 0,23	2,61 ± 0,18	2,72*	2,09 ± 0,45	2,80*
Mg-PSZ [164], [165]	10,20 ± 0,27	9,44 ± 0,12	–	–	6,63 ± 0,51
Y-TZP [129], [139], [166], [167], [168]	7,83 ± 0,67	5,34 ± 0,65	–	–	5,22 ± 0,21
Si₃N₄ [137], [149], [169]	9,12 ± 0,29	5,17 ± 0,06	5,60	5,80 ± 0,13	4,85 ± 0,21

* Miyoshijeva jednadžba, [†] Anstisova jednadžba, * nepouzđano mjerenje

Al₂O₃ – aluminijska oksidna keramika minimalne čistoće 99,6 % i 99,8 %; SSiC – sinterirani silicijev karbid; Mg-PSZ – magnezij oksidom djelomično stabilizirana cirkonijska oksidna keramika; Y-TZP – itrijem stabilizirana tetragonalna modifikacija cirkonijske oksidne keramike; Si₃N₄ – sinterirani silicijev nitrid.

SENB – metoda ispitivanja epruveta sa zarezom; SEVNB – metoda ispitivanja na jednostrano zarezanoj epruveti s V-utorom; CNB – metoda ispitivanja na epruveti s usmjerenim Chevron urezom; SEPB – metoda ispitivanja na jednostrano zarezanoj epruveti s prednapuklinom; IF – indentacijska metoda određivanja lomne žilavosti.

Prilikom formiranja tablice 5.3 korišteni su razni literaturni izvori kako bi se usporedile vrijednosti lomne žilavosti utvrđene različitim metodama za razne vrste keramičkih materijala. Savijanje je provedeno u četiri točke za sve vrste keramike. Za vrijednosti lomne žilavosti određene indentacijskom metodom, primijenjeno opterećenje iznosilo je 190 N ili više te su vrijednosti računate za Palmqvistove pukotine prema Niiharinoj jednadžbi (vidjeti tablicu 5.2) uz dva gore navedena izuzetka. Iz tablice 5.3 vidljiva su odstupanja vrijednosti lomne žilavosti aluminijske oksidne keramike određene indentacijskom metodom u odnosu na preostale metode. U slučaju sinteriranog silicijevog karbida (SSiC) metodom ispitivanja epruveta sa zarezom je određena veća vrijednost lomne žilavosti u usporedbi s drugim metodama. Kod Mg-PSZ keramike u literaturi su prijavljena veća odstupanja vrijednosti lomne žilavosti određene indentacijskom metodom. Ispitivanja lomne žilavosti za Y-TZP i Si₃N₄ ukazala su na značajnija odstupanja izračunatih vrijednosti primjenom metode ispitivanja epruveta sa zarezom.

U praksi se „udarna čvrstoća“ ili „tolerancija oštećenja“ jednog materijala u odnosu na drugi određuje kao omjer vrijednosti lomne žilavosti K_{Ic} (vidjeti tablicu 5.4).

Tablica 5.4 Energija loma keramičkih materijala u odnosu na čistu keramiku Al₂O₃ [127].

Keramika	K_{Ic} (MPa·m ^{1/2})	Energija loma = $\left(\frac{K_{Ic} \text{ keramika}}{K_{Ic} \text{ Al}_2\text{O}_3}\right)^2$
Porculan	2	0,25
SiC	3,5	0,75
Al ₂ O ₃	4	1
WC	6	2,25
ZTA	7	3,06
Mg-PSZ	11	7,6
Y-TZP	13	10,6

ZTA – cirkonijevim oksidom ojačana aluminij oksidna keramika; Mg-PSZ – magnezijevim oksidom djelomično stabilizirana cirkonijeva oksidna keramika; Y-TZP – itrijem stabilizirana tetragonalna modifikacija cirkonijeve oksidne keramike.

Tablica 5.4 prikazuje vrijednosti omjera lomne žilavosti drugih keramičkih materijala u odnosu na aluminijsku oksidnu keramiku. Keramika na bazi aluminijske oksida pokazala je veću žilavost u odnosu na konkurentne keramičke materijale iz elektrotehničkog područja, kao što je porculan, te nižu otpornost na trošenje u usporedbi s keramikom na bazi silicijevog karbida i keramikom od volframovog karbida. U tablici 5.4 prikazana je i keramika na bazi aluminijske

oksida ojačana cirkonijevim oksidom (ZTA), koja je razvijena s ciljem poboljšanja žilavosti keramike na bazi Al_2O_3 [127].

5.5. Inherentna svojstva tehničke keramike koja utječu na mehanička svojstva

Od inherentnih svojstava tehničke keramike koja utječu na mehanička svojstva ističu se veličina mikrostrukturnih pogrešaka (poroznost) i veličina kristalnog zrna. Tako svojstvo lomne žilavosti tehničke keramike ovisi, uz utjecaj poroznosti i veličine kristalnog zrna i o kemijskom sastavu materijala, iznosu i vrsti naprezanja (statičko, dinamičko, udarno), temperaturi, prisutnosti zaostalih naprezanja, debljini stijenke konstrukcije, tj. geometriji izratka.

5.5.1. Poroznost

Materijali tehničke keramike u pravilu ne posjeduju otvoreni tip poroznosti koja dovodi do smanjenja mehaničkih svojstava. Kod nekih materijala kao što su vatrostalni materijali, poroznost je ipak poželjna, čime se postiže veća otpornost materijala pri naglim višestrukim promjenama temperature tzv. toplinskim šokovima. Nadalje, pore djeluju kao inicijatori pukotina što se negativno odražava na žilavost, tj. povećavaju krhkost materijala. Od ostalih negativnih utjecaja izdvajaju se:

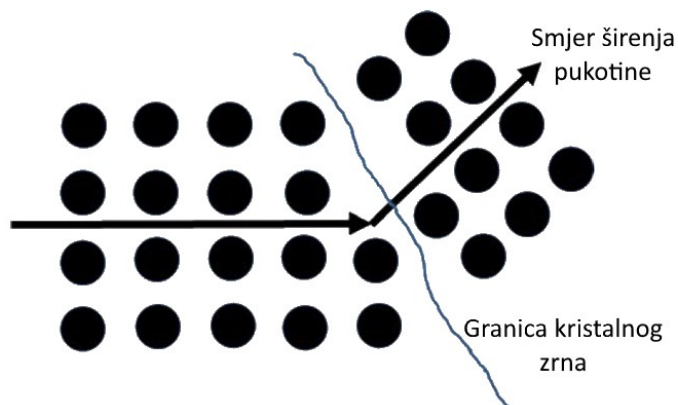
1. smanjenje otpornosti na trošenje
2. manja mehanička otpornost na udarna, statička i dinamička opterećenja
3. smanjena otpornost na koroziju.

Iz svega navedenog proizlazi, manja poroznost – bolja mehanička svojstva. U idealnom slučaju gustoća materijala bi trebala biti što bliža teorijskog gustoću materijala, odnosno poroznost bi trebala iznositi 0 % [127].

5.5.2. Veličina kristalnog zrna

Kod keramičkih materijala zona plastična deformacije ne stvara se ispred nastalih pukotina, pri čemu se pukotina širi duž granica zrna ili kroz kristalna zrna (vidjeti [sliku 5.9](#)). Krhkost keramičkih materijala posljedica je male pokretljivosti dislokacija, koja je povezana s povećanjem otpora klizanja ravnina kristalne rešetke zbog postojanja jakih ionskih i/ili kovalentnih veza. Granica kristalnog zrna podrazumijeva minimalno dva kristalna zrna u izravnom kontaktu čije su atomske ravnine najčešće u kontaktu pod različitim kutom. Pukotina svojim širenjem nailazi na granice kristalnog zrna pri čemu dolazi do nakupljanja dislokacija

na granicama kristalnog zrna. Stoga je potrebna dodatna energija, u smislu dodatnog naprezanja, kako bi dislokacije „savladale“ prepreku i nastavile daljnje širenje kroz materijal. Prema tome, što je veći broj granica kristalnog zrna, tj. prepreka koje dislokacija mora „savladati“ to je veći utrošak energije, odnosno potrebno je uložiti dodatno naprezanje za daljnje širenje deformacije. Drugim riječima, takav materijal je čvršći i žilaviji. Zbog toga tehnička keramika sa sitnozrnatom strukturom postiže veće vrijednosti čvrstoće, otpornosti na trošenje i žilavosti [79].



Slika 5.9 Shematski prikaz širenja pukotine kroz kristalna zrna keramičkog materijala [127].

5.5.3. Kemijska čistoća i inertnost

Kemijska inertnost keramike na bazi aluminijskoga oksida je važna zbog korozijske otpornosti, implantacijske primjene te otpornosti na trošenje u vodenom okolišu.

Prisutne nečistoće kod keramike na bazi aluminijskoga oksida uz prisutnost vlage smanjuju otpornost materijala na statički umor. Ovaj utjecaj je izraženiji ako su prisutne silikatne nečistoće u sastavu materijala koje se nakupljaju na granicama kristalnog zrna te time dodatno pospješuju napredovanje mikropukotine kroz mikrostrukturu materijala pri djelovanju umjerenog lokalnog naprezanja. Ovakvo polagano širenje pukotine, unutar dugog vremenskog perioda, može se usporediti s cikličkim umorom metalnih materijala. U konačnici dolazi do iznenadnog loma materijala. Statički umor keramičkih materijala može se opisati izrazom (5.16) [127]:

$$K_{I_0} < K_I < K_{Ic} \quad (5.16)$$

gdje je K_{I_0} faktor intenziteta naprezanja u načinu I pri kojem ne dolazi do pojave mikropukotine u materijalu, K_{Ic} je faktor intenziteta naprezanja u načinu I pri kojem dolazi do loma materijala [127].

5.6. Zaključni osvrt

Svojstva tehničke keramike ovise o sastavu, pripravi sirovine, o načinu oblikovanja i postupku sinteriranja. Ovu skupinu materijala odlikuju svojstva poput: velike tvrdoće, velike tlačne čvrstoće prilikom primjene na visokim temperaturama, stabilnosti oblika, korozijske postojanosti, otpornosti na atmosferilije i trošenje, zadovoljavajuća izolacijska svojstva i relativno mala gustoća. Unatoč poželjnim prethodno navedenim svojstvima, primjena tehničke keramike je ograničena zbog njene krhkosti i male vlačne čvrstoće. Keramički materijali su krhki i imaju nisku vrijednost lomne žilavosti u usporedbi s drugim komercijalnim materijalima. Žilavost je najvažnije mehaničko svojstvo tehničke keramike jer je usko povezano s drugim svojstvima poput otpornosti na trošenje materijala, otpornosti na udare i temperaturne šokove. Raznim modifikacijama razvijeni su, unutar grupe keramičkih materijala, tipovi keramike koji su zamjetno žilaviji i otporniji na oštećenja od drugih sa širokim spektrom primjene.

Klasične metode ispitivanja žilavosti podrazumijevaju složene postupke ispitivanja te ispitne uzorke većih dimenzija, kompleksne geometrije, što u konačnici rezultira većim financijskim troškovima i dugotrajnijom provedbom ispitivanja. Zbog navedenih poteškoća sve više se primjenjuju neizravne metode mjerenja lomne žilavosti keramičkih materijala.

Indentacijska metoda određivanja lomne žilavosti se učestalo primjenjuje zbog njene jednostavnosti. Značajne prednosti ove metode su mogućnost ispitivanja na malim uzorcima te jeftina mjerna aparatura u usporedbi s drugim dostupnim metodama. Ispitivanje se može provesti i na cijelim komponentama bez potrebe za dodatnom pripremom ispitnog uzorka. Nažalost, indentacijska metoda ima i brojne nedostatke poput velike mjerne nesigurnosti koja proizlazi iz subjektivnog mjerenja duljine pukotine, raznovrsnosti pukotina koje nastaju, zaostalih naprezanja nakon provedbe brušenja te nakon utiskivanja indentora. Zbog navedenih nedostataka indentacijska metoda zadržala se u istraživačkim krugovima kao brza i praktična metoda za okvirno određivanje vrijednosti žilavosti materijala. Za pouzdanije određivanje vrijednosti lomne žilavosti preporučeno je koristiti jednu od standardnih klasičnih metoda.

6. METODA ODZIVNE POVRŠINE

Planiranje pokusa danas je neizostavni dio kako u inženjerskim tako i u znanstvenim disciplinama. Provodi se pomoću niza osmišljenih strukturiranih ispitivanja u zadanom rasponu promjene ulaznih varijabli promatranog procesa ili sustava, uz praćenje odabranog odziva (izlazne varijable) procesa. Tijekom razvoja plana pokusa eksperimentalnih istraživanja, potrebno ga je postaviti na logičan, ekonomski i statistički potkrijepljen način. Plan pokusa sastoji se od niza nasumičnih laboratorijskih pokusa u kojima je svaki pokus određen kombinacijama faktora (ulaznih varijabli) na više razina vrijednosti za pojedino stanje pokusa. Ispitivanjem ulaznih varijabli sustava, u zadanom području vrijednosti, mogu se optimirati izlazne varijable (odziv) sustava. Drugim riječima, plan pokusa primjenjuje se s ciljem dobivanja što više informacija o promatranom sustavu uz smanjivanje troškova i potrebnog vremena za provedbu pokusa [170], [171].

6.1. Modeli za razvoj odzivne površine

Za definiranje optimuma uglavnom se koristi metoda odzivne površine (engl. *Response surface methodology*, RSM). Metoda odzivne površine obuhvaća skup statističkih i matematičkih metoda potrebnih za razvoj, poboljšanje i optimizaciju raznih procesa. Metoda obuhvaća primjenu linearnih ili kvadratnih polinomnih funkcija u svrhu opisivanja promatranog sustava i istraživanja eksperimentalnih uvjeta u zadanom području, kako bi se postigla optimizacija promatranog sustava. Kada se prikupljeni eksperimentalni podaci ne mogu opisati linearnim funkcijama, nužno je primijeniti planove pokusa s kvadratnom odzivnom površinom poput centralnog kompozitnog dizajna (engl. *Central composite design*, CCD) ili Box – Behnkenov plan pokusa (engl. *Box – Behnken design*, BBD) [172].

Box i Wilson objavom svog rada 1951. god. predložili su centralni kompozitni plan pokusa (engl. *Central composite design*, CCD, u literaturi još poznat i pod nazivom Box – Wilsonov plan pokusa). Predloženim planom pokusa značajno se smanjuje broj potrebnih pokusa za opis nelinearnih sustava te su time postavili temelje metodi odzivne površine. Metoda je razvijena iz nužnosti za bržim i učinkovitijim planiranjem i provođenjem pokusa te za određivanjem optimalnih uvjeta pri kojima se postiže željeni odziv promatrane zavisne varijable sustava. Metoda se fokusirala na razvoju linearnih i polinomnih modela, uglavnom prvog i drugog stupnja. Razvoj ovakvih modela temelji se na pretpostavci kontinuiranog odziva praćene varijable koja ima normalnu distribuciju s konstantnom varijancom pogreške. Odziv predstavlja

mjerljivu veličinu kvalitete proizvoda ili promatranog procesa te se u praksi često promatra više odziva. Promatrani odziv ovisi o procesnim parametrima koji se mogu mijenjati. Osim naziva procesni parametar, često se primjenjuju nazivi faktor ili nezavisna varijabla. Zakonitost ili odnos nezavisnih varijabli prema promatranom odzivu, y , može se predočiti izrazom (6.1) [173]:

$$y = f(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k) + \varepsilon \quad (6.1)$$

Pri čemu je stvarni izraz odzivne funkcije f nepoznat i možda vrlo složen, član ε predstavlja statističku pogrešku te se u svrhu pojednostavljena matematičkog izraza pretpostavlja da ima normalnu distribuciju s prosječnom vrijednošću nula. Iz navedenoga proizlazi pogreška odziva (6.2) [173]:

$$E(y) \equiv \eta = E[f(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k)] + E(\varepsilon) = f(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k) \quad (6.2)$$

Promatrane varijable $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k$ nazivaju se još i prirodnim varijablama jer su izražene u prirodnim mjernim jedinicama poput temperature u Celzijevim stupnjevima ($^{\circ}\text{C}$), tlaka u paskalima (Pa) i slično. Prilikom provedbe metode odzivne površine uobičajeno se provodi pretvorba prirodnih varijabli u kodirane varijable. Odzivna funkcija u obliku kodiranih varijabli može se prikazati kako slijedi [173]:

$$\eta = f(x_1, x_2, \dots, x_k) \quad (6.3)$$

Kako je za kodirane varijable $x_1, x_2, \dots, x_k$ stvarna funkcija odziva nepoznata, potrebno ju je približno izračunati, tj. aproksimirati. Aproksimacija se u pravilu provodi pomoću polinoma nižeg reda u uskom području nezavisnih varijabli. Najčešće se koriste modeli prvog ili drugog reda. Jednadžbe polinoma prvoga i drugoga reda za općeniti slučaj, k faktora pokusa, dane su izrazima (6.4) i (6.5):

$$\eta = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k \quad (6.4)$$

$$\eta = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \dots + \beta_k x_k + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{k-1, k} x_{k-1} x_k + \beta_{11} x_1^2 + \dots + \beta_{kk} x_k^2 \quad (6.5)$$

Koeficijenti $\beta_0 \dots \beta_k$ određuju se primjenom metode minimalne sume kvadratnih odstupanja računskih vrijednosti od stvarnih vrijednosti.

Polinomni model drugog reda učestalo se primjenjuje kod metode odzivne površine iz sljedećih razloga [173]:

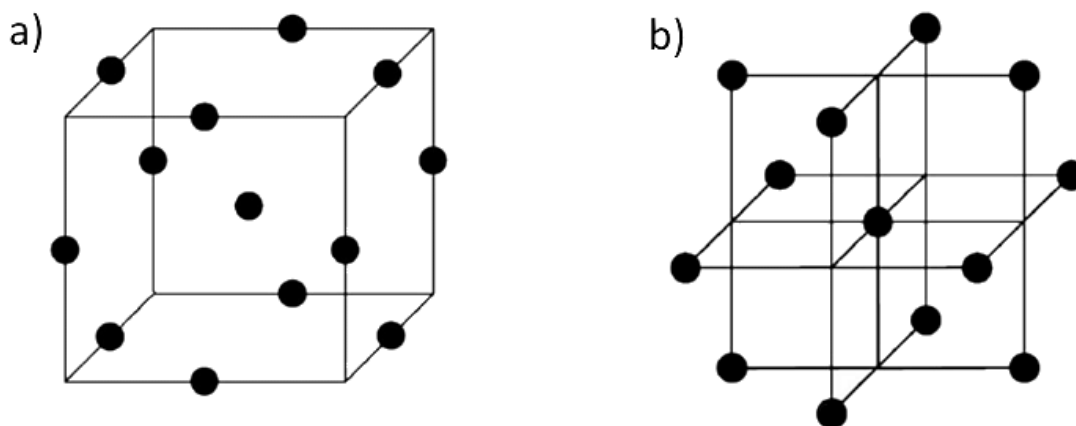
1. može se primijeniti u širokom spektru različitih oblika funkcija zbog čega uspješno opisuje stvarnu odzivnu funkciju

2. jednostavno je procijeniti procesne parametre (β) npr. metodom najmanjih kvadrata
3. dostupno je veliko praktično znanje koje je razvijeno primjenom modela polinoma drugog reda u rješavanju praktičnih problema.

U radu je primijenjen Box – Behnkenov plan pokusa (BBD) koji je vrlo učinkovit za procjenu odzivnih površina drugog reda kada se u obzir uzme broj praćenih utjecaja (faktora) i broj potrebnih pokusa.

6.1.1. Box – Behnkenov plan pokusa (BBD)

Box i Behnken razvili su tijekom 60-tih godina prošlog stoljeća plan pokusa na tri razine prikladan za odzivnu površinu drugog reda. Box – Behnkenov plan pokusa pripada grupi nezavisnih kvadratnih planova pokusa. Eksperimentalne točke nalaze se na jednakoj udaljenosti od centralne točke što daje rotabilnost (okretljivost) pod uvjetom variranja svakog faktora na tri razine. Plan pokusa za tri varijable s pripadajućih 13 eksperimentalnih točaka prikazan je slikom 6.1 a) (središnja točka i točke na sredini rubova kocke) i slikom 6.1 b) (središnja točka i tri 2^2 faktorska plana) [174].



Slika 6.1 a) i b) Grafički prikaz Box – Behnken plana pokusa za $k = 3$ s 13 eksperimentalnih točaka [175].

Broj pokusa (N) potrebnih za provedbu Box – Behnkenovog plana pokusa definiran je izrazom:

$$N = 2k(k - 1) + C_0 \quad (6.6)$$

gdje je k – broj faktora (čimbenika), C_0 – broj centralnih točaka.

Prednost Box – Behnkenovog plana pokusa su njegova učinkovitost kada se u obzir uzme broj praćenih utjecaja (faktora) i broj potrebnih pokusa. Plan pokusa ne sadrži kombinaciju pri kojoj su svi promatrani faktori istovremeno na najvišoj ili najnižoj vrijednosti. Na ovaj način izbjegavaju se pokusi pri ekstremnim vrijednostima promatranih faktora pri kojima može doći do nastanka eksperimentalne pogreške [176].

6.2. Procjena razvijenog modela i određivanje optimalnih uvjeta

Procjena kvalitete matematičkog modela provodi se analizom varijance (engl. *Analysis of variance*, ANOVA). Postupak se temelji na dekomponiranju ukupne varijacije na varijaciju objašnjenu regresijskim modelom (SS_{reg}) i na varijaciju ostatka (reziduala pogreške) razvijenog modela (SS_{res}). Ukupna varijacija podataka prikazuje se ukupnom sumom kvadrata odstupanja (SS_{tot}) prema izrazu (6.7) [175]:

$$SS_{\text{tot}} = SS_{\text{reg}} + SS_{\text{res}} \quad (6.7)$$

S obzirom na broj ponavljanja pokusa u centralnoj točki može se procijeniti tzv. čista pogreška, koja je povezana s ponavljanjima eksperimentalnih pokusa za iste parametre. Stoga se varijacija ostatka (SS_{res}) razvijenog modela može dodatno raspisati na dva člana, tj. varijaciju čiste pogreške (engl. *Pure error*, SS_{pe}) i varijaciju odstupanja od modela (engl. *Lack of fit*, SS_{lof}). Navedeno se može predočiti izrazom (6.8) [175]:

$$SS_{\text{res}} = SS_{\text{pe}} + SS_{\text{lof}} \quad (6.8)$$

ANOVA tablica objedinjuje podatke poput izvora varijacije, stupnja slobode, sume kvadrata odstupanja, srednjeg kvadrata odstupanja i F -statistike. Na temelju određenog stupnja slobode i sume kvadrata odstupanja prema izrazima prikazanim u tablici 6.1 može se izračunati srednji kvadrat odstupanja tj. varijanca. U predočenim izrazima p' predstavlja broj članova razvijenog modela, n' predstavlja broj ukupnih zapažanja (podataka) i naposljetku m' predstavlja broj kombinacija ulaznih faktora [175].

Tablica 6.1 Tablica analize varijance [175].

Izvor varijacije	Suma kvadrata odstupanja	Broj stupnjeva slobode	Srednji kvadrat odstupanja
Regresija	SS_{reg}	$p' - 1$	$MS_{\text{reg}} = \frac{SS_{\text{reg}}}{p' - 1}$
Ostatci	SS_{res}	$n' - p'$	$MS_{\text{res}} = \frac{SS_{\text{res}}}{n' - p'}$
Odstupanje od modela	SS_{lof}	$m' - p'$	$MS_{\text{lof}} = \frac{SQ_{\text{lof}}}{m' - p'}$
Čista pogreška	SS_{pe}	$n' - m'$	$MS_{\text{pe}} = \frac{SS_{\text{pe}}}{n' - m'}$
Ukupno	SS_{tot}	$n' - 1$	

Značajnost razvijenog regresijskog modela procjenjuje se omjerom srednjeg kvadrata odstupanja regresije (engl. *Regression mean square*, MS_{reg}) i srednjeg kvadrata odstupanja ostatka (engl. *Mean square error*, MS_{res}) primjenom Fisherovog F -testa uzimajući u obzir brojeve stupnjeva slobode (v_{reg}) povezane s regresijskom varijancom i brojeve stupnjeva slobode (v_{res}) povezane s varijancom ostatka [175]:

$$\frac{MS_{\text{reg}}}{MS_{\text{res}}} \approx F_{v_{\text{reg}}, v_{\text{res}}} \quad (6.9)$$

Prema tome, statistički značajna vrijednost prikazanog omjera mora biti veća u odnosu na tablično iščitanu F -vrijednost. Navedeno ukazuje da model dobro opisuje skup eksperimentalnih podataka. Model se može procijeniti i pomoću *Lack of fit* testa. Kada matematički model dobro opisuje eksperimentalne podatke MS_{lof} predstavlja samo nasumične pogreške promatranog sustava. Nadalje, MS_{pe} isto predstavlja procjenu nasumičnih pogrešaka te se pretpostavlja kako ove dvije vrijednosti nisu statistički različite. Uzevši u obzir navedene pretpostavke moguće je provesti test *Lack of fit* preko F -raspodjele kako bi se ustanovila statistička razlika između MS_{lof} i MS_{pe} kao što je učinjeno za značajnost regresijskog modela [175]:

$$\frac{MS_{\text{lof}}}{MS_{\text{pe}}} \approx F_{v_{\text{lof}}, v_{\text{pe}}} \quad (6.10)$$

gdje su varijanca odstupanja od modela MS_{lof} i varijanca čiste pogreške MS_{pe} određene s obzirom na broj stupnjeva slobode (v_{lof}) i (v_{pe}). U slučaju kada je omjer veći od F -vrijednosti tablično iščitane, govorimo o neodgovarajućem modelu, tj. modelu koji ne opisuje dobro eksperimentalne podatke. U suprotnom slučaju, kada je omjer manji od tablično iščitane F -

vrijednosti, model zadovoljavajuće opisuje eksperimentalne podatke. Na kraju se može zaključiti da će razvijeni model dobro opisivati eksperimentalne podatke kada je statistički značajna regresija modela te kada je statistički neznačajno odstupanje od modela (engl. *Lack of fit*).

Odzivna površina generirana kvadratnim regresijskim modelima primjenjuje se za određivanje optimalnih procesnih uvjeta unutar istraženog područja parametara. Grafički prikaz odzivnih površina značajno olakšava analizu dobivenih rezultata, unatoč otežanoj vizualizaciji tri ili više nezavisnih varijabli, pri čemu je nužno jednu ili više varijabli fiksirati na konstantnu vrijednost.

Provedba numeričke optimizacije modela je korisna kada treba utvrditi postavke ulaznih varijabli i njihov utjecaj na postavljeni kriterij. Kod provedbe numeričke optimizacije modela potrebno je procijeniti težinsku vrijednost kriterija ocjenama od 1 do 5. Kako bi se dobilo jedno rješenje primjenjuje se optimizacija funkcije poželjnosti (engl. *Desirability*) te se optimalno rješenje može prikazati grafički.

Na osnovi važnosti koja se dodjeljuje određenoj varijabli izračunava se individualna poželjnost za svaki kriterij. Dobivene vrijednosti se kombiniraju kako bi se odredila zajednička ili ukupna poželjnost sustava s više kriterija. Optimalno rješenje se javlja tamo gdje je ukupna (zajednička) poželjnost dostignula maksimum. Koristeći dijagram optimizacije, mogu se prilagoditi postavke varijabli i pratiti kako promjene varijabli utječu na postavljeni kriterij [175].

7. EKSPERIMENTALNI DIO

7.1. Izbor polaznih materijala

U svrhu pripreme keramičkih uzoraka korišten je prah aluminijske oksida visoke čistoće proizvođača Alcan Chemicals, USA te otpadni Al_2O_3 prah dobiven strojnom obradom sirovca u tvrtki Applied Ceramics, Sisak, Hrvatska.

Keramički uzorci pripremljeni su postupkom lijevanja vodenih suspenzija, koje su pripravljene miješanjem keramičkih Al_2O_3 prahova i destilirane vode. Stabilizacija pripremljenih keramičkih suspenzija provedena je dodatkom disperzanta dinatrijeve soli 4,5-dihidroksi-1,3-benzendisulfonske kiseline, tvorničkog naziva Tiron® (Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Njemačka). Navedeni disperzant djeluje prema mehanizmu elektrosteričke stabilizacije keramičkih suspenzija. Organsko vezivo, poli(vinil-alkohol), PVA (Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Njemačka) je dodano keramičkoj suspenziji u svrhu povećanja čvrstoće keramičkih sirovaca [177], [178]. Konačno, magnezijev aluminat (Alfa Aesar, SAD) je također dodan keramičkoj suspenziji, kao aditiv za sinteriranje, kako bi se izbjegla pojava nekontroliranog rasta kristalnog zrna tijekom procesa sinteriranja keramičkih sirovaca [179].

7.2. Karakterizacija praha aluminijske oksida

U svrhu karakterizacije kupovnog i otpadnog praha određen je: (i) fazni sastav primjenom rendgenske difrakcijske analize (engl. *X-ray diffraction*, XRD) i Ramanove spektroskopije, (ii) kemijski sastav primjenom metode induktivno spregnute plazme s masenom spektrometrijom (engl. *Inductively coupled plasma-mass spectrometry*, ICP-MS), (iii) morfologija je određena pretražnom elektronskom mikroskopijom (engl. *Scanning electron microscopy*, SEM), (iv) raspodjela veličine čestica određena je metodom difrakcije laserske svjetlosti i (v) specifična površina određena je mjerenjem adsorpcijsko-desorpcijskih izoterma dušika na osnovi Brunauer – Emmet – Tellerove metode.

7.2.1. Određivanje faznog sastava prahova aluminijskoga oksida

7.2.1.1. Rendgenska difrakcijska analiza

Određivanje faznog sastava je prvi korak prilikom karakterizacije bilo kojeg keramičkog materijala. Provedbom rendgenske analize dobivaju se podatci o kristalnoj strukturi, Müllerovim indeksima, prisutnim fazama i veličini kristalita. Rendgenska difrakcijska analiza temelji se na difrakciji rendgenskih zraka na kristalnoj ravnini materijala pri različitim kutovima. Braggova jednadžba povezuje difrakcijske pikove s kristalnim ravninama materijala [71]:

$$n \lambda = 2 d' \sin \theta \quad (7.1)$$

pri čemu je:

λ – valna duljina rendgenskih zraka (nm)

θ – kut pod kojim su odbijene rendgenske zrake (°)

d' – udaljenost između kristalnih ravnina (nm)

n – cjelobrojni višekratnik valne duljine zračenja.

Rendgenska difrakcijska analiza provedena je s ciljem određivanja faznog sastava kupovnog i otpadnog praha aluminijskoga oksida. Analiza je provedena na difraktometru AXS D4 Endeavor, Bruker AXS GmbH, Njemačka uz primjenu sljedećih ispitnih uvjeta: zračenje bakrene anode ($\text{CuK}\alpha$) pri sobnoj temperaturi, s kutom 2θ u rasponu od 20° do 80° , s korakom snimanja od $0,04^\circ \cdot \text{min}^{-1}$. Ispitni uzorci su pripremljeni postavljanjem prahova na zasebne držače.

7.2.1.2. Ramanova spektroskopija

Ramanova spektroskopija je postupak ispitivanja koji se temelji na promjeni frekvencije kvanta svjetlosti prilikom njegovog sruca s molekulama ispitnog materijala. U pravilu se primjenjuje za ispitivanje energetske stanja molekula u otopinama i energije veza u kristalima [180].

Većina normiranih uređaja sastoji se od izvora svjetlosti (lasera), ćelije za uzorak ili držača uzorka, optičke rešetke za izbor valnih duljina, detektora i sustava za obradu signala. Primjenjivani laser posjeduje veliku gustoću energije uz malu širinu tzv. monokromatske linije čime se omogućuje precizan rad instrumenta [180].

Uređaj NTegra Spectra II, NT-MDT, Rusija korišten je za provedbu ispitivanja. Za snimanje Ramanovih spektara korišteno je monokromatsko zračenje od 633 nm koje je bilo usmjereno preko leće objektiva ($20\times$) s numeričkom aperturom od 0,40. Svi spektri su snimljeni uz vrijeme akvizicije 10 s po snimanju.

7.2.2. Određivanje kemijskog sastava prahova aluminijskog oksida

Induktivno spregnuta plazma s masenom spektrometrijom je analitički postupak koji omogućuje mjerenje vrlo niskih koncentracija kemijskih elemenata u uzorku. Instrument za provedbu ispitivanja sastoji se od sustava za uvođenje uzorka, ionizacije induktivno spregnutom plazmom (ICP), zone sučelja, ionskih leća, analizatora i masenog spektrometra kao detektora. Tekući uzorci raspršuju se preko sustava za uvođenje uzorka pri čemu nastaje raspršena aerosol koja se dalje provodi do induktivno spregnute plazme. Korišteni plin za plazmu u pravilu je argon koji pod djelovanjem visokih temperatura uzrokuje atomizaciju i ionizaciju uzorka. Nastali ioni se izdvajaju preko zone sučelja, koja predstavlja prijelaz iz područja uređaja pod atmosferskim tlakom u vakuumski dio uređaja. Nakon prolaska zone sučelja, ioni se usmjeravaju dalje preko sustava ionskih leća sve do detektora gdje se razdvajaju na temelju omjera mase i naboja (m/z^*). U većini dostupnih izvedbi instrumenta koristi se tzv. kvadrupolni maseni analizator u kombinaciji s multiplikatorom elektrona kao detektorom. Prikupljeni signali s detektora za svaki omjer m/z^* se bilježe te se u konačnici dobiva maseni spektar za ispitani uzorak [181].

Priprema uzorka za provedbu analize uzorka masenom spektrometrijom uz induktivno spregnutu plazmu ovisi o vrsti analiziranog uzorka. Uzorci u krutom stanju zahtijevaju provedbu digestije u jakim kiselinama ili lužinama pri sobnoj temperaturi, povišenim temperaturama ili pod povišenim tlakom uz primjenu mikrovalnog zagrijavanja za najzahtjevnije krute uzorke.

Uzorci kupovnog i otpadnog praha aluminijskog oksida za ICP-MS analizu pripremljeni su digestijom kupovnog i otpadnog $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ u mikrovalnom sustavu Anton Paar Multiwave PRO. Postupak je proveden dodavanjem 0,1 g praha i 10 cm³ H₂SO₄ (1:1) u dvjema teflonskim kivetama od 100 cm³. Nakon postavljanja kiveta u mikrovalni sustav podešen je program digestiranja. U prvom koraku programa uzorci su izloženi punoj snazi mikrovalova u trajanju od 3 min kako bi se postigla željena temperatura od 170 °C. U drugom koraku programa snaga mikrovalova smanjena je na 50 % ukupne snage mikrovalnog generatora te je temperatura održavana u trajanju od 6 h uz maksimalno dopušteni tlak od 207 kPa. Nakon provedbe digestije otopina je kvantitativno prenesena iz teflonskih kiveta u tikvice, koje su potom nadopunjene deioniziranom vodom do oznake od 100 cm³ [182]. Nakon 24 h iz tikvica je uzeto 10 cm³ razrijeđenog uzorka za provedbu analize na uređaju Perkin-Elmer ELAN DRC-E ICP-MS, SAD.

7.2.3. Određivanje raspodjele veličine čestica prahova aluminijeva oksida

Raspodjela veličina čestica (RVČ) kupovnog i otpadnog praha Al_2O_3 određena je metodom laserske difrakcije (raspršenja) na instrumentu Horiba LA-920, Kyoto, Japan. Uzorci za mjerenje su pripremljeni dispergiranjem prahova u destiliranoj vodi uz dodatak disperzanta Dolapix® (Zschimmer & Schwarz GmbH Co., Njemačka) te uz primjenu ultrazvuka i intenzivnog miješanja.

Provedba analize veličine čestica laserskom difrakcijom bazira se na pojavi raspršenja svjetlosti do koje dolazi uslijed prolaska ispitivanih čestica kroz lasersku zraku. Kut pri kojem je došlo do raspršenja na čestici izravno je proporcionalan njenoj veličini. Što je veličina čestica manja to je veći logaritamski prirast promatranog kuta raspršenja svjetlosti. Intenzitet raspršenja povezan je s veličinom čestica te je zaključeno, kako se smanjuje s volumenom čestica. Kod većih čestica dolazi do raspršenja pri oštrijim kutovima uz veći intenzitet za razliku od manjih čestica, gdje do raspršenja dolazi pri širim kutovima s niskim intenzitetom. Uobičajeni dijelovi aparature su izvor koherentne svjetlosti (laser) određene valne duljine, fokusirajuća leća, ćelija za uzorak, detektor za mjerenje pozadinskog raspršenja ili apsorpcije svjetlosti [183].

7.2.4. Određivanje specifične površine prahova aluminijeva oksida

Specifična površina prahova aluminijeva oksida određena je mjerenjem adsorpcijsko-desorpcijskih izoterma dušika na osnovi Brunauer-Emmet-Tellerove metode na uređaju Quantachrome Nova 2000e, Anton Paar QuantaTec Inc., Austrija. Uzorci su postupno zagrijavani do 200 °C te držani 12 sati na navedenoj temperaturi, kako bi se uklonila prisutna voda iz uzorka.

7.2.5. Analiza morfologije prahova aluminijeva oksida

Morfologija prahova aluminijeva oksida analizirana je pretražnom elektronskom mikroskopijom (engl. *Scanning electron microscopy*, SEM) pomoću instrumenta JSM-7600F (Jeol Inc., Japan).

Prikazi površine materijala ostvareni su pomoću sekundarnih i raspršujućih (engl. *Backscattered*) elektrona nastalih međudjelovanjem zrake elektrona s pripremljenim uzorkom. Sekundarni elektroni daju uvid u topografiju površine uzorka, dok raspršujući elektroni daju informacije o kemijskom sastavu [71]. Uzorci prahova za ispitivanje pripremljeni su nanošenjem uzorka na ugljičnu traku koja je fiksirana na nosač uzorka. Postavljeni uzorci su

presvučeni zlatom, kako bi se osigurala njihova električna vodljivost te smanjila pojava električnih naboja.

7.3. Priprava visokokoncentriranih stabilnih suspenzija aluminijeva oksida

Visokokoncentrirane 70 %-tne (40 vol. %) Al_2O_3 suspenzije su pripravljene u sljedećim koracima. Prvotno je otopljeno vezivo poli(vinil-alkohol) (PVA) u deioniziranoj vodi zagrijavanjem na 80 °C. Zatim je otopina PVA-a prenesena u posudu za miješanje suspenzije te nadopunjena deioniziranom vodom do ukupnog volumena od 120 cm³. Potom su dodane određene količine disperzanta (Tiron®), aditiva za sinteriranje (magnezijev aluminat), prema razvijenom planu pokusa (vidjeti [Poglavlje 8.2.2](#)) te otpadni i kupovni prahovi Al_2O_3 . Stijenka posude u kojoj su provedena miješanja keramičkih suspenzija, obložena je slojem aluminijeve oksidne keramike kako bi se izbjegla moguća onečišćenja. Miješanje suspenzije ostvareno je pomoću Al_2O_3 keramičkih kuglica ($\Phi = 10$ mm), koje su dodane u posudu za miješanje suspenzije. Suspenzija je homogenizirana korištenjem planetarnog kugličnog mlina (PM 100, Retsch, Njemačka), pri brzini vrtnje od 300 min⁻¹ u trajanju od 90 min.

Po završetku miješanja suspenzija je podvrgnuta ultrazvuku u vodenoj kupelji (B-220 Ultrasonic Cleaner, Branson, SAD), u vremenskom trajanju od 15 min kako bi se uklonili zaostali mjehurići zraka i usitnili zaostali aglomerati (nakupine) čestica Al_2O_3 iz keramičke suspenzije. Nakon ultrazvučnog tretmana, izmjerena je pH-vrijednost suspenzije i određena su reološka svojstva.

7.3.1. Reološka svojstva suspenzija aluminijeva oksida

Ispitivanje reoloških svojstava provedeno je u svrhu određivanja stabilnosti suspenzije, tj. određivanja optimalne količine disperzanta Tirona®, za postizanje zadovoljavajuće stabilnosti suspenzija. Postupak se provodi određivanjem viskoznosti pripremljenih suspenzija s povećanjem udjela dodanog disperzanta keramičkoj suspenziji. Viskoznost pripremljenih suspenzija određena je pomoću reometra (DV-III Ultra Rheometer, AMETEK Brookfield, SAD) uz primjenu vretena SC4-18.

Prije početka mjerenja, sve ispitivane keramičke suspenzije bile su podvrgnute smičnoj brzini od 100 s⁻¹ kroz 2 min te su potom mirovale približno 2 min. Na ovaj način su se osigurali identični reološki uvjeti za sve ispitivane suspenzije. Mjerenje je provedeno postupnim povećanjem smične brzine u pravilnim vremenskim intervalima od 0,1 s⁻¹ do 160 s⁻¹. Nakon

postizanja maksimalne vrijednosti, smična brzina se postupno smanjivala na početnu vrijednost od $0,1 \text{ s}^{-1}$. Tijekom mjerenja, temperatura je održavana pri konstantnoj vrijednosti $25 \text{ °C} \pm 1 \text{ °C}$ koristeći vodenu kupelj (EcoRE 415, LAUDA-Brinkmann, SAD). Snimljene reološke krivulje, za optimalni sastav keramičke suspenzije, su obrađene različitim reološkim modelima (vidjeti Poglavlje 3.3.1.).

7.3.2. Zeta-potencijal suspenzija aluminijskoga oksida

Stabilnost keramičke suspenzije optimalnog sastava je provjerena, određivanjem zeta-potencijala. Zeta-potencijal je određen za keramičku suspenziju s optimalnim količinama disperzanta Tirona®, veziva PVA i aditiva za sinteriranje u obliku magnezijeva aluminata, pomoću instrumenta ZetaPALS, Brookhaven Instruments Corporation, SAD.

Stabilnost pripremljene keramičke suspenzije aluminijskoga oksida ispitana je pri različitim pH-vrijednostima. Za mjerenja zeta-potencijala, pripravljeno je razrjeđenje suspenzije aluminijskoga oksida od 0,02 vol.% iz izvorne 40 vol.% suspenzije u vodenoj otopini elektrolita natrijeva klorida - koncentracije $0,001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Podešavanje pH-vrijednosti suspenzije ostvareno je dodatkom vodenih otopina natrijeva hidroksida (NaOH) i klorovodične kiseline (HCl). Za određivanje promjene pH-vrijednosti korišten je pH-metar (Mettler Toledo, SAD), koji je prethodno baždaren puferkim otopinama pH 2, 4, 7 i 11.

7.3.3. Sedimentacijski testovi suspenzija aluminijskoga oksida

Sedimentacijski testovi su provedeni, za keramičku suspenziju optimalnog sastava, u širokom području pH-vrijednosti (2, 3, 6, 8, 10 i 12), kako bi se ustanovio utjecaj promjene pH-vrijednosti na stabilnost 40 vol.% suspenzije aluminijskoga oksida. Nakon homogeniziranja pripremljenih uzoraka miješanjem pomoću magnetnog mješalca pri 1000 min^{-1} kroz 45 min i postizanja željene pH-vrijednosti, uzorci su preliiveni u plastične epruvete zapremnine 15 cm^3 . Naposljetku se promatralo i bilježilo odvajanje krute faze (čestice aluminijskoga oksida) i tekuće faze (deionizirana voda) nakon 15 min, 1 h, 2 h te 1 dan, 2 dana, 3 dana, 4 dana i 7 dana, kao što je prikazano slikom 7.1.



Slika 7.1 Prikaz provedbe sedimentacijskog testa pripremljenih keramičkih suspenzija.

7.4. Oblikovanje sirovaca lijevanjem suspenzije

Pripremljena suspenzija aluminijskoga oksida s optimalnim količinama odabranih aditiva i otpadnoga praha lijevana je u gipsane kalupe, kako bi se oblikovali keramički sirovci. Postupak oblikovanja sirovaca kao i detaljna karakterizacija dobivenih keramičkih sirovaca opisana je u daljnjem tekstu.

Stabilne visokokoncentrirane vodene suspenzije aluminijskoga oksida (s dodatkom i bez dodatka otpadnoga praha) lijevane su u unaprijed pripremljene gipsane kalupe prikazane slikom 7.2. Gipsani kalupi korišteni su zbog visoke higroskopnosti (sposobnosti vezanja molekula vode).



Slika 7.2 Prikaz korištenih kalupa za provedbu oblikovanja keramike lijevanjem suspenzije.

Nakon sušenja na sobnoj temperaturi kroz 24 h dobiven je keramički sirovac kubičnog oblika, približnih dimenzija 21 mm × 21 mm × 21 mm. Keramički sirovac je potom dodatno usitnjen i pripremljen za karakterizaciju prije provedbe postupka sinteriranja.

7.5. Karakterizacija keramičkih sirovaca

7.5.1. Određivanje gustoće

Gustoća keramičkih sirovaca određena je iz omjera mase (m) i volumena (V) sirovca:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m}{a \cdot b \cdot c} \quad (7.2)$$

Masa sirovaca izmjerena je na analitičkoj vagi (Ohaus AP250D, Ohaus Europe GmbH, Švicarska). Volumen sirovaca određen je mjerenjem dimenzija uzoraka (a , b , c) digitalnim pomičnim mjerilom Horex® (Hoffmann Group, Njemačka).

