

UNIVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Adela D. Egelja

**UTICAJ MIKROSTRUKTURE NA
MEHANIČKE OSOBINE KOMPOZITNE
KERAMIKE $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$**

doktorska disertacija

Beograd, 2018

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Adela D. Egelja

**EFFECT OF MICROSTRUCTURE ON
MECHANICAL PROPERTIES OF
 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ COMPOSITE CERAMICS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2018

MENTORI:

dr Ivana Stojković Simatović, docent

Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu

dr Dušan Bučevac, viši naučni saradnik

Laboratorija za materijale, INN ‘‘Vinča’’

ČLANOVI KOMISIJE:

dr Radmila Hercigonja, vanredni profesor u penziji

Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu

dr Biljana Šljukić Paunković, vanredni profesor

Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu

dr Marija Stojmenović, naučni saradnik

Laboratorija za materijale, INN ‘‘Vinča’’

Doktorska disertacija urađena je u Laboratoriji za materijale, Instituta za nuklearne nauke Vinča u okviru projektabr. 45012, integralnih i interdisciplinarnih istraživanja pod nazivom: "Sinteza, procesiranje i karakterizacija nanostrukturnih materijala za primenu u oblasti energije, mehaničkog inženjerstva, zaštite životne sredine i biomedicine", finansiranog od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

Ovom prilikom bih se zahvalila svim kolegama i koleginicama koji su na posredan i neposredan način učestvovali u izradi ove doktorske disertacije.

Prvo bih se zahvalila svom mentoru dr Dušanu Bučevcu, višem naučnom saradniku Laboratorije za materijale INN Vinča, na velikoj stručnoj pomoći, savetima i sugestijama kao i dr Ivani Stojković Simatović docentu Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu na korisnim savetima, sugestijama i podršci tokom izrade ove disertacije. Zahvalnicu dugujem i dr Mariji Stojmenović, naučnom saradniku Laboratorije za materijale INN Vinča, kako na pomoći u tumačenju rezultata i diskusiji tako i na savetima i sugestijama.

Zahvalnost takođe dugujem dr Željku Radovanoviću, iz Inovacionog centra Tehnološko-Metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu kao i svim kolegama iz drugih institucija koji su izvršili pojedina merenja ove doktorske disertacije.

Posebnu zahvalnost bih uputila mojim dragim koleginicama dr Ljiljani Kljajević, dr Snežani Nenadović i doktorandu Svetlani Ilić, iz Laboratorije za materijale INN Vinča, kao i dr Aleksandri Šaponjić i dr Maji Kokunešoski iz Laboratorije za fizičku hemiju INN Vinča na savetima, sugestijama, podršci i velikoj pomoći u izradi disertacije.

Neizmernu zahvalnost dugujem mojoj porodici, deci Luni i Olegu i suprugu Igoru na podršci i strpljenju.

”Hvala vam što ste deo mog života, bez vas ovo ne bi imalo smisla.”

Adela Egelja

UTICAJ MIKROSTRUKTURE NA MEHANIČKE OSOBINE KOMPOZITNE KERAMIKE $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

REZIME

U okviru ove doktorske disertacije proučene su dve metode dobijanja $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ kompozita i ispitivanje uticaj mikrostrukture na osobine dobijene kompozitne keramike. Ispitivanja su obuhvatila metode sinteze Itrijum (Yttrium) Aluminijum Garnieta (YAG) hemijske formule $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ kao i njegove inkorporacije u alumina (Al_2O_3) matricu u cilju dobijanja kako poroznog tako i gustog kompozita sa poboljšanim osobinama u odnosu na čistu aluminu.

U slučaju prve metode, tj. dobijanja visoko poroznog $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ kompozita, tehnika sastojala od infiltracije poroznih, sinterovanih, Al_2O_3 matrica sa vodenim rastvorom aluminijum nitrata i itrijum nitrata. U zavisnosti od poroznosti Al_2O_3 matrica koja se kretala od 26 do 50%, koncentracije YAG i variranja temperature sinterovanja u opsegu od 1100 °C do 1500 °C dobijeni su $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ kompoziti različitog sastava i osobina.

Metodom infiltracije dobijen je porozni $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ kompozitni materijal sa zapreminskim udelom YAG faze koji se kretao od 4% u uzorku sinterovanom na 1500 °C do 15% u uzorku sinterovanom na 1100 °C. Najveća poroznost od 40% ostvarena je kod kompozita sinterovanog na 1100 °C, a najmanja poroznost od 20% kod kompozita sinterovanog na 1500 °C. Vrednost specifične površine se smanjila sa povećanjem temperature sinterovanja od 6 m²/g u kompozitu sinterovanom na 1100 °C do oko 1 m²/g u kompozitu sinterovanom na 1500 °C.

Druga metoda sinteze kojom je dobijen gust $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ kompozit sastojala se prvo od dobijanja YAG prekursora iz vodenog rastvora nitrata pomoću glicin-nitratne reakcije. Kalcinacijom YAG prekursora na 950 °C dobijen je prah polikristalnog YAG koji je pomešan sa komercijalnim prahom alumine u različitim zapreminskim odnosima, od 6 do 30 vol% YAG. Ispresci dobijeni mehaničkim presovanjem

kompozitnih prahova su sinterovani na temperaturi od 1540 °C do 1620 °C u trajanju od 2 do 10 sati.

Najveća vrednost električne provodljivosti od $2.22 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ izmerena je u kompozitu sa 21 vol% YAG sinterovanom 6 h na 1550 °C. Dobijena vrednost je značajno veća od izmerene električne provodljivosti čiste alumine koja je iznosila $6.72 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Optimalni uslovi sinterovanja pod kojima se dobijaju uzorci najveće gustine su temperatura od 1600 °C i vreme sinterovanja od 4h. Dodatak YAG faze povećava tvrdoću kompozita koja dostiže maksimum od ~ 15 GPa u uzorcima sa 12 i 18 vol% YAG, što je značajno veće od izmerene tvrdoće alumine od ~ 12,5 GPa. Žilavost kompozita opada sa udelom YAG faze usled smanjenja defleksije pukotine na malim Al_2O_3 zrnima. Smanjenje žilavosti ne utiče na smanjenje savojne čvrstoće. Čvrstoća uzoraka sa 12-18 vol% YAG gotovo je jednaka čvrstoći Al_2O_3 dok je čvrstoća uzorka sa 24 vol% YAG čak veća od čvrstoće čistog Al_2O_3 .

Ključne reči: keramički kompoziti, alumina, YAG, sinterovanje, mikrostruktura, mehaničke osobine

Naučna oblast: Fizička hemija

Uža naučna oblast: Fizička hemija materijala

UDK broj:

EFFECT OF MICROSTRUCTURE ON MECHANICAL PROPERTIES OF Al₂O₃-Y₃Al₅O₁₂ COMPOSITE CERAMICS

ABSTRACT

Within this doctoral dissertation, two methods of obtaining Al₂O₃-Y₃Al₅O₁₂ composite were studied as well as the effects of the microstructure on the properties of the obtained composite ceramics. The study included the methods of synthesis of Yttrium Aluminium Garnet (YAG) with chemical formula Y₃Al₅O₁₂ as well as its incorporation into alumina (Al₂O₃) matrix in order to obtain both porous and dense composites with improved properties relatively to pure alumina.

The porous Al₂O₃-YAG composite was obtained by sintering of porous Al₂O₃ preforms infiltrated with water solution of aluminium nitrate and yttrium nitrate. Alumina preforms with porosity varying from 26 to 50% were obtained after sintering at temperature ranging from 1100 to 1500 °C. Sintering of the infiltrated Al₂O₃ preforms led to the formation of YAG particles due to reaction between Y₂O₃ and Al₂O₃ at high temperature. It was found that the variation of porosity of alumina preforms and sintering temperature is an effective way to fabricate Al₂O₃-YAG composite with an unusual combination of properties.

Infiltration method was successfully employed to fabricate porous Al₂O₃-YAG composite with a volume fraction of YAG varying from 4% in sample sintered at 1500 °C to 15% in sample sintered at 1100 °C. The highest porosity of 40% was achieved in composite sintered at 1100 °C whereas the minimum porosity of 20% was measured in composite sintered at 1500 °C. The specific surface was reduced by increasing the sintering temperature from 6 m²/g in composite sintered at 1100 °C to about 1 m²/g in composites sintered at 1500 °C.

YAG precursor in the form of powder was successfully produced by glycine-nitrate combustion reaction. The YAG precursor was calcined at 950 °C in order to obtain polycrystalline YAG powder which was subsequently mixed with commercial alumina powder in different volume ratios ranging from 6 to 30 vol% YAG. After

powder compaction, the obtained compacts were sintered at a temperature ranging from 1540 °C to 1620 °C. Sintering time was varied from 2 to 10 hours.

The highest electrical conductivity of $2.22 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ was measured in composite with 21 vol% YAG sintered for 6 hours at 1550 °C. The obtained value was significantly higher than the measured electrical conductivity of alumina, which was $6.72 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. The optimum sintering conditions for fabrication of samples with the highest density were sintering temperature of 1600 °C and the sintering time of 4h. The addition of the YAG phase increased the hardness of composite. The maximum hardness value of ~ 15 GPa was measured in samples with 12 and 18 vol% YAG. The achieved hardness was significantly higher than the measured hardness of alumina of ~ 12.5 GPa. Fracture toughness of the composite decreased with the amount of YAG phase due to the reduced contribution of small Al_2O_3 grains to toughening by crack deflection. The reduction in toughness did not cause the reduction of fracture strength. The strength of the composite with 12-18 vol% YAG was almost equal to that of Al_2O_3 , while the strength of the sample with 24 vol% YAG was even higher than that of pure Al_2O_3 .

Key words: ceramic composites, alumina, YAG, sintering, microstructure, mechanical properties

Scientific field: Physical chemistry

Scientific discipline: Physical chemistry of materials

UDK number:

SADRŽAJ

1. UVOD	1
1.1. Al ₂ O ₃ keramika	1
1.1.1. Osobine i primena	1
1.1.2. Sinteza i kristalna struktura Al ₂ O ₃	2
1.1.3. Mikrostruktura Al ₂ O ₃ keramike	4
1.2. Y ₃ Al ₅ O ₁₂ (YAG) keramika	6
1.2.1. Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃ fazni sistem	6
1.2.2. Kristalna struktura YAG	7
1.2.3. Osobine i primena YAG	9
1.2.4. Električne osobine YAG keramike	9
1.2.5. Sinteza YAG praha glicin-nitratnom metodom	11
1.3. Dobijanje keramičkih materijala	12
1.3.1. Keramički prahovi	13
1.3.2. Mehaničke metode pripreme praha	14
1.3.3. Dobijanje kompakta praha	15
1.3.4. Sinterovanje	17
1.4. Kompoziti sa keramičkom matricom	27
1.4.1. Kompoziti sa poroznom keramičkom matricom	29
1.5. Al ₂ O ₃ -YAG kompozit	30
1.5.1. Priprema Al ₂ O ₃ -YAG kompozita	31
1.6. Mehaničke osobine Al ₂ O ₃ keramike	32
1.6.1. Tvrdoća	32
1.6.2. Žilavost	32
1.6.3. Čvrstoća	34
1.6.4. Jungov modul elastičnosti	36
2. CILJ RADA	38
3. EKSPERIMENTALNI DEO	40
3.1. Uslovi sinterovanja	40

3.2. Polazni materijal	42
3.3. Dobijanje poroznog Al ₂ O ₃ -YAG kompozita metodom infiltracije	42
3.4. Dobijanje gustog Al ₂ O ₃ -YAG kompozita metodom mehaničkog mešanja prahova	44
3.4.1. Sinteza YAG praha glicin-nitratnom metodom	44
3.4.2. Priprema uzoraka	44
3.5. Metode karakterizacije	47
3.5.1. Određivanje gustine	47
3.5.2. Porozimetrija	47
3.5.3. Rendgen strukturna analiza	48
3.5.4. Ultrazvučna metoda	50
3.5.5. Analiza mikrostrukture	51
3.5.6. Metoda elektrohemijske impendansne spektroskopije	52
3.5.7. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom	53
3.5.8. Čvrstoća	54
3.5.8.1. Uniaksijalni kompresioni test	54
3.5.8.2. Čvrstoća pri savijanju u četiri tačke (savojna čvrstoća)	56
3.5.9. Tvrdća	57
3.5.10. Žilavost	58
4. REZULTATI I DISKUSIJA	60
4.1. Porozna Al ₂ O ₃ -YAG kompozitna keramika	60
4.1.1. Fazni sastav	60
4.1.2. Gustina i poroznost	65
4.1.3. Jungov modul elastičnosti i kompresiona čvrstoća	71
4.1.4. Mikrostruktura poroznog kompozita	74
4.2. Umereno gusta Al ₂ O ₃ -YAG kompozitna keramika	78
4.2.1. Fazni sastav	79
4.2.2. Gustina	86
4.2.3. Mikrostruktura	87
4.2.4. Električna provodljivost	92

4.2.5. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom	96
4.3. Visoko gusta Al ₂ O ₃ -YAG kompozitna keramika	100
4.3.2. Gustina	100
4.3.2. Mikrostruktura	105
4.3.3. Tvrdoća	114
4.3.4. Žilavost	117
5. ZAKLJUČAK	126
6. LITERATURA	128

1. UVOD

Proizvodnja keramike je jedna od najstarijih tehnologija, a sama reč keramika potiče od grčke reči "keramos" što znači pečena odnosno spaljena glina ili grnčarija. Prema savremenoj klasifikaciji, keramika dobijena od glina se naziva tradicionalna keramika i predstavlja manju grupu u okviru keramičkih materijala. Tehnološki bitnija i veća grupa je označena kao tehnička, napredna ili savremena keramika. Tehnička keramika se uglavnom dobija od komercijalnih prahova i poseduje osobine koje su znatno bolje od osobina tradicionalne keramike. Jedna od osnovnih podela tehničke keramike je podela na oksidnu i neoksidnu keramiku. Tipični predstavnici neoksidne keramike su karbidi, nitridi i boridipoput SiC, Si₃N₄ i TiB₂, dok su najčešće korišćeni predstavnici oksidne keramike titanati, silikati, alumosilikati, spineli, garneti kao i oksidi poput TiO₂, MgO, ZrO₂ and Al₂O₃ [1-4]. Od posebne važnosti je Al₂O₃ (alumina) jer je to najtvrdža oksidna keramika sa veoma dobrom stabilnošću na visokim temperaturama.

1.1. Al₂O₃ keramika

Al₂O₃ (alumina) je nezamenljiva strukturna keramika u uslovima gde je materijal izložen visokoj temperaturi u prisustvu vazduha. Strukturna keramika je označena kao materijal koji se koristi za izradu komponenti (strukture) mašina, uređaja i postrojenja. Ove komponente su veoma često izložene opterećenju i stoga moraju imati poboljšane mehaničke osobine kao što su tvrdoća, čvrstoća i žilavost. S druge strane, kod funkcionalne keramike, kao što je elektrokemika i optička keramika, mehaničke osobine uglavnom nisu od presudnog značaja. Prevažodno je bitno postići zadovoljavajuće vrednosti mehaničkih osobina koje bi omogućile nesmetanu obradu, rukovanje i ispitivanje keramičkih komponenti.

1.1.1. Osobine i primena

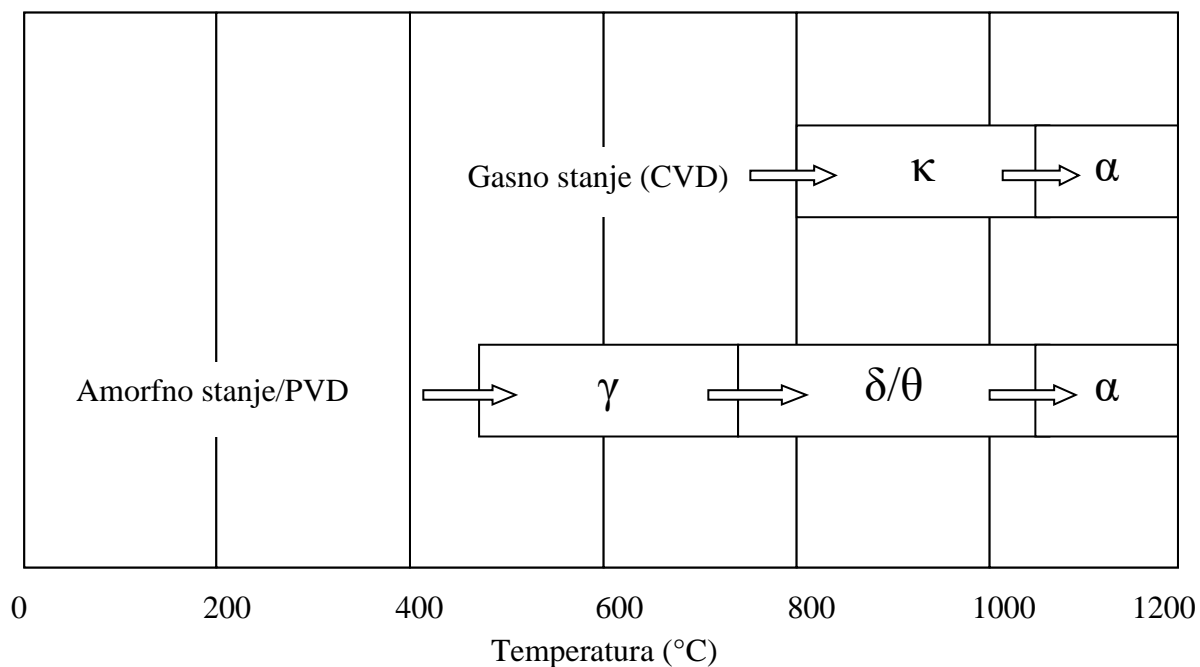
Alumina se ubraja u grupu oksidnih keramičkih materijala i poseduje osobine kao što su visoka savojna čvrstoća (~400 MPa) i tvrdoća (~17GPa), odlična stabilnost na

visokim temperaturama ($T_{\text{topljenja}} = 2054^{\circ}\text{C}$) [1], izrazito dobra otpornost prema habanju, koroziji i delovanju agresivne okoline [5-7]. Žilavost je relativno niska, što je tipično za keramičke materijale, i iznosi oko $4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Zbog navedenih svojstava, alumina se veoma često koristi kao strukturni materijal u uslovima gde je materijal izložen habanju, visokoj temperaturi i delovanju korozivnih materija. Najbolji primeri primene alumine su proizvodnja zaptivnih prstenova, dizni, duvnica, mlaznica, kugli ventila, tiglova, filtera za filtraciju istopljenih metala i vrelih gasova, usnika ekstrudera, itd. Kao najtvrdža oksidna keramika, alumina se intenzivno koristi za balističku zaštitu, kako personalnu tako i zaštitu oklopnih vozila. Alumina je takođe dobar električni izolator i provodnik toplote što je čini jako zastupljenom u industriji elektroizolacionih materijala [7, 8]. Pored doista široke primene bilo bi važno još pomenuti primenu alumine u implantologiji koja se zasniva na potpunoj biokompatibilnosti alumine [8].

1.1.2. Sinteza i kristalna struktura Al_2O_3

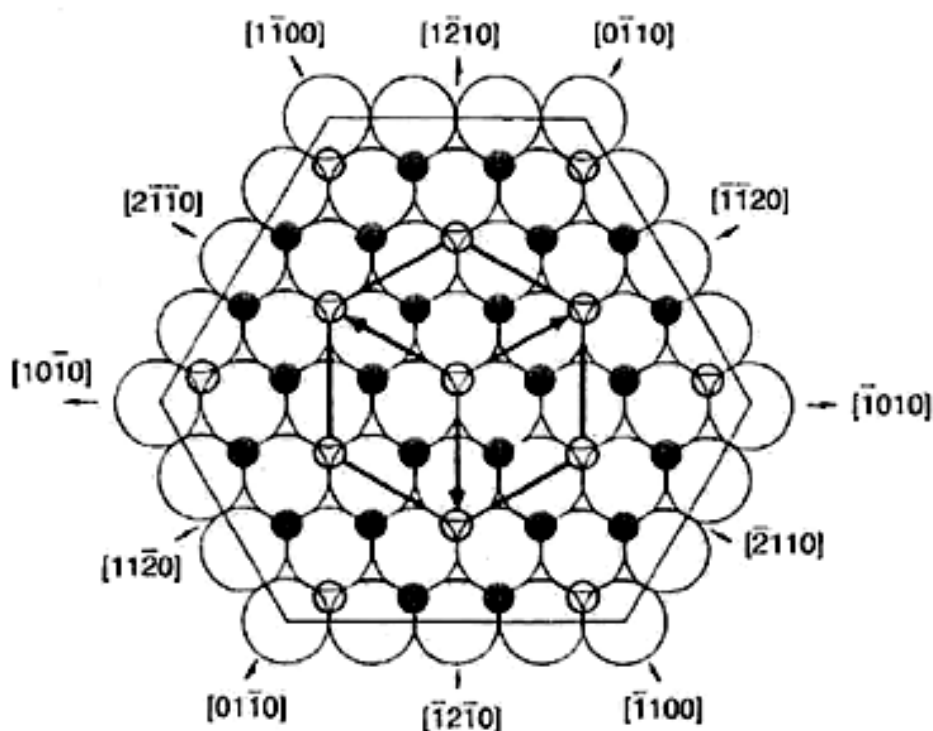
Alumina prah se veoma lako može dobiti zagrevanjem aluminijumskih jedinjenja kao što su aluminijum nitrat, hlorid ili aluminijum hidroksid u prisustvu kiseonika. Sinteza se zasniva na velikom afinitetu aluminijuma prema kiseoniku. Međutim, na tržištu se može naći velika ponuda komercijalnih alumina prahova zadovoljavajuće čistoće, male veličine čestice ($< 1 \mu\text{m}$) i relativno niske cene. Stoga je vroma često najekonomičnija opcija kupiti komercijalni prah. Glavni način za dobijanje komercijalnog alumina praha je Bajerov postupak koji se zasniva na tretiranju rude boksita natrijum hidroksidom (NaOH) [9]. Velike količine aluminijuma koje su prisutne u boksitu u obliku hidroksida se ekstrahuju pomoću NaOH u formi natrijum aluminata (NaAlO_2) koji se zatim taloži iz rastvora kao $\text{Al}(\text{OH})_3$ usled prodivavanja rastvora sa CO_2 . Na kraju procesa $\text{Al}(\text{OH})_3$ se prevodi u aluminu zagrevanjem na preko 1000°C .

Kristalne modifikacije alumine su označene kao α -, γ -, θ - Al_2O_3 [10]. U prirodi alumina se javlja u najstabilnijem obliku tj. α - Al_2O_3 modifikaciji poznatijoj kao korund. Osobine α - Al_2O_3 se razlikuju od osobina drugih faza alumine što daje svim kristalnim fazama široki spektar primene. α - Al_2O_3 se formira na preko 1100°C , a na određenim temperaturama γ - i θ - Al_2O_3 se transformišu u α - Al_2O_3 kao što je prikazano na slici 1.1.



Slika 1.1. Kristalne faze alumine α -, γ -, θ - Al_2O_3 i etape transformacije na različitim temperaturama [10].

Kao što se vidi sa slike 1.1, θ - Al_2O_3 nije stabilna faza i transformiše se u α - Al_2O_3 na 1050 °C. Energija provodne trake je 7.2 eV što čini ovu fazu izolatorom sa visokom jonskom provodljivošću. γ - Al_2O_3 je takođe nestabilna faza koja na 700-800 °C prelazi u θ - Al_2O_3 . Ova faza alumine ima primenu kao katalizator ili kao nosač katalizatora zbog velike specifične površine jedinične ćelije i niske površinske energije. Ova kristalna modifikacija nema primenu na visokim temperaturama jer se na istim transformiše u α - Al_2O_3 . Struktura α - Al_2O_3 , odnosno korunda pripada romboedarskom sistemu, prostorne grupe $\bar{R} \bar{3}c$, sa parametrima rešetke na sobnoj temperaturi, $a=0.4759$ nm, $c=1.299$ nm i $Z=6$. U jediničnoj ćeliji anjoni kiseonika (O^{2-}) su heksagonalno gusto pakovani (engl. hexagonal close packing – hcp) sa rasporedom A-B-A-B, a dve trećine oktaedarskih intersticija/šupljina su okupirane od strane Al^{3+} katjona sa rasporedom a-b-c-a-b-c. Na slici 1.2 prikazana je bazalna ravan i raspored slojeva anjona kiseonika i katjona aluminijuma.



Slika 1.2. Prikaz rasporeda katjona i anjona u bazalnoj ravni kod α - Al_2O_3 . Velike bele sfere predstavljaju sloj anjona kiseonika dok male crne predstavljaju položaj katjona aluminijuma. Male bele sfere predstavljaju oktaedarske vakancije [10].

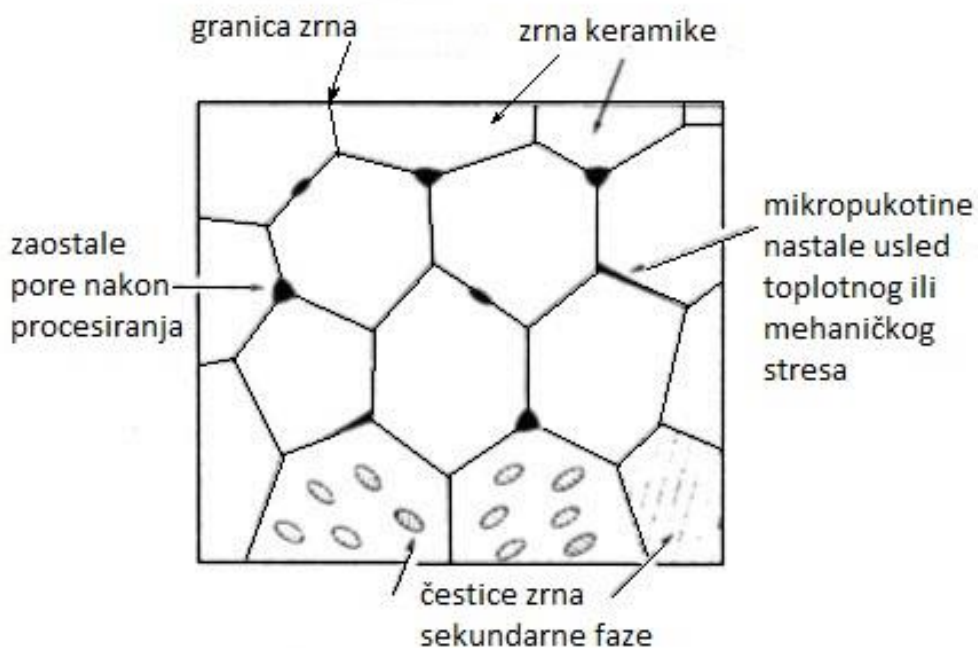
Celokupni raspored anjona i katjona je oblika A-a-B-b-A-c-B-a-A-b-B-c. Jonski radius jona aluminijuma je 0.053 nm, a kiseonika 0.138 nm. Dve trećine veze u alumini je jonskog, a preostala jedna trećina je kovalentnog karaktera [10].

1.2.6. Mikrostruktura Al_2O_3 keramike

Mikrostruktura sinterovane alumine definisana je oblikom i veličinom zrna, granicama zrna, prisustvom odnosno raspodelom pora, mikropukotina i sekundarnih faza (slika 1.3). Veličina zrna je bitna karakteristika svake keramike jer direktno utiče na dužinu granice zrna preko koje se odigravaju razni procesi kao što su difuzija, nukleacija nove faze, deformacija, korozija, itd. Pored toga veličina i morfologija zrna direktno utiču na aktivaciju mehanizama ojačavanja koji određuju mehaničke osobine materijala. Neke osobine materijala kao što je čvrstoća rastu sa smanjenjem veličine

zrna, neke opadaju kao što je često slučaj sa žilavošću a neke osobine kao što je tvrdoća se ne menjaju značajno sa veličinom zrna. Ove osobine u velikoj meri zavise i od broja i veličine defekata kao što su pukotine, dislokacije i pore koje negativno utiču na mehaničke osobine. Pore su najčešće locirane na granici zrna i poželjno je da su njihova veličina i broj u alumini za strukturnu primenu što manji. Za razliku od strukturne primene, postoje primene alumina keramike gde velika poroznost ima ključnu ulogu. Na primer, neophodno je da alumina koja se koristi u visokotemperaturnoj filtraciji, apsorpciji, gasnoj separaciji, katalizi i termičkoj izolaciji ima veliku anekada što je moguće veću poroznost [11- 13].

Još jedna od mikrostrukturnih karakteristika koja može imati i pozitivan i negativan efekat na osobine keramike je prisustvo sekundarnih faza [1-4]. Iz svega navedenog se može zaključiti da se različitim načinima proizvodnje menja mikrostruktura keramike što čini keramiku raznovrsnom i kompleksnom kako u pogledu osobina tako i u pogledu primene.



Slika 1.3. Mikrostrukturne karakteristike polikristalnog keramičkog materijala [3].

Alumina se veoma lako sinteruje zbog relativno visoke pokretljivosti Al^{3+} i O^{2-} jona na visokim temperaturama. Zbog navedenih svojstava alumina je našla široku primenu u industriji kao strukturni i kao funkcionalni materijal. Međutim, relativno niska žilavost i sklonost ka deformaciji na visokim temperaturama ograničavaju njenu primenu pa se njene osobine često poboljšavaju uvođenjem sekundarne faze, odnosno pravljenjem kompozita [1, 2, 10, 14].

Poslednjih nekoliko decenija mnoge istraživačke grupe se sve češće bave izučavanjem kompozita alumine sa $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ kao sekundarnom fazom [14, 15].

1.2. $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) keramika

$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ pripada garnet grupi oksida i često se naziva Itrijum (Yttrium) Aluminijum Garnet ili skraćeno YAG. Hemijska formula se može predstaviti kao $5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Y}_2\text{O}_3$ ukazujući da je YAG jedinjenje koje pripada Al_2O_3 - Y_2O_3 faznom sistemu.

1.2.1. Al_2O_3 - Y_2O_3 fazni sistem

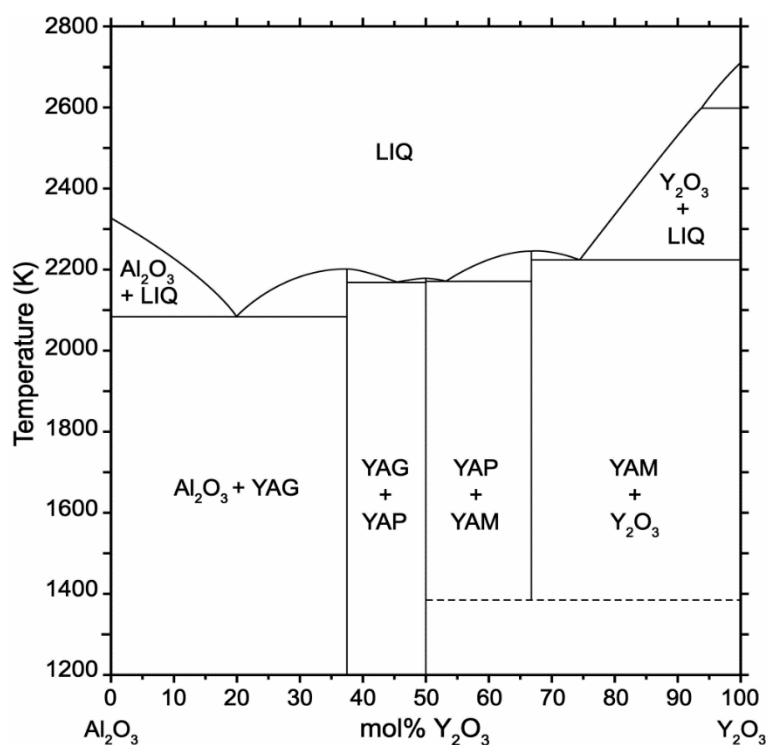
Kao što slika 1.4 pokazuje, u Al_2O_3 - Y_2O_3 pseudo-binarnom sistemu postoje tri ravnotežne faze: YAM ($\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$), YAP (YAlO_3) i YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) [16].

1) Itrijum aluminijum monoklinik (YAM), $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$, je jedinjenje monoklinične strukture i Y_2O_3 : Al_2O_3 odnosa 2:1. YAM je takođe kongruentno jedinjenje pri topljenju. Monokristal YAM intenzivno puca pri hlađenju do 1000 °C zbog nestabilnosti i polimorfne transformacije [18].

2) Itrijum aluminijum perovskit (YAP), YAlO_3 , je jedinjenje ortorombične, iskrivljene perovskitne strukture i Y_2O_3 : Al_2O_3 odnosa 1:1. Takođe, tokom procesa često se susreće i metastabilni heksagonalni polimorfni oblik YAlO_3 (YAH). Toropov i saradnici [19] su predložili da je YAP metastabilno jedinjenje čija je tačka topljenja 1870 °C ali da se usled ograničene stabilnosti razlaže na YAG i YAM na 1835 °C. Mizuno i Noguche su pokazali da je YAP kongruentno jedinjenje i pri topljenju ali da je nestabilno ispod 1600 °C [15, 18]. Abell i saradnici [20] su na osnovu XRD studije

objasnili da je YAP metastabilan i da se na oko 1300 °C razlaže na YAG i neidentifikovanu fazu koja je van Al_2O_3 - Y_2O_3 ose, a ne na YAG i YAM kao što se ranije tvrdilo.

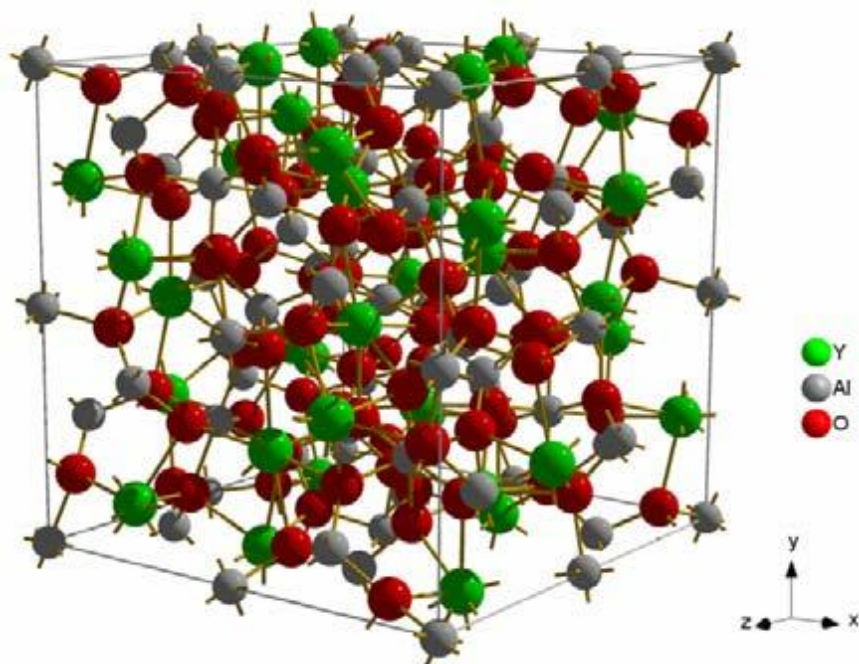
3) Itrijum aluminijum garnet (YAG), $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, je jedinjenje kubne garnet strukture i Y_2O_3 : Al_2O_3 odnosa 3:5 (Slika 1.5). YAG predstavlja najstabilniju fazu sa tačkom topljenja od 1970 °C [15, 18].



Slika 1.4. Al_2O_3 - Y_2O_3 fazni dijagram izveden na osnovu termodinamičkih određivanja Fabrichnaya i saradnika [17].

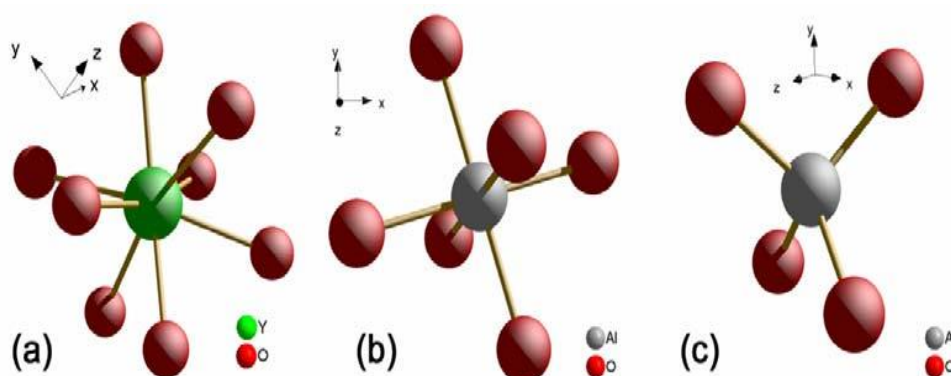
1.2.2. Kristalna struktura YAG

Itrijum aluminijum garnat (YAG) pripada garnet grupi oksida, prostorne grupe Ia3d [21], bazno centrirane kubne strukture sa 160 atoma u ćeliji (80 atoma u primitivnoj ćeliji) [22, 23]. Struktura se može predstaviti kao spojeni oktaedri, tetraedri i dodekaedri koji dele atome kiseonika pozicionirane na ćoškovima ćelija (slika 1.5).



Slika 1.5. Shematski prikaz $Y_3Al_5O_{12}$ strukture [22].

Na slici 1.6 prikazane su koordinacije Y i Al katjona u odnosu na atome kiseonika. Itrijumovi atomi zauzimaju 24 mesta u dodekaedarnoj koordinaciji sa osam atoma kiseonika i D_2 tačkastoj simetriji, atomi aluminijuma zauzimaju 16 mesta, sa oktaedarnom kordinacijom i simetrijom C_{3i} i 24 mesta sa tetraedarskom tačkom simetrije S_4 , a atomi kiseonika zauzimaju 96 mesta.



Slika 1. 6. Katjonska koordinacija u YAG ($Y_3Al_5O_{12}$): a) Y dodekaedarska koordinacija, b) Al-1 oktaedarska koordinacija i c) Al-2 tetraedarska koordinacija [22].

1.2.3. Osobine i primena YAG

YAG je keramički materijal koji u poslednje vreme ima sve širu primenu. Mogu se izdvojiti dve najznačajnije oblasti. Na prvom mestu YAG se koristi kao strukturni materijal zahvaljujući odličnoj otpornosti na deformaciju na visokim temperaturama odnosno puzanje. Iako ima nešto nižu temperaturu topljenja (1970 °C) od alumine otpornost YAG na puzanje je bolja od otpornosti alumine [24]. Ustvari, YAG je oksidna keramika sa najboljom otpornošću na puzanje. Čvrstoća YAG keramike je oko 200 MPa [25], dok žilavost iznosi svega 2 MPa·m^{1/2} [26]. Potpuno gust YAG je transparentan i koristi se u proizvodnji transparentne balističke zaštite [27]. Druga, veoma bitna primena YAG, se odnosi na optičku, odnosno, lasersku industriju. Kristal YAG dopiran katjonima retkih zemalja kao što je Nd (YAG:Nd³⁺) ima široku primenu u proizvodnji lasera, u ovom slučaju Nd:YAG lasera, koji emituje svetlost talasne dužine od 1064 nm [28]. YAG dopiran cerijumom (YAG:Ce³⁺) je nezamenljiv materijal u konverziji plave svetlosti u žutu što ima veoma važnu ulogu u proizvodnji osvetljenja baziranog na korišćenju ekonomičnih plavih dioda (LED) [22, 29]. Pored toga što pokazuje odličnu otpornosti na deformaciju na visokoj temperaturi YAG se pod određenim uslovima ponaša i kao električni provodnik [30-32]. Ova osobina je naročito izražena kod YAG dopiranog sa katjonima čije rastvaranje u kristalnoj rešetki YAG uzrokuje stvaranje vakancija ili viška elektrona kao odgovor sistema na postizanje električne neutralnosti [33].

1.2.3. Električne osobine YAG keramike

Novija istraživanja, kada su gorivne ćelije u pitanju, usmerena su na dobijanje čvrstih elektrolita čija je radna temperatura u opsegu od 500-700 °C (eng. Intermediate temperature solid oxide fuel cell: IT-SOFC) [34, 35]. Itrijumom stabilizovana cirkonija (YSZ), kao i čist i dopirani cerijum oksid (CeO₂) su do sada najčešće korišćeni čvrsti elektroliti za gorivne ćelije. Glavni nedostatak YSZ elektrolita je visoka radna temperatura, iznad 1000 °C [36], kao i visoka cena s obzirom da je potrebna velika količina cirkonije (ZrO₂). S druge strane, radna temperatura CeO₂ je znatno niža, ispod 700 °C, ali je ova vrsta elektrolita takođe skupa zbog visoke cene CeO₂ [34, 35].

Ispitivanje za potencijalnu upotrebu Al_2O_3 -YAG kompozita kao čvrstih oksida gorivnih ćelija (eng. solid oxide fuel cells -SOFCs) je bila jedna od tema ove doktorske disertacije. Na osnovu podataka iz literature [37] pretpostavlja se da bi mali kristaliti veoma sitnog YAG praha bili sinterabilniji sa Al_2O_3 česticama. Takođe, iz literature je poznato da se veće čestice sekundarne faze veoma lako pripoje, dok pojedinačne nanočestice pokazuju mali efekat pripajanja na druga zrna tako da mogu povećati gore pomenuti efekat samo ako ih ima u većem broju. Naime pojedinačne nanočestice su često „progutane” od strane rastućih zrna pa se tako nađu unutar većih zrna. Međutim ako se homogenizacija praha uradi dobro i ako sekundarne faze ima dovoljno, nanočestice tokom sinterovanja mogu da formiraju aglomerate koji se veoma efikasno pripoje duž granica zrna, formirajući na taj način provodnu putanju. Ova neprekidna putanja se sastoji od čestica sekundarne faze koje se dodiruju ili su odvojene malim prazninama [37, 38].

Zrna i granice zrna igraju bitnu ulogu kada su u pitanju transportne osobine materijala [38]. Naime, veliki broj atoma je smešten na samim granicama zrna ilisu na nekoliko atomskih slojeva udaljeni od granica [38-42]. Prema rezultatima iz literature [43, 44] dodatak provodne ili poluprovodne sekundarne faze u neprovodni sistem kao što je Al_2O_3 može bitno da utiče na provodljivost kompozita sa mikrostrukturom koja sadrži protočnu provodnu fazu (percolating conductive phase). Ovi zaključci takođe objašnjavaju i zavisnost provodljivosti i koncentracije od nasumično dispergovane sekundarne faze u neprovodnoj matrici. Na osnovu analize može se pretpostaviti/očekivati da električna provodljivost alumina-YAG kompozita zavisi od formiranja provodnog puta međusobno povezanih YAG čestica.

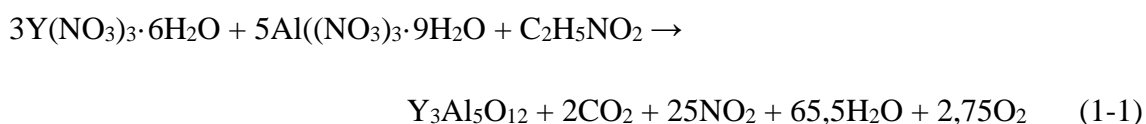
Provodljivost YAG je bila tema istraživanja više studija [45-49]. Istraživanja su između ostalog, obuhvatila električnu provodljivost nedopiranog YAG u funkciji temperature u oksidacionim uslovima, merenje jonskog prenosa i provodljivosti $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ i $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ [48], kao i merenje provodljivosti polikristalnog Ca^{2+} dopiranog YAG [49]. Dobijeni rezultati, u vidu energije potrebne da se joni aluminijuma ili kiseonika pokrenu, pokazuju da joni kiseonika u YAG rešetki imaju većumobilnostu odnosu na Al jone [45, 46]. Međutim u nekim studijama je ustanovljeno da su transportne osobine polikristalog YAG koji sadrži Al/O_3 inkluzije verovatno uslovljene prisustvom Al vakancija [49].

Da bi se odredio doprinos zrna i granica zrna provodljivosti sinterovane keramike uglavnom se koristi metod kompleksne impedance u formi Najkvistovih dijagrama (kompleksni impedansni dijagrami). Tipična Najkvistova kriva čvrstih materijala, kao negativna imaginarna komponenta impedance ($-Z_{imag}$) naspram realne komponente impedance (Z_{real}) sastoji se od tri polukruga visoke, srednje i niske frekvencije [37-40, 42]. Polukružnice visoke i srednje frekvencije se pripisuju zrnima i granicama zrna i mogu se predstaviti kao odgovor dva serijski vezana RC kola gde R označava otpornik a C kondenzator [37-40, 42]. Na osnovu toga, visoko frekventni polukrug može se pripisati paralelnoj vezi otpora kristalnih zrna (R_g) i geometrijskog kapaciteta (C_g) uzorka. Ako su impedance polukružnicavidno različite, tj. $R_g C_g \ll R_{gb} C_{gb}$, tada se vrednosti R_g i R_{gb} – otpor granice zrna (eng. grain boundary) mogu odvojeno očitati na presecima niskofrekventnog polukruga sa realnom osom. Geometrijski kapacitet se može izračunati iz jednačine $\omega_{max,g} = 1/R_g C_g$ gde je $\omega_{max,g}$ maksimum frekvencije visokofrekventne polukružnice. Niskofrekventna polukružnica može se pripisati otporu granice zrna (R_{gb}) u paralelnoj vezi sa međučestičnim kapacitetom (C_{gb}). Kao i u prethodnom slučaju međučestični kapacitet se može izračunati iz jednačine $\omega_{max,gb} = 1/R_{gb} C_{gb}$ gde je $\omega_{max,gb}$ maksimum frekvencije date polukružnice.

1.2.4. Sinteza YAG praha glicin-nitratnom metodom

Najjednostavniji način sinteze YAG praha je zagrevanje (kalcinacija) mešavine Al_2O_3 i Y_2O_3 [29]. U praksi, mešavina prahova se obično mehanički presuje a reakcija između Al_2O_3 i Y_2O_3 se odigrava tokom procesa sinterovanja. Glavni nedostatak ove metode je kontaminacija praha do koje dolazi usled mlevenja a koja potiče od habanja obloge mlina i kugli za mlevenje. Kontaminacija je naročito štetna kod sinteze optičke keramike jer veoma mali udeo nečistoće može potpuno degradirati osobine kao što je intenzitet luminescencije ili transparentnost. Stoga se YAG prahovi koji se koriste u proizvodnji optičke keramike uglavnom dobijaju iz vodenih rastvora aluminijumovih i itrijumovih jedinjenja kao što su nitrati, hloridi i acetati. Najčešće korišćene metode su metoda precipitacije [50], sol-gel [51] i glicin nitratna metoda [22]. Metode se razlikuju u načinu na koji se vodeni rastvor pretvara u YAG prah ili tačnije rečeno u prah YAG prekursora koji se naknadno kalciniše.

Glicin-nitratna metoda je najbrža i najjednostavnija metoda za dobijanje relativno velikih količina YAG praha. Ova metoda se često koristi upravo zbog njene jednostavnosti, ekonomičnosti i veoma sitnog praha kao krajnjeg produkta [22, 52, 53]. Naime, polazni materijali su hidrati aluminijum nitrata i itrijum nitrata i glicin koji imaju odličnu rastvorljivost u vodi. Za idealnu homogenizaciju jona aluminijuma i itrijuma čak nije neophodno ni mešanje. Sporim zagrevanjem rastvora dolazi do ključanja a samim tim i do strujanja rastvora koje obezbeđuje homogenizaciju polaznih materijala. Nakon isparavanja vode rastvor postaje viskoznan usled velike koncentracije glicina koji u jednom trenutku intenzivno sagoreva i oslobađa veliku količinu energije prema sledećoj jednačini:



Proces toplotne transformacije nitrata u okside detaljno je opisan u studijama sprovedenim od strane istraživačkih grupa koje su predvodili Pacewska [54] i Melnikov [55]. Oslobođena energija gotovo trenutno transformiše viskozni rastvor u pepeo u kome je zadržana idealna homogenost aluminijuma i itrijuma. Naknadnom kalcinacijom pepela na temperaturi iznad 800 °C se uklanjaju organska jedinjenja i dobija se veoma sitan prah YAG koji je pogodan za dobijanje gustog sinterovanog YAG.

