

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Milica B. Pošarac-Marković

**SINTEZA I KARAKTERIZACIJA KOMPOZITNOG
KERAMIČKOG MATERIJALA NA BAZI
SILICIJUM-KARBIDA I KORDIJERITA**

doktorska disertacija

Beograd, 2013

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Milica B. Pošarac-Marković

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF
CERAMIC COMPOSITE MATERIALS BASED ON
SILICON-CARBIDE AND CORDIERITE**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2013

Mentor:

dr Tatjana Volkov Husović, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški Fakultet

Komisija:

dr Branko Matović, naučni savetnik
Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke "Vinča"

dr Radmila Jančić Heinemann, vanredni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški Fakultet

dr Sanja Martinović, naučni saradnik
Univerzitet u Beogradu, Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina

dr Anja Došen, naučni saradnik
Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke "Vinča"

Kandidat:

mr Milica Pošarac-Marković, dipl.fiz.hem.

Datum odbrane doktorske disertacije: _____

Ova doktorska disertacija je rezultat istraživanja u kome je učestvovao veći broj ljudi, kojima ovom prilikom želim da se zahvalim.

Najpre želim da se zahvalim svom mentoru, prof. dr Tatjani Volkov Husović, na stručnim savetima i podršci tokom izrade ove disertacije.

Naučnom savetniku, dr Matović Branku, komentoru, zahvaljujem se na sugestijama i pomoći pri rešavanju problema na koje sam nailazila.

Članovima komisije se zahvaljujem na detaljnom čitanju disertacije i konstruktivnim komentarima.

Zahvaljujem se svim kolegamicama i kolegama koji su mi pomogli pri realizaciji ove disertacije.

Autor

SINTEZA I KARAKTERIZACIJA KOMPOZITNOG KERAMIČKOG MATERIJALA NA BAZI SILICIJUM-KARBIDA I KORDIJERITA

REZIME

Predmet ove doktorske disertacije je sinteza i karakterizacija kompozitnih keramičkih materijala na bazi silicijum-karbida i kordijerita. Silicijum-karbid, SiC, je kovalentno jedinjenje male gustine, velike tvrdoće, odlične termičke stabilnosti, dobre toplotne provodljivosti, dobre otpornosti prema termošoku. Ovakva svojstva omogućavaju njegovu brojnu primenu u raznim oblastima. Zbog kovalentne prirode veze, dobijanje guste SiC keramike je nemoguće bez dodatka aditiva. Dosadašnja ispitivanja su pokazala da se dodatkom smese oksida, kao aditiva, dobija gusta SiC keramika na temperaturama ispod 2100°C. Kordijerit, $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$, poseduje odličnu termičku stabilnost, nizak koeficijent toplotnog širenja i dobru otpornost prema termošoku. U ovom radu kordijerit je dobijen iz dva izvora: iz spinela, MgAl_2O_4 , i iz Mg-izmenjenog zeolita LTA a zatim je uz dodatak silicijum-karbida korišćen za sintezu kompozitnih materijala. Kompozitni materijali dobijeni su mehaničkim mešanjem SiC sa 30 i 50 mas.% kordijerita, dobijeno je četiri vrste kompozita. Posebna pažnja posvećena je proučavanju procesa sinterovanja u cilju dobijanja keramike sa poboljšanim fizičko-hemijskim svojstvima variranjem parametara sastav-temperatura-pritisak. Praćen je uticaj sadržaja dodatog kordijerita na termostabilnost SiC/kordijeritnog kompozitnog materijala pošto poznavanje otpornosti vatrostalnih materijala prema termošoku određuje njihovu primenu. Dodatak grafita omogućio je formiranje pora tokom sinterovanja. Sadržaj dodatog grafita značajno utiče na poroznost i čvrstoću kompozitnog materijala pa je proučavan uticaj poroznosti na termostabilnost kompozitne keramike. U okviru istraživanja korišćene su nedestruktivnih metode karakterizacije: ultrazvučne metode za određivanje dinamičkog Jungovog modula elastičnosti i čvrstoće tokom ispitivanja termošoka, kao i primena alata za analizu slike, Image Pro Plus program, radi određivanja stepena oštećenja uzoraka pre i u toku ispitivanja termostabilnosti.

Uspostavljene su zavisnosti i predloženi modeli između izmerenih brzina prostiranja ultrazvučnih talasa, Jungovog modula elastičnosti, kao i stepena oštećenja uzoraka sa brojem ciklusa termošoka. Ustanovljeno je veoma dobro slaganje između rezultata predloženih modela posmatranih veličina sa brojem ciklusa termošoka. Ovakav pristup je doveo do razvoja modela za predviđanje smanjenja čvrstoće kompozitnih materijala usled termošoka na osnovu promena brzine prostiranja ultrazvučnih talasa kroz kompozitne materijale, kao i stepena oštećenja površine kompozitnih materijala. Takođe, ovaj pristup je iskorišćen radi razvijanja modela koji određuju kritični broj ciklusa, koje kompozitni materijali izdrže a da ne dođe do razaranja 50 % čeone površine usled izlaganja termošoku, na osnovu promena posmatranih parametara (brzina prostiranja ultrazvuka kroz materijal i stepen oštećenja površine).

Na osnovu dobijenih rezultata i primenjenih modela dobijeni uzorci su upoređeni u uslovima izlaganja termošoku. Dobijeni rezultati su pokazali da su uzorci kompozitnog materijala sa 30 mas.% kordijerita sintetisanog polazeći od spinela najotporniji na termošok. Za ove uzorke promene brzina ultrazvuka su najmanje, kao i promena Jungovog modula elastičnosti, takođe se kod njih zapaža i najmanji porast stepena oštećenja sa porastom broja ciklusa termostabilnosti.

Na osnovu ponašanja uzoraka kompozitnog materijala sa 30 mas.% kordijerita sintetisanog polazeći od spinela, i zaključka da ima najbolju termostabilnost, sastav ovih uzoraka je poslužio kao baza kojoj je dodavan različit sadržaj grafita (10, 20 i 30 mas.%) radi dobijanja uzoraka veće poroznosti. Slična metodologija ispitivanja, kao i poređenja dobijenih uzoraka, primenjena kod uzoraka kompozitnih materijala sa 30 i 50 mas.% kordijerita, primenjena je za ispitivanje kompozitnih materijala kojima je dodat grafit. Rezultati su pokazali da povećanje sadržaja ugljenika iznad 20% nema značajan uticaj na povećanje otpornosti ovih uzoraka prema termošoku.

Dobijeni rezultati (merenje ultrazvučnih brzina, stepena oštećenja tokom termošoka), njihova analiza kao i predloženi modeli za određivanje smanjenja čvrstoće tokom termošoka, kao i određivanje kritičnog broja ciklusa mogu se primeniti i na druge materijale čija se termostabilnost ispituje. Takođe, ovi rezultati se mogu koristiti i prilikom sinteze drugih materijala, koristeći rezultate uticaja pojedinih parametara, kao i pojedinih komponenti sastava u cilju dobijanja materijala poboljšane termostabilnosti.

Ključne reči: silicijum-karbid, kordijerit, kompozitni materijal, termostabilnost, sinteza, nedestruktivne metode karakterizacije

Naučna oblast: Hemija i hemijska tehnologija

UDK broj: 666.7 : 546.281'261 + 549.632

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CERAMIC COMPOSITE MATERIALS BASED ON SILICON-CARBIDE AND CORDIERITE

RESUME

The aims of this dissertation are synthesis and characterization of silicon-carbide and cordierite based ceramic composite materials. Silicon-carbide, SiC, is low density covalent compound with high hardness value, excellent thermal stability, high thermal conductivity and good thermal shock resistance. These properties of SiC allow numerous applications in different fields. Covalent bond of SiC precludes formation of high density SiC ceramics without additive. Previous investigations show that the combination of oxide mixture and SiC results in dense SiC ceramics at temperatures up to 2100°C. Cordierite, $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$, has excellent thermal stability, low coefficient of thermal conductivity and good thermal shock resistance.

In this dissertation cordierite was synthesized by using two sources: spinel, MgAl_2O_4 , and Mg-exchanged zeolite LTA and then, the mechanical commixtures with SiC powder were prepared with the aim of obtaining four types of composite materials with 30 and 50 wt% of cordierite.

Particular attention in this thesis was focused on sintering process. Processing parameters such as composition, temperature, and pressure were changed with the aim of synthesizing ceramics with good physical-chemical properties. Variation of cordierite content in composite materials was applied due to examine his impact on thermal stability of SiC-cordierite composite materials. Graphite, as pore former during sintering, was added to change porosity of SiC-cordierite composite materials. Since addition of graphite has strong influence on porosity and hardness, the influence of graphite additions, 10, 20, and 30 wt%, on thermal stability of SiC-cordierite composite materials was investigated.

Nondestructive methods of characterization were applied: ultrasonic pulse velocity technique for determination of dynamic Young modulus of elasticity and strength during the thermal shock investigation as well as tools for image analyses Image pro Plus program for determination of degradation level before and during the thermal shock experiment.

Correlations and models between measured ultrasonic velocity, Young modulus of elasticity and degree of degradation were established. Good agreement between the results of suggested models of analyzed parameters with number of thermal shock cycles were obtained. This approach leads to the models for prediction of strength degradation level of composite materials during the thermal shock based on changes of ultrasonic velocity through the composite materials and level of surface degradation. Based on this analysis, model for prediction of critical number of cycles, the number of cycles that composite materials exposed to thermal shock can withstand without surface degradation less than 50 %, was developed.

Composite materials were compared mutually based on obtained results and developed models. Composite materials with 30 wt% cordierite synthesized from spinel exhibited the best results. This composite material show minimal ultrasonic velocity degradation, minimal degradation of Young modulus of elasticity, and also minimal surface degradation of samples. Considering these conclusions, the composition with 30 wt% of cordierite prepared by spinel was chosen as a base for developing the composites with controlled porosity. Porosity of composite materials was modified with the addition of 10, 20 and 30 wt% of graphite. Obtained porous composite materials were analyzed by the same techniques as composite materials with 30 and 50 wt% of cordierite. Experimental results showed that addition of more than 20 wt% of graphite has no influence on thermal shock resistant improvement.

Collected results of applied measurements, ultrasonic velocity and level of surface degradation, together with their analysis and developed models for determination of degradation of surface degradation during the thermals shock can be used in analysis of other materials subjected to the thermal shock, as well.

Keywords: silicon-carbide, cordierite, composite material, thermal stability, synthesis, nondestructive testing methods

Scientific field: Chemistry and chemical technology

UDK number: 666.7 : 546.281'261 + 549.632

SADRŽAJ

1. TEORIJSKI DEO	1
1.1. Keramički materijali	2
1.2. Keramički kompozitni materijali	3
1.3. Silicijum-karbid	4
1.4. Metode sinteze silicijum-karbida	7
1.4.1. Direktna sinteza iz elemenata	7
1.4.2. Karbotermalna redukcija oksida.....	7
1.4.3. Reakcije u gasnoj fazi.....	8
1.4.4. Sol-gel proces	8
1.5. Keramički materijali na bazi silicijum-karbida	9
1.6. Keramički materijali na bazi kordijerita	12
1.6.1. Kristalna struktura kordijerita.....	12
1.6.2. Polimorfni oblici kordijerita	13
1.6.3. Metode sinteza kordijerita	15
Sinteza kordijerita iz prirodnih materijala.....	15
Sinteza kordijerita iz oksida MgO i Al ₂ O ₃	17
Sinteza kordijerita sol-gel postupkom.....	18
Sinteza kordijerita reakcionim raspršivanjem.....	18
Sinteza kordijerita kristalizacijom stakala kordijeritnog sastava	19
1.7. Keramički materijali na bazi kordijerita i silicijum-karbida	19
1.8. Zeoliti - molekulska sita	22
1.9. Termostabilnost	27
1.9.1. Parametri otpornosti na termošok.....	31
1.9.2. Definisavanje termostabilnosti preko vrednosti temperaturske razlike	33
2. EKSPERIMENTALNI DEO	46
2.1. Eksperimentalne metode	46
2.1.1. Atomska apsorpciona spektroskopija	46
2.1.2. Metode termijske analize.....	47
Diferencijalna termijska analiza	47
Termogravimetrijska analiza.....	48
2.1.3. Termomikroskopska analiza.....	49
2.1.4. Mikroskopske metode analize	50
2.1.5. Rendgenska strukturna analiza	51
2.1.6. Nedestruktivne metode ispitivanja termostabilnosti.....	53
Određivanje dinamičkog Jungovog modula elastičnosti ultrazvučnom metodom.....	56
Praćenje promene pritiska čvrstoće materijala ultrazvučnom metodom.....	56
Analiza slike	58
Praćenje stepena oštećenja površine uzorka tokom termošoka pomoću metoda za analizu slike.....	59

2.2. Eksperimentalni rad i rezultati	61
2.2.1. Sinteza kordijerita.....	61
Sinteza i karakterizacija kordijerita sintetisanog polazeći od zeolita LTA.....	61
Sinteza i karakterizacija kordijerita sintetisanog iz spinela	68
2.2.2. Sinteza i karakterizacija kompozitnih materijala.....	72
Sinteza i karakterizacija kompozitnih materijala KS30 i KS50	72
Sinteza i karakterizacija kompozitnih materijala KZ30, KZ50	76
2.2.3. Ispitivanje termostabilnosti kompozitnih materijala	79
Nedestruktivne metode ispitivanja termostabilnosti.....	80
Praćenje oštećenja unutrašnjosti kompozitnih uzoraka	80
Praćenje oštećenja površine kompozitnih uzoraka.....	93
2.2.4. Sinteza i karakterizacija poroznih kompozitnih materijala	108
Određivanje stepena oštećenja unutrašnjosti uzoraka S3G1, S3G2 i S3G3 tokom ispitivanja termostabilnosti	111
Određivanje oštećenja površine uzoraka S3G1, S3G2, S3G3 tokom ispitivanja termostabilnosti	116
Literatura	120
3. DISKUSIJA	123
Literatura	143
4. ZAKLJUČAK.....	145

1. TEORIJSKI DEO

Keramički materijali na bazi silicijum-karbida su danas razvijeni do visoko kvalitetne tehničke keramike sa veoma dobrim mehaničkim svojstvima. Od svih tipova neoksidne keramike silicijum-karbid ima najveću industrijsku primenu. Koristi se kao termostrukturni materijal, visokotemperaturski poluprovodnik, poluprovodnik otporan na zračenje, ojačavajuća faza u kompozitima (vlakna, viskersi, čestice), kao grejni element i vatrostalna obloga u pećima, za izradu zaptivnih prstenova, frikcionih materijala u auto-industriji, zaštitnih prevlaka za C/C-kompozite, izradu antibalističkih oklopa za vozila i za ličnu zaštitu [1,2]. Kovalentna veza silicijum karbida odgovorna je za visoku čvrstoću na povišenoj temperaturi (do 1000°C), nizak koeficijent toplotnog širenja, visoku toplotnu provodljivost, odličnu otpornost prema termošoku a upravo ta svojstva omogućavaju brojne primene materijala na bazi silicijum-karbida.

Osvajanje novih tehnologija izrade visoko-efikasnih materijala koji pouzdano rade u ekstremnim uslovima predstavlja put ka ubrzavanju naučno-tehnološkog postupka. Sa ovog aspekta sve važniju ulogu dobija nova keramika sa unapred zadatim svojstvima koja podrazumevaju kombinaciju odličnih elektrofizičkih, hemijskih i termičkih svojstava. Istovremeno se radi na daljem usavršavanju svojstava već razvijenih keramika jer je veoma teško u praksi realizovati idealnu kombinaciju u jednom materijalu.

1.1. Keramički materijali

Većina keramičkih materijala su binarna jedinjenja koja sadrže atome dva različita elementa, najčešće katjon metala i anjon nemetala ili metaloida. Ovu grupu predstavlja neoksidna keramika kojoj pripadaju karbidi, nitridi, boridi, silicidi, sulfidi, halogenidi. Osim binarnih postoje i ternarna keramička jedinjenja koja sadrže atome tri različita elementa. U slučaju kada se sastoje od dva metala i jednog nemetala nazivamo ih oksidima, karbidima itd, a ako su izgrađeni od jednog metala i dva nemetala, onda nose nazive kao što su oksikarbid, oksinitrid itd. U novije vreme u velikom zamahu je razvoj jedinjenja koja sadrže četiri ili više atoma različitih elemenata jer povećanje broja konstituenata dovodi do stvaranja keramičkih materijala sa još raznovrsnijim svojstvima [1-3]. Dobijanje keramičkih materijala zahteva tehnološke procese koji osiguravaju nastanak neophodnih strukturnih stanja visokih vrednosti fizičko-hemijskih svojstava. Metode aktiviranog sinterovanja, reakcionog sinterovanja, sinterovanja u prisustvu tečne faze, laserskog sinterovanja, plazma sinterovanja, vrućeg presovanja, vrućeg izostatskog presovanja itd. omogućavaju intenziviranje dobijanja keramike. Ubrzavanje sinterovanja se postiže na račun prenosa materijala kroz čvrstu, gasnu ili tečnu fazu, odvijanjem hemijskih reakcija usmerenih ka obrazovanju sekundarnih, vezivnih, faza a takođe i usled ubrzanja difuzno-viskoznoog tečenja pod dejstvom spoljnih sila. Bitnu ulogu u tehnološkom procesu imaju operacije usitnjavanja i mešanja polaznih praškastih komponenti, uvođenje plastifikatora i tehnoloških veziva, konsolidacija [4]. Usavršavanjem ovih operacija dobijaju se ultra - disperzni prahovi, višekomponentne smeše sa velikim stepenom homogenosti raspodele komponentata i ravnomernih raspodela gustina u isprescima sa zadatim nivoom poroznosti. Ograničavajući faktor za upotrebu keramike povezan je sa njenom žilavošću zbog čega se ispitivanja u oblasti keramike godinama usmeravaju na poboljšanje upravo ovog svojstva [5-9].

1.2. Keramički kompozitni materijali

Kompozitni materijali postoje i koriste se hiljadama godina. Oni nastaju sjedinjavanjem dva ili više materijala sa različitim fizičko-mehaničkim svojstvima. Polazni materijali imaju međusobno različita svojstva a njihov spoj daje potpuno nov materijal koji ima jedinstvena, sasvim nova, drugačija svojstva u odnosu na sastavne komponente [10]. U potrazi za novim kompozitnim materijalima stalno se javljaju nove kombinacije između osnovnih klasa materijala: metala, keramika i polimera. Ovakav pristup omogućava razvoj strukturno veoma kompleksnih višefunkcionalnih materijala u kojima se dizajniranje strukture prostiže od nano nivoa (nanokompozitni materijali) do makro nivoa [11]. Prosečno se proizvede oko 10 miliona tona kompozitnih materijala na godišnjem nivou, sa povećanjem proizvodnje od 5 - 10 % svake godine.

Kompozitni keramički materijali razvijeni su u cilju poboljšanja mehaničkih svojstava keramike, odnosno povećanja žilavosti. Ovo se postiže proizvodnjom kompozita: keramika – metal, keramika – staklo, keramika ojačana vlaknima ili uključcima određene kristalne faze. Kompoziti keramika – staklo izdvajaju se u posebnu grupu keramičkih materijala, koja se naziva staklokeramika ili vitrokeramika, dok se kompoziti keramika – metal nazivaju kermeti. Ojačavanje keramike vlaknima postiže se unošenjem vlakana u keramičku osnovu, ili se vlakna formiraju "in situ" procesima usmerene kristalizacije u samom sistemu. Uvođenje sekundarne (ojačavajuće) faze u keramičku strukturu dovodi do procesa koji uslovljavaju korišćenje energije loma u oblasti formiranja vrha prskotine čime otežavaju širenje prskotine. Raznovrsnost keramičkih materijala dodatno je povećana činjenicom da se na njihove osobine može uticati promenom parametara procesa sinteze, dodatkom drugog jedinjenja koje formira čvrst rastvor sa osnovnim materijalom i/ili dodatkom hemijski kompatibilnog jedinjenja koje se ne rastvara u osnovnom materijalu (keramički kompozit).

Prednost primene kompozitnih materijala je što oni mogu biti dizajnirani za određene primene [12]. Dobro dizajnirani kompoziti pored kvaliteta svakog konstituenta pokazuju kvalitete koje ne poseduju konstituenti.

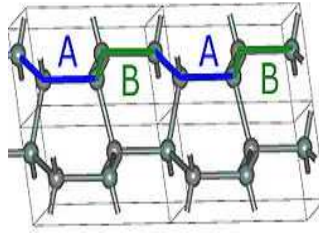
Karakteristike materijala koje mogu biti poboljšane su: čvrstoća, žilavost, koroziona otpornost, otpornost na habanje, specifična čvrstoća, zamor, termostabilnost, toplotna provodljivost, akustična svojstva, otpor prema lomu, cena i jednostavnost proizvodnje.

Oblik, strukturni raspored, svojstva materijala i interakcije konstituenata određuju ponašanje i svojstva kompozita [13,14].

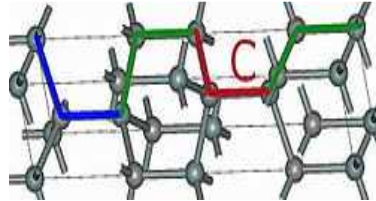
1.3. Silicijum-karbid

Atomi Si i C imaju slične elektronske strukture (Si - $2s^2 2p^2$; C - $3s^2 3p^2$), oba formiraju 4 sp^3 hibridizovane orbitale, tetraedarske simetrije i uglom između veza od $109^\circ 28'$, identično strukturi dijamanta. Razlika u elektronegativnosti atoma C i Si ($2.5 - 1.8 = 0.7$) ukazuje da je jonski karakter veze $\leq 10\%$. Jačina veze u SiC je oko 300 kJ/mol a u dijamantu 356 kJ/mol [15].

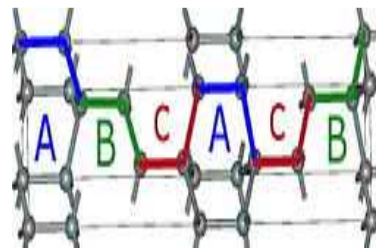
Silicijum-karbid je jedino hemijsko jedinjenje ugljenika i silicijuma i javlja se u oko 750 kristalnih formi, politipova. Politipovi su varijacije istog hemijskog jedinjenja koje su identične u dve dimenzije a razlikuju se u trećoj dimenziji [16]. Osnovna strukturna jedinica svih politipova silicijum- karbida su kovalentno vezani SiC_4 tetraedri (sp^3 hibridizacija Si) i CSi_4 tetraedri (sp^3 hibridizacija C) predstavljeni na slici 1.1. Ovi tetraedri su organizovani u ravni, imaju zajedničke ivice i vrh u susednoj ravni. Politipovi se mogu smatrati slojevima naslaganim na određen način (ABAB, ABCABC, itd.). Razlike u politipovima potiču od orijentacije ravni tetraedra pri njihovom ponavljanju odnosno od slaganja duplih slojeva ugljenika i atoma silicijuma.



2H-SiC



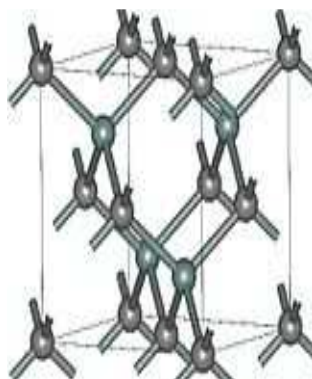
4H-SiC



6H-SiC

Slika 1.1. Kristalna struktura heksagonalnog SiC, politipovi 2H,4H i 6H [17]

Najzastupljeniji polimorf, α -silicijum-karbid, formira se na temperaturama iznad 1700°C i ima heksagonalnu strukturu prikazanu na slici 1.1. β -silicijum-karbid, ima kristalnu strukturu cink-sulfida (sfalerit), slika 1.2., sličnu strukturi dijamanta i formira se na temperaturama ispod 1700°C .



Slika 1.2. Kristalna struktura teseralnog SiC 3C [17]

Silicijum-karbid se u prirodi javlja kao ekstremno redak mineral po imenu Moisanit. Moisanit je nađen jedino u malim količinama u izvesnim tipovima meteorita, u naslagama korunda i u kimberlitu (tip magmatske stene). Prirodni SiC je prvi put otkriven 1983. godine kao deo meteorita iz kratera Đavoljeg kanjona u Arizoni. Otkrio ga je Ferdinand Henri Moissan po kome je ovaj mineral 1905.godine dobio ime [18]. Iako redak na Zemlji SiC je značajno prisutan u svemiru u formi prašine oko zvezda bogatih ugljenikom. SiC nađen u svemiru i u meteoritima je isključivo β -polimorf .

Otkriće održivog komercijalnog postupka za proizvodnju, krajem XIX veka, rezultiralo je porastom upotrebe SiC. Silicijum-karbid je hemijski veoma inertan i na sobnoj temperaturi reaguje izuzetno slabo sa bilo kojim poznatim materijalom. Jedino topljeni kalijum-hidroksid može da se koristi kao agens za nagrivanje silicijum-karbida na temperaturama 400-600°C. Silicijum-karbid se topi inkongruentno na temperaturi od 2830°C.

Silicijum-karbid je najstabilniji karbid zbog zaštitnog filma silicijum-dioksida koji se formira na njegovoj površini. Nastali film silicijum-dioksida vrši funkciju zaštitnog sloja koji sprečava oksidaciju silicijum-karbida. Maksimalna temperatura na kojoj silicijum-karbid može dugotrajno postojati u kontaktu sa silicijum-dioksidom tj. kada silicijum-dioksid može služiti kao zaštitni film je 1700°C [19]. Na višim temperaturama postaje moguća reakcija:



u toku koje se razara i isparava SiO_2 i brzina oksidacije silicijum-karbida naglo raste.

1.4. Metode sinteze silicijum-karbida

Za većinu komercijalnih tržišta sirovi silicijum-karbid se dobija primenom velikih otpornih peći dok se druge tehnike koriste za dobijanje skupljih silicijum-karbidnih prahova. Fabrički procesi se veoma razlikuju u zavisnosti od namene. Svojstva dobijenog materijala ostvarena različitim postupcima mogu se dosta razlikovati ali su uvek balans između primene i cene koštanja. Mehanička, hemijska i električna svojstva se mogu kreirati za pojedinačne krajnje primene. Prvobitna namena silicijum-karbida je bila za primenu kao abraziv, vatrostalni materijal, materijal otporan na habanje i dodatak u metalurškim procesima [4].

1.4.1. Direktna sinteza iz elemenata

Mešanjem i kompaktiranjem prahova Si i C a zatim odgrevanjem na $T \geq 1400^{\circ}\text{C}$, reakcija 1.2., dobija se finalni proizvod koji se potom mora usitniti i samleti. Ovaj proces uglavnom daje prahove β -SiC koji nisu dovoljno fini i teško se sinteruju [4, 20].



1.4.2. Karbotermalna redukcija oksida

Glavni industrijski metod dobijanja SiC poznat je kao Acheson-ov proces [4]. Kvarcni pesak visoke čistoće i ugljenik (koks, antracit) se oko osamnaest časova zagrevaju u električnim pećima na $2200\text{-}2400^{\circ}\text{C}$. Dobijeni produkt sastoji se od frakcija SiC različitih čistoća koje se odvajaju, melju a zatim hemijski tretiraju (HF, NaOH, H_2SO_4) u cilju uklanjanja neizreagovanog SiO_2 i nečistoća. Ovom metodom dobija se komercijalni α -SiC.



Ovako dobijen SiC odlikuje se različitom čistoćom u zavisnosti od udaljenosti od grafitnog grejača. Bezbojni, svetložuti i zeleni kristali imaju najveću čistoću i nađeni su najbliže grejaču. Na većim rastojanjima od grejača nađeni su plavi i crni kristali sa nečistoćama od kojih su najčešće Al i N a koje utiču na električnu provodljivost SiC.

Modifikacijom Acheson-ovog procesa moguće je dobiti fini β -SiC prah na $T = 1400$ - 1800°C , reakcijom SiO_2 i C. Kontinualna verzija Acheson-ovog procesa koristi se od 1981.godine i bazira se na kontinualnom protoku smese prahova kroz peć, ali proizvod mora biti dodatno mleven i hemijski prečišćavan. Novije modifikacije uključuju rotiranje peći i ukljanjanje ugljen-monoksida putem inertne atmosfere i rezultuju prahovima β -SiC sa manjom količinom neproreagovanih SiO_2 i C (do 99% SiC) čime se ostvaruju značajne uštede na troškovima prečišćavanja proizvoda.

1.4.3. Reakcije u gasnoj fazi

Za dobijanje nanoprahova β -SiC (veličina čestica od 10-500 nm) koristi se niz različitih reakcija koje se uglavnom izvode na temperaturama koje su znatno niže od 2000°C [4]:



Na ovaj način dobijaju se nanoprahovi SiC sa uniformnom raspodelom veličine čestice, malih kristalita, odličnih za proces sinterovanja. Na $T \leq 1000$ - 1300°C dobijaju se amorfni prahovi SiC koji odgrevanjem na višim temperaturama prelaze u β -SiC. Iako se dobijaju proizvodi vrlo visokog kvaliteta, visoka cena proizvodnje SiC putem gasnih procesa, u poređenju sa Acheson-ovim, predstavlja njihovu osnovnu manu i ograničavajući faktor za širu primenu.

1.4.4. Sol-gel proces

Firma „General Electric“ je 1960.g. patentirala proces za sintezu ultrafinih prahova β -SiC za primenu u poluprovodničkoj industriji, koji se bazira na sol-gel metodi dobijanja SiO_2/C prekursora: silika gel ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) se formira tokom hidrolize SiCl_4 u vodenom rastvoru šećera (saharoze), nakon čega se dobijena smesa suši, karbonizuje i zatim odgreva na 1800°C u inertnoj atmosferi [4]. Modifikacijom ovog procesa,

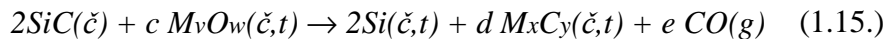
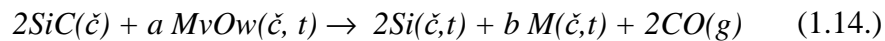
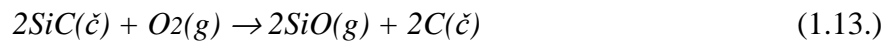
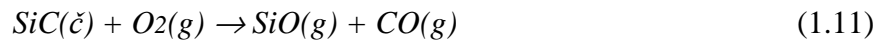
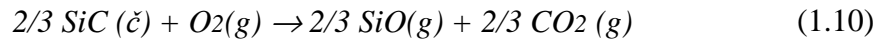
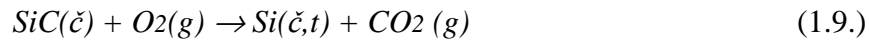
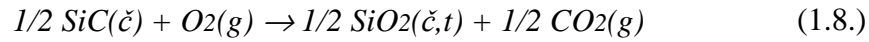
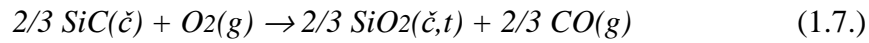
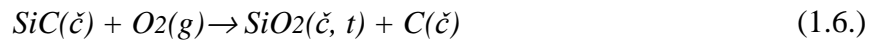
korišćenjem rastvora TEOS (tetraetilortosilikat) i šećera, dobijeni su β -SiC prahovi pogodni za sinterovanje. Problem svih ultrafinih prahova je njihov povećani sadržaj kiseonika na površini čestica (površinski sloj SiO₂) što se rešava ili hemijskim tretmanom (prečišćavanjem) ili izborom adekvatnih aditiva za sinterovanje.

1.5. Keramički materijali na bazi silicijum-karbida

Silicijum-karbid je prepoznat kao važan keramički materijal zahvaljujući kombinaciji izuzetne tvrdoće, čvrstoće na visokim temperaturama, visoke toplotne provodljivosti, odlične otpornosti prema oksidaciji, visoke otpornosti na habanje i dobre otpornosti prema termošoku. Ove osobine su posledica kovalentne veze između atoma silicijuma i ugljenika. Kovalentna veza uslovljava mali koeficijent samodifuzije pa je sinterovanje prahova silicijum-karbida moguće samo pri ekstremno visokim pritiscima i/ili temperaturama iznad 2100°C. U cilju efikasnog sinterovanja silicijum-karbida neophodno je korišćenje aditiva za sinterovanje.

Među metodama za proizvodnju gustog silicijum-karbida najznačajnije su sinterovanje u čvrstoj fazi, sinterovanje u prisustvu tečne faze, reakciono povezanog SiC pomoću tečnog silicijuma i toplo presovanje [21]. Sve ove metode imaju određene nedostatke. Materijali dobijeni sinterovanjem u čvrstoj fazi, za čiju densifikaciju je neophodan dodatak C i B, imaju fino-zrnastu ekviaksijalnu mikrostrukturu (veličina zrna 1-4 μ m), pokazuju dobru otpornost na puzanje i oksidaciju pri povišenim temperaturama ali istovremeno pokazuju lošu žilavost loma (3-4 MPa m^{1/2}). Usled visoke temperature primenjene za sinterovanje i relativno dugog vremena obrazuju se krupna zrna pri formiranju anizotropne α -SiC faze. Materijali dobijeni infiltracijom reakciono povezanog SiC pomoću tečnog silicijuma su loši kandidati za visokotemperaturske primene jer su ograničeni temperaturom topljenja silicijuma.

Dalja ispitivanja mogućnosti sinterovanja silicijum-karbida pokazuju da se sinterovanje bez primene pritiska može ostvariti pomoću aditiva koji formiraju tečnu fazu tj sinterovanjem u prisustvu tečne faze. Takvi aditivi su Al₂O₃, Al₂O₃ + Y₂O₃ i MgO [22-25]. Glavni problem sa upotrebom metalnih oksida kao aditiva za sinterovanje SiC su brojne reakcije oksidacije, izrazi 1.6.-1.15., pri kojima se formiraju gasoviti produkti što uslovljava gubitak mase [26].



Do sada su kao efikasni aditivi za sinterovanje SiC potvrđeni Al_2O_3 , Y_2O_3 , pojedinačno i u kombinaciji, neki oksidi retkih zemalja u kombinaciji sa Al_2O_3 [27].

Uslovi sinterovanja veoma zavise od fizičko- hemijskih svojstava vezivne faze pa su temperatura, pritisak i sastav gasne faze specifični za različite silicijum-karbidne materijale. Pri reakcionom sinterovanju, koje ima za cilj dobijanje "samoveznog" materijala, nastaje sekundarni silicijum-karbid koji se javlja kao vezivna faza primarnog silicijum-karbida. Kao izvor nastanka sekundarnog silicijum-karbida služi aktivni ugljenik.

Bitne karakteristike keramičkih materijala na bazi silicijum-karbida su velika tvrdoća, visoka toplotna provodljivost, nizak koeficijent toplotnog širenja, dobra hemijska otpornost. Ove karakteristike određuju primenu materijala u uslovima koji zahtevaju dobru otpornost na habanje, dobru otpornost prema naglim promenama temperature, hemijsku postojanost pa su oblasti primene brojne: hemijska industrija, keramička industrija, metalurgija obojenih metala, crna metalurgija, elektrotehnika. U crnoj metalurgiji, pri proizvodnji gvožđa, ozid zasipnog dela zone visoke peći se pravi od ovog materijala zbog izuzetno abrazivnog delovanja šarže. U metalurgiji obojenih metala se primenjuje kao materijal za ozid peći za topljenje cinka, bakra, olova kao i za

rafinaciju i elektrolizu aluminijuma. Posebno je značajna njegova primena kod rada sa tečnim aluminijumom koji je izuzetno agresivan prema većini vatrostalnih materijala. Pored materijala za ozid primenjuje se i za izradu cevi za keramičke visokotemperaturske rekuperatore, retorte za destilaciju metala i sonde za merne uređaje na peći. Izuzetna tvrdoća silicijum-karbidnih materijala omogućava njegovu primenu za izradu abrazivnih proizvoda koji se primenjuju u građevinskoj industriji, preradi metala, itd. Poslednjih godina je povećan interes za izradu silicijum-karbidnih kočionih diskova i kvačila u automobilskoj industriji. Pošto raspolaže povećanom radnom temperaturom u odnosu na metalne grejače silicijum-karbidni materijal nalazi primenu u elektrotehnici za izradu tzv silitnih grejača, grejnih elemenata za elektrootporne peći. U eksploataciji u gasovitim sredinama koje sadrže kiseonik oksidacija silicijum- karbida se odvija u osnovi na površini grejača i starenje grejača je znatno usporeno [28]. Silicijum-karbidni materijali se koriste i za ultra brze Šotkijeve diode, kao supstrat za druge poluprovodničke elemente npr. galijum-nitrid, ultravioletni detektor. Silicijum-karbidni materijal je važan materijal za primenu u nuklearnim reaktorima i svemirskoj tehnologiji (raketni gorionici) [2].

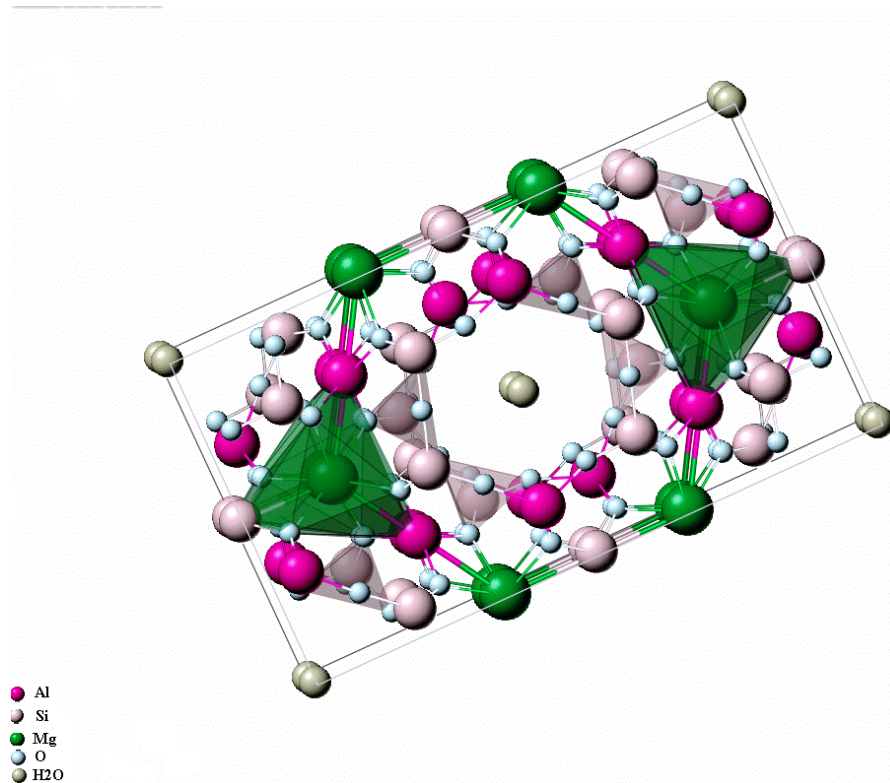
Delovi od silicijum-karbida mogu se dobiti suvim presovanjem, istiskivanjem, izostatskim presovanjem, brizganjem u kalup (injection moulding). Ovim tehnološkim postupcima mogu se dobiti veoma komplikovani oblici. Sinterovani α - silicijum-karbidni proizvodi imaju izvanrednu površinu i dimenzionalnu kontrolu pa zahtevaju minimalna ili nikakva dodatna obrađivanja. Do skoro je β -silicijum-karbid imao mali broj komercijalnih primena ali se zahvaljujući većoj specifičnoj površini u odnosu na specifičnu površinu α -silicijum-karbida znatno povećao interes za njegovu primenu za nosače heterogenih katalizatora.

1.6. Keramički materijali na bazi kordijerita

Kordijerit, $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$, je jedno od dva trokomponentna jedinjenja u sistemu $MgO-Al_2O_3-SiO_2$. Sintetisan je 1899.godine od strane Morozewic-a. Kao mineral kordijerit se javlja u vrlo malim količinama a otkrio ga je 1813. godine francuski geolog Luis Cordier po kome je i dobio ime [29]. Kordijerit ima vrlo malu vrednost koeficijenta toplotnog širenja , $1-4 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, nisku vrednost dielektrične konstante, 4-6 mereno na $25 \text{ } ^\circ\text{C}$ i 1 MHz, relativno dobru čvrstoću na savijanje, 245 MPa, i relativno dobru vatrostalnost, topi se inkongruentno na 1460°C [30]. Ova svojstva mu omogućavaju široku industrijsku primenu za izradu nosača električnih grejača, vatrostalnog materijala za peći, vatrostalnog posuđa, nosača katalizatora za potpuno sagorevanje izduvnih gasova motora sa unutrašnjim sagorevanjem, izolacionog materijala u visokofrekventnoj elektronici, substrata za integrisana kola.

1.6.1. Kristalna struktura kordijerita

Kristalnu strukturu kordijerita obrazuju šestočlani prstenovi tetraedara SiO_4 i AlO_4 koji su površinski sjedinjeni. Prstenovi su povezani sa dva opšta atoma kiseonika između kojih se obrazuje veliki šupalj kanal. Takve kolone prstenova sjedinjuju se četvorokoordinacionim jonima aluminijuma i šestokoordinacionim jonima magnezijuma, slika 1.3.



Slika 1.3. Kristalna struktura kordijerita [17]

1.6.2. Polimorfni oblici kordijerita

Za kordijerit je karakterističan složeni polimorfizam. Razlikuju se sledeće kordijeritne faze [31]:

- ▲ α -kordijerit: dobija se brзом kristalizacijom stakla sastava $\text{MgO} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 2 : 2 : 5$ na $1000\text{-}1300^\circ\text{C}$. Karakteriše ga heksagonalna simetrija. U prirodi se sreće veoma retko. Gustina mu je $2,513\text{g/cm}^3$;
- ▲ β -kordijerit: kristališe ortorombično i dobija se sporom kristalizacijom staklaste faze ispod 950°C . U prisustvu tečne faze prelazi u α -kordijerit. Gustina mu je $2,507\text{g/cm}^3$;
- ▲ μ -kordijerit: nestabilna faza vlaknaste strukture koja kristališe iz stakla ispod 925°C . Sastav μ -kordijerita nije postojan i može varirati od $\text{MgO} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 2 : 2 : 5$ - $2 : 2 : 6$.

Između α - i β -kordijerita postoji čitav niz prelaznih strukturnih stanja. Proučavanje transformacije heksagonalnog oblika kordijerita u ortorombični svodi se na utvrđivanje stepena Al/Si uređenosti sa promenom temperature i vremena zagrevanja. Rezultati ovih ispitivanja pokazali su da se heksagonalni oblik kordijerita u neravnotežnim uslovima kontinualno transformiše u ortorombični oblik formiranjem modulisane strukture sa heksagonalnom simetrijom na makroskopskom nivou i ortorombičnom na lokalnom nivou. Transformacija heksagonalnog u ortorombični kordijerit uključuje dve transformacije prvog reda: transformacija heksagonalnog oblika u modulisani i modulisanog u ortorombični. Poslednja transformacija se u zavisnosti od temperature može odigrati homogenom ili heterogenom nukleacijom ortorombičnog oblika iz modulisane heksagonalne matrice [31].

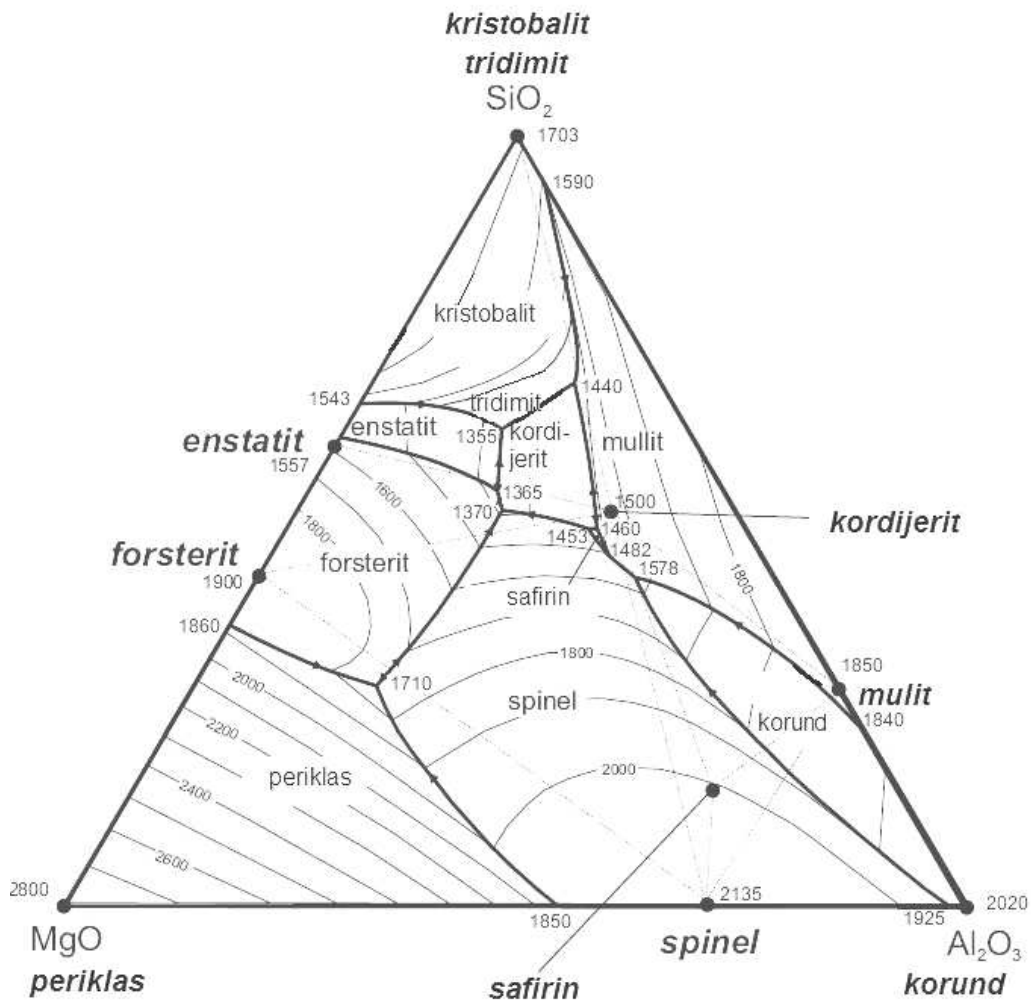
Kordijerit može da gradi niz čvrstih rastvora počevši od $\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 2:2:5-3:1:6$. Velika sklonost ka obrazovanju čvrstih rastvora objašnjava se izomornim zamenama prema sledećim reakcijama:



koje vode formiranju sledećih čvrstih rastvora kordijerita:

1. kordijerit prezasićen SiO_2
2. kordijerit sa manjkom SiO_2
3. kordijerit sa viškom Al_2O_3
4. kordijerit sa manjkom Al_2O_3 .

U polju kordijerita kristalizacija počinje od tačke sastava $\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 2 : 2 : 5$ a završava se u eutektičkim tačkama na temperaturi 1355°C , ako tačka zadatog sastava leži u faznom trouglu kordijerit-protoenstatit-tridimit, odnosno na temperaturi 1365°C za fazni trougao kordijerit-protoenstatit-forsterit, slika 1.4.[31]



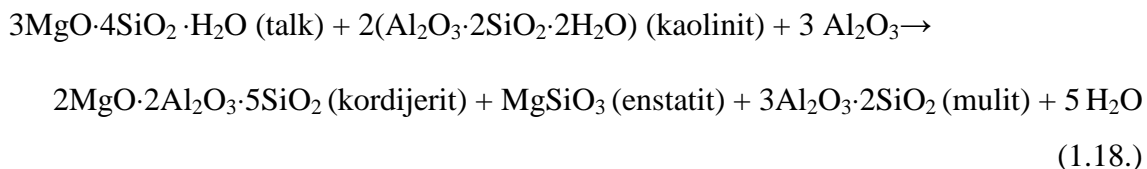
Slika 1.4. Dijagram stanja sistema MgO-Al₂O₃-SiO₂ [32]

1.6.3. Metode sinteza kordijerita

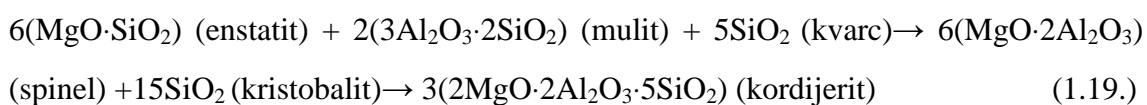
Sinteza kordijerita iz prirodnih materijala

Za industrijsku proizvodnju vatrostalnih materijala na bazi kordijerita dugo vremena su korišćeni razni prirodni materijali: gline, talk, magnezit, tehnička glinica, serpentin, elektrotopljeni korund, magnezit. Sinterovanje kordijeritnih masa vrši se na temperaturama bliskim temperaturi topljenja kordijerita. Na nižim temperaturama ne dolazi do sinterovanja a na višim temperaturama se formira značajna količina faze koja povećava koeficijent toplotnog širenja i smanjuje termičku stabilnost kordijeritne keramike.

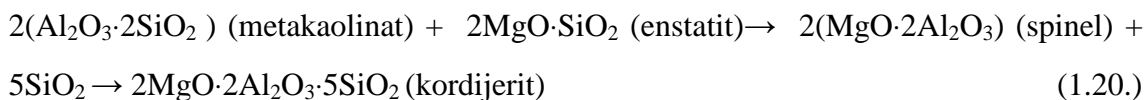
Polazeći od vatrostalnih glina i sirovina koje sadrže MgO formiranje kordijerita se vrši uglavnom preko spinela i mulita [33]. Mehanizam nastajanja kordijerita iz talka, glinice i kaolinita su ispitali Budnikov i saradnici [34, 35] koji su ustanovili da se reakcija odvija prema sledećim jednačinama:



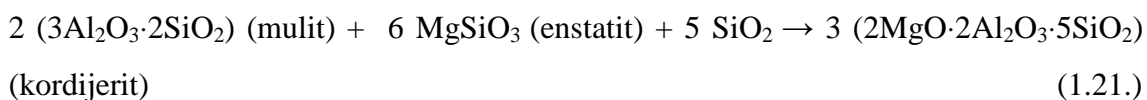
istovremeno se odigrava i reakcija:



Pavlov i saradnici [35,36] su izvršili termodinamičku analizu reakcija koje su pretpostavili da se dešavaju pri nastajanju kordijerita iz kaolinita i talka. Utvrdili su da je na temperaturama nižim od temperature formiranja mulita termodinamički povoljnije nastajanje spinela iz metakaolinita (nastalog razlaganjem kaolinita) a zatim nastajanje kordijerita u reakciji spinela i SiO_2 :



a na temperaturama iznad temperature početka formiranja mulita obrazovanje kordijerita iz mulita, metasilikata Mg(enstatit) i SiO_2 :



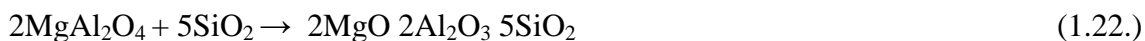
Jedna od najvećih prepreka pri formiranju kordijerita je činjenica da je brzina formiranja kordijerita dovoljno velika samo na temperaturama koje su bliske temperaturi topljenja kordijerita. Na nižim temperaturama zaostaju veće količine neproreagovanih reaktanata pa su istraživanja usmeravana na sniženje temperature formiranja i sinterovanja kordijerita dodatkom mineralizatora. Dodatak mineralizatora omogućava formiranje malih količina tečne faze koja ubrzava sinterovanje i intenzivira sintezu kordijerita [37].

