

UNIVERZITET U NOVOM SADU  
TEHNOLOŠKI FAKULTET  
KATEDRA ZA NEORGANSKE TEHNOLOGIJE I MATERIJALE

DIZAJNIRANJE MIKROSTRUKTURE ALUMINA-CIRKONIA  
KOMPOZITA DOBIJENOG SOL-GEL METODOM

DOKTORSKA DISERTACIJA

Mentor:  
Dr LJILJANA RADONJIĆ,  
redovni profesor

Kandidat:  
Mr VLADIMIR V. SRDIĆ

NOVI SAD, 1995



UNIVERZITET U NOVOM SADU  
TEHNOLOŠKI FAKULTET

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

**Redni broj:**

RBR

**Identifikacioni broj:**

IBR

**Tip dokumentacije:**

TD

Monografska publikacija

**Tip zapisa:**

TZ

Tekstualni štampani materijal

**Vrsta rada:**

VR

Doktorska disertacija

**Autor:**

AU

Mr Vladimir V. Srdić, Tehnološki fakultet, Novi Sad

**Mentor/ko-mentor:**

MN

Dr Liljana Radonjić, redovan profesor,  
Tehnološki fakultet, Novi Sad

**Naslov rada:**

NR

Dizajniranje mikrostrukture alumina-cirkonia kompozita  
dobijenog sol-gel metodom

**Jezik publikacije:**

JP

Srpski (latinica)

**Jezik izvoda:**

JI

Srpski/engleski

**Zemlja publikacije:**

ZP

Jugoslavija

**Uže geografsko područje:**

UGP

Vojvodina

Godina:  
GO 1995

Izdavač:  
IZ Autorski reprint

Mesto i adresa:  
MS 21000 Novi Sad, YU, Bulevar Cara Lazara 1

Fizički opis rada:  
FO (broj poglavlja/strana/lit.citata/tabela/slika)  
7 116 178 10 75

Naučna oblast:  
OB Neorganske tehnologije i materijali

Naučna disciplina:  
DI Neorganski materijali

Predmetna odrednica/ključne reči:  
PO Kompozitna keramika, alumina, cirkonia, interakcija, žilavost

UDK

Čuva se:  
ČU U biblioteci Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu  
21000 Novi Sad, YU, Bulevar Cara Lazara 1

Važna napomena:  
VN Nema

Izvod:

IZ

Dobro je poznato da se žilavost keramičkih matrica znatno može povećati sa cirkonia česticama iz razloga što se transformacijom tetragonalne u monokliničnu fazu cirkonie znatna količina energije može apsorbovati, a koja bi inače bila pukotini na raspolaganju za njeno napredovanje.

U ovom radu je primenom različitih varijanti sol-gel procesiranja me-njana priroda i skala veličine polaznih alumina i cirkonia čestica u cilju dizajniranja mikrostrukture alumina-cirkonia kompozita. Ukazano je na postojanje interakcije između cirkonie i alumine, što je i pored širokog proučavanja alumina-cirkonia kompozita skoro nepoznata pojava. Pokazano je takođe da stepen interakcije zavisi od prirode i veličine polaznih čestica, pri čemu je najveći kod alkoksidnih matričnih kompozita sa cirkonijom dodanom u obliku vecma finih sol čestica ili cirkonijumovih soli (na primer cirkoniju oksihlorid), a najmanji kod čestičnih matričnih kompozita kod kojih su korišćene guste čestice (alumine ili cirkonie).



Potvrđeno je da stepe interakcije određuje mikrostrukturni razvoj kompozita u toku zagrevanja. Uticaj interakcije na mikrostrukturni razvoj alumina-cirkonia kompozita je praćen različitim metodama karakterizacije (merenje gustine, IR spektroskopija, rentgenska difrakcija, diferencijalno termijska analiza i skening elektronska mikroskopija). Posle finalnog sinterovanja i bez toplog presovanja su dostignute gustine bliske teorijskim, a postignute mehaničke osobine (merene su tvrdoća i žilavost) su razmatrane u funkciji mikrostrukturnih parametara. Utvrđeno je da je dominantan mehanizam povećanja žilavosti naponom indukovano povećanje žilavosti, a maksimalno postignuta vrednost odnosa povećanja žilavosti prema žilavosti matrice iznosi  $\Delta K_c/K_0=0.69$  (što odgovara vrednosti kritičnog faktora intenziteta napona od  $K_{c0}=5.4 \text{ MPa m}^{1/2}$ ). Na kraju treba još istaći da eksperimentalno dobijene vrednosti žilavosti dobro fituju izvedenu zavisnost doprinosa transformacionog povećanja žilavosti od veličine tetragonalni cirkonia čestica.

Datum prihvatanja teme od strane NN veća:

DP 17. 11. 1992.

Datum odbrane:

DO 31. 8. 1995

Članovi komisije:

KO

Predsednik:

Prof. dr. Slobodan Isaković, penzioner

Član:

--- Ljiljana Radonjić

Član:

--- Jovana Panogajec

UNIVERSITY OF NOVI SAD  
FACULTY OF TECHNOLOGY

KEY WORDS DOCUMENTATION

**Accession number:**

ANO

**Identification number:**

INO

**Document type:**

DT

Monographic publication

**Type of record:**

TR

Textual material, printed

**Contents code:**

CC

Ph.D. thesis

**Author:**

AU

Mr Vladimir V. Srdić, Faculty of Technology, Novi Sad

**Menthor/co-menthor:**

MN

Dr Ljiljana Radonjić, prof.  
Faculty of Technology, Novi Sad, YU

**Title:**

TI

Desgning of the Sol-Gel Derived Alumina-Zirkonia  
Composite Microstructures

**Language of text:**

LT

Serbian

**Language of abstract:**

LA

Serbian/English

**Country of publication:**

CP

Yugoslavia

**Locality of publication:**

LP

Vojvodina

Publication year:

PY 1995

Publisher:

PB author reprint

Publ. place:

PL 21000 Novi Sad, YU, Bulevar Cara Lazara 1

Physical description:

PD (number of chapt./pages/refer./tables/pictures)  
7 116 178 10 75

Scientific field:

SF Inorganic Technology and Materials

Scientific discipline:

SD Inorganic Materials

Subject/key words:

CX Composite Ceramics, Alumina, Zirconia, Interaction, Fracture Toughnes

UC

Hoiding data:

HD Library of Faculty of Technology Novi Sad  
21000 Novi Sad, YU. Bulevar Cara Lazara 1

Note:

N

Abstract:

AB

It is already known that fracture toughness of the ceramic matrices could be increased by dispersing of zirconia particles. The role of zirconia is in the absorption of a substantial amount of energy, which could be consumed by crack advansing, with the transformation from tetragonal to monoclinic simetry.

In the presented study the microstructure of the alumina-zirconia composites were designed by changing the nature and the size of original alumina and zirconia particles, by using a different types of the sol-gel processing methods. It is pointed out on the mutual interaction between zirconia and alumina, which is almost unknown phenomena inspite of very intensive investigation of the alumina-zirconia composite system. The mutual interaction depends on the nature and size of the original particles. The largest interaction exists in alkoxide matrix composites with zirconia added in a form of very fine sol particles or zirconiijum-salts

(zirconium-oxychloride), and the smallest in the particulate matrix composites with dense particles (alumina or zirconia). It is confirmed that interaction between zirconia and alumina determine the microstructure development of the heat treated composite samples. The influence of the interaction on the microstructure development was characterised by different method: density measurement, IR spectroscopy, X-ray diffraction, differential thermal analysis and scanning electron microscopy. After final sintering without hot pressing the density reach very high values (in some case >99 % theoretical density). Mechanical properties (hardnes and fracture toughness) were studied in the function of the microstructural parameters. It was shown that the stress induced transformation toughening is a dominant mechanism in the sol-gel processed composites (with zirconia partcles less than critical size)., and the maximal value of the  $\Delta K_c/K_0=0.69$  corresponds to the fracture toughness of  $K_c=5.4 \text{ MPa m}^{1/2}$ . Experimental fracture toughness data fit the analytically derived functional dependent between fracture toughness and zirconia particle sizes.

Accepted by the Scientific Board on:

ASB

Defended on:

DE

Thesis defend board:

DB

President: \_\_\_\_\_

Member: \_\_\_\_\_

Member: \_\_\_\_\_

## MOM DRAGOM TATI

*Ova doktorska disertacija je urađena na Katedri za Neorganske tehnologije i materijale, pri čemu je deo rezultata urađen na Prirodno matematičkom fakultetu (Laboratorija za elektronsku mikroskopiju i Laboratorija za fiziku čvrstog stanja) i u Razvojnoj laboratoriji "Jugolata".*

*Najiskrenije se zahvaljujem prof. dr Ljiljani Radonjić za vođenje i mentorstvo ove teze, a posebno za nesebično utrošenu ogromnu energiju na pokušaj da od mene formira istraživača.*

*Želi takođe da se zahvalim i prof. dr Slobodanu Isakovskom i prof. dr Jonjau i Ranogajec na korisnim savetima, podršci koju su mi pružili i pomoći kada god je to trebalo.*

*Ova teza ne bi dobila ovakvu formu da nije bilo i: Miloša Bokorova, sa kojim sam sate provodio na elektronskom mikroskopu, Mire Graovac, čija pomoć i konstruktivni saveti su bili veoma korisni pri određivanju mehaničkih osobina, Radovana Omorjana, Svetozara Srđića i Ljubice Nikolić koji su mi veoma pomogli pri tehničkom obrađivanju teksta.*

# SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DEO	4
2.1 KOMPOZITNI MATERIJALI	4
2.2 CIRKONIA	6
2.2.1 Kristalne strukture cirkonie	6
2.2.2 Fazne transformacije cirkonie	8
2.2.2.1 Karakteristike martenzitne transformacije	9
2.2.2.2 Martenzitna transformacija u cirkonii	10
2.2.2.3 Termodinamika martenzitne transformacije u cirkonii	11
2.2.3 Povećanje žilavosti u prisustvu cirkonia čestica	14
2.2.3.1 Transformaciono povećanje žilavosti	14
2.2.3.2 Mikropukotinsko povećanje žilavosti	25
2.3 MIKROSTRUKTURA ALUMINA-CIRKONIA KOMPOZITA	26
2.4 PROCESIRANJE ALUMINA-CIRKONIA KOMPOZITA	28
2.4.1 Procesiranje alumina-cirkonia kompozita sol-gel metodom	29
2.4.1.1 Dobijanje i struktura alumina-cirkonia sola	29
2.4.1.2 Struktura alumina-cirkonia gela	33
2.4.1.3 Strukturne promene u toku zagrevanja kompozitnih alumina-cirkonia gelova	38
2.4.1.4 Sinterovanje alumina-cirkonia kompozita	40
2.5 ŽILAVOST ALUMINA-CIRKONIA KOMPOZITA	43
3. EKSPERIMENTALNI DEO	49
3.1 UVOD U EKSPERIMENT	49
3.2 PROCESIRANJE KOMPOZITNIH UZORAKA	51
3.3 KARAKTERIZACIJA	56

4. REZULTATI	60
4.1 KARAKTERISTIKE KOMPOZITNIH GELOVA	60
4.1.1 Uticaj različitih alumina matrica na karakteristike gelova	60
4.1.2 Uticaj različitih cirkonia čestica na karakteristike gelova	67
4.2 FAZNE TRANSFORMACIJE PRI ZAGREVANJU	71
4.2.1 Uticaj različitih alumina matrica na fazne transformacije pri zagrevanju	71
4.2.2 Uticaj različitih cirkonia čestica na fazne transformacije pri zagrevanju	76
4.3 MIKROSTRUKTURNI RAZVOJ KOMPOZITA PRI ZAGRE- REVANJU	77
4.3.1 Uticaj različitih alumina matrica na razvoj mikrostrukture pri zag- zagrevanju	77
4.3.2 Uticaj različitih cirkonia čestica na razvoj mikrostrukture pri zagre- zagrevanju	82
4.4 MIKROSTRUKTURNI RAZVOJ PRI FINALNOM SINTERO- VANJU	84
4.4.1 Uticaj različitih alumina matrica na mikrostrukturni razvoj pri fina- lnom sinterovanju	84
4.4.2 Uticaj različitih cirkonia čestica na mikrostrukturni razvoj pri final- nom sinterovanju	87
4.5 MEHANIČKE OSOBINE	89
5. DISKUSIJA	92
5.1 INTERAKCIJA IZMEĐU CIRKONIE I ALUMINE	92
5.2 MEHANIČKE OSOBINE	98
5.3 ANALIZA TRANSFORMACIONOG POVEĆANJA ŽILAVOSTI	101
6. ZAKLJUČCI	104
7. LITERATURA	107



# UVOD

Istraživanja i razvoj keramičkih kompozitnih materijala su u poslednjih petnaestak godina u velikoj ekspanziji, iz razloga što ove keramike omogućavaju da se ojačanjem matričnog materijala drugom fazom (koja može da bude u obliku čestica, vlakana, viskera ili platela) reši osnovni nedostatak keramika - mala žilavost. Keramički kompozitni materijali su našli veliku primenu kod alata za sečenje, izrade delova koji su izloženi habanju, izrade strukturnih delova za visokotemperaturne primene, turbo-motora, automobilskih motora i sl. Uobičajeni materijali iz ove grupe se sastoje iz matrice, kao što su alumina, mulit, silicijum-karbid, silicijum-nitrid, molibden-silicid i sl. ojačane silicijum-karbidnim ili silicijum-nitridnim vlaknima ili viskerima. Pored njih od izuzetnog i istraživačkog i komercijalnog značaja su i kompozitni keramički materijali kod kojih je matrična faza ojačana sa cirkonijom. Tako na primer *alumina-cirkonia kompozit*, kod koga je žilavost alumine znatno povećana korišćenjem martenzitne transformacije tetragonalne u monokliničnu fazu cirkonie, dispergovane u alumina matrici, predstavlja jedan od najatraktivnijih materijala iz nove generacije žilavih keramika.

Spceifična uloga cirkonie u povećanju žilavosti alumine (a i keramičkih matrica uopšte) je bazirana na činjenici da se sa transformacijom tetragonalne u monokliničnu fazu u blizini vrha pukotine može utrošiti znatna količina energije koja bi inače bila pukotini na raspolaganju za njeno napredovanje. Veličina žilavosti koja se može postići zavisi i od mikrostrukturnih parametara, kao što su: oblik, lokacija, veličina i distribucija veličine cirkonia čestica, veličina alumina zrna i sl. Funkcionalne zavisnosti povećanja žilavosti od različitih mikrostrukturnih parametara su opisane mnogobrojnim analitičkim modelima, koji su manje ili više uspeali da objasne dobijene eksperimentalne rezultate, međutim još uvek se veliki istraživački rad zahteva za definisanje mehanizama povećanja žilavosti koji deluju u određenom sistemu, u cilju razumavanja specifičnih procesnih uslova potrebnih za dodatno poboljšanje osobina ovih materijala.



Mnogobrojne metode procesiranja, kao što su: klasično procesiranje, ko-precipitacija, CVD (depozicija iz parne faze), hidrotetalno procesiranje, koloidno procesiranje, ko-piroliza, sol-gel i druge su korišćene za dobijanje alumina-cirkonia kompozita. Jedna od najatraktivnijih je sol-gel metoda, zbog mnogih prednosti koje nudi: niska temperatura procesiranja, velika čistoća i mogućnost mešanja na veoma finoj skali što obezbeđuje veliku homogenost. a kao što će biti pokazano i intereagovanje cirkonie i alumine. Po pristupu sol-gel metoda je specifična, a sastoji se od hidrolize i kondenzacije prekursora (aluminijum- i cirkonijum alkoksida) izmešanih u rastvoru, pri čemu se formiraju čvrste kompozitne čestice koje dispergovane u tečnoj fazi čine *sol*. Kompozitni sol se destabilizuje i prevodi u gel, koji može da bude u obliku gel-praha ili gel-monolita. Posle starenja i sušenja (kod gel-praha obavezno i oblikovanja presovanjem), zagrevanja i finalnog niskotemperaturnog sinterovanja alumina-cirkonia gel se prevodi u gustu kompozitnu keramiku. Veliki broj problema prati sam tok procesiranja ovom metodom, pri čemu se još uvek nedovoljno razume uticaj procesnih promenljivih na mikrostrukturu gela i veza između polazne gel mikrostrukture i finalne kompozitne mikrostrukture. Razlog je složenost problema, jer za razliku od klasičnog procesiranja gde se polazi od gotovih prahova alumine i cirkonie definisanih osobina, kod sol-gel procesiranja kompozita je potrebno generisati čestice (što zahteva strogo kontrolisanje nukleacije u početnoj fazi, a potom i rasta i alumine i cirkonie tokom svih ostalih faza procesa).

U ovom radu je primenom različitih varijanti sol-gel procesiranja menjana priroda i skala veličine polaznih alumina i cirkonia čestica u cilju dizajniranja mikrostrukture alumina-cirkonia kompozita. Ukazano je na postojanje interakcije između cirkonie i alumine, što je i pored širokog proučavanja alumina-cirkonia kompozita skoro nepoznata pojava. Pokazano je takode da stepen interakcije između cirkonie i alumine zavisi od prirode i veličine polaznih čestica, pri čemu je najveći kod alkoksidnih matričnih kompozita sa cirkonijumom dodanom u obliku veoma finih sol čestica ili cirkonijumovih soli (na pr. cirkonijum-oksihlorida), a najmanja kod čestičnih matričnih kompozita kod kojih su korišćene guste čestice (alumine ili cirkonie). Potvrđeno je da stepen interakcije određuje mikrostrukturni razvoj kompozita u toku zagrevanja. Uticaj interakcije na mikrostrukturni razvoj alumina-cirkonia kompozita je praćen različitim metodama karakterizacije (merenje gustine, IR spektroskopija, rentgenska difrakcija (XRD), diferencijalno termijska analiza (DTA) i skening elektronska mikroskopija (SEM)). Posle finalnog sinterovanja i bez toplog presovanja su dostignute gustine bliske teorijskim, a postignute mehaničke osobine (merene su tvrdoća i žilavost) su razmatrane u funkciji mikrostrukturnih parametara. Utvrđeno je

da je dominantan mehanizam povećanja žilavosti naponom indukovano transformaciono povećanje žilavost, a maksimalna postignuta vrednost odnosa povećanja žilavosti prema žilavosti čiste alumina matrice iznosi  $\Delta K_{IC}/K_{IC0}=0.69$  (što odgovara vrednosti žilavosti od  $K_{IC}=5.4 \text{ MPa m}^{1/2}$ ). Na kraju treba još istaći da eksperimentalno dobijene vrednosti žilavosti dobro fituju izvedenu zavisnost doprinosa transformacionog povećanja žilavosti od veličine tetragonalnih cirkonia čestica.



## 2. TEORIJSKI DEO

### 2.1 KOMPOZITNI MATERIJALI

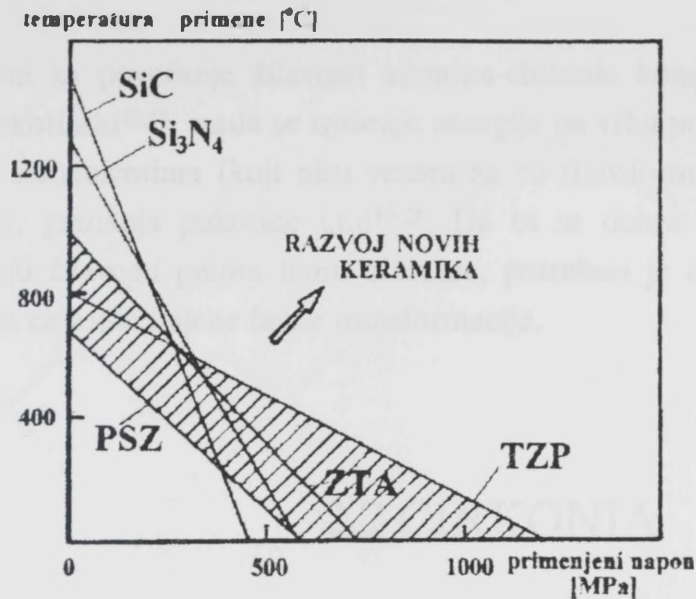
Proučavanje kompozitnih materijala je počelo pedesetih godina ovog veka, ali naročito u poslednje vreme povezivanjem razvoja tehnologije sa tržišnim zahtevima je dovelo do veoma značajne ekspanzije u istraživanju i razvoju ovih materijala. Kompoziti obuhvataju široku grupu materijala, tj. mogu biti bazirani i na keramikama i na metalima i na polimerima, a i na njihovoj kombinaciji. U suštini se sastoje od matričnog materijala u koji je, u cilju poboljšanja određene-željene osobine, ubačena druga faza. Poboljšanje može da se odnosi na povećanje čvrstoće, žilavosti, otpornosti na habanje, otpornosti na zamor (tj. poboljšanja mehaničkih osobina) ili poboljšanje termičkih, električnih ili elektromagnetnih osobina. Što se tiče druge faze ona može nastati u toku samog procesiranja, ili se može procesirati zasebno, posle čega se meša sa matričnim materijalom u jednoj od faza procesa dobijanja kompozita. U zavisnosti od vrste i primene kompozitnog materijala, druga faza može imati različite oblike: čestice, vlakna, viskeri ili platele<sup>1,2</sup>.

Zbog poznatih dobrih osobina keramičkih materijala, kao što su njihove: visoko temperaturna postojanost, otpornost na degradaciju, relativno visoke čvrstoće na pritisak i relativno male gustine, od posebnog su značaja kompoziti sa keramičkom matricom, kod kojih se osnovni nedostatak keramike - mala žilavost, rešava ojačanjem matričnog keramičkog materijala drugom fazom. Keramički kompoziti su našli veliku primenu kod alata za sečenje, izrade delova koji su izloženi habanju, izrade strukturnih delova za visokotemperaturne primene, turbo-motora, automobilskih motora, uređaja za sagorevanje fosilnih goriva i sl.<sup>1,2-5</sup>.

Široku praktičnu primenu kao strukturni materijali našli su kompoziti kod kojih su silicijum-karbidnim (SiC) ili silicijum-nitridnim (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) vlaknima ili viskerima ojačane matrice kao što su: alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), mulit (3·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>), silicijum-karbid, silicijum-nitrid, molibden-silicid (MoSi<sub>2</sub>), itrijum-oksid (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) i druge<sup>1,3,5</sup>. Pored njih







Slika 1. Dijagram na kome je prikazana mogućnost primene uobičajenih inženjerskih strukturnih keramika.

od izuzetnog značajna su i kompozitni keramički materijali kod kojih je matična faza ojačana sa cirkonijom ( $ZrO_2$ ), zbog mogućnosti iskorišćenja transformacije tetragonalne u monokliničnu fazu cirkonije za povećanje žilavosti keramika<sup>4,6-8</sup>. U poređenju sa tipičnim strukturnim neoksidnim keramikama na bazi silicijum-karbida ili silicijum-nitrida, vidi se (slika 1) da keramike ojačane sa cirkonijom imaju očigledne prednosti pri velikim primenjenim naponima, dok pokazuju slabiju visokotemperaturnu otpornost<sup>4,9</sup>. Dva osnovna razloga zašto se keramike ojačane sa cirkonijom ne mogu koristiti na visokim temoeraturama su<sup>4</sup> znatno puzanje i nedelovanje najvažnijeg mehanizma povećanja žilavosti na temperaturama iznad  $1000\text{ }^{\circ}C$ , o kojem će više govora biti u jednoj od sledećih sekcija.

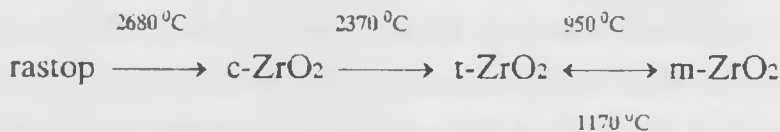
U novije vreme, od kada je Claussen<sup>10</sup> prvi put objavio da se dispergovanjem cirkonia čestica u alumina matrici mogu znatno poboljšati mehaničke osobine matrice, veoma intenzivan istraživački rad je uložen u proučavanje tog *alumina-cirkonia kompozitnog materijala*. Ovaj kompozit se uvrštava u novu generaciju žilavih keramičkih materijala, pošto može da dostigne vrednosti žilavosti prema lomu čak veću i od  $12\text{ MPa m}^{1/2}$ <sup>11-13</sup> u poređenju sa  $3-3.5\text{ MPa m}^{1/2}$ <sup>4,11,14</sup>, koju ima komercijalna alumina keramika, odnosno  $4.5-5\text{ MPa m}^{1/2}$ , koju ima čista alumina. Specifična uloga cirkonije kod povećanja žilavosti prema lomu je bazirana na činjenici da se korišćenjem transformacije tetragonalne u monokliničnu fazu cirkonije, u blizini vrha pukotine, može utrošiti znatna količina energije, koja bi bila pukotini na raspolaganju za njeno napredovanje. Dominantni mehanizmi vezani za tu transformaciju, koji su

odgovorni za povećanje žilavosti alumina-cirkonia kompozita su transformacioni i mikropukotinski<sup>17,18</sup>, mada se trošenje energije na vrhu pukotine može postići i nekim drugim mehanizmima (koji nisu vezani za tu transformaciju), kao što su skretanja pukotine, grananja pukotine i.t.d<sup>19-21</sup>. Da bi se dobro razumela uloga cirkonie u povećanju žilavosti prema lomu alumine, potrebno je detaljno razmotriti kristalne strukture cirkonie i njene fazne transformacije.

## 2.2 CIRKONIA

### 2.2.1 KRISTALNE STRUKTURE CIRKONIE

Cirkonia se javlja u tri kristalne modifikacije<sup>18,22-29</sup>: kubna (c), tetragonalna (t) i monoklinična (m), koje su stabilne na visokoj, srednjoj i niskoj temperaturi:

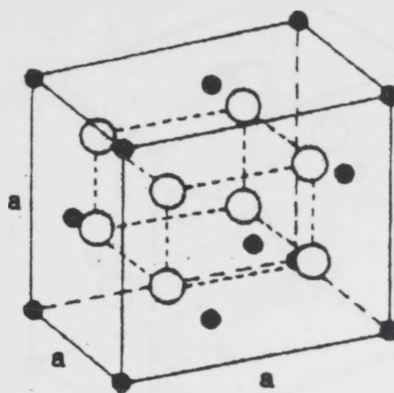
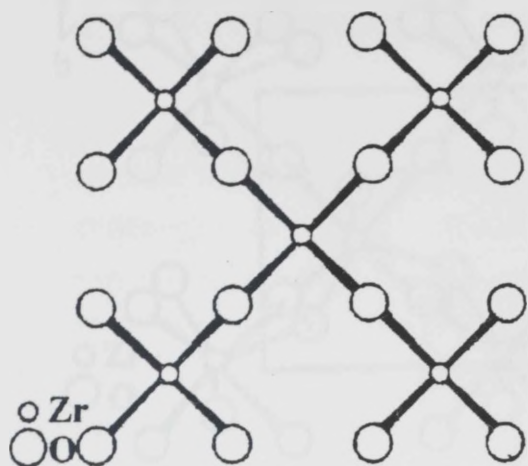


Kristalografski podaci o ovim fazama su dati u tabeli 1<sup>22</sup>.

TABELA 1. Parametri rešetke kristalnih modifikacija cirkonie.

kristalna struktura	monoklinična faza	tetragonalna faza	kubna faza
prostorna grupa	P 2 <sub>1</sub> /c	P 4 <sub>2</sub> /nmc	F m3m
parametri rešetke	a <sub>m</sub> = 5.156 Å b <sub>m</sub> = 5.191 Å c <sub>m</sub> = 5.304 Å β = 98.9°	a <sub>t</sub> = 5.094 Å c <sub>t</sub> = 5.177 Å	a <sub>c</sub> = 5.124 Å

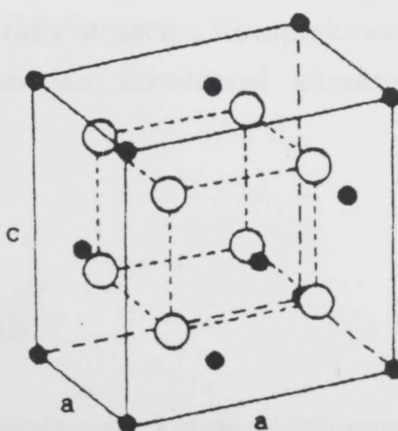
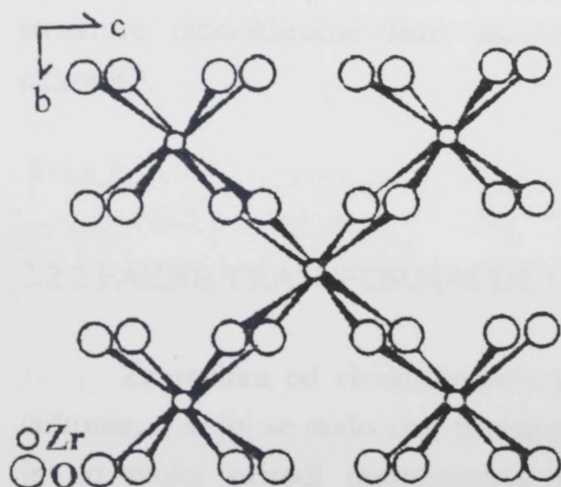
KUBNA FAZA, koju su otkrili Smith i Cline<sup>25</sup>, je stabilna od 2370 °C do temperature topljenja. Ima strukturu fluoritnog tipa u kojoj je svaki cirkonijumov jon



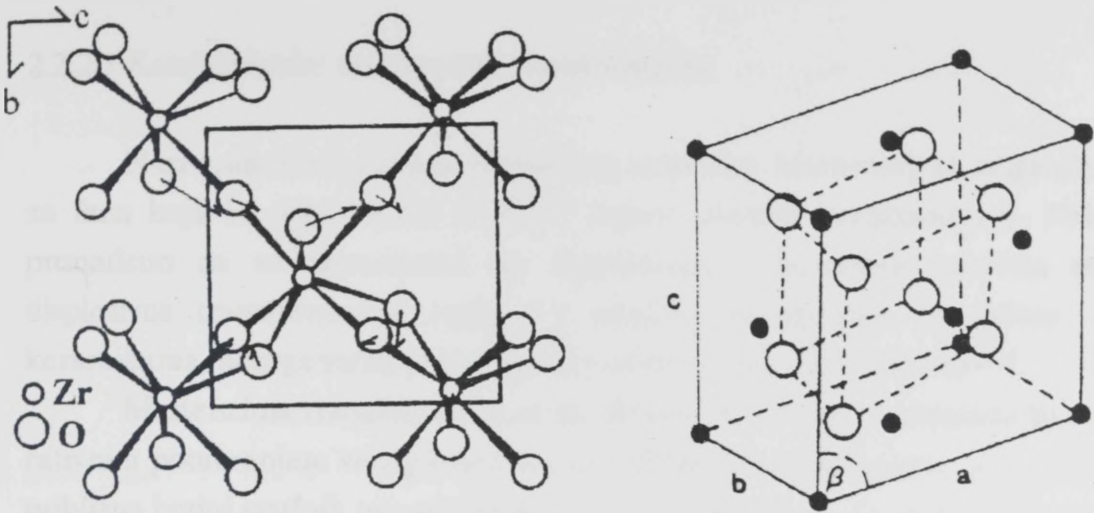
Slika 2. Šematski prikaz kristalne strukture kubne cirkonije

koordiniran sa osam kiseonikovih jona na istom rastojanju, a istovremeno je svaki kiseonikov jon tetragonalno koordiniran sa po četiri cirkonijumova jona (slika 2)<sup>23,26,29</sup>.

