

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
Факултет за физичку хемију
Београд

НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ ФАКУЛТЕТА ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ

Предмет: Извештај комисије за одбрану докторске дисертације кандидата мр физичке хемије Аделе Егеље

Одлуком Наставно-научног већа Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду, са X редовне седнице одржане 06.07.2018. године, именовани смо за чланове Комисије за оцену и одбрану докторске дисертације кандидата **мр физичке хемије Аделе Егеље**, под насловом: **"Утицај микроструктуре на механичке особине композитне керамике Al_2O_3 - $Y_3Al_5O_{12}$ "**.

Израда докторске дисертације под наведеним насловом одобрена је одлуком Наставно-научног већа са II редовне седнице од 13.11.2015. године. На основу те одлуке Веће научних области природних наука Универзитета у Београду је на својој XXI седници од 26.11.2015. године дало сагласност да се прихвати предложена тема докторске дисертације. На основу прегледа и анализе докторске дисертације подносимо Већу следећи:

ИЗВЕШТАЈ

A. Приказ садржаја дисертације

Докторска дисертација мр физичке хемије Аделе Егеље написана је на 145 страна а у складу са *Упутством за обликовање докторске дисертације Универзитета у Београду*. Састоји се од следећих целина: *Увод* (37 страна), *Циљ рада* (2 стране), *Експериментални део* (20 страна), *Резултати и дискусија* (66 страна), *Закључак* (2 страна), *Литература* - 131 навод (12 страна), *Биографија аутора и објављени научни радови* (2 стране), Прилози (4 стране). Дисертација садржи укупно 69 слика (од тога су 16 слика из литературе, а 53 слике представљају властите резултате) и 11 табела са властитим резултатима.

Поглавље *Увод* подељено је у шест целина. Прва целина под називом Al_2O_3 *керамика* садржи својства и примену Al_2O_3 , као и начине синтезе Al_2O_3 , и његову кристалну структуру и микроструктуру. У другој целини под називом $Y_3Al_5O_{12}$ (*YAG*) *керамика* описана је кристална структура YAG, његова својства и примена, електричне особине YAG керамике, начини синтезе YAG праха са детаљнијим описом глицин-нитратне методе која је коришћена за његово добијање у овој докторској дисертацији.

Трећа целина под називом *Добијање керамичких материјала* састоји се из четири дела у којима су описани керамички прахови, механичке методе припреме праха, добијање компакта и њихово синтеровање. Четврта целина *Композити са керамичком матрицом* садржи кратак опис и поделу композита са керамичком матрицом. Пета целина под називом *Al₂O₃-YAG композит* садржи својства и различите методе добијања Al₂O₃-YAG композита. Шеста целина под називом *Механичке особине алумине* садржи кратак опис најзначајнијих механичких особина као што су тврдоћа, жилавост, чврстоћа и Јунгов модул еластичности.

Поглавље *Циљ рада* представља у кратким цртама намеру докторске дисертације, а то је да се побољшају механичке особине композитне керамике мењањем температуре и времена синтеровања као и удела YAG фазе током синтезе. Један од циљева ове докторске дисертације је био и да се нађе корелација између микроструктуре и механичких особина композита.

Поглавље *Експериментални део* подељено је на пет целина. Прва и друга целина приказују осврт на услове синтеровања и материјале који су коришћени у експерименталном раду. У трећој и четвртој целини, детаљно су описани начини добијања порозног и густог Al₂O₃-YAG композита. У петој целини описане су методе које су коришћене за анализу узорака добијених у овом раду. Фазни састав узорака одређен је методом рендгенске дифракције. Густине и порозност узорака одређене су Архимедовом методом и живином (Hg) порозиметријом, редом. Микроструктура узорака анализирана је скенирајућом електронском микроскопијом (SEM) и енергетски дисперзивном спектроскопијом (EDS). Електрична проводљивост композита одређена је методом електрохемијске импедансне спектроскопије. Кристализација YAG праћена је методом инфрацрвене спектроскопије са Фуријеовом трансформацијом (FTIR). Јунгов модул еластичности одређен је ултразвучном методом. Компресиона чврстоћа Al₂O₃-YAG композита одређене је униаксијалним компресионим тестом док је савојна чврстоћа Al₂O₃-YAG композита одређена тестом савијања у четири тачке. Тврдоћа и жилавост Al₂O₃-YAG композита одређени су методом индентације Викерсовим тестом.