Smeša rastvorenih soli magnezijuma i aluminijuma u kombinaciji sa tetraetilortosilikatom se pokazala kao odličan mineralizator za intenziviranje sinteze i sinterovanja kordijerita. ZnO i ZrO₂ su se takođe pokazali kao dobri mineralizatori sa pozitivnim uticajem na širenje intervala sinterovanja i termičku stabilnost kao i na mehanička svojstva materijala [38].

Snižavanje temperature sinteze i sinterovanja je isprobano i odgovarajućom pripremom polaznih sirovina u cilju dobijanja guste kordijeritne keramike bez upotrebe aditiva. Zahvaljujući velikoj čistoći i veoma malim česticama polaznih sirovina, kaolinit i Mg(OH)₂ istaložen amonijakom iz rastvora MgCl₂, sinterovanjem na 1350°C dobijena je kordijeritna keramika velike gustine, oko 98% teorijske gustine [39].

Sinteza kordijerita iz oksida MgO i Al₂O₃

Formiranje kordijerita iz oksida MgO i Al₂O₃ proučavali su Bereshnoi i saradnici [40]. Mehanohemijski aktiviranu smešu kvarca, glinice i MgO žarili su u intervalu temperatura 1200-1400°C tokom dva sata i utvrdili da u reakciji najpre nastaje spinel i u manjoj meri forsterit a da zatim na temperaturi iznad 1200°C reakcijom spinela i kvarca nastaje kordijerit:



Pored ovih faza se javlja i manja količina mulita i forsterita na znatno višim temperaturama.

Sniženje temperature sinterovanja je, kao i u slučaju sinteze kordijerita iz prirodnih sirovina, moguće dodatkom mineralizatora. Upotrebom bizmut-oksida Dupon i saradnici [41] su sinterovanjem na 1000°C u toku dvanaest časova dobili gustu kordijeritnu keramiku polazeći od oksida. Prvo se formira spinel koji reakcijom sa amorfnim SiO₂ gradi kordijerit.

Uticaj mehanohemijske aktivacije na mehanizam formiranja kordijerita iz spinela proučavala je Atanasovska-Jančetović [42] i pretpostavila sledeći mehanizam nastajanja kordijerita:

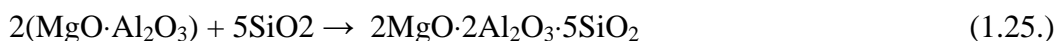
♣ nastajanje kristobalita



♣ nastajanje spinela iz oksida Mg i Al:



♣ nastajanje kordijerita iz spinela i kristobalita:



Pokazano je da mehanohemijska aktivacija polaznih prahova dovodi do sniženja temperature formiranja i sinterovanja kordijerita [43, 44].

Sinteza kordijerita sol-gel postupkom

Veoma uzan interval sinterovanja kordijerita onemogućava dobijanje guste kordijeritne keramike bez dodatka aditiva koji sa druge strane pogoršavaju željene karakteristike. Savremen pristup u cilju dobijanja guste kordijeritne keramike je sinteza aktivnijih kordijeritnih prahova submikronskih veličina čestica, velike specifične površine, velike unutrašnje energije a time i visoke sinterabilnosti. Jedna od metoda sinteze koja omogućava dobijanje ovakvih aktivnih prahova je sol-gel postupak. Reakcijama hidrolize i kondenzacije metalnih alkoksida dobijaju se gelovi hemijske homogenosti na atomskom nivou. Ovaj, tzv. alkoksidni sol-gel postupak se češće primenjuje u poredjenju sa koloidnim sol-gel postupkom koji uključuje koloidne disperzije oksida i kojim se postiže homogenost na nanometarskom nivou [35, 45-47].

Sinteza kordijerita reakcionim raspršivanjem

Janačković i saradnici [48, 49] su polazeći od silicijumove kiseline i nitrata aluminijuma i magnezijuma ultrazvučnim raspršivanjem dobili amorfne, sferne čestice kordijeritnog sastava srednje veličine oko 700nm. Utvrdili su da se kondenzacijom silicijumove kiseline u polaznom rastvoru formiraju razgranati Si-O-Si lanci koji obezbeđuju relativno homogenu raspodelu hidratizanih jona magnezijuma i

aluminijuma. Kristalizacija μ -kordijerita je postignuta na 900°C uz istovremenu kristalizaciju male količine spinela. Ovako sintetisani prahovi sa sfernim česticama submikronskih veličina znatno unapređuju proces sinterovanja u cilju dobijanja guste neporozne kordijeritne keramike.

Sinteza kordijerita kristalizacijom stakla kordijeritnog sastava

Mehanizam sinteze kordijerita kristalizacijom iz stakla kordijeritnog sastava uz dodatak nukleatora B_2O_3 i P_2O_5 su proučavali Watanabe i saradnici [50]. Utvrđeno je da se rast kristala kordijerita dešava od površine ka centru kristala kordijerita i da je najveća brzina rasta kristala pri temperaturi od 1248°C. Uticaj veličine čestica stakla na kinetiku kristalizacije stakla kordijeritnog sastava ispitivao je Donald sa saradnicima [51].

1.7. Keramički materijali na bazi kordijerita i silicijum-karbida

Keramika na bazi kordijerita se dobija različitim metodama sinteze polazeći od velikog broja različitih materijala [52-56]. Uprkos brojnim istraživanjima kordijeritna keramika se i dalje ispituje u smislu unapređenja metoda sinteze i materijala koji se koriste jer bitna svojstva kordijeritne keramike veoma zavise od sastava, prirode polaznih materijala, prisustva nečistoća kao i od metoda sinteze [39, 57-59]. Sekundarne kristalne faze mulit, korund, spinel, forsterit, kristobalit su često prisutne zajedno sa staklastom fazom i njihova kombinacija određuje svojstva kordijeritne keramike. Brojni autori su pokušali da sintetišu kordijeritnu keramiku sa određenom sekundarnom kristalnom fazom i sa određenim odnosom sekundarne kristalne faze prema kordijeritu u cilju kontrole mikrostrukture i optimizacije svojstava kordijeritne keramike [60].

Svojstva kordijeritne keramike koja joj omogućavaju veoma rasprostranjenu primenu u uslovima visokih temperatura su pre svega niska vrednost koeficijenta toplotnog širenja, odlična vatrostalnost i izuzetna otpornost na toplotne udare (termošok). Keramika na bazi kordijerita ima brojnu primenu, kao nosač katalizatora za kontrolu emisije izduvnih gasova u automobilima, vatrostalni materijal, elektrokeramika [61-72].

Niska cena proizvodnje u kombinaciji sa svojstvima bliskim svojstvima Al_2O_3 čine kordijerit konkurentnim Al_2O_3 za nosače integrisanih elektronskih kola [65,73]. Međutim, uzak interval sinterovanja kordijeritne keramike onemogućava dobijanje gustog materijala bez specijalne opreme i dodatka aditiva što negativno utiče na svojstva keramike [31]. Keramički materijali na bazi kordijerita se koriste tamo gde su presudna mala toplotna širenja i niska dielektrična permitivnost. U zavisnosti od sadržaja kordijerita keramika na bazi kordijerita se deli na tri grupe proizvoda [74]:

1. Keramike sa više od 70 mas. % kordijerita, koriste se do približno 1000°C zbog bliskog intervala sinterovanja i topljenja čistog kordijerita,
2. Keramike sa 40-70 mas. % kordijerita se koriste za izradu opreme za peći i mogu se koristiti do temperatura od približno 1350°C ,
3. Keramike sa 10-35 mas. % kordijerita, namenjene su za upotrebu do približno 1400°C .

Izvesna količina silicijum-karbida može se dodati radi poboljšanja fizičko-mehaničkih i vatrostalnih svojstava kordijerita. Visoka toplotna provodljivost silicijum-karbida smanjuje termička naprezanja unutar kordijeritnog keramičkog tela. Kordijerit ojačan silicijum karbidom nudi kombinaciju svojstava poželjnih za visokotemperatursku strukturnu primenu. Visoka čvrstoća i visok moduo elastičnosti ovih kompozita su direktna posledica prisustva silicijum-karbida [75,76]. Porozna silicijum-karbidna keramika privlači sve veću pažnju kao nosač katalizatora heterogenih katalitičkih reakcija. Silicijum-karbid poseduje superiorne mehanička i termička svojstva koja u kombinaciji sa hemijskom inertnošću uspešno prevazilaze probleme vezane za svojstva nosača i katalizatora na bazi komercijalnih oksida i ugljenika [77].

Visoka temperatura sinterovanja potrebna za pripremu silicijum-karbidne keramike ograničava njenu primenu. U cilju sniženja temperature proizvodnje porozne silicijum-karbidne keramike razvijene su različite sekundarnom fazom vezane silicijum-karbidne keramike. Polazeći od SiC, Al_2O_3 , MgO i grafita, visokotemperaturskom reakcijom u čvrstom stanju, u vazduhu, je uspešno sintetisana kordijeritom vezana silicijum karbidna keramika na 1350°C [78].

Porozna keramika na bazi silicijum-karbida i kordijerita je sintetisana reakcijom u čvrstom stanju korišćenjem gline, talka i Al_2O_3 i primenom grafita za regulisanje poroznosti. Čestice silicijum karbida su vezane kordijeritom koji je nastao reakcionim sinterovanjem na 1360°C . Pokazano je da grafit ima važan uticaj na poroznost i da ovako dobijena kompozitna keramika ima odličnu otpornost prema termošoku [79,80].

Uspešno je sintetisan porozni silicijum-karbidni kompozitni materijal polazeći od SiC, MgO i Al_2O_3 . Čestice SiC su povezane in-situ formiranim kordijeritom uz korišćenje grafita na temperaturi od 1350°C [81].

Silicijum-karbid/kordijeritni kompozitni material je dobijen polazeći od recikliranog industrijskog otpada [82]. Pokazano je da se kordijerit formira na 1300°C i da se dodatkom više od 30 mas. % kordijerita narušavaju sva ispitivana svojstva kompozitnog materijala usled formiranja staklaste faze reakcijom između SiO_2 (kao produkta oksidacije recikliranog silicijum-karbida) i kordijerita. Kompozitni material sa manje od 30 mas. % recikliranog kordijerita može se podjednako dobro upotrebiti umesto nerecikliranih silicijum-karbida i kordijerita pojedinačno.

Perham i saradnici su razvili metod za povezivanje (spajanje) (joining) silicijum-karbida koristeći kordijerit dobijen staklo-keramika procesiranjem [83]. Kordijerit dobijen ovim procesom ostaje amorfan i kvazi silicijum-karbid formirajući čvrstu vezu pri brzom zagrevanju. Naknadni termički tretman omogućava kristalizaciju višefaznog sloja između čestica silicijum karbida koji se karakteriše fazama različitih koeficijenata termičkog širenja. Kvašljivost kordijerita na silicijum-karbidu, koja je relevantna za proces povezivanja (spajanja) je veoma zavisna od procesne atmosfere. Kontrolom stepena kristaličnosti upravljali su razlikom u koeficijentima termičkog širenja i modula elastičnosti i uspeali da proizvedu keramiku sa čvrstoćom preko 500 MPa.

1.8. Zeoliti - molekulska sita

Zeoliti su kristalni hidratirani alumosilikati elemenata I i II grupe periodnog sistema elemenata: natrijuma, kalijuma, kalcijuma, magnezijuma i barijuma, opšte formule:



gde je:

M- katjon

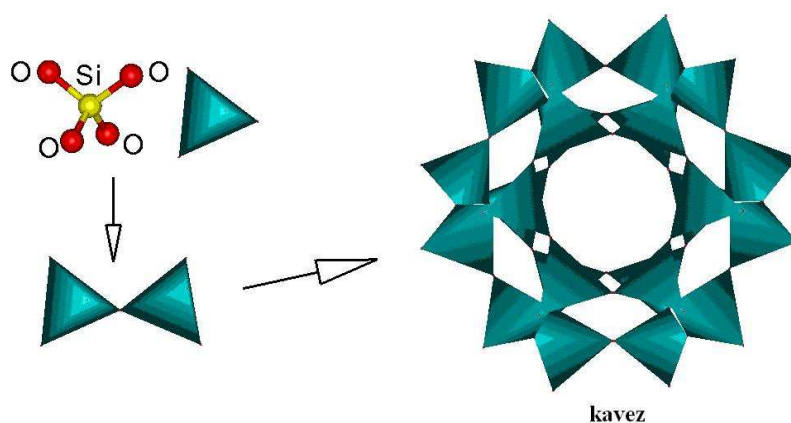
x,y- ukupan broj tetraedara po jediničnoj ćeliji

n- valentnost katjona

w- broj molekula H₂O po jediničnoj ćeliji

Odnos y/x obično ima vrednost 1-5, u slučaju zeolita sa visokim sadržajem SiO₂ taj odnos može biti 10-100.

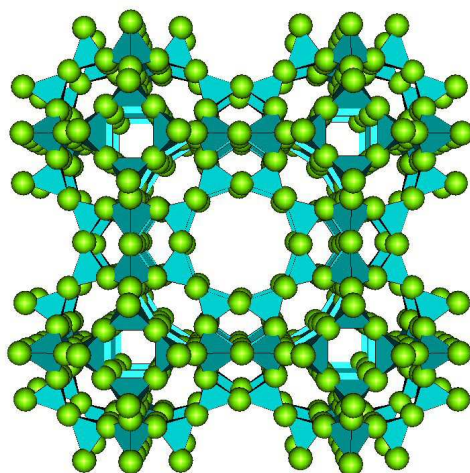
U prirodi je pronađeno oko 40 minerala zeolitskog tipa. Nastaju metamorfizmom bazičnih i intermedijarnih magmatskih stena. Pored prirodnih razvijeni su i sintetički zeoliti za specifičnu komercijalnu primenu ili kao rezultat ispitivanja u cilju boljeg razumevanja hemije zeolita. Prvi sintetički zeolit napravio je 1948. godine engleski naučnik Ričard Barer, do danas je sintetisano preko 150 različitih tipova zeolita [84]. Zeoliti su alumosilikati trodimenzionalnih struktura sa atomima silicijuma i aluminijuma u centru tetraedra na čijim su rogljevima atomi kiseonika, slika 1.5.



Slika 1.5. Struktura zeolita [17]

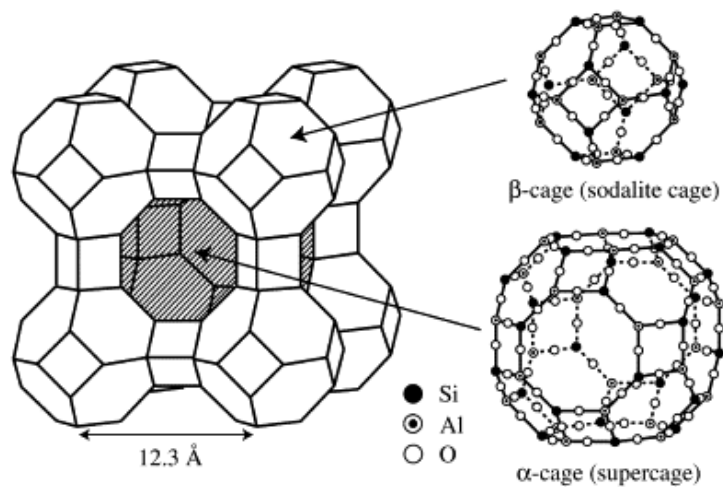
AlO_4 tetraedri nastaju zamenom Si sa Al u SiO_4 tetraedru pri čemu se pojavljuje višak negativnog naelektrisanja koje kompenzuju katjoni, uglavnom alkalnih metala, i koji predstavljaju pokretne jone u strukturi [85]. Struktura zeolita je takva da sadrži molekule vode i izmenjive katjone u kanalima i kavezima strukture. Voda i katjoni su lako pokretni kroz kristal zeolita što omogućava jonsku izmenu. Jonska izmena se npr. koristi u omekšavanju vode tako što Na^+ joni mogu biti zamenjeni jonima Ca^{2+} . Joni teških metala Cd^{2+} , Hg^{2+} kao i joni Ag^+ mogu biti zamenjeni na isti način. Zeoliti imaju reverzibilna dehidrataciona svojstva. Zagrevanjem zeolita oslobađa se adsorbovana voda bez deformacije dehidratirane strukture. Posle dehidratacije šupljine i kanali se mogu ponovo popuniti molekulima vode.

Natrijumova forma zeolita A, Na-LTA, je najjednostavniji sintetički zeolit sa strukturom LTA (Linde type A) i njegova struktura je predstavljena na slici 1.6.



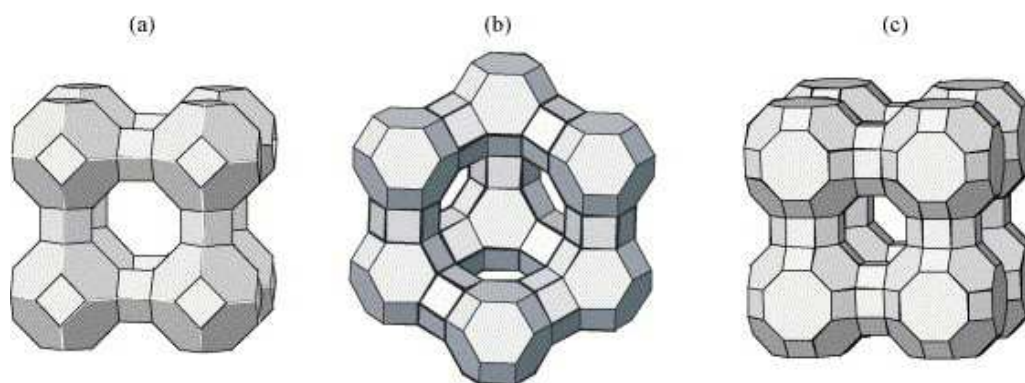
Slika 1.6. Struktura zeolita LTA [17]

Zeolit Na-A ima kubnu strukturu u kojoj je osnovna izgrađivačka jedinica oktaedar koji ima šest kvadratnih i osam šestougaoih strana. Struktura uključuje veliki kavez, α cage, prečnika 11.4 \AA i mali kavez, β cage, prečnika 6.6 \AA , sa porama veličine 4.1 \AA . Kod zeolita tipa A, oktaedri se spajaju preko kvadratnih strana pri čemu nastaje dvostruki četvoročlani kiseonični prsten, slika 1.7.



Slika 1.7. Šematski prikaz mrežne strukture zeolita A [17]

Pored zeolita tipa A, X i Y sintetisan je veliki broj varijanti ovih tipova [86-88]. Ovi tipovi zeolita pored različite strukture imaju i različit odnos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Poznato je preko 130 različitih mrežnih struktura. Na slici 1.8. predstavljeni su neki tipovi mrežnih struktura.



Slika 1.8. Strukture nekih tipova zeolita a) tip A b) tip X, Y c) tip Rho [17]

Mrežasta struktura zeolita sadrži šupljine i kanale odgovarajućih veličina koje omogućavaju selektivno propuštanje malih molekula. Svaki tip zeolita ima specifične uniformne pore, npr. 3.5-4.5Å za zeolit LTA, 6.0-8.0Å za zeolit X, Y tipa.

Zbog uniformnosti veličine pora zeoliti su bolja molekulska sita nego neki drugi adsorbensi: aktivni ugalj, aktiviran Al_2O_3 , silika gel koji poseduju pore različitih veličina [89].

Svojstva koja zeolitima omogućavaju brojne primene su:

- visok stepen hidratacije
- mala gustina i velika zapremina šupljina dehidratisanih zeolita
- stabilnost kristalne strukture
- uniformna veličina šupljina i kanala
- svojstvo izmene jona
- velika specifična površina
- sposobnost adsorpcije gasova i pare
- katalitička svojstva

Sintetički zeoliti služe kao sušaći, za separaciju i koncentrovanje gasova, kao katalizatori i nosioci katalizatora u hemijskim reakcijama, jonski izmenjivači, hidrofobni materijali u poljoprivredi kao nosioci mikro elemenata, zamena polifosfata u deterđentima i dr. [90]. Zahvaljujući poroznoj strukturi zeoliti se koriste u brojnim oblastima sa globalnim tržištem od nekoliko miliona tona godišnje [91]. Najširu primenu nalaze u petrohemijskom krekovanju, jonskoj izmeni (procesu omekšavanja i prečišćavanja vode), u separaciji, uklanjanju gasova i rastvarača. Treba spomenuti i primene u poljoprivredi, stočarstvu i građevinarstvu. Struktura prirodnih zeolita ima povećanu otpornost prema kiseloj sredini zbog čega se prirodni zeoliti koriste u poljoprivrednoj industriji, industriji papira, cementa i vatrostalnog materijala.

Povećan interes za sintezu zeolita iz jeftinih sirovina danas uslovljava razvoj različitih studija njihove koverzije u zeolitske materijale. Povećanje svesti o ekološkom okruženju posebno u smislu kvaliteta vode za piće i uklanjanja polutanata iz industrijskog, poljoprivrednog i gradskog otpada je glavni razlog za potragom novih materijala na bazi zeolita [90,92-95].

Povećano interesovanje za primenu zeolita u poslednjih 50 godina je motivisano istraživanjima vezanim za njihovu termičku stabilnost i termički indukovane fazne transformacije [96]. Termičko ponašanje zeolita tokom zagrevanja se može pratiti kroz tri stupnja. Prva dva stupnja odgovaraju procesima dehidracije praćenim reorganizacijom vanmrežnih katjona i zaostalih molekula vode. Poslednji stupanj počinje posle dehidracije i produženog zagrevanja (na višim temperaturama) i odgovara ireverzibilnim topografskim promenama polazne zeolitske mreže usled kidanja T-O-T mostova (T=Si, Al) [97]. Kidanje T-O-T veza često uzrokuje kolaps zeolitske strukture uz istovremeno formiranje amornog intermedijernog proizvoda mada postoje primeri direktne topotaktičke transformacije u stabilniju strukturu [98,99]. Polazna LTA matrica se transformiše topografski u novu mrežu koja zadržava isti stepen uređenosti T katjona. Mehanizam faznih transformacija zavisi od vrste vanmrežnog katjona i strukturnog tipa zeolita. Zahvaljujući otvorenoj strukturi, zeolitski prekursori lako menjaju sastav jonskom izmenom. Time se postiže promena sastava na atomskom nivou i moguće je uvesti katjon potreban za formiranje određenih keramičkih faza koje se formiraju posle niza rekristalizacija. Ovaj način sinteze omogućava aranžman T katjona termički indukovane faze koji se ne može postići drugim metodama.

Ovako dobijene keramičke faze pokazale su bolje osobine od istih sintetisanih klasičnim postupkom: postignuta je homogenost na atomskom nivou, čestice su uniformnih veličina, temperature sinteze su niže i dobijaju se materijali većih gustina [96,100].

1.9. Termostabilnost

Termostabilnost materijala predstavlja otpornost materijala prema naglim promenama temperature odnosno prema termošoku. Ovo svojstvo materijala zavisi od njihovog hemijskog sastava, fizičko - mehaničkih svojstava, uslova zagrevanja i hlađenja. Termostabilnost se najčešće određuje metodama hlađenja vodom, vazduhom ili uljem. Otpornost materijala prema termošoku meri se brojem ciklusa koje materijal može da izdrži kada je podvrgnut naglim promenama temperatura a da ne dođe do razaranja više od 50 % od početne površine uzorka.

Vatrostalni materijali se koriste za ugradnju u ozide agregata koji su pri radu izloženi stalnim i iznenadnim promenama temperatura manjeg ili većeg intenziteta, često praćenim dejstvom dodatnih opterećenja. Zbog toga je prilikom odabira i definisanja sastava vatrostalnih materijala veoma važno poznavanje njegovog ponašanja prilikom ispitivanja termostabilnosti kao i stepen oštećenja nastalih usled termičkih naprezanja [101-107].

Generalno, naprezanja u materijalu mogu biti posledica:

- anizotropije toplotnog širenja u jednofaznim materijalima
- razlike toplotnog širenja u višekomponentnim materijalima
- faznih transformacija i pratećih zapreminskih promena u jednofaznim ili višefaznim materijalima

Neravnomerno hlađenje ili zagrevanje keramičkih materijala prilikom termošoka uslovljava razlike u širenju odnosno skupljanju na različitim delovima keramičkog tela što dovodi do pojave unutrašnjih naprezanja. Posledice nastalih naprezanja su nukleacija i/ili rast prskotina, gubitak čvrstoće i pucanje keramičkog materijala odnosno sveukupna degradacija materijala. Među materijalima različitog koeficijenta termičkog širenja najbolju termostabilnost imaju materijali sa najmanjim koeficijentom termičkog širenja.

Ponašanje vatrostalnih materijala pri naglim promenama temperatura može se posmatrati sa aspekta otpornosti na oštećenje pri termošoku ili termičkog naprezanja usled stvaranja prskotine [108-115].

Posmatrajući razvoj metoda ispitivanja termostabilnosti vatrostalnih materijala razlikuju se tri perioda: pre Nakajama (Nakayama), Nakajama i post Nakajama period. Predložena podela metoda ispitivanja na periode proizašla je iz literature i posledica je izuzetnog doprinosa japanskog naučnika Nakajame ispitivanju termostabilnosti vatrostalnih materijala [116,117].

Ispitivanja termostabilnosti u "pre Nakajama periodu" podrazumevala su korišćenje tradicionalnog mehaničkog pristupa-merenje kritičnog nivoa naprezanja potrebnog da izazove oštećenje uzorka određene geometrije. Kao uzorci najčešće su se koristile kvadratne šipke, pravougaone prizme ili cilindri. Metode ispitivanja se nisu bavile merenjem stepena oštećenja vatrostalnog materijala, već samo merenjem čvrstoće, što znači da parametri oštećenja koji definišu stvaranje, širenje ili rast prskotina prilikom testiranja nisu ni mereni.

Za ispitivanje termostabilnosti u ovoj doktorskoj disertaciji korišćena je metoda iz "pre Nakajama perioda"- ispitivanje termostabilnosti cilindra (SRPS B.D8. 319) čiji ćemo opis ovde dati. Ostale metode ispitivanja termostabilnost koje su karakteristične za ovaj period mogu se pronaći u literaturi [116-123].

Cilindrični uzorak se smešta u peć, zagreva na 950°C u trajanju od 40 minuta, zatim se vadi iz peći i potapa u vodu sobne temperature gde se zadržava 3 minuta posle čega se suši na vazduhu 3 minuta i ponovo stavlja u peć. Ciklično hlađenje i zagrevanje se ponavlja sve dok se čeona površina ne raspadne do 50 % u odnosu na prvobitnu površinu. Broj ciklusa koje uzorak može da izdrži je pokazatelj termostabilnosti materijala. Broj ciklusa posle kog se ispitivanje prekida je zadat za različite materijale. Pored toga, za pojedine vrste opeka (magnezitne i hrom-magnezitne) hlađenje se razlikuje od predloženog i izvodi se na vazduhu zbog mogućnosti hidratacije materijala.

U Nakajama periodu doprinos ispitivanju termostabilnosti bi se mogao podeliti u nekoliko pravaca. Prvo, Nakajama je razvio konfiguraciju uzoraka za ispitivanje sa specijalnom geometrijom prskotine. Drugo, on je autor i konstruktor opreme za ispitivanje koja je bila dovoljno osetljiva da omogući praćenje samo jedne prskotine u uzorku. Preko dobijenog dijagrama opterećenje-položaj prskotine bio je u mogućnosti da integrali površinu ispod krive na dijagramu.

Nakajama je prvi uveo koncept i izraz "rad loma" (work of fracture) sa ciljem da se odredi površinska energija loma [102,110,114,116,125]:

$$\text{Rad loma} = \frac{Pdu}{2A} \quad (1.27.)$$

gde je:

P-primenjeno maksimalno opterećenje

u-površinska energija loma

2A-uključeno zbog toga što proces loma stvara dve nove površine.

Na ovaj način bilo je moguće povezati mehaniku loma sa Hasselmanovim parametrima termošoka [102,114]. Istraživanja usmerena na predviđanje ponašanja materijala na osnovu termomehaničkih svojstava materijala su doprinela razvoju parametara otpornosti vatrostalnih materijala na termošok.

U post Nakajama periodu, usled povećanog interesovanja za primenu tehnike merenja loma, ispitivane su mogućnost intenzivne primene rezultata na projektovanje mikrostrukture vatrostalnih materijala. Razvijene su druge metode ispitivanja vatrostalnih materijala koje uključuju parametre kao što je intenzitet naprežanja, K_I , [116,117]:

$$K_I = \sigma Y C^{1/2} \quad (1.28.)$$

gde je:

σ -čvrstoća,

C- veličina prskotine

Y-geometrijski faktor pri lomu.

Kada se postignu kritični uslovi, odnosno kada prskotina dostigne kritičnu veličinu, jednačina (1.28.) postaje:

$$K_{IC} = \sigma_f Y C_c^{1/2} \quad (1.29.)$$

gde je:

K_{IC} - žilavost loma;

σ_f -čvrstoća loma;

C_c - kritična veličina prskotine.

Intenzitet naprežanja ima direktnu zavisnost sa rastom prskotine pošto lom predstavlja rast prskotine do kritične veličine. Evidentno je da intenzitet naprežanja i

veličina prskotine moraju biti zastupljeni u svim radovima koji se odnose na oblast loma vatrostralnog materijala.

Vatrostalni materijali nisu otporni na iniciranje prskotina, ali se u pojedinim vrstama materijala javlja otpor rastu prskotina ili njihovom širenju. Poznato je da je praćenje rasta prskotine u mikrostrukтури vatrostralnog materijala složenije od iniciranja prskotine.

Koncept otpornosti rastu prskotine, parametar R, sa povećanjem dužine prskotine, ΔC , je obrađivan kroz mnoge radove. Potvrđeno je da se parametar R menja sa dužinom prskotine u mnogim slučajevima. Ova pojava je nazvana R-kriva i predstavlja grafički prikaz promene otpornosti rastu prskotine u funkciji veličine prskotine.

Smanjenje čvrstoće keramičkih materijala usled termošoka predstavlja jedan od faktora koji ograničavaju upotrebu i primenu ovih materijala pri visokim temperaturama. Vrlo značajan doprinos razumevanju i analizi termošoka dao je Hasselman, koji se bavio razmatranjima iz oblasti mehanike loma, naročito energetskim aspektima analize. Osnovne postavke su bazirane na pretpostavci da je žilavost materijala njegova konstanta i da ovaj parametar diktira pojavu i rast prskotine. Takođe, postoje istraživanja u industriji vatrostralnih materijala, iz oblasti mehanike loma, koja uvode pojam stabilnosti prskotine tokom izvođenja ispitivanja, kao i pojam rad loma, γ_{WOF} , koji služi za karakterizaciju prskotine. Ova grupa autora uspela je da taj pojam uvrsti u drugi parametar otpornosti na oštećenja, R'''' , i da preko njega ukaže da je smanjenje čvrstoće proporcionalno odnosu γ_{WOF}/γ_i , gde je sa γ_i označena energija potrebna za iniciranje rasta prskotine. Ukoliko je odnos γ_{WOF}/γ_i veći, može se očekivati manji pad čvrstoće koji se uobičajeno registruje kao posledica termošoka, odnosno naglog hlađenja do iznad temperaturske razlike potrebne da izazove smanjenje čvrstoće, ΔT_c . [116].

Ponašanje koje se opisuje R-krivom je posledica najčešćeg ponašanja na vrhu prskotine kod keramičkih materijala, u oblasti oko vrha prskotine u kojoj dolazi do transformacionog ojačavanja, mikro ojačavanja, razvoja ligamenata koji nastaju kao posledica postojanja vlakana u materijalu, premošćavanja ili drugih procesa koji mogu da prenesu nastalo opterećenje u materijalu, a iza vrha prskotine. Ponašanje materijala koje se opisuje postojanjem R - krivih se zapaža kod većine keramičkih i vatrostralnih materijala i zahteva daleko bolje objašnjenje nego što je stabilnost prskotine prilikom ispitivanja iz oblasti mehanike loma.

1.9.1. Parametri otpornosti na termošok

Klasičnu teoriju otpornosti krutih keramičkih materijala prema termošoku je razvio Hasselman [108,126-130]. Ova teorija uvodi dve grupe parametara koji predviđaju ponašanje keramičkog materijala pri termošoku. Prva grupa parametara, R i R' , predstavlja parametre otpornosti materijala na lom koji su bazirani na onim svojstvima materijala koji imaju uticaja na stvaranje prskotina usled termičkog napreznja. Drugu grupu parametara, R'' i R''' , predstavljaju parametri otpornosti na oštećenje koji su bazirani na svojstvima koja utiču na brzinu rasta prskotine i širenje prskotina tokom termošoka [131,132].

Savremen pristup predviđanja termostabilnosti vatrostalnih materijala zasniva se na svojstvima materijala i/ili prenosu toplote, dok se kao rezultat javlja temperaturna razlika. Upotreba parametara otpornosti na lom i oštećenje je zamišljena kao sumiranje iskustava u proučavanju ponašanja materijala u uslovima naglih promena temperature. Naime, na osnovu termomehaničkih svojstava materijala pokušano je da se predvidi ponašanje materijala [116.]. Parametri otpornosti na termošok koji izražavaju sposobnost materijala da izdrži termička napreznja definisani su preko mehaničkih i fizičkih svojstava, čime se određuje vek trajanja ispitivanog materijala [133,134].

Prvi parametar otpornosti na lom, R , se odnosi na slučajevne trenutne promene temperature na površini, stacionarne raspodele temperature u uzorku i/ili na slučajevne kod kojih koeficijent prenosa toplote teži nuli. Na taj način prvi parametar se odnosi na lom u idealnim uslovima. Zbog toga je parametar R najbliži slučajevima kada do destrukcije materijala dolazi usled uticaja spoljne sile. Preciznije, parametar R pokazuje maksimalno dozvoljen porast ili pad temperature u materijalu tokom beskonačno brzog zagrevanja ili hlađenja.

Drugi parametar otpornosti na lom, R' , se koristi pri uslovima sporog prenosa toplote i relativno niskih vrednosti Biotovog broja, B_i :

$$B_i = a h/k \quad (1.30.)$$

gde je :

a -karakteristična dužina,

k -termička konduktivnost,

h-koeficijent prenosa toplote.

Oba parametra opisuju relativnu otpornost materijala ka stvaranju prskotine. Veće vrednosti parametara R i R' pokazuju veću otpornost materijala na početak stvaranja loma tokom termošoka i tokom stacionarnog prenosa toplote niz strmi temperaturski gradijent.

Za definisanje parametara otpornosti na lom najčešće se koriste izrazi (1.31.) i (1.32.) [135-139]:

$$R = \sigma \frac{(1-\nu)}{E\alpha} = \Delta T_c \quad (1.31.)$$

$$R' = k R \quad (1.32.)$$

gde je:

E-Jungov modul elastičnosti;

α -koeficijent termičkog širenja materijala;

σ -čvrstoća

ν -Poissonov odnos.

Drugi parametar otpornosti na oštećenje, R'''' , opisuje relativnu otpornost kinetičkom rastu već stvorene prskotine dok prvi parametar otpornosti na oštećenje, R'''' , predstavlja pojednostavljeni oblik parametra R'''' dobijen eliminacijom energije loma iz izraza za R'''' ,

$$R'''' = \frac{E}{\sigma^2(1-\nu)} \quad (1.33.)$$

$$R'''' = \gamma R'''' \quad (1.34.)$$

gde je:

γ -efektivna energija loma;

Pretpostavlja se da tokom termošoka ne dolazi do značajne promene koeficijenta termičkog širenja materijala [114]. Parametar koji se odnosi na rast prskotine, R'''' , predstavlja porast ukupne dužine prskotine koji uzorak može da izdrži bez pucanja i pokazuje otpornost prema katastrofalnom širenju prskotine pri kritičnoj razlici temperature [137,139].

Parametri R'' i R'''' su primenljivi u slučajevima gde lom usled termičkih naprezanja ne može biti izbegnut uz glavni zahtev da se minimizira obiman rast prskotine. Prskotina raste sve dok je elastična energija oslobođena iz polja naprezanja oko prskotine veća od površinske energije loma [133].

Na osnovu parametara otpornosti jasno je da se otpornost na termošok može poboljšati većom zateznom čvrstoćom, čvrstoćom loma ili Jungovim modulom i manjim koeficijentom termičkog širenja [139].

1.9.2. Definisavanje termostabilnosti preko vrednosti temperaturske razlike

Procena termostabilnosti na bazi termomehaničkih svojstava je ilustrovana upotrebom parametara na lom i oštećenje. Navedene jednačine ne uzimaju u obzir prenos toplote koji takođe ima uticaj na ponašanje materijala. Ovaj nedostatak se jednim delom prevazilazi upotrebom nekih od izraza za temperatursku razliku. U nastavku će biti predstavljeni izrazi koji se u literaturi najčešće sreću. U okviru izraza za temperatursku razliku, prenos toplote je najčešće opisan preko Biotovog broja ili koeficijenta prenosa toplote.

Vrednovanje materijala prema njihovoj otpornosti na nagle promene temperature bazirano je na primećenju kritičnoj temperaturskoj razlici, ΔT_c , potrebnoj da prouzrokuje znatno smanjenje čvrstoće uzorka tokom zagrevanja ili hlađenja. Ovako definisana ΔT_c zavisi i od uslova prenosa toplote a ne samo od svojstava materijala. Takođe, razne analize pokazuju da i dimenzije uzorka imaju uticaj na izmerene vrednosti ΔT_c .

Značaj veličine uzorka i uslova prenosa toplote može se ilustrovati korišćenjem opšte jednačine termičkog naprezanja izazvanog hlađenjem ili zagrevanjem [116]:

$$\sigma = E \alpha \Delta T_c B_i \quad (1.35.)$$

gde je:

σ -indukovano naprezanje,

α -koeficijent linearnog termičkog širenja,

E-Jungov modul elastičnosti,

ΔT_c - kritična vrednost temperaturske razlike,

B_i -Biotov broj (funkcija je karakteristične dužine).

Karakteristična dužina, a , kao funkcija geometrije uzorka, takođe može biti od značaja pri merenjima kritičnih vrednosti temperaturske razlike. Najčešće se pretpostavlja da se kritična vrednost temperaturske razlike postiže kada se termičko naprezanje, σ , prouzrokovano temperaturskim gradijentom izjednači ili premaši vrednost čvrstoće materijala, σ_f .

Kritične vrednosti temperaturske razlike se mogu definisati i preko relevantnih termomehaničkih svojstava uzoraka, prema izrazu [140]:

$$\Delta T_c = \left[\frac{\sigma (1 - \nu)}{E \alpha} \right] \left[\left(\frac{k_1 \rho_1 c_1}{k_2 \rho_2 c_2} \right)^{1/2} + 1 \right] \quad (1.36.)$$

gde su indeksom 1 označena svojstva ispitivanog materijala a indeksom 2 svojstva fluida u kome se vrši hlađenje uzorka.

Temperaturska razlika koja predstavlja osetljivost vatrostalnog materijala na termošok se može prikazati i jednačinom [108]:

$$\Delta T = \left(\frac{\sigma k}{E \alpha} \right) \left(\frac{a}{h} \right) \quad (1.37.)$$

gde je :

k-termička konduktivnost

h-površinski koeficijent prenosa toplote.

Ukoliko se razmatra prenos toplote u uslovima rasta dugih prskotina tada se obično koristi izraz koji je predložio Hasselman [141]:

$$\Delta T = \left(\frac{k}{\alpha} \right) \left(\frac{\gamma}{E} \right)^{1/2} \left(\frac{a}{h} \right) \quad (1.38.)$$

Osetljivosti vatrostalnog materijala prema termošoku se može izraziti preko maksimalne razlike temperatura kojoj je moguće izložiti materijal a da ne dođe do pojave oštećenja. Jednačina koja se koristi za definisanje maksimalne razlike temperatura koju materijal izdržava obično se koristi u obliku jednačine [113]:

$$\Delta T_{\max} = \left[1,451 \frac{\sigma(1-\nu)}{E \alpha} \right] \left[1 + 6,82 \left(\frac{k}{h d} \right) \right] \quad (1.39.)$$

gde je

σ -čvrstoća;

ν -Poissonov odnos;

γ -efektivna energija loma;

α -koeficijent linearnog termičkog širenja;

E-Jungov modul elastičnosti;

k-konduktivnost,

d-karakteristična dimenzija uzorka

h-koeficijent prenosa toplote (najčešće zbirni).

- 1) Handbook of Ceramic Hard Materials, edited by Ralf Riedel, vol I, WILEY-VCH, 2000
- 2) L. L. Snead, T. Nozawa, Y.Katoh, T.-S. Byun, S. Kondo, D. A. Petti, „Handbook of SiC properties for fuel performance modeling“ (revijalni rad), J. of Nuclear Materials, 371(2007)329
- 3) D.W. Richerson, Modern ceramic engineering, Marcel Dekker Inc., New York, 1992.
- 4) Ceramic materials – Processes, Properties and Applications, urednici P. Boch i J.- C. Niepce, ISTE Ltd, London, 2007.g.
- 5) M. Rühle, A.G. Evans, High toughness ceramics and ceramic composites, Progress in Materials Science, Vol 33, Issue 2, 1989, p 85–167
- 6) G. A Gogotsi, Fracture toughness of ceramics and ceramic composites, Ceramics International, Vol 29, Issue 7, 2003, p 777–784
- 7) A. G. Evans, Perspective on the Development of High-Toughness Ceramics, Journal of the American Ceramic Society, Vol 73, Issue 2, 1990, p187–206
- 8) J. D. Kuntz, Guo-Dong Zhan and Amiya K. Mukherjee, Nanocrystalline- Matrix Ceramic Composites for Improved Fracture Toughness, MRS Bulletin / Vol 29 / Issue 01, 2004, pp 22-27
- 9) S. Dutta, Fracture toughness and reliability in high-temperature structural ceramics and composites: Prospects and challenges for the 21st Century, Bull. Mater. Sci., Vol. 24, No. 2, 2001, p. 117–120
- 10) H. D. Clyne, T. W., An Introduction to Composite Materials, Cambridge University Press, 1996
- 11) Andrew C. Marshall, Composites Basics, 7th ed. Marshall Consulting Publishing, 2005
- 12) Deborah D. L. Chung, Composite Materials: Functional Materials for Modern Technologies, Springer, 2003
- 13) Kelly, A. (Ed), Concise Encyclopaedia of Composite Materials, Pergamon Press, 1994

- 14) F. L. Matthews, Rees D. Rawlings, Composite Materials: Engineering and Science, Woodhead Publishing, 1999
- 15) Cotton, F. A., Wilkinson, G., Advanced Inorganic Chemistry, Interscience Publishers, New York, 1972
- 16) Yoon-Soo Park, SiC Materials and Devices, London : Academic Press, 1998
- 17) <http://en.wikipedia.org>
- 18) H. Moissan, Compt. Rend. Akad. Sci. 1905, 140, 405
- 19) G.G.Gnesin, Bezoksidni keramički materijali, Veselin Maslesa, IP OINS Sarajevo, 1990.
- 20) K. A. Schwetz, Silicon carbide based hard materials, in Handbook of ceramic hard materials, Ed.R. Riedel, Wiley-VCH, 2000. god
- 21) N. L. Hecht, D. E. McCullum and G. A. Graves, Ceram. Eng. Sci. Proc., 9 (1988) 1313-1332
- 22) K. Suzuki and M. Sasaki. Fundamental Structural Ceramics. Edited by S. Somiya and R. C. Bradt, Terra Scientific Publishing Company, Tokyo, Japan, 1987, 75-87
- 23) M. Omori and H. Takei, J. Am. Ceram. Soc., 65,1982, c-92
- 24) M. A. Mulla and V. D. Krstic, Am. Ceram. Soc. Bull., 70 ,1991, 439-443
- 25) D. P. Thompson, The use of MgO as a densification aid for SiC, J .Eur. Ceram. Soc. 19, 1999, 2823-2831
- 26) K. Negita, J. Mater. Sci. Lett., 4,1985, 755-758
- 27) L. S. Siegl and H.-J. Kleebe, J. Am. Ceram. Soc., 76, 1993, 773-776
- 28) Tatjana Volkov-Husović, Vatrostalni materijali: svojstva i primena, Savez inženjera metalurgije Srbije, 2007.
- 29) P. Grosjean, Cordierite Ceramics, Interceram, 42, 1993,11–15
- 30) B. H. Mussler, M. W. Shafer, "Preparation and properties of mullite-cordierite composite" Ceram. Bul. ,63, 1984, 705-710
- 31) N. S. Nikolić, S. M. Radić, A. M. Maričić, M. M. Ristić, Kordijeritna keramika, SANU i Tehnički Fakultet Čačak, Beograd, 2001.
- 32) <http://serc.carleton.edu>
- 33) M. Nakahara, Y. Kondo and K. Hamano, Effect of Talc Grain Size on Microstructure of Cordierite Ceramics, J. Ceram. Soc. Jpn., 103, 1995, 1051–56

- 34) P. P. Budnikov, V. G. Avetikov "K Mehanizme Obrazovanya Kordierita i ego Ustoichivosti, Dok. Ak. Nauk. SSSR, 81, 1951, 883
- 35) Đ. Janačković, Keramički materijali u sistemu MgO-Al₂O₃-SiO₂, I deo, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko- metalurški fakultet, 2004.
- 36) V. F. Pavlov, Z. O. Nemchenok, V. S. Mitrokhin, "Sintez kordierita iz niskotemperaturnyh mass na osnove magniisoderzhashchikh materialov" Steklo i keramika , 11, 1980, 21-22
- 37) S. M. Naga, E.H. Sallam and D.M. Ibrahim, "Effect of Mineralizers on the Production of Dense Cordierite Bodies," Interceram, 4, 1994, 243–45
- 38) Lj. Kostić-Gvozdinović, T. Janačković, M. Tecilazić- Stevanović, Đ. Janačković, " Effect of ZnO as Additive on the Sintering and Synthesis of Cordierite-Mullite Ceramics" pp 2431-2435 in Euro-ceramics II, vol III: Electroceramics and Ceramics for Special Applications, Ed. by G. Ziegler and H. Hausner. Deutsche Keramische Gasellschaft e.V. Cologne, 1993.
- 39) K. Sumi , Y. Kobayashi, E. Kato, "Synthesis and Sintering od Cordierite from Ultrafine Particles of Magnesium Hydroxide and Kaolinite" J. Am. Ceram. Soc., 81, 1998, 1029
- 40) A. S. Bereznoi, N. S. Karaykin "Obrazovanie kordierita pri reakcijah v tvrdoj faze" Dokl. Ak. Nauk. SSSR, 1950, 423
- 41) R. W. Dupon, R. L. McConville, D. J. Musolf, Preparation of Cordierite below 1000°C via Bismuth Oxide Flux, J. Am. Ceram. Soc., 73, 1990, 335-339
- 42) M. K. Atanasovska-Jančetović, Fizičko-hemijski procesi formiranja i evolucije mikrostrukture u procesu dobijanja kordijerit, Doktorska disertacija, TMF, Beograd, 1993.
- 43) R. Novaković, B. Radnović, Z. Stojiljković, Property-Composition Interconnections in MgO-Al₂O₃-SiO₂ System, Interceram, 35, 1986, 53-54
- 44) N. Đorđević, P. Jovanović, Mehano-hemijska aktivacija sistema kordijerita, Hemijska industrija, 61(5a), 2007, 307-312
- 45) R. Petrović, Đ. Janačković, B. Božović " Densification and Crystallization Behavior of Colloidal Cordierite-Type gels", J. Serb. Chem. Soc., 66, 2001, 335-343
- 46) A. M. Menchi and A.N. Scian, "Mechanism of Cordierite Formation Obtained by the Sol–Gel Technique," Mater. Lett., 59, 2005, 2664–67

- 47) A. M. Kazakos, S. Komarneni and R. Roy, "Sol–Gel Processing of Cordierite: Effect of Seeding and Optimization of Heat Treatment," *J. Mater. Res.*, 5 [5], 1990,1095–103
- 48) Đ. Janačković, V. Jokanović, Lj. Kostić-Gvozdrenović, Formation Mechanism, Morphology and Synthesis of α -Al₂O₃ , Mullite and Cordierite Particles Obtained by the Ultrasonic Spray Pyrolysis, *Mater. Sci. Forum*, 241, 1996, 215-222
- 49) Đ. Janačković, V. Jokanović, Lj. Kostić-Gvozdrenović "Synthesis and Formation Mechanism of Submicrometre Spherical Cordierite Powders by Ultrasonic Spray Pyrolysis", *J. Mater.Sci.* 32, 1997,163-168
- 50) K. Watanabe, E. A.Geis, M. W. Shafer, The Crystallization Mechanism of High-Cordierite Glass, *J. Mater. Sci*, 20, 1985, 508-515
- 51) I. W. Donald, The Crystallization Kinetics of Glass Based on the Cordierite Composition Studied by the DTA and DSC, *J. Mater. Sci.*, 30, 1995, 904-915
- 52) Bloor, E. C., *Ceramics a Symposium*, ed. A. T. Green and G. H. Stewart., the British Ceramic Society, Stoke-on-Trent, 1953, pp. 253–257
- 53) Kleiner, R. N. and Buljan, S. T., Silicates for thermal shock resistant applications. In *Refractory Materials, Vol. 6, Phase Diagrams*, ed. A. M. Apler. Academic Press, New York, San Francisco, and London, 1978, pp. 313–321
- 54) M.A. Camerucci, G. Urretavizcaya and A.L. Cavalieri, "Sintering of Cordierite-Based Materials," *Ceram. Int.*, 29, 2003, 159–68
- 55) S. Naga, A. El-Maghraby, A. Al-Wassil and N.H. Al-Otiabi, "Production of Cordierite Bodies from Saudi Raw Materials," *Ind. Ceram.*, 21, 2001,1–4
- 56) A. Yamuna, R. Johnson, Y.R. Mahajan and M. Lalithambika, "Kaolin-Based Cordierite for Pollution Control," *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24, 2004, 65–73
- 57) Nandi, A. K., Thermal expansion behavior of boron-doped cordierite glass-ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 82(3), 1999, 789–790.
- 58) Marghussian, V. K. and Geramian, M. J., Fabrication of cordierite glass-ceramics by slip casting of glass powders. *Br. Cer. Trans.*, 98(3), 1999, 133–140.
- 59) Ting, Ch-J., Hsi, Ch-Sh. and Lu, H.-Y., Ruthenia-based resistors and cordierite-glass substrates in low-temperature co-fired ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83(12), 2000, 2945–2953.