TETRAGONALNA FAZA je stabilna u temperaturnom intervalu od 1170 °C do 2370 °C i u suštini je deformisana verzija strukture fluoritnog tipa. Cirkonijumov jon je okružen sa osam kiseonikovih jona, od kojih se četiri nalaze na rastojanju od 2.065 Å u jednom spljoštenom tetraedru, a druga četiri na rastojanju od 2.455 Å u jednom izduženom tetraedru zarotiranom za 90° (slika 3)<sup>23,24,26,29</sup>.



Slika 3. Šematski prikaz kristalne strukture tetragonalne cirkonije



Slika 4. Šematski prikaz kristalne strukture monoklincične cirkonie

MONOKLINIČNA FAZA, čiju kristalnu strukturu su odredili McCullough i Trueblood<sup>27</sup>, je stabilna u temperaturnom intervalu do 1170 °C. Najkarakterističnije crte monoklincične strukture, koja je takode deformisana verzija fluoritne strukture, su: koordinacija cirkonijumovog jona sa sedam kiseonikovih jona (uz postojanje različitih uglova i dužine veza između njih), i struktura slojevitog tipa (koju čine naizmenično sloj  $O_I$  kiseonikovih jona, sloj cirkonijumovih jona i sloj  $O_{II}$  kiseonikovih jona). Rastojanja Zr-O se kreću u intervalu od 2.05Å do 2.28Å, pri čemu se  $O_{II}$  kiseonikovi joni (koji formiraju četvorougao nu grupu) nalaze na većem rastojanju, a  $O_I$  kiseonikovi joni (koji formiraju neregularnu trouglastu grupu približno paralelnu sa ravni  $O_{II}$  kiseonika) na manjem rastojanju<sup>23,27</sup>. Različita rastojanja između slojeva postaju ekvivalentna u tetragonalnoj fazi posle transformacije. Kompleksnost kristalne strukture monoklincične faze ukazuje na značajan kovalentni karakter veze u cirkonii<sup>23</sup>.

## 2.2.2 FAZNE TRANSFORMACIJE CIRKONIE

Za razliku od visokotemperaturne transformacije kubne u tetragonalnu fazu cirkonie, o kojoj se malo zna, transformacija tetragonalne u monoklincičnu fazu, koja je po svojoj prirodi martenzitnog tipa, je veoma mnogo proučavana<sup>18,22-24</sup>, jer predstavlja osnovu za primenu cirkonie kod inženjerskih strukturnih materijala.



### 2.2.2.1 Karakteristike martenzitne transformacije

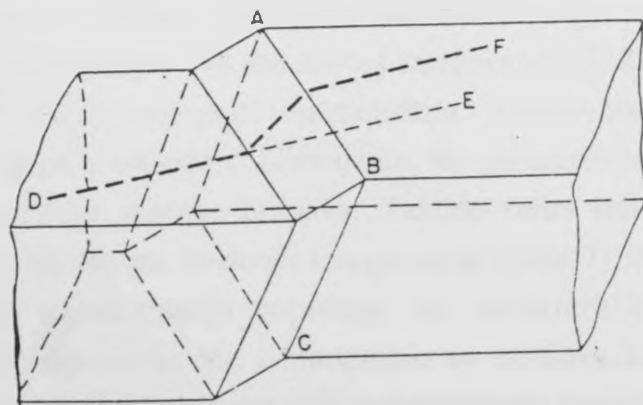
Naziv martenzit (u čast Nemačkog naučnika Martensa) se originalno koristio za fazu koja se dobija kada se Fe-C legura ojačava kvenčovanjem. Naknadno je pronađeno da se martenzitni tip transformacije (ponekad nazvana smičuća ili displesivna transformacija) javlja i u drugim materijalima (metalima, legurama, keramikama, neorganskim jedinjenjima i polimernim materijalima)<sup>30-33</sup>.

Martenzitna transformacija se ne dešava difuzionim mehanizmom, već kooperativnim pomeranjem većeg broja atoma smičućim mehanizmom, sa brzinom koja je približna brzini zvučnih talasa u kristalima. Transformacija se ne dešava sa promenom sastava, a uopšteno visoko-temperaturne faze se ne mogu zadržati kvenčovanjem<sup>23,31,32</sup>.

Martenzitna transformacija se dešava smicanjem određenih zapremina materijala, što dovodi do promene oblika (to je ujedno i najuobičajeniji eksperimentalni kriterijum za prepoznavanje pojave martenzitne transformacije). Pri tome nastali regioni ostaju koherentni sa polaznim, pri čemu polazne ravne i glatke površine ostaju ravne i posle transformacije, samo što su zakrenute (slika 5). Kao što se vidi sa slike 5, prave linije ostaju prave ali im se pravci menjaju. Koherentnost polazne i nastale faze podrazumeva postojanje određene tzv. "habit" ravni - zajedničke međuravni polaznoj i nastaloj fazi<sup>30-32</sup>. Za "habit" ravan se uzima da je neuništiva i nerotirajuća, tj. pozicije i veličine vektora koji leže u "habit" ravni ostaju nepromenjeni i posle transformacije<sup>31</sup>.

Za razliku od klasičnih procesa nukleacije i rasta, kod martenzitne transformacije postojeći nukleusi rastu bez potrebne termičke aktivacije<sup>23,31,32</sup>. To ponašanje se javlja jer se stvaraju velika naprezanja (usled promene zapremine i oblika pri strukturnim promenama u kristalu), koji se zbog nedifuzione prirode reak-

Slika 5. Šematski prikaz promene oblika jedne ravne površine do koje dolazi usled martenzitne transformacije.



cije ne mogu olakšati migracijom atoma. Takvo rezultujuće povećanje u energiji naprezanja se protivi daljem toku transformacije, prouzrokujući da se ona zaustavi pre nego što se kompletno desi (na datoj temperaturi su samo nekoliko nukleusa aktivni). Da bi se indukovalo dalje transformisanje, potrebno je veće pothlađenje, što objašnjava pojavu prelaza iz jedne faze u drugu u temperaturnom intervalu i postojanje histerezisa u tokovima hlađenja/zagrevanja<sup>23,31,32</sup>.

### 2.2.2.2 Martenzitna transformacija u cirkoniji

Transformaciju tetragonalne u monokliničnu fazu cirkonije, prvi put su detektovali 1929 godine Ruff i Ebert, a martenzitni karakter te transformacije prvi put je predložio Wolten<sup>34</sup>. Martenzitna transformacija tetragonalne u monokliničnu fazu cirkonije, koja se dešava brzinom zvuka, je nedifuzione i atermičke prirode (ali ne uvek<sup>24</sup>) i ima još jednu važnu karakteristiku, a to je orijentaciona veza između polazne i nastale faze<sup>18,22</sup>. Prati je značajna promena parametara rešetke (slika 6) što dovodi do značajnog povećanja energije naprezanja sistema<sup>32,35</sup>, okarakterisanog sa transformacionim tenzorom naprezanja, čije su dilatacije ( $\epsilon_{11}^T$ ,  $\epsilon_{22}^T$ ,  $\epsilon_{33}^T$ ) i smičuće komponente ( $\epsilon_{13}^T$ ,  $\epsilon_{31}^T$ ) date sa:

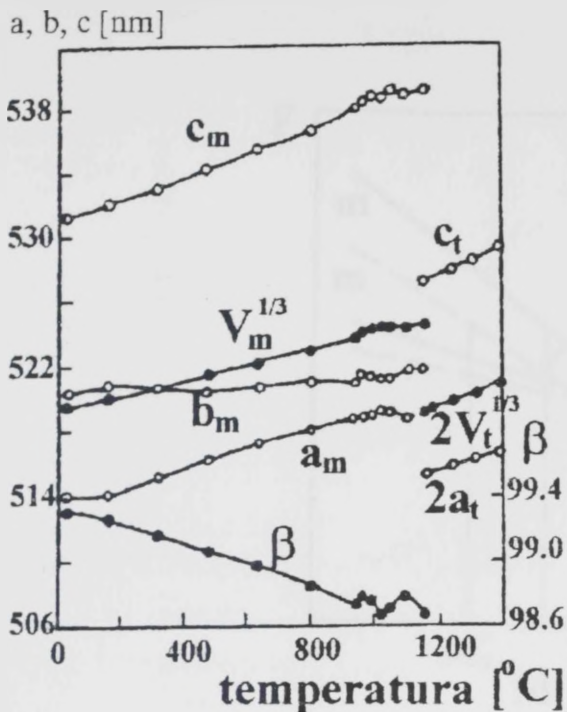
$$\epsilon_{11}^T = a_m/a_1 \cos\beta - 1 = -0.00149$$

$$\epsilon_{22}^T = b_m/b_1 - 1 = 0.02442$$

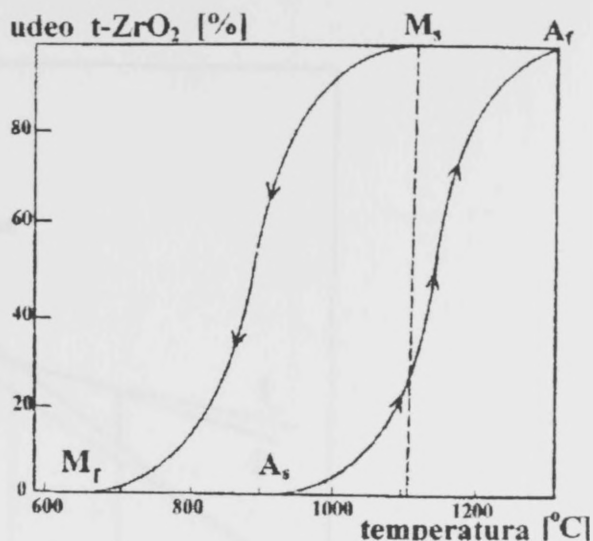
$$\epsilon_{33}^T = c_m/c_1 - 1 = 0.02386$$

$$\epsilon_{13}^T = \epsilon_{31}^T = 1/2 \operatorname{tg}\beta = 0.08188$$

Podaci jasno pokazuju da je smičuća komponenta dominantan član u transformacionom tenzoru naprezanja, i da je ukupno povećanje zapremine koja prati transformaciju  $\epsilon_{11}^T + \epsilon_{22}^T + \epsilon_{33}^T = 0.047$  ili oko 4.7% (na sobnoj temperaturi)<sup>32</sup>. Zbog izraženog smicanja, pojava koja uobičajeno prati martenzitnu transformaciju tetragonalne u monokliničnu fazu je pojava klizanja ili bliženjenja, što prouzrokuje da jedna ravna površina posle transformacije postane hrapava. Takođe treba istaći i postojanje termičkog histerezisa između ciklusa hlađenja i zagrevanja (slika 7). Kao što se sa slike vidi, pri hlađenju transformacija započinje na karakterističnoj temperaturi početka martenzitne transformacije  $M_s$ , i kompletno se završava kada temperatura padne ispod  $M_f$  temperature, dok pri zagrevanju transformacija započinje na temperaturi  $A_s$ , a kompletno se završava na temperaturi  $A_f$ .



Slika 6. Promena parametara i zapremine rešetke monoklinične i tetragonalne cirkonie sa temperaturom.

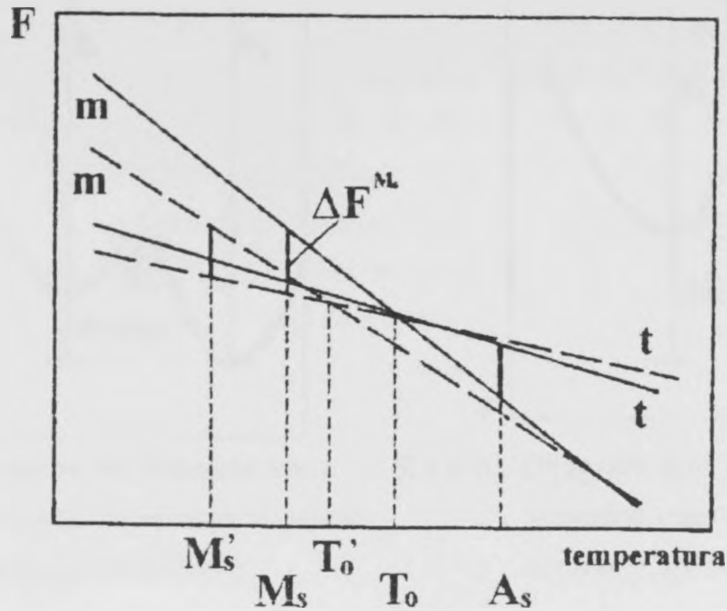


Slika 7. Udeo tetragonalne cirkonie pri ciklusima zagrevanje i hlađenje.

Posmatrajući sa kristalografske tačke gledišta, transformacija monoklinične u tetragonalnu fazu cirkonie se može definisati kao strukturna promena, koja se dešava bezdifuzionim smičućim mehanizmom, pri čemu joni zadržavaju svoje susede u obe faze<sup>22</sup>. Transformacija je praćena promenom koordinacionog broja cirkonijumovih jona sa sedam na osam, što se postiže prvenstveno rotacijom  $O_I$  jona kiseonika. Pravci mogućih pomeranja  $O_I$  jona kiseonika su prikazani sa isprekidanim strelicama na slici 4, a položaji kiseonikovih jona u  $ZrO_8$  poliedru, na istoj slici sa malim krstićima. Sa slike 4 se jasno vidi da se za vreme transformacije pomeraju mali i  $O_{II}$  i  $Zr^{4+}$  joni. Tako na primer dva  $O_{II}^m$  kiseonikova jona postaju  $O_{II}^t$ , dok druga dva postaju  $O_I^t$  joni. Takva pomeranja na rastojanjima manjim od međujonskih rastojanja, uz generalno zadržavanje svih suseda vodi do simetričnije uređene strukture, gde su cirkonijumovi joni koordinirani sa osam kiseonikovih jona<sup>22</sup>.

### 2.2.2.3 Termodinamika martenzitne transformacije u cirkonii

Transformacija cirkonia čestica iz tetragonalne u monokliničnu simetriju može da se javi ako se ukupna slobodna energija u sistemu (čestica i matrica) smanji. Na



Slika 8. Helmholtzova slobodna energija  $F$  monoklincične i tetragonalne cirkonie u funkciji temperature.

slici 8 je prikazan dijagram Helmholtzove slobodne energije  $F$ , za monoklincičnu i tetragonalnu fazu cirkonie u funkciji temperature<sup>32</sup>. Kao što se sa slike vidi, dve faze imaju istu slobodnu energiju na temperaturi  $T_0$ . Da bi do transformacije došlo, pored toga što treba da bude zadovoljen termodinamički uslov da je  $\Delta F = F_t - F_m < 0$ , potrebno je zadovoljiti i kinetički uslov, tj. da se savlada energetska barijera  $\Delta F^*$  (odnosno da se vrši hlađenje do temperature na kojoj je  $\Delta F^* \approx kT$ ).

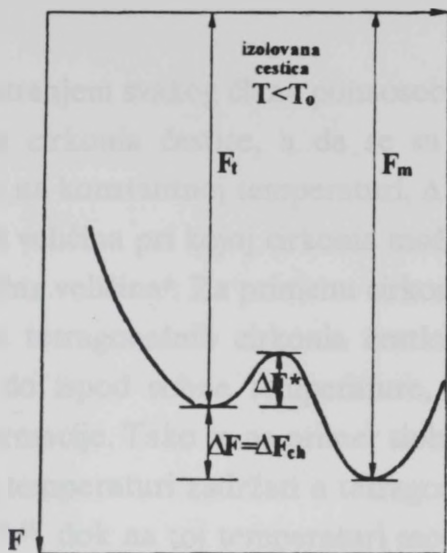
Da bi se razumela termodinamika transformacije cirkonie, potrebno je prvo razmotriti ponašanje jedne izolovane cirkonia čestice na temperaturi  $T < T_0$  (slika 9)<sup>36,37</sup>. Na slici apscisa predstavlja arbitrarnu reakcionu koordinatu, a ordinata Helmholtzovu slobodnu energiju. Jasno je da će do transformacije doći, pri čemu ako se zanemari promena površinske energije, ukupna promena slobodne energije potiče samo od promene hemijske slobodne energije ( $\Delta F = \Delta F_{ch} < 0$ ).

Posmatrajući sada tu istu česticu (na istoj temperaturi  $T < T_0$ ), ali obuhvaćenu jednom krutom matričnom fazom (slika 10)<sup>39,40</sup>, i upoređujući je sa izolovanom česticom, mogu se uočiti sledeće razlike:

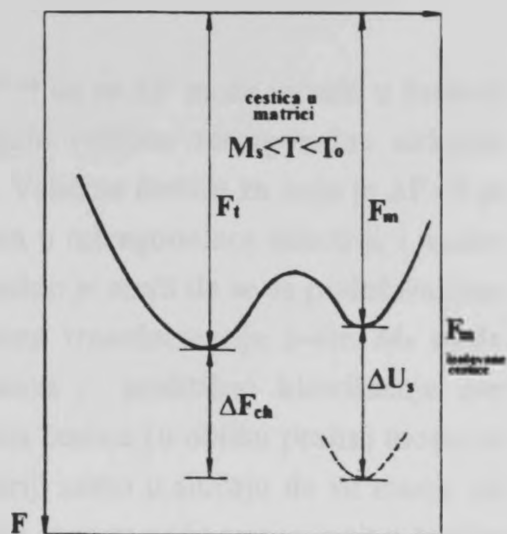
1. slobodna energija tetragonalne čestice u matrici se može razlikovati od slobodne energije izolovane tetragonalne čestice (na primer usled razlike između koeficijenta termičkog širenja  $\Delta\alpha = \alpha_p - \alpha_m$ ),

2. slobodna energija monoklincične čestice u matrici se znatno razlikuje od slobodne energije izolovane monoklincične čestice, iz razloga što transformacija  $t \rightarrow$





Slika 9. Prikaz promene slobodne energije pri  $t \rightarrow m$  transformaciji jedne izolovane cirkonia čestice.



Slika 10. Dijagram koji prikazuje promenu slobodne energije pri  $t \rightarrow m$  transformaciji jedne zarobljene čestice

m u krutoj matrici dovodi do povećanja energije napreznja  $\Delta U_e$ <sup>38</sup>,

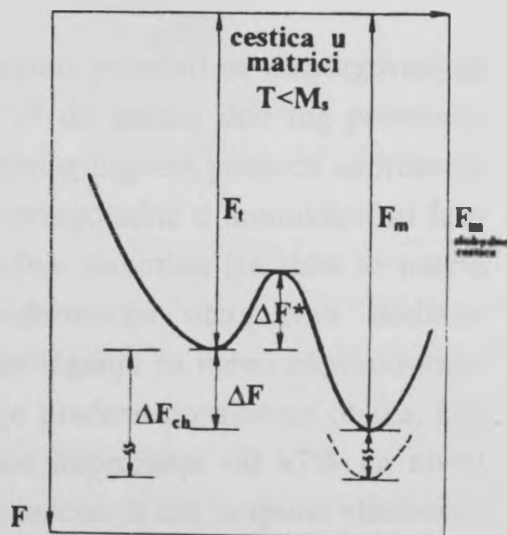
3. a i energija nukleacione barijere se može promeniti.

Tako da u slučaju kada je član promene energije napreznja usled transformacije ( $\Delta U_e > 0$ ) po apsolutnoj vrednosti veći od člana promene hemijske slobodne energije ( $\Delta F_{ch} < 0$  jer je  $T < T_0$  do spontane transformacije (bez primene spoljašnje sile) neće doći, jer je  $\Delta F = \Delta F_{ch} + \Delta U_e > 0$ .

Da bi došlo do spontane transformacije potrebno je izvršiti dodatno hlađenje ispod  $M_s$  temperature, čime se povećava promena hemijske slobodne energije (slika 13). Pored toga transformaciju može prouzrokovati i primena napona, koji će u sistem uneti dodatnu energiju  $\Delta U_1$  i tako sniziti ukupnu promenu slobodne energije sistema.

Ukupna promena slobodne energije usled transformacije uključuje nekoliko članova: promenu hemijske energije  $\Delta F_{ch}$ , promenu površinske energije  $\Delta U_s$ , promenu energije napreznja  $\Delta U_e$ , unesenu energiju u sistem  $\Delta U_1$  i doprinos energiji usled stvaranja bizanaca  $U_T$  i mikropukotina  $U_c$ :

$$\Delta F = \Delta F_{ch} + \Delta U_e f_t f_c + \Delta U_s + U_T + U_c - \Delta U_1$$



Slika 11. Prikaz promene slobodne energije pri  $t \rightarrow m$  transformaciji jedne zarobljene čestice u matrici na  $T < M_s$ .

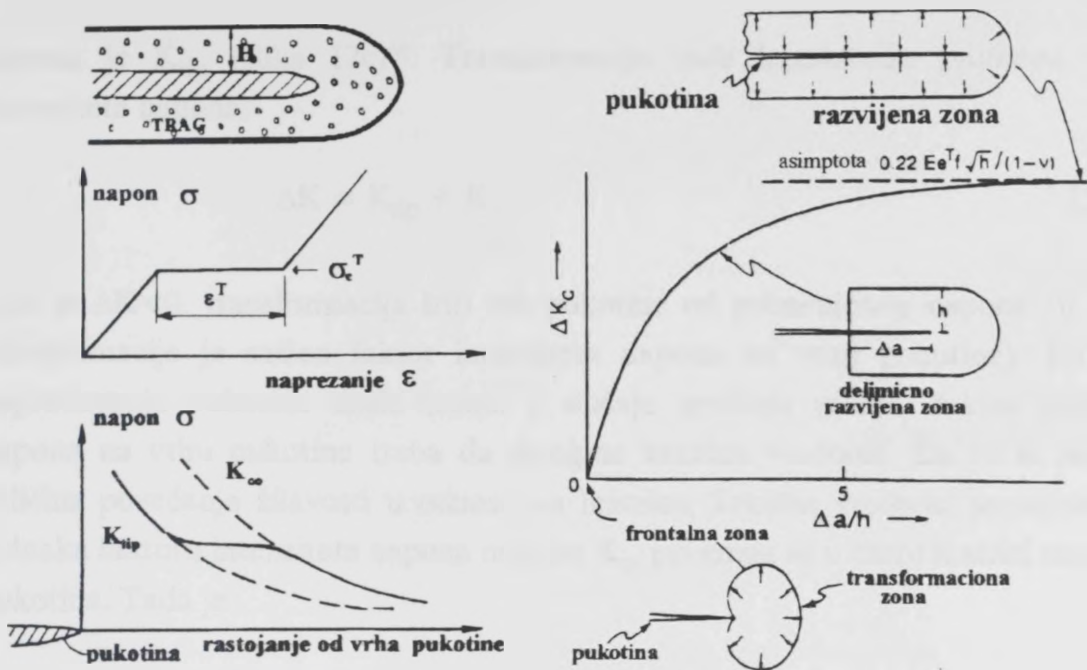
Razmatranjem svakog člana ponaosob uočeno je<sup>39-44</sup> da se  $\Delta F$  može izraziti u funkciji veličine cirkonia čestice, a da se sa povećavanjem veličine tetragonalne cirkonie čestice, na konstantnoj temperaturi,  $\Delta F$  smanjuje. Veličina čestice za koju je  $\Delta F=0$  je najveća veličina pri kojoj cirkonia može da egzistira u tetragonalnoj simetriji, i naziva se kritična veličina<sup>6</sup>. Za primenu cirkonie veoma važno je znati da se sa podešavanjem veličine tetragonalnih cirkonia čestica temperatura transformacije  $t \rightarrow m$   $M_s$  može sniziti do ispod sobne temperature, što omogućava i praktično iskorišćenje ove transformacije. Tako se na primer slobodne cirkonia čestice (u obliku praha) mogu na sobnoj temperaturi zadržati u tetragonalnoj simetriji samo u slučaju da su manje od 30 nm<sup>43,45</sup>, dok na toj temperaturi mogu da postoje mnogo veće tetragonalne čestice ako su zarobljene u krutoj matrici (u slučaju nestabilisanih cirkonia čestica u alumina matrici ta kritična veličina je 0.4-0.8  $\mu\text{m}$ , zavisno od udela obika i lokacije cirkonia čestica<sup>8,46,47</sup>).

## 2.2.3 POVEĆANJE ŽILAVOSTI U PRISUSTVU CIRKONIA ČESTICA

Žilavost prema lomu keramika se može znatno povećati sa dispergovanjem cirkonia čestica u keramičkoj matrici. Poznato je<sup>31,48</sup> da znatan deo tog povećanja žilavosti potiče od zaštite vrha pukotine od primenjenog napona pomoću naprezanja nastalih kao posledica martenzitne transformacije tetragonalne u monokliničnu fazu cirkonia čestica, unutar ograničene zone koja okružuje pukotinu (ta zona se naziva **transformaciona zona**). Tako martenzitna transformacija omogućava dodatno trošenje energije, koja bi inače bila pukotini na raspolaganju za njeno napredovanje. Kao što je već rečeno, martenzitna transformacija je praćena promenom oblika, koji uključuje dilataciono naprezanje od  $\approx 4\%$  i smičuće naprezanje od  $\approx 7\%$  na nivou jedinične ćelije (smičuću komponentu je moguće delimično ili čak potpuno eliminisati stvaranjem blizanaca)<sup>49</sup>, koji mogu da rezultiraju u različitim mehanizmima povećanja žilavosti prema lomu kod keramika na bazi cirkonie. Najpoznatiji mehanizmi povećanja žilavosti su: **naponom indukovano transformaciono povećanje žilavosti** i **mikropukotinsko povećanje žilavosti**<sup>9,41,50</sup>.

### 2.2.3.1 Transformaciono povećanje žilavosti

Rigorozne analize mehanike loma su urađene<sup>49-57</sup> da bi se povezalno povećanje žilavosti usled prisustva transformacione zone oko vrha pukotine sa parametrima



Slika 12. Zaštita pukotine sa postojanjem transformacione zone: a) procesna zona; b) kriva napon-naprezanje; c) polje napona ispred vrha pukotine; d) ponašanje r-krive povezano sa mogućim oblicima transformacione zone.

zone. Dva ekvivalentna pristupa su korišćena: jedan koji je baziran na analizi energetske ravnoteže (termodinamički pristup) i drugi koji uključuje proračun smanjenja intenziteta napona na vrhu pukotine sa napreznjima nastalim usled transformacije.

U prvom pristupu, Evans i dr.<sup>31,41,49-52</sup> su posmatrali transformaciono povećanje žilavosti kao proces zaštite pukotine (slika 12). Zaštitu pukotine su objasnili u smislu procesne zone (slika 12a), koja je izvor napona koji teže da zaštite vrh pukotine od primenjenog napona na način analogan plastičnoj zoni. Za napone veće od kritičnog transformacionog napona ( $\sigma_c^T$ ), karakteristike zaštite pukotine su povezane sa **nelinearnošću krive napon-naprezanje** (slika 12b)<sup>11,41,50</sup>. Zbog transformacije, naprezanje pokazuje diskontinuitet, koji je povezan sa transformacionim napreznjem  $\epsilon^T$ . Taj diskontinuitet napreznja se reflektuje u odgovarajućoj promeni napona ispred vrha pukotine unutar transformacione zone. Zbog toga se usled transformacije napon na vrhu pukotine smanjuje, što rezultira u zaštiti pukotine (slika 12c).