Поглавље *Резултати и дискусија* подељено је у три целине. У оквиру прве целине представљени су резултати добијени за узорке порозног Al₂O₃-YAG композита. Резултати добијени за узорке умерено густог Al₂O₃-YAG композита представљени су у другој целини. У трећој целини представљени су резултати добијени за узорке високо густог Al₂O₃-YAG композита.

У поглављу *Закључак* сумирани су резултати и закључци обухваћени дисертацијом.

Б. Опис резултата дисертације

У оквиру ове докторске дисертације добијени су порозни, умерено густе и високо густе Al₂O₃-YAG композити.

Порозни Al₂O₃-YAG композити добијени су методом инфилтрације водених раствора алуминијум нитрата и итријум нитрата у порозне Al₂O₃ матрице. У зависности од порозности Al₂O₃ матрица, концентрације YAG и варирања температуре синтеровања добијени су Al₂O₃-YAG композити различитог састава и особина. Резултати Hg порозиметрије показују да је највећа порозност остварена код узорака синтерованих на

најнижој температури, док је најмања порозност остварена код узорак синтерованих на највишој температури синтеровања. Вредност специфичне површине се смањила са повећањем температуре синтеровања са око 5.5 на око 1 m²/g. Анализом резултата специфичне површине уочено је да је на највишој температури синтеровања специфична површина композита мало већа од специфичне површине чистог Al₂O₃, док је на осталим, нижим температурама синтеровања специфична површина композита мало мања од специфичне површине чистог Al₂O₃. Идентификација фаза у узорцима урађена је методом рендгенске дифракције. На основу XRD резултата установљен је температура почетка кристализације и потпуне кристализације YAG добијеног методом нитратне инфилтрације. Удео YAG фазе у композитима израчунат је из интензитета пикова дифрактограма и на основу пораста масе након процеса инфилтрације и финалног синтеровања. Добијени резултати показују смањење удела YAG фазе са порастом температуре синтеровања. Анализа микроструктуре, односно величине, облика и расподеле величине зрна у композиту, урађена је скенирајућом електронском микроскопијом. Утврђено је да величина зрна расте са порастом температуре синтеровања. Униаксијалним компресионим тестом одређене су вредности компресионе чврстоће. Анализом добијених резултата утврђено је да компресиона чврстоћа расте са порастом температуре синтеровања, као и са смањењем порозности. Такође је установљено да су вредности компресионе чврстоће композита знатно веће од вредности полазних алумина матрица, што је био један од циљева ове докторске дисертације. Вредности компресионе чврстоће композита кретале су се од 50 -250 МПа, а максимална вредност код Al₂O₃ 25 МПа.

Густи Al₂O₃-YAG композити добијени су мешањем YAG праха добијеног глицин-нитратном методом са комерцијалним Al₂O₃ прахом. У зависности од удела YAG и услова синтерована, добијени су Al₂O₃-YAG композити различите густине и микроструктуре. Према вредностима густина добијени густи композити су подељени на умерено густе (75-99 %TD) и високо густе композите (95 - 99 %TD). Установљено је да густине умерено густих композита синтерованих у цевастој пећи опадају са порастом удела YAG и да расту са повећањем времена синтеровања. Анализом XRD резултата установљено је да величина кристалита опада након механичког мешања прахова Al₂O₃ и YAG. Такође, анализом XRD резултата установљена је температура почетка кристализације и потпуне кристализације YAG добијеног глицин-нитратном методом (950 °C) . Показано је да се на овај начин YAG може добити на знатно нижој температури него што је то случај код синтезе из прахова Al₂O₃ и Y₂O₃. Анализа микроструктуре урађена је скенирајућом електронском микроскопијом која је показала да присуство YAG зрна спречава раст Al₂O₃ зрна. Разлика између Al₂O₃ и YAG фазе је направљена уз помоћ EDS. EDS анализом одређена су зрна која припадају YAG, односно алумина Al₂O₃ фази. Методом електрохемијске импедансне спектроскопије одређена је електрична проводљивост зрна и границе зрна композита на различитим температура. На основу резултата утврђено је да са порастом радне температуре електрична проводљивост зрна и границе зрна расту. Установљено је да електрична проводљивост зависи од запреминског удела, дистрибуције и величине зрна YAG фазе. На основу промене електричне проводљивости са температуром одређена је енергија активације електричне проводљивости за композит са највећом вредношћу електричне проводљивости. FTIR методом праћена је кристализација YAG током калцинације. Анализом добијених спектра је утврђено да Al₂O₃ и Y₂O₃ кристалишу током калцинације а након тога формирају YAG.