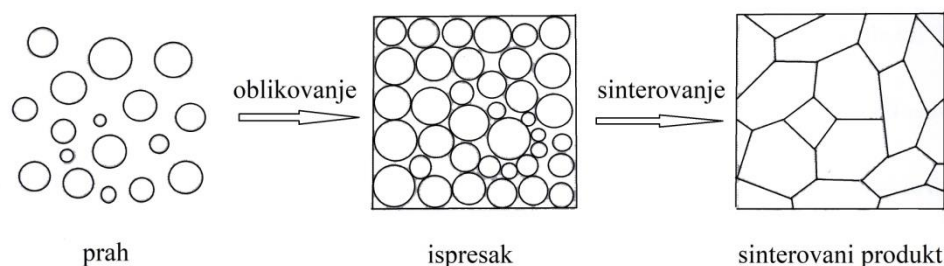
Brza transformacija vodenog rastvora nitrata u pepeo (YAG prekursor) je osnovna prednost u odnosu na precipitaciju i sol-gel metodu. Postupci precipitacije i geliranja vodenih rastvora obično traju veoma dugo. Dobijeni talozi odnosno gelovi se moraju ispirati što opet traje dugo, uključuje dosta fizičkog rada i nije praktično za dobijanje veće količine praha.

1.3. Dobijanje keramičkih materijala

Najekonomičniji i najčešće korišćen proces za dobijanje keramičkih materijala [56] se sastoji od tri koraka kao što je prikazano na slici 1.7 :

1. Priprema praha
2. Dobijanje kompakta, odnosno ispreska
3. Sinterovanje

Sinterovanje kompaktiranog praha bez primene pritiska ima niz prednosti a jedna od najvažnijih je mogućnost dobijanja velikog broja uzoraka različitih, nekada veoma kompleksnih, oblika [3]. Veoma često, naročito kada je reč o naprednoj, tehničkoj, keramici, drugi i treći korak se odvijaju istovremeno. Idealan primer je toplo presovanje i “spark plazma“ sinterovanje gde se prah mehanički presuje na visokoj temperaturi uz istovremeno odvijanje procesa sinterovanja. Nedostatak ovih tehnika sinterovanja je visoka cena kao i mogućnost dobijanja malog broja uzoraka relativno jednostavnog oblika.



Slika 1. 7. Shematski prikaz procesa dobijanja keramičkih materijala [3].

1.3.1. Keramički prahovi

U većini slučajeva prah se koristi kao polazni materijal u procesu dobijanja keramike. Njegove osobine kao što su čistoća, veličina i oblik čestica, polimorfni oblik, reaktivnost, itd., jako utiču na osobine sinterovane keramike [57, 58]. Pored odabira adekvatnog praha treba uzeti u obzir dostupnost i ekonomsku isplativost praha odnosno njegovih komponenti. Veličina i oblik čestica praha igraju veoma bitnu ulogu tokom procesa presovanja praha a i samog procesa sinterovanja. Čestice keramičkih prahova su generalno nepravilnog oblika i ne mogu se idealno upakovati [58]. Da bi došlo do što boljeg popunjavanja prostora između čestica, najbolje je da se mešaju čestice raznih veličina. Naravno nije uvek poželjno dobiti keramiku niske poroznosti odnosno visoke

gustine. Vatrostalni materijali su npr. visokoporozni i sa krupnim česticama i kao takvi imaju nisku toplotnu provodljivost i visoku otpornost na termički šok[58].

U zavisnosti od togakakve se karakteristike praha traže za dobijanje željene keramike, koriste se razne metode pripreme praha. Kada je reč o proizvodnji guste tehničke keramike, uglavnom se polazi od veoma finih prahova koji imaju srednju veličinu čestica ispod mikrometra. Ovi prahovi imaju veliku specifičnu površinu koja predstavlja pokretačku silu za proces sinterovanja. I pored toga što današnje tržište obiluje raznovrsnim i veoma sitnim komercijalnim keramičkim prahovima, mnoge istraživačke grupe se odlučuju za sintezu keramičkih prahova u laboratoriji, “in-house“. Prednosti “in-house“ sinteze su mogućnost kontrolisanja osobina praha, konstantan kvalitet, poznavanje tačnog sastav i nezavisnost od ponude prahova na tržištu. U laboratorijskim uslovima keramički prahovi se dobijaju hemijskim metodama kao što su precipitacija, sol-gel metoda, reakcija dekompozicije, hidrotermalna sinteza, sinteza u visokotemperaturnoj plazmi, karbotermalnom reakcijom, glicin nitratna metoda itd. [3, 56, 58-60]. Bez obzira da li se koriste komercijalni ili “in-house“ dobijeni prahovi oni se obično podvrgavaju mehaničkoj pripremi pre formiranja kompakta.

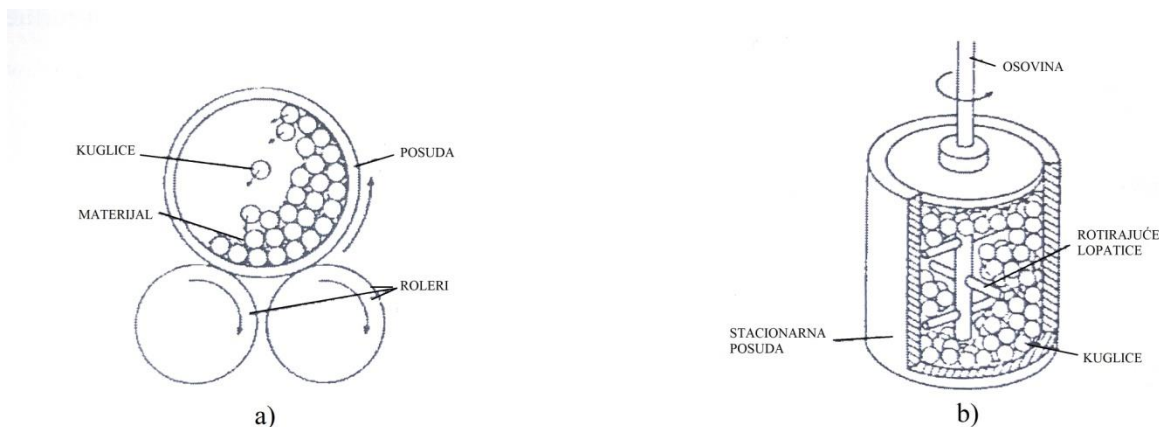
1.3.2. Mehaničke metode pripreme praha

Priprema je uglavnom neophodna da bi se pomešali prahovi i dodaci kao što su disperzanti, plastifikatori i veziva. Tokom pripreme se takođe razbijaju aglomerati i usitnjavaju čestice što je jako bitno za dobru kompakciju.

Jedna od najstarijih i najčešće korištenih metoda je tzv. tehnika drobljenja odnosno mlevenja praha u mlinu sa kuglama. Metoda je veoma jednostavna i može se primeniti kod velikog broja materijala. Prah dobijen na ovakav način obično sadrži čestice nepravilnog oblika sa širokom raspodelom veličine čestica. Loša strana ove tehnike je mogućnost zagađenja odnosno kontaminacije materijalom od koga je izrađen mlin i kugle.

Na slici 1.8 prikazanasu dva tipična načina mlevenja. Prvi se sastoji od cilindričnog kontejnera u kom se nalaze kuglice za mlevenje i prah (slika 1.8a). Kontejner se postavlja na dva rotirajuća nosača (rolera) i usled rotacije oko svoje ose meša i usitnjava prah. Kontaminacija se može smanjiti odnosno kontrolisati pažljivim

odabirom kuglica i unutrašnje obloge kontejnera. Kuglice mogu biti od raznih materijala poput keramike, metala, stakla ili nekog drugog čvrstog materijala. Poliuretan i razne vrste gume se često koriste kao obloge kontejnera kako kod suvog tako i kod mokrog mlevenja, izuzev kod organskih rastvora gde može doći do njihovog nagrizanja. Mlevenje može biti suvo ili mokro. Kod suvog mlevenja prah se ne taloži po ćoškovima posude kao u slučaju mokrog mlevenja gde nataloženi prah ne podleže mlevenju. Takođe se izbegava reakcija praha sa tečnošću a prah se ne mora naknadno sušiti. S druge strane prednosti mokrog mlevenja su sledeće: ne zahteva veliku količinu praha, dobra homogenizacija, dobijanje čestica manjih dimenzija, razbijanje aglomerata čestica. Nedostatak izazvan taloženjem po ćoškovima posude može se umanjiti korišćenjem kuglica raznih dimenzija [3, 58].



Slika1. 8. Dva načini mlevenja praha uz pomoć kuglica: a) mlin sa kuglama i b) atritor[3].

Drugi način mlevenja praha je mlevenje u atritoru. Vertikalno postavljena osovina sa horizontalnim dodacima usled rotiranja oko svoje ose pokreće kuglice koje usitnjavaju prah. Pored opisanih načina mlevenja postoje i planetarno mlevenje sa kuglicama, vibraciono mlevenje, itd. [3, 58].

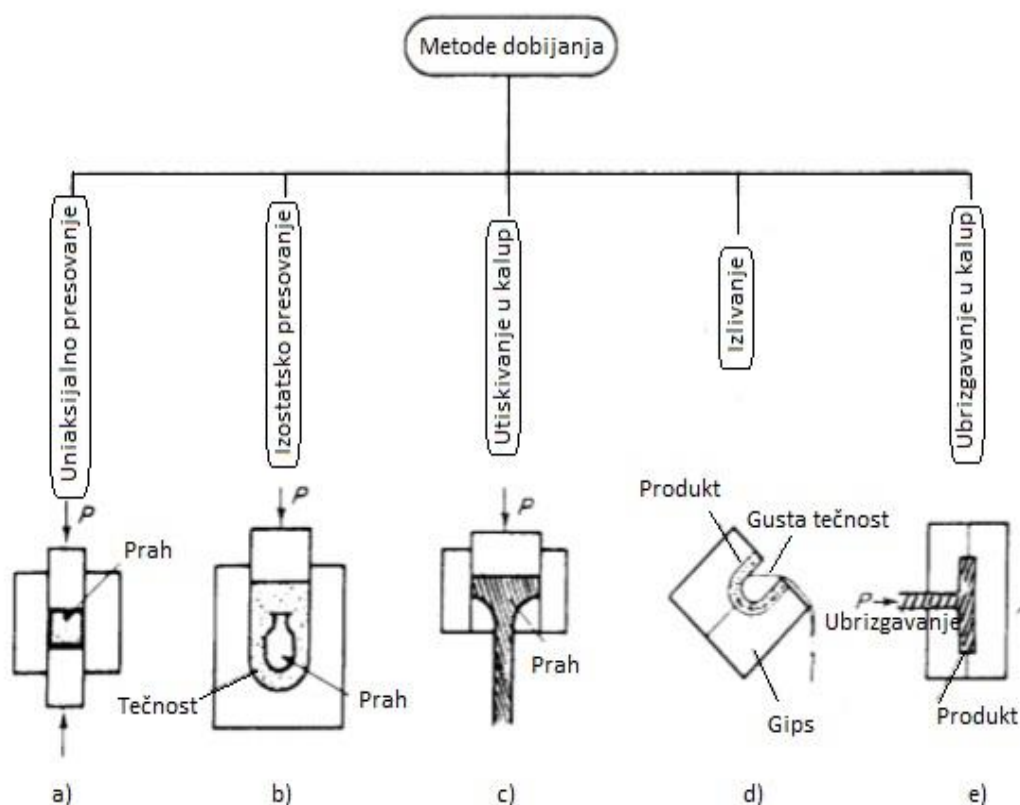
1.3.3. Dobijanje kompakta praha

Kompakt se može definisati kao uobičen prah koji obično sadrži 50-60 % poroznosti zavisno od načina dobijanja. U nekim procesima, kao što su toplo presovanje

i spark plazma sinterovanje formiranje kompakta i sinterovanje se dešava u isto vreme. Kompakt koji se dobija mehaničkim presovanjem se često naziva ispresak. Najčešće tehnike dobijanja kompakta su (slika 1.9):

1. Presovanje (uniaksijalno i izostatsko)
2. Utiskivanje u kalup (ekstruzija)
3. Livenje
4. Ubrizgavanje u kalup

Uniaksijalno, odnosno presovanje duž jedne ose je najčešća metoda za kompaktiranje praha [61]. Kompakt, u ovom slučaju ispresak, predstavlja prah oblikovan presovanjem u kalupu (slika 1.9a) [2, 3]. Pre presovanja prahu se obično dodaje mala količina organskih veziva ili plastifikatora (0.5-5 mas%). Oni oblažu čestice keramike, omogućavaju podmazivanje tokom presovanja i stvaraju privremene veze nakon presovanja čineći ispresak jačim i kompaktnijim. Zagrevanjem ispreska veziva se razlažu i odlaze u vidu gasova. Nedostatak ove metode ogleda se u neravnomernom zgušnjavanju i pojavi pukotina usled trenja čestica keramike sa zidom kalupa kao i u nepravilnom skupljanju ispreska tokom sinterovanja. Ovi nedostaci mogu se izbeći presovanjem u svim pravcima odnosno hladnim izostatskim (hidrostatičkim) presovanjem [62] (Slika 1.9b). U tom slučaju se prah ili ispresak prvo stavi u gumenu ili neki drugi sintetički materijal, ubaci u posudu sa tečnošću a zatim kratko presuje pod pritisku koji može biti veći od 500 MPa [3, 58]. Ovaj oblik presovanja obezbeđuje ravnomerno zgušnjavanje.

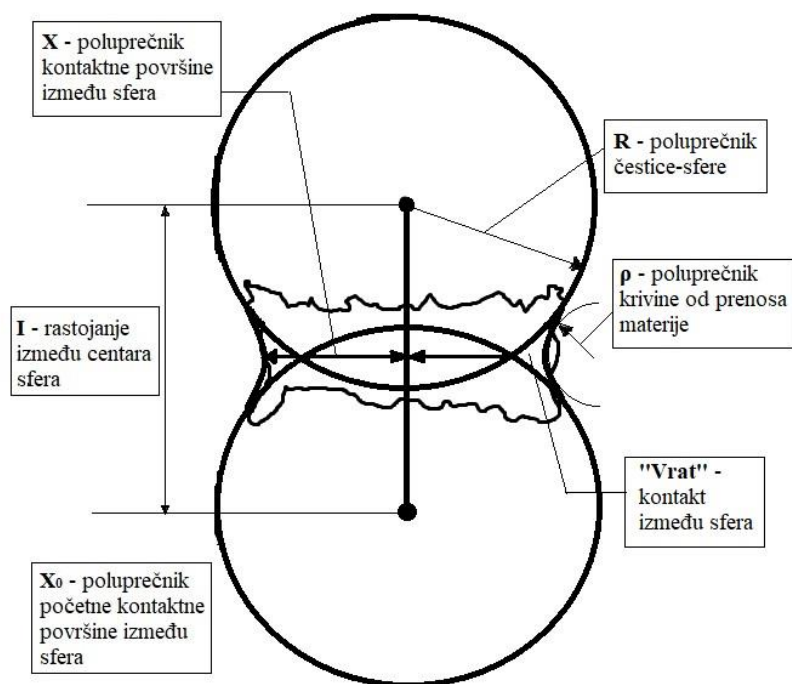


Slika 1.9. Najčešće korišćene metode za dobijanje kompakata [3].

1.3.4. Sinterovanje

Sinterovanje je osnovni i najčešće korišćen proces za dobijanje monolitne i kompozitne keramike [1, 2]. Sinterovanje se može definisati kao proces prilikom koga se kompakirani prah transformiše u gušće keramičko telo usled zagrevanja. Tokom sinterovanja dolazi do konsolidacije kompakta čije se čestice pod uticajem temperature stapaju, slepljuju jedna za drugu praveći mehanički kohezioni čvrsti polikristal [1]. Otežavajuća okolnost za dobijanja guste keramike je veoma mala pokretačka sila koja obično ima vrednost od nekoliko džula/mol [4]. Pokretačka sila zgušnjavanja (densifikacije) može se definisati kao težnja ka smanjenju površinske energije sistema, koja je posledica velike specifične površine kompakiranog praha [63]. Može se reći da je sinterovanje kompleksan fenomen u kome se simultano javlja više procesa. Zbog složenosti procesa i nemogućnosti neposrednog posmatranja kompleksnog delovanja

mehanizama tokom procesa sinterovanja realnih materijala predloženisu razni modeli. Svaki model ima niz ograničenja, odnosno prilagođenje specifičnim uslovima jer je analiza kompleksnih sistema jedino moguća uz aproksimacije kako geometrijske tako i aproksimaciju difuzionog toka. Jedan od prvih modela, tzv. model "dve sfere" koji je predložio J. I. Frenkel [64, 65] prikazan je na slici 1.10. Sfere predstavljaju dve čestice praha koje se dodiruju. Tokom zagrevanja ovih sfera njihovi atomi postaju sve više pokretljiviji što dovodi do elementarnih procesa prenosa mase i sfere se slepljuju odnosno prirastaju jedna za drugu. Tom prilikom dolazi do formiranja i rasta vrata između sfera. U zavisnosti od mehanizama transporta mase koji se odigravaju u procesu sinterovanja rastojanje između centara združenih sfera se ili smanjuje ili ostaje nepromenjeno.



Slika 1.10. Model sinterovanja "dve sfere" [66].

Faze sinterovanja

Kobl (Coble) [67, 68] je predstavio proces sinterovanja u tri etape u odnosu na geometrijske promene koje se dešavaju prilikom spajanja čestica i nestajanja poroznosti (slika 1.11):

1. Početna faza

- Reorganizovanje čestica - malo pomeranje ili rotacija čestica u cilju povećavanja broja kontaktnih tačaka.
- Formiranje vrata na kontaktnim tačkama između čestica.

Vezivanje se dešava na kontaktnim tačkama gde se odigrava transport materijala i gde je površinska energija najveća [4, 58, 69]. U ovoj fazi relativna gustina poraste do 60 - 65 % od teorijske gustine.

2. Srednja faza

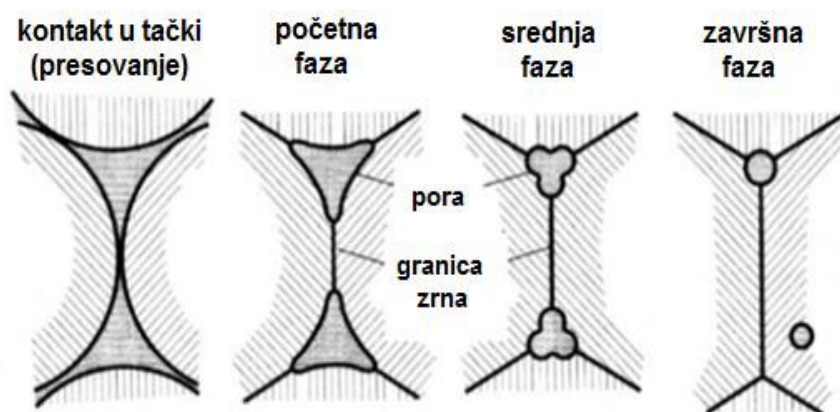
- Rast vrata
- Rast zrna
- Značajno skupljanje
- Kontinuiranikanali pora (continuous pore chanel)

U ovoj fazi sinterovanja veličina vrata između čestica raste, poroznost opada a rastojanje između centara združenih čestica se smanjuje. Skupljanje uzorka je ekvivalentno smanjenoj količini poroznosti. U ovoj fazi granice zrna se pomeraju pa spojene čestice odnosno zrna počinju da rastu. Pored navedenih dolazi i do drugih geometrijskih promena kako bi se omogućio dalji rast vratova između čestica i smanjenje poroznosti. Ova etapa traje sve dok su pore međusobno povezane, odnosno završava se kad pore postanu izolovane, a relativna gustina poraste na oko 90 % od teorijske [4, 58].

3. Završna faza

- Značajniji rast zrna
- Faza izolovanih pora (discontinuous pores)
- Eliminacija granica zrna i pora

Ovu fazu karakteriše završna eliminacija pora. Difuzijom vakancija duž granica zrna dolazi do uklanjanja pora pa bi stoga bilo poželjno da pore ostanu što bliže granicama zrna. Učinak eliminacije pora umnogome zavisi od pomeranja granica zrna i kontrole rasta zrna. Drugim rečima, ako zrna brzo rastu, granice zrna se brže kreću od pora koje ostaju zarobljene unutar zrna [58, 70, 71].



Slika 1.11. Shematski prikaz mikrostrukturnih promena u toku procesa sinterovanja [72].

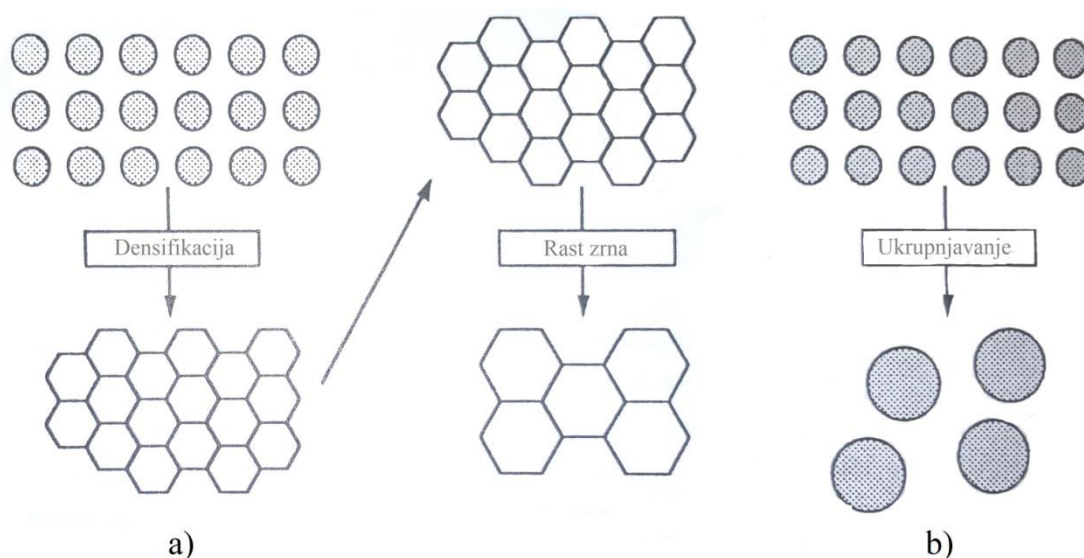
Sinterovanje u čvrstoj fazi

Tokom sinterovanja u čvrstoj fazi svi konstituenti keramičkog tela ostaju u čvrstom stanju. Makroskopski gledano, pokretačka sila u procesu sinterovanja se može definisati kao težnja da se smanji površinska energija sistema. To se može ostvariti na dva načina [4, 73]:

1. Zgušnjavanjem (densifikacijom) – eliminacijom čvrsto/gas fazne granice prostora odnosno stvaranjem granica zrna (čvrsto/čvrsto) usled rasta zrna (Slika 1.12a).
2. Ukрупnjavanjem - smanjenjem ukupne površine, odnosno povećanjem prosečne veličine čestica (Slika 1.12b).

Ova dva mehanizma se ne dešavaju zasebno već se međusobno nadmeću. Ako su

dominantni atomski procesi koji vode do zgušnjavanja tada pore postaju sve manje i nestaju tokom procesa a kompakt se skuplja. S druge strane ako su brži atomski procesi koji vode do rasta zrna tada se i pore i zrna ukрупnjavaju, odnosno pore ostaju u kompaktu.

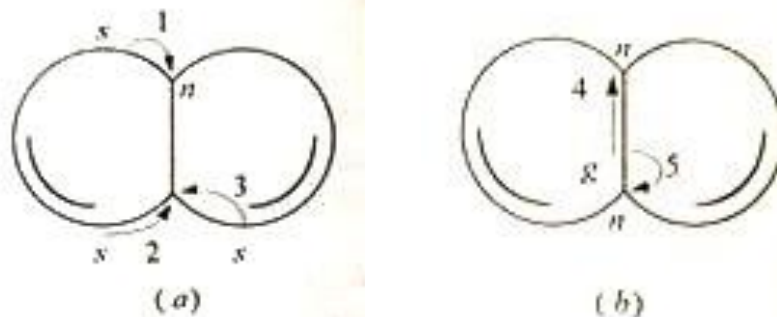


Slika 1.12. Shematski prikaz sniženja površinske energije sistema pomoću a) densifikacije i b) ukрупnjavanja [4].

Na slici 1.13 prikazano je pet osnovnih atomskih procesa prenosa mase u kompaktu praha:

- Isparavanje-kondenzacija - usled razlike u pritiscima između površine čestice i zone vrata dolazi do prenosa materije preko gasne faze putanjom 1 označenom na slici 1.13a.
- Površinska difuzija - atomi difunduju duž površine koja je u blizini zone vrata do same regije vrata putanjom 2 označenom na slici 1.13a.
- Zapremiska difuzija. Ovde postoje dve putanje:
 - putanja 3 - gde se prenos mase vrši od površine čestice, preko zapremine čestice, do zone vrata (Slika 1.13a)
 - putanja 5 (model difuzije rešetke) - gde se prenos mase vrši od granice zrna, preko zapremine čestice, do zone vrata (Slika 1.13b).

- Difuzija duž granice zrna- gde se prenos mase vrši duž same granice sve do zone vrata putanjom 4 (Slika 1.13b).
- Viskozni tok – prenos mase gde se kao veličina koja opisuje kretanje materije koristi viskoznost umesto difuzije. Javlja se pri višim temperaturama sinterovanja i kod amorfni materijala.



Slika 1.13. Osnovni atomski procesi prenosa mase koji vode do: a) ukрупnjavanja i promeni oblika pora, b) densifikaciji [4].

Ukрупnjavanje – povećavanje veličine zrna materijala

Ukoliko je površina čestice izvor materijala koji se prenosi, a odredište prenosa zona vrata, tada ne dolazi do densifikacije jer ovi mehanizmi ne dovode do smanjenja rastojanja između centara čestica. Drugim rečima, atomski procesi transporta mase označeni putanjama 1, 2 i 3 na slici 1.13a ne dovode do densifikacije već ukрупnjavanja čestica. Tokom ukрупnjavanja dolazi do promene oblika pora, zona vrata raste povećavajući time jačinu kompakta a manje čestice teže da nestanu odnosno stapaju se unutar većih čestica. Kod svakog navedenog procesa pokretačka sila je razlika parcijalnih pritisaka u tačkama prenosa. Na primer, parcijalni pritisak tačke s je veći od parcijalnog pritiska tačke npa stoga dolazi do prenosa mase putanjom 1 (Slika 1.13a).

Densifikacija – povećavanje gustine materijala

Da bi se densifikacija odigrala potrebno je da se prenos mase vrši sa granica zrna na zonu vrata odnosno difuzijom duž granica zrna i zapreminskom difuzijom, putanjama 4 i 5 prikazanim na slici 1.13b. Ilustrovani prikaz dat je na slici 1.14.



Slika 1.14. Ilustrovani prikaz uklanjanja dela čestica i prebacivanja u regiju pore [4].

Ako se osenčeni deo dveju čestica odseče, čestice se približavaju jedna drugoj a dobijeni višak se prebacuje u "prazno" područje. Drugim rečima, ovim procesom dolazi do skupljanja uzorka i do eliminacije pora. Relativno skupljanje uzorka može se predstaviti opštom jednačinom sinterovanja [58, 74]:

$$\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)^n = K(T)t \quad (1-2)$$

gde je t - vreme sinterovanja, Δl - apsolutno skupljanje, $\Delta l = l - l_0$, l - trenutna vrednost dužine uzorka u datom momentu zagrevanja, l_0 - početna dužina uzorka izražena u jedinicama dužine, n - parametar čija vrednost odgovara specifičnom načinu transporta mase tokom sinterovanja, a $K(T)$ - parametar temperature izražen sledećom jednačinom [58, 74]:

$$K(T) = \left(\frac{AD\Omega\gamma}{G^\alpha a^p kT}\right) \quad (1-3)$$

gde je γ - Gibsova slobodna energija, Ω - zapremina difundujuće vrste, G - veličina kristalita, a - prečnik čestice praha, k - Bolcmanova konstanta, D - difuzioni koeficijent, A - geometrijski faktor oblika čestice praha, T - temperatura zagrevanja, α - parametar

koji određuje brzinu rasta zrna i p - odnos zapremine i dijametra čestice. Iz date jednačine može se zaključiti da veličina čestice bitno utiče na brzinu sinterovanja, odnosno što je čestica manja to je brzina veća. Pored veličine čestice i temperatura značajno utiče na proces sinterovanja, odnosno sa povećanjem temperature sinterovanja skupljanje uzorkaje veće. Kontrolom temperature sinterovanja i veličine čestica mogu se dobiti uzorci određenih tj. željenih finalnih osobina. Finalne osobine uzorka takođe zavise i od samog pakovanja čestica u kompaktu, njihovog oblika i veličine. Ako su čestice značajno izdužene i nepravilnih oblika ili ako su istih dimenzija tada je veoma teško ostvariti efikasno "pakovanje" pa će kompakt sadržati velike pore koje je teško eliminisati tokom sinterovanja. Smanjenje ovih neželjenih efekata može se izvesti kontrolisanom pripremom i presovanjem praha.

U zavisnosti od primene poželjna je veća ili manja poroznost materijala. Veća poroznost je poželjna pri izradi filtera, toplotnih izolatora, nosača katalizatora itd. [11, 13, 75]. S druge strane, tokom proizvodnje strukturne keramike teži se dobijanju teorijske gustine na što nižoj temperaturi [3]. Veće vrednosti gustine kao najvažnije karakteristike procesa sinterovanja mogu se postići produžavanjem vremena sinterovanja, povećanjem polazne gustine oblikovanog uzorka, većom temperaturom sinterovanja, manjom srednjom veličinom čestica polaznog praha, primenom spoljašnjeg pritiska itd.

Posmatrajući date modele važno je razmotriti i uporediti njihove osnovne mehanizme. Na osnovu toga može se odrediti najbrži proces koji determiniše ponašanje kompakta. Na primer, u kompaktima kod kojih je površinska difuzija mnogo brža od zapreminske difuzije dolazi do ukрупnjavanja čestica. U praksi je veoma teško definisati najbrži proces jer kinetika sinterovanja zavisi i od faktora kao što su veličina čestica, pakovanje čestica, atmosfera sinterovanja, stepen aglomeracije, temperatura sinterovanja, prisustva nečistoća itd. Na nižim temperaturama favorizovana je površinska difuzija dok je na višim temperaturama favorizovana zapreminska difuzija. Difuzija duž granice zrna i površinska difuzija su dominantne kod manjih čestica dok je zapreminska difuzija favorizovana kod većih čestica kao i kod sinterovanja na višim temperaturama.

Na kraju ovog odeljka mogu se sumirati najbitniji faktori čijom se kontrolom utiče na proces sinterovanja:

1. Temperatura sinterovanja – pošto je difuzija odgovorna za proces sinterovanja, jasno je da povećanje temperature znatno ubrzava kinetiku sinterovanja. Pritom je aktivaciona energija zapremiske difuzije obično veća od aktivacione energije površinske difuzije i difuzije duž granica zrna tako da su sa povećanjem temperature izraženiji mehanizmi zapremiske difuzije koji dalje vode ka densifikaciji.
2. Kompaktiranje – ako se teži dobijanju gustog uzorka onda je poželjno da je i kompakt veće gustine paje tokom sinterovanja olakšano eliminisanje pora.
3. Mikrostruktura kompakta – bitna osobina kompakta je uniformna mikrostruktura, odnosnomikrostruktura sa što manjim udelom aglomerata.
4. Atmosfera – u nekim slučajevima prisustvo određenog gasa promovise ukрупnjavanje tako što povećava napon pare i tako usporava densifikaciju. Takođe rastvorljivost gasa igra bitnu ulogu pri izboru atmosfere, jer prilikom skupljanja uzorka pritisak gasa unutar pora raste pa je poželjno izabrati atmosferski gas koji je rastvorljiv u datom uzorku.
5. Primese:
 - Aditivi – dodaju se da bi se formirala tečna faza tokom sinterovanja. U njihovom prisustvu na nižim temperaturama dolazi do formiranja eutektika a time i do ubrzanja kinetike sinterovanja.
 - Inhibitori ukрупnjavanja – smanjuju brzinu isparavanja i smanjuju površinsku difuziju.
 - Inhibitori rasta zrna – smanjuju mobilnost granica zrna.
 - Dopanti - povećavaju brzinu difuzije odnosno kinetiku densifikacije.
6. Distribucija veličine zrna – uska distribucija veličine zrna umanjuje sklonost ka abnormalnom rastu zrna.
7. Veličina čestica – pokretačka sila za densifikaciju je smanjenje ukupne površine sistema što znači da veća specifična površina polaznog praha obezbeđuje i veću pokretačku silu. Iz ovoga sledi da je dobro imati početni prah sastavljen od finih, sitnijih čestica. Međutim, u praksi ove veoma fine čestice uzrokuju niz problema zbog povećanog odnosa površine i zapremine. U tom slučaju elektrostatičke i površinske sile postaju dominantne što dovodi do aglomeracije praha. Aglomerati pokazuju tendenciju da se tokom

sinterovanja grupišu u veće čestice što ima negativan efekat na densifikaciju. Aglomerati takođe pospešuju stvaranje velikih pora koje je teško ukloniti uprkos činjenici da je specifična površina praha, a samim tim i pokretačka sila sinterovanja, velika.

Sinterovanje u tečnoj fazi

Tokom procesa sinterovanja u tečnoj fazi dolazi do formiranja tečne faze koja ubrzava densifikaciju. Ova tehnika se obično koristi kod sistema sa malim koeficijentom difuzije gde je teško izvesti densifikaciju sinterovanjem u čvrstom stanju. Takođe se koristi kod sistema gde su potrebne ekstremno visoke temperature ili ako je skup proces sinterovanja u čvrstom stanju. Tokom sinterovanja se formira tečnost usled topljenja aditiv ili usled reakcije aditiva sa malim delom glavne komponente i formiranja eutektika [76, 77]. Količina formirane tečne faze kreće se od 5 do 10 mas%. Postoji niz faktora koji kontrolišu sinterovanje u tečnoj fazi a najbitniji su: veličina čestica, viskoznost i površinski napon tečne faze, rastvorljivost glavne komponente u tečnoj fazi kao i koeficijent difuzije atoma glavne komponente kroz tečnu fazu. U odnosu na sinterovanje u čvrstoj fazi, sinterovanje u tečnoj fazi je brže i densifikacija je uniformnija. S druge strane formirana tečnost, ili jedan deo, obično ostaje kao staklasta faza na granici zrna što može negativno uticati na osobine materijala, naročito na povišenoj temperaturi. Mehanizmi koji se dešavaju tokom sinterovanja u tečnoj fazi mogu se podeliti u tri etape: (i) reorganizacija, (ii) rastvaranje-precipitacija, (iii) Osvaldovo zrenje. Ove mehanizme detaljno su opisali Kingery [77, 78], Petzow [79] i German [80].

Spark plazma sinterovanje

Spark plazma sinterovanje se odvija uz istovremenu primenu mehaničkog pritiska i zagrevanja pomoću pulsirajuće jednosmerne električne struje što omogućava konsolidovanje praha velikom brzinom [81]. Najprihvaćeniji mehanizam sinterovanja bazira se na mikroelektričnom pražnjenju u šupljinama između susednih čestica praha čije se površine u trenutku zagreju i do nekoliko hiljada stepeni. Visoka temperatura

uklanja nečistoće (nečistoće isparavaju) sa površine čestica i aktivira spajanje čestica. Vratovi čestica rastu usled difuzije a lokalni karakter zagrevanja i uniformna raspodela omogućavaju brzo zagrevanje i hlađenje što značajno skraćuje proces sinterovanja čime se smanjuje rast zrna materijala. Ovim mehanizmom kompakt veoma lako dostiže 99% svoje teorijske gustine.

1.4. Kompoziti sa keramičkom matricom

Zbog niza dobrih osobina, kao što su velika tvrdoća, čvrstoća i žilavost, dobra hemijska stabilnost, visoko-temperaturna otpornost, mala gustina, odlična otpornost na koroziju i degradaciju, keramički materijali se često koriste kao strukturni materijali. Glavni nedostatak keramičkih materijala je kruti lom do koga dolazi bez prethodne vidljive deformacije. Stoga se kruti keramički materijali označavaju kao materijali sa niskom pouzdanošću jer je veoma teško uočiti deformaciju neke komponente i zameniti je pre njenog loma. Jedan od načina prevazilaženja ovog problema je dodavanje ojačavača u keramičku matricu i formiranje kompozita.

U odnosu na oblik ojačavajuće faze kompoziti se dele na kompozite sa [82]:

- čestičnim ojačanjem
- kratkim vlaknima
- dugim vlaknima
- laminarne kompozite

Prednost kompozita sa čestičnim ojačanjem je relativno jednostavna proizvodnja. Za razliku od vlakana koja moraju biti kupljena ili prethodno sintetisana, čestična ojačanja se mogu stvoriti tradicionalnim metodama koje se koriste u proizvodnji keramike kao što je mešanje prahova matrice i ojačavajuće faze, presovanje i sinterovanje.

Keramičke matrice su obično ojačane metalnim ili keramičkim česticama koje mogu biti različitih oblika od gotovo idealnih sfera [83] do pločica ili pahulja [84]. Prisustvo metalnih čestica se veoma često koristi za povećanje žilavosti keramičke

matrice. Metalne čestice koje imaju sklonost ka platičnoj deformaciji veoma efikasno premošćuju pukotinu iza njenog vrha i sprešavaju dalje širenje pukotine. S obzirom da metali imaju dosta nižu tvrdoću i temperaturu topljenja njihovo prisutvo negativno utiče na neke osobine kao što je tvrdoća, stabilnost na visokim temperaturam, otpornost na oksidaciju i koroziju. Kada je reč o keramici koja se primenjuje na temperaturi iznad 1100 °C u vazduhu, jedina ojačavajuća faza je keramika.

Morfologija, raspodela i zapreminski udeo faze ojačavača određuju teksturu materijala, kao i međufaznu površinu, koja igra važnu ulogu u interakciji ojačavača i osnove. Zapreminski udeo ojačavača jako utiče na osobine kompozita i obično se izražava preko zapremiskog ili težinskog udela. Homogenost ili uniformnost sistema zavisi od raspodele i koncentracije ojačavača dok osobine kao što su krutost, čvrstoća, žilavost, termičko širenje itd., zavise i od orijentacije i veličine čestica ojačavača [85]. Prednost kompozita u odnosu na monolitne materijale se ogleda u specifičnoj čvrstoći (čvrstoća/gustina), specifičnoj krutosti (modul/gustina), izdržljivosti na zamor, nižoj gustini, mogućoj adaptaciji u odnosu na namenjene funkcije strukture itd. Poboľšanja se takođe odnose i na otpornost na koroziju i degradaciju, termičku stabilnost, termičku provodljivost kao i na akustičnu izolaciju [86]. Zbog niza dobrih osobina kompoziti imaju široku primenu kao strukturni materijali. Kompoziti takođe imaju i funkcionalnu primenu kao što su električna, optička, hemijska (katalizatori, senzori), magnetnu, nuklearnu, biološku primenu, itd. S druge strane izrada i proizvodnja konvencionalnih materijala je znatno lakša od proizvodnje kompozita zbog manjeg broja faza prisutnih pri dobijanju finalnog proizvoda. Zato postoji težnja da se pri dobijanju kompozitnih materijala smanji broj faza, kao i da se pojednostavi postupak izrade a time i smanje troškovi proizvodnje.

Prema hemijskom sastavu matrice kompoziti sa keramičkom matricom se dele na:

- oksidne (Al_2O_3 , SiO_2 , Mulit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), Ba-, Li- i Ca-aluminosilikat)
- neoksidne (SiC , Si_3N_4 , B_4C , AlN).

Kompoziti sa keramičkom matricom dobijaju se procesom sinterovanja. Svojstva keramičkog tela zavise od samog načina sinterovanja. Kao što je već pomenuto, osnovni

razlog za razvoj kompozita sa keramičkom matricom je mogućnost povećanja žilavosti i čvrstoće keramike kako bi se mogle iskoristiti druge jedinstvene osobine keramike kao što su visoka tvrdoća, odlična stabilnost na visokoj temperaturi, izuzetna otpornost na oksidaciju i hemijsku koroziju. S druge strane ojačavač veoma često smanjuje sinterabilnost, a zaostala poroznost u velikom stepenu umanjuje efekte ojačavanja, odnosno smanjuje postignute mehaničke karakteristike [87]. Nasuprot strukturne primene gde visoka gustina ima veoma važnu ulogu, postoje primene gde je visoka poroznost (mala relativna gustina) ključna osobina. Stoga su od velike važnosti i kompoziti sa poroznom keramičkom matricom.

1.4.1. Kompoziti sa poroznom keramičkom matricom

U poglavlju 1.1.1 je pomenuto da porozna keramika kao što je alumina danas ima veoma široku primenu, kako u industrijske svrhe, tako i u medicini. Zbog svojih izuzetnih karakteristika sve više se pojavljuju i u oblasti visokih tehnologija. Osim za filtraciju rastopljenih metala, prečišćavanje vrelih gasovaili izradu nosača katalizatora u sistemima za prečišćavanje, ova keramika je našla primenu i u izradi veštačkih kostiju. Postoji više tipova porozne keramike, koji se mogu grupisati prema nekim specifičnim svojstvima, kao na primer prema poroznosti. U tom slučaju se može govoriti o umereno poroznoj (30-50%), visoko poroznoj (60-75%) i super poroznoj keramici (>75%). Prema vatrostalnosti u korelaciji sa temperaturom topljenja (T_T) keramika se deli na niskotopivu ($T_T < 1350$ °C), visokotopivu ($T_T = 1350-1580$ °C), vatrostalnu ($T_T = 1580-1770$ °C), visokovatrostalnu ($T_T = 1770-2000$ °C) i supervatrostalnu ($T_T > 2000$ °C) [75, 88].

U proizvodnji kompozita sa poroznom keramičkom matricom mogu se koristiti tehnike koje su veoma razlikuju od onih koje se koriste za dobijanje gustih kompozita. Jedna od često korišćenih tehnika je infiltracija sekundarne faze u poroznu matricu. U ovom slučaju se vodeni rastvor sekundarne faze ili njenih prekursora infiltrira u pore matrice a onda termički tretira. Broj ciklusa infiltriranja zavisi od željene gustine kompozita a jedan od neophodnih uslova je veliki udeo otvorene poroznosti u matrici. Slična tehnika je impregnacija koja se veoma često koristi u katalizi kada se veoma porozna keramika impregnira nosačem katalizatora. Idealan primer su visoko porozni

SiC filteri koji se prevlače tankim slojem CeO₂. Ovaj sloj predstavlja nosač za platinski katalizator koji ubrzava reakciju sagorevanja čađi koja se taloži na filteru tokom rada dizel motora [89].

1.5. Al₂O₃-YAG kompozit

Kao što je već pomenuto, alumina je naročito važan, često nezamenjiv materijal, za strukturnu primenu na visokim temperaturama u vazduhu. Na primer, izolacija u komornim pećima koje se koriste za rad na temperaturama do 1700 °C u vazduhu se proizvodi isključivo od porozne alumine. U tim istim pećima temperatura se meri pomoću termoparova, čije žice su provučene kroz cevi koje se opet prave isključivo od alumine visoke gustine. Jedan od glavnih nedostataka alumine je sklonost ka deformaciji na temperaturama iznad 1500 °C, naročito ukoliko se materijal nalazi pod opterećenjem. Ovaj nedostak se u određenoj meri može eliminisati uvođenjem sekundarne faze kao što je YAG koji ima veću otpornost na deformaciju na visokim temperaturama od alumine [6, 7, 90-96]. YAG je inertan materijal i ne pokazuje težnju ka reakciji sa aluminom što ga svrstava u odgovarajuće sekundarne faze koje se mogu koristiti za poboljšanje osobina alumina matrice. Pored toga YAG i alumina su kompatibilni, što se ogleda i u činjenici da YAG i alumina imaju slične koeficijente termičkog širenja što je neophodno za jaku vezu između sekundarne faze i matrice [57, 97]. Takođe je važno pomenuti da su YAG i alumina oksidi i ne pokazuju sklonost ka daljoj oksidaciji koja uglavnom utiče negativno na osobine materijala.

Dobijanje alumine nije komplikovan proces i postoji dosta informacija o postupku sinteze u naučnoj i tehničkoj literaturi. S druge strane, sinterovanje YAG je znatno komplikovanije jer zahteva visoke temperature (>1700 °C) i veoma dugo sinterovanje, u nekim slučajevima čak 20 h [98]. Takođe, YAG faza u kompozitu negativno utiče na proces zgušnjavanja što otežava dobijanje gustog alumina-YAG kompozita na ~1600 °C, što je tipična temperatura sinterovanja alumine. Ovaj problem nije toliko izražen kod dobijanja poroznog Al₂O₃-YAG kompozita, kao što je slučaj sa termičkom izolacijom jer gustine nisu visoke. Naprotiv, poželjno je imati što veću poroznost. S druge strane problem densifikacije je veoma izražen u proizvodnji gustog

Al₂O₃-YAG kompozita jer sve mehaničke osobine opadaju sa smanjenjem gustine. Stoga dodatak YAG u alumina matricu ima smisla jedino ukoliko se postigne visoka gustina koja je neophodna za dobre mehaničke osobine na sobnoj temperaturi. Ukoliko je taj uslov ispunjen onda se može govoriti o pozitivnom uticaju YAG na stabilnost Al₂O₃-YAG kompozita na visokoj temperaturi.

1.5.1. Priprema Al₂O₃-YAG kompozita

Različite metode su korišćene za dobijanje Al₂O₃-YAG kompozita. Paneto i saradnici su ispitivali uticaj poroznosti na tvrdoću Al₂O₃-YAG kompozita dobijenog mešanjem komercijalnih prahova Al₂O₃ i YAG [99]. Najveća gustina koja je postignuta u ovoj studiji je 91 %TD što ukazuje da obično mešanje komercijalnih prahova ne može obezbediti visoku gustinu kompozita verovatno zbog relativno krupnih čestica polaznih prahova. Wang i saradnici su napravili Al₂O₃-YAG kompozit metodom koprecipitacije polazeći od nitrata aluminijuma i itrijuma [100]. U ovoj studiji je korišćeno toplo presovanje da bi se postigle visoke gustine što opet ukazuje da čak i fini prahovi dobijeni metodom koprecipitacije nisu najbolje rešenje za dobijanje gustih kompozita. Lach i saradnici su kombinovali ova dva pristupa i napravili kompozit polazeći od komercijalne alumine i itrijum nitrata [56]. Suspenzija komercijalne alumine je pomešana sa itrijum nitratom koji je naknadno precipitiran u cilju dobijanja smeše Al₂O₃ i Y₂O₃ koja je naknadno presovana i sinterovana.

Visoke gustine dobijene u ovoj studiji ukazuju da je mešanje krupnijeg komercijalnog praha alumine i sitnijeg praha Y₂O₃ sintetisanog iz rastvora nitrata efikasan postupak za dobijanje gustog alumina-YAG kompozita. Stoga bi bilo interesantno ispitati postupak u kome se alumina-YAG kompozit dobija mešanjem komercijalnog alumina praha i sitnog YAG praha dobijenog iz nitrata korišćenjem glicin-nitratne metode.

Ovaj način bi takođe bio prihvatljiv za dobijanje poroznog alumina-YAG kompozita. Jednostavnost se ogleda u tome što se porozni uzorci komercijalne alumine mogu veoma lako infiltrirati rastvorom aluminijum nitrata i itrijum nitrata. YAG koji se formira iz nitrata tokom sinterovanja je lociran u porama alumina matrice. Na ovaj način se može lako kontrolisati udeo YAG u kompozitu kao i osobine poput poroznosti i

specifične površine, kompresione čvrstoće. Udeo YAG faze se može povećati povećanjem broja ciklusa infiltracije i zagrevanja.