- 60) D.U. Tulyaganova, M. E. Tukhtaeva, J. I. Escalanteb, M. J. Ribeiroc, J. A. Labrincha, Processing of cordierite based ceramics from alkaline-earthaluminosilicate glass, kaolin, alumina and magnesite, *Journal of the European Ceramic Society* 22, 2002, 1775–1782
- 61) Yalamac E., Akkurt S. *Ceram. Int.* 32, 2006, p. 825
- 62) Camerucci M. A., Urretavizcaya G., Castro M. S., Cavalieri A. L., *J. Eur. Ceram. Soc.* 21, 2001, p. 2917
- 63) Costa-Oliveira F. A., Cruz-Fernandes, J. *Ceram. Int.* 28, 2002, p. 79
- 64) Chen G., *J. Alloy Compd.* 455, 2008, p. 298
- 65) Goren R., Gocmez H., Ozgur C., *Ceram. Int.* 32, 2006, p. 407,
- 66) Yamuna A., Honda S., Sumita K., Yanagihara M., Hashimoto S., Awaji H., *Micropor. Mesopor. Mat.* 85, 169
- 67) Rohan P., Neufuss K., Matejicek J., Dubsy J., Prchlik L. Holzgartner C., *Ceram. Int.* 30, 2004, 597
- 68) Gonzalez-Velesco J. R., Ferret R., Lopez-Fonseca R., Gutierrez-Ortiz M., *A Powder Technol.* 153, 2005, 34,
- 69) Ghitulica C., Andronescu E., Nicola O., Dicea A., Birsan M., *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27, 2007, 711
- 70) S. H. Knickerbocker, A.H. Kumar and L.W. Herron, “Cordierite Glass-Ceramic for Multilayer Ceramic Packaging,” *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 72, 1993, 90–95
- 71) Z. Acimovic, Lj. Pavlovic, L. Trumbulovic, L. Andric and M. Stamatovic, “Synthesis and Characterization of the Cordierite Ceramics from Nonstandard Raw Materials for Application in Foundry,” *Mater. Lett.*, 57, 2003, 26651–56
- 72) S. Wang, H. Zhou and L. Luo, “Sintering and Crystallization of Cordierite-Glass Ceramics for High-Frequency Multilayer Chip Inductors,” *Mater. Res. Bull.*, 38, 2003, 1367–74
- 73) M. Majumder, S. Mukhopadhyay, O. Parkash and D. Kumar, “Sintering and Crystallization Behaviour of Chemically Prepared Cordierite for Application in Electronic Packing,” *Ceram. Int.*, 30, 2004, 1067–70
- 74) N. M. Khalil, S. H. Kenawy, *Am. Ceram. Soc. Bullet.*, vol 87, No 7, p. 9201

- 75) I. Wadsworth, R. Stevens, The influence of whisker dimensions on the mechanical properties of cordierite/SiC whisker composites, *J. Eur. Cer. Soc.*, Volume 9, Issue 2, 1992, p. 83-163
- 76) K. P. Gadkaree et al, Cordierite ceramics containing silicon carbide whisker reinforcement, US Patent, Patent number: 4673658, 1987.
- 77) Marc J. Ledoux, Cuong Pham-Huu, Silicon Carbide: A Novel Catalyst Support for Heterogeneous Catalysis, *CATTECH*, , Volume 5, Issue 4, 2001, p 226-246,
- 78) S. Ding, S. Zhu, Y. Zeng, D. Jiang, Effect of Y_2O_3 addition on the properties of reaction-bonded porous SiC ceramics, *Ceramics International*, Vol 32, Issue 4, 2006, p 461-466
- 79) Jin Seok Lee et al., Preparation and Characterization of Cordierite-Bonded Silicon Carbide Porous Ceramics, *Solid State Phenomena*, 124-126, 2007, 747
- 80) S. Zhu, S. Ding, H. Xi, Q. Li, R. Wang, Preparation and characterization of SiC/cordierite composite porous ceramics, *Ceramics International*, Volume 33, Issue 1, 2007, Pages 115–118
- 81) Dongliang Jiang, Yuping Zeng, Mrityunjay Singh, Microstructure and properties of cordierite-bonded porous SiC ceramics prepared by in situ reaction bonding, *Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications*, John Wiley & Sons, 2010, p 207
- 82) Ismail Ibrahim, SiC-cordierite composites based on industrial wastes, 2006., <http://www.helwan.edu.eg>
- 83) T. J. Perham, L. C. de Jonghe, W. J. MoberlyChan, Joining of Silicon Carbide with a Cordierite Glass-Ceramic, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol 82, Issue 2, 1999, p 297
- 84) Tschernich, Rudy W., *Zeolites of the world*, Geoscience Press
- 85) <http://www.bza.org/zeolites.html>
- 86) Vezzalini, Giovanna and Simona Quartieri. *Zeolites*, 13, 1993, 34.
- 87) W. M. Meier, D. H. Olson and Ch. Baerlocher, *Atlas of Zeolite Structure Types*, Elsevier Science, 2001.
- 88) A. Trave, F. Buda, A. Fasolino, *Phys Rev Lett* 77, 27, 1996, 5405
- 89) Bekkum, V. H., Flanigen, E. M., Jacobs, P.A., Jansen, J. C., 1991. *Introduction to Zeolite Science and Practice*, 2nd. Revised Edn., Elsevier, Amsterdam

- 90) B. Bogdanov et al. Synthetic zeolites and their industrial and environmental, Review, "Economics and Society development on the Base of Knowledge, International Science conference, 2009, Stara Zagora, Bulgaria
- 91) Rao, C. N. R.; Gopalakrishnan, J. *New Directions in Solid State Chemistry*, 1997, Cambridge University Press, 41-45.
- 92) Ruda, T. A., Dutta, P. K., *Environ. Sci. Technol.* 39, 2005, 6147-6152
- 93) Alberti, A., et.al., *Zeolites*, 19, 1997, 349-352
- 94) R. Grizetti, G. Artioli, *Micropor. and Mesopor. Mater.*, 54, 2002, 105
- 95) Cheetham, A. K., Ferey, G., Loiseau, T. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 38, 1999, 3268-3292.
- 96) V. Dondur, *Zeolites* 16, 1996, p. 294
- 97) V. Dondur, N. Petranović, R. Dimitrijević, *Mater. Sci. Forum* 214, 1996, p.91
- 98) J. Richardson, J. Smith, J. Pluth, *J. Phys. Chem.*, 94,1990, p. 3365
- 99) S. Cartlidge, W. Meier, *Zeolites*, 4, 1984, p. 218
- 100) M. A. Subramanian, D.R. Corbin and U. Chowdhry, "Better Ceramic Substrates through Zeolites," *Bull. Mater. Sci.*,16 [6],1993, 665–78
- 101) M. Posarac, M. Dimitrijevic, T. Volkov Husovic, A. Devecerski, B. Matovic, Determination of thermal shock resistance of silicon carbide/cordierite composite material using nondestructive test methods, *Journal of the European Ceramic Society*, 28, 2008, 1275-1278
- 102) D. N. Boccaccini, M. Romagnoli, P. Veronesi, M. Cannio, C. Leonelli, G. Pellacani, T. Volkov Husovic, A. R. Boccaccini, Quality control and thermal shock damage characterization of high temperature ceramics by ultrasonic pulse velocity testing, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 4 [3], 2007, 260-268
- 103) C. Aksel, P. D. Warren, Thermal shock parameters (R , R'' and R''') of magnesia-spinel composites, *Journal of the European Ceramic Society*, 23, 2003, 301-308
- 104) M. G. Kakroudi, M. Huger, C. Gault, T. Chotard, Damage evaluation of two alumina refractory castables, *Journal of the European Ceramic Society*, 29, 2009, 2211-2218

- 105) N. Schmitt, A. Burr, Y. Berthaud, J. Poirier, Micromechanics applied to the thermal shock behavior of refractory ceramics, *Mechanics of Materials*, 34, 2002, 725-747.
- 106) W. J. Lee, E. D. Case, Cyclic thermal shock in silicon carbide-whisker-reinforced alumina composite, *Journal of Material Science*, 1989, 113-119
- 107) S. Ribeiro, J.A. Rodrigues, The influence of microstructure on the maximum load and fracture energy of refractory castables, *Ceramic International*, 36, 2010, 263-274.
- 108) D. P. Hasselman, Unified theory of thermal shock fracture initiation and crack propagation in brittle ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, 52 [1], 1969, 600-604
- 109) D. P. Hasselman, Elastic energy at fracture and surface energy as design criteria for thermal shock, *Journal of the American Ceramic Society*, 46 [11], 1963, 535-540
- 110) J. Nakayama, Direct measurements of fracture energies of brittle heterogeneous materials, *Journal of the American Ceramic Society*, 48 [11], 1965, 583-587
- 111) J. Nakayama, M. Ishizuka, Experimental evidence for thermal shock damage resistance, *American Ceramic Society Bulletin*, 45 [7], 1965, 666-669
- 112) W. D. Kingery, Factor affecting thermal stress resistance of ceramic materials, *Journal of the American Ceramic Society*, 38 [1], 1955, 3-15.
- 113) S. S. Manson, R.W. Smith, Theory of thermal shock resistance of brittle materials based on Weibull's statistical theory of strength, *Journal of the American Ceramic Society*, 38 [1], 1955, 18-27
- 114) D. N. Boccaccini, M. Cannio, T. D. Volkov-Husovic, E. Kamseu, M. Romagnoli, P. Veronesi, C. Leonelli, I. Dlouhy, A. R. Boccaccini, Service life prediction for refractory materials, *Journal of Materials Science* 43, 2008, 4079-4090
- 115) S. Marenovic, M. Dimitrijevic, T. Volkov-Husovic, B. Matovic, Thermal shock damage characterization of refractory composites, *Ceramic International*, 35 [3], 2009, 1077-1081
- 116) Tatjana D. Volkov-Husović, Doktorska disertacija: Ispitivanje zavisnosti parametara otpornosti na lom i oštećenje sa kritičnim vrednostima temperaturske razlike kod termostabilnosti vatrostalnih materijala, TMF, Univerzitet u Beogradu, 1999

- 117) R. C. Bradt, Fracture measurements of refractories: Past, present, and future, *Ceramic Bulletin*, 67, 1988, 1176-1178
- 118) D. Johns-Walls, M. D. Drory, A.G. Evans, D.B. Marshal, K.T. Faber, Evaluation of realibility of brittle components by thermal stress testing, *Journal of the American Ceramic Society*, 68 [7],1985, 363-367.
- 119) F.H. Norton, *Refractories*, 3rd ed, 1931, McGraw-Hill, New York, 1949.
- 120) H.R. Goodrich, Spalling and loss of compressive strength of firebricks, *Journal of the American Ceramic Society*, 10,1927, 784-794.
- 121) *Annual Book of ASTM Standards Part 17*, 1978.
- 122) *PRE Refractory Materials Recommendations* 1978.
- 123) *British Standard 1902, Part 1A*, 1967, Sampling and Physical Test Appendix B
- 124) J. Nakayama, Direct measurements of fracture energies of brittle heterogenous materials, *Journal of the American Ceramic Society*, 48 [11],1965, 583-587
- 125) W. E. Lee, R. E. Moore, Evolution of in Situ Refractories in the 20th Century, *Journal of the American Ceramic Society*, 81 [6], 1998, 1385-1410
- 126) P. F. Becher, D. Lewis III, K. R. Carman, A. C. Gonzales, Thermal shock resistance of ceramics: size and geometry effects in quench test, *Ceramic Bulletin*, 59 [5],1980
- 127) Y. C. Ko, Influence of the total fines content on the thermal shock damage resistance of Al₂O₃ – spinel castables, *Ceramic International* 27, 2001, 501-507
- 128) D. R. Larson, J.A. Coppola, D.P.H. Hasselman, R.C. Bradt, Fracture toughness and spalling behavior of high Al₂O₃ refractories, *Journal of the American Ceramic Society*, 57 [10], 1974, 417-421
- 129) B. Alapin, M. Ollig, J. Potschke, Thermomechanical properties of selected refractory materials, in: *Proceedings of 46th Inter. Coll. Refr. Eurogress*, Aachen, Germany, 2003, 107-112
- 130) H. Harmuth, K. Rieder, M. Krobath, E. Tschegg, Investigation of the nonlinear fracture behavior of ordinary ceramic refractory materials, *Materials Science Engineering A*, 214, 1996, 53-61
- 131) J. A. Rodrigues, V. C. Pandolfelli, Thermal treatment temperatre and its influence on the thermal shock parameters of the refractory castables, *Interceram*, 51 [3], 2002, 186-189

- 132) J. A. Rodrigues, V. C. Pandolfelli, M. Rigaud, Elevated temperature thermal shock parameters for refractories, *Interceram*, 51 [5], 2002, 322-326
- 133) C. Aksel, B. Rand, F.L. Riley, P. D. Warren, Thermal shock behavior of magnesia-spinel composites, *Journal of the European Ceramic Society*, 24, 2004, 2839-2845
- 134) M. Kalantar, G. Fantozzi, Thermo-mechanical properties of ceramics: Resistance to initiation and propagation of crack in high temperature, *Material Science and Engineering A*, 472, 2008, 273-280
- 135) G. Aliprandi, *Materiaux Refractaires et Ceramiques Techniques*, Edition Septima, Paris, 1979.
- 136) L. A. Korobka, V.S. Šapovalov, V.A. Ustičenko, *Ogneupory*, Ed. 12, *Metallurgiya*, Moskva, 1978.
- 137) Z. Wang, C. Hong, X. Zhang, X. Sun, J. Han, Microstructure and thermal shock behavior of ZrB₂-SiC graphite composite, *Materials Chemistry and Physics*, 113, 2009, 338-341.
- 138) F. Damhof, W. A. M. Brekelmans, M. G. D Geers, Experimental analysis of the evolution of thermal shock damage using transit time measurement of ultrasonic waves, *Journal of the European Ceramic Society* 29, 2009, 1309-1322
- 139) A. Kovalcikova, J. Dusza, P. Sajgalik, Thermal shock resistance and fracture toughness of liquid-phase-sintered SiC-based ceramics, *Journal of the European Ceramic Society* 29, 2009, 2387-2394
- 140) H. Hencke, J.R. Thomas, D.P.H. Hasselman, Role of material properties in the thermal stress fracture of brittle ceramics subjected to conductive heat transfer, *Journal of the American Ceramic Society*, 67 [6], 1984, 393-398
- 141) T. D. Volkov-Husović, R.M. Jančić, Z.V. Popović, Poređenje parametara otpornosti na lom sa kritičnim vrednostima temperaturske razlike kod vatrostalnih materijala odabranog sastava, *Metalurgija*, 2 [3], 1996, 215-221

2. EKSPERIMENTALNI DEO

2.1. Eksperimentalne metode

U ovom delu doktorske disertacije navedene su metode koje su korišćene u eksperimentalnom delu. Hemijski sastav polaznih komponenata ispitan je metodom atomske apsorpcione spektroskopije, ponašanje analiziranih materijala tokom termičkih tretmana praćeno je termijskim metodama analize i metodom termomikroskopa, fazni sastav uzoraka je određen metodom rendgenske strukturne analize, mikrostruktura kompozitnih materijala je ispitana metodom skenirajuće elektronske mikroskopije, termostabilnost kompozitnih materijala je određena standardnom laboratorijskom metodom-hlađenjem u vodi a karakterizacija termostabilnosti je izvršena nedestruktivnim metodama-ultrazvučnom tehnikom i metodom analize slike. Merenjem pritisne čvrstoće uzoraka dobijeni su podaci potrebni za određivanje promene pritisnih čvrstoća nakon određenog broja ciklusa ispitivanja termostabilnosti.

2.1.1. Atomska apsorpciona spektroskopija

Atomska apsorpciona spektroskopija, AAS, koristi se za kvalitativno i kvantitativno određivanje hemijskih elementa koristeći apsorpciju svetlosti slobodnim atomima u gasnom stanju. U analitičkoj hemiji ova tehnika se koristi za određivanje koncentracije pojedinog elementa, analita, u analiziranom uzorku. AAS se može koristiti za određivanje preko 70 različitih elemenata i rastvoru ili direktno u čvrstim uzorcima. Tehnika koristi apsorpcionu spektrometriju za procenu koncentracije analita u uzorku. Za to su neophodni standardi sa poznatim sadržajem analita da bi se ustanovio odnos između izmerene apsorpcije i koncentracije analita, kao i korišćenje Beer-Lambertov-ovog zakona:

$$A = \epsilon bc \quad (2.1.)$$

gde je:

A-apsorbancija na datoj talasnoj dužini svetlosti,

ϵ -molarni apsorpcijski koeficijent, karakteristika molekulske vrste i zavisi od talasne dužine svetlosti,

b-dužina puta svetlosti kroz uzorak,

c-je koncentracija supstance u rastvoru.

Apsorbovanjem određene količine energije, zračenje date talasne dužine, atomi uzorka prelaze u pobuđeno stanje u toku kratkog vremena, reda nano sekundi. Ova količina energije, odnosno talasna dužina, je specifična za određeni prelaz elektrona u određenom elementu. U principu, svakoj talasnoj dužini odgovara samo jedan element, a linija apsorpcije je samo nekoliko piko metara široka i to daje ovoj tehnici selektivnost. Fluks zračenja u atomizeru, bez uzorka i sa uzorkom, se meri pomoću detektora i odnos između dve vrednosti apsorpcije se pretvara u koncentraciju analita ili masu koristeći Beer-Lambertov zakon.

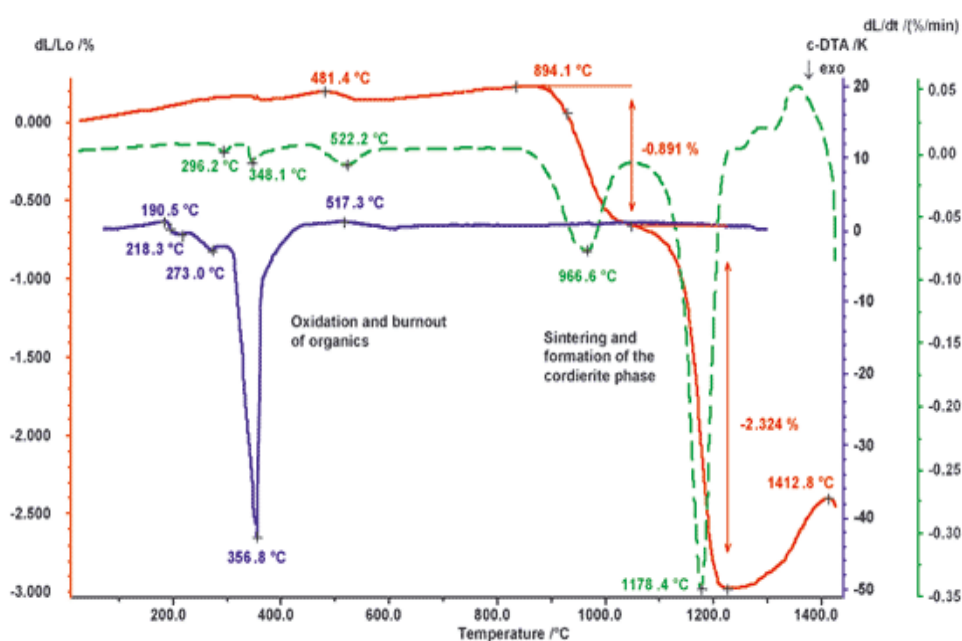
Ova metoda analize korišćena je za određivanje stepena jonske izmene polaznog zeolita LTA tj za određivanje sastava izmenjenog zeolita koji će biti korišćen kao reaktant pri sintezi kordijerita.

2.1.2. Metode termijske analize

Diferencijalna termijska analiza

Metode termijske analize ispituju promenu nekog fizičkog parametara sistema u funkciji temperature i međusobno se razlikuju u zavisnosti od fizičkog parametra koji se određuje. U oblasti ispitivanja keramike najzastupljenija je diferencijalno termijska analiza, DTA. Ova metoda obično služi za početnu karakterizaciju komponenata, za izučavanje kinetike procesa koji se dešavaju u toku termičkih tretmana i za izučavanje sastava. DTA se zasniva na poređenju termičkih svojstava ispitivanog uzorka i termički inertnog materijala, etalona. Uređaj registruje razliku temperature između ispitivanog uzorka i etalona u toku zagrevanja ili hlađenja konstantnom brzinom, pri istim ostalim uslovima. Pojava razlike temperature je posledica odvijanja nekog procesa u njemu (kristalizacije, isparavanja, adsorpcije, dehidratacije, razlaganja, itd.). Reakcije su praćene ili oslobađanjem ili absorbovanjem toplote, a samim tim se na dijagramu prepoznaju egzotermni odnosno endotermni pikovi.

Mogućnost korišćenja DTA za identifikaciju i praćenje promena faznog sastava u toku zagrevanja zasniva se na činjenici da svakoj promeni u materijalu odgovara toplotni efekat koji se beleži na termogramu i da su svi toplotni efekti karakteristični za konkretni ispitivani materijal. Svaka supstanca ima svoju diferencijalno-termijsku krivu sa endotermnim i egzotermnim pikovima. Za njenu analizu koriste se metode upoređivanja sa odgovarajućim standardima koji se nalaze u katalogima DTA krivih. DTA se može koristiti i za kvantitativna ispitivanja, što zahteva precizno određivanje površine pikova ispod DTA krivih, slika 2.1.



Slika 2.1. Primer DTA krive kordijeritne keramike [1]

Ovom metodom je praćeno ponašanje izmenjenog Mg-LTA zeolita pri zagrevanju u intervalu od sobne temperature do 950°C.

Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza, TGA, se bazira na principu registrovanja promene mase uzorka u toku zagrevanja ili hlađenja uzorka. Temperature na kojima se odigravaju ti procesi su karakteristične za svako hemijsko jedinjenje i služe za njihovu identifikaciju. S obzirom na činjenicu da je promena mase direktno proporcionalna

količini prisutnog jedinjenja u ispitivanoj komponenti TGA se istovremeno koristi i za kvantitativna ispitivanja.

TGA i DTA su komplementarne metode i podaci dobijeni jednom tehnikom potvrđuju rezultate druge. DTA ima širi opseg primene u odnosu na TGA jer TGA ne registruje promene u materijalu u kojima ne dolazi do promena mase, recimo, promene pri reakcijama u čvrstom stanju. Primenom TGA, na osnovu izmerenih promena mase u funkciji vremena, mogu se odrediti važni podaci kao što su: osetljivost na temperaturske promene, temperatura razlaganja, oksidaciona stabilnost, sadržaj vlage, itd.

Primenom ove metode smo ustanovili mali gubitak mase analiziranog izmenjenog zeolita Mg-LTA.

2.1.3. Termomikroskopska analiza

Za većinu proizvoda sinterovanje predstavlja ključan stupanj u dobijanju kontrolisane mikrostrukture tj. zahtevanih osobina materijala pored željenog oblika i dimenzionalne tolerancije. Skupljanje tokom sinterovanja je povezano sa brzinom povećanja energije, na mikroskopskom nivou, usled smanjenja površine poroznog uzorka tokom densifikacije. Stoga precizno in situ posmatranje makroskopskih promena uzorka pri sinterovanju i pravilna obrada podataka omogućava korisne informacije o kinetici mehanizma sinterovanja. Termomikroskopska analiza je osnovna in situ metoda za praćenje i karakterizaciju sa širokom primenom u različitim oblastima nauke o materijalima. Pored klasične primene za ispitivanje topljenja i omekšavanja stakla, šljake, silikata i keramike, alternativne primene su uglavnom za proučavanje kinetike sinterovanja praškastih kompakata. Pojava distorzije oblika usled anizotropije skupljanja ima veliki praktični značaj kako u tradicionalnom pečenju keramike tako i u modernoj tehnologiji prahova. Kontrola dimenzionalne preciznosti posebno je bitna u slučaju skupih sinterovanih delova da bi se izbegla ili minimizirala naknadna obrađivanja posle sinterovanja kao i odbacivanje uzoraka.

Pri analizi termomikroskopom uzorak se postavlja u peć, posmatra i meri optičkim uređajem. Parametri od interesa pri ovim ispitivanjima su makroskopske dimenzije i oblik uzorka, obično u opsegu od nekoliko stotina mikrona do milimetra pa su dovoljni mikroskopi relativno malih uvećanja, reda 10x. Različiti stupnjevi procesa se beleže fotoaparatom ili video kamerom. Promena oblika siluete uzorka je indikator fizičkih

promena koje se dešavaju u uzorku (topljenje, omekšavanje). Jedna od osnovnih prednosti termomikroskopa je što uzorak nema direktan kontakt sa spoljnim mernim uređajem tj. ne postoji spoljni pritisak koji bi uticao na proces koji se dešava u uzorku što je posebno značajno ako se proučava kinetika sinterovanja.

2.1.4. Mikroskopske metode analize

Mikroskopske metode ispitivanja i proučavanja materijala omogućavaju određivanje mnogih važnih parametara vezanih za strukturu, teksturu, morfologiju i druge karakteristike materijala. Mikroskopska ispitivanja doprinose proučavanju defekata nastalih u procesu sušenja i pečenja materijala, karakteristika glazure kao i kvantitativnih odnosa u mikrostrukturi materijala. Mikroskopska analiza predstavlja vrlo pouzdanu, brzu, preciznu i relativno jednostavnu metodu nezamenljivu u ispitivanju keramičkih materijala.

Optička mikroskopija koristi se za posmatranje čestica veličine 1- 150 μ m, jer su mogućnosti optičkog mikroskopa ograničene vrednošću uvećanja, 1000-1500 puta. Sa velikom preciznošću moguće je odrediti morfologiju čestica pomoću mikroskopije i tako izvršiti karakterizaciju materijala. Metoda je zasnovana na primeni zakona geometrijske optike i koristi se za praćenje rasta zrna i utvrđivanja faznog sastava materijala.

Elektronska mikroskopija koristi se za posmatranje čestica materijala veličine ispod 1 μ m, sa mogućnošću uvećanja i do 100000 puta. Princip rada elektronskog mikroskopa zasniva se na interakciji snopa ubrzanih elektrona sa posmatranim materijalom i svojstvu prodiranja elektrona kroz čvrsto telo. Elektronski snop emitovan sa katode ubrzava se visokim naponom i usmerava na uzorak fokusiranjem snopa elektrona na elemente strukture čvrstog materijala. Elektroni imaju slabu prodornu moć i zbog toga se uzorci materijala moraju posebno pripremiti, a to se postiže primenom metode suspenzije, elektrolitičkim tanjenjem ili korišćenjem metode replike. Elektronski mikroskop se koristi za proučavanje morfologije praha čije su čestice manje od 1 μ m, kao i morfologije zrna, pora i granice između zrna.

Skenirajuća elektronska mikroskopija, SEM, je metoda kod koje snop elektrona interaguje sa površinom uzorka, krećući se duž međusobno vrlo bliskih linija, pri čemu dolazi do sekundarne emisije elektrona i rendgenskog zračenja.

SEM, ima izuzetnu ulogu u oblasti istraživanja keramičkih materijala. SEM karakteriše relativno laka priprema uzorka i mogućnost neposrednog posmatranja strukture uzorka u tri dimenzije. Ona daje mogućnost analiziranja različitih fenomena na osnovu kojih se mogu definisati modeli odvijanja različitih procesa, npr. analizom uzorka u različitim fazama sinterovanja moguće je praćenjem promene dužine kontakta vrata između dve ili više čestica utvrditi kinetički model i odgovarajuće mehanizme procesa sinterovanja.

Priprema uzoraka za SEM mikroskop je u direktnoj vezi sa vrstom analize koja se primenjuje. Kod ovih mikroskopa analize se mogu podeliti u dve grupe:

- morfološke analize-kada se mikroskop i slike dobijene korišćenjem različitih detektora koriste za morfološku karakterizaciju uzoraka
- hemijsku analizu-kada se mikroskop i dodatni uređaji (EDS i WDS) koriste za utvrđivanje hemijskog sastava.

U zavisnosti od tipa analize koja se radi zavisi i način pripreme uzoraka. Kada se radi o morfološkoj analizi, odnosno kada je potrebno dobiti informaciju o oblicima i izgledu površine uzorka, osnovni zahtev je da se pripremom ne promeni izgled površine. Osnovna uloga SEM mikroskopa je morfološka analiza, dok je od sekundarnog značaja mogućnost elementarne analize primenom EDS (energetsko-disperzivni) i WDS (talasno-disperzni) detektora. Priprema uzorka za SEM mikroskop je zavisna od električne provodnosti uzorka. Kod pripreme električno neprovidnih uzoraka uvek je neophodno naparavanje radi poboljšavanja kontrasta na samom uzorku. U praksi se koriste ugljenik, legura zlato-paladijum, volfram, bakar, aluminijum kao i kombinacije ovih elemenata.

2.1.5. Rendgenska strukturna analiza

Rendgenska strukturna analiza je tehnika za ispitivanje kristalnih supstanci, koja koristi difrakcionu sliku dobijenu rasejavanjem rendgenskog zračenja na ispitivanom kristalu. Da bi došlo do difrakcije elektromagnetnog zračenja osnovni uslov jeste da talasna dužina zračenja i dimenzije rešetke budu bliske. Ovaj uslov ispunjava

rendgensko zračenje jer je njegova talasna dužina 10^{-9} - 10^{-11} m, što je istog reda veličine kao i razmak susednih ravni u kristalu, $1-10 \text{ \AA}$.

Bragov (Bragg) zakon daje uslov koji kristalna rešetka tj. upadno zračenje mora da ispuni da bi rasuto zračenje bilo u fazi i da bi se difrakcija mogla uočiti-uslov konstruktivne interferencije :

$$n\lambda=2d \sin\theta \quad (2.2.)$$

gde je:

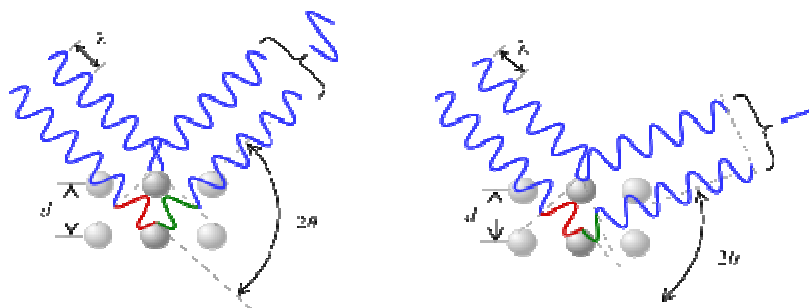
n – ceo broj,

λ - talasna dužina zračenja,

d – međuravansko rastojanje,

θ – ugao koji upadno zračenje zaklapa sa kristalom.

Do konstruktivne interferencije rasejanih talasa dolazi kada oni ostaju u fazi tj. kada je njihova putna razlika jednaka celobrojnom umnošku talasne dužine zračenja, slika 2.2.:



Slika 2.2. Konstruktivna interferencija (slika levo), destruktivna interferencija (slika desno) [2]

U različitim eksperimentalnim tehnikama menjaju se različite veličine i na različite načine se ostvaruje konstruktivna interferencija pa postoji veliki broj tehnika rendgenske strukturne analize. Za sve eksperimentalne tehnike potreban je izvor rendgenskog zračenja, detektor difraktovanih zraka i uzorak koji se ispituje. Prostorni raspored difrakcionih maksimuma strogo zavisi od prostorne periodičnosti atoma u kristalu, tj. od izgleda njegove kristalne rešetke. Dobijeni rezultati se matematičkim

transformacijama povezuju sa strukturom kristala. Za svaki ispitivani materijal dobija se karakterističan difraktogram. Upoređivanjem difraktograma ispitivanog materijala sa katalogom snimljenih uzoraka, ASTM kartice, vrši se identifikacija faza prisutnih u materijalu. Ne postoji mogućnost da više supstanci ima potpuno isti difraktogram. Kod analize mešavina nekoliko kristalnih supstanci dobija se složeni difraktogram i njegova analiza je kompleksnija ali identifikacija prisutnih faza se izvodi na isti, prethodno opisani način.

Poznavanje faznog sastava materijala je značajno jer direktno određuje svojstva konačnog proizvoda i mogućnost njegove primene. Značaj rendgenske analize je i u njenoj brzini tako da se u industrijskim uslovima može pravovremeno reagovati i izvršiti određena korekcija u cilju dobijanja definisanog sastava i svojstava materijala. To je posebno značajno u proizvodnji konstrukcionog i građevinskog materijala.

2.1.6. Nedestruktivne metode ispitivanja termostabilnosti

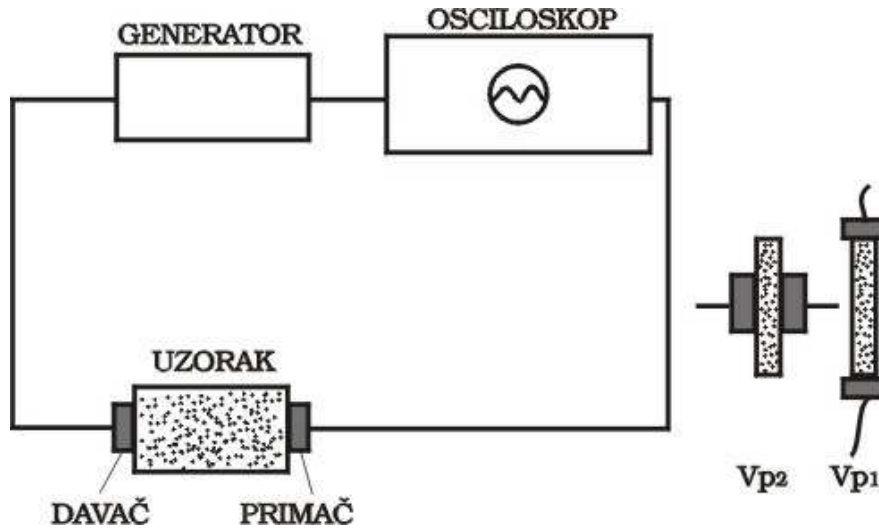
Kompozitni materijali na bazi silicijum-karbida i kordijerita koriste se kao vatrostalni materijali i često imaju takvu primenu koja podrazumeva izlaganje termošoku, naglim i cikličnim promenama temperatura. Svi vatrostalni materijali u strukturi neizbežno sadrže određen broj grešaka u vidu pora, mikroprskotina i nečistoća. Kada se ovakav materijal podvrgne termošoku, kaljenjem između temperature T i T_0 , dolazi do skupljanja površine uzorka čemu se suprostavlja još uvek vruća unutrašnjost. Na površini se stvaraju zatezna naprezanja koja vode pojavi oštećenja skoncentrisanih na vrhu ovih "grešaka". Usled toga može doći do stvaranja mikroprskotina i njihovog rasta što rezultuje smanjenjem mehaničke čvrstoće, sveopštim slabljenjem i degradacijom materijala. Prema Hasselmanovoj teoriji [3,4] broj prskotina, njihova orijentacija i njihova interakcija igraju važnu ulogu u definisanju uticaja mikroprskotina na mehanička svojstva. Stoga, smanjenje čvrstoće sa porastom broja ciklusa termošoka verovatno predstavlja posledicu stvaranja i povezivanja oštećenja mikroprskotina koje je izazvao termošok. Zbog toga je bilo važno razviti odgovarajuću metodologiju za određivanje preciznog rasta oštećenja neophodnog za predviđanje veka trajanja vatrostalnih materijala. Testiranje materijala na termošok najčešće se izvodi korišćenjem metode kaljenja u vodi koja predstavlja destruktivnu metodu koja je godinama korišćena kao jedini eksperimentalni test ispitivanja termostabilnosti

vatrostalnih materijala. Ova metoda zahteva veliki broj uzoraka radi statistički reprezentativnih rezultata, što je vodilo tome da će veliki broj uzoraka biti uništen i neupotrebljiv za dalja ispitivanja. To je bio razlog da se pažnja posveti razvoju novih nedestruktivnih metoda za karakterizaciju materijala tokom termošoka. Poslednjih godina najveću pažnju privlače ultrazvučna merenja i analiza slike [5-21].

Ultrazvučne metode su nedestruktivne metode koje omogućavaju detekciju oštećenja i kvalitativno i kvantitativno praćenje njihovog uticaja na dalje ponašanje uzorka vatrostalnog materijala. Poznato je da pojava mikro i makro prskotina utiče na brzinu zvuka kao i na vrednost Jungovog modula elastičnosti materijala. Razvoj oštećenja usled termošoka se može pratiti direktnim merenjem neke od navedenih mehaničkih karakteristika.

Ultrazvuk je vrsta mehaničkih talasa frekvencije od 20 kHz do 10 GHz, a kod ispitivanja materijala najčešće se koriste frekvencije od 0,5 MHz do 10 MHz.. Ultrazvučno ispitivanje bez razaranja uvodi visoke frekvencije zvučnih talasa u ispitivani sistem da bi se dobila informacija o sistemu bez menjanja ili narušavanja sistema na bilo koji način. Zasniva se na svojstvu ultrazvuka da se širi kroz homogene materijale i da se odbija na granici materijala različitih akustičkih osobina, odnosno od nehomogenosti u materijalu. Od izvora ultrazvuka šire se ultrazvučni talasi kroz materijal. Ako u materijalu postoji greška iza nje će, zavisno od vrste greške, ultrazvučni talasi oslabiti ili se neće pojaviti, odbijaju se od greške. U zavisnosti od principa ultrazvučnih ispitivanja razlikuju se dve tehnike: rezonantna tehnika (vibracije) i određivanje brzine prolaženja talasa kroz materijal. U ovoj tezi primenjeno je praćenje ponašanja materijala po dubini primenom ultrazvučne metode bazirane na promeni brzine prostiranja ultrazvučnih talasa. Ova metoda omogućava praćenje promena modula elastičnosti i čvrstoće.

Brzina prostiranja ultrazvuka merena je prema standardnoj proceduri SRPS D. B8.121 uređajem, model OYO 5210, čiji je šematski prikaz prikazan sa slici 2.3.:



Slika 2.3. Šematski prikaz uređaja za određivanje dinamičkog Jungovog modula elastičnosti

Pretvarač se stavlja na dve paralelne strane uzorka koristeći vazelin mast za vezivanje. Puls longitudinalnog ili transverzalnog talasa se stvara u elektroakustičnom davaču koji je u direktnom kontaktu sa površinom uzorka koji se testira. Signal, puls, nakon prolaska kroz materijal dolazi do primača koji ga konvertuje u električnu energiju.

Brzina prolaska ultrazvučnih talasa se računa iz rastojanja između pretvarača, davača i primača, i vremena tj. kašnjenja talasa na osciloskopu, izraz 2.3.:

$$V=l/t \quad (2.3.)$$

gde je:

l-dužina putanje ultrazvučnog talasa, rastojanje između davača i primača,

t-vreme kretanja ultrazvučnog signala, pulsa.

Određivanje dinamičkog Jungovog modula elastičnosti ultrazvučnom metodom

Na osnovu utvrđenih vrednosti za brzine longitudinalnih, V_l , i transverzalnih, V_t , talasa i prema poznatoj vrednosti za zapreminsku težinu, γ , određen je dinamički moduo elastičnosti E_{dyn} , na osnovu izraza 2.4.:

$$E_{dyn} = V_l^2 \rho \frac{(1 + \mu_{dyn})(1 - 2\mu_{dyn})}{(1 - \mu_{dyn})} \quad (2.4.)$$

$$\mu_{dyn} = (2\alpha^2 - 1)/(2\alpha^2 - 2) \quad (2.5.)$$

$$\alpha = \frac{V_t}{V_l} \quad (2.6.)$$

gde je:

V_l – brzina prostiranja longitudinalnih elastičnih talasa (u longitudinalnom pravcu),

V_t – brzina prostiranja transverzalnih elastičnih talasa (u transverzalnom pravcu),

μ_{dyn} – dinamički Poason-ov koeficijent,

γ - zapreminska težina.

Poasonov koeficijent i zapreminska težina se ne menjaju bitnije tokom testa otpornosti na termošok.

Praćenje promene pritisne čvrstoće materijala ultrazvučnom metodom

Pritisna čvrstoća materijala predstavlja izračunato naprežanje koje proizvodi maksimalna pritisna sila na jedinicu prvobitnog poprečnog preseka. Vrednosti pritisne čvrstoće su manje ukoliko je poroznost materijala veća. Kod merenja pritisne čvrstoće važno je da suprotne strane uzorka koji se ispituje budu apsolutno paralelne. Uzorak se postavlja u presu i podvrgava pritisku koji postepeno i ravnomerno raste brzinom, koja je definisana standardom (20 kp/cm²/s), do pucanja uzorka. Opterećenje mora da deluje normalno na pritisnu površinu epruvete, u pravcu njene ose.

Pritisna čvrstoća se izračunava kao odnos maksimalne pritisne sile i površine prvobitnog poprečnog preseka uzorka, izraz 2.7.:

$$\sigma = F_p/A \quad (2.7)$$

gde je:

σ -otpornost na pritisak (Pa),

F_p -sila kod loma (N),

A -površina uzorka (mm²).

Na osnovu proračunatih vrednosti brzina prostiranja ultrazvučnih talasa kroz uzorke i poznate vrednosti pritisne čvrstoće materijala pre izlaganja termošoku dobija se sledeći izraz za pritisnu čvrstoću u zavisnosti od promene brzine prostiranja ultrazvučnih talasa kroz materijal:

$$\sigma = \sigma_0 \left(\frac{V_L}{V_{L_0}} \right)^n \quad (2.8.)$$

gde je :

σ – pritisna čvrstoća,

σ_0 – pritisna čvrstoća pre izlaganja termošoku,

V_{L_0} - brzina talasa (longitudinalnih ili transvezalnih) u uzorku pre izlaganja termošoku,

V_L - brzina talasa (longitudinalnih ili transvezalnih) u uzorku posle izlaganja termošoku,

n -konstanta materijala, $n=0,488$. [22]

Izraz 2.8. omogućava izračunavanje pritisne čvrstoće materijala u različitim ciklusima termošoka na osnovu vrednosti brzine ultrazvuka u tim ciklusima i praćenje smanjenja čvrstoće materijala izazvane termošokom.

Prednosti ove metode su: ispitivanje je nedestruktivno, bez razaranja uzorka, tako da se

može koristiti za dodatna ispitivanja, brzina metode je takva da skoro trenutno daje vrednosti potrebnih parametara, uređaj koji se koristi za merenje je lak, male težine, prenosiv i može se koristiti van laboratorije.

Analiza slike

Cilj analize slike jeste da pruži kvantitativan opis slike (broj objekata određene veličine) ili prepoznavanje oblika što je korisno ako su morfološke karakteristike objekta povezane sa njegovim svojstvima. Analiza slike nalazi primenu u nauci o materijalima, medicini, robotici , geologiji itd. Kvantitativni analizatori slike sastoje se od kamere, može biti televizijska ili foto kamera, koja je kombinovana sa optičkim ili elektronskim mikroskopom. Signali koje kamera dobija tretiraju se u centralnoj jedinici koja računa površine, obavlja brojanje i raspoređuje čestice u klase po veličini prečnika (po nekoj zadatoj karakteristici). Zona koja se ispituje vizuelizuje se korišćenjem ekrana a sistem omogućava izbor ispitivane zone. Sa ovakvim uređajem moguće je odabrati objekte koji se ispituju, razdvojiti, brisati ili spajati susedne čestice.

Image Pro Plus Program (Testniques Inc., Mineanapolis, Minesota) je program za automatsku analizu slike koji se veoma lako koristi i daje veoma pouzdane rezultate na hardveru.

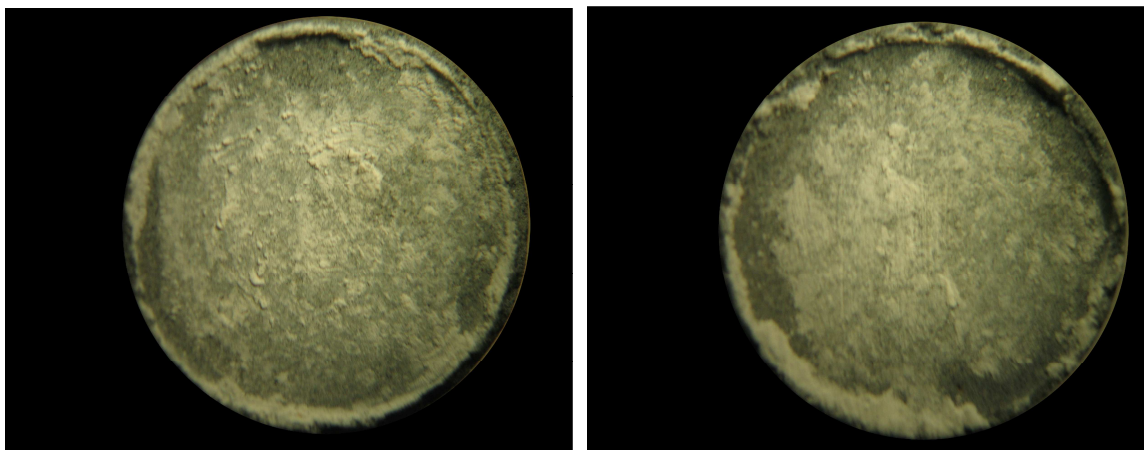
Baza podataka ImageProPlus -a omogućava

- laku analizu i čuvanje slika direktno iz ImageProPlus-a
- kreaciju polja informacije slike napravljenu od korisnika
- prikaz jedne ili više slika u Gallery View
- prikaz informacije slike u jednim ili više polja
- sređivanje podataka i slika u folderu za lako korišćenje
- dodelu podataka drugim korisnicima User Pro-a
- razmenu slika i informacija između foldera
- prevlačenje slika za transfer, update ili brisanje

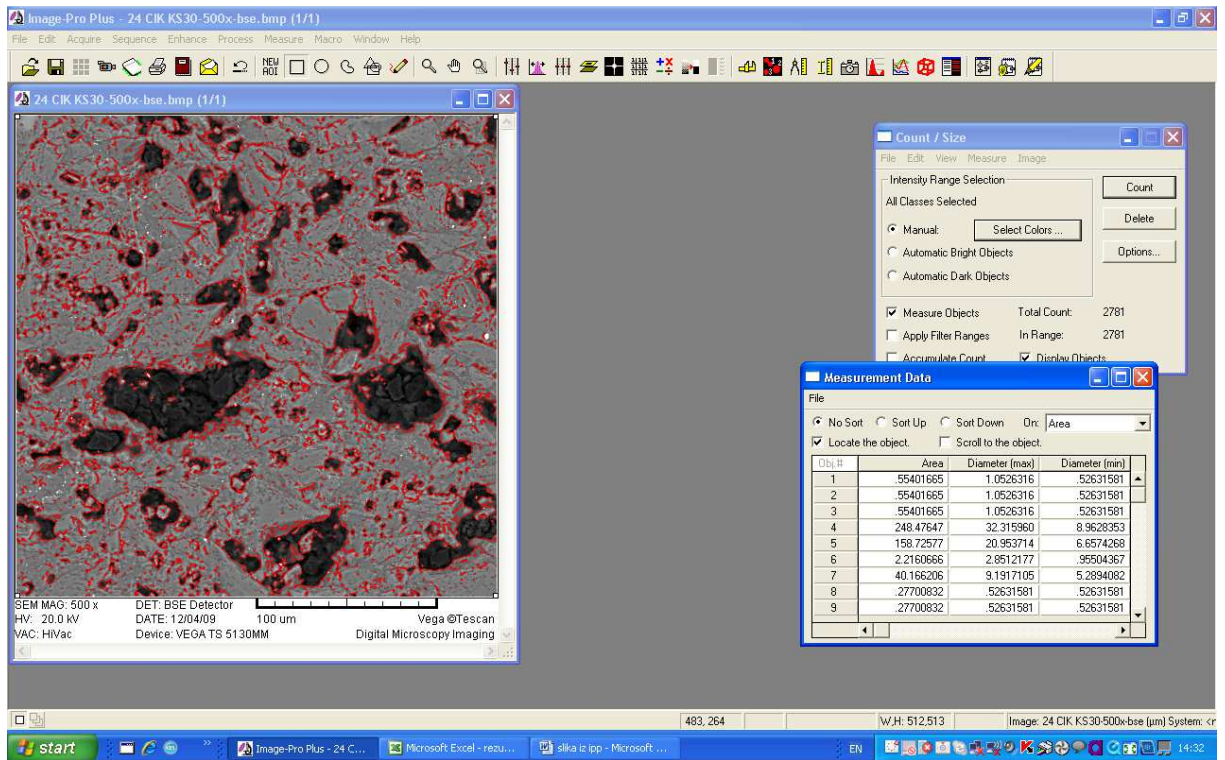
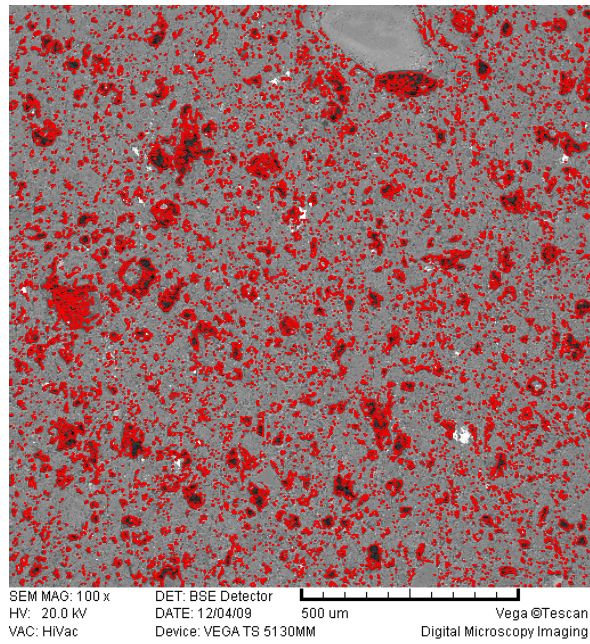
Image Pro Plus Program predstavlja specijalizovani program za obradu i analizu slike. Program prepoznaje i omogućuje rad u svim poznatim formatima slika (TIFF, JPEG, BMP, TGA...). Image Pro Plus je program pomoću koga se vrši automatska analiza slike. Ovaj program automatski meri, prebrojava i klasifikuje sve dobijene podatke o analiziranim objektima. Program direktno komunicira sa Excel-om što omogućava statističku i grafičku obradu podataka.

Praćenje stepena oštećenja površine uzorka tokom termošoka pomoću metoda za analizu slike

Uzorci su pre i posle izlaganja termošoku slikani digitalnim aparatom koji je povezan sa mikroskopom. Površina uzorka je bojena kredom u boji radi lakšeg razlikovanja oštećene i neoštećene površine uzorka. Korišćene krede su izabrane među komercijalno dostupnim uzimajući u obzir najbolji kontrast. Izborom najbolje boje krede moguće je kvantitativno odrediti odnos oštećene i neoštećene površine primenom analize slike. Površina bez oštećenja je obojena kredom dok oštećena površina zadržava osnovnu boju materijala. Kvalitetno obojena površina je ona na kojoj je kreda na neoštećenoj površini i ne može se ukloniti bez upotrebe četkice ili sunđera. Stepenu oštećenja površine je računat u odnosu na idealnu površinu uzorka kružnog oblika, P_0 , i prečnika r (računatu po formuli $P_0 = r^2 \pi / 4$). Prečnik uzorka, površina uzorka i stepen oštećenja uzorka su mereni Image Pro Plus programom. Stepenu oštećenja uzorka je predstavljen kao funkcija broja ciklusa termošoka.



Slika 2.4. Prikaz obojenih uzoraka



Slika 2.5. Prikaz izgleda prozora programa Image Pro Plus pri određivanju stepena oštećenja površine uzorka

2.2. Eksperimentalni rad i rezultati

Cilj ove doktorske disertacije je in-situ sinteza keramičkih kompozitnih materijala na bazi silicijum-karbida i kordijerita i njihova karakterizacija. Kao što je rečeno u uvodnom delu, sinterovanje silicijum-karbidne keramike zahteva visoke temperature pa je u cilju smanjenja troškova proizvodnje, uz istovremeno zadržavanje svojstava silicijum-karbidne keramike, neophodno izabrati pogodnu fazu koja će vezati zrna silicijum-karbida. U eksperimentu je kao vezivna faza korišćen kordijerit sintetisan iz dva različita izvora. Najveća pažnja je posvećena ispitivanju termostabilnosti kompozitnih materijala. Eksperiment je izveden kroz pet faza:

I faza-sinteza i karakterizacija kordijerita

II faza-sinteza i karakterizacija kompozitnih materijala

III faza-ispitivanje termostabilnosti kompozitnih materijala

IV faza-sinteza i karakterizacija poroznog kompozitnog materijala

V faza-ispitivanje termostabilnosti poroznih kompozitnih materijala

2.2.1. Sinteza kordijerita

Pri sintezi kordijerita kao izvor MgO korišćen je:

- Mg-izmenjeni zeolit LTA
- komercijalni spinel, $MgAl_2O_4$.

Odgovarajuća stehiometrija kordijerita je postignuta dodacima Al_2O_3 i kvarca, SiO_2 .