Резултати мерења густина композита синтерованих у цевастој пећи, на температури од 1550 °C су указали да су за добијање густог (≥ 98 %TD) Al_2O_3 -YAG композита са већим уделом YAG фазе неопходне више температуре синтеровања које су могу достићи у коморној пећи. Високе густине су неопходне за побољшање механичких особина композита у односу на механичке особине алумине, што је био један од циљева ове дисертације. Анализом резултата мерења густине високо густих Al_2O_3 -YAG композита синтерованих у коморној пећи установљено је да присуство мањих количина YAG има позитиван ефекат на згушњавање чак и на најнижој задатој температури синтеровања од 1540 °C. Међутим за позитиван ефекат веће количине YAG на згушњавање потребна је већа температура синтеровања од оне у цевастој пећи. На основу анализе одабрана је оптимална температура синтеровања 1600 °C. На температури 1600 °C праћене су промене густине композита са временом синтеровања. Анализом резултата одређено је 4 сата оптимално време синтеровања. Такође одређено је да је код композита са 8 vol% YAG остварена максимална густина композита (98.9 %TD) за дату оптималну температуру и оптимално време синтеровања. Анализом микроструктуре установљено је да композити са мањим количинама YAG поседују веће поре, као и да су највеће поре присутне у узорцима без YAG фазе, односно у чистој алумини. Такође, уочено је да са порастом удела YAG у композиту, индивидуална зрна YAG формирају кластере и да величина зрна алумине опада. Разлог за то су YAG зрна која представљају препреку за кретање границе алумина зрна, односно њихов раст током синтеровања.

Узрок повећане тврдоће композита је не само већа густина у односу на чист Al_2O_3 већ и смањена величина Al_2O_3 зрна услед присуства YAG. Жилавост узорака одређена је на основу мерења тврдоће и просечне величине пукотине настале након индентације. Установљено је да жилавост композита опада са уделом YAG фазе. Узрок пада жилавости у узорцима са YAG фазом је смањена дефлексија односно скретање пукотине на малим Al_2O_3 зрнима. Поред величине, облик зрна такође игра битну улогу када је дефлексија односно жилавост у питању. На основу анализе морфологије зрна установљено је да издужена зрна имају знатно већи допринос дефлексији пукотине, односно ојачавању, од еквиаксијалних зрна. Тестом савијања у четири тачке одређене су вредности савојне чврстоће које показују да је чврстоћа композита са најмањим (210 МПа) и највећим уделом YAG (250 МПа) мања од чврстоће чисте Al_2O_3 (290 МПа). Анализом резултата одређена је количина YAG при којој се добијају највеће вредности чврстоће композита. Резултати указују да поред жилавости и величина пукотине контролише чврстоћу композита. Величина пукотине настале при лому материјала израчуната је на основу вредности жилавости и чврстоће. На основу резултата установљено је да је највећа критична пукотина у композиту са најмањим уделом YAG. Детаљном анализом уочено је да су велики дефекти одговорни за лом материјала, а не величина пора и величина зрна. Нађено је да су највећи дефекти присутни у узорцима са најмањим и највећим уделом YAG фазе.