2.6. Mehaničke osobine Al₂O₃ keramike

Najvažnije mehaničke osobine koje određuju primenu alumine su tvrdoća, žilavost i čvrstoća i Jungov modul.

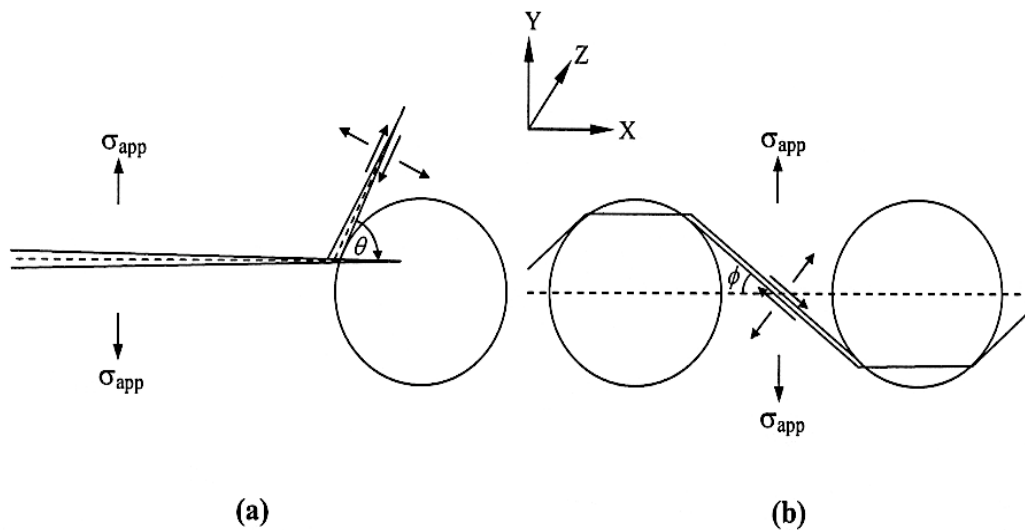
2.6.1. Tvrdoća

Kao što je već pomenuto alumina je najtvrdja oksidna keramika. Tvrdoća gustih uzoraka alumine može dostići vrednost od 17 GPa što je znatno više od 13 GPa, odnosno tvrdoće ZrO₂ keramike koja je druga u nizu najtvrdih oksidnih keramika. Tvrdoća u velikoj meri zavisi od gustine materijala. Osnovni cilj u dobijanju alumine visoke tvrdoće je postići što veću gustinu uz minimalan dodatak aditiva. Komercijalni alumina prahovi gotovo uvek sadrže malu količinu MgO (≤ 0.5 mas%) koji ubrzava difuziju i sprečava rast alumina zrna. Gusta alumina se može veoma lako dobiti dodatkom aditiva koji formiraju tečnu fazu sa aluminom kao što su CaO i SiO₂, međutim tečna faza negativno utiče na tvrdoću alumine jer je sama po sebi mekša od alumine. Krajnji proizvod je gusta keramika sa tvrdoćom manjom od čiste alumine. Visoka tvrdoća alumine je posledica veoma jakih veza između atoma aluminijuma i kiseonika [10]. Pošto veoma jake međuatomske veze ne dozvoljavaju plastičnu deformaciju onda tvrdi materijali kao što je alumina imaju malu žilavost. Nedostatak plastične deformacije ne dozvoljava relaksaciju naprezanja na vrhu pukotine što dovodi do pucanja međuatomskih veza ispred pukotine uprkos njihovoj velikoj jačini.

2.6.2. Žilavost

Niska žilavost je označena kao najveći nedostatak alumine a i keramike uopšte. Vrednost žilavosti alumine je oko 4 MPa·m^{1/2}. Veoma jake i krute međuatomske veze pucaju ispred vrha pukotine usled velike koncentracije naprezanja. Najvažniji mehanizam ojačavanja koji se aktivira u alumini je deflekcija (skretanje) pukotine kao što je prikazano na slici 1.15. Osnovna suština mehanizma deflekcije pukotine je da se vrh pukotine skrena sa prvolinijskog pravca prostiranja. Kao što slika 1.15 pokazuje,

naprezanje na vrhu pukotine je najveće kada je pravac opterećenja (sile) normalan na pravac prostiranja pukotine ($\theta = 0^\circ$) jer sila teži da otvori pukotinu. Svako skretanje pukotine sa tog pravca povećava ugao (θ) između pravca opterećenja i pravca prostiranja pukotine što dovodi do smanjenja naprezanja na vrhu pukotine odnosno povećanja žilavosti. Teorijski, ukoliko bi $\theta = 90^\circ$ to bi značilo da se pravac prostiranja pukotine poklapa sa pravcem naprezanja i u tom trenutku ne bi postojala sila koja teži da otvori pukotinu. Naravno ugao θ u keramičkim materijalima je znatno manji od 90° .



Slika 1.15. Shematski prikaz defleksije pukotine a) skretanje vrha pukotine i b) interakcija fronta pukotine sa zrnima materijala [101].

Doprinos defleksije pukotine povećanju žilavosti zavisi od morfologije zrna. Dobro je poznato da su izdužena zrna efikasnija u skretanju pukotine. Faber i Evans su izveli jednačinu koja opisuje uticaj izduženosti zrna na žilavost [101]:

$$(K_{IC})_{disc} = [1 + 0.28V_p(l/d)]K_m \quad (1-4)$$

Gde je l - dužina izduženih zrna, d - prečnik izduženih zrna, V_p - zapreminski udeo izduženih zrna i K_m - žilavost matrice koja se sastoji od ekvialksijalnih zrna. Prema ovoj jednačini, mikrostruktura koja se sastoji od izduženih zrna pokazuje veći otpor prema prostiranju pukotine nego mikrostruktura izgrađena od ekvialksijalnih zrna.

1.6.3. Čvrstoća

Teorijska čvrstoća σ_{th} se može definisati kao naprezanje koje je potrebna da se raskinu atomske veze i uruši struktura [58]:

$$\sigma_{th} = \left(\frac{E\gamma}{a_0}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (1-5)$$

Gde je E - elastični modul, γ - površinska energija loma, a_0 - međuatomsko rastojanje. Međutim keramički materijali nikad ne mogu dostići teorijsku čvrstoću jer uvek imaju kako strukturne defekte tako i defekte nastale tokom procesa dobijanja materijala.

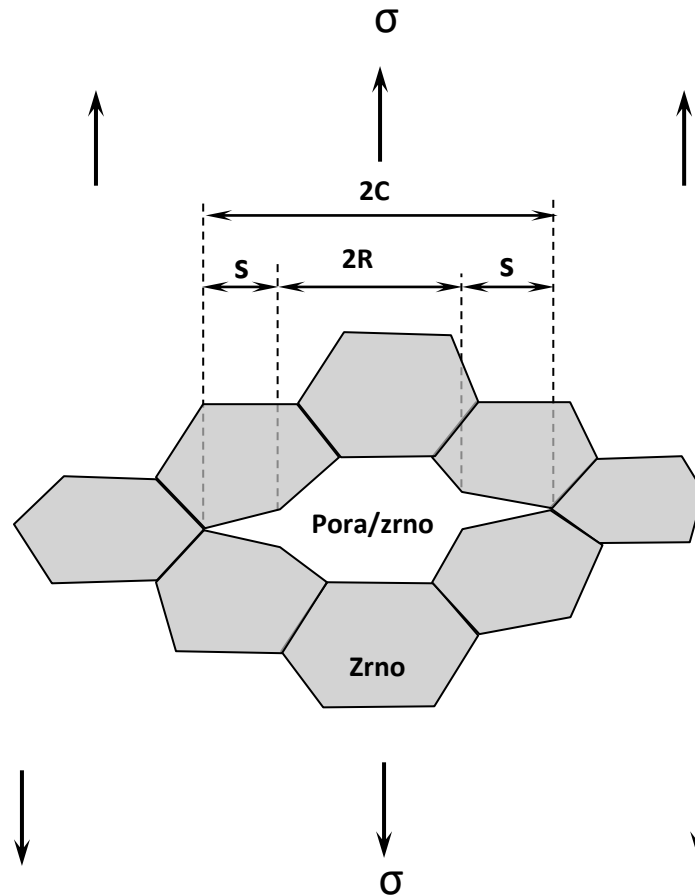
Savojna čvrstoća

Gusta keramika generalno ima relativno visoku čvrstoću. Kod alumine vrednost savojne čvrstoće je oko 400 MPa. Vrednost čvrstoće (σ_f) je direktno proporcionalna žilavosti i obrnuto proporcionalna kritičnoj veličini pukotine ($2C$) kao što predviđa sledeća jednačina [102]:

$$\sigma_f = \frac{K_{IC}}{2} \sqrt{\pi/C} \quad (1-6)$$

Kritična veličina pukotine se odnosi na defekt koji uzrokuje lom materijala. Sam uzrok loma materijala zavisi od više faktora ali su najvažniji veličina zrna, veličina pora i poroznost. Slika 1.16 pokazuje da se kritična pukotina ($2C$) sastoji od pore, odnosno zrna radijusa R i malih, inherentnih pukotina (s) koje se obično formiraju na ivicama pora ili zrna. Da li će to biti pora ili zrno to zavisi od toga da li čvrstoću kontrolišepprisustvo velikih pora ili prisustvo velikih zrna. U slučaju anizotropnog polikristalnog materijala kao što je alumina, granica zrna može biti pod velikim naprežanjem usled različitog skupljanja zrna u različitim pravcima (osama) tokom hlađenja sa temperature sinterovanja. U nekim slučajevima nagomilano naprežanje može biti dovoljno da uzrokuje lom materijala. Iz ovog se može zaključiti da se

materijal visoke čvrstoće može dobiti ukoliko se smanje veličina pora i poroznost, i spreči rast zrna.



Slika 1.16. Shematski prikaz konfiguracije pora/zrno-inherentna pukotina (s) u materijalu izloženom spoljašnjem opterećenju (σ) [103].

Kompresiona čvrstoća

Kompresiona čvrstoća se može definisati kao maksimalno opterećenje materijala koje dovodi do mikroplastičnog razvlačenja, odnosno deformacija koja uključuju klizanje (skliznuće) duž kristalografskih ravni. Vrednosti kompresione čvrstoće su znatno veće od vrednosti savojne čvrstoće. Faktori koji utiču na smanjenje kompresione

čvrstoće su defekti u materijalu kao što su pukotine, pore, nečistoće itd. Kompresiona čvrstoća alumine je oko 3000 MPa.

1.6.4. Jungov modul elastičnosti

Jungov modul elastičnosti (E) se definiše kao naprezanje koje je potrebno da izazove elastična deformacija materijala imože se predstaviti sledećom jednačinom [58]:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (1-7)$$

gde je σ - elastično naprezanje, a ε - elastična deformacija.

Veličina elastičnog modula određena je jačinom atomskih veza u keramičkom materijalu. Ukoliko su atomske veze jače tada je potrebno veće naprezanje da bi se povećalo međuatomskorastojanje, što se ogleda u većim vrednostima modula elastičnosti. Keramički materijali sa slabim jonskim vezala karakterišu se nižim vrednostima Jungovog modula dok keramika sa jakim kovalentnim vezama ima visoke vrednosti Jungovog modula. Pošto jačina veze varira u različitim kristalografskim pravcima i vrednosti Jungov modulvariraju shodno tome. Većina keramičkih materijala su polikristali, odnosno sastoje se od mnogo kristala nasumične orijentacije, pa su i vrednosti Jungovog modula različite za različite pravce. Vrednosti Jungovog modula polikristalnih materijala se obično predstavljaju kao srednje vrednosti. Vrednost Jungovog modula za aluminu kreću se od 350 do 390 GPa, a za YAG oko 300 GPa [104]. Mnogi keramički materijali se sastoje od dve ili više faza pri čemu se vrednost Jungovog modula kompozita nalazi između vrednosti Jungovog modula konstituenata i može se grubo odrediti sledećom jednačinom [58]:

$$E = E_a V_a + E_b V_b \quad (1-8)$$

gde su E_a i E_b - elastični moduli konstituenata, a V_a i V_b - zapreminski udeli konstituenata.

Poroznost smanjuje Jungov modul. Za materijale sa poroznošću do 50% i sa Poissonovim koeficijentom od 0.3 MacKenzie je predstavio zavisnost Jungovog modula od poroznosti sledećom jednačinom [58]:

$$E = E_0(1 - 1.9P + 0.9P^2) \quad (1-9)$$

gde je E_0 - elastični modul neporoznog materijala, a P - zapreminski udeo pora.

Zavisnost Jungovog modula od poroznosti može se predstaviti i Boccaccini-jevom jednačinom [81]:

$$E = E_0 (1 - P^{\frac{2}{3}})^S \quad (1-10)$$

gde je E_0 - elastični modul neporoznog materijala, P - zapreminski udeo pora, a S - faktor koji zavisi od oblika i orijentacije pora.

Kada se keramički materijal podvrgne istezanju, njegova dužina (l) poraste a prečnik (d) se smanji. Odnos smanjenja prečnika $\Delta d/d$ i povećanja dužine $\Delta l/l$ predstavlja Poissonov koeficijent (ν) [35]:

$$\nu = \frac{\Delta d/d}{\Delta l/l} \quad (1-11)$$

Vrednost Poissonovog koeficijenta se obično kreću od 0.1 do 0.5 i predstavlja bezdimenzionu karakteristiku materijala. Za aluminu vrednosti Poissonovog koeficijenta su od 0.22 do 0.25, a za YAG oko 0.26 [104].

2. CILJ RADA

U okviru ove doktorske disertacije proučavaće se dve metode sinteze Al_2O_3 -YAG kompozita kao i uticaj mikrostrukture na osobine dobijenih kompozita.

Ciljevi ove doktorske disertacije su:

- Dobijanje poroznog Al_2O_3 -YAG kompozita metodom infiltracije rastvora aluminijum nitrata i itrijum nitrata u porozne sinterovane uzorke alumine (matrice).
- Ispitivanje uticaja infiltracije na osobine poroznog kompozita.
- Ispitivanje uticaja temperature sinterovanja na mikrostrukturu dobijenih poroznih Al_2O_3 -YAG kompozita.
- Ispitivanje veze između mikrostrukture i kompresione čvrstoće dobijenih poroznih Al_2O_3 -YAG kompozita.
- Dobijanje umereno i visoko gustog Al_2O_3 -YAG kompozita metodom mehaničkog mešanja komercijalnog praha alumine i YAG praha dobijenog glicin-nitratnom metodom.
- Dobijanje YAG praha glicin-nitratnom metodom kao i ispitivanje uticaja temperature kalcinisanja na osobine dobijenog YAG praha.
- Ispitivanje uticaja mehaničkog mešanja prahova na veličinu kristalita alumine i YAG.
- Određivanja optimalnih uslova sinterovanja, odnosno određivanje vremena sinterovanja pri kojima se dobijaju uzorci sa najvećom gustinom.
- Sistematsko ispitivanje uticaja udela YAG i dužine trajanja sinterovanja na gustinu umereno gustih Al_2O_3 -YAG kompozita.
- Ispitivanje uticaja vremena sinterovanja na veličinu kristalita uzoraka Al_2O_3 -YAG kompozita sa najvećom ostvarenom gustinom za dati sastav.
- Sistematsko ispitivanje uticaja udela YAG faze na električne osobine Al_2O_3 -YAG kompozita umerene gustine i određivanje energije aktivacije provodljivosti Al_2O_3 -YAG uzorka sa najvećom izmerenom vrednošću električne provodljivosti.

- Određivanje optimalnih uslova sinterovanja visokogustih Al_2O_3 -YAG kompozita, odnosno određivanje temperature i vremena sinterovanja pri kojima se dobijaju uzorci sa najvećom gustinom.
- Ispitivanje uticaja udela YAG faze na proces sinterovanja, kao i na veličinu i morfologiju Al_2O_3 i YAG zrna uzoraka sinterovanih pod optimalnim uslovima.
- Analiza uticaja udela YAG faze na mehaničke osobine visoko gustog Al_2O_3 -YAG kompozita kao što su tvrdoća, žilavost i čvrstoća.

Pored dobijanja naučnih informacija vodilo se računa da se koriste relativno jednostavne metode kao i jeftine i dostupne sirovine omogućavajući time dobijanje ekonomski isplative oksidne kompozitne keramike različite namene.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. Uslovi sinterovanja

Načini sinterovanja kao i peći koje se koriste za sinterovanje uzoraka odabiraju se na osnovu veličine uzoraka, potencijalne primene dobijenog materijala i željenih osobina kompozita. Relativno mali uzorci u obliku pastila do prečnika 10 mm mogu se sinterovati u cevastim pećima koje se pristupačne i veoma ekonomične. Za njihov rad je dovoljna čak i struja iz gradske mreže od 16 A. Glavni nedostaci su mala unutrašnja zapremina i maksimalna temperatura koja je obično ograničena na 1550 °C. Viša temperatura uzrokuje deformaciju alumina cevi i značajno skraćuje njen vek trajanja. Temperatura sinterovanja of 1550 °C je sasvim dovoljna za dobijanje poroznog Al₂O₃ - YAG kompozita kao i umereno gustog kompozita sa malom količinom YAG (6 vol%). Međutim, ukoliko količina YAG pređe ~ 15 vol% gustina pada na ~ 95%TD pa čak i do 85%TD u uzorcima sa ~25vol% YAG. Ovi, relativno porozni uzorci se mogu koristiti za merenje osobina kao što je električna provodljivost gde visoka gustina nije neophodna. Međutim za dobijanje visoko gustih uzoraka sa dobrim mehaničkim osobinama neophodne su temperature iznad 1550 °C koje se mogu postići u komornim pećima. Na ovaj način se mogu dobiti gusti kompoziti koji sadrže čak 30 vol% YAG. Osim toga što mogu postići veću temperaturu, komorne peći imaju veću radnu zapreminu. Iako su skuplje i zahtevaju električnu energiju veće jačine nego cevaste peći, komorne peći su neophodne za sinterovanje većih (dužih) uzoraka koji su potrebni za merenje savojne čvrstoće. Ono što je jako bitno jeste da su mehaničke osobine osjetljive i na male promene parametara sinterovanja, tako da se uzorci namenjeni za ispitivanje mehaničkih osobina moraju sinterovati na višim temperaturama, u manjim temperaturnim intervalima (inkrementima) i sa manjim promenama udela YAG faze nego porozna keramika.

Stoga nije bilo praktično sinterovati poroznu i gustu keramiku istovremeno, koristeći iste peći i iste uslove sinterovanja. Da bi se omogućilo istovremeno sinterovanje što većeg broja uzoraka i obezbedila dobra reproduktivnost merenja, eksperimenti su podeljeni u dva dela prema korišćenoj metodi dobijanja kompozita, a uzorci u tri grupe kao što je predstavljeno u tabeli 3.1.

Tabela 3.1. Prikaz karakteristika uzoraka i uslova sinterovanja

Peć	Kompozit (gustina) (%TD)	Metoda	Oblik uzorka	Temperatura (°C)	Brzina grejanja (°C/min)	Udeo YAG faze (vol%)	Glavne osobine kompozita
CEVASTA	Porozan (50-70)	Infiltracija	Pastile	1100-1550	5	6-15	Poroznost Specifična površina Veličina pora Kompresiona čvrstoća Jungov modul
	Umereno gust Skraćeno: UGAY (75-99)	Mehaničko mešanje prahova	Pastile	1550	5	0, 7, 14, 21, 28	Električne osobine
KOMORNA	Visoko gust Skraćeno: VGAY (95-99)		Pastile i gredice	1540-1620	3	0, 6, 12, 18, 24, 30	Čvrstoća Tvrdoća Žilavost



3.2. Polazni materijal

Kao polazni materijali korišćeni su:

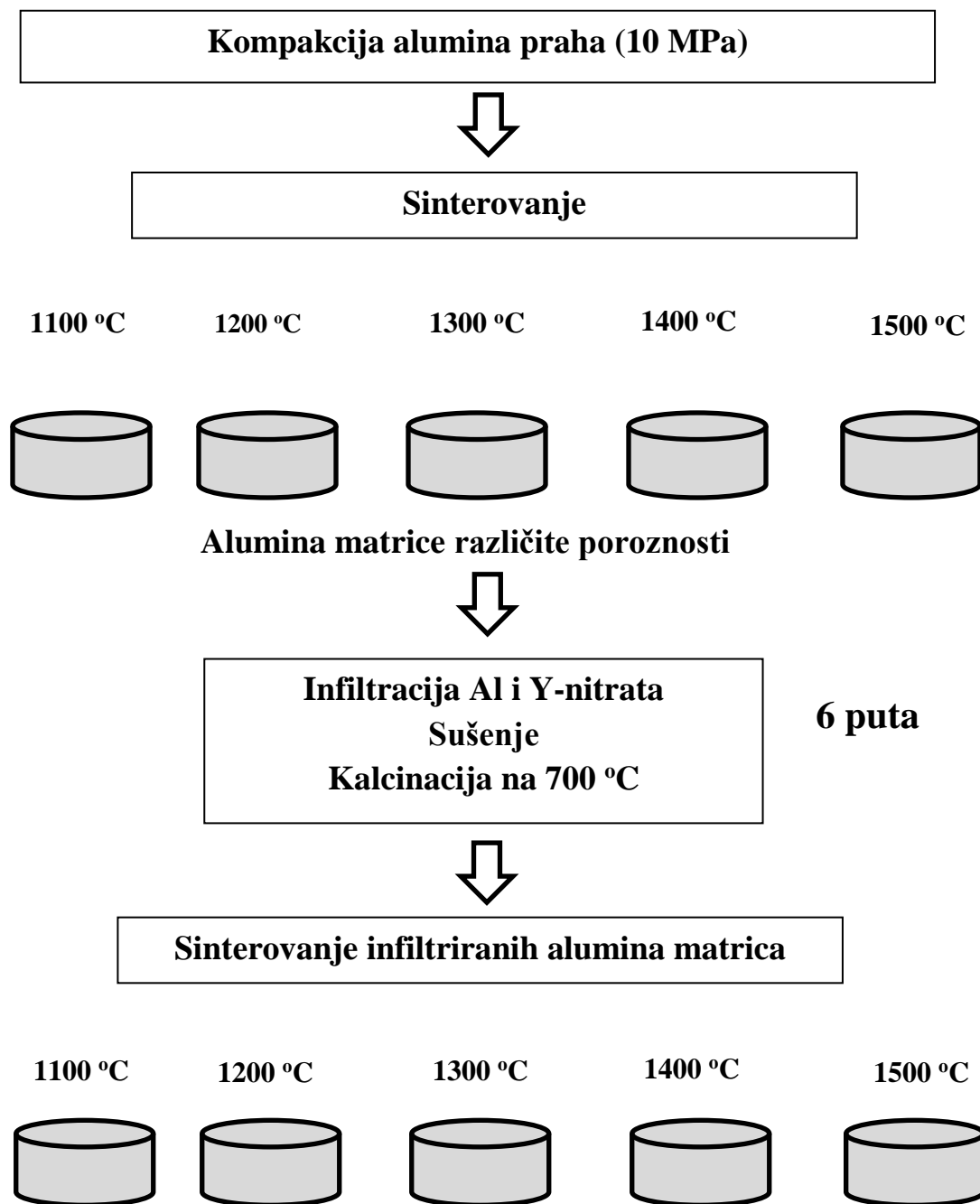
- Alumina (Al_2O_3 , CT3000-SG Alcoa, čistoća 99.9%)
- Aluminijum-nitrat ($\text{Al}((\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$, Aldrich, USA, 99.9%)
- Itrijum-nitrat ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich, USA, 99.9%)
- Glicin ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$, Fischer Scientific, USA, 99.9%)
- Polietilenglikol ($\text{C}_{2n}\text{H}_{4n+2}\text{O}_{n+1}$)

3.3. Dobijanje poroznog Al_2O_3 -YAG kompozita metodom infiltracije

Ova metoda se zasniva na infiltraciji rastvora aluminijum i itrijum nitrata u porozne sinterovane uzorke alumine. Shematski prikaz predstavljen je na slici 3.1.

U cilju dobijanja poroznog kompakta Al_2O_3 prah je mehanički presovan pritiskom od 10 MPa u cilindre prečnika 16 mm i visine ~ 10 mm. Dobijeni kompakti su zatim sinterovani 2 h na pet različitih temperatura: 1100, 1200, 1300, 1400 i 1500 °C. Nakon procesa sinterovanja dobijene su serije poroznih uzoraka alumine sa različitim stepenom poroznosti.

U sledećoj fazi eksperimenta urađena je infiltracija vodenog rastvora aluminijum-nitrata, koncentracije 0.38 g/cm³ i itrijum-nitrata, koncentracije 0.23 g/cm³ u poroznu matricu alumine. Proces infiltracije može se podeliti u četiri koraka. Prvi korak je vakumiranje poroznih matrica u trajanju od oko 30 minuta u cilju uklanjanja vazduha koje bi ometao infiltraciju. Drugi korak je sama infiltracija poroznih matrica. Aparatura je podešena tako da vodeni rastvor aluminijum-nitrata i itrijum-nitrata polako kaplje na porozne matrice alumine koje su smeštene u vakuumske komori. Treći korak je sušenje natopljenih poroznih matrica u sušnici na 120 °C u trajanju od 4 h da bi se uklonila voda. Nakon toga, kao četvrti korak, uzorci su kalcinirani 2 h na 700 °C da bi se uklonio azot i njegovi oksidi nastali kao produkt razlaganja nitrata. Ova četiri koraka u sklopu procesa infiltracije ponavljana su šest puta u cilju povećanja sadržaja aluminijuma i itrijuma u poroznim alumina matricama.



Porozni Al_2O_3 -YAG kompoziti sa različitim udelom YAG

Slika 3.1. Shematski prikaz eksperimentalnog rada u procesu dobijanja poroznog kompozita metodom infiltracije nitrata.

Posle šeste infiltracije uzorci su sinterovani 3 h (završno sinterovanje) da bi došlo do transformacije Al_2O_3 i Y_2O_3 prekursora u YAG. Svaki uzorak sinterovan je na istoj temperaturi na kojoj je sinterovana odgovarajuća porozna Al_2O_3 matrica.

3.4. Dobijanje gustog Al_2O_3 -YAG kompozita metodom mehaničkog mešanja prahova

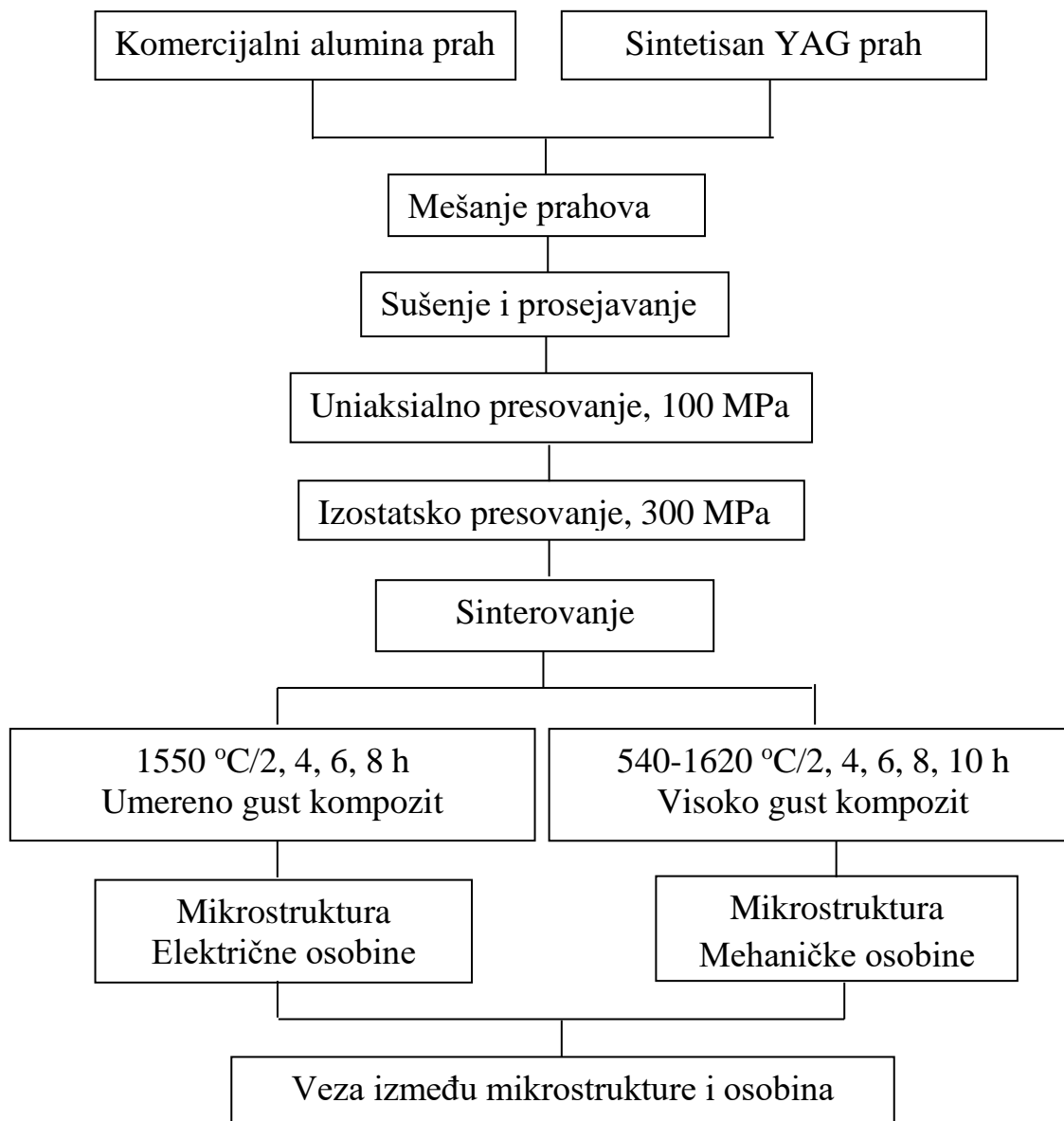
Alumina-YAG kompozit je dobijen mešanjem komercijalnog praha alumine i YAG praha dobijenog glicin-nitratom metodom.

3.4.1. Sinteza YAG praha glicin-nitratnom metodom

Količine polaznih nitrata i glicina ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$) neophodne za sintezu YAG prekursora izračunate su na osnovu reakcije (1-1) date u poglavlju 1.2. Svi reaktanti: aluminijum nitrat, itrijum nitrat i glicin su prvo zasebno rastvoreni u vodi a zatim pomešani u posudi od nerđajućeg čelika. Rastvor je polako zagrevan do oko $500\text{ }^\circ\text{C}$. Nakon burnog sagorevanja glicina dobijen je pepeo (YAG prekursor) koji je kalcinisan 2 h na $950\text{ }^\circ\text{C}$ da bi se ostvarila potpuna kristalizacija YAG.

3.4.2. Priprema uzoraka

Sledeća faza u procesu sinteze alumina-YAG kompozita sastojala se od mehaničkog mešanja praha YAG, dobijenog glicin-nitratnom postupkom, sa komercijalnim prahom alumine. Shematski prikaz eksperimentalnog rada je prikazan na slici 3.2.



Slika 3.2. Shematski prikaz eksperimentalnog rada u procesu dobijanja gustog kompozita metodom mehaničkog mešanja prahova.

Napravljene su dve grupe uzoraka sa zapreminskim udelima YAG prikazanim u tabeli 3.2.

Tabela 3.2. Udeo YAG u dve grupe gustih kompozita

Grupa	Oznaka uzorka	Udeo YAG (vol%)	Udeo YAG (mas%)
Umereno gust Al₂O₃-YAG kompozit (UGAY)	UGAY-0	0	0
	UGAY-7	7	8.1
	UGAY-14	14	16.0
	UGAY-21	21	23.8
	UGAY-28	28	31.4
Visoko gust Al₂O₃-YAG kompozit (VGAY)	VGAY-0	0	0
	VGAY-6	6	7.0
	VGAY-12	12	13.7
	VGAY-18	18	20.5
	VGAY-24	24	27.1
	VGAY-30	30	33.5

Svakoj mešavini prahova dodat je polietilenglikol (PEG) kao vezivo u količini od 5 mas% u odnosu na kompozitni prah. Mešavine prahova su zatim mešane 24 sata sa malom količinom vode i sa kuglicama od alumine, različitih dimenzija u cilju što bolje homogenizacije. Nakon homogenizacije mešavine su sušene 24 h u sušnici na 90 °C a zatim prosejane kroz sito (250 μm). Ovako pripremljeni kompozitni prahovi su prvo mehanički presovani sa pritiskom od 100 MPa u cilindre prečnika 9 mm. Određen broj ispresaka visoko gustih kompozita (VGAY) je napravljen u obliku gređica pravougaonog preseka (16 x 8 mm) i dužine 40 mm. Uzorci su zatim izostatski presovani pritiskom od 300 MPa. Sinterovanju uzoraka prethodilo je izbacivanje veziva iz kompakata. Da bi se vezivo uklonilo, uzorci su sporo zagrevani brzinom od 0,5 °C/min do 630 °C sa zadržavanjem od 1 sata na 160 °C i na 220 °C. Nakon toga uzorci su sinterovani u temperaturnom opsegu od 1540 do 1620 °C u trajanju od 2 do 10 h. Sadržaj YAG faze kao i uslovi sinterovanja su sumirani u Tabeli 3.2 kao i na slici 3.2.

3.5. Metode karakterizacije

3.5.1. Određivanje gustine

Gustine uzoraka merene su modifikovanom Arhimedovom metodom prema standardu JUS B.D.8.312 [105], koja dovodi u vezu gustinu uzorka sa prividnim smanjenjem mase usled potapanja u tečnost:

$$\rho = \frac{G \rho_t}{M + G_1 + G_2} \quad (3-1)$$

gde je ρ - gustina uzorka (g/cm^3), G - masa uzorka (g), ρ_t - gustina tečnosti (g/cm^3), M - masa mrežice potopljene u tečnost (g), G_1 - masa natopljenog uzorka (g) i G_2 - masa natopljenog uzorka i mrežice u tečnosti (g). U eksperimentu kao tečnost korišćena je voda ($\rho \sim 1 \text{ g/cm}^3$) i ksilol ($\rho = 0.8641 \text{ g/cm}^3$). Relativne gustine poroznih alumina matrica i sinterovanih kompozita određene su prema teorijskim gustinama (TD) alumina i YAG koje iznosi 3.97 g/cm^3 [106] i YAG 4.56 g/cm^3 [104], respektivno.

3.5.2. Porozimetrija

Porozimetrija [107] je jedna od najčešćih metoda koja se koristi za određivanje parametara poroznosti: veličine pora, zapremine pora, otvorene poroznosti, specifične površine pora itd. U odnosu na veličinu pora razlikuju se:

- mikropore, poluprečnika $r < 2 \text{ nm}$
- mezopore, poluprečnika $r = 2 - 50 \text{ nm}$
- makropore, poluprečnika $r > 50 \text{ nm}$

Metoda se sastoji u postepenom utiskivanju žive u vakuumirani porozni materijal pod sve većim pritiskom. Veličina pora može se izračunati na osnovu spoljašnjeg pritiska pod kojim

se živa utiskuje u pore nasuprot površinskom naponu žive odnosno Vošburnovom jednačinom [108]:

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r} \cos\theta \quad (3-2)$$

gde je Δp - promena pritiska, γ - površinski napon žive (48mN/m), r - poluprečnik pore i θ - ugao kvašenja žive 141.3°.

Veličine koje karakterišu poroznost uzorka: prosečna veličina pora, zapremina pora, otvorena poroznost i specifična površina pora merene su živinim porozimetrom (Porosimeter 2000 Series). Uzorak se prvo vakuumira, zatim se sud u kojem se nalazi uzorak ispunjava živom, posle čega se uz merenje nivoa žive pritisak postepeno povećava do 200 MPa. Popunjavanje pora se registruje preko spuštanja nivoa žive u kapilarnoj cevi. Diferenciranjem zavisnosti nivoa žive od pritiska (uz konverziju pritiska u veličinu pora) dobija se raspodela pora po veličini, dok se ukupna poroznost određuje pomoću ukupnog smanjenja zapremine žive.

3.5.3. Rendgen strukturalna analiza

Za strukturalnu analizu i karakterizaciju polikristalnih materijala korišćena je rendgenska difraktometrija (XRD). Ovom metodom dobijaju se podaci o faznom sastavu ispitivanog materijala, zastupljenosti faza, strukturalni podaci kao što su položaji i mikrostrukturalni podaci tj. veličina i oblik kristalita i mikronaprezanja. Metoda se zasniva na interakciji X-zračenja uređaja i kristalne rešetke ispitivanog materijala i može se predstaviti Bragovom jednačinom [4, 109, 110]:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3-3)$$

gde je n - ceo broj, λ - talasna dužina X-zraka, d - međuravansko rastojanje i θ - upadni ugao zraka u odnosu na ravan (Bragov ugao refleksije). Na osnovu dobijenog

difraktograma može se odrediti srednja veličina kristalita pomoću Šererove jednačine [111, 112]:

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3-4)$$

gde je k - Šererova konstanta (faktor oblika), λ - talasna dužina X-zraka, β - širina difrakcione linije, θ - Bragov ugao refleksije. Zastupljenost faze izračunava se na osnovu aproksimativne semikvantitativne metode, koja se bazira na odnosu relativnih inteziteta refleksija u datom difraktogramu:

$$\text{Zastupljenost faze} = \frac{\Sigma I_{hkl} \text{faze}}{\Sigma I_{uk}} \cdot 100\% \quad (3-5)$$

gde je ΣI_{hkl} - faze zbir inteziteta svih opaženih refleksija date faze u difraktogramu, ΣI_{uk} - zbir inteziteta refleksija svih faza opaženih u difraktogramu.

Strukturna analiza i karakterizacija uzoraka vršena je na uređajima Siemens D500 difraktometar i Rigaku Ultima IV difraktometar. Korišćeno je $\text{CuK}\alpha$ zračenje ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$), monohromatizovano Ni-filterom pri struji od 20 mA i naponu od 35 kV. Grafički prikaz difraktograma i njihova analiza vršeni su softverom Diffractplus [113]. Primenom kompjuterskog programa EVA dobijene su vrednosti inteziteta i uglova 2θ svih refleksija, zatim vrednosti međuravanskih rastojanja d_{hkl} i širine refleksija.

Identifikacija kristalnih faza u uzorcima obavljena je pomoću kompjuterskog programa search/match [114] i PDF (Powder Diffraction File) kartice koje objavljuje Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) – International Centre for Diffraction Data (ICDD) [115]. Inteziteti difrakcionih maksimuma prikupljeni su brzinom od $5^\circ/\text{min}$ u intervalu od 10 do 70° difrakcionog ugla 2θ sa korakom od 0.02° .

3.5.8. Ultrazvučna metoda

Ultrazvučna metoda je nedestruktivna metoda koja se zasniva na određivanju brzine prolaženja ultrazvučnih talasa kroz materijal [116-118]. Ultrazvuk ima kratke talasne dužine, pa se koristi za otkrivanje defekata unutar materijala, na malim površinama.

Određivanje Jungovog modula elastičnosti vršeno je merenjem brzine ultrazvučnog talasa [119]. Korišćeni su talasi frekvencije od 1 MHz, generisani elektro-akustičkim pretvaračem (slika 3.3). Posle prolaska talasa kroz materijal registrovani su i konvertovani nazad u električne signale drugim pretvaračem. Pretvarači za ultrazvučna merenja namešteni su na dve paralelne strane kubičnih uzoraka na približnom rastojanju od 1 cm, uz korišćenje vazelina kao povezujuće sredine. Brzina ultrazvučnog talasa je računata na osnovu poznatog rastojanja između dva pretvarača i izmerenog vremena putovanja talasa kao:

$$v = L / t \quad (3-6)$$

gde je L - razmak pretvarača, a t - vreme putovanja ultrazvučnog talasa.

Merenjem brzina longitudinalnih (V_L) i transferzalnih (V_T) ultrazvučnih talasa i na osnovu utvrđene gustine uzorka može se izračunati dinamički tj. Jungov modul elastičnosti (E_{dyn}) po sledećoj jednačini [120]:

$$E_{dyn} = V^2 \rho \frac{(1+\mu_{dyn}) \cdot (1-2\mu_{dyn})}{1-\mu_{dyn}} \quad (3-7)$$

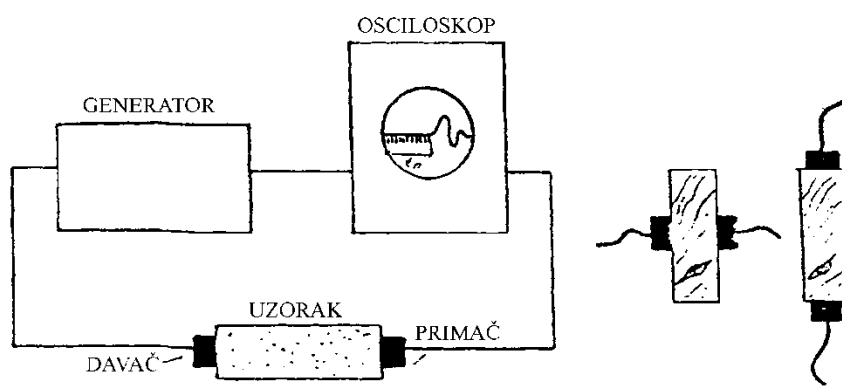
gde je V - brzina ultrazvučnog talasa i može da bude V_L - brzina longitudinalnog talasa (m/s) ili V_T - brzina transferzalnog talasa (m/s), ρ - gustina uzorka i μ_{dyn} - Poasonov koeficijent koji se može predstaviti izrazom [120]:

$$\mu_{dyn} = \frac{2\alpha^2 - 1}{2\alpha^2 - 2} \quad (3-8)$$

pri čemu je α - odnos longitudinalne brzine V_L i transverzalne brzine V_T [120]:

$$\alpha = \frac{V_L}{V_T} \quad (3-9)$$

Merenje brzine ultrazvučnih talasa rađeno je na uređaju proizvodnje SONIC viewer - MODEL 5210 (Japan) procedurom standardnog testa SRPS D. B8.121.



Slika 3.3. Shematski prikaz uređaja za merenje brzine ultrazvučnih talasa.

3.5.9. Analiza mikrostrukture

Mikrostruktura poliranih kao i termički nagriženih površina je analizirna pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM).

Površine uzoraka su brušene SiC šmirglom različite finoće a nakon toga su polirane dijamantskim pastama pri čemu je završno poliranje urađeno pastom koja sadrži dijamantske čestice veličine 1 μm . Polirani uzorci su termički tretirani 1h na temperaturi od 1450 $^{\circ}\text{C}$ da bi granica zrna postala vidljiva.

Skenirajuća elektronska mikroskopija i energetski disperzivna spektroskopija

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) je korišćena za analizu mikrostrukture materijala i morfologije zrna. Elektronski mikroskop šalje fokusirani snop elektronavisoke energije na uzorak koji interaguje sa površinskim atomima uzorka nakon čega dolazi do njihovog rasejanja. Snop elektrona fokusira se u tačku uzorka prečnika od 1 nm, a uvećanje kod standardnih SEM uređaja je od 50 do 500000 puta. Za dobijanje slike uzorka koriste se povratni i sekundarni elektroni [121]. Povratni elektroni (BSE, eng. "backscattered electrons") potiču iz dubine od oko 1 do 2 μm i daju bolji kontrast između faza u višefaznim uzorcima. Sekundarni elektroni dolaze iz dubine do 5 nm i kao takvi koriste se za prikazivanje morfologije i topografije uzoraka. SEM uređaj može imati i EDS dodatak, odnosno energetski disperzivni rendgenski spektrometar (EDS, engl. "energy dispersive X-ray spectrometer"). Energetski disperzivna spektroskopija je analitička tehnika za hemijsku karakterizaciju uzoraka i zasniva se na principu da svaki hemijski element ima jedinstvenu atomsku strukturu, a time i jedinstven skup pikova u odgovarajućem spektru rendgenskih zraka [121].

U ovom radu analiza morfologije i mikrostrukture materijala vršena je na sledećim uređajima: SEM/EDS - JEOL JCM-5800 sa SiLi X-detektorom Oxford Link Isis series 300, UK i FESEM - Tescan Mira 3 FEG

Čvrsti uzorci su prvo lepljeni sa provodnom ugljeničnom trakom za nosače a zatim naparavani sa zlatom radi poboljšanja provodljivosti. Kod praškastih uzoraka, prvo je zalepljena provodna ugljenična traka na nosač pa je stavljen prah uzorka koji je zatim naparavan takođe sa zlatom.

3.5.6. Metoda elektrohemijske impedansne spektroskopije

Metoda elektrohemijske impedansne spektroskopije primenjuje se u cilju merenja električnih osobina materijala [39]. Ovom metodom vršena su merenja električne provodljivosti uzoraka Al_2O_3 -YAG kompozita iz grupe umereno gustih kompozita (UGAY) (odeljak 3.4.2.) u opsegu od 1Hz do 0.1MHz na uređaju Gamry 750 ZRA

potentiostat/galvanostat koristeći EIS 300 Impedance Software. Merenja su rađena na vazduhu u temperaturskom opsegu od 500 do 700 °C, sa korakom od 50 °C. Da bi se omogućio dobar električni kontakt između elektrolita i elektroda na obe strane tablete uzorka naneta je visoko provodna pasta srebra. Uzorci su zatim stavljeni između srebrnih ravni unutar keramičkog držača koji je zagrevan u vertikalnoj peći. Za praćenje temperature korišćen je Pt–Rh termopar, postavljen ispod i iznad srebrnih ploča. Podaci impedance korišćeni su u softverskom programu Z–View2 (version 2.6 demo) za proračun odgovarajućeg ekvivalentnog električnog kola. Vrednosti otpora određene su iz Nyquistovog dijagrama. Električna provodljivost izračunata je iz vrednosti otpora R i dimenzija uzoraka, dužine l i površine poprečnog preseka A , na osnovu jednačine [122]:

$$\kappa = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{A} \quad (3-10)$$

Na osnovu Arenijusove jednačine [122]:

$$\kappa = Ae^{\frac{E_a}{RT}} \quad (3-11)$$

gde je κ - provodljivost, T - apsolutna temperatura, A - predeksponencijalni faktor i R - univerzalna gasna konstanta, određene su logaritamske vrednosti κ i predstavljena zavisnosti $\log\kappa = f(1/T)$. Iz nagiba prave prema osi recipročne temperature određene su energije aktivacije provodljivosti.

3.5.7. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom

Infracrvena (eng. Infrared-IR) spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR) je tehnika koja se zasniva na merenju apsorpcije IR frekvencija unutar uzorka koji se nalazi na putu IR snopa. Glavni cilj FTIR sastoji se u detekciji hemijskih funkcionalnih grupa u materijalu, jer različite funkcionalne grupe apsorbuju različite frekvencije IR zračenja. IR spektri se prikazuju u obliku funkcije koja definiše promene inteziteta transmisije (ili

apsorpcije) od frekvencije. Postoje IR disperzivni spektrometri i IR spektrometri sa Furijeovom transformacijom. Prednost IR sa Furijeovom transformacijom u odnosu na disperzivne spektrometre ogleda se u većoj osetljivosti uređaja, superiornijim brzinama, široj primeni kao i mogućnosti istraživanja svih frekvencija zajedno [121]. U ovoj doktorskoj disertaciji korišten je IR spektrometar sa Furijeovom transformacijom, Bomem (Hartmann & Braun) MB-100. Funkcionalne grupe svih uzoraka su određene FTIR spektroskopijom. Uzorci su sprášeni i dispergovani u anhidrovanom KBr u obliku pastila (1.5mg/150mg KBr). Analiza je izvedena na sobnoj temperaturi. Spektri su registrovani u opsegu 4000–400 cm^{-1} .