7.5.2. Analiza morfologije

Morfologija keramičkog sirovca proučavana je pretražnom elektronskom mikroskopijom (engl. *Scanning electron microscopy*, SEM) korištenjem Jeol instrumenta (JSM-7600F, Jeol Inc., Japan) kao što je opisano u poglavlju 7.2.5.

7.5.3. Toplinska analiza

Toplinska analiza kupovnog i otpadnog praha aluminiјеva oksida provedena je u svrhu prikaza promjena nastalih tijekom sinteriranja. Ovim analizama može se odrediti gubitak mase pri karakterističnim temperaturama te temperature endotermne i egzotermne reakcije. Kako bi se odredile navedene promjene, provedena su ispitivanja postupcima diferencijalne toplinske analize (engl. *Differential thermal analysis*, DTA) i diferencijalne pretražne kalorimetrije (engl. *Differential scanning calorimetry*, DSC) pomoću instrumenta Netzsch-STA 449 C/6/G Jupiter®, Njemačka.

Toplinska analiza je analitički postupak koji povezuje mjerena fizikalna i kemijska svojstva materijala s promjenom temperature. Neke od najčešćih metoda toplinske analize su termogravimetrijska analiza (engl. *Thermogravimetric analysis*, TGA), diferencijalna toplinska analiza, diferencijalna pretražna kalorimetrija i dilatometrija [184]. Termogravimetrijska analiza kontinuirano bilježi promjenu mase uzorka s promjenama temperature i/ili vremena

uslijed toplinske razgradnje ispitnog materijala. Zabilježeni podatci prikazuju se tzv. termogramima, iz kojih se određuju karakteristične temperature toplinske razgradnje ispitnog materijala. Ključni dijelovi instrumenta su komora za zagrijavanje koja osigurava iste uvjete zagrijavanja za ispitni uzorak i referentni materijal u inertnoj ili reaktivnoj atmosferi, senzori za kontinuirano praćenje temperature i mase ispitnog uzorka i uređaja za pohranu mjernih podataka u vremenu. Promjenu mase uzorka moguće je pratiti u vremenu pri konstantnoj temperaturi tzv. izotermna termogravimetrija ili pri konstantnoj brzini zagrijavanja tzv. dinamička termogravimetrija [185].

Diferencijalna toplinska analiza mjeri razliku u temperaturi (ΔT) između uzorka i inertnog referentnog materijala kao funkciju temperature. Odnosno, DTA otkriva promjene toplinske energije do kojih dolazi uslijed fizikalno-kemijskih promjena pri karakterističnim temperaturama. Kod endotermnih promjena, temperatura uzorka se smanjuje u odnosu na referentni materijal, za razliku od egzotermnih promjena gdje temperatura raste u odnosu na referentni materijal te se navedene promjene bilježe na DTA-krivulji [185].

Modifikacijom DTA-postupka s razvojem mjerne elektronike, proizašao je novi postupak pod nazivom diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) s kojom je moguće kvantitativno odrediti promjenu entalpije (ΔH) u ovisnosti o temperaturi ili vremenu. Tijekom ispitivanja ispitni uzorak i referentni materijal se zagrijevaju zasebno te se u većini izvedbi prati promjena snage grijača, zbog ujednačavanja temperaturnih razlika između ispitnog uzorka i referentnog materijala. S obzirom na veliku osjetljivost instrumenta na promjene temperature (ΔT) i smanjenih toplinskih gubitaka, koristi se manja količina ispitnog materijala i primjenjuje se veća brzina zagrijavanja, DSC-metoda se često koristi. Uz brzinu, dodatna prednost je dostatnost vrlo male količine uzorka za provedbu ove metode [185], [186].

Toplinskim analizama (TGA, DTA, DSC) mogu se odrediti karakteristične temperature tališta, vrelišta, kristalizacije, polimorfnih prijelaza te endotermne i egzotermne promjene [185]. Toplinska analiza prahova aluminijeva oksida provedena je u svrhu određivanja prisutnosti organskih aditiva i postavljanja temperaturnog režima sinteriranja keramičkih sirovaca.

Dilatometrija je toplinska analiza koja se koristi za mjerenje širenja ili skupljanja krutina, prahova, pasta i sl. pri kontroliranoj temperaturi i vremenu. Na temelju provedene analize mogu se odrediti podatci o utjecaju režima sinteriranja na uzorak, kao i utjecaj prisutnih aditiva te tijekom postupka konsolidacije sinteriranog uzorka. Promjene dimenzija uzorka određuju se ovisno o promjeni temperature ili u promatranom vremenu pri kojem ispitni uzorak prolazi kroz

zadani režim zagrijavanja. Promjene nastale tijekom analize mogu se predložiti preko koeficijenta toplinskog širenja (α) opisanog jednačinom (7.3) [187]:

$$\alpha = \frac{1}{L_0} \left(\frac{\Delta L}{\Delta T} \right) \quad (7.3)$$

gdje je promjena duljine ispitnog uzorka ΔL ovisna o vrsti tvari od koje je načinjen ispitni uzorak duljine L_0 , promjeni temperature ΔT pri konstantnom tlaku. Dilatometrijska ispitivanja provedena su u skladu s ograničenjima optičkog dilatometra (Expert System Solutions S.r.l., Misura®, Italija).

7.6. Sinteriranje keramičkih sirovaca

Primijenjeni su različiti postupci sinteriranja keramičkih sirovaca s dodatkom i bez dodatka otpadnoga keramičkoga praha, u svrhu određivanja utjecaja postupka sinteriranja na postignutu mikrostrukturu i na mehanička svojstva sinteriranih uzoraka aluminijske oksidne keramike.

7.6.1. Konvencionalno i dvostupanjsko sinteriranje aluminijske oksidne keramike

Konvencionalni i dvostupanjski postupak sinteriranja provedeni su u električnoj peći (LH 04/18, Nabertherm GmbH, Njemačka). Električna peć posjeduje mogućnost regulacije brzine zagrijavanja te vremena držanja na zadanoj temperaturi. Sinteriranje je provedeno u atmosferi zraka. Optimalni režimi sinteriranja za oba postupka sinteriranja određeni su prema Box – Behnkenovom planu pokusa čija je teorijska pozadina opisana u poglavlju 6.1.1.

7.6.2. Hibridno mikrovalno sinteriranje aluminijske oksidne keramike

Hibridno mikrovalno sinteriranje (engl. *Hybrid microwave sintering*, HMS) provedeno je u hibridnoj mikrovalnoj peći (OVER industrijska elektronika d.o.o., Kerestinec, Hrvatska). Peć se sastoji od generatora mikrovalova (2,45 GHz) te se preko regulatora snaga generatora može podesiti u rasponu od 0 kW do 3 kW. Uz generator mikrovalova, u peći se nalaze i električni grijači. U svrhu određivanja optimalnih uvjeta sinteriranja uzoraka aluminijske oksida, bez dodatka i s dodatkom otpadnoga praha, razvijen je BBD plan pokusa. Prema planu pokusa ispitani su sljedeći parametri: (i) snaga magnetrona (1 kW – 2 kW), (ii) temperatura sinteriranja (1550 °C – 1650 °C), (iii) vrijeme držanja (2 h – 4 h). Nakon sinteriranja provedeno je hlađenje uzoraka u peći do sobne temperature. Prikaz postignutih brzina zagrijavanja ovisno o odabranoj snazi magnetrona uz konstantni rad električnih grijača, predložen je u Prilogu 2. Važno je

istaknuti kako su približne brzine zagrijavanja određene za udaljenost temperaturnog osjetnika i sinteriranog uzorka od 1 cm što je korišteno pri provedbi svih sinteriranja u navedenoj peći.

7.6.3. Sinteriranje u električnom luku (SPS-postupak)

Postupak sinteriranja u električnom luku (ponegdje se koristi naziv - sinteriranje iskrenjem plazme) proveden je izravnim prešanjem i sinteriranjem različitih formulacija prahova aluminijske oksida. Za razliku od postupka lijevanja, gdje je količina dodanog otpadnog praha ograničena reološkim svojstvima pripremljene suspenzije, SPS-postupak je omogućio sinteriranje uzoraka sa značajno većim udjelima otpadnog praha, čak do 100 % otpadnog praha.

Postupak sinteriranja u električnom luku (SPS-postupak):

Kupovni i otpadni prah su sinterirani u zaprimljenom stanju, tj. bez dodatne obrade. Različite formulacije Al_2O_3 (kupovni prah) – Al_2O_3 (otpadni prah) pripremljene su miješanjem različitih masenih udjela prahova u etanolu pomoću planetarnog kugličnog mlina (PM100, Retsch GmbH, Njemačka). Nakon homogenizacije pri $300 \text{ okr. min}^{-1}$ u trajanju od 2 sata, dobivena suspenzija osušena je kako bi se dobila praškasta formulacija. Na opisani način pripremljene su formulacije s masenim udjelima otpadnog praha od 20 %, 40 %, 60 % i 80 %. Pripadajuće raspodjele veličina čestica pripremljenih mješavina prahova, kao i polaznih prahova Al_2O_3 , prikazani su u Prilogu 3. Kupovni i otpadni prah u izvornom stanju te pripremljene mješavine kupovnog i otpadnog praha sinterirani su pomoću SPS-uređaja (Dr. Sinter 3000, SPS Syntex Inc., Japan). Prilikom svakog sinteriranja prahova aluminijske oksida, odvagano je 1,96 g praha i nasipano u grafitni kalup s unutarnjim promjerom od 16 mm. Kako bi se omogućilo lako uklanjanje uzoraka nakon provedbe postupka sinteriranja, prethodno je postavljena tanka grafitna folija između stijenki grafitnog kalupa i nasutog praha. Također, na vanjski plašt grafitnog kalupa postavljena je grafitna spužva za potrebe toplinske izolacije. Po postavljanju tako pripremljenog grafitnog kalupa ispunjenog prahom u komoru uređaja, podešen je optički pirometar za mjerenje i kontroliranje temperature. Zatim je uključena vakuumska pumpa kako bi se postigao tlak u komori manji od 30 Pa. Uvjeti sinteriranja su mijenjani prema razvijenom Box – Behnkenovom planu pokusa: (i) temperatura sinteriranja ($1300 \text{ }^\circ\text{C}$ – $1500 \text{ }^\circ\text{C}$), (ii) vrijeme držanja (2 min – 10 min) i (iii) jednoosno prešanje (25 MPa – 75 MPa), koji izravno utječu na postignutu gustoću sinteriranih uzoraka. Zajednički uvjeti sinteriranja za sve sinterirane uzorke bili su brzina zagrijavanja od $100 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ i brzina hlađenja od $200 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Također, zadan je program primjene jednoosnog prešanja, prema kojem je

prešanje praha unutar grafitnog kalupa započelo pri temperaturi od 600 °C te je zadana maksimalna vrijednost tlačnog opterećenja postignuta pri temperaturi od 1000 °C. Postignuti tlak potom je održavan sve do isteka vremena držanja na temperaturi sinteriranja, kada je postupno grafitni kalup rasterećen.

7.7. Karakterizacija sinteriranih uzoraka aluminijske oksidne keramike

7.7.1. Mjerenje gustoće sinteriranih uzoraka

Nakon provedbe konvencionalnih i nekonvencionalnih postupaka sinteriranja, uzorcima je određena gustoća te su izmjerene dimenzije, kako bi se odredilo skupljanje uzorka tijekom postupka sinteriranja. Gustoća uzorka određena je preko Arhimedove metode, uranjanjem uzorka u destiliranu vodu, na uređaju za određivanje gustoće (JP703C, Mettler-Toledo GmbH, Švicarska). Prikazana vrijednost gustoće na uređaju izračunata je prema izrazu (7.4) sadržanom u normi ASTM C373-88:2006:

$$\rho = \frac{m_A}{m_A - m_B} (\rho_0 - \rho_L) + \rho_L \quad (7.4)$$

gdje je:

ρ –gustoća uzorka ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)

m_A – masa uzorka na zraku (g)

m_B – masa uzorka u primijenjenom mediju (g)

ρ_0 – gustoća primijenjenoga medija ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)

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

7.7.2. Ispitivanje mehaničkih svojstava sinteriranih uzoraka

Po završetku mjerenja dimenzija i gustoće sinteriranih uzoraka, pristupilo se keramografskoj pripremi uzoraka u svrhu mjerenja mehaničkih svojstava i analize mikrostrukture sinteriranih uzoraka. Postupak keramografske pripreme sinteriranih uzoraka zalivenih u polimernu masu predložen je tablicom 7.1.

Po završetku keramografske obrade i ispitivanja mehaničkih svojstava, uzorci su izvađeni iz polimerne mase zbog toplinskog nagrizanja u električnoj peći (Nabertherm GmbH, Bremen, Njemačka) u svrhu analiziranja mikrostrukture. Toplinsko nagrizanje uzoraka provedeno je na temperaturi 50 °C nižoj od temperature pri kojoj su uzorci sinterirani, uz brzinu zagrijavanja od

10 °C·min⁻¹. Nagriženi uzorci su prije analize mikrostrukture napareni s legurom zlato-paladij pomoću naparivača BAL-TEC SCD 005.

Tablica 7.1 Postupak keramografske pripreme Al₂O₃ uzoraka.

Postupak brušenja			
Stupanj brušenja	Prvi	Drugi	Treći
Brusna ploča	MD-Piano 220	MD-Piano 1200	MD-Largo
Vrsta abraziva			DP-suspenzija 9 µm
Sredstvo za podmazivanje	Voda	Voda	DP-Blue
Brzina vrtnje (min ⁻¹)	300	150	150
Sila pritiska (N)	35	35	35
Smjer vrtnje	>>	>>	>>
Vrijeme brušenja (min)	1	2	10
Postupak poliranja			
Stupanj poliranja	Prvi	Drugi	Treći
Brusna ploča	MD-Dac	MD-Nap	MD-Chem
Vrsta abraziva	DP-suspenzija 3 µm	DP-suspenzija 1 µm	OP-suspenzija 0,04 µm
Sredstvo za pomazivanje	DP-Blue	DP-Blue	
Brzina vrtnje (min ⁻¹)	150	150	150
Sila pritiska (N)	30	25	25
Smjer vrtnje	>>	>>	>>
Vrijeme brušenja (min)	8	2	1

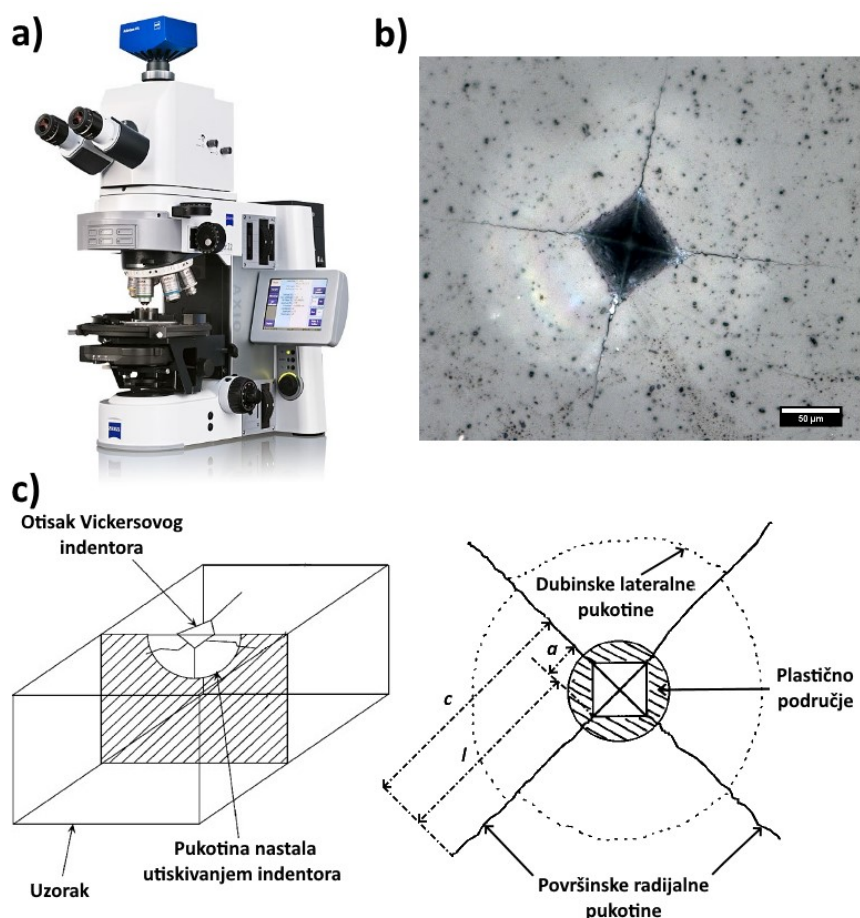
Mehanička svojstva keramičkih materijala navedena su i detaljno opisana u teorijskom pregledu doktorskog rada (vidjeti [Poglavlje 5](#)). U sljedećim poglavljima opisan je postupak provedbe ispitivanja tvrdoće i indentacijske lomne žilavosti uzoraka, bez dodatka i s dodatkom otpadnoga praha Al₂O₃, sinteriranih različitim postupcima pri određenim optimalnim uvjetima.

7.7.2.1. Određivanje Vickersove tvrdoće

Metoda određivanja Vickersove tvrdoće provedena je utiskivanjem dijamantnog indentora, u obliku istostrane četverostrane piramide s kutom od 136° između stranica, na površinu ispitnog uzorka. Ispitni uzorak prvotno je keramografski pripremljen (vidjeti [tablicu 7.1](#)). Na temelju probnih ispitivanja ovisnosti tvrdoće o primijenjenom opterećenju, određeno je optimalno opterećenje od 10 × 9,81 N. Ispitivanje je provedeno na tvrdomjeru (Innovatest, Nexus 7500, Nizozemska) primjenom sile na indentor u trajanju od 10 s.

Na površini uzorka ostaje otisak ([slika 7.3 b](#))), koji je snimljen optičkim mikroskopom Carl Zeiss, Axio Imager Z1m, Njemačka. Korišteni mikroskop, prikazan na [slici 7.3 a](#)), primijenjen je i kod određivanja indentacijske lomne žilavosti. Snimljeni otisci nastali utiskivanjem

indentora su potom procesuirani u programskom paketu *ImageJ®*, gdje je određena duljina dijagonala otisaka nakon rasterećenja ispitnog uzorka (vidjeti sliku 7.3 b), c)).



Slika 7.3 Prikaz **a)** optičkog mikroskopa, **b)** otiska nakon mjerenja tvrdoće, **c)** shematski prikaz širenja pukotina iz vrhova otiska šuplje piramide utisnute u materijalu [188].

Iz izmjerenih vrijednosti dijagonala (vidjeti sliku 7.4) određena je prosječna vrijednost duljine dijagonale te izračunata tvrdoća ispitnog uzorka prema izrazu:

$$HV = \frac{2 F_{VI} \sin \frac{136^\circ}{2}}{d^2} \quad (7.5)$$

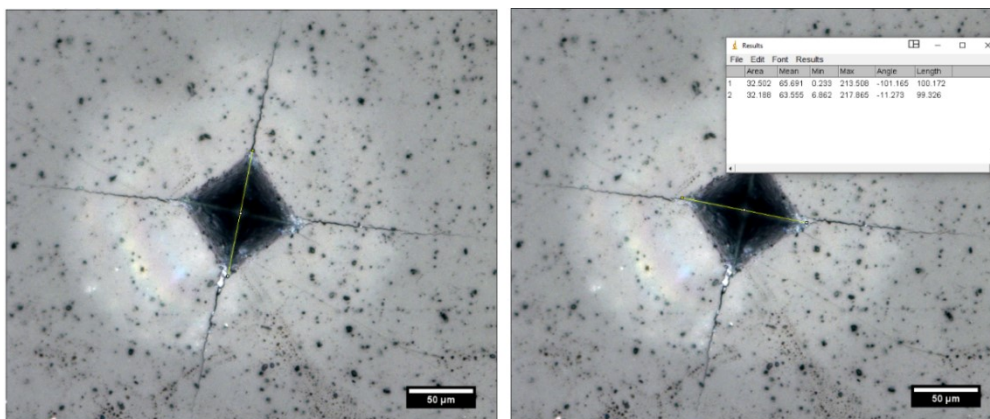
gdje je:

HV – Vickersova tvrdoća (HV)

F_{VI} – primijenjeno opterećenje (N)

d – aritmetička sredina dviju dijagonala, d_1 i d_2 (mm).

Prosječna vrijednost tvrdoće određena je na temelju provedbe minimalno pet mjerenja po uzorku. Izmjerene duljine dijagonala korištene su i za određivanje Vickersove indentacijske lomne žilavosti (K_{Ic}).



Slika 7.4 Prikaz obrade snimke otiska nakon mjerenja Vickersove tvrdoće.

7.7.2.2. Određivanje indentacijske lomne žilavosti

Dimenzije zaostalih otisaka te posljedično nastalih pukotina određene su pomoću optičkog mikroskopa Carl Zeiss, Axio Imager Z1m, Njemačka. Izmjerene duljine dijagonala, prilikom određivanja tvrdoće ispitnih uzoraka, korištene su i za određivanje lomne žilavosti (K_{Ic}). Snimke otisaka i nastalih pukotina iz vrhova otisaka obrađene su u programskom paketu *ImageJ*®. Izmjerene duljine pukotina i dijagonala otisaka korištene su za izračun prema matematičkim izrazima dostupnim u literaturi, za određivanje lomne žilavosti u skladu s Vickersovom indentacijskom metodom (vidjeti [tablicu 7.2](#)).

Veliki broj matematičkih izraza koji povezuju duljinu nastalih pukotina, nakon ispitivanja tvrdoće, razvijen je u svrhu određivanja indentacijske lomne žilavosti. Brojni sinterirani keramički materijali sadrže pore, a neki i do 5 % volumnog udjela. Stoga je širenje pukotina uzrokovano utiskivanjem indentora u ispitni materijal ograničeno. Tako dobivene vrijednosti su podložne unosu grešaka, a time uzrokuju i nepouzdanost izračunatih vrijednosti lomne žilavosti. Razvijeni matematički modeli povezuju lomnu žilavost s određenom tvrdoćom, duljinom pukotina, duljinom dijagonala otiska, modulom elastičnosti ispitivanog materijala i primijenjenim opterećenjem. Literaturno predloženi matematički izrazi za lomnu žilavost (K_c) se mogu općenito prikazati izrazom (7.6) [189]:

$$K_c = \beta_0 (E/H')^{1/2} (P/c^{3/2}) \quad (7.6)$$

Brojna istraživanja su pokazala da materijali kod kojih se prividna žilavost smanjuje s porastom duljine pukotine, vrijedi zakonitost pri kojoj je površinska duljina pukotine od centra otiska do kraja pukotine (c) proporcionalna sili utiskivanja (P) s potencijom na 2/3. Pojedini matematički izrazi iskazuju duljinu pukotine (l) kao duljinu mjerenu iz vrhova Vickersova otiska. Nadalje, za brojne materijale primijećen je utjecaj omjera elastičnog modula (E) i mjerene tvrdoće

materijala (H') na žilavost te se u matematičkim izrazima navedeni utjecaj normalizira preko faktora $(E/H')^{1/2}$. Navedeni općeniti matematički izraz se od konkretnih izraza razlikuje u promjenama brojčanih potencija te se uvodi brojčana vrijednost faktora β_0 kojim se postižu korekcije krajnje vrijednosti lomne žilavosti (K_{Ic}) [189]. Za potrebe određivanja utjecaja dodatka otpadnoga praha na lomnu žilavost, korišteni su matematički izrazi prikazani tablicom 7.2 za izračun indentacijske lomne žilavosti.

Tablica 7.2 Predloženi literaturni modeli za određivanje indentacijske lomne žilavosti.

Literaturni izvor	Jednadžba	Broj	Tip pukotine
Palmqvist [190]	$K_{Ic}=0,0028 HV^{0,5} \left(\frac{P}{l_1+l_2+l_3+l_4} \right)^{0,5}$	(6.7)	Palmqvistov
Casellas [191]	$K_{Ic}=0,024 \frac{P}{c^{1,5}} \left(\frac{E}{H'} \right)^{0,5}$	(6.8)	Palmqvistov
Shetty <i>et al.</i> [192]	$K_{Ic}=0,0319 \frac{P}{a l^{0,5}}$	(6.9)	Palmqvistov
Niihara <i>et al.</i> [154]	$K_{Ic}=0,0089 \left(\frac{E}{H'} \right)^{0,4} \frac{P}{a l^{0,5}} ; \frac{l}{a} < 2,5$	(6.10)	Palmqvistov
Anstis [157]	$K_{Ic}=0,016 \frac{P}{c^{1,5}} \left(\frac{E}{H'} \right)^{0,5}$	(6.11)	središnji
Evans i Charles [155]	$K_{Ic}=0,0725 \frac{P}{c^{1,5}}$	(6.12)	središnji
Nihara <i>et al.</i> [154]	$K_{Ic}=0,0309 \left(\frac{E}{H'} \right)^{0,4} \frac{P}{c^{1,5}}$	(6.13)	središnji
Tanaka [193]	$K_{Ic}=0,0725 \frac{P}{c^{1,5}}$	(6.14)	središnji
Lankford [194]	$K_{Ic}=0,0782 (H' a^{0,5}) \left(\frac{E}{H'} \right)^{0,4} \left(\frac{c}{a} \right)^{-1,56}$	(6.15)	oba tipa

Lomna žilavost pripremljenih uzoraka Al_2O_3 keramike, bez dodatka i s dodatkom otpadnoga praha Al_2O_3 , određena je metodom utiskivanja Vickersovog indentora, kako je navedeno u prethodnom poglavlju 7.7.2.1. prema matematičkim izrazima iz tablice 7.2.

8. REZULTATI I RASPRAVA

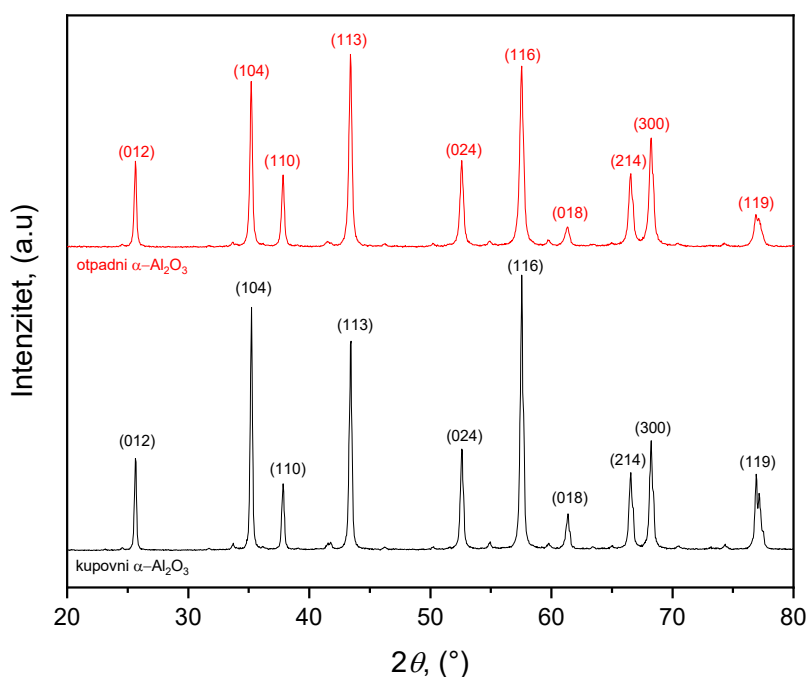
Provedena ispitivanja opisana u eksperimentalnim poglavljima rada provedena su u svrhu potvrde hipoteze i ostvarenja postavljenih ciljeva istraživanja. Prikupljeni eksperimentalni podatci su obrađeni te su dobiveni rezultati protumačeni u poglavljima koja slijede.

8.1. Karakterizacija prahova aluminijeva oksida

Prvi cilj provedenog istraživanja bio je priprava keramičkih sirovaca bez dodatka i s dodatkom otpadnoga praha aluminijeva oksida, na ekonomski i ekološki prihvatljiv način, metodom lijevanja. U tu svrhu detaljno su karakterizirani prahovi aluminijeva oksida korišteni za pripravu keramičke suspenzije. Rezultati ispitivanja karakterističnih svojstava kupovnog i otpadnog praha aluminijeva oksida predloženi su i protumačeni u sljedećim poglavljima rada.

8.1.1. Fazni sastav prahova aluminijeva oksida

Difraktogrami dobiveni provedbom rendgenske difrakcijske analize za kupovni i otpadni prah aluminijeva oksida prikazani su slikom 8.1. Spektri su indeksirani te potvrđuju prisutnost α - Al_2O_3 faze što je bilo za očekivati. Važno je istaknuti kako na spektru otpadnoga praha aluminijeva oksida nije otkrivena prisutnost sekundarnih faza. Nadalje, pojedini pikovi sa spektra za otpadni Al_2O_3 nešto su niži i širi u odnosu na pikove za kupovni Al_2O_3 .



Slika 8.1 Rendgenski difraktogrami za kupovni (čisti) i otpadni prah aluminijeva oksida.

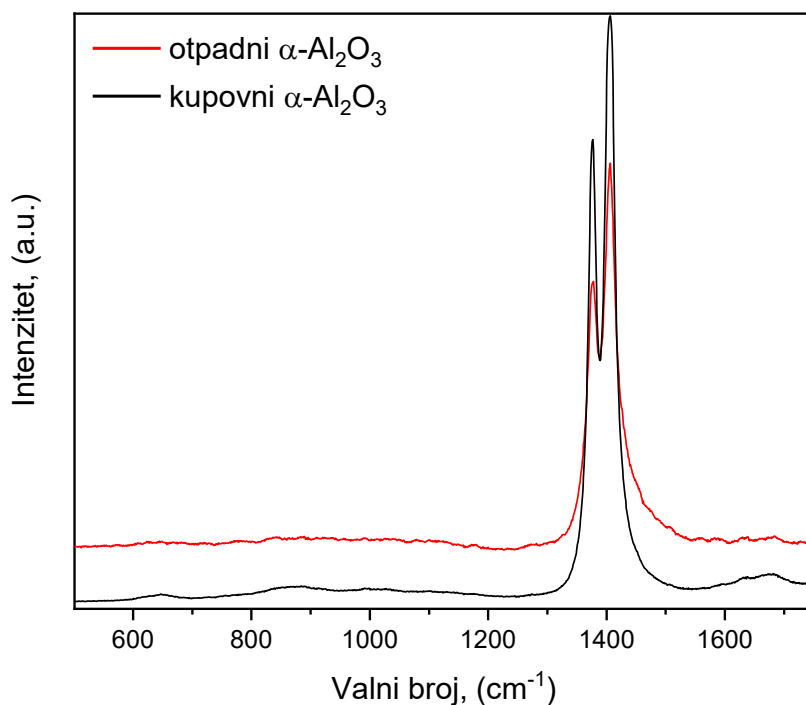
Dodatno objašnjenje difraktograma na kojem su pojedini pikovi otpadnoga praha aluminijskoga oksida nešto niži i širi u odnosu na pikove kupovnog aluminijskoga oksida može se povezati s utjecajem veličine kristalita na pikove difraktograma. U tu svrhu izračunate su veličine kristalita, primjenom Scherrerove jednadžbe [195], prikazane tablicom 8.1.

Tablica 8.1 Prikaz izračunatih veličina kristalita.

Al_2O_3 prah	Veličina kristalita (nm)
Kupovni Al_2O_3 prah	$28,9 \pm 7,0$
Otpadni Al_2O_3 prah	$24,7 \pm 6,2$

Iz tablice 8.1 vidljiva je razlika između veličina kristalita kupovnog i otpadnog aluminijskoga oksida. Nešto manje veličine kristalita mogle su uzrokovati djelomično niže i šire difraktografske pikove otpadnoga praha aluminijskoga oksida.

Ramanov spektar kupovnog (čistog) i otpadnog praha aluminijskoga oksida prikazan je na slici 8.2.



Slika 8.2 Ramanov spektar za otpadni i kupovni prah aluminijskoga oksida za primijenjeno monokromatsko zračenje od 633 nm.

Ramanovi spektri prahova slažu se s rendgenskom difrakcijskom analizom te potvrđuju prisutnost korunda ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Korundna faza aluminijskoga oksida ima dva naglašena Ramanova pika na $1375,6 \text{ cm}^{-1}$ i $1404,5 \text{ cm}^{-1}$ za oba ispitana praha. Za snimljene spektre izračunati su intenziteti te je primijećen nešto veći intenzitet $I_{\text{kupovni prah}} = 0,79$ u odnosu na $I_{\text{otpadnog praha}} = 0,74$.

Navedene razlike u intenzitetu proizlaze iz veličine kristalita i stupnju poremećaja na atomskoj razini [196].

8.1.2. Kemijski sastav prahova aluminijske oksida

Kemijski sastav korištenih keramičkih prahova određen je masenom spektrometrijom uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS) te su dobivene vrijednosti prikazane u tablici 8.2.

Tablica 8.2 Kemijski sastav korištenih prahova aluminijske oksida.

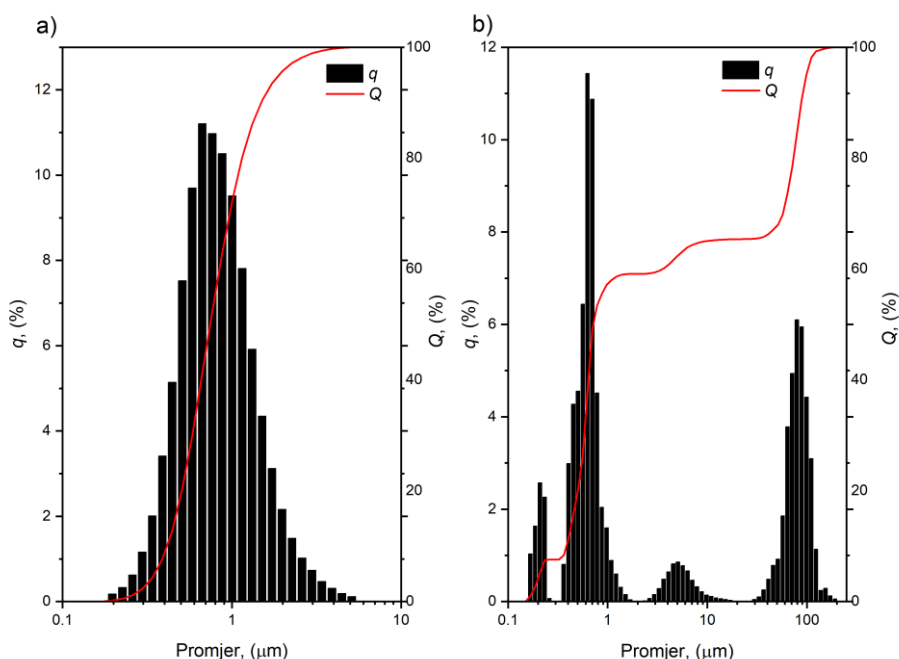
Keramički prah		MgO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃
kupovni	w, %	0,06	0,02	0,02	0,05	0,01	ostatak
otpadni*	w, %	0,10	0,02	0,02	0,08	0,03	ostatak

* prah nastao nakon strojne obrade keramičkih sirovaca

Na temelju prikazanih masenih udjela, može se zaključiti da su oba korištena praha Al₂O₃ visoke kemijske čistoće (kupovni 99,85 %, otpadni 99,70 %). Otpadni prah, nastao tijekom industrijske proizvodnje Al₂O₃ tehničke keramike, sadrži veći udio magnezijeva oksida u odnosu na kupovni prah.

8.1.3. Raspodjela veličina čestica prahova aluminijske oksida

Kumulativna krivulja i raspodjela veličina čestica (RVC) prahova aluminijske oksida, izražene preko volumnih udjela, prikazane su na slici 8.3.



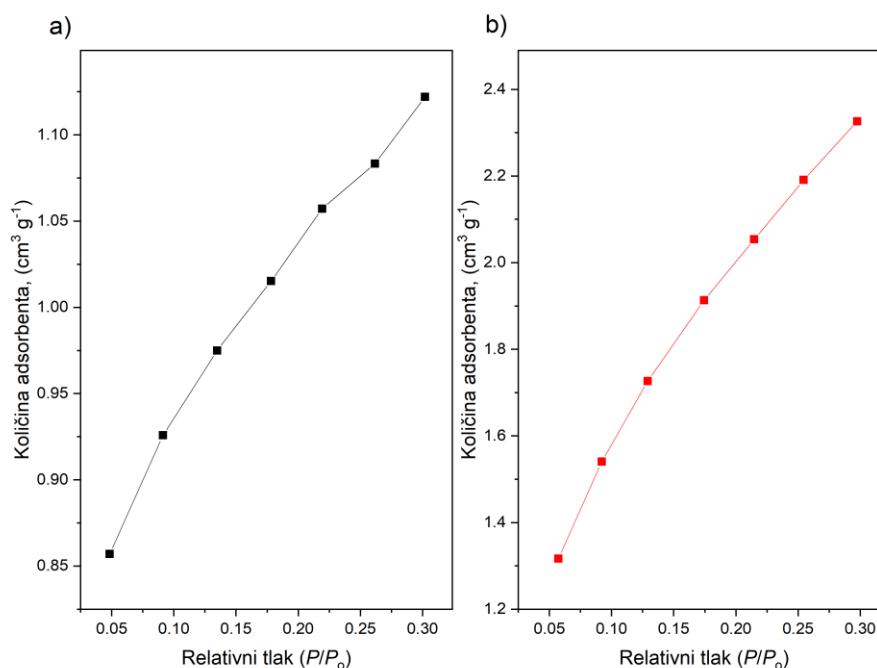
Slika 8.3 Prikaz raspodjele veličine čestica za a) kupovni i b) otpadni prah aluminijske oksida.

Iz grafičkog prikaza vidljiva je multimodalna raspodjela veličina čestica otpadnoga praha aluminijskoga oksida što je posljedica postupka kojim je prah nastao. Naime, prah je dobiven nakon strojne obrade keramičkih sirovaca tijekom industrijskog proizvodnog ciklusa. Keramički sirovci oblikovani su hladnim izostatičkim prešanjem granulata aluminijskoga oksida. Granulat aluminijskoga oksida dobiven je metodom sušenja raspršivanjem (engl. *Spray dryer*) suspenzije aluminijskoga oksida koja sadrži do 5 % organskih aditiva. Nakon oblikovanja sirovaca hladnim izostatičkim prešanjem, slijedi strojna obrada sirovaca u svrhu postizanja dimenzija što bližih konačnim dimenzijama konačnog proizvoda. Postupak strojne obrade keramičkih sirovaca značajno je isplativiji, nego strojna obrada nakon provedbe sinteriranja. Nastali prah tijekom strojne obrade keramičkih sirovaca prikupljan je pomoću usisnog sustava u spremnike za daljnje skladištenje i zbrinjavanje.

Određena je multimodalna RVČ otpadnoga praha aluminijskoga oksida s rasponom veličina čestica od 0,2 μm do 214 μm (slika 8.3 b)) u odnosu na raspon veličine čestica kupovnog praha aluminijskoga oksida (monomodalna RVČ), koji iznosi od 0,2 μm do 6 μm (slika 8.3 a)). Nadalje, zabilježene su aritmetičke vrijednosti promjera čestica kupovnog i otpadnog praha od 0,8 $\mu\text{m} \pm 0,25 \mu\text{m}$ i 3,35 $\mu\text{m} \pm 1,03 \mu\text{m}$. Navedene razlike u širini RVČ su razumljive s obzirom da je otpadni prah aluminijskoga oksida dobiven nakon strojne obrade sirovaca.

8.1.4. Specifična površina prahova aluminijskoga oksida

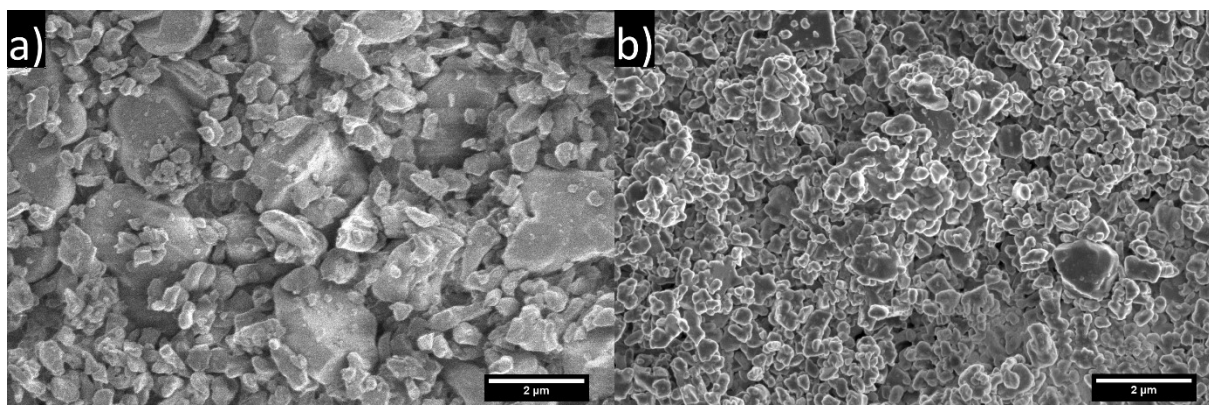
Također su određene vrijednosti specifične površine prahova od 3,42 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ za kupovni prah i 7,57 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ za otpadni prah aluminijskoga oksida. Zabilježena veća specifična površina otpadnoga praha uzrokovana je njegovom manjom veličinom kristalita (vidjeti tablicu 8.1) [197]. Adsorpcijske izoterme prahova prikazane su na slici 8.4.



Slika 8.4 Prikaz adsorpcijskih izoterma za prahove aluminijeva oksida: **a)** kupovni i **b)** otpadni.

8.1.5. Morfologija prahova aluminijeva oksida

Morfologija čestica kupovnog i otpadnog praha fotografski je predložena na slici 8.5.



Slika 8.5 Morfologija čestica **a)** kupovnog i **b)** otpadnog praha aluminijeva oksida.

Fotografski prikaz mikrostrukture čestica kupovnog praha aluminijeva oksida pokazao je krupnije čestice nepravilnih oblika s jednolikom raspodjelom mikrostrukture (slika 8.5 a)). Čestice otpadnog praha (slika 8.5 b)) su nepravilne čestice, različitih oblika s većim udjelom sitnijih čestica u odnosu na prikazanu strukturu čestica kupovnog praha aluminijeva oksida.

8.2. Priprava keramičkih suspenzija aluminijskoga oksida

Drugi cilj provedenog istraživanja bio je priprava visokokonzentriranih stabilnih keramičkih suspenzija s optimalnim dodatkom otpadnoga praha aluminijskoga oksida, sredstva za raspršivanje (dispergiranje), veziva te aditiva za sinteriranje.

8.2.1. Određivanje optimalnog udjela otpadnoga praha

Za potrebe određivanja optimalnog masenog udjela otpadnoga praha Al_2O_3 , provedeno je ispitivanje reoloških svojstava pripremljenih keramičkih suspenzija prema tablici 8.3.

U pripremljenim 70 %-tnim vodenim suspenzijama ispitani su različiti maseni udjeli otpadnoga praha (0 %, 15 %, 20 %, 25 %) i disperzanta Tirona® (0,04 % – 0,1 %) izraženi na ukupnu masu suhe tvari. U svrhu određivanja optimalnih uvjeta mjerena je viskoznost pripremljenih suspenzija pri smičnim brzinama ($\dot{\gamma}$) od 50 s^{-1} i 100 s^{-1} . Izmjerene vrijednosti predložene su u tablici 8.4.

Tablica 8.3 Sastav pripremljenih keramičkih suspenzija, $w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 70\%$.

Disperzant	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{kupovni}},$ (%)*	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{otpadni}},$ (%)*	$w(\text{H}_2\text{O}),$ (%)	$w(\text{Tiron}^{\text{®}}),$ (%)*
Tiron[®] (dinatrijeva sol 4,5- dihidroksi-1,3- benzendisulfonska kiselina)	70	0	30	0,04 – 0,1
	55	15	30	0,04 – 0,1
	50	20	30	0,04 – 0,1
	45	25	30	0,04 – 0,1

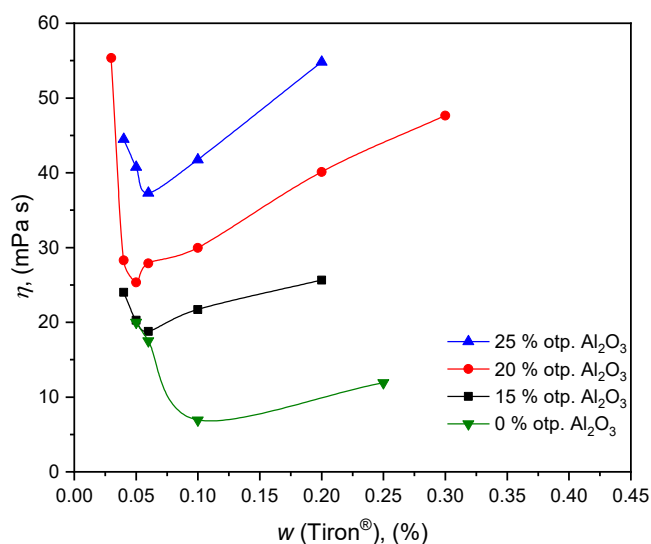
* maseni udio izražen na ukupnu masu suhe tvari

Tablica 8.4 Izmjerene vrijednosti viskoznosti za pripremljene keramičke suspenzije.