Ц. Упоредна анализа резултата дисертације са резултатима из литературе

Al_2O_3 има широку примену у индустрији као структурни и као функционални материјал. Један од главних недостатка Al_2O_3 је склоност ка деформацији на високим

температурама, нарочито уколико се материјал налази под оптерећењем. YAG је био добар кандидат јер је инертан, има већу отпорност на деформацију на високим температурама од Al_2O_3 , има сличан коефицијент термичког ширења, оксид је као и Al_2O_3 и не показују склоност ка даљој оксидацији.

Многе студије су се бавиле начинима добијања YAG у форми прекурсора који након калцинације кристалише у YAG. Прегледом доступне литературе нађено је да су YAG прахови најчешће добијани из водених раствора алуминијумових и итријумових једињења као што су нитрати, хлориди и ацетати. Најчешће коришћене методе су метода преципитације, сол-гел и глицин-нитратна метода. S. Ramanathan и сарадници [S. Ramanathan, M. B. Kakade, P. V. Ravindran, B. B. Kalekar, K. V. Chetty and A. K. Tyagi, T, J. of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 84 (2006) 2, 511–519] су пратили фазни развој, почетак кристализације и потпуну кристализацију YAG. YAG прекурсор су добили на три начина. Први начин се састојао из директног мешања водених раствора алуминијум и итријум нитрата. XRD анализом установили су да кристализација YAG креће изнад $800\text{ }^\circ\text{C}$ и да се потпуна кристализација дешава изнад $1050\text{ }^\circ\text{C}$. Током фазног развоја нису уочили формирање метастабилне YAP фазе. Други и трећи начин био је глицин-нитратна метода са глицином у стехиометријском и нестехиометријском односу, тј. са мањим садржај глицина. У овим случајевима почетак кристализације YAG је померен ка вишим температурама изнад $900\text{ }^\circ\text{C}$, а потпуна кристализација се дешава такође изнад $1050\text{ }^\circ\text{C}$. XRD анализа је показала да се током кристализације јавља YAP фаза. **У овој дисертацији YAG је добијен на два начина: директно из воденог раствора алуминијум и итријум нитрата и глицин-нитратном методом. Фазни развој, почетак кристализације и потпуна кристализација YAG су у добром слагању са резултатима који су добили наведени аутори за обе начина методе синтезе. Приликом калцинације прекурсора YAG добијеног глицин-нитратним поступком није уочена YAP фаза.**

Прегледом доступне литературе није нађено добијање Al_2O_3 -YAG композита на начине који су представљени у овој дисертацији. У овој дисертацији представљена су два нова начина добијања Al_2O_3 -YAG композита: инфилтрацијом раствора алуминијум и итријум нитрата у порозну Al_2O_3 матрицу и механичким мешањем комерцијалног Al_2O_3 и YAG синтетисаног глицин-нитратном методом, синтеровани без притиска на ваздуху. Прегледом доступне литературе Al_2O_3 -YAG композит је добијен на разне начина.

Добијање густих композита је један од предуслова за добијање композита побољшаних механичких особина. На повећање густине композита утичу параметри као што су температура и време синтеровања, удео секундарне фазе, величина кристалита компонената итд. Такође одабиром полазних материјала, начина синтезе као и начина синтеровања (синтеровање без притиска, синтеровање топлим пресовањем, спарк плазма синтеровање итд.) добијају се композити различитих особина.

H. Wang и сарадник [H. Wang, L. Gao, NanoStructured Materials, 11, 8, 1073-1080 (1999)] су копреципитацијом из раствора нитрата алуминијума и итријума и топлим пресовањем добили Al_2O_3 -YAG композит. Копреципитација као начин синтезе композита представља дуг процес. **Глицин-нитратна метода коришћена у овој докторској дисертацији је бржа и једноставнија метода, којом се могу добити знатно веће количине праха. Предност глицин-нитратне методе огледа се у бољој хомогености конституената у добијеном праху.** Код добијања композита копреципитацијом услед нестехиометријског односа Al и Y атома прво кристалише Al_2O_3 на $1000\text{ }^\circ\text{C}$, чиме је нарушена идеална хомогенизација. На датој температури присутна је мешавина YAG и