3.5.8. Čvrstoća

Čvrstoća dobijenih kompozita je analizirana pomoću uniaksijalnog kompresionog testa i testa čvrstoće pri savijanju u četiri tačke.

Uzorci za merenje kompresione čvrstoće su obrađeni i dovedeni na oblik pravouglog paralelopipeda sa kvadratnom osnovom i visinom dva puta većom od dužine stranice osnove. Deset uzoraka je pripremljeno i testirano za svaki sastav. Nakon toga je određena srednja vrednost kompresione čvrstoće.

Uzorci za ispitivanje savojne čvrstoće su bili u obliku gredica približnih dimenzija 3 x 4 x 30 mm. Ove gredice su dobijene sečenjem sinterovanih uzoraka pri čemu je od jednog uzorka bilo moguće dobiti tri gredice. Svaka strana dobijenih gredica je brušena dijamantskim točkom sa dijamantskim česticama od 30 μm . Šest gredica od svakog sastava je polemljeno tokom testiranja.

3.5.8.1. Uniaksijalni kompresioni test

Ispitivanje kompresione čvrstoće sinterovanih uzoraka vršeno je pomoću uređaja Instron 1185 (Haj Vajkomba, Engleska) sa maksimalnom vrednošću sile od 100 kN na sobnoj temperaturi pri brzini mosta od 2 mm/min (slika 3.4).



Slika 3.4. Uređaja za merenje čvrstoće: Instron 1185 (Haj Vajkomba, Engleska)

Ispitivani uzorak se nalazi između nepokretnog dela (rama) na okviru kidalice i pokretnog dela koji se naziva mostom. Most se paralelno pokreće elektromotorom pomoću dve osovine sa navojima. Na nepokretnom delu (okviru kidalice) nalazi se merna glava za određivanje sile. Sila se prevodi u električni signal preko Vitstonovog mosta sačinjenog od četiri merne trake, pri čemu su parovi naspramnih traka u istežanju, odnosno sabijanju. Izlazna veličina koja se meri je električni napon, linearno srazmeran sili za datu vrednost napona na krajevima Vitstonovog mosta. Kompresiona čvrstoća (σ) predstavlja odnos maksimalne pritisne sile, F (N), pri kojoj dolazi do loma uzorka i prvobitne površine poprečnog preseka pastile A (m^2) [123]:

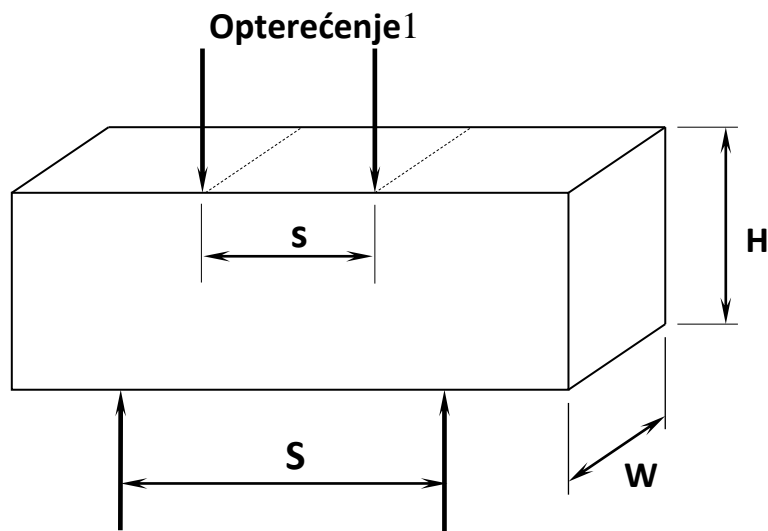
$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (3-12)$$

3.5.8.2. Čvrstoća pri savijanju u četiri tačke (savojna čvrstoća)

Shematski prikaz testa savijanja u četiri tačke je prikazan na slici 3.5. Ispitivanje savojne čvrstoće u četiri tačke rađeno je na uređaju Instron, (model 8502). Za određivanje savojne čvrstoće u četiri tačke (σ_f) korišćena je sledeća jednačina [124]:

$$\sigma_f = \frac{3P(S-s)}{2WH^2} \quad (3-13)$$

Gde je P - maksimalno opterećenje, S i s - spoljašnji, odnosno unutrašnji raspon tačaka opterećenja, W - širina, a H - visina uzorka.



Slika 3.5. Shematski prikaz merenja savojne čvrstoće testom savijanja u četiri tačke.

3.5.11. Tvrdoća

Tvrdoća, kao mehaničko svojstvo predstavlja otpornost materijala na lokalnu plastičnu deformaciju. Kvantitativna tehnika merenja tvrdoće po Vickersuje izvedena na poliranoj površini uzoraka koristeći dijamantsku piramidu instaliranu na uređaju za merenje makrotvrdoće, Buehler Indentamet 1100 Series, USA (Slika 3.6).

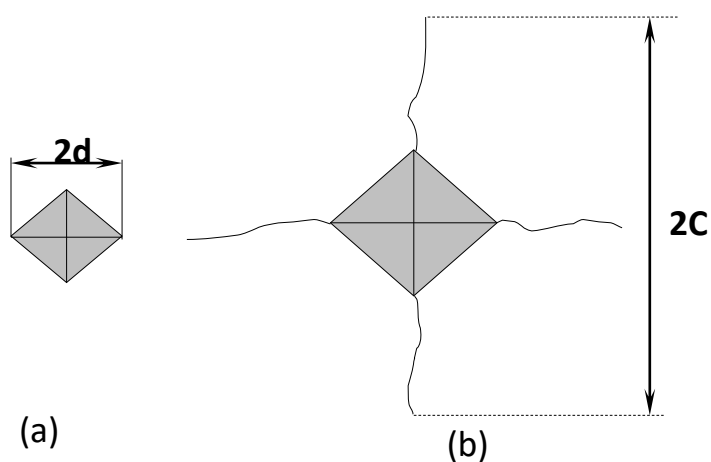


Slika 3.6. Uređaj za određivanje makro tvrdoće i žilavosti (Buehler Indentamet 1100 Series Semi-Macro & Macro Vickers Indentation Hardness Testers, USA)

Piramida je utisnuta u materijal pod opterećenjem od 5 kg u trajanju od 10 sekundi. Horizontalna i vertikalna dijagonala svakog od deset otisaka po uzorku su izmerene kao što je prikazano na slici 3.7a. Dobijena srednja vrednost dužine dijagonale je iskorišćena za izračunavanje tvrdoće pomoću sledeće jednačine [125]:

$$H_v(\text{kg/mm}^2) = \frac{0.47P}{d^2} \quad (3-14)$$

Gde je P - opterećenje, a d - polovina dijagonale otiska vrha četverostrane piramide prikazane na slici 3.7a. Dobijene vrednosti tvrdoće u kg/mm^2 su prevedene u GPa.



Slika 3.7. Shematski prikaz Vikersovog testa za a) tvrdoću i b) žilavost

3.5.12. Žilavost

Indentaciona tehnika je korišćena za određivanje žilavosti kompozita. Indentacija polirane površine je urađena na istom uređaju koji je korišćen za merenje tvrdoće. Da bi se formirale dovoljno velike pukotine koje polaze is uglova otiska (slika 3.7b) korišćeno je opterećenje od 20 kg. Dužina radijalnih pukotina ($2C$) je merena neposredno nakon indentacije uz pomoć optičkog mikroskopa. Prosečna dužina pukotine je izmerena za svaki od 10 otisaka po uzorku i iskorišćena za izračunavanje gustine po sledećoj jednačini[126]:

$$K_{IC} = 0.016 \left(\frac{E}{H_v} \right)^{0.5} \frac{P}{C^{1.5}} \quad (3-15)$$

gde je E - Jungov modul, H_v - tvrdoća izmerena pri opterećenju od 5 kg, P - opterećenje i C - polovina pukotine. U obzir su uzeti samo otisci kod kojih je zadovoljen sledeći kriterijum:

$$\frac{2C}{2d} > 2.5.$$

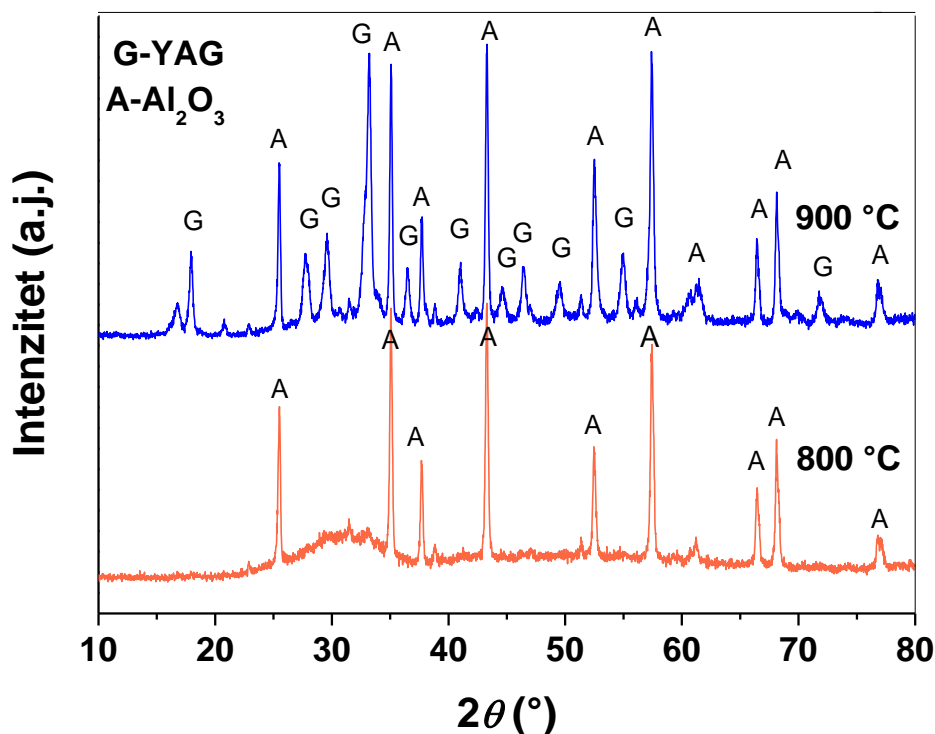
5. REZULTATI I DISKUSIJA

5.1. Porozna Al₂O₃-YAG kompozitna keramika

5.1.1. Fazni sastav

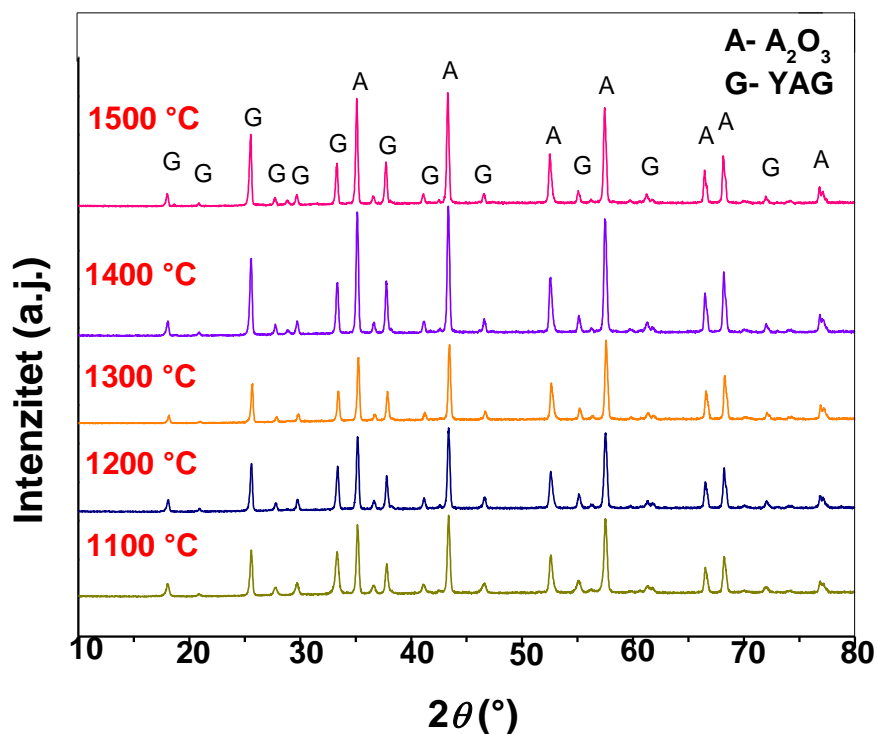
Proces infiltracije rastvora itrijum nitrata i aluminijum nitrata u cilindre alumine određene poroznosti (porozne matrice alumine) u cilju dobijanja Al₂O₃-YAG kompozita, uključivao je između ostalog i kalcinaciju infiltriranih matrica na 700 °C. Zagrevanje u vazduhu je bilo neophodano za razlaganje i uklanjanje nitrata [54, 55]. Porozne matrice alumine koje su sinterovane na 800, 900 i 1000 °C su se jednim delom raspale tokom procesa infiltracije rastvora itrijum nitrata i aluminijum nitrata. Ove temperature su bile nedovoljne da održe poroznu matricu alumine dovoljno čvrstom u kontaktu sa rastvorom ali to ne isključuje mogućnost da se YAG formira na ovako niskim temperaturama. Stoga su ovi uzorci nakon procesa infiltracije ipak sinterovani na istim temperaturama na kojim su sinterovane odgovarajuće, polazne, porozne matrice alumine, odnosno na 800, 900 i 1000°C. XRD difraktogrami uzoraka sinterovanih na 800 i 900 °C prikazani su na slici 4.1.

Difraktogram sa slike 4.1 pokazuje da je alumina jedina kristalna faza nakon sinterovanja infiltriranih alumina matrica na 800 °C što ukazuje da je YAG prekursor i dalje amorfan. Na ovoj temperaturi struktura YAG prekursora je neuređena i sastoji od pomešanih atoma aluminijuma, itrijuma i kiseonika. Povećanje temperature na 900 °C dovodi do uređenja strukture usled povećane mobilnost i reaktivnosti atoma. Stvaraju se čvrste veze između atoma što dovodi do kristalizacije YAG prekursora u YAG fazu koja je detektovana na difraktogramu prikazanom na slici 4.1. Na osnovu ovih rezultata može se zaključiti da YAG dobijen metodom infiltracije nitrata počinje da kristališe između 800 i 900 °C.



Slika 4.1. Difraktogrami infiltriranih alumina matrica sinterovanih 2h na 800 °C i 900 °C (ICDD: Al₂O₃ 01-075-1862, YAG 01-070-7794).

U daljem eksperimentalnom radu su sinterovane infiltrirane alumina matrice koje su dobijene na temperaturama iznad 1000 °C i koje su imale čvrstoću dovoljnu za nesmetano rukovanje, obradu i analizu uzoraka. Infiltrirane matrice su sinterovane na pet različitih temperatura u trajanju od 2 h. Na slici 4.2 prikazani su difraktogrami uzoraka sinterovanih u temperaturnom intervalu od 1100 do 1500 °C sa inkrementom od 100 °C. Difraktogram uzorka sinterovanog na 1100 °C pokazuje da je ta temperature sasvim dovoljna da dođe do potpune transformacije jedinjenja aluminijuma i itrijuma u YAG unutar porozne alumina matrice. Kao što je očekivano i uzorci sinterovani na višim temperaturama se sastoje isključivo od Al₂O₃ i YAG faza, što se vidi iz difraktograma na slici 4.2.



Slika 4.2. Difraktogrami uzoraka kompozita sinterovanih na temperaturama od 1100 °C do 1500 °C.

Zapreminski udeo obe faze izračunat je na dva načina:

- 1) Iz intenziteta pikova difraktograma
- 2) Na osnovu porasta mase nakon procesa infiltracije i sinterovanja infiltrirane matrice

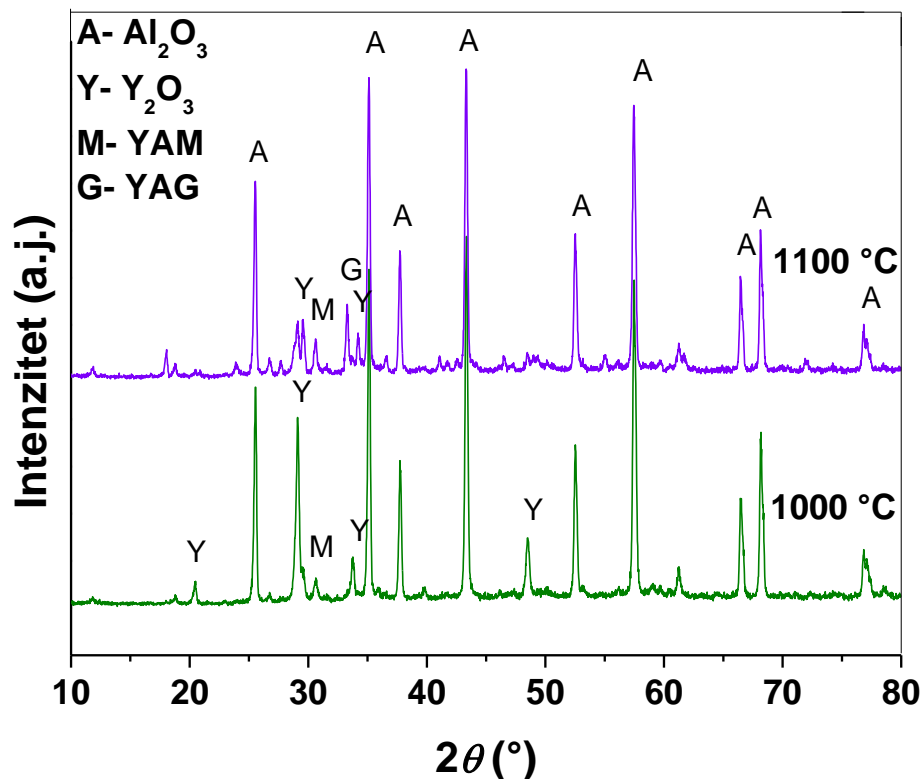
Izračunavanja su rađena na osnovu pretpostavke da je iz uzoraka potpuno uklonjena voda i azot i da su ostali samo atomi aluminijuma, itrijuma i kiseonika koji ulaze u sastav YAG faze. Prvi način računanja zastupljenosti faze rađen je na osnovu aproksimativne semikvantitativne metode, odnosno na osnovu jednačine (3-5). Drugi način sastojao se iz merenja mase alumina matrica pre procesa infiltracije i nakon sinterovanja infiltriranih matrica. Na osnovu tih podataka izračunat je maseni udeo, a na osnovu toga zapreminski udeo YAG faze. Fazni sastavi izračunati na gore pomenute načine prikazani su u tabeli 4.1.

Iz tabele se vidi da različiti načini izračunavanja udela faza daju slične vrednosti. Kao što je gore pomenuto, računanje zastupljenosti faze iz intenziteta pikova je aproksimativna metoda pa dobijene vrednosti ne treba uzeti kao apsolutno tačne. S druge strane, ako se proces infiltracije i sinterovanja izvodi precizno i bez oštećenja uzorka onda se izračunavanje udela faza na ovaj način može smatrati prilično pouzdanim.

Tabela 4.1. Zapreminski udeli Al_2O_3 i YAG faza izračunati iz intenziteta XRD pikova i porasta mase uzoraka.

Temperatura sinterovanja (°C)	Zapreminski udeo (%)			
	XRD pikovi		Porast mase	
	Al_2O_3	YAG	Al_2O_3	YAG
1100	84.5	15.5	85.4	14.6
1200	86.3	13.7	86.4	13.6
1300	90.9	9.1	91.1	8.9
1400	90.6	9.4	91.6	8.4
1500	92.1	7.9	95.8	4.2

Kao što je i pomenuto u teorijskom delu, postoje razni načini dobijanja YAG. Jedan od načina je jednostavno mešanje prahova alumine (Al_2O_3) i itrije (Y_2O_3), kompaktiranje i sinterovanje nakon čega dolazi do formiranja YAG. Veoma bitna karakteristika postupka dobijanja je temperature na kojoj se YAG može dobiti. Poželjno je da temperature bude što niža. U cilju poređenja rezultata korišćena je metoda mešanja komercijalnih prahova Al_2O_3 i Y_2O_3 [29]. Sastav polazne smeše je dizajniran tako da dobijeni kompozit sadrži 15 vol% YAG, što je najveća količina YAG dobijena nitratnom infiltracijom (tabela 4.1). Na slici 4.3 prikazani su difraktogrami YAG dobijenog od prahova alumine i itrije.



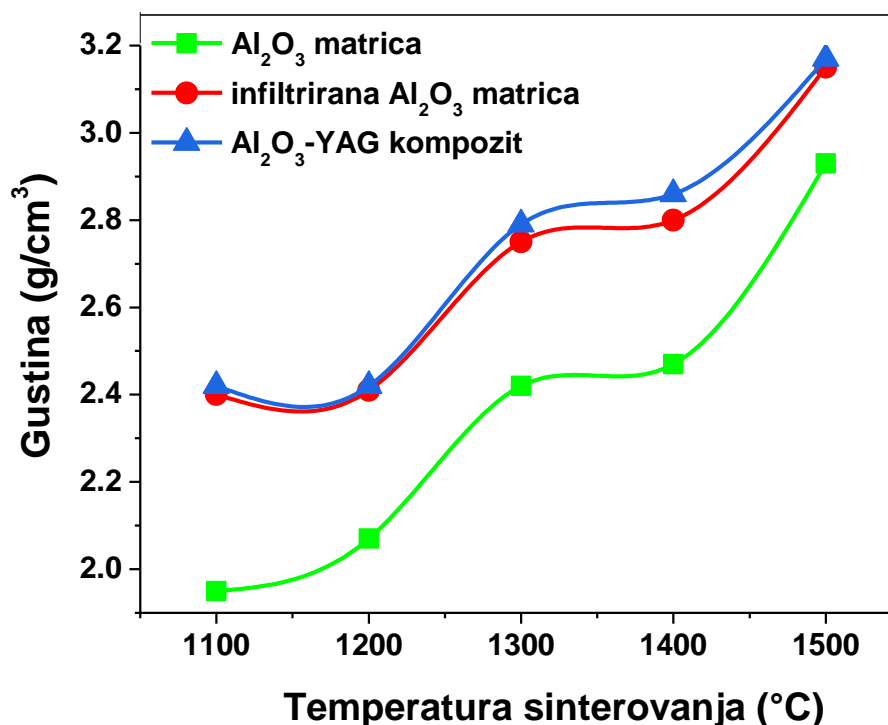
Slika 4.3. Difraktogrami uzoraka smeša prahova Al_2O_3 i Y_2O_3 sinterovanih 2 h na 1000 °C i 1100 °C (ICDD: Al_2O_3 01-075-1862, YAG 01-070-7794, Y_2O_3 01-071-0099, YAM 01-034-0368).

Iz difraktograma se vidi da se formiranje YAG iz alumine i itrije dešava između 1000 i 1100 °C. Na ovim temperaturama pored pikova Al_2O_3 i YAG uočavaju se i pikovi neizreagovanog Y_2O_3 . Na osnovu ovoga može se zaključiti da infiltracija itrijum i aluminijum nitrata u alumina matricu može da smanji temperaturu kristalizacije YAG za više od 200 °C. Još jedan od nedostatak direktnog mešanja alumine i itrije je pojava male količine metastabilne faze YAM ($\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$).

5.1.2. Gustina i poroznost

Gustina odnosno poroznost predstavlja bitnu karakteristiku svakog materijala. U zavisnosti od stepena poroznosti materijal ispoljava različite osobine, prvenstveno misleći na mehaničke osobine, a samim tim i različitu primenu.

Na slici 4.4 prikazan je uticaj temperature sinterovanja na gustinu alumina matrica, gustinu infiltriranih i kalciniranih alumina matrica kao i na gustinu dobijenih Al_2O_3 -YAG kompozita. Opšte je poznato da je porast temperature sinterovanja efikasan način za povećanje gustine materijala. Tako je i u slučaju ovih uzoraka. Posmatrajući prvo porozne alumina matrice uočava se da sa porastom temperature sinterovanja raste gustina i to od 1.9 g/cm^3 u uzorku sinterovanom na $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ do 2.93 g/cm^3 u uzorku sinterovanom na $1500 \text{ }^\circ\text{C}$. S druge strane procedura infiltracije koja je ponavljana šest puta značajno je povećala gustinu u odnosu na gustine polaznih alumina matrica.



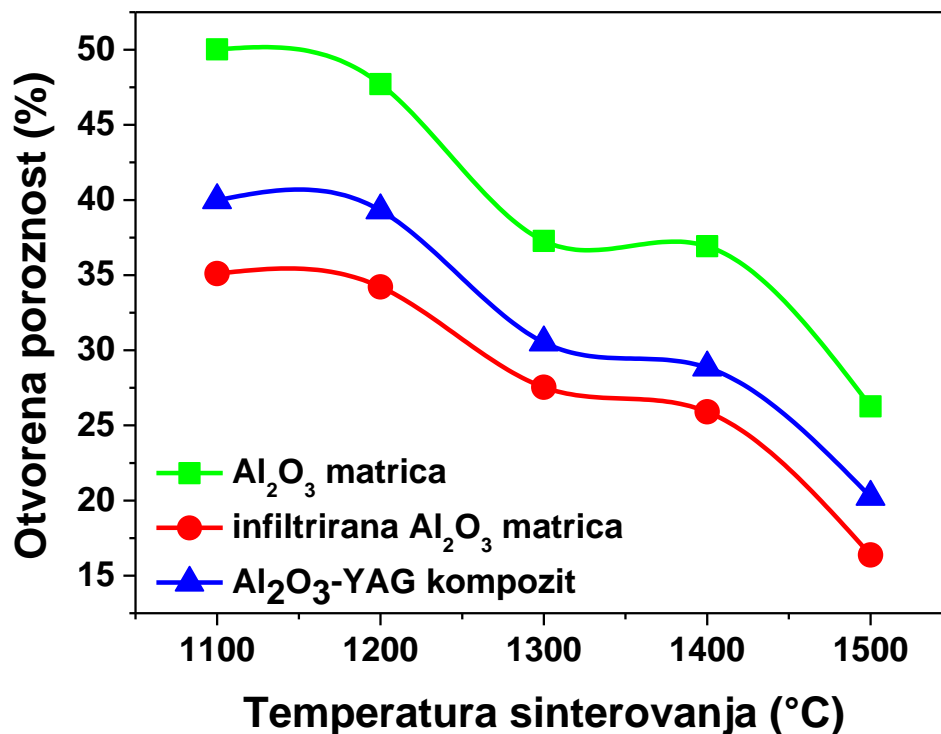
Slika 4.4. Uticaj temperature na gustinu Al_2O_3 matrica, infiltriranih Al_2O_3 matrica i Al_2O_3 -YAG kompozita.

Sa slike 4.4 se takođe vidi da sinterovanje infiltriranih alumina matrica nije značajno uticalo na dalje povećavanje gustine. To ukazuje da YAG prekursor koji je nastao u porama infiltriranih alumina matrica nakon kalcinacije na 700 °C dostiže relativno visoku gustinu.

Za razliku od gustine, otvorena poroznost opada sa porastom temperature sinterovanja. Otvorena poroznost obuhvata pore koje su međusobno povezane kanalima. Sa slike 4.5 se vidi da poroznost alumina matrica opada sa porastom temperature sinterovanja i to sa 50% kod alumina matrice sinterovane na 1100 °C do 25% kod alumina matrice sinterovane na 1500 °C. Ovakav uticaj temperature na otvorenu poroznost matrice je očekivan znajući da povećanje temperature ubrzava difuziju a samim tim i proces sinterovanja. Infiltracija, odnosno popunjavanje pora rastvorom nitrata, dovodi takođe do smanjenja poroznosti. Najveće smanjenje poroznosti nakon infiltracije, za oko 15% je izmereno kod infiltrirane alumina matrice koja je pre infiltracije sinterovana na 1100 °C, a najmanje smanjenje od oko 9.8% kod infiltrirane alumina matrice koja je pre infiltracije sinterovana na 1500 °C. Daljom analizom rezultata prikazanih na slici 4.5 uočava se zanimljiv detalj koji se odnosi na sinterovanje infiltriranih alumina matrica. Naime, nakon sinterovanja infiltriranih alumina matrica dolazi do povećanja poroznosti tako da je poroznost dobijenih Al₂O₃-YAG kompozita veća za 3 do 5% nego poroznost infiltriranih alumina matrica. Do ovog povećanja poroznosti dolazi uprkos tome što je promena gustine neznatna (slika 4.4). Iz ovog se može zaključiti da tokom kristalizacije amorfnog YAG prekursora dolazi i do strukturne reorganizacije. Drugim rečima, YAG prekursor se skuplja pa tek stvorena zrna kristalnog YAG se odvajaju od zidova pora, praveći time dodatne pore, odnosno veću poroznost. Nakon sinterovanja infiltriranih alumina matrica najveća otvorena poroznost od 40% je ostvarena u kompozitu sinterovanom na 1100 °C, a najmanja od 20% kod kompozita sinterovanog na 1500 °C.

U cilju detaljne analize procesa infiltracije alumina matrica i njihovog sinterovanja ispitane su gustina i poroznost ne samo alumina matrica i dobijenog Al₂O₃-YAG kompozita već i infiltriranih alumina matrica. S obzirom da su infiltrirane alumina matrice samo

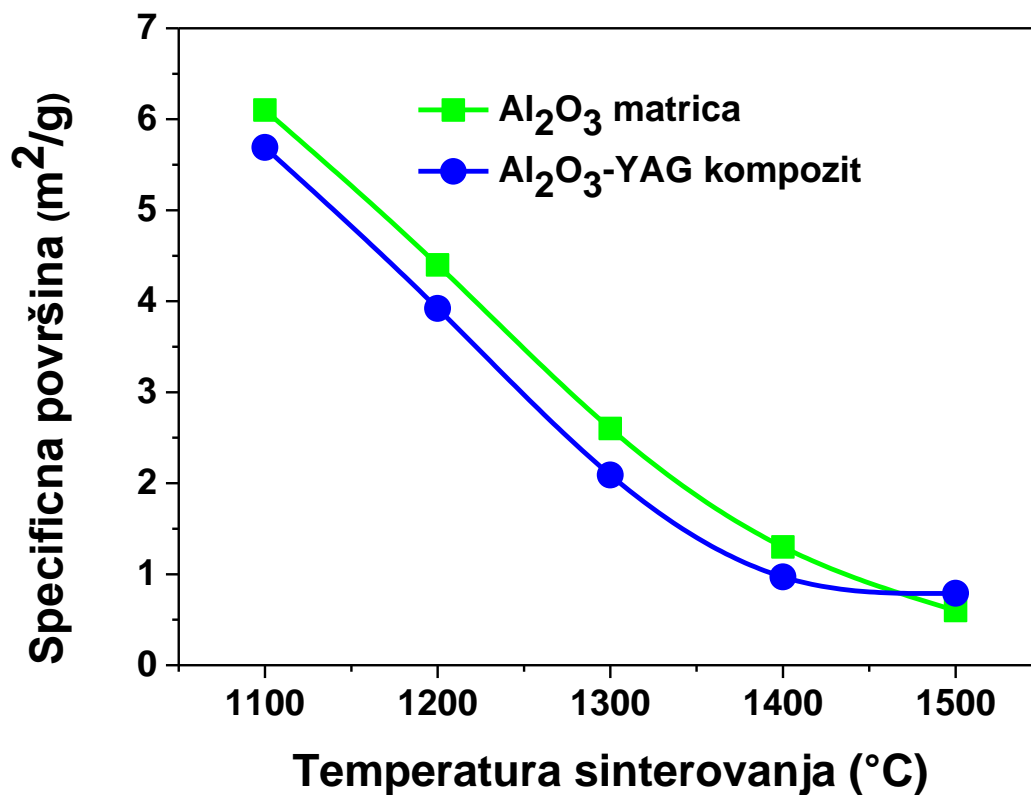
prelazni stupanj u procesu dobijanja Al_2O_3 -YAG kompozita njihove osobine neće biti tema analiza sprovedenih u daljem radu.



Slika 4.5. Uticaj temperature na otvorenu poroznost Al_2O_3 matrica, infiltriranih Al_2O_3 matrica i Al_2O_3 -YAG kompozita.

Gore pomenuto odvajanje novonastalih YAG čestica od zidova pora praćeno je stvaranjem novih površina u kompozitu što dalje vodi povećanju specifične površine uzoraka. Na slici 4.6 prikazane su specifične površine Al_2O_3 matrica i Al_2O_3 -YAG kompozita sinterovanih na različitim temperaturama. Sa slike se uočava da je na najvišoj temperaturi sinterovanja od 1500°C , specifična površina alumina-YAG kompozita od $0.8 \text{ m}^2/\text{g}$ nešto malo veća od specifične površine alumina matrica od $0.6 \text{ m}^2/\text{g}$. To znači da je uprkos činjenici da je nakon infiltracije poroznost opala, specifična površina Al_2O_3 -YAG kompozita porasla. Ovaj podatak implicira da je tokom sinterovanja došlo do skupljanja

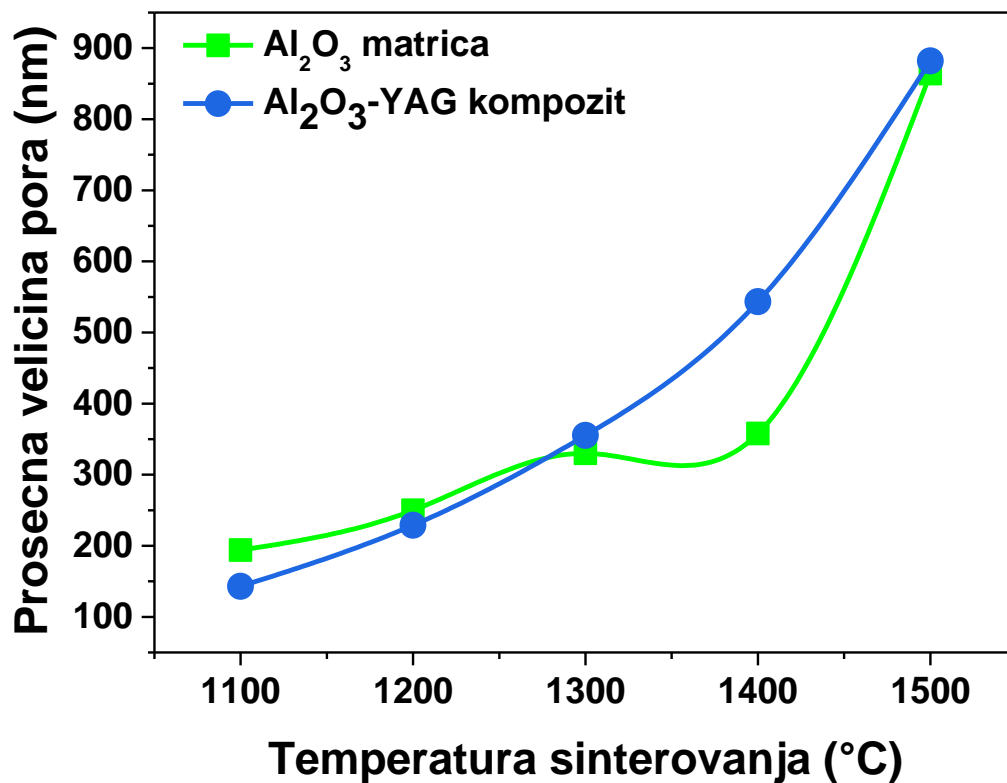
infiltriranog materijala i posledično do odvajanja YAG čestica od zidova alumina pora. Ovaj proces separacije je izraženiji na višim temperaturama jer je i skupljanje veće na višim temperaturama. Na nižim temperaturama, između 1100 i 1400 °C efekat separacije nije toliko izražen pa je specifična površina Al_2O_3 -YAG kompozita nešto malo manja od specifične površine alumina matrice. Smanjenje vrednosti specifične površine na ovim temperaturama kretalo se od 0.3 do 0.5 m^2/g . Najveća specifična površina Al_2O_3 -YAG kompozita od 5,69 m^2/g je izmerena u kompozitu dobijenih na 1100 °C. Specifična površina Al_2O_3 -YAG kompozita kontinualno opada sa temperaturom sinterovanja i dostiže najnižu vrednost od 0,79 m^2/g u kompozitu sinterovanom na 1500 °C.



Slika 4.6. Uticaj temperature na specifičnu površinu Al_2O_3 matrica i Al_2O_3 -YAG kompozita.

Uticaj infiltracije i procesa sinterovanja na prosečnu veličinu pora prikazan je na slici 4.7. Prosečna veličina pora kod alumina matrica raste sa porastom temperature sinterovanja. Tokom sinterovanja broj pora opada dok veličina pora raste. Sa povećanjem temperature sinterovanja od 1100 °C do 1500 °C dolazi do porasta prosečne veličine pora od 190 do 860 nm. Kada ove vrednosti uporedimo sa vrednostima prosečnih veličina pora sinterovanog kompozita vidimo da se dijametar pora malo menja nakon infiltracije i sinterovanja infiltriranih alumina matrica. Ove promene u veličini pora su rezultat dva efekta: infiltracije matrica i sinterovanja koji sledi nakon infiltracije. Drugim rečima, infiltracija je proces popunjavanja praznog prostora pa je za očekivati da nakon nje dolazi do smanjenja veličine pora dok sinterovanje povećava pore. Sa slike 4.7 se vidi da je efekat infiltracije izraženiji kod uzoraka sinterovanih na nižim temperaturama. Prosečna veličina pora nakon infiltracije alumina matrica i sinterovanja na 1100 i 1200 °C opada. Prosečna veličina pora kod alumina matrice sinterovane na 1100 °C bila je 193 nm, a nakon infiltracije i sinterovanja infiltrirane matrice opala je na 140 nm. Prosečna veličina pora kod alumina matrice sinterovane na 1200 °C bila je 250 nm, a nakon infiltracije i sinterovanja se smanjila na 228 nm. Očigledno da temperature do 1200 °C nisu dovoljno visoke za brzo sinterovanje koje promovise porast veličine pora pa je smanjenje prosečne veličine pora posledica infiltracije nitrata u alumina matricu. Daljom analizom temperature sinterovanja u opsegu od 1300 do 1500 °C uočava se da veličina pora raste nakon infiltracije i sinterovanja. Prosečna veličina pora kod alumina matrice sinterovane na 1300 °C bila je 328 nm dok je nakon infiltracije i sinterovanja infiltrirane matrice porasla na 354 nm.

Porast prosečne veličine pora nakon infiltracije alumina matrice i sinterovanjaje nešto veći nakon sinterovanja na 1400 °C. Prosečna veličina pora kod alumina matrice sinterovane na 1400 °C bila je 356 nm dok je prosečna veličina pora u alumina-YAG bila čak 541 nm. Znatno manji porast prosečne veličine pora od svega 17 nm je izmeren u alumina-YAG kompozitu dobijenom na 1500 °C. Na ovako visokim temperaturama sinterovanje je dovoljno brzo pa dolazi do malog porasta pora. Ovaj zaključak je u skladu sa rezultatima prikazanim u tabeli 4.2 gde su dati podaci o skupljanju uzoraka koji ukazuju da je skupljanje izraženije na višim temperaturama sinterovanja usled bržeg sinterovanja.



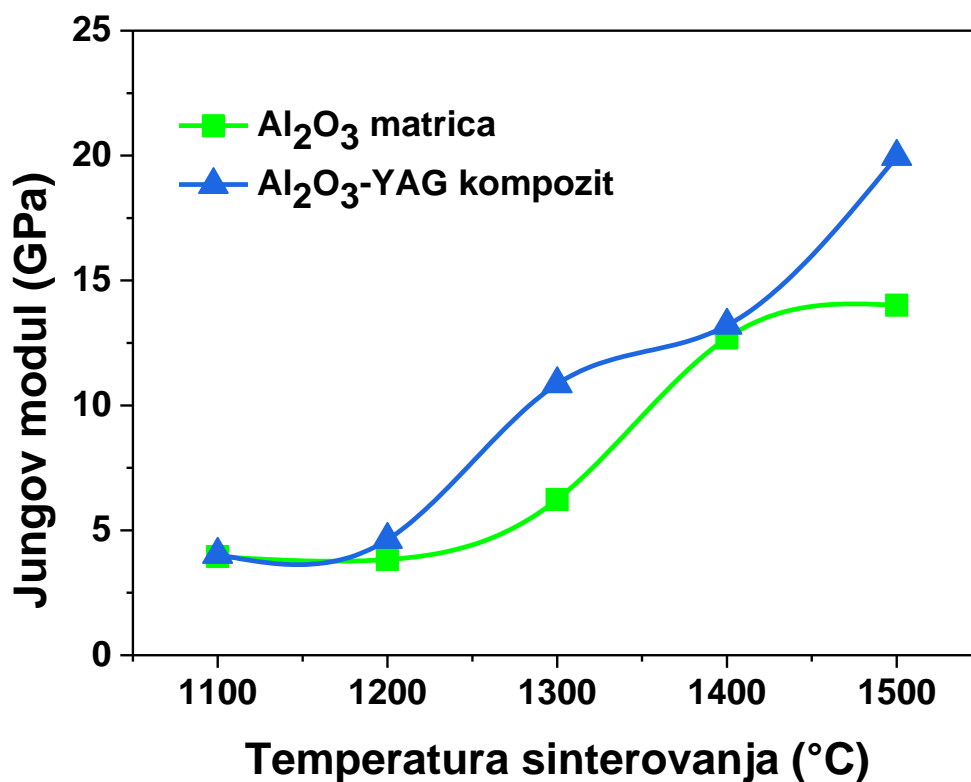
Slika 4.7. Uticaj temperature na prosečnu veličinu pora kod uzoraka Al₂O₃ matrice i Al₂O₃-YAG kompozita.

Tabela 4.2. Skupljanje uzoraka nakon infiltracije i sinterovanja na određenoj temperaturi (Δr – razlika između dijametara (r) alumina matrice i dobijenog kompozita)

Temperatura sinterovanja (°C)	1100	1200	1300	1400	1500
Skupljanje (Δr)(%)	0.6	0.9	7.0	7.9	13.3

5.1.3. Jungov modul elastičnosti i kompresiona čvrstoća

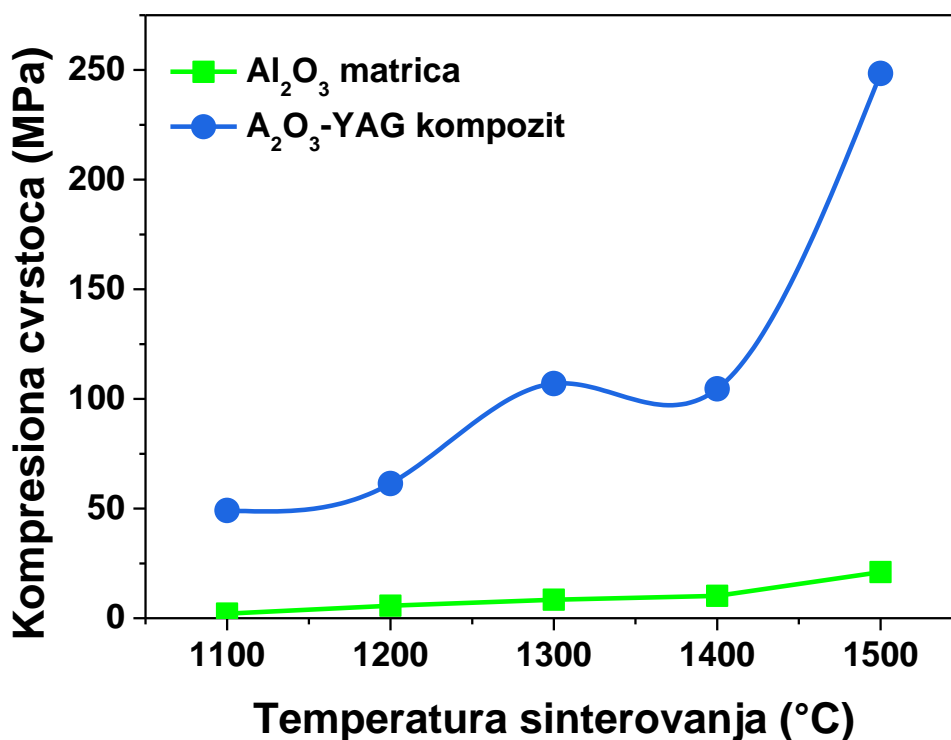
Jungov modul alumina matrica, infiltriranih alumina matrica i sinterovanih kompozita određeni su ultrazvučnom metodom opisanom u eksperimentalnom delu (3.5.4). Ovi rezultati su u skladu sa vrednostima poroznosti prikazanim na slici 4.5. Vrednosti Jungovog modula alumina matrice i alumina-YAG kompozita sinterovanih na 1100 °C bila je 3.95 GPa i 4.03 GPa, respektivno. Do porasta vrednosti Jungovog modula došlo je usled smanjenja poroznosti sa 50% u alumina matrici na 40% u kompozitu. Takođe, i u ostalim uzorcima alumina-YAG kompozita dolazi do porasta Jungovog modula u odnosu na alumina matrice jer je poroznost u svim kompozitima opala u odnosu na polazne/odgovarajuće alumina matrice.



Slika 4.8. Uticaj temperature na Jungov modul elastičnosti Al₂O₃ matrica i Al₂O₃-YAG kompozita.

Najveći porast Jungovog modula zabeležen je kod uzorka alumina-YAG kompozita sinterovanog na 1500 °C koji ujedno ima i najnižu poroznost od svega 20%. Vrednost Jungovog modula datog kompozita iznosila je 20 GPa, dok je vrednost Jungovog modula odgovarajuće alumina matrice (poroznosti od 27%) iznosila 14 GPa.

Pored Jungovog modula i kompresiona čvrstoća u velikoj meri zavisi od stepena poroznosti datog materijala. Na slici 4.9 prikazan je uticaj temperature sinterovanja na kompresionu čvrstoću kako alumina matrica tako i dobijenih alumina -YAG kompozita. Sa slike se vidi da kompresiona čvrstoća alumina matrica kontinuirano raste sa temperaturom sinterovanja što je uzrokovano povećanjem gustine sa temperaturom. Nakon infiltracije alumina matrica i sinterovanja dobijeni su uzorci kompozita sa značajno poboljšanom kompresionom čvrstoćom.



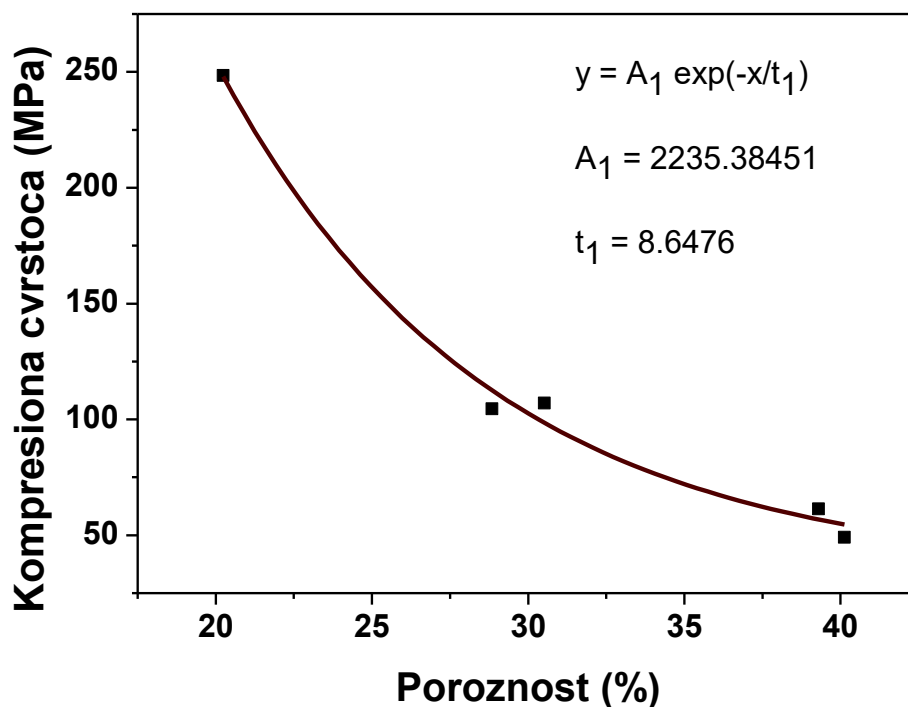
Slika 4.9. Uticaj temperature sinterovanja na kompresionu čvrstoću Al₂O₃ matrica i dobijenih Al₂O₃ -YAG kompozita.