$w(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{otpadni}},$ (%)*	Tiron[®], (%)*	pH	$\eta, \text{mPa}\cdot\text{s}$	
			$\dot{\gamma} = 50 \text{ s}^{-1}$	$\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$
0	0,04	8,63	31,52	26,23
	0,05	8,67	20,74	17,08
	0,06	8,70	17,52	14,97
	0,10	8,76	7,93	5,07
15	0,04	8,78	22,63	20,04
	0,05	8,79	19,32	17,20
	0,06	8,75	17,93	15,97
	0,10	8,64	20,40	17,76
20	0,04	8,86	27,09	23,55
	0,05	8,89	24,63	21,11
	0,06	8,86	26,71	22,83
	0,10	8,72	29,17	23,99
25	0,04	8,96	43,33	35,16
	0,05	8,98	39,71	32,21
	0,06	8,92	36,48	29,34
	0,10	8,80	43,10	34,01

* maseni udio izražen na ukupnu masu suhe tvari

Uobičajena smična brzina prilikom lijevanja pod djelovanjem gravitacijske sile iznosi oko 50 s^{-1} [198]. Navedeni podatak je važan jer što je niža vrijednosti viskoznosti pri navedenoj smičnoj brzini, to je pripremljena suspenzija stabilnija. Osim toga keramičke suspenzije s niskom vrijednosti viskoznosti u stanju su ispuniti, na zadovoljavajući način, vrlo složene oblike kalupa što je ujedno i glavna prednost metode lijevanja. Iz tablice 8.4 vidljivo je smanjenje viskoznosti s povećanjem smične brzine za sve pripremljene suspenzije. Utjecaj povećanja sadržaja disperzanta Tirona[®] na mjerenu viskoznost 70 %-tnih keramičkih suspenzija, s četiri različita udjela otpadnog praha pri smičnoj brzini od 50 s^{-1} prikazan je slikom 8.6.

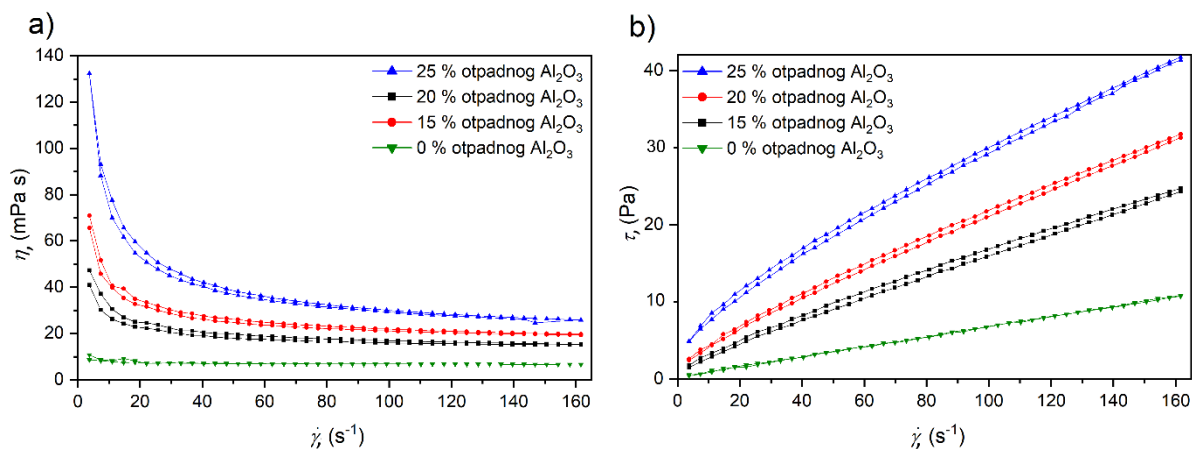


Slika 8.6 Utjecaj dodatka disperzanta (Tiron®) na viskoznost 70 %-tnih keramičkih suspenzija s različitim udjelima otpadnog praha.

Iz rezultata predloženih u [tablici 8.4](#) i na [slici 8.6](#) vidljiv je optimalni udio disperzanta od 0,05 % do 0,06 % za keramičke suspenzije s dodatkom otpadnog Al₂O₃, dok je za keramičku suspenziju bez dodatka otpadnog praha određen optimalni udio disperzanta od 0,10 %. Reološke krivulje se učestalo koriste za procjenu stabilnosti koncentriranih keramičkih suspenzija. Reološke krivulje tečenja prikazuju ovisnost smičnog naprezanja (τ) na prividnu viskoznost (η) kao i na smičnu brzinu ($\dot{\gamma}$) te se mogu koristiti u svrhe opisivanja međudjelovanja čestica unutar keramičke suspenzije (vidjeti [Poglavlje 3.3](#)). Krivulje tečenja keramičkih suspenzija s različitim udjelima otpadnog praha uz optimalni dodatak disperzanta prikazane su [slikom 8.7](#).

Dobiveni rezultati pokazuju trend smanjenja viskoznosti keramičke suspenzije s povećanjem smične brzine ([slika 8.7 a](#)). Ovaj trend je odlika nenewtonovskog ponašanja fluida, točnije pseudoplastičnog ponašanja pripremljenih suspenzija [198]. Na [slici 8.7 b](#)) vidljiv je trend povećanja smičnog naprezanja s povećanjem smične brzine kod svih proučavanih sastava suspenzija, što dodatno potvrđuje njihovo pseudoplastično ponašanje. Ispitana suspenzija s 25 %-tnim dodatkom otpadnog praha izraženo na ukupnu masu suhe tvari pokazala je najveću vrijednost viskoznosti pri manjim smičnim brzinama u odnosu na suspenzije s 15 % i 20 %-tnim dodacima otpadnog praha. Pri većim smičnim brzinama krivulje tečenja nisu pokazale značajnije razlike u vrijednostima viskoznosti za različite udjele otpadnog praha. Smična naprezanja su vrlo slična pri niskim smičnim brzinama za sve ispitane suspenzije. S time da su

vrijednosti smičnog naprezanja za suspenziju s 15 %-tnim dodatkom otpadnog praha niže pri većim smičnim brzinama u odnosu na 20 % i 25 %-tne dodatke otpadnog praha.



Slika 8.7 Keramičke suspenzije (70 % masenog udjela) s različitim udjelima otpadnog praha **a)** ovisnost prividne viskoznosti o smičnoj brzini, **b)** ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini.

Keramičku suspenziju s većim udjelom od 25 % otpadnog praha nije bilo moguće pripremiti. Naime, pri pripravi 70 %-tne keramičke suspenzije s 30 %-tnim dodatkom otpadnog praha (izraženo na masu suhe tvari) aluminijska oksida nastala je pasta. Na temelju dobivenih rezultata, daljnje istraživanje je nastavljeno s optimalnim udjelom otpadnog praha od 20 %, izraženo na masu suhe tvari. S 20 %-tnim udjelom otpadnog praha postignut je kompromis između zadovoljavajućih reoloških svojstava i primijenjene količine recikliranog otpadnog praha.

8.2.2. Određivanje optimalnog udjela aditiva

Na temelju preliminarnog ispitivanja optimalnog udjela disperzanta Tirona® te određene optimalne količine otpadnog praha iz prethodnog poglavlja 8.2.1, pristupilo se optimizaciji udjela aditiva u keramičkim suspenzijama s konstantnim udjelom otpadnog praha od 20 % izraženo na masu suhe tvari. Korišteni aditivi dodavani su keramičkim suspenzijama s različitim ciljevima. Disperzant, komercijalnog naziva Tiron® korišten je u svrhu stabilizacije visokokonzentriranih vodenih keramičkih suspenzija aluminijska oksida [62]. Organsko vezivo PVA dodano je s ciljem poboljšanja čvrstoće dobivenih keramičkih sirovaca nakon lijevanja [177], [178] te naposljetku magnezijev aluminat ($MgAl_2O_4$), aditiv za sinteriranje, koji je dodan s ciljem sprječavanja pojave abnormalnog rasta kristalnog zrna tijekom sinteriranja

keramičkog sirovca [199]. Optimalni maseni udjeli navedena tri aditiva određeni su primjenom Box – Behnkenovog plana pokusa (vidjeti poglavlje 6.1.1) razvijenog u programskom paketu Design Expert® ver. 11.1.2 (Stat-Ease, Inc.; SAD). Na temelju preliminarnih ispitivanja i dostupnih literaturnih izvora [179], [200], [201], [202], određeni su sljedeći rasponi:

- a) 0,05 % – 0,15 % disperzanta Tiron®
- b) 0,1 % – 0,5 % veziva PVA
- c) 0,2 % – 1,0 % magnezijeva aluminata, svi ispitani maseni udjeli izraženi su na masu suhe tvari.

Razvijeni plan pokusa s vrijednostima promatranog odziva prikazan je u tablici 8.5. Variranje masenih udjela aditiva na tri razine u definiranom rasponu rezultiralo je s ukupno 15 pokusa jer se centralna točka ponavljala tri puta. Navedeni pokusi provedeni su pripremom keramičkih suspenzija prema planu pokusa te mjerenjem prividne viskoznosti kao praćenog odziva (vidjeti tablicu 8.5). Optimalni maseni udjeli aditiva definirani su kriterijem minimalne prividne viskoznosti.

Tablica 8.5 Eksperimentalni rezultati.

Broj pokusa	Faktor A: Tiron (%*)	Faktor B: PVA (%*)	Faktor C: Magnezijev aluminat (%*)	Izmjerena viskoznost, η (mPa·s)	Predviđena viskoznost, η (mPa·s)
1	0,10	0,10	1,00	40,72	38,46
2	0,05	0,30	0,20	51,03	50,50
3	0,05	0,30	1,00	52,22	50,50
4	0,15	0,30	1,00	55,34	61,12
5	0,10	0,50	0,20	95,51	98,73
6	0,15	0,50	0,60	107,75	104,04
7	0,10	0,30	0,60	54,68	55,81
8	0,10	0,30	0,60	57,76	55,81
9	0,15	0,10	0,60	42,79	43,77
10	0,05	0,50	0,60	91,26	93,42
11	0,10	0,50	1,00	100,41	98,73
12	0,10	0,30	0,60	56,53	55,81
13	0,10	0,10	0,20	38,33	38,46
14	0,05	0,10	0,60	32,02	33,16
15	0,15	0,30	0,20	63,11	61,12

* maseni udio izražen na ukupnu masu suhe tvari

Predviđene vrijednosti prividne viskoznosti (odziva) izračunate su na temelju polinomne jednadžbe drugog reda, dobivene višestrukom regresijskom analizom eksperimentalnih podataka i uklanjanjem neznačajnih članova. Dobivena reducirana kvadratna jednadžba koja opisuje odnos između zavisne i nezavisnih varijabli glasi:

$$Y(\eta, \text{mPa}\cdot\text{s}) = 28,76331 + 106,16522 A - 41,12574 B + 319,66552 B^2 \quad (8.1)$$

pri čemu su:

- A maseni udio disperzanta Tirona® izraženog na ukupnu masu suhog praha
- B maseni udio veziva poli(vinil-alkohola)

Značajnost modela i članova razvijenog regresijskog modela određuje se analizom varijance (ANOVA), koja je detaljno opisana u poglavlju 6.2. U slučaju linearnog modela prisutni su samo članovi nultog reda, pripadajući faktori i članovi prvog reda i njihovo međudjelovanje. Kod modela viših redova prisutna su međudjelovanja viših redova koja često imaju neznačajan utjecaj, tj. mogu se izostaviti iz razvijenog regresijskog modela. Smanjivanje broja članova modela provodi se uklanjanjem neznačajnih članova za koje je $p \gg 0,05$. Tijekom provedbe postupka potreban je oprez, kako se pojedini članovi modela ne bi olako uklonili iz modela što može rezultirati smanjenjem predvidljivosti modela. Nadalje, član modela koji je značajan u međudjelovanju u pravilu ostaje dio modela bez obzira na p -vrijednost kako bi se sačuvala hijerarhija modela. Nakon provedenog postupka uklanjanja neznačajnih članova za razvijeni model dobivena je jednadžba 8.1.

Postupak donošenja odluke o uklanjanju ili ne uklanjanju člana razvijenog modela temelji se na testiranju statističkih hipoteza, najčešće F -testom. Prvo se odredi osnovna, odnosno nulta hipoteza H_0 , tj. hipoteza koju želimo testirati, a potom se odredi alternativna hipoteza H_a koju prihvaćamo u slučaju odbacivanja nulte hipoteze. Uz navedeno je potrebno i odabrati kriterij na temelju kojeg će se odlučiti o prihvaćanju ili odbacivanju nulte hipoteze. Najčešće se kao kriterij uzima 5 % ($\alpha = 0,05$), koji je korišten i u ovom doktorskom radu, premda izabrana vrijednost ovisi o istraživaču. Za $\alpha = 0,05$ postoji 5 %-tna mogućnost odbacivanja osnovne hipoteze H_0 , iako je ona istinita. Provedbom F -testa i određivanjem p -vrijednosti, konačno se može donijeti odluka o prihvaćanju ili odbacivanju nulte hipoteze. U slučaju da je p -vrijednost manja od odabranog kriterija ($\alpha = 0,05$), tada se nulta hipoteza odbacuje te se prihvaća alternativna hipoteza s 95 %-tnom sigurnošću [203].

Koeficijent determinacije (R^2) predstavlja procjenu ukupne varijacije podataka objašnjenih pomoću modela, odnosno koliko je slaganje između vrijednosti izračunatih modelom i eksperimentalnih vrijednosti. Model je reprezentativniji što je koeficijent determinacije bliži jedinici [203].

Tablica 8.6 Analiza varijance za kvadratni model odzivne površine prividne viskoznosti pripravljenih suspenzija.

Izvor varijacije	Suma kvadrata odstupanja	Stupnjevi slobode	Srednji kvadrat odstupanja	F-vrijednost	p-vrijednost
Model	8132,05	9	903,56	84,05	< 0,0001
A - Tiron®	225,42	1	225,42	20,97	0,0060
B - PVA	7264,81	1	7264,81	675,76	< 0,0001
C - MgAl₂O₄	0,062	1	0,062	$5,74 \times 10^{-3}$	0,9426
A B	8,16	1	8,16	0,76	0,4234
A C	20,07	1	20,07	1,87	0,2300
B C	1,58	1	1,58	0,15	0,7171
A²	1,29	1	1,29	0,12	0,7428
B²	597,62	1	597,62	55,59	0,0007
C²	0,35	1	0,35	0,033	0,8635
Ostatak	53,75	5	10,75		
Odstupanje od modela	48,94	3	16,31	6,79	0,1311
Čista pogreška	4,80	2	2,40		
Ukupno	8185,80	14		R²	0,9934
Stand. dev.	3,28			Prilagođeni R²_{Adj.}	0,9816
Prosjek	62,63			Predviđeni R²_{Pred.}	0,9030
Koeficijent varijacije C. V. %	5,24			Zadovoljavajuća preciznost	26,478

Prije tumačenja tablice 8.6 potrebno je objasniti spomenute karakteristične veličine.

Prilagođeni, korigirani koeficijent determinacije (engl. *Adjusted R²*) uzima u obzir broj stupnjeva slobode, koji za fiksni *n'* ovisi o broju nezavisnih varijabli prisutnih u modelu. Ukoliko se u model uključe neznajne varijable, smanjuje se vrijednost korigiranog koeficijenta determinacije (< 1).

Predviđeni koeficijent determinacije (engl. *Predicted R²*) je mjera iznosa varijacija za novi skup podataka koji su objašnjeni pomoću razvijenog modela. Dopuštena razlika između *R²_{Pred.}* vrijednosti i *R²_{Adj.}* vrijednosti je $\leq 0,2$ što ukazuje da su varijacije modelom opisanih eksperimentalnih podataka unutar zadovoljavajućeg područja. U suprotnom ukazuje na neprimjerenost razvijenog modela i/ili grešku u provedbi pokusa. Provedbom postupka uklanjanja neznajnih članova moguće je ispraviti razvijeni model.

Odstupanje od modela (engl. *Lack of fit*) ukazuje koliko razvijeni regresijski model dobro opisuje eksperimentalne podatke. Odstupanje modela može biti statistički značajno ukoliko su

pogrešno odabrane nezavisne varijable ili u model nisu uključeni statistički značajni članovi [203].

Ostatak odstupanja (engl. *Residual*) predstavlja onaj dio varijacije koji nije moguće objasniti razvijenim modelom. Navedena vrijednost ukazuje na odstupanje modela, ukoliko je neuobičajeno velika.

Čista pogreška (engl. *Pure error*) je pogreška ponavljanja pojedinih stanja pokusa u svrhu procjene varijance promatranog odziva kao i broja stupnjeva slobode tijekom testiranja razvijenog modela.

Zadovoljavajuća preciznost (engl. *Adequate precision*) predstavlja omjer jakosti signala praćenog odziva i pozadinskog šuma koji se javlja tijekom provedbe eksperimenata. Računa se dijeljenjem raspona modelom predviđenih vrijednosti odziva s pripadajućom prosječnom pogreškom. Omjer veći od 4 je poželjan za razvijeni model [203].

Koeficijent varijacije (engl. *Coefficient of variation*, C. V.) relativna je mjera rasipanja eksperimentalnih podatak izražena u postocima. Što je veći koeficijent varijacije, to je veća raspršenost eksperimentalnih podataka od aritmetičke sredine [203].

Analiziranjem varijance podataka za kvadratni model odzivne površine prividne viskoznosti pripremljenih suspenzija (vidjeti tablicu 8.6), može se iščitati F -vrijednost modela (84,05) i pripadajuća p -vrijednost ($p < 0,0001$), koje ukazuju da je izabrani polinomni regresijski model prikladan za određivanje optimalnih masenih udjela odabranih aditiva za pripravu aluminijskih oksidnih suspenzija s 20 %-tnim dodatkom otpadnog Al_2O_3 praha. Za varijable A (maseni udio disperzanta Tirona®), B (maseni udio PVA) i njegovo kvadratno međudjelovanje, B^2 , utvrđene su p -vrijednosti manje od 0,05, što ukazuje da promjene masenog udjela disperzanta i veziva imaju značajan utjecaj na promjenu prividne viskoznosti. Preostala varijabla (maseni udio magnezijeva aluminata) nije pokazala utjecaj na prividnu viskoznost prema p -vrijednosti većoj od 0,05. Visoke R^2 (0,9934), prilagođene R^2_{Adj} (0,9816) i predviđene R^2_{Pred} (0,9030) vrijednosti ukazuju da su varijacije promatranih vrijednosti objašnjene modelom. Omjer vrijednosti praćenog odziva i šuma tzv. zadovoljavajuća preciznost (engl. *Adequate precision*) je 26,48. Omjeri veći od 4 su poželjni jer upućuju na primjenu razvijenog modela u cijelom ispitnom području.

Postavljanjem kriterija minimalne prividne viskoznosti za optimizaciju masenih udjela odabranih aditiva (nezavisnih varijabli) unutar zadanog ispitanog područja, dobiveno je

optimalno rješenje kako slijedi: 0,05 % Tirona®, 0,1 % PVA i 0,2 % magnezijeva aluminata izraženo na masu suhog praha aluminijskoga oksida.

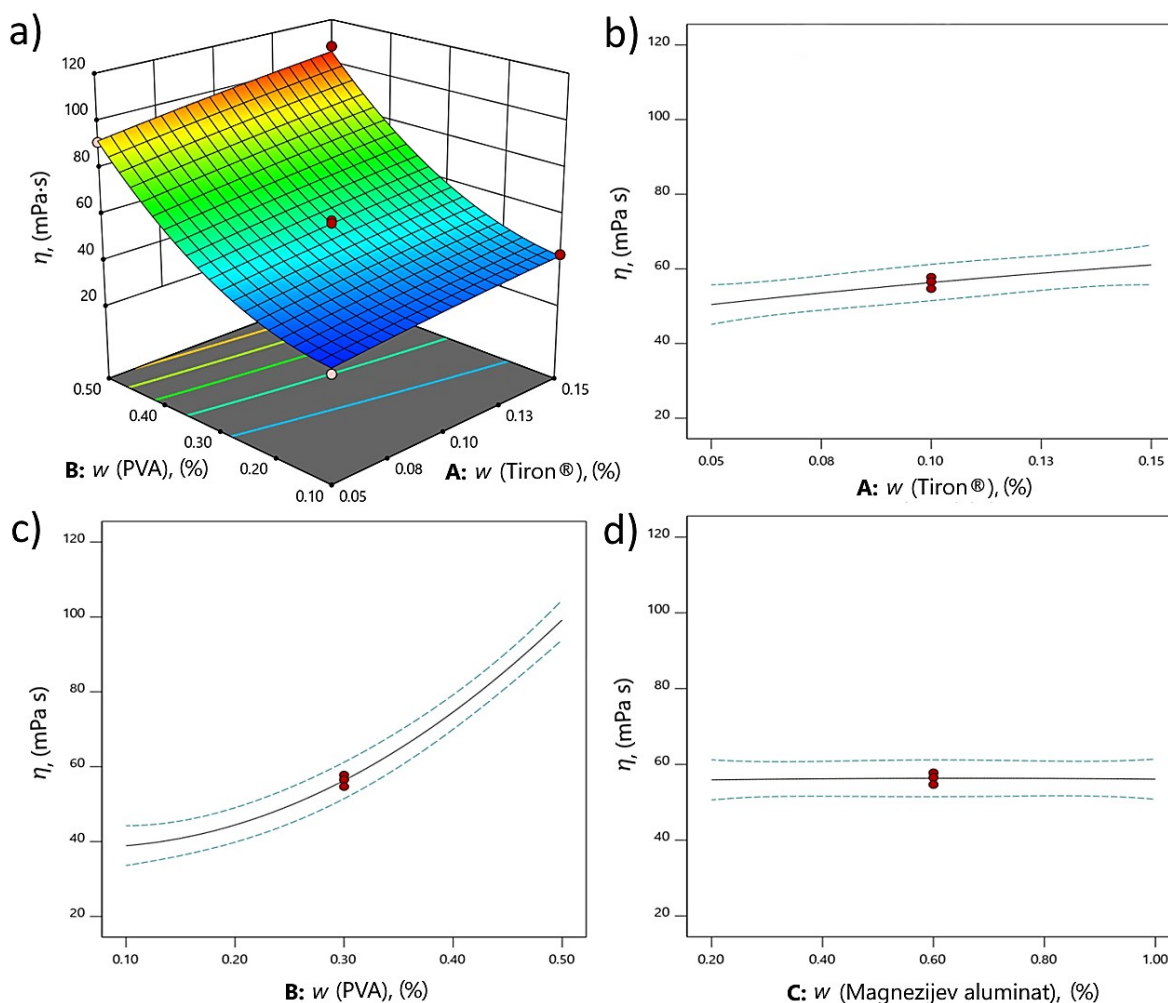
8.2.2.1. Utjecaj aditiva na stabilnost suspenzija Al_2O_3 - Al_2O_3 (otpadni prah)

Istraživači su uspješno ispitali primjenu niskomolekularnih organskih disperzanata poput dinatrijeve soli 4,5-dihidroksi-1,3-benzendisulfonske kiseline, tvorničkog naziva Tiron®, za pripremu visokokonzentriranih stabilnih suspenzija aluminijskoga oksida [204], [205]. U objavljenim radovima naglašena je važnost izbora optimalnog dodatka disperzanta za postizanje minimalne viskoznosti pripremljene keramičke suspenzije. Ukoliko se doda veća ili manja količina disperzanta od optimalne, doći će do porasta viskoznosti suspenzije, odnosno suspenzija postaje nestabilna. Porast masenog udjela disperzanta Tirona® u ispitanom području pokazao je utjecaj na porast prividne viskoznosti suspenzije. Za utjecaj disperzanta određena je p -vrijednost od 0,006 (vidjeti [tablicu 8.6](#) i [sliku 8.8 b](#))).

PVA je organski polimer, topljiv u vodi, te je korišten kao vezivo u keramičkoj suspenziji u svrhu povećanja čvrstoće keramičkih sirovaca. Primijećen je značajan porast prividne viskoznosti s porastom masenog udjela veziva. Unatoč pozitivnom utjecaju na čvrstoću dobivenih sirovaca, vezivo ima negativan utjecaj na stabilnost suspenzije. Za utjecaj veziva određena je p -vrijednost manja od 0,0001, što potvrđuje veliki utjecaj promjene masenog udjela veziva na promatranu viskoznost pripremljenih suspenzija (vidjeti [tablicu 8.6](#) i [sliku 8.8 c](#))).

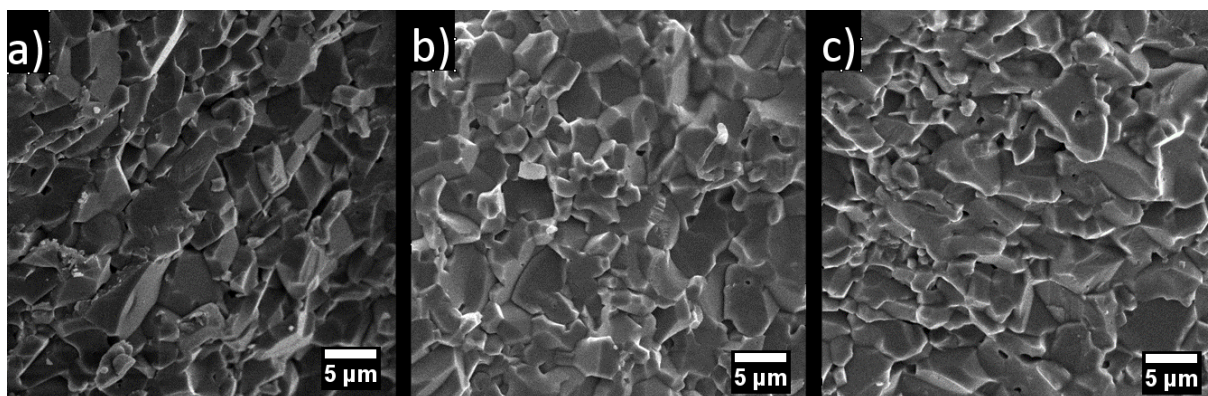
Magnezijev aluminat ($MgAl_2O_4$) dodan je u keramičku suspenziju kako bi se spriječio prekomjerni porast kristalnog zrna mikrostrukture tijekom postupka sinteriranja sirovaca [199]. Porast masenog udjela magnezijeva aluminata nije utjecao na promjenu viskoznosti suspenzija u istraženom području. Što potvrđuje i p -vrijednost koja je veća od 0,05 (vidjeti [tablicu 8.6](#) i [sliku 8.8 d](#))).

Prema dobivenim rezultatima i pomoću programskog paketa Design–Expert® 11, dobiven je dijagram koji prikazuje promjene vrijednosti prividne viskoznosti pripremljenih Al_2O_3 (kupovni prah) – Al_2O_3 (otpadni prah) keramičkih suspenzija u ovisnosti o utjecaju dodataka disperzanta, veziva te aditiva za sinteriranje (magnezijev aluminat). Optimalni udio ispitanih dodataka pri kojima se postiže najniža viskoznost, odnosno najbolja stabilnost pripremljenih suspenzija je 0,05 % disperzanta Tirona®, 0,1 % veziva poli(vinil-alkohola) te 0,2 % magnezijeva aluminata – aditiva za sinteriranje, izraženih na ukupnu masu suhe tvari Al_2O_3 prahova.



Slika 8.8 Utjecaj dodataka (aditiva) na prividnu viskoznost pripremljenih suspenzija, koje sadrže 20 % otpadnoga praha Al_2O_3 : **a)** 3D-prikaz utjecaja dodatka disperzanta i veziva pri konstantnom udjelu magnezijeva aluminata od 0,6 %; **b)** utjecaj disperzanta Tirona®; **c)** utjecaj veziva poli(vinil-alkohola) (PVA); **d)** utjecaj magnezijeva aluminata (MgAl_2O_4).

Naposljetku, pripravljene suspenzije izlivenne su u gipsane kalupe ($21 \text{ mm} \times 21 \text{ mm} \times 21 \text{ mm}$) kako bi se oblikovali sirovci. Keramički sirovci su potom konvencionalno sinterirani u električnoj peći na $1600 \text{ }^\circ\text{C}$. Programiran je režim zagrijavanja – brzina zagrijavanja $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ te vrijeme zadržavanja od 2 sata. Mikrostruktura prijelomne površine sinteriranih uzoraka s različitim udjelima magnezijeva aluminata snimljena je pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa (Tescan Vega 3) kako bi se provjerilo je li došlo do abnormalnog rasta zrna prilikom postupka sinteriranja ([slika 8.9](#)).



Slika 8.9 SEM prikazi morfologije sinteriranih uzoraka na 1600 °C s udjelom otpadnoga aluminijevog oksidnog praha od 20 %; 0,05 % Tirona® i 0,1 % poli(vinil-alkohola) s različitim dodacima magnezijeva aluminata: **a)** 0,2 % MgAl_2O_4 , **b)** 0,6 % MgAl_2O_4 i **c)** 1,0 % MgAl_2O_4 izraženih na ukupnu masu suhe tvari Al_2O_3 prahova.

Pretražni elektronski mikroskop (SEM) korišten je za snimanje prijelomne površine sinteriranih uzoraka. Iz priloženih snimaka ([slika 8.9 a\), b\), c\)](#)) vidljiva je homogena mikrostruktura kao i zadovoljavajuća povezanost kristalnih zrna aluminijeva oksida uz relativno malu poroznost. Za sva tri ispitana udjela magnezijeva aluminata može se primijetiti vrlo slična morfologija kristalnih zrna koja su nepravilnog oblika, većinski oštih rubova i nasumične orijentacije. Također, veličina kristalnog zrna kreće se u rasponu od 1 µm do 10 µm. Iz navedenog se može zaključiti da je prekomjerni rast zrna inhibiran dodatkom magnezijeva aluminata. Dodatak od 0,2 % magnezijeva aluminata potvrđen je kao optimalan s ekonomske točke gledišta.

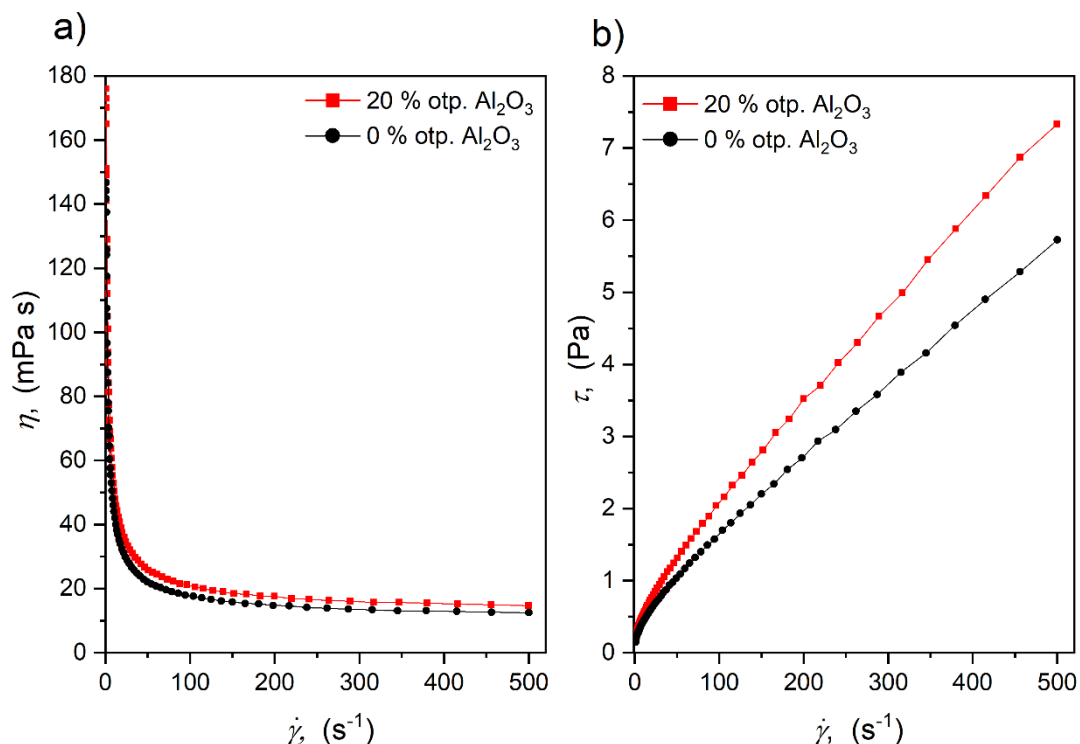
8.2.3. Određivanje stabilnosti pripremljenih visokokonzentriranih Al_2O_3 suspenzija

Stabilnost pripremljenih keramičkih suspenzija ispitana je:

- reološkim ispitivanjima
- određivanjem zeta-potencijala
- sedimentacijskim testovima.

8.2.3.1. Reološka ispitivanja

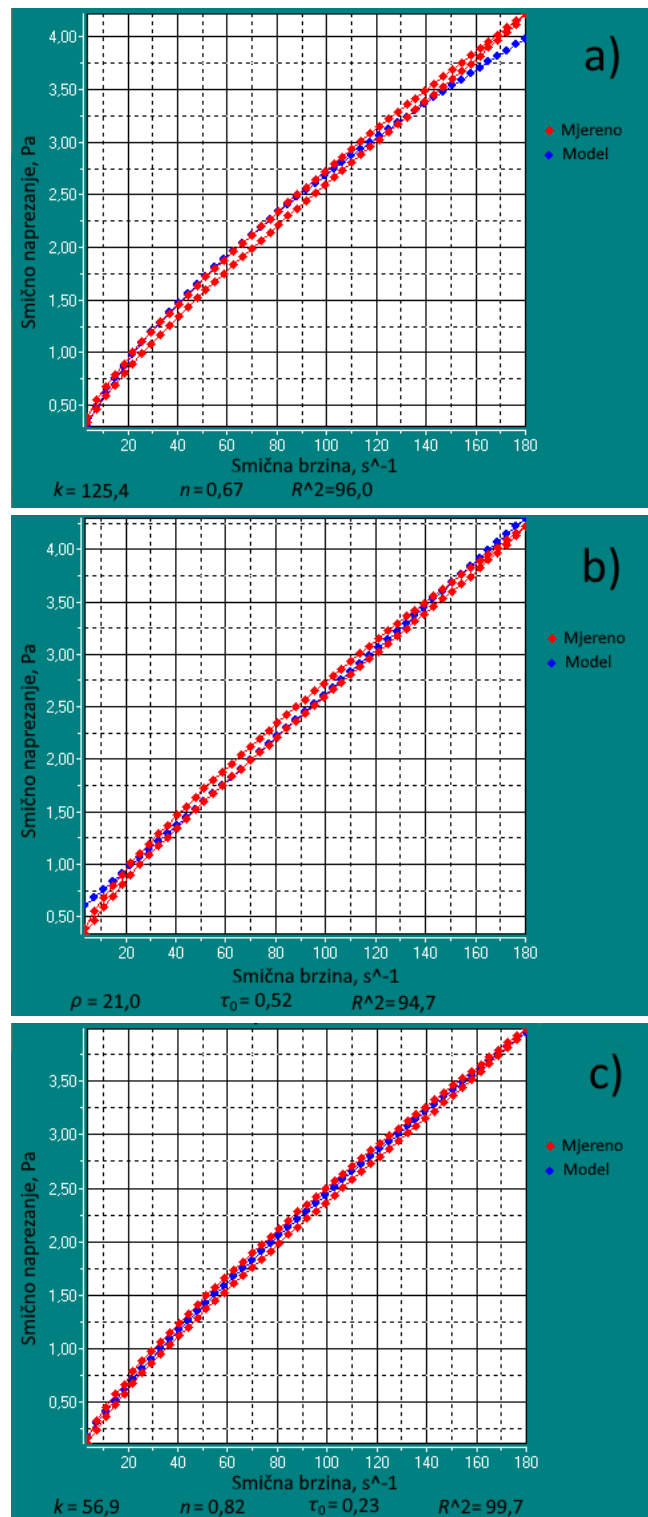
Stabilnost suspenzija često se ispituje mjerenjem prividne viskoznosti. Stabilnost pripremljenih visokokonzentriranih keramičkih suspenzija bez dodatka otpadnoga praha i s masenim udjelom otpadnoga praha aluminijeva oksida od 20 % te optimalnim udjelima 0,05 % Tirona®, 0,1 % PVA i 0,2 % magnezijeva aluminata izraženo na masu suhe tvari procijenjena je mjerenjem prividne viskoznosti pri različitim vrijednostima smične brzine. Reološko ponašanje pripremljenih keramičkih suspenzija optimalnog sastava prikazano je na slici 8.10.



Slika 8.10 Prikaz reološkog ponašanja za 70 %-tne vodene suspenzije Al_2O_3 , bez dodatka i s 20 %-tnim dodatkom otpadnoga praha, koje sadrže optimalne količine odabranih aditiva: **a)** promjene prividne viskoznosti (η) s povećanjem smične brzine ($\dot{\gamma}$) i **b)** promjene smičnog naprežanja (τ) s povećanjem smične brzine ($\dot{\gamma}$).

Iz prikazanih krivulja tečenja, vidljiv je trend opadanja prividne viskoznosti i porasta smičnog naprežanja s povećanjem smične brzine (slika 8.10). Navedeno odgovara očekivanom ponašanju nenenewtonovskog fluida, preciznije tzv. pseudoplastičnom ponašanju fluida [198]. Uporabom kupovnog (čistog) keramičkog praha s optimalnim količinama aditiva dobivena je viskostabilna keramička suspenzija što je vidljivo iz niskih vrijednosti prividne viskoznosti u širokom području smičnih brzina. Stoga je u nastavku teksta pozornost usmjerena na keramičku suspenziju, koja sadrži 20 % otpadnoga praha, s ciljem dodatnog ispitivanja stabilnosti ove suspenzije mjerenjem zeta-potencijala i provedbom sedimentacijskih testova.

Snimljene krivulje tečenja analizirane su pomoću potencijskog, Bingham plastičnog i Herschel – Bulklyjeva modela koji su detaljno opisani u poglavlju 3.3.1. i predloženi jednadžbama od 3.5 do 3.7. Navedeni modeli primijenjeni su, kako bi se utvrdilo koji od njih najbolje opisuje reološko ponašanje pripremljenih keramičkih suspenzija, optimalnog sastava, odnosno dodatno potvrdilo nenenewtonovsko ponašanje takvih suspenzija. Rezultati analize krivulja tečenja keramičke suspenzije optimalnog sastava prikazani su na slici 8.11.



Slika 8.11 Prikaz rezultata računalne obrade reoloških krivulja keramičke suspenzije optimalnog sastava, s 20 %-tnim dodatkom otpadnoga praha, prema reološkim modelima: **a)** potencijalski model, **b)** Binghamov plastični model, **c)** Herschel – Bulkleyjev model.

Reološko ponašanje pripremljenih keramičkih suspenzija najvjerođostojnije opisuje Herschel – Bulkleyjev model. Navedeno je vidljivo iz najvećeg koeficijenta determinacije od 99,7 % za

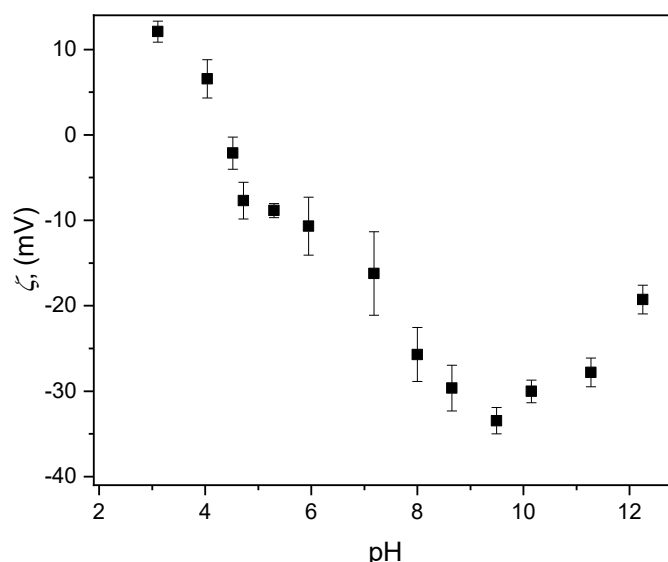
snimljeni skup podataka prikazanih slikom 8.11 c). Prikaz reološkog ponašanja kao i obrada podataka provedeni su pomoću računalnog programa *Rheocalc*®.

Za ovu vrstu fluida karakteristična je potreba za nanošenjem određenog smičnog naprezanja (granica tečenja, τ_0), kako bi pripravljena keramička suspenzija počela teći, nakon toga keramička suspenzija poprima karakteristično ponašanje za pseudoplastične fluide, tj. dolazi do pojave smanjenja viskoznosti s povećanjem brzine tečenja (vidjeti sliku 8.11 c) i poglavlje 3.3.1.).

8.2.3.2. Mjerenje zeta-potencijala

Elektrokinetički potencijal, poznatiji pod nazivom zeta-potencijal, nastaje prilikom međudjelovanja čestica aluminijskoga oksida unutar keramičke suspenzije. Dodavanjem aditiva (0,05 % Tirona®, 0,1 % PVA i 0,2 % magnezijeva aluminata) visokokonzentriranoj keramičkoj suspenziji, dolazi do promjene naboja na površini čestica aluminijskoga oksida. Dodatkom disperzanta Tirona® vodenoj keramičkoj suspenziji dolazi do njegove disocijacije i adsorpcije na površini čestica aluminijskoga oksida čime se stvara negativni naboj na površini čestica, što u konačnici rezultira međusobnim odbijanjem čestica aluminijskoga oksida. Keramičke suspenzije se u pravilu smatraju stabilnima pri apsolutnim vrijednostima zeta-potencijala većim od 30 mV [206]. Zeta-potencijal keramičke suspenzije s optimalnim sastavom određen je mjerenjima na principu elektroforeze pri različitim pH-vrijednostima (vidjeti sliku 8.12).

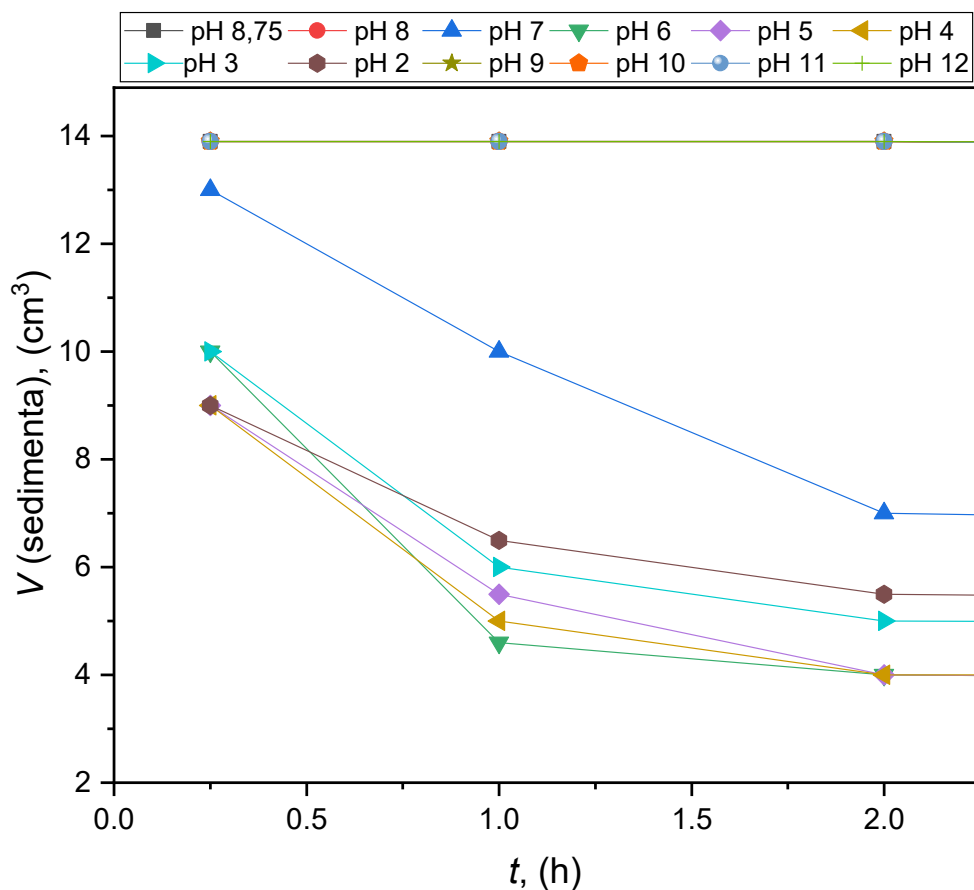
Tijekom mjerenja zeta-potencijala određena je tzv. izoelektrična točka, pri kojoj je vrijednost zeta-potencijala nula, tj. površina čestica aluminijskoga oksida je bez električnog naboja. Opisana točka nalazi se oko pH-vrijednosti 4,5 za ispitanu suspenziju optimalnog sastava. Stabilnost suspenzija, tj. vrijednost zeta-potencijala $|\zeta| > 30$ mV, postignuta je pri pH-vrijednosti od 8 do 11. Negativne vrijednosti zeta-potencijala su izraženije u alkalnom pH području, zbog prisutnih nečistoća u prahovima aluminijskoga oksida [207]. Pripravljene suspenzije, s optimalnim količinama aditiva, imaju pH-vrijednost $8,8 \pm 0,2$. Shodno tome, dodatna podešenja pH-vrijednosti pripremljenih suspenzija nisu bila potrebna.



Slika 8.12 Ovisnost zeta-potencijala o pH-vrijednostima keramičke suspenzije s 20 %-tnim dodatkom otpadnoga praha Al_2O_3 i optimalnim količinama aditiva.