YAP фазе па су потребне више температуре за потпуну кристализацију YAG од 1300 °C. **Начин добијања густог композита описан у овој дисертацији састојао се прво од синтезе YAG праха који је накнадно мешан са комерцијалним Al₂O₃ прахом. Предност синтетисања YAG глицин-нитратном методом огледа се чињеници с а гради из стехиометријског односа Al и Y и идеалне хомогенизације. Температура кристализације је нижа (950 °C) без појаве метастабилне фазе YAP.**

Добро је познато да је топло пресовање ефикасан начин за добијање густог материјала бољих механичких особина поготово чврстоће. **Топло пресовани композити добијени у датој студији су показали да се нужно не добијају више вредности за тврдоћу композита (16 GPa) и за жилавост (4.5 MПа/m²) у односу на вредности тврдоће (15 GPa) и жилавости (3.2 MПа/m²) композита добијене у овој дисертацији.** Велики недостаци топлог пресовања керамике су сложен и веома скуп процес синтеровања. Такође и ограниченост методе на добијање малог броја узорак простог облика. **С друге стране могућност прављења више количине YAG глицин-нитратном методом и синтеровање без притиска омогућавају добијање већег броја узорак, односно бољу економичност (много већу исплативост).**

Величина кристалита полазног праха је битан параметар за остваривање високих густина композита. *P. Palmero* и сарадници [*P. Palmero, A. Simone, C. Esnouf, G. Fantozzi, L. Montanaro, J. European Ceramic Society 26 (2006) 941-947*] су из раствора алуминијум и итријум хлорида обрнутом копреципитацијом добили Al₂O₃-YAG композит. Пратили су утицај величине кристалита на густине композита. Потпуно густе композите (>99 %TD) остварили су само са прахом калцинираним на 900 °C, величине кристалита око 20 nm . На вишим температурама калцинације добили су прахове веће кристаличности и знатно ниже густине (<90 %TD). **У овој дисертацији густе композити (>98 %TD) добијени су механичким мешањем финијег YAG праха калцинираног на 950 °C, величине кристалита од 23.6 nm и крупнијег комерцијалног Al₂O₃ праха.**

R. Lach и сарадници [*R. Lach, K. Haberkro, M.M. Vučko, M. Szumera, G. Grabowski, J. Eur. Cer. Soc. 31 (2011) 1889–1895*] су такође користили комерцијални Al₂O₃ за добијање Al₂O₃-YAG композита. Преципитацијом из суспензије комерцијалне Al₂O₃ и итријум нитрата добијени прахови са различитим уделом YAG су униаксијално и изостатски пресовали а затим синтеровали на ваздуху. Високе густине (>98 %TD) остварене су изнад 1500 °C. Овако добијени композити дали су добре вредности механичких особина, за тврдоћу композита ~ 19 GPa, за чврстоћу у опсегу од 200 до 580 MПа и за жилавост од 4.3 MПа/m². **Ове вредности су нешто више у односу на вредности добијене у овој дисертацији. Један од разлога су и веће вредности компаративног Al₂O₃ коју су аутори користили и почетни особина/параметри употребљеног комерцијалног Al₂O₃.** Резултати указују да је мешање крупнијег комерцијалног праха алумине и ситнијег праха Y₂O₃ синтетисаног из раствора нитрата ефикасан поступак за добијање густог Al₂O₃-YAG композита. Поред горе поменутих метода композит се може добити директним мешањем прахова оксида. Овакав начин захтева дуже механичко мешање и више температуре синтеровања а веће густине се добијају при нижем уделу YAG фазе [*F.J. Paneto, J.L. Pereira, J.L. Oliveira, E.J. Filho, L.A. Silva, E.S. Lima, R.F. Cabral, C. Santos, Cadernos UniFOA, Spec. Edition of materials course, 2014*].

У оквиру ове докторске дисертације рађена је систематска промена удела YAG, температуре синтеровања и времена синтеровања и притом су дефинисани услови под којима се може достићи густина од 99 %TD. За потребе добијања порозног

композита метода инфилтрација воденог раствора алуминијум и итријум нитрата у порозан Al_2O_3 је дала добре резултате за све задане температуре првенствено мислећи на компресиону чврстоћу. У узорцима нису детектоване споредне фазе као што је YAP. На овај начин се може лако контролисати удео YAG у композиту као и особине попут порозности, специфичне површине и компресионе чврстоће.