Vrednost kompresione čvrstoće kompozita sinterovanog na 1500 °C je oko 250 MPa što je znatno više od kompresione čvrstoće alumina matrica (~ 20 MPa) sinterovane na istoj temperature. Povećanje kompresione čvrstoće nakon infiltracije alumina matrica i sinterovanja je očekivano jer je došlo do smanjenja poroznosti odnosno do povećanja gustine.

Zavisnost kompresione čvrstoće (σ_p) od poroznosti (P) može se predstaviti sledećom empirijskom jednačinom [4]:

$$\sigma_p = \sigma_o e^{-BP} \quad (4-1)$$

gde je σ_o - čvrstoća materijala koji nema pore, a B - konstanta koja zavisi od distribucije i morfologije pora. Prema jednačini, sa smanjenjem poroznosti dolazi do eksponencijalnog porasta kompresione čvrstoće. Ovakva eksponencijalna zavisnost je dobijena i kod uzoraka rađenih u ovom eksperimentu. Na slici 4. 10 prikazane su izmerene vrednosti kompresione čvrstoće alumina-YAG kompozita koje su fitovane na eksponencijalnu funkciju.

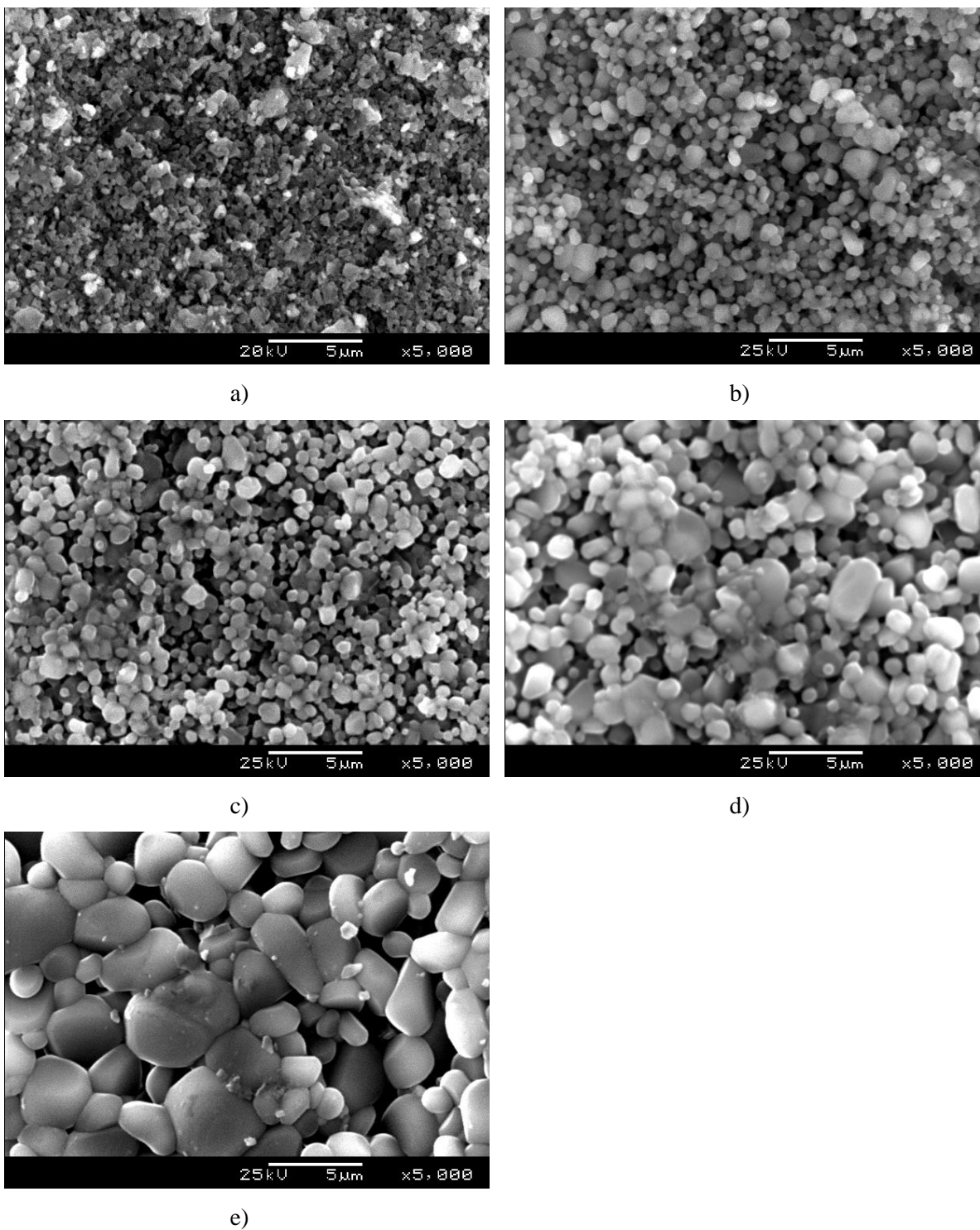


Slika 4.10. Zavisnost kompresione čvrstoće od poroznosti uzoraka Al_2O_3 -YAG kompozita.

Na osnovu ekstrapolacije eksponencijalne krive na slici 4.10, materijal bez pora ($P = 0$) bi trebao da ima kompresionu čvrstoću od oko 2235 MPa što je veoma slično vrednostima komercijalne alumina keramike [127].

5.1.4. Mikrostruktura

Na slici 4.11 prikazane su SEM mikrografije Al_2O_3 -YAG kompozita dobijenih na pet različitih temperatura. Sa porastom temperature sinterovanja prosečna veličina zrna kontinuirano raste od 1 μm u uzorku sinterovanom na 1100 °C do oko 3 μm u uzorku sinterovanom na 1500 °C. Ovakav porast prosečne veličine zrna je očekivan jer je opšte poznato da sa porastom temperature sinterovanja raste i veličina zrna usled porasta brzine transporta materije.

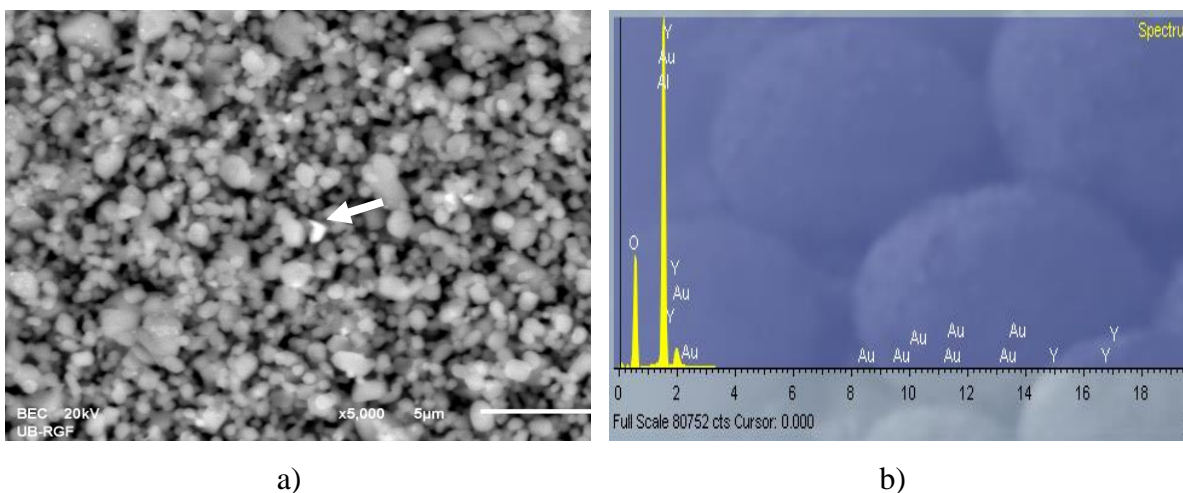


Slika 4.11. SEM mikrofografije Al_2O_3 -YAG kompozita dobijenih na a) 1100 °C; b) 1200 °C; c) 1300 °C; d) 1400 °C i e) 1500 °C.

Kao što je i u teorijskom delu navedeno, na višim temperaturama sinterovanje je brže i izraženije, a ukрупnjavanje je dominantan proces. Uzorci sinterovani na 1200, 1300 i 1400 °C imaju zrna približno sfernog oblika veličine u opsegu od 0.2-2.0, 0.3-2.5 i od 0.4-4.0 μm, respektivno. Sa mikrografija se vidi da se sinterovanje odigralo ali da su zrna i dalje slabo povezana. Na najvišoj temperaturi sinterovanja (1500 °C) zrna su znatno veća (0.7-7 μm) a veze između njih jače, što za posledicu ima značajan porast kompresione čvrstoće (slika 4.9).

Iako su SEM mikrografije veoma korisne prilikom određivanja veličine i morfologije zrna na njima nije bilo moguće razlikovati zrna alumine od zrna YAG. Zbog toga su kompoziti sinterovani na 1200 i 1500 °C analizirani metodom povratnih elektrona (SEM-BSE) i energetski disperzivnom spektroskopijom (EDS).

Na slici 4.12 prikazana je SEM-BSE mikrografija kompozita sinterovanog na 1200 °C. Čak ni na ovim mikrografijama nije bilo lako razlikovati zrna alumine od zrna YAG.

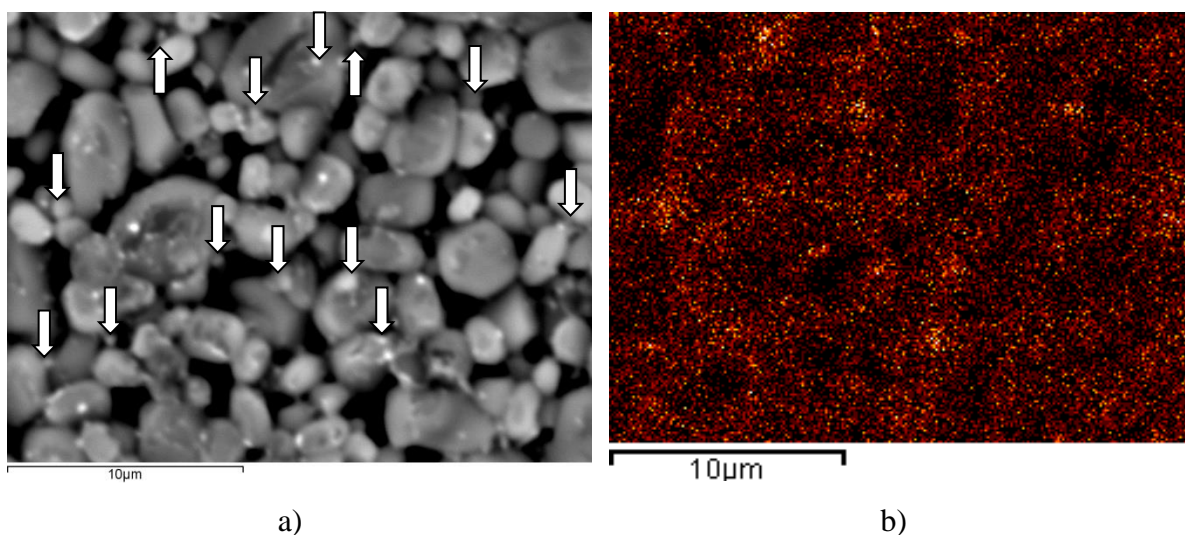


Slika 4.12. a) SEM-BSE mikrografija površine Al_2O_3 -YAG kompozita sinterovanog na 1200 °C i b) EDS spektar zrna označenog na slici 4.12a.

Imajući u vidu da su YAG zrna formirana u porama alumina matrica onda se može pretpostaviti da je veličina YAG zrna približno jednaka odnosno nešto manja od veličine pora u odgovarajućoj alumina matrici. Kao što se može videti na slici 4.7, prosečna

veličina pora u alumina matrici sinterovanoj na 1200 °C je 250 nm. Ovaj podatak ukazuje da je prosečna veličina YAG zrna manja od 250 nm jer je nakon sinterovanja infiltriranog YAG prekursora došlo do skupljanja materijala. EDS analiza rađena je na relativno velikom belom zrnu u centru slike 4.12a. Sa EDS spektra se vidi da se zrno sastoji od atoma aluminijuma, itrijuma i kiseonika, odnosno da je zrno YAG. Ovaj podatak nam sugerira da su zrna YAG bele boje ili tačnije da su svetlija od zrna alumine.

SEM mikrografija i mikrografija mapiranja itrijuma na površini kompozita sinterovanog na 1500 °C prikazane su na slici 4.13.



Slika 4.13. a) SEM-BSE mikrografija površine Al_2O_3 -YAG kompozita sinterovanog na 1500 °C i b) raspodela itrijuma na slici 4.13a ($\text{YK}\alpha$).

Pažljivim poređenjem slike 4.13a i slike 4.13b može se izvršiti identifikacija YAG faze. Analiza je pokazala da su submikronska YAG zrna smeštena između velikih zrna alumine. Nekoliko YAG zrna je označeno strelicama na slici 4.13a. Ovi zaključci su u skladu sa činjenicom da je prosečna veličina pora u alumina matrici sinterovanoj na 1500 °C od oko 0.85 μm (slika 4.7). Na osnovu ovih podataka proizilazi zaključak da YAG zrna ne mogu biti veća od veličine pora u alumina matricama zbog ograničenog prostora raspoloživog za infiltraciju YAG prekursora.

4.3. Umereno gusta Al₂O₃-YAG kompozitna keramika

U ovom delu su predstavljeni rezultati za umereno gustu alumina-YAG (UGAY) keramiku čija se gustina nalazi u opsegu od 75 do 99 %TD. Uzorci koji su bili u obliku malih pastila (cilindrični) su sinterovani u cevastoj peći a najveća temperatura sinterovanja je bila 1550 °C.

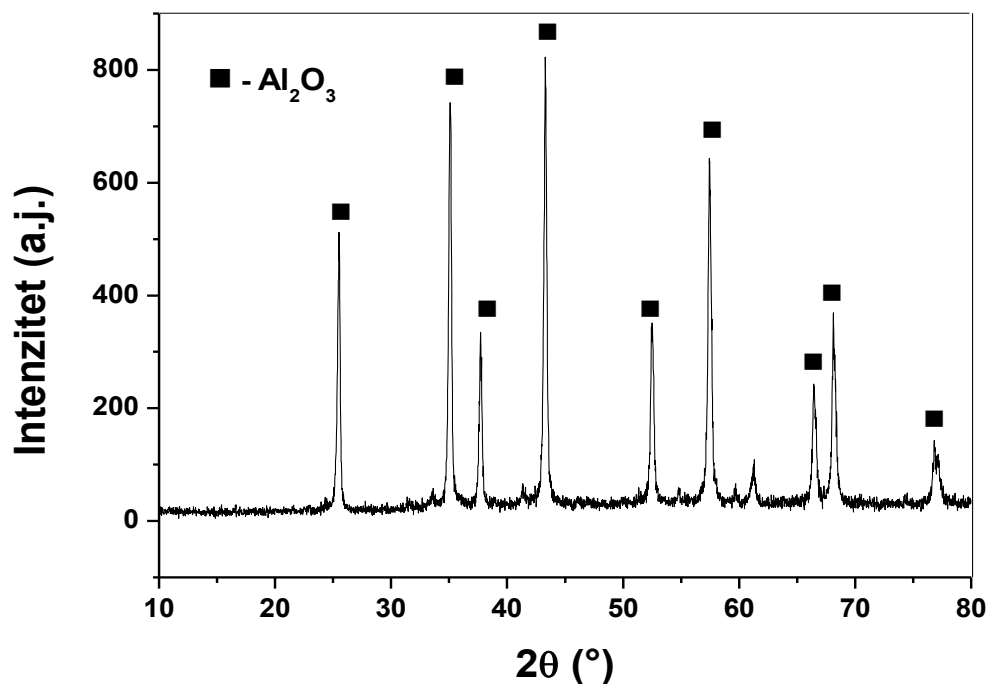
Pre same pripreme alumina-YAG kompozita urađeno je nekoliko eksperimenata sa čistom aluminom u cilju određivanja neophodnosti dodavanja veziva (polietilenglikol, PEG) i MgO koji se najčešće koristi kao aditiv za ubrzavanje procesa sinterovanja. Kao što tabela 4.3 pokazuje, najveća gustina, nakon sinterovanja na 1550 °C, je postignuta u alumina uzorku koji sadrži 5 mas% PEG, ali ne i MgO. Evidentno je da dodatak veziva pozitivno utiče na kompakciju praha i stoga na povećanje gustine sinterovanih uzoraka. Takođe se može zaključiti da nije neophodno dodavati MgO. Proizvođači komercijalnog alumina praha veoma često dodaju malu količinu MgO (<0.5 mas%) tokom procesa proizvodnje. S obzirom da je količina MgO jako malo, njegov sadržaj veoma često nije evidentiran u specifikacijama praha pa se prisustvo MgO mora eksperimentalno potvrditi. Ukoliko naknadni dodatak MgO uzrokuje pad gustine, kao što to pokazuje tabela 4.3, to je indikacija da je MgO već prisutan u polaznom prahu i da prevelika količina MgO utiče negativno na proces sinterovanja i smanjuje gustinu.

Tabela 4.3. Uticaj PEG i MgO na gustinu uzoraka alumine sinterovanih na 1550 °C.

Uzorak	ρ (%TD)
Al ₂ O ₃	99.20
Al ₂ O ₃ + PEG	99.90
Al ₂ O ₃ + MgO	97.20
Al ₂ O ₃ + PEG + MgO	99.75

4.3.1. Fazni sastav

Radi uporedne analize, prvo je urađena XRD analiza komercijalne alumine (slika 4.14) i izračunata veličina kristalita i parametri rešetke uzorka nekalcinisanog alumine i alumine kalcinisanog na 1550 °C. Vrednosti su prikazane u tabeli 4.4.

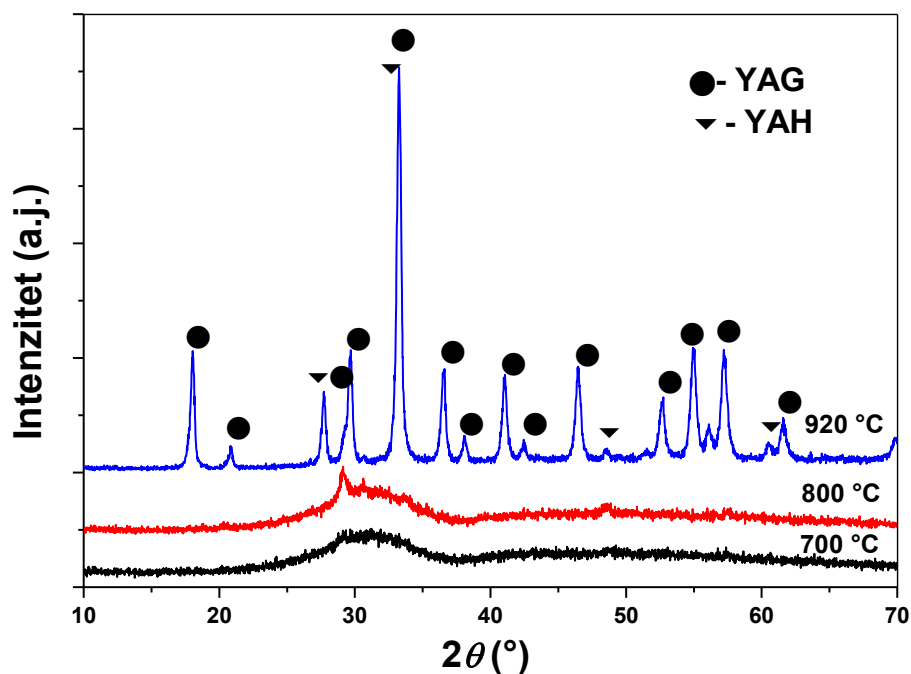


Slika 4.14. Difraktogram praha komercijalne alumine kalcinisanog na 1550 °C.

Tabela 4.4. Veličina kristalita i parametri rešetke nekalcinisanog Al_2O_3 praha i praha kalcinisanog na 1550 °C.

Al_2O_3	Veličina kristalita (nm)	Parametri rešetke (Å)	
		a	c
Nekalcinisan	29.7	4.762	12.997
Kalcinisan na 1550 °C	37.3	4.762	13.005

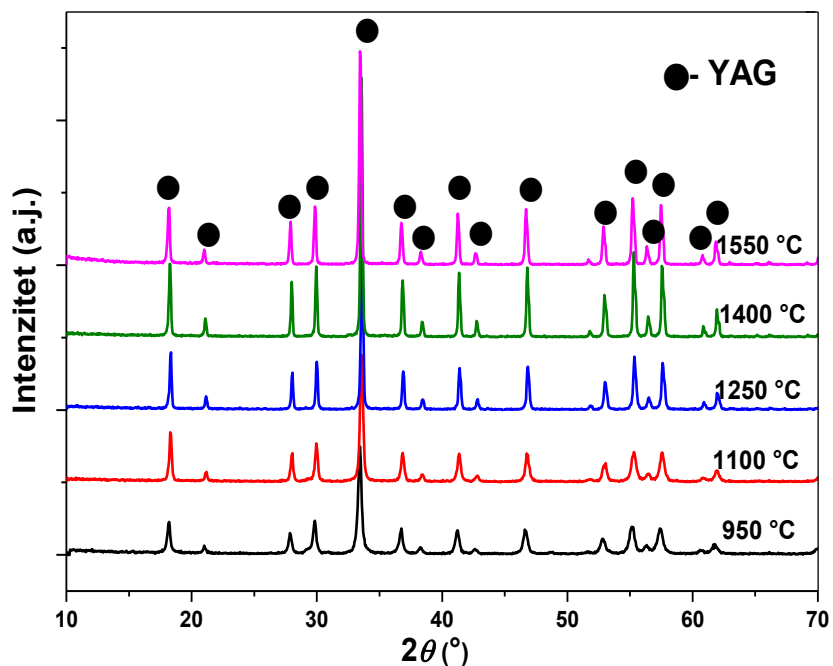
Na slici 4.15 prikazani su difraktogrami praha YAG prekursora kalcinisanog na 700, 800 i 920 °C. Dobijanje YAG prekursora glicin nitratnom metodom je opisano u poglavlju 3.4.1. Sa slike se vidi da prah YAG prekursora kristališena na 920 °C. Na nižim temperaturama kao što je slučaj sa 700 i 800 °C prekursor je i dalje amorfan i sastoji se od pomešanih atoma aluminijuma, itrijuma i kiseonika. To je u saglasnosti sa rezultatima objavljenim u radovima drugih autora koji pokazuju da je YAG prekursor amorfan na 880 °C a da na 920 °C predstavlja mešavinu heksagonalnog YAP (YAH) i kubnog YAG [128]. Difraktogram na slici 4.15. potvrđuje da je mala količina YAH i dalje prisutna nakon kalcinacije na 920 °C.



Slika 4.15. Difraktogrami YAG prekursora kalcinisanog na 700, 800 i 920 °C (ICDD: YAG 01-070-7794, YAH 01-070-1677).

Daljim povećanjem temperature difuzija atoma se ubrzava što dovodi do potpune transformacije metastabilnog jedinjenja YAH u kubni YAG na 950 °C. Kao što

difraktogram na slici 4.16 potvrđuje, prah dobijen nakon kalcinacije na 950 °C je čist YAG i ostaje stabilan čak i na temperaturi od 1550 °C. Na osnovu položaja i intenziteta karakterističnih pikova na difraktogramima prikazanim na slici 4.16 izračunatesu veličine kristalita po Šererovoj jednačini (3-4) i parametri rešetke. Vrednosti su prikazane utabeli 4.5.



Slika 4.16. Difraktogrami YAG praha kalcinisanog na 950, 1100, 1250, 1400 i 1550 °C (ICDD: YAG 01-070-7794).

Kao što se iz tabele može videti, veličina kristalita raste sa porastom temperature kalcinacije, što je očekivano znajući da povećanje temperature kalcinacije ubrzava difuziju atoma. Na višim temperaturama dominantan je proces ukрупnjavanja pa su kristaliti a samim tim i zrna većih dimenzija. YAG prah kalcinisan na 950 °C koji ujedno ima i najmanje kristalite je iskorišćen za pravljenje alumina-YAG kompozita. Razlog za ovakav izbor leži u činjenici da je proces sinterovanja brži kada se polazni prah, odnosno kompak, sastoji od čestica različite veličine. U tom slučaju male čestice lako popunjavaju prostor između velikih čestica što povećava gustinu kompakta a samim tim i gustinu sinterovanog

uzorka [69]. Pretpostavka je da će veoma sitne čestice YAG praha kalcinisanog na 950 °C efikasno popuniti prostor između dosta krupnijih (0.7 μm) čestica komercijalnog praha alumine. Dobijeni YAG prah je pomešan sa alumina prahom u cilju dobijanja umereno gustog alumina-YAG kompozita (UGAY) sa različitim udelima YAG faze koji su prikazani u tabeli 3.2.

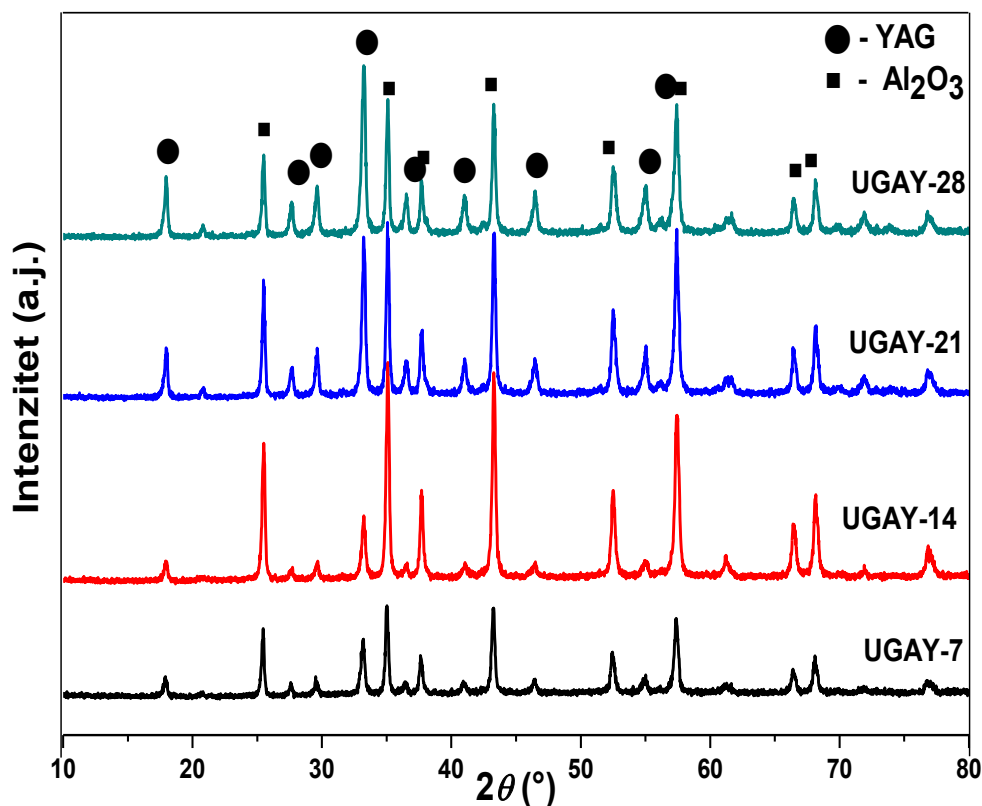
Tabela 4.5. Veličina kristalita i parametri rešetke YAG praha dobijenog nakon kalcinacije prekursora u temperaturnom opsegu od 950 °C do 1550 °C.

Temperatura kalcinacije (°C)	Veličina kristalita (nm)	Parametar rešetke, a (Å)
950	23.6	12.0311
1100	27.8	12.0351
1250	32.1	12.0195
1400	32.9	12.0080
1550	34.9	12.0122

Promena parametra jedinične ćelije YAG sa temperaturom kalcinacije je takođe predstavljena u Tabeli 4.5. Može se primetiti da parametar jedinične ćelije opada sa temperaturom kalcinacije i dostiže minimalnu vrednost od 12.0080 Å nakon kalcinacije na 1400 °C. Ova vrednost je veoma slična teorijskoj vrednosti parametra jedinične ćelije YAG od 12.0089 Å [129]. Može se zaključiti da povećanje temperature kalcinacije dovodi do uređenja kristalne strukture YAG pri čemu parametar jedinične ćelije postaje jako blizak teorijskoj vrednosti parametra. Veoma mali porast vrednosti parametra jedinične ćelije nakon kalcinacije na 1550 °C se može se smatrati posledicom greške merenja i ne može biti indikacija nekih velikih promena u strukturi jedinične ćelije YAG.

Difraktogrami mešavina alumina i YAG prahova prikazani su na slici 4.17 iz koje se jasno vidi da intenziteti pikova karakterističnih za YAG fazu rastu u odnosu na

intenzitete pikova karakterističnih za aluminu što samo potvrđuje porast udela YAG faze u kompozitu od 7 do 28 vol%. Poređenje difraktograma YAG faze pre i posle mešanja ukazuje da je došlo do promene veličine kristalita tokom procesa mešanja odnosno homogenizacije. Početne veličine YAG kristalita bile su 23.6 nm (Tabela 4.5) dok je nakon homogenizacije u kompozitnoj smeši UGAY-7 došlo je do značajnog smanjenja veličine kristalita na 15.5 nm, odnosno za oko 35% (Tabela 4.6). U ostalim smešama je takođe došlo do smanjenja ali znatno manjeg. Razlog za veliko smanjenje veličine kristalita u smeši UGAY-7 koja sadrži 7 vol% YAG je najveća količina alumine u smeši. Alumina čestice su znatno tvrđe od YAG čestica pa ih usitnjavaju tokom procesa mešanja. Pored toga došlo je i do smanjenja kristalita alumine što je opet očekivana posledica mešanja.



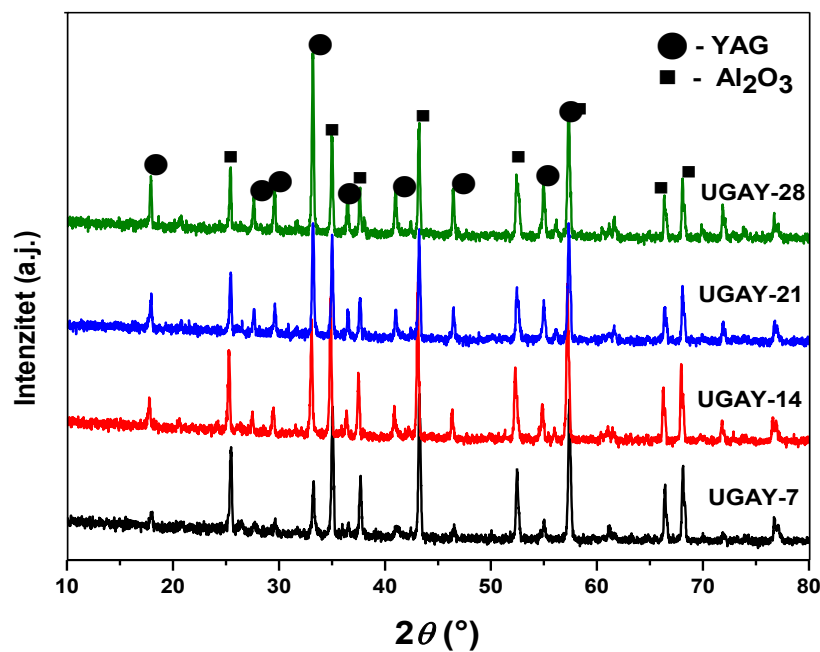
Slika 4.17. Difraktogrami Al₂O₃-YAG praha nakon homogenizacije sa zapreminskim udelom YAG faze od 7, 14, 21 i 28 % (UGAY-7, UGAY-14, UGAY-21 i UGAY-28).

Vrednosti veličine kristalita i parametri rešetke alumine i YAG prikazani su u tabeli 4.6. Kod parametara rešetke alumine i YAGse ne može primetiti sistematska promena sa udelom YAG. Takođe nema ni značajne promene parametara rešetke alumine i YAG nakon homogenizacije što ukazuje da mešanje alumine sa različitim količinama YAG praha nema merljiv uticaj na kristalnu strukturu komponenata.

Tabela 4.6. Veličina kristalita i parametri rešetke Al_2O_3 i YAG usmešama prahova nakon homogenizacije.

Udeo YAG (vol%)	Al_2O_3		Veličina kristalita (nm)	YAG	
	Parametri rešetke (Å)			Parametar rešetke, a (Å)	Veličina kristalita (nm)
	a	c			
7	4.7530	12.9940	27.20	11.99800	15.5
14	4.7604	12.9946	26.79	12.03523	23.40
21	4.7540	13.0100	27.50	12.01100	21.64
28	4.7550	13.0000	25.80	12.00960	21.18

Nakon homogenizacije, mešavine prahova su kompaktirane i sinterovane na 1550 °C u trajanju od 2, 4, 6 i 8 sati. Difraktogrami alumina -YAG kompozita sa različitim zapreminskim udelom YAG faze sinterovani 6 h na 1550 °C su prikazani na slici 4.18. koja potvrđuje da se sinterovani kompoziti sastoje od alumine i YAG, bez prisustva drugih faza. Kristalografski podaci dobijeni iz difraktograma na slici 4.18 su predstavljeni u tabeli 4.7. koja pokazuje očekivano povećanje veličina kristalita nakon sinterovanja.



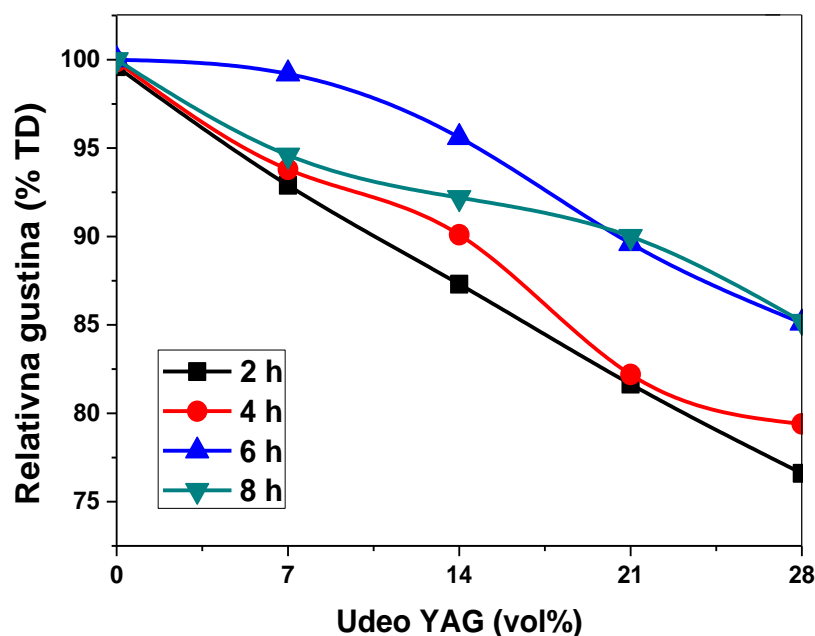
Slika 4.18. Difraktogrami Al_2O_3 -YAG kompozita sa zapreminskim udelom YAG faze od 7, 14, 21 i 28 % (UGAY-7, UGAY-14, UGAY-21 i UGAY-28) sinterovanih 6h na 1550 °C.

Tabela 4.7. Veličina kristalita Al_2O_3 -YAG kompozita nakon sinterovanja na 1550 °C u trajanju od 6h.

Udeo YAG (vol%)	Veličina kristalita (nm)	
	Al_2O_3	YAG
7	24.00	26.72
14	19.40	32.47
21	13.90	28.75
28	23.89	40.50

4.3.2. Gustina

Gustina kompozitnih materijala određena je na osnovu Arhimedovog principa i izračunata je na osnovu jednačine (3-1). Na slici 4.19 prikazani su uticaji zapreminskog udela YAG i dužine trajanja sinterovanja na gustinu uzoraka. Jasno se vidi da su najveće gustine, bez obzira na dužinu sinterovanja, postignute u uzorcima alumine bez dodatka YAG. Najveća gustina kompozita od 99.2 %TD postignuta u uzorku sa najmanjim udelom YAG. Najveća gustina kompozita od 99.2 %TD postignuta u uzorku sa najmanjim udelom YAG. Povećavanje udela YAG faze smanjuje sinterabilnost tako da se gustina kompozita sinterovanih 6h smanjuje sa udelom YAG i dostiže vrednost od 85.2 %TD u uzorku sa 28 vol% YAG. Kao što je pomenuto u uvodnom delu, YAG zahteva nešto veću temperaturu sinterovanja od alumine.



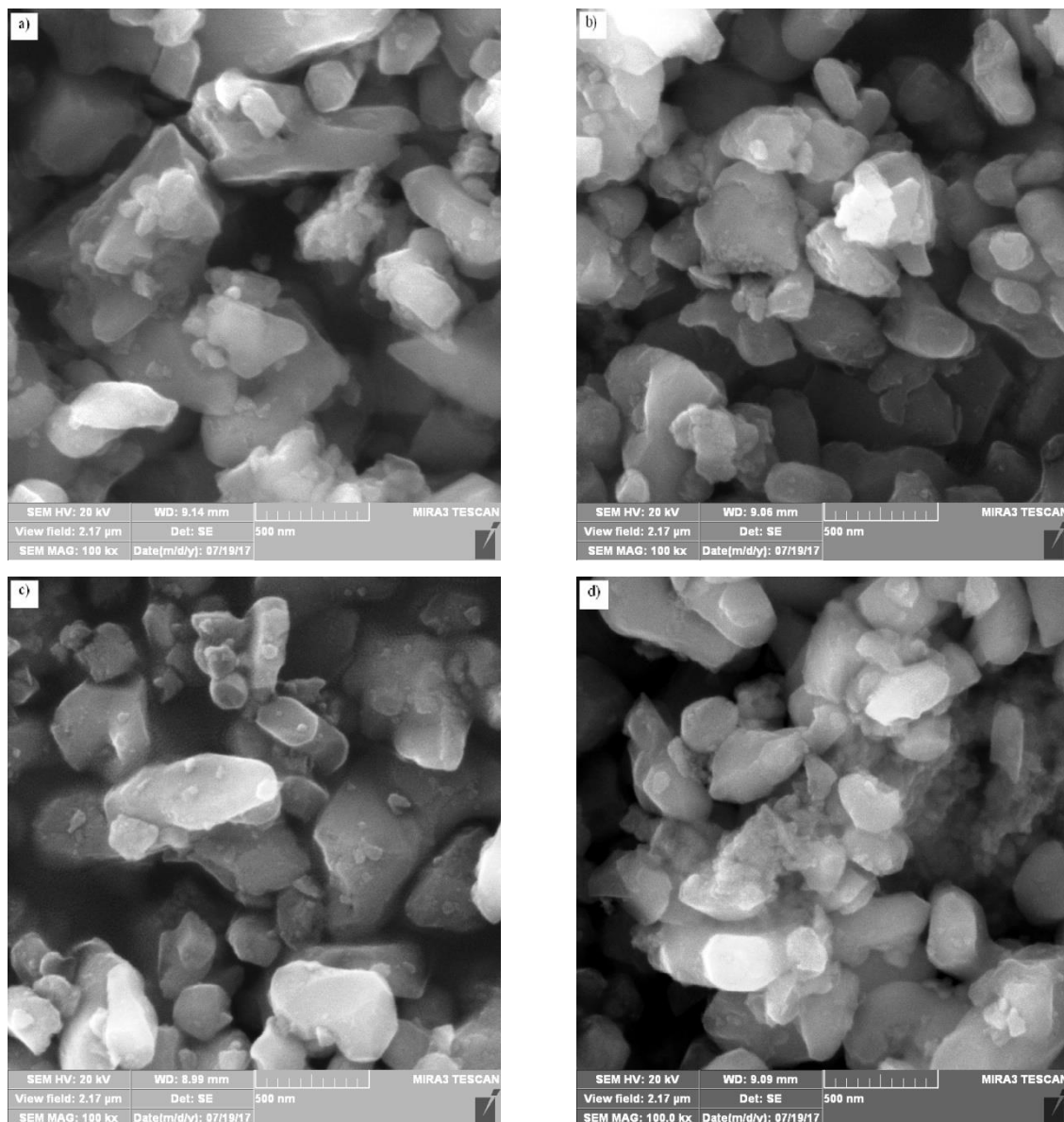
Slika 4.19. Uticaj zapreminskog udela YAG na gustinu Al_2O_3 -YAG kompozita (UGAY) sinterovanih na 1550 °C u trajanju od 2, 4, 6 i 8 h.

Iako je gustina kompozita sa 21 vol% YAG sinterovanog 6 h neznatno manja od gustine kompozita sinterovanog 8 h može se generalno zaključiti da je optimalna dužina sinterovanja 6 h. Uzorci sinterovani u trajanju 2 h i 4 h imaju znatno manje gustine pri čemu je najniža gustina od svega 76.7 %TD postignuta u kompozitu sa 28 vol% sinterovanom 2 h.

4.3.3. Mikrostruktura

U ovom poglavlju su analizirane SEM mikrografije i EDS spektri kompozitnih prahova kao i sinterovanih umereno gustih Al_2O_3 -YAG kompozita (UGAY). Na slici 4.20 su prikazana četiri alumina-YAG kompozitna praha. Sa slike se vidi da su čestice nepravilnog oblika sa širokom distribucijom veličine zrna od 10 nm do 1 μm . Primećuje se određen stepen aglomeracije sitnih čestica koji raste sa udelom YAG. Može se pretpostaviti da su ove sitne i aglomerisane čestice YAG faza koja je ravnomerno raspoređene između krupnih čestica komercijalne alumine. Ovakva priprema praha je dobar preduslov za dalji proces dobijanja gustog kompozita, odnosno za efikasno kompaktiranje praha i sinterovanje. Nakon homogenizacije, prahovi su kompaktirani i zatim sinterovani na 1550 °C u trajanju od 2, 4, 6 i 8 h. Dobijeni su uzorci Al_2O_3 -YAG kompozita različitih gustina i mikrostruktura. Visoka temperatura sinterovanja aktivira mnoge procese u materijalima, kao što su difuzija i prenos mase (opisano u teorijskom delu) što je dovelo do zgušnjavanja uzorka ali i do značajnog ukрупnjavanja zrna. Tokom homogenizacije veličina kristalita se značajno smanjila. Na primer, veličina YAG kristalita u kompozitu sa 7 vol% YAG se smanjila nakon homogenizacije sa 23.6 nm (Tabela 4.5) na 15.5 nm (Tabela 4.6), dok se veličina alumina kristalita smanjila sa 29.7 (Tabela 4.4) na 27.2 nm (Tabela 4.6).

Ovi rezultati pokazuju da se homogenizacijom razbijaju aglomerati koji imaju negativan efekat na zgušnjavanje jer se ne mogu lako pakovati što doprinosi stvaranju pora.

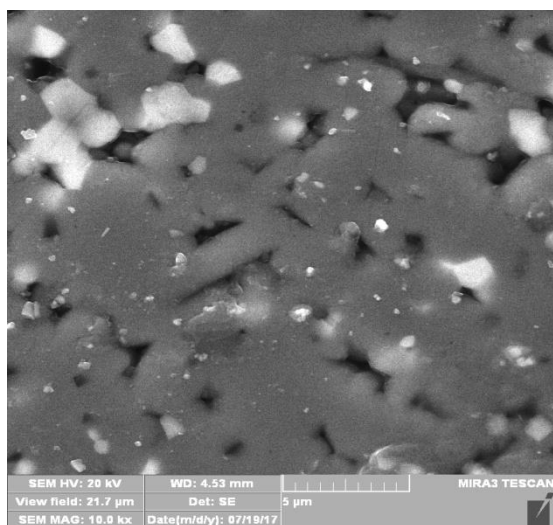


Slika 4.20. SEM mikrografije Al_2O_3 -YAG praha sa različitim udelom YAG faze: a) 7 vol%, b) 14 vol%, c) 21 vol% i d) 28 vol%.

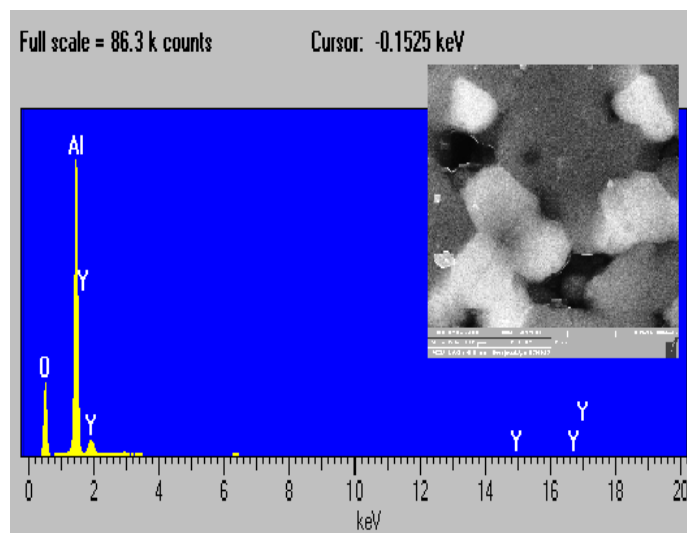
Na slikama 4.21-4.24 prikazane su SEM mikrografije umereno gustih alumina-YAG (UGAY) kompozita sa različitim udelom YAG (bela faza) sinterovanih 6 h na 1550°C i odgovarajući EDS spektri. Kao što je ranije navedeno, najveća gustina od 99.2 %TD je ostvarena kod kompozita sa 7 vol% YAG (UGAY-7) i opada sa porastom udela YAG dostižući najmanju vrednost od 85.1 %TD u kompozitu sa 28 vol% (UGAY-28). Pad gustine, odnosno porast poroznosti sa udelom YAG je očigledan na mikrografijama 4.21a-

4.24a koje jasno pokazuju da poroznost kao i veličina pora raste sa porastom udela YAG od 7 vol% (slika 4.21a) do 28 vol% (4.24a). Takođe se može videti da su bela zrna YAG uglavnom ekvialsijalna i homogeno raspoređena u alumina matrici. Kao što je očekivano, prisustvo YAG zrna sprečava rast alumina zrna [97] pa su alumina zrna u UGAY-28 najmanja (slika 4.24a). Prosečna veličina YAG zrna je u opsegu od 2.7 μm u uzorku UGAY-7 do 0.7 μm u uzorku UGAY-28. Veličina YAG zrna se ne menja značajno sa udelom YAG faze ali se može primetiti težnja YAG zrna ka stvaranju manjih klastera u kompoziti sa najvećim udelom YAG faze od 28 vol%.

Slika 4.21 pokazuje SEM mikrografiju površine uzorka UGAY-7 (slika 4.21a) kao EDS spektar belih zrna na površini uzorka (slika 4.21b). EDS spektar jasno pokazuje prisustvo atoma aluminijuma, itrijuma i kiseonika u belim zrnima. Rezultati EDS analize su dati u Tabeli 4.8, iz koje se vidi da je odnos udela Al i Y atoma u beloj fazi, Al/Y = 67/33 što je veoma blizu odnosa udela Al i Y atoma u YAG fazi ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) koji iznosi Al/Y = 63/37. Ova analiza nedvosmisleno potvrđuje da je bela faza na slikama 4.21a – 4.24a YAG.



a)



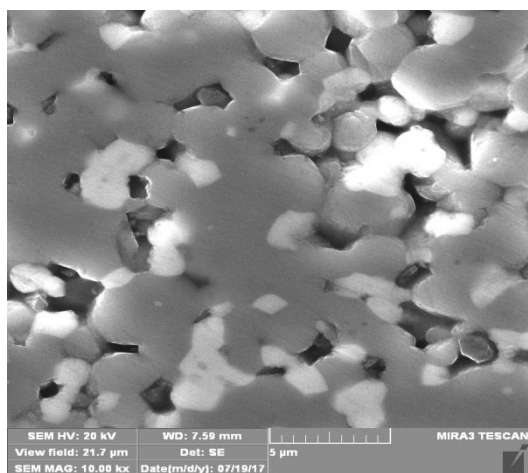
b)

Slika 4.21.a) SEM mikrografija i **b)** EDS analiza površine kompozita sa 7 vol% YAG (UGAY-7) kompozita sinterovanog 6 h na 1550 °C. Bela faza je YAG.