Sinteza i karakterizacija kordijerita sintetisanog polazeći od zeolita LTA

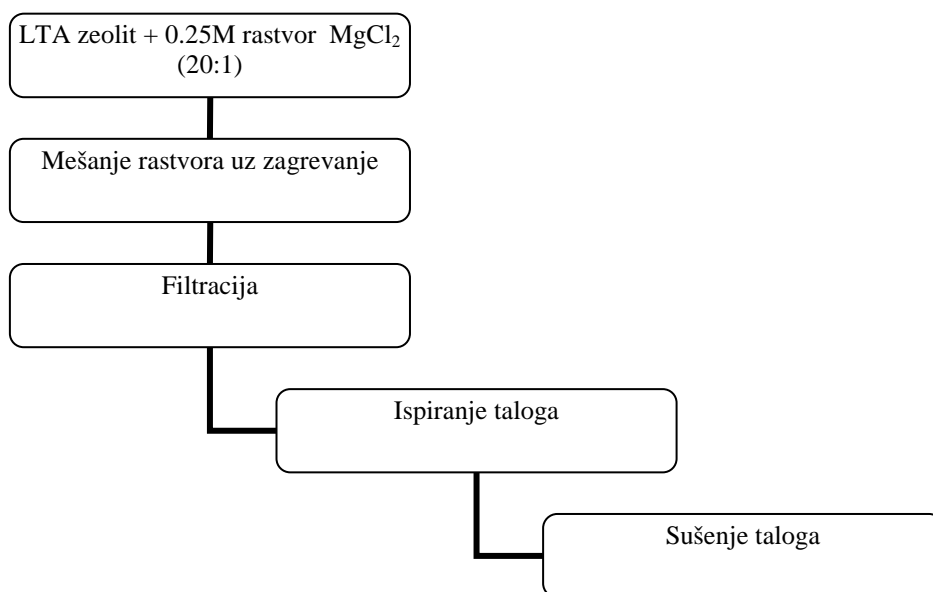
Prvi stupanj u sintezi kordijerita polazeći od sintetičkog zeolita LTA je bila jonska izmena zeolita, slika 2.6.

Polazni materijal za ova istraživanja je bio uzorak sintetičkog zeolita LTA sa Na⁺ kao vanmrežnim katjonom, proizvođač je švajcarska firma Zeochem. Hemijski sastav polaznog zeolita, prema podacima proizvođača, dat je u tabeli 2.1.

Tabela 2.1. Hemijski sastav polaznog zeolita LTA

SiO ₂	33.95 %
Al ₂ O ₃	30.48 %
Na ₂ O	15.66 %
MgO	0.0036 %
CaO	0.042 %
Fe ₂ O ₃	0.051 %
K ₂ O	0.903 %

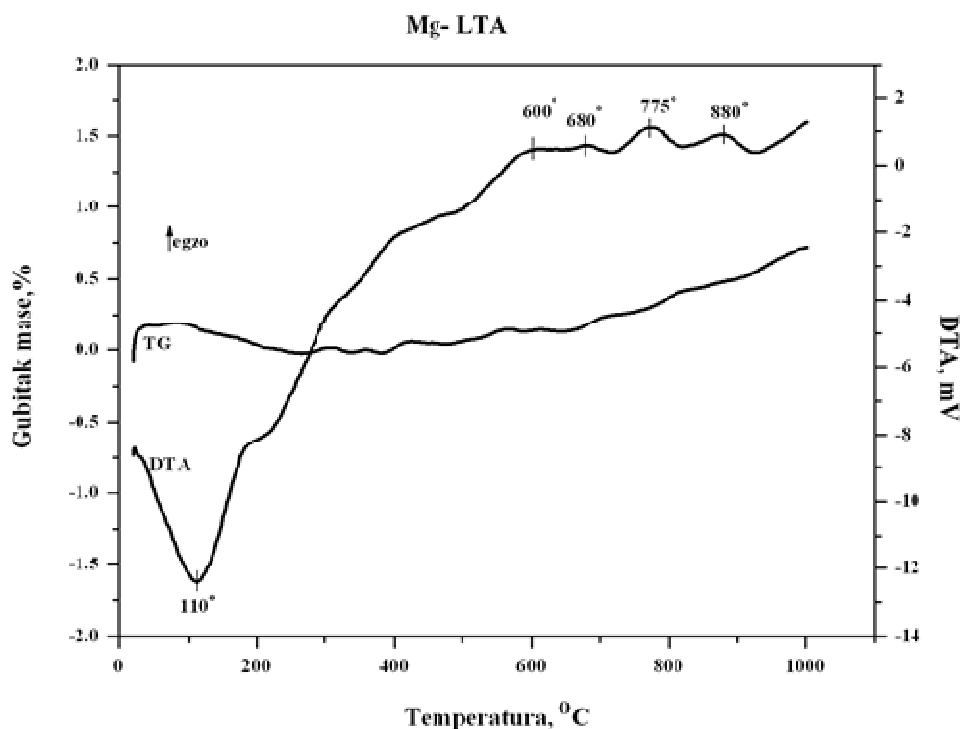
Jonska izmena jona Na⁺ sa Mg²⁺ vršena je u 0, 25 M rastvoru MgCl₂, pri čemu je odnos rastvora i zeolita iznosio 20:1. Jonska izmena trajala je 72 h pri konstantnom mešanju i temperaturi od 60°C. Ispiranje taloga nakon filtracije je vršeno destilovanom vodom do negativne reakcije na hloridne jone.



Slika 2.6. Šematski prikaz procesa jonske izmene LTA zeolita

Hemijski sastav Mg-izmenjenog zeolita, u daljem tekstu Mg-LTA, je određen metodom atomske apsorpcione spektroskopije i utvrđeno je da je maseni udeo MgO 18 ± 2 %.

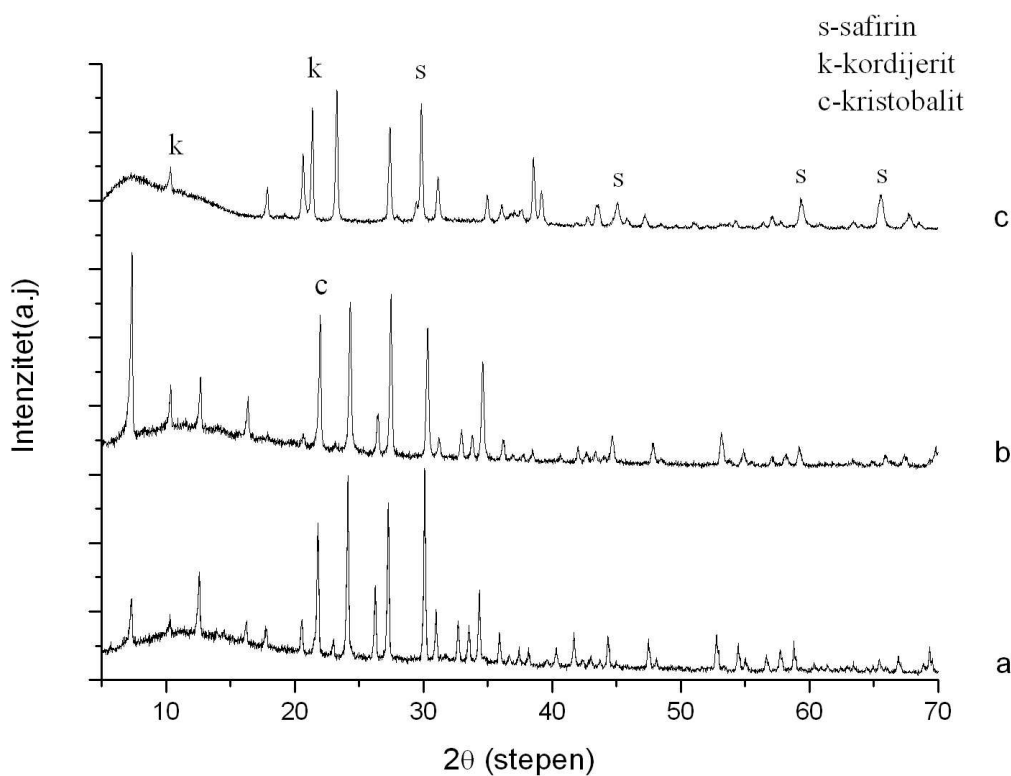
Ponašanje Mg-LTA tokom zagrevanja u temperaturskom intervalu od 25°C do 1000°C praćeno je diferencijalno-termičkom i termogravimetrijskom analizom, rezultati su predstavljeni na slici 2.7.



Slika 2.7. Rezultati diferencijalno-termičke i termogravimetrijske analize Mg-LTA

Na DTA krivoj na temperaturi od 110°C uočava se endotermni efekat koji odgovara procesu dehidracije odnosno otpuštanja najslabije vezane vode. Daljim zagrevanjem dolazi do kidanja T-O-T mostova (T=Si, Al) unutar zeolitske mreže što se ogleda u pojavi egzotermnih pikova na 600°C, 680°C i 775°C. Egzotermni efekat koji se manifestuje pikom na 880°C odgovara strukturnoj transformaciji zeolitske mreže u novu kristalnu fazu koja zadržava isti stepen uređenosti Si i Al katjona. TG kriva pokazuje izuzetno mali gubitak mase, manje od 1%.

Uzorak Mg-LTA zeolita termički je tretiran u električnoj peći na temperaturama 700°C i 950°C pri brzini zagrevanja od 10°/min. Termalno indukovane strukturne promene Mg-LTA zeolita praćene su i metodom rendgenske difrakcije praha na polikristalnom uzorku. Podaci su prikupljeni na sobnoj temperaturi na automatskom difraktometru Philips pri radnom naponu od 30 kV i struji od 25 mA. Korišćeno je $\text{CuK}\alpha$ zračenje talasne dužine $\lambda=1.54178 \text{ \AA}$. Ugaoni interval snimanja, 2θ , iznosio je od 4-70° sa korakom 0.02° i zadržavanjem od 0.5 s na svakom koraku. Usporedni rendgenski difraktogrami prahova polaznog Mg-LTA zeolita i termički tretiranog Mg-LTA zeolita prikazani su na slici 2.8.



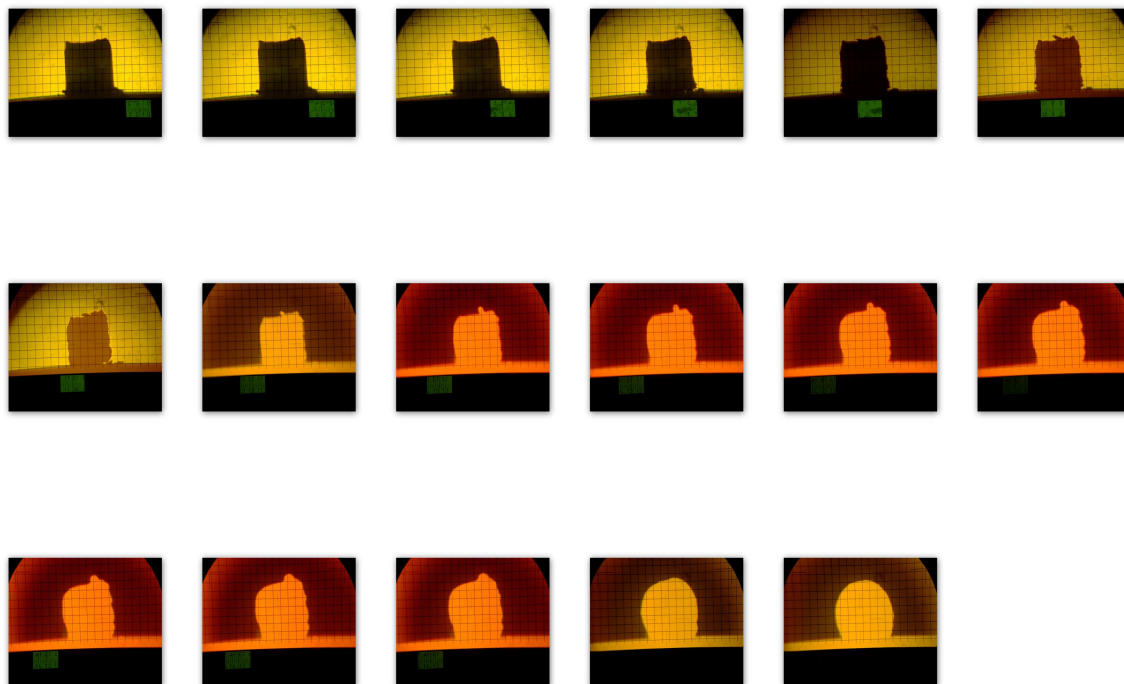
Slika 2.8. Rendgenski difraktogrami: a) Mg-LTA 25°C; b) Mg-LTA posle termičkog tretmana na 700°C; c) Mg-LTA posle termičkog tretmana na 950°C

Poređenjem karakterističnih vrednosti za uglove difrakcije zeolita LTA [23] sa vrednostima uglova difrakcije polaznog Mg-LTA uzorka utvrđeno je pomeranje pikova Mg-LTA zeolita ka nižim vrednostima difrakcionih uglova. Pomeranje pikova je posledica promene atomskih ravni kristalne rešetke zeolita usled zamene Na^+ jona jonima Mg^{2+} . Do 700°C nema faznih transformacija polaznog Mg-LTA zeolita, sve refleksije odgovaraju refleksijama Mg-LTA, uz prisustvo refleksije niskotemperaturnog kristobalita na $2\theta=21,9^\circ$, slika 2.8.a. Nakon termičkog tretmana na temperaturi od 700°C polazni Mg-LTA je izmenjen ali je i dalje zadržana struktura zeolita. Prisutne su sve refleksije karakteristične za Mg-LTA zeolit ali su pomerene ka višim vrednostima uglova difrakcije, slika 2.8.b. Kao rezultat termičkog tretmana na 950°C formira se nova faza-safirina. Pored safirina uočava se i delimična kristalizacija kordijerita kao i prisustvo staklaste faze u kojoj su rastvoreni kristali kordijerita i safirina, slika 2.8.c. Na osnovu literaturnih podataka Mg-LTA zeolitske strukture su u toku termičkog tretmana stabilne do približno 700°C kada počinje njihova transformacija u amorfnu fazu [24]. Proces amorfizacije završava se u temperaturnom opsegu između 800°C i 900°C . Produženo zagrevanje ovih produkata iznad 850°C dovodi do rekristalizacije amornog produkta. Rekristalisane faze su nestabilne i na temperaturama iznad 1000°C se strukturno transformišu u α -kordijerit [25].

Nakon jonske izmene zeolita i njegove karakterizacije sintetisan je kordijerit polazeći od pripremljenog zeolita. Stehiometrija kordijerita je postignuta mešanjem određenih količina alumine, kvarca i Mg-LTA. Smeša je homogenizovana u atritoru pri brzini od 1000 obrtaja u minuti u toku 5 sati uz dodatak kuglica od alumine i etil-alkohola. Mešavina prahova, označena sa KZ, posle homogenizacije je sušena u sušnici na 60°C .

Praćenje ponašanja mešavine praha KZ tokom zagrevanja do 1460°C je vršeno termomikroskopskom metodom. Kordijerit, stehiometrijskog sastava $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$, topi se inkongruentno na 1455°C . Uzorak praha KZ za termomikroskopsku analizu, kocka ivice 3 mm, je pripremljen jednoosnim presovanjem uzorka pod pritiskom od 125 MPa.

Promene dimenzija uzorka KZ su praćene termomikroskopom Leitz Wetzlar sa termoparom Pt-Pt-Rh ($T_{\max}=1600^{\circ}\text{C}$) u intervalu temperatura od 25–1460°C. Na slici 2.9. predstavljene su fotografije uzorka slikane fotoaparatom koji je povezan sa termomikroskopom i omogućava slikanje tokom analize.



Slika 2.9. Fotografije uzorka KZ snimljene tokom analize termomikroskopom

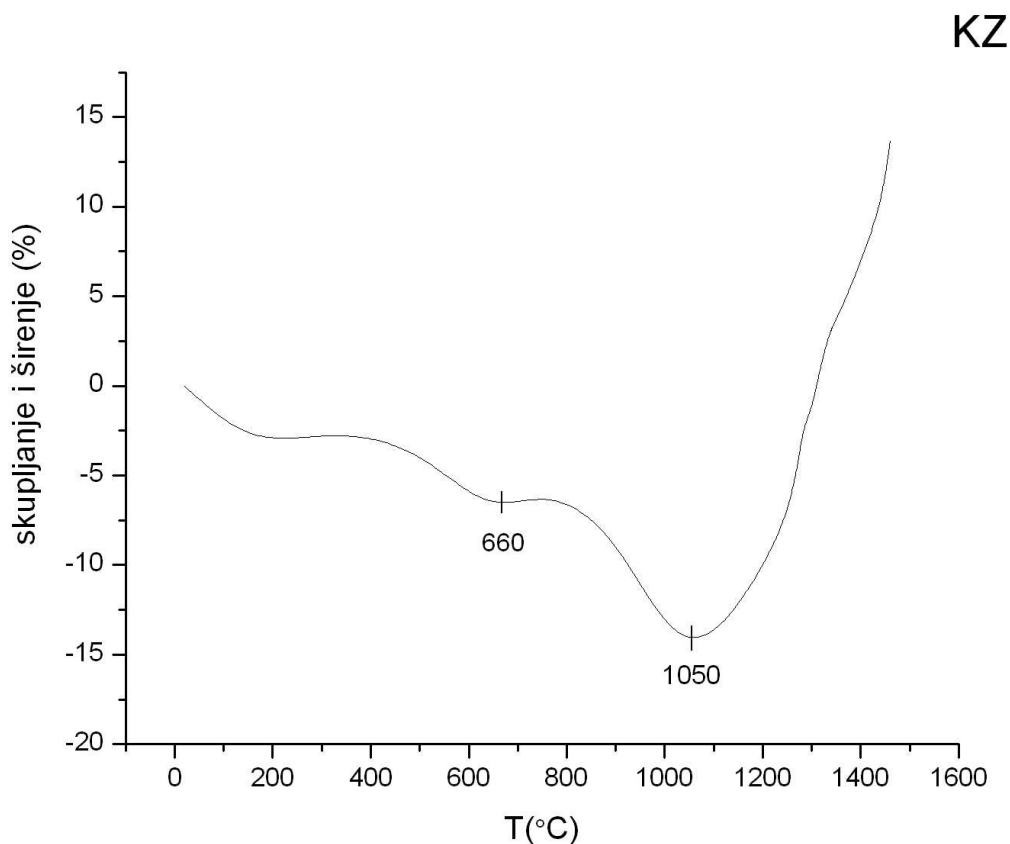
Promena širine je izmerena na osnovu snimaka napravljenih na svakih 10 minuta procesa zagrevanja. Vrednosti promene širine su određene na osnovu izraza:

$$(l_0 - l_i) / l_0 \cdot 100 = (\Delta l / l_0) \cdot 100 (\%). \quad (2.9.)$$

gde je:

l_0 - širina uzorka na početku snimanja, tj. na sobnoj temperaturi,

l_i - širina uzorka na temperaturama na kojima su napravljene fotografije uzorka

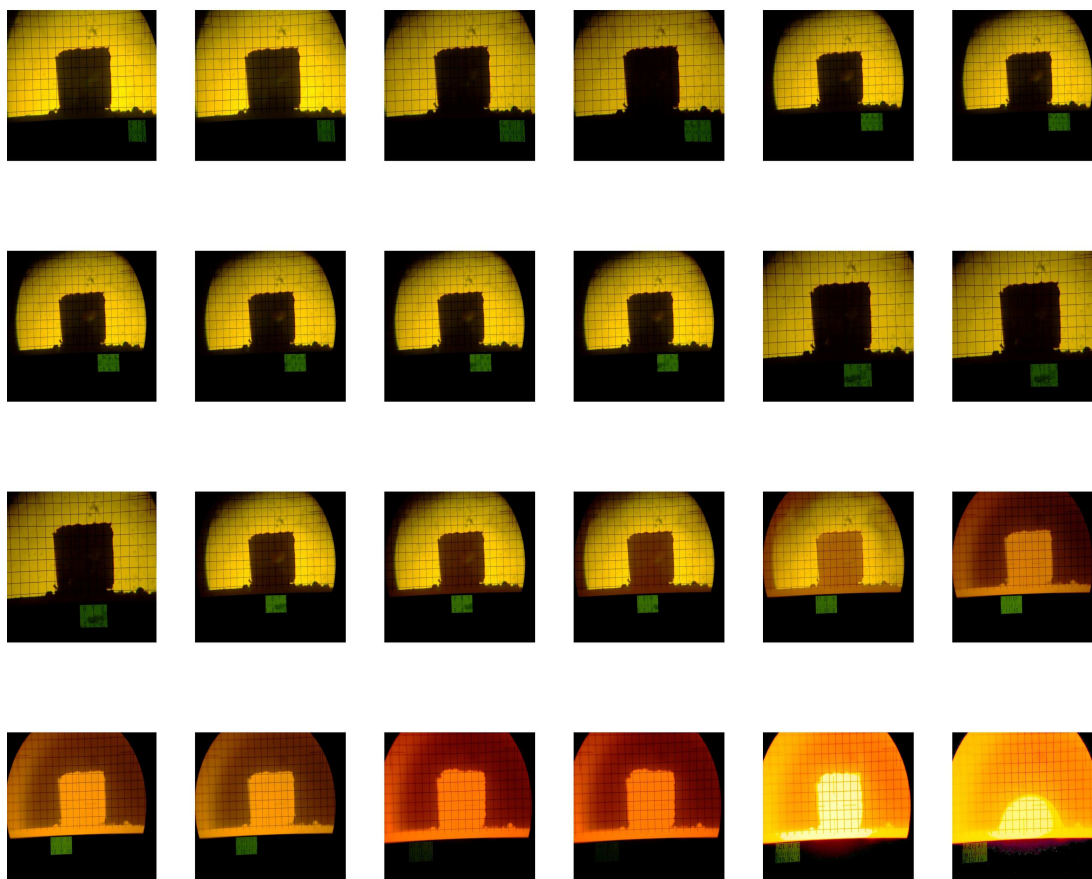


Slika 2.10. Rezultati ispitivanja kompresije uzorka KZ

Na slici 2.10. prikazani su rezultati kompresije uzorka KZ. Sa porastom temperature do približno 175°C uzorak KZ se najpre skuplja oko 3 %, usled gubitka vode. Naredno skupljanje započinje na temperaturama oko 400°C i do 660°C ono iznosi još 3 %. S porastom temperature dolazi do strukturnih promena u materijalu: zidovi pora se zaobljavaju, pore postaju manje a neke i nestaju. Krajnji ishod je povećanje gustine materijala i smanjenje poroznosti. Značajnije skupljanje u odnosu na početnu vrednost širine uzorka se opaža u intervalu temperatura 800-1050°C i na temperaturi 1050°C iznosi 14,2 %, a posledica je formiranja nove kristalne faze. U poslednjem stadijumu, tj. na najvišim temperaturama, uzorak bi trebalo da se zaobli, da se izgubi oštrina ivica i da dobije sferičan oblik. Na temperaturama iznad 1050°C uzorak KZ počinje da bubri. Širina uzorka KZ do 1460°C dostiže 13,5 % veću vrednost u poređenju sa vrednošću polazne širine uzorka.

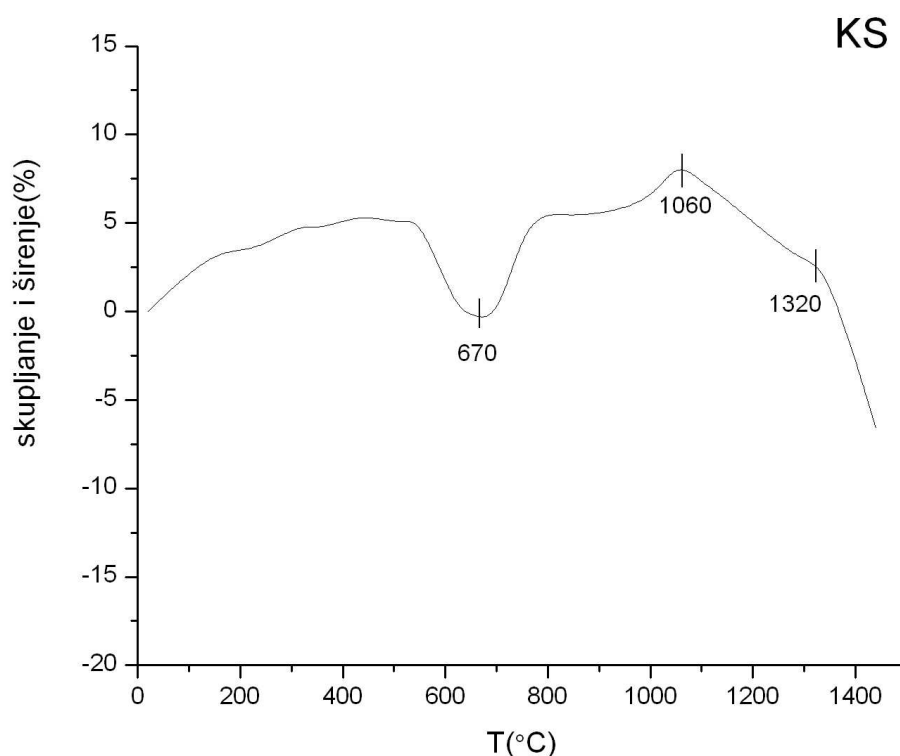
Sinteza i karakterizacija kordijerita sintetisanog iz spinela

Drugi startni materijal za sintezu kordijerita je predstavljao komercijalni spinel kome je dodata odgovarajuća količina kvarca i alumine do stehiometrije kordijerita. Homogenizacija mešavine je vršena u atritoru uz dodatak kuglica od alumine i etilalkohola kao medijuma pri brzini od 1000 obrtaj/minut u toku 5 sati. Mešavina prahova, označena sa KS, je nakon homogenizacije sušena u sušnici na 60°C. Deo praha je jednoosnim presovanjem pod pritiskom od 125 MPa oblikovan u kocku ivice 3 mm za analizu termomikroskopom. Na slici 2.11. predstavljeni su snimci uzorka KS napravljeni fotoaparatom koji je povezan sa termomikroskopom i omogućava beleženje promena dimenzija uzorka tokom analize termomikroskopom.



Slika 2.11. Fotografije uzorka KS snimljene tokom analize termomikroskopom

Rezultati kompresije uzorka KS predstavljeni su na slici 2.12.



Slika 2.12. Rezultati termomikroskopske analize za uzorak KS

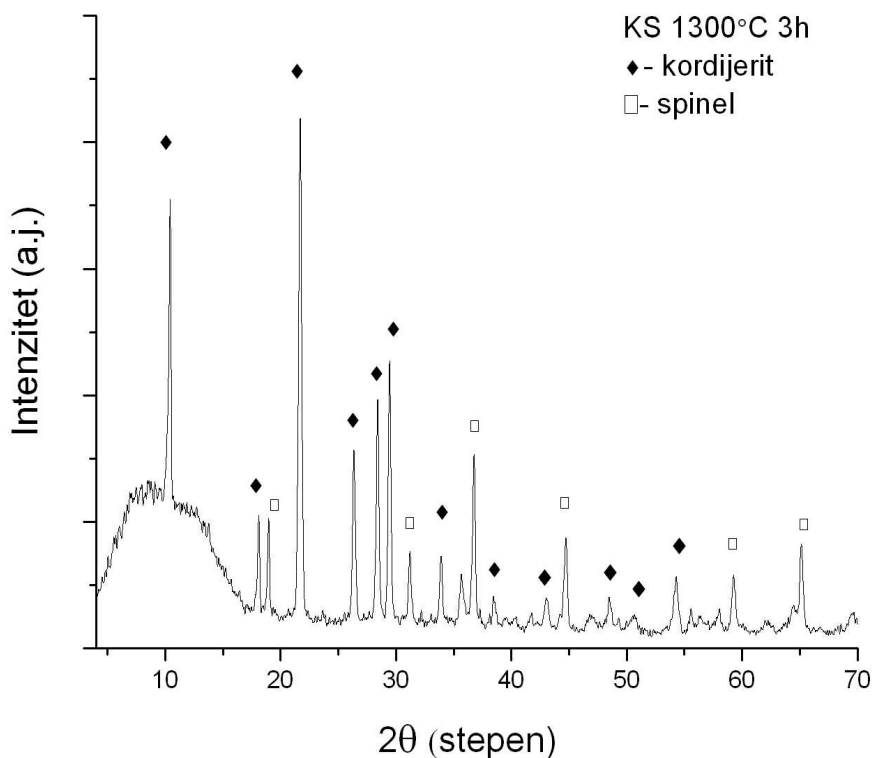
Rezultati termomikroskopske analize za uzorak KS pokazuju da se širina uzorka sa porastom temperature do 500°C povećava za 4,6 % u odnosu na polaznu vrednost širine uzorka. Prvo skupljanje uzorka KS se zapaža u intervalu 550-670°C nakon čega širina uzorka ima vrednost blisku polaznoj vrednosti širine uzorka. Na temperaturama iznad 670°C započinje ponovno širenje i do 1060°C širina uzorka se poveća za 7,8 % u odnosu na vrednost širine uzorka na sobnoj temperaturi. Značajnije skupljanje uzorka KS, oko 7 %, primećuje se između 1300°C i 1400°C. Temperatura 1460°C predstavlja tačku polulopte.

Poređenjem rezultata ispitivanja kompresije uzoraka KS i KZ u intervalu od sobne temperature do temperature od 1460°C može se zaključiti da je dimenzionalno (u smislu promene širine) stabilniji uzorak KS. Maksimalno skupljanje uzorka KS u

ispitivanom temperaturskom opsegu je oko 50 % manje u poređenju sa skupljanjem uzorka KZ.

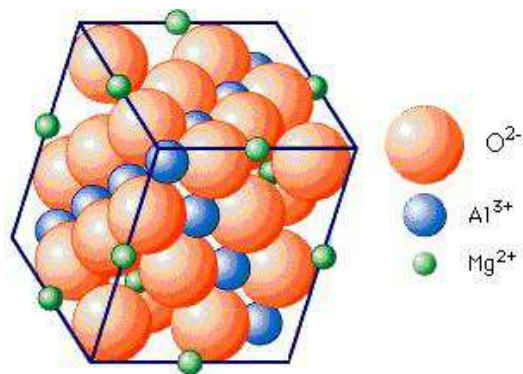
Različit stepen densifikacije uzoraka KS i KZ, pored razlike u hemijskom sastavu, može da se objasni i različitom morfologijom prahova. Pore različitog oblika i veličine poseduju različitu slobodnu površinsku energiju pa im je potrebna različita pokretačka sila za densifikaciju. Način pripreme prahova, uniaksijalno presovanje, ima za posledicu neuniformnost gustine ispresaka što u kombinaciji sa različitom morfologijom prahova KS i KZ uslovljava različitost densifikacije [26,27].

S obzirom na rezultate termomikroskopske analize mešavine praha KS, najveće skupljanje zapaženo je u intervalu 1300-1400°C, odlučeno je da se ova mešavina praha termički tretira na temperaturi od 1300°C u toku 3 sata i da se uradi rendgenostrukturalna analiza radi identifikacije prisutnih faza.



Slika 2.13. Difraktogram praha KS nakon termičkog tretmana na 1300°C u toku 3 sata

Sa rendgenskog difraktograma uzorka KS termički tretiranog na 1300°C, slika 2.13., jasno se uočava prisustvo dve kristalne faze, kordijerita i spinela, kao i halo sloja na niskim vrednostima uglovima 2θ , koji ukazuje na staklastu fazu. Na osnovu ovakog faznog sastava može se proceniti da je staklasta faza uglavnom jako bogata SiO_2 , većina stakla u hemijskom pogledu predstavlja oksid silicijuma, tj. da je rastop veoma viskozna. Ovako viskozna rastop usporava difuzne procese u oblasti granica/zrno, onemogućen je brz prenos mase tj. reakcija je spora. Kordijerit je formiran in situ, reakcijom između spinela i SiO_2 . Pikovi spinela su neznatno pomereni ka nižim vrednostima uglova difrakcije. Objašnjenje leži u činjenici da su joni Mg i Al neophodni za formiranje kordijerita smešteni u kristalnoj rešetki spinela, slika 2.14., a izvlačenje jona iz rešetke dovodi do promena parametara rešetke.



Slika 2.14. Kristalna struktura spinela MgAl_2O_4 [28]

Halo sloj velikog intenziteta i značajno prisustvo spinela ukazuju da se reakcija nastanka kordijerita nije odigrala do kraja u datim eksperimentalnim uslovima, 1300°C u vremenu od 3 h.

2.2.2. Sinteza i karakterizacija kompozitnih materijala

Sinteza i karakterizacija kompozitnih materijala KS30 i KS50

Prah KS je upotrebljen za sintezu kompozitnih materijala sa 50 i 70 mas. % SiC. Mehaničkim mešanjem su dobijeni prahovi koji su nakon homogenizacije i sušenja jednoosnim presovanjem oblikovani u cilindre prečnika 1 cm i visine 1 cm a zatim sinterovani. Uticaj temperature sinterovanja, vremena trajanja sinterovanja i pritiska presovanja uzoraka praćen je merenjem gustine ispresaka nakon određenih termičkih tretmana u oblasti temperatura koje su određene na osnovu rezultata termomikroskopske analize. Gustine sinterovanih uzoraka su određene Arhimedovom metodom, merenjem u ksilolu, i rezultati su predstavljeni u tabeli 2.2..

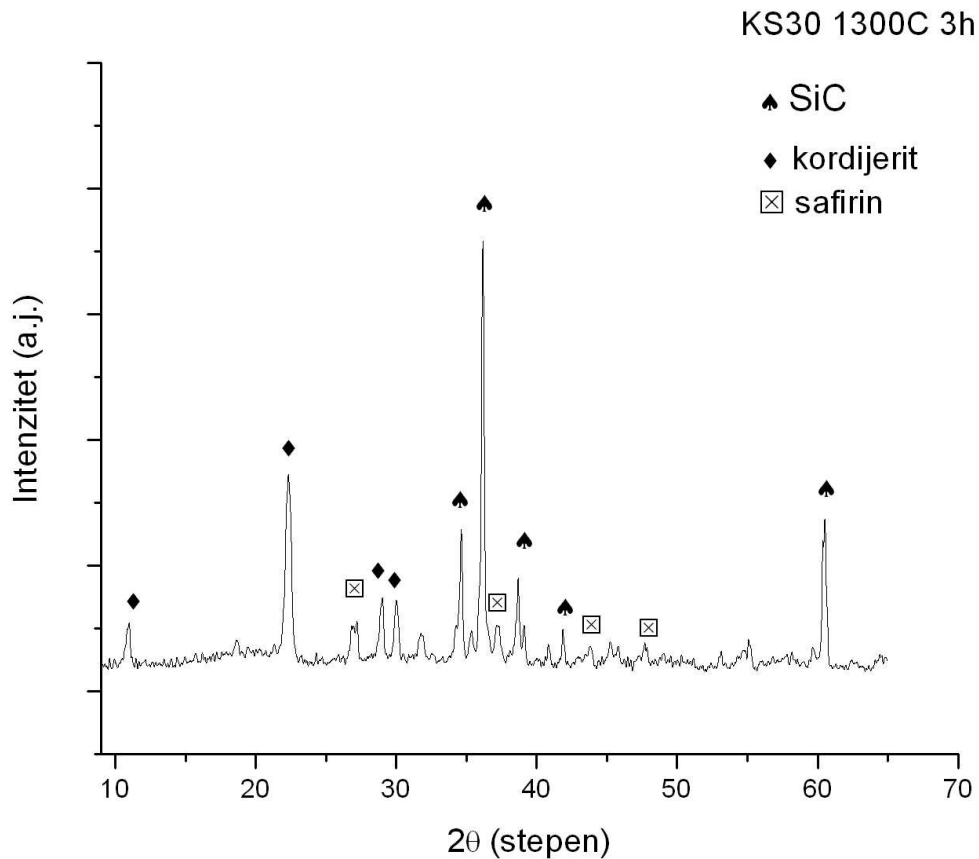
Tabela 2.2. Gustine sinterovanih uzoraka KS30 i KS50.

70 mas % SiC +30 mas % KS Teorijska gustina : 2.99 g/ cm ³			50 mas % SiC +50 mas % KS Teorijska gustina : 2.86 g/ cm ³		
Temperatura/pritisak/ vreme	Gustina g/cm ³	% teor. gustine	Temperatura/ pritisak/ vreme	Gustina g/cm ³	% teor. gustine
1250 °C / 100 MPa / 3h	2.17	72.6 %	1250 °C / 300MPa /3h	2.03	71 %
1250 °C / 200 MPa / 3h	2.32	77.6 %	1250°C / 300MPa / 6h	2.02	70.6 %
1300 °C / 100MPa / 1h	2.13	71.2 %			
1300 °C / 200 MPa / 1h	2.26	75.6 %			
1300 °C / 300 MPa / 1h	2.27	75.9 %			
1300 °C / 100 MPa / 6h	2.07	69.2 %			
1300 °C / 200 MPa / 6h	2.23	74.6 %			
1300 °C / 300 MPa / 6h	2.27	75.9 %			
1300 °C / 300 MPa / 3h	2.20	73.6 %			
1360 °C / 300 MPa / 3h	2.24	74.9 %			

Na osnovu rezultata merenja gustine sinterovanih ispresaka za temperaturu sinterovanja kompozitnog materijala sa 70 mas. % SiC je izabrana temperatura 1300°C i vreme sinterovanja 3h i sinterovani uzorci su označeni sa KS30.

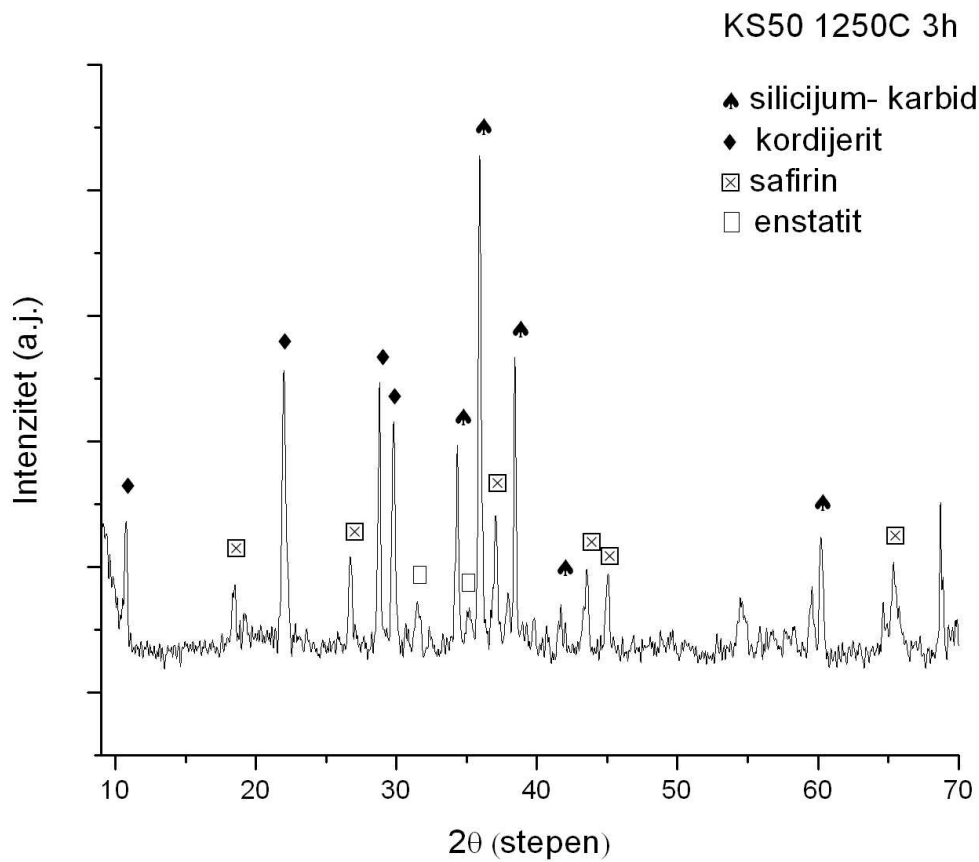
Režim sinterovanja kompozitnog materijala sa 50 mas.% SiC je definisan temperaturom od 1250°C i vremenom od 3 h i sinterovani uzorci su označeni sa KS50.

Nakon sinterovanja, fazni sastavi uzoraka KS30 i KS50 su određeni rendgenostrukturalnom analizom.



Slika 2.15. Difraktogram uzorka KS30

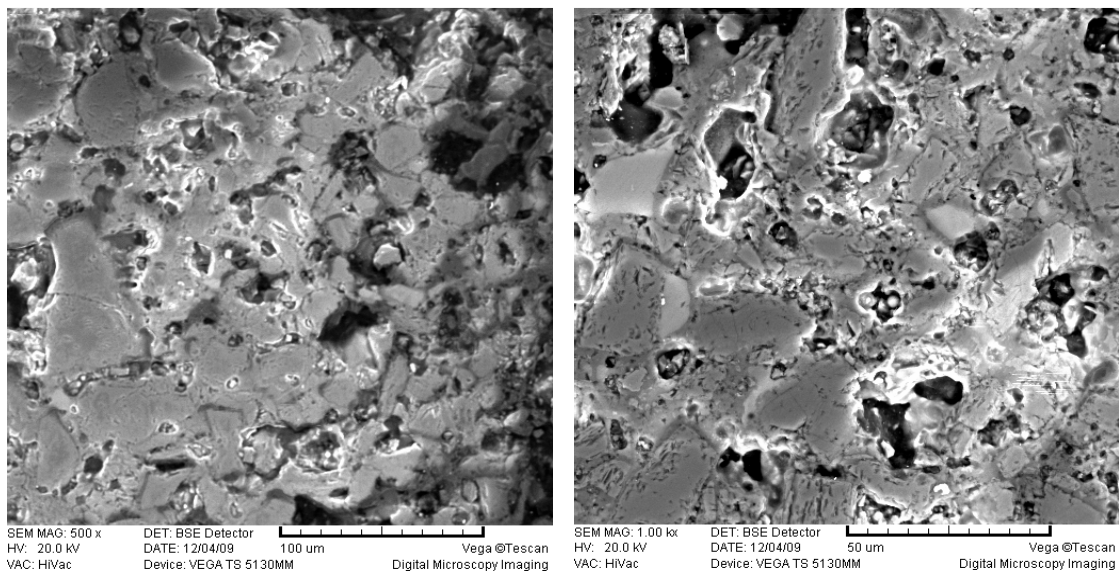
Uzorci kompozitnog materijala KS30 su sinterovani na 1300°C u toku 3h i sa rendgenskog difraktograma, slika 2.15., uočava se prisustvo tri glavne faze: silicijum-karbida, kordijerita i safirina. Takođe se može uočiti i prisustvo izvesne količine staklaste faze.



Slika 2.16. Difraktogram uzorka KS50

Rendgenski difraktogram uzorka KS50 sinterovanog u toku 3h na temperaturi od 1250°C, slika 2.16., pokazuje prisustvo četiri kristalne faze: silicijum-karbida, kordijerita, safirina i enstatita. Prisutna je i staklasta faza koja utiče na formiranje kordijerita i safirina.

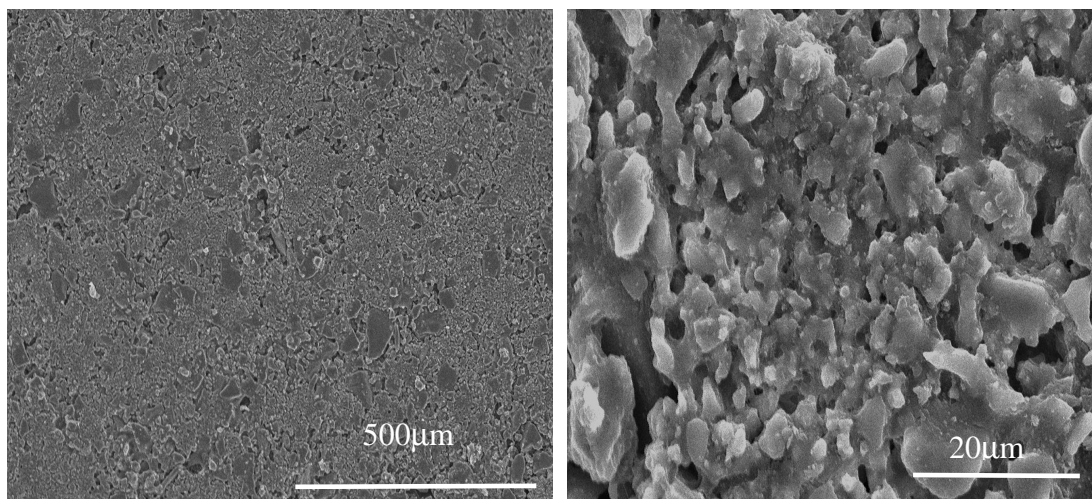
Mikrostrukture uzoraka KS30 i KS50 su ispitane skenirajućom elektronskom mikroskopijom na uređaju VEGA TS 5130mm (TESCAN), uzorci su napareni smešom Au-Pd.



Slika 2.17. SEM mikrografije uzorka KS30

Rezultati mikroskopske analize uzorka KS30 ukazuju na poroznu strukturu materijala KS30 sa prisustvom zrna različite veličine i porama različitog oblika i veličine, slika 2.17.

Na slici 2.18. prikazana je mikrostruktura uzorka KS50. Uočava se porozna struktura sa česticama različitih veličina i uočljivim vratovima formiranim tokom densifikacije. Prisustvo pora koje nisu sfernog oblika ukazuje na početne stadijume sinterovanja. Prisutne pore su različite veličine i oblika.



Slika 2.18. Rezultati skenirajuće elektronske mikroskopije uzorka KS50

Sinteza i karakterizacija kompozitnih materijala KZ30, KZ50

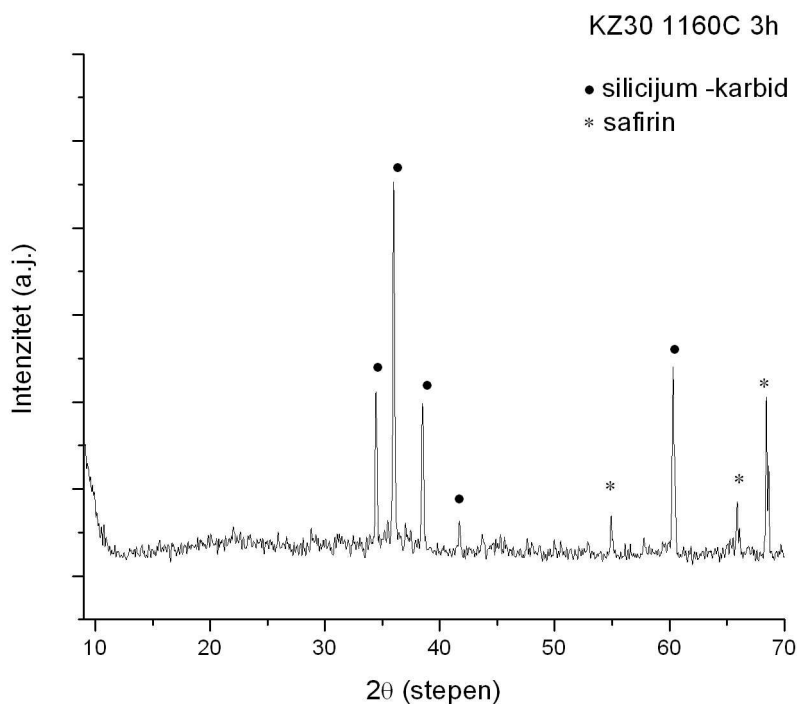
Kompozitni materijali na bazi praha KZ i silicijum-karbida su dobijeni mehaničkim mešanjem prahova u masenom odnosu 30:70 i 50:50, respektivno. Homogenizacija prahova je vršena u plastičnim rolerima sa dodatkom kuglica od alumine i destilovane vode. Posle sušenja prahovi su jednoosnim presovanjem pod različitim pritiscima oblikovani u cilindre prečnika 1cm i visine 1 cm a zatim sinterovani na različitim temperaturama pri različitom vremenu zadržavanja. Temperature sinterovanja kompozitnih materijala su određene na osnovu rezultata termomikroskopske analize praha KZ i na osnovu vrednosti gustina uzoraka određene nakon variranja pritiska presovanja, temperature sinterovanja i dužine trajanja sinterovanja. Termički tretiranim kompozitnim materijalima gustina je određena Arhimedovom metodom, merenjem u ksilolu, rezultati su predstavljeni u tabeli 2.3.

Tabela 2.3. Gustine sinterovanih uzoraka KZ30 i KZ50

70 mas % SiC +30 mas % KZ Teorijska gustina : 2.99 g/cm ³			50 mas % SiC +50 mas % KZ Teorijska gustina : 2.86 g/cm ³		
Temperatura/pritisak/ vreme	gustina g/cm ³	% teorijske gustine	Temperatura/pritisak/ vreme	gustina g/cm ³	% teorijske gustine
1100°C/300MPa/3h	1.89	63.2 %	1100°C/300MPa/ 3h	1.72	60.1 %
1130°C/300MPa/3h	1.97	65.9 %	1130°C/300MPa/ h	1.64	57.3 %
1150°C/300MPa/1h	1.81	60.5 %	1150°C/300MPa/3h	1.50	52.5 %
1160°C/100MPa/1h	1.81	60.5 %	1180°C/300MPa/3h	1.53	53.5 %
1160°C/200MPa/1h	1.87	62.5 %			
1160°C/300MPa/1h	1.89	63.2 %			
1160°C/100MPa/3h	1.82	60.9 %			
1160°C/200MPa/3h	1.90	63.5 %			
1160°C/300MPa/3h	1.94	64.9 %			
1160°C/100MPa/6h	1.82	60.9 %			
1160°C/200MPa/6h	1.91	63.9 %			
1160°C/300MPa/6h	1.86	62.2 %			
1260°C/300MPa/3h	1.74	58.2 %			

Za dalju analizu izabrani su kompakti presovani pod pritiskom od 300 MPa i sinterovani na temperaturi od 1160°C u toku 3 h (u daljem tekstu KZ30) i 1100°C u

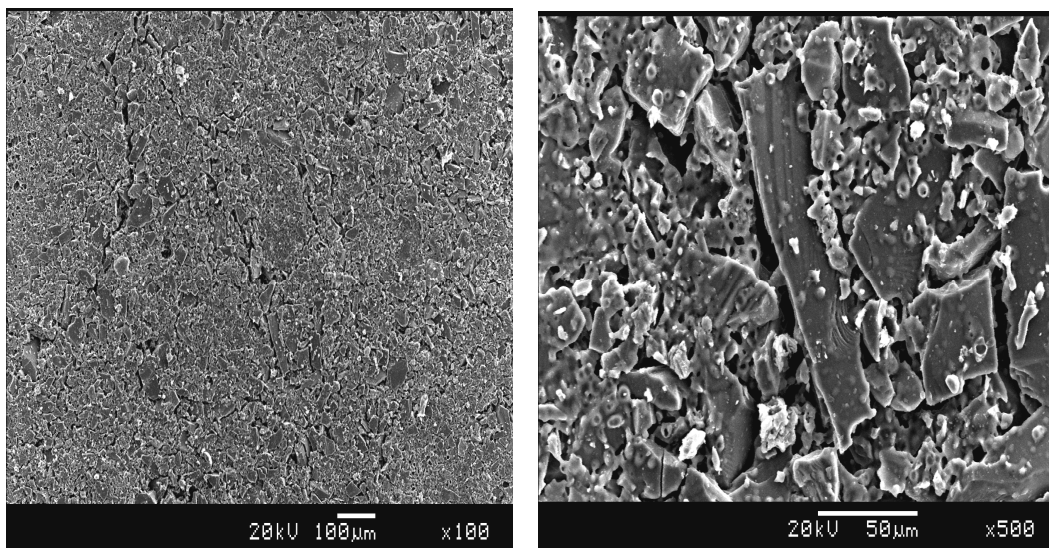
toku 3 h (u daljem tekstu KZ50). Fazni sastav kompozitnih materijala KZ30 i KZ50 ispitan je rendgenskom-strukturnom analizom.