U prisustvu transformacione zone, opšti oblik polja napona u blizini vrha pukotine karakterišu dva faktora intenziteta napona. Izvan transformacione zone faktor intenziteta napona  $K_\infty$  određuje veličina primenjenog opterećenja, a u blizini vrha pukotine, transformaciono naprezanje je dovedeno do zasićenja pa je, za materijal, zavisnost napon naprezanje ponovo postaje linearano, a faktor intenziteta

napona je  $K_{tip}$  (slika 12c)<sup>50</sup>. Transformaciju tada karakteriše promena faktora intenziteta napona:

$$\Delta K = K_{tip} + K_{\infty} \quad 2$$

Ako je  $\Delta K < 0$ , transformacija štiti vrh pukotine od primenjenog napona (tj. usled transformacije je snižen faktor intenziteta napona na vrhu pukotine). Da bi do napredovanja pukotine došlo (znači u slučaju kritičnih uslova) faktor intenziteta napona na vrhu pukotine treba da dostigne kritičnu vrednost. Da bi se sagledala veličina povećanja žilavosti u odnosu na matricu, kritična vrednost se uzima da je jednaka faktoru intenziteta napona matrice  $K_0$ , pri kome se u čistoj matrici rasprostire pukotina. Tada je:

$$\Delta K = (K_{tip})_c - (K_{\infty})_c \quad 3$$

Ako se obeleži faktor intenziteta napona daleko od pukotine, pri tim kritičnim uslovima, sa  $(K_{\infty})_c = K_c$ , a promena faktora intenziteta napona sa  $\Delta K = -\Delta K_c$ , dobija se:

$$K_c = K_0 + \Delta K_c \quad 4$$

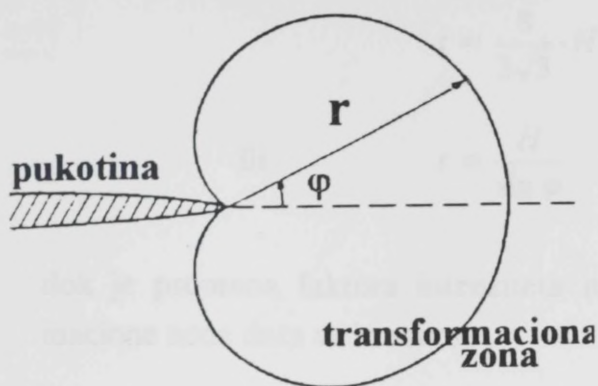
Za  $\Delta K_c > 0$  postoji zaštita pukotine, pri čemu  $\Delta K_c$  predstavlja povećanje faktora intenziteta napona, odnosno povećanje žilavosti prema lomu kompozita u odnosu na matricu<sup>49,50</sup>.

Promena faktora intenziteta napona  $\Delta K$  se pronalazi iz<sup>50,53</sup>:

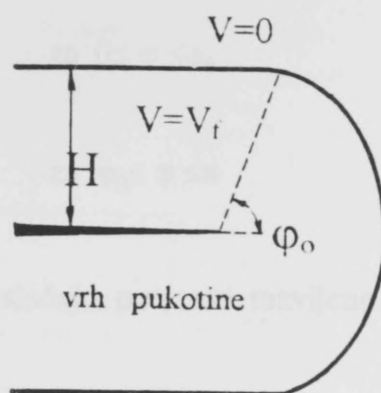
$$\Delta K = \iint_{\Omega} dK \quad 5$$

gde je  $\Omega$ - oblast u kojoj se transformacija javlja<sup>50,53</sup>. Da bi se rešio ovaj integral potrebno je usvojiti određene uslove. Usvajajući da se transformacija dešava kada hidrostatički napon  $\sigma_m$  dostigne kritičnu vrednost  $\sigma_c^T$  (tzv. **transformacioni "yield" kriterijum**  $\sigma_m = \sigma_c^T$ ), da je neelastično naprezanje čisto dilataciono i da je transformacija **superkritična** (tj. da se čestice u tragu (slika 12) potpuno transformišu i da je transformacija ireverzibilna), pri čemu elastične osobine pre i posle transformacije ostaju iste, Evans i dr.<sup>41,50,52</sup> i Budiansky i dr.<sup>54,55</sup> su dali ekvivalentne izraze za oblik transformacione zone i za povećanje faktora intenziteta napona usled prisustva transformacione zone oko vrha pukotine.





Slika 13. Frontalna zona ispred vrha pukotine.



Slika 14. Razvijena transformaciona zona oko cele pukotine.

Budiansky i dr.<sup>54,55</sup> su za čisto **dilatacionu transformaciju** izraz 5 sveli na Hutchinson-ov izraz<sup>56</sup>:

$$\Delta K = \int_A \left[ \frac{E}{3\sqrt{2}\pi \cdot (1-\nu)} \right] \cdot V_f \cdot \epsilon^T \cdot r^{3/2} \cos \frac{3\varphi}{2} dA \quad 6$$

(gde su:  $r$  i  $\varphi$ - rastojanje i polarni ugao mereni od vrha pukotine,  $\nu$ - Poason-ov odnos,  $\epsilon^T$ - dilataciono transformaciono naprezanje, a  $A$ - oblast u kojoj dolazi do transformacije) i rešavali ga korišćenjem izraza za opterećenje jednog izotropnog homogenog tela po obliku I za uslove ravnog naprezanja i izraza za srednji hidrostatički napon<sup>54,55</sup>.

Za slučaj **nepokretne pukotine** Budiasky i dr.<sup>54,55</sup> su dobili da se razvija samo frontalna zona ispred vrha pukotine (slika 13), pri čemu je oblik zone definisan sa:

$$r = \frac{2}{9} \cdot \left( \frac{K_\infty}{\sigma_c^T} \right)^2 \cdot \frac{\cos^2 \varphi / 2}{\pi} \cdot (1-\nu)^2 \quad 7$$

i da takva zona nema uticaja na polje napona oko vrha pukotine, tj. da je:

$$\Delta K = 0 \quad 8$$

Medutim u slučaju **stacionarnog kvazistatičkog rasta pukotine** transformaciona zona se rasprostire oko cele pukotine (slika 14) i definisana je sa:

$$H = \frac{\sqrt{3}}{12} \cdot \left( \frac{K_\infty}{\sigma_c^T} \right) \cdot \frac{(1+\nu)^2}{\pi} \quad 9a$$

$$r = \frac{8}{3\sqrt{3}} \cdot H \cdot \cos^2 \frac{\varphi}{2} \quad \text{za } 0 \leq \varphi \leq \varphi_0 \quad 9b$$

ili

$$r = \frac{H}{\sin \varphi} \quad \text{za } \varphi_0 \leq \varphi \leq \pi \quad 9c$$

dok je promena faktora intenziteta napona u slučaju potpuno razvijene transformacione zone data sa izrazom:

$$\Delta K = - \frac{E \cdot \varepsilon^T \cdot V_f}{2 \cdot (1 - \nu)} \cdot \left( \frac{H}{\sqrt{3} \cdot \pi} \right)^{1/2} \quad 10$$

gde je  $V_f$  zapreminski udeo čestica koje se transformišu. Negativan znak za  $\Delta K$  ukazuje da je vrh pukotine zaštićen od primenjenog napona i da postoji povećanje žilavosti loma kompozita u odnosu na matricu. To povećanje, kao što se vidi iz izraza 10, je direktno povezano sa širinom transformacione zone  $H$ .

McMecking i Evans<sup>52</sup> su takođe razmatrali čisto dilatacionu transformaciju, a pošli su od izraza:

$$\Delta K = \int_A T \cdot h \cdot dA \quad 11$$

a povećanje faktora intenziteta napona  $\Delta K$  su dali u funkciji odnosa  $\Delta a/H$ , gde je sa  $\Delta a$  obeleženo napredovanje pukotine (slika 12d):

$$\Delta K = V_f \varepsilon^T E \sqrt{H} \cdot k \left( \frac{\Delta a}{H}, \nu \right) \quad 12$$

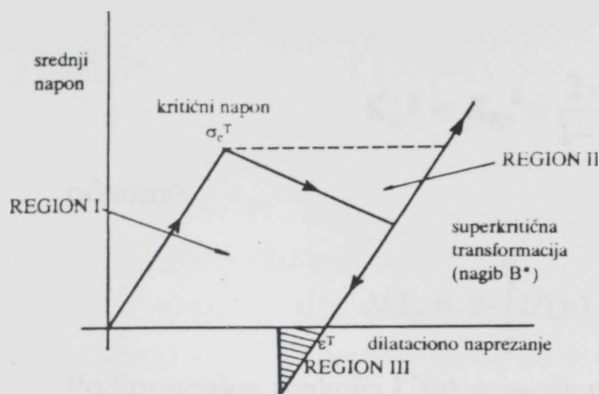
Asimptotska vrednost funkcije  $k$  se postiže za potpuno razvijenu transformacionu zonu (kada je  $\Delta a > 5H$ ), pri čemu je u tom slučaju<sup>52</sup>:

$$k \left( \frac{\Delta a}{H}, \nu \right) = - \frac{0.22}{1 - \nu} \quad 13$$

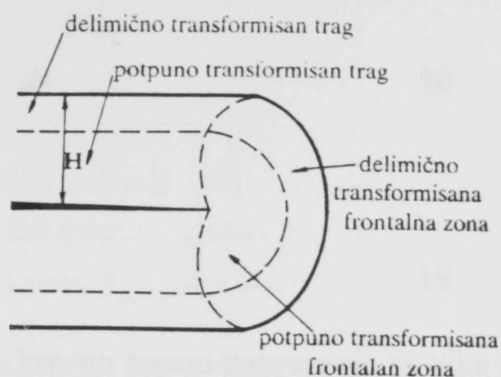
pa se analogno izrazu 10 dobija da je :

$$\Delta K = - \frac{0.22}{1 - \nu} \cdot E \cdot \varepsilon^T \cdot V_f \cdot \sqrt{H} \quad 14$$

Za vrednosti  $\Delta a < 5H$  postoji tzv. **ponašanje R-krive** (slika 12d). Jasno je da prisustvo frontalne zone pri  $\Delta a = 0$  nema uticaja na polje napona vrha pukotine, tako da se početni rast pukotine javlja bez povećanja žilavosti ( $\Delta K = 0$ ). Međutim sa rasprostiranjem pukotine, elementi procesne zone se rasterećuju u tragu i javlja se



Slika 15. Kriva napon-naprezanje za superkritičnu transformaciju.



Slika 16. Šematski prikaz razvijene transformacione zone za subkritičnu transformaciju

histerezis (slika 15), pri čemu se  $\Delta K$  povećava do asimptotske vrednosti (slika 12d)<sup>41,50,52</sup>.

U cilju razmatranja subkritične transformacije (za koju je u tragu došlo samo do delimične transformacije, kao što je prikazano na slici 16) može se početi od razmatranja **integrala energetskeg bilansa** ("energy balance integrals")<sup>41,50,54</sup>. Za slučaj frontalne zone, zapreminski elementi u transformacionoj zoni ne pretrpljuju rasterećenje, usled čega se primenjuje integral  $J$  nezavistan od puta, koji je definisan sa:

$$J = \frac{(1 - \nu^2) \cdot K^2}{E} \quad 15$$

koji odgovara svim linjskim konturama oko vrha pukotine. Pošto su elastične osobine transformisanog i netransformisanog materijala iste, konture oko vrha pukotine (date sa  $K_{tip}$ ) i daleko od pukotine (date sa  $K_\infty$ ) daju identične vrednosti  $K$  (jer je  $K_{tip} = K_\infty$ ), usled čega je  $\Delta K = 0$  (kao i u slučaju superkritične transformacije).

Za **razvijenu transformacionu zonu** materijal u tragu pokazuje rasterećenje, pa je odgovarajući konverzioni integral istog oblika kao i  $J$  na vrhu pukotine:

$$I = \frac{(1 - \nu^2) \cdot K_{np}^2}{E} \quad 16$$

dok je daleko od pukotine definisan sa:

$$I = \frac{(1 - \nu^2) \cdot K_{np}^2}{E} - 2 \cdot \int_a^y U(y) \cdot dy \quad 17$$

gde je  $U(y)$ - gustina rezidualne energije u tragu. Izjednačavanjem se dobija da je:



$$K_{\infty}^2 = K_{tip}^2 + \frac{2 \cdot E}{1 - \nu^2} \cdot \int_0^H U(y) \cdot dy \quad 18$$

odnosno:

$$\Delta G_c = 2 \cdot \int_0^U U(y) \cdot dy \quad 19$$

Podintegralna funkcija  $U(y)$  se može povezati sa krivom napon-naprezanje sa slike 15. Materijal je u zoni izložen kompletnom ciklusu opterećenja i rasterećenja sa pomeranjem od fronta pukotine prema njenom kraju, pri rasprostiranju pukotine. Tako da je svaki element u tragu izložen radu rezidualnog napona obuhvaćenog sa histerezisnom petljom (slika 15), pa se gustina rezidualne energije dobija kao<sup>54</sup>:

$$U(y) = \sigma_c^T \cdot \varepsilon^T \cdot V_f + \frac{B^* \cdot (\varepsilon^T \cdot V_f)^2}{2 \cdot (1 - B^*/B)} + \frac{E \cdot (\varepsilon^T \cdot V_f)^2}{9 \cdot (1 - \nu)} \quad 20$$

gde je  $B^*$ - nagib krive napon/naprezanje (slika 15). U izrazu 20 postojeća tri člana potiču od tri oblasti (I, II i III) ispod krive napon naprezanje prikazane na slici 15. Za slučaj superkritične transformacije važi da je:

$$B^* = -\frac{2 \cdot E}{3 \cdot (1 + \nu)} = -\frac{4}{3} \cdot G \quad 21$$

gde je  $G$ - zapreminski moduo, pa se drugi i treći član poništavaju, a izraz za povećanje žilavosti dobija oblik:

$$\Delta G_c = 2 \cdot V_f \cdot \varepsilon^T \cdot \sigma^T \cdot H \quad 22$$

što je u suštini identično sa izrazima 10 i 14. Za subkritičnu transformaciju<sup>41,50,54</sup> važi da je:

$$B^* > -\frac{4}{3} \cdot G \quad 23$$

pri čemu se na osnovu nagiba može odrediti veličina transformacione zone, opseg transformacije u zoni, a takođe i da se oni povežu sa povećanjem žilavosti.

U slučaju da se pored **dilatacione komponente naperzanja** u razmatranje uzme i **smičuća komponenta**, izrazi koji opisuju transformacionu zonu i povećanje faktora intenziteta napona su znatno složeniji. Tako je Lambropoulos<sup>53</sup> uvođenjem i smičuće

komponente proširio transformacioni "yield" kriterijum, koji je dao Budiansky ( $\sigma_c^T = \sigma_m$ ) na:

$$\sigma_c^T = \sigma_m + \lambda \tau_{\max} \quad 24$$

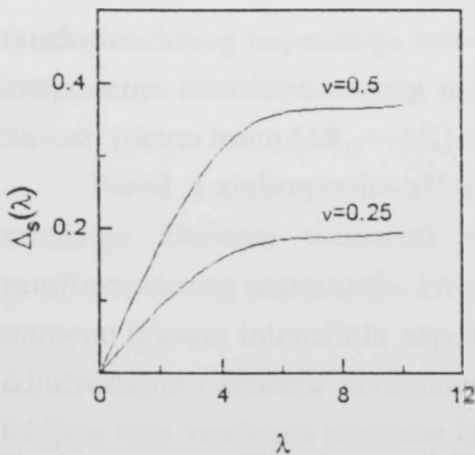
gde je  $\lambda = \gamma^T / \varepsilon^T$ , odnos komponentata koje mere smičući ( $\gamma^T$ ) i dilatacioni udeo transformacionog napreznja, pri čemu je  $\tau_{\max}$ - maksimalni smičući napon. Usvojio je da je transformacija superkritična, pri čemu je uzeo i aproksimaciju da se smičući elementi stvaraju na takav način da se totalno oslobodi odgovarajuća smičuća energija napreznja, pri čemu oblik čestice koja se transformiše ostaje identičan obliku originalne tetragonalne cirkonia čestice, samo dolazi do povećanja njene zapremine od  $\varepsilon^T$  (iako se zna da do većeg povećanja žilavosti dolazi u slučaju stvaranja takvih smičućih elemenata kada je celokupna orijentacija finalnog transformacionog napreznja duž pravca maksimalnog napreznja). Lambropoulos<sup>53</sup> je, na sličan način kao i Budiansky i dr.<sup>54,55</sup> koristeći izraze za opterećenje jednog izotropnog homogenog tela po obliku I (za uslove ravnog napreznja), dobio za slučaj **nepokretne pukotine** da se oblik frontalne transformacione zone može izraziti kao:

$$r = \frac{1}{2\pi} \cdot \left( \frac{K_{\infty}}{\sigma_c^T} \right)^2 \cdot g(\lambda, \varphi) \quad 25$$

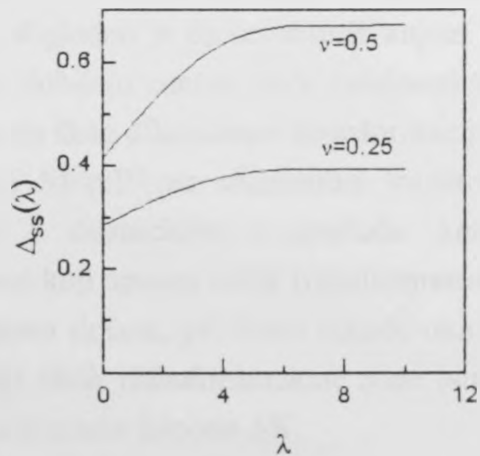
a promena faktora intenziteta napona:

$$\Delta K = -\Delta_s(\lambda) \cdot E \cdot V_f \cdot \varepsilon^T \cdot \sqrt{H} \quad 26$$

gde su  $g(\lambda, \varphi)$  i  $\Delta_s(\lambda)$ - funkcije koje zavise od  $\lambda$  (odnosa komponentata koje mere smičući i dilatacioni udeo transformacionog napreznja). Funkcija  $\Delta_s(\lambda)$  je prikazana na slici 17, i može se zaključiti da se za čisto dilatacione transformacije ( $\lambda=0$ ) izraz 26



Slika 17. Prikaz grafičke zavisnosti funkcije  $\Delta_s(\lambda)$  od parametra  $\lambda$ .



Slika 18. Prikaz grafičke zavisnosti funkcije  $\Delta_{ss}(\lambda)$  od parametra  $\lambda$ .



svodi na izraz 8 (odnosno  $\Delta K=0$ ), dok je za ostale vrednosti  $\lambda$  promena faktora intenziteta napona  $\Delta K < 0$ , što znači da postoji povećanje žilavosti i kada je pukotina nepokretna.

**Stacionarni kvazistatički rast pukotine.** Već je rečeno da za čisto dilatacionu transformaciju faktor intenziteta napona  $K_{\infty}$  raste sa napredovanjem pukotine i da posle malog napredovanja pukotine dostiže stacionarnu vrednost. U jednom stvarnom testu određivanja žilavosti ta stacionarna vrednost se ne dostiže, pošto će pukotina da raste nestabilno i pri manjim vrednostima  $K_{\infty}$  ali se tvrdi<sup>54</sup> da je vrednost pri kojoj će pukotina da raste nestabilno bliska stacionarnoj vrednosti. Tako da proračunavanje stacionarne vrednosti daje u suštini maksimalno moguće povećanje žilavosti. Razmatrajući sada stacionaran rast pukotine uz uključivanje i smičuće i dilatacione komponente transformacionog naprezanja, mogu se izvesti izrazi koji definišu oblik transformacione zone:

$$r = H \cdot W(\lambda) \quad 27$$

$$H = \frac{1}{2\pi} \cdot \left( \frac{K_{\infty}}{\sigma_c^T} \right)^2 \cdot h(\lambda) \quad 28$$

odnosno promenu faktora intenziteta napona:

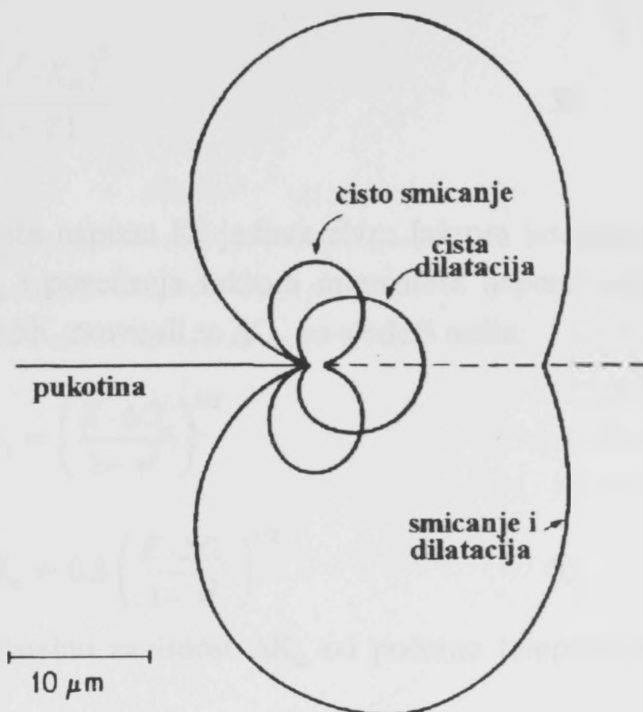
$$\Delta K = -\Delta_{ss}(\lambda) \cdot E \cdot V_f \cdot \varepsilon^T \cdot \sqrt{H} \quad 29$$

pri čemu su  $W(\lambda)$ ,  $h(\lambda)$  i  $\Delta_{ss}(\lambda)$ - funkcije zavisne od parametra  $\lambda$ , od kojih je poslednja prikazana na slici 18. Za vrednost  $\lambda=0$  izrazi 27,28 i 29 se svode na izraze 8, 9 i 10, kod kojih je uzeto u obzir samo dilataciono transformaciono naprezanje. Međutim za  $\lambda > 0$ , kao što se sa slike 18 vidi, oblik transformacione zone i promena faktora intenziteta napona  $\Delta K$  se znatno menjaju sa parametrom  $\lambda$ . Pošto za tipične vrednosti  $\gamma^T=16\%$  i  $\varepsilon^T=4\%$ , odnosa komponente koja meri smičući i dilatacioni udeo transformacionog naprezanja iznosi  $\lambda=4$ , očigledno je da se uključivanjem i smičuće komponente transformacionog naprezanja dobijaju znatno veće vrednosti povećanja žilavosti prema lomu ( $\Delta K_c = -\Delta K$ ) u odnosu na čisto dilatacionu transformaciju.

Pored Lambropoulos-a<sup>53</sup> i Chen i Morel<sup>57</sup> su razmatrali transformaciono povećanje žilavosti uzimajući u obzir i dilatacionu i smičuću komponentu transformacionog naprezanja. Izvedeni izrazi koji opisuju oblik transformacione zone i promenu faktora intenziteta napona su veoma složeni, pri čemu takode ukazuju da se uključivanjem i smičuće komponente menja oblik transformacione zone (slika 19) a i dobijaju veće vrednosti promene faktora intenziteta napona  $\Delta K$ .

Svi do sada izvedeni izrazi uglavnom daju vezu između povećanja žilavosti usled naponom indukovane  $t \rightarrow m$  transformacije i oblika transformacione zone  $\Omega$

Slika 19. Oblik frontalne zone za: čisto dilatacionu, čisto smičuću i mešanu (i dilatacionu i smičuću transformaciju).



(odnosno poluprečnika frontalne zone  $r$ ), širine transformacione zone  $H$ , udeia transformabilnih tetragonalnih cirkonia čestica  $V_f$ , kritičnog transformacionog napona  $\sigma_c^T$ , itd. Međutim osnovni nedostatak svih tih izraza je nepostojanje funkcionalne povezanosti žilavosti i veličine tetragonalnih cirkonia čestica, zavisnost primećena već u prvim radovima vezanim za keramike ojačane cirkonijom<sup>10,58</sup>. Tek nedavno Becher i dr.<sup>13,39,40,59</sup> su dali objašnjenje za eksperimentalne rezultate, koji su ukazivali da se povećanje početne temperature martenzitne transformacije  $M_s$  (prema test temperaturi  $T$ ) postiže sa povećanjem veličine tetragonalnih cirkonia čestica, što dovodi do veće transformacione žilavosti.

Becher i dr.<sup>39,40</sup> su na osnovu analize mehanike loma u prisustvu transformacione zone oko vrha pukotine kao prvo povezali povećanje žilavosti sa startnom temperaturom martenzitne transformacije polazeći od izraza 22 za ukupnu energiju utrošenu na transformaciju ( $\Delta G_c = 2 V_f \epsilon^T \sigma_c^T H$ ), uz usvajanja da je transformacija superkritična i da do transformacije dolazi kada napon dostigne kritičnu vrednost. Uvrštavanjem kritičnog transformacionog napona, koji je dobijen polazeći od ukupne promene slobodne energije usled transformacije ( $\Delta F = \Delta S (M_s - T) - \Delta U_1$ ) u obliku:

$$\sigma_c^T = \frac{\Delta S \cdot (M_s - T)}{\epsilon^T} \quad 30$$

(gde je  $\Delta S$  promena entropije usled transformacije, a  $\epsilon^T$  transformaciono naprezanje) i širine transformacione zone  $H$  (izraz 9), dobija se:

$$\Delta G_c = \frac{2 \cdot B \cdot V_f \cdot (\epsilon^T \cdot K_\infty)^2}{\Delta S \cdot (M_s - T)} \quad 31$$

gde je  $B = \sqrt{3}(1-\nu)^2 / 12\pi$ .

Pošto je kritični faktor intenziteta napona  $K_c$  jednak zbiru faktora intenziteta napona u odsustvu transformacije  $K_0$  i povećanja faktora intenziteta napona usled transformacije  $\Delta K_c$ , Becher i dr.<sup>39,40</sup> su  $\Delta K_c$  povezali sa  $\Delta G_c$  na sledeći način:

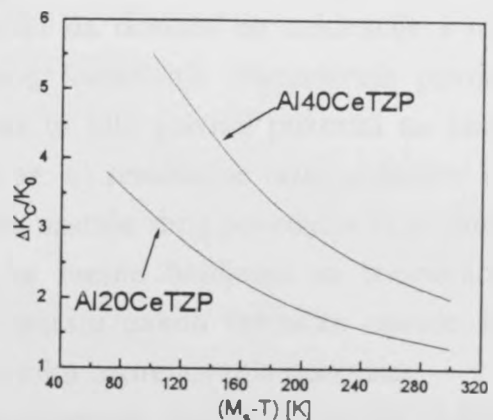
$$\begin{aligned} \text{za } \Delta K_c > 10 K_0 \quad \Delta K_c &= \left( \frac{E \cdot \Delta G_c}{1 - \nu^2} \right)^{1/2} \\ \text{a za } 3 K_0 < \Delta K_c < 6 K_0 \quad \Delta K_c &= 0.8 \left( \frac{E \cdot \Delta G_c}{1 - \nu^2} \right)^{1/2} \end{aligned} \quad 32$$

Srdivanjem su na kraju dobili funkcionalnu zavisnost  $\Delta K_c$  od početne temperature martenzitne transformacije  $M_s$ :

$$\frac{\Delta K_c}{K_0} = \left( \frac{C \cdot V_f \cdot E \cdot (\epsilon^T)^2}{\Delta S \cdot (M_s - T)} \right)^{1/2} / \left[ 1 - \left( \frac{C \cdot V_f \cdot E \cdot (\epsilon^T)^2}{\Delta S \cdot (M_s - T)} \right)^{1/2} \right] \quad 33$$

gde je  $C = 2B/(1-\nu^2)$ . Na osnovu izraza 33 jasno je da će  $\Delta K_c$  da raste kako raste  $M_s$  prema test temperaturi  $T$ . Grafički prikaz izraza 33 za kompozite  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -40zap% $\text{ZrO}_2$  (12 mol% $\text{CeO}_2$ ) i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -20 zap% $\text{ZrO}_2$  (12 mol% $\text{CeO}_2$ ), uz usvajanje da je dve trećine tetragonalnih cirkonia čestica transformabilno, je dat na slici 20<sup>13</sup>.

Početna temperatura martenzitne transformacije  $M_s$  u alumina matrici kompleksno zavisi od mnogih parametara, kao što su: veličina cirkonia čestica; njihov oblik, distribucija i lokacija; vrsta i količina stabilizirajućih komponenata (rastvoraka) i veličina primenjenog napona. Poznavanje zavisnosti početne temperature martenzitne transformacije od veličine tetargonalnih cirkonia čestica je veoma važno za procesiranje alumina-cirkonia kompozita i optimiziranje doprinosa transformacionog povećanja žilavosti. Becher i dr.<sup>39,59</sup> su po-



Slika 20. Grafički prikaz izvedene zavisnosti odnosa  $\Delta K_c / K_0$  od početne temperature martenzitne transformacije  $M_s$ .



kazali da ta zavisnost može da se poveže sa unutrašnjim zateznim naponima i definiše kao:

$$M_s = M_s^0 - \frac{\varepsilon^T \cdot \sigma_{tea} \cdot \ln(d/2r)}{\Delta S} \quad 34$$

gde su  $M_s^0$ - temperatura transformacije u odsustvu unutrašnjih napona,  $\sigma_{tea}$ - unutrašnji naponi istežanja usled neslaganja termičkih koeficijenata širenja<sup>39</sup>,  $d$ - veličina cirkonia čestica a  $2r$ - veličina oblasti unutar čestice koji je izložen dovoljno velikom naponu da se transformiše. Tako da se zavisnost doprinosa transformacionog povećanja žilavosti (bazirano na uticaju unutrašnjih napona) može prosto dobiti sa zamenom izraza 42 u izraz 41. Jasno je da se povećanjem veličine tetragonalnih cirkonia čestica povećava početna temperatura martenzitne transformacije, odnosno povećava doprinos transformacionog povećanja žilavosti.

### 2.2.3.2 Mikropukotinsko povećanje žilavosti

Naponom indukovano transformaciono povećanje žilavosti se po definiciji ne može očekivati u alumina-cirkonia kompozitima kod kojih su isključivo monoklinične cirkonia čestice prisutne na test temperaturi. U tom slučaju povećanje žilavosti se pripisuje mikropukotinama formiranim oko transformisanih cirkonia čestica<sup>41,50,60,61</sup>. Veliko povećanje zapremine, koje prati  $t \rightarrow m$  transformaciju i razlika u termičkim i elastičnim osobinama alumina matrice i cirkonia čestica rezultira u stvaranju velikih rezidualnih tangencijalnih napona istežanja u matrici koja okružuje transformisane čestice. Ti naponi mogu da budu dovoljno veliki da dovedu do nukleacije i rasta mikropukotina. Povećanje žilavosti nastaje zbog formiranja sekundarnih površina pukotina a usled toga i smanjenja energije koja bi bila glavnoj pukotini na raspolaganju za njeno napredovanje<sup>46,50,60</sup>. Razlikuju se: a) rezidualne mikropukotine i b) mikropukotine indukovane u polju napona<sup>11</sup>. Prve nastaju zbog povećanja zapremine i smičućeg naprežanja pri  $t \rightarrow m$  transformaciji za vreme hladjenja sa temperature sinterovanja do test temperature, dok druge nastaju nakon termičke obrade kao posledica naponom indukovane transformacije u toku napredovanja pukotine.