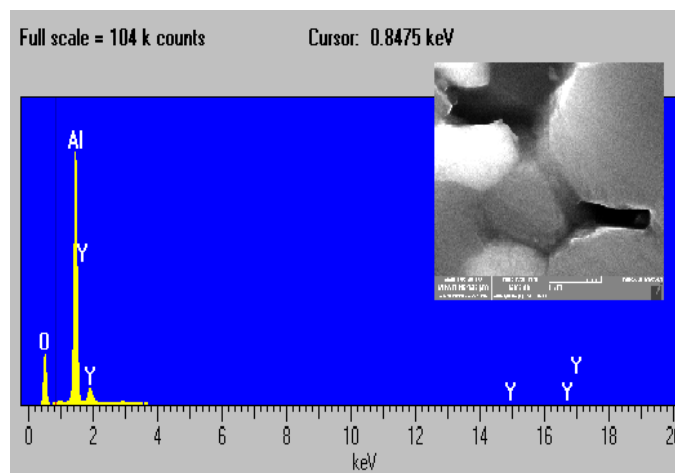
Tabela 4.8. Rezultati EDS analize sastava belog zrna na površini uzorka UGAY-7 prikazanog na umanjenjoj slici unutar EDS spektra na slici 4.21b.

Element	Maseni %	Atomski %
O	40.45	66.82
Al	22.68	22.21
Y	36.88	10.96

EDS analize su takođe urađene na kompozitima sa 14, 21 i 28 vol% YAG odnosno uzorcima UGAY-14, UGAY-21 i UGAY-28 sinterovanim 6 h na 1550 °C. Analiza svih obrađenih uzoraka je još jednom potvrdila da su bela, odnosno svetlija zrna, YAG faza. Kao što se može videti na slikama 4.22b – 4.24b, EDS spektri kompozita sa 14, 21 i 28 vol% YAG su gotovo indentični spektru kompozita sa 7 vol% YAG (Slika 4.21b) tako da nije bilo potrebe za tabelarnim prikazivanjem rezultata EDS analize.

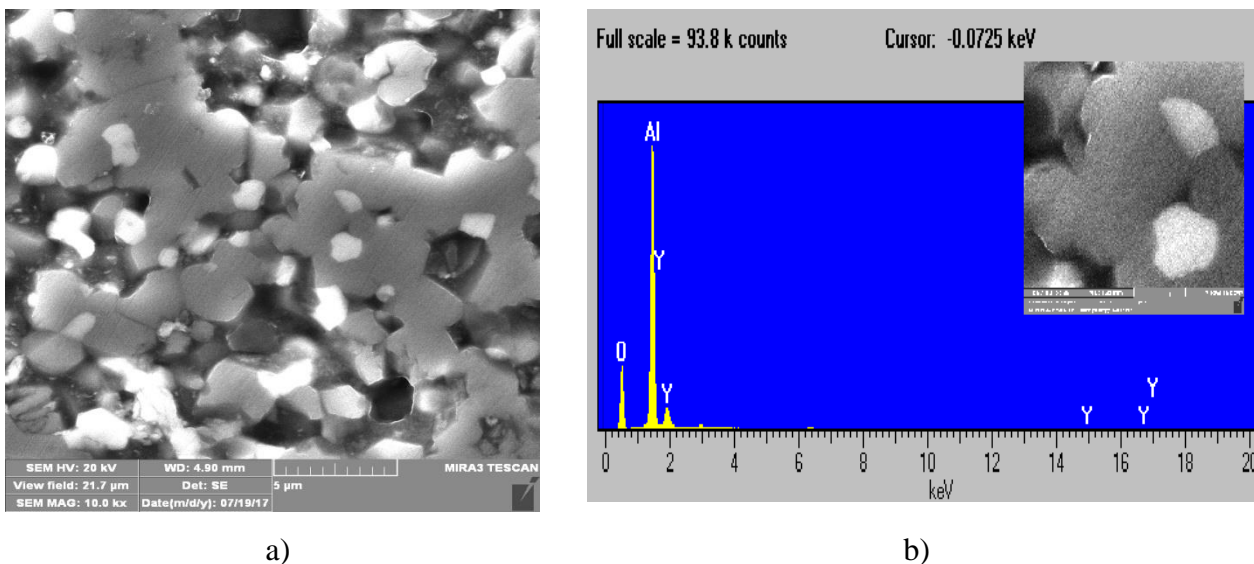


a)

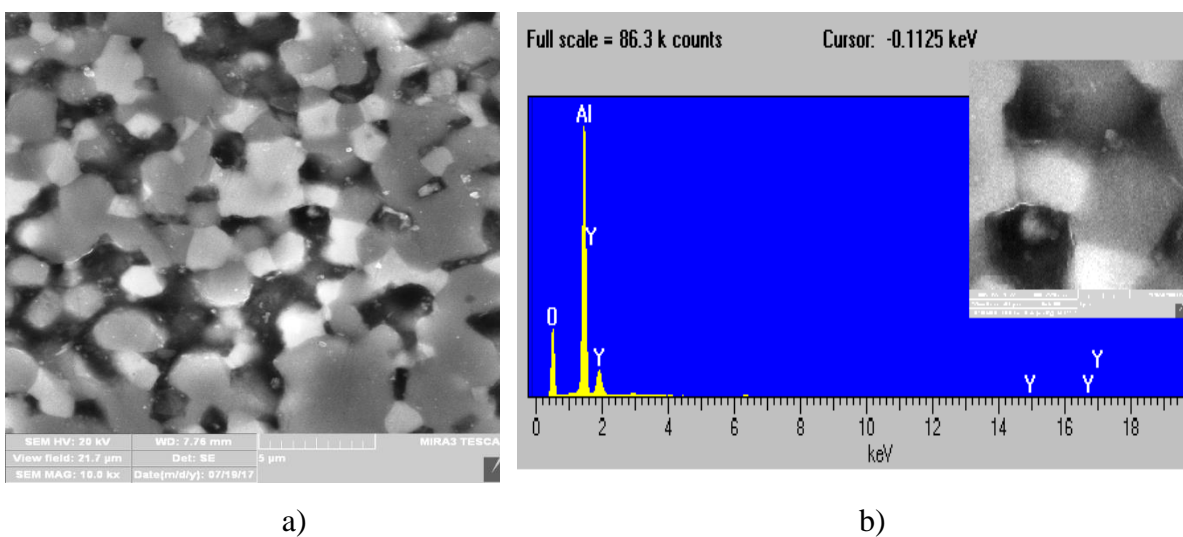


b)

Slika 4.22. a) SEM mikrografija i b) EDS analiza površine kompozita sa 14 vol% YAG (UGAY-14) kompozita sinterovanog 6 h na 1550 °C. Bela faza je YAG.



Slika 4.23. a) SEM mikrografija i b) EDS analiza površine kompozita sa 21 vol% YAG (UGAY-21) kompozita sinterovanog 6 h na 1550 °C. Bela faza je YAG.

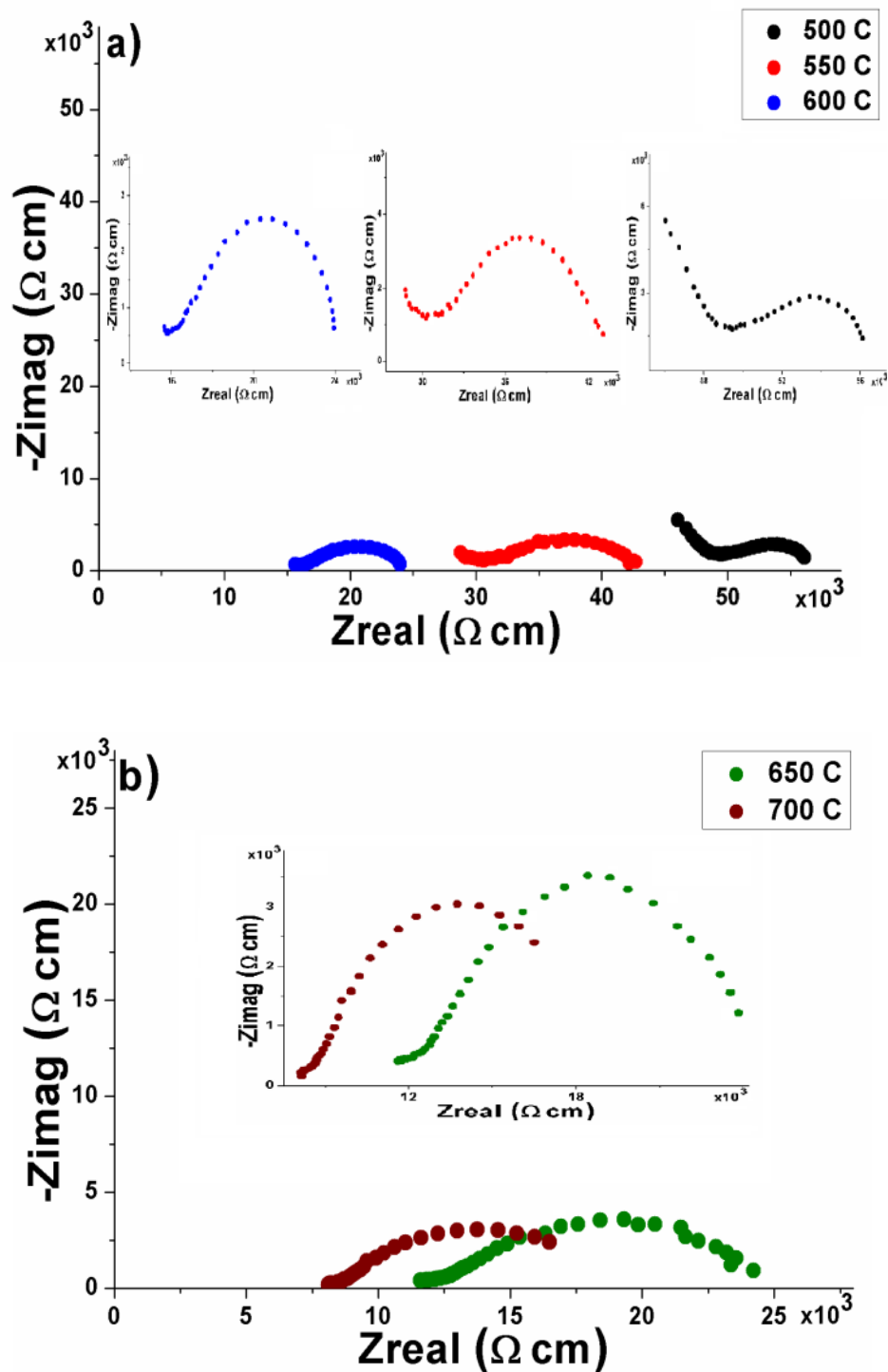


Slika 4.24.a) SEM mikrografija i b) EDS analiza površine kompozita sa 28 vol% YAG (UGAY-28) kompozita sinterovanog 6 h na 1550 °C. Bela faza je YAG.

4.3.4. Električna provodljivost

Na slici 4.25 prikazane su originale Najkvistove krive snimljene u opsegu frekvencija od 1 Hz do 100 kHz. Za potencijalnu primenu u IT-SOFCs merenja električne provodljivosti rađena su u temperaturskom opsegu od 500 – 700 °C sapovećanjem temperature od 50°C. Na slici se vide dve polukružnice koje se mogu dodeliti odgovorima balk (zapremine) zrna i granice zrna. Vrednosti R_g i R_{gb} su određene iz preseka dobijene polukružnice sa realnom komponentom impedance Z_{real} [37, 39, 40, 42]. Dobijene polukružnice potiču od zrna ili od granica zrna i pojavljuju se samo kad su zrna uniformno raspoređena. Polukružnica balka se pojavljuje u oblasti visoke frekvencije, dok se polukružnica granice zrna javlja u oblasti srednjih frekvencija. Sa povećanjem temperature (slika 4.25) oba elementa otpora (R_g i R_{gb}) opadaju što uslovljava porast ω_{max} . To za posledicu ima da se cela oblast tačaka impedance pomera ka polukružnici niske frekvencije. Na višim temperaturama (500–700 °C) vremenske konstante koje su pridružene impedancama balka i granicama zrna su mnogo manje a polukružnice zbog zrna i granica zrna nestaju i može se posmatrati samo jedna polukružnica (slika 4.25b).

Ovo je bilo očekivano s obzirom da polukružnica granice zrna zavisi od mikrostrukturnih osobina sinterovanog uzorka, pogotovo od zapreminskog udela, distribucije i veličine zrna sekundarne faze. Naime, postoje razni matematički modeli [37-44] po kojima se mogu izračunati minimalni zapreminski udeli čestica sekundarne faze potrebne za stvaranje provodnih putanja u alumina matrici. U ovom radu dodatkom različite količine YAG čestica (7-28 vol%) u alumina matricu dobijeni su kompoziti sa zadovoljavajućom električnom provodljivošću. Vrednosti električne provodljivosti prikazane su u Tabeli 4.9.



Slika 4.25. Krive kompleksne impendanse UGAY-21 kompozita sinterovanog 6 h na 1550°C, merene na temperaturama: a) 500–600 °C i b) 650–700 °C, u vazduhu.

Tabela 4.9. Električna provodljivost zrna (κ_g) igranice zrna (κ_{gb}) u UGAY kompozitima sinteovanim 6 h na 1550 °C.

Temperat ura (°C)	UGAY-7		UGAY-14		UGAY-21		UGAY-28	
	κ_g ($\Omega^{-1}cm^{-1}$)	κ_{gb} ($\Omega^{-1}cm^{-1}$)	κ_g ($\Omega^{-1}cm^{-1}$)	κ_{gb} ($\Omega^{-1}cm^{-1}$)	κ_g ($\Omega^{-1}cm^{-1}$)	κ_{gb} ($\Omega^{-1}cm^{-1}$)	κ_g ($\Omega^{-1}cm^{-1}$)	κ_{gb} ($\Omega^{-1}cm^{-1}$)
500	0.82×10^{-3}	1.54×10^{-4}	1.32×10^{-3}	3.44×10^{-4}	2.48×10^{-3}	1.86×10^{-3}	7.88×10^{-5}	9.99×10^{-6}
550	2.03×10^{-3}	4.62×10^{-4}	2.56×10^{-3}	7.78×10^{-4}	3.66×10^{-3}	2.66×10^{-3}	1.87×10^{-4}	3.12×10^{-5}
600	2.66×10^{-3}	5.10×10^{-4}	5.47×10^{-3}	2.26×10^{-3}	7.44×10^{-3}	6.33×10^{-3}	2.55×10^{-4}	4.76×10^{-5}
650	3.41×10^{-3}	1.26×10^{-4}	5.89×10^{-3}	2.76×10^{-3}	1.68×10^{-2}	8.27×10^{-3}	3.02×10^{-4}	6.89×10^{-5}
700	4.65×10^{-3}	2.55×10^{-4}	6.15×10^{-3}	2.98×10^{-3}	2.22×10^{-2}	9.44×10^{-3}	3.44×10^{-4}	8.67×10^{-5}

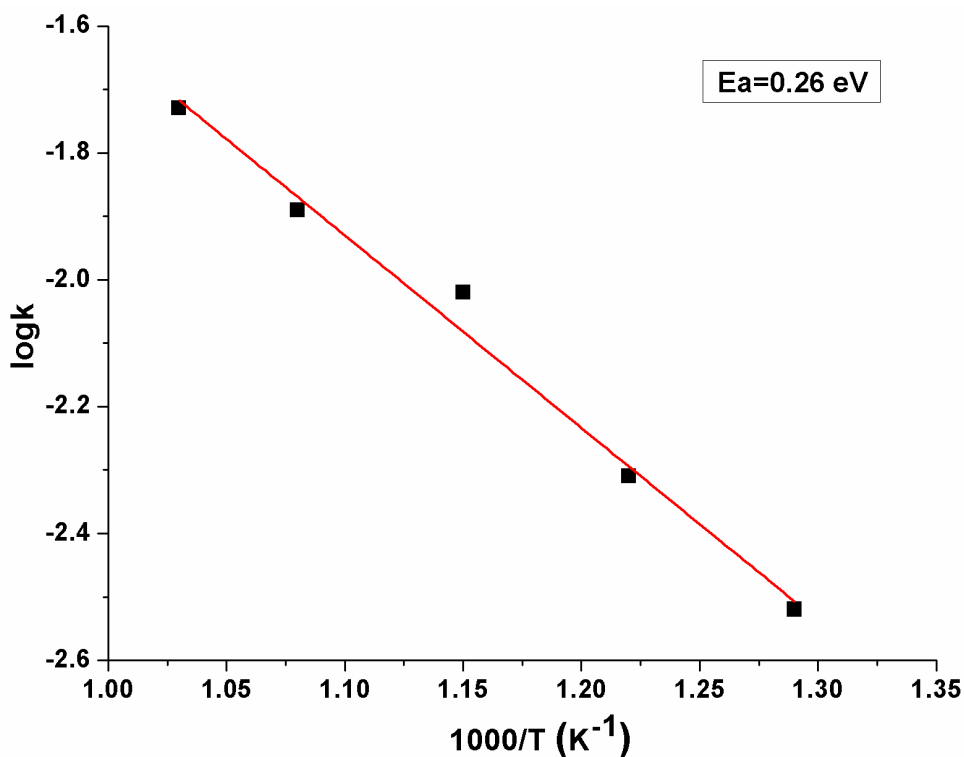
Najveća vrednost električne provodljivosti izmerena je u kompozitu sa 21 vol% YAG (UGAY-21) u vrednosti od $2.22 \times 10^{-2} \Omega^{-1}cm^{-1}$. Kod čiste alumina vrednost električne provodljivosti bila je samo $6.72 \times 10^{-6} \Omega^{-1}cm^{-1}$, što je značajno manja vrednost u odnosu na vrednosti dobijenih kod kompozita. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da se električna provodljivost u UGAY-21 kompozitu dešava duž kontinuirane mreže YAG čestica koje se nalaze unutar zrna alumina matrice ili na granicama zrna [38-41, 130]. Transportne osobine kompozita su takođe u relaciji sa jonskom provodljivosti koja potiče od Al jona ili od vakancija kiseonika [45, 46, 49]. Najmanja električna provodljivost izmerena je kod kompozita sa najmanjim zapreminskim udelom YAG i raste sa povećanjem udela YAG faze sve do 21 vol%. Dalje povećanje YAG faze do 28 vol% ne dovodi do daljeg rasta električne provodljivosti i te vrednosti su reda velične čiste alumine. Dobijene vrednosti govore da nizak sadržaj YAG faze ne dovodi do kontinuiranog povezivanja YAG čestica i stvaranja provodnih putanja te su vrednosti električne provodljivosti niske. Dalje povećanje udela YAG faze na 28 vol% ne dovodi do daljeg povećanja električne provodljivosti verovatno zbog veće poroznosti uzorka UGAY-28 koja iznosi ~ 85 %TD. Na slici 4.26. prikazana je kriva $\log\kappa=f(1/T)$ za UGAY-21 kompozit sinteovan 6 h na 1550 °C.

Aktivaciona energija (E_a) izračunata je iz Arenijusove krive [122], odnosno na osnovu izvedene jednačine:

$$\ln(\kappa T) = \ln A - E_a/k * 1/T \quad (4-2)$$

gde je κ - provodljivost, T - apsolutna temperature, A - predeksponencijalni factor i k - Bolcmanova konstanta.

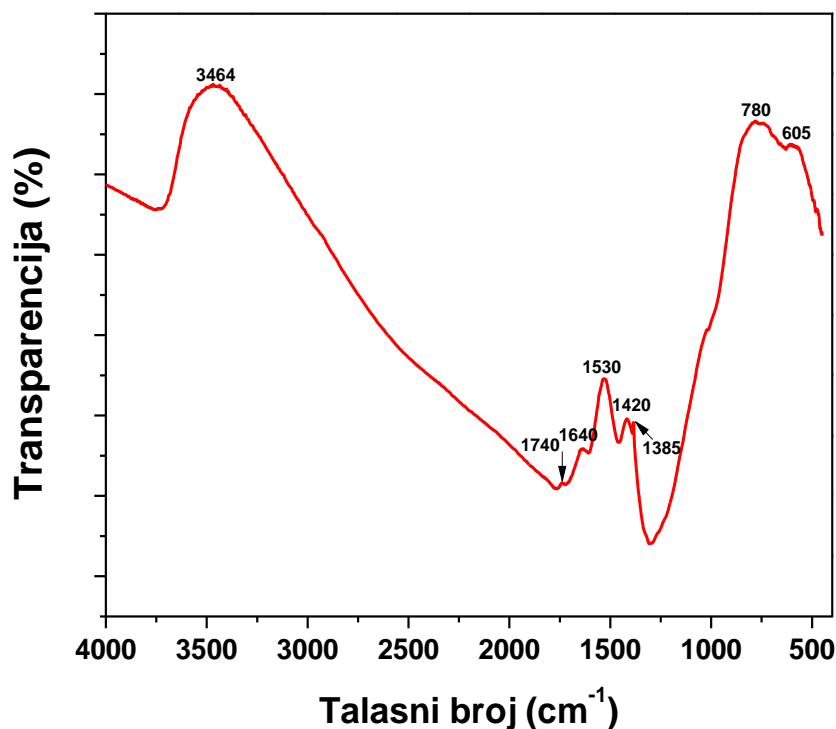
Na osnovu studija drugih autora i podataka iz literature [39, 42] može se zaključiti da su vrednosti E_a u ovom radu znatno niže od vrednosti aktivacionih energija sličnih provodnika [37, 44, 47-49]. Ovo je verovatno posledica dobro uređene strukture i bolje pripreme i procesiranja dobijenih prahova čime je omogućena lakša aktivacija nosača provodljivosti a samim tim i smanjenje E_a .



Slika 4.26. Zavisnost $\log k$ od $f(1/T)$ za UGAY-21 kompozit sinterovan 6 h na 1550 °C.

4.3.5. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom

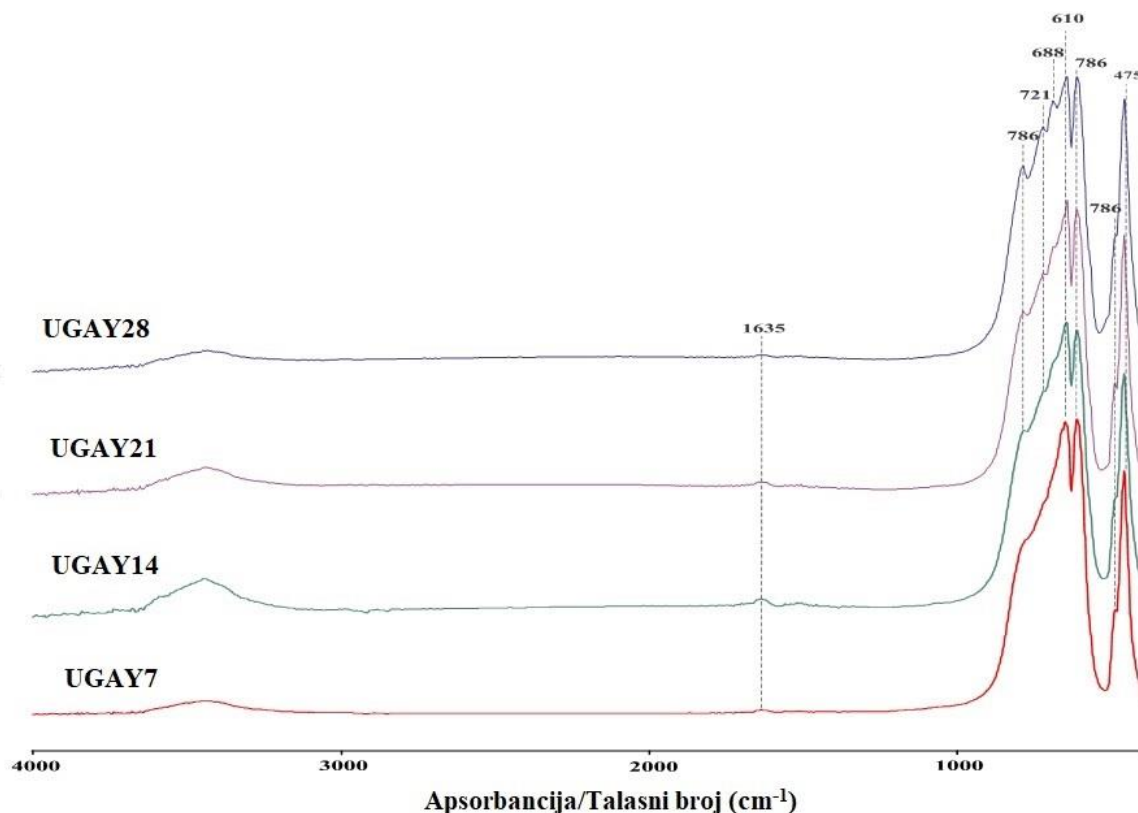
Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR) je urađena na uzorcima YAG prekursora i na uzorcima Al₂O₃-YAG kompozita. Na slici 4.27 prikazan je FTIR spektar YAG prekursora dobijenog glicin-nitratnom metodom, predstavljenom jednačinom (1-1). Tokom reakcije dolazi do formiranja oksida aluminijuma i itrijuma kao i do oslobađanja oksida azota i ugljenika i vode. Dobijanjem YAG prekursora glicin-nitratnom metodom detaljno se bavio Ramanathan sa saradnicima [53, 131]. On je pratio uticaj ugljenika na dobijanje YAG prekursora tako što je mešao nitrata sa glicinom u stehiometrijskom i nestehiometrijskom odnosu. U ovom eksperimentu korišćen je glicin u stehiometrijskom odnosu sa nitratima.



Slika 4.27. FTIR spektar nekalcinisanog YAG prekursora dobijenog glicin –nitratnom reakcijom.

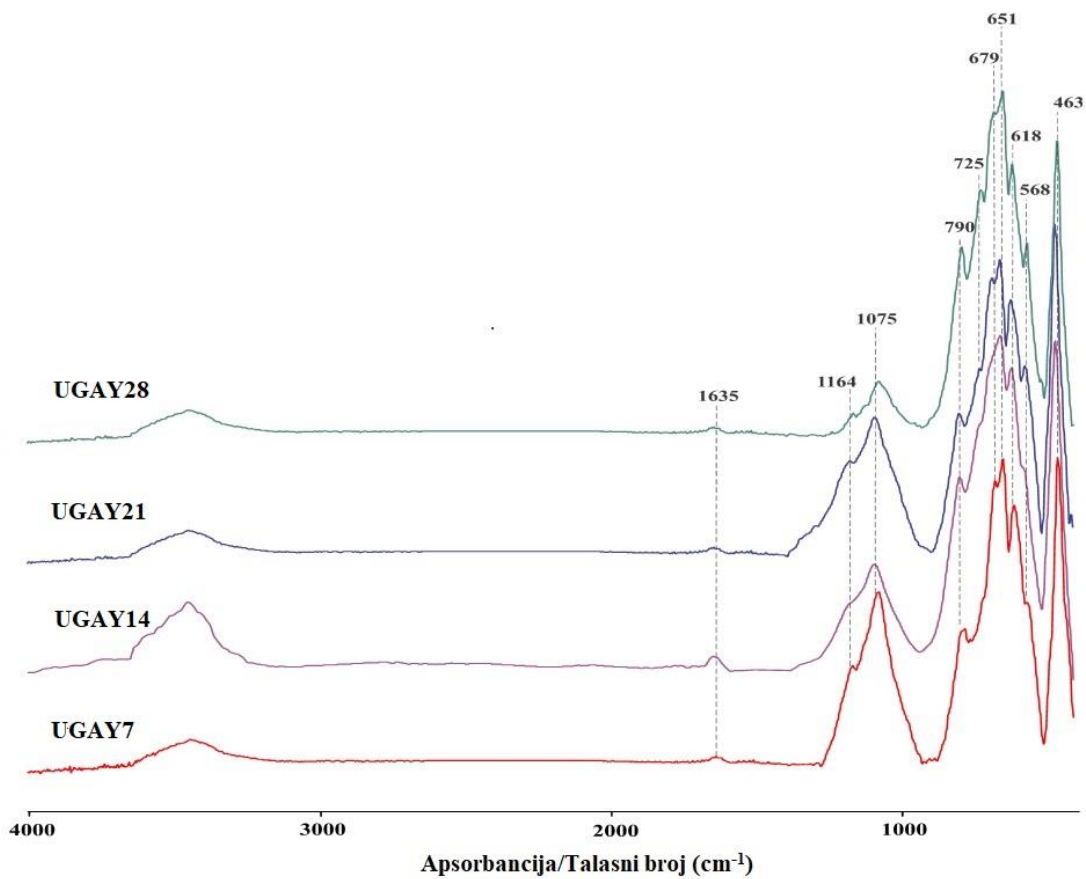
Široki pik na oko 3464 cm^{-1} rezultat je rastezanja O-H veze zaostale vode ili aluminijum/itrijum hidroksilne grupe [54]. Ovaj pik postaje sve slabiji sa porastom temperature što je potvrđeno spektrom Al_2O_3 -YAG kompozita sinterovanom na $1550\text{ }^\circ\text{C}$ (slika 4.29). Oštri pikovi slabijeg intenziteta na oko 1740 i 1640 cm^{-1} takođe se mogu pripisati hidroksilnoj grupi [106]. Naredni pikovi na oko 1530 i 1420 cm^{-1} potiču od veze N-O zaostalih oksida azota [54]. Mali oštar pik na oko 1385 cm^{-1} najverovatnije potiče od zaostalih nitrata ili zarobljenih molekula oksida ugljenika ili karbonata. S obzirom da je glicin bio u stehiometrijskom odnosu sa nitratima veća je verovatnoća da traka potiče od oksida ugljenika ili karbonata [104, 106]. Širi pikovi na oko 785 cm^{-1} i oko 600 cm^{-1} kao i počeci formiranja pikova na oko 460 cm^{-1} mogu se pripisati vibracijama Al-O i Y-O veza i početku formiranja kristalne YAG faze [54, 55]. Rezultati su u skladu sa rezultatima dobijenim XRD analizom amorfnog YAG prekursora (slika 4.15).

Na slikama 4.28 i 4.29 prikazani su FTIR spektri Al_2O_3 -YAG kompozita, pre i posle sinterovanja na $1550\text{ }^\circ\text{C}$, respektivno. Na osnovu uporedne analize ove dve grupe spektara uočavaju se pikovi na približno istim ali i pikovi na različitim talasnim dužinama. Pikovi na oko 788 i 688 cm^{-1} pripisuju se vibraciji Al-O veze, dok pik na oko 723 cm^{-1} predstavlja vibraciju Y-O veze [55, 109]. Ovi pikovi se pojavljuju na oba spektra i karakteristični su za kristalizaciju YAG faze. Rezultati su u skladu sa rezultatima dobijenim XRD analizom kristalne YAG faze (slika 4.16). Pored ovih pikova pojavljuje se i široka traka, slabo izražena, na oko 1635 cm^{-1} koja se pripisuje hidroksilnoj grupi [106]. U uzorku pre sinterovanja pojavljuju se pik na 475 cm^{-1} koji se pripisuje istezanju Y-O veze unutar Y_2O_3 kao i pikovi 586 i 610 cm^{-1} vezani za istezanje Al-O unutar Al_2O_3 .



Slika 4.28. FTIR spektri Al₂O₃-YAG uzoraka sa različitim udelom YAG pre sinterovanja.

Nakon sinterovanja na 1550 °C dolazi do pojave novih pikova karakterističnih za kristalnu YAG fazu (slika 4.28). Pik na 463 cm⁻¹ predstavlja karakterističnu vibraciju Y-O veze [55, 109]. Pikovi na 651 i 715 cm⁻¹ (ovaj pik nije uočljiv verovatno usled preklapanja sa pikom na 720 cm⁻¹ vibracije Y-O veze) predstavljaju Al-O istežanje u oktaedarskoj i tetraedarskoj strukturi.

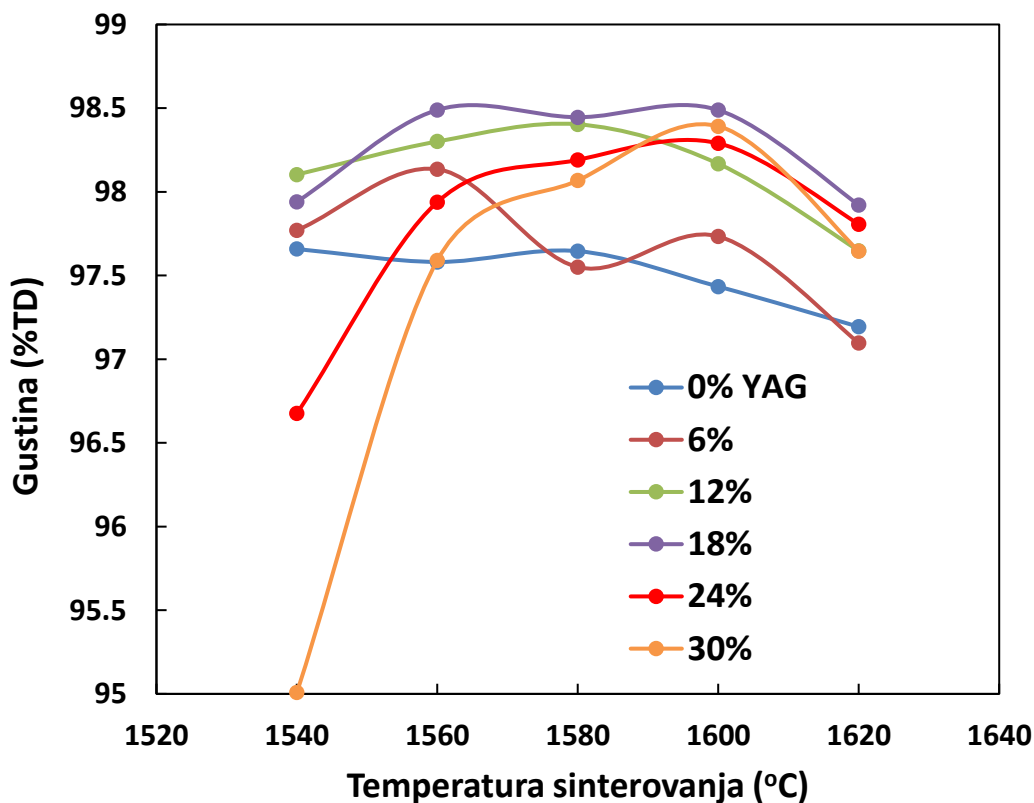


Slika 4.29. FTIR spektri Al₂O₃-YAG uzoraka sa različitim udelom YAG nakon sinterovanja na 1550 °C.

4.3. Visoko gusta Al₂O₃-YAG kompozitna keramika

4.3.1. Gustina

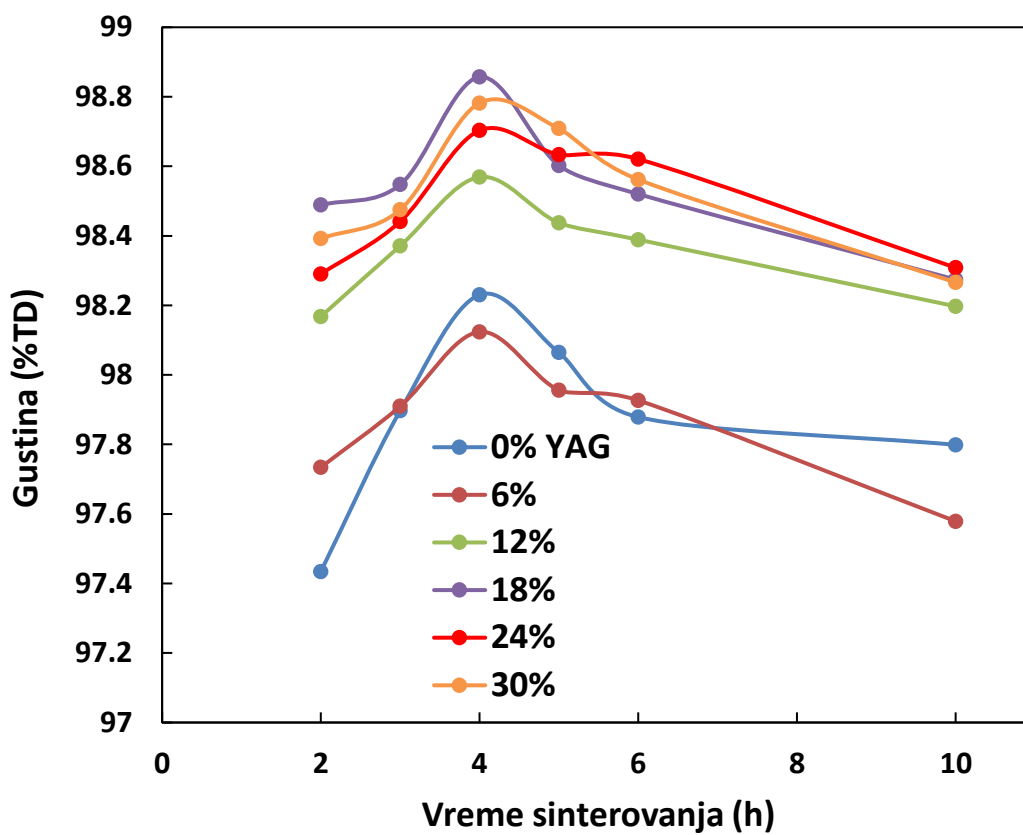
Kao što je već pomenuto u Eksperimentalnom delu, treća grupa uzoraka je bila grupa visoko gustih alumina-YAG kompozita (VGAY), koja je namenjena za ispitivanje mehaničkih osobina. Ovi uzorci su sinterovana u komornoj peći. Prvi korak se sastojao od određivanja optimalnih uslova sinterovanja, odnosno određivanja temperature i vremena sinterovanja pri kojima se dobijaju uzorci sa najvećom gustinom. Slika 4.30 pokazuje uticaj temperature na gustinu uzoraka sa različitim udelom YAG sinterovanih u trajanju od 2h.



Slika 4.30. Uticaj temperature sinterovanja na gustinu Al₂O₃-YAG kompozita (VGAY) sa različitim udelom YAG faze sinterovanih u trajanju od 2h.

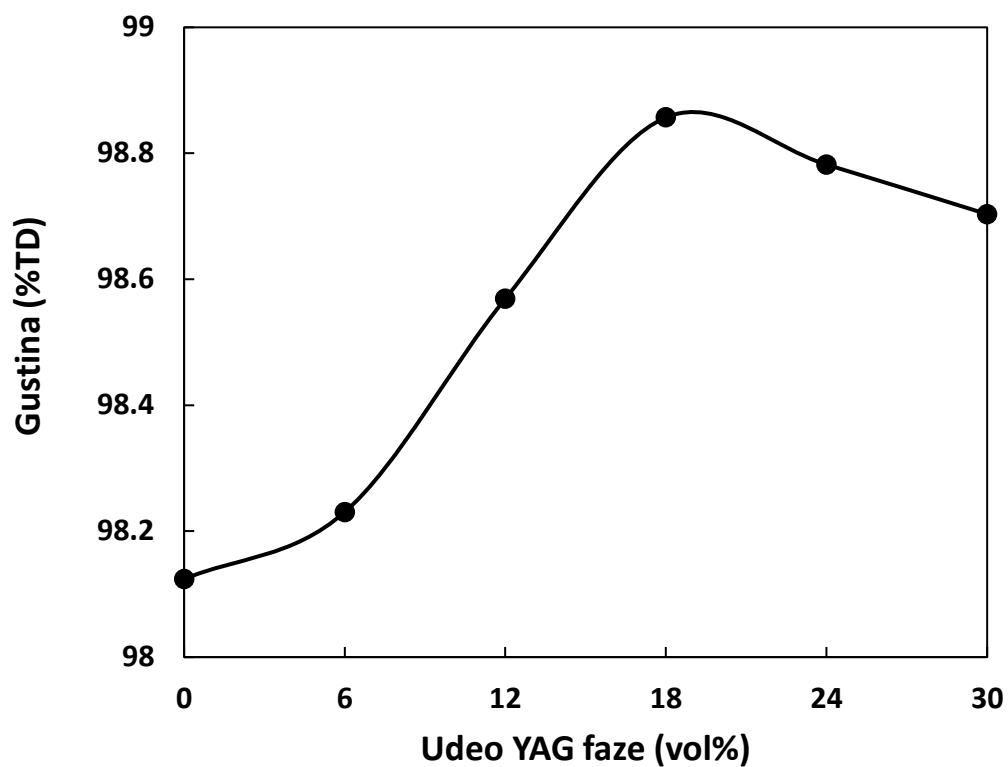
Jasno se vidi da prisustvo manje količine YAG (≤ 18 vol%) ima pozitivan efekat na zgušnjavanje čak i na najnižoj temperaturi sinterovanja od 1540 °C. Ovaj efekat se može pripisati prisustvu veoma sitnih čestice YAG koje se lakše sinteruju nego krupnije čestice komercijalnog Al_2O_3 . Međutim, kada udeo YAG pređe 18 vol%, gustine kompozita sinterovanih na 1540 °C su manje od gustine Al_2O_3 . Iako su čestice YAG sitnije od Al_2O_3 , YAG zahteva višu temperaturu sinterovanja da bi se dobili uzorci sa gustinom iznad 98 %TD. Slika 4.30 pokazuje da su gustine uzoraka sa većim udelom YAG (18-30 vol%) najviše nakon sinterovanja na 1600 °C. Dalje povećanje temperature sinterovanja je praćeno smanjenjem gustine usled porasta gubitka mase. Stoga je temperatura od 1600 °C odabrana kao optimalna temperatura sinterovanja i iskorišćena za određivanje optimalnog vremena sinterovanja.

Uticaj vremena sinterovanja na gustinu uzoraka sa različitim udelom YAG sinterovanih na 1600 °C prikazan je na slici 4.31. Najveća gustina za sve udele YAG faze je dobijena nakon 4h sinterovanja. Na osnovu rezultata prikazanih na slikama 4.30. i 4.31. zaključeno je da su optimalni uslovi za dobijanje gustog alumina-YAG kompozita temperatura od 1600 °C i vreme sinterovanja od 4h.



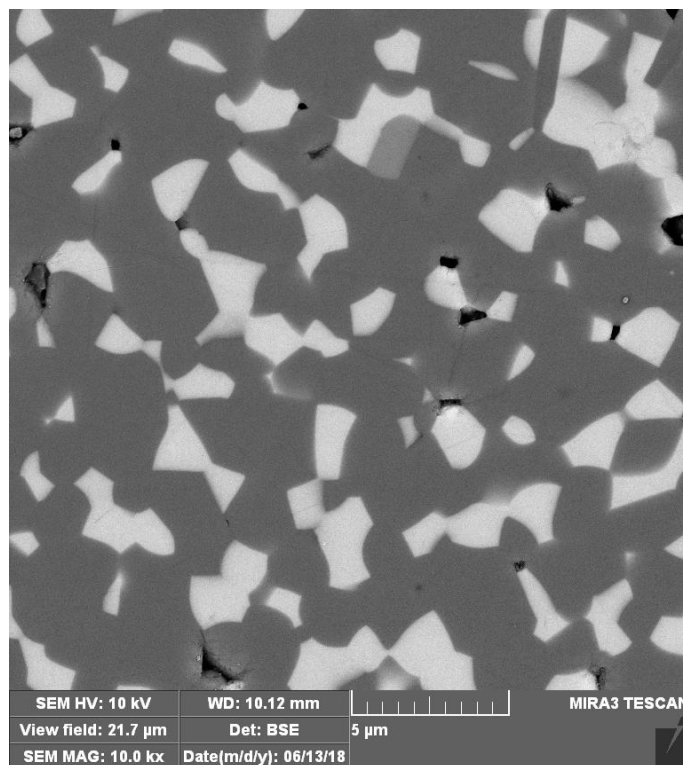
Slika 4.31. Uticaj vremena sinterovanja na gustinu Al_2O_3 -YAG kompozita (VGAY) sa različitim udelom YAG faze sinterovanih na $1600\text{ }^\circ\text{C}$.

Slika 4.32 pokazuje uticaj udela YAG faze na gustinu uzoraka sinterovanih pod optimalnim uslovima. Maksimalna gustina od 98.9 %TD je izmerena u uzorcima koji sadrže 18 vol% YAG. Može se zaključiti da dodatak manje količine (≤ 18 vol%) *in-house* pripremljenog YAG praha ubrzava sinterovanje Al_2O_3 -YAG kompozita. Veoma sitne čestice YAG praha se lako sinteruju i formiraju gusta YAG zrna bez imalo zaostale poroznosti. Dodatak veće količine YAG faze smanjuje gustinu Al_2O_3 -YAG kompozita jer velika zrna YAG predstavljaju prepreku za sinterovanje Al_2O_3 faze.



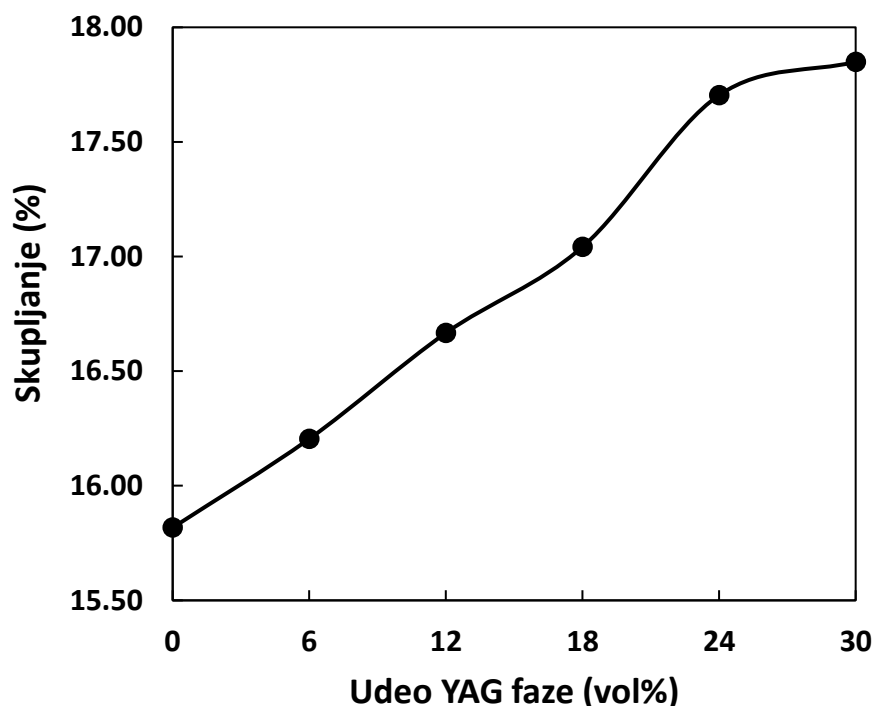
Slika 4.32. Uticaj udela YAG faze na gustinu Al_2O_3 -YAG kompozita (VGAY) sinterovanih 4 h na $1600\text{ }^\circ\text{C}$.

Kao što se može videti na slici 4.33, YAG zrna u uzorku sa 24 vol% YAG su potpuno gusta dok se pore nalaze u Al_2O_3 matrici blizu YAG zrna ukazujući da velika YAG zrna u određenoj meri u sporavaju sinterovanje.



Slika 4.33. SEM mikrografija polirane površine uzorka sa 24 vol% YAG (VGAY-24) sinterovanog 4h na 1600 °C. YAG je bela faza.