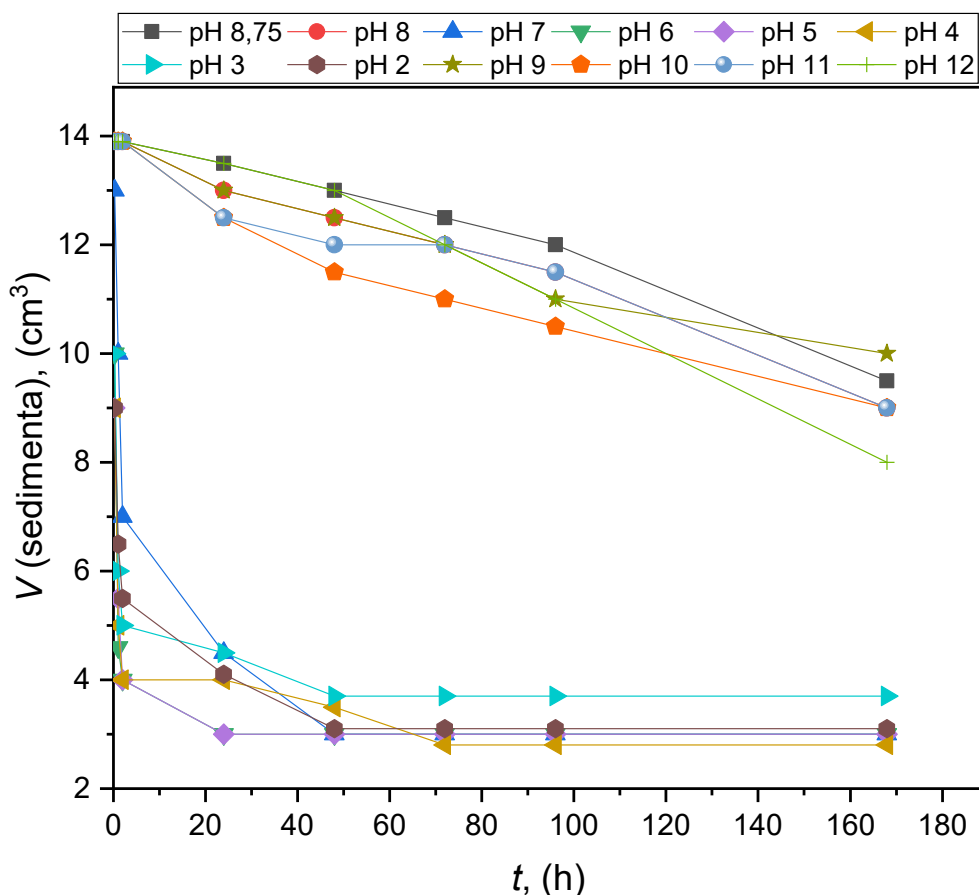
8.2.3.3. Sedimentacijski testovi

Sedimentacijski testovi provedeni su u svrhu potvrđivanja rezultata elektroforetičkih ispitivanja, tj. mjerenih vrijednosti zeta-potencijala. Prilikom provedbe sedimentacijskih testova dolazi do pojave odvajanja faza koje čine keramičku suspenziju, u konkretnom slučaju dolazi do taloženja čestica praha aluminijskoga oksida iz vodenog medija te se formira jasno vidljiva granica faza. Brzina taloženja, a time i jasno vidljiva pojava granica dviju faza ovisi o pH-vrijednosti pripremljene suspenzije. Na [slikama 8.13](#) i [8.14](#) prikazane su opažene promjene između vodene i krute faze za keramičku suspenziju s optimalnim sastavom kroz promatrani vremenski period. Iz grafičke ovisnosti vidljiva je stabilnost keramičke suspenzije aluminijskoga oksida s optimalnim sastavom u očekivanom području pH-vrijednosti od 8 do 11. Nakon postignutog optimalnog pH-područja, faze ostaju disperzirane još neko vrijeme te s vremenom dolazi do postepenog taloženja [208]. Sedimentacijski testovi provedeni su mjerenjem opažanja razdvajanja faza u sljedećim vremenima: nakon 15 minuta, 1, 2 sata ([slika 8.13](#)) te nakon 24, 48, 72, 96 i 168 sati ([slika 8.14](#)). Suspenzija optimalnog sastava, uz 20 %-tni dodatak otpadnoga praha, pri pH-vrijednostima nižima od 8 brzo se istaložila, tj. došlo je do brzog razdvajanja disperznih faza, već u prva dva sata ([slika 8.13](#)). Pri višim vrijednostima, $\text{pH} > 8$ razdvajanje disperznih faza je bilo zanemarivo unutar dva sata od pripreme keramičke suspenzije s optimalnim sastavom. Navedeno je rezultiralo preklapanjem krivulja pri višim pH-vrijednostima, što je vidljivo na [slici 8.13](#).



Slika 8.13 Brzina taloženja (sedimentacije) vodenih keramičkih suspenzija, s 20 %-tnim dodatkom otpadnoga praha Al_2O_3 i optimalnim količinama aditiva, unutar prva dva sata.

Nakon 72 h (3 dana) od priprave keramičkih suspenzija optimalnog sastava, došlo je do potpunog odvajanja faza u keramičkim suspenzijama s vrijednostima $\text{pH} < 8$, dok se suspenzije s vrijednostima $\text{pH} > 8$ i nakon 7 dana nisu u potpunosti istaložile što je u suglasnosti s provedenim elektroforetičkim ispitivanjima ([slika 8.14](#)).



Slika 8.14 Brzina taloženja (sedimentacije) vodenih keramičkih suspenzija s 20 %-tnim dodatkom otpadnoga praha Al_2O_3 i optimalnim količinama aditiva, u promatranom periodu od 168 sati (7 dana).

Primjenom plana pokusa određen je optimalni sastav keramičke suspenzije aluminijskoga oksida s 20 %-tnim dodatkom otpadnoga Al_2O_3 kako slijedi 0,05 % Tirona, 0,1 % PVA i 0,2 % magnezijeva aluminata. Navedeni sastav korišten je i za pripravu keramičkih suspenzija bez dodatka otpadnoga praha. Optimalni sastav određen je kriterijem minimalne prividne viskoznosti za pripremljenu suspenziju s 20 %-tnim dodatkom otpadnoga praha (32,34 mPa·s), odnosno (25,70 mPa·s) bez dodatka otpadnoga praha, pri smičnoj brzini od 50 s^{-1} koja odgovara tzv. gravitacijskom lijevu. Nadalje, na temelju razvijenog polinomnog regresijskog modela ispitan je pojedinačni utjecaj svakog od tri aditiva na promatranu viskoznost. Model je pokazao značajan utjecaj dodatka disperzanta Tirona® i PVA na povećanje prividne viskoznosti keramičkih suspenzija, dok dodatak magnezijeva aluminata (MgAl_2O_4) nije pokazao značajan utjecaj na prividnu viskoznost u promatranom području. Stabilnost keramičke suspenzije, s 20 %-tnim dodatkom otpadnoga praha Al_2O_3 i optimalnim količinama

aditiva, dodatno je istražena mjerenjem zeta-potencijala i provedbom sedimentacijskih testova. Obje metode pokazale su stabilnost optimalnog sastava u pH području 8 – 11.

8.3. Karakterizacija keramičkih sirovaca

Keramički sirovci oblikovani su postupkom lijevanja, na način da su prethodno pripravljene stabilne vodene suspenzije aluminijskoga oksida optimalnog sastava (bez dodatka i s dodatkom otpadnog praha) lijevane u gipsane kalupe. Tako oblikovanim keramičkim sirovcima određena je gustoća i analizirana mikrostruktura, prethodno snimljena pretražnom elektronskom mikroskopijom uz energijski razlučujuću rendgensku spektrometriju (engl. *Scanning electron microscopy/energy dispersive x-ray spectroscopy*, SEM/EDS). Rezultati provedenih ispitivanja predloženi su i protumačeni u sljedećim poglavljima.

8.3.1. Gustoća keramičkih sirovaca

Gustoća keramičkih sirovaca određena je na većem broju uzoraka s 20 %-tnim dodatkom i bez dodatka otpadnog praha (tablica 8.7)

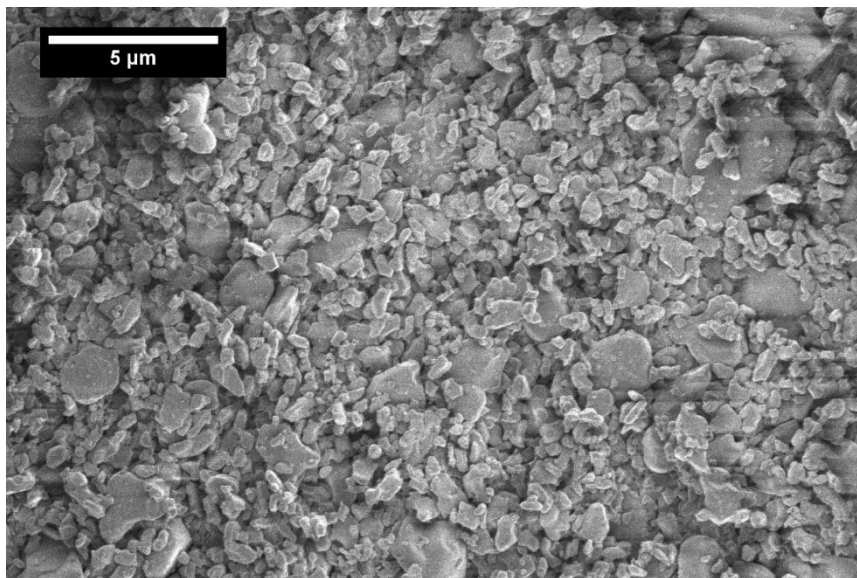
Tablica 8.7 Gustoće keramičkih sirovaca s 20 %-tnim dodatkom i bez dodatka otpadnog praha.

Al₂O₃ prah	Broj uzoraka	ρ (sirovaca), g·cm⁻³
Kupovni prah Al₂O₃	90	2,355 ± 0,422
S dodatkom 20 % otpadnog praha	90	2,397 ± 0,209

Iz podataka prikazanih u tablici 8.7 nije vidljiva značajna razlika između gustoća keramičkih sirovaca s 20 %-tnim dodatkom otpadnog praha izraženo na ukupnu masu suhe tvari i bez dodatka otpadnog praha s obzirom na standardnu devijaciju određenih gustoća. Nešto veća gustoća sirovaca, posljedica je djelovanja organskih aditiva, koji su više zastupljeni u otpadnom prahu, tj. prahu koji je prethodno prošao kroz ciklus industrijske proizvodnje. Kao što je već navedeno, tijekom industrijske proizvodnje doziraju se značajne količine aditiva polaznom prahu, koji se koristi za proizvodnju keramičkih izradaka. Usporedba polaznih gustoća, za keramičke sirovce i gustoća ostvarenih nakon provedbe pojedinih postupaka sinteriranja prikazana je i detaljno opisana u poglavljju 8.5.2.

8.3.2. Morfologija keramičkih sirovaca

Morfologija keramičkih sirovaca oblikovanih postupkom lijevanja keramičke suspenzije u gipsane kalupe, s optimalnim udjelom otpadnoga praha (20 %), prikazana je slikom 8.15. Iz fotografskog prikaza mikrostrukture vidljiva je blago rahla struktura s ravnomjerno raspodijeljenim sitnijim i krupnijim česticama. Zbog slične morfologije teško je razlikovati otpadne od čestica kupovnog aluminijskoga oksida unutar prikazane mikrostrukture.



Slika 8.15 Fotografski prikaz mikrostrukture površine keramičkog sirovca koji sadrži 20 % otpadnoga Al_2O_3 praha.

8.4. Optimiranje režima sinteriranja

Sinteriranje keramičkih sirovaca provedeno je konvencionalnim (jednostupanjskim) i nekonvencionalnim (dvostupanjskim, hibridno mikrovalnim, sinteriranjem u električnom luku) postupcima, kako bi se ispitaio utjecaj pojedinog postupka sinteriranja na postignutu gustoću sinteriranog materijala, odnosno morfološka i mehanička svojstva.

8.4.1. Jednostupanjsko sinteriranje

Na temelju preliminarnih testiranja i literaturnih izvora [209], [210], određena su ispitna područja za svaki od odabranih procesnih parametara kako slijedi: temperatura sinteriranja ($1550\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$), vrijeme držanja (2 h – 6 h) i brzina zagrijavanja ($4\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ – $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). Navedena tri procesna parametra kombinirana su na tri razine, što je u konačnici rezultiralo ukupnim brojem od 15 pokusa, prema Box – Behnkenovom planu pokusa uz

primjenu programskog paketa *Design Expert*®. U [tablici 8.8](#) prikazan je plan pokusa kao i pripadajuće mjerene vrijednosti gustoća uzoraka promatranog odziva. Optimalni režim sinteriranja određen je regresijskom analizom eksperimentalnih rezultata te zadavanjem funkcije cilja u svrhu postizanja maksimalne gustoće nakon provedbe postupaka sinteriranja.

Tablica 8.8 Box – Behnkenov plan pokusa i mjerene eksperimentalne vrijednosti za jednostupanjsko sinteriranje.

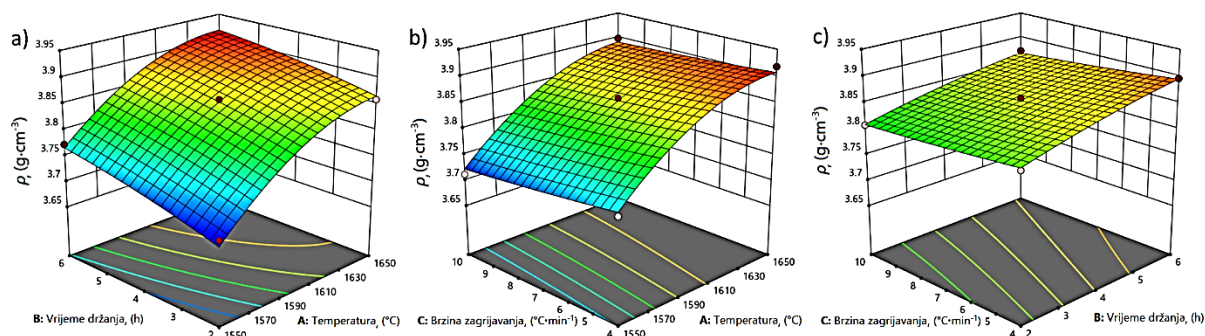
Broj pokusa	Faktor A: Temperatura (°C)	Faktor B: Vrijeme držanja (h)	Faktor C: Brzina zagrijavanja (°C·min ⁻¹)	Mjereni odziv: ρ (g·cm ⁻³)	Predviđeni odziv: ρ (g·cm ⁻³)
1	1600	6	10	3,872	3,871
2	1650	4	4	3,918	3,908
3	1600	4	7	3,859	3,852
4	1550	2	7	3,708	3,705
5	1600	4	7	3,854	3,852
6	1600	6	4	3,896	3,895
7	1600	2	10	3,808	3,809
8	1600	2	4	3,827	3,834
9	1650	4	10	3,898	3,883
10	1550	4	4	3,748	3,748
11	1550	4	10	3,712	3,723
12	1650	2	7	3,859	3,865
13	1600	4	7	3,850	3,852
14	1550	6	7	3,773	3,766
15	1650	6	7	3,906	3,926

Rezultati provedene analize varijance (ANOVA) prikazani su u [tablici 8.9](#). Za razvijeni model određena je F -vrijednost (47,45) s odgovarajućom p -vrijednošću ($p = 0,0003$), što ukazuje da je razvijeni polinomni regresijski model prikladan za određivanje optimalnog režima sinteriranja aluminijske oksidne keramike s 20 %-tnim dodatkom i bez dodatka otpadnoga praha aluminijske oksida. Prilikom tumačenja značajnosti pojedinih parametara procesa sinteriranja korišten je uvjet p -vrijednost manja od 0,05 za navođenje člana modela kao značajnog za promatrani proces. Na temelju navedenog uvjeta, procesni parametri A (temperatura sinteriranja), B (vrijeme držanja), C (brzina zagrijavanja) kao i kvadratno međudjelovanje procesnog parametra temperature (A^2) proglašeni su značajnim. Preostali procesni parametri, odnosno njihova međudjelovanja pokazali su zanemariv utjecaj na postignutu gustoću uzoraka, sudeći prema ostvarenoj p -vrijednosti ($p > 0,05$). Određena R^2 vrijednost (0,988), prilagođena $R^2_{\text{Adj.}}$ vrijednost (0,968) i predviđena $R^2_{\text{Pred.}}$ vrijednost (0,823) ukazuju da su varijacije modelom opisanih eksperimentalnih podataka unutar zadovoljavajućeg

područja. Omjer vrijednosti praćenog odziva i šuma tzv. zadovoljavajuća preciznost iznosi 21,91 što ukazuje na prikladnost modela u cijelom ispitnom području. Validacija optimalnih vrijednosti dobivenih razvijenim modelom provedena je sinteriranjem pri određenim optimalnim uvjetima (poglavlje 8.5.2; tablica 8.17).

Tablica 8.9 Analiza varijance (ANOVA) za jednostupanjsko sinteriranje.

Izvor varijacije	Suma kvadrata odstupanja	Stupnjevi slobode (df)	Srednji kvadrat odstupanja	<i>F</i> -vrijednost	<i>p</i> -vrijednost
Model	0,0653	9	0,0073	47,45	0,0003
<i>A</i> - temperatura	0,0512	1	0,0512	334,68	< 0,0001
<i>B</i> - vrijeme držanja	0,0075	1	0,0075	49,05	0,0009
<i>C</i> - brzina zagrijavanja	0,0012	1	0,0012	8,01	0,0367
<i>AB</i>	0,0001	1	0,0001	0,5295	0,4995
<i>AC</i>	0,0001	1	0,0001	0,4183	0,5463
<i>BC</i>	$6,25 \times 10^{-6}$	1	$6,25 \times 10^{-6}$	0,0409	0,8478
<i>A</i>²	0,0051	1	0,0051	33,56	0,0022
<i>B</i>²	0,0001	1	0,0001	0,7412	0,4286
<i>C</i>²	0,0000	1	0,0000	0,0926	0,7732
Ostatak	0,0008	5	0,0002		
Odstupanje od modela	0,0007	3	0,0002	11,07	0,0787
Čista pogreška	0,0000	2	0,0000		
Ukupno	0,0661	14		<i>R</i>²	0,9884
Stand. dev.	0,0124			Prilagođeni <i>R</i>²_{Adj.}	0,9676
Prosjek	3,8300			Predviđeni <i>R</i>²_{Pred.}	0,8233
C. V. %	0,3227			Zadovoljavajuća preciznost	21,9082



Slika 8.16 Prikaz utjecaja procesnih varijabli: **a)** temperatura sinteriranja (*A*), **b)** vrijeme držanja (*B*), **c)** brzina zagrijavanja (*C*) na postignutu gustoću sinteriranih uzoraka pomoću 3D-odzivnih površina.

Primjenom višestruke regresijske analize na prikupljene eksperimentalne podatke i uklanjanjem neznačajnih članova ($p \gg 0,05$), dobivena je reducirana kvadratna jednačba koja opisuje odnos između zavisne i nezavisnih varijabli:

$$Y(\rho, \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}) = -36,66466 + 0,049006 A + 0,015313 B - 0,004125 C - 1,5 \times 10^{-5} A^2 \quad (8.2)$$

gdje je A – temperatura sinteriranja ($^{\circ}\text{C}$), B – vrijeme držanja (h) te C – brzina zagrijavanja ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

Za provedbu optimizacije postavljen je uvjet postizanja maksimalne gustoće uz zadržavanje procesnih parametara u ispitnom području vrijednosti. Optimalne vrijednosti provedbe konvencionalnog jednostupanjskog postupka sinteriranja u električnoj peći su: temperatura sinteriranja 1650°C , vrijeme držanja 5 h i brzina zagrijavanja $4^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (vidjeti [sliku 8.16](#)).

8.4.2. Dvostupanjsko sinteriranje

Na temelju preliminarne testova i literaturnih izvora [211], [212], [213], određena su konstantna vršna temperatura prvog stupnja ($T_1 = 1550^{\circ}\text{C}$) i ispitna područja za svaki od odabranih procesnih parametara. U svrhu određivanja optimalnog režima dvostupanjskog procesa sinteriranja ispitane su sljedeće procesne varijable u odgovarajućim rasponima: temperatura drugog stupnja T_2 ($1300^{\circ}\text{C} - 1400^{\circ}\text{C}$), brzina zagrijavanja ($4^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1} - 10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) i vrijeme držanja (2 h – 6 h). Navedena tri procesna parametra kombinirana su na 3 razine, što je u konačnici rezultiralo ukupnim brojem od 15 pokusa prema BBD planu pokusa razvijenom pomoću programskog paketa *Design Expert*®. U [tablici 8.10](#) prikazan je razvijen plan pokusa s postignutim gustoćama uzoraka kao i promatranim odzivom. Optimalni režim sinteriranja određen je regresijskom analizom eksperimentalnih rezultata te sa zadavanjem funkcije cilja za postizanje maksimalne gustoće nakon provedbe postupka sinteriranja.

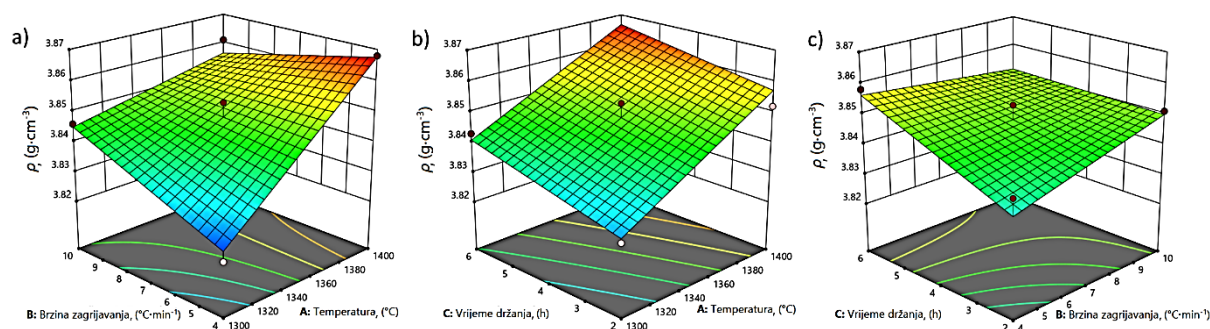
Tablica 8.10 Box – Behnkenov plan pokusa i mjerene eksperimentalne vrijednosti za dvostupanjsko sinteriranje.

Broj pokusa	Faktor A: Temperatura (°C)	Faktor B: Brzina zagrijavanja (°C·min ⁻¹)	Faktor C: Vrijeme držanja (h)	Mjereni odziv: ρ (g·cm ⁻³)	Predviđeni odziv: ρ (g·cm ⁻³)
1	1350	4	6	3,858	3,851
2	1400	7	6	3,865	3,867
3	1350	10	2	3,851	3,845
4	1350	7	4	3,853	3,848
5	1400	10	4	3,861	3,856
6	1300	4	4	3,821	3,824
7	1400	7	2	3,852	3,856
8	1350	10	6	3,849	3,856
9	1400	4	4	3,868	3,868
10	1300	10	4	3,846	3,845
11	1350	7	4	3,841	3,848
12	1350	7	4	3,848	3,848
13	1350	4	2	3,841	3,840
14	1300	7	2	3,827	3,829
15	1300	7	6	3,843	3,840

Rezultati provedene analize varijance (ANOVA) prikazani su u [tablici 8.11](#). Za razvijeni model određena je F -vrijednost (15,35) s odgovarajućom p -vrijednošću (0,0005) što ukazuje da je polinomni regresijski model prikladan za određivanje optimalnog režima sinteriranja Al₂O₃ keramike s 20 %-tnim dodatkom i bez dodatka otpadnoga praha Al₂O₃. Prilikom tumačenja značajnosti pojedinih parametara procesa sinteriranja korišten je uvjet p -vrijednost manja od 0,05 za navođenje člana modela kao značajnog za promatrani proces. Na temelju navedenog uvjeta procesni parametri A (temperatura drugog stupnja sinteriranja), C (vrijeme držanja) kao i međudjelovanje procesnih parametara (AB) proglašeni su značajnim. Preostali procesni parametri, odnosno njihova međudjelovanja pokazali su zanemariv utjecaj na ostvarenu gustoću uzoraka sudeći prema ostvarenoj p -vrijednosti ($p > 0,05$). Određena R^2 vrijednost (0,920), prilagođena R^2_{Adj} vrijednost (0,860) te predviđena R^2_{Pred} vrijednost (0,711) pri čemu je razlika između R^2_{Pred} vrijednosti i R^2_{Adj} vrijednosti manja od 0,2 što ukazuje da su varijacije modelom opisanih eksperimentalnih podataka unutar zadovoljavajućeg područja. Zadovoljavajuća preciznost iznosi 13,19 što ukazuje na prikladnost razvijenog modela u cijelom ispitnom području.

Tablica 8.11 Analiza varijance (ANOVA) za dvostupanjsko sinteriranje.

Izvor varijacije	Suma kvadrata odstupanja	Stupnjevi slobode (df)	Srednji kvadrat odstupanja	<i>F</i> -vrijednost	<i>p</i> -vrijednost
Model	0,0021	6	0,0004	15,35	0,0005
<i>A</i> - temperatura	0,0015	1	0,0015	64,51	< 0,0001
<i>B</i> - brzina zagrijavanja	0,0000	1	0,0000	1,96	0,1991
<i>C</i> - vrijeme držanja	0,0002	1	0,0002	10,51	0,0118
<i>AB</i>	0,0003	1	0,0003	11,12	0,0103
<i>AC</i>	$2,25 \times 10^{-6}$	1	$2,25 \times 10^{-6}$	0,0977	0,7626
<i>BC</i>	0,0001	1	0,0001	3,92	0,0831
Ostatak	0,0002	8	0,0000		
Odstupanje od modela	0,0001	6	0,0000	0,5115	0,7780
Čista pogreška	0,0001	2	0,0000		
Ukupno	0,0023	14		<i>R</i>²	0,9201
Stand. dev.	0,0048			Prilagođeni <i>R</i>²_{Adj.}	0,8602
Prosjek	3,8500			Predviđeni <i>R</i>²_{Pred.}	0,7109
C. V. %	0,1247			Zadovoljavajuća preciznost	13,1948



Slika 8.17 Prikaz utjecaja procesnih varijabli: **a)** temperatura sinteriranja (*A*), **b)** brzina zagrijavanja (*B*), **c)** vrijeme držanja (*C*) na postignutu gustoću sinteriranih uzoraka pomoću 3D-odzivnih površina.

Primjenom višestruke regresijske analize na prikupljenim eksperimentalnim podacima i uklanjanjem neznačajnog člana modela (*AC*), dobivena je reducirana kvadratna jednadžba koja opisuje odnos između zavisne i nezavisnih varijabli:

$$Y(\rho, \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}) = 2,95985 + 0,000646 A + 0,072792 B + 0,002750 C - 5,33 \times 10^{-5} A B \quad (8.3)$$

gdje je A – temperatura drugog stupnja sinteriranja ($^{\circ}\text{C}$), B – brzina zagrijavanja ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) te C – vrijeme držanja (h).

Za provedbu optimizacije postavljen je uvjet postizanja maksimalne gustoće uz zadržavanje procesnih parametara u ispitnom području vrijednosti. Optimalne vrijednosti provedbe postupka dvostupanjskog sinteriranja u električnoj peći su: temperatura drugog stupnja sinteriranja 1400°C , brzina zagrijavanja $4^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ i vrijeme držanja 5 h (vidjeti [sliku 8.17](#)).

8.4.3. Hibridno mikrovalno sinteriranje

Kako bi se ustanovili optimalni uvjeti sinteriranja keramičkih sirovaca aluminijeva oksida pomoću hibridne mikrovalne peći razvijen je BBD plan pokusa. Na temelju preliminarnih testova određena su ispitna područja za svaki od odabranih procesnih parametara kako slijedi: temperatura sinteriranja (1550°C – 1650°C), nazivna snaga magnetrona (1 kW – 2 kW) te vrijeme držanja (2 h – 4 h). U [tablici 8.12](#) prikazan je razvijeni plan pokusa s postignutim gustoćama uzoraka, odnosno promatranim odzivom. Optimalni režim sinteriranja određen je regresijskom analizom eksperimentalnih rezultata uz zadanu funkciju cilja postizanja maksimalne gustoće nakon provedbe postupka sinteriranja.

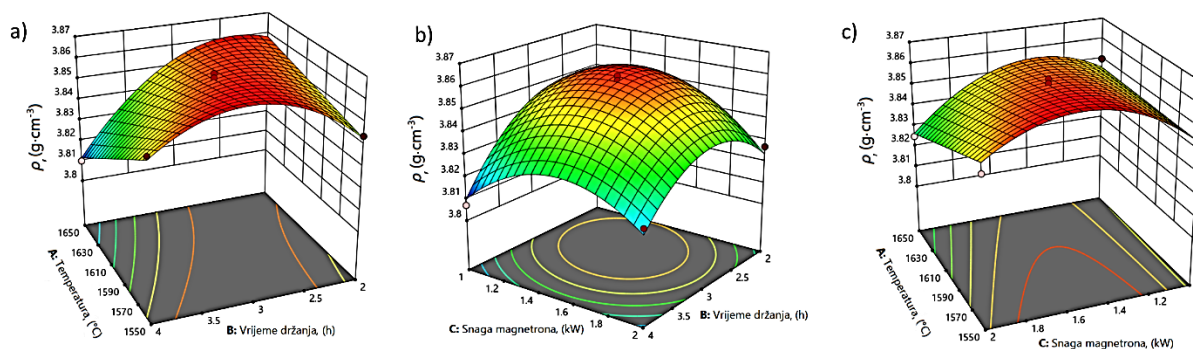
Tablica 8.12 Box – Behnkenov plan pokusa i mjerene eksperimentalne vrijednosti za hibridno mikrovalno sinteriranje.

Broj pokusa	Faktor A: Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Faktor B: Vrijeme držanja (h)	Faktor C: Nazivna snaga (kW)	Mjereni odziv: ρ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Predviđeni odziv: ρ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
1	1650	3	1	3,850	3,846
2	1600	3	1,5	3,857	3,859
3	1650	4	1,5	3,810	3,812
4	1600	2	1	3,841	3,843
5	1550	4	1,5	3,851	3,849
6	1550	3	1	3,845	3,844
7	1600	4	1	3,807	3,810
8	1600	2	2	3,827	3,824
9	1600	3	1,5	3,860	3,859
10	1550	3	2	3,846	3,851
11	1600	4	2	3,819	3,816
12	1650	3	2	3,825	3,826
13	1600	3	1,5	3,862	3,859
14	1650	2	1,5	3,856	3,858
15	1550	2	1,5	3,844	3,843

Rezultati provedene analize varijance (ANOVA) prikazani su u tablici 8.13. Za razvijeni model određena je F -vrijednost (25,95) s odgovarajućom p -vrijednošću ($p = 0,0011$), što ukazuje da je razvijeni polinomni regresijski model prikladan za određivanje optimalnog režima sinteriranja aluminijske oksidne keramike s 20 %-tnim dodatkom i bez dodatka otpadnoga praha aluminijske oksida. Prilikom tumačenja značajnosti pojedinih parametara procesa sinteriranja korišten je uvjet p -vrijednost manja od 0,05 za navođenje člana modela kao značajnog za promatrani proces. Na temelju navedenog uvjeta procesni parametri A (temperatura sinteriranja), B (vrijeme držanja) kao i međudjelovanja procesnih parametara (AB , AC , BC , B^2 , C^2) proglašeni su značajnim. Preostali procesni parametri, nazivna snaga magnetrona C pokazao je slabiji utjecaj na ostvarenu gustoću uzoraka sudeći prema ostvarenoj p -vrijednosti ($p = 0,0625$) dok je član A^2 pokazao zanemariv utjecaj ($p \gg 0,05$). Određena je R^2 vrijednost (0,979), prilagođena R^2_{Adj} vrijednost (0,941) te niža predviđena R^2_{Pred} vrijednost (0,703). Nakon uklanjanja neznačajnog člana modela (A^2) postignuta je razlika između R^2_{Pred} vrijednosti i R^2_{Adj} vrijednosti manja od 0,2 što ukazuje da su varijacije modelom opisanih eksperimentalnih podataka unutar zadovoljavajućeg područja.

Tablica 8.13 Analiza varijance (ANOVA) za hibridno mikrovalno sinteriranje.

Izvor varijacije	Suma kvadrata odstupanja	Stupnjevi slobode (df)	Srednji kvadrat odstupanja	F -vrijednost	p -vrijednost
Model	0,0045	9	0,0005	25,95	0,0011
A - temperatura	0,0003	1	0,0003	13,26	0,0149
B - vrijeme držanja	0,0008	1	0,0008	42,98	0,0012
C - nazivna snaga	0,0001	1	0,0001	4,43	0,0893
AB	0,0007	1	0,0007	43,32	0,0018
AC	0,0002	1	0,0002	8,86	0,0309
BC	0,0002	1	0,0002	8,86	0,0309
A^2	$1,85 \times 10^{-6}$	1	$1,85 \times 10^{-6}$	0,0971	0,7679
B^2	0,0013	1	0,0013	67,72	0,0004
C^2	0,0011	1	0,0011	58,97	0,0006
Ostatak	0,0001	5	0,0000		
Odstupanje od modela	0,0001	3	0,0000	4,36	0,1924
Čista pogreška	0,0000	2	$6,33 \times 10^{-6}$		
Ukupno	0,0046	14	0,0005	R^2	0,9790
Stand. dev.	0,0044			Prilagođeni R^2_{Adj}	0,9413
Prosjek	3,8400			Predviđeni R^2_{Pred}	0,7029
C. V. %	0,1138			Zadovoljavajuća preciznost	13,8896



Slika 8.18 Prikaz utjecaja procesnih varijabli: **a)** temperatura sinteriranja (A), **b)** vrijeme držanja (B), **c)** nazivna snaga magnetrona (C) na postignutu gustoću sinteriranih uzoraka pomoću 3D-odzivnih površina.

Omjer vrijednosti praćenog odziva i šuma tzv. zadovoljavajuća preciznost je 13,89 te se model može primijeniti na cijelo ispitno područje. Višestrukom primjenom regresijske analize na prikupljene eksperimentalne podatke i uklanjanjem neznačajnog člana modela (A^2), dobivena je reducirana kvadratna jednadžba koja opisuje odnos između zavisne i nezavisnih varijabli:

$$Y(\rho, \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}) = 1,91734 + 0,001072 A + 0,506298 B + 0,579346 C - 0,000265 AB - 0,000260 AC + 0,013000 BC - 0,018654 B^2 - 0,069615 C^2 \quad (8.4)$$

gdje je A – temperatura sinteriranja ($^{\circ}\text{C}$), B – vrijeme držanja (h) te C – nazivna snaga magnetrona (kW).

Za provedbu optimizacije postavljen je uvjet postizanja maksimalne gustoće uz zadržavanje procesnih parametara u ispitanom području vrijednosti. Optimalne vrijednosti provedbe postupka sinteriranja u hibridnoj mikrovalnoj peći su: temperatura sinteriranja 1550°C , vrijeme držanja 2 h i nazivna snaga magnetrona 1,5 kW (vidjeti [sliku 8.18](#)).

8.4.4. Sinteriranje u električnom luku

Optimalni uvjeti sinteriranja Al_2O_3 keramike, bez dodatka i s dodatkom otpadnoga praha, određeni su preko BBD plana pokusa. Izabrane su tri procesne varijable s definiranim područjima: A – temperature sinteriranja (1300°C – 1500°C), B – vrijeme držanja (2 min – 10 min), C – jednoosni tlak (25 MPa – 75 MPa), a za promatrani odziv uzeta je gustoća uzoraka nakon provedbe sinteriranja.

U svrhu određivanja optimalnih uvjeta sinteriranja u električnom luku, provedena je regresijska analiza na izmjerenim vrijednostima odziva, tj. određenim vrijednostima gustoće za različite procesne uvjete. Regresijski model izmjerenih gustoća (Y) je reduciran te su u model uključeni samo neophodni članovi (vidjeti [tablicu 8.15](#)). Reducirani regresijski model prikazan je sljedećom jednadžbom:

$$Y(\rho, \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}) = -22,94208 + 0,035263 A + 0,007125 B + 0,043335 C - 0,00003 A C - 0,000012 A^2 \quad (8.5)$$

gdje je:

- A – temperatura sinteriranja ($^{\circ}\text{C}$)
- B – vrijeme držanja (min)
- C – jednoosni tlak (MPa).

Promjena vrijednosti mjerene gustoće s promjenom uvjeta sinteriranja, prikazana je u [tablici 8.14](#). Na temelju jednadžbe (8.5) u tablici 8.14, također je prikazana predviđena (izračunata) vrijednost gustoće.

Tablica 8.14 Box – Behnkenov plan pokusa s mjerenim i predviđenim vrijednostima praćenog odziva gustoće za sinteriranje u električnom luku.

Broj pokusa	Faktor A : Temperatura	Faktor B : Vrijeme držanja	Faktor C : Jednoosni tlak	Gustoća ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	
				Mjereno	Predviđeno
1	1400	6	50	3,951	3,942
2	1300	2	50	3,626	3,651
3	1400	10	75	3,973	4,011
4	1500	2	50	3,985	3,946
5	1500	6	25	3,971	4,009
6	1300	6	25	3,502	3,564
7	1400	6	50	3,948	3,942
8	1500	6	75	3,974	3,940
9	1400	2	25	3,921	3,873
10	1300	6	75	3,803	3,794
11	1500	10	50	3,968	4,003
12	1400	6	50	3,954	3,942
13	1300	10	50	3,786	3,708
14	1400	6	50	3,917	3,942
15	1400	10	25	3,973	3,930
16	1400	6	50	3,903	3,942
17	1400	2	75	3,940	3,954

Centralna točka u razvijenom planu pokusa ponavljana je pet puta kako bi se osigurala veća točnost i preciznost dobivenog modela. Za razvoj modela i statističku analizu korišten je programski paket Design-Expert®. U tablici 8.15 su prikazani rezultati provedene analize varijance s prikazanim značajnim članovima modela. Za razliku od prethodnih modela u prikazanoj tablici analize varijance izostavljeni su neznačajni članovi ($p \gg 0,05$), osim člana *B* razvijenog modela, koji bi uzrokovali značajno odstupanje od modela i prekomjernu razliku ($> 0,2$) između $R^2_{\text{Pred.}}$ vrijednosti i $R^2_{\text{Adj.}}$ vrijednosti.

Tablica 8.15 Rezultati analize varijance (ANOVA) za sinteriranje u električnom luku.

Izvor varijacije	Suma kvadrata odstupanja	Stupnjevi slobode (df)	Srednji kvadrat odstupanja	<i>F</i> -vrijednost	<i>p</i> -vrijednost
Model	0,2724	5	0,0545	24,81	< 0,0001
<i>A</i> - temperatura	0,1743	1	0,1743	79,38	< 0,0001
<i>B</i> - vrijeme držanja	0,0065	1	0,0065	2,96	0,1134
<i>C</i> - jednoosni tlak	0,0130	1	0,0130	5,94	0,0330
<i>AC</i>	0,0222	1	0,0222	10,11	0,0088
<i>A</i>²	0,0564	1	0,0564	25,66	0,0004
Ostatak	0,0242	11	0,0022		
Odstupanje od modela	0,0220	7	0,0031	5,90	0,0528
Čista pogreška	0,0221	4	0,0005		
Ukupno	0,2996	16		<i>R</i>²	0,9185
Stand. dev.	0,0469			Prilagođeni <i>R</i>²_{Adj.}	0,8815
Prosjek	3,8900			Predviđeni <i>R</i>²_{Pred.}	0,7042
C. V. %	1,21			Zadovoljavajuća preciznost	16,0444

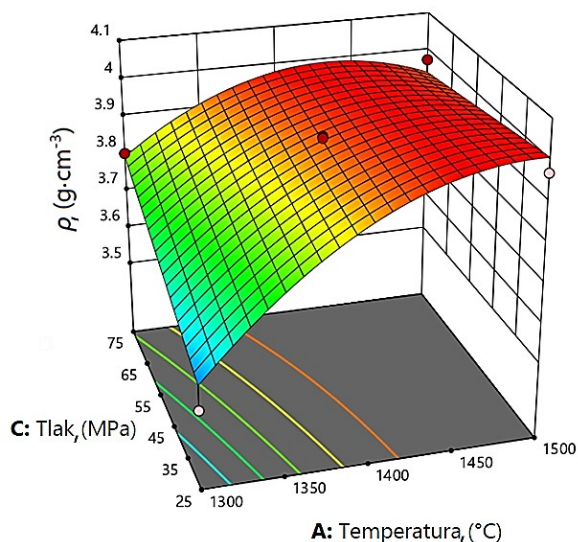
Iz *F*-vrijednosti (24,81) i pripadajuće *p*-vrijednosti ($p < 0,0001$) može se potvrditi značajnost razvijenog modela. Izračunati koeficijent determinacije (R^2) od 0,9185 za praćeni odziv gustoće sinteriranog materijala, ukazuje kako razvijeni regresijski model može zadovoljavajuće objasniti 91,85 % ukupne varijacije, odnosno 91,85 % promjene zavisne varijable objašnjeno je promjenom nezavisnih varijabli. Nadalje, predviđeni koeficijent determinacije $R^2_{\text{Pred.}}$ od 0,7042 je u prihvatljivom odstupanju ($\leq 0,2$) u odnosu na prilagođeni koeficijent determinacije $R^2_{\text{Adj.}}$ od 0,8815. Prilagođeni koeficijent determinacije $R^2_{\text{Adj.}}$ uzima u obzir dodavanje varijabli

modelu te se povećava samo ako član poboljšava model, dok predviđeni koeficijent determinacije $R^2_{Pred.}$ objašnjava koliko dobro razvijeni model predviđa novi set podataka.

Omjer vrijednosti praćenog odziva i šuma tzv. zadovoljavajuća preciznost (engl. *Adequate precision*) je 16,04. Omjeri veći od 4 smatraju se poželjnim jer se razvijeni modeli mogu primijeniti na cijelo ispitno područje [214]. Na temelju navedenog, zaključeno je da model može biti korišten u svrhu opisivanja utjecaja procesnih parametara sinteriranja u električnom luku na postignutu gustoću uzoraka.

Na slici 8.19 prikazan je utjecaj značajnih varijabli na ostvarenu gustoću tijekom postupka sinteriranja. Veće vrijednosti gustoće postignute su pri višim temperaturama sinteriranja i tlakovima pri jednoosnom prešanju sinteriranih prahova aluminijske oksida. U ispitanom području, utjecaj vremena držanja pokazao je neznatjan utjecaj na postignutu gustoću uzoraka.

Prilikom određivanja optimalnih uvjeta sinteriranja u električnom luku, maksimalne vrijednosti gustoće postavljene su kao optimizacijski cilj, dok su varijable zaključane unutar vrijednosti postavljenog ispitnog područja. Određene su sljedeće optimalne vrijednosti: temperatura sinteriranja 1450 °C, vrijeme držanja 5 min i jednoosni tlak 50 MPa. Navedene optimalne vrijednosti predviđaju gustoću sinterirane aluminijske oksidne keramike, bez dodatka i s dodatkom otpadnog praha, do 3,985 g·cm⁻³, odnosno 99,95 % teorijske gustoće.



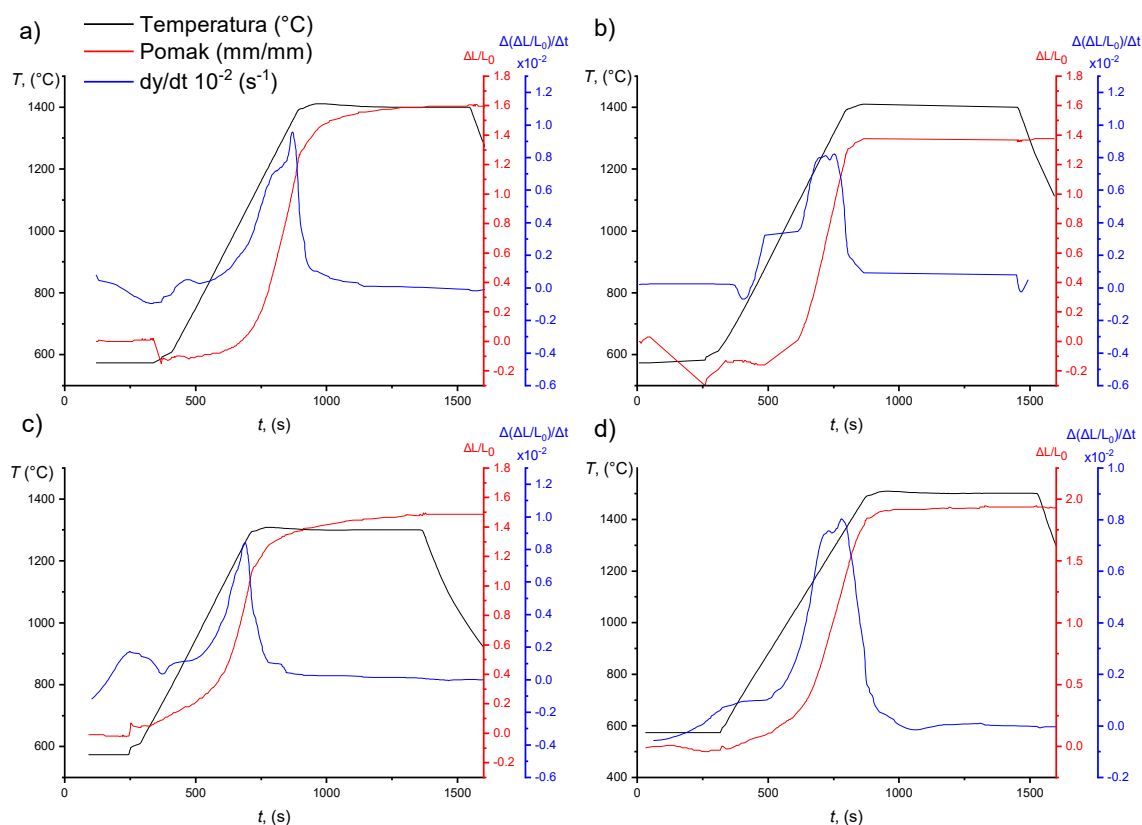
Slika 8.19 Prikaz odzivne površine utjecaja temperature sinteriranja i jednoosnog tlačenja pri konstantnom vremenu držanja od 5 minuta na postignutu gustoću.