Потенцијална примена композита Al_2O_3 -YAG композита у производњи чврстих оксида горивних ћелија (eng. Intermediate temperature solid oxide fuel cell: IT- SOFC) је била једна од тема ове докторске дисертације у циљу даљих истраживања. X. J. Chen и сарадници [X. J. Chen, K. A. Khor, S. H. Chan, L. G. Yu, Mater. Sci. Eng., A 341 (2003) 43–48] су истраживали итријом стабилизовану цирконију (YSZ) добијену спарк плазма синтерованем и синтерованем без притиска. Спарк плазма синтерованем добијене су веће вредности проводљивости. Проводљивости су мерене у температурском опсегу од 1000 до 1400 °C и кретале су се од 0.12 до 0.16 $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Оваква истраживања на нижим радним температура у опсегу од 500-700 °C радили су M. Stojmenović и сарадници [M. Stojmenović, M. Žunić, J. Gulicovski, D. Bajuk–Bogdanović, I. Holclajtner–Antunović, V. Dodevski, S. Mentus, J. Mater. Sci. 50 (2015) 3781–3794.]. Они су истраживали CeO_2 као и CeO_2 допиран са Yb^{3+} , Sm^{3+} и Gd^{3+} који су добијени модификованом глицин-нитратном методом (MNGP) и самопропагирајућом методом на собној температуре (SPRT). Највеће вредности проводљивости су измерене на 700 °C за CeO_2 допиран Sm^{3+} и Gd^{3+} и то од $2.14 \times 10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ за материјал добијен МНГП и од $1.9 \times 10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ за материјал добијен СПРТ методом. **Највећа вредност проводљивости добијене у овој дисертацији била је $2.2 \times 10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ на композиту са 21 %YAG такође на 700 °C, што представља добру основу за даља истраживања у том пољу.**

Д. Научни радови из дисертације

Радови објављени у истакнутом међународном часопису (M 22):

1. **A. Egelja**, J. Majstorović, N. Vuković, M. Stanković, D. Bučevac, *Synthesis of highly porous Al_2O_3 -YAG composite ceramics*, Science of Sintering, 48 (2016) 303-315 doi:10.2298/SOS1603303E (IF:)
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 – SOF*, Science of Sintering, UDK: 692.533.1; 546.62 (IF:)

Рад саопштен на скупу међународног значаја штампан у изводу (M34):

1. **A. Egelja**, S. Ilić, D. Bučevac, The effect of volume fraction of yag on mechanical properties of Al_2O_3 /YAG composite, 3rd Conference of The Serbian Society for Ceramic Materials, June 15-17, 2015, Belgrade, Serbia, 3CSCS-2015.

Е. Закључак комисије

На основу изложеног комисија закључује да резултати кандидата мр физичке хемије Адела Егеље приказани у оквиру ове докторске дисертације представљају оригиналан и значајан научни допринос у области физичке хемије, посебно у области физичке хемије материјала. Из дисертације кандидат има објављена два рада у истакнутом међународном часопису (М 22) и једно саопштење са међународног скупа (М34).

На основу изложеног, комисија позитивно оцењује дисертацију мр физичке хемије Адела Егеље под насловом: **"Утицај микроструктуре на механичке особине композитне керамике $Al_2O_3-Y_3Al_5O_{12}$ "** и предлаже Наставно-научном већу Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду да прихвати оцену комисије и одобри јавну одбрану дисертације, чиме би били испуњени сви услови да кандидат стекне звање *доктор физичкохемијских наука*.

У Београду, 03.08.2018. године

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ:

др Ивана Стојковић Симатовић, доцент,
Факултет за физичку хемију, ментор

др Душан Бучевац, виши научни сарадник,
ИНН "Винча", ментор

др Радмила Херцигоња, ванредни професор у пензији,
Факултет за физичку хемију

др Биљана Шљукић Паунковић, ванредни професор,
Факултет за физичку хемију

др Марија Стојменовић, научни сарадник,
ИНН "Винча"