Smatra se da je povećanje žilavosti sa rezidualnim mikropukotinama najuobičajeniji mehanizam u alumina-cirkonia kompozitima. Za vreme hladjenja čestice koje imaju prečnik veći od kritičnog za zadržavanje tetragonalne simetrije se transformišu u monokliničnu fazu, a tangencijalni naponi se generišu oko transformisanih čestica.

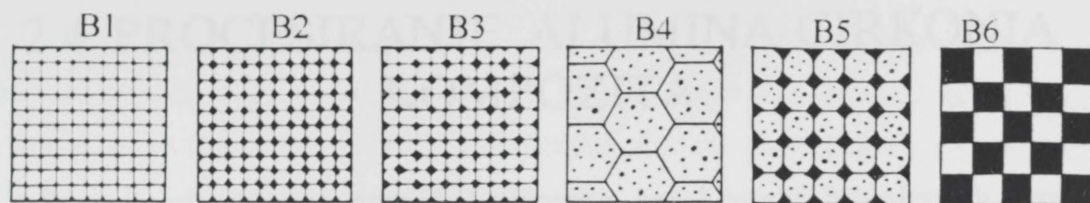
Oni indukuju formiranje mikropukotina na granici čestica/matrica. Mikropukotine mogu da apsorbuju energiju loma, svojom sposobnošću da se prošire u polju napona rasprostiruće pukotine ili da dovedu do skretanja rasprostiruće pukotine<sup>11,50</sup>.

Za razliku od transformacionog povećanja žilavosti, povećanje žilavosti rezidualni ili naponom indukovanim pukotinama je delimično praćeno sa degradacijom materijala, smanjenjem modula elastičnosti i smanjenjem jačine prema lomu. Postojanje mikropukotina u matrici oko transformisanih cirkonia čestica je potvrđeno sa TEM<sup>62</sup>, a uobičajena kvantifikacija njihove egzistencije se postiže na osnovu merenja modula elastičnosti<sup>46</sup>.

## 2.3 MIKROSTRUKTURA ALUMINA-CIRKONIA KOMPOZITA

U predhodnom poglavlju je istaknut značaj mikrostrukturnih parametara za povećanje žilavosti u prisustvu cirkonia čestica (odnosno povezanost mehaničkih osobina sa mikrostrukturom), pri čemu je mikrostruktura i suviše lako menjana i prilagođavana određenim uslovima koji su u datom analitičkom modelu zahtevani. U stvarnosti je sve mnogo drugačije, jer se uvek u toku procesiranja željene mikrostrukture javljaju ogromni problemi. Iz tih razloga kao uvod u razmatranje procesiranja alumina-cirkonia kompozita sol-gel metodom su date idealizovane šeme mogućih alumina-cirkonia kompozitnih mikrostrukture (slika 21). Neke od datih struktura su dobijene samo u istraživačkim laboratorijama, dok druge imaju veliki komercijalni značaj<sup>8</sup>.

STRUKTURA B1 - Intergranularna disperzija tetragonalnih cirkonia čestica u sitnoznoj alumina matrici je veoma poželjna mikrostruktura alumina-cirkonia kompozita zbog mogućnosti postizanja velike žilavosti prema lomu (iskorišćenjem mehanizma transformacionog povećanja žilavosti) i veoma velikih jačina u odnosu na samu matricu. Intergranularno dispergovanje tetragonalnih cirkonia čestica se može postići klasično, tehnikama homogenizacije (mlevenje/mešanje)<sup>63</sup>, međutim mnogo pogodnije su tzv. hemijske tehnike kao što su sol-gel procesiranje<sup>64-67</sup>, koloidno procesiranje<sup>68</sup> i sl. Razlog je potreba dobijanja uske distribucije veličine čestica u cilju zadržavanja svih cirkonia čestica u tetragonalnoj formi. Pri zapreminskim udelima



Slika 21. Prikaz mogućih mikrostruktura alumina-cirkonia kompozita.

cirkonie većim od 15% za zadržavanje tetragonalne simetrije na sobnoj temperaturi obično se zahtevaju i stabilizirajući agensi kao to su  $Y_2O_3$ ,  $CeO_2$ ,  $CaO$  ili  $MgO$ <sup>13</sup>.

**STRUKTURA B2** - Sitnozma keramika sa intergranularno dispergvanim monokliničnim česticama (na sobnoj temperaturi) se postiže na isti način kao i kompozit tipa B1, samo su cirkonia čestice nešto veće (ili pri procesiranju kompozita sa većim udelima cirkonia čestica stabilizirajući agensi nisu korišćeni)<sup>10,46</sup>. Kompoziti sa ovim tipom mikrostrukture pokazuju manje jačine nego B1 kompoziti, ali žilavost može da bude i veća. Njihova prednost leži u mogućnosti iskorišćenja mikropukotinskog povećanja žilavosti.

**STRUKTURA B3** - Intergranularna disperzija i tetragonalnih i monokliničnih čestica je u suštini najuobičajenija mikrostruktura. Taj tip mikrostrukture se obično postiže klasičnim metodama procesiranja<sup>69</sup>, a osobine tih kompozita su između osobina tipa B1 i B2.

**STRUKTURA B4** - Intragranularne tetragonalne cirkonia čestice obično postoje u alumina matricama sa veoma velikim zrnima. Još uvek nije potpuno jasno da li kompozit te mikrostrukture nudi neku prednost u odnosu na prethodna tri, jer su intragranularne tetragonalne cirkonia čestice veoma malo osetljive prema naponom indukovanoj transformaciji, pa im je i doprinos povećanju žilavosti mali.

**STRUKTURA B5** - Mikrostrukturu ovog tipa čine alumina matrica sa zrnima srednjih veličina, intragranularne tetragonalne i intergranularne monoklinične čestice. Kod ovih kompozita indukovani površinski kompresioni naponi mogu da prouzrokuju veliku početnu jačinu, a prisutne mikropukotine mogu da doprinesu povećanju žilavosti.

**STRUKTURA B6** - U ovaj tip mikrostrukture se svrstavaju sve kompleksne mikrostrukture koje se ne mogu opisati prostom šematskom formom kao prethodnih pet. Tu bi spadali mešani sistemi (na primer intergranularna disperzija pacijalno stabilisanih cirkonia aglomerata<sup>11</sup>), "dupleks" sistemi (disperzija velikih sferičnih cirkonia inkluzija u alumina matrici<sup>70</sup>) i sl.



## 2.4 PROCESIRANJE ALUMINA-CIRKONIA KOMPOZITA

Procesiranje alumina-cirkonia kompozita, kao i ostalih inženjerskih keramika, se sastoji od sinteze i/ili pripreme polaznog kompozitnog praha, zatim njegovog oblikovanja (presovanjem, izostatskim presovanjem, livenjem ili ubrizgavanjem u kalup), po potrebi i sušenja, a na kraju zagrevanja odnosno sintrovanja (uglavnom toplim presovanjem, toplim izostatskim presovanjem ili sinterovanjem bez primene pritiska) do postizanja željene mikrostrukture i gustine bliske teorijskoj<sup>11</sup>. Za sintezu i/ili pripremu polaznog kompozitnog praha korišćene su različite metode, kao što su: klasično mehaničko mešanje čistih alumina i cirkonia prahova<sup>7,10,63</sup>, ko-precipitacija<sup>71,72</sup>, CVD<sup>73</sup>, hidrotermalna oksidacija<sup>74</sup>, ko-piroliza<sup>75</sup>, sol-gel<sup>64-67,71</sup> i druge. Jedna od najatraktivnijih je sol-gel metoda, koja može ne samo da se primenjuje za dobijanje kompozitnih prahova<sup>71,76,77</sup> već i za direktno procesiranje monolitne alumina-cirkonia kompozitne keramike<sup>66,67,78-80</sup>.

Po pristupu sol-gel metoda je specifična, a sastoji se od hidrolize i kondenzacije prekursora (aluminijum- i cirkonijum-alkoksida) izmešanih u rastvoru, pri čemu se formiraju čvrste kompozitne čestice koje dispergovane u tečnoj fazi čine tzv. *sol*. Kompozitni sol se destabilizuje i prevodi u *gel*, koji može da bude u obliku gel-praha (kompozitne neguste čestice obično povezane slabim vezama, koje se pri daljoj primeni praha lako mogu raskinuti) ili gel-monolita (kompozitne gel-mreže sa kontinualnim čvrstim skeletom u kome je zarobljena kontinualna tečna faza koloidnih dimenzija)<sup>81,82</sup>. Posle starenja i sušenja (kod gel-praha obavezno i oblikovanja presovanjem), zagrevanja i finalnog nisko-temperaturnog sinterovanja alumina-cirkonia gel se prevodi u gustu kompozitnu keramiku. Specifičnost sol-gel metode omogućava brojne prednosti u odnosu na klasično procesiranje keramike<sup>82-84</sup>. Tako, velika specifična površina suvih gelova rezultira u veoma velikoj reaktivnosti i omogućava procesiranje na relativno niskim temperaturama sinterovanja, što opet dozvoljava i formiranje neravnotežnih faza. Polaganje od veoma dobro izmešanih rastvora ili solova omogućava postizanje hemijske homogenosti čak i na atomskoj/molekularnoj skali, a može, recimo, biti iskorišćeno za procesiranje novih nano-strukturnih keramika. Velika čistoća prekursora se može očuvati, pošto je pri sol-gel procesiranju eliminisana faza mlevenja, a kod dobijanja monolita i faza presovanja polaznog praha (uobičajene kod klasičnog procesiranja). Međutim veliki broj promenljivih koje je potrebno kontrolisati tokom celokupnog procesiranja čine sol-gel metodu veoma kompleksnom i zahtevaju ogromno teorijsko predznanje, koje je nažalost danas još

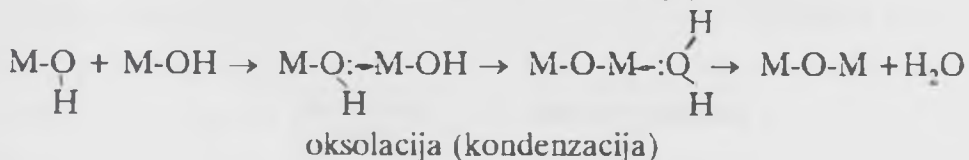
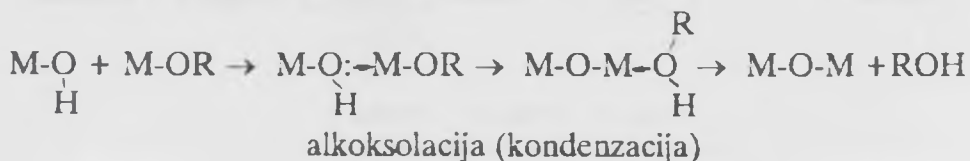
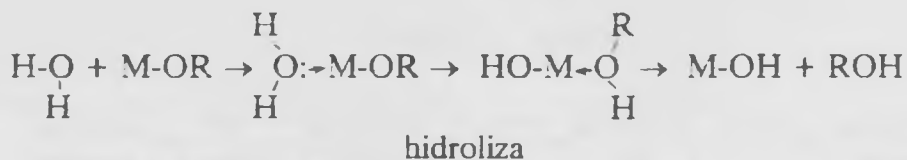
uvek nedovoljno. Značajan istraživački rad u svetu je u poslednjih nekoliko godina uložcn u proučavanju primene sol-gel metode za dobijanje alumina-cirkonia kompozita, međutim uticaj procesnih promenljivih na mikrostrukturu kompozitnog gela i veza između polazne gel mikrostrukture i finalne kompozitne mikrostrukture se još nedovoljno razume. Razlog je složenost problema, jer za razliku od klasičnog postupka procesiranja, gde se polazi od gotovih prahova alumine i cirkonie definisanih osobina, kod sol-gel procesiranja kompozita polazi se od alkoksida aluminijuma i cirkonijuma, usled čega je potrebno generisati čestice (što zahteva strogo kontrolisanje nukleacije u početnoj fazi, a potom i rasta i alumine i cirkonie tokom svih ostalih faza procesa)<sup>81</sup>.

## 2.4.1 PROCESIRANJE ALUMINA-CIRKONIA KOMPOZITA SOL-GEL METODOM

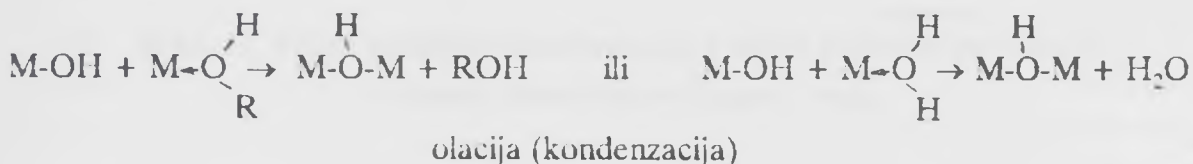
### 2.4.1.1 Dobijanje i struktura alumina-cirkonia sola

Pre nego što se počne sa razmatranjem samog dobijanja i strukture alumina-cirkonia sola, potrebno je ukazati na uobičajenu podelu u sol-gel procesiranju na 1. **polimerne** i 2. **čestične solove**<sup>81,85</sup>, koji se razlikuju po tome da li su u tečnoj fazi dispergovani polimerni klasteri ili guste čestice. Guste čestice čestičnog sola se mogu dobiti iz samog matičnog rastvora u procesu nukleacije i rasta čvrste faze, ili se mogu zasebno procesirati (recimo iz parne faze) posle čega se dispeguju u odgovarajuću tečnu fazu. Te čestice su ponekad tako male ( $< 5$  nm) da razlika između gustih čestica i polimera biva nejasna. Iz tih razloga polimerni sistem je definisan kao onaj koji nema guste čestice veće od 1 nm, dok čestični sistem ima guste primarne čestice koje se mogu identifikovati, a veće su od 1 nm<sup>81</sup>. Veličina od 1 nm je prepoznatljiva praktično kao donja granica koloida. Kad se govori o polimernim solovima uobičajeno se misli na silika solove dobijene kontrolisanom hidrolizom i kondenzacijom silicijum-alkoksida<sup>86-88</sup>. Kod aluminijum-alkoksida i cirkonijum-alkoksida odnos brzina hidrolize i kondenzacije je znatno veći nego u silika sistemu, pa je polimerna priroda produkata mnogo manje izražena<sup>81</sup>.

Pri neutralnim uslovima, u odsustvu katalizatora, hidroliza i kondenzacija aluminijum- i cirkonijum-alkoksida se javljaju sa mehanizmom nukleofilne substitucije, koji uključuje nukleofilnu adiciju, posle čega sledi transport protona i eliminisanje molekula (vode ili alkohola)<sup>81</sup>:

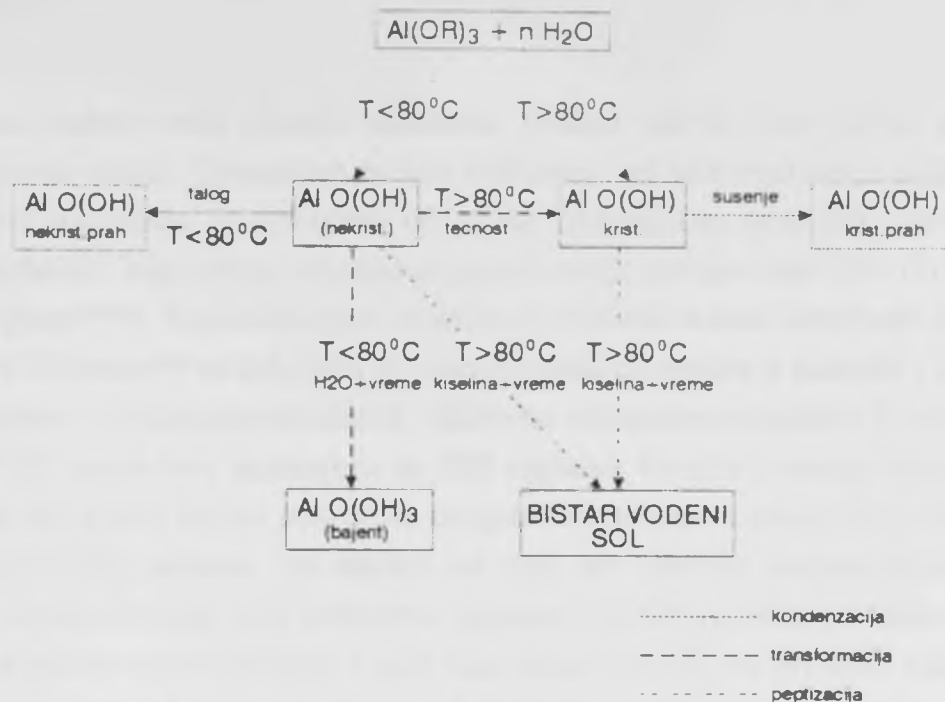


ili u slučaju koordinacione nezasićenosti:



Struktura kondenzacionih produkata zavisi od relativnih brzina te četiri reakcije. Doprinos svake od tih reakcija zavisi od internih parametara kao što su priroda metalnog atoma i alkil grupa i molekularne kompleksnosti, kao i od eksternih parametara kao što su molski udeo vode za hidrolizu prema, izbor katalizatora, molski udeo korišćenog katalizatora, vrsta rastvarača i temperatura. Nažalost, zbog brze kinetike reakcija hidrolize i kondenzacije relativno malo informacija postoji o strukturalnoj evoluciji u ovim sistemima.

**Hidroliza i kondenzacija aluminijum-alkoksida** su veoma široko proučavane<sup>89-94</sup>, pri čemu je ukazano da su one veoma osetljive na procesne uslove. Tako hidroliza aluminijum-alkoksida u velikom višku vode (100 mola vode po molu alkoksida) na  $> 80 \text{ }^\circ\text{C}$  rezultira u precipitaciji bemitnih ( $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ ) platea, posle čega peptizovaujem sa jakim kiselinama nastaje stabilan transparentan alumina sol. Za peptizaciju mogu da se koriste samo neke neorganske ( $\text{HNO}_3$  i  $\text{HCl}$ ), a i neke jake organske kiseline (kao na primer  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), dok  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i  $\text{HF}$  ne mogu jer stvaraju komplekse sa aluminijumom<sup>90</sup>. Pored toga za peptizaciju je potrebno najmanje 0.03 mola kiseline po molu alkoksida, pri čemu postoji karakteristična zavisnost zapremine (koncentracije čvrste faze) u tački gela od udela kiseline, sa minimumom pri 0.07 mola kiseline po molu alkoksida<sup>89,91</sup>. Na drugoj strani hidrolizom aluminijum-alkoksida na  $< 80 \text{ }^\circ\text{C}$  stvara se nekristalni precipitat, koji pri starenju može da se prevede u bajeritue ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) kristaliće<sup>89,93</sup>. Strukturne transformacije i uslovi



Slika 22. Prikaz različitih transformacija i uslova hidrolize i peptizacije u sistemu aluminijum-alkoksid / voda.

hidrolize i peptizacije u sistemu aluminijum-alkoksid/voda su šematski prikazani na slici 22.

Strukturne promene koje se javljaju za vreme hidrolize, kondenzacije i peptizacije aluminijum-alkoksida su proučavane primenom  $^{27}\text{Al}$  NMR, Raman spektroskopije, IR spektroskopije i merenjem viskoziteta<sup>81,95-98</sup>. Pokazano je<sup>95</sup> da sol procesiran na sobnoj temperaturi sa više od 0.3 mola  $\text{HNO}_3$  po molu alkoksida sadrži veći deo aluminijuma u obliku  $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ , polioksikatjona  $\text{Al}_{13}$ . Taj oblik nije primećen u solovima procesiranim na temperaturama iznad  $80^\circ\text{C}$ , gde se aluminijum nalazi u mnogo polimerizovanijim oblicima, uz uočene aluminijum-heksahidrat  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , njegov dimer  $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2]^{4+}$  i veći oblik verovatno tetramer nastao kondenzacijom dimera<sup>95,96</sup>. Zagrevanjem nisko-temperaturnih solova na  $>80^\circ\text{C}$  ne dolazi do direktne transformacije u visoko-temperaturne oblike, već verovatno dolazi do rasta novih tetraedarskih i oktaedarskih alumina oblika tako da taj prelaz uključuje hemijsku reakciju i preuređenja strukture alumina čestica<sup>95</sup>. Yoldas tvrdi<sup>89</sup> da se u vodenim solovima visoko-temperaturnom hidrolizom formiraju polimerni alumina oblici od nekoliko stotina Al jedinica, a da se pri strogo kontrolisanim uslovima hidrolize (za molski odnos voda/alkoksid u intervalu 0.5-1) stvaraju polimerni oblici od čak i nekoliko hiljada Al jedinica potpuno okruženih sa alkil grupama.

*Hidroliza i kondenzacija cirkonijum-alkoksida* je prilično brza, pa se pri većim



molskom udelu vode prema alkoksidu (većem od 2) lako javlja precipitacija hidratiranih oksida. Cirkonijum ne daje elektrone, već elektroni mogu ili biti vezani sa njegovim ligandima ili privučeni od strane cirkonijuma stvarajući tako negativno naelektrisanje, koje odbija hidroksilnu grupu i radije formira okso ( $M=O$ ) ili akvo ( $M-OH_2$ ) grupe<sup>99,100</sup>. Upoređivanjem alumina i cirkonia solova dobijenih iz alkoksida Pierre i Uhlmann<sup>101</sup> su zaključili da postoje značajne razlike u hidrolizi i kondenzaciji aluminijum- i cirkonijum-alkoksida. Hidroliza cirkonijum-alkoksida je takva da prvo jedna OR grupa biva zamenjena sa OH saglasno klasičnoj reakciji hidrolize, posle čega ta OH grupa teži da reaguje sa drugom OR grupom i stvori  $ZrO_2 \cdot nH_2O$  gel na bazi  $ZrO(OR)_2$  jedinica. Za razliku od toga pri hidrolizi aluminijum-alkoksida se mogu stvoriti mnogo veći polimerni hidrokso ( $M-OH$ ) oblici; pri hidrolizi velikog stepena počinju da se razvijaju i neki okso oblici ( $M=O$ ), ali pri tome hidrokso oblici ostaju prisutni dajući na kraju monohidroksidni gel pri kiselim uslovima. U cilju kontrole brzine reakcija hidrolize i kondenzacije, hidroliza cirkonijum-alkoksida se obično vrši pri malom udelu vode, u alkoholnoj sredini i uz prisustvo kiseline<sup>100,102</sup> ili komponenata koje stvaraju komplekse sa cirkonijumom (acetil-aceton<sup>103,104</sup>, etil-acetoacetat<sup>101</sup>, metoksi-etanol<sup>105</sup> i sl.). Za male molske udele vode i pažljivo kontrolisane uslove hidrolize, alkoksolacija i alkolacija rezultiraju u stvaranju okso-alkoksidnih produkata (kao što je na primer  $[Zr_{13}O_5(OCH_3)_{36}]$ )<sup>81,105</sup>. Ayrat i dr.<sup>102</sup> tvrde da se hidroliza cirkonijum-propoksida pri kiselim uslovima ( $HNO_3$ ) u alkoholnoj sredini javlja odmah posle dovođenja alkoksida u kontakt sa vodom, ali da se pri tome stvaraju polimerni klasteri a ne guste čestice, koji agregiraju postepeno formirajući gel. Stvaranje klastera, kondenzacija monomera na površini klastera i formiranje neguste strukture su takode zapazili i Jaccon i dr.<sup>106</sup> pri hidrolizi cirkonijum-propoksida u prisustvu  $CH_3COOH$ . Nasuprot tome, pri većim molskim udelima vode favorizuju se stvaranje veoma kondenzovanih produkata. Tako se sa korišćenjem viška vode mogu dobiti monodisperzni cirkonia prahovi<sup>107-109</sup>. Sferične čestice dobijene na taj način su stvorene sa kontrolisanom agregacijom mnogo manjih oligomernih oblika (verovatno polikatjona tipa  $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$ ). Ti tetrameri agregiraju stvarajući nukleuse, koji starenjem obrazuju primarne čestice veličine od oko 3 nm. Naknadnom (sekundarnom) kontrolisanom agregacijom tih primarnih kristalića se stvaraju cirkonia čestice prečnika od oko 80 nm<sup>81</sup>.

Prikazan kratak pregled raspoloživih literaturnih podataka vezanih za hidrolizu kondenzaciju i peptizaciju aluminijum- i cirkonijum-alkoksida ukazuje na kompleksnost tih reakcija i još uvek nedovoljno nedvosmislenih podataka koji se odnose na povezanost procesnih parametara i strukture formiranih alumina i cirkonia oblika. Još



kompleksnija situacija je sa praćenjem strukturnih promena u mešanom *alumina-cirkonia sistemu*, gde se pored svih problema vezanih za svaku komponentu ponaosob uvode i novi, koji se odnose na njihovu međusobnu interakciju (problematika koja je u literaturi vrlo retko pominjana). Pored već pomenutih parametara koji određuju strukturu produkata hidrolize i kondenzacije alkoksida, veliki uticaj ima i način dovodenja alumina i cirkonia prekursora u kontakt, pri čemu je moguća:

a) istovremenena hidroliza mešavine alkoksida aluminijuma i cirkonijuma<sup>76,107,110</sup>;

b) odvojena hidroliza i peptizacija aluminijum-alkoksida i cirkonijum-alkoksida uz naknadno mešanje nastalih solova<sup>66,78</sup>;

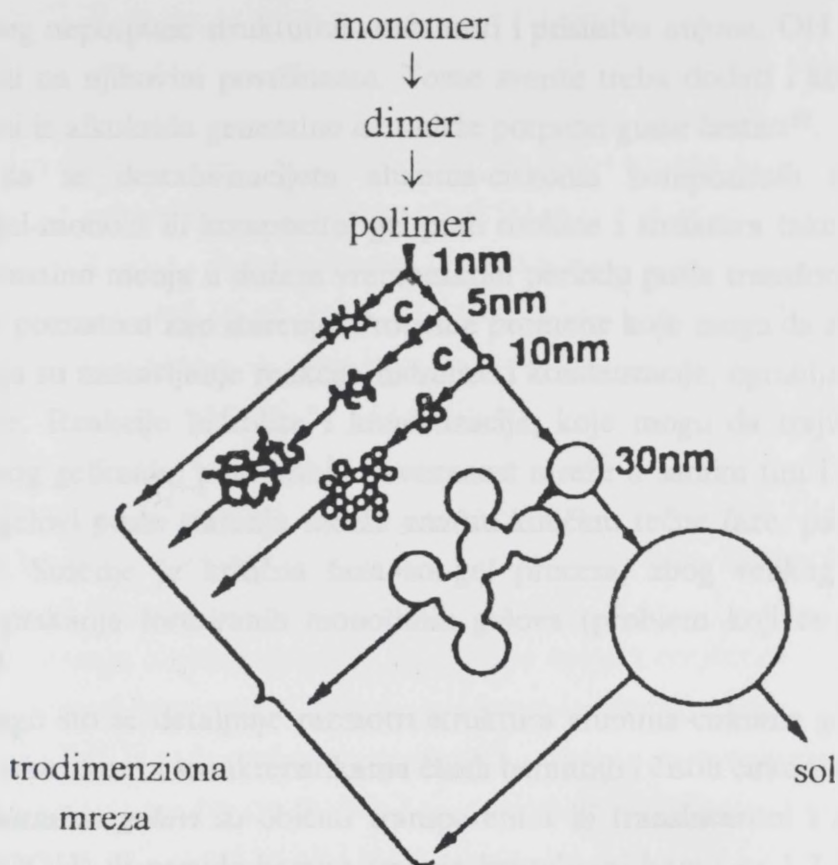
c) hidroliza samo aluminijum-alkoksida uz naknadnu peptizaciju formiranog hidroksida sa nekom soli cirkonijuma<sup>77,79</sup>;

d) hidroliza i peptizacija alkoksida jednog metala uz naknadno mešanje sa "inertnim" gustim česticama oksida drugog metala<sup>111,112</sup>.

Yoldas<sup>113</sup> je istakao da, kod sistema gde postoje alkoksidi dva ili više metala, može doći do reakcija u kojima se formiraju oblici sa vezama tipa M-O-M\* između različitih metala. Pugar i Morgan<sup>109,110</sup> su sugerisali da se, pri istovremenoj hidrolizi mešavine alkoksida aluminijuma i cirkonijuma pri malim udelima vode (sa vlagom iz vazduha), stvaraju strukturni oblici sa trodimenzionalnom mrežom koja se sastoji od intimno udruženih Zr i Al preko metal-kiseonik-metal veza. Pri tome znatna količina OR grupa zaostaje u strukturi koja pokazuje kompletno nekristalni XRD spektar. Međutim sa povećanjem udela vode za hidrolizu, mnoge OH grupe zamenjuju OR grupe i stvara se bemitni tip rešetke.