Validacija optimalnih uvjeta provedena je dodatnim sinteriranjima pri optimalnim uvjetima. U tablici 8.16 prikazane su mjerene gustoće uzoraka nakon provedbe sinteriranja pri optimalnim uvjetima. Vrijednost mjerene prosječne gustoće ($3,966 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) nalazi se u predviđenom rasponu ($3,787 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} - 3,987 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) sa standardnom devijacijom od $0,002 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Ostvarene gustoće pri optimalnim uvjetima sinteriranja uz različite udjele otpadnoga praha (0 % – 100 %) prikazane su u Prilogu 4, dok je utjecaj jednoosnog tlaka od 50 MPa na ostvarenu tzv. zelenu gustoću keramičkih sirovaca, s različitim udjelom otpadnoga praha Al_2O_3 , prikazan u Prilogu 5.

Tablica 8.16 Validacija optimalnih uvjeta sinteriranja Al_2O_3 keramike u električnom luku.

Optimalni uvjeti			$\rho \text{ (g}\cdot\text{cm}^{-3}\text{)}$	
			20 % otpadnoga praha	
Temperatura (°C)	Vrijeme držanja (min)	Tlak (MPa)	Predviđeno (teorijski)	Izmjereno (stvarno)
1450	5	50	$3,787 \pm 3,987$	3,966
				3,968
				3,965

Modelom određeni optimalni uvjeti sinteriranja u električnom luku, dodatno su potvrđeni prikazom ponašanja keramičkog sirovca tijekom postupka sinteriranja sa zaključanom vrijednošću vremena držanja od 10 minuta. Grafovi na slici od 8.20 a) do 8.20 d) prikazuju utjecaj primijenjenih uvjeta sinteriranja na postignute gustoće sinteriranih uzoraka aluminijeva oksida. Na slici 8.20 c) prikazan je utjecaj najniže temperature sinteriranja od $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ s primijenjenim tlakom od 50 MPa. Ispitana temperatura sinteriranja bila je preniska za postizanje potpune konsolidacije sinteriranih uzoraka. Povećanje temperature na $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ uz primijenjeni manji tlak (25 MPa) rezultiralo je potpunom konsolidacijom uzorka pri $1375 \text{ }^\circ\text{C}$ unutar 881 s, dok je primjena višeg tlaka (75 MPa) rezultirala potpunom konsolidacijom pri $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ unutar 709 s, kao što je prikazano na slici 8.20 a), b). Naposljetku, slikom 8.20 d) prikazan je utjecaj najviše temperature sinteriranja ($1500 \text{ }^\circ\text{C}$) uz umjereni tlak od 50 MPa, što je rezultiralo s postizanjem potpune konsolidacije pri $1330 \text{ }^\circ\text{C}$ unutar 776 s. Iz navedenog je vidljivo da je potpuna konsolidacija (maksimalna gustoća) uzoraka postignuta oko $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ uz primjenu umjerenog tlaka od 50 MPa.



Slika 8.20 Prikaz ponašanja keramičkih sirovaca aluminijskog oksida tijekom provedbe sinteriranja: **a)** 1400 °C, 10 min, 25 MPa; **b)** 1400 °C, 10 min, 75 MPa; **c)** 1300 °C, 10 min, 50 MPa; **d)** 1500 °C, 10 min, 50 MPa.

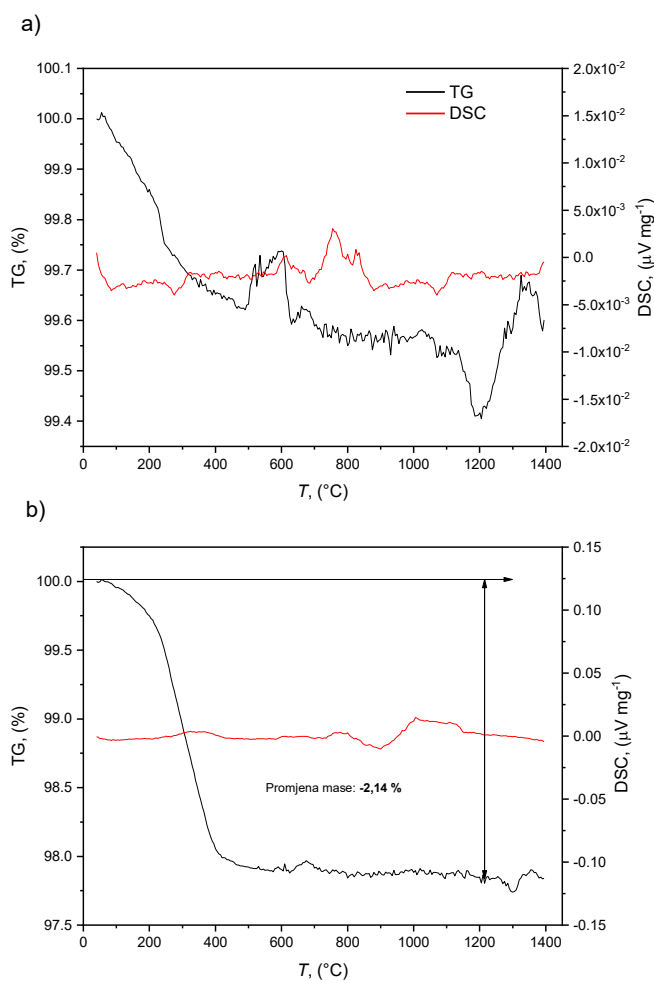
8.5. Prikaz morfoloških svojstava nakon postupka sinteriranja

Sinteriranim uzorcima aluminijske oksidne keramike, bez dodatka i s dodatkom otpadnog aluminijskog oksidnog praha, određena je gustoća Arhimedovom metodom. Uporabom termogravimetrijske analize (engl. *Thermal gravimetric analysis*, TGA) određen je gubitak mase tijekom sinteriranja pri karakterističnim temperaturama. Za određivanje temperature endotermne i egzotermne reakcije, korištena je diferencijalna pretražna kalorimetrija (engl. *Differential scanning calorimetry*, DSC). Mjerenjem dimenzija sirovca i sinteriranog uzorka izmjereno je skupljanje tijekom sinteriranja. Ispitana je morfologija sinteriranih uzoraka (mikrostruktura i poroznost) elektronskom mikroskopijom uz energijski razlučujuću rendgensku spektrometriju (SEM/EDS).

8.5.1. Rezultati provedenih toplinskih analiza

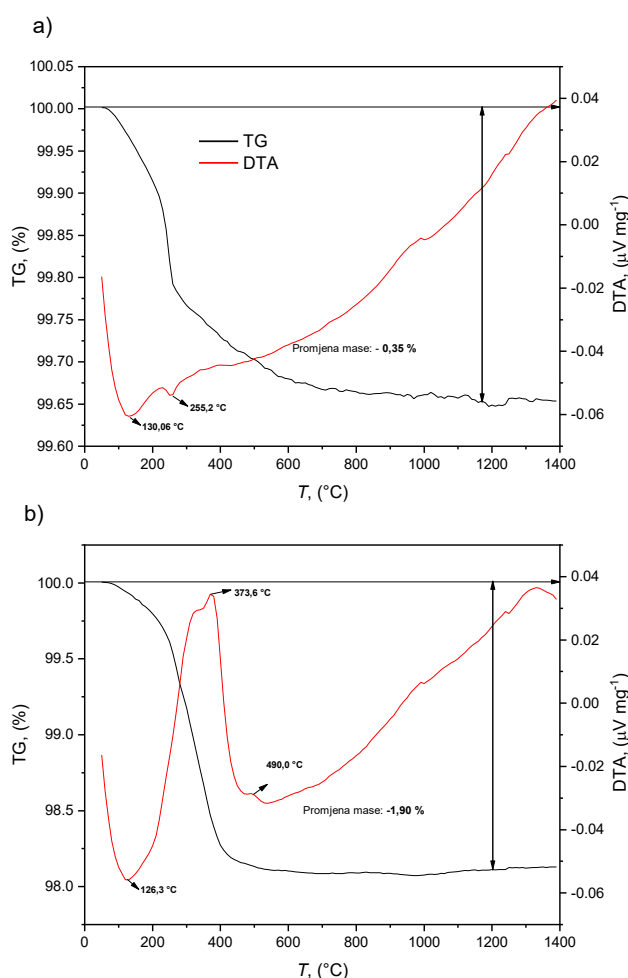
U ovom poglavlju predloženi su rezultati dobiveni provedbom diferencijalne pretražne kalorimetrijske analize i diferencijalne toplinske analize za otpadni i kupovni prah aluminijeva oksida te preliminarna dilatometrijska ispitivanja keramičkog sirovca s određenim optimalnim sastavom (vidjeti [Poglavlje 8.2.2.](#)).

Iz prikazanih TG/DSC krivulja na [slici 8.21](#) vidljiv je izostanak izraženih promjena za kupovni (čisti) prah aluminijeva oksida uz zanemarivu promjenu mase od 0,3 %, dok je kod otpadnoga praha zabilježen veći gubitak mase od 2,14 % uslijed isparavanja vode pri 150 °C i toplinske razgradnje pojedinih organskih komponenti. Zanemariva odstupanja DSC krivulje u području od 600 °C do 1000 °C pripisana su instrumentu te je provedena TG/DTA analiza s većom količinom uzorka, kako bi se potvrdio izostanak fizikalno-kemijskih promjena u tom temperaturnom području.



Slika 8.21 Prikaz TG/DSC krivulja za: **a)** kupovni prah i **b)** otpadni prah aluminijeva oksida.

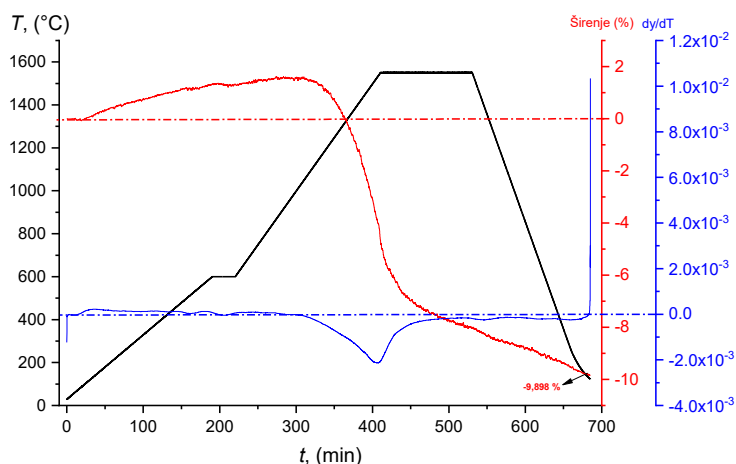
Iz prikazanih krivulja na [slici 8.22](#) vidljive promjene su pri temperaturama manjim od 300 °C za kupovni prah, dok vidljive promjene za otpadni prah zabilježene su pri temperaturama manjim od 500 °C. Daljnjim porastom temperature nisu zabilježene nikakve promjene za oba ispitana keramička praha. U kupovnom prahu zabilježene su promjene pri 130 °C zbog vrlo male količine vlage prisutne u prahu te pri 255 °C zbog toplinske razgradnje prisutnih hidroksida u kupovnom prahu, koje su rezultirale gubitkom mase od približno 0,4 %. Kod TG/DTA krivulja za otpadni prah aluminijskoga oksida zabilježeni su pikovi koji odgovaraju gubicima mase pri 126 °C zbog isparavanja i toplinske razgradnje aluminijskih hidroksida te pri temperaturama oko 370 °C i 490 °C zbog razgradnje organskih komponenti. Organske komponente u otpadnom prahu zaostale su nakon ciklusa industrijske proizvodnje naprednih keramičkih materijala što je rezultiralo većim gubitkom mase od oko 2 %.



Slika 8.22 Prikaz TG/DTA krivulja za: **a)** kupovni prah i **b)** otpadni prah aluminijskoga oksida.

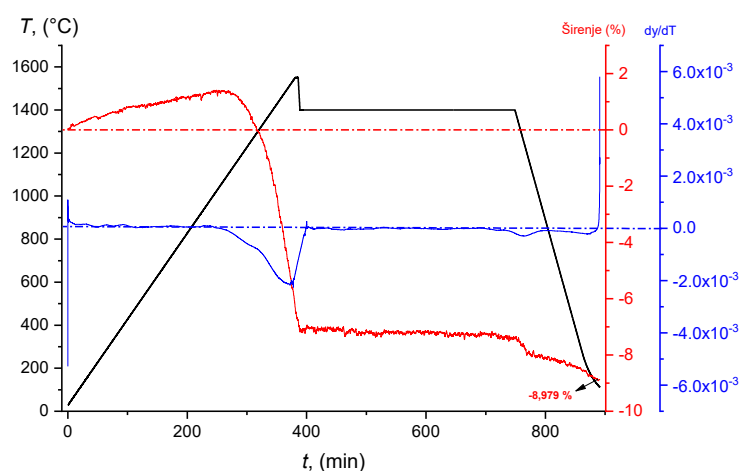
Dilatometrijska ispitivanja keramičkih sirovaca provedena su za jednostupanjski i dvostupanjski postupak pri optimalnim uvjetima sinteriranja, poštujući ograničenja mjernog

instrumenta poput primjene maksimalne temperature do 1550 °C jer bi pri većim temperaturama sinteriranja došlo do oštećenja mjernog instrumenta. Iz navedenog razloga su dilatometrijska ispitivanja dodatno provedena, za svaki postupak sinteriranja, mjerenjem dimenzija prije i nakon sinteriranja keramičkog sirovca pri optimalnim uvjetima te su rezultati predloženi u sljedećem poglavlju 8.5.2. Dijagram jednostupanjskog sinteriranja i zabilježene dilatometrijske promjene tijekom njegove provedbe prikazane su slikom 8.23. Postupak je proveden brzinom zagrijavanja od 4 °C·min⁻¹ do 600 °C uz kratkotrajno zadržavanje od 30 minuta na toj temperaturi, u svrhu izgaranja organskih aditiva. Potom je nastavljeno zagrijavanje istom brzinom do 1550 °C umjesto 1650 °C zbog navedenih ograničenja dilatometra, uz vrijeme držanja na konačnoj temperaturi od 6 sati. Tijekom sinteriranja prvotno je vidljivo širenje keramičkog sirovca te s daljnjim povećanjem temperature dolazi do početka konsolidacije keramičkog sirovca (≈ 1200 °C) sve do konačne temperature sinteriranja od 1550 °C. Daljnjim držanjem od 6 sati na navedenoj temperaturi nije došlo do značajnijih promjena keramičkog uzorka i zabilježena je konačna vrijednost skupljanja od 9,90 %.



Slika 8.23 Prikaz dilatometrijskih promjena keramičkog sirovca tijekom jednostupanjskog sinteriranja keramičkih sirovaca s 20 %-tnim dodatkom otpadnoga Al₂O₃.

Dijagram dvostupanjskog postupka sinteriranja i zabilježene dilatometrijske promjene tijekom njegove provedbe prikazane su slikom 8.24. Postupak sinteriranja proveden je u prvom koraku brzinom zagrijavanja od 4 °C·min⁻¹ do vršne temperature prvog stupnja ($T_1 = 1550$ °C) uz neznatno zadržavanje od 5 min, postupak je nastavljen u drugom koraku naglim spuštanjem na temperaturu drugog stupnja sinteriranja od 1400 °C koja je održavana u vremenu od 5 sati. Zabilježeno je slično ponašanje kao i za jednostupanjski postupak sinteriranja s manjim ukupnim skupljanjem od 8,98 %.



Slika 8.24 Prikaz dilatometrijskih promjena keramičkog sirovca tijekom dvostupanjskog sinteriranja keramičkih sirovaca s 20 %-tnim dodatkom otpadnoga Al_2O_3 .

8.5.2. Ostvarena gustoća i skupljanje sinteriranih uzoraka

Nakon provedbe sinteriranja keramičkih sirovaca prema optimalnim režimima obrazloženim u [poglavlju 8.4](#), provedena je karakterizacija sinteriranih uzoraka aluminijske oksidne keramike, bez dodatka i s dodatkom otpadnoga praha, prema postupku opisanom u eksperimentalnom dijelu rada (vidjeti [poglavlje 7.5.1](#) i [poglavlje 7.7](#)). Skupljanje keramičkih materijala tijekom sinteriranja uobičajena je pojava do koje dolazi uslijed termičke razgradnje organskih komponenti (disperzant, vezivo) te isparavanja zaostale vode iz keramičkog sirovca kod mokrog oblikovanja kao što je lijevanje u kalupe [215]. Vrijednosti gustoće uzoraka aluminijske oksidne keramike pri optimalnim uvjetima za različite postupke sinteriranja prikazane su u tablici 8.17.

Tablica 8.17 Gustoća uzoraka aluminijske oksidne keramike prije i nakon sinteriranja pri optimalnim uvjetima za različite postupke sinteriranja.

Postupak sinteriranja*	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{otpadni}}$ (%)	Broj uzoraka	ρ (sirovca), ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	ρ (sinterirana Al_2O_3), ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
OSS	0	30	$2,365 \pm 0,092$	$3,868 \pm 0,021$
	20	30	$2,498 \pm 0,085$	$3,906 \pm 0,012$
TSS	0	30	$2,428 \pm 0,700$	$3,820 \pm 0,020$
	20	30	$2,295 \pm 0,309$	$3,862 \pm 0,007$
HMS	0	30	$2,273 \pm 0,189$	$3,762 \pm 0,031$
	20	30	$2,397 \pm 0,103$	$3,844 \pm 0,028$
SPS	0	5	$2,360 \pm 0,024$	$3,971 \pm 0,004$
	20	5	$2,310 \pm 0,009$	$3,965 \pm 0,002$

* OSS – jednostupanjski postupak, TSS – dvostupanjski postupak, HMS – hibridni mikrovalni postupak, SPS – sinteriranje u električnom luku.

Keramički sirovci pripremljeni su metodom lijevanja keramičke suspenzije za sve postupke sinteriranja, osim za sinteriranje u električnom luku, gdje su uzorci oblikovani jednoosnim prešanjem u grafitnom kalupu primjenom tlaka od 50 MPa, a postupak sinteriranja u električnom luku opisan je u poglavlju 7.6.3. Pregledom tablice 8.17 vidljivo je da su svi sinterirani uzorci s 20 %-tnim dodatkom otpadnoga praha, izuzev onih sinteriranih u električnom luku gdje nije bilo značajne razlike, postigli veću gustoću u odnosu na uzorke bez dodatka otpadnoga praha. Ako gledamo sve srednje vrijednosti gustoća keramičkih sirovaca, izuzev za dvostupanjski postupak i sinteriranje u električnom luku, može se uočiti nešto veća srednja vrijednost gustoća keramičkih sirovaca s 20 %-tnim dodatkom otpadnoga praha, nego za uzorke bez dodatka otpadnoga praha. Rasipanje vrijednosti gustoće sinteriranih uzoraka su zanemarive, dok je veće rasipanje zapaženo za gustoće sirovaca, posebice kod dvostupanjskog postupka. Razlog većih odstupanja vrijednosti gustoće prije sinteriranja proizlazi iz posrednog izračuna gustoće preko određivanja mase i mjerenja dimenzija keramičkog sirovca (vidjeti poglavlje 7.5.1.). Općenito, keramički sirovci (prije sinteriranja) imali su približno 60 % od teorijske vrijednosti gustoće Al_2O_3 keramike. Nakon provedbe postupaka sinteriranja, zabilježene su najveće relativne gustoće od približno 100 % za postupak sinteriranja u električnom luku i za jednostupanjski postupak od približno 98 %. Dvostupanjskim postupkom ostvarena je relativna gustoća od približno 96 % te za hibridni mikrovalni postupak najmanja relativna gustoća od približno 95 %.

Rezultati linearnog skupljanja uzoraka aluminijske oksidne keramike tijekom različitih postupaka sinteriranja prikazani su u tablici 8.18.

U svrhu potvrde razvijenih modela iz poglavlja 8.4 provedeno je sinteriranje 30 keramičkih sirovaca s 20 %-tnim dodatkom otpadnoga praha izraženog na masu suhe tvari te 30 sirovaca bez dodatka otpadnoga praha Al_2O_3 . Sinteriranje je provedeno u električnom luku, hibridnim mikrovalnim, jednostupanjskim i dvostupanjskim postupcima. Na temelju sinteriranih uzoraka, određeno je linearno skupljanje i provedena usporedba vrijednosti gustoće pri optimalnim uvjetima sinteriranja za navedene postupke sinteriranja.

Tablica 8.18 Linearno skupljanje uzoraka aluminijske oksidne keramike pri optimalnim uvjetima za različite postupke sinteriranja.

Postupak sinteriranja	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{otpadni,}}(\%)$	Broj uzoraka	Linearna dimenzija	Skupljanje, (%)		Prosječno skupljanje, (%)
Jednostupanjsko (OSS)	0	30	a - duljina	$14,62 \pm 1,47$		13,89
		30	b - širina	$13,88 \pm 1,50$		±
		30	c - visina	$13,17 \pm 1,61$		1,62
	20	30	a	$13,22 \pm 1,09$		12,93
		30	b	$12,53 \pm 0,88$		±
		30	c	$13,03 \pm 0,77$		0,96
Dvostupanjsko (TSS)	0	30	a	$7,88 \pm 0,73$		8,19
		30	b	$8,26 \pm 1,31$		±
		30	c	$8,42 \pm 1,12$		1,09
	20	30	a	$9,17 \pm 1,07$		9,01
		30	b	$9,14 \pm 1,48$		±
		30	c	$8,72 \pm 1,51$		1,37
Hibridno mikrovalno (HMS)	0	30	a	$7,59 \pm 2,83$		7,69
		30	b	$7,49 \pm 2,95$		±
		30	c	$8,03 \pm 4,08$		3,31
	20	30	a	$9,24 \pm 1,93$		8,13
		30	b	$8,03 \pm 2,25$		±
		30	c	$8,53 \pm 2,56$		2,26
Sinteriranje u električnom luku (SPS)	0	5	a	37,07	1,47	37,07 ± 1,47
	20	5	a	36,22	1,41	36,22 ± 1,41

U tablici 8.18 prikazane su izračunate vrijednosti linearnog skupljanja, za sve tri dimenzije, te je za hibridno mikrovalno sinteriranje određeno prosječno linearno skupljanje od $7,69 \% \pm 3,31 \%$ za uzorke bez dodatka otpadnog praha Al_2O_3 i $8,13 \% \pm 2,26 \%$ za uzorke s 20 %-tnim dodatkom otpadnog praha. Određeno linearno skupljanje je neznatno veće za uzorke s dodatkom otpadnog praha što se može objasniti većim udjelom organskih aditiva, zaostalih iz prvog proizvodnog ciklusa u otpadnom prahu. Zabilježene vrijednosti skupljanja uzoraka tijekom sinteriranja u električnom luku značajno se razlikuju u odnosu na ostale postupke sinteriranja. Razlog tome je u tehnici oblikovanja uzorka, tj. primjeni jednoosnog prešanja od 50 MPa keramičkog praha tijekom provedbe sinteriranja u električnom luku, što je rezultiralo značajnim skupljanjem. Skupljanje uzoraka od $9,01 \% \pm 1,37 \%$, s 20 %-tnim dodatkom otpadnog praha, nakon provedbe dvostupanjskog postupak sinteriranja, slaže se s dilatometrijski određenim skupljanjem od 8,979 %. Skupljanje određeno, mjerenjem

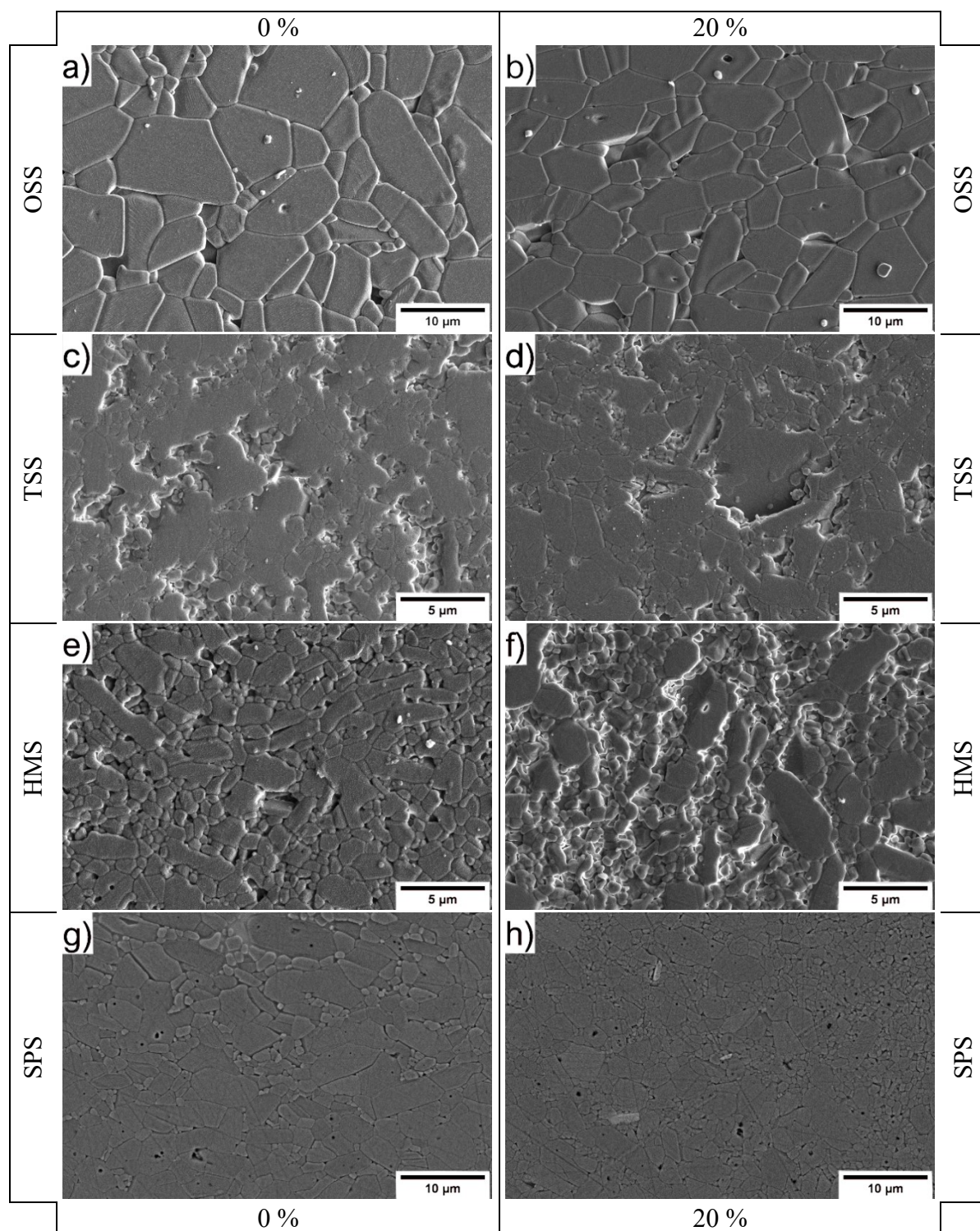
dimenzija, za jednostupanjski postupak sinteriranja je $13,89 \% \pm 1,62 \%$, bez dodatka otpadno praha i $12,93 \% \pm 0,96 \%$, s dodatkom otpadnoga praha. Određeno veće skupljanje u odnosu na dilatometrijsko mjerenje proizlazi iz veće temperature sinteriranja $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$. Korišteni dilatometrijski uređaj, zbog njegovog očuvanja i sigurnosnih razloga, ne dopušta uporabu temperatura većih od $1550\text{ }^{\circ}\text{C}$.

8.5.3. Karakterizacija mikrostrukture sinteriranih uzoraka

Mikrostruktura sinteriranih keramičkih uzoraka, s dodatkom (20 % na masu suhe tvari) i bez dodatka otpadnoga praha aluminijskoga oksida, pri optimalnim uvjetima za različite postupke sinteriranja prikazana je i protumačena u ovom poglavlju. Unutar zasebnog potpoglavlja predložene su i opisane mikrostrukture dobivene sinteriranjem značajno većih udjela otpadnoga praha (0 % – 100 %) primjenom postupka sinteriranja u električnom luku. Detaljan opis pripreme uzoraka za snimanje toplinski nagrižene površine uzoraka, koja je prethodno polirana kao i pripadajuće prijelomne površine, nalazi se u poglavlju 7.7.

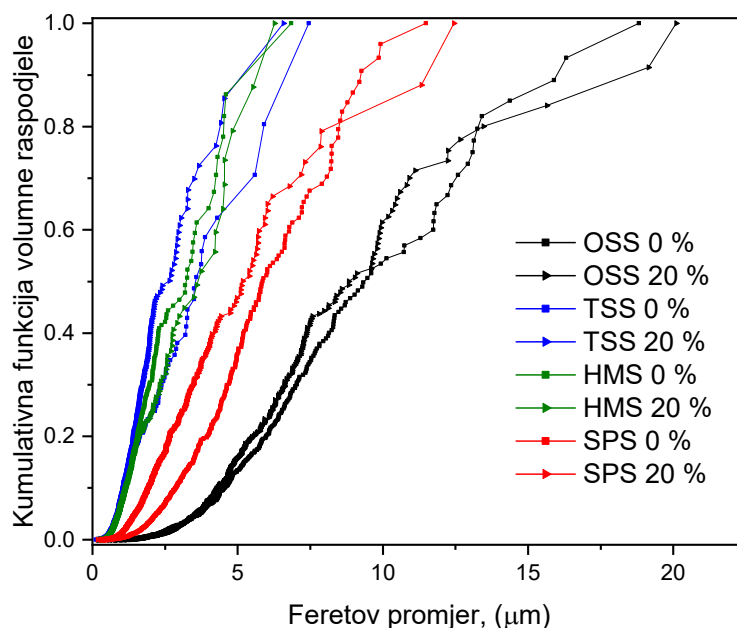
Na slici 8.25 prikazane su mikrostrukture toplinski nagrižene površine poliranih keramičkih uzoraka nakon sinteriranja, s 20 %-tnim dodatkom i bez dodatka otpadnoga praha Al_2O_3 , pri optimalnim uvjetima za različite postupke sinteriranja. Iz predloženih fotografskih prikaza mikrostrukture može se uvidjeti potpuno konsolidirana mikrostruktura dobivena provedbom jednostupanjskog postupka sinteriranja te sinteriranja u električnom luku. Fotografski prikaz mikrostrukture uzorka sinteriranog dvostupanjskim postupkom pokazao je nepotpuno konsolidiranu mikrostrukturu, dok je ta pojava za uzorak sinteriran hibridnim mikrovalnim postupkom još izraženija. Navedeno se moglo pretpostaviti iz vrijednosti ostvarenih relativnih gustoća (vidjeti tablicu 8.17), gdje su uzorci sinterirani jednostupanjskim postupkom te sinteriranjem u električnom luku postigli najveće vrijednosti relativne gustoće (veće od 98 %). Također iz prikazanih mikrostrukture vidljiva su kristalna zrna nepravilnih oblika s jače i/ili slabije izraženim granicama zrna ovisno o stupnju konsolidacije i utjecaju toplinskog nagrizanja mikrostrukture. U slučaju uzoraka dvostupanjskog sinteriranja, zbog slabijeg toplinskog nagrizanja, granice zrna su najmanje izražene. Osim postignutog stupnja konsolidacije iz prikazanih grafova može se uočiti i homogenost mikrostrukture te raspodjela veličina kristalnih zrna mikrostrukture. Kako je vizualni dojam često subjektivan, provedena je računalna obrada fotografskih prikaza mikrostrukture u svrhu određivanja prosječne veličine kristalnog zrna kao i razdiobe veličina. Spomenuti parametri određeni su pomoću programskog paketa *ImageJ*® uz primjenu linijske metode [216], koja je provedena mjerenjem na više od 550 kristalnih zrna po

uzorku, kao što je vidljivo iz Priloga 6 i 7. Primjena *ImageJ*® računalnog programa, prethodno je predočena u poglavlju 7.7.2.1.



Slika 8.25 Mikrostruktura sinteriranih keramičkih uzoraka s 20 %-tnim dodatkom i bez dodatka otpadnoga Al_2O_3 pri optimalnim uvjetima za različite postupke sinteriranja: **a)** 0 %, bez dodatka otpadnoga praha OSS, **b)** 20 % OSS, **c)** 0 % TSS, **d)** 20 % TSS, **e)** 0 % HMS, **f)** 20 % HMS, **g)** 0 % SPS, **h)** 20 % SPS otpadnoga praha Al_2O_3 .

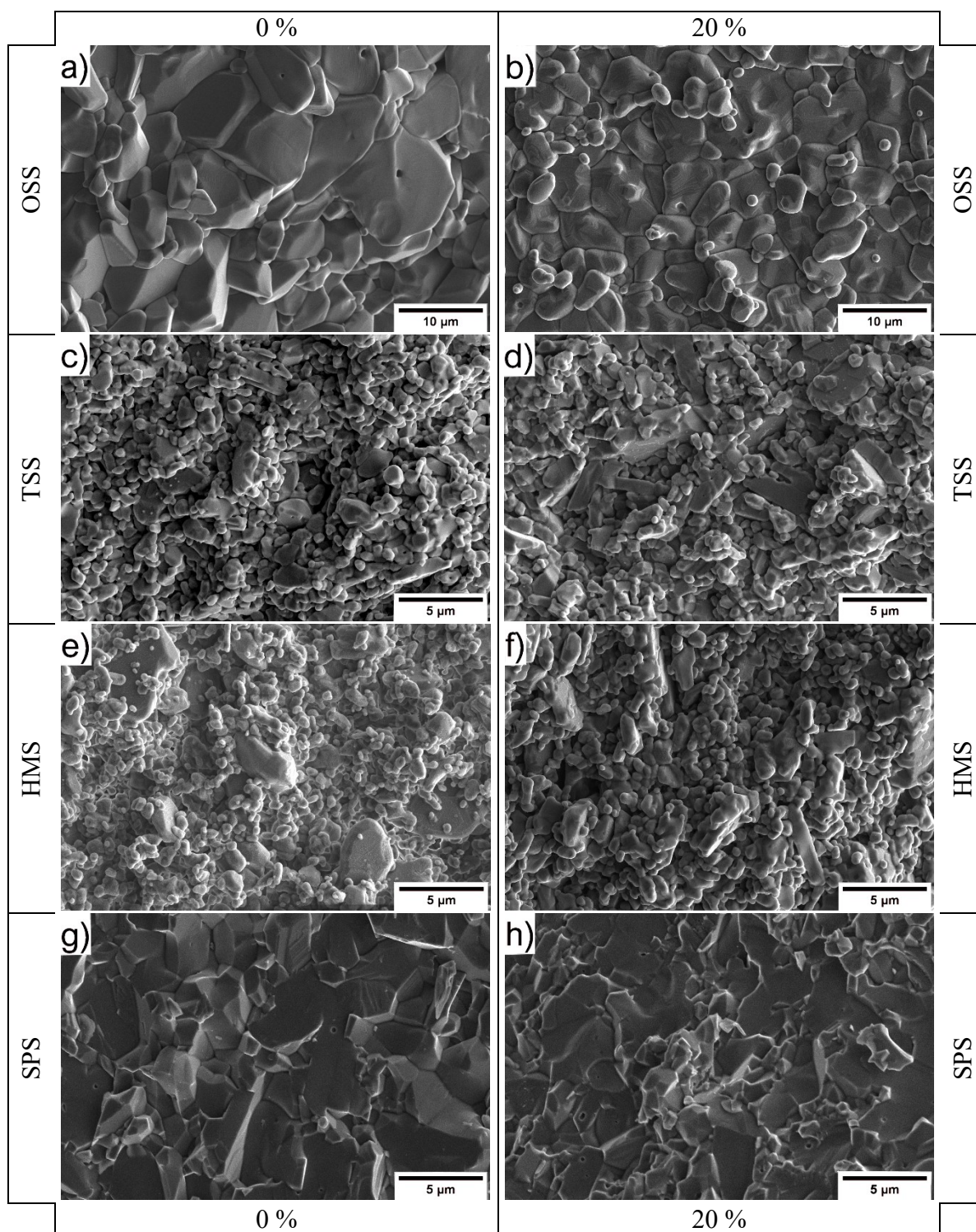
Rezultati obrade fotografskih prikaza mikrostrukture predloženi su u obliku kumulativne funkcije volumne raspodjele veličina kristalnih zrna na slici 8.26.



Slika 8.26 Prikaz raspodjele veličina zrna za dobivene mikrostrukture nakon provedbe različitih postupaka sinteriranja pri određenim optimalnim uvjetima.

Iz prikaza jasno je vidljivo da je najuža raspodjela ostvarena provedbom dvostupanjskog i hibridnog mikrovalnog sinteriranja. Mikrostrukture dobivene ovim postupcima sinteriranja pokazale su finiju raspodjelu veličina kristalnih zrna uz djelomičnu konsolidaciju (veću poroznost) mikrostrukture. Nešto šira raspodjela vidljiva je za mikrostrukturu dobivenu provedbom sinteriranja u električnom luku, pri čemu je ostvarena i potpuna konsolidacija mikrostrukture bez prisutnosti pora. Najšira raspodjela veličina kristalnih zrna određena je za mikrostrukturu ostvarenu nakon provedbe jednostupanjskog postupka sinteriranja uz visoki stupanj konsolidacije. Iz prikazanog grafa može se primijetiti pozitivan utjecaj dodatka otpadnoga praha, koji je rezultirao sužavanjem raspodjele veličina kristalnih zrna kod TSS i SPS postupaka sinteriranja, dok je za HMS i OSS postupke razlika u raspodjelama veličina kristalnih zrna mikrostrukture, bez dodatka i s dodatkom otpadnoga praha, manje izražena. Za krivulje raspodjele veličina kristalnih zrna mikrostrukture nakon provedbe HMS postupka, može se primijetiti blago uža raspodjela za uzorak bez dodatka otpadnoga praha, koja je u suprotnosti s trendovima preostalih provedenih postupaka sinteriranja. Uže raspodjele veličina kristalnog zrna, tj. homogenija mikrostruktura može se pripisati nekonvencionalnim postupcima sinteriranja. Pozitivan utjecaj otpadnoga praha očituje se kroz povećanje masenog udjela MgO, koji zaustavlja prekomjerni rast kristalnih zrna mikrostrukture tijekom

sinteriranja, kao što je teoretski opisano u poglavlju 4.2.3. Prijelomne površine keramičkih uzoraka za različite postupke sinteriranja prikazane su na slici 8.27.

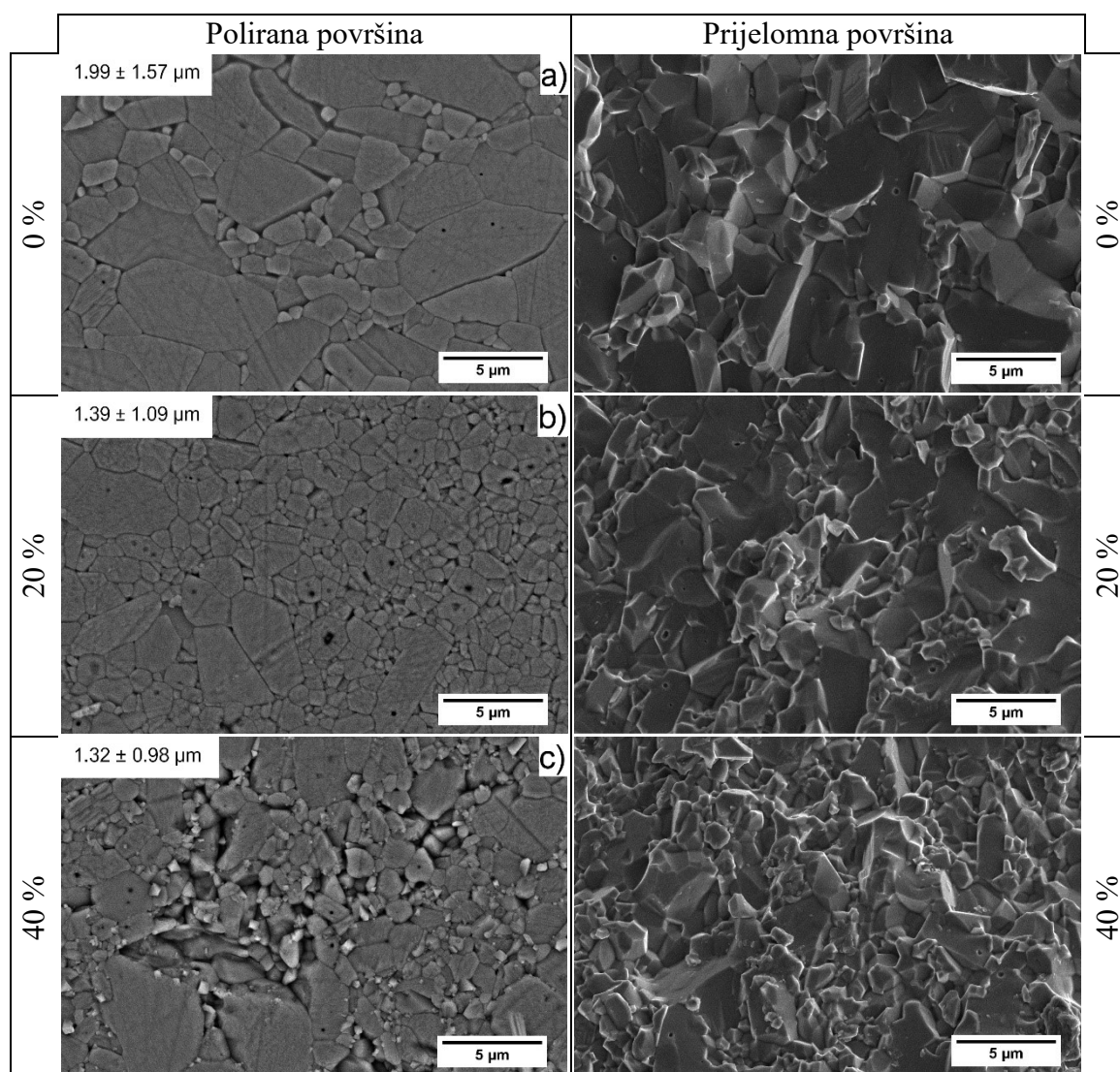


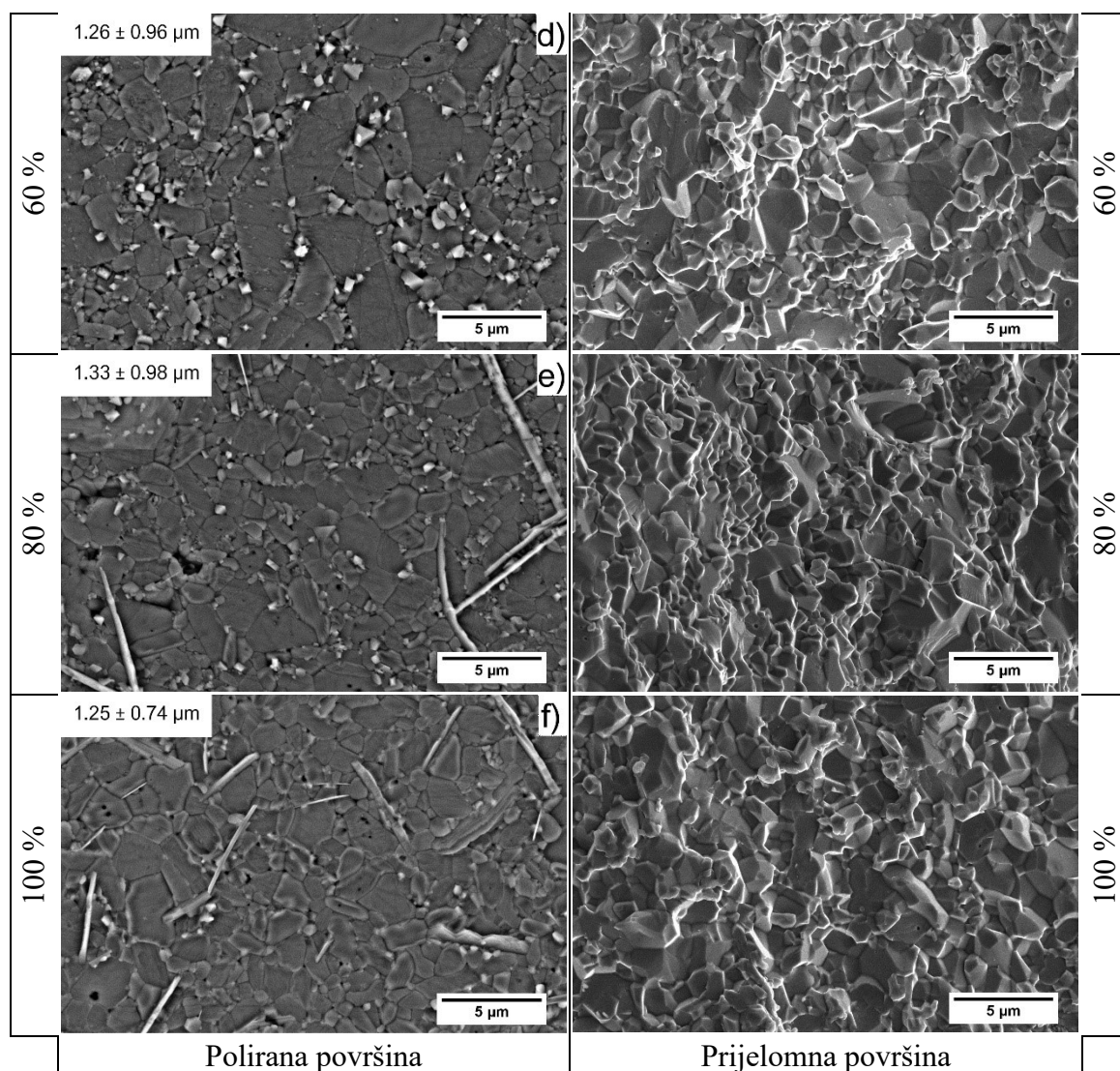
Slika 8.27 Prikaz prijelomne površine sinteriranih keramičkih uzoraka, s 20 %-tnim dodatkom i bez dodatka otpadnoga praha Al_2O_3 , pri optimalnim uvjetima za različite postupke sinteriranja: **a)** 0 %, bez dodatka otpadnoga praha OSS, **b)** 20 % OSS, **c)** 0 % TSS, **d)** 20 % TSS, **e)** 0 % HMS, **f)** 20 % HMS, **g)** 0 % SPS, **h)** 20 % SPS otpadnoga praha Al_2O_3 .