Slika 2.19. Difraktogram uzorka KZ30

Na difraktogramu uzorka KZ30, slika 2.19., identificirano je prisustvo dve faze, silicijum-karbida i safirina. Identificirano je i prisustvo kordijerita u tragovima što ukazuje da 1160°C nije dovoljno visoka temperatura sinterovanja da se za 3h sinterovanja formira veća količina kordijerita i/ili vreme od 3h nije dovoljno da se na ovoj temperaturi reakcija formiranja kordijerita izvede do kraja.

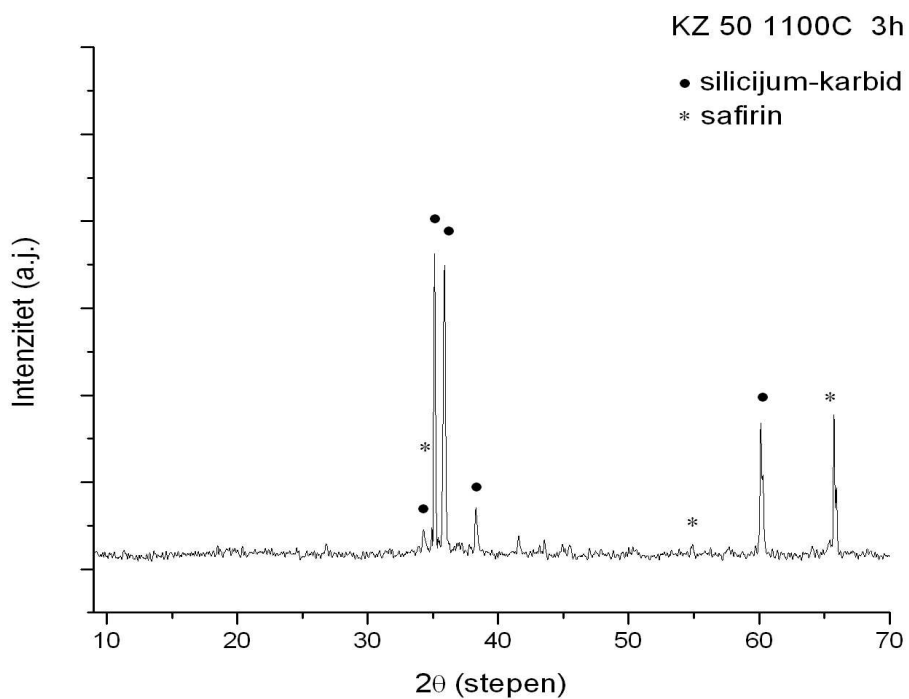
Proučavanje mikrostrukture kompozitnog materijala KZ30 (kao i svih ostalih kompozitnih materijala) izvršeno je skenirajućom elektronskom mikroskopijom na uređaju VEGA TS 5130mm (TESCAN), uzorci su napareni smešom Au-Pd. Na slici 2.20. prikazani su SEM snimci uzorka KZ 30.



Slika 2.20. SEM snimci uzorka KZ 30

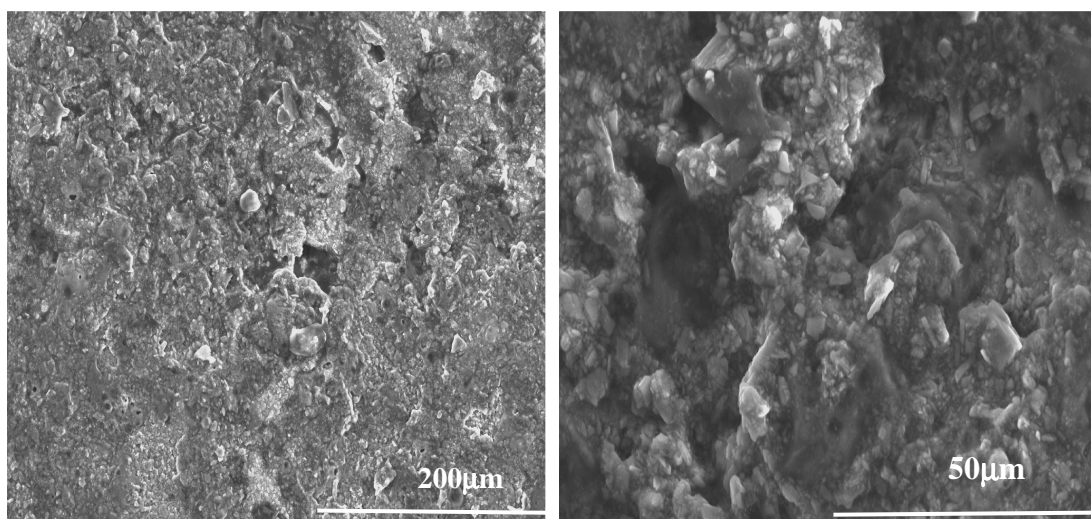
Sa SEM mikrografija uzorka KZ30 uočava se porozna struktura, čestice su različitih veličina i oblika. Površina čestica je neporozna sa prisustvom sitnijih čestica različitog oblika. Prisutne pore su različitog oblika i veličine.

Fazni sastav uzorka KZ 50 predstavljen je na slici 2.21.:



Slika 2.21. Difraktogram uzorka KZ50

Uzorak KZ50 je sinterovan na temperaturi od 1100°C u toku 3h. Rendgenski difraktogram ovog uzorka kao osnovne kristalne faze sadrži silicijum- karbid i safirin. Pored njih je prisutna i mala količina kvarca. Dodatak veće količine, 50 mas%, mešavine praha KZ, koja stehiometrijski odgovara kordijeritu, uslovljava bolju kristalizaciju safirina u uzorcima KZ50 u odnosu na uzorke KZ30 što se manifestuje izraženijim pikovima safirinske faze. Temperatura sinterovanja i/ili vreme sinterovanja na ovoj temperaturi ni u ovom slučaju nisu dovoljne za formiranje kordijerita.



Slika 2.22. SEM mikrografije uzorka KZ50

Na slici 2.22. prikazana je mikrostruktura uzorka KZ50. Uočava se porozna struktura sa česticama različitih veličina i oblika koje su aglomerizovane. Pore su nesferične, različite veličine.

2.2.3. Ispitivanje termostabilnosti kompozitnih materijala

Termostabilnost svih kompozitnih materijala je ispitana standardnom laboratorijskom metodom- hlađenjem u vodi, prema standardu SRPS B. D. 8. 319. Uzorci cilindričnog oblika, visine 1cm i prečnika 1cm, sušeni su na 110°C do konstantne mase a zatim uneti u peć na 950°C gde su ostavljeni 40 minuta. Naglo hlađenje je vršeno u vodi sobne temperature u trajanju od 3 minuta nakon čega su uzorci sušeni na vazduhu 3 minuta i ponovo unošeni u peć na 950°C. Prema standardu procedura treba da se ponavlja do oštećenja koje iznosi 50 % oštećenja čeone površine

uzorka pre termoškoka. Broj izdržanih ciklusa je merilo termostabilnosti. U eksperimentu su uzorci kaljeni 36 puta.

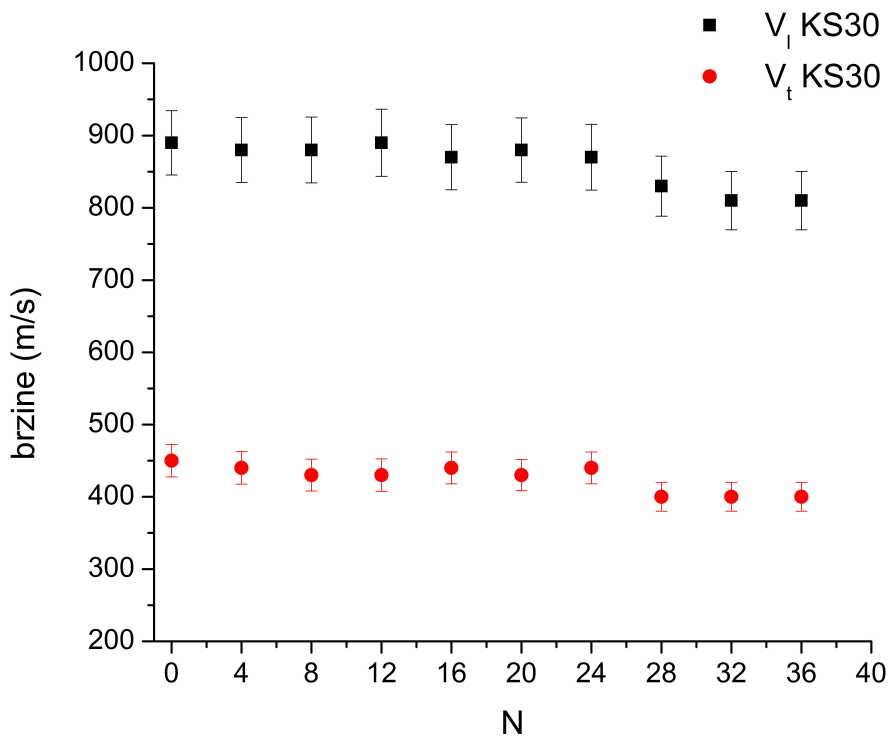
Nedestruktivne metode ispitivanja termostabilnosti

Praćenje oštećenja unutrašnjosti kompozitnih uzoraka

Posle svakog četvrtog ciklusa termoškoka ostavljan je po uzorak koji je ispitivan nedestruktivnim metodama. Najpre su praćene strukturne promene unutrašnjosti uzoraka određivanjem brzine prostiranja ultrazvučnih talasa kroz uzorke. Dosadašnja istraživanja su pokazala da ultrazvučni talas putuje manjom brzinom kroz materijale veće poroznosti i manje gustine, odnosno da ovakvi materijali imaju manje vrednosti Jungovog modula elastičnosti i pokazuju lošija elastična svojstva [29,30]. Kada se materijal podvrgne naglim promenama temperature, termoškoku, dolazi do nukleacije mikroprskotina što ima za posledicu smanjenje brzine ultrazvučnog talasa pri prolasku kroz materijal. Kao rezultat stvaranja i rasta prskotina javlja se i gubitak čvrstoće i elastičnosti odnosno opšta degradacija materijala, pa se razvoj oštećenja materijala usled termoškoka može direktno pratiti merenjem nekog mehaničkog svojstva. U okviru teze korišćena je metoda merenja brzine ultrazvuka kojom su praćene promene nastale u unutrašnjosti materijala, merena je brzina ultrazvučnog signala longitudinalnog i transverzalnog talasa u slučaju kada se davač i primač nalaze jedan nasuprot drugog (direktna transmisija). S obzirom da na brzinu ultrazvučnog talasa utiču poroznost, gustina i elastična svojstva materijala, merenjem brzine prostiranja ultrazvučnog signala direktno je praćen razvoj oštećenja uzoraka tokom termoškoka.

Rezultati merenja brzina prostiranja ultrazvučnih talasa kroz materijal su iskorišćeni za praćenje promena dinamičkog Jungovog modula elastičnosti i čvrstoće u unutrašnjosti uzoraka posle različitih ciklusa termoškoka.

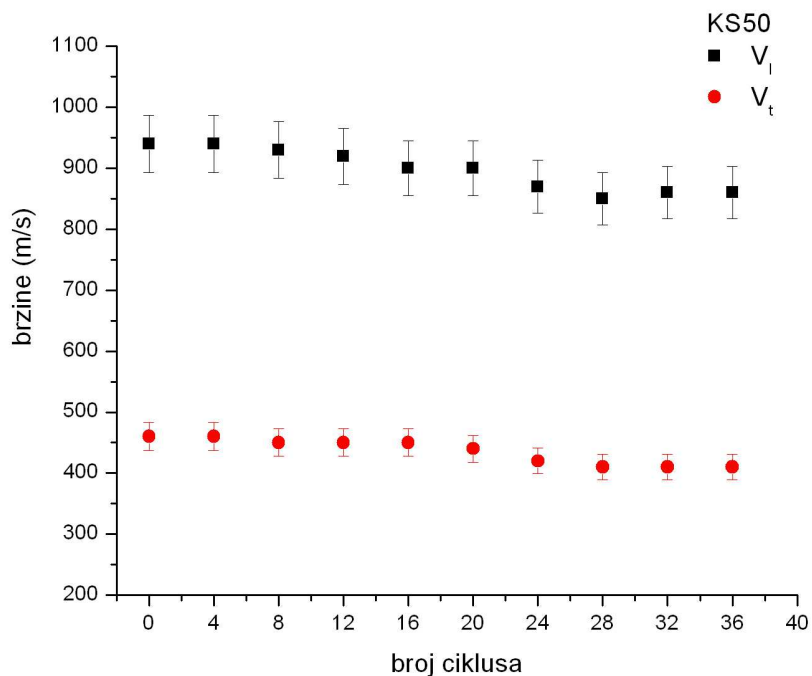
Na slici 2.23. su predstavljeni rezultati merenja brzine prostiranja ultrazvučnih talasa kroz materijal KS30. Svaka tačka predstavlja srednju vrednost tri merenja.



Slika 2.23. Promena brzine prostiranja ultrazvučnih talasa kroz uzorke KS30

Rezultati promene brzine prostiranja ultrazvučnih talasa kroz materijal KS30 potvrđuju očekivano smanjenje brzine prostiranja ultrazvučnih talasa kroz materijal sa povećanjem broja ciklusa termoškoka. Može su uočiti približno isto ponašanje za obe vrste ultrazvučnih talasa. Smanjenje brzine prostiranja longitudinalnih talasa nakon 36 ciklusa termoškoka iznosi 10 % u odnosu na vrednost brzine prostiranja kroz uzorak koji nije izlagan termoškoku. Promena brzine prostiranja ultrazvučnih talasa u transverzalnom pravcu nakon 36 ciklusa termoškoka iznosi 11,3%.

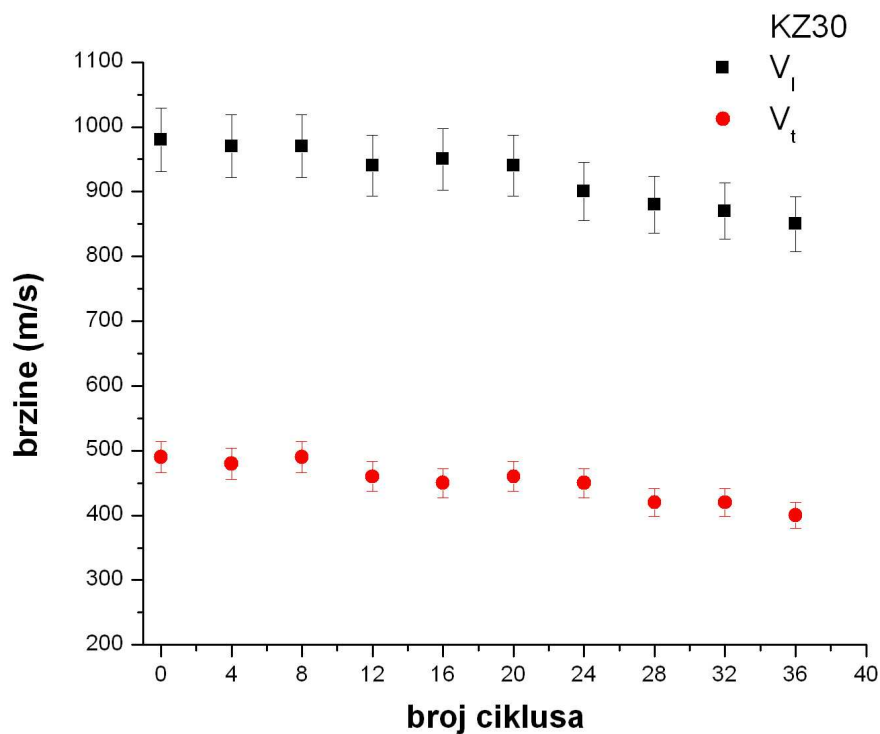
I u slučaju uzoraka KS50 primećeno je smanjenje brzine prostiranja ultrazvučnih talasa kroz materijal sa povećanjem broja ciklusa termošoka, slika 2.24..



Slika 2.24. Promena brzine prostiranja ultrazvučnih talasa kroz uzorke KS50

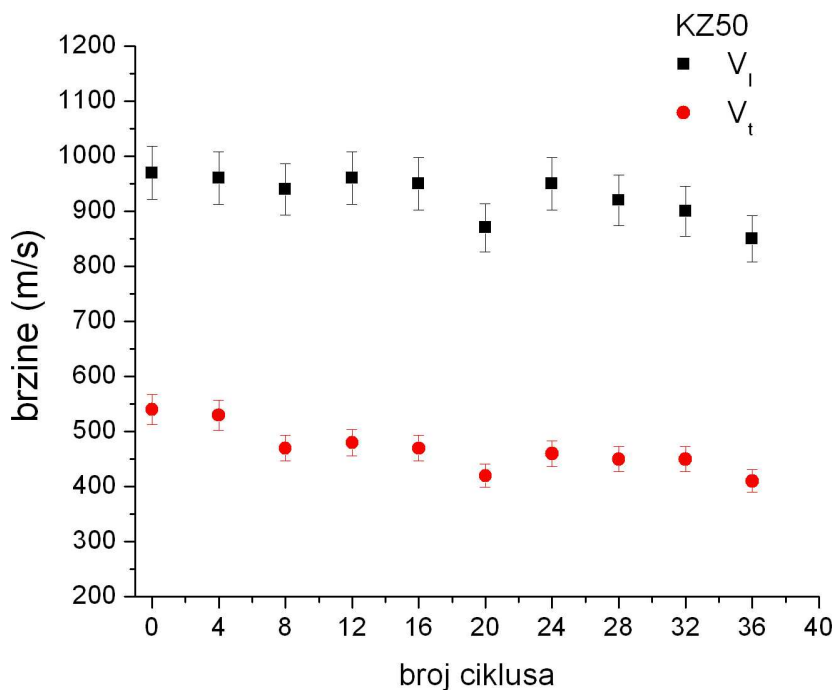
U oba analizirana pravca primećuje se približno isto smanjenje brzine prostiranja ultrazvučnih talasa, oko 11% u odnosu na vrednost brzine prostiranja kroz uzorak koji nije izlagan termošoku.

Rezultati analize brzine prostiranja ultrazvučnih talasa kroz materijal KZ30 nakon 36 ciklusa termošoka, slika 2.25., pokazuju smanjenje od 11,5 % (za longitudinalni talas) i 12,3 % (za transverzalni talas), bez naglih promena u brzinama prostiranja ultrazvučnih talasa između ciklusa termošoka. Smanjenje brzine prostiranja ultrazvučnih talasa kroz materijal KZ30 je postepeno.



Slika 2.25. Promena brzine prostiranja ultrazvučnih talasa kroz uzorke KZ30

Kod materijala KZ50 je primećeno najveće smanjenje brzine prostiranja ultrazvučnih talasa, slika 2.26., u odnosu na druge analizirane materijale mada ni ovo smanjenje nije znatno, iznosi 13,2% u odnosu na vrednost brzine prostiranja kroz uzorak koji nije izlagan termošoku.



Slika 2.26. Promena brzine prostiranja ultrazvučnih talasa kroz uzorke KZ50

Na osnovu rezultata merenja brzina prostiranja ultrazvučnih talasa kroz sve kompozitne materijale uočava se smanjenje brzine sa porastom broja ciklusa termošoka. Ovakvo ponašanje je u skladu sa očekivanim jer je poznato da se sa povećanjem broja naglih ciklusa hlađenja u analiziranom materijalu povećava broj oštećenja koja postaju centri rasejanja (rasipanja) ultrazvučnih talasa čime se smanjuje brzina njihovog prostiranja kroz analizirani materijal. Može se primetiti da je brzina prostiranja ultrazvučnih talasa u longitudinalnom pravcu dosta veća u poređenju sa brzinom prostiranja u transverzalnom pravcu što ukazuje da je više oštećenja prisutno na putanji prostiranja transverzalnog talasa. Dosadašnja istraživanja su pokazala da na brzinu ultrazvuka makroprskotine utiču u većoj meri od mikropuskotine. Makroprskotine su

jedini fenomen koji je uočen samo u transversalnom pravcu i uglavnom je svojstven jednoj jedinoj prskotini. Stoga, broj ciklusa termošoka može da se veže za stepen rasta prskotine kritične dužine u transversalnom pravcu, pošto vek trajanja vatrostralnog materijala potpuno zavisi od ponašanja prskotine tokom njenog rasta. Rast prskotina koje postaju vidljive posle određenog broja ciklusa, čine da materijal puca u transversalnom pravcu. Dobijeni rezultati su pokazali da broj stvorenih prskotina i njihovo širenje ne vode brzoj degradaciji materijala, odnosno da svi uzorci pokazuju odlično ponašanje pri termošoku. Pored toga, može se pretpostaviti da će do stvaranja prskotina doći sporo i da će se njihov rast odvijati dosta sporo.

Pored eksperimentalnog moguće je i računskim putem pratiti promene pritisne čvrstoće vatrostralnih materijala izloženih termošoku što podrazumeva razvijanje modela na osnovu jednačina koje koriste promene V_t/V_{t0} , V_t/V_{t0} i P/P_0 i proračune bazirane na njima. Dakle, na osnovu izmerenih vrednosti brzina ultrazvuka i stepena oštećenja površine uzorka razvijeni su empirijski modeli za degradaciju čvrstoće vatrostralnih materijala tokom termošoka.

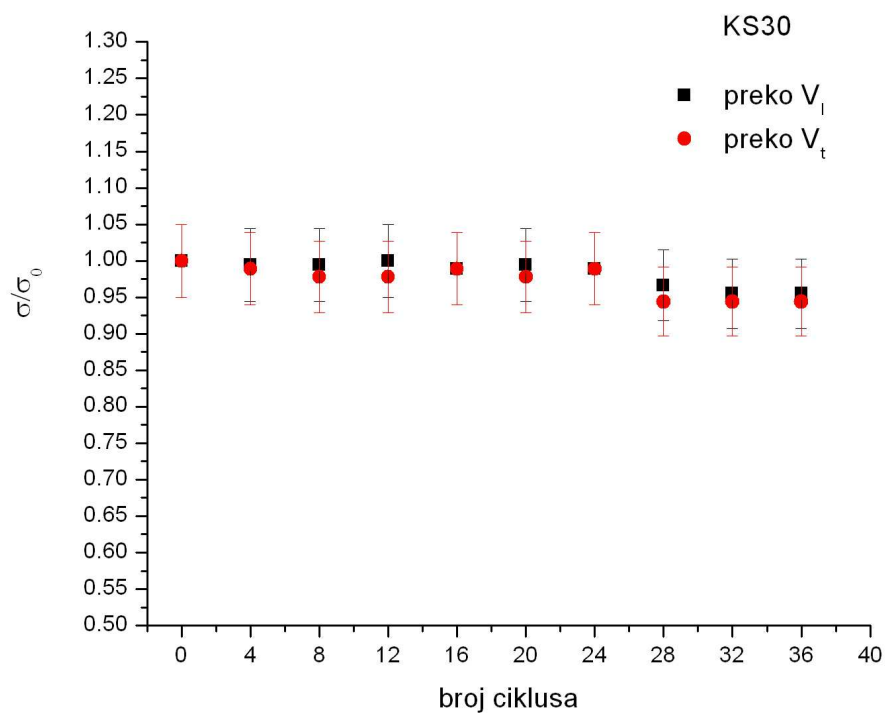
Znajući vrednosti brzina prostiranja ultrazvuka kroz materijal u različitim ciklusima termošoka i vrednost pritisne čvrstoće materijala pre izlaganja termošoku, moguće je primenom izraza 2.8.(u delu o eksperimentalnim metodama), proračunati vrednosti čvrstoće materijala posle određenih ciklusa termošoka tj. odrediti čvrstoću koju materijal zadržava nakon određenog broja ciklusa termošoka.

Vrednosti pritisnih čvrstoća pre izlaganja termošoku svih kompozitnih materijala su date u tabeli 2.4.

Tabela 2.4. Pritisne čvrstoće kompozitnih materijala pre izlaganja termošoku

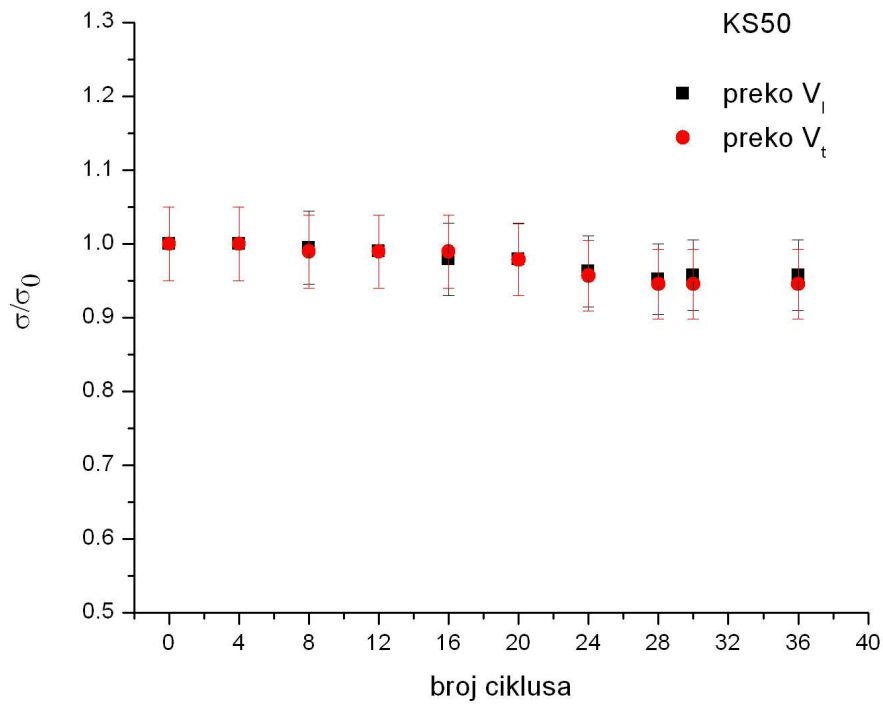
uzorak	σ_1 (MPa)	σ_2 (MPa)	σ_3 (MPa)	σ_{sr} (MPa)
KS30 1300°C 3h	100.6	139.1	100.8	113.5
KS50 1250°C 3h	120.9	103.5	137.7	120.7
KZ30 1160°C 3h	136.7	135.9	136.3	136.3
KZ50 1100°C 3h	138.6	141.6	136.6	138.9

Na slici 2.27. predstavljena je promena čvrstoće uzoraka KS30 u različitim ciklusima ispitivanja termošoka.



Slika 2.27. Promena čvrstoće uzoraka KS30 u različitim ciklusima termošoka

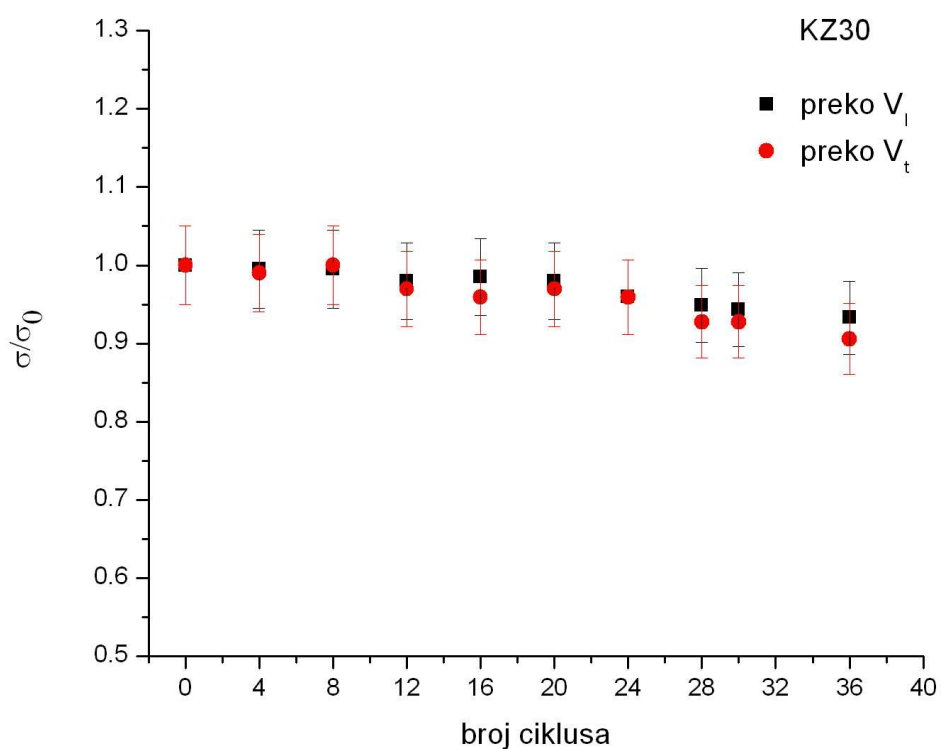
Promena čvrstoće je mala i veoma je slična izražavajući je preko brzine prostiranja ultrazvučnih talasa kroz oba analizirana pravca. Smanjenje čvrstoće je u oba slučaja oko 10,5% u odnosu na polaznu vrednost čvrstoće, tj. za uzorak koji nije izlagan termošoku.



Slika 2.28. Promena čvrstoće uzoraka KS50 u različitim ciklusima termošoka

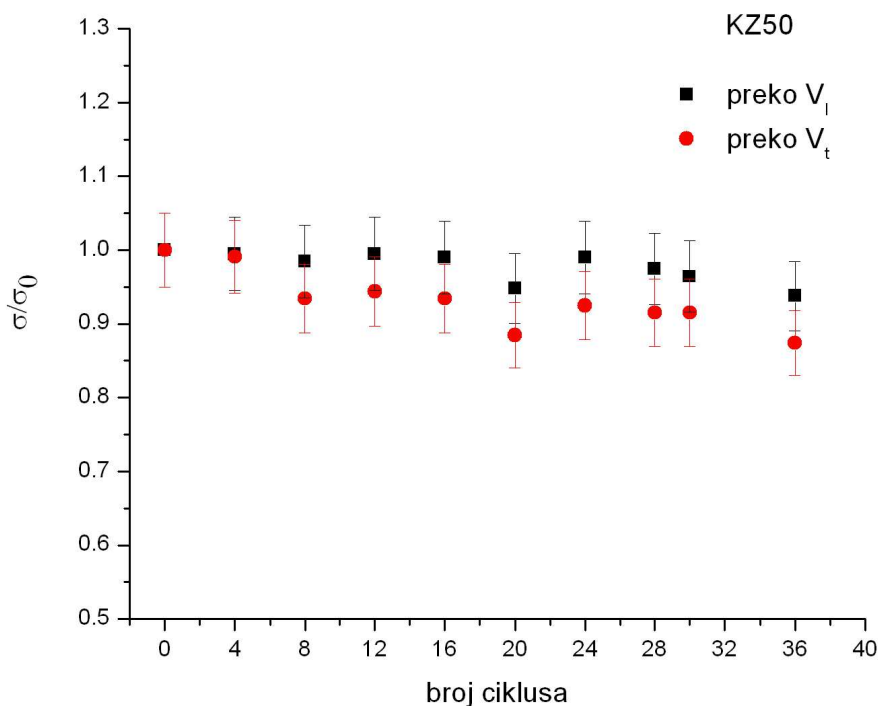
Smanjenje čvrstoće uzoraka KS50, slika 2.28., je postepeno i nakon 36 ciklusa čvrstoća ima vrednost manju za oko 10,5% u poređenju sa čvrstoćom uzorka koji nije izlagan termošoku.

Ispitivanjem čvrstoće uzoraka KZ30 ustanovljen je opadajući trend sa porastom broja ciklusa termošoka, rezultati su predstavljeni na slici 2.29. I material KZ 30 pokazuje malo smanjenje čvrstoće nakon 36 ciklusa termošoka, 11,04 %, u slučaju kada je čvrstoća računata na osnovu brzine prostiranja ultrazvučnih talasa u longitudinalnom pravcu i 10,7 % u slučaju kada je čvrstoća računata na osnovu brzine prostiranja ultrazvučnih talasa u transverzalnom pravcu.



Slika 2.29. Promena čvrstoće uzoraka KZ30 u različitim ciklusima termošoka

Kao i u slučaju prethodno analiziranih materijala i kod materijala KZ50 je smanjenje čvrstoće malo, nakon 36 ciklusa termošoka ono iznosi oko 11% za čvrstoće analizirane preko ultrazvučnih talasa u oba analizirana pravca, slika 2.30.



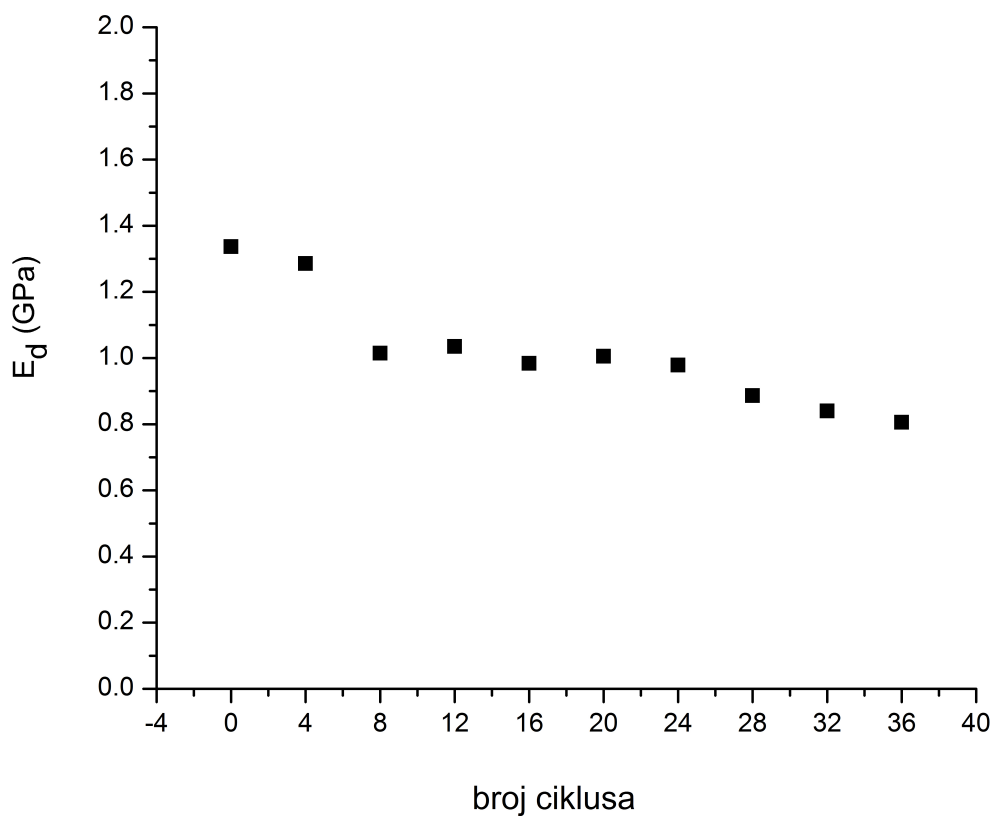
Slika 2.30. Promena čvrstoće uzoraka KZ50 u različitim ciklusima termošoka

Smanjenje čvrstoće u funkciji broja ciklusa termošoka je verovatno usled nagomilavanja i spajanja mikroprskotina razvijenih usled termičkog naprezanja. Vatrostalni materijali neizbežno sadrže strukturne greške u formi poroznosti, mikronaprslina i nečistoća. Kada se takav materijal izloži nagloj promeni temperature dolazi do generisanja naprezanja na vrhovima tih nepravilnosti što za posledicu ima povećanje energije deformacije sistema. Prskotine prisutne u telu će apsorbovati višak energije deformacije i povećati se. Konačna dužina do koje se naprsline mogu povećati zavisi od početne dužine i gustine prskotina. Ukoliko je u telu bilo prisutno nekoliko malih onda će njihova dužina biti poprilično velika i smanjenje čvrstoće će biti znatno. Obrnuto, ukoliko je u telu prisutno dosta malih prskotina svaka od njih će porasti za

mali iznos dužine i odgovarajuće smanjenje čvrstoće neće biti znatno što je slučaj sa svim analiziranim uzorcima [31].

Razvoj oštećenja usled termošoka se može pratiti direktnim merenjem mehaničkih karakteristika materijala. Promena modula elastičnosti praćena je proračunom na osnovu rezultata ultrazvučnih merenja, izraz 2.5. dat u delu o eksperimentalnim metodama.

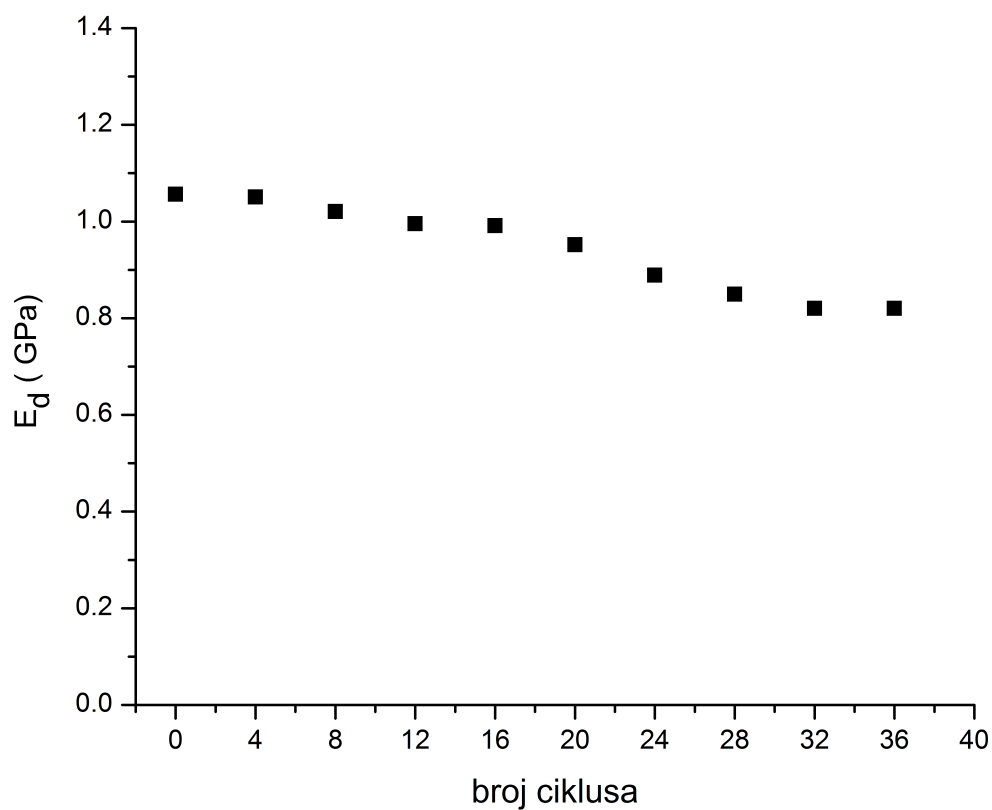
Na slici 2.31. predstavljeni su rezultati praćenja modula elastičnosti u različitim ciklusima ispitivanja termostabilnosti uzoraka KS30. Svaka tačka predstavlja srednju vrednost tri merenja.



Slika 2.31. Promena dinamičkog Jungovog modula elastičnosti uzoraka KS30

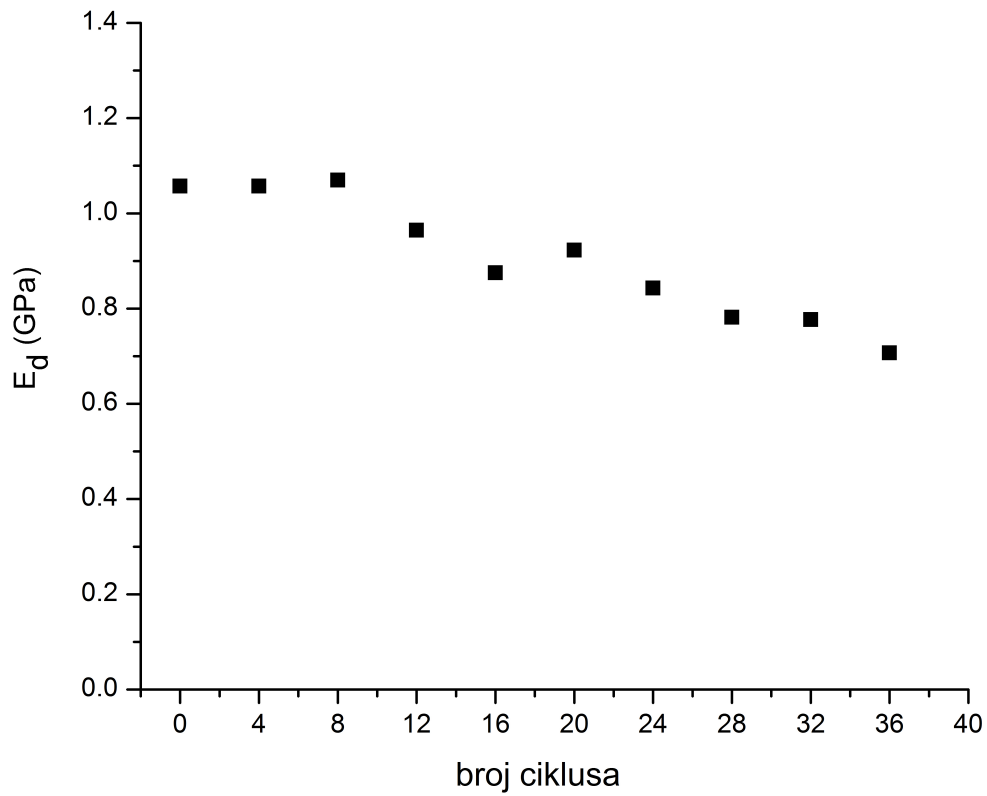
Može se primetiti da se najveće smanjenje modula elastičnosti dešava posle 8 ciklusa termošoka i da su naredni ciklusi praćeni postepenim smanjenjem modula elastičnosti koji posle 36 ciklusa iznosi oko 17 % manje od vrednosti modula elastičnosti uzorka koji nije izlagan termošoku.

Na slici 2.32 prikazano je smanjenje modula elastičnosti tokom ispitivanja termostabilnosti uzoraka KS50. Smanjenje modula elastičnosti nakon 36 ciklusa termošoka je malo i iznosi oko 13 %.



Slika 2.32. Promena dinamičkog modula elastičnosti uzoraka KS50

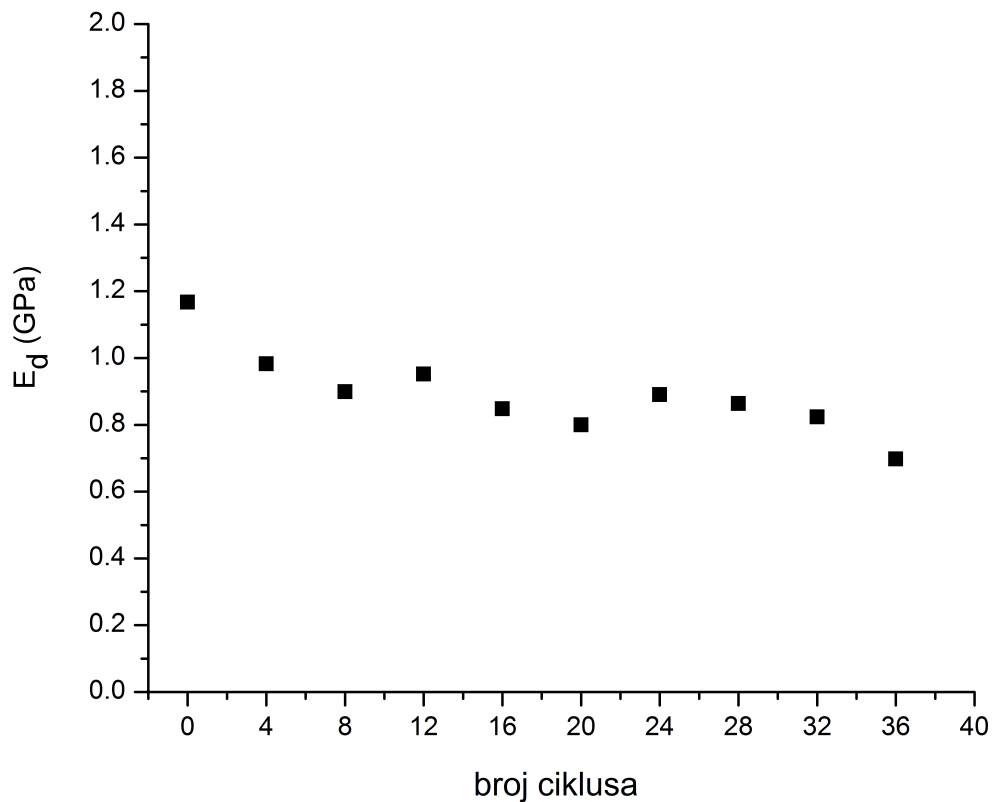
Kod materijala KZ30 se ne primećuje isključivo opadajući trend u ponašanju modula elastičnosti između susednih ciklusa termoškoka, slika 2.33..



Slika 2.33. Promena dinamičkog modula elastičnosti uzoraka KZ30

Nakon 36 ciklusa smanjenje modula elastičnosti, u odnosu na vrednost uzorka koji nije izlagan termoškoku, iznosi oko 15%.

Materijal KZ50 pokazuje slično ponašanje kao i materijal KZ30 prilikom ispitivanja modula elastičnosti, slika 2.34. U odnosu na vrednost uzorka koji nije izlagan termošoku smanjenje modula elastičnosti nakon 36 ciklusa iznosi oko 17 %.

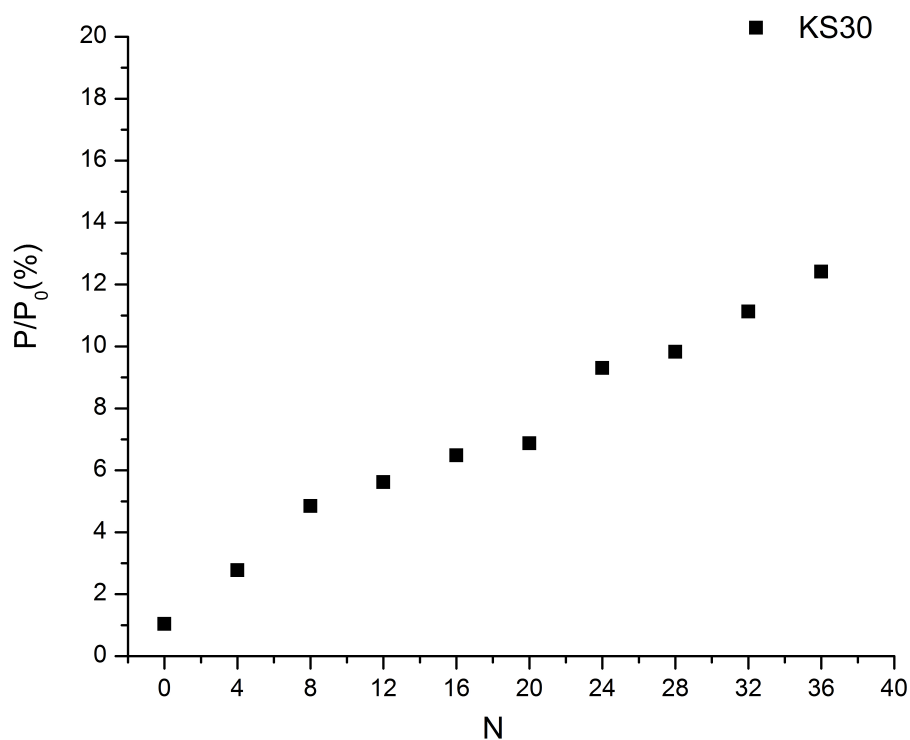


Slika 2.34. Promena dinamičkog modula elastičnosti uzorka KZ50

Praćenje oštećenja površine kompozitnih uzoraka

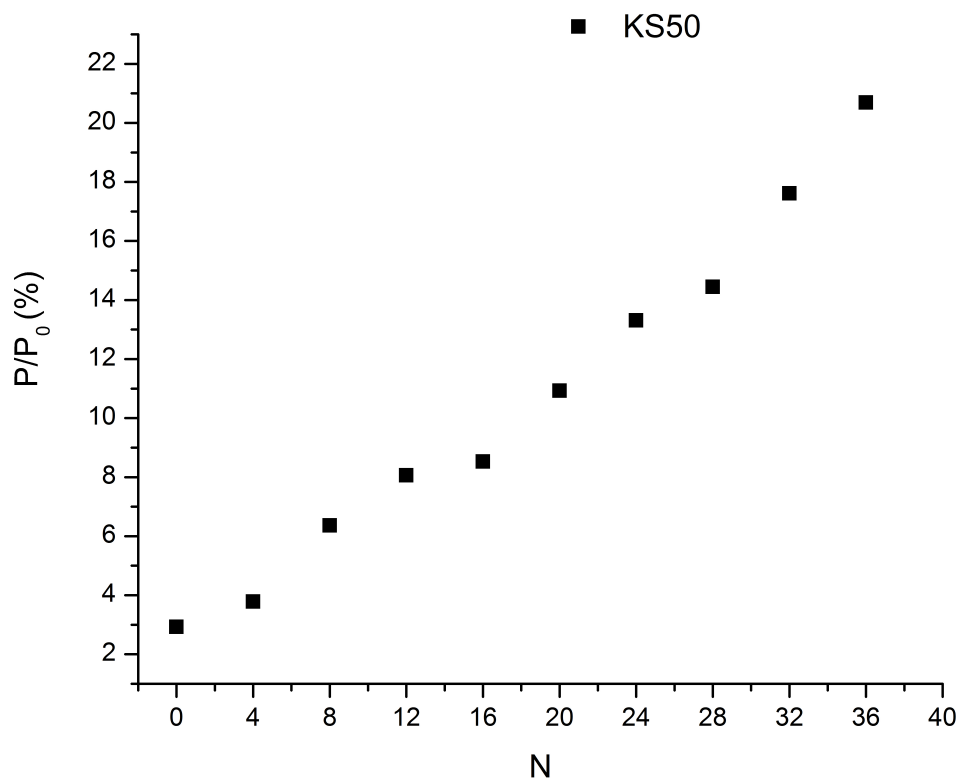
Strukturne promene površine uzorka svih kompozitnih materijala su praćene metodom analize slike pomoću programa za analizu slike, Image Pro Plus. Uzorci su pre i posle različitih ciklusa termošoka slikani digitalnim aparatom koji je povezan sa mikroskopom. Površina uzorka je bojena kredom u boji radi lakšeg razlikovanja oštećene i neoštećene površine uzorka. Izborom adekvatne boje krede moguće je kvantitativno odrediti odnos oštećene i neoštećene površine primenom analize slike,

statistički pristup. Površina bez oštećenja je obojena kredom dok oštećena površina zadržava osnovnu boju materijala. Stepen oštećenja površine je računat u odnosu na idealnu površinu uzorka kružnog oblika, P_0 , i prečnika r (računatu po formuli $P_0 = r^2 \pi / 4$). Prečnik uzorka, površina uzorka i stepen oštećenja uzorka su izračunati primenom programa za analizu slike Image Pro Plus. Stepen oštećenja uzorka je predstavljen kao funkcija broja ciklusa termošoka, N .