#### 2.4.1.2 Struktura alumina-cirkonia gela

Generalno posmatrano, ako posle hidrolize i kondenzacije metal-alkoksida nastanu polimerni oblici, oni mogu ili da ostanu u matičnoj tečnosti stvarajući tako polimerni sol, ili da se kondenzuju formirajući polimerni gel. Takode oformljeni polimeri mogu da se kondenzuju u guste čestice, koje mogu ili da ostanu stabilno suspendovane u tečnoj fazi stvarajući tako čestični sol, ili da agregiraju formirajući čestični gel. I na kraju te stvorene čestice mogu da rastu mehanizmom Ostwald-ovog ogrubljanja do te veličine da se izdvajaju iz suspenzije u obliku precipitata (slika 23)<sup>114</sup>. Termin "guste" čestice koji se uobičajeno koristi kod alumina, cirkonia i alumina-cirkonia sol-gel sistema treba obazrivo koristiti. Pri formiranju gustih čestica



Slika 23. Način formiranja sola, gela ili precipitata.

jasno je da se kondenzacijom teži ka maksimiziranju broja M-O-M veza a minimiziranju broja zaostalih OH ili OR grupa, međutim ipak velika količina tih grupa zaostaje na povrini čestica, ali i u samoj čestici. Traba istaći da se kod čestica manjih od 5 nm više od 50% atoma metala nalazi na površini, koja sadrži neke od M-OH, M-OR, M=O ili M-OH<sub>2</sub> veza, iako se možda unutrašnjost može posmatrati kao gusta čestica<sup>71</sup>. Potvrda se može naći u radovima Crucean-a i dr.<sup>115</sup> i Debsikdar-a<sup>71</sup>, a povezano je sa gubitkom težine i smanjenjem zapremine pora pri zagrevanju cirkonia odnosno alumina-cirkonia prahova dobijenih sol-gel metodom, do čega dolazi usled izdvajanja zaostale vode i sagorevanja organskih komponenata, kao i izdvajanja vode ili alkohola stvorenih pri kondenzaciji zaostalih OH ili OR grupa. Taj proces prati istovremeno povećanje skeletno gustine merene helijum piknometrijom (kod nekristalnog cirkonia gela<sup>115</sup> gustina se povećava sa oko 4.8 na 5.1 g/cm<sup>3</sup>, pri čemu se dalje povećanje gustine do oko 5.5 g/cm<sup>3</sup> javlja na temperaturi kristalizacije; dok kod alumina-cirkonia gela<sup>71</sup> gustina se povećava sa veoma male gel gustine do 3.3 g/cm<sup>3</sup> na 500 °C odnosno do 4.3 g/cm<sup>3</sup> na 1200 °C). To ukazuje da su se čestice hidratiranih oksida (često tretirane kao guste) skupile za vreme dehidratacije,

verovatno zbog nepotpune strukturne sredenosti i prisustva anjona, OH ili OR grupe u česticama ili na njihovim površinama. Tome svemu treba dodati i konstataciju da gelovi dobijeni iz alkoksida generalno ne sadrže potpuno guste čestice<sup>81</sup>.

Bilo da se destabilizacijom alumina-cirkonia kompozitnih solova dobio kompozitni gel-monolit ili kompozitni gel-prah osobine i struktura tako oformljenog gela se kontinualno menja u dužem vremenskom periodu posle transformacije sola u gel u procesu poznatom kao starenje. Procesne promene koje mogu da se dešavaju za vreme starenja su nastavljanje reakcija hidrolize i kondenzacije, ogrubljanje i fazne transformacije. Reakcije hidrolize i kondenzacije, koje mogu da traju i mesecima posle završenog geliranja, povećavaju povezanost mreže a samim tim i njenu jačinu. Kompozitni gelovi posle starenja sadrže znatnu količinu tečne faze, pa se obavezno suše<sup>71,81,116,117</sup>. Sušenje je kritična faza sol-gel procesa, zbog velikog skupljanja i uobičajenog prskanja formiranih monolitnih gelova (problem koji će posebno biti diskutovan).

Pre nego što se detaljnije razmotri struktura alumina-cirkonia gelova date su neke osnove o strukturi i karakteristikama čistih bemitnih i čistih cirkonia gelova. *Suvi alkoksidni alumina gelovi* su obično transparentni ili translucetni i sastoje se od bemita ( $\gamma$ -AlOOH) ili pseudo-bemita (manje kristalisani bemit sa 1.7 H<sub>2</sub>O/Al)<sup>91,118</sup>. Bemit ima ortorombičnu jediničnu ćeliju sa  $a=0.2861\text{nm}$ ,  $b=0.3696\text{nm}$  i  $c=1.2232\text{nm}$ . Atom aluminijuma je okružen sa neuređenim oktaedrom atoma kiseonika, pri čemu su AlO<sub>6</sub> oktaedri povezani u lančasti oblik  $[\text{HO-Al} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{Al-OH}]_n$ <sup>119,120</sup>. Ti lanci su paralelni, pri čemu formiraju slojeve sa OH grupama na spoljanjosti, a slojevi su povezani vodoničnim vezama. Količina kiseline za peptizaciju i tipa prekursora imaju veliki uticaj na kristaličnost bemita (koja može biti više ili manje kristalna, ili nekristalna) i količinu vezane tečne faze u gel strukturi<sup>91,92,93</sup>. Tako su za razliku od uobičajenije kristalne bemitne strukture, Pierre i Uhlmann<sup>93,94</sup> pri peptizaciji sa velikom količinom HNO<sub>3</sub> dobili transparentnu "superamorfnu" gel strukturu, koju su svrstali u polimerni tip alumina gelova. Na pseudo-bemitnu strukturu i njihovu polimernu prirodu su ukazali Saraswati i dr.<sup>120</sup> kod suvih alkoksidnih alumina gelova sa relativno velikim sadržajem vode u strukturi. Mikrostruktura suvih alkoksidnih alumina gelova je, generalno, na veoma finoj skali, sa porama veličine oko 1-8 nm (zavisno od procesnih uslova)<sup>98</sup>. Specifična površina ovih gelova raste od 200 do 600 m<sup>2</sup>/g sa smanjenjem udela vode za hidrolizu sa 100 na 7 mol H<sub>2</sub>O/mol Al(OR)<sub>3</sub><sup>98,120</sup>, dok je poroznost je reda veličine 50-60%<sup>118,120</sup> (transparentnost je očuvana zbog neuobičajene morfologije pora).

*Suvi cirkonia gelovi* su nekristalni pri dosta širokom rangu procesnih uslova<sup>101</sup>.



Nasuprot tome Yoldas<sup>99,121</sup> tvrdi da gelovi imaju kubnu kristalnu rešetku, a Mazdiyasi i dr.<sup>122,123</sup> da su nekristalni prema difrakciji X-zraka, ali da su u suštini kubni što su potvrdili elektronskom difrakcijom. Mikrostruktura cirkonia gelova veoma zavisi od procesnih uslova: vrsta alkoksidnog liganda, molskog odnos voda/alkoksid, molskog odnos kiselina/alkoksid, vrste rastvarača i temperature<sup>101,121</sup>. Tako se na primer: pri hidrolizi cirkonijum-alkoksid sa većim ligandom dobija grublja struktura (tj.  $Zr(OC_2H_5)_4$  daje žućkaste transparentne gelove sa finom i slabo izraženom strukturom, dok je pri istim uslovima mikrostruktura gela dobijenog od  $Zr(OC_4H_9)_4$  veoma gruba)<sup>121</sup>; sa povećanjem udela kiseline izraženija je monolitna priroda gela a i transparentnost se povećava<sup>101,102</sup>; dok je uticaj udela voda na strukturu produkata hidrolize i kondenzacije već ranije istaknut. Po Pierre-u i Uhlmann-u<sup>101</sup> osnovne strukturne razlike kod cirkonia gelova ne potiču od hemijskih kompleksa od kojih su izgradjeni, već od različitih mehanizama agregacije i geliranja kod kojih elektrolit i/ili rastvarač igraju glavnu ulogu.

Pri procesiranju alumina-cirkonia kompozita sol-gel metodom, kao što je već rečeno, pripremljeni kompozitni solovi se prevode ili direktno u kompozitne monolitne gelove<sup>78-80</sup> ili u kompozitne prahove<sup>76,77</sup> koji su potom u većini slučajeva kompaktirani presovanjem (uz prethodnu kalcinaciju). Posle sušenja **alumina-cirkonia kompozitni gelovi** su bili ili nekristalni prema difrakciji X-zraka<sup>79,109,117,124</sup>, ili su pokazivali slabu kristaličnost prvenstveno usled prisustva matričnog bemita ili pseudo-bemita, bez evidencije o prisustvu cirkonia faza<sup>78,80,109</sup> što je zavisilo od izbora prekursora i puta procesiranja. Mikrostruktura kompozitnih gelova je bila na veoma finoj skali, sa veličinom primarnih čestica oko 3 nm i nanometarskim porama<sup>74,79</sup>. Analogno kao i u slučaju čistih alumina odnosno cirkonia gelova uslovi procesiranja i starenja imaju veliki uticaj na strukturu gel. Tako su recimo Pugar i dr.<sup>109,110</sup> pokazali da se pri veoma sporoj hidrolizi (sa vlagom iz vazduha) mešanog Al/Zr-alkoksidnog rastvora formira nekristalni gel sa jednom oksi-alkoksi polimernom mrežom, dok starenje istog u višku vode na 60 °C prouzrokuje stvaranje pseudo-bemita<sup>109,110</sup>. Debsikdar<sup>71</sup> je formiranje različitih kompozitnih gel struktura pripisao različitim uslovima hidrolize i kondenzacije alumina i cirkonia prekursora.

Glavni nedostatak sol-gel procesiranja monolitnih alumina-cirkonia kompozitnih gelova, ujedno i celokupnog sol-gel procesiranja monolita, je veliko skupljanje pri sušenju koje dovodi do prskanje gelova<sup>78,80</sup>. Problem prskanje je široko razmatran kod silike<sup>125-127</sup> i čiste alumine<sup>128</sup>, dok je kod procesiranja alumina-cirkonia kompozita samo ukazano na njegovo postojanje. Postoji nekoliko teorija koje su pokušale da objasne razlog nastanka pukotina. Tako se pojava pukotina u blizini

kritične tačke sušenja (momenat kada gel mreža postane dovoljno jaka da se suprotstavi daljem skupljanju) povezuje sa postojanjem neujednačenosti u brzini skupljanja slojeva gela bliže površini (gde je vazduh ušao u pore) i slojeva koji su dalje od površine (koji su popunjeni tečnom fazom). Ta neujednačenost može da generiše napone istezanja u površinskim, a napone kompresije u unutrašnjim slojevima gela rezultujući u stvaranju površinskih pukotina<sup>128</sup>. Prskanje se ponekad pripisuje postojanju distribucije veličine pora. Kod većih pora menisk je više spušten prema unutrašnjosti gela i ima manji poluprečnik zakrivljenosti nego kod manjih, ta razlika stvara nejednak kapilarni pritisak i dovodi do loma<sup>126</sup>. Ovaj model ne objašnjava zašto se prskanje sprečava sa sporijim sušenjem. U suštini manje brzine isparavanja stvaraju mnogo neregularniji front sušenja na skali veličine pore, tako da bi po toj teoriji tada lom bio verovatniji. Uz to kod tog modela problem je i to što se pukotina svodi praktično na veličinu pora, što je u suštini suviše mala veličina za kritičnu veličinu pukotine. Verovatnije je da se tako stvorene male pukotine međusobno povezuju kako napreduje kretanje fronta sušenja sve dok se kritična veličina pukotine ne stvori. Veličina pukotine koja se pri sušenju stvori je ekvivalentna širini fronta sušenja, tako da po ovoj teoriji ako je širina fronta sušenja manja od veličine kritične pukotine do loma neće doći<sup>81</sup>. Pošto je širina fronta direktno proporcionalna brzini sušenja jasno je zato je sporo sušenje efikasno. Ovom treba dodati tvrdnju Dwivedi-a<sup>128</sup> da za određenu brzinu gubitka vode pri sušenju postoji maksimalna debljina gela za koju ne dolazi do prskanja, dok se za veće debljine prskanje pojavljuje (ta debljina iznosi 40-80  $\mu\text{m}$  za alkoksidne alumina gelove). Veliko skupljanje pri sušenju i kao posledica prskanje monolitnih alumina-cirkonia gelova rešavano je: 1. uglavnom tako što je izbegavano procesiranje kompozitnog gel monolita, a izabirano je presovanje sintetizovanog kompozitnog gel prah<sup>76,77,109,129</sup>; i 2. uvođenjem nekih modifikacija u procesiranju monolita sol-gel metodom. Modifikacije su uglavnom razvijane za procesiranje čistih monolitnih alumina gelova, a sastoje se od izbora novih prekursora, za koje se sada može reći da imaju za cilj povećanje koncentraciju čvrte faze u tački geliranja, a samim tim i smanjenje skupljanja pri sušenju. Tako su korišćeni specijalno procesirani bemitni prahovi ili već gotovi bemitni solovi (Captal SB, Vista<sup>78,130-133</sup>; Advanced Ceramics, Condea<sup>60,134</sup> i dr.), a čak i fine  $\alpha$ -alumina čestice kao delimična ili potpuna zamena bemita<sup>135,136</sup>.



### 2.4.1.3 Strukturne promene u toku zagrevanja kompozitnih alumina-cirkonia gelova

Mikrostrukturne promene do kojih dolazi u toku zagrevanja alumina-cirkonia kompozitnih gelova su vezane za promene koje se dešavaju i sa alumina matricu i sa cirkonia česticama, usled čega će biti odvojeno razmatrane.

Promene *alumina matrice* koje se dešavaju pri zagrevanju čistih bemitnih gelova se sastoje od dehidracije i preuređenja bemita, koje preko serije prelaznih alumina vodi do stvaranja finalne  $\alpha$ -alumine<sup>119</sup>:



Dehidracija bemita i stvaranje  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  teče uz internu kondenzaciju protona i hidroksilne grupe između slojeva, pri čemu dolazi do kolabiranja strukture i preuređenja kiseonikovih atoma u gusto kubno pakovanje<sup>118-120</sup>. Transformacija je topotaktična, javlja se na  $< 450$  °C i praćena je promenom koordinacionog broja aluminijuma. Veliki udeo aluminijum u  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ima tetraedarsku koordinaciju, pri čemu udeo tetraedarski i oktaedarski koordiniranih Al zavisi od procesiranja<sup>79,119,120</sup>. Wilson i dr<sup>137</sup> su definisali  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  kao tetragonalnu strukturu sa  $a=0.796$  nm i  $c=0.781$  nm u kojoj su pozicije vakansi u defektnoj spinelnoj strukturi nasledene iz strukture bemita. Sa povećanjem temperature stepen distorzije tetragonalne strukture se smanjuje. Tvrdi se<sup>120</sup> da je mala količina vode neophodna za stabilisanje  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  strukture, pri čemu voda uvodi protone u oktaedarske vakanse spinela stvarajući hidratizani aluminijum spinel oblika  $\text{HAl}_5\text{O}_8$  ili  $\text{Al}_8(\text{Al}_{12}\text{H}_4)\text{O}_{32}$  sa Al-izvan zgrade u tetraedarskim i Al-unutar zgrade u oktaedarskim mestima. Mikrostruktura  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  je ekstremno fina sa kristalicima veličine  $\approx 5$  nm, sa velikom specifičnom površinom i nanometarskim porama<sup>79,120</sup>.

Na oko 800 °C topotaktički se  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  transformiše u  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  uz ogrublјivanje mikrostrukture i promene srednje veličine (sa 4 nm na 6.5 nm) i morfologije pora<sup>79,138</sup>. Dok na oko 1000 °C nastaje  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , koju je teško razlikovati od  $\delta$ -faze, jer obično istovremeno postoje. Low i dr.<sup>79</sup> su istakli da ako su u alumini oktaedarska mesta popunjena sa jonima natrijuma sprečava se uređenje  $\gamma$ - u  $\delta$ -aluminu, što rezultira u stabilizaciji  $\theta$ -alumine; dok prisustvo jona magnezijuma, nikla ili litijuma na tetraedarskim mestima teži da favorizuje formiranje  $\delta$ -alumine. Struktura rešetke  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  se razlikuje od  $\gamma$ -faze samo u broju aluminijumovih jona koji okupiraju tetraedarske i oktaedarske šupljine u jeduom aproksimativno gustom pakovanju kiseoničnih jona<sup>137</sup>. Struktura  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  je veoma fina sa česticama veličine od oko 20 nm i veoma finom poroznošću<sup>139</sup>. Sa povećanjem temperature specifična površina se snižava i povećava se srednja veličina pora, jer najmanje pore nestaju<sup>123,137,138</sup>.

Finalna transformacija  $\theta$ - u  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  se javlja sa mehanizmom nukleacije i rasta na  $< 1200$  °C (po nekim autorima na  $1000$  °C čak i niže<sup>109,139</sup>) uz znatno ogrubljanje mikrostrukture.  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ima korundni tip strukture gde aluminijumovi katjoni popunjavaju dve-trećine oktaedarskih mesta u heksagonalnoj rešetci kiseonika<sup>119,137</sup>. Ta rekonstruktivna transformacija, koja uključuje oko 20% zapreminskog skupljanja rezultira u stvaranju karakteristične "vermikularne" strukture. Razvijena "zrna" ili kolonije se sastoje od relativno velikih pornih kanala, koji odvajaju kristaliće veličine 50-100 nm. Alumina kristalići su singl kristali i imaju istu kristalografsku orijentaciju kao i ostali kristalići u koloniji, što je dovelo do zaključka da su nukleisali iz istog nukleacionog centra<sup>139-141</sup>. Kod čiste alumine kolonije su prečnika 2-10  $\mu\text{m}$ <sup>141,142</sup>, dok kod alumina-cirkonia kompozita one mogu biti i veće u zavisnosti od količine dodane cirkonie<sup>80</sup>. Da bi se kompletno eliminisala intrakolonijalna poroznost zahteva se sinterovanje na  $> 1600$  °C. Messing i dr.<sup>78,131-134,142-146</sup> su predložili veoma efikasan način za eliminisanje takvog mikrostrukturnog razvoja dodatkom odgovarajućih "seed" čestica ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>132-134,143</sup>,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>131,132</sup>,  $\delta$ - $\text{AlOOH}$ <sup>145</sup>,  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>146</sup>) u cilju kontrolisanja transformacionog procesa. Kada se bemitnim gelovima doda dovoljan broj  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  "seed" čestica, veličina kristalića i cele kolonije se mogu smanjiti tako da se ti gelovi mogu sinterovati do potpune gustine na znatno nižim temperaturama.  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  "seed" čestice omogućavaju kontrolisanu nukleaciju novo razvijajuće  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  faze sa njenim epitaksijalnim rastom na površini originalne "seed" čestice<sup>133,144</sup>. Epitaksija rezultira u sniženju neto energije za transformaciju, što dovodi do sniženja temperature transformacije. Efikasnost primene "seeding-a" zahteva da brojna gustina "seed" čestica bude veća od sopstvene nukleacione gustine prekursornog sistema na temperaturi transformacije, što dovodi do nastanka transformacionog produkta manje veličine zrna. Utvrđeno je da ta količina kod bemitnih gelova treba da je veća od  $10^{13}$  "seed" čestica po  $\text{cm}^3$ <sup>133,144</sup>. Pored vrste alumina matrice<sup>134</sup> i tipa "seed" čestica i veličina "seed" čestica utiče na transformaciono ponašanje i mikrostrukturni razvoj. Tako je veličina zrna je obrnuto proporcionalna kubnom korenu veličine "seed" čestica, usled čega one mora da su  $< 0.3$   $\mu\text{m}$ , uz preporučljivu veličinu oko 0.1  $\mu\text{m}$  ili manju<sup>144</sup>. Primenom "seeding-a" se mnogo uniformnija i znatno finija mikrostruktura postiže, što rezultira u nižoj temperaturi sinterovanja i mnogo kontrolisanim rastu zrna.

Zagrevanjem *cirkonia gelova* (ne stabilisanih) prvo kristališe tetragonalna faza na 400-500 °C<sup>101,105,147</sup>. Međutim nasuprot tome Yoldas<sup>99</sup> tvrdi da se prvo javlja kubna faza, što se može pripisati razlikama u procesiranju. Daljim zagrevanjem već na oko 700 °C dolazi do pojave monoklinične cirkonia faze<sup>105,147</sup>.

Literaturni podaci vezani za proučavanje strukturnih promena pri *zagrevanju alumina-cirkoniakompozitnih gelova* su često kontradiktorni, što se verovatno može pripisati različitim putevima procesiranja. Zagrevanjem kompozitnih gelova na temperaturama do 500 °C se izdvaja znatna količina vode i sagorevaju organske komponente, dok sa daljim povećanjem temperature dolazi do znatnog smanjenja specifične površine i ogrubljenja struktura<sup>71,77</sup>. Debsikdar<sup>81</sup> je pokazao da se pri zagrevanju na oko 400 °C bemit transformiše u  $\gamma$ -aluminu (koja ima kristaliće veličine 6-8 nm); dok se na 1000 °C pojavljuje  $\theta$ -alumina i tetragonalna cirkonia. Pugar i dr.<sup>109,110</sup> su pokazali da su fazne transformacije pri zagrevanju kompozitnih gelova veoma osetljive na uslove procesiranja tih gelova. Tako gelovi dobijeni sporom hidrolizom (sa vlagom iz vazduha) mešanog Al/Zr-alkoksidnog rastvora teško kristališu i praktično skoro do 900 °C ostaju nekristalni, kada se pojavljuje  $\gamma$ -alumina, iako se u čistom alumina gelu ona pojavila na 600 °C, a  $\alpha$ -alumina već na 850 °C. Međutim gelovi starenjeni u višku vode na 60 °C se iz pseudo-bemita na 600 °C transformiraju u  $\gamma$ -aluminu, ali tek 1054 °C u  $\alpha$ -aluminu. Pored toga i tetragonalna cirkonia se pojavljuje na oko 100 °C nižoj temperaturi kod gelova starenjenih u vodi. Za razliku od Debsikdar-a<sup>71</sup> koji tvrdi da se tetragonalna cirkonia stvara pre transformacije  $\gamma$ - u  $\theta$ -aluminu, Pugar i dr.<sup>109,110</sup> tvrde da se tetragonalna cirkonia pojavljuje za vreme transformacije  $\gamma$  u  $\theta$ -aluminu. Upoređujući transformaciono ponašanje čistih alumina i alumina-cirkonia gelova pri zagrevanju Low i dr.<sup>79</sup> su pokazali da se  $\alpha$ -alumina javlja tek na 1300 °C, a da dodatak cirkonie snižava temperaturu njenog nastanka. Yoshimatsu i dr.<sup>117,124</sup> tvrde da kompozitni gel procesiran iz Al/Zr organometalnog prekursora ostaje nekristalan sve do 900 °C, i da se prvo tetragonalna faza cirkonie pojavljuje na 1000 °C, dok se alumina prvi put sreće tek na 1200 °C kao  $\alpha$ -alumina.

#### 2.4.1.4 Sinterovanje alumina-cirkonia kompozita

Sinterovanje je finalna faza u transformaciji alumina-cirkonia kompozitnog gela u keramički monolit, pri kojoj se javljaju promene oblika i veličine pora, kao i promene oblika i veličine alumina zrna i cirkonia čestica<sup>81</sup>. To je izrazito kompleksna, a verovatno i najvažnija faza u procesiranju kompozita, zbog postojanja dve odvojene komponente (alumina i cirkonia) koje treba da sinteruju zajedno. Generalno sinterovanje alumina-cirkonia kompozita je široko proučavano<sup>78,148-155</sup>, međutim relativno malo rezultata se odnosi na sinterovanje kompozita procesiranih sol-gel

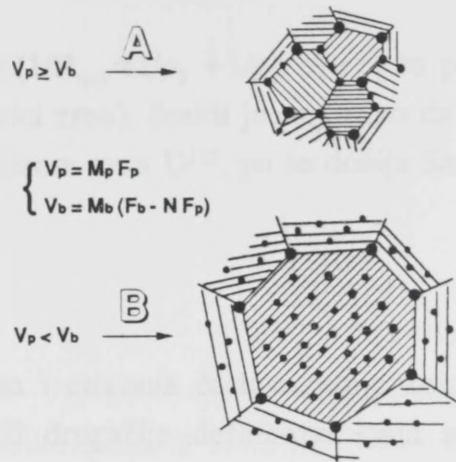


metodom<sup>78,129,153</sup>.

Osnovni problem kod sinterovanja alumina-cirkonia kompozita je taj što dodatak već i male količine cirkonia čestica smanjuje densifikaciju kompozita u odnosu na čistu alumina matricu<sup>148,149</sup>, pa je za potpunu densifikaciju obično potrebna primena toplog presovanja ili dodavanje komponenata koje potpomažu sinterovanje. Uopšteno je pokazano<sup>156,157</sup> da je smanjenje densifikacije čestičnog kompozita u odnosu na čistu matricu direktno povezano sa zapreminskim udelom čestica sekundarne faze, a da je hidrostatički napon tzv. "back stress" taj koji se suprotstavlja sinterovanju. "Back stress" se razvija u matrici, a rezultat je skupljanja matrice oko čestice, koja je nekompresibilna. Takođe je potvrđeno<sup>158</sup> da za dati zapreminski udeo čestica sekundarne faze densifikacija opada kako se smanjuje veličina čestica, usled čega je hidrostatički "back stress" model dopunjen, tako da matrično skupljanje kompozita ne zavisi samo od zapreminskog udela čestica sekundarne faze već i od njihove veličine. Dodatak male količine MgO, kao i u slučaju čiste alumine<sup>159</sup>, povećava brzinu densifikaciju i utiče na mikrostrukturni razvoj kompozita (sprečavajući abnormalan rast alumina zrna)<sup>11,160</sup>, međutim njegoa uloga još uvek nije potpuno jasna. Razlog je što se pri dodatku MgO mogu očekivati dva efekta: 1. kombinovan efekt magnezijum-oksida i cirkonie na densifikaciju, i 2. mogućnost stabilizacije cirkonia čestica sa magnezijum-oksidom. Pri densifikaciji sol-gel procesiranih alumina-cirkonia kompozita se javljaju i dodatni problemi<sup>78,80,155</sup>, koji se prvenstveno odnose na stvaranje već pomenute karakteristične "vermikularne" strukture posle transformacije  $\theta \rightarrow \alpha$ -aluminu. Tvrdi se<sup>78</sup> da takva struktura ni primenom toplog presovanja na  $>1600$  °C nemože potpuno densifikovati. Deluje da se rešenje tog problema može postići primenom modifikacije sol-gel metode nazane "seeding"<sup>66,73</sup>. Messing i dr.<sup>73</sup> su prvi objavili da dodatak  $\alpha$ -alumina "seed" čestica u mešani bemitni i cirkonia sol omogućava dostizanje 98% gustine normalnim sinterovanjem već na 1400 °C u toku 100 minuta. Postignuta veoma niska temperatura sinterovanja je posledica veoma malih  $\alpha$ -alumina zrna nastalih posle kontrolisane transformacije  $\theta \rightarrow \alpha$ -aluminu, homogenog mešanja i uniformne strukture postignute sol-gel procesiranjem.

Pored svoje negativne uloge vezane za smanjivanje densifikacije alumina matrice potvrđeno je<sup>11,151</sup> da cirkonia čestice povećavaju energiju potrebnu za pomeranje granice alumina zrna, a samim tim mogu i da spreče njihov rast. Da li će čestice cirkonie da sprečiti rast matričnih zrna ili ne zavisi od brzine kretanja čestica  $V_p$  i brzine kretanja granice  $V_b$ <sup>150</sup>. Tako za slučaj da je  $V_p \geq V_b$  čestica će ostati na granici zrna pokazujući "pinning" efekat i spreći će rast zrna, a samim tim će

Slika 24. Šematski prikaz interakcije cirkonia čestica i granice zrna.



omogućiti postizanje sitnozrne mikrostrukture sa intergranularnim cirkonia česticama (slika 24a). Na drugoj strani za  $V_p < V_b$  gubi se "pinning" efekat i dobija se mikrostruktura sa velikim zrnima i intragranularnim cirkonia česticama (slika 24b). Posto su brzine  $V_p$  i  $V_b$  proporcionalne pokretljivosti čestice  $M_p$  i  $M_b$ , kontrola rasta zrna se može vršiti sa kontrolom relativne pokretljivosti  $M_p/M_b$ <sup>150</sup>. Jedan od načina kontrole relativne pokretljivosti  $M_p/M_b$  je menjanje veličine čestica  $r$ , jer  $M_p \sim r^n$ , gde je  $n=3$  ili  $4$  zavisno od toga da li je dominantna zapreminska difuzija ili difuzija po granici zrna<sup>151</sup>. Zbog veoma malih čestica u sol-ge! procesiranja kompozita obezbeđena je velika pokretljivost cirkonia čestica, a time i lakše postizanje strukture sa slike 24a. Drugi način je kontrola relativne pokretljivosti dopiranjem, čime se uvode defekti rešetke ili menjaju karakteristike granice zrna, što utiče na proces difuzije a i na  $M_p$  i  $M_b$ . To je uobičajena praksa pri sinterovanju materijala gde je druga faza poroznost (dopiranje čiste alumine sa  $MgO$ <sup>159</sup>). Utvrđeno je<sup>150</sup> da dopiranje alumina-cirkonia kompozita sa  $Ce^{3+}$  kao i sa  $La^{3+}$  i  $Y^{3+}$  dovodi do abnormalnog rasta alumina zrna dok  $Ce^{3+}$  to sprečava.