Konačno iz prikazanih prijelomnih površina može se uvidjeti dominantno širenje loma kroz zrna (kristale) tzv. transkristalni lom, zbog većeg udjela krupnijih kristalnih zrna pri čemu dolazi do napredovanja prijeloma prijelazom s jednog na drugo zrno ([slika 8.27 a](#)). Kod keramičkih uzoraka s dodatkom otpadnoga praha ([slika 8.27 b](#), [d](#)), [f](#)), [h](#))), primjetno je širenje loma kroz zrna uz zanemarivu pojavu loma po granicama zrna tzv. interkristalni lom.

8.5.3.1. Mikrostrukture za različite udjele otpadnoga Al_2O_3 praha

Dobivene mikrostrukture nakon provedbe sinteriranja u električnom luku, snimljene pretražnim elektronskim mikroskopom, prikazane su na [slici 8.28](#). Sinteriranje je provedeno pri određenim optimalnim uvjetima (vidjeti [Poglavlje 8.4.4](#)) sa širokim rasponom masenih udjela otpadnoga praha od 0 % do 100 %.



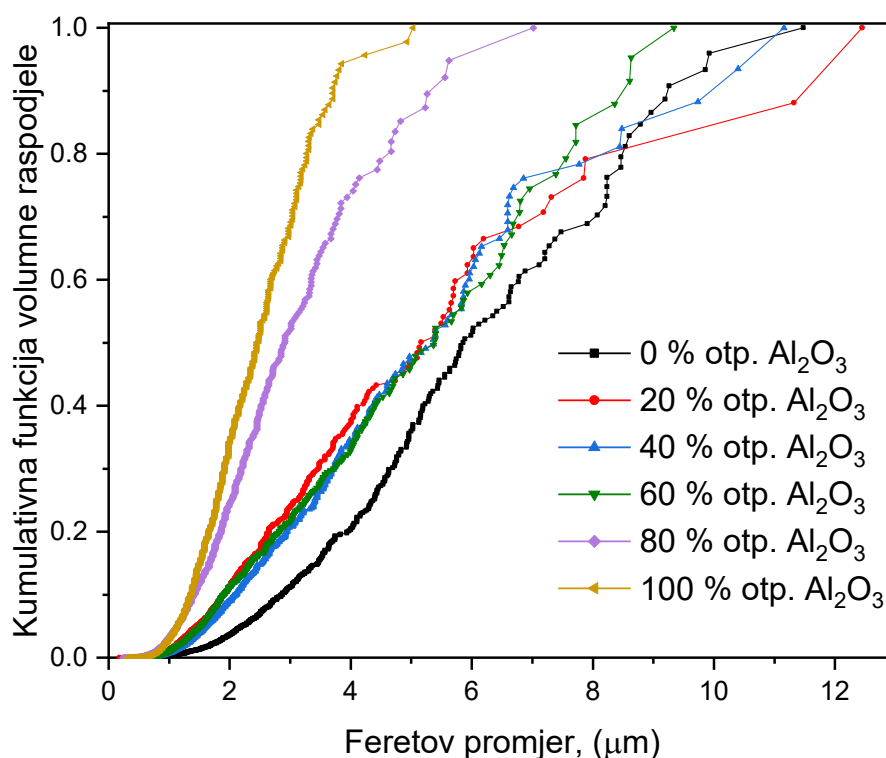


Slika 8.28 Prikaz toplinski nagriženih mikrostruktura ($1400\text{ }^{\circ}\text{C}/0,5\text{ h}$) te odgovarajućih prijelomnih površina za keramičke uzorke s različitim udjelima otpadnoga praha: **a)** 0 %, bez dodatka otpadnoga praha, **b)** 20 %, **c)** 40 %, **d)** 60 %, **e)** 80 %, **f)** 100 % otpadnoga praha Al_2O_3 .

Provedbom računalne analize fotografskih prikaza mikrostrukture određene su prosječne veličine kristalnog zrna za sve ostvarene mikrostrukture, koje su naznačene u gornjem lijevom kutu fotografskih prikaza mikrostrukture na slici 8.28 a) do f). Na temelju fotografskih prikaza mikrostrukture i izračunate srednje veličine kristalnog zrna, za svaku od prikazanih mikrostrukture, vidljiv je blagi prijelaz iz mikrostrukture s djelomično krupnijim kristalnim zrnima ($1,99\text{ }\mu\text{m} \pm 1,57\text{ }\mu\text{m}$) prema mikrostrukturama sa sitnijim kristalnim zrnima ($1,25\text{ }\mu\text{m} \pm 0,74\text{ }\mu\text{m}$), kao posljedica povećanja količine dodanog otpadnoga praha aluminijskoga oksida. Izuzev poneke pore nastale izbijanjem kristalnog zrna tijekom keramografske pripreme uzorka, za sve prikazane mikrostrukture ostvarena je potpuna konsolidacija. Na mikrostrukturnim prikazima vidljiva je pojava uglavnom izduženih kristalnih zrna magnezijeva aluminata [217],

[218] s povećanjem udjela otpadnog praha. Također su vidljive i naznake abnormalnog rasta kristalnog zrna s blago izraženom bimodalnom raspodjelom veličina kristalnog zrna s većim udjelom krupnijih zrna u mikrostrukturi (slika 8.28 a) do 8.28 d)). Sa značajnim povećanjem udjela otpadnog praha od 80 % i sinteriranjem samog otpadnog praha, ostvarena je ravnomjernija monomodalna raspodjela veličina kristalnih zrna mikrostrukture (slika 8.28 e), f)). Raspodjela veličina kristalnog zrna za sve snimljene mikrostrukture određena je i prikazana slikom 8.29, gdje je zorno predočena razlika između raspodjela veličina kristalnog zrna između mikrostrukture s velikim udjelom otpadnog praha i mikrostrukture s manjim udjelima otpadnog praha (≤ 60 %). Na temelju prikazanih kumulativnih krivulja volumne raspodjele veličina kristalnog zrna određeno je sljedeće:

- a) 90 % volumnog udjela kristalnih zrna ima manji promjer od $3,70 \mu\text{m}$ za maseni dodatak samog otpadnog praha, odnosno manji promjer od $5,26 \mu\text{m}$ za 80 %-tni dodatak otpadnog praha.
- b) 90 % volumnog udjela kristalnih zrna za manje dodatke otpadnog praha (≤ 60 %) bilo je unutar promjera od $8,61 \mu\text{m}$ do $11,33 \mu\text{m}$.



Slika 8.29 Prikaz raspodjele veličina zrna za dobivene mikrostrukture nakon provedbe sinteriranja keramičkih uzoraka s različitim udjelima otpadnog praha.

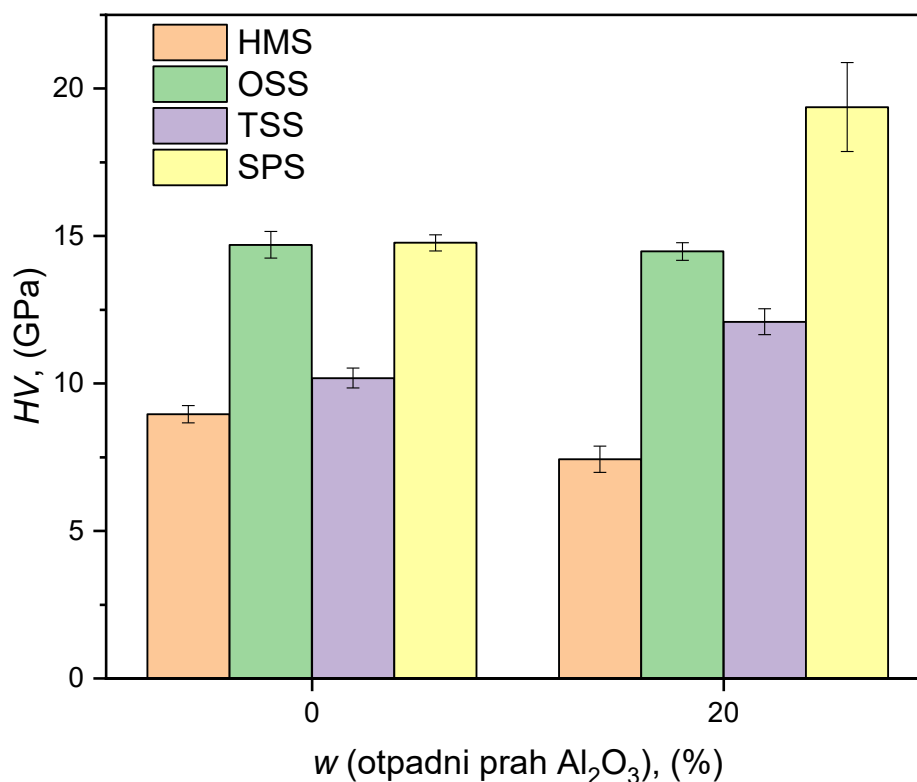
Konačno, iz prikazanih prijelomnih površina može se uvidjeti dominantno širenje loma kroz zrno zbog većeg udjela krupnijih kristalnih zrna, pri čemu dolazi do napredovanja prijeloma prijelazom s jednog na drugo kristalno zrno (slika 8.28 a), b)). S daljnjim povećanjem udjela otpadnoga praha ($\geq 40\%$), lom se širi po granicama zrna i kroz zrno uz primjetno dominantnije širenje loma po granicama zrna uslijed nastajanja finije sitnozrnate mikrostrukture (slika 8.28 e), f)), s povećanjem udjela otpadnoga praha. Općenito se može zaključiti da se mikrostruktura kupovnog uzorka (bez dodatka otpadnoga praha) uvelike razlikuje od fotografskih prikaza mikrostrukture s povećanjem udjela otpadnoga praha, iz kojih je jasno vidljiv prijelaz iz nešto krupnijih veličina kristalnog zrna prema mikrostrukturama sa sitnijim, ravnomjerno raspodijeljenim veličinama kristalnog zrna (vidjeti sliku 8.29). Zamijećeni prijelaz u sitniju i homogeniju mikrostrukturu (bimodalna prema monomodalnoj raspodjeli) s povećanjem količine otpadnoga praha pripisan je utjecaju magnezijeva oksida (MgO), koji se nalazi u otpadnom prahu. Magnezijev oksid uobičajeno se koristi kao aditiv za sinteriranje u svrhu smanjenja mobilnosti duž granica kristalnog zrna tijekom sinteriranja, pri čemu se izbjegava pojava prekomjernog rasta kristalnih zrna (vidjeti Poglavlje 4.2.3.) što u konačnici rezultira s finijom sitnozrnatom mikrostrukturom [87], [88].

8.6. Rezultati ispitivanja tvrdoće

Rezultati dobiveni određivanjem Vickersove tvrdoće predloženi su u sljedećim poglavljima. Zbog različitih postupaka oblikovanja između SPS-postupka i ostalih postupaka, rezultati su prikazani kroz dvije cjeline. Prva cjelina prikazuje rezultate ispitivanja uzoraka s maksimalnim udjelom otpadnoga praha do 20 %, izraženo na masu suhe tvari, zbog prethodno objašnjenih ograničenja metode lijevanja. Provedba sinteriranja u električnom luku zbog oblikovanja uzoraka prešanjem mješavine prahova Al_2O_3 , omogućila je pripremu uzoraka s većinskim udjelima otpadnoga praha sve do 100 % otpadnoga praha Al_2O_3 .

8.6.1. Tvrdoća uzoraka Al_2O_3 keramike sinterirane konvencionalnim i nekonvencionalnim postupcima s 20 % otpadnoga praha

Vrijednosti Vickersove tvrdoće uzoraka Al_2O_3 keramike, sinterirane konvencionalnim i nekonvencionalnim postupcima, određene su prema postupku opisanom u poglavlju 7.7.2.1 te su rezultati zbirno predloženi na slici 8.30.



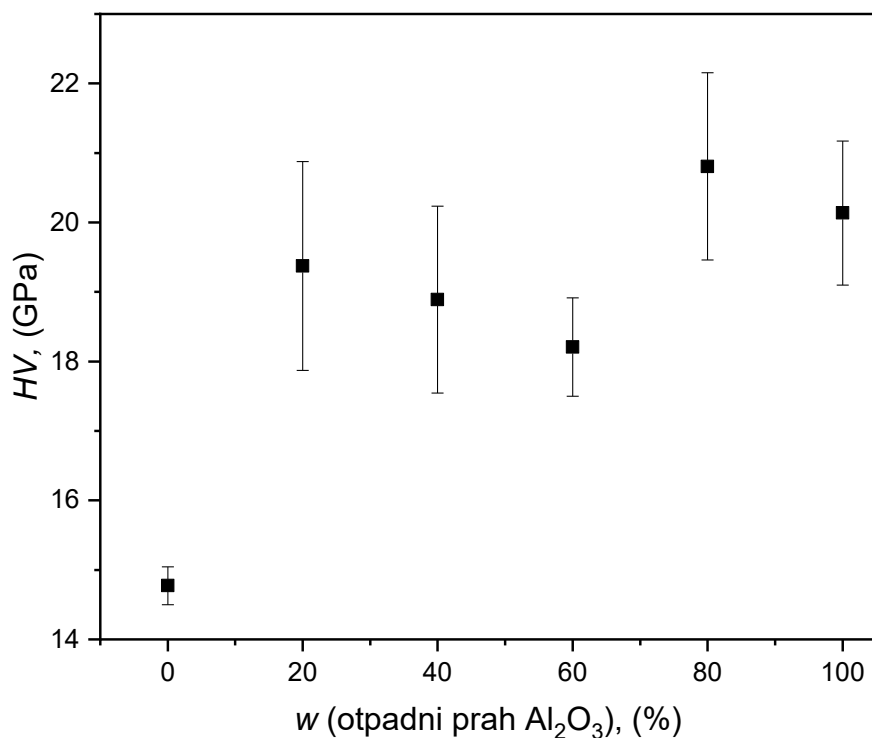
Slika 8.30 Vrijednosti Vickersove tvrdoće za uzorke Al₂O₃ keramike, bez dodatka otpadnoga praha i s 20 % otpadnoga Al₂O₃, sinterirane različitim postupcima.

Vrijednosti tvrdoće slažu se s morfološkom analizom te su najveće vrijednosti tvrdoće postignute za uzorke s najvećim stupnjem konsolidacije, nakon provedenog postupka jednostupanjskog sinteriranja u električnoj peći i sinteriranja u električnom luku. Konkretno vrijednosti tvrdoća za uzorke bez dodatka otpadnoga praha iznose 14,70 GPa ± 0,45 GPa za jednostupanjski postupak (OSS), 14,77 GPa ± 0,27 GPa za sinteriranje u električnom luku (SPS), 10,18 GPa ± 0,34 GPa za dvostupanjski postupak (TSS) i 8,95 GPa ± 0,29 GPa za hibridno mikrovalno sinteriranje (HMS). S obzirom na manji stupanj konsolidacije, tj. manje vrijednosti postignutih relativnih gustoća, a time i veću poroznost, za uzorke sinterirane dvostupanjskim te hibridnim mikrovalnim postupkom, izmjerene su niže vrijednosti tvrdoće. Ovo je posebno izraženo kod hibridnog mikrovalnog sinteriranja kojim je ostvarena najmanja vrijednost tvrdoće, usprkos finijoj mikrostrukturi, veći udio pora rezultirao je vrlo niskom tvrdoćom sinteriranog materijala (vidjeti [Poglavlje 5.5.1](#)). Slabija konsolidacija uzoraka sinteriranih hibridnim mikrovalnim postupkom, rezultat je i lošije izvedbe temperaturnog osjetnika te predimenzionirane komore peći za sinteriranje. Navedeno je rezultiralo lokalnim pregrijavanjem sinteriranih uzoraka (nastanak mikropukotina), odnosno poroznom

mikrostrukturom i opadanjem mehaničkih svojstava. Važno je primijetiti pozitivni utjecaj dodatka otpadnoga praha aluminijskoga oksida od 20 %, koji potvrđuje zaključke morfoloških ispitivanja iz prethodnog poglavlja 8.5.2., tj. primjetan je porast tvrdoće kao posljedica suženja raspodjele veličina kristalnog zrna, osim kod hibridnog mikrovalnog sinteriranja gdje je zabilježen blagi pad tvrdoće. Dodatak otpadnoga praha od 20 % imao je najveći utjecaj na mikrostrukturu ostvarenu sinteriranjem u električnom luku te dvostupanjskim postupkom. Keramički uzorci sinterirani ovim postupcima, zabilježili su značajniji porast vrijednosti tvrdoća na $19,38 \text{ GPa} \pm 1,50 \text{ GPa}$, odnosno $12,10 \text{ GPa} \pm 0,44 \text{ GPa}$. Shodno tome, za preostala dva provedena postupka sinteriranja nije došlo do značajnije promjene vrijednosti tvrdoće, zbog izostanka značajnije promjene mikrostrukture dodatkom otpadnoga Al_2O_3 praha i utjecaja postupka sinteriranja na modificiranje mikrostrukture. U skladu s navedenim, zabilježene su skoro nepromijenjene vrijednosti tvrdoće od $14,48 \text{ GPa} \pm 0,30 \text{ GPa}$ za jednostupanjski postupak i $7,44 \text{ GPa} \pm 0,46 \text{ GPa}$ za hibridno mikrovalno sinteriranje.

8.6.2. Tvrdoća uzoraka Al_2O_3 keramike sinteriranih u električnom luku za različite udjele otpadnoga praha

Vrijednosti Vickersove tvrdoće (HV_{10}) uzoraka Al_2O_3 keramike sinteriranih u električnom luku za različite udjele otpadnoga praha prikazane su na slici 8.31. Iz grafičke ovisnosti udjela otpadnoga praha i izmjerene tvrdoće, vidljiv je značajan porast vrijednosti tvrdoće od $14,77 \text{ GPa} \pm 0,27 \text{ GPa}$ do $19,78 \text{ GPa} \pm 1,27 \text{ GPa}$ s 20 %-tnim s porastom udjela otpadnoga praha. Maksimalna ostvarena vrijednost tvrdoće, postignuta je pri dodatku od 80 % otpadnoga praha te iznosi $20,81 \text{ GPa} \pm 1,35 \text{ GPa}$. Sve postignute vrijednosti tvrdoće keramičkih uzoraka, s dodatkom otpadnoga praha, su veće od keramičkih uzoraka bez dodatka otpadnoga Al_2O_3 praha. Kao i kod uzoraka ispitanih do udjela otpadnoga praha od 20 %, trend tvrdoće prati kumulativnu raspodjelu veličina kristalnih zrna mikrostrukture te se porast vrijednosti tvrdoće može pripisati djelovanju MgO. Djelovanjem MgO ostvarena je sitnozrnata mikrostruktura, dok su prisutni organski aditivi u kombinaciji s prešanjem praha tijekom sinteriranja, rezultirali potpunom konsolidacijom uzorka s velikim vrijednostima mjerene tvrdoće [219]. Sastav otpadnoga praha prikazan je u poglavlju 8.1.2.



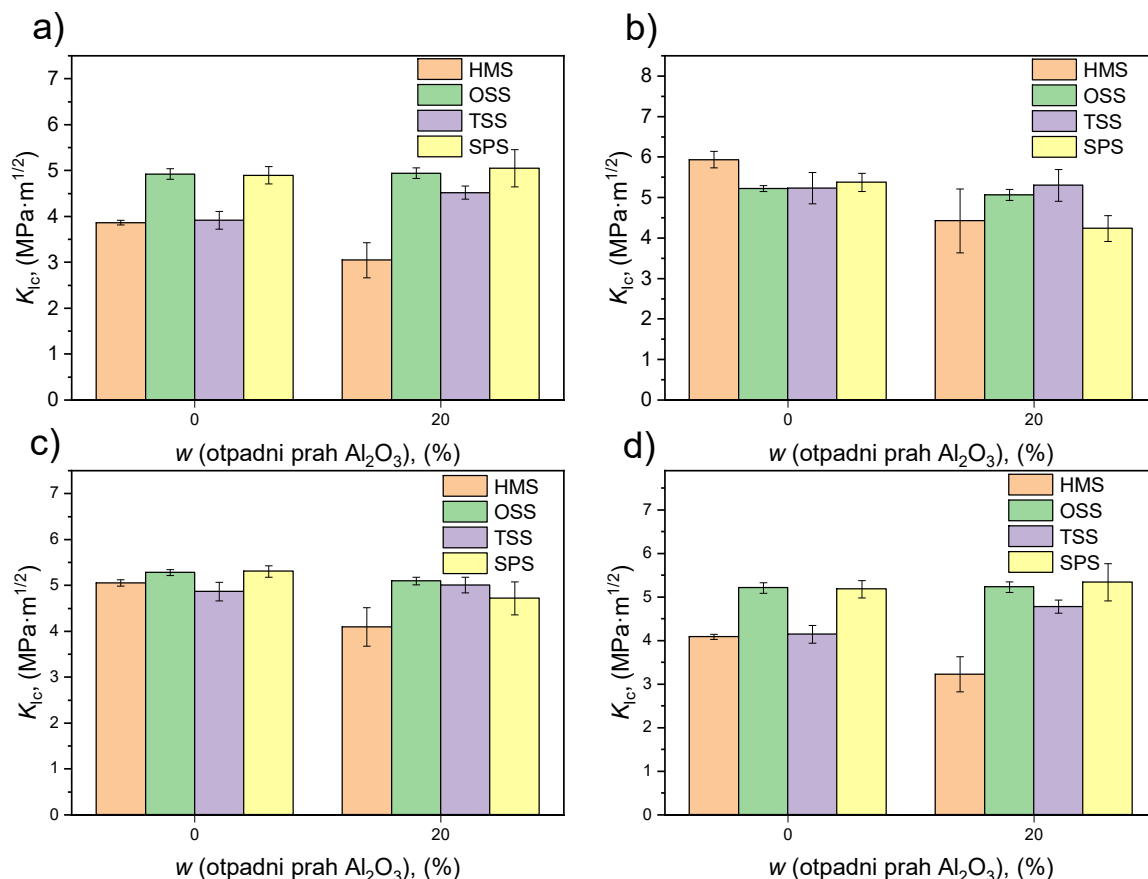
Slika 8.31 Utjecaj dodatka otpadnog praha aluminijske oksida na mjerenu tvrdoću za SPS postupak.

8.7. Rezultati ispitivanja indentacijske lomne žilavosti

Lomna žilavost određena je indentacijskom metodom uz primjenu Vickersova indentora. Navedena metoda korištena je u svrhe procjene utjecaja otpadnog praha na lomnu žilavost. Vrijednosti lomne žilavosti određene su za Palmqvistov i središnji tip pukotina prema predloženim modelima. Na temelju izračunatog omjera c/a koji je za sve ispitane uzorke bio veći od 2,5, očekivane su smislenije vrijednosti ovisnosti lomne žilavosti o količini dodanog otpadnog praha za modele temeljene na središnjem tipu pukotina. Unatoč tome, ovisnosti lomne žilavosti o količini dodanog otpadnog praha izračunate su i prema modelima za Palmqvistov tip pukotina, koje su predložene i opisane u daljnjem tekstu.

8.7.1. Indentacijska lomna žilavost uzoraka sinteriranih konvencionalnim i nekonvencionalnim postupcima do 20 % otpadnog praha

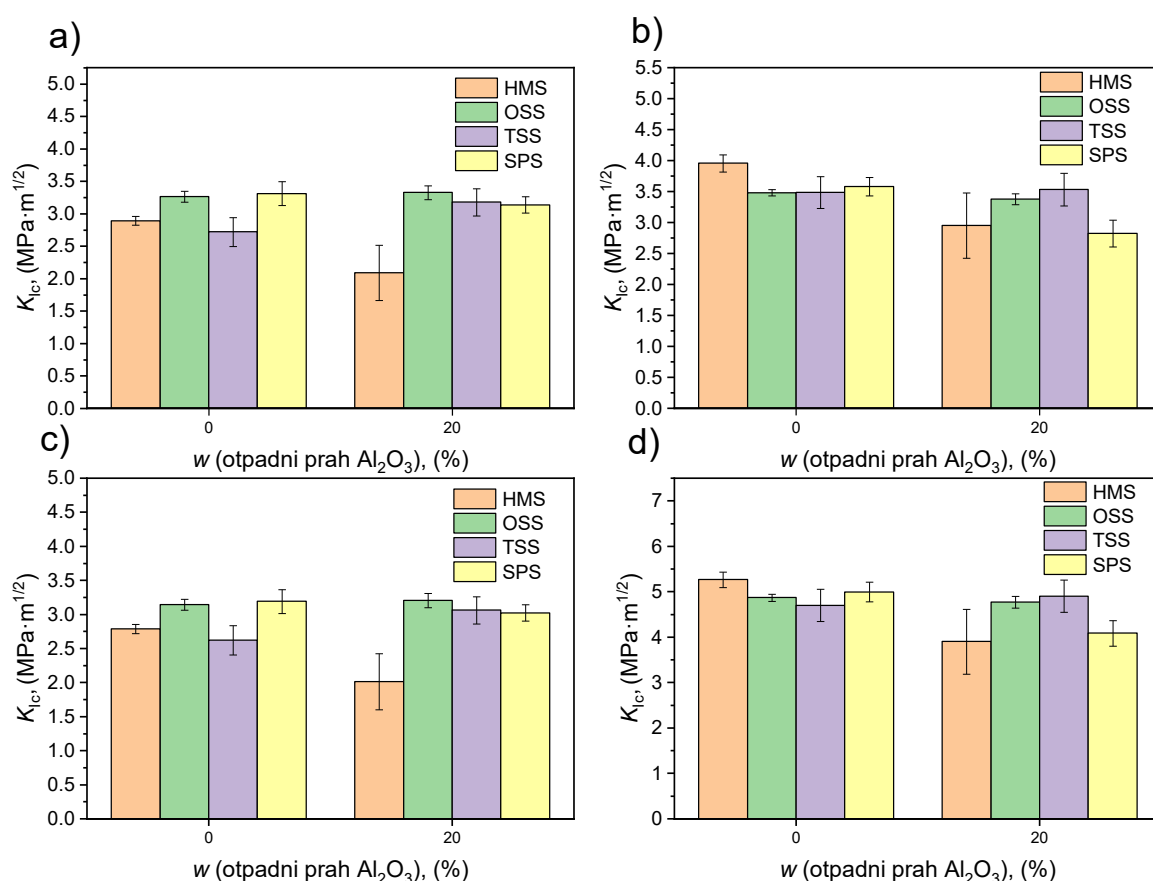
Vrijednosti ostvarene indentacijske lomne žilavosti prvo su prikazane za Palmqvistov tip pukotina, prema razvijenim matematičkim modelima kako je prikazano na [slici 8.32](#).



Slika 8.32 Vrijednosti indentacijske lomne žilavosti (K_{IC}), nakon provedbe različitih postupaka sinteriranja uzoraka, bez dodatka i s 20 %-tnim dodatkom otpadnoga praha, prema različitim modelima za Palmqvistov tip pukotine: **a)** Palmqvist, **b)** Casellas, **c)** Niihara *et al.*, **d)** Shetty *et al.*

Iz predloženih grafova (slika 8.32 a) do d)) nije vidljivo značajno opadanje ili porast vrijednosti lomne žilavosti s dodatkom otpadnoga praha aluminijskoga oksida za većinu provedenih postupaka sinteriranja. Značajnija promjena lomne žilavosti s dodatkom otpadnoga praha uočljivija je za uzorke sinterirane hibridnim mikrovalnim postupkom sinteriranja zbog značajnije poroznosti (vidjeti [Poglavlje 5.5.1](#)). Svi primijenjeni modeli za uzorke sinterirane ovim postupkom pokazali su trend opadanja lomne žilavosti s 20 %-tnim dodatkom otpadnoga praha, osim za uzorke sinterirane dvostupanjskim postupkom. Izračunate vrijednosti lomne žilavosti prema prikazanim modelima, uzimajući u obzir različite postupke sinteriranja i dodatke otpadnoga praha, nalaze se u širokom rasponu od $3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ do čak prekomjernih vrijednosti od $6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Premda primijenjeni modeli za pojedini postupak sinteriranja većinski pokazuju nisko rasipanje izračunatih vrijednosti, tendencija prema vrijednostima lomne žilavosti značajno iznad očekivanih $4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ukazuje na neprimjerenost navedenih

modela, premda mogu poslužiti za tumačenje trenda lomne žilavosti. Opće prihvaćena vrijednost lomne žilavosti keramike na bazi aluminijskoga oksida nalazi se oko vrijednosti od $4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, pri čemu je donja granična vrijednost oko $3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, dok se gornja granična vrijednost u iznimnim slučajevima kreće do $5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ [220]. Na temelju izračunatog omjera c/a , koji je za sve ispitane uzorke bio veći od 2,5, očekivane su smislenije korelacije za modele bazirane na središnjem tipu pukotine. Omjer $c/a > 2,5$ ukazuje na nastanak središnjeg tipa pukotina, a izračunate vrijednosti prikazane su na [slici 8.33](#).

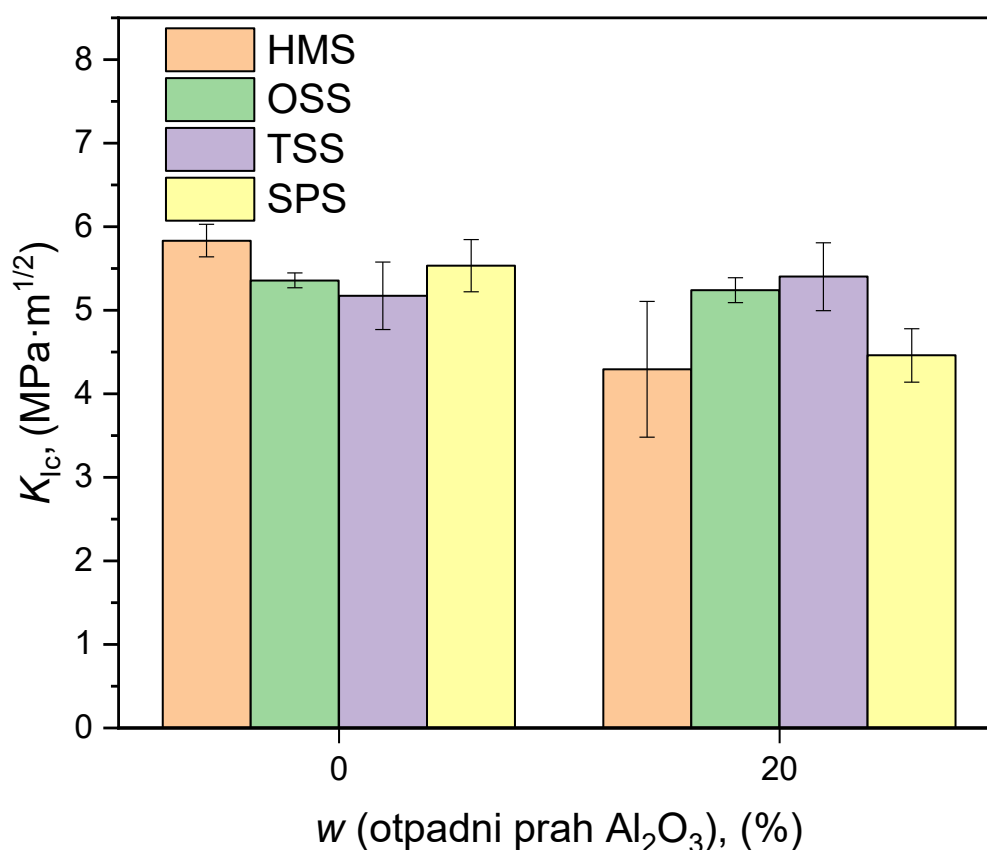


Slika 8.33 Vrijednosti indentacijske lomne žilavosti, nakon provedbe različitih postupaka sinteriranja uzoraka, bez dodatka i s 20 %-tnim dodatkom otpadnoga praha za središnji tip pukotina, prema različitim modelima: **a)** prema Evansu i Charlesu, **b)** prema Anstisu, **c)** prema Tanaki, **d)** prema Niihari *et al.*

Novoodređeni trend promjene lomne žilavosti, s obzirom na dodatak otpadnoga praha i provedbu različitih postupaka sinteriranja, isti je kao i trend dobiven primjenom modela za Palmqvistov tip pukotina, uz prihvatljivije niže vrijednosti lomne žilavosti. Vrijednosti lomne žilavosti nisu se značajno promijenile dodatkom otpadnoga praha u odnosu na keramičke

uzorke bez dodatka otpadnoga praha, osim kod hibridnog mikrovalnog sinteriranja. Za ovaj postupak je zapaženo značajnije smanjenje lomne žilavosti, uz velika rasipanja (standardnu devijaciju) vrijednosti lomne žilavosti za uzorke sinterirane s dodatkom otpadnoga praha. Pretpostavimo li da su gornje vrijednosti izračunate lomne žilavosti točne za dodatak otpadnoga praha, tada i hibridni mikrovalni postupak sinteriranja poprima opći trend, tj. ukazuje da je došlo do blagog smanjenja lomne žilavosti u odnosu na sinterirane uzorke bez dodatka otpadnoga praha aluminijskoga oksida. Važno je istaknuti kako je većina primijenjenih modela za središnji tip pukotina rezultirala rasponom vrijednosti lomnih žilavosti, u skladu s literaturno zabilježenim vrijednostima, od $2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ do $4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$. Jedino je model prema Niihari *et al.* pokazao veći raspon vrijednosti sličan modelima za Palmqvistov tip pukotina.

Naposlijetku slikom 8.34 prikazane su vrijednosti lomne žilavosti Al_2O_3 keramike, bez dodatka i s dodatkom otpadnoga praha, izračunate prema Lankfordovu modelu koji se može primijeniti za obje vrste pukotina [194].

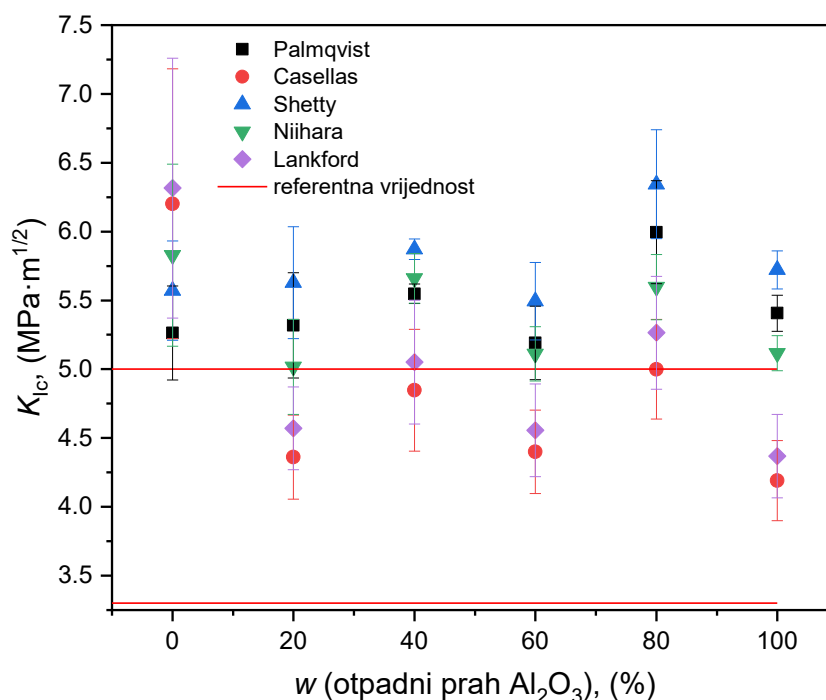


Slika 8.34 Vrijednosti indentacijske lomne žilavosti, nakon provedbe različitih postupaka sinteriranja uzoraka, bez dodatka i s 20 %-tnim dodatkom otpadnoga praha, prema Lankfordu.

Iz prikazanog grafa vidljive su veće vrijednosti lomne žilavosti koje pokazuju blagu tendenciju opadanja s dodatkom otpadnoga praha kao što je određeno modelima za Palmqvistov tip pukotina. U konačnici, može se zaključiti da dodatak otpadnoga praha nije rezultirao značajnom promjenom lomne žilavosti. Sve razlike u vrijednostima lomne žilavosti, s obzirom na sastav uzoraka i primijenjeni postupak sinteriranja, bile su unutar $\pm 1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Izuzetak je zabilježen kod uzoraka sinteriranih hibridnim mikrovalnim postupkom gdje su za dodatak otpadnoga praha zabilježene velike standardne devijacije koje su dovele do većih odstupanja u vrijednostima lomnih žilavosti.

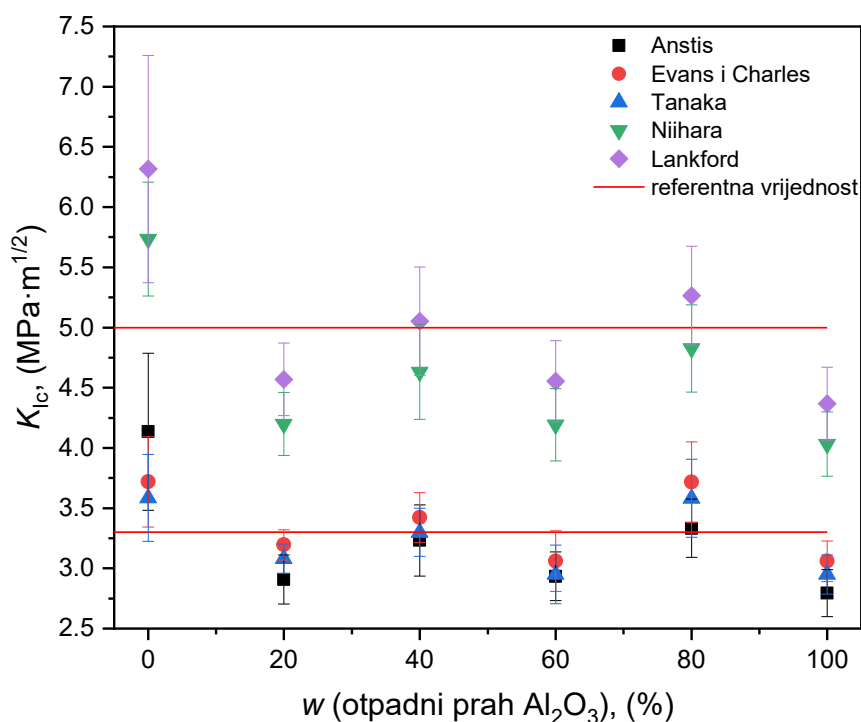
8.7.2. Indentacijska lomna žilavost uzoraka keramike sinteriranih u električnom luku s različitim udjelima otpadnoga Al_2O_3 praha

U ovom poglavlju predloženi su rezultati ispitivanja lomne žilavosti za keramičke uzorke sa širokim rasponom udjela otpadnoga Al_2O_3 praha, od uzoraka bez dodatka otpadnoga praha pa sve do uzoraka sa samim otpadnim prahom. Prvo su primijenjeni i predloženi modeli za Palmqvistov tip pukotina koje pokazuju raznovrsne trendove ovisnosti. Navedeni modeli zbirno su prikazani na slici 8.35, zajedno s Lankfordovim modelom koji se može koristiti za obje vrste pukotina.



Slika 8.35 Utjecaj povećanja sadržaja otpadnoga praha aluminijeva oksida na vrijednost indentacijske lomne žilavosti prema različitim modelima za Palmqvistov tip pukotine.

Iz grafičkog prikaza na [slici 8.35](#), modeli prema Casellasu i Lankfordu ukazuju na smanjenje lomne žilavosti s dodatkom 20 % otpadnog praha čija vrijednost s daljnjim dodatkom otpadnog praha oscilira oko $4,7 \pm 0,5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$. Modeli prema Palmqvistu i Shetty *et al.* pokazali su blagi porast žilavosti s povećanjem količine otpadnog praha pri čemu su određene nešto veće vrijednosti lomne žilavosti za model prema Shetty *et al.* Model prema Niihari *et al.* ukazuje na smanjenje lomne žilavosti s dodatkom 20 % otpadnog praha kao i kod modela prema Casellasu i Lankfordu, osim što s daljnjim povećanjem udjela otpadnog praha lomna žilavost iznosi $5,4 \pm 0,3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$. Unatoč različitim trendovima ovisnosti lomne žilavosti s povećanjem dodatka otpadnog praha, svi ispitani modeli bili su unutar relativno visokog područja lomnih žilavosti od $4,25 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ do $5,75 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$. S obzirom na činjenicu omjera c/a , koji je bio veći od 2,5 i na izračunate gornje granične vrijednosti lomne žilavosti, modele prema Palmqvistovom tipu pukotina treba uzeti sa zadržkom. Na temelju prikazanog, može se zaključiti kako dodatak otpadnog praha čak i u količinama od 100 % nije uzrokovao značajno smanjenje lomne žilavosti u odnosu na uzorke bez otpadnog praha sudeći prema većini modela, osim modela prema Casellasu i Lankfordu koji ukazuju na smanjenje uz veliku standardnu devijaciju. Ovisnosti lomne žilavosti, izračunate prema modelima za središnji tip pukotina, o količini dodanog praha prikazane su na [slici 8.36](#).



Slika 8.36 Utjecaj povećanja sadržaja otpadnog praha aluminijeva oksida na vrijednost indentacijske lomne žilavosti prema različitim modelima za središnji tip pukotine.

Svi primijenjeni modeli pokazuju trend smanjenja lomne žilavosti, koji je izraženiji za dodatak od 20 % otpadnoga praha, dok s daljnjim povećanjem otpadnoga praha dolazi do promjena vrijednosti lomne žilavosti unutar $\pm 0,5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ od izmjerene vrijednosti s dodatkom 20 % otpadnoga praha. Sukladno modelima prema Anstisu, Evansu i Charlesu te Tanaki vrijednosti lomne žilavosti nalaze se u rasponu od $2,75 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ do $4,25 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ te je navedeni raspon realniji u usporedbi s modelima za Palmqvistov tip pukotina i u skladu s literaturnim podatcima [220].

Izračunate vrijednosti lomne žilavosti prema različitim modelima ovisno o tipu pukotine, pokazale su smanjenje lomne žilavosti s dodatkom 20 % otpadnoga praha pri čemu se daljnjim povećanjem udjela otpadnoga praha sve do 100 %-tnog udjela vrijednost lomne žilavosti ustalila. Opisani trend blagog smanjenja lomne žilavosti je u skladu s trendom porasta izmjerene tvrdoće keramičkih uzoraka s porastom udjela otpadnoga praha (vidjeti poglavlje 8.6.2).

9. ZAKLJUČAK

Cilj provedenog istraživanja bio je ispitati mogućnost recikliranja otpadnoga praha aluminijskoga oksida, zaostalog nakon industrijske strojne obrade keramičkog sirovca. U svrhu ostvarenja navedenog cilja, provedeno je detaljno istraživanje u nekoliko faza. Prva faza obuhvaćala je detaljnu karakterizaciju početnih prahova aluminijskoga oksida, kao i izbor optimalnih udjela otpadnoga praha, disperzanta, veziva i aditiva za sinteriranje (korišten je magnezijev aluminat), kako bi se moglo pristupiti lijevanju visokokonzentrirane keramičke suspenzije, odnosno oblikovanju keramičkih sirovaca. Glavne spoznaje proizašle iz prve faze istraživanja su:

- Kemijski sastav otpadnoga praha aluminijskoga oksida ne odstupa značajno od kemijskog sastava kupovnog praha aluminijskoga oksida, tj. udio nečistoća u otpadnom prahu je zanemariv.
- Rendgenskom difrakcijom potvrđena je prisutnost korunda ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) bez zapažene prisutnosti sekundarnih faza za oba korištena praha.
- Određene raspodjele veličina čestica pokazale su širu raspodjelu s većom specifičnom površinom za otpadni prah aluminijskoga oksida.
- Povećanjem udjela otpadnoga praha pripremljenoj 70 %-tnoj keramičkoj suspenziji, značajno raste prividna viskoznost te pri udjelu $\geq 30\%$ otpadnoga praha (izraženo na ukupnu masu praha aluminijskoga oksida) suspenzija prelazi u pastu.
- Određen je optimalni udio otpadnoga praha za metodu oblikovanja lijevanjem od 20 % izraženo na ukupnu masu praha aluminijskoga oksida.
- Određen je optimalni udio aditiva, kako slijedi 0,05 % disperzanta Tirona®, veziva 0,1 % PVA i aditiva za sinteriranje 0,2 % magnezijeva aluminata izraženo na masu suhog praha aluminijskoga oksida, pri kojem se postiže zadovoljavajuća stabilnost visokokonzentrirane keramičke suspenzije bez i s dodatkom otpadnoga praha Al_2O_3 .
- Pripremljene keramičke suspenzije pripadaju skupini nenewtonovskih fluida čije se ponašanje najvjerojatnije može opisati Herschel – Bulkleyjevim modelom.