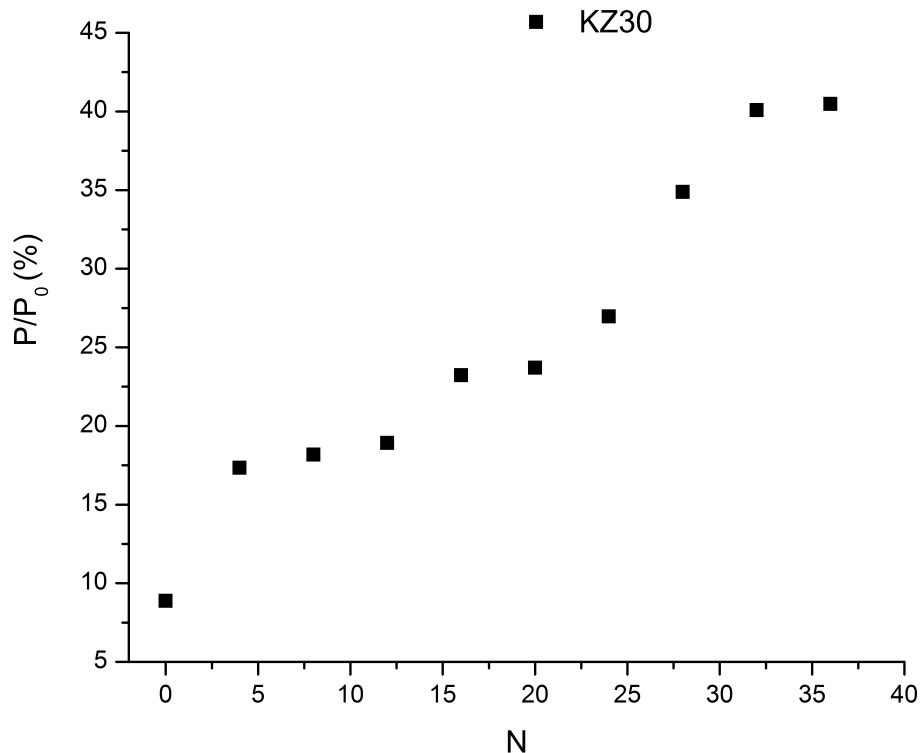
Slika 2.35. Stepen oštećenja površine uzoraka KS30 kao funkcija broja ciklusa termošoka

Sa porastom broja ciklusa termošoka stepen oštećenja površine materijal KS30 se postepeno povećava i nakon 36 ciklusa dostiže vrednost od 12,4 %, slika 2.35. Ovaj stepen oštećenja ukazuje na stabilan rast i sporo napredovanje postojećih i usled termošoka razvijenih prskotina na površini materijala KS30.



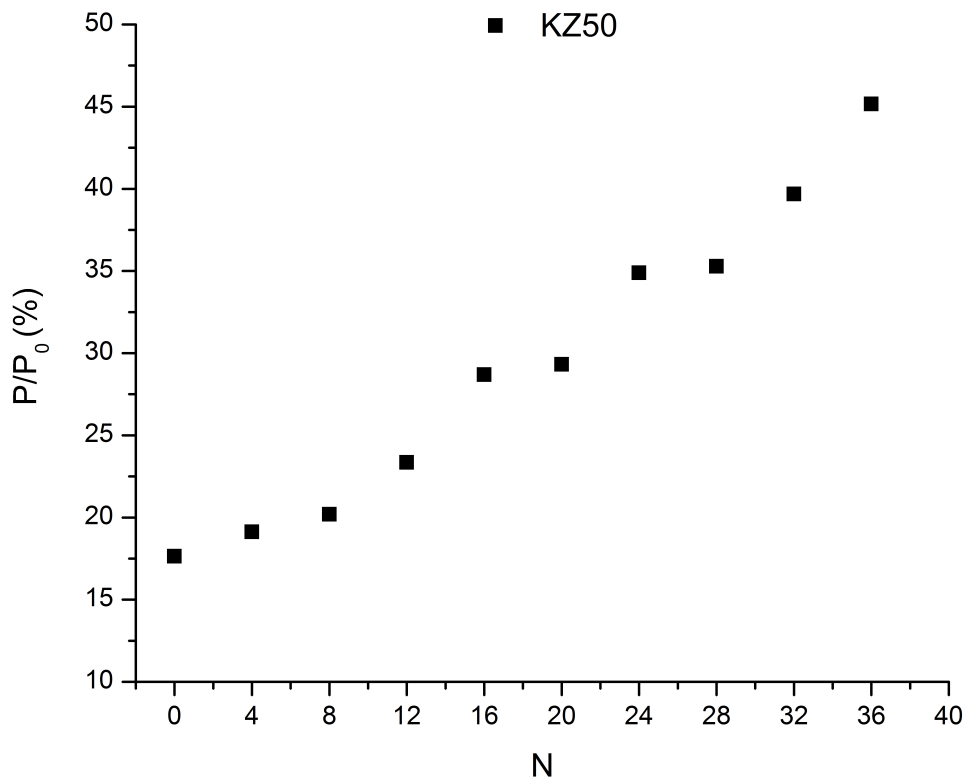
Slika 2.36. Stepen oštećenja površine uzorka KS50 kao funkcija broja ciklusa termoškoka, N.

Nakon 36 ciklusa termoškoka površina materijala KS50 je oštećena oko 20 %, slika 2.36., u odnosu na stepen oštećenja uzorka koji nije izlagan termoškoku. Ova vrednost stepena oštećenja ukazuje na dobru stabilnost materijala KS50 prema termoškoku.



Slika 2.37. Stepen oštećenja površine uzoraka KZ30 kao funkcija broja ciklusa termošoka

U poređenju sa materijalima KS30 i KS50 materijali KZ30 i KZ50 su pretrpeli veće oštećenje površine uzoraka tokom ispitivanja termostabilnosti, slike 2.35. i 2.36. Kod materijala KZ30 je uočeno najveće oštećenje površine nakon prva 4 ciklusa termošoka, a ukupno oštećenje do 36 ciklusa je poraslo do 40,5 %. Ovakvo ponašanje materijala KZ30 se može objasniti mehanizmom brze inicijacije prskotina i njihovim brzim napredovanjem kroz materijal. Iako je u poređenju sa materijalima KS30 i KS50 ovo praktično višestruko oštećenje površine ipak se i za materijal KZ30 može reći da pokazuje stabilnost tokom ispitivanja otpornosti prema termošoku.



Slika 2.38. Stepen oštećenja površine uzoraka KZ50 kao funkcija broja ciklusa termošoka

Kod materijala KZ50 je primećeno najveće oštećenje površine uzorka koji nije izlagan termošoku i postepeno povećanje stepena oštećenja u funkciji broja ciklusa termošoka, slika 2.38. Ovaj materijal je pokazao najveći stepen oštećenja površine nakon 36 ciklusa termošoka, 45 %, i prema ovom kriterijumu se klasifikovao kao lošiji kandidat u poređenju sa ostalim kompozitnim materijalima. U slučaju materijala KZ50 ponašanje tokom ispitivanja termostabilnosti bi se moglo opisati mehanizmom brzog napredovanja velikog broja mikroprskotina već postojećih u strukturi materijala kao i nastalih usled termošoka. Treba imati na umu da je i ovaj stepen oštećenja nakon ovog broja ciklusa termošoka, 36, ipak rezultat koji ukazuje na dobru stabilnost materijala tokom ispitivanja otpornosti prema termošoku.

Pored modela za proračun promene čvrstoće zasnovanog na promeni brzine ultrazvuka (u longitudinalnom i transversalnom pravcu) u sklopu teze je urađen i model na osnovu promene stepena oštećenja površine kompozitnih materijala, primenom izraza:

$$\sigma = \sigma_0 \left(\frac{P}{P_N} \right)^n \quad (2.10.)$$

gde je:

P-stepen oštećenja površine uzorka pre termošoka,

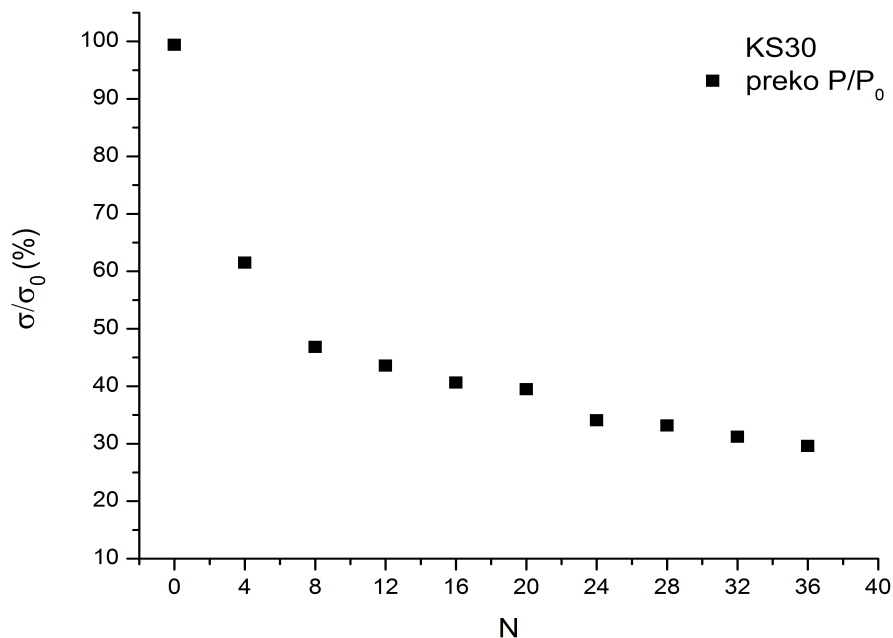
P_N -stepen oštećenja površine uzorka nakon N-tog ciklusa termošoka,

σ -pritisna čvrstoća,

σ_0 -pritisna čvrstoća pre izlaganja termošoku,

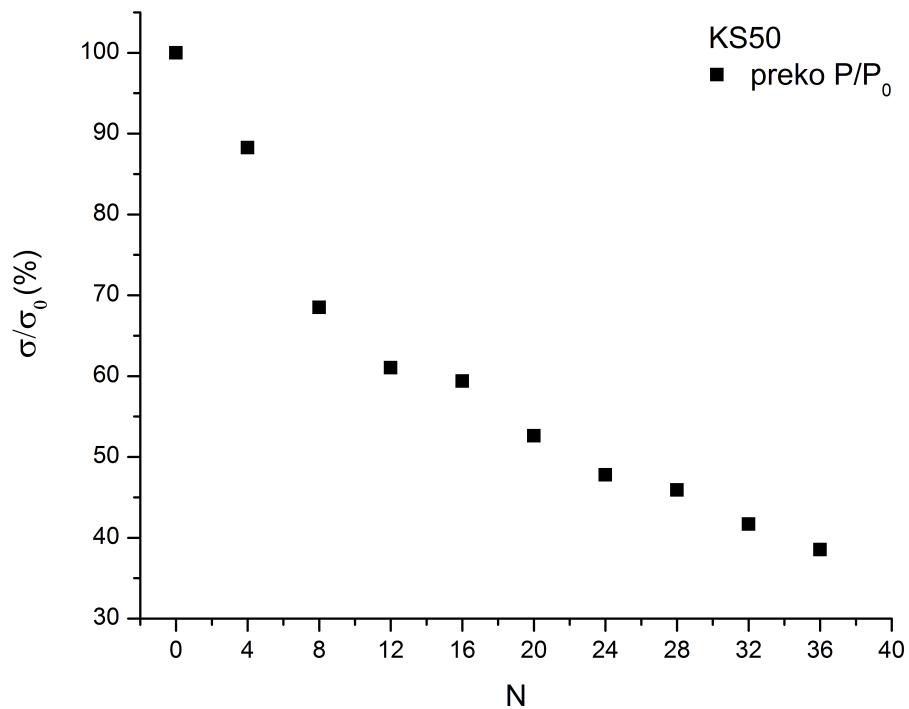
n-konstanta materijala (0,488).

Na slikama 2.39 - 2.42. predstavljeni su rezultati promene čvrstoće materijala KS30, KS50, KZ30 i KZ50 dobijeni primenom modela koji za proračun koristi stepen oštećenja površine ovih materijala.



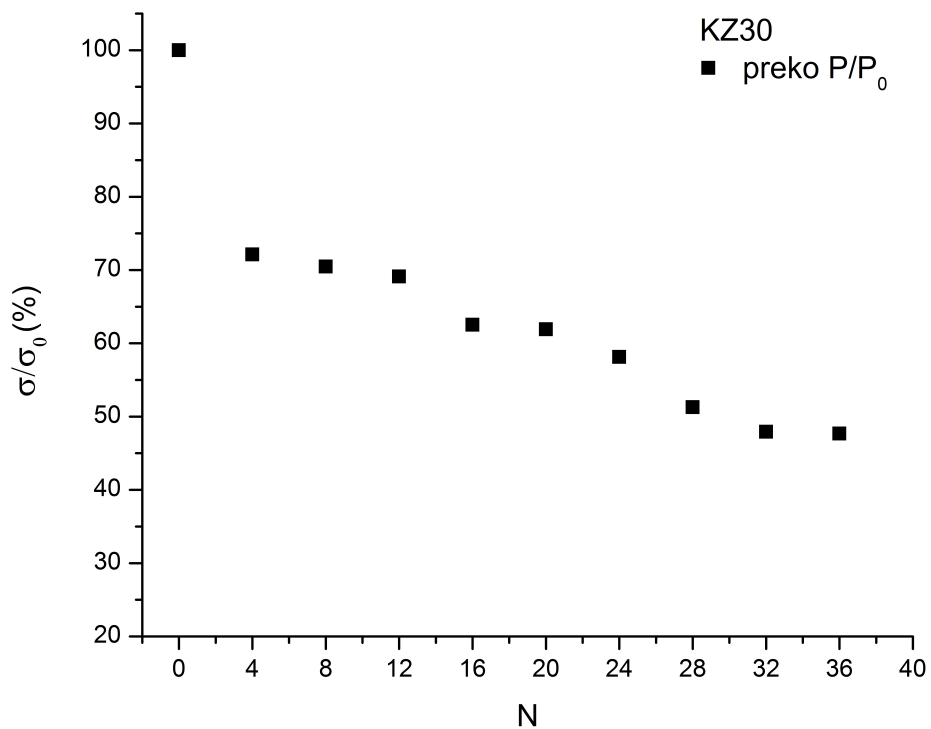
Slika 2.39. Promena čvrstoće uzorka KS30, izračunata preko stepena oštećenja površine uzorka, kao funkcija broja ciklusa termošoka.

U slučaju materijala KS30, slika 2.39., čvrstoća naglo opada posle prvih ciklusa termošoka da bi dalji pad bio postepen.



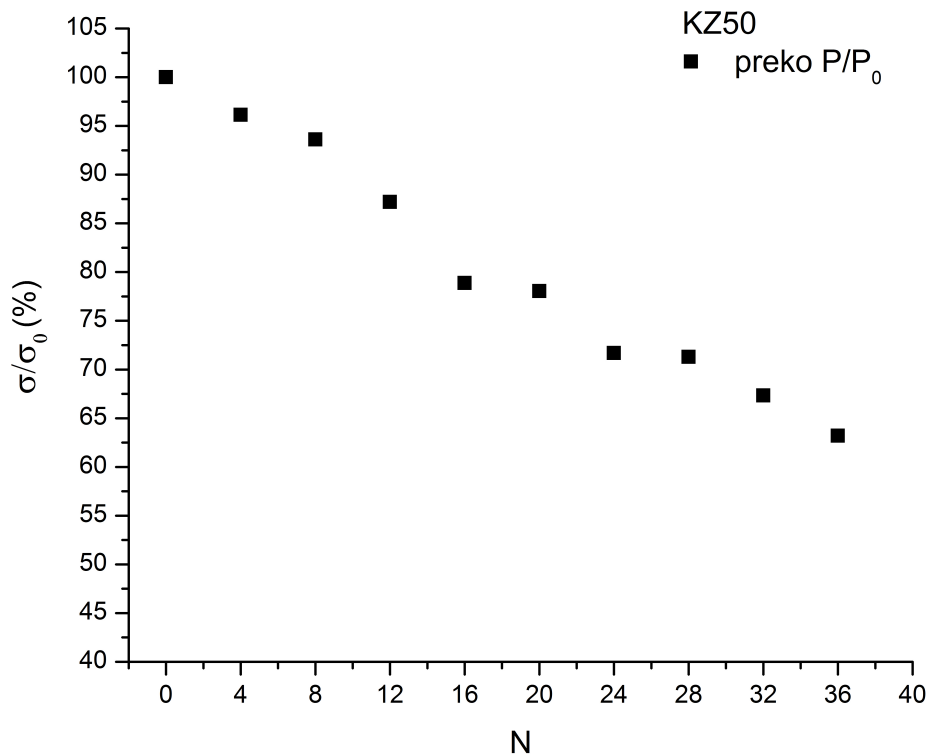
Slika 2.40. Promena čvrstoće uzoraka KS50, izračunata preko stepena oštećenja površine uzoraka, kao funkcija broja ciklusa termošoka

Čvrstoća materijala KS50, slika 2.40., se najbrže smanjuje u prvih 12 ciklusa nakon čega se smanjenje nastavlja dosta sporije.



Slika 2.41. Promena čvrstoće uzoraka KZ30, izračunata preko stepena oštećenja površine uzoraka, kao funkcija broja ciklusa termošoka

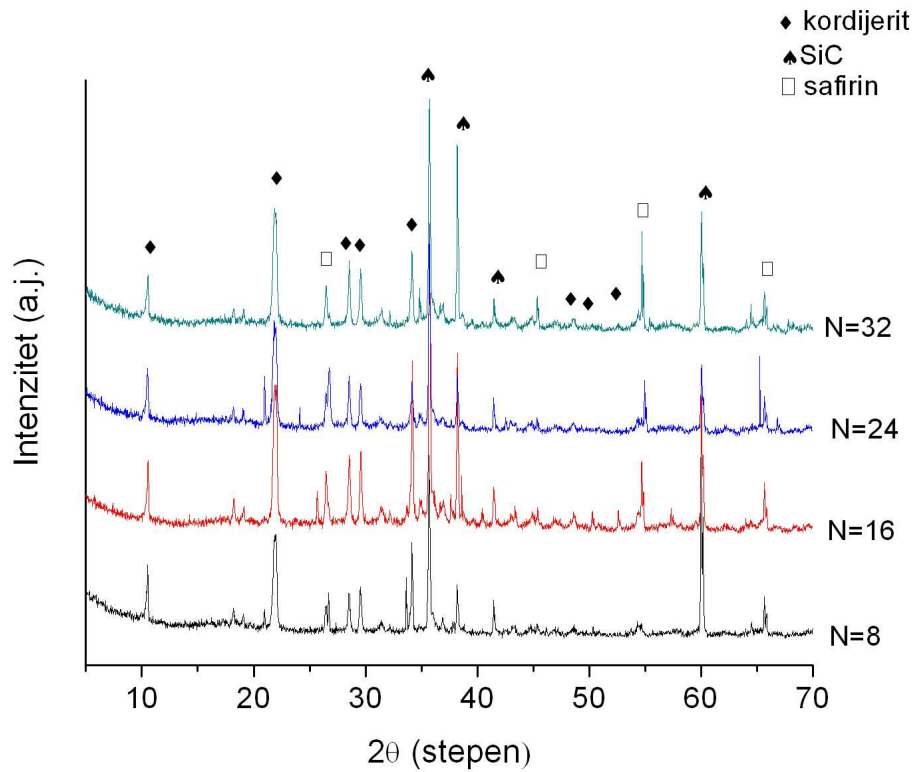
Kod materijala KZ30 smanjenje čvrstoće sa porastom broja ciklusa termošoka je najizraženije nakon prva 4 ciklusa.



Slika 2.42. Promena čvrstoće uzoraka KZ50, izračunata preko stepena oštećenja površine uzoraka, kao funkcija broja ciklusa termošoka

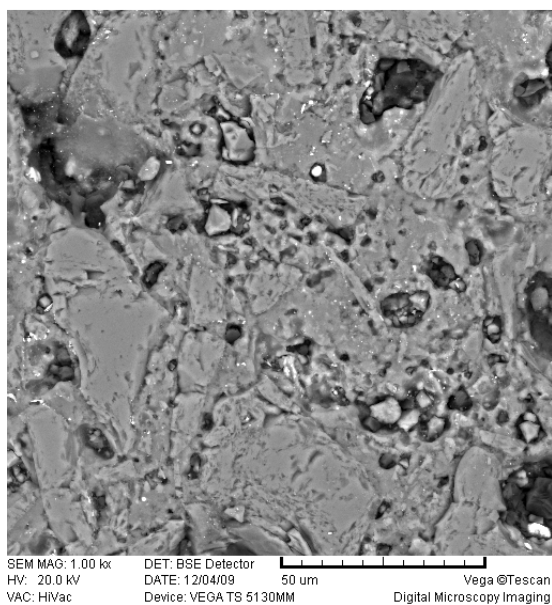
Materijal KZ50 pokazao je najmanje smanjenje čvrstoće nakon 36 ciklusa termošoka ali se u slučaju ovog materijala primećuje najveća brzina opadanja čvrstoće između susednih ciklusa termošoka.

Poređenjem svih do sada analiziranih parametara relevantnih za opisivanje termostabilnosti zaključeno je da se uzorci KS30 najbolje ponašaju tokom ispitivanja termostabilnosti i oni su detaljnije analizirani posle različitih ciklusa termošoka. Najpre je ispitan fazni sastav uzoraka posle različitih ciklusa termošoka metodom rendgenostrukturalne analize i rezultati su predstavljeni na slici 2.43.

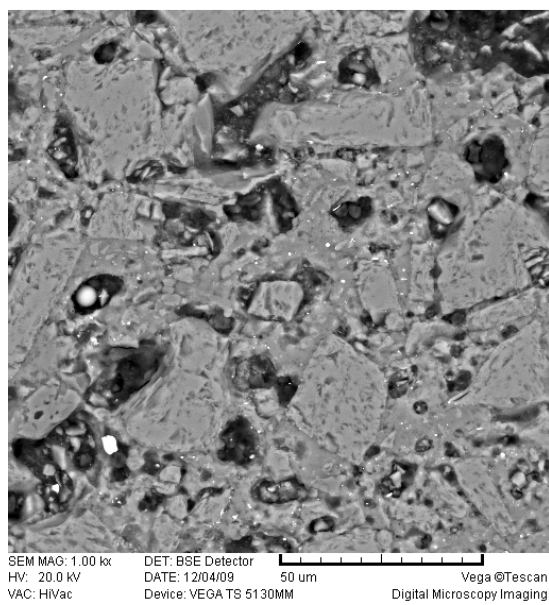


Slika 2.43. Fazni sastav uzorka KS30 nakon različitih ciklusa termošoka

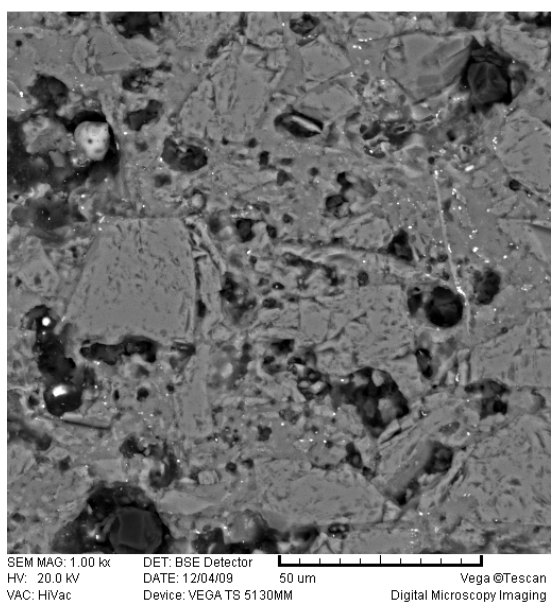
Na osnovu prikazanog faznog sastava može se zaključiti da se tokom svih ciklusa termošoka u analiziranim uzorcima javljaju iste kristalne faze: silicijum-karbid, kordijerit i safirin. Intenzitet prisutnih faza tj. njihova količina u uzorcima pri različitim ciklusima termošoka je promenjiva.



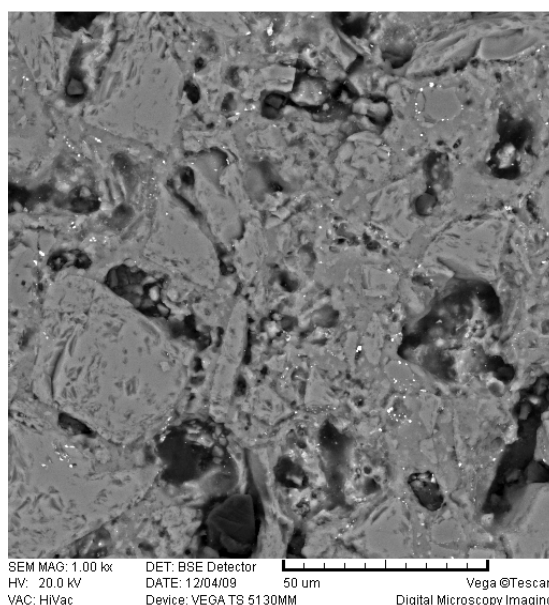
8.ciklus



16.ciklus



24.ciklus



32.ciklus

Slika 2.44. SEM mikrografije uzdužnih preseka uzorka KS30 posle različitih ciklusa termošoka

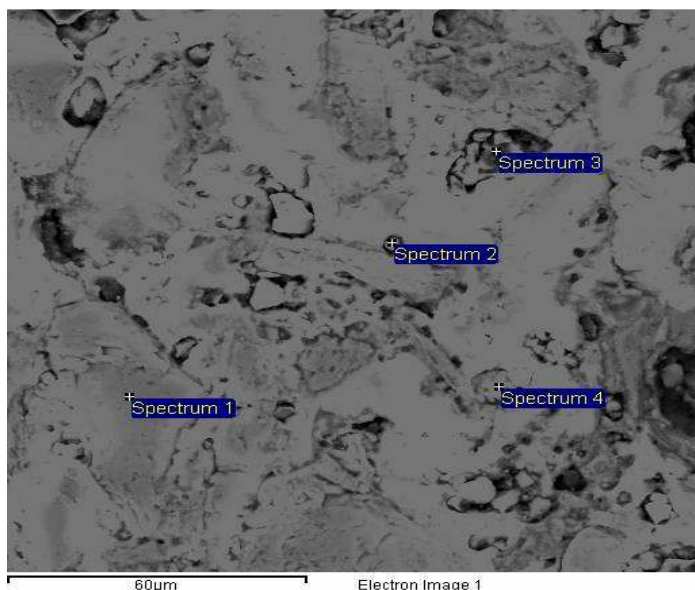
Na slici 2.44. predstavljen je razvoj mikrostrukture uzdužnih preseka uzorka KS30 nakon različitih ciklusa termošoka. Poroznost uzorka se ne menja znatno sa povećanjem broja ciklusa termošoka. Pore nisu sferne što ukazuje na rani stadijum sinterovanja. Koncentracija mikroprskotina koje se obrazuju u termošokiranim

uzorcima je slična i primećuje se zaustavljenje i skretanje prskotina prisutnim porama i zrnima nehomogeno raspoređenim u matrici.

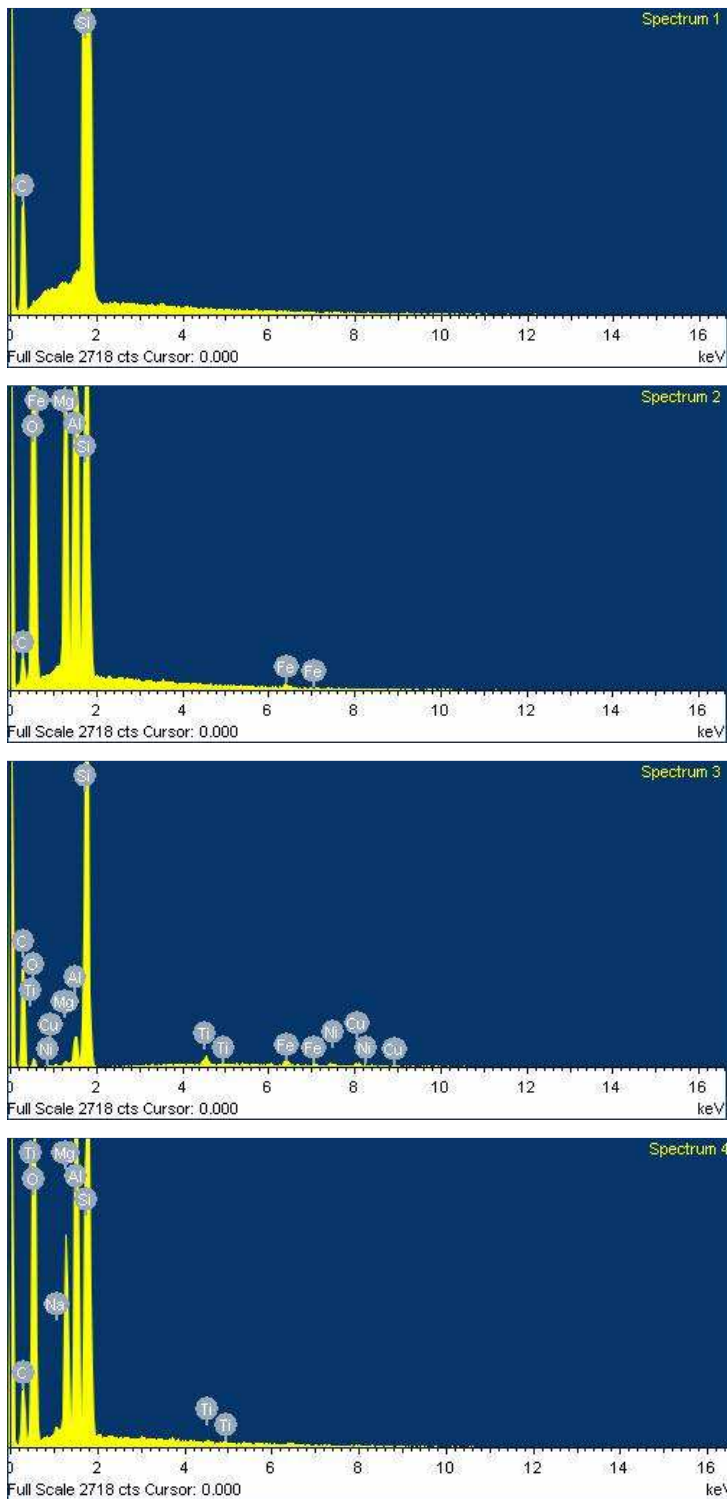
U tabeli 2.5. predstavljen je teorijski hemijski sastav faza za koje je rendgenostrukturalnom analizom utvrđeno, slika 2.43., da su prisutne u materijalu KS30.

Tabela 2.5. Teorijski hemijski sastav faza prisutnih u kompozitnim materijalima [32]						
Elementi	silicijum-karbid		kordijerit		safirin	
	at. %	mas. %	at. %	mas. %	at. %	mas. %
Mg			6.89	8.31	10.29	12.33
Al			13.79	18.45	26.47	35.19
Si	50	70.05	17.24	24.01	4.41	6.11
O			62.08	49.23	58.82	46.37
C	50	29.95				

Kvalitativna hemijska analiza uzdužnih preseka uzorka KS30 nakon 8. i 32. ciklusa termošoka izvedena je prilikom analize skenirajućim elektronskim mikroskopom, primenom energetsko disperzivnog detektora, EDS, rezultati su predstavljeni na slikama 2.45. i 2.46.



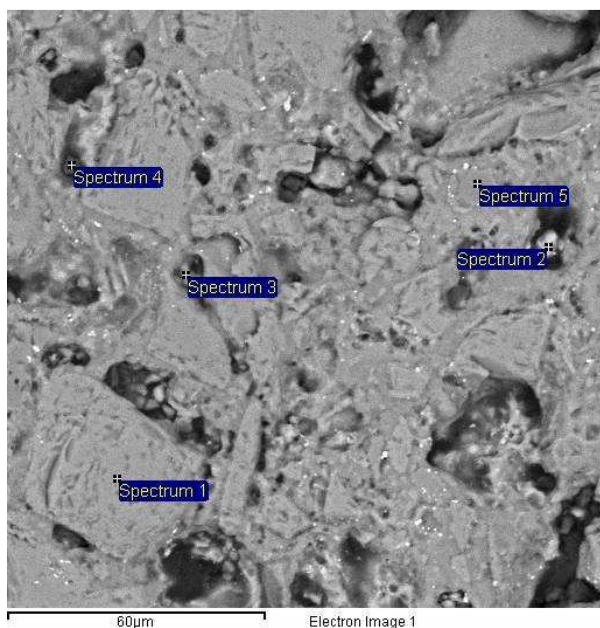
Slika 2.45.a. SEM za uzdužni presek uzorka KS30 posle 8.ciklusa termošoka



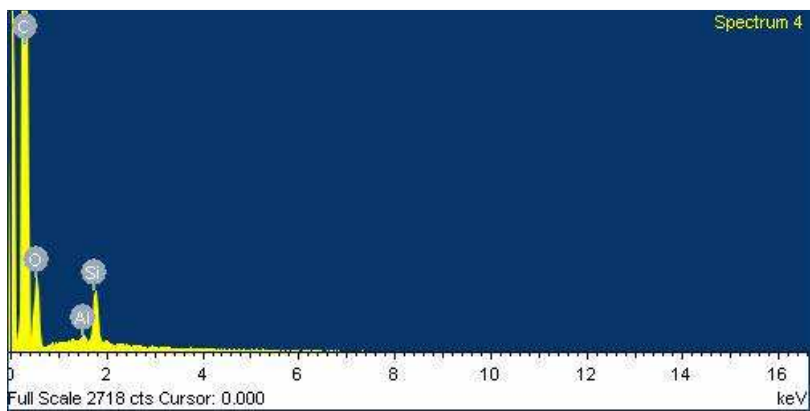
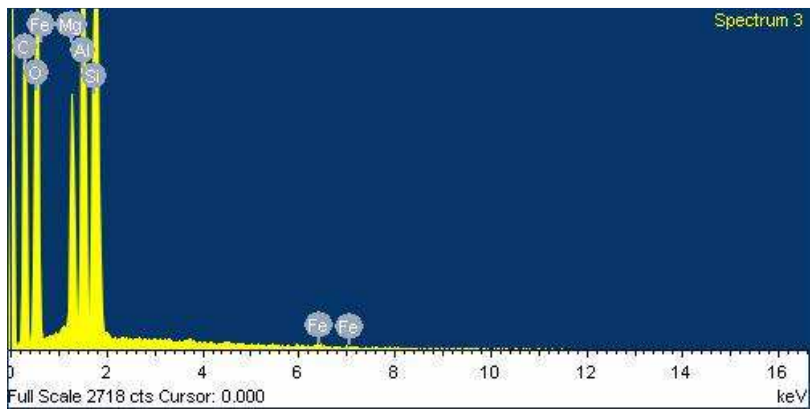
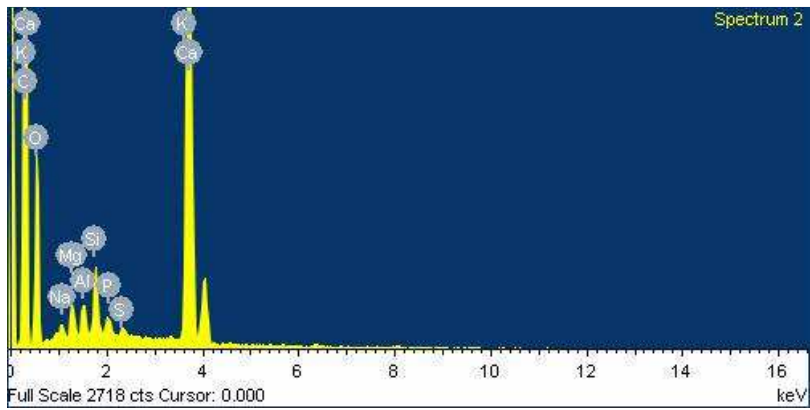
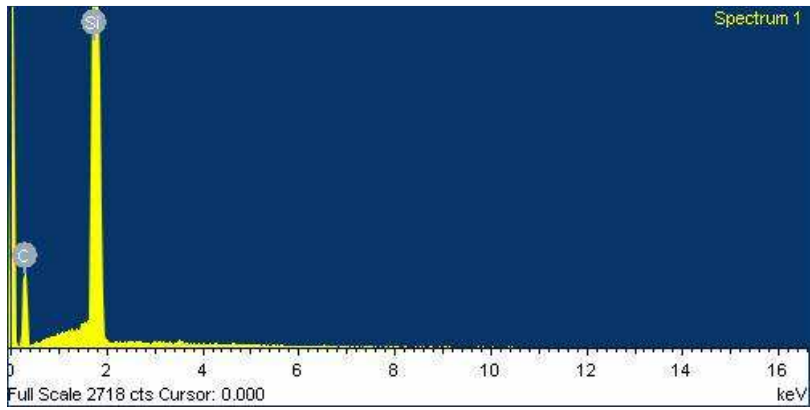
Slika 2.45.b. Rezultati EDS analize za uzdužni presek uzorka KS30 posle 8.ciklusa termošoka

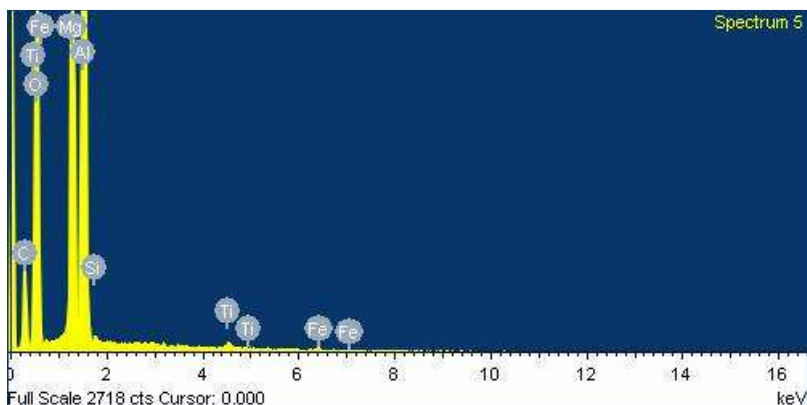
Na slici 2.45.b. su predstavljeni rezultati kvalitativne analize uzdužnog preseka uzorka KS30 nakon 8. ciklusa termošoka. Analiza je izvršena u 4 tačke uzorka KS30 kojima odgovaraju spektri 1-4. Rezultati predstavljaju približne vrednosti sastava uzorka u tim tačkama. Spektar 1 odgovara matrici kompozitnog materijala koju čini SiC s obzirom da sadrži samo Si i C. Spektar 2 potiče od tamnijeg manjeg uključka u matrici kompozitnog materijala koga odlikuje prisustvo većih količina elemenata Mg, Al, Si i O na osnovu čega se može pretpostaviti da se radi o kordijeritu ili safirinu. Objašnjenje porekla ovog spektra se može dobiti poređenjem sa intenzitetima pikova elemenata prisutnih u spektru 4. Spektar 4 potiče sa površine čestice koja takođe sadrži Mg, Al, Si i O znači može da potiče od kordijerita ili safirina. Spektri 2 i 4 se međusobno razlikuju samo u intenzitetu pika koji odgovara Mg. Manji intenzitet pika Mg prisutnog u spektru 4, na osnovu tabele 2.5., ukazuje da se radi o kordijeritu, tj. da spektar 4 potiče sa površine čestice kordijerita a onda se može zaključiti da spektar 2 vodi poreklo od safirina. Spektar 3 potiče od tamnijeg zrna unutar svetlije matrice i po prisustvu pikova C i Si nedvosmisleno potiče od SiC.

Takođe je izvršena EDS analiza uzdužnih preseka uzorka KS30 posle 32.cik termošoka i rezultati su predstavljeni na slici 2.46.. Spektri od 1-5 predstavljaju približne sastave mesta sa kojih potiču.



Slika 2.46.a. SEM uzorka KS30 posle 32. ciklusa termošoka





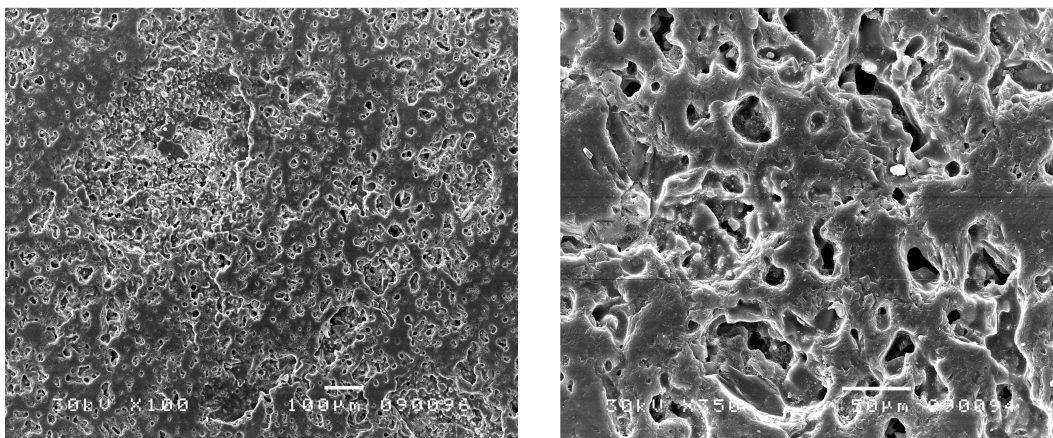
Slika 2.46.b. Rezultati EDS analize uzorka KS30 posle 32. ciklusa termošoka

Spektar 1 odgovara sastavu matrice koju čini SiC. Spektar 2 sadrži elemente koji se ne očekuju u analiziranom materijalu a potiče sa bele čestice. Njihovo prisustvo se može pripisati prisustvu nečistoća. Spektar 3 napravljen je na mestu koje sadrži sve elemente prisutne u kompozitnom materijalu. Na osnovu intenziteta pikova prisutnih elemenata može se pretpostaviti da predstavlja granicu faza SiC i kordijerita. Spektar 4, koji je napravljen na površini čestice u jamici, odgovara površini čestice SiC koja je pasivizirana slojem SiO₂. Spektar 5 potiče od čestice sa manje poroznom površinom, u odnosu na površinu čestica SiC, i po intenzitetu prisutnih pikova Mg, Al, Si i O može se pripisati safirinu.

2.2.4. Sinteza i karakterizacija poroznih kompozitnih materijala

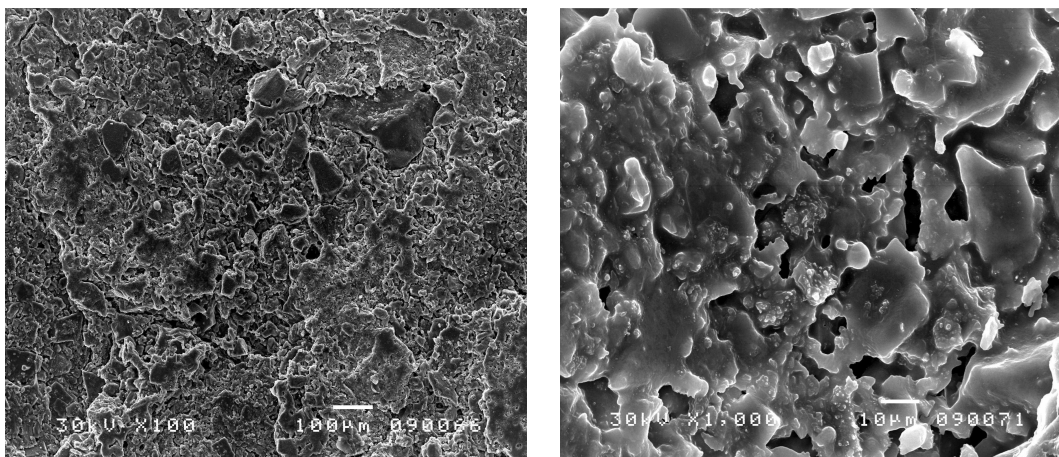
Posle ispitivanja termostabilnosti kompozitnih materijala KS30, KS50, KZ30 i KZ50 najboljim se pokazao kompozitni materijal KS30 pa je on iskorišćen za dobijanje poroznog materijala sa 10, 20 i 30 mas. % grafita (u daljem tekstu S3G1, S3G2, S3G3). Prahovi su homogenizovani u plastičnim bocama na roleru u prisustvu vode i kuglica od alumine. Homogenizacija je trajala 24 h. Sušenje je vršeno u sušnici na 70°C. Prahovi su oblikovani u cilindre prečnika 1cm jednoosnim presovanjem pod pritiskom od 300 MPa. Sinterovanje je vršeno na 1300°C u toku 3h sa zadržavanjem na 600°C u toku 4h radi uklanjanja grafita.

Mikrostrukturna analiza kompozita izvedena je skenirajućom elektronskom mikroskopijom a rezultati su predstavljeni na slikama 2.47-2.50.



Slika 2.47. SEM snimci površine uzorka S3G1

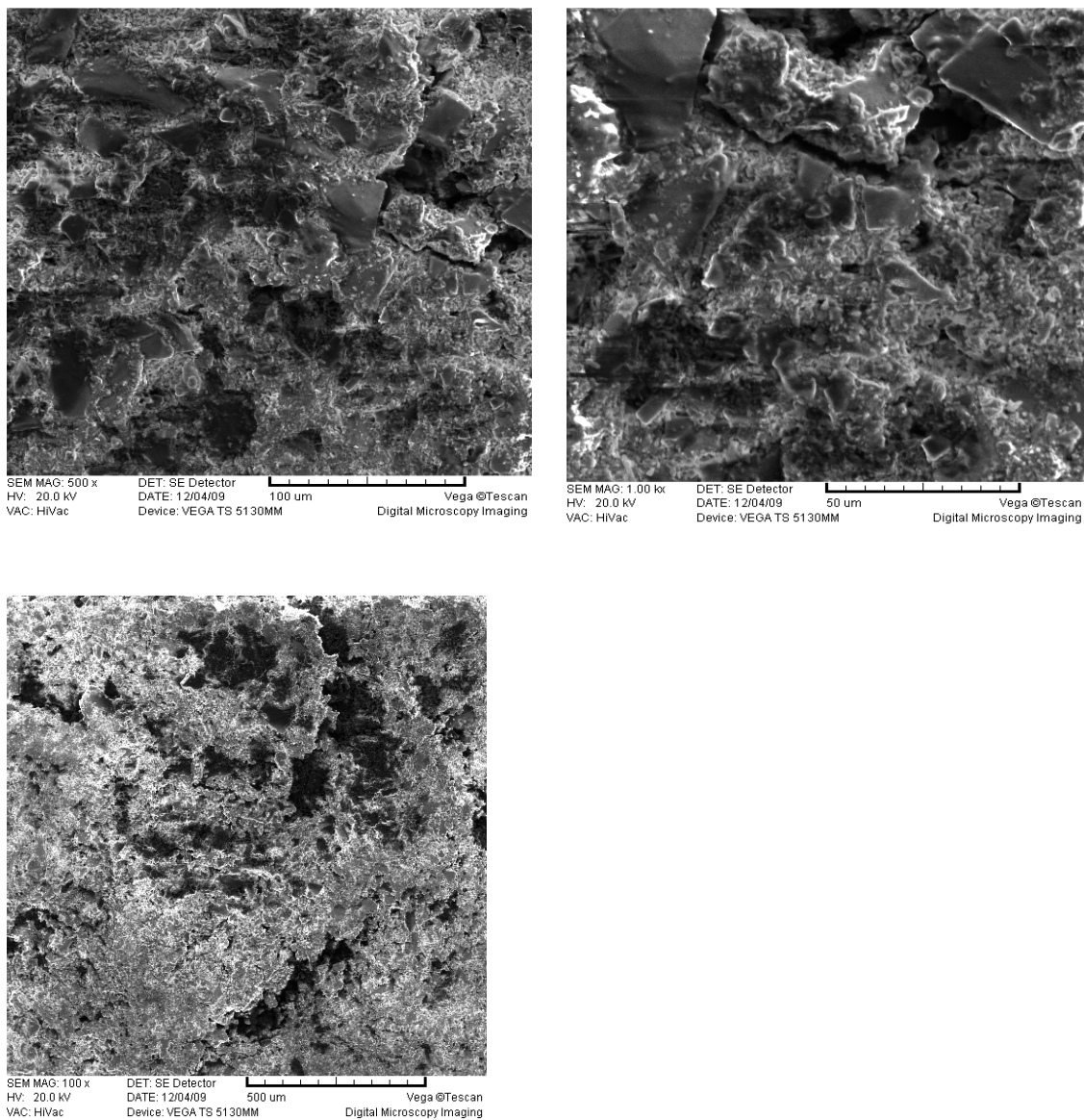
Mikrostruktura uzorka S3G1 može se okarakterisati prisustvom pora različite veličine, oblika i rasporeda. Primećuju se sistemi povezanih pora kao i izolovanih pora.



Slika 2.48. SEM snimci površine uzorka S3G2

Porozni materijal S3G2 ima mikrostrukturu sa prisustvom većeg broja pora u odnosu na materijal S3G1 što je i razumljivo zbog prisustva veće količine grafita u materijalu S3G2. Žarenjem na temperaturama već od 600°C eliminiše se grafit iz materijala a zaostaju pore. Pored pora koje po veličini potiču od čestica grafita, veličine nekoliko desetina mikrona, prisutne su i znatno veće pore.

Materijalu S3G3 je dodato 30 mas.% grafita i on ima najveći stepen poroznosti. Sa slike 2.49. može se uočiti i prisustvo mikroprskotina i zrna različite veličine



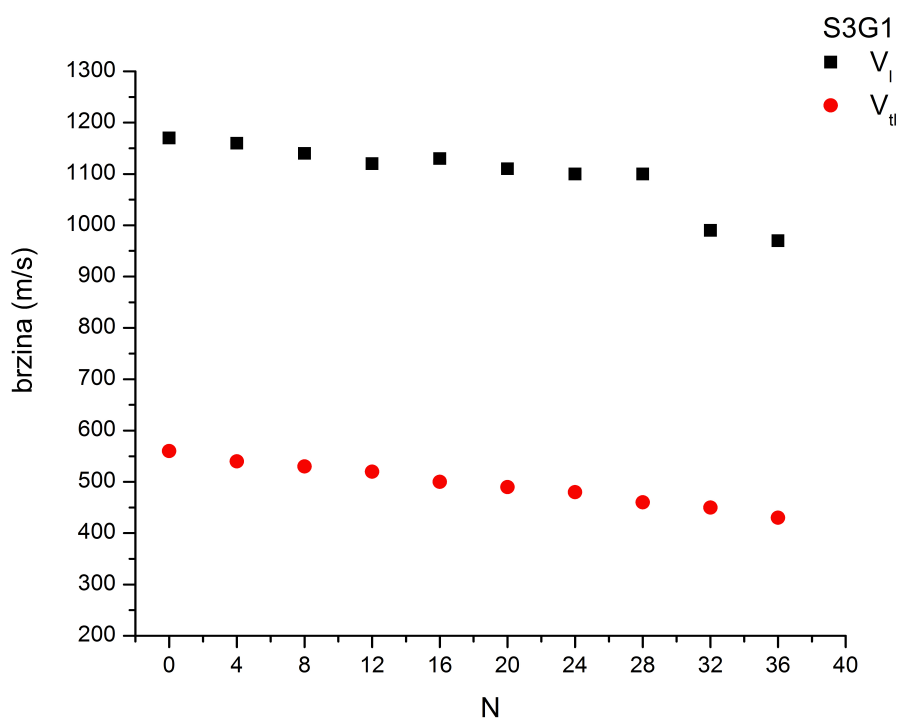
Slika 2.49. SEM snimci površine uzorka S3G3

Određivanje stepena oštećenja unutrašnjosti uzoraka S3G1, S3G2 i S3G3 tokom ispitivanja termostabilnosti

Na osnovu izmerenih vrednosti za brzine prostiranja ultrazvučnih talasa kroz ispitivani materijal (longitudinalnih i transverzalnih talasa) i na osnovu vrednosti za gustinu materijala određen je dinamički modul elastičnosti, E_d , ispitivanih uzoraka u različitim ciklusima naglog hlađenja, N.