Mehanizam sprečavanja rasta alumina zrna sa cirkonia česticama je sličan onom koji se postiže sa porama uz jedinu razliku što pore pri sinterovanju nestaju<sup>151,152</sup>. Jedna od teorija koja razmatra kontrolu rasta alumina zrna je generalno bazirana na Zener-ovom originalnom konceptu<sup>151,152</sup>, po kojem čestice na granici zrna snižavaju slobodnu energiju sistema čestica/granica. Zener je pokazao da je maksimalna sila koja zadržava kretanje granice zrna usled prisustva sferičnih čestica druge faze poluprečnika  $r$  jednaka  $\pi r \sigma$ , gde je  $\sigma$ -međufazna energija<sup>152</sup>. Izjednačavanjem neto zadržavajuće sile sa vučnom silom za pokretanje granice zrna, može se dobiti da je:



$$\frac{R_{net}}{r} = \frac{4}{3 \cdot f}$$

35

gde je  $R_{net}$ -neto poluprečnik zakrivljenosti ( $1/R_{net} = 1/\rho_1 + 1/\rho_2$ ;  $\rho_1$  i  $\rho_2$  su poluprečnici zakrivljenosti dva zrna u kontaktu na granici zrna). Smith je sugerisao da se u prvoj aproksimaciji  $R_{net}$  može izjednačiti sa veličinom zrna  $D^{152}$ , pa se dobija Smith-Zener-ov izraz:

$$\frac{D}{r} = \frac{4}{3 \cdot f}$$

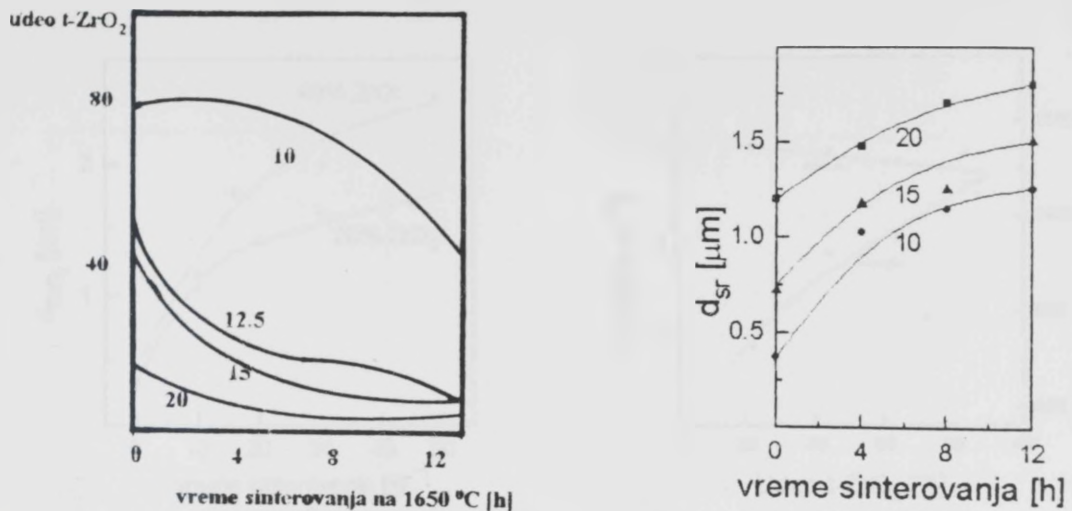
36

a ukazuje da odnos veličine alumina zrna i cirkonia čestica ostaje konstantan pri određenom udelu cirkonia čestica  $V_f$ , ili drugačije definisano kada su inkluzije normalno distribuirane "Zener-ova granica" za normalan rast je  $D_{max} = 4r/3V_f$ .

Da bi se efikasnost cirkonia čestica u pogledu kontrole rasta alumina zrna postigla postoje određeni zahtevi. Pored zahtevanih veoma finih cirkonia čestica, njihova distribucija mora da bude uniformana (pri čemu sastavi tri i četiri alumina zrna treba da budu popunjeni sa cirkonia česticama) pre nego što se dostigne gustina veća od 90% gde se rapidan rast zrna javlja<sup>151</sup>, i udeo cirkonia faze mora biti veći od 5 zap<sup>11, 151-153</sup>. Manji udeli i neuniformna distribucija mogu da dovedu do abnormalnog rasta alumina zrna. Abnormalna zrna se razvijaju iz male grupe alumina zrna koja ne sadrži dovoljan broj cirkonia čestica za efikasno sprečavanje rasta. Pri uslovima sinterovanja kada ta grupa počne da raste, ona prosto gutaju susedna zrna i čestice, usled čega se stvara struktura sa slike 24b.

## 2.5 ŽILAVOST ALUMINA-CIRKONIA KOMPOZITA

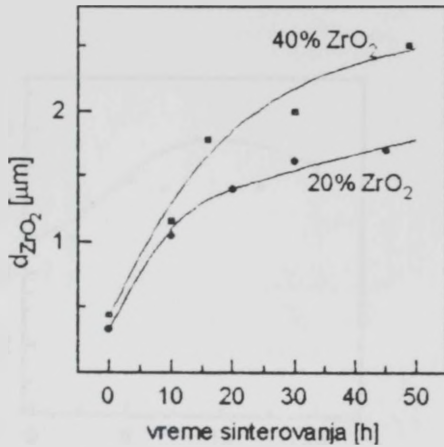
Claussen<sup>10</sup> je prvi 1976 godine objavio izmerene vrednosti žilavost na sobnoj temperaturi za aluminu sa različitim udelom dispergovanih nestabilisanih cirkonia čestica. Zbog cirkonia čestica (veličine 2 do 6  $\mu\text{m}$ ) znatno većih od kritične veličine za  $t \rightarrow m$  transformaciju povećanje žilavosti (koje je maksimalno iznosilo  $\Delta K_I/K_0$  oko 0.75) je pripisano mikropukotinskom mehanizmu. Posle toga mnoštvo radova usmerenih prema toj problematici se pojavilo, međutim veoma mali broj se odnosio



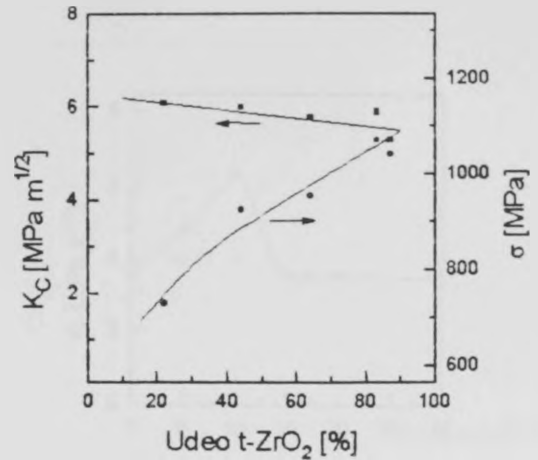
Slika 25. a) zavisnost udela tetragonalne cirkonije od vremena sinterovanja na 1650 °C, i udela cirkonije u kompozitu (10, 12.5, 15 i 20 zap%); b) zavisnost srednje veličine cirkonia čestica od vremena udela cirkonije (10, 15 i 20 zap%) u kompozitu i vremena sinterovanja.

na soi-gel procesirane kompozite<sup>76,111,129</sup>. Takođe zbog istovremenog prisustva i monoklinalne i tetragonalne faze u kompozitima, teško je bilo razdvojiti doprinos transformacionog od mikropukotinskog povećanja žilavosti i povezati mikrostrukturne parametre sa doprinosom specifičnog mehanizma. Literaturni pregled eksperimentalnih rezultata vezanih za žilavost alumina-cirkonia kompozita će biti usmeren samo ka vezi između mikrostrukturnih karakteristika kompozita i transformacionog doprinosa povećanju žilavosti postignutog na sobnoj temperaturi.

Mehanizam transformacionog povećanja žilavosti, kao što je već rečeno, deluje samo u slučaju da u kompozitu postoje tetragonalne cirkonia čestice. U alumina matrici tetragonalnu simetriju na sobnoj temperaturi imaju nestabilisane cirkonia čestice manje od kritične veličine, koja iznosi 0.4-0.8 μm zavisno od udela, oblika i lokacije cirkonia čestica<sup>8,46,47</sup>. Green<sup>46</sup> je pratio uticaj vremena sinterovanja na 1650 °C na veličinu nestabilisanih intergranularnih cirkonia čestica, odnosno njihovu stabilnost. Sa povećanjem vremena sinterovanja i udela cirkonije povećava se srednja veličina cirkonia čestica (slika 25b), ali istovremeno i udeo monoklinalne faze (slika 25a). Stabilisanjem cirkonije sa dodatkom CeO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO ili MgO znatno veće intergranularne tetragonalne čestice se mogu dobiti na sobnoj temperaturi. Tako su recimo Bleier i dr.<sup>13</sup> sinterovaujem na istoj temperaturi (1650 °C) dodatkom 12 mol% CeO<sub>2</sub> dobio sličnu zavisnost veličine cirkonia čestica od vremena sinterovanja (slika 26) kao i Green<sup>51</sup>, ali uz kompletno zadržavanje tetragonalne faze na sobnoj temperaturi čak i pri 40 zap% ZrO<sub>2</sub>.



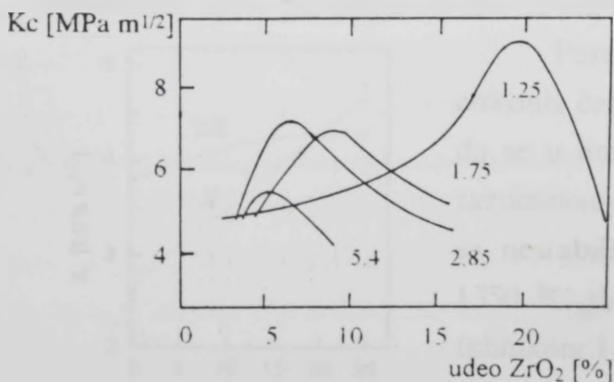
Slika 26. Zavisnost srednje veličine cirkonia čestica od vremena sinterovanja na 1650 °C.



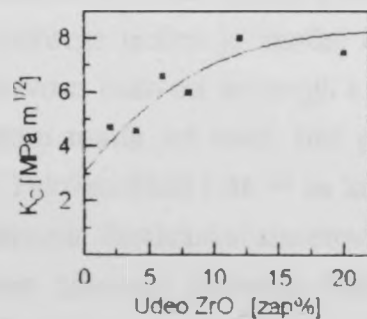
Slika 27. Zavisnost žilavosti od udela t-ZrO<sub>2</sub>, kod kompozita sa 15 zap% cirkonie<sup>47</sup>.

U slučaju dispergovanja nestabilisanih cirkonia čestica u alumina matrici, uobičajeno je istovremeno postojanje i monoklinične i tetragonalna faze tako da je istovremeno delovao i transformacioni i mikropukotinski mehanizam povećanja žilavosti. Pokušaj povezivanja udela tetragonalne faze, koji je menjan sa veličinom cirkonia čestica u kompozitu, sa veličinom žilavosti su dali Ruhle i dr.<sup>47</sup> za alumina-cirkonia kompozite sa 15 zap% nestabilisane cirkonie (slika 27). Žilavost je blago opadala kako je rastao udeo tetragonalne faze, odnosno kako je transformacioni doprinos povećanju žilavosti postajao značajniji. Srednja veličina cirkonia čestica kod kompozita sa 86 zap% tetragonalne faze iznosila je 0.4 μm a odgovarajuća izmerena žilavost oko 5.2 MPa m<sup>1/2</sup>.

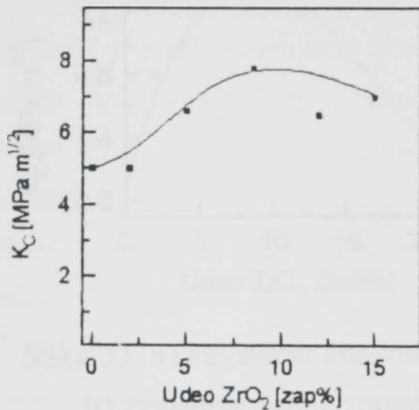
Znatan istraživački rad je uloženo na razmatranje zavisnosti žilavosti od udela cirkonia čestica u kompozitu. Tako su Claussen i dr.<sup>58</sup> merili žilavost prema lomu



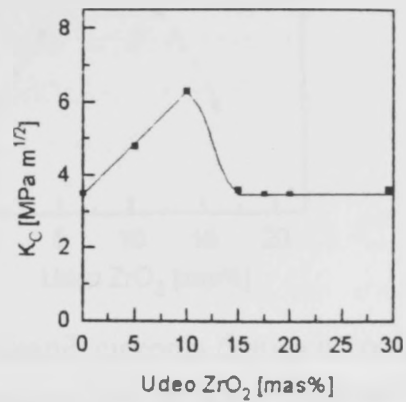
Slika 28. Zavisnost žilavosti od udela cirkonie u kompozitu<sup>58</sup>.



Slika 29. Zavisnost žilavosti od udela ZrO<sub>2</sub> u kompozitu<sup>70</sup>.

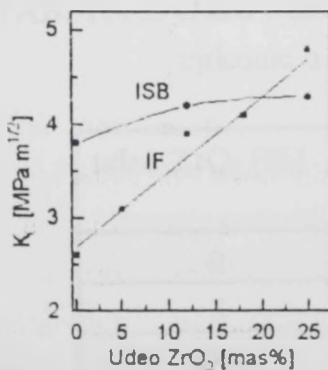


Slika 30. Zavisnost žilavosti od udela ZrO<sub>2</sub> u kompozitu<sup>129</sup>.



Slika 31. Zavisnost žilavosti od udela cirkonie u kompozitu<sup>161</sup>.

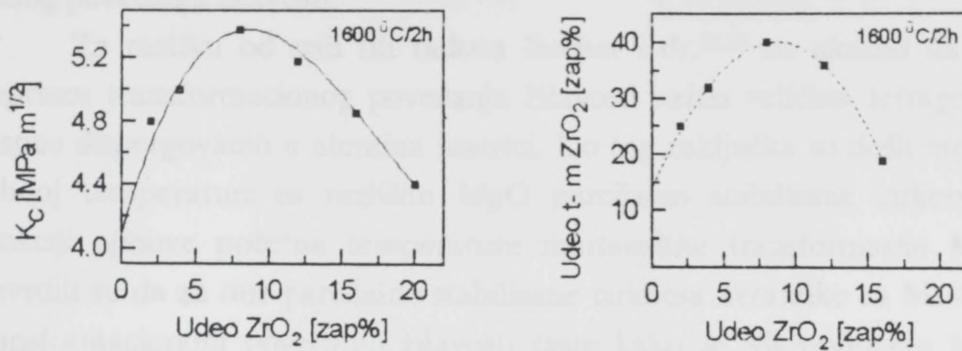
kompozita sa različitim udelom nestabilisanih cirkonia čestica znatno većih od kritične veličine (slika 28). Povećanje žilavosti se pripisuje mikropukotinskom mehanizmu zbog monokliničnih cirkonia čestica. Wang i Stevens<sup>70</sup> su za kompozite sinterovane na 1650 °C dali vrednosti žilavosti prema lomu u funkciji udela nestabilisanih intergranularnih cirkonia čestica sa veličinom oko kritične (slika 29). Uočava se povećanje žilavosti do udela od oko 12 zap% ZrO<sub>2</sub>, ali pošto su i tetragonalna i monoklinična faza prisutne nije moguće razdvojiti transformacioni od mikropukotinskog doprinosa povećanju žilavosti. Yoshimatsu i dr.<sup>129</sup> su za sol-gel procesiran kompozit sa još manjim nestabilisanim cirkonia česticama sinterovanim na 1600 °C dobili da zavisnost žilavosti prema lomu od udela cirkonie (slika 30) ima maksimum pri udelu ZrO<sub>2</sub> od oko 10 zap%. Taj maksimum se poklopio sa početkom transformisanja tetragonalne u monokliničnu fazu kao i u radu Tomaszewskog<sup>161</sup>, koji je taj maksimum uočio pri udelu od oko 10 tež% nestabilisanih cirkonia čestica (slika 31).



Slika 32. Zavisnost žilavosti od udela ZrO<sub>2</sub><sup>162</sup>.

Pored udela cirkonie uočen je značaj i veličine cirkonia čestica na žilavost, tako da su mogli i ti podaci da se u literaturi sretnu mada još uvek bez potpunog razumevanja sustine. Tako su Hori i dr.<sup>162</sup> za kompozite sa nestabilisanim cirkonia česticama sinterovanim na 1550 °C dali zavisnost žilavosti (merenu "indentation" tehnikom i IBS tehnikom-primenom testa na savijanje) od udela cirkonia čestica (slika 32). Kao što se vidi žilavost raste sa povećanjem udela cirkonia čestica. Međutim i veličina cirkonia čestica takođe raste od 0.2 μm (za





Slika 33. a) zavisnost žilavosti od udela nestabilisanih cirkonia čestica u kompozitu  
b) zavisnost udela transformabilne tetragonalne faze od udela cirkonie<sup>164</sup>.

5 mas% ZrO<sub>2</sub>) do 0.6 μm (za 25 mas% ZrO<sub>2</sub>), a da se monoklinična faza pojavljuje pri udelima iznad 15 mas% ZrO<sub>2</sub>. Arabori i dr.<sup>163</sup> su razmatrali uticaj Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na mehaničke osobine kompozita sa 10 zap% ZrO<sub>2</sub> (nestabilisane) toplo presovanih na 1500 °C. Alumina-cirkonia kompozit bez Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je imao tetragonalne čestice srednje veličine od oko 0.5 μm i žilavost od oko 4.5 MPam<sup>1/2</sup>. Sa dodatkom Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> povećavao se udeo monoklinične faze ali i žilavost zbog mikropukotinskog doprinosa. Lin i dr.<sup>164</sup> su dali zavisnost žilavost od udela nestabilisane cirkonie u kompozitu sinterovanom na 1600 °C u toku 2 časa (slika 33a). Maksimalno povećanje žilavosti koje odgovara udelu od 8 zap% ZrO<sub>2</sub> (i srednjoj veličini intergranularnih cirkonia čestica od 0.3-0.5 μm) pripisano je transformacionom mehanizmu zbog odsustva mikropukotina, a posledica je maksimalnog udela transformabilne tetragonalne faze u kompozitu (slika 33b). Bach i dr.<sup>76</sup> su za sol-gel dobijen alumina-cirkonia kompozit sa nestabilisanim cirkonia česticama koji je toplo presovan na 1500 °C odredili veličine cirkonia čestica i žilavost u funkciji udela cirkonie u kompozitu (tabela 2), pri čemu nisu jasno definisali

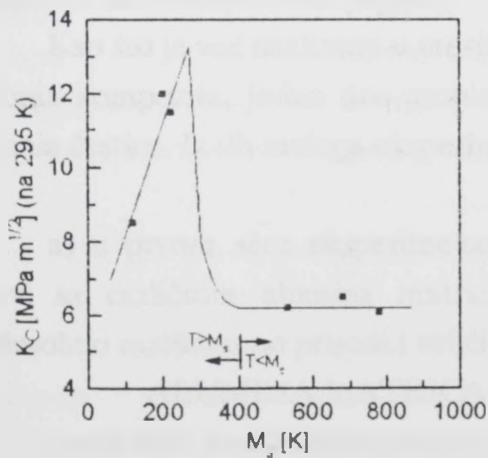
TABELA 2. Udeo t-cirkonie, veličine cirkonia čestica i žilavost u funkciji udela cirkonie u kompozitu<sup>76</sup>.

udeo ZrO <sub>2</sub> [%]	udeo t-ZrO <sub>2</sub> [%]	veličina ZrO <sub>2</sub> čestica [μm]	K <sub>c</sub> [MPa m <sup>1/2</sup> ]
0	-	-	3.6
5	100	0.19	-
10	100	0.29	4.5
15	80	0.45	5.3
20	31	0.56	5.4

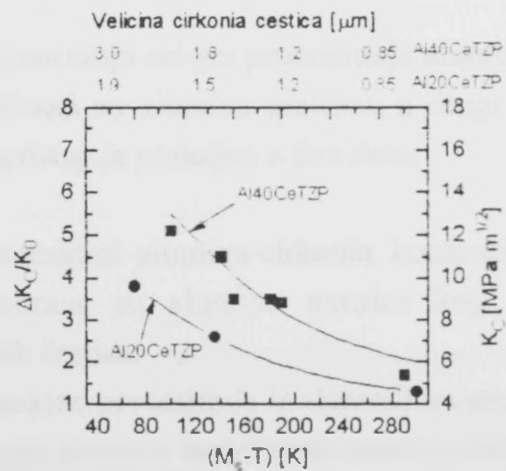


razlog povećanja žilavosti.

Za razliku od svih tih radova Becher i dr.<sup>12,13</sup> su ukazali da je suštinski za doprinos transformacionog povećanja žilavosti važna veličina tetragonalnih cirkonia čestica dispergovanih u alumina matrici. Do tog zaključka su došli mereći žilavost na sobnoj temperaturi za različite MgO parcijalno stabilisane cirkonia keramike u funkciji njihove početne temperature martenzitne transformacije  $M_s$  (slika 34)<sup>10</sup>. Utvrdili su da za one parcijalno stabilisane cirkonia keramike sa  $M_s < 22$  °C doprinos transformacionom povećanju žilavosti raste kako se  $M_s$  približava test temperaturi ( $T = 22$  °C). Nasuprot tome u slučaju da je  $M_s > 22$  °C samo je monoklinična faza prisutna pa transformacioni mehanizam više ne može da doprinosi povećanju žilavosti. Pošto je već ranije bilo poznato da  $M_s$  temperatura cirkonia čestica intergranularno distribuiranih u alumina matrici zavisi od veličine čestica i sadržaja stabilizirajućih agenasa, Becher i dr.<sup>12,13</sup> su pored teorijskog povezivanja transformacionog povećanja žilavosti i  $M_s$  temperature (izraz 33), odnosno veličine cirkonia čestica (izraz 34) tu zavisnost potvrdili i eksperimentalno (slika 35). Sa slike se vidi da povećanje veličine stabilisanih (12 mol%  $CeO_2$ ) cirkonia čestica od  $< 0.4$  do  $1.8$   $\mu m$  dovodi do povećanja žilavosti od 4.8 do 9.7  $MPa m^{1/2}$  kod kompozita sa 20 zap%  $ZrO_2$ ; za kompozit sa 40 zap%  $ZrO_2$  povećanje veličine stabilisanih (12 mol%  $CeO_2$ ) cirkonia čestica od 0.6 do 2.8  $\mu m$  rezultira u povećanju žilavosti od 5.6 do 12.3  $MPa m^{1/2}$ .



Slika 34. Zavisnost žilavosti od početne temperature martenzitne transformacije<sup>10</sup>.



Slika 35. Zavisnost žilavosti od srednje veličine stabilisanih cirkonia čestica sa  $CeO_2$  u kompozitima sa 20 i 40 zap%  $ZrO_2$ .

# 3. EKSPERIMENTALNI DEO

## 3.1 UVOD U EKSPERIMENT

U eksperimentalnom delu ovog rada su primenom različitih varijanti sol-gel metode procesirani alumina-cirkonia kompoziti, a prikazani su rezultati koji se odnose samo na one koji sadrže 20 mas%  $ZrO_2$  na oksidnoj bazi. Važno je istaći da je u vreme kada smo počeli da se bavimo proučavanjem ovog kompozita bilo malo literaturnih podataka vezanih za njegovo procesiranje sol-gel metodom, usled čega smo puteve procesiranja sami razvijali. Iz tih razloga su u eksperimentalnom delu rada i prikazu rezultata ponekad istaknuta postignuta poboljšanja u procesiranju, ali su iz celokupnog višegodišnjeg istraživanja izabrani samo oni rezultati koji ukazuju na postojanje interakcije između cirkonie i alumine i uticaja stepena interakcije na mikrostrukturni razvoj kompozita (što je i pored širokog proučavanja alumina-cirkonia kompozita skoro nepoznata pojava).

Kao što je već istaknuto u teorijskom razmatranju sol-gel procesiranja alumina-cirkonia kompozita, jedan deo problema se odnosi na alumina matricu, a drugi na cirkonia čestice. Iz tih razloga eksperimentalni pristup je podeljen u dva dela:

a) u prvom setu eksperimenata su procesirani alumina-cirkonia kompozitni gelovi sa različitim alumina matricama. Izabrane su alumina matrice koje se međusobno razlikuju po prirodi i veličini polaznih čestica:

ALUMINA MATRICA B - je direktno procesirana iz aluminijum-sec-butoksida. Ima izraženu negustu polimernu prirodu i bemitne kristaliće veličine oko 4 nm, međutim trpi veliko skupljanje i znatno prskanje pri sušenju (poboljšanje u tom pogledu je postignuto korišćenjem matrica A, AC ili C, koje su dobijene polazeći od bemitnog ili  $\alpha$ -alumina praha).

ALUMINA MATRICA A - je dobijena iz bemitnog praha (koji ima alkoksidno poreklo), a ima bemitne kristaliće veličine oko 10 nm, izraženiju čestičnu prirodu i znatno manje skupljanje i prskanje pri sušenju nego alumina

matrica B. U cilju kontrole transformacionog ponašanja pri zagrevanju i povećanja densifikacije alumina matricama A i B su dodane i  $\alpha$ -alumina čestice, koje su imale funkciju "seed-a" (modifikacija sol-gel procesiranja poznata kao "seeding").

ALUMINA MATRICU C - čine komercijalne, guste  $\alpha$ -alumina čestice srednje veličine oko 300 nm, što omogućava postizanje najveće koncentracije čvrste faze i najmanje skupljanje pri sušenju u odnosu na sve ostale korišćene matrice.

ALUMINA MATRICA AC - je procesirana korišćenjem i bemitnog i  $\alpha$ -alumina praha, pri čemu je udeo svake komponente bio 50 mas% na oksidnoj bazi, usled čega poseduje karakteristike i alumina matrice A i alumina matrice C.

b) u drugom setu eksperimenata su procesirani alumina-cirkonia kompozitni gelovi kod kojih su korišćene, po prirodi i veličini, različite cirkonia čestica (i cirkonijumovi joni):

PSZ CIRKONIA ČESTICE (1.1) - su komercijalne, guste, parcijalno stabilisane cirkonia čestice srednje veličine oko 400 nm.

GEL CIRKONIA ČESTICE (3.2, 3.3s, 3.3L) - su neguste cirkonia čestice srednje veličine oko 100-150 nm. Laboratorijski su sintetizovane iz cirkonijum-n-propoksida, izdvojene centrifugiranjem, pri čemu nisu kalcinisane.

SOL CIRKONIA ČESTICE (3.1, 3.4, 3.5) - su cirkonia čestice sintetizovane takođe iz cirkonijum-n-propoksida, koje su korišćene u obliku sola (sa matičnom tečnošću), ali su znatno manje od gel-cirkonia čestica (ispod 20 nm).

CIRKONIJUMI JONI (2.1) - koji su u sistem uneseni preko vodenog rastvora cirkonijum-oksihlorida.

Veoma obiman eksperimentalni rad sa velikim brojem uzoraka je uslovio korišćenje sveobuhvatnog ali i jednoznačnog pristupa kod označavanja uzoraka. Oznake uzoraka se sastoje iz dva dela - brojnog i slovnog dela (koji može da ima i slovo u indeksu) - "□.□-Xx". Slovni deo "Xx" odgovara vrsti alumina matrice, pri čemu je A- matrica dobijena polazeći od bemitnog praha, B- alkoksidna alumina matrica, C- matrica koju čine  $\alpha$ -alumina čestice i AC- matrica dobijena i od bemitnog i od  $\alpha$ -alumina praha. Indeks imaju samo čisto bemitne matrice (A i B), pri čemu indeks "o" odgovara matrici bez, a indeks "c" matrici sa  $\alpha$ -alumina "seed" česticama. Brojni deo oznake "□.□" čine dve cifre i odnose se na vrstu korišćenih cirkonia čestica. Prva cifra

označava izabrani cirkonia prekursor, a značenja su sledeća: 1- parcijalno stabilisane cirkonia čestice, 2- cirkonijum-oksihlorid i 3- cirkonijum-n-propoksid. Druga cifra odgovara izabranom putu procesiranja sa odgovarajućim prekursorom.

Procesirani kompozitni gelovi su starenjeni na temperaturama do 60 °C i sušeni na 120 °C, zatim postepeno zagrevani i finalno sinterovani (na temperaturama 1400-1600 °C). Različitim metodama karakterizacije (merenje gustine, IR spektroskopija, rentgenska difrakcija (XRD), diferencijalna termijska analiza (DTA) i skening elektronska mikroskopija (SEM)) praćen je mikrostrukturni razvoj alumina-cirkonia kompozita, a od mehaničkih osobina merene su tvrdoća i žilavost prema lomu.

## 3.2 PROCESIRANJE KOMPOZITNIH UZORAKA

Iz celokupnog eksperimentalnog rada na alumina-cirkonia kompozitu u ovoj sekciji je dat opis puta procesiranja samo odabranih kompozitnih uzoraka, koji su poslužili za definisanje interakcije između cirkonie i alumine u ovom sistemu i praženje uticaja interakcije na mikrostrukturni razvoj.

Polazni alumina-cirkonia kompozitni solovi, sa 20 mas% ZrO<sub>2</sub> na oksidnoj bazi, su dobijeni mešanjem odvojeno pripremljenih alumina i cirkonia solova ili disperzija.

U prvom setu eksperimenata šest različitih alumina-cirkonia kompozitnih solova (oznaka 3.1-Bo, 3.1-Bc, 3.1-Ao, 3.1-Ac, 3.1-AC i 3.1-C) su dobijeni mešanjem pripremljenog 3.1 cirkonia sola i različitih alumina solova (tabela 3a).

Cirkonia sol oznake 3.1 je dobijen hidrolizom cirkonijum-n-propoksida ( $Zr^n(OC_3H_7)_4 - Zr^nPr$ )\* rastvorenog u apsolutnom etanolu, pri veoma kiselim uslovima (pH < 1) i na sobnoj temperaturi (molski odnos alkoxid, voda, azotna kiselina, etanol je bio 1 : 6 : 1 : 15). Treba istaći da se zaštita Zr<sup>n</sup>Pr od atmosfere vlage pri pažljivom radu obezbeđuje sa mogućnošću stvaranja dva sloja - donjeg težeg i viskoznijeg alkoksidnog i gornjeg "zastitnog" alkoholnog. Dobijeni alkoholni cirkonia sol je veoma stabilan, transparentan, blago žućkaste boje, sa pH < 1 i koncentracijom čvrste faze od oko 9 mas%.