Druga faza istraživanja obuhvaćala je pripremu keramičkih suspenzija s optimalnim udjelom aditiva utvrđenih u prvoj fazi istraživanja. Tako pripremljene keramičke suspenzije s 20 %-tnim dodatkom otpadnoga praha i bez dodatka otpadnoga praha su potom izliveni u gipsane kalupe

u svrhu oblikovanja keramičkih sirovaca. Keramičkim sirovcima analizirana je mikrostruktura i određena približna gustoća, određivanjem mase i mjerenjem dimenzija. Iz ove faze istraživanja izvedeni su sljedeći zaključci:

- Pripravljeni keramički sirovci na bazi aluminijske oksida, bez dodatka i s dodatkom otpadnog Al_2O_3 praha, imaju relativno homogenu mikrostrukturu s česticama keramičkog praha podjednake veličine i nepravilnih oblika.
- Dodatkom otpadnog Al_2O_3 praha blago raste gustoća keramičkih sirovaca ($\approx 3\%$) uz veću standardnu devijaciju, zbog prisutnosti organskih aditiva u otpadnom prahu, koji su zaostali nakon prolaska kroz industrijski proces proizvodnje.

Nakon pripreme dovoljnog broja keramičkih sirovaca, bez dodatka i s dodatkom otpadnog Al_2O_3 praha, provedeno je sinteriranje sirovaca konvencionalnim postupkom i različitim nekonvencionalnim postupcima. Za sve primijenjene postupke sinteriranja određeni su optimalni uvjeti sinteriranja unutar ispitnog područja, kako bi se postigla što veća gustoća uzoraka. Zaključci opisane faze istraživanja su:

- Optimalni uvjeti sinteriranja za konvencionalni jednostupanjski postupak su: temperatura sinteriranja $1650\text{ }^\circ\text{C}$, vrijeme držanja 5 h i brzina zagrijavanja $4\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.
- Optimalni uvjeti sinteriranja za nekonvencionalni dvostupanjski postupak su: temperatura drugog stupnja sinteriranja $1400\text{ }^\circ\text{C}$, brzina zagrijavanja $4\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ i vrijeme držanja 5 h.
- Optimalni uvjeti sinteriranja za nekonvencionalni hibridni mikrovalni postupak su: temperatura sinteriranja $1550\text{ }^\circ\text{C}$, vrijeme držanja 2 h i nazivna snaga magnetrona 1,5 kW.
- Optimalni uvjeti sinteriranja za nekonvencionalni postupak sinteriranja u električnom luku su: temperatura sinteriranja $1450\text{ }^\circ\text{C}$, vrijeme držanja 5 min te jednoosni tlak 50 MPa.
- Za sinterirane uzorke, ovisno o primijenjenom postupku sinteriranja, određene su različite vrijednosti skupljanja od približno 9 % za TSS i HMS, približno 15 % za OSS i približno 36 % za SPS.
- Određena prosječna Arhimedova gustoća sinteriranih uzoraka bila je približno $3,90\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ za uzorke sinterirane jednostupanjskim postupkom, odnosno za dvostupanjski postupak oko $3,86\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, pri čemu su uzorci sinterirani u električnom luku postigli najveću gustoću ($3,97\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), a uzorci sinterirani hibridnim mikrovalnim postupkom najmanju gustoću ($3,80\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

- Vrijednosti gustoća za uzorke s dodatkom otpadnog praha, općenito su pokazali trend porasta vrijednosti gustoće u odnosu na sinterirane uzorke bez dodatka otpadnog praha.
- Postupkom sinteriranja u električnom luku uspješno su sinterirani uzorci, sa značajno većim udjelima otpadnog praha Al_2O_3 , zaključno sa 100 %-tnim udjelom otpadnog praha. Navedeno sugerira mogućnost recikliranja većih udjela otpadnog praha aluminijskoga oksida postupkom prešanja za jednostavnije oblike keramičkih proizvoda.
- Na SEM-snimkama poliranih i prijelomnih površina sinteriranih uzoraka Al_2O_3 , bez dodatka i s dodatkom otpadnog praha, proizvedenih različitim postupcima sinteriranja mogu se uočiti kristalna zrna aluminijskoga oksida različitih raspodjela veličina i oblika. Dodatak otpadnog praha rezultirao je suženjem raspodjele veličina kristalnih zrna mikrostrukture zbog prisutnosti aditiva za sinteriranje, prvenstveno MgO . Dvostupanjskim i hibridnim mikrovalnim postupkom ostvarena je najsitnija, ali i najporoznija mikrostruktura. Jednostupanjski postupak sinteriranja i sinteriranje u električnom luku rezultirali su krupnijom raspodjelom veličina kristalnog zrna uz značajno manju poroznost sinteriranih uzoraka.

U zadnjoj fazi istraživanja određena su mehanička svojstva (tvrdoća i lomna žilavost) sinteriranih uzoraka, bez i s dodatkom otpadnog praha. Lomna žilavost određena je neizravnom tzv. indentacijskom metodom – prema kojoj su mjerene duljine pukotina nastale pri ispitivanju Vickersove tvrdoće ($HV10$) uz primjenu različitih matematičkih modela za izračun lomne žilavosti. Na temelju provedenih ispitivanja mehaničkih svojstava keramičkih uzoraka, izvedeni su sljedeći zaključci:

- Dodatkom otpadnog praha općenito raste tvrdoća (osim kod hibridnog mikrovalnog sinteriranja), dok lomna žilavost bilježi blagi pad u odnosu na uzorke bez dodatka otpadnog praha.
- Isti trend je uočen i za uzorke sinterirane u električnom luku s udjelima otpadnog praha od 0 % do 100 % izraženih na ukupnu masu Al_2O_3 praha.

Dobivenim rezultatima ostvaren je cilj rada:

Osmišljavanje postupka pripreme stabilne visokokonzentrirane suspenzije monolitne Al_2O_3 keramike, s dodatkom otpadnog keramičkoga praha, prikladne za sinteriranje konvencionalnim i nekonvencionalnim postupcima,

čime je potvrđena hipoteza rada:

Zamjenom dijela novog praha aluminijske oksidne keramike recikliranim otpadnim keramičkim prahom, moguće je konvencionalnim i nekonvencionalnim postupcima sinteriranja proizvesti monolitni keramički materijal povoljne mikrostrukture i za tehničku uporabu prihvatljivih mehaničkih svojstava.

Navedeno omogućuje povećanje resursne učinkovitosti u keramičkoj industriji, recikliranjem keramičkoga otpada unutar proizvodnog ciklusa tehničke keramike na bazi Al_2O_3 . Na ovaj način izbjegava se odlaganje nastalog otpada i smanjuje ovisnost o kupovnoj sirovini, koja se uglavnom prekooceanski dobavlja iz udaljenih dijelova svijeta u Europu.

Izvorni znanstveni doprinos ovog istraživanja je:

- Određen je optimalni sastav visokokonzentrirane (70 %-tne) vodene suspenzije za lijevanje monolitne Al_2O_3 keramike s 20 %-tnim dodatkom otpadnoga keramičkoga praha.
- Preporučeni su optimalni režimi sinteriranja, za različite postupke sinteriranja, monolitne Al_2O_3 , bez dodatka i s dodatkom otpadnoga keramičkoga praha. Postupkom lijevanja vodenih keramičkih suspenzija Al_2O_3 , postignut je optimalni udio od 20 % otpadnoga keramičkoga praha, izraženo na ukupnu masu praha aluminijske oksida. Primjenom optimiziranog SPS-postupka sinteriranja uspješno su proizvedeni keramički uzorci, sa značajno većim udjelima otpadnoga keramičkoga Al_2O_3 praha, zaključno sa 100 %-tnim udjelom.
- Određen je utjecaj dodatka otpadnoga praha Al_2O_3 i aditiva na mikrostrukturu i mehanička svojstva proizvedenih keramičkih (materijala) uzoraka.

9.1. Mogući smjerovi nastavka istraživačkog rada

Na temelju provedenih ispitivanja u sklopu doktorskog rada, predlažu se sljedeće mogućnosti proširenja istraživanja:

- Dodatno ispitati utjecaj pripreme keramičkih sirovaca metodama prešanja npr. vruće izostatičko prešanje i sl.
- Ispitivati savojnu čvrstoću i tribološka svojstva te kemijsku postojanost Al_2O_3 keramike bez dodatka i s dodatkom otpadnoga praha.

LITERATURA

- [1] Novi akcijski plan za kružno gospodarstvo: Za čišću i konkurentniju Europu, Europska komisija, (2020). [Internet], < raspoloživo na: https://eurlex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:9903b325-6388-11ea-b735-01aa75ed71a1.0014.02/DOC_1&format=PDF >, pristupljeno 25. 11. 2021.
- [2] Closing the Loop—An EU Action Plan for the Circular Economy (COM/2015/0614), European Commission, (2015). [Internet], < raspoloživo na: <https://eurlex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:52015DC0614> >, pristupljeno 4. 2. 2021.
- [3] Morseletto P. Targets for a circular economy. Resources, Conservation and Recycling. 2020;153:104553. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.104553>
- [4] The European Commission's BREF document on the Ceramic Manufacturing Industry (CER), European Commission, (2007). [Internet], < raspoloživo na: https://eippcb.jrc.ec.europa.eu/sites/default/files/2019-11/cer_bref_0807.pdf >, pristupljeno 5. 2. 2021.
- [5] Martins VWB, Rampasso IS, Anholon R, Quelhas OLG, Leal Filho W. Knowledge management in the context of sustainability: Literature review and opportunities for future research. Journal of Cleaner Production. 2019;229:489-500. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.354>
- [6] Glymond D, Roberts A, Russell M, Cheeseman C. Production of ceramics from coal furnace bottom ash. Ceramics International. 2018;44(3):3009-14. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.11.057>
- [7] Gouvêa D, Tisse Kaneko T, Kahn H, de Souza Conceição E, Antoniassi JL. Using bone ash as an additive in porcelain sintering. Ceramics International. 2015;41(1, Part A):487-96. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.08.096>
- [8] Fernandes HR, Ferreira JMF. Recycling of chromium-rich leather ashes in porcelain tiles production. Journal of the European Ceramic Society. 2007;27(16):4657-63. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.03.037>
- [9] Lemougna PN, Yliniemi J, Ismailov A, Levanen E, Tanskanen P, Kinnunen P, et al. Spodumene tailings for porcelain and structural materials: Effect of temperature (1050–1200 °C) on the sintering and properties. Minerals Engineering. 2019;141:105843. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.105843>
- [10] Ruys A. 3 - Refining of alumina: The Bayer process. In: Ruys A. editor. Alumina Ceramics: Woodhead Publishing; 2019. p. 49-70.

- [11] Sverdrup HU, Ragnarsdottir KV, Koca D. Aluminium for the future: Modelling the global production, market supply, demand, price and long term development of the global reserves. *Resources, Conservation and Recycling*. 2015;103:139-54. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2015.06.008>
- [12] Commission decision (2000/532/EC), Official Journal of the European Communities, (2000). [Internet], < raspoloživo na: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32000D0532&from=EN> >, pristupljeno 25. 11. 2021.
- [13] Pavić-Rogošić L, editor. Globalni ciljevi održivog razvoja do 2030. Zagreb: ODRAZ-Održivi razvoj zajednice; 2020.
- [14] Andreola F, Barbieri L, Lancellotti I, Leonelli C, Manfredini T. Recycling of industrial wastes in ceramic manufacturing: State of art and glass case studies. *Ceramics International*. 2016;42(12):13333-8. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.205>
- [15] Contreras M, Martín MI, Gázquez MJ, Romero M, Bolívar JP. Valorisation of ilmenite mud waste in the manufacture of commercial ceramic. *Construction and Building Materials*. 2014;72:31-40. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.08.091>
- [16] El-Dieb AS, Kanaan DM. Ceramic waste powder an alternative cement replacement – Characterization and evaluation. *Sustainable Materials and Technologies*. 2018;17:e00063. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.susmat.2018.e00063>
- [17] Atiya H, Alkindi LA. An Optimization of Product Design and Manufacturing Based on Sustainability. *Annals of DAAAM & Proceedings*. 2017;28:911-20. DOI:[10.2507/28th.daaam.proceedings.126](https://doi.org/10.2507/28th.daaam.proceedings.126)
- [18] Moraga G, Huysveld S, Mathieux F, Blengini GA, Alaerts L, Van Acker K, et al. Circular economy indicators: What do they measure? *Resources, Conservation and Recycling*. 2019;146:452-61. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.03.045>
- [19] Lieder M, Rashid A. Towards circular economy implementation: a comprehensive review in context of manufacturing industry. *Journal of Cleaner Production*. 2016;115:36-51. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.12.042>
- [20] A new Circular Economy Action Plan: For a cleaner and more competitive Europe, European Commission, (2020). [Internet], < raspoloživo na: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?qid=1583933814386&uri=COM:2020:98:FIN> > , pristupljeno 15. 3. 2021.
- [21] Lieder M, Asif FMA, Rashid A, Mihelič A, Kotnik S. Towards circular economy implementation in manufacturing systems using a multi-method simulation approach to

- link design and business strategy. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2017;93(5):1953-70. DOI:[10.1007/s00170-017-0610-9](https://doi.org/10.1007/s00170-017-0610-9)
- [22] Ghisellini P, Cialani C, Ulgiati S. A review on circular economy: the expected transition to a balanced interplay of environmental and economic systems. *Journal of Cleaner Production*. 2016;114:11-32. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.09.007>
- [23] Mitchell P, Morgan J. Employment and the circular economy Job creation in a more resource efficient Britain 2015.
- [24] Towards a circular economy: Business rationale for an accelerated transition. London: Ellen MacArthur Foundation; 2015.
- [25] Almut R, Mieke DS, Jeroen G. Circular economy in Europe: Developing the knowledge base. EU; 2016.
- [26] Elia V, Gnoni MG, Tornese F. Measuring circular economy strategies through index methods: A critical analysis. *Journal of Cleaner Production*. 2017;142:2741-51. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.10.196>
- [27] EU coordinated MEthods and procedures based on Real Cases for the effective implementation of policies and measures supporting energy efficiency in the Industry, Technical analysis –Ceramic sector, (2017). [Internet], < raspoloživo na: <http://www.eumerici.eu/wp-content/uploads/2018/01/Ceramic.pdf> >, pristupljeno 25. 1. 2021.
- [28] Belussi L, Mariotto M, Meroni I, Zevi C, Svaldi SD. LCA study and testing of a photovoltaic ceramic tile prototype. *Renewable Energy*. 2015;74:263-70. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.07.053>
- [29] Pini M, Ferrari AM, Gamberini R, Neri P, Rimini B. Life cycle assessment of a large, thin ceramic tile with advantageous technological properties. *The International Journal of Life Cycle Assessment*. 2014;19(9):1567-80. DOI:[10.1007/s11367-014-0764-8](https://doi.org/10.1007/s11367-014-0764-8)
- [30] Breedveld L, Timellini G, Casoni G, Fregni A, Busani G. Eco-efficiency of fabric filters in the Italian ceramic tile industry. *Journal of Cleaner Production*. 2007;15(1):86-93. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2005.08.015>
- [31] Ibáñez-Forés V, Bovea M-D, Simó A. Life cycle assessment of ceramic tiles. Environmental and statistical analysis. *The International Journal of Life Cycle Assessment*. 2011;16(9):916. DOI:[10.1007/s11367-011-0322-6](https://doi.org/10.1007/s11367-011-0322-6)
- [32] Statistics and markets, Tile Edizioni, (2020). [Internet], < raspoloživo na: <https://www.ceramicworldweb.it/cww-en/statistics-and-markets/world-production-and-consumption-of-ceramic-tiles-the-figures-for-2019-and-forecasts-for-2020/> >, pristupljeno 5. 3. 2021.

- [33] Jacoby PC, Pelisser F. Pozzolan effect of porcelain polishing residue in Portland cement. *Journal of Cleaner Production*. 2015;100:84-8. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.03.096>
- [34] Elçi H. Utilisation of crushed floor and wall tile wastes as aggregate in concrete production. *Journal of Cleaner Production*. 2015;112. DOI:[10.1016/j.jclepro.2015.07.003](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.07.003)
- [35] Torres P, Fernandes HR, Olhero S, Ferreira JMF. Incorporation of wastes from granite rock cutting and polishing industries to produce roof tiles. *Journal of the European Ceramic Society*. 2009;29(1):23-30. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.05.045>
- [36] Ke S, Wang Y, Pan Z, Ning C, Zheng S. Recycling of polished tile waste as a main raw material in porcelain tiles. *Journal of Cleaner Production*. 2016;115:238-44. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.12.064>
- [37] Tarhan B, Tarhan M, Aydin T. Reusing sanitaryware waste products in glazed porcelain tile production. *Ceramics International*. 2017;43(3):3107-12. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.123>
- [38] Amin SK. Preparation and characterization of dry pressed ceramic tiles incorporating ceramic sludge waste. *Ceramics - Silikaty*. 2018;63:1-9. DOI:[10.13168/cs.2018.0041](https://doi.org/10.13168/cs.2018.0041)
- [39] Gouveia PF, Schabbach LM, Souza JCM, Henriques B, Labrincha JA, Silva FS, et al. New perspectives for recycling dental zirconia waste resulting from CAD/CAM manufacturing process. *Journal of Cleaner Production*. 2017;152:454-63. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.117>
- [40] Ding H, Tsoi JK-H, Kan C-w, Matinlinna JP. A simple solution to recycle and reuse dental CAD/CAM zirconia block from its waste residuals. *Journal of Prosthetic Research*. 2021;advpub. DOI:[10.2186/jpr.JPR_D_20_00002](https://doi.org/10.2186/jpr.JPR_D_20_00002)
- [41] Tao J, Chen Z, Yu S, Liu Z. Integration of Life Cycle Assessment with computer-aided product development by a feature-based approach. *Journal of Cleaner Production*. 2017;143:1144-64. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.12.005>
- [42] Bodišová K, Galusek D, Švančárek P, Pouchlý V, Maca K. Grain growth suppression in alumina via doping and two-step sintering. *Ceramics International*. 2015;41(9, Part B):11975-83. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.05.162>
- [43] Zemtsova EG, Monin AV, Smirnov VM, Semenov BN, Morozov NF. Formation and mechanical properties of alumina ceramics based on Al₂O₃ micro- and nanoparticles. *Physical Mesomechanics*. 2015;18(2):134-8. DOI:[10.1134/S1029959915020058](https://doi.org/10.1134/S1029959915020058)

- [44] Obavijest Komisije o tehničkim smjernicama za razvrstavanje otpada (2018/C 124/01), Službeni list Europske unije, (2018). [Internet], < raspoloživo na: [https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/HTML/?uri=CELEX:52018XC0409\(01\)&from=PT](https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/HTML/?uri=CELEX:52018XC0409(01)&from=PT) >, pristupljeno 18. 4. 2021.
- [45] Tematski informativni članak o europskom semestru: Učinkovito iskorištavanje resursa, Europska komisija, (2020). [Internet], < raspoloživo na: https://ec.europa.eu/info/sites/default/files/file_import/european-semester_thematic-factsheet_resource-efficiency_hr.pdf >, pristupljeno 12. 2. 2022.
- [46] Transforming our World: The 2030 Agenda for Sustainable Development, UN, (2015). [Internet], < raspoloživo na: https://www.un.org/pga/wp-content/uploads/sites/3/2015/08/120815_outcome-document-of-Summit-for-adoption-of-the-post-2015-development-agenda.pdf >, pristupljeno 1. 3. 2021.
- [47] Sustainable Development Goals in UN Environment, European Commission, (2016). [Internet], < raspoloživo na: <https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/27284/SDGs%20related%20to%20Environment%2024.01.17.pdf?sequence=2&isAllowed=y> >, pristupljeno 1. 3. 2021.
- [48] Furszyfer Del Rio DD, Sovacool BK, Foley AM, Griffiths S, Bazilian M, Kim J, et al. Decarbonizing the ceramics industry: A systematic and critical review of policy options, developments and sociotechnical systems. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2022;157:112081. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112081>
- [49] Sushil S, Batra VS. Catalytic applications of red mud, an aluminium industry waste: A review. Applied Catalysis B: Environmental. 2008;81(1):64-77. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.12.002>
- [50] Khairul MA, Zanganeh J, Moghtaderi B. The composition, recycling and utilisation of Bayer red mud. Resources, Conservation and Recycling. 2019;141:483-98. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.11.006>
- [51] Liu Y, Naidu R. Hidden values in bauxite residue (red mud): Recovery of metals. Waste Management. 2014;34(12):2662-73. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.09.003>
- [52] Levin I, Brandon D. Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences. Journal of the American Ceramic Society. 1998;81(8):1995-2012. DOI:<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02581.x>

- [53] Ptáček P. Processes during Thermal Treatment. Strontium Aluminate - Cement Fundamentals, Manufacturing, Hydration, Setting Behaviour and Applications: IntechOpen; 2014.
- [54] Handbook of applied surface and colloid chemistry. Chichester: John Wiley & Sons; 2002.
- [55] Filetin T, Kramer I. Tehnička keramika - priručnik za primjenu Brevier - Technische Keramik. Zagreb: Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju; 2004.
- [56] Mao-qiang L. A Discussion on Ceramics Forming Technology. Journal of the Chinese Ceramic Society. 2001;29(5):466
- [57] Yu J, Yang J, Huang Y. The transformation mechanism from suspension to green body and the development of colloidal forming. Ceramics International. 2011;37(5):1435-51. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.01.019>
- [58] Yang Y, Sigmund WM. A new approach to prepare highly loaded aqueous alumina suspensions with temperature sensitive rheological properties. Journal of the European Ceramic Society. 2003;23(2):253-61. DOI:[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00179-6](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00179-6)
- [59] Hirata Y. Theoretical aspects of colloidal processing. Ceramics International. 1997;23(1):93-8. DOI:[https://doi.org/10.1016/0272-8842\(95\)00144-1](https://doi.org/10.1016/0272-8842(95)00144-1)
- [60] Bhattacharjee S, Elimelech M, Borkovec M. DLVO Interaction between Colloidal Particles: Beyond Derjaguin's Approximation. Croatica Chemica Acta. 1998;71(4):883-903
- [61] Boinovich L. DLVO forces in thin liquid films beyond the conventional DLVO theory. Current Opinion in Colloid & Interface Science. 2010;15(5):297-302. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.cocis.2010.05.003>
- [62] Briscoe BJ, Khan AU, Luckham PF. Optimising the dispersion on an alumina suspension using commercial polyvalent electrolyte dispersants. Journal of the European Ceramic Society. 1998;18(14):2141-7. DOI:[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(98\)00147-2](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(98)00147-2)
- [63] Gürgen S, Li W, Kuşhan MC. The rheology of shear thickening fluids with various ceramic particle additives. Materials & Design. 2016;104:312-9. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.05.055>
- [64] Cruz N, Peng Y. Rheology measurements for flotation slurries with high clay contents – A critical review. Minerals Engineering. 2016;98:137-50. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.08.011>

- [65] Tharwat F. T. Rheology of Dispersions: Principles and Applications: Wiley-VCH; 2010.
- [66] Colloid Science: Principles, Methods and Applications: Wiley-Blackwell; 2010.
- [67] White FM. Fluid Mechanics. 7th Edition ed. New York: McGraw- Hill; 2011.
- [68] Zhu Z, Wang H, Peng D. Dependence of Sediment Suspension Viscosity on Solid Concentration: A Simple General Equation. Water. 2017;9(7):474. DOI:[doi:10.3390/w9070474](https://doi.org/10.3390/w9070474)
- [69] Krieger IM, Dougherty TJ. A Mechanism for Non-Newtonian Flow in Suspensions of Rigid Spheres. Transactions of the Society of Rheology. 1959;3(1):137-52. DOI:[10.1122/1.548848](https://doi.org/10.1122/1.548848)
- [70] German RM. Powder Metallurgy Science: Metal Powder Industries Federation; 1994.
- [71] Rahaman M. Sintering of Ceramics. Boca Raton: CRC Press; 2007.
- [72] Rojek J, Nosewicz S, Maździarz M, Kowalczyk P, Wawrzyk K, Lumelskyj D. Modeling of a Sintering Process at Various Scales. Procedia Engineering. 2017;177:263-70. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.02.210>
- [73] Sintering of advanced materials; fundamentals and processes. Cambridge: Woodhead Publishing Limited; 2010.
- [74] German RM. 1 - Thermodynamics of sintering. In: Fang ZZ. editor. Sintering of Advanced Materials: Woodhead Publishing; 2010. p. 3-32.
- [75] Kang S-JL. Thermodynamics of the interface. In: Kang S-JL. editor. Sintering_Densification, Grain Growth, and Microstructure. Oxford: Butterworth-Heinemann; 2005. p. 9-18.
- [76] van Nguyen C, Sistila SK, van Kempen S, Giang NA, Bezold A, Broeckmann C, et al. A comparative study of different sintering models for Al₂O₃. Journal of the Ceramic Society of Japan 2016;124(4):11. DOI:<http://dx.doi.org/10.2109/jcersj2.124.P4-1>
- [77] Wang YU. Computer modeling and simulation of solid-state sintering: A phase field approach. Acta Materialia. 2006;54(4):953-61. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.10.032>
- [78] Sintering and Grain Growth. In: Carter CB, Norton MG. editors. Ceramic Materials: Science and Engineering. New York, NY: Springer New York; 2007. p. 427-43.
- [79] Yet-Ming C, Dunbar PB, W. David K. Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering Toronto: John Wiley & Sons, Inc.; 1996.
- [80] Galmarini S, Aschauer U, Tewari A, Aman Y, Van Gestel C, Bowen P. Atomistic modeling of dopant segregation in α -alumina ceramics: Coverage dependent energy of

- segregation and nominal dopant solubility. Journal of the European Ceramic Society. 2011;31(15):2839-52. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.07.010>
- [81] Krell A, Blank P, Ma H, Hutzler T, Nebelung M. Processing of High-Density Submicrometer Al₂O₃ for New Applications. Journal of the American Ceramic Society. 2004;86(4):546-53. DOI:[10.1111/j.1151-2916.2003.tb03339.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03339.x)
- [82] Kumar V. Simulations and modeling of unequal sized particles sintering The University of Utah; 2011.
- [83] Ch'ng HN, Pan J. Sintering of particles of different sizes. Acta Materialia. 2007;55(3):813-24. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.07.015>
- [84] Altay A, Gülgün MA. Microstructural Evolution of Calcium-Doped α -Alumina. Journal of the American Ceramic Society. 2003;86(4):623-29. DOI:<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03349.x>
- [85] Galusek D, Sedláček J, Chovanec J, Michálková M. The influence of MgO, Y₂O₃ and ZrO₂ additions on densification and grain growth of submicrometre alumina sintered by SPS and HIP. Ceramics International. 2015;41(8):9692-700. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.04.038>
- [86] Maiti P, Ghosh J, Mukhopadhyay AK. Modelling of nanoindentation behaviour in MgO doped alumina. Ceramics International. 2020. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.12.033>
- [87] Bennison SJ, Harmer MP. Effect of Magnesia Solute on Surface Diffusion in Sapphire and the Role-of Magnesia in the Sintering of Alumina. Journal of the American Ceramic Society. 1990;73(4):833-7. DOI:[10.1111/j.1151-2916.1990.tb05122.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb05122.x)
- [88] Dillon SJ, Tang M, Carter WC, Harmer MP. Complexion: A new concept for kinetic engineering in materials science. Acta Materialia. 2007;55(18):6208-18. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.07.029>
- [89] Lumley RN, Sercombe TB, Schaffer GM. Surface oxide and the role of magnesium during the sintering of aluminum. Metallurgical and Materials Transactions A. 1999;30(2):457-63. DOI:[10.1007/s11661-999-0335-y](https://doi.org/10.1007/s11661-999-0335-y)
- [90] Lóh NJ, Simão L, Faller CA, De Noni A, Montedo ORK. A review of two-step sintering for ceramics. Ceramics International. 2016;42(11):12556-72. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.065>
- [91] Maca K, Pouchly V, Zalud P. Two-Step Sintering of oxide ceramics with various crystal structures. Journal of the European Ceramic Society. 2010;30(2):583-9. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.06.008>

- [92] Chu M-Y, De Jonghe LC, Lin MKF, Lin FJT. Precoarsening to Improve Microstructure and Sintering of Powder Compacts. *Journal of the American Ceramic Society*. 1991;74(11):2902-11. DOI:[10.1111/j.1151-2916.1991.tb06861.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb06861.x)
- [93] Wang X-H, Chen P-L, Chen IW. Two-Step Sintering of Ceramics with Constant Grain-Size, I. Y_2O_3 . *Journal of the American Ceramic Society*. 2006;89(2):431-7. DOI: [10.1111/j.1551-2916.2005.00763.x](https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00763.x)
- [94] Chen IW, Wang XH. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth. *Nature*. 2000;404(6774):168-71. DOI:[10.1038/35004548](https://doi.org/10.1038/35004548)
- [95] Sutharsini U, Thanihaichelvan M, Singh R. Two-Step Sintering of Ceramics. In: Shishkovsky I. editor. *Sintering of Functional Materials*: IntechOpen; 2017.
- [96] Li J, Ye Y. Densification and Grain Growth of Al_2O_3 Nanoceramics During Pressureless Sintering. *Journal of the American Ceramic Society*. 2006;89(1):139-43. DOI: [10.1111/j.1551-2916.2005.00654.x](https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00654.x)
- [97] 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. *Ceramics International*. 2017;43(11):8269-75. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.03.159>
- [98] Wang C-J, Huang C-Y, Wu Y-C. Two-step sintering of fine alumina–zirconia ceramics. *Ceramics International*. 2009;35(4):1467-72. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2008.08.001>
- [99] Galusek D, Ghillányová K, Sedláček J, Kozánková J, Šajgalík P. The influence of additives on microstructure of sub-micron alumina ceramics prepared by two-stage sintering. *Journal of the European Ceramic Society*. 2012;32(9):1965-70. DOI: [10.1016/j.jeurceramsoc.2011.11.038](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.11.038)
- [100] Suárez M, Fernández A, Menéndez JL, Torrecillas R, Kessel HU, Hennicke J, et al. Challenges and Opportunities for Spark Plasma Sintering: A Key Technology for a New Generation of Materials. In: Ertuğ B. editor. *Sintering Applications*: IntechOpen; 2013.
- [101] Munir ZA, Anselmi-Tamburini U, Ohyanagi M. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method. *Journal of Materials Science*. 2006;41(3):763-77. DOI:[10.1007/s10853-006-6555-2](https://doi.org/10.1007/s10853-006-6555-2)
- [102] Lee IH, Lee HS, Kim YH, Gil SK, Kang DH. Effects of Al_2O_3 on the ferroelectric properties of sodium potassium lithium niobate lead-free piezoceramics. *Ceramics International*. 2013;39:S709-S13. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.167>

- [103] Mallada C, Menéndez JL, Dura OJ, López de la Torre MA, Menéndez R, Santamaría R. Spark plasma sintered BaTiO₃/graphene composites for thermoelectric applications. *Journal of the European Ceramic Society*. 2017;37(12):3741-6. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.02.027>
- [104] Li Z, Thompson BC, Dong Z, Khor KA. Optical and biological properties of transparent nanocrystalline hydroxyapatite obtained through spark plasma sintering. *Materials Science and Engineering: C*. 2016;69:956-66. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.08.002>
- [105] Tian QB, Dai JS, Xu LN, Wang XH. Advance of Sintering Methods of High Purity Alumina Ceramics. *Key Engineering Materials*. 2016;703:76-80. DOI:[10.4028/www.scientific.net/KEM.703.76](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.703.76)
- [106] Song S-X, Wang Z, Shi G-P. Heating mechanism of spark plasma sintering. *Ceramics International*. 2013;39(2):1393-6. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.07.080>
- [107] Tiwari D, Basu B, Biswas K. Simulation of thermal and electric field evolution during spark plasma sintering. *Ceramics International*. 2009;35(2):699-708. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2008.02.013>
- [108] Chaim R. On densification mechanisms of ceramic particles during spark plasma sintering. *Scripta Materialia*. 2016;115:84-6. DOI:[10.1016/j.scriptamat.2016.01.010](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.01.010)
- [109] Oghbaei M, Mirzaee O. Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010;494(1):175-89. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.01.068>
- [110] Rybakov KI, Olevsky EA, Krikun EV. Microwave Sintering: Fundamentals and Modeling. *Journal of the American Ceramic Society*. 2013;96(4):1003-20. DOI:[10.1111/jace.12278](https://doi.org/10.1111/jace.12278)
- [111] Yin Z, Yuan J, Wang Z, Hu H, Cheng Y, Hu X. Preparation and properties of an Al₂O₃/Ti(C,N) micro-nano-composite ceramic tool material by microwave sintering. *Ceramics International*. 2016;42(3):4099-106. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.11.082>
- [112] 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 Materialia*. 2016;116:53-62. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.06.027>
- [113] Zuo F, Saunier S, Marinel S, Chanin-Lambert P, Peillon N, Goeuriot 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. *Journal of the European Ceramic Society*. 2015;35(3):959-70. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.10.025>
- [114] Marinel S, Manière C, Bilot A, Bilot C, Harnois C, Riquet G, et al. Microwave Sintering of Alumina at 915 MHz: Modeling, Process Control, and Microstructure Distribution. *Materials* (Basel, Switzerland). 2019;12(16):2544. DOI:[10.3390/ma12162544](https://doi.org/10.3390/ma12162544)
- [115] Żymelka D, Saunier S, Goeuriot D, Molimard J. Densification and thermal gradient evolution of alumina during microwave sintering at 2.45GHz. *Ceramics International*. 2013;39(3):3269-77. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.015>
- [116] Spatz M, Skamser D, Johnson D. Thermal-Stability Of Ceramic Materials in Microwave-Heating. *Journal of the American Ceramic Society*. 2005;78:1041-8. DOI:[10.1111/j.1151-2916.1995.tb08434.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1995.tb08434.x)
- [117] Chen Y, Fan B, Yang B, Ma W, Liu G, Li H. Microwave sintering and fracture behavior of zirconia ceramics. *Ceramics International*. 2019;45(14):17675-80. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.334>
- [118] Khalid MW, Kim YI, Haq MA, Lee D, Kim BS, Lee B. Microwave hybrid sintering of Al₂O₃ and Al₂O₃-ZrO₂ composites, and effects of ZrO₂ crystal structure on mechanical properties, thermal properties, and sintering kinetics. *Ceramics International*. 2019. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.147>
- [119] Mizuno M, Obata S, Takayama S, Ito S, Kato N, Hirai T, et al. Sintering of alumina by 2.45 GHz microwave heating. *Journal of the European Ceramic Society*. 2004;24(2):387-91. DOI:[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00217-6](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00217-6)
- [120] Bhattacharya M, Basak T. Susceptor-Assisted Enhanced Microwave Processing of Ceramics - A Review. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 2016;42:1-37. DOI:[10.1080/10408436.2016.1192987](https://doi.org/10.1080/10408436.2016.1192987)
- [121] Xu F, Dong B, Hu X, Wang Y, Liu W, Li Y. Discussion on magnetic-induced polarization Ampere's force by in situ observing the special particle growth of alumina during microwave sintering. *Ceramics International*. 2016;42(7):8296-302. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.02.042>
- [122] Xie Z, Yang J, Huang X, Huang Y. Microwave processing and properties of ceramics with different dielectric loss. *Journal of the European Ceramic Society*. 1999;19(3):381-7. DOI:[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(98\)00203-9](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(98)00203-9)

- [123] Brosnan KH, Messing GL, Agrawal DK. Microwave Sintering of Alumina at 2.45 GHz. *Journal of the American Ceramic Society*. 2003;86(8):1307-12. DOI:[10.1111/j.1151-2916.2003.tb03467.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03467.x)
- [124] Fang Y, Cheng J, Agrawal DK. Effect of powder reactivity on microwave sintering of alumina. *Materials Letters*. 2004;58(3):498-501. DOI:[https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(03\)00533-0](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(03)00533-0)
- [125] Bian H, Yang Y, Wang Y, Tian W, Jiang H, Hu Z, et al. Effect of Microstructure of Composite Powders on Microstructure and Properties of Microwave Sintered Alumina Matrix Ceramics. *Journal of Materials Science & Technology*. 2013;29(5):429-33. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2013.03.024>
- [126] Madhan M, Prabhakaran G. Microwave versus conventional sintering: Microstructure and mechanical properties of Al₂O₃-SiC ceramic composites. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 2019;58(1):14-22. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2018.06.001>
- [127] Ruys A. 4 - Processing, structure, and properties of alumina ceramics. In: Ruys A. editor. *Alumina Ceramics*: Woodhead Publishing; 2019. p. 71-121.
- [128] Gong J. Indentation toughness of ceramics: a statistical analysis. *Ceramics International*. 2002;28(7):767-72. DOI:[https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(02\)00041-X](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(02)00041-X)
- [129] Ćorić D, Ćurković L, Majić Renjo M. Statistical Analysis of Vickers Indentation Fracture Toughness of Y-TZP Ceramics. *Transactions of FAMENA*. 2017;41(2):1-16. DOI:<https://doi.org/10.21278/TOF.41201>
- [130] Szutkowska M. Fracture Toughness of Advanced Alumina Ceramics and Alumina Matrix Composites Used for Cutting Tool Edges. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. 2012;54(2):9
- [131] Freiman SW. Chapter 9.6 - Fracture Mechanics Measurements. In: Somiya S. editor. *Handbook of Advanced Ceramics (Second Edition)*. Oxford: Academic Press; 2013. p. 717-31.
- [132] Ćorić D, Alar, Željko Odabrana poglavlja iz mehaničkih svojstava materijala: Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2016.
- [133] Committee AIH. *ASM Handbook: Mechanical testing and evaluation*: ASM International; 2000.
- [134] Shin J-H, Choi J, Kim M, Hong S-H. Comparative study on carbon nanotube- and reduced graphene oxide-reinforced alumina ceramic composites. *Ceramics International*. 2018;44(7):8350-7. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.024>

- [135] Cygan T, Wozniak J, Kostecki M, Petrus M, Jastrzębska A, Ziemkowska W, et al. Mechanical properties of graphene oxide reinforced alumina matrix composites. *Ceramics International*. 2017;43(8):6180-6. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.02.015>
- [136] Awaji H, Watanabe T, Sakaida Y, Nakagawa H. Fracture toughness measurements of ceramics by V notch technique. *Ceramics International*. 1992;18(1):11-7. DOI:[https://doi.org/10.1016/0272-8842\(92\)90056-J](https://doi.org/10.1016/0272-8842(92)90056-J)
- [137] Miyazaki H, Hyuga H, Yoshizawa Y, Hirao K, Ohji T. Measurement of Indentation Fracture Toughness of Silicon Nitride Ceramics: I, Effect of Microstructure of Materials. *Key Engineering Materials*. 2007;352:41-4. DOI:[10.4028/www.scientific.net/KEM.352.41](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.352.41)
- [138] Kailer A, Stephan M. On the feasibility of the Chevron Notch Beam method to measure fracture toughness of fine-grained zirconia ceramics. *Dental Materials*. 2016;32(10):1256-62. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.dental.2016.07.011>
- [139] Wang A, Hu P, Zhang X, Han W, Chen G, Han J. Accurate measurement of fracture toughness in structural ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 2017;37(13):4207-12. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.05.027>
- [140] Gogotsi GA. Fracture toughness of ceramics and ceramic composites. *Ceramics International*. 2003;29(7):777-84. DOI:[https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(02\)00230-4](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(02)00230-4)
- [141] Wang X, Atkinson A. On the measurement of ceramic fracture toughness using single edge notched beams. *Journal of the European Ceramic Society*. 2015;35(13):3713-20. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.05.005>
- [142] Morrell R. Fracture toughness testing for advanced technical ceramics: internationally agreed good practice. *Advances in Applied Ceramics*. 2006;105(2):88-98. DOI:[10.1179/174367606X84422](https://doi.org/10.1179/174367606X84422)
- [143] Yang X, Liu X, Huang Z, Yao X, Liu G. Vickers indentation crack analysis of solid-phase-sintered silicon carbide ceramics. *Ceramics International*. 2013;39(1):841-5. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.05.095>
- [144] Rocha-Rangel E. Fracture Toughness Determinations by Means of Indentation Fracture. 2011. DOI:[10.5772/18127](https://doi.org/10.5772/18127)
- [145] Ullner C, Beckmann J, Morrell R. Instrumented indentation test for advanced technical ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 2002;22(8):1183-9. DOI:[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00433-2](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00433-2)

- [146] Quinn GD. Indentation Hardness Testing of Ceramics Mechanical Testing and Evaluation. In: Kuhn H, Medlin D. editors. 8: ASM International; 2000. p. 0.
- [147] Ponton CB, Rawlings RD. Vickers indentation fracture toughness test Part 1 Review of literature and formulation of standardised indentation toughness equations. Materials Science and Technology. 1989;5(9):865-72. DOI:[10.1179/mst.1989.5.9.865](https://doi.org/10.1179/mst.1989.5.9.865)
- [148] Miyazaki H, Yoshizawa Y-i. Refined measurements of indentation fracture resistance of alumina using powerful optical microscopy. Ceramics International. 2014;40(2):2777-83. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.10.039>
- [149] Quinn GD, Bradt RC. On the Vickers Indentation Fracture Toughness Test. Journal of the American Ceramic Society. 2007;90(3):673-80. DOI:[10.1111/j.1551-2916.2006.01482.x](https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01482.x)
- [150] Feng Y, Zhang T. Determination of fracture toughness of brittle materials by indentation. Acta Mechanica Solida Sinica. 2015;28(3):221-34. DOI:[https://doi.org/10.1016/S0894-9166\(15\)30010-0](https://doi.org/10.1016/S0894-9166(15)30010-0)
- [151] Alireza Moradkhani HB, Mehdi Tajdari, Hamidreza Latifi, Jukka Martikainen. Determination of fracture toughness using the area of micro-crack tracks left in brittle materials by Vickers indentation test. Journal of Advanced Ceramics. 2013;2(1):87-102. DOI:[10.1007/s40145-013-0047-z](https://doi.org/10.1007/s40145-013-0047-z)
- [152] Sergejev F, Antonov M. Comparative study on indentation fracture toughness measurements of cemented carbides 2006. DOI:[10.3176/eng.2006.4.07](https://doi.org/10.3176/eng.2006.4.07)
- [153] Nastic A, Merati A, Bielawski M, Bolduc M, Fakolujo O, Nganbe M. Instrumented and Vickers Indentation for the Characterization of Stiffness, Hardness and Toughness of Zirconia Toughened Al₂O₃ and SiC Armor. Journal of Materials Science & Technology. 2015;31(8):773-83. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2015.06.005>
- [154] Niihara K, Morena R, Hasselman DPH. Evaluation of K_{Ic} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios. Journal of Materials Science Letters. 1982;1(1):13-6. DOI:[10.1007/BF00724706](https://doi.org/10.1007/BF00724706)
- [155] Evans AG, Charles EA. Fracture Toughness Determinations by Indentation. Journal of the American Ceramic Society. 1976;59(7-8):371-2. DOI:<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1976.tb10991.x>
- [156] Quinn GD. Fracture Toughness of Ceramics by the Vickers Indentation Crack Length Method: A Critical Review. In: R. Tandon, A. Wereszczak, Lara-Curzio E. editors. Mechanical Properties and Performance of Engineering Ceramics II: Ceramic Engineering and Science Proceedings 2006.