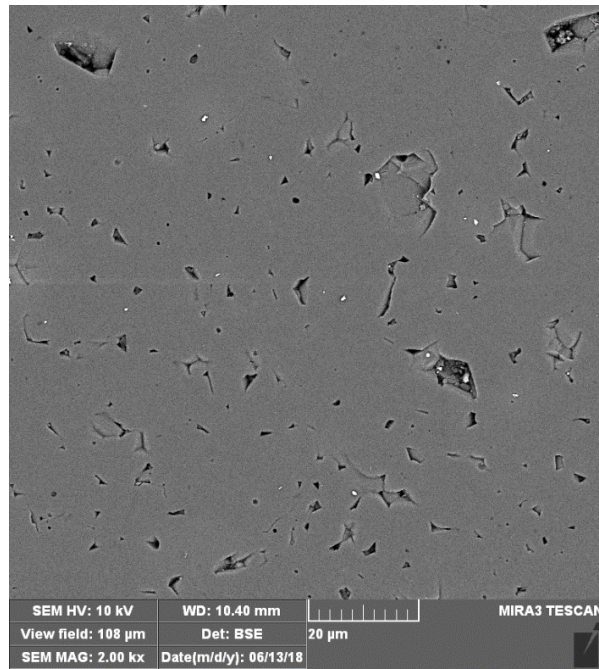
Veoma dobro sinterovanje sitnog YAG praha je takođe potvrđeno slikom 4.34. koja pokazuje uticaj udela YAG faze na skupljanje uzoraka tokom sinterovanja. Skupljanje uzoraka tokom sinterovanja raste sa udelom YAG što potvrđuje da se YAG faza veoma dobro sinteruje i zgušnjava što uzrokuje skupljanje uzoraka.



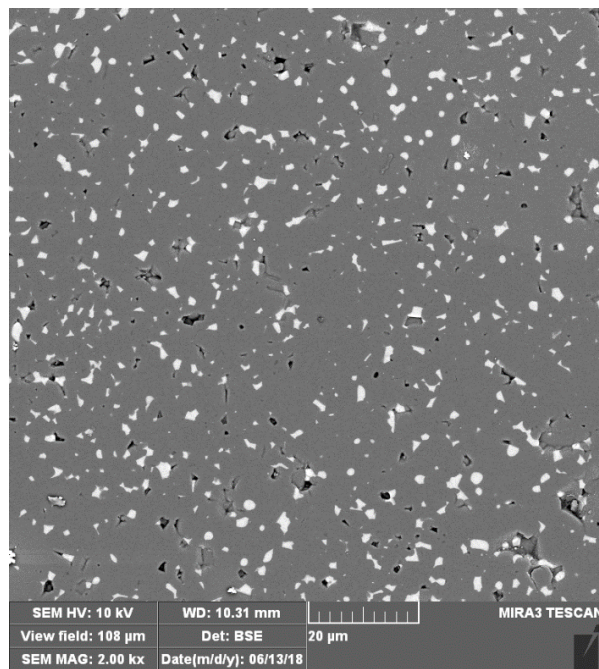
Slika 4.34. Uticaj udela YAG faze na skupljanje Al_2O_3 -YAG kompozita(VGAY) sinterovanih 4h na 1600 °C.

4.3.2. Mikrostruktura

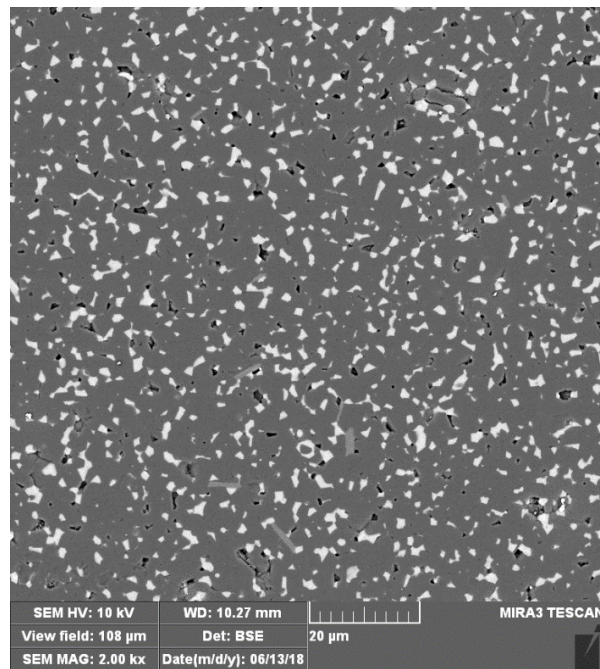
Pozitivan uticaj YAG faze na zgušnjavanje je prikazan na slici 4.35 koja pokazuje SEM mikrografije poliranih površina uzoraka sa različitim udelom YAG faze sinterovanih 4h na 1600 °C. Najmanja gustina je izmerena u uzorcima bez YAG faze koji istovremeno imaju i najveće pore (slika 4.35a). Dodatak 6 vol% YAG povećava gustinu i ujedno smanjuje veličinu pora, kao što se može videti na slici 4.35b. Na slikama 4.35b-4.35f se takođe može videti da je YAG faza ravnomerna raspoređena u Al_2O_3 matrici. Iako su pore u svim uzorcima koji sadrže YAG obično manje od 5 μm , jasno se vidi da su pore u uzorcima sa 6 i 12 vol% YAG nešto veće nego pore u uzorcima sa većim udelom YAG što je u saglasnosti sa izmerenim gustinama uzoraka.



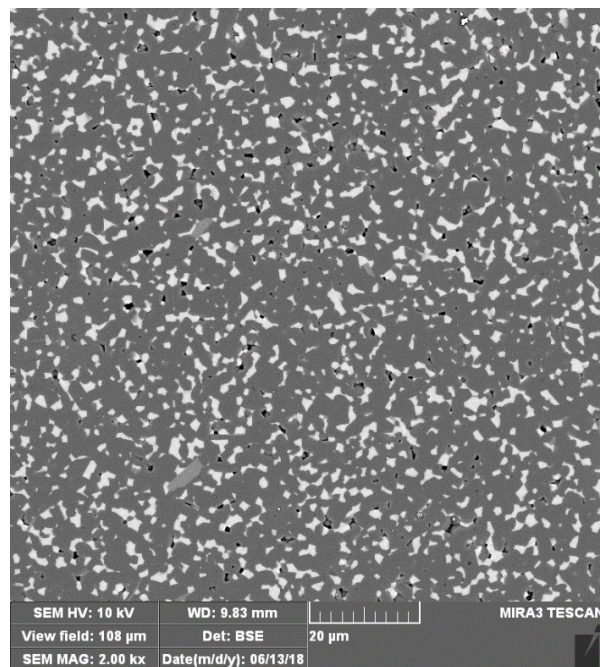
a) VGAY-0



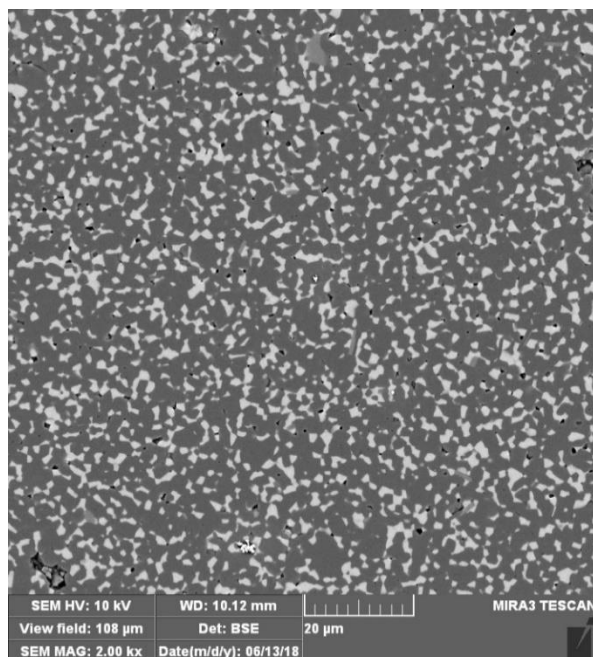
b) VGAY-6



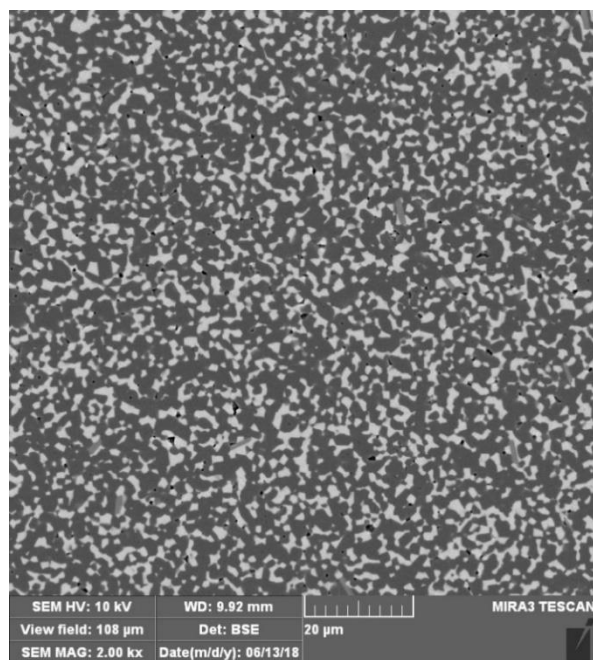
c) VGAY-12



d) VGAY-18



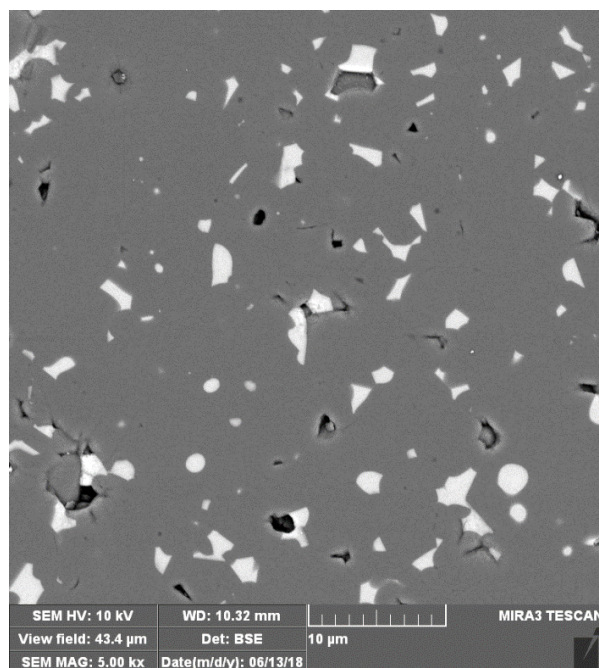
e) VGAY-24



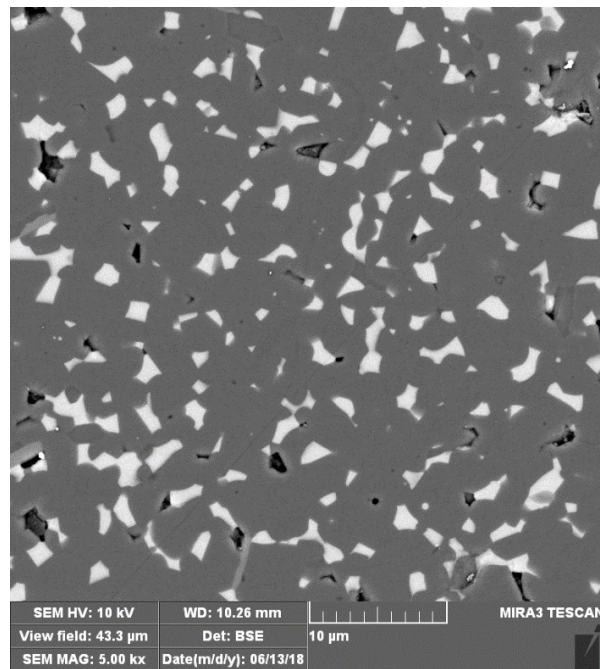
f) VGAY-30

Slika 4.35. SEM mikrografije poliranih površina uzoraka sinterovanih 4h na 1600 °C sa a) 0 vol%, b) 6 vol%, c) 12 vol%, d) 18 vol%, e) 24 vol% i f) 30 vol% YAG faze.

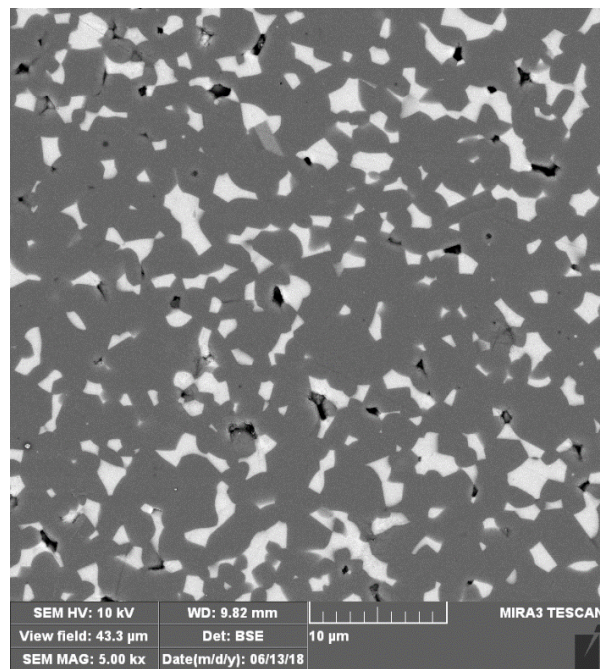
Kao što se može očekivati, porast udela YAG faze utiče na morfologiju kako YAG tako i Al_2O_3 zrna. Promena morfologije YAG zrna je pokazana na slici 4.36, koja sadrži SEM mikrografije poliranih površina uzoraka sa YAG fazom napravljene pod većim uvećanjem. Individualna YAG zrna se mogu videti u uzorku sa 6 vol% YAG (slika 4.36a) dok u uzorku sa 12 vol% YAG (slika 4.36b) već počinje srastanje YAG zrna. Dobijeni klasteri zrna u uzorku sa 30 vol% YAG (slika 4.36e) mogu dostići veličinu od preko 10 μm .



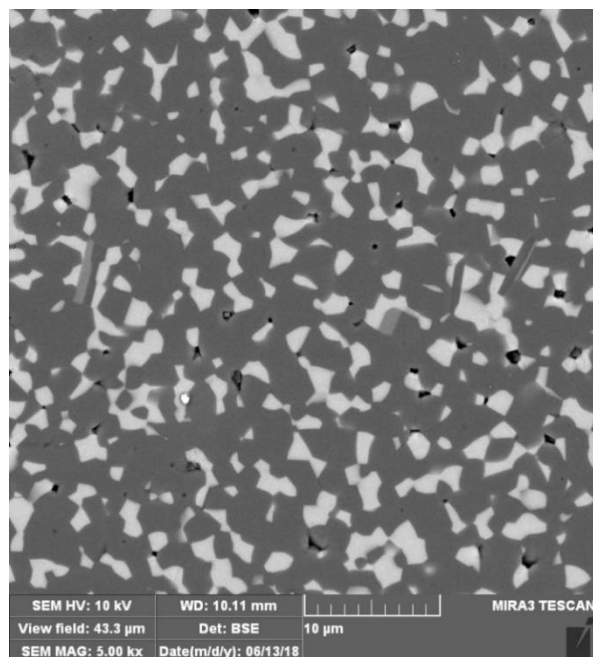
a) VGAY-6



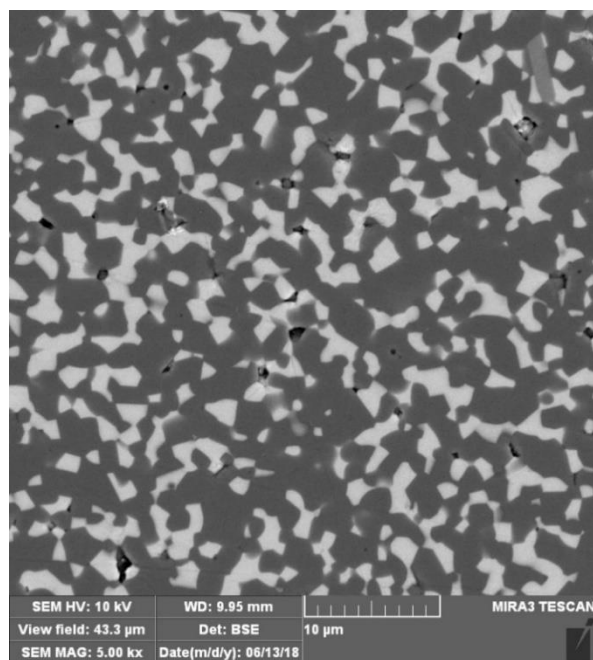
b) VGAY-12



c) VGAY-18



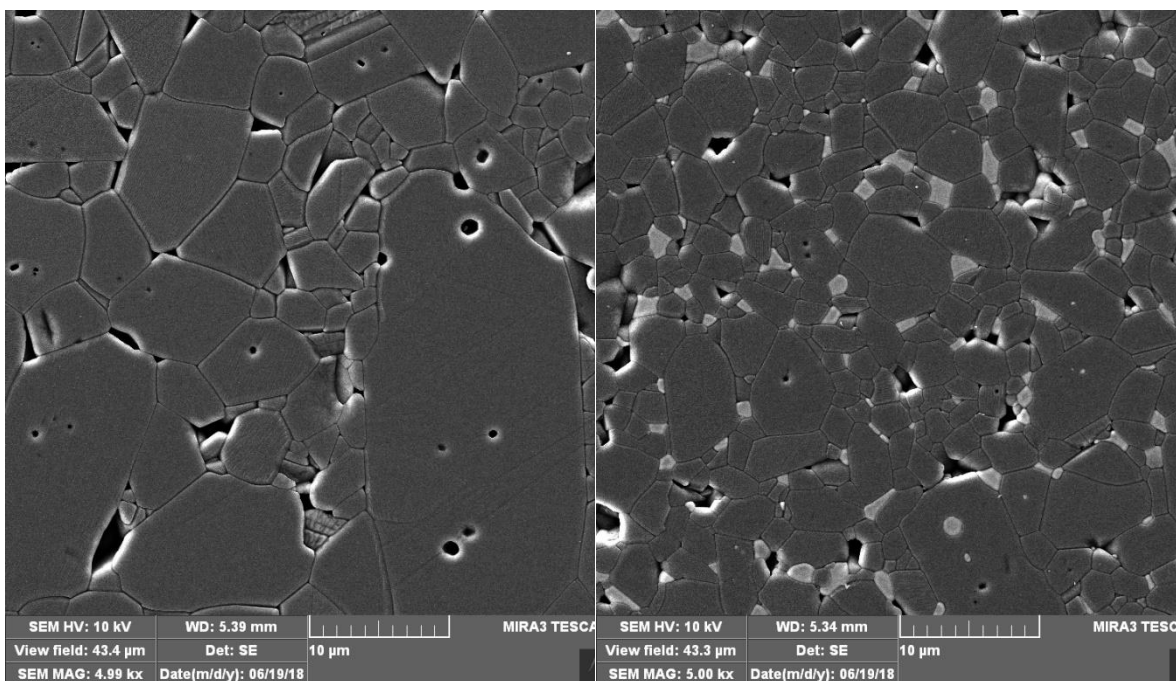
d) VGAY-24



e) VGAY-30

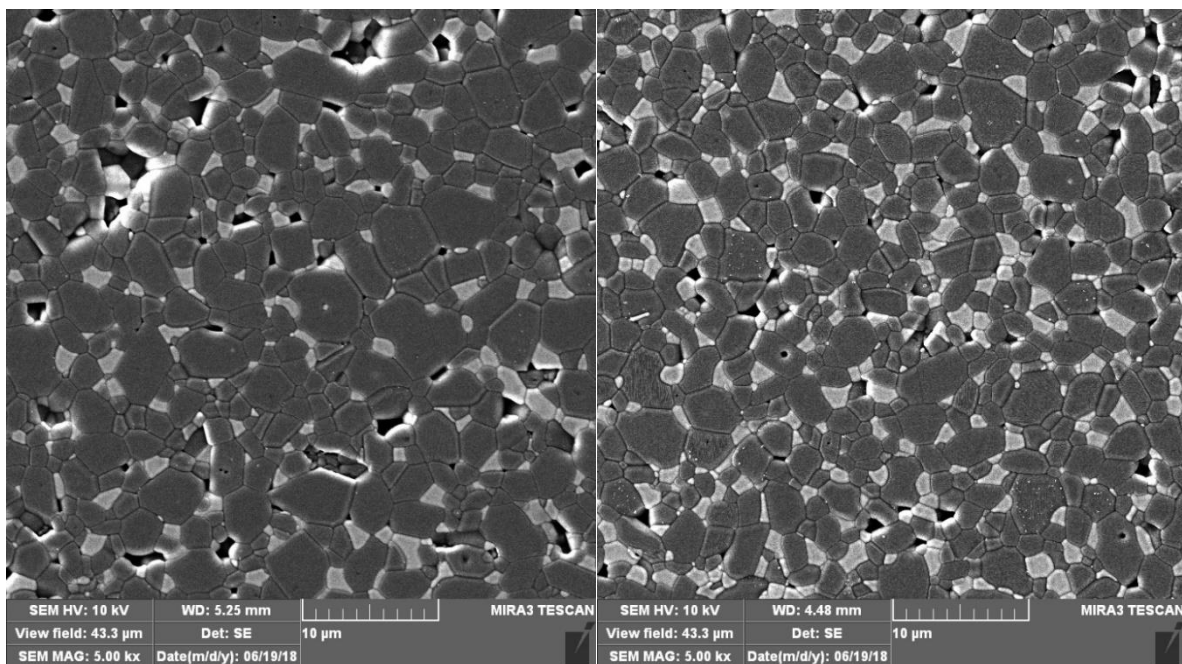
Slika 4.36. SEM mikrografije poliranih površina uzoraka sinterovanih 4h na 1600 °C sa a) 6% vol%, b) 12 vol%, c) 18 vol%, d) 24 vol% i e) 30 vol% YAG faze.

Slika 4.37 pokazuje SEM mikrografije poliranih i termički nagriženih površina uzoraka sinterovanih 4h na 1600 °C. Jasno se vidi da dodatak YAG faze drastično smanjuje veličinu Al_2O_3 zrna. YAG zrna predstavljaju prepreku za kretanje granice Al_2O_3 zrna, odnosno njihov rast tokom sinterivanja. Zrna alumine u uzorku bez YAG mogu biti veća od 30 μm , dok su zrna alumine u kompozitu sa 30 vol% YAG obično manja od 5 μm . Takođe se može videti da je YAG faza u u uzorcima sa preko 12 vol% prisutna u obliku većih klastera koji se sastoje od ekvialsijalnih zrna. Uticaj udela YAG faze na prosečnu veličinu Al_2O_3 zrna je predstavljen na slici 4.38. Najveći pad veličine Al_2O_3 zrna je izmeren u uzorcima sa 6 vol% YAG. Smajenje prosečne veličine zrna se nastavlja sa povećanjem udela YAG ali nije toliko izraženo kao u slučaju uzorka sa 6 vol% YAG.



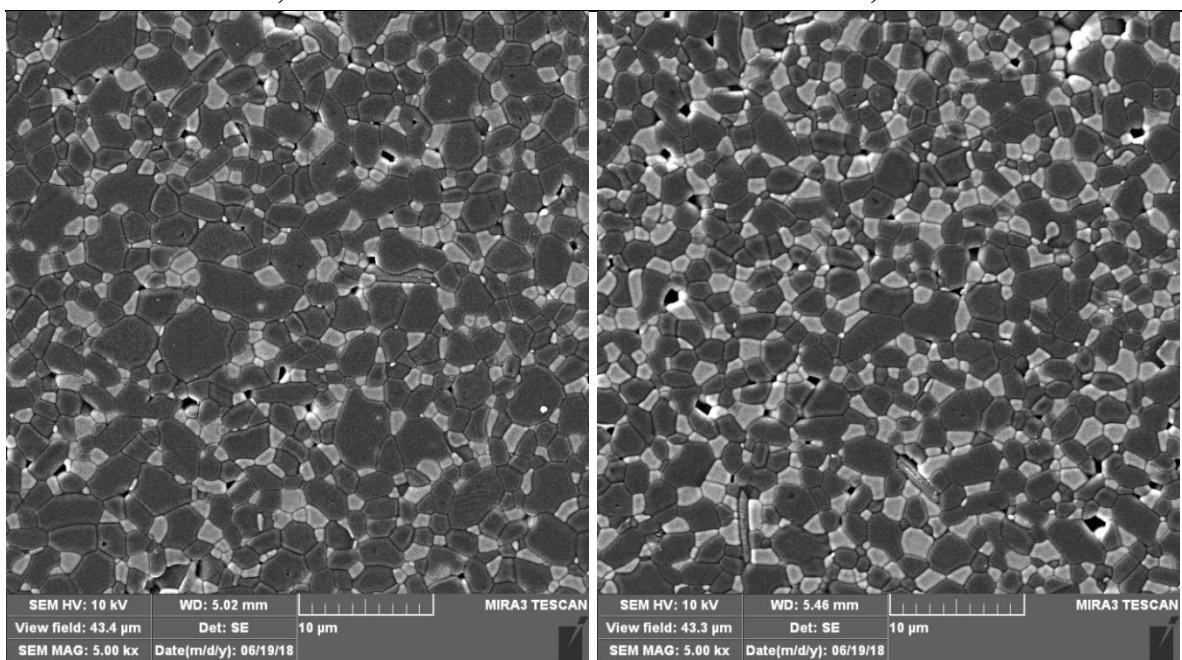
a) VGAY-0

b) VGAY-6



c) VGAY-12

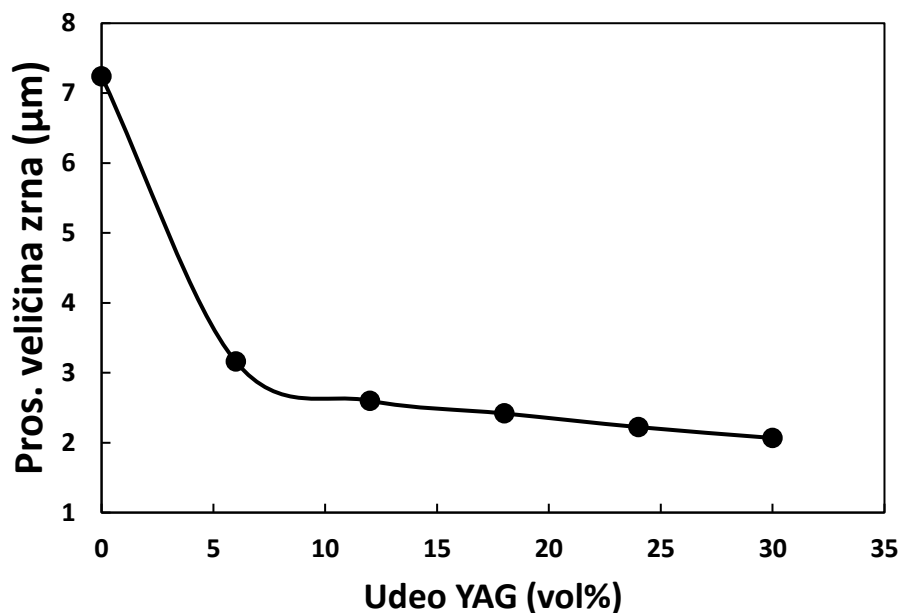
d) VGAY-18



e) VGAY-24

f) VGAY-30

Slika 4.37. SEM mikrografije poliranih i termički nagriženih površina uzoraka sinterovanih 4h na 1600 °C sa: a) 0 vol%, b) 6% vol%, c) 12 vol%, d) 18 vol%, e) 24 vol% i f) 30 vol% YAG faze.

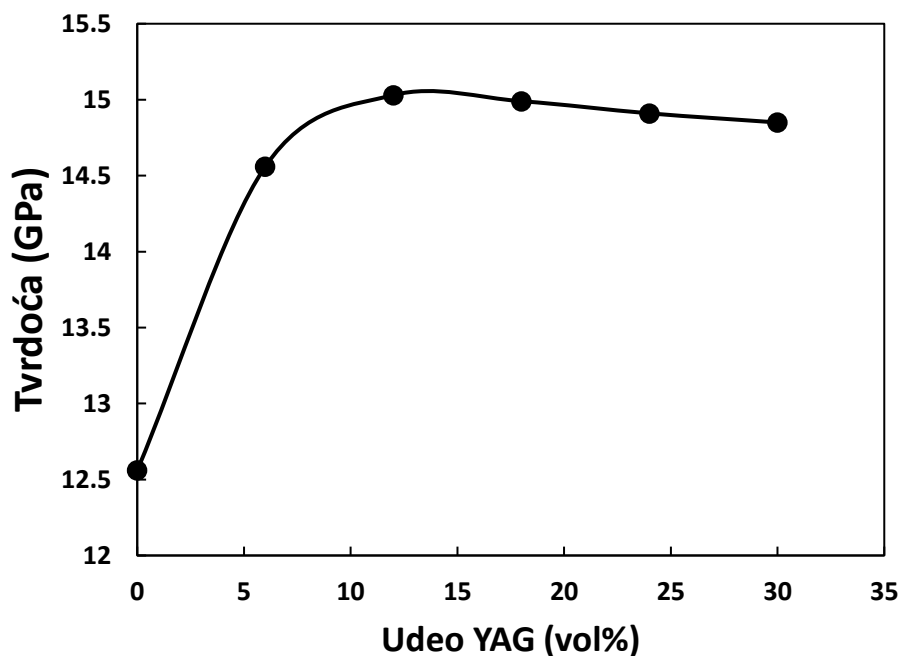


Slika 4.38. Uticaj udela YAG na prosečnu veličinu alumina zrna u Al_2O_3 -YAG kompozitima (VGAY) sinterovanim 4 h na 1600°C .

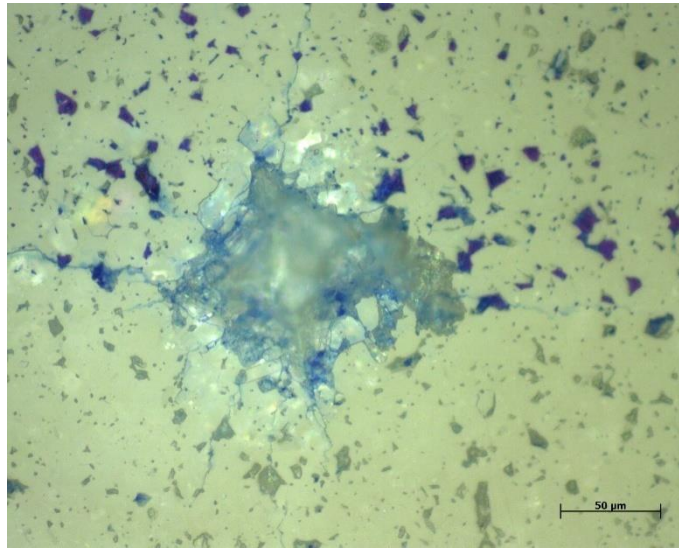
4.3.3. Tvrdoća

Dobro je poznato da je tvrdoća materijala jako osetljiva na promenu gustine. To se upravo vidi na slici 4.39 koja pokazuje promenu tvrdoće sa udelom YAG faze. Trend promene tvrdoće je veoma sličan trendu promene gustine koja je prikazana na slici 4.32. Razlika je u tome što su vrednosti tvrdoće uzoraka sa više od 6 vol% YAG veoma slične. To je očekivano, jer kada su gustine iznad 98,5 %TD onda mala promena gustine ne može značajno da promeni tvrdoću. Bitno je naglasiti da dodatak YAG u Al_2O_3 povećava tvrdoću Al_2O_3 . U slučaju Al_2O_3 -YAG kompozita sa 12 i 18 vol% YAG tvrdoća je za 20% veća od tvrdoće Al_2O_3 . Uzrok povećane tvrdoće kompozita je ne samo veća gustina već i smanjena veličina Al_2O_3 zrna usled prisustva YAG [97]. Slika 4.40, prikazuje otiske indentora napravljene na poliranim površinama uzoraka alumine (slika 4.40a) i kompozita sa 18 vol% YAG (slika 4.40b) korišćenjem opterećenja od 20 kg. Kao što se može videti na slici 4.40a linije (konture) otiska napravljenog na uzorku alumine nisu jasno vidljive kao što je slučaj

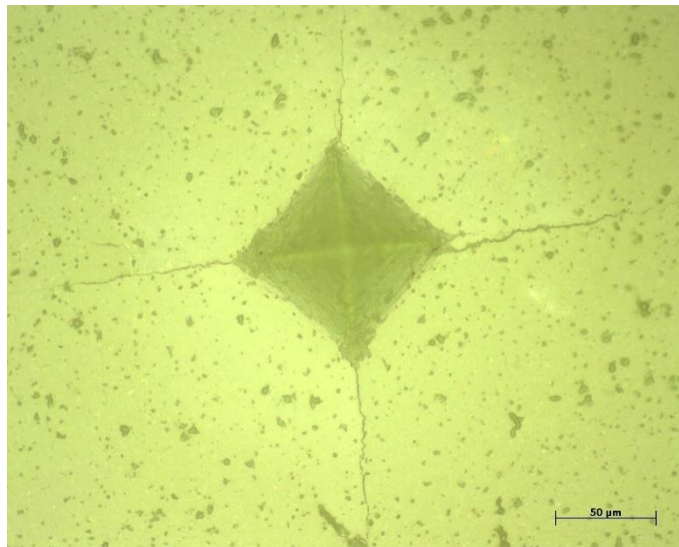
sa linijama otiska napravljenog na kompozitu sa 18 vol% YAG. Ova pojava je rezultat prisustva velikih zrna u čistom Al_2O_3 čiji rast nije sprečen prisustvom YAG zrna [97]. Ova velika zrna pružaju slab otpor prodiranju indentora jer se lako lome i otpadaju sa površine uzorka. S druge strane manja Al_2O_3 zrna u kompozitu sa 18 vol% YAG pokazuju veći otpor prodiranju indentora usled veće kompaktnosti.



Slika 4.39. Uticaj udela YAG na tvrdoću Al_2O_3 -YAG kompozita (VGAY) sinterovanih 4h na $1600\text{ }^\circ\text{C}$.



a) VGAY-0

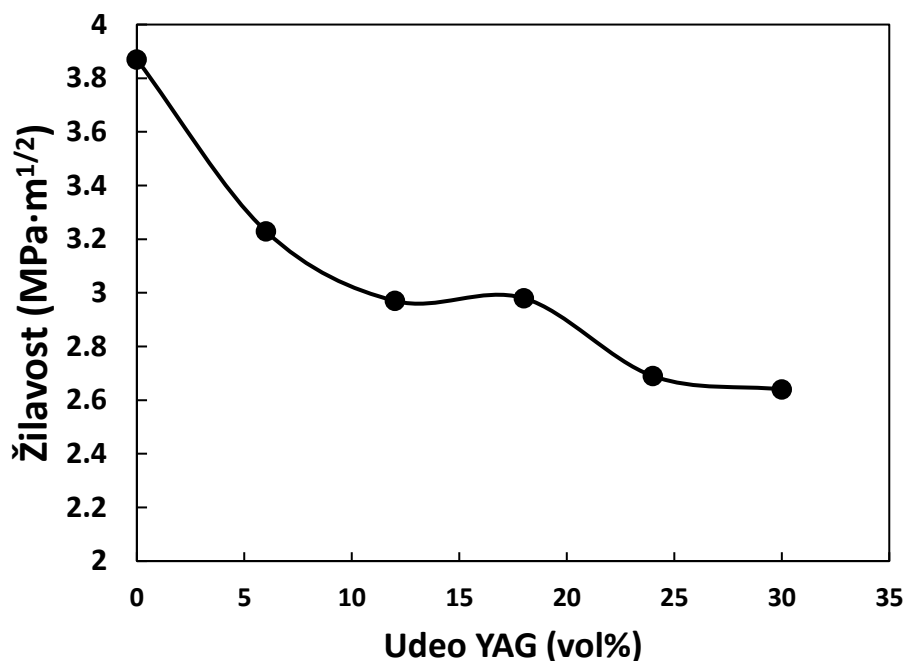


b) VGAY-18

Slika 4.40. Optičke mikrografije poliranih površina uzoraka sinterovanih 4h na 1600 °C: a) čist Al_2O_3 i b) kompozit sa 18 vol% YAG.

4.3.4. Žilavost

Za razliku od tvrdoće koja raste sa udelom YAG faze, žilavost kompozita opada sa udelom YAG. Slika 4.41 pokazuje da prisustvo 30 vol% YAG smanjuje žilavost sa 3,9 MP·m^{1/2} u čistom Al₂O₃ na 2,65 MP·m^{1/2} u kompozitu. Bitno je napomenuti da ovo smanjenje žilavosti nema negativan uticaj na mašinsku obradivost kompozita što znači da je žilavost dovoljno visoka za nesmetanu mašinsku obradu dobijenog kompozita. Ono što je još bitnije, a biće diskutovano u sledećem poglavlju, je činjenica da smanjenje žilavosti nije praćeno smanjenjem čvrstoće.

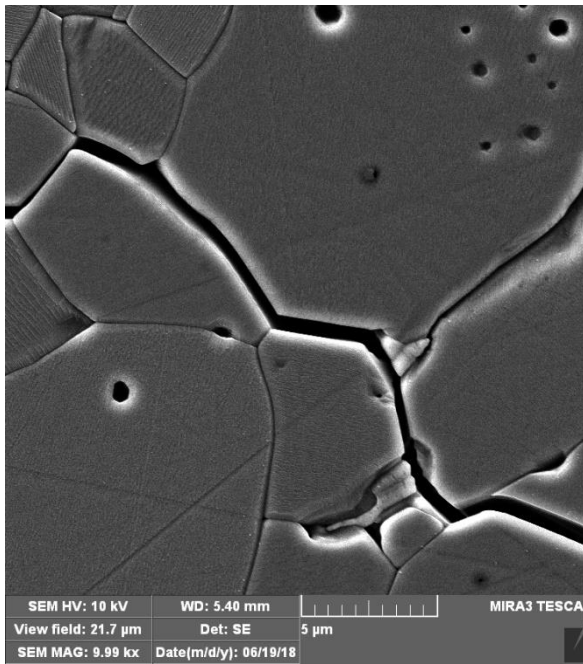


Slika 4.41. Uticaj udela YAG faze na žilavost Al₂O₃-YAG kompozita (VGAY) sinterovanih 4 h na 1600 °C.

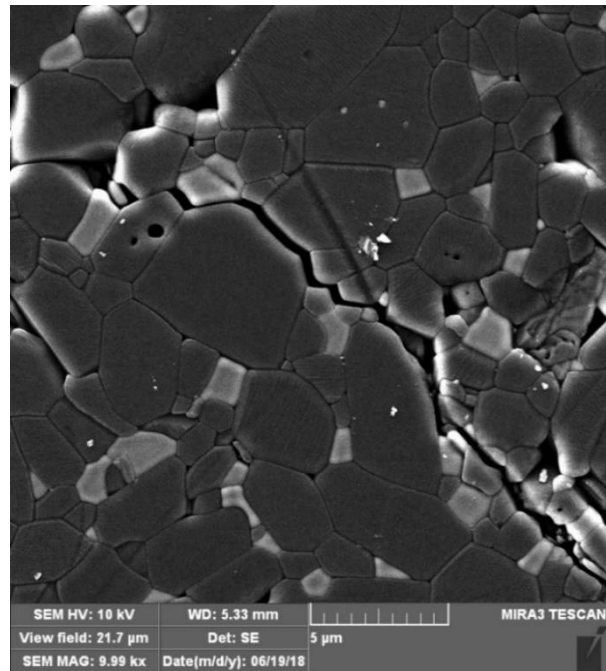
Uzrok pada žilavosti u uzorcima sa YAG fazom je smanjena deflekcija pukotine na malim Al₂O₃ zrnima. Slika 4.42 pokazuje kako udeo YAG menja putanju pukotine u kompozitu. Velika zrna Al₂O₃ veoma efikasno skreću pukotinu (defleksija) i pokazuju veći

otpor prostiranju pukotine nego mala Al_2O_3 zrna. Sa smanjenjem veličine Al_2O_3 zrna, smanjuje se i doprinos defleksije. Kao što se može videti na SEM mikrografijama na slici 4.42, pukotina postaje sve pravija sa porastom udela YAG. U poglavlju 1.6.2 je detaljno opisan mehanizam defleksije pukotine. Pokazano je da je odstupanje putanje prostiranja pukotine od prave linije neophodno za smanjenje naprezanja na vrhu pukotine a samim tim i za povećanje žilavosti. Slika 4.42a pokazuje da velika Al_2O_3 zrna efikasno skreću pukotinu koja se prostire duž granice zrna. To je i razlog zbog koga je najveća žilavost izmerena u čistom Al_2O_3 . Važno je primetiti da su neka od velikih alumina zrna izdužena što prema jednačini (1-4) ima veliki doprinos povećanju žilavosti. Ogromno Al_2O_3 zrno prikazano u donjoj desnoj četvrtini slike 4.37a ima dužinu od $\sim 34 \mu\text{m}$ i širinu od $\sim 15 \mu\text{m}$. Na osnovu ovih dimenzija može se zaključiti da odnos dužine i prečnika zrna, koji je u jednačini (1-4) označen kao l/d , iznosi 2.27. Ova izdužena zrna imaju znatno veći doprinos defleksiji pukotine, odnosno ojačavanju, od ekvialsijalnih alumina zrna kod kojih je l/d približno 1.

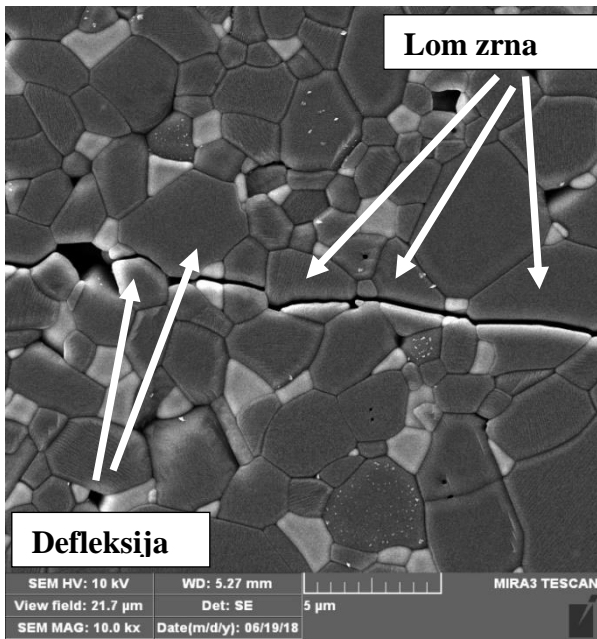
Kako se udeo YAG povećava sve je veći broj Al_2O_3 zrna koje pukotina ne zaobilazi već ih lomi na dva dela što se često naziva *transgranularno* lomljenje. Ovaj efekat ne doprinosi povećanj žilavosti jer nema promene pravca pukotine i stoga nema relaksiranja naprezanja na vrhu pukotine. Na slici 4.42c se može videti da veliki broj alumina zrna u uzorku sa 12 vol% YAG puca transgranularno. Ukoliko je udeo YAG faze veliki, kao što je slučaj sa uzorkom sa 30 vol% YAG, pukotina se prosture transgranularno ne samo kroz Al_2O_3 zrna, već i kroz YAG zrna što uzrokuje minimalnu žilavost ovih uzoraka. Zanimljivo je da smanjenje žilavosti ne uzrokuje smanjenje čvrstoće, što je jedna od najvažnijih osobina materijala.



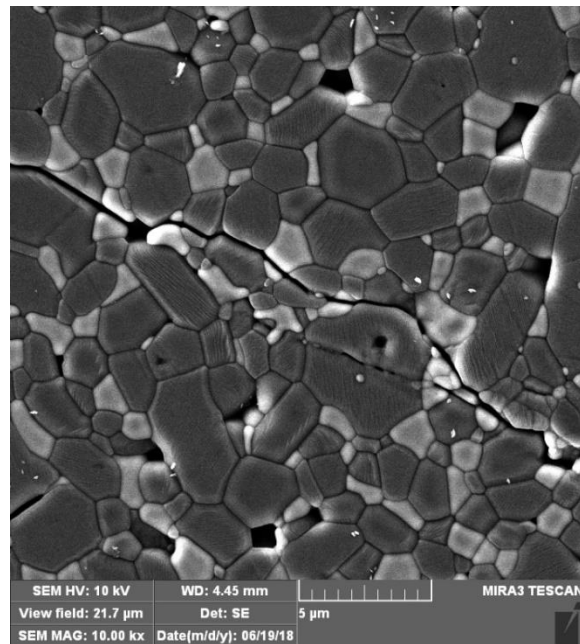
a) VGAY-0



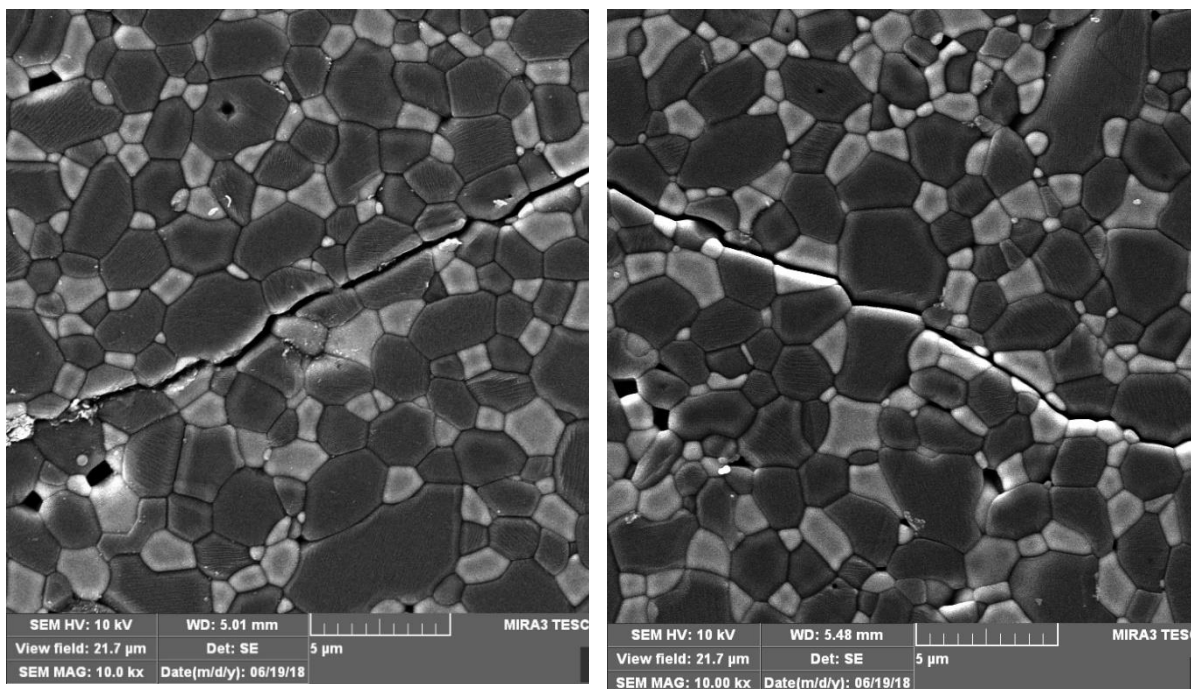
b) VGAY-6



c) VGAY-12



d) VGAY-18



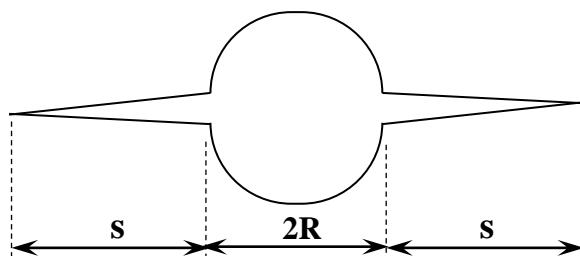
e) VGAY-24

f) VGAY-30

Slika 4.42. SEM mikrografije polirane i termički nagrižene površine uzorka sinterovanih 4h na 1600 °C.