Alumina sol oznake Bo je dobijen hidrolizom aluminijum-sec-butoksida ( $Al^3(OC_4H_9)_3 - Al^3Bu$ )\* sa viškom destilovane vode (100 mola vode po molu alkoksida) u staklenom balonu na temperaturi iznad 70 °C u toku 15 minuta. Dobijeni hidroksid je peptizovan sa HNO<sub>3</sub> (0.2 mol HNO<sub>3</sub>/mol Al<sup>3</sup>Bu) pod refluksom (radi

\* Fluka Chemie AG, Buchs, CH



TABELA 3a. Oznake alumina-cirkonia kompozitnih uzoraka (iz prvog seta eksperimenata) i uslovi procesiranja.

oznaka uzorka	alumina prekursor	matrica "seed"	cirkonia čestice				
			ZrO <sub>2</sub> čestice	sintetisan prah			
				Zr <sup>n</sup> Pr	H <sub>2</sub> O	HNO <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH
3.1-Bo	Al <sup>s</sup> Bu	-	-	1	6	1	15
3.1-Bc	Al <sup>s</sup> Bu	5 mas% α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	1	6	1	15
3.1-Ao	bemitni prah	-	-	1	6	1	15
3.1-Ac	bemitni prah	5 mas% α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	1	6	1	15
3.1-AC	bemitni i α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> prah	-	-	1	6	1	15
3.1-C	bemitni i α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> prah	-	-	1	6	1	15

TABELA 3b. Oznake alumina-cirkonia kompozitnih uzoraka (iz drugog seta eksperimenata) i uslovi procesiranja.

oznaka uzorka	alumina prekursor	matrica "seed"	cirkonia čestice				
			ZrO <sub>2</sub> čestice	sintetisan prah			
				Zr <sup>n</sup> Pr	H <sub>2</sub> O	HNO <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH
3.1-Ac	bemitni prah	5 mas% α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	1	6	1	15
3.5-Ac	bemitni prah	5 mas% α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	1* 1**	2 40	0.5 0.3	30 -
1.1-Ac	bemitni prah	5 mas% α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PSZ HSY-3	-	-	-	-
3.3s-Ac	bemitni prah	5 mas% α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		1	1	-	45

\* molski odnos Zr<sup>n</sup>Pr : H<sub>2</sub>O : HNO<sub>3</sub> : C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH za polazni kompozitni sol\*\* molski odnos Zr<sup>n</sup>Pr : H<sub>2</sub>O : HNO<sub>3</sub> : C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH za finalni kompozitni sol



minimiziranja isparavanja) na 90 °C u toku 2 časa. Nastao je stabilan, translucentan alumina sol sa  $\text{pH} \approx 3$  i koncentracijom čvrste faze od oko 3 mas%.

Alumina sol oznake Bc je dobijen na isti način kao i Bo samo što su u sol dodane, uz ultrazvučno mešanje  $\alpha$ -alumina čestice (Ceralox HPA 0.5)<sup>#</sup> u količini od 5 mas% na oksidnoj bazi (modifikacija sol-gel procesa poznata kao "seeding"). Čestice  $\alpha$ -alumina praha srednje veličine od oko 0.3  $\mu\text{m}$  su ultrazvučno dispergovane u destilovanoj vodi pri  $\text{pH} \approx 3$  sa  $\text{HNO}_3$ , uz naknadno odvajanje krupnih čestica i aglomerata taloženjem. Zbog veoma velikog udela veoma finih čestica (97% čestica su  $\leq 0.5 \mu\text{m}$ ) taloženjem je obično izdvojeno manje od 10 mas%  $\alpha$ -alumine. Finalno je dobijen stabilan mlečno beo bemitni sol sa  $\text{pH} \approx 3$  i koncentracijom čvrste faze od oko 3 mas%.

Alumina sol oznake Ao je dobijen dispergovanjem bemitnog praha (Advanced Ceramics H-3500<sup>α</sup>) u destilovanoj vodi intenzivnim mešanje magnetnom mešalicom i uz postepeno dodavanje 1 M  $\text{HNO}_3$  na sobnoj temperaturi. Nastao sol je stabilan, translucentan (blago mlečan) sa  $\text{pH} \approx 2.5$  i koncentracijom čvrste faze od oko 20 mas%.

Alumina sol oznake Ac je dobijen na isti način kao i sol Ao, samo što su mu uz primenu ultrazvuka dodane  $\alpha$ -alumina čestice (Ceralox HPA 0.5) u količini od 5 mas% na oksidnoj bazi (kao i kod Bc sola). Finalno je dobijen stabilan mlečno beo bemitni sol sa  $\text{pH} \approx 2.5$  i koncentracijom čvrste faze od oko 20 mas%.

Alumina sol oznake AC je dobijena ultrazvučnim mešanjem alumina sola oznake Ao i vodene disperzije  $\alpha$ -alumina praha (Ceralox HPA 0.5), pri čemu je udeo  $\alpha$ -alumina čestica bio 50 mas% na oksidnoj bazi. Kao i kod solova Bc i Ac krupnije čestice i aglomerati prisutni u vodenoj disperziji  $\alpha$ -alumina čestica su odvojeni taloženjem. Dobijeni sol je mlečno beo, relativno stabilan sa  $\text{pH} \approx 2.5$  i koncentracijom čvrste faze od oko 30 mas%.

Alumina disperzija oznake C je dobijena ultrazvučnim dispergovanjem praha  $\alpha$ -alumine (Ceralox HPA 0.5) u destilovanoj vodi pri  $\text{pH} \approx 3$  i na sobnoj temperaturi (uz odstranjivanje krupnijih čestica i aglomerata na već ranije opisan način). Nastala disperzija je mlečno bela, relativno stabilna i sa koncentracijom čvrste faze od oko 40 mas%.

U drugom setu eksperimenata četiri različita alumina-cirkonia kompozitna sola (oznaka 1.1-Ac, 3.1-Ac, 3.3s-Ac i 3.5-Ac) su dobijena tako što su izabranom Ac alumi-alumina solu dodane različite vrste cirkonia čestica (tabela 3b). Jedino čestice oznake 1.1 su komercijalne, guste, parcijalno stabilisane cirkonia čestice srednje veličine oko

<sup>#</sup> Condea Chemie GMBH, Brunsbuettel, D  
& Union Carbide, Cleveland, OH

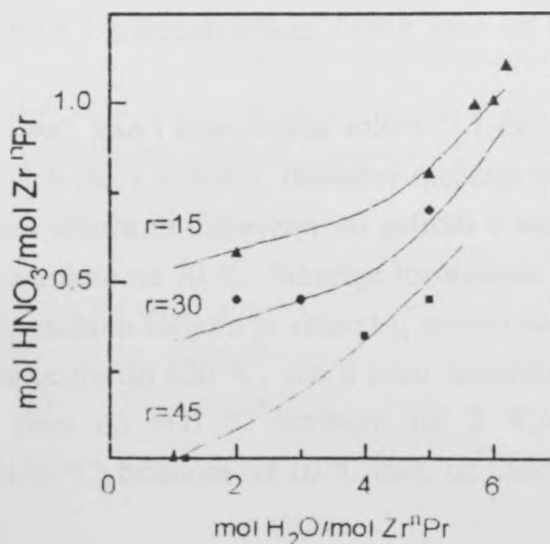
400 nm, dok su sve ostale laboratorijski sintetisane iz cirkonijum-n-propoksida.

Cirkonia disperzija oznake 1.1 (korišćena za dobijanje alumina-cirkonia sola oznake 1.1-Ac) je dobijena ultrazvučnim dispergovanjem parcijalno stabilisanih cirkonia čestica HSY-3<sup>5</sup> u destilovanoj vodi sa HNO<sub>3</sub> pri pH $\approx$ 3 i na sobnoj temperaturi. Kao i u slučaju praha  $\alpha$ -alumina, krupnije čestice i aglomerati su odvojeni taloženjem. Finalno je dobijena mlečno bela disperzija koja je pokazivala tendenciju blagog taloženja pri dužem stajanju, sa koncentracijom čvrste faze od oko 25 mas%.

Pre nego što se detaljno opiše izvođenje ostalih eksperimenata ovog seta treba još jednom istaći da su za razliku od široko proučavanih i dobro poznatih uslova procesiranja stabilnih bemitnih solova iz aluminijum-alkoksida, uslovi hidrolize i kondenzacije cirkonijum-alkoksida pri dobijanju stabilnih cirkonia solova mnogo manje razmatrani, a ujedno i mnogo ograničeniji. Cirkonijum-alkoksidi su veoma osetljivi na vlagu u čijem prisustvu brzo geliraju, tako da je procesiranje cirkonia solova vođeno u alkoholnoj sredini (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), a brzina hidrolize i kondenzacije je kontrolisana sa dodatkom kiseline (HNO<sub>3</sub>). Odabiranje procesnog puta za dobijanje cirkonia sola iz Zr<sup>n</sup>Pr je praktično predstavljalo i evoluciju ideje vezane za procesiranje ovih solova u našoj laboratoriji. Kao rezultat tog razvoja utvrđeno je da stabilnost cirkonia čestica veoma oštro zavisi od molskog odnosa Zr<sup>n</sup>Pr : H<sub>2</sub>O : HNO<sub>3</sub> : C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, pri čemu je eksperimentalno utvrđena zavisnost zahtevane količine kiseline (mol HNO<sub>3</sub>/ mol Zr<sup>n</sup>Pr) za postizanje stabilnog sola od udela vode (mol H<sub>2</sub>O/mol Zr<sup>n</sup>Pr) i razblaženja r (mol C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/ mol Zr<sup>n</sup>Pr) data na slici 36.

Za dobijanje cirkonia sola iz Zr<sup>n</sup>Pr prvo je korišćen višak vode u odnosu na stehiometrijsku količinu (6 mol H<sub>2</sub>O/ mol Zr<sup>n</sup>Pr), koji je zahtevao i veliku količinu kiseline (slika 36). Dobijanje ovog sola oznake 3.1 sa molskim odnosom alkoxid, voda, kiselina, etanol 1 : 6 : 1 : 15, koncentracijom čvrste faze od oko 9 mas% i pH < 1 je već ranije opisano.

Slika 36. Zavisnost potrebne količine HNO<sub>3</sub> za postizanje stabilnog cirkonia sola iz Zr<sup>n</sup>Pr, od udela H<sub>2</sub>O.



Drugi cirkonia sol sintetisan iz  $Zr^{n}Pr$  oznake 3.3s je dobijen korićenjem manjka vode u odnosu na stehiometrijsku količinu (1 mol  $H_2O$ / mol  $Zr^{n}Pr$ ) i bez prisustva kiseline, usled čega je bilo potrebno znatno veće razblaženje (slika 36). Tako da je hidroliza  $Zr^{n}Pr$  veoma razblaženog sa apsolutnim etanolom (0.4 mol/l) vršeno pri neutralnim uslovima i na sobnoj temperaturi uz molski odnos alkoksid, voda, kiselina, etanol 1 : 1 : 0 : 45. Posle starenja sola na sobnoj temperaturi u toku 15 minuta, centrifugiranjem u opsegu ugaonih brzina od 400 do 4000 obr/min je izdvojena frakcija "malih" čestica. Izdvojene čestice su potom ponovo ultrazvučno dispergovane u apsolutnom etanolu, pri čemu je dobijena translucetna, blago beličasta, relativno stabilna alkoholna cirkonia disperzija sa  $pH \approx 5.5$  i koncentracijom čvrste faze od oko 13 mas%.

Težnja ka postizanju stabilnog cirkonia sola sa većom koncentracijom čvrste faze i pH vrednosti u intervalu između 2 i 3, su uslove procesiranja pomerili ka korišćenju stehiometrijske količine vode (2 mol  $H_2O$ / mol  $Zr^{n}Pr$ ) i umerene količine kiseline (slika 36), ali uz neophodno naknadno prevođenje alkoholnog u vodeni cirkonia sol. Tako da je treći cirkonia sol oznake 3.5 dobijen hidrolizom  $Zr^{n}Pr$  rastvorenog u apsolutnom etanolu, pri kiselim uslovima i na sobnoj temperaturi (molski odnos alkoksid, voda, azotna kiselina, etanol je bio 1 : 2 : 0.5 : 30). Potom je u kontrolisanom procesu kontinualno vršeno uparavanje sola (uz intenzivno meanje) i istovremeno dodavanje destilovane vode sve dok se skoro sav alkohol nije izdvojio. Posle toga je nastao translucentan, blago beličast, stabilan vodeni cirkonia sol, pri čemu je pH ostao na nivou od oko 1, a koncentracija čvrste faze na nivou od oko 9 mas%. U taj vodeni sol je uz intenzivno mešanje kontinualno dodavan veoma razblažen alkoholni rastvor  $Zr^{n}Pr$  (0.2 mol/l), pri čemu je istovremeno vršeno uparavanje i dodavanje destilovane vode u cilju izdvajanja alkohola. Koncentracija sola se postepeno povećavala, kao i pH vrednost, tako da je finalno dobijen stabilan, vodeni, mlečno beo cirkonia sol sa  $pH \approx 2.5$  i koncentracijom čvrste faze od oko 15 mas%.

Čisti alumina solovi (Bo, Bc, Ao i Ac), kao i kompozitni solovi (3.1-Bo, 3.1-Bc, 3.1-Ao, 3.1-Ac, 3.1-AC, 3.1-C, 1.1-Ac, 3.3s-Ac i 3.5-Ac), dobijeni mešanjem odgovarajućih pripremljenih alumina i cirkonia solova ili disperzija, su gelirali u staklenim "pyrex" posudama postepenim koncentrovanjem na 70 °C. Starenje formiranih vlažnih kompozitnih gelova prekrivenih aluminijumskom folijom je vršeno u sušnici na 60 °C, a sušenje postepenim podizanjem temperature do 120 °C, sve u toku nekoliko dana. Suvi kompozitni gelovi su zagrevani prvo do 600 °C brzinom od 2 °C/min uz zadržavanje od 1 h, pa do 1100 °C (ili 1150 °C) brzinom od 10 °C/min, uz zadržavanje



od 1 h, a zatim do temperatura između 1200 i 1600 °C brzinom od 15 °C/min uz zadržavanje od 1 do 5 h. Kompjuterski kontrolisana termička obrada uzoraka na temperaturama do 1200 °C je rađena u laboratorijskoj cevnoj peći, dok je za više temperature korišćena komorna laboratorijska peć Carbolite HTC 1600.

### 3.3 KARAKTERIZACIJA

Gustine suvih gelova i zagrevanih kompozita su merene Archimed-ovom metodom potapanjem uzoraka u kerozin. Površine uzoraka sa otvorenim porama su prethodno prevučene tankim slojem parafina. Parafinski sloj na površini je stvoren potapanjem uzorka u zagrejani parafin, pri čemu su temperatura parafina, brzina potapanja i vreme zadržavanja uzorka u parafinu zavisili od poroznosti uzorka. Da bi se izbeglo stvaranje vazдушnih mehurova na međupovršini uzorak/parafin, površine uzoraka su prethodno grubo obradene brušenjem. Za svaki uzorak su vršena bar tri merenja gustine.

IR apsorpcioni spektri suvih kompozitnih gelova su snimljeni na 783 Perkin Elmer spektrometru u intervalu od 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ . Uzorci za analizu su pripremljeni mešanjem praha dobijenog finim mlevenjem uzorka sa KBr prahom u masenom odnosu 1:100, a potom presovanjem mešavine u tanke diskove.

Difrakcija X-zraka (XRD) suvih gelova i zagrevanih uzoraka je urađena na Philips-ovom difraktometru, korišćenjem Ni filtrovanog  $\text{CuK}\alpha$  zračenja. Svi uzorci za analizu su pripremljeni u obliku finog praha, dok su za finalno sinterovane kompozite ( $T \geq 1400$  °C) snimljeni i difraktogrami sa poliranih i odgrevanih površina (na 1100 °C u toku 30 minuta). Razlog je mogućnost procene transformabilnosti cirkonia čestica na osnovu razlike između udela tetragonalne faze na odgrevanoj i poliranoj površini i kod fino spraćenog uzorka, jer se pri mlevenju tetragonalne čestice izlažu naponu koji, ako je čestica transformabilna, može biti dovoljan za indukovanje transformacije tetragonalne u monokliničnu fazu<sup>165,166</sup>. Polirane površine su dobijene prvo brušenjem uzoraka pomoću serije brusnih papira (grubljih gradacija: 120, 240, 320 proizvođača Atlas, i finih gradacija: 400, 600, 1000 proizvođača Mecaprex) na staklenoj podlozi, a zatim poliranjem pomoću dijamantskih pasti finoće 5-10  $\mu\text{m}$ , 2-5  $\mu\text{m}$  i 1-2  $\mu\text{m}$  (proizvođača Geomina) na tkaninama različite finoće, na metalnoj podlozi. Zapreminski udeo tetragonalne ( $V_t$ ) odnosno monoklinične faze cirkonie ( $V_m$ ) je proračunat na osnovu relativnog intenziteta tetragonalnog pika pri 30.1° ( $I_t(111)$ ) i dva monoklinična pika pri 28.5° i 31.3° ( $I_m(111)$  i  $I_m(11\bar{1})$ ), na osnovu<sup>167</sup>:



$$X_m = \frac{I_m(111) + I_m(11\bar{1})}{I_m(111) + I_m(11\bar{1}) + I_t(111)} \quad 37$$

$$V_m = \frac{p \cdot X_m}{1 + (p-1) \cdot X_m} \quad 38$$

gde je  $p=1.311$ .

Veličina kristalića kod suvih gelova i zagrevanih uzoraka je proračunata korićenjem Scherrer-ove formule<sup>168,169</sup>:

$$L = \frac{0.9 \cdot \lambda}{B(2\theta) \cdot \cos \theta} \quad 39$$

gde je  $\lambda$ - talasna dužina zračenja (0.15418 nm);  $B(2\theta)$ - širina pika na polovini visine; a  $\theta$ - Bragg-ov ugao.

Mikrostrukture suvih gelova i uzoraka zagrevanih na nižim temperaturama ( $T < 1400$  °C) su snimljene sa površina svežeg loma, prethodno naparenih zlatom, primenom skening elektronske mikroskopije (SEM JEOL 035). Zbog veoma fine mikrostrukturne skale otežano je bilo praćenje mikrostrukturnih promena, pri čemu ni hemijsko nagrizanje sa HF ili  $H_3PO_4$ , ni termičko nagrizanje, kao ni primena mikrosone, ni "backscattering" metode<sup>170</sup> nisu omogućile bolje međusobno razlikovanje alumina i cirkonia čestica. Mikrostrukture finalno sinterovanih kompozita su snimljene sa poliranih i termički nagrizanih površina, naparenih zlatom, takođe pomoću skening elektronske mikroskopije. Uzorci su polirani na već opisan način, dok je termičko nagrizanje vršeno na 1400 °C u toku 15 minuta. Srednje veličine alumina zrna i cirkonia čestica su merene na SEM mikrografima poliranih i termički nagrizanih površina primenom "linear intercept" metode<sup>171</sup> i proračunate pomoću izraza:

$$D = 1.56 \cdot \frac{C \cdot (1-v)}{M \cdot N_{eff}} \quad 40$$

gde je  $C$ - dužina test linije,  $v$ - zapreminski udeo sekundarne faze,  $M$ - uvećanje,  $N_{eff}$ - efektivni broj preseka granica (pri čemu je  $N_{eff} = N_{ab} + N_{aa}/2$ , gde je  $N_{aa}$ - broj preseka granica između zrna primarne faze, a  $N_{ab}$ - broj preseka granica između zrna primarne i sekundarne faze).

Tvrdoća finalno sinterovanih kompozita je određena pomoću "microindentation" tehnike, utiskivanjem dijamantskog Vickers-ovog indentera u polirane i odgrevane površine uzoraka korišćenjem uređaja Zwick. Utiskivanje je vršeno na sobnoj temperaturi pri opterećenjima ( $P$ ) u rangju od 10-50 N i vremenu zadržavanja od 15 sekundi, a tvrdoća je proračunata na osnovu veličine dijagonale otiska ( $d$ )

primenom standardnog izraza:

$$H = 1.8554 \cdot \frac{P}{d^2} \quad 41$$

Radi pouzdanosti dobijenih vrednosti, za svaki uzorak su vršena najmane tri utiskivanja.

Žilavost prema lomu  $K_c$  kompozita je određena na osnovu izmerene polovine dijagonale otiska i srednje dužine pukotina formiranih iz uglova otiska pomoću optičkog mikroskopa (slika 37). Merenje dužine pukotina vršeno je odmah nakon utiskivanja Vickers-ovog indentera, jer ništa nije preduzeto za smanjivanje uticaja atmosferske vlage na spori rast pukotine, koji može da dovede do naknadnog rasprostiranja pukotine. Za proračun žilavosti prema lomu korišćena je Liang-ova formula<sup>172</sup>:

$$K_c = (H \cdot \sqrt{a}) \cdot \left( \frac{E \cdot \phi}{H} \right)^{0.4} \cdot \left( \frac{1}{\alpha} \right) \cdot \left( \frac{c}{a} \right)^{(c/19a - 1.51)} \cdot \left( \frac{1}{\phi} \right) \quad 42$$

gde je H- tvrdoća; a- polovina dijagonale Vickers-ovog otiska; c- poluprečnik površinske pukotine (zbir polovine dijagonale otiska i dužine pukotine, slika 2);  $\phi$ - konstanta pri čemu se obično uzima da iznosi 3; E- Jounq-ov modul;  $\alpha$ -bezdimeziona konstanta koja zavisi od Poason-ovog odnosa  $\nu$ :

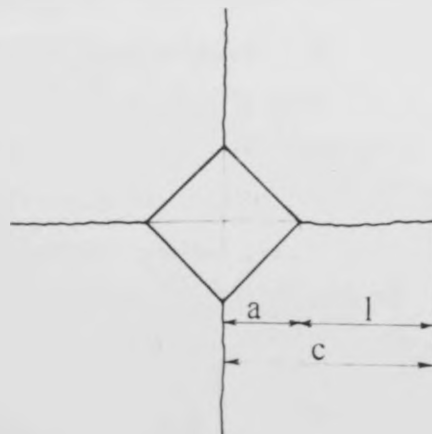
$$\alpha = 14 \cdot \left[ 1 - 8 \cdot \left( \frac{4 \cdot \nu - 0.5}{1 + \nu} \right) \right] \quad 43$$

Za Poason-ov odnos čiste alumine, odnosno alumina-cirkonia kompozita (sa 20 mas%  $ZrO_2$ ) uzete su vrednosti  $\nu=0.27$  i  $\nu=0.275$ , dok je Jounq-ov modul proračunat, zavisno od poroznosti, pomoću Mac Kenzie-ovog izraza<sup>173</sup>:

$$E = E_0 (1 - 1.9 p + 0.9 p^2) \quad 44$$

gde je p- zapreminski udeo pora, a  $E_0$ - Jounq-ov modul neporoznog materijala (za

Slika 37. Šematski prikaz geometrije otiska stvorenog utiskivanjem Vickers-ovog indentera u polirane površine uzoraka.



čistu aluminu  $E_0 = 392 \text{ GPa}$ , a za alumina-cirkonia kompozit sa 20 mas%  $\text{ZrO}_2$  ( $E_0 = 350 \text{ GPa}$ ).

## 4. REZULTATI

Zbog toga što se pri procesiranju alumina-cirkonia kompozita jedan deo problema odnosi na alumina matricu, a drugi na cirkonia čestice, u svakoj od faza sol-gel procesa (geliranje, zagrevanje do temperatura ispod 1400 °C i finalno sintero- vanje) razmatranje rezultat je podeljeno na dva dela:

a) u prvom delu je razmatran uticaj izabranih međusobno različitih alumina matrica (u koje su dodane iste sol cirkonia čestice) na mikrostrukturni razvoj kompozita (kompozitni uzorci oznaka 3.1-Bo, 3.1-Bc, 3.1-Ao, 3.1-Ac, 3.1-AC i 3.1-C).

b) u drugom delu je razmatran uticaj odabranih međusobno različitih cirkonia čestica (dodanih u određenu alumina matricu) na mikrostrukturni razvoj kompozita (kompozitni uzorci oznaka 1.1-Ac, 3.1-Ac, 3.3s-Ac i 3.5-Ac).

### 4.1 KARAKTERISTIKE KOMPOZITNIH GELOVA

#### 4.1.1 UTICAJ RAZLIČITIH ALUMINA MATRICA NA KARAKTRISTIKE GELOVA

Ponašanje kompozitnih gelova pri sušenju, makroskopska zapažanja i osnovne karakteristike suvih gelova su date u tabeli 4 i na slikama 38-41. Svi suvi kompozitni gelovi su mlečno beli neprovidni (slika 38), osim 3.1-Bo gela koji je translucentan. Prozirnost tog gela je posledica prisustva veoma finih čestica i pora<sup>93,118</sup>, a verovatno i izraženije polimerne prirode matrice i veoma velike mase suvog gela u odnosu na teorijsku masu (tabela 4). Neprozirnost ostalih suvih gelova je verovatno posledica krupnijih bemitnih čestica, većih pora kao i prisustva velikih i gustih  $\alpha$ -alumina čestica.

Alkoksidni matrični gelovi 3.1-Bo i 3.1-Bc imaju veoma malu koncentraciju čvrste faze u tački gela (tabela 4), i kao što je već rečeno, veliku masu suvog gela u odnosu na teorijsku masu gela zbog znatne količine zaostalih OH i OR grupa kao i

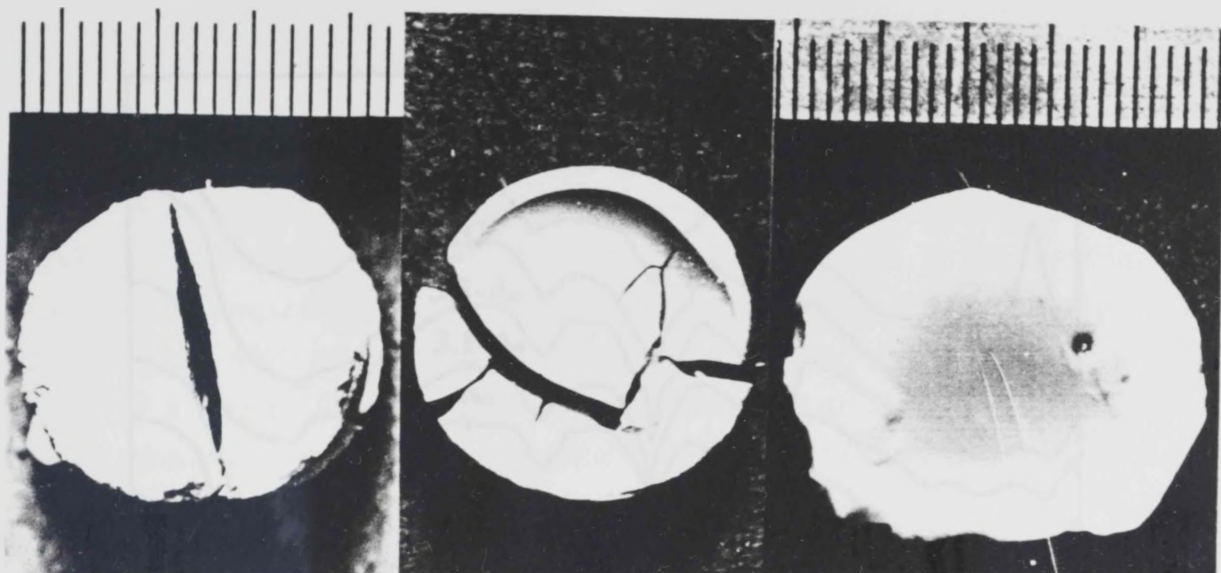


TABELA 4. Karakteristike kompozitnih gelova (sa različitim alumina matricama).

OZNAKA UZORKA	3.1-Bo	3.1-Bc	3.1-Ao	3.1-Ac	3.1-AC	3.1-C
koncentracija čvrste faze u tački gela [%mas]	4.9	5.6	11.2	11.5	16.2	41.3
gubitak mase pri sušenju gela [%mas]	93.5	92.7	87.9	87.4	82.8	57.8
masa suvog u odnosu na teorijsku masu gela [g/g]	1.33	1.31	1.08	1.09	1.06	1.02
gustina suvog gela [g/cm <sup>3</sup> ]	2.29	2.44	1.94	1.97	2.37	2.49
makroskopski izgled suvog gela	translucentan	beo ne-providan	beo ne-providan	beo ne-providan	beo ne-providan	beo ne-providan
sklonost gela prema prskanju pri sušenju	veoma izraženo	veoma izraženo	malo izraženo	malo izraženo	gel često ostaje ceo	veoma malo izraženo
gubitak mase pri zagrevanju do 1100°C [%mas]	34.2	33.2	18.8	19.5	12.3	2.5

vezane vode u gel strukturi. Na osnovu toga se može zaključiti da se pri geliranju formira umrežena trodimenziona struktura male gustine, koja ima izraženiju polimernu prirodu. Zbog male koncentracije čvrste faze u tački gela, velikog gubitka težine pri sušenju (tabela 4) i verovatno veoma finih pora, ti gelovi imaju veoma malu otpornost prema kapilarnim silama stvorenim pri sušenju, a usled toga i veoma veliku sklonost ka prskanju. Koncentracija čvrste faze u tački gela je još manja, a sklonost ka prskanju izraženija kod ovih nego kod čistih alkoksidnih alumina gelova<sup>92</sup>, a razlog je verovatno prisustvo cirkonije kao još jedne gelirajuće komponente.