Poređenjem vrednosti brzina prostiranja ultrazvučnih talasa kroz materijale S3G1, S3G2 i S3G3 pre izlaganja termošoku primećuje se očekivano smanjenje brzine prostiranja ultrazvučnih talasa sa smanjenjem gustine materijala. Vrednost brzine prostiranja ultrazvučnih talasa kroz materijal S3G1 pre izlaganja termošoku ima čak višu vrednost (1170 m/s) u odnosu na materijal KS30 (890m/s). Modifikacija poroznosti dodatkom grafita jeste uticala na povećanje poroznosti ali se očigledno radi o nehomogenoj raspodeli poroznosti u materijalu S3G1.

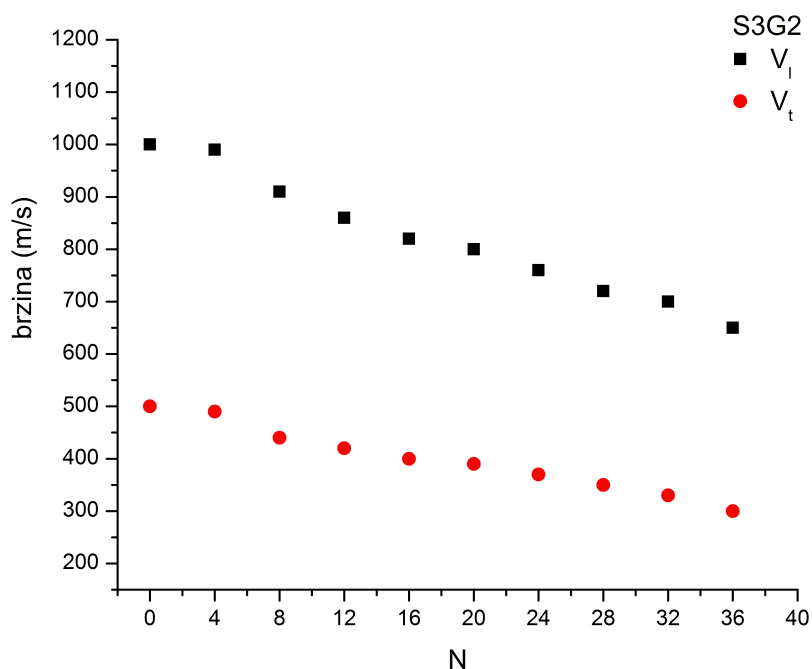
Na slici 2.50. predstavljene su promene brzine prostiranja ultrazvučnih talasa u longitudinalnom i transverzalnom pravcu kroz materijal S3G1.



Slika 2.50. Promene brzina prostiranja ultrazvučnih talasa (longitudinalnih – V_l i transverzalnih V_t) kroz materijal S3G1

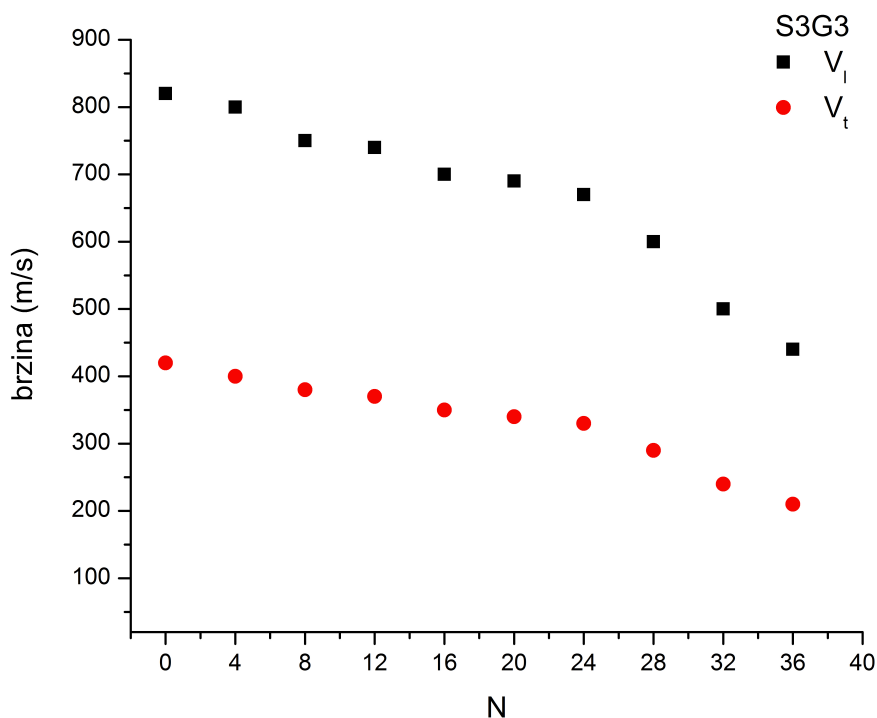
Brzine ultrazvučnog talasa se veoma sporo menjaju tokom 36 ciklusa ispitivanja termošoka za obe vrste analiziranih ultrazvučnih talasa i ukazuju na odličnu stabilnost materijala S3G1 tokom ispitivanja termostabilnosti.

Materijal S3G2 se takođe pokazao kao veoma stabilan tokom ispitivanja termostabilnosti. Promene brzine prostiranja ultrazvučnih talasa kroz ovaj materijal su predstavljene na slici 2.51. i može se primetiti postepeno smanjenje brzina, nakon 36 ciklusa termošoka brzina longitudinalnih talasa pokazuje smanjenje od 35 % a transverzalnih 40 %.



Slika 2.51. Promene brzina prostiranja ultrazvučnih talasa (longitudinalnih – V_l i transverzalnih V_t) kroz materijal S3G2

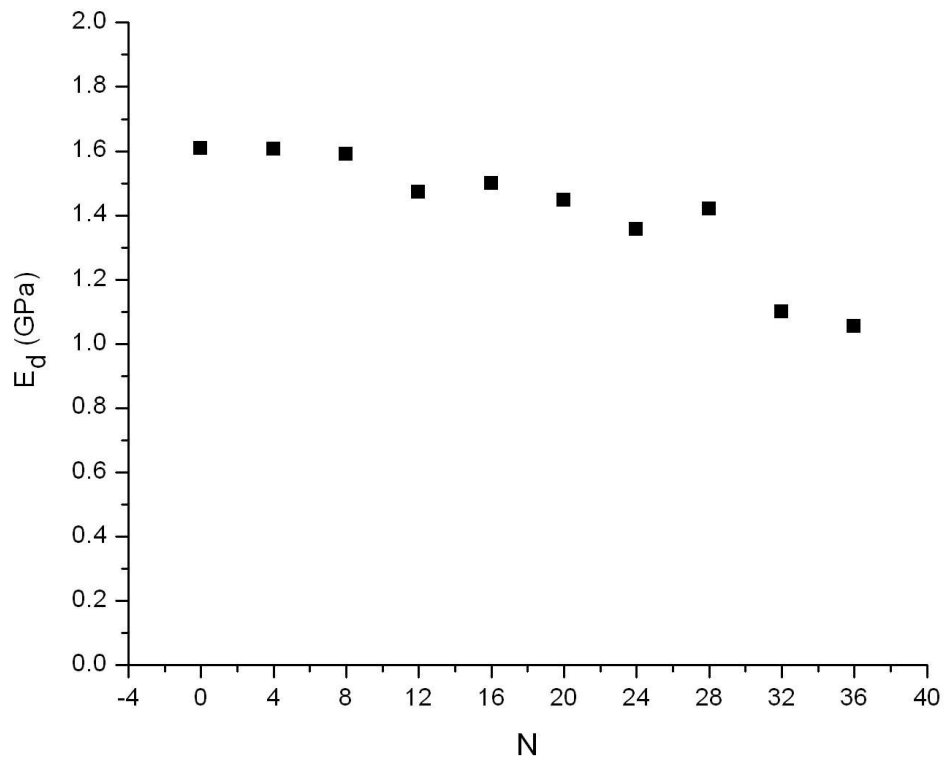
Materijal S3G3 je pokazao najveće smanjenje brzina prostiranja ultrazvučnih talasa tokom ispitivanja termostabilnosti, slika 2.52..



Slika 2.52. Promene brzina prostiranja ultrazvučnih talasa (longitudinalnih – V_l i transverzalnih V_t) kroz materijal S3G3

Kod ovog materijala se do 36 ciklusa brzina smanji oko 50 % u odnosu na vrednost brzine uzorka koji nije izlagan termošoku (u slučaju longitudinalnih talasa smanjenje je 46,3 % a transverzalnih 50 %). Ovakav rezultat ukazuje na lošu termostabilnost ovog materijala naročito u odnosu na materijal S3G1.

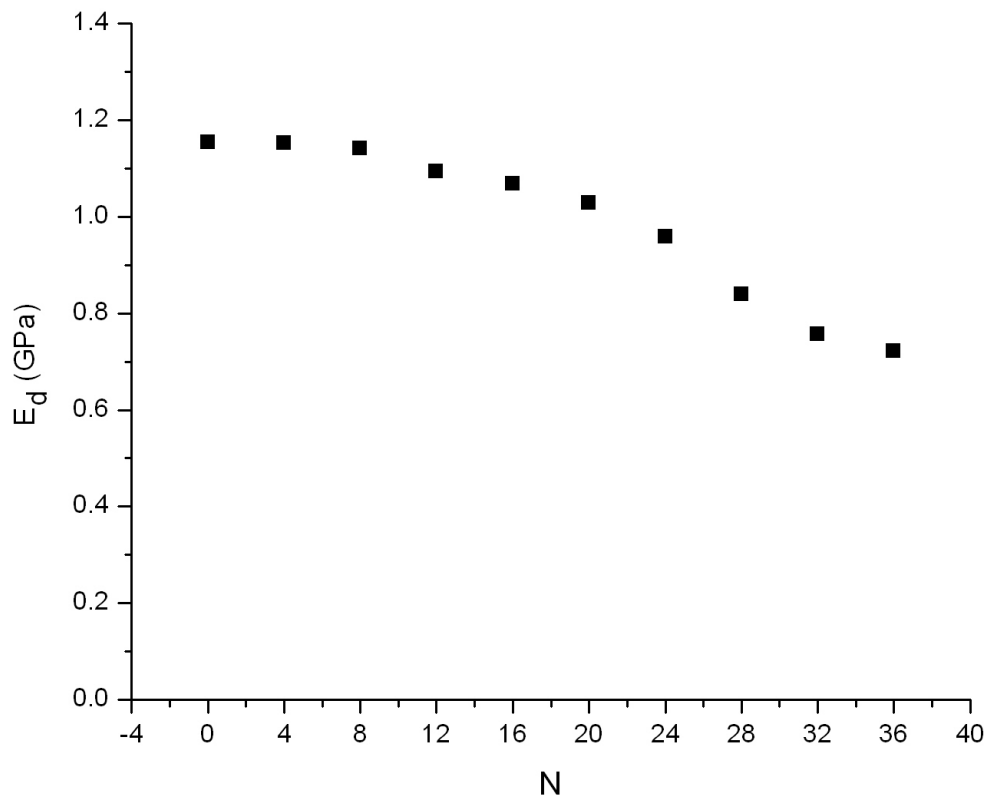
Rezultati merenja brzina ultrazvučnih talasa kroz materijale S3G1, S3G2 i S3G3 su korišćeni u daljem eksperimentu za određivanje elastičnih svojstava materijala, dinamičkog Jungovog modula elastičnosti, na način koji je opisan kod ispitivanja materijala KS30, KS50, KZ30 i KZ50 a rezultati su predstavljeni na slikama 2.53.- 2.55.



Slika 2.53. Promena dinamičkog Jungovog modula elastičnosti u različitim ciklusima termošoka za uzorke S3G1

Očekivano smanjenje modula elastičnosti materijala S3G1 nakon 36 ciklusa iznosi 34,4 %, najveće smanjenje uočava se nakon 32 ciklusa.

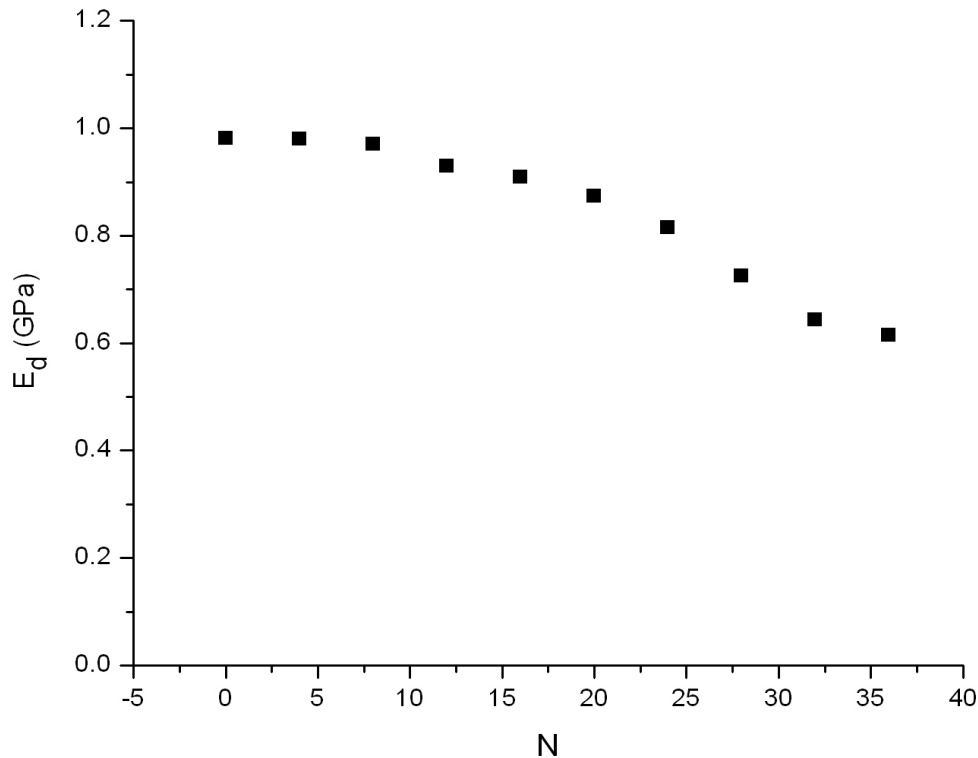
Promena modula elastičnosti materijala S3G2 tokom ispitivanja termostabilnosti predstavljena je na slici 2.54.



Slika 2.54. Promena dinamičkog Jungovog modula elastičnosti u različitim ciklusima termoškoka za uzorke S3G2

Očekivano smanjenje modula elastičnosti nakon 36 ciklusa iznosi 37,4 %.

U slučaju materijala S3G3 smanjenje modula elastičnosti nakon 36 ciklusa iznosi 37,4 %, slika 2.55.

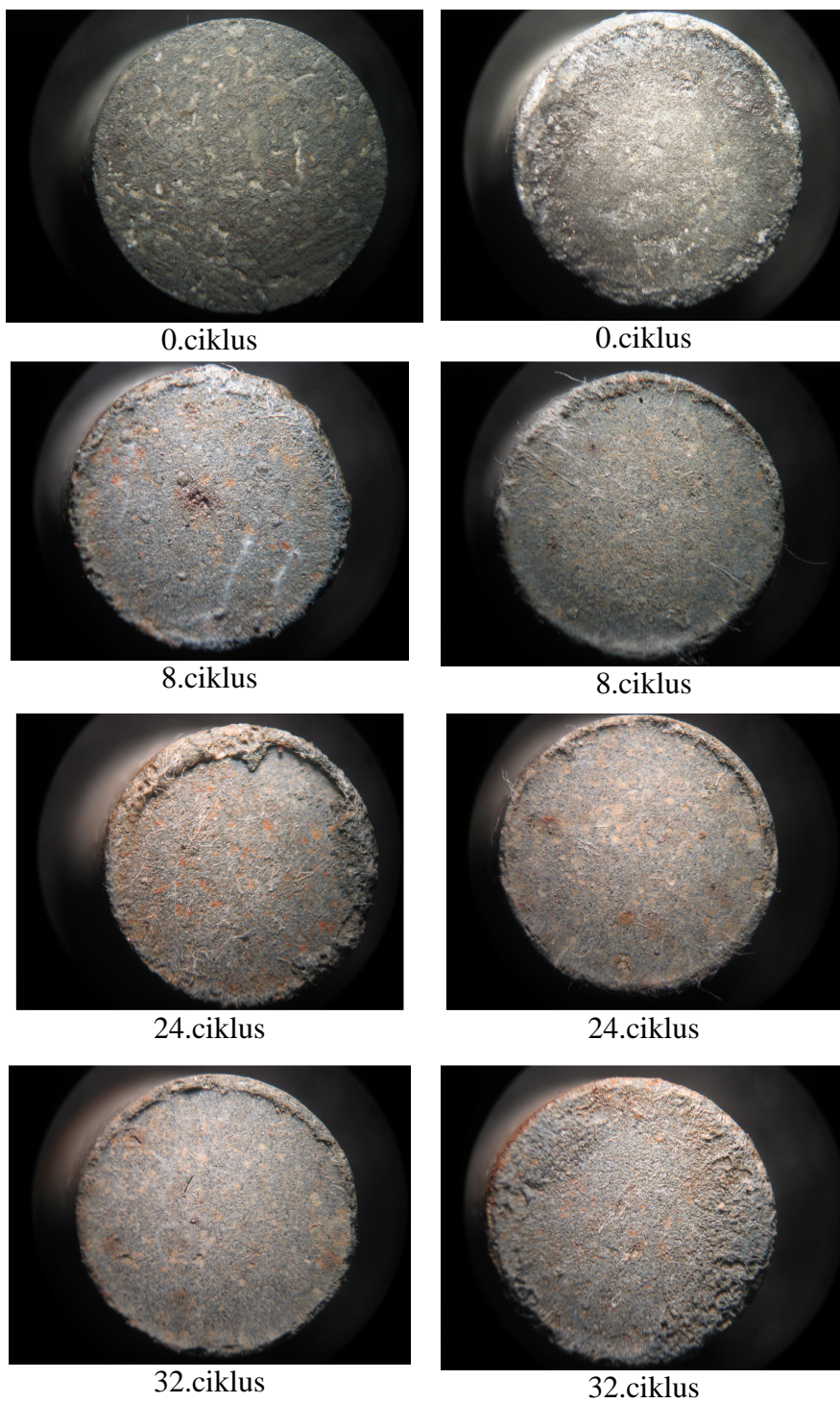


Slika 2.55. Promena dinamičkog Jungovog modula elastičnosti u različitim ciklusima termoškoka za uzorke S3G3

Poređenjem rezultata promene dinamičkog Jungovog modula elastičnosti materijala S3G1, S3G2 i S3G3 primećuje se veoma slično ponašanje i slične vrednosti smanjenja modula elastičnosti iako se vrednosti modula elastičnosti uzoraka koji nisu izlagani termoškoku međusobno razlikuju.

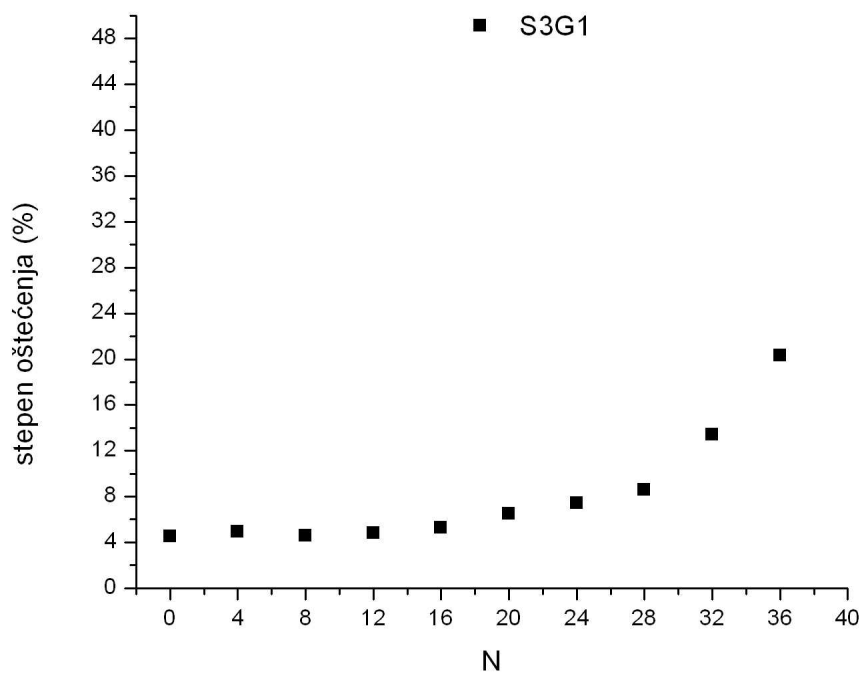
Određivanje oštećenja površine uzoraka S3G1, S3G2, S3G3 tokom ispitivanja termostabilnosti

Dobijeni rezultati mikroskopske analize u formi digitalne fotografije su obrađeni pomoću alata za analizu slike, korišćen je program Image Pro Plus slike i određen je stepen oštećenja površine uzorka tokom ispitivanja termostabilnosti.



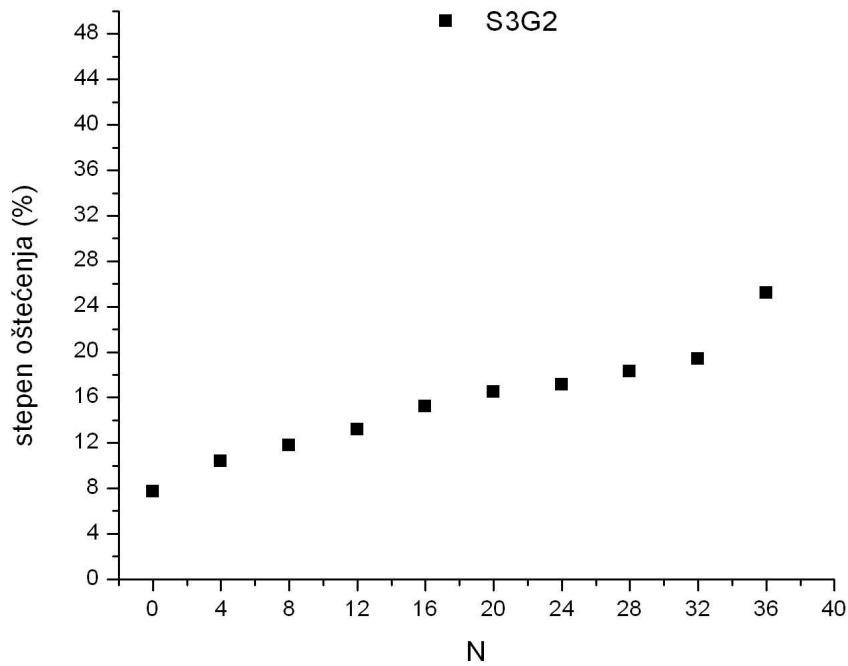
Slika 2.56. Snimci uzorka S3G1 sa optičkog mikroskopa pre ispitivanja termostabilnosti i posle različitih ciklusa ispitivanja

Stepen oštećenja uzorka S3G1, S3G2 i S3G3 je predstavljen na slikama 2.57-59.



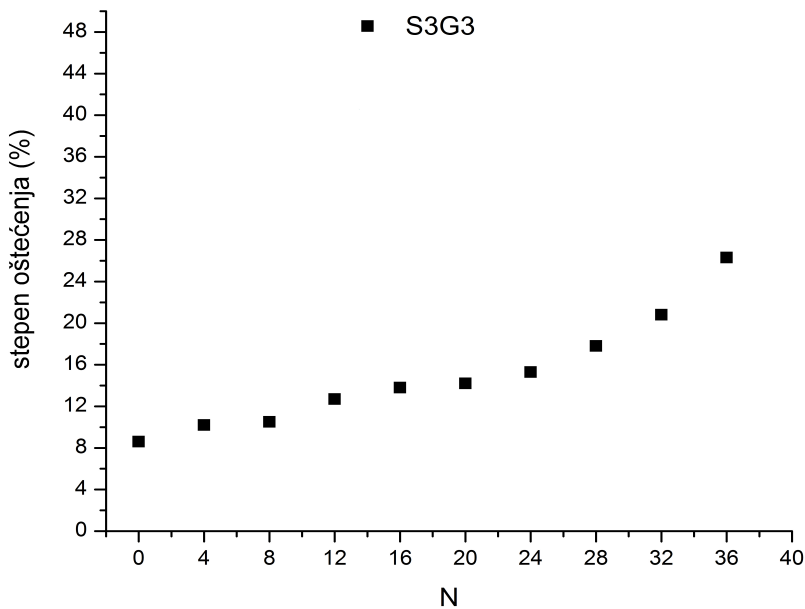
Slika 2.57. Oštećenje površine uzoraka S3G1 tokom ispitivanja termostabilnosti

Oštećenje površine uzoraka S3G1 nakon 36 ciklusa termošoka iznosi 15,8%.



Slika 2.58. Oštećenje površine uzoraka S3G2 tokom ispitivanja termostabilnosti

Oštećenje površine uzoraka S3G2 nakon 36 ciklusa termošoka iznosi 17,5%.



Slika 2.59. Oštećenje površine uzoraka S3G3 tokom ispitivanja termostabilnosti

Oštećenje površine uzoraka S3G3 nakon 36 ciklusa termošoka iznosi 17,7%.

Literatura

1. <http://www.netzsch-thermal-analysis.com>
2. <http://en.wikipedia.org>
3. D. P. H. Hasselman, J. P. Singh, Analysis of thermal stress resistance of microcracked brittle ceramics, *The American Ceramic Society Bulletin*, 58 [9] (1979) 856-860
4. D. N. Boccaccini, M. Cannio, T. D. Volkov-Husovic, E. Kamseu, M. Romagnoli, P. Veronesi, C. Leonelli, I. Dlouhy, A. R. Boccaccini, Service life prediction for refractory materials, *Journal of Material Science* 43 (2008) 4079-4090
5. D.N. Boccaccini, Elie Kamseu, T.D. Volkov-Husovic, M.Cannio, M. Romagnoli, P. Veronesi, C. Leonelli, I. Dlouhy, A.R. Boccaccini, Characterization of thermal shock damage in cordierite - mullite refractory materials by non-destructive methods, 4th Balkan Conference on Metallurgy Proceedings, Sept. 27-29, 2006, Zlatibor, Serbia.
6. F. Aly, C.E. Semler, Prediction of refractory strength using non destructive sonic measurements, *The American Ceramic Society Bulletin*, 64 [12] (1985) 1555-1558
7. T. D. Volkov Husovic, R. M. Jancic, D. Mitrakovic, Image analysis used to predict thermal stability of refractories, *The American Ceramic Society Bulletin*, 84 [10] (2005) 1-5
8. S. Marenovic, M. Dimitrijevic, T. Volkov-Husovic, B. Matovic, Thermal shock damage characterization of refractory composites, *Ceramic International*, 35 [3] (2009) 1077-1081
9. M. Posarac, M. Dimitrijevic, T. Volkov-Husovic, A. Egelja, A. Devecerski, B. Matovic, Thermal stability of cordierite/silicon carbide composites after cyclic thermal shock, *Journal of Optoelectronics and Advance Material*, 10 [4] (2008) 883-886
10. M. Posarac, M. Dimitrijevic, T. Volkov-Husovic, A. Devecerski, B. Matovic, Thermal shock damage characterization of high temperature ceramics by non destructive test methods, *Ceramics-Silikaty*, 32 [2] (2008) 115-119

11. M. Posarac, M. Dimitrijevic, T. Volkov Husovic, A. Devecerski, B. Matovic, Determination of thermal shock resistance of silicon carbide/cordierite composite material using nondestructive test methods, *Journal of the European Ceramic Society*, 28 [6](2008) 1275-1278.
12. Image Pro Plus, Version 4.0. for Windows, Media Cybernetics, Silver Spring,
13. T. D. Volkov Husovic, J. Majstorovic, M. Cvetkovic, Thermal stability of alumina based refractory, *The American Ceramic Society Bulletin*, 85 [3] (2006) 14-15
14. T. D. Volkov Husovic, R.M. Jancic, Thermal Stability of alumina based refractory, *Industrial Ceramics*, 21 [1] (2002) 1559-164
15. T. Volkov Husovic, Monitoring the damage level during thermal stability testing of refractory sample using sonic measurement, *Journal of Metallurgy*, 8 [3] (2002) 207-215
16. T. Volkov Husovic, Thermal stability testing of refractory specimen, *Journal of Testing and Evaluation*, 35 [1] (2006) 1-5
17. S. Martinovic, M. Dojcinovic, M. Dimitrijevic, A. Devecerski, B. Matovic, T. Volkov Husovic, Implementation of image analysis on thermal shock and cavitation resistance testing of refractory concrete, *Journal of the European Ceramic Society*, 30 (2010) 3303-3309.
18. S. Martinovic, J. Majstorovic, V. Vidojkovic, T. Volkov Husovic, Influence of the damage level during quenching on thermal shock behavior of low cement castable, *Science of Sintering*, 42 (2010) 211-219
19. S. Martinovic, J. Majstorovic, V. Vidojkovic, T. Volkov Husovic, Modeling of strength degradation during water quench test of low cement high alumina castable, *Ceramic Silikaty*, 54 [2] (2010) 169-175.
20. J. Dostanic, M. Dimitrijevic, R. Jancic Hajneman, T. Volkov Husovic, *Primena analize slike u karakterizaciji materijala*, SIM, Beograd, 2008
21. G. A. Baxes, *Digital image processing principle and applications*, John Wiley and sons Inc, New York, 1994, 157
22. C. E. Semler, Nondestructive ultrasonic evaluation of refractories, *Interceram*, 5 (1981) 485-488

23. Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites, M. M. J. Treacy, J. B. Higgins, Fourth Revised Edition 2001., Elsevier
24. R. Dimitrijević, V. Dondur, P. Vulić, S. Marković, S. Macura. *J. Phys. Chem. Solids*, 62 (2004) 1623
25. Dimitrijevic, Dondur, J. *Serb. Chem. Soc.* 72 (12) 1351–1362 (2007)
26. A. R. Boccacini, R. Kramer, Experimental verification of stereology-based equation for the shrinkage of glass powder compacts during sintering, *Glass Technol.* 36 (1995) 95-97.
27. R. M. German, *Sintering theory and practice*, John Willey & Sons, INC, New York , Chichestere, Brisbane, Toronto, Singapore 1996.
28. <http://www.sciencedirect.com>
29. D. P. H. Hasselman, J.P. Singh, Analysis of thermal stress resistance of microcracked brittle ceramics, *The American Ceramic Society Bulletin*, 58 [9] (1979) 856-860
30. D. N. Boccaccini, M. Romagnoli, P. Veronesi, M. Cannio, C. Leonelli, G. Pellacani, T. Volkov Husovic, A. R. Boccaccini, Quality control and thermal shock damage characterization of high temperature ceramics by ultrasonic pulse velocity testing, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 4 [3] (2007) 260-268
31. M. W. Barsoum, *Fundamentals of ceramics*, McGraw-Hill, 1997
32. <http://www.mineralatlas.eu>

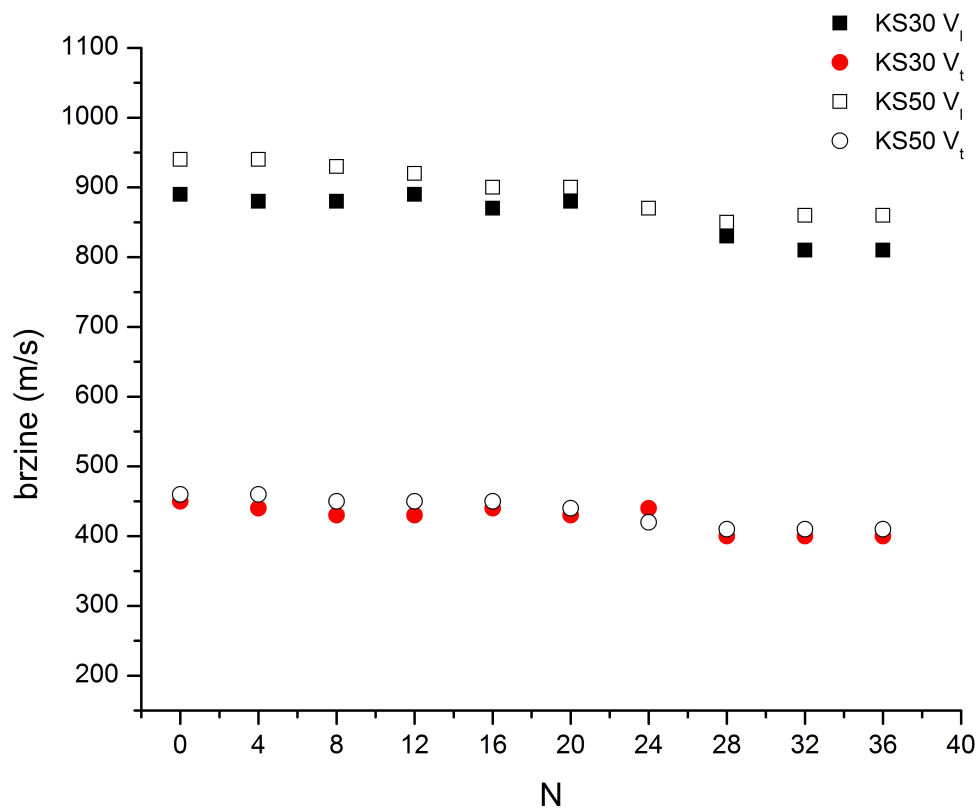
3. DISKUSIJA

Eksperimentalni deo ove doktorske disertacije obuhvatio je najpre sintezu kordijerita polazeći od različitih reaktanata. Reakcijama u čvrstom stanju formirane su nove faze koje kristališu u porama i na kontaktnim površinama čestica SiC, kao mestima sa manjim hemijskim potencijalom. Pokretačka sila procesa je smanjenje termodinamičkog potencijala sistema izazvano nastankom nove faze koja vezuje čestice SiC a rezultat je hemijske reakcije u čvrstom stanju. Pokazano je da se kao rezultat termičkog tretmana Mg-LTA na 950°C formira nova faza-safirin. Pored safirina uočava se i delimična kristalizacija kordijerita kao i prisustvo staklaste faze u kojoj su rastvoreni kristali kordijerita i safirina. Pretpostavljeno je da će na temperaturama višim od 950°C doći do dalje transformacije safirina u kordijerit. Kako vrsta reaktanata i njihova reaktivnost određuju pravac sinteze pretpostavljeno je da će se reakcionim sinterovanjem SiC sa mešavinom praha, koja po stehiometrijskom odnosu odgovara kordijeritu a sadrži Mg-izmenjeni zeolit LTA, kvarc i aluminu, na temperaturama od 1160°C i 1100°C u toku 3h dobiti in-situ kompozitni materijal na bazi SiC i kordijerita. Eksperimentalni uslovi, u smislu temperature i/ili vremena, nisu omogućili potpuniju transformaciju safirina u kordijerit, in-situ sinteza kompozitnih materijala na bazi SiC i kordijerita polazeći od Mg-LTA nije uspela. Detektovane faze prisutne u kompozitnim materijalima su SiC i safirin u kompozitnom materijalu sa 50 mas.% SiC a u slučaju kompozitnog materijala sa 70 mas.% SiC detektovane faze su SiC, safirin i kordijerit u tragovima.

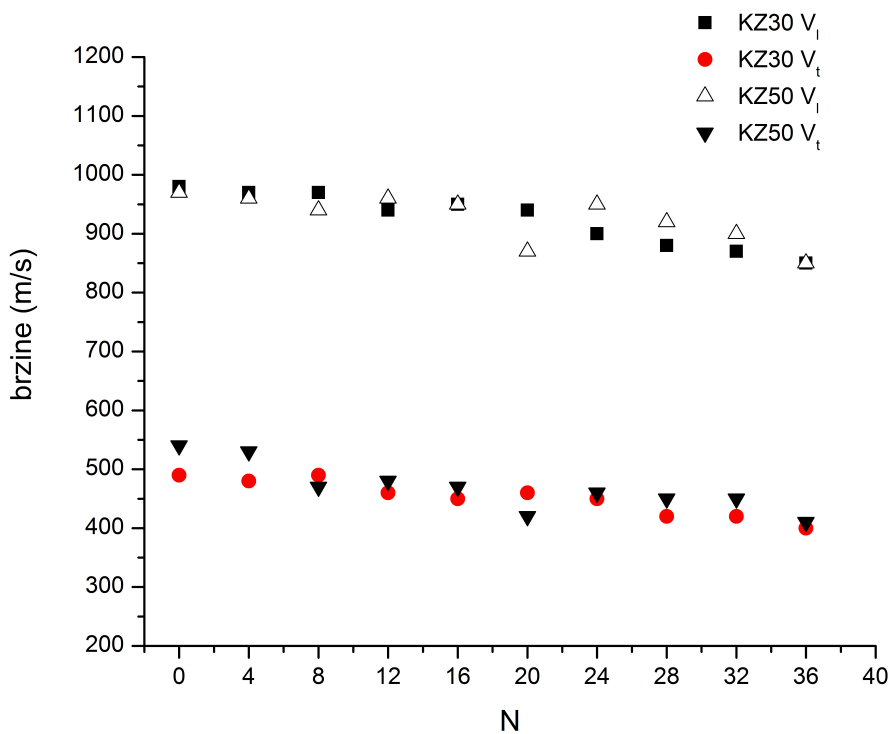
S druge strane, kada je kao izvor MgO korišćen komercijalni spinel uz dodatak SiO₂ i Al₂O₃ do stehiometrije kordijerita, sinterovanjem na temperaturi od 1300°C u toku 3h, sintetisan je kordijerit uz koji se kao prateća faza javlja safirin. Dalje je pretpostavljeno da će se reakcionim sinterovanjem SiC sa prahom ovog sastava na 1250°C i 1300°C formirati kordijerit. Pokazano je da formirane čestice kordijerita, uz istovremeno prisustvo čestica safirina i staklaste faze, uspešno vezuju silicijum-karbid, in-situ su sintetisani kompozitni materijali sa 50 i 70 mas% SiC, sinterovanjem na 1300°C odnosno 1250°C u toku 3h.

U eksperimentalnom delu teze pored sinteze i karakterizacije kompozitnih materijala prikazana je i veza između promene mehaničkih svojstava, modula elastičnosti i čvrstoće, i ponašanja kompozitnih materijala tokom testa na termošok. Testiranje otpornosti materijala prema termošoku najčešće se izvodi destruktivnim metodama koje podrazumevaju korišćenje metoda kaljenja u vodi, vazduhu ili ulju. Ove metode su godinama korišćene kao jedini eksperimentalni način ispitivanja termostabilnosti vatrostalnih materijala. Da bi se obezbedio statistički reprezentativan broj rezultata spomenute metode zahtevaju veliki broj uzoraka što podrazumeva veliki broj uništenih, za dalja ispitivanja neupotrebljivih uzoraka. Razvoj i upotreba kvalitetnijih sirovina povećala je cenu vatrostalnih materijala i dovela do značajnije upotrebe nedestruktivnih metoda za karakterizaciju oštećenja usled termošoka. Poslednjih godina najveću pažnju privlače metode ultrazvučnih merenja i analiza slike [1-6]. Ova ispitivanja omogućavaju da se rezultati dobijeni u laboratoriji ekstrapolišu na industrijske uslove i da se prati ponašanje materijala u ekstrapolaciji.

Kod svih analiziranih kompozitnih materijala uočljiv je pad brzine prostiranja ultrazvučnih talasa sa porastom broja ciklusa termošoka, slike 3.1. i 3.2. , što je posledica porasta broja defekata i prskotina i njihovog rasta. Evidentno je da tokom ispitivanja termošoka brzina ultrazvučnog talasa postepeno opada između susednih ciklusa termošoka. Svi materijali su pokazali veoma stabilno ponašanje pri ispitivanju termošoka s obzirom da posle 36 ciklusa termošoka smanjenje brzine nije veće od 15% u odnosu na brzinu ultrazvučnog talasa kroz materijale koji nisu bili izloženi termošoku. Dakle, postojeće prskotine, koje neminovno postoje u strukturi kompozitnih materijala kao i one koje su posledica termošoka, se sporo razvijaju u slučaju svih analiziranih materijala. Najmanji pad vrednosti brzina V_i i V_t pokazali su uzorci KS30 tako da je kod ovih uzoraka degradacija materijala bila najmanja. Sa druge strane najveći pad brzine, kako transverzalnog tako i longitudinalnog talasa, pokazali su uzorci KZ50 što znači da se kod njih degradacija materijala u unutrašnjosti desila najbrže u poređenju sa ostala tri kompozitna materijala. Rezultati promene brzine ultrazvuka kod svih kompozitnih materijala pokazuju da su materijali veoma stabilni tokom testiranja, smanjenje brzine nije mnogo ispod vrednosti brzine ultrazvuka pre termošoka.

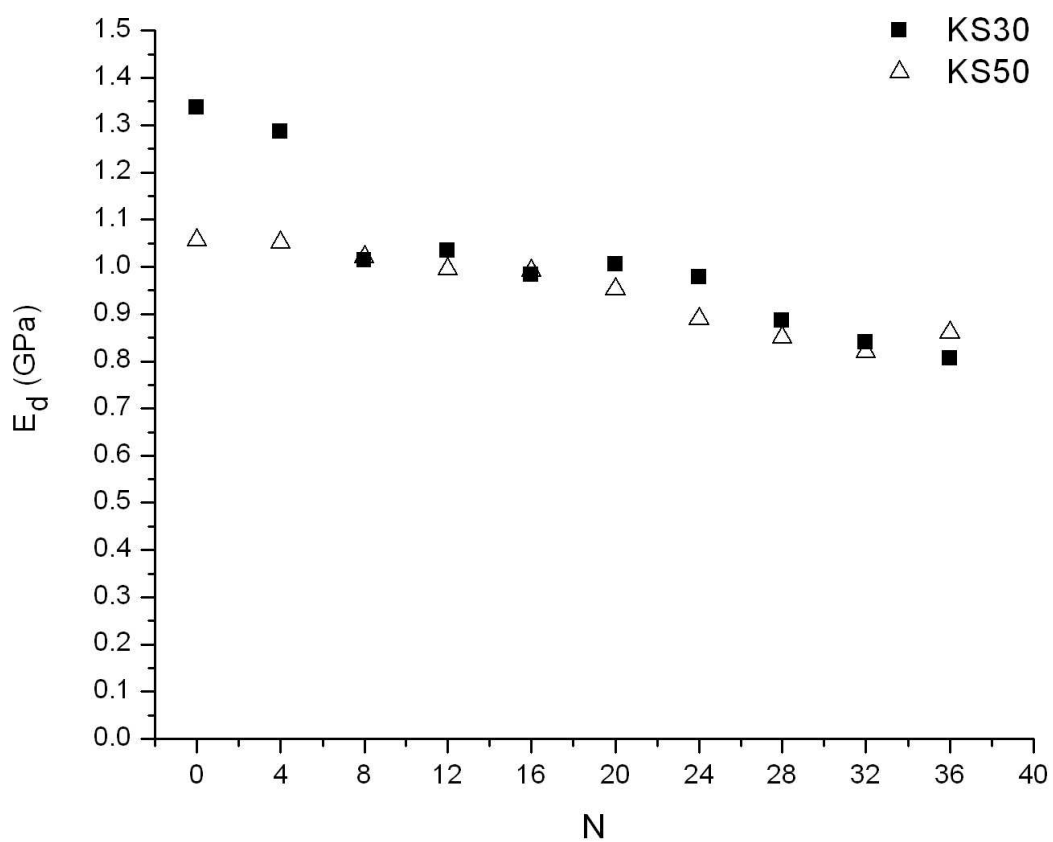


Slika 3.1. Upporedni prikaz brzina prostiranja ultrazvučnih talasa (u longitudinalnom, V_l , i transverzalnom pravcu, V_t) kroz materijale KS30 i KS50.

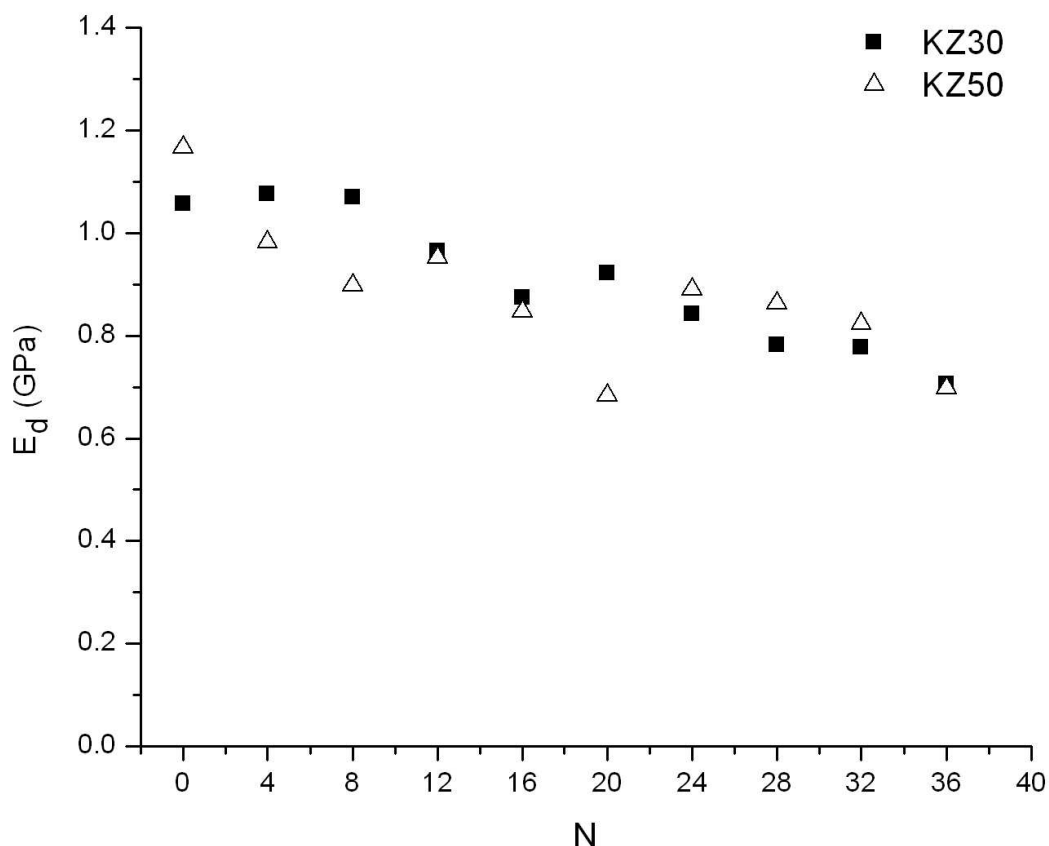


Slika 3.2. Usporedni prikaz brzina prostiranja ultrazvučnih talasa (u longitudinalnom, V_l , i transverzalnom pravcu, V_t) kroz materijale KZ30 i KZ50

Kod svih analiziranih materijala primećeno je smanjenje modula elastičnosti sa porastom broja ciklusa termošoka, slike 3.3 i 3.4. Vrednosti modula elastičnosti uzoraka koji nisu izloženi termošoku su najveće u slučaju materijala KS30 a najmanje kod materijala KS50, razlikuju se oko 20 %. Najveće smanjenje modula elastičnosti usled termošoka uočeno je kod materijala KZ50 (22,3%) a najmanje u slučaju materijala KS50 (12,9%). Materijal KS50 odlikuje se najmanjom vrednošću modula elastičnosti uzoraka pre termošoka pa se kod ovog materijala očekivalo najveće smanjenje modula elastičnosti jer su veće vrednosti modula elastičnosti odlika stabilnih i gustih materijala.



Slika 3.3. Uporedni prikaz rezultata merenja dinamičkog Jungovog modula elastičnosti za materijale KS30 i KS50



Slika 3.4. Uporedni prikaz rezultata merenja dinamičkog Jungovog modula elastičnosti za materijale KZ30 i KZ50

Ukupno smanjenje modula elastičnosti nakon 36 ciklusa termošoka kod svih ispitivanih materijala manje je od 25% i može se reći da se radi o materijalima koji se odlikuju veoma dobrom otpornošću prema termošoku.

Dodatak veće količine praha KZ (50 mas.%) u kompozitnom materijalu KZ50 i praha KS (50 mas%) u materijalu KS50 uslovljava bolju kristalizaciju safirina kao i povećanje količine safirina u uzorcima KS50 i KZ50. Koeficijent termičkog širenja safirina ($8,9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) je znatno veći u odnosu na koeficijent širenja kordijerita ($2,1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) i silicijum-karbida ($4,0 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) a i sam kordijerit se odlikuje anizotropijom koeficijenata termičkog širenja. Hlađenjem sa temperature od 950°C do sobne temperature razvijaju se termička naprezanja u kompozitnom materijalu kao razlika koeficijenata termičkog širenja. Kao rezultat termičkog naprezanja obrazuju se

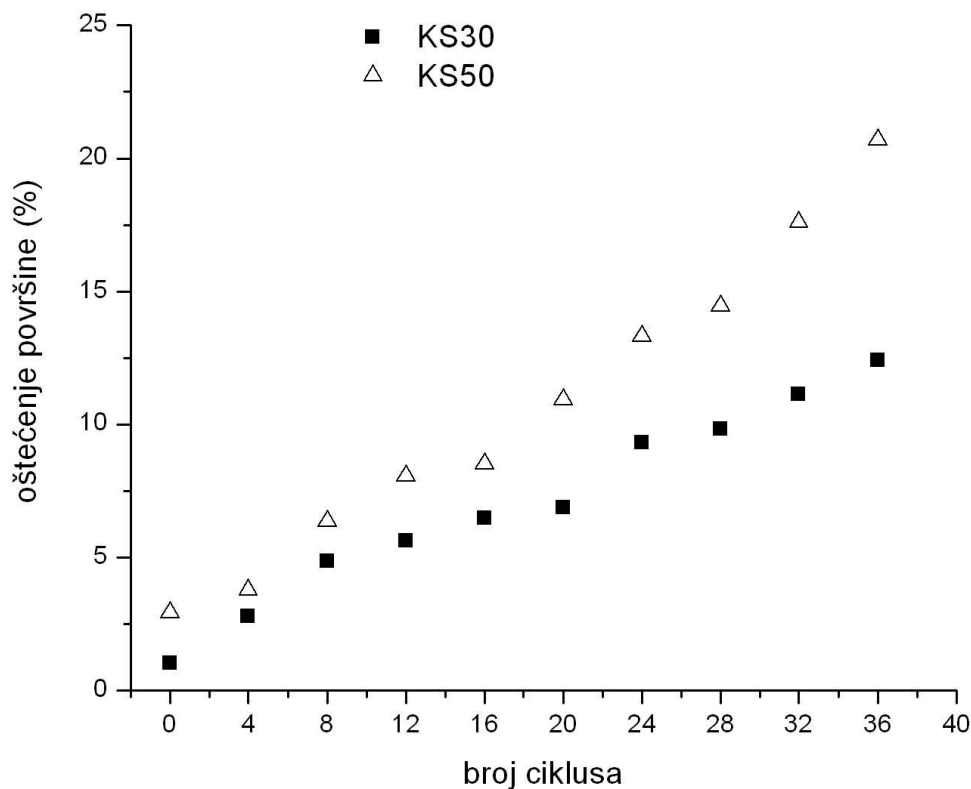
prskotine koje se prvenstveno formiraju u matrici kompozitnog materijala i čije napredovanje biva zaustavljeno ili skrenuto prisustvom zrna kordijeritne i safirinske faze i verovatnije je slabo razvijanje prskotina nasuprot njihovom naglom rastu jer ne dolazi do naglog smanjenja modula elastičnosti. U materijalima koji sadrže mikroprskotine uslovljene razlikom u koeficijentima termičkog širenja prisutnih faza, dodatni bitan faktor za otpornost prema termošoku je interakcija obrazovanih prskotina. Mreža mikroprskotina akumulira termičko naprezanje i smanjuje termičku deformaciju, moduo elastičnosti je smanjen i deformacija koja je potrebna da dovede do loma je povećana. Dodatni pozitivan uticaj na otpornost prema termošoku u materijalu KZ50 potiče od prisustva male količine kvarca čije prisustvo smanjuje rezultujući koeficijent termičkog širenja materijala KZ50 i time poboljšava otpornost prema termošoku.