- [157] Anstis GR, Chantikul P, Lawn BR, Marshall DB. A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements. *Journal of the American Ceramic Society*. 1981;64(9):533-8. DOI:[10.1111/j.1151-2916.1981.tb10320.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1981.tb10320.x)
- [158] Ćurković L, Lalić M, Solic S. Analysis of the indentation size effect on the hardness of alumina ceramics using different models. *Metallic Materials*. 2009;47(2):89-93
- [159] Ochoa RE, Gutiérrez CA, Rendón JC, Rodríguez JL. Effect of preparation variables of plaster molds for slip casting of sanitary ware. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 2017;56(6):263-72. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2017.06.001>
- [160] Ponton CB, Rawlings RD. Vickers indentation fracture toughness test Part 2 Application and critical evaluation of standardised indentation toughness equations. *Materials Science and Technology*. 1989;5(10):961-76. DOI:[10.1179/mst.1989.5.10.961](https://doi.org/10.1179/mst.1989.5.10.961)
- [161] Maiti K, Sil A. Relationship between fracture toughness characteristics and morphology of sintered Al₂O₃ ceramics. *Ceramics International*. 2010;36(8):2337-44. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.07.031>
- [162] Álvarez-Clemares I, Borrell A, Agouram S, Torrecillas R, Fernández A. Microstructure and mechanical effects of spark plasma sintering in alumina monolithic ceramics. *Scripta Materialia*. 2013;68(8):603-6. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2012.12.016>
- [163] Ćurković L, Rede V, Grilec K, Lalić M. Determining the Fracture Toughness of Alumina Ceramics from Vickers Indentations. *Materials Testing*. 2009;51(1):199-202. DOI:[10.3139/120.110026](https://doi.org/10.3139/120.110026)
- [164] Gogotsi GA. Fracture behaviour of Mg-PSZ ceramics: Comparative estimates. *Ceramics International*. 2009;35(7):2735-40. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.03.007>
- [165] Paschoal CYSRHM-CJOA. Synthesis and Mechanical Properties of Stabilized Zirconia Ceramics: MgO-ZrO₂ and Y₂O₃-MgO- ZrO₂. 21st CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais; Cuiabá, MT, Brasil 2014. p. 5.
- [166] Ćorić D, Majić Renjo M, Ćurković L. Vickers indentation fracture toughness of Y-TZP dental ceramics. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2017;64:14-9. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2016.12.016>

- [167] Liu H, Zhao W, Ji Y, Cui J, Chu Y, Rao P. Determination of fracture toughness of zirconia ceramics with different yttria concentrations by SEVNB method. *Ceramics International*. 2017;43(13):10572-5. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.04.064>
- [168] Cui J, Gong Z, Lv M, Rao P. Determination of fracture toughness of Y-TZP ceramics. *Ceramics International*. 2017;43(18):16319-22. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.09.004>
- [169] Awaji H, Yamada T, Okuda H. Results of the Fracture Toughness Test Round Robin on Ceramics VAMAS Project. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 1991;99(1149):417-22. DOI:[10.2109/jcersj.99.417](https://doi.org/10.2109/jcersj.99.417)
- [170] Khuri AI. *Response Surface Methodology and Related Topics*: World Scientific; 2006.
- [171] Gaitonde VN, Karnik SR, Davim JP. 7 - Minimising burr size in drilling: integrating response surface methodology with particle swarm optimisation. In: Davim JP. editor. *Mechatronics and Manufacturing Engineering*: Woodhead Publishing; 2012. p. 259-92.
- [172] Vera Candioti L, De Zan MM, Cámara MS, Goicoechea HC. Experimental design and multiple response optimization. Using the desirability function in analytical methods development. *Talanta*. 2014;124:123-38. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.01.034>
- [173] Myers RH, Montgomery DC, Anderson-Cook CM. *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments*. 4th ed. Hoboken, New Jersey: Wiley; 2016.
- [174] Morgan E, Burton KW, Church PA. Practical exploratory experimental designs. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. 1989;5(4):283-302. DOI:[https://doi.org/10.1016/0169-7439\(89\)80028-0](https://doi.org/10.1016/0169-7439(89)80028-0)
- [175] Bezerra MA, Santelli RE, Oliveira EP, Villar LS, Escaleira LA. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta*. 2008;76(5):965-77. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.05.019>
- [176] 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. *Analytica Chimica Acta*. 2007;597(2):179-86. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.07.011>
- [177] Park JM, Han JS, Gal CW, Oh JW, Kate KH, Atre SV, et al. Effect of binder composition on rheological behavior of PMN-PZT ceramic feedstock. *Powder Technology*. 2018;330:19-26. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.02.027>

- [178] Taktak R, Baklouti S, Bouaziz J. Effect of binders on microstructural and mechanical properties of sintered alumina. *Materials Characterization*. 2011;62(9):912-6. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2011.06.011>
- [179] Chovanec J, Ghillányová K, Ráhel' J, Šajgalík P, Galusek D. The influence of dopants on loss tangent of polycrystalline alumina ceramics. *Ceramics International*. 2012;38(3):2043-9. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.10.040>
- [180] Shipp D, Sinjab F, Notingher I. Raman spectroscopy: Techniques and applications in the life sciences. *Advances in Optics and Photonics*. 2017;9:315. DOI: [10.1364/AOP.9.000315](https://doi.org/10.1364/AOP.9.000315)
- [181] Wilschefski SC, Baxter MR. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Introduction to Analytical Aspects. *The Clinical biochemist Reviews*. 2019;40(3):115-33. DOI: [10.33176/AACB-19-00024](https://doi.org/10.33176/AACB-19-00024)
- [182] Borossay J, Molnár G, Vargáné BZ. Microwave digestion of alumina powders and determination of trace impurities by ICP-AES. *Magyar Kémiai Folyóirat, Kémiai Közlemények*. 2000;106:178-82
- [183] Agrawal YC, McCave IN, Riley JB. Laser diffraction size analysis. In: Syvitski JPM. editor. *Principles, Methods and Application of Particle Size Analysis*. Cambridge: Cambridge University Press; 1991. p. 119-28.
- [184] Basics of Thermal Analysis. In: Wunderlich B. editor. *Thermal Analysis of Polymeric Materials*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2005. p. 71-188.
- [185] Brown M. *Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications*. Dordrecht: Kluwer Academic Publisher; 2001.
- [186] Thermal Analysis Tools. In: Wunderlich B. editor. *Thermal Analysis of Polymeric Materials*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2005. p. 279-454.
- [187] Rocha JG, Correia V, Martins M, Cabral JM, editors. Dilatometer for characterization of thermal expansion of ceramic samples. 2009 35th Annual Conference of IEEE Industrial Electronics; 2009 3-5 Nov. 2009.
- [188] Muratkov K, Glazov AL, Rose D, Dumar J. Photoacoustic effect in stressed elastic solids. *Journal of Applied Physics*. 2000;88:2948-55. DOI: [10.1063/1.1287526](https://doi.org/10.1063/1.1287526)
- [189] Roebuck B, Bennett E, Lay L, Morrell R. Measurement Good Practice Guide No. 9. In: Materials TMOPTfHaB, editor. Teddington, Middlesex, United Kingdom: National Physical Laboratory; 2008.
- [190] Palmqvist S. A method to determine the toughness of brittle materials, especially hard metals. *Jernkontorets Ann.*. 1957, 141, 303–307 (in Swedish).141:303-7

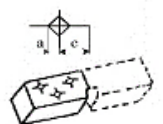
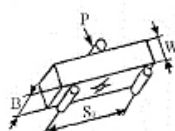
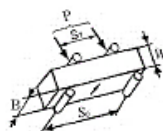
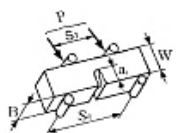
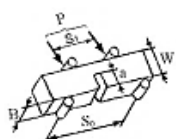
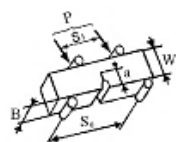
- [191] Casellas D, Nagl MM, Llanes L, Anglada M. Microstructural Coarsening of Zirconia-Toughened Alumina Composites. *Journal of the American Ceramic Society*. 2005;88(7):1958-63. DOI:[doi:10.1111/j.1551-2916.2005.00374.x](https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00374.x)
- [192] Shetty DK, Wright IG, Mincer PN, Clauer AH. Indentation fracture of WC-Co cermets. *Journal of Materials Science*. 1985;20(5):1873-82. DOI:[10.1007/BF00555296](https://doi.org/10.1007/BF00555296)
- [193] Tanaka K. Elastic/plastic indentation hardness and indentation fracture toughness: The inclusion core model. *Journal of Materials Science*. 1987;22(4):1501-8. DOI:[10.1007/BF01233154](https://doi.org/10.1007/BF01233154)
- [194] Lankford J. Indentation microfracture in the Palmqvist crack regime: implications for fracture toughness evaluation by the indentation method. *Journal of Materials Science Letters*. 1982;1(11):493-5. DOI:[10.1007/BF00721938](https://doi.org/10.1007/BF00721938)
- [195] Scardi P, Leoni M. Diffraction Line Profiles from Polydisperse Crystalline Systems. *Acta crystallographica Section A, Foundations of crystallography*. 2001;57:604-13. DOI:[10.1107/S0108767301008881](https://doi.org/10.1107/S0108767301008881)
- [196] Stolyarov VV, Frolova AV, Sudzhanskaya IV. Dielectric properties of nanocomposite ceramics Al₂O₃ / graphene processed by spark plasma sintering. *Ceramics International*. 2020;46(5):6920-5. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.188>
- [197] Bueno-Ferrer C, Parres-Esclapez S, Lozano-Castelló D, Bueno-López A. Relationship between surface area and crystal size of pure and doped cerium oxides. *Journal of Rare Earths*. 2010;28(5):647-53. DOI:[https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(09\)60172-1](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(09)60172-1)
- [198] Majić Renjo M, Lalić M, Ćurković L, Matijašić G. Rheological properties of aqueous alumina suspensions. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*. 2012;43(11):979-83. DOI:[10.1002/mawe.201200844](https://doi.org/10.1002/mawe.201200844)
- [199] Yalamaç E. Effect of spinel addition on the sintering behavior and microstructure of alumina-spinel ceramics. *Ceramics-Silikáty*. 2014;58(4):314-9
- [200] Barmala M, Moheb A, Emadi R. Applying Taguchi method for optimization of the synthesis condition of nano-porous alumina membrane by slip casting method. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009;485(1):778-82. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.06.093>
- [201] Pal S, Bandyopadhyay AK, Pal PG, Mukherjee S, Samaddar BN. Sintering behaviour of spinel-alumina composites. *Bulletin of Materials Science*. 2009;32(2):169-76. DOI:[10.1007/s12034-009-0026-8](https://doi.org/10.1007/s12034-009-0026-8)

- [202] Billotte C, Fotsing ER, Ruiz E. Optimization of Alumina Slurry for Oxide-Oxide Ceramic Composites Manufactured by Injection Molding. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2017;2017:9. DOI:[10.1155/2017/2748070](https://doi.org/10.1155/2017/2748070)
- [203] Anderson M, Whitcomb P. *RSM Simplified – Optimizing Process Using Response Surface Methods for Design of Experiments*. 2nd ed: CRC Press; 2017.
- [204] Gulicovski JJ, Čerović LS, Milonjić SK. Stability of alumina suspensions in the presence of Tiron. *Ceramics International*. 2008;34(1):23-6. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2006.07.010>
- [205] Jiang L, Gao L. Effect of Tiron adsorption on the colloidal stability of nano-sized alumina suspension. *Materials Chemistry and Physics*. 2003;80(1):157-61. DOI:[https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00486-8](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00486-8)
- [206] Thorat N, Khot V, Salunkhe A, Ningthoujam FNASR, Pawar S. Surface functionalized LSMO nanoparticles with improved colloidal stability for hyperthermia applications 2013. DOI:[10.1088/0022-3727/46/10/105003](https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/10/105003)
- [207] Mikkola P, Ylhä P, Levänen E, Rosenholm JB. Effect of impurities on dispersion properties of alpha-alumina powder. *Ceramics International*. 2004;30(2):291-9. DOI:[https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(03\)00102-0](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(03)00102-0)
- [208] Singh BP, Menchavez R, Takai C, Fuji M, Takahashi M. Stability of dispersions of colloidal alumina particles in aqueous suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2005;291(1):181-6. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.04.091>
- [209] Verma V, Kumar BVM. Processing of alumina-based composites via conventional sintering and their characterization. *Materials and Manufacturing Processes*. 2017;32(1):21-6. DOI:[10.1080/10426914.2016.1198023](https://doi.org/10.1080/10426914.2016.1198023)
- [210] Alias SS, Harun Z, Ismail NF. Microstructure and physical characterization of alumina-sintered body via hot isostatic pressing. *Journal of the Australian Ceramic Society*. 2019;55(4):969-75. DOI:[10.1007/s41779-019-00308-8](https://doi.org/10.1007/s41779-019-00308-8)
- [211] Jorge Lóh N, Simão L, Jiusti J, Arcaro S, Raupp-Pereira F, De Noni Jr A, et al. Densified alumina obtained by two-step sintering: Impact of the microstructure on mechanical properties. *Ceramics International*. 2020;46. DOI:[10.1016/j.ceramint.2020.02.042](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.042)
- [212] Bodišová K, Šajgalík P, Galusek D, Švančárek P. Two-Stage Sintering of Alumina with Submicrometer Grain Size. *Journal of the American Ceramic Society*. 2007;90(1):330-2. DOI:<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01408.x>
- [213] Razavi Hesabi Z, Haghighatzadeh M, Mazaheri M, Galusek D, Sadrnezhad SK. Suppression of grain growth in sub-micrometer alumina via two-step sintering method.

- Journal of the European Ceramic Society. 2009;29(8):1371-7. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.08.027>
- [214] Chan YT, Tan MC, Chin NL. Application of Box-Behnken design in optimization of ultrasound effect on apple pectin as sugar replacer. LWT. 2019;115:108449. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.108449>
- [215] Tatami J, Suzuki Y, Wakihara T, Meguro T, Komeya K. Control of Shrinkage during Sintering of Alumina Ceramics Based on Master Sintering Curve Theory. Key Engineering Materials - KEY ENG MAT. 2006;317-318:11-4. DOI:[10.4028/www.scientific.net/KEM.317-318.11](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.317-318.11)
- [216] Mendelson MI. Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics. Journal of the American Ceramic Society. 1969;52(8):443-6. DOI:[10.1111/j.1151-2916.1969.tb11975.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1969.tb11975.x)
- [217] Micháľková M, Michálek M, Blugan G, Kuebler J. The influence of spinel and magnesia powder bed on mechanical properties of alumina sintered under air and nitrogen atmosphere. Advances in Applied Ceramics. 2018;117(8):485-92. DOI:[10.1080/17436753.2018.1502063](https://doi.org/10.1080/17436753.2018.1502063)
- [218] Ganesh I. A review on magnesium aluminate (MgAl_2O_4) spinel: synthesis, processing and applications. International Materials Reviews. 2013;58(2):63-112. DOI:[10.1179/1743280412Y.0000000001](https://doi.org/10.1179/1743280412Y.0000000001)
- [219] Chakravarty D, Bysakh S, Muraleedharan K, Rao TN, Sundaresan R. Spark Plasma Sintering of Magnesia-Doped Alumina with High Hardness and Fracture Toughness. Journal of the American Ceramic Society. 2008;91(1):203-8. DOI:[10.1111/j.1551-2916.2007.02094.x](https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.02094.x)
- [220] Auerkari P. Mechanical and physical properties of engineering alumina ceramics. VTT Offsetpaino, Espoo: Julkaisija-Utgivare; 1996.

PRILOZI

Ispitni uzorak



Shematski prikaz lomne površine ispitnog uzorka

SEPB



(single edge
precracked beam)

SENB



(single edge
notched beam)

CNB



(chevron
notched beam)

SCF



(surface crack
in flexure)

IS

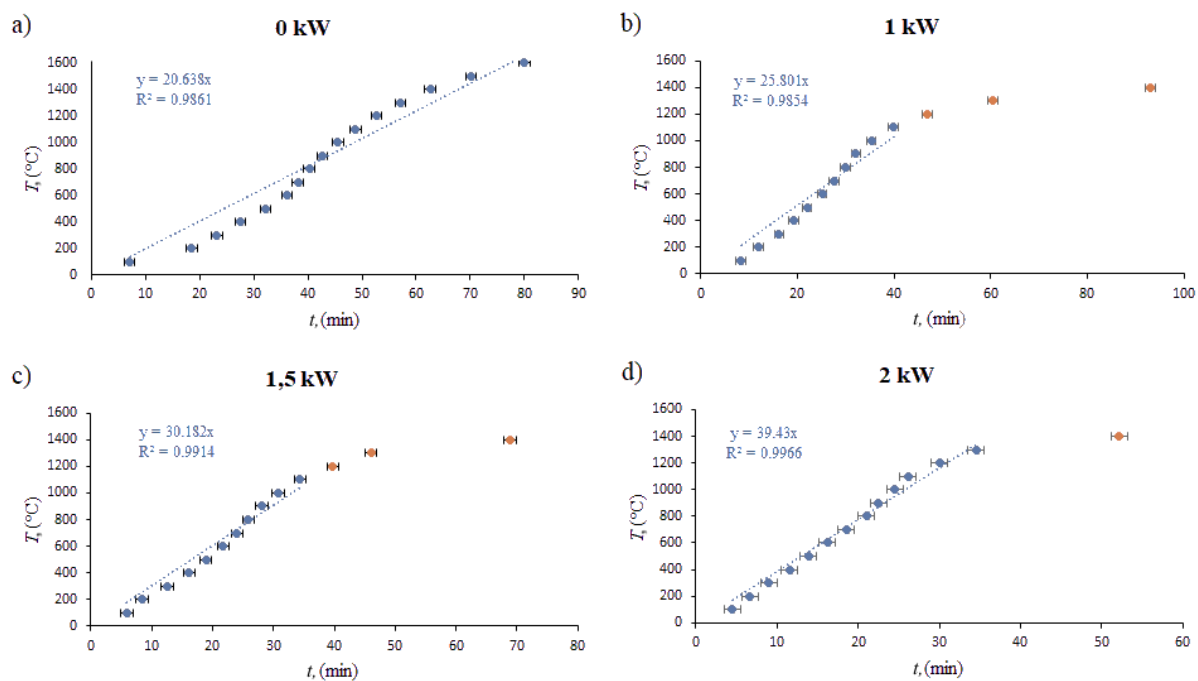


(indentation
strength)

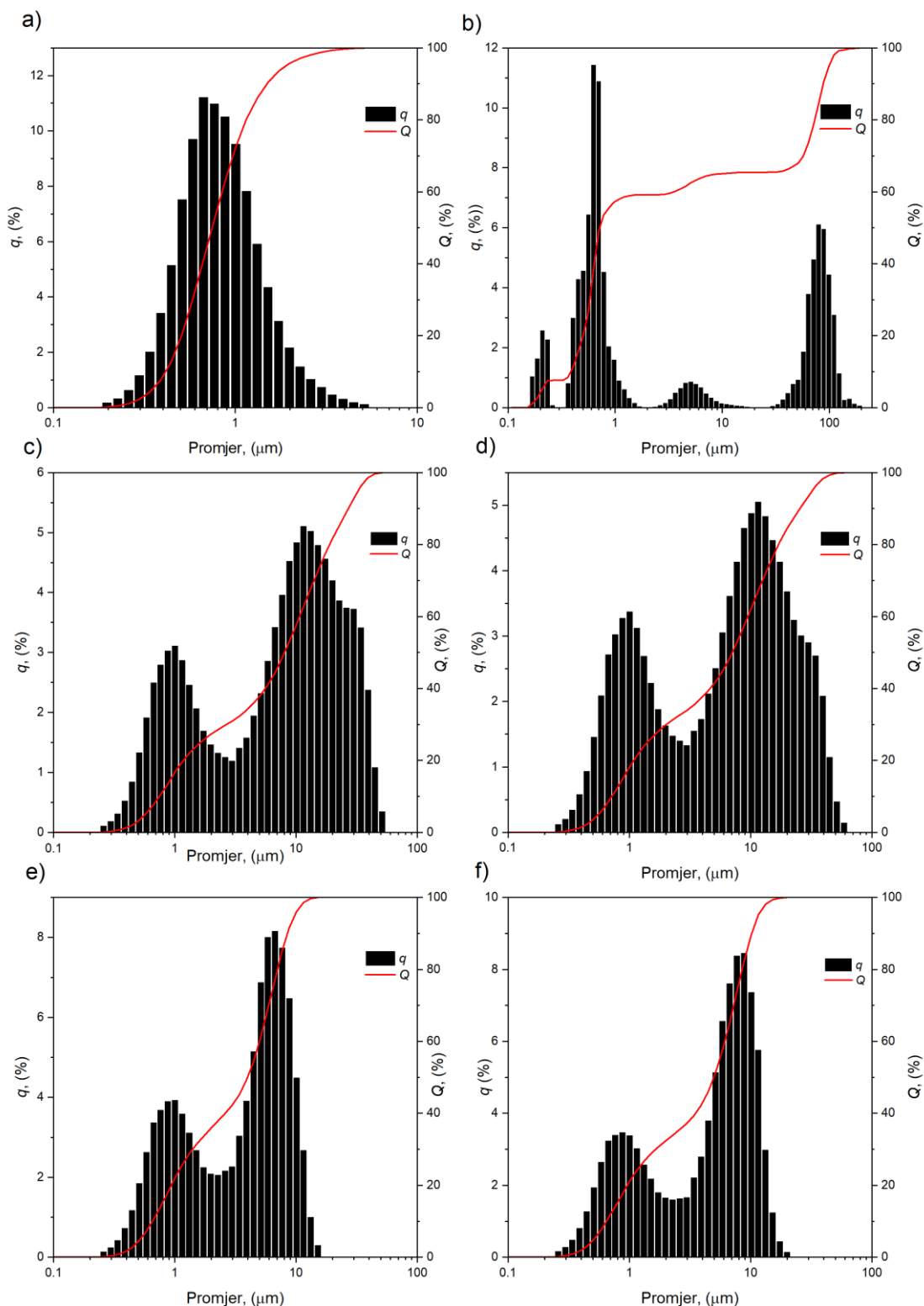
IF

(indentation
fracture)

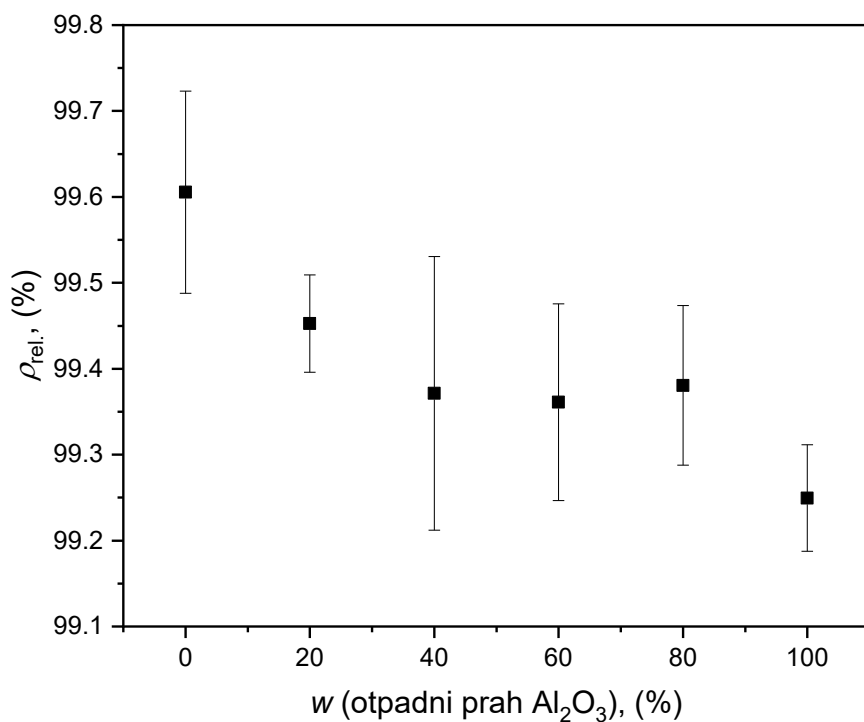
Prilog 1. Prikaz metoda za ispitivanje lomne žilavosti keramičkih materijala [140].



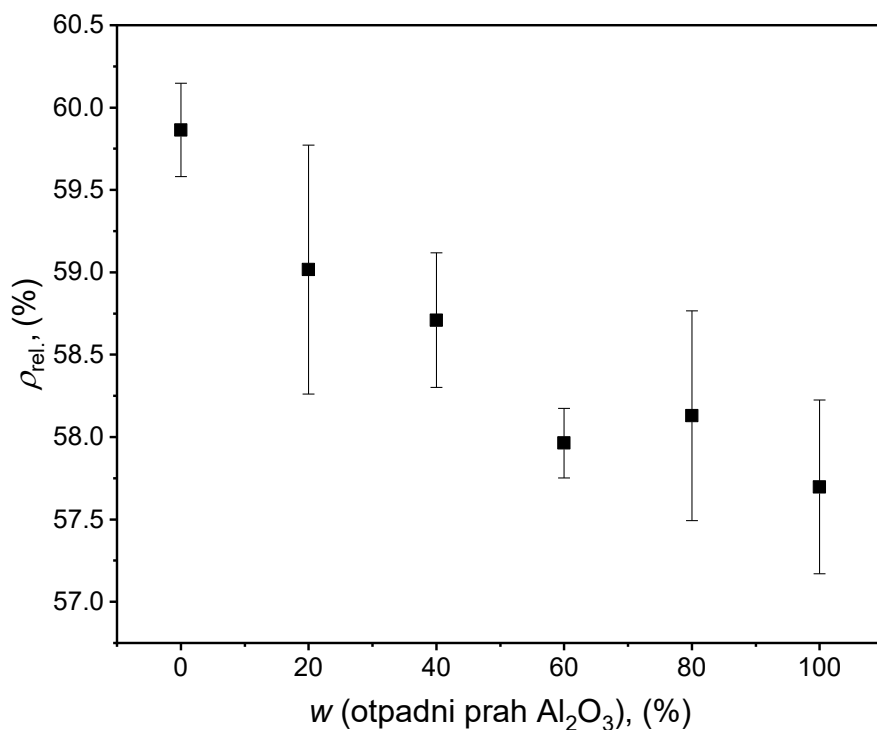
Prilog 2. Prikaz približnih brzina zagrijavanja za različite nazivne snage magnetrona: **a)** 0 kW, **b)** 1 kW, **c)** 1,5 kW i **d)** 2 kW.



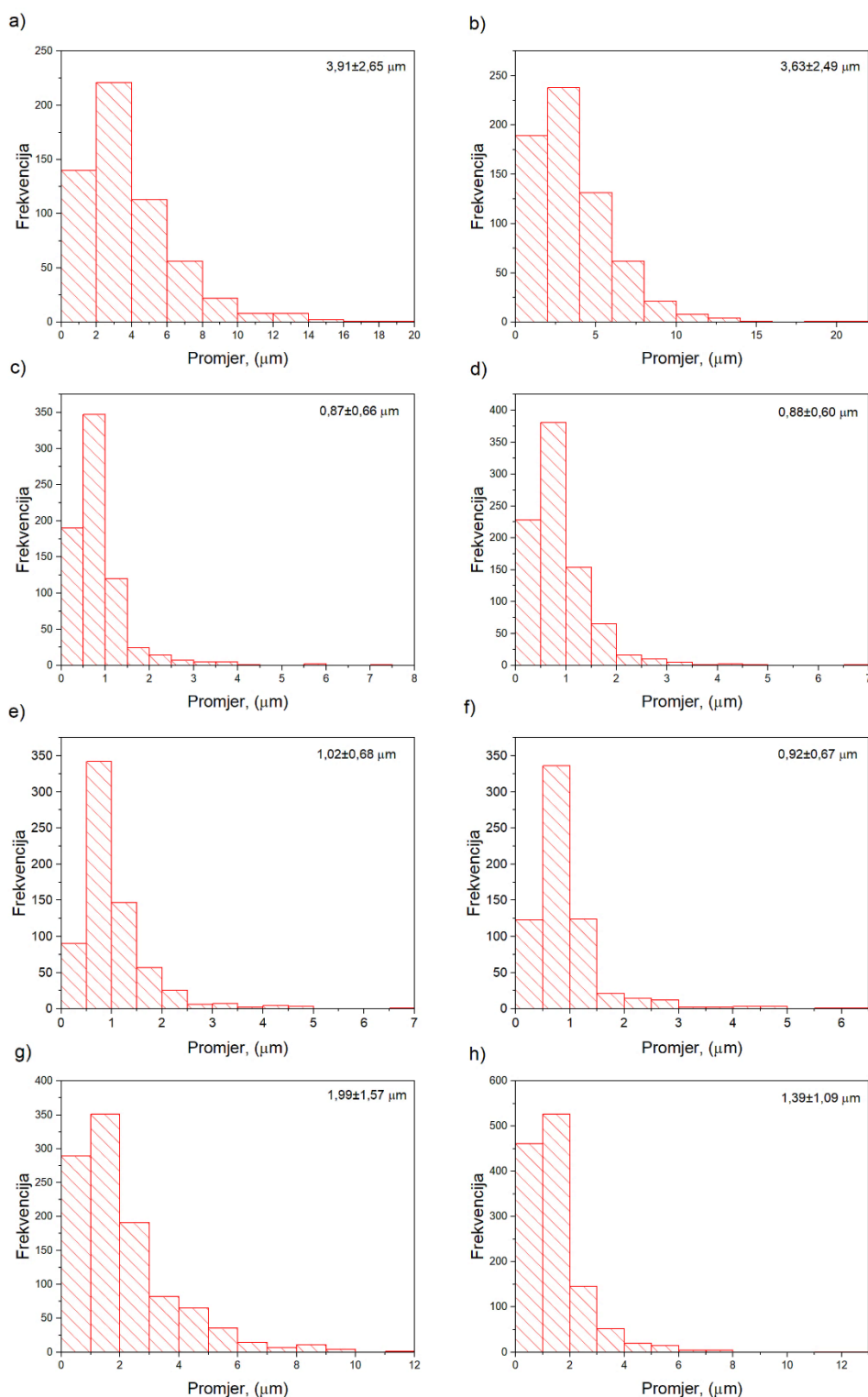
Prilog 3. Volumna raspodjela veličina čestica (q) s pripadajućom kumulativnom krivuljom (Q) za: **a)** kupovni (čisti) Al_2O_3 prah, **b)** otpadni Al_2O_3 prah, **c)** pripravljene mješavine s 20 % otpadnoga Al_2O_3 prah, **d)** 40 %, **e)** 60 % i **f)** 80 % masenog udjela.



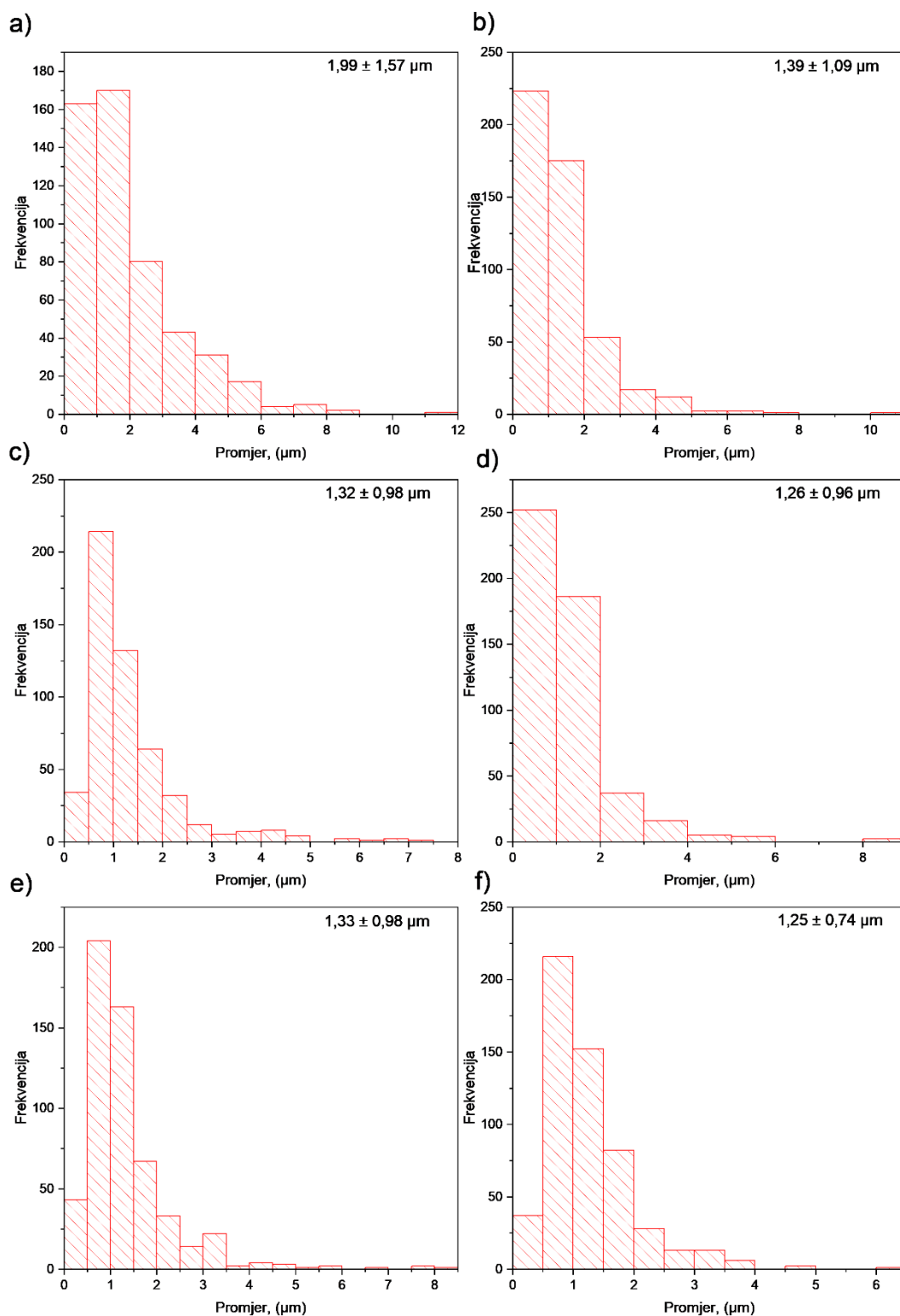
Prilog 4. Ostvarene gustoće nakon provedbe sinteriranja u električnom luku, pri optimalnim uvjetima, za različite udjele Al_2O_3 otpadnoga praha.



Prilog 5. Utjecaj udjela otpadnog praha na gustoću keramičkih sirovaca pri tlaku jednoosnog prešanja od 50 MPa.



Prilog 6. Histogrami raspodjele veličina kristalnih zrna s naznačenim prosječnim vrijednostima veličine kristalnog zrna za različite postupke sinteriranja i udjele otpadnoga praha: **a)** OSS 0 %, **b)** OSS 20 %, **c)** TSS 0 %, **d)** TSS 20 %, **e)** HMS 0 %, **f)** HMS 20 %, **g)** SPS 0 % i **h)** SPS 20 % masenog udjela.



Prilog 7. Histogrami raspodjele veličina kristalnih zrna s naznačenim prosječnim vrijednostima veličine kristalnog zrna za sinteriranja u električnom luku i različite udjele otpadnoga praha: **a)** 0 %, **b)** 20 %, **c)** 40 %, **d)** 60 %, **e)** 80 % i **f)** 100 % masenog udjela.

ŽIVOTOPIS

Milan Vukšić rođen je 1991. godine. Nakon završenog osnovnoškolskog obrazovanja u Dvoru, 2006. godine upisuje Zdravstveno učilište u Zagrebu. Nakon položene državne mature, 2010. godine upisuje studij kemijsko inženjerstvo na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Diplomirao je 2015. godine te je stekao titulu magistra inženjera kemijskog inženjerstva. U travnju 2016. godine kratkotrajno se zapošljava na Zavodu za analitičku kemiju, Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu na mjesto asistenta gdje je aktivno sudjelovao u izvođenju nastave i u istraživačkom radu. Po isteku ugovora u rujnu 2017. godine zapošljava se u znanstveno suradničko zvanje na mjesto asistenta na Katedri za materijale i tribologiju, Zavoda za materijale, Fakulteta strojarstva i brodogradnje gdje uz znanstvenu istraživački rad aktivno sudjeluje u održavanju nastave. Iste godine upisuje poslijediplomski doktorski studij na Fakultetu strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Zagrebu.

Tijekom poslijediplomskog dokorskog studija ostvario je višemjesečne znanstveno-istraživačke boravke u okviru JECS Trust zaklade pod nazivom „*Spark Plasma Sintering of alumina ceramics with addition of waste (secondary) alumina powder*“ i Erasmus+ programa pod nazivom „*Fibre-reinforced Filament Fabrication for Fused Deposition Modelling of Ceramics*“. Koautor je više znanstvenih radova s međunarodnom recenzijom kao i stručnih elaborata. Sudjelovao je na brojnim međunarodnim znanstvenim konferencijama i skupovima s usmenim i posterskim priopćenjima.

Član je Hrvatskog keramičkog društva (CroCerS), Europskog keramičkog društva (ECerS) i Hrvatskog društva za materijale i tribologiju (HDMT).

BIOGRAPHY

Milan Vukšić was born in 1991. After finishing his primary education in Dvor, in 2006 he enrolled in the Zagreb Health School. Following successful completion of the nationwide leaving exams, in 2010 he enrolled in the study of chemical engineering at the Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb. He graduated in 2015 and earned a master's degree in chemical engineering. In April 2016, he was briefly employed at the Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb, as an assistant, where he actively participated in teaching and research work. After the expiration of the contract in September 2017, he was employed as a research associate at the Department of Materials, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, where he actively participates in teaching alongside scientific research. In the same year, he enrolled in postgraduate doctoral studies at the Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, University of Zagreb.

During his postgraduate doctoral studies, he spent several months of scientific research abroad under the JECS Trust Foundation entitled “*Spark Plasma Sintering of alumina ceramics with addition of waste (secondary) alumina powder*” and under the Erasmus+ program titled “*Fiber-reinforced Filament Fabrication for Fused Deposition Modeling of Ceramics*”. He is the co-author of several scientific papers with international peer review as well as professional studies. He has participated in numerous international scientific conferences and symposiums with oral and poster presentations.

He is a member of several professional associations such as the Croatian Ceramic Society (CroCerS), the European Ceramic Society (ECerS), and the Croatian Society for Materials and Tribology (HDMT).

POPIS OBJAVLJENIH RADOVA

Radovi u časopisima

1. Vukšić, Milan; Žmak, Irena; Ćurković, Lidija; Kocjan, Andraž. Spark plasma sintering of dense alumina ceramics from industrial waste scraps // Open Ceramics, 5 (2021), 100076, 7., doi:10.1016/j.oceram.2021.100076 (međunarodna recenzija, članak, znanstveni)
2. Vukšić, Milan; Žmak, Irena; Ćurković, Lidija; Ćorić, Danko; Jenuš, Petra; Kocjan, Andraž. Evaluating recycling potential of waste alumina powder for ceramics production using response surface methodology // Journal of Materials Research and Technology, 11 (2021), 866-874., doi:10.1016/j.jmrt.2021.01.064 (međunarodna recenzija, članak, znanstveni)
3. Ćurković, Lidija; Veseli, Rea; Gabelica, Ivana; Žmak, Irena; Ropuš, Ivana; Vukšić, Milan. Microwave assisted materials sintering technique – a review // Transactions of FAMENA, 45(1) (2021) 1-16., <https://doi.org/10.21278/TOF.451021220> (međunarodna recenzija, članak, znanstveni)
4. Vukšić, Milan; Ljubek, Mihaela; Žmak, Irena; Ćurković, Lidija. Hybrid microwave sintering of alumina ceramics which contain waste alumina // Nanomaterials Science & Engineering, 2 (2020), 4; 154-161., doi:10.34624/nmse.v2i4.21069 (međunarodna recenzija, članak, znanstveni)
5. Vukšić, Milan; Žmak, Irena; Ćurković, Lidija; Ćorić, Danko. Effect of Additives on Stability of Alumina—Waste Alumina Suspension for Slip Casting: Optimization Using Box – Behnken Design // Materials, 12 (2019), 11; 1738, 16., doi:10.3390/ma12111738 (međunarodna recenzija, članak, znanstveni)

Radovi u zbornicima skupova

1. Krželj, Filipa; Žmak, Irena; Vukšić, Milan; Ćurković, Lidija. Rheological properties of water-based alumina suspensions in recycling waste alumina powder // 19th international foundrymen conference, Humans - Valuable Resource for Foundry Industry Development / Dolić, Natalija ; Zovko Brodarac, Zdenka ; Brajčinović, Sandra (ur.). Split: University of Zagreb, Faculty of Metallurgy, 2021. str. 383-390. (poster, međunarodna recenzija, cjeloviti rad (in extenso), znanstveni)
2. Sponsel, Paul; Žmak, Irena; Vukšić, Milan. The characteristics and environmental aspects of magnesium thixomolding versus die casting process // Proceedings book -

18th International foundrymen conference - Coexistence of material science and sustainable technology in economic growth / Dolić, Natalija ; Zovko Brodarac, Zdenka ; Begić Hadžipašić, Anita (ur.). Sisak: University of Zagreb, Faculty of Metallurgy, Aleja narodnih heroja 3, Sisak, Croatia, 2019. str. 349-362. (poster, međunarodna recenzija, cjeloviti rad (in extenso), znanstveni)

3. Vukšić, Milan; Žmak, Irena; Ćurković, Lidija. Composition optimization of alumina suspensions which contain waste alumina powder // Annals of DAAAM and Proceedings of the International DAAAM Symposium / Katalinic, Branko (ur.). Vienna, Austria: DAAAM International, 2018. str. 1019-1025. (predavanje, međunarodna recenzija, cjeloviti rad (in extenso), znanstveni)
4. Vukšić, Milan; Žmak, Irena. The influence of Tiron on the arheological properties of alumina suspensions which contain waste alumina powder // Proceedings Book 17th International Foundrymen Conference / Dolić, Natalija ; Zovko Brodarac, Zdenka ; Begić Hadžipašić, Anita (ur.). Sisak: University of Zagreb, Faculty of Metallurgy, 2018. str. 201-209. (predavanje, međunarodna recenzija, cjeloviti rad (in extenso), znanstveni)
5. Markić, Marinko; Vukšić, Milan; Cvetnić, Matija; Beslić, Mile; Majnarić, Branko; Rozman, Tomislav; Sipos, Laszlo. Uklanjanje pijeska iz vode izvorišta Stražemanka – istraživanja pilot postrojenjima // Hrvatska grupacija vodovoda i kanalizacija aktualna problematika u vodoopskrbi i odvodnji / Jukić, Ivan (ur.). Vodice: HGVI, 2017. str. 1-7. (predavanje, međunarodna recenzija, cjeloviti rad (in extenso), stručni)

Sažeci sa skupova

1. Vukšić, Milan; Žmak, Irena; Ćurković, Lidija. Two-step sintering of alumina with the addition of waste alumina powder // 4th International Conference on Nanomaterials Science and Mechanical Engineering / Bdikin, Igor ; Gonçalves, Gil Alberto Batista ; Simões, Raul (ur.). University of Aveiro: UA Editora - Universidade de Aveiro, 2021. str. 84-84. (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)
2. Vukšić, Milan; Kocjan, Andraž; Žmak, Irena; Ćurković, Lidija. Spark plasma sintering of alumina ceramics with addition of waste alumina powder // 3rd International Conference on Nanomaterials Science and Mechanical Engineering / Bdikin, Igor ; Simões, Raul (ur.). Aveiro: UA Editora - Universidade de Aveiro, 2020. str. 89-89. (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)
3. Vukšić, Milan; Žmak, Irena; Ćurković, Lidija. Influence of the Addition of Waste Alumina Powder on Mechanical Properties of Alumina Ceramics // Programme and

Book of Abstracts of The 13th Conference for Young Scientists in Ceramics (CYSC-2019) / Srđić, Vladimir (ur.). Novi Sad, 2019. str. 42-42. (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)

4. Vukšić, Milan; Žmak, Irena; Ćurković, Lidija. Comparison of Conventional and Unconventional Sintering of Alumina Ceramics Containing Waste Alumina Powder Obtained by Slip Casting // Abstract book of the XVI European Ceramic Society Conference. Torino, Italija, 2019. str. 703-703. (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)
5. Vukšić, Milan; Žmak, Irena; Ćurković, Lidija; Kocjan, Andraž; Jenuš, Petra. Stability determination of concentrated alumina suspensions which contain waste alumina powder // Book of Abstracts 26th Croatian Meeting of Chemists and Chemical Engineers with international participation 4th Symposium Vladimir Prelog / Galić, Nives; Rogošić, Marko (ur.). Zagreb: Croatian Society of Chemical Engineers, 2019. str. 201-201. (poster, međunarodna recenzija, sažetak, ostalo)
6. Sigurnjak, Marija; Vukšić, Milan; Margeta, Dunja. Oksidacijska desulfurizacija modelnog dizelskog goriva uz primjenu ultrazvuka // X. Susret mladih kemijskih inženjera: Knjiga sažetaka- Book of Abstracts / Findrik Blažević, Zvezdana; Sudar, Martina; Šalić, Anita; Vrsalović Presečki, Ana; Vrsaljko Domagoj (ur.). Zagreb: Grafoprojekt d.o.o., Virovitica, 2014. str. 235-235. (poster, sažetak, znanstveni)

Ostali radovi-elaborati

1. Sipos, Laszlo; Bolanča, Tomislav; Markić, Marinko; Cvetnić, Matija; Vukšić, Milan; Prevarić, Viktorija; Furač, Dora; Tolić, Ana; Sklepić Vukadinović, Sanja. Istraživanja primjenom pilot postrojenja s ciljem unapređenja postupka prerade vode na postrojenju za preradu vode Vodoopskrbe Kupa d.o.o., 2018. (elaborat).
2. Sipos, Laszlo; Markić, Marinko; Cvetnić, Matija; Vukšić, Milan; Kučić, Dajana; Petrović, Miroslava. Ispitivanja kemijskog, biokemijskog i hidrauličkog opterećenja otpadnih voda grada Slunja, 2017. (elaborat).
3. Sipos, Laszlo; Markić, Marinko; Vukšić, Milan; Cvetnić, Matija. Ispitivanje postupka prerade vode pilot postrojenjem i izrada tehnološkog projekta pripreme vode za piće vodocrpilišta u Garešnici, 2016. (elaborat).
4. Sipos, Laszlo; Markić, Marinko; Kopčić, Nina; Vukšić, Milan. Uklanjanje klorida iz otpadnih voda pogona Plive u Savskom Marofu, 2016. (elaborat).