4.3.5. Savojna čvrstoća

U delu 1.6.3. je data jednačina (1-6) koja objašnjava uticaj žilavosti i kritične veličine pukotine ($2C$) na savojnu čvrstoću materijala (σ_f). Takođe je uz pomoć slike 1.16 pokazano da se pukotina koja uzrokuje lom materijala može sastojati od pore ili zrna prečnika $2R$ i inherentne pukotine (s) koja se prostire oko pore/zrna kao što je prikazano na slici 4.43. Da li će to biti pora ili zrno zavisi od toga šta kontroliše čvrstoću. U ovom slučaju i pore i zrna su predstavljena kao sfere.



Slika 4.43. Shematski prikaz inherentnih pukotina (s) koje se šire od površine pore i/ili granice zrna poluprečnika R .

To bi značilo da jednačina (1-6) dobija sledeći oblik:

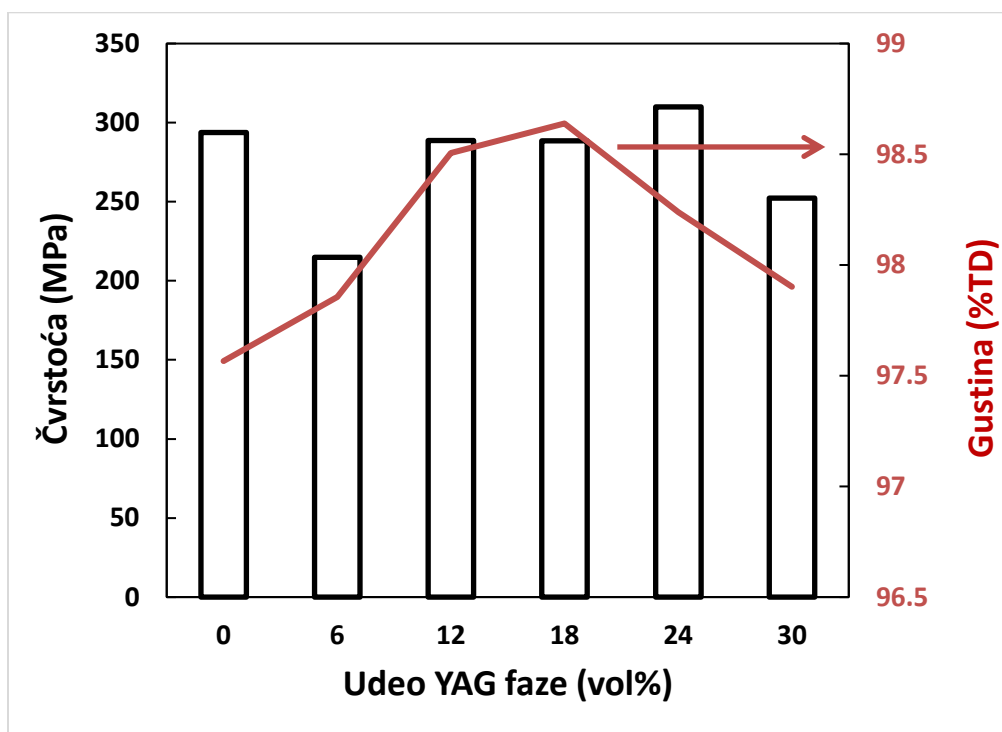
$$\sigma_f = \frac{K_{IC}}{2} \sqrt{\pi/(R + s)} \quad (4-3)$$

gde je K_{IC} – žilavost, a $R+s = C$.

Uticaj udela YAG faze na čvrstoću je prikazan na slici 4.44. Može se videti da je čvrstoća uzoraka sa 6 i 30 % YAG nešto manja od čvrstoće čistog Al_2O_3 što je u skladu sa jednačinom (4-3) koja pokazuje da je čvrstoća proporcionalna žilavosti. Međutim, čvrstoća uzoraka sa 12-18 vol% YAG gotovo jednaka čvrstoći Al_2O_3 uprkos činjenici da je žilavost ovih uzoraka manja od žilavosti čistog Al_2O_3 . Zanimljivo je da je čvrstoća uzorka sa 24 vol% YAG čak veća od čvrstoće čistog Al_2O_3 . Ovi podaci ukazuju da žilavost nije faktor koji kontroliše čvrstoću u ovim uzorcima. Mnogo je verovatnije da veličina pukotine ($C = R+s$) kontroliše čvrstoću kompozita. Stoga je veoma važno proceniti dužinu pukotine koje uzrokuje lom materijala. Za ovu procenu je jednačina (4-3) prilagođena za takozvanu ugaonu pukotinu i data u sledećem obliku:

$$\sigma_f = \frac{K_{IC}}{0.8\sqrt{\pi/(R+s)}} \quad (4-4)$$

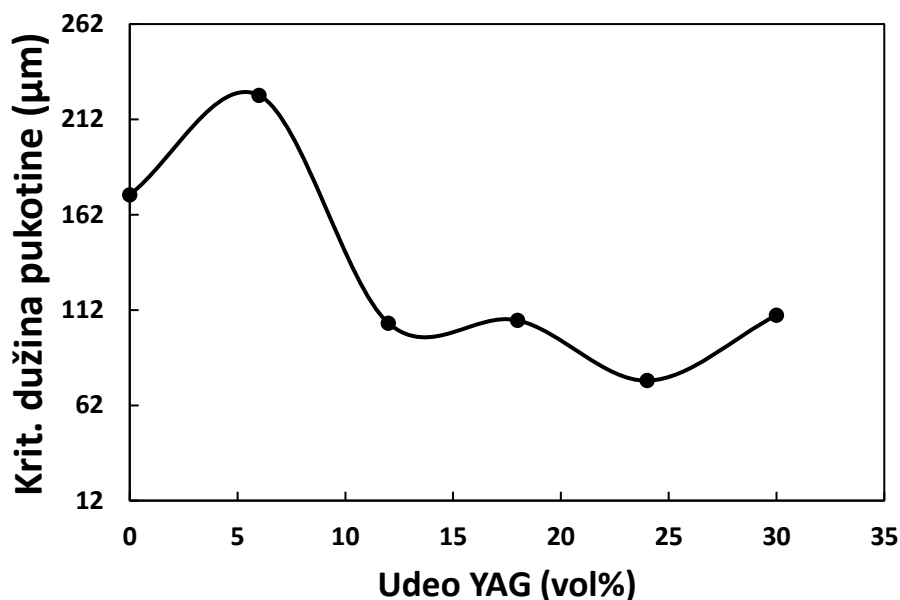
Jednačina (4-4) je prihvatljivija za obradu podataka dobijenih u ovoj studiji jer je čvrstoća merena savijanjem u četiri tačke što znači da pukotine koje uzrokuju lom obično polaze sa površine materijala koja je opterećena na istezanje. To je mnogo verovatnije nego da prostiranje pukotine kreće iz dubine materijala.



Slika 4.44. Uticaj udela YAG na savojnu čvrstoću i gustinu Al_2O_3 -YAG kompozita (VGAY) sinterovanih 4 h na $1600\text{ }^\circ\text{C}$.

Kada se vrednosti žilavosti (slika 4.41) i vrednosti čvrstoće (slika 4.44) zamene u jednačinu (4-4) dobijaju se vrednosti za kritičnu dužinu pukotine $2C$ odnosno $2(R+s)$ koje su predstavljene na slici 4.45. Interesantno je da su najveće vrednosti za kritičnu dužinu pukotine dobijene za čistu aluminu i kompozit sa 6 vol% YAG. Znajući da se mikrostruktura čiste alumine sastoji od velikih zrna sasvim je realno očekivati da ta velika

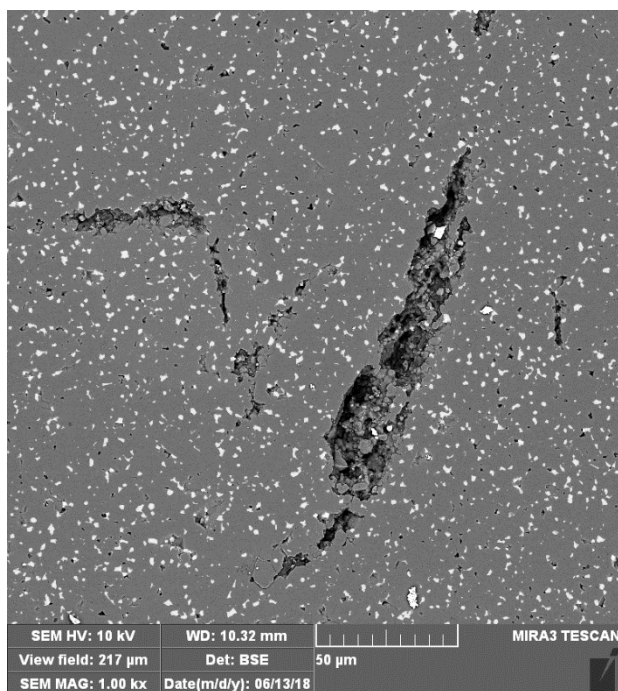
zrna kontrolišu čvrstoću čiste alumine. Na slici 4.37a je prikazano veliko alumina zrno, međutim u ovim uzorcima se mogu naći zrna dužine i do 50 μm . Ako je izmerena vrednost 2C u čistoj alumini oko 170 μm onda se može očekivati da se pukotina koja uzrokuje pucanje materijala sastoji of velikog zrna ($2R \sim 50 \mu\text{m}$) i inheretnih pukotina (s) dužine $\sim 60 \mu\text{m}$. Sasvim je očekivano da su inheretne pukotine nešto duže od veličine alumina zrna i da su stvorene usled anizotropnosti termičkog koeficijenta širenja alumine.



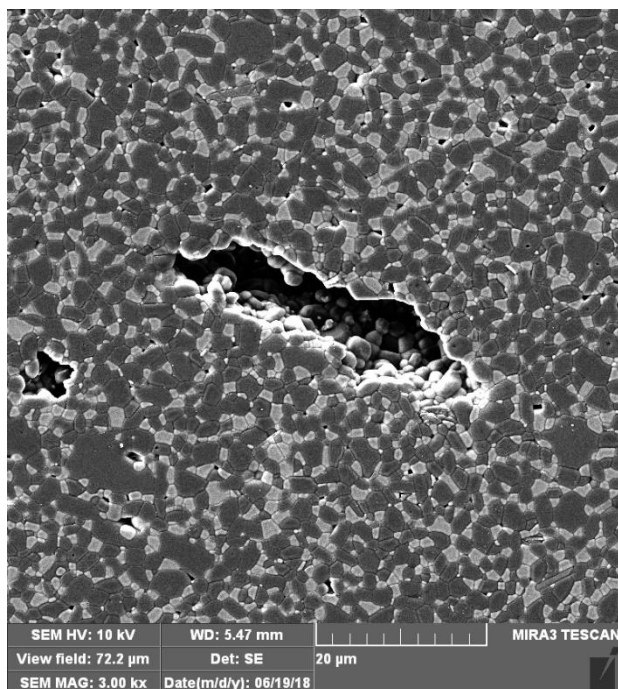
Slika 4.45. Uticaj uдела YAG faze na kritičnu dužinu pukotine 2C u uzorcima Al_2O_3 -YAG kompozita (VGAY) sinterovanim 4 h na 1600 $^\circ\text{C}$.

Najveća vrednost kritične pukotine je dobijena za uzorak sa 6 vol% YAG. S obzirom da da veličina alumina zrna i veličina pora u ovom uzorku ne prelazi 10 μm (slika 4.37b) sasvim je sigurno da ni veličina zrna a ni veličina pora nisu uzrok niske čvrstoće ovog materijala. Velika vrednost kritične dužine pukotine od $\sim 225 \mu\text{m}$ ukazuje da su veliki defekti najverovatniji uzrok loma materijala. Detaljna analiza površine uzoraka sa 6 vol% YAG pokazuje prisustvo određenog broja defekata koji su znatno veći od veličine prosečne pore. Slika 4.46a pokazuje da defekti u uzorku sa 6 vol% YAG mogu biti $\sim 150 \mu\text{m}$ i

veoma je moguće da upravo ovi defekti uzrokuju lom materijala i nisku vrednosti čvrstoće ovih uzoraka. Defekti su takođe uočeni u ostalim uzorcima (12-30 vol% YAG) ali su znatno manji od onih u uzorku sa 6 vol% YAG. Najveći defekti su prisutni u uzorku sa 30 vol% YAG (slika 4.46b) i njihova veličina ne prelazi 50 μm . Prisustvo velikih defekata u uzorcima sa 6 i 30 vol% je rezultat nešto manjih gustina koje su uzrokovane malim i velikim udelom YAG. Kao što je već diskutovano optimalni udeo YAG koji obezbeđuje visoku gustinu je 12-24 vol% YAG (Slika 4.32).



a) VGAY-6

**b) VGAY-30**

Slika 4.46. SEM mikrografije polirane površine Al_2O_3 -YAG kompozita sa a) 6 vol% i b) 30 vol% YAG.

U uzorcima sa 12-24 vol% YAG defekti su ispod $50 \mu\text{m}$ ali je vrednost kritične dužine pukotine ($2C$) u najboljem slučaju $75 \mu\text{m}$. Imajući u vidu da su i pore i zrna manje od $10 \mu\text{m}$ može se zaključiti da su glavni uzroci loma uzoraka sa 12 – 24 vol% YAG defekti koji su veći i od pora i od zrna materijala. Kritična pukotina se sastoji od ovih defekata koji se spajaju sa inherentnim pukotinama i tako formiraju pukotinu čija se dužina kreće od 75 do $107 \mu\text{m}$ u zavisnosti od udela YAG. Iz svega navedenog se može zaključiti da je eliminacija velikih defekata veoma važna u dobijanju materijala sa visokom čvrstoćom.

5. ZAKLJUČAK

Metodom nitratne infiltracije poroznih alumina uzoraka dobijen je porozni Al_2O_3 -YAG kompozitni materijal. Zapreminski udeo YAG faze kretao se od 4% u uzorku sinterovanom na 1500 °C do 15% u uzorku sinterovanom na 1100 °C. Na osnovu XRD rezultata ustanovljeno je da YAG dobijen ovom metodom kristališe između 800 i 900°C.

Komparativnim eksperimentom direktnog mešanja komercijalnih prahova Al_2O_3 i Y_2O_3 ustanovljeno je da je metoda nitratne infiltracije bolji način za dobijanje poroznog Al_2O_3 -YAG kompozita u smislu da snižava temperature kristalizacije YAG za oko 200°C u odnosu na metodu direktnog mešanja prahova. Kristalizacija je bila potpuna, bez zaostalog Y_2O_3 ili pojave nestabilnih faza kao što su YAP, YAM ili YAH.

Najveća poroznost od 40% ostvarena je kod kompozita sinterovanog na 1100 °C, a najmanja od 20% kod kompozita sinterovanog na 1500 °C.

Vrednost specifične površine se smanjila sa povećanjem temperature sinterovanja od 6 m²/g u kompozitu sinterovanom na 1100 °C do oko 1 m²/g u kompozita sinterovanom na 1500 °C. Analizom rezultata specifične površine uočeno je da je na najvišoj temperature sinterovanja specifična površina kompozita malo veća od specifične površine čiste alumine. Ovi rezultati ukazuju na skupljanje kristalizovanog YAG tokom sinterovanja što dovodi do odvajanja YAG od zidova pora praveći time veću specifičnu površinu.

Na osnovu SEM mikrografija procenjeno je da veličina zrna varira od 1µm u kompozitu sinterovanom na 1100 °C do oko 7µm u kompozitu sinterovanom na 1500 °C.

Rezultati pokazuju da kompoziti dobijeni na nižim temperaturama imaju veći udeo YAG faze, veću poroznost, manja zrna i manju kompresionu čvrstoću od kompozita dobijenih na višim temperaturama. Njih takođe odlikuje veća specifična površina što je veoma bitna odlika kada je u pitanju primena za filtraciju ili za nosače katalizatora.

Gusti Al_2O_3 -YAG kompoziti su dobijeni mešanjem YAG praha dobijenog glicin-nitratnom metodom sa komercijalnim alumina prahom. Korišćeni YAG prah je kalcinisan na 950 °C. SEM analiza je pokazala da je veličina čestica sintetisanog YAG praha značajno

manja od veličine čestica komercijalnog praha alumine. FTIR analizom je utvrđeno da Al_2O_3 i Y_2O_3 kristališu tokom kalcinacije a nakon toga formiraju YAG.

Gustina Al_2O_3 -YAG kompozita sinterovanih u cevastoj peći na $1550\text{ }^\circ\text{C}$ je bila u opsegu od 75% do 99% teorijske gustine (UGAY). Pokazano je da prisustvo YAG faze usporava proces densifikacije. Gustina Al_2O_3 -YAG kompozita sa 7 vol% YAG sinterovanog 6 h na $1550\text{ }^\circ\text{C}$ je bila $\sim 99\%$ TD dok je gustina kompozita sa 28% YAG bila $\sim 85\%$ TD. Rezultati su ukazali da je za dobijanje gustog ($\geq 98\%$ TD) alumina-YAG kompozita sa većim udelom YAG faze neophodna temperature iznad $1550\text{ }^\circ\text{C}$.

Najveća vrednost električne provodljivosti izmerena je u kompozitu sa 21 vol% YAG sinterovanom 6 h na $1550\text{ }^\circ\text{C}$ u vrednosti od $2.22 \times 10^{-2}\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Kod čiste alumina vrednost električne provodljivosti bila je samo $6.72 \times 10^{-6}\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, što je značajno manja vrednost u odnosu na vrednost dobijenu kod kompozita.

Zadovoljavajuće gustine Al_2O_3 -YAG kompozita sa velikim udelom YAG faze su dobijene u uzorcima sinterovanim 4 h na $1600\text{ }^\circ\text{C}$ (VGAY). Uzorak sa čak 30 vol% YAG je imao gustinu $\sim 98,7\%$ TD.

Mikrostrukturalna analiza je pokazala da u kompozitima sa preko 12 vol% YAG dolazi do formiranja klastera YAG zrna. YAG zrna predstavljaju prepreku za kretanje granice Al_2O_3 zrna, odnosno njihov rast. Zrna alumine u uzorku bez YAG mogu biti veća od $30\ \mu\text{m}$, dok su zrna alumine u kompozitu sa 30 vol% YAG obično manja od $5\ \mu\text{m}$.

Dodatak YAG faze povećava tvrdoću kompozita koja dostiže maksimum od $\sim 15\text{ GPa}$ u uzorcima sa 12 i 18 vol% YAG, što je značajno veće od izmerene tvrdoće alumine od $\sim 12,5\text{ GPa}$.

Žilavost kompozita opada sa udelom YAG faze. Uzrok pada žilavosti u uzorcima sa YAG fazom je smanjena defleksija pukotine na malim Al_2O_3 zrnima. Važno je napomenuti da smanjenje žilavosti ne utiče na smanjenje savojne čvrstoće. Čvrstoća uzoraka sa 12-18 vol% YAG gotovo jednaka čvrstoći Al_2O_3 dok je čvrstoća uzorka sa 24 vol% YAG čak veća od čvrstoće čistog Al_2O_3 .

Literatura

1. Philippe Boch, Jean-Cloude Niepce, "Ceramics materials- processes, properties and applications", ISTE, 2007.
2. Roy W. Rice, Ceramics fabrication technology, Marcel Dekker USA, 2003.
3. G. Koncszos, I. Barsony, P. Deak, "Introduction to materials science and technology", Textbook of the technical university of Budapest for Ph.D. students in physics with support of the TEMPUS SJEP 09614-95, 1998.
4. M. W. Barsoum, "Fundamentals of Ceramics", International Editions 1997.
5. Y. Yoshizawa, K. Hirao, S. Kanzaki, "Fabrication of low cost fine-grained alumina powders by seeding for high performance sintered bodies", Journal of the European Ceramic Society, 24 (2004) 325-330.
6. P. Palmero, G. Fantozzi, F. Lomello, G. Bonnefont, L. Montanaro, Ceramics International 38 (2012) 433-441.
7. M. Abou el Ezz, H. F. El-Maghraby, F. Kern, F. Sommer, M. Awaad, R. Gadow, S. M. Naga, "Ceramic injection moulding of alumina-10 vol.%YAG composites", Advances in Applied Ceramics, vol. 112, No. 3 (2013) 125-130.
8. K. Davis, Material review: Alumina (2010) Sch. Doct. Stud. (EU) Journal 1 :109–114
9. Andrew R. Hind, Suresh K. Bhargava, Stephen C. Grocott, The surface chemistry of Bayer process solids: Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects Volume 146, Issues 1–3, 15 January 1999, Pages 359-374.
10. M. A. Aswad, Residual Stress and Fracture in High Temperature Ceramics, The University of Manchester 2012.
11. J. S. Magdevski, J. University of Chemical Technology and Metallurgy, 45 (2) (2010) 143-148.
12. R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer, Materials Sci Technol., 11, VCH Publishers, Germany, 1994.

13. S. A. Corr, D. P. Shoemaker, E. S. Toberer, R. Seshadri, "Spontaneously formed porous and composite materials", *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20, 1413-1422.
14. R. Lach, K. Wojteczko, A. Dudek, Z. Pedzich, "Fracture behaviour of alumina-YAG particulate composites", *Journal of the European Ceramic Society* 34 (2014) 3373-3378.
15. S. Abell, I. R. Harris, B. Cockayne, "An Investigation of phase stability in the Y_2O_3 - Al_2O_3 system", *B. Lent, J. Mater. Sci.* 9 (1974) 527-537.
16. A. S. Gandhi, C. G. Levi, Phase selection in the precursor-derived yttriumaluminium garnet and related Al_2O_3 - Y_2O_3 compositions, *J. Mater. Res.*, Vol. 20, No. 4, (2005).
17. O. Fabrichnaya, H. J. Seifert, T. Ludwig, F. Aldinger, A. Navrotsky, The assessment of thermodynamic parameters in Al_2O_3 - Y_2O_3 system and phase relations in the Y-Al-O system, *Scand. J. Metall.* 30, 175 (2001).
18. B. Cockayne, "The use and enigma of the Y_2O_3 - Al_2O_3 phase system", *J. Of the Less-Common Metals*, 114, (1985) 199-206.
19. N. A. Toropov, I. A. Bondar, F. YA: Galadhov, Kh. S. Nikogosyan and N. V. Vinogradova, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* 7 (1969) 1158.
20. J. S. Abell, I. R. Harris, B. Cockayne, *J. Mater. Sci.* 7 (1972) 1088.
21. A. Speghini, F. Piccinelli, M. Bettinelli, "Synthesis, characterization and luminescence spectroscopy of oxide nanopowders activated with trivalent lanthanide ions: The garnet family", *Optical Materials* 33 (2011) 247-257.
22. V. Lojpur, A. Egelja, J. Pantić, V. Đorđević, B. Matović, M. D. Dramićanin, $Y_3Al_5O_{12}:Re^{3+}$ (Re=Ce, Eu, and Sm) Nanocrystalline Powders Prepared by Modified Glycine Combustion Method, *Science of Sintering*, 46 (2014) 75-82.
23. Y-N. Xu, W. Y. Ching: *Phys. Rev. B* 59 (1999) 10530.
24. M. Jimenez-Melendo, H. Haneda, Ytterbium Cation Diffusion in Yttrium Aluminum Garnet (YAG)—Implications for Creep Mechanisms, National Institute for Research in Inorganic Materials (NIRIM), Tsukuba-shi, Ibaraki 305, Japan Hoshiteru Nozawa, *J. Am. Ceram. Soc.*, 84[10]2356–60(2001)

25. K. Keller, T. Mah, T. A. Parthasarathy, Processing and Mechanical Properties of Polycrystalline $Y_3Al_5O_{12}$ (Yttrium Aluminum Garnet) Book Editor(s): John B. Wachtman Jr., First published: 26 March 2008 <https://doi.org/10.1002/9780470313008.ch40> Book Series: Ceramic Engineering and Science Proceedings.
26. T.MahT.A.Parthasarathy, Fracture toughness of single crystal YAG Scripta Metallurgica et Materialia, Volume 28, Issue 11, 1 June 1993, Pages 1383-1385.
27. S. Kochawattana, A. Stevenson, L.Sang-Ho, M. Ramirez, V. Gopalan, J. Dumm, V. K. Castillo, G. J. Quarles, G. L. Messing, Sintering and grain growth in SiO_2 doped Nd:YAG, Journal of the European Ceramic Society 28 (2008) 1527–1534.
28. A. Ikesue and K. Kamata, “Microstructure and Optical Properties of HotIsostatically Pressed Nd:YAG Ceramics,” J. Am. Ceram. Soc., 79 [7] 1927–33(1996).
29. H. Huang, H. Gong, D. Tang, O.K. Tan, synthesis and characterization of yttrium aluminum garnet by high-energy ball milling, Optical Materials 31 (2009) 716-719.
30. S.R. Rotman, H.L. Tuller, “Ionic Conduction in Yttrium Aluminium Garnet”, Solid State Ionics 40/41 (1990) 893-895.
31. L. Schuh, R. Metselaar, Computer Modelling Studies of Defect Structures and Migration Mechanisms in Yttrium Aluminium Garnet, J. Eur. Ceram. Soc. 7 (1991) 67-74.
32. L. Schuh, R. Metselaar, and G. de With, “Microstructure and defect chemistry of yttrium aluminium garnet ceramics”, J. Appl. Phys., 66 (1989) 2627.
33. S. R. Rotman, R. P. Tandon, and H. L. Tuller, “Defect-property correlations in garnet crystals: The electrical conductivity and defect structure of luminescent cerium-doped yttrium aluminum garnet”, Journal of Applied Physics 57, 1951 (1985).
34. M. Stojmenović, M. Žunić, J. Gulicovski, D. Bajuk–Bogdanović, I. Holclajtner–Antunović, V. Dodevski, S. Menus, Structural, morphological, and electrical properties of doped ceria as a solid electrolyte for intermediate–temperature solid oxide fuel cells, J. Mater. Sci. 50 (2015) 3781–3794.

35. M. Stojmenović, M. Žunić, J. Gulicovski, V. Dodevski, M. Prekajski, A. Radulović, S. Menus, Structural, morphological and electrical properties of $Ce_{1-x}Ru_xO_{2-\delta}$ ($x=0.005-0.02$) solid solutions, *Ceramics International* 42 (2016) 14011–14020.
36. X. J. Chen, K. A. Khor, S. H. Chan, L. G. Yu, Preparation yttria-stabilized zirconia electrolyte by spark - plasma sintering, *Mater. Sci. Eng., A* 341 (2003) 43–48.
37. M. Parchovianský, D. Galusek, P. Švančárek, J. Sedláček, P. Šajgalík, Thermal behavior, electrical conductivity and microstructure of hot pressed Al_2O_3/SiC nanocomposites, *Ceramics International* 40 (2014) 14421–14429.
38. V.V. Mitic, V. Paunovic, J. Purenovic, S. Jankovic, L. Kocic, I. Antolovic, D. Rancic, The contribution of fractal nature to BaTiO₃-ceramics microstructure analysis, *Ceramics International* 38 (2012) 1295-1301.
39. M. Stojmenović, M. Žunić, J. Gulicovski, V. Dodevski, M. Prekajski, A. Radulović, S. Menus, Structural, morphological and electrical properties of $Ce_{1-x}Ru_xO_{2-\delta}$ ($x=0.005-0.02$) solid solutions, *Ceramics International* 42 (2016) 14011–14020.
40. V.V. Mitic, V. Paunovic, L. Kocic, Fractal approach to BaTiO₃-ceramics micro-impedances", *Ceramics International* 41 (2015) 6566-6574.
41. V. V. Mitić, Lj. M. Kocić, S. Tidrow, H.-J. Fecht, Structures, Fractals and Energy, In: *Nanotechnology for Energy Sustainability*, 2 Vol., pp. 781-808 (Baldev Raj, Marcel Van de Vorde, Yashwant Mahajan eds.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KgaA, Weinheim, Germany 2017.
42. M. Stojmenović, M. Žunić, J. Gulicovski, D. Bajuk–Bogdanović, I. Holclajtner–Antunović, V. Dodevski, S. Menus, Structural, morphological, and electrical properties of doped ceria as a solid electrolyte for intermediate–temperature solid oxide fuel cells, *J. Mater. Sci.* 50 (2015) 3781–3794.
43. D. Stauffer, A. Aharony, *Introduction to Percolation Theory*, London 1992.
44. D.S. McLachlan, M. Blaszkewitz, R.E. Newnham, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 2187–2203.

45. S.R. Rotman, H.L. Tuller, Ionic Conduction in Yttrium Aluminium Garnet, *Solid State Ionics* 40/41 (1990) 893-895.
46. L. Schuh, R. Metselaar, Computer Modelling Studies of Defect Structures and Migration Mechanisms in Yttrium Aluminium Garnet, *J. Eur. Ceram. Soc.* 7 (1991) 67-74.
47. J.L. Bates and J.E. Garnier, Electrical conductivity of MgAl_2O_4 and $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, *J. Am. Ceram. Soc.*, 64 (1981) C-138.
48. A.Y. Neiman, E.V. Tkachenko, and V.M. Zhukovskii, Defect formation in complex oxides of composition $\text{R}_3\text{E}_5\text{O}_{12}$ with the garnet structure, (R= rare earths and Y; E= Al, Ga, Fe), *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 240 (1978) 876.
49. L. Schuh, R. Metselaar, and G. de With, Microstructure and defect chemistry of yttrium aluminium garnet ceramics, *J. Appl. Phys.*, 66 (1989) 2627.
50. Wei Zhang, Tiecheng Lu, Nian Wei, Benyuan Ma, Feng Li, Zhongwen Lu, Jianqi Qi, Effect of annealing on the optical properties of Nd:YAG transparent ceramics, *Optical Materials* 34 (2012) 685-690
51. Arturas Katelnikovas, Pranciskus Vitta, Paulius Pobedinskas, Gintautas Tamulaitis, Arturas Zukauskas, Jens-Erik Jorgensen, Aivaras Kareiv, Photoluminescence in sol-gel-derived YAG:Ce phosphors, *Journal of Crystal Growth* 304 (2007) 361-368
52. M. Upasania, P. J. Yadav, B. Butey, and S. V. Moharil, Combustion Synthesis and Structural Characterization of YAG: Influence of Fuel and Si Doping, *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2017, Vol. 26, No. 1, pp. 22-32.
53. S. Ramanathan, M. B. Kakade, P. V. Ravindran, B. B. Kalekar, K. V. Chetty and A. K. Tyagi, THERMAL DECOMPOSITION BEHAVIOR OF PRECURSORS FOR YTTRIUM ALUMINUM GARNET, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 84 (2006) 2, 511-519
54. B. Pacewska, M. Kashr, Thermal transformations of aluminium nitrate hydrate, *Thermochimica Acta* 385 (2002) 73-80.

-
55. P. Melnikov, V. A. Nascimento, I. Z. Z: Consolo, A. F. Silva, Mechanism of thermal decomposition of yttrium nitrate hexahydrate, $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ and modeling of intermediate oxynitrates, *J. Therm. Anal. Calorim.* (2013) 111, 115-119.
56. R. Lach, K. Haberko, M.M. Bućko, M. Szumera, G. Grabowski, Ceramic matrix composites in the alumina/5-30 vol% YAG system, *J. European Ceramic Society* 31 (2011) 1889–1895.
57. S.A. Hassanzadeh-Tabrizi, E. Taheri-Nassaj, H. Sarpoolaky, *J. Alloys and Compounds* 456 (2008) 282–285.
58. D. W. Richerson "Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing and Use in Design", Secont Edition, Revised and Expanded, 1992.
59. J. Alkebro, S. Begin-Colin, A. Mocellin, R. Warren, *J. European Ceramic Society* 20 (2000) 2169-2174.
60. F. Sommer, F. Kern, H. F. El-Maghraby, M. A.El-Ezz, M. Awaad, R. Gadow, S. M. Naga, "Effect of preparation route on the properties of slip-casted Al_2O_3 -YAG composites", *Ceramics International* 38 (2012) 4819-4826.
61. G. S. Corman, "High temperature creep of some crystal oxides", *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 12 (9, 10) (1991) 1745-1766.
62. A. Ikeuse, T. Kinooshita, K. Kamata, " Optical properties of high-performance polycrystalline Nd:YAG ceramics for solid-state lasers, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995) 1033-1040.
63. M. T. Stevanović, "Osnovi tehnologije keramike", TMF, Univerzitet u Beogradu, 1990.
64. J. I. Frenkel, *J. Phys.*, Moscow, USSR, 9, 5, 385-391 (1945).
65. Я. И. Френкель, *ЖЭТФ*, 16, 29, 39 (1946).
66. J. Liu, H. Wang, W. Weimin, J. Zhang, H. Wang, Y. Wang, S. Lee, K. Niihara, Microstructural evolution and mechanism of grain growth in magnesia ceramics prepared by high pressure and temperature with ultra-high heating rate. *Science China Technological Sciences.* (2014). 57. 1085-1092.
67. R. L. Coble, *J. Appl. Phys.*, 32, 787-792 (1961).
68. R. L. Coble, *J. Appl. Phys.*, 36, 2327 (1965).
-

69. D. W. Richerson, "Ceramic fabrication-densification", Leson 12 from Introduction to Modern Ceramics, ASM Materials Engineering Institute Course 56, ASM International, Materials Park, Ohio, 1990.
70. C. H. Hsueh, A. G. Evans, R. L. Coble, "Microstructural development during final/intermediate stage sintering, i. Pore/grain boundary separation", *Acta Metall.* 30, 1269-1280 (1982).
71. M. A. Spears, A. G. Evans, "Microstructural development during final/intermediate stage sintering, II. Grain and pore coarsening, *Acta Metall.* 30, 1281-1290 (1982).
72. V. D. Krstic, "Effect of microstructure on fracture of brittle materials: Unified approach", *Theoretical and Applied Fracture Mechanics* 45 (2006) p. 212.
73. R. L. Coble, "Sintering crystalline solids. I. Intermediate and final state diffusion models and II. Experimental test of diffusion models in powder compacts, *J. Appl. Phys.* 32 (5), 787-799 (1961).
74. Ph. Dehaut, L. Bourgeois, H. Chevrel, *Journal of Nuclear Materials*, 299 (2001), 250-259.
75. T. Ohji, M. Fukushima, Macroporous ceramics: processing and properties, *International Materials Reviews* (2012) vol. 57, No. 2, 115-131.
76. W. D. Kingery, *Introduction to Ceramics*, John Wiley, New York (1960).
77. W. D. Kingery, *Densification during Sintering in the Presence of a Liquid Phase. I theory* *J. Appl. Phys.* 30 (3) (1959) 301-307.
78. W. D. Kingery, M. D. Norasimhan, *Densification during Sintering in the Presence of a Liquid Phase. II Experimental*, *J. Appl. Phys.* 30 (3) (1959) 307-311.
79. G. Petzow, W. J. Huppmann, *Flussigphasensintern Verdichtung und Gefügeausbildung*, *Z. Metallkde.* 67 (9) (1976) 579-590.
80. R. M. German, *Liquid Phase Sintering*, Plenum Press, New York (1985) p. 5.
81. Z. A. Munir, U. Anselmi-Talburini, M. Ohyanagi, The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the Spark Plasma Sintering Method, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 763-777.
82. R. M. German, *Powder Metallurgy Science*, Metall Powder Industries Federations, New Jersey, 1994.

-
83. Lu, H., Sun, H., Mao, A., Yang, H., Wang, H. and Hu, X. 'Preparation of plate-like nano α -Al₂O₃ using nano-aluminum seeds by wet-chemical methods', *Mater Sci Eng A*, (2005) 406, 19–23.
84. Shibasaki, Y., Oda, K., and Fukuda T., (YKK Corporation, Tokyo) 1996. Process for producing fine flaky alumina particles and alumina-based plastic material. United State Patent, No: 5,587,010.1996-Dec-24.
85. D. Božić, B. Dimčić, Ž. Gnjiđić, Sinterovani Aluminijumski Kompoziti, Edicija Monografija nauke o materijalima, Urednik: Dušan Božić, Izdavač: INN "Vinča", Beograd, 2006.
86. I. M. Daniel, Ori Ishai, Engineering Mechanics of Composite Materials, Oxford University Press, 1994.
87. A. Kelly, N. MacMillan, Strong solids, 3rd Ed, Oxford University Press, 1986.
88. D. Marković, A. Zarubica, G. Nikolić, Novi eko-kompoziti imobilizaciju biosorbenata – Tehnološki procesi testiranja, *Savremene tehnoloije* 3 (2) (2014) 116-134.
89. B. Guan, R. Zhan, H. Lin, Z. Huang, Review of the state-of-the-art of exhaust particulate filter technology in internal combustion engines, *J. Environ. Manage.* 154 (2015) 225–258. doi:10.1016/j.jenvman.2015.02.027.
90. M. Schehl, L.A. Diaz, R. Torrecillas, 'Alumina nanocomposites from powder-alkoxide mixtures', *Acta Mater.* 50 (2002) 1125-1139
91. H. Duong, J. Wolfestine, 'Creep behaviour of fine-grained two-phase Al₂O₃-Y₃Al₅O₁₂ materials', *Mater. Sci. Eng. A* 172 (1993) 173-179
92. R. Torrecillas, M. Schehl, L.A. Diaz, J.L. Menendez, J.S. Moya, 'Creep behaviour of alumina/YAG nanocomposites obtained by colloidal processing route', *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 143-159.
93. S. Ochiai, T. Ueda, K. Sato, M. Hojo, Y. Waku, N. Nakagawa, S. Sakata, A. Mitani, T. Takahashi, "Deformation and fracture behavior of an Al₂O₃/YAG composite from room temperature to 2023 K", *Composites Science and Technology* 61 (2001) 2117–2128.

-
94. Yoshihisa Harada, Takayuki Suzuki, Kazumi Hirano, Yoshiharu Waku, " Ultra-high temperature compressive creep behavior of an in-situ Al_2O_3 single-crystal/YAG eutectic composite", *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 2215–2222.
 95. Y. Waku, T. Sakuma "Dislocation mechanism of deformation and strength of Al_2O_3 -YAG single crystal composites at high temperatures above 1500°C ", *Journal of the European Ceramic Society* 20 (2000) 1453-1458.
 96. S. Ochiai, Y. Sakai, K. Sato, M. Tanaka, M. Hojo, H. Okuda, Y. Waku, N. Nakagawa, S. Sakata, A. Mitani, T. Takahashi, "Fracture characteristics of Al_2O_3 /YAG composite at room temperature to 2023K", *Journal of the European Ceramic Society* 25 (2005) 1241–1249.
 97. R.Lach, K. Haberko, B. Trybalska, *Processing and Application of Ceramics* 4 (1) (2010) 1-6.
 98. Yukun Li, Shengming Zhou, Hui Lin, Xiaorui Hou, Wenjie Li, Hao Teng, Tingting Jia, Fabrication of Nd:YAG transparent ceramics with TEOS, MgO and compound additives as sintering aids, *Journal of Alloys and Compounds* 502 (2010) 225–230.
 99. F.J. Paneto, J.L. Pereira, J.O. Lima, E.J. Jesus, L.A. Silva, E. Sousa Lima, R.F. Cabral, C. Santos, Effect of porosity on hardness of Al_2O_3 – $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ceramic composite, *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 48 (2015) 365–368.
 100. Hongzhi Wang, Lian Gao, Preparation and microstructure of polycrystalline Al_2O_3 –YAG composites, *Ceramics International* 27 (2001) 721–723.
 101. K. T. Faber and A. G. Evans, "Crack deflection processes – I. theory", *Acta metal.* 31 [4] (1983) p. 565.
 102. R.A. Sack, Extension of Griffith's theory of rupture to three dimensions, *Proc. Phys. Soc.* 58 (1946) 729–736. doi:10.1088/0959-5309/58/6/312.
 103. V. D. Krstic, "Effect of microstructure on fracture of brittle materials: Unified approach", *Theoretical and Applied Fracture Mechanics* 45 (2006) p. 212.
 104. D. R. Lide, "*Handbook of chemistry and physics*", 84th Edition, CRC press, 2003.
 105. JUS B.D.8.312

-
106. J. A. Dean, "*Lange's handbook of chemistry*", 15th Edition, chapter III.
 107. S. Westermarck, "Use of mercury porosimetry and nitrogen adsorption in characterisation of the pore structure of mannitol and microcrystalline cellulose powders, granules and tablets", Academic Disertation, Pharmaceutical Technology Division Department of Pharmacy University of Helsinki Finland, 2000.
 108. E. W. Washburn, *Physical Review*, 17 (1921) 3.
 109. Hammond, C., "The basic of Crystallography and Diffraction", IUCr, Oxford University Press Inc., New York, 2000.
 110. Klug, H. P., Alexander, L.E., "X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials", 2nd edition, John Wiley & Sons, New York, 1974.
 111. P. Scherrer, *Göttinger Nachrichten Gesell.*, 2 (1918) 98-100
 112. A. L. Patterson, "The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination", *Physical Review*, 56 (1939)
 113. DiffractPlus ([http://www. bruker.com/products/x-raydiffractonal-and-elemental-analysis/x-ray-diffraction/xrd-software/eva/eva-evolution-options.html](http://www.bruker.com/products/x-raydiffractonal-and-elemental-analysis/x-ray-diffraction/xrd-software/eva/eva-evolution-options.html))
 114. Search/Match ([http://www. bruker.com/products/x-raydiffractonal-and-elemental-analysis/x-ray-diffraction/xrd-software/eva/eva-phase- analysis.html](http://www.bruker.com/products/x-raydiffractonal-and-elemental-analysis/x-ray-diffraction/xrd-software/eva/eva-phase-analysis.html))
 115. JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards– International Centre for Diffraction Data (<http://www.icdd.com>))
 116. F. Aly, C. E. Semler, Prediction of refractory strength using non destructive sonic measurements, *The American Ceramics Society Bulletin*, 64 (12) (1985) 1555-1558.
 117. D. N. Boccaccini, M. Cammio, T. D. Volkov-Husović, E. Kamseu, M. Romagnoli, P. Veronesi, C. Leonelli, I. Dlouhy, A. R. Boccaccini, Service Life Prediction for Refractory Materials, *J. Mat. Sci.* 43 (2008) 4079-4090.
 118. M. Asmani, C. Kermel, A. Leriche, M. Ourak, "Influence of porosity on Young's modulus and Poisson's ratio in alumina ceramics", *J. European Ceramic Society* 21 (2001) 1081-1086.

-
119. A. Fawzly, C. E. Semler, Prediction of refractory strength using non destructive sonic measurements. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 64 (1985) 1555–1558.
120. M. Dojčinović, Doktorska disertacija, Uticaj strukture na mehanizam razaranja čelika pod dejstvom kavitacije, TMF, Univerzitet u Beogradu, 2007.
121. V. Jokanović, Instrumentalne metode – ključ razumevanja nanotehnologije i nanomedicine, Inžinjerska akademija Srbije i Institut za nuklearne nauke "Vinča", (2014).
122. S. Mentus, *Elektrohemija*, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 1999, pp .22-24, 47, 48, 88-93, 121, 122, 290-297.
123. P. Terzić, Ispitivanje metala, Tehnološko-metalurški fakultet, Zavod za grafičku tehniku, Beograd (1986).
124. C1161 – 13, Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature, American Society for Testing of Materials (2013)
125. A. G. Evans and E. A. Charles, "Fracture Toughness Determination by Indentation", *J. Amer. Ceram. Soc.*, 59 [7-8] (1976) p. 371.
126. G. R. Ansis, P. Chantikul, B. R. Lawn and D. B. Marshall, "A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness", *J. Am. Ceram. Soc.* 64 (1981)
127. <https://www.ceramtec.com/ceramic-materials/aluminum-oxide/>
128. S. Ramanathan, M. B. Kakade, S. K. Roy, K. K. Kutty, "*Processing and characterization of combustion synthesized YAG powders*", *Ceramics International* 29 (2003) 477-484.
129. Kevin Ewsuk, Kiyoshi Nogi, Markus Reiterer, Antoni Tomsia, S. Jill Glass, Rolf Waesche, Keizo Uematsu, Makio Naito, *Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials*, John Wiley & Sons, Apr 11, 2012, Strana 440.
130. R. Waster, R. Hagenbeck, Grain boundaries in dielectric and mixed - conducting ceramics, *Acta Mater.* 48 (2000) 797–825.

131.S. Ramanathan, M. B. Kakade, S. K. Roy, K. K. Kutty, "Processing and characterization of combustion synthesized YAG powders", *Ceramics International* 29 (2003) 477-484.

BIOGRAFIJA AUTORA

Adela Egelja rođena je 27.02.1975. godine u Odžacima. Gimnaziju, prirodno-matematički smer završila je u Kikindi. Fakultet za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu upisala je školske 1994/95 godine. Diplomski rad pod nazivom "Oscilatorni procesi membrane. Odziv ćelijske membrane na dejstvo NH_4^+ jona" odbranila je 2003 godine sa ocenom 10. Poslediplomske studije (magistratura) upisala je školske 2005/2006. godine na Fakultetu za fizičku hemiju. Magistarski rad pod nazivom "Sinteza biomorfne SiC i SiO₂ keramike" odbranila je 2009. godine pred komisijom u sastavu: mentor dr Nikola Vukelić, vanredni profesor, komentor dr Branko Matović, viši naučni savetnik i dr Nikola Cvjetićanin, redovni profesor.

Od 2004. do 2006. godine bila je zaposlena u Rudarskom Institutu u Beogradu, u laboratoriji za ispitivanje zagađenosti vazduha u oblastima gde se vrši eksploatacija i prerada uglja kao i u toplanama.

Od 2006. godine zaposlena je u Institutu za nuklearne nauke "Vinča", u Laboratoriji za materijale. Angažovana je na projektu br. 142016 pod nazivom "Nanostrukturni neoksidni keramički i karbonski materijali i njihovi kompoziti" finansiranog od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije. Tokom projekta bila je autor i koautor više naučnih radova i saopštenja na domaćim i inostranim konferencijama. Od 2011. godine angažovana je na projektu br. 45012 integralnih i interdisciplinarnih istraživanja pod nazivom: "Sinteza, procesiranje i karakterizacija nanostrukturnih materijala za primenu u oblasti energije, mehaničkog inženjersva, zaštite životne sredine i biomedicine", finansiranog od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije. U okviru projekta uključena je na istraživanjima vezanih za dobijanje oksidnih keramičkih materijala. Iz ove oblasti publikovala je dva rada u istaknutom međunarodnom časopisu (M22).

OBJAVLJENI RADOVI IZ DOKTORSKE DISERTACIJE

Radovi objavljeni u istaknutom međunarodnom časopisu (M 22)

1. **A. Egelja**, J. Majstorović, N. Vuković, M. Stanković, D. Bučevac

Synthesis of highly porous Al₂O₃-YAG composite ceramics

Science of Sintering, 48 (2016) 303-315

doi:10.2298/SOS1603303E

2. **A. Egelja**, S. Pašalić, V. Dodevski, M. Kragović, I. Stojković-Simatović, Ž. Radovanović, M. Stojmenović

Structural, morphological and electrical properties of alumina/YAG composites as solid electrolyte for IT – SOFC

UDK: 692.533.1

Rad objavljen na skupu međunarodnog značaja štampan u izvodu (M34)

A. Egelja, S. Ilić, D. Bučevac, The effect of volume fraction of yag on mechanical properties of Al₂O₃/YAG composite, 3rd Conference of The Serbian Society for Ceramic Materials, June 15-17, 2015, Belgrade, Serbia, 3CSCS-2015.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а _____

број индекса _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, _____

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије
докторског рада

Име и презиме аутора _____

Број индекса _____

Студијски програм _____

Наслов рада _____

Ментор _____

Потписани/а _____

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, _____

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, _____

1. Ауторство - Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. Ауторство – без прераде. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.