U slučaju materijala KS30 i KS50 prisustvo staklaste faze pozitivno utiče na njihovu otpornost prema termošoku. Staklasta faza na višim temperaturama postaje viskozija i može da popuni prisutne prskotine i da spreči njihovo dalje napredovanje. I kod ovih materijala postoji razlika u koeficijentima termičkog širenja prisutnih faza što ima pozitivan uticaj na otpornost materijala KS30 i KS50 prema termošoku.

Svi analizirani materijali se mogu okarakterisati kao dobri kandidati za primene u uslovima termošoka.

Rezultati praćenja stepena oštećenja površine kompozitnih materijala ukazuju na povećanje oštećenja sa porastom broja ciklusa termošoka.

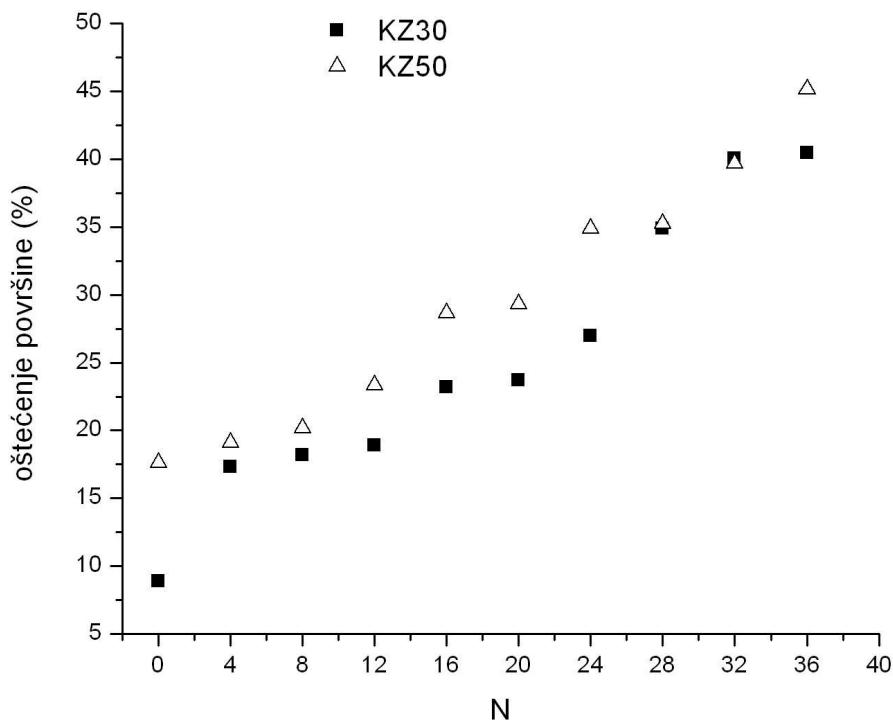
Uпоредni prikaz rezultata određivanja stepena oštećenja površine uzoraka KS30 i KS50, kao i KZ30 i KZ50 dat je na slikama 3.5. i 3.6.



Slika 3.5. Stepен oštećenja površine uzoraka KS30 i KS50

Najmanji stepen oštećenja površine primećen je kod materijala KS30 a najveći kod materijala KZ50.

Generalno posmatrano vatrostalni materijali u strukturi neizbežno sadrže određen broj grešaka u vidu pora, mikroprskotina i nečistoća i predstavljaju višefazne materijale izgrađene od faza različitih koeficijenata termičkog širenja. Kada se ovakav materijal podvrgne termošoku, naglim hlađenjem između temperatura 25°C i 950°C, površina uzorka teži da se skupi čemu se suprotstavlja još uvek vruća unutrašnjost. Na površini se stvaraju zatezna naprezanja koja vode pojavi oštećenja, može doći do stvaranja mikroprskotina i njihovog rasta koji dovodi do smanjenja mehaničke čvrstoće, slabljenja i degradacije materijala.



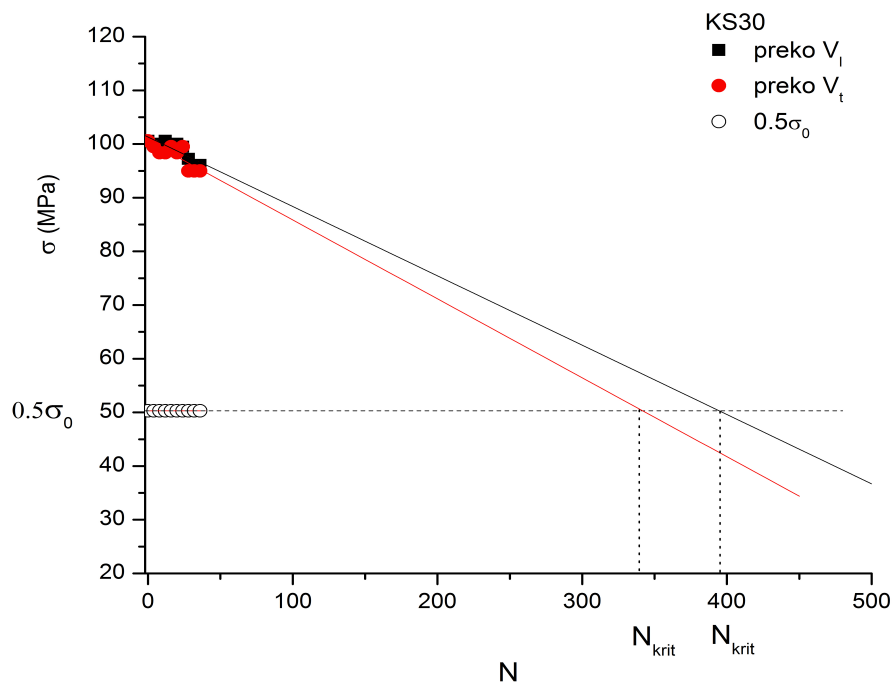
Slika 3.6. Stepen oštećenja površine uzoraka KZ30 i KZ50

Kod svih analiziranih kompozitnih materijala primećeno je smanjenje čvrstoće sa porastom broja ciklusa termošoka. Prema Hasselman-ovoj teoriji broj prskotina, njihova orijentacija i njihova interakcija igraju važnu ulogu u definisanju uticaja mikropuskotina na mehanička svojstva. Stoga, smanjenje čvrstoće sa porastom broja ciklusa termošoka verovatno predstavlja posledicu stvaranja i povezivanja oštećenja mikropuskotina koje je izazvao termošok [7-9].

Na osnovu rezultata dobijenih primenom analize slike, praćenje degradacije površine uzoraka, i ultrazvučnih merenja, praćenje degradacije unutrašnjosti uzoraka, razvijeni su odgovarajući modeli za analizu degradaciju čvrstoće materijala tokom termošoka. Određeni su modeli koji pokazuju najbolju analogiju u ponašanju površine i unutrašnjosti uzorka, jer upravo je to bio cilj, da se praćenje ponašanja površine uzorka može primeniti za praćenje oštećenja unutrašnjosti tj. cele zapremine uzorka. Modeli su razvijeni primenom izraza 2.8., iz dela o eksperimentalnim metodama, u kome su variranjem parametra n izabrane vrednosti ovog parametra koje opisuju najbolje slaganje.

Modeli degradacije čvrstoće zasnovani na rezultatima dobijenim merenjem brzine ultrazvuka, transversalnog i longitudinalnog talasa, su razvijeni sa ciljem predviđanja veka trajanja materijala u uslovima naglih promena temperature. Trajanje materijala je izraženo kroz broj ciklusa termošoka koje materijal izdrži pre pucanja, tzv. kritičan broj ciklusa termošoka. Na osnovu kritične vrednosti čvrstoće, 50 % od vrednosti čvrstoće uzorka koji nije izlagan termošoku, i vrednosti čvrstoća tokom različitih ciklusa termošoka, koje su izračunate na osnovu rezultata merenja brzina prostiranja ultrazvuka kroz taj materijali i vrednosti koeficijenta n koji je karakteristika materijala, moguće je predvideti kritičan broj ciklusa koje neki materijal može da izdrži.

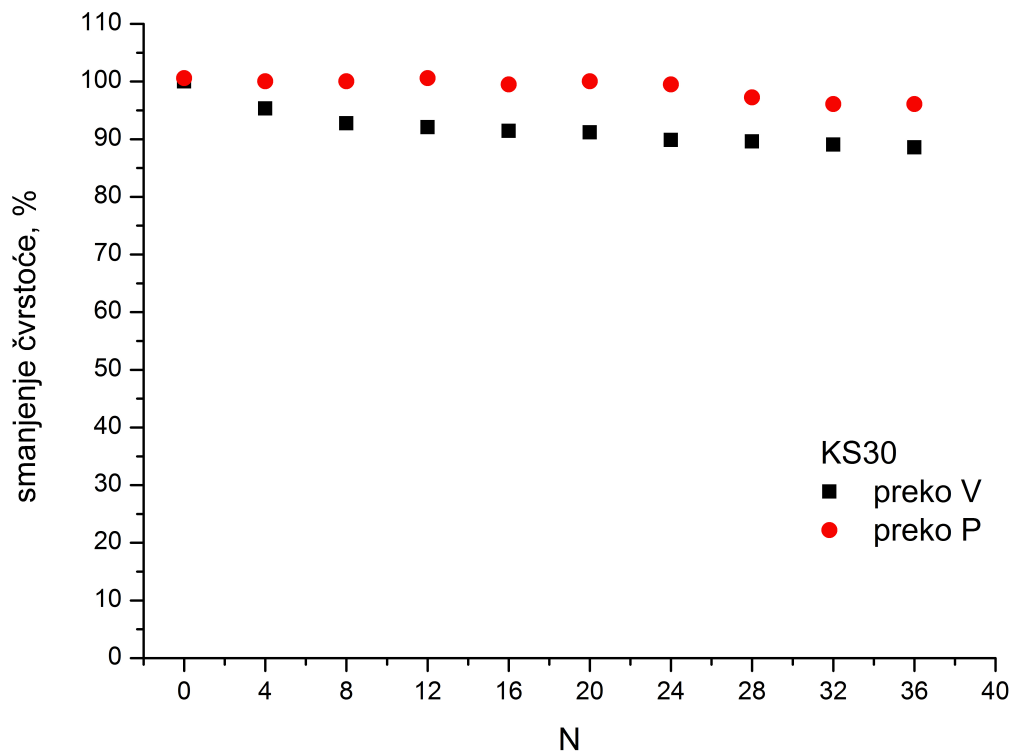
Kod materijala KS30 kritična vrednost pritiska čvrstoće iznosi 50,3 MPa tako da se kritični broj ciklusa termošoka može predvideti kako je prikazano na slici 3.7..



Slika 3.7. Kritičan broj ciklusa za materijal KS30, $N_{krit}=339$ (preko V_l) i $N_{krit}=395$ (preko V_t)

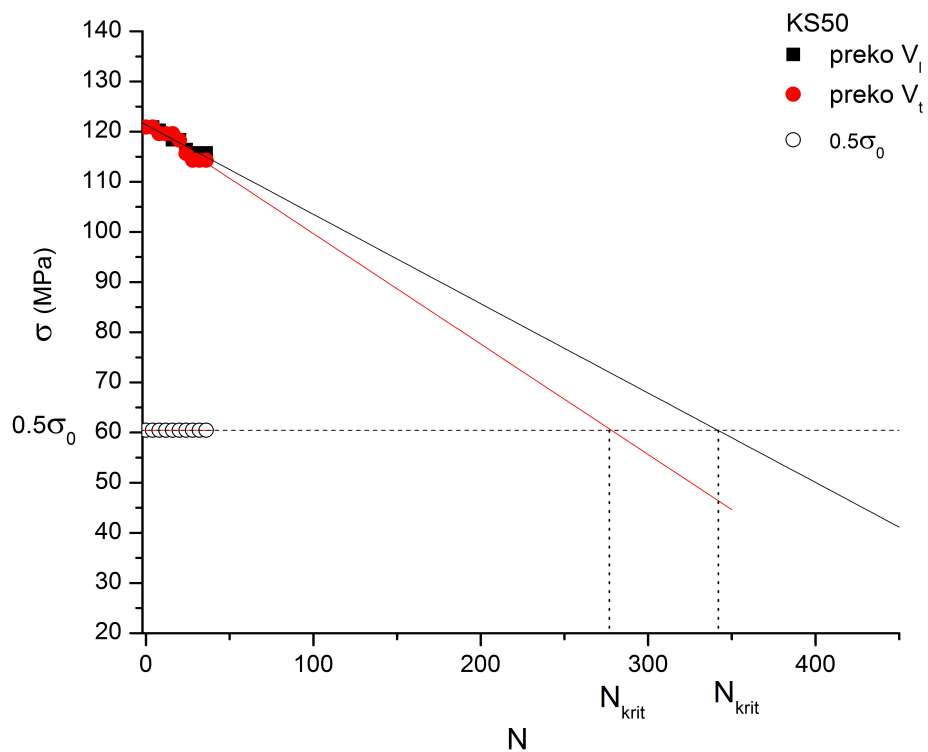
Na osnovu predloženog modela, u slučaju materijala KS30 predviđeni kritični, maksimalni broj ciklusa pre pucanja pri termošoku, iznosi 339 odnosno 395 ciklusa.

U modelima čiji su rezultati prikazani na slici 3.8. korišćene su različite vrednosti koeficijenta n, jer se u slučaju praćenja promene ultrazvučne brzine posmatra uzorak u celini, a kod praćenja promene oštećenja samo površina uzorka. Oba modela daju približne rezultate.



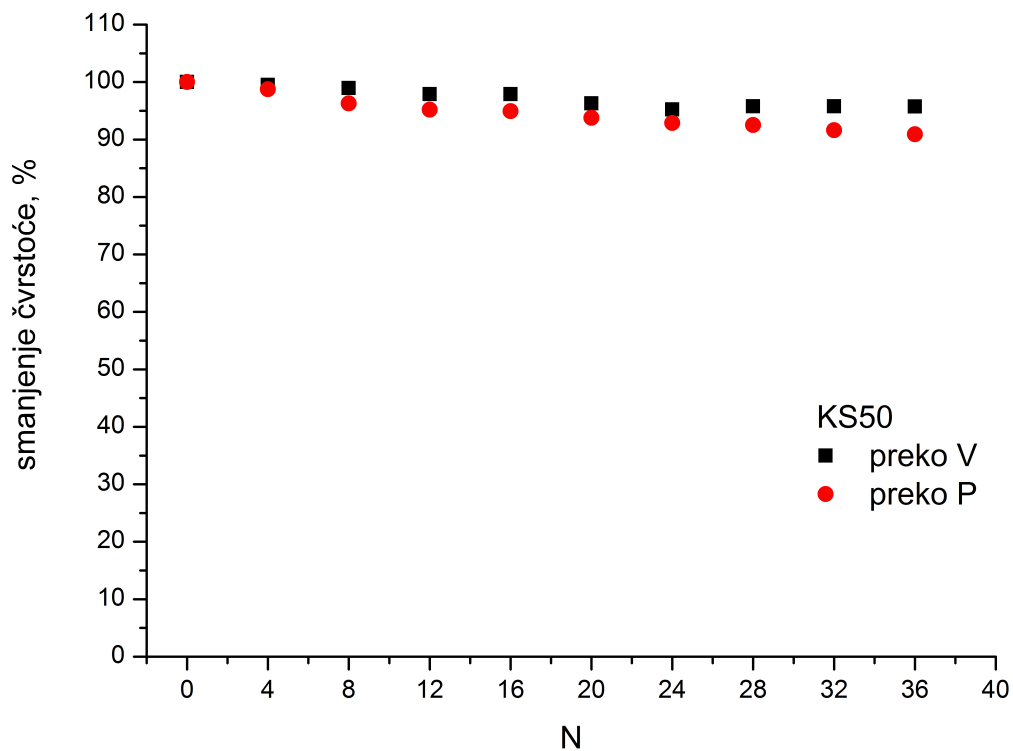
3.8. Smanjenje čvrstoće uzorka KS30 preko modela na bazi brzina prostiranja ultrazvuka ($n=0,488$) i oštećenja površine ($n=0,0488$)

Kritična vrednost pritisne čvrstoće uzoraka KS50 iznosi 60,45 MPa. Predviđeni kritični broj ciklusa, slika 3.9., koje ovaj materijal može da izdrži pre dostizanja vrednosti kritične čvrstoće, prema ovom modelu koji koristi promene brzina, iznosi 227 odnosno 340 ciklusa.



Slika 3.9. Kritičan broj ciklusa za materijal KS50

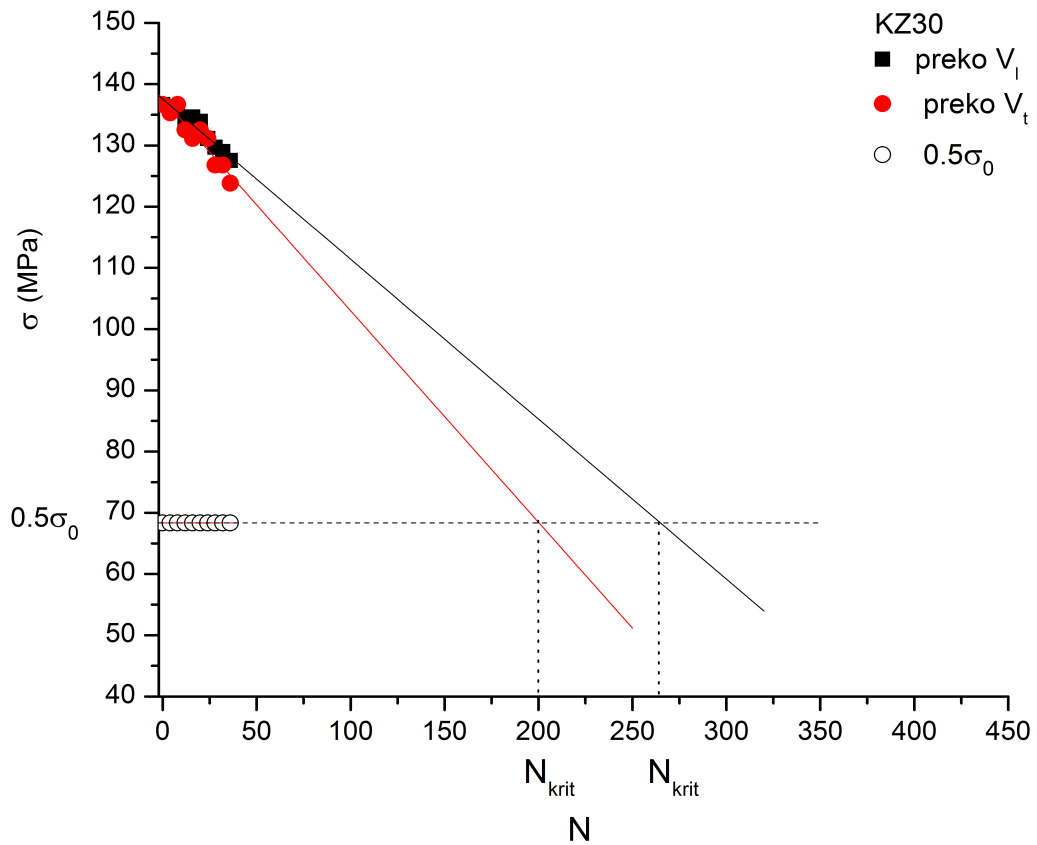
$N_{krit}=277$ (preko V_l) i $N_{krit}=340$ (preko V_t)



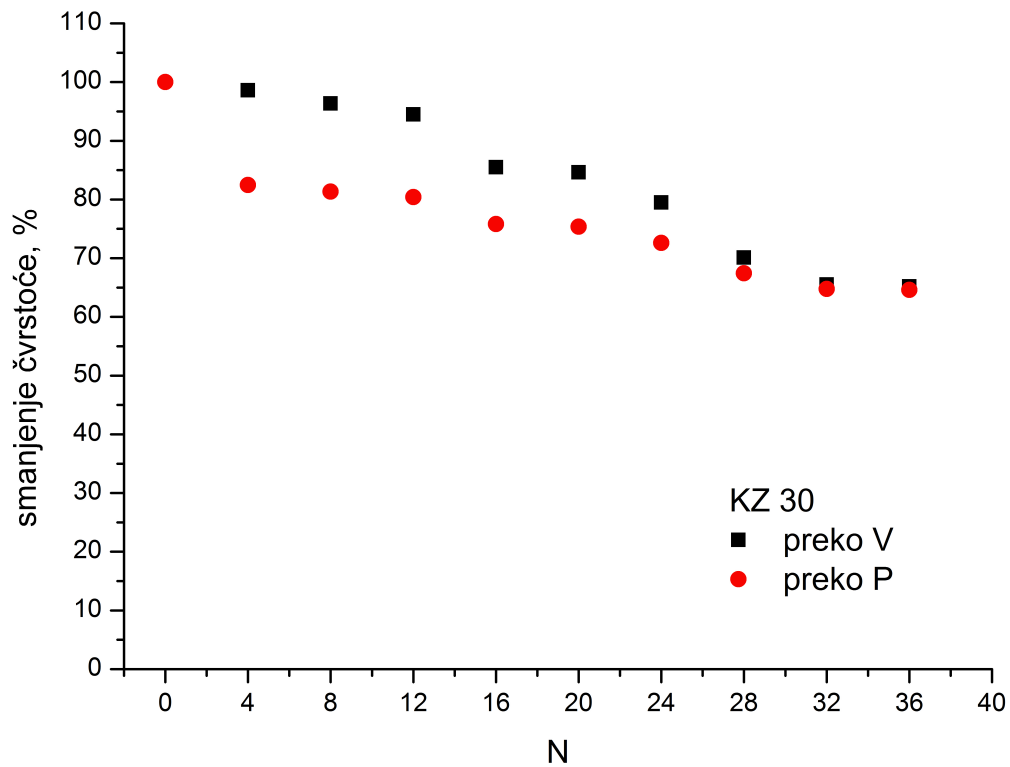
Slika 3.10. Smanjenje čvrstoće uzorka KS50 preko modela na bazi ultrazvuka ($n=0.488$) i oštećenja površine ($n=0,0488$)

Pri opisivanju ponašanja materijala KS50 modelom za smanjenje čvrstoće vrednost koeficijenta n je desetostruko manja u poređenju sa vrednošću koeficijenta n za opisivanje materijala KS30 ovim modelom. Za model na bazi promene ultrazvučnih talasa, vrednost koeficijenta n za materijale KS30 i KS50 je ista, i iznosi $n=0,488$.

Kritična vrednost pritiskne čvrstoće uzoraka KZ30 iznosi 68,35 MPa. Na osnovu predloženog modela, koji koristi promene brzina V_1 i V_t , kritičan broj ciklusa materijala KZ30 pri termošoku iznosi 201 odnosno 265 ciklusa.



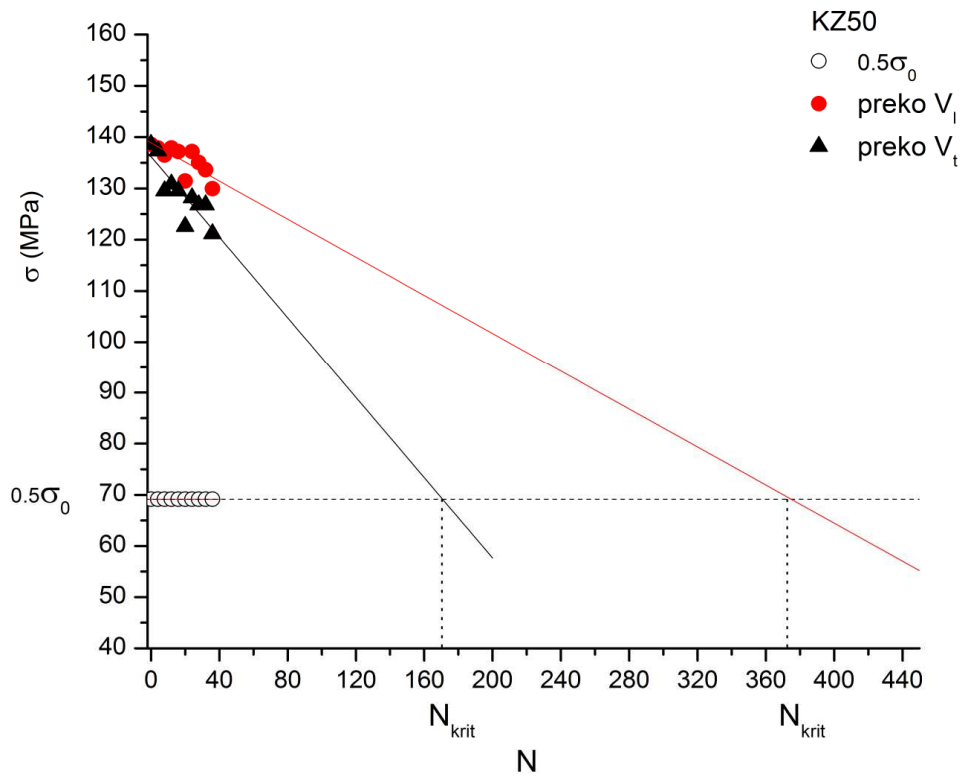
Slika 3.11. Kritičan broj ciklusa za materijal KZ30
 $N_{krit}=201$ (preko V_1) i $N_{krit}=265$ (preko V_t)



3.12. Smanjenje čvrstoće uzorka KZ30 preko modela na bazi ultrazvuka ($n = 0,488$) i oštećenja površine ($n = 0,288$)

Ukoliko se posmatraju rezultati za uzorke KZ30, za model na bazi ultrazvuka korišćen je koeficijent $n=0,488$ dok je za model gde se koristi stepen oštećenja vrednost koeficijenta $n = 0,288$. Ove razlike se objašnjavaju isto kao i za uzorke KS30 i KS50, kao posledica primene različitih parametara koji su korišćeni za formiranje modela.

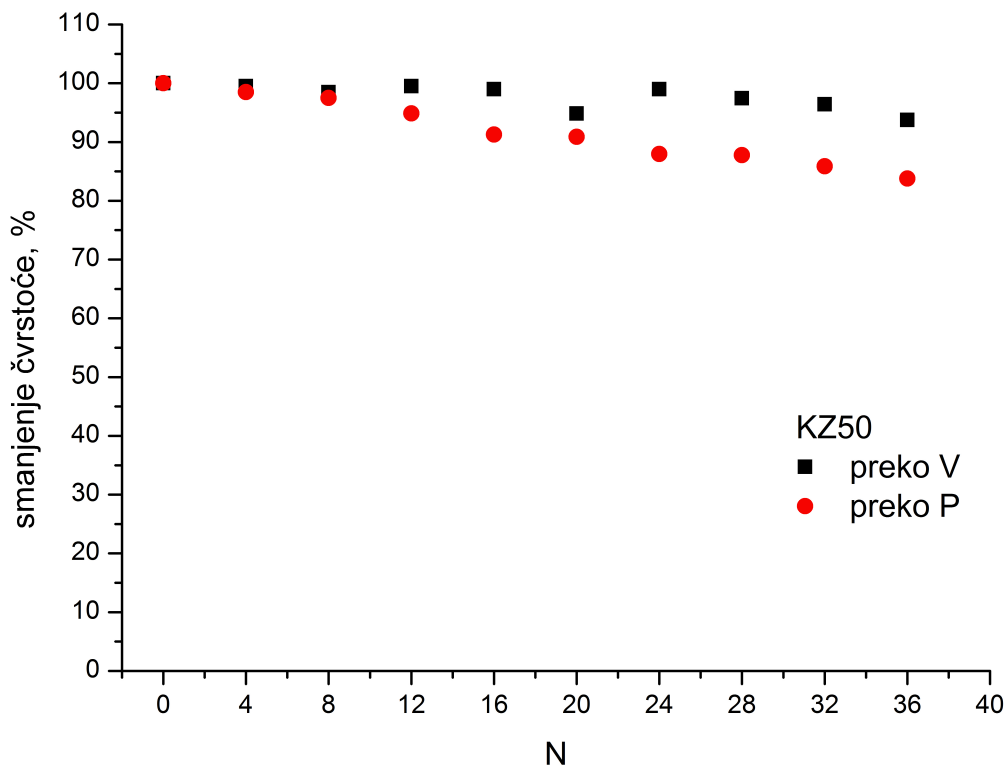
Kritična vrednost pritisne čvrstoće uzoraka KZ50 iznosi 69,3 MPa tako da se kritičan broj ciklusa termošoka može predvideti, kako je prikazano na slici 3.13., preko modela koji koristi promene brzina V_1 i V_t .



Slika 3.13. Kritičan broj ciklusa za material KZ50

$N_{krit}=170$ (preko V_1) i $N_{krit}=373$ (preko V_t)

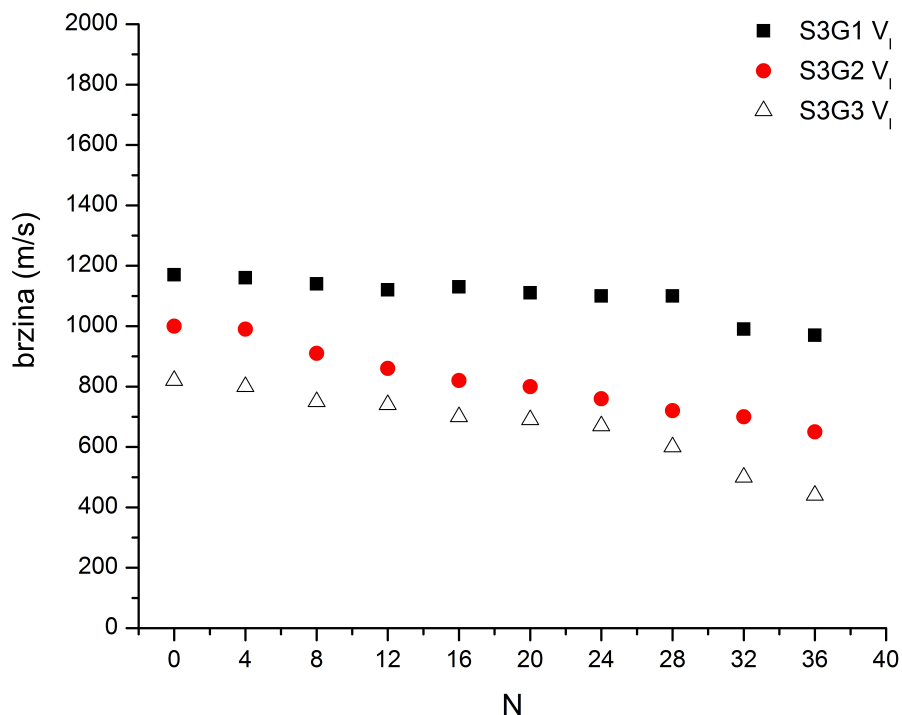
Na osnovu predloženog modela kritičan broj ciklusa pri termošoku za materijal KZ50 iznosi 170 odnosno 373 ciklusa.



Slika 3.14. Smanjenje čvrstoće uzorka KZ50 preko modela na bazi brzine prostiranja ultrazvuka ($n = 0,488$) i na bazi oštećenja površine ($n = 0,188$).

Ukoliko se posmatraju rezultati za uzorke KZ50, za modele na bazi ultrazvuka je korišćen isti koeficijent $n=0,488$, kao i za sve ostale uzorke, dok je za model gde se koristi stepen oštećenja $n = 0,188$. Ove razlike u koeficijentima n se objašnjavaju isto kao i za uzorke KS30 i KS50, kao posledica različitih parametara koji su korišćeni za formiranje modela. Takođe, postoji i razlika u koeficijentu n za model na bazi stepena oštećenja, u odnosu na materijal KZ30, što predstavlja posledicu različitog ponašanja materijala KZ30 i KZ50.

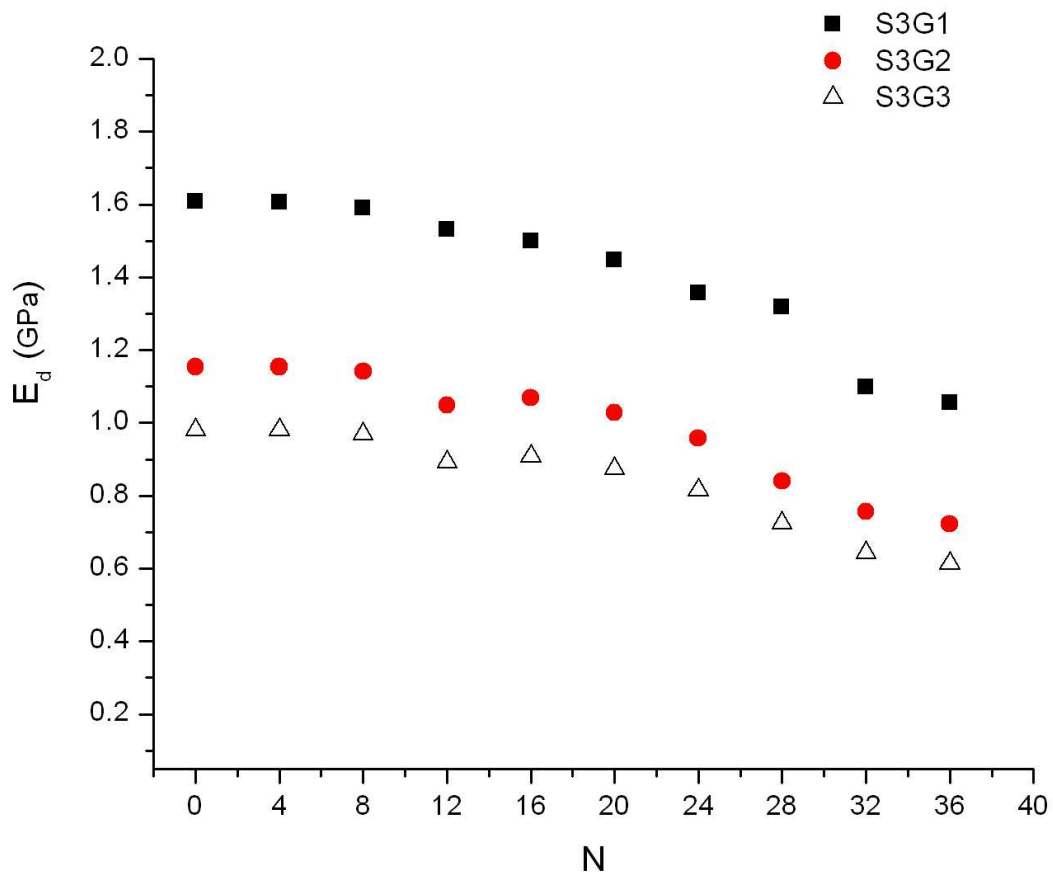
Rezultati ispitivanja termostabilnosti uzoraka S3G1, S3G2, S3G3, u kojima je dodatkom grafita regulisan stepen poroznosti, predstavljeni su na slikama 3.15-17.



Slika 3.15. Uporedni prikaz promene brzine prostiranja ultrazvučnih talasa u longitudinalnom pravcu kroz uzorke S3G1, S3G2 i S3G3 tokom ispitivanja termostabilnosti

Sa slike 3.15. se zapaža smanjenje brzina prostiranja ultrazvučnih talasa sa porastom broja ciklusa termošoka. Razlike u izmerenim vrednostima brzina prostiranja ultrazvučnih talasa na početku ispitivanja su posledica različitih sadržaja ugljenika u materijalima. Povećanje sadržaja ugljenika u uzorcima dovodi do smanjenja početnih vrednosti brzina prostiranja ultrazvučnih talasa, što predstavlja posledicu povećanja poroznosti uzoraka. Može se primetiti veoma slično ponašanje ultrazvučnih talasa pri prolasku kroz materijale S3G2 i S3G3 pa se može zaključiti da dodatak 30 mas% grafita ne utiče znatno na promene elastičnih svojstava u poredenju sa dodatkom 20 mas% .

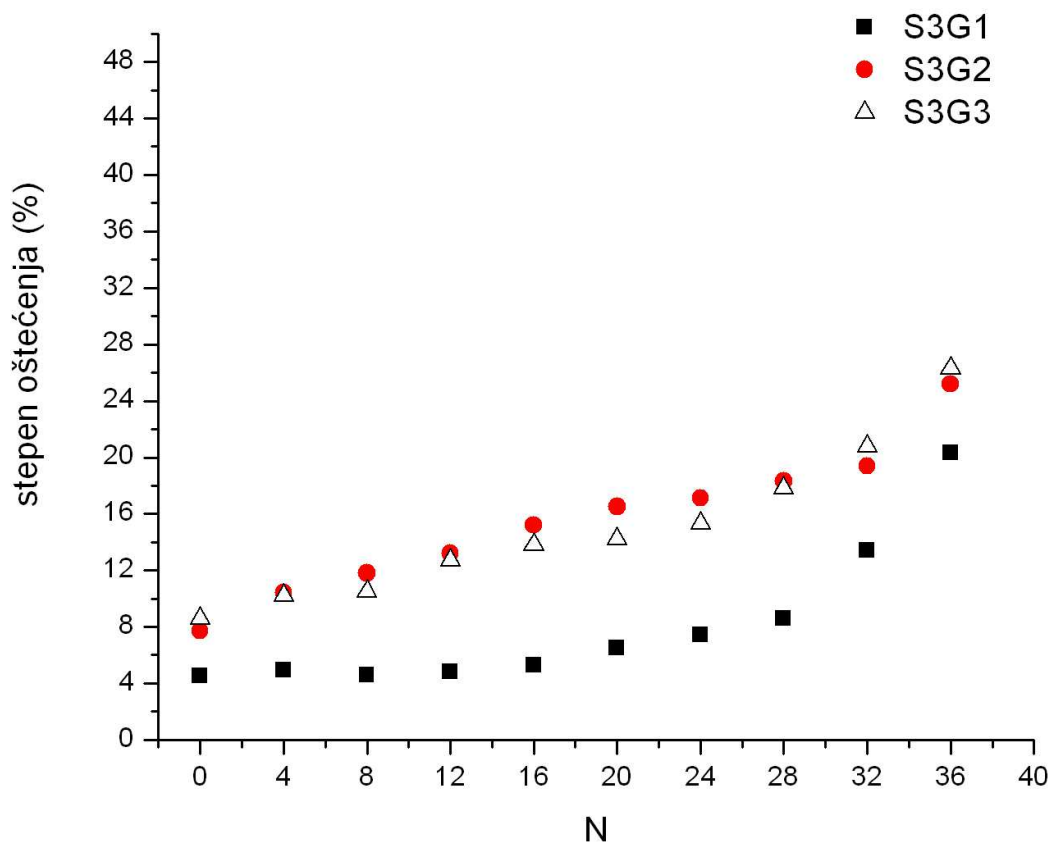
Pošto se vrednosti Jungovog modula elastičnosti izračunavaju na osnovu izmerenih brzina prostiranja ultrazvučnih talasa, zapažanja vezana za promene dinamičkog Jungovog modula elastičnosti, slika 3.16., slična su zapažanjima vezanim za posmatranje promena brzina prostiranja ultrazvučnih talasa kroz materijale S3G1, S3G2 i S3G3.



Slika 3.16. Upporedni prikaz promene Jungovog modula elastičnosti za materijale S3G1, S3G2 i S3G3

Smanjenje brzine prostiranja ultrazvučnih talasa kroz materijale S3G1, S3G2 i S3G3 najmanje je u slučaju materijala S3G1 a najveće u slučaju materijala S3G3. Smanjenje dinamičkog Jungovog modula elastičnosti je veoma blisko za sve analizirane materijale i nakon 36 ciklusa termoškoka iznosi manje od 40% u odnosu na vrednosti za uzorke koji nisu izlagani termoškoku.

Očekivani rezultati za praćenje stepena oštećenja pokazuju sličan trend kao i merenje promena ultrazvučnih brzina i Jungovog modula elastičnosti, što se vidi sa slike 3.17.



Slika 3.17. Uporedni prikaz stepena oštećenja površina uzoraka S3G1, S3G2 i S3G3

Stepen oštećenja površine ovih kompozitnih uzoraka je nakon završetka ispitivanja termostabilnosti manji od 30% i najveći je za materijal S3G3. Poređenjem predstavljenih rezultata može se zaključiti da se promene dinamičkog Jungovog modula elastičnosti i stepen oštećenja površine uzoraka S3G2 i S3G3 neznatno razlikuju što znači da dodatak grafita iznad količine od 20 % ne utiče značajnije na ispitivana svojstva.

Literatura

1. D. N. Boccaccini, E. Kamseu, T. D. Volkov-Husovic, M. Cannio, M. Romagnoli, P. Veronesi, C. Leonelli, I. Dlouhy, A. R. Boccaccini, Characterization of thermal shock damage in cordierite-mullite refractory materials by non-destructive methods, 4th Balkan Conference on Metallurgy Proceedings, Sept. 27-29, 2006, Zlatibor, Serbia.
2. F. Aly, C. E. Semler, Prediction of refractory strength using non destructive sonic measurements, The American Ceramic Society Bulletin, 64 [12] (1985) 1555-1558.
3. T. D. Volkov Husovic, R. M. Jancic, D. Mitrovic, Image analysis used to predict thermal stability of refractories, The American Ceramic Society Bulletin, 84 [10] (2005) 1-5.
4. M. Posarac, M. Dimitrijevic, T. Volkov-Husovic, A. Egelja, A. Devecerski, B. Matovic, Thermal stability of cordierite/silicon carbide composites after cyclic thermal shock, Journal of Optoelectronics and Advance Materials , 10 [4] (2008) 883-886
5. M. Posarac, M. Dimitrijevic, T. Volkov-Husovic, A. Devecerski, B. Matovic, Thermal shock damage characterization of high temperature ceramics by non destructive test methods, Ceramics-Silikaty, 32 [2] (2008) 115-119
6. M. Posarac, M. Dimitrijevic, T. Volkov Husovic, A. Devecerski, B. Matovic, Determination of thermal shock resistance of silicon carbide/cordierite composite material using nondestructive test methods, Journal of the European Ceramic Society, 28 [6](2008) 1275-1278 .
7. D. P. H. Hasselman, J. P. Singh, Analysis of thermal stress resistance of microcracked brittle ceramics, The American Ceramic Society Bulletin, 58 [9] (1979) 856-860

8. D. P. H. Hasselman, Analysis of the strain at fracture of brittle solids with high densities of microcracks, *Journal of the American Ceramic Society*, 52 [8] (1969) 458-459
9. D. N. Boccaccini, M. Cannio, T. D. Volkov-Husovic, E. Kamseu, M. Romagnoli, P. Veronesi, C. Leonelli, I. Dlouhy, A. R. Boccaccini, Service life prediction for refractory materials, *Journal of Material Science* 43 (2008) 4079-4090.

4. ZAKLJUČAK

Cilj ove doktorske disertacije je in-situ sinteza keramičkih kompozitnih materijala na bazi silicijum-karbida i kordijerita i njihova karakterizacija. Kombinacija ova dva materijala rezultuje povišenom termostabilnošću, visoka toplotna provodljivost SiC smanjuje termička naprezanja u kordijeritnom keramičkom telu i poboljšava njegovu termostabilnost. Visoka temperatura sinterovanja potrebna za pripremu silicijum-karbidne keramike ograničava njenu primenu, u cilju sniženje temperature sinterovanja razvijene su različite sekundarnom fazom vezane silicijum karbidne keramike. U eksperimentu je kao vezivna faza korišćen kordijerit. Kordijeritni prekursor je sintetisan iz dva različita izvora. Eksperiment je izveden kroz pet faza koje su podrazumevale sintezu i karakterizaciju kordijerita, sintezu i karakterizaciju kompozitnih materijala, ispitivanje termostabilnosti kompozitnih materijala, sintezu i karakterizaciju poroznih kompozitnih materijala (variranjem sadržaja dodatog grafita modifikovana je poroznost), ispitivanje termostabilnosti poroznih kompozitnih materijala.

Na osnovu dobijenih rezultata moguće je dati sledeće zaključke:

1. Uspešno je izvedena sinteza kompozitnog materijala na bazi SiC i kordijerita. Reakcionim sinterovanjem SiC sa smešom spinela, kvarca i alumine, koja prema stehiometrijskom odnosu odgovara kordijeritu, na temperaturi od 1300°C u toku 3h formiran je kordijerit koji je vezao čestice SiC. Sintetisani su kompozitni materijali sa 30 i 50 mas.% kordijerita. Pored kordijerita i SiC kao treća kristalna faza u kompozitnim materijalima je detektovan safirin.
2. Može se reći da su primenjeni uslovi sinteze omogućili ekonomičniju sintezu kordijerita u odnosu na druge metode sinteze kordijerita, kordijerit je sintetisan in situ na nižoj temperaturi.
3. Kada je za sintezu kordijerita kao izvor MgO korišćen Mg-izmenjen zeolit LTA nije reakcionim sinterovanjem uspela sinteza kordijerita. Dobijeni kompozitni materijali na bazi proizvoda reakcionog sinterovanja smeše Mg-izmenjeog zeolita LTA, kvarca, alumine i SiC su sadržali SiC i safirin.

4. Standardna metoda ispitivanja termostabilnosti dopunjena je praćenjem promena brzina prostiranja longitudinalnih i transvezalnih talasa i dinamičkog Jungovog modula elastičnosti-određenih ultrazvučnom metodom, kao i praćenjem stepena oštećenja uzoraka- određeno primenom programa za analizu slike.
5. Dobijeni rezultati poslužili su razvoju modela za predviđanje smanjenja čvrstoće uzoraka na bazi promene posmatranih parametara (ultrazvučnih talasa i stepena oštećenja).
6. Uzorci kompozitnih materijala karakterisani su na osnovu standardnih metoda karakterizacije.
7. Ponašanje kompozitnih materijala u uslovima termošoka praćeno je i analizirano primenom standardne metode ispitivanja, kao i praćenjem dopunskih parametara (ultrazvučne brzine i stepena oštećenja).
8. Na osnovu analize dobijenih rezultata može se konstatovati da su svi analizirani kompozitni materijali pokazali dobru termostabilnost. Kompozitni materijal sa 30 mas. % kordijerita dobijenog polazeći od spinela, KS30, karakteriše se najvećom otpornošću prema termošoku. Kod uzoraka ovog materijala uočena je najmanja promena brzina prostiranja ultrazvučnih talasa, dinamičkog Jungovog modula elastičnosti i stepena oštećenja sa porastom broja ciklusa ispitivanja termostabilnosti. Ukoliko se analiziraju dobijeni rezultati za predviđen kritičan broj ciklusa koji uzorci mogu da izdrže, u slučaju materijala KS30 dobija se najveća izdržljivost koja iznosi $N_{krit} = 395$ ciklusa.
9. Sastav uzoraka KS30 je bio polazan za sintezu uzoraka sa dodatkom grafita (10,20,30 mas %) radi dobijanja uzoraka sa većim stepenom poroznosti a dobrim termostabilnim svojstvom.
10. Dobijeni rezultati za grupu uzoraka kojima je dodat grafit su pokazali da povećanje sadržaja grafita iznad 20% nema značajan uticaj na termostabilnost uzoraka. Dalja istraživanja će ići u pravcu određivanja optimalnog sadržaja grafita koji obezbeđuje odgovarajuću poroznost, mehanička svojstva i termostabilnost.

11. Predložene dopunske metode, korišćene uz standardnu metodu određivanja termostabilnosti, pokazale su daleko bolju karakterizaciju ponašanja uzoraka pre i u toku ispitivanja termostabilnosti. Prednost korišćenih metoda je i da one spadaju u nedestruktive metode, pa se njihovom primenom ne povećava potreban broj uzoraka za karakterizaciju, kao ni ukupna cena ispitivanja.
12. Predloženo praćenje dopunskih parametara pokazalo je da se dopunske metode karakterizacije mogu veoma dobro iskoristiti za postavljanje modela za praćenje smanjenja čvrstoće kao i modela za predviđanje kritičnog broja ciklusa termošoka koji uzorak može da izdrži do pojave 50 % oštećenja (prema standardnoj metodi ispitivanja).
13. Metodologija kreirana i korišćena u okviru ove doktorske disertacije primenjiva je i na uzorke drugačijeg sastava čija je termostabilnost značajna i potrebno je pratiti i odrediti vek trajanja (kritičan broj ciklusa termostabilnosti) pri uslovima naglih promena temeprature.
14. U okviru disertacije su dati predlozi za primenu metoda kvantifikacije oštećenja površine (stepen oštećenja) i zapremine uzoraka (ultrazvučne brzine i dinamički Jungov modul elastičnosti) koji se mogu primeniti i na druge metode ispitivanja (eroziona otpornost, otpornost na hemijsko dejstvo i slično) koje dovode do oštećenja.

Biografija

Mr Milica Pošarac-Marković, dipl.fizikohemičar, je rođena 16.1.1977. godine u Sremskoj Mitrovici. Osnovnu školu i Gimnaziju je završila u Rumi. Fakultet za fizičku hemiju je upisala 1995. godine. Diplomirala je 2004. godine. Magistarski rad pod nazivom "Uticaj Y_2O_3 na fizičko-hemijska svojstva spinelne keramike", odbranila je 2009. godine i stekla zvanje magistra fizikohemijskih nauka. Od januara 2006. godine radi kao istraživač u Laboratoriji za materijale Instituta za nuklearne nauke "Vinča" na projektu osnovnih istraživanja Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj, projekat 142016 "Nanostrukturni neoksidni keramički i karbonski materijali i njihovi kompoziti" i projektu iz oblasti integralnih i interdisciplinarnih istraživanja, III 45012: Sinteza, procesiranje i karakterizacija nanostrukturnih materijala za promenu u oblasti energije, mehaničkog inženjerstva, zaštite životne sredine i biomedicine, Ministarstva prosvete i nauke Republike Srbije.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Милица Б. Пошарац - Марковић

број индекса _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

СИНТЕЗА И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА КОМПОЗИТНОГ КЕРАМИЧКОГ МАТЕРИЈАЛА
НА БАЗУ СИЛИЦИЈУМ-КАРБИДА И КОРДИЈЕРИТА

- 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, 28.5.2013.

Милица Пошарац - Марковић

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Милица Пошарац - Марковић

Број индекса _____

Студијски програм _____

Наслов рада СИНТЕЗА И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА КОМПОЗИТНОГ КЕРАМИЧКОГ МАТЕРИЈАЛА
НА БАЗИ СИЛИЦИЈУМ-КАРБИДА И КОРДИЈЕРИТА

Ментор ТАТЈАНА ВОЛКОВ - ХУСОВИЋ, РЕДОВНИ ПРОФ., ТНФ

Потписани/а Милица Пошарац - Марковић

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, 28.5.2013.

Милица Пошарац - Марковић

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

СИНТЕЗА И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА КОМПОЗИТНОГ КЕРАМЧУКОГ МАТЕРИЈАЛА
НА БАЗИ СИЛИЦИЈУМ-КАРБИДА И КОРДИЈЕРИТА

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, 28.5.2013.

Милица Јауцарац-Марковић