Za procesiranje alumina-cirkonia kompozita potrebno je koristiti alumina matricu koja će omogućiti postizanje veće koncentracije čvrste faze u tački geliranja i manje prskanje pri susenju u odnosu na alkoksidne matricne gelove 3.1-Bo i 3.1-Bc. Poboljšanje u tom pogledu je postignuto kod uzoraka 3.1-Ao i 3.1-Ac korišćenjem matrice dobijene polazeći od bemitnog praha (Advanced Ceramics H-3500). Kao što

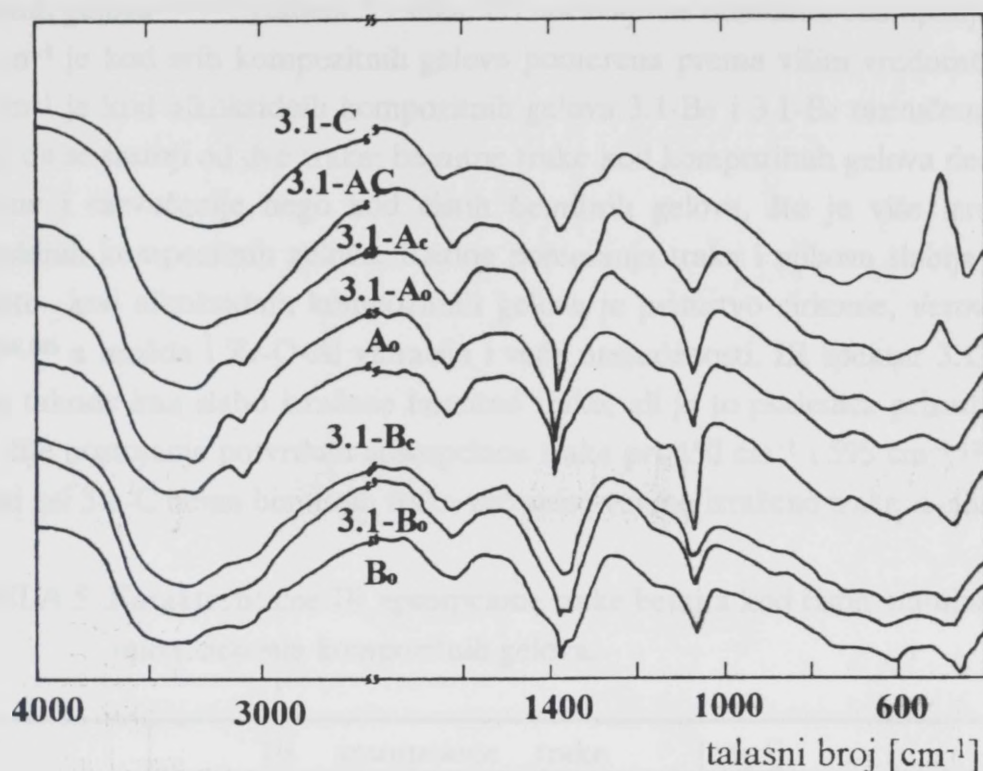


Slika 38. Uzorci suvih čestičnih matričnih alumina-cirkonia kompozitnih gelova.

se vidi iz tabele 4, koncentracija čvrste faze u tački gela je povećana za više od dva puta u odnosu na alkoksidne matrične gelove, što može da ukazuje na njihovu izraženiju čestičnu prirodu a ujedno je i jedan od glavnih razloga njihove manje sklonosti ka prskanju pri sušenju (slika 38).

Da bi se obezbedila još veća koncentracija čvrste faze u tački geliranja, poboljšanje u procesiranju matrice alumina-cirkonia kompozita je postignuto zame-nom bemitnog praha (Advanced Ceramics H-3500) sa gustim  $\alpha$ -alumina česticama (Ceralox HPA-0.5) i to u količini od 50 mas% kod 3.1-AC, odnosno svih 100 mas% kod 3.1-C kompozita. Kao što se vidi iz tabele 4, iako je kod 3.1-C kompozita postignuta koncentracija čvrste faze u tački geliranja od čak 41.3 mas%, najmanju sklonost ka prskanju ima 3.1-AC gel, verovatno što je udeo gelirajuće komponente mali (samo cirkonia), usled čega oformljena čestična mreža nema dovoljnu mehaničku jačinu da izdrži čak i to znatno manje skupljanje.

Gustine suvih kompozitnih gelova su date u tabeli 4 i kreću se od  $1.9 \text{ g/cm}^3$  do  $2.5 \text{ g/cm}^3$ . Relativno velike gustine imaju suvi gelovi 3.1-Bo i 3.1-Bc što je nelogično s obzirom na njihovu izraženiju polimernu prirodu, međutim treba imati u vidu znatnu količinu zaostalih OH i OR grupa kao i vezane vode, zarobljenih u veoma finim porama bemitne matrice (koja iznosi oko 25 mas% proračunato na osnovu odnosa mase suvog gela prema teorijskoj masi datog u tabeli 4). Nasuprot tome, gustina suvog 3.1-Ao gela je mala (svega  $1.94 \text{ g/cm}^3$ ), ali sa povećanjem udela gustih  $\alpha$ -alumina čestica uočava se očekivana tendencija porasta gustine. Pošto su teorijske gustine kompozitnih gelova u intervalu od  $3.3 \text{ g/cm}^3$  (za čistu bemitnu matricu) do  $4.2 \text{ g/cm}^3$  (za čistu  $\alpha$ -alumina matricu) može se zaključiti da je poroznost ovih gelova



Slika 39. IR spektri suvih čistih alumina i alumina-cirkonia kompozitnih gelova.

oko 40-50 zap%.

IR spektri suvih kompozitnih gelova su prikazani na slici 39. Razvučene apsorpcione trake pri  $1630\text{ cm}^{-1}$  i oko  $3500\text{ cm}^{-1}$  potiču od vibracija istežanjem i savijanjem molekularne i strukturalne vode. Najmanje su izražene kod 3.1-C gela, što je u saglasnosti sa podacima iz tabele 4, odnosno najmanjim udelom vezane tečne faze i OH grupa u tom gelu. Apsorpciona traka pri  $1380\text{ cm}^{-1}$  verovatno potiče od nitrata zaostalog od korišćene azotne kiseline u procesiranju. Kod IR spektara svih suvih kompozitnih gelova izuzev gela 3.1-C, pojavljuju se apsorpcione trake koje potiču od bemita u regionu  $400\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  (preciznije pri  $475\text{ cm}^{-1}$ ,  $630\text{ cm}^{-1}$  i  $740\text{ cm}^{-1}$ ), a odgovaraju Al-O vibracijama istežanjem i savijanjem<sup>120,174,175</sup>. Javljaju se takođe i dosta intenzivna traka pri  $1070\text{ cm}^{-1}$  i veoma slaba traka pri  $1155\text{ cm}^{-1}$ , koje potiču od Al-OH vibracija savijanjem<sup>174</sup>; i trake pri oko  $3090\text{ cm}^{-1}$  i oko  $3290\text{ cm}^{-1}$  (koje se preklapaju sa H-OH trakom na oko  $3500\text{ cm}^{-1}$ ), koje potiču od AlO-H vibracija istežanjem<sup>174</sup>. Treba istaći da karakteristične bemitne trake deluju razvučenije i manje izražene kod 3.1-Bo i 3.1-Bc nego kod 3.1-Ao i 3.1-Ac gelova (slika 39), to verovatno potiče od njihove izraženije polimerne prirode. Poredjenjem karakterističnih traka bemita kod kompozitnih gelova 3.1-Bo, 3.1-Bc, 3.1-Ao i 3.1-Ac i odgovarajućih čistih



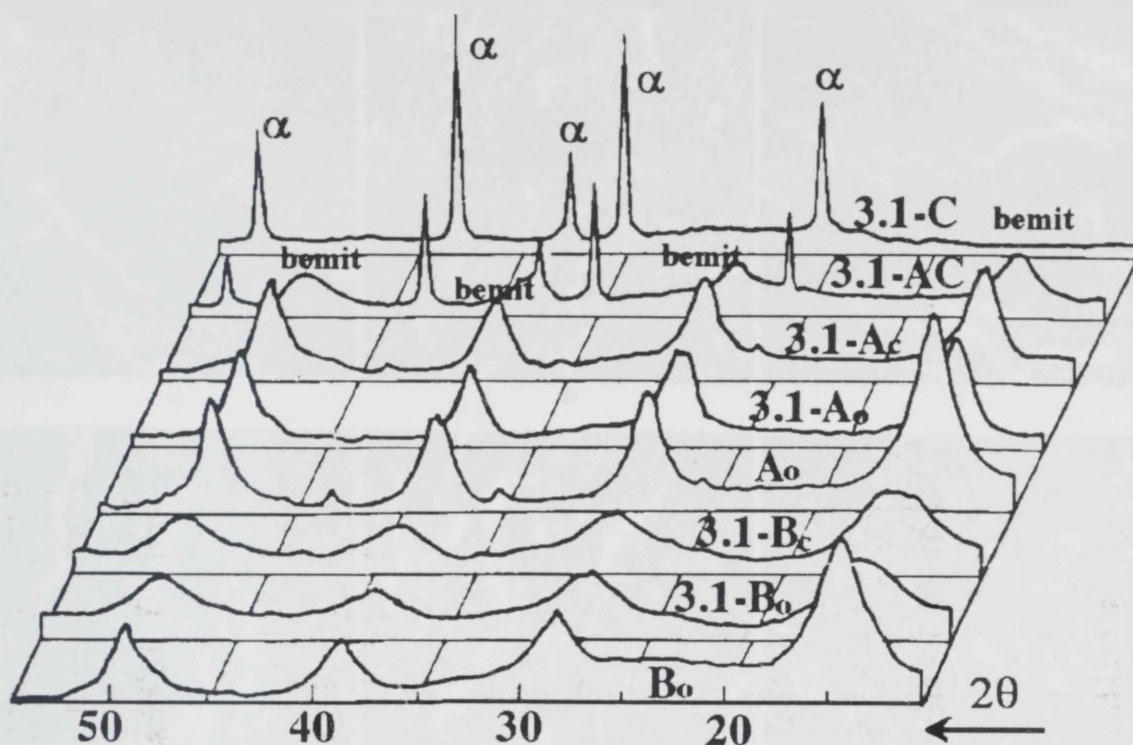
bemitnih gelova<sup>92,96,120</sup> (tabela 5 i slika 39) uočavaju se određena odstupanja: traka na  $610\text{ cm}^{-1}$  je kod svih kompozitnih gelova pomerena prema višim vrednostima; traka  $482\text{ cm}^{-1}$  je kod alkoksidnih kompozitnih gelova 3.1-Bo i 3.1-Bc razvučena pri čemu deluje da se sastoji od dve trake; bemitne trake kod kompozitnih gelova deluju slabije izražene i razvučenije nego kod čistih bemitnih gelova, što je više izraženo kod alkoksidnih kompozitnih gelova. Razlog pomeranja traka i njihova slabija izraženost naročito kod alkoksidnih kompozitnih gelova je prisustvo cirkonie, verovatno zbog  $\text{Zr-O}$ <sup>96,105</sup> a možda i  $\text{Zr-O-Al}$  vibracija i veće nesrednosti. IR spektar 3.1-AC kompozita takode ima slabo izražene bemitne trake, ali je to posledica prisustva i  $\alpha$ -alumine čije postojanje potvrđuju apsorpcione trake pri  $450\text{ cm}^{-1}$  i  $595\text{ cm}^{-1}$ <sup>120,134</sup>. Kompozitni gel 3.1-C nema bemitnih traka već samo veoma izražene trake  $\alpha$ -alumine.

TABELA 5. Karakteristične IR apsorpcione trake bemita kod čistih alumina i alumina-cirkonia kompozitnih gelova.

tip vibracije	IR apsorpcione trake [ $\text{cm}^{-1}$ ]				
	čist bemit <sup>15</sup>	alkoksidni alumina gel B	alumina gel A	alkoksidni kompozitni gel 3.1-B	kompozitni gel 3.1-A
vibracija $\text{AlO}_6$ -grupe	482	470	475	475-495	480
	610	610	615	625	630
	775	740	740	740 (slab)	740
Al-OH vibracije savijanjem	1066	1065	1070	1070	1070
	1155	1150	1150	1150 (slab)	1155
AlO-H vibracije istežanjem	3090	3080 (slab)	3090	3100 (slab)	3100
	3295	3300 (slab)	3300	3300 (slab)	3300

Difraktogrami suvih alkoksidnih gelova 3.1-Bo i 3.1-Bc su prikazani na slici 40. Difrakcioni pikovi pri  $2\theta = 14.5^\circ$  (020),  $28.2^\circ$  (021),  $38.4^\circ$  (130) i  $48.8^\circ$  (150) odgovaraju bemitu, pri čemu kao što se vidi nema ni tragova cirkonia faza. Bemitni pikovi su veoma razvučeni i slabo izraženi što ukazuje na veoma male čestice ( $\approx 4$  nm proračunato na osnovu Scherrer-ove formule), ali i na jednu manje uređenu defektnu strukturu. Za razliku od njih suvi kompozitni gelovi 3.1-Ao i 3.1-Ac imaju jasnije izražene i relativno oštrije karakteristične bemitne difrakcione pikove (slika 40), što ukazuje na veće čestice (u rangu veličine polaznog bemitnog praha, odnosno  $\approx 10$  nm proračunato na osnovu Scherrer-ove formule). Kao što se sa slike 40 vidi, bemitni

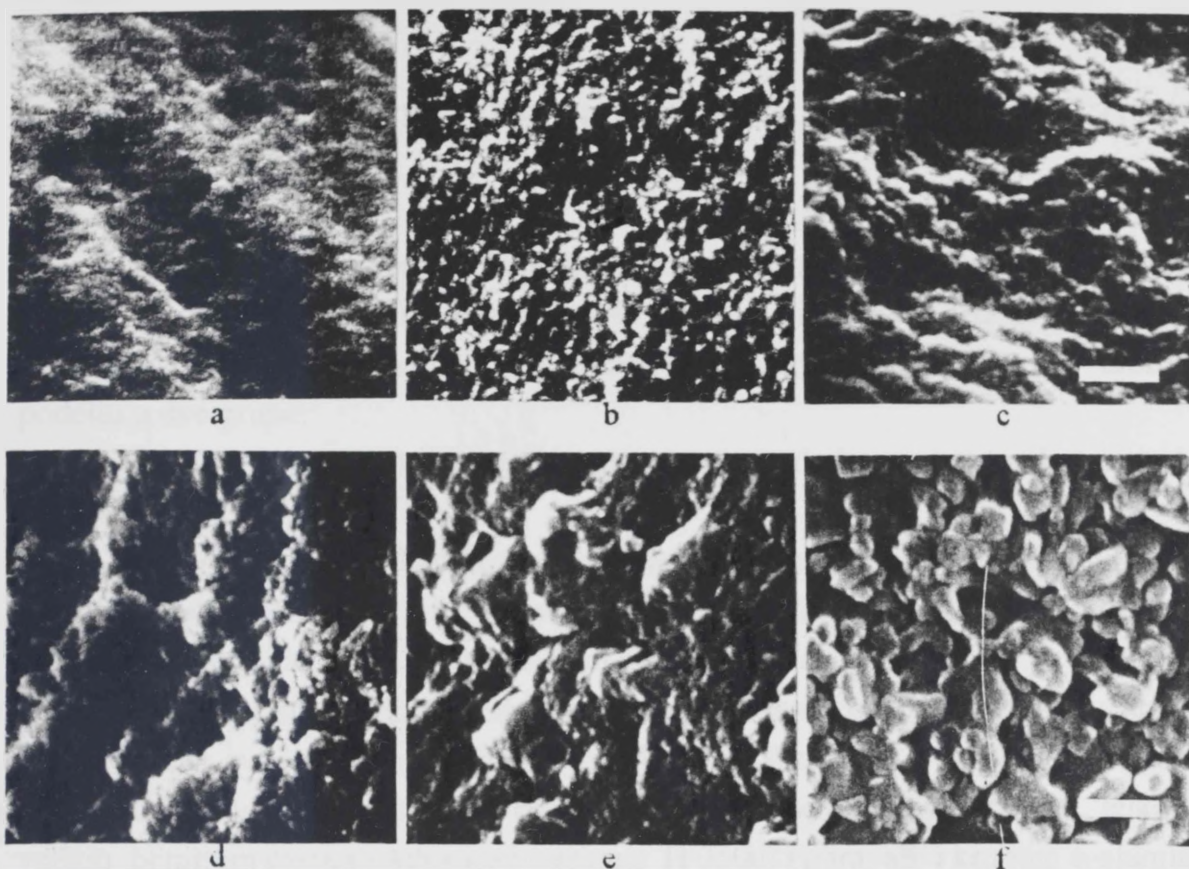




Slika 40. Difraktogrami suvih čistih alumina i alumina-cirkonia kompozitnih gelova.

pikovi su manje izraženi i deluju razvučeniji kod alkoksidnih kompozitnih gelova (3.1-Bo i 3.1-Bc), nego kod odgovarajućeg čistog alkoksidnog alumina gela (B). Slično ali u manjoj meri se može primetiti i poređenjem kompozitnih gelova 3.1-Ao i 3.1-Ac sa odgovarajućim čisto bemitnim gelom A (slika 40). To ukazuje na veću neuređenost matrične bemitne strukture naročito kod alkoksidnih kompozitnih gelova, a može se pripisati prisustvu cirkonie koja je više ili manje inkorporirana u bemitnu strukturu. Difraktogram suvog 3.1-AC kompozitnog gela (slika 40) pored bemitnih pikova sadrži i karakteristične pikove  $\alpha$ -alumine zbog znatnog udela gustih  $\alpha$ -alumina čestica u pola-znom solu; dok su kod suvog gel 3.1-C prisutni samo pikovi  $\alpha$ -alumine. Kao ni kod suvih alkoksidnih ni kod suvih čestičnih gelova 3.1-Ao, 3.1-Ac, 3.1-AC i 3.1-C nema tragova cirkonia faza.

Mikrostruktura suvih kompozitnih gelova 3.1-Bo i 3.1-Bc (slika 41a,b) je difuzna i veoma neizražena, ali se ipak mada veoma teško mogu prepoznati mali negusti klasteri (<50 nm) sastavljeni od bemitnih kristalica (veličine od oko 4 nm, proračunato po Scherrer-ovoj formuli) i veoma finih nekristalnih cirkonia čestica ili čak možda i cirkonijumovih jona. Neoština i neizraženost nisu samo posledica veoma fine mikrostrukturne skale već i oslikavaju njihovu polimernu prirodu. Za razliku od njih, ostali suvi kompozitni gelovi imaju jasno izraženu čestičnu strukturu. Tako



Slika 41. SEM snimci suvih alumina-cirkonia kompozitnih gelova: a) 3.1-Bo, b) 3.1-Bc, c) 3.1-Ao, d) 3.1-Ac, e) 3.1-AC i f) 3.1-C (bar=0.5 $\mu$ m).

mikrostrukturu kompozitnog gela 3.1-Ao bez "seed" čestica (slika 41c), čine klasteri sa oštro definisanim crtama i jasno uočljiva međuklasterna poroznost, koja je na veoma finoj skali. Sa dodatkom gustih  $\alpha$ -alumina čestica narušava se homogenost i uniformnost gel strukture na veoma finoj skali, a čini se da se to već kod 3.1-Ac gel može primetiti (slika 41d). Pored veoma finih pora kod 3.1-AC gela se može uočiti (slika 41e) i prisustvo znatno većih pora ( $\approx 0.1 \mu\text{m}$ ), ali se kao ni kod 3.1-Ao i 3.1-Ac ne mogu međusobno razlikovati bemitne od cirkonia čestica. Potpuno drugačiju mikrostrukturu ima 3.1-C gel (slika 41f) a karakteriše je prisustvo gustih  $\alpha$ -alumina čestica srednje veličine od oko  $0.3 \mu\text{m}$ , koje su međusobno povezane sa gel cirkonia fazom, i međučestičnom poroznošću.

Ponašanje pri geliranju i gel karakteristike kompozitnih gelova ukazuju na izraženiju polimernu prirodu alumina matrice kod 3.1-Bo i 3.1-Bc uzoraka (označenih zbog toga kao polimerni matrični kompoziti); izraženiju čestičnu prirodu alumina matrice kod 3.1-Ao, 3.1-Ac i 3.1-AC uzoraka i veoma izraženu čestičnu prirodu uzorka 3.1-C (označenih zbog toga kao čestični matrični kompoziti).



#### 4.1.2 UTICAJ RAZLIČITIH CIRKONIA ČESTICA NA KARAKTERISTIKE GELOVA

Generalno kompozitne gelove, korišćene za razmatranje uticaja vrste cirkonia čestica (dodane u određenu odabranu Ac alumina matricu, usled čega se mogu označiti i kao čestični matični kompoziti)) na mikrostrukturni razvoj, možemo podeliti u dve grupe:

a) gelove kod kojih su u alumina matricu dodane sol cirkonia čestice - 3.1-Ac i 3.5-Ac.

b) gelove kod kojih su u alumina matricu dodane cirkonia čestice u obliku disperzije - 1.1-Ac (komercijalne, guste cirkonia čestice) i 3.3s-Ac (laboratorijski sintetizovane, neguste gel cirkonia čestice, slika 42).

Ponašanje kompozitnih gelova pri sušenju, makroskopska zapažanja i osnovne karakteristike suvih gelova su date u tabeli 6 i na slikama 43-45. Sva četiri sušena kompozitna gela su mlečno bela i neprovidna zbog, kao što je već rečeno, relativno velikih bemitnih čestica (Advanced Ceramic H-3500) i pora, ali i krupnih  $\alpha$ -alumina "seed" čestica. U odnosu na već razmatran 3.1-Ac gel, procesno poboljšanje u pogledu povećanja koncentracije čvrste faze u tački geliranja i smanjenja sklonosti ka prskanju pri sušenju je postignuto kod 3.5-Ac gela (tabela 6). Razlog je manja kiselost polaznog 3.5 cirkonia sola, a verovatno i veća stabilnost cirkonia čestica u vodenoj sredini. Kao što se vidi iz tabele 6, koncentracija čvrste faze u tački geliranja i otpornost prema prskanju pri sušenju je u odnosu na 3.1-Ac kompozit povećana i u slučaju korišćenja sintetizovanih negustih (3.3s), a i komercijalnih gustih (1.1) cirkonia čestica (uzorci 3.3s-Ac i 1.1-Ac). Razlog je veća inertnosti tih čestica (pogotovu gustih 1.1 cirkonia čestica) od veoma finih sol cirkonia čestica 3.1 u pogledu zajedničkog geliranja sa bemitom.

Slika 42. SEM snimak laboratorijski sintetisanih negustih gel-cirkonia čestica (bar=0.5  $\mu$ m).

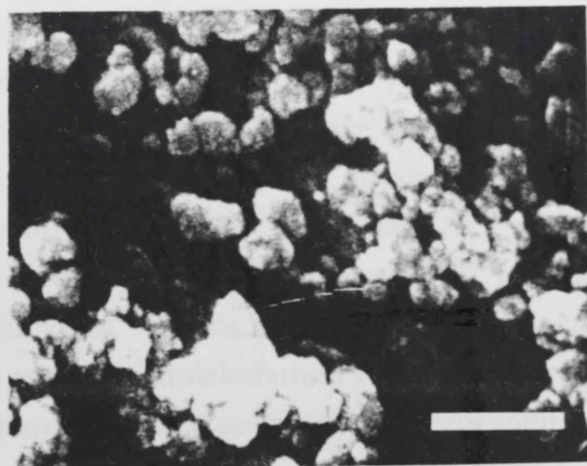


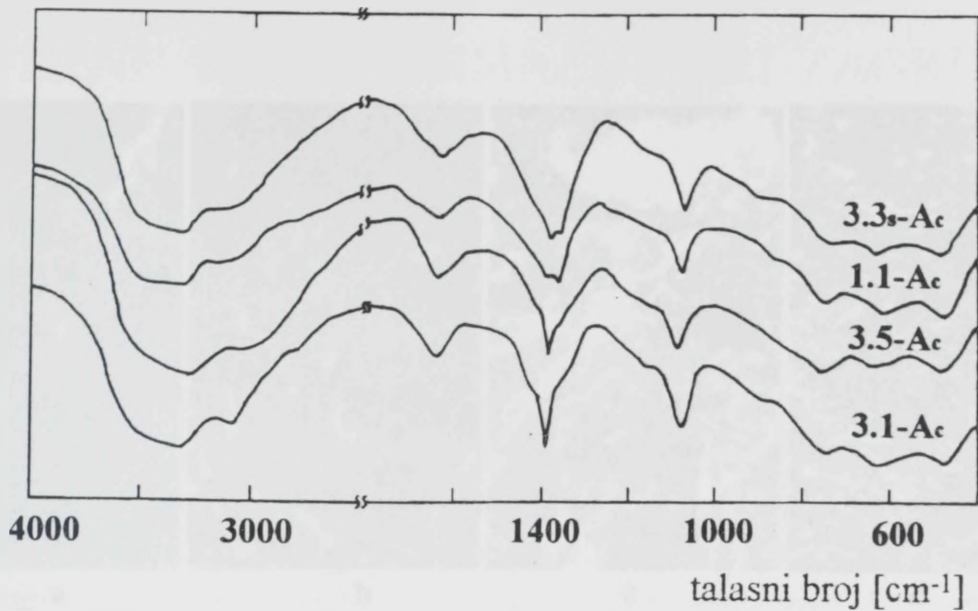
TABELA 6. Karakteristike kompozitnih gelova (sa različitim cirkonia česticama).

OZNAKA UZORKA	3.1-Ac	3.5-Ac	1.1-Ac	3.3s-Ac
koncentracija čvrste faze u tački gela [%mas]	11.5	16.4	23.2	14.7
gubitak mase pri sušenju gela [%mas]	87.4	81.7	76.1	84.7
masa suvog u odnosu na teorijsku masu gela [g/g]	1.09	1.11	1.03	1.04
gustina suvog gela [g/cm <sup>3</sup> ]	1.97	1.88	1.80	1.79
makroskopski izgled suvog gela	beo ne-providan	beo ne-providan	beo ne-providan	beo ne-providan
sklonost gela prema prskanju pri sušenju	malo izraženo	veoma malo izraženo	gel često ostaje ceo	veoma malo izraženo
gubitak mase pri zagrevanju do 1100°C [%mas]	19.5	21.3	15.0	15.6

Veću gustinu ali i nešto veću količinu zaostalih OH i OR grupa i vezane vode u gel strukturi (tabela 6) imaju suvi kompozitni gelovi sa sol cirkonia česticama nego gelova sa dispergovanim cirkonia česticama. Verovatno zbog veće homogenosti, uniformnijeg mešanja i boljeg pakovanja finijih sol cirkonia čestica u odnosu na grublje dispergovane cirkonia čestice.

IR spektri suvih kompozitnih gelova su prikazani na slici 43. Pored karakterističnih vibracionih traka koje odgovaraju bemitu uočljive su trake koje potiču od molekularne i strukturalne vode (pri 1630 cm<sup>-1</sup> i oko 3500 cm<sup>-1</sup>) i nitrata (pri 1380 cm<sup>-1</sup>). Odgovarajuće karakteristične bemitne trake se kod različitih gelova međusobno ne razlikuju značajno, osim što traka 610 cm<sup>-1</sup> kod kompozita 1.1-Ac sa gustim cirkonia česticama nije pomerena ka višim vrednostima, kao što je to slučaj kod ostalih kompozita. Međutim trake koje potiču od molekularne i strukturalne vode su znatno intenzivnije kod 3.1-Ac i 3.5-Ac gelova nego kod gelova sa dispergovanim

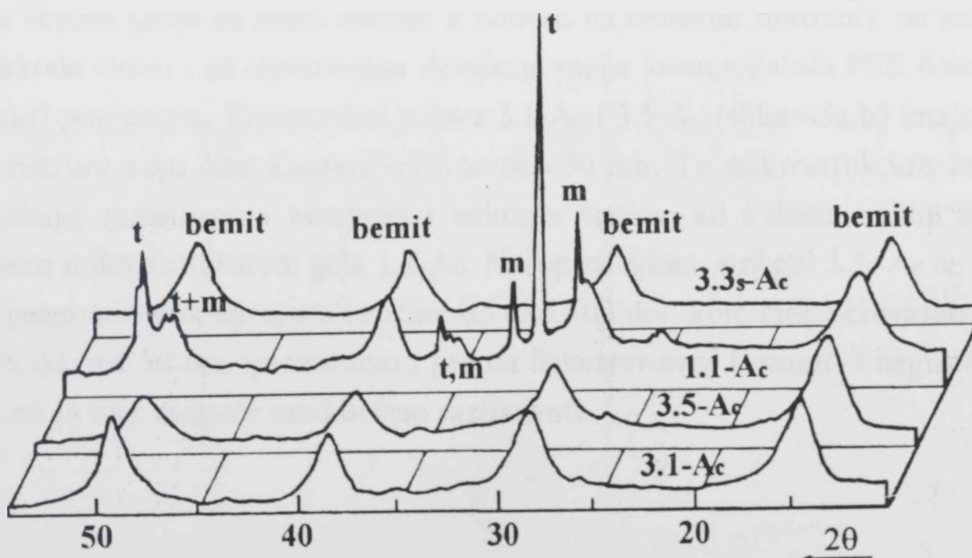




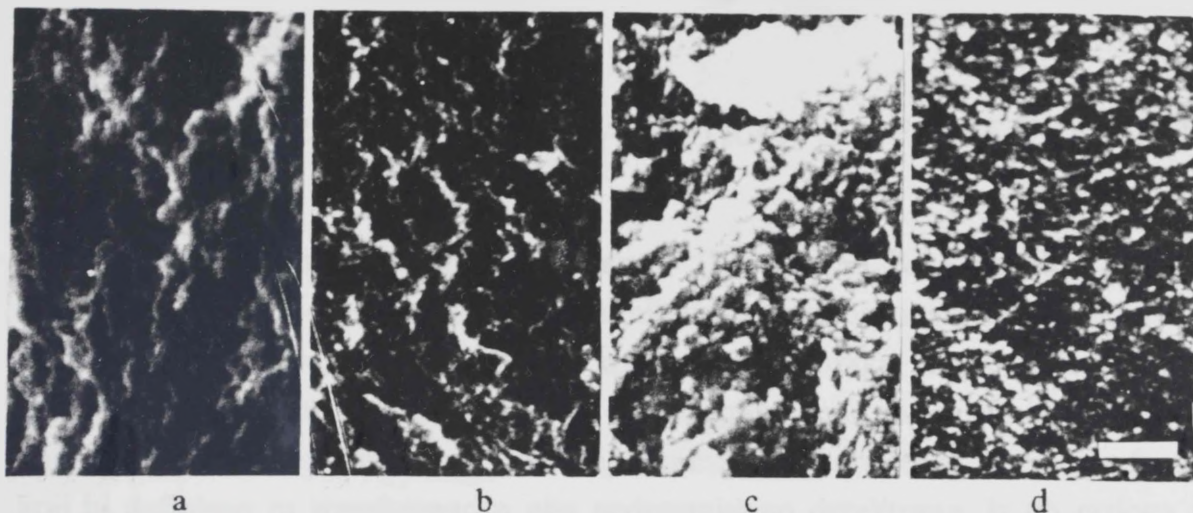
Slika 43. IR spektri suvih alumina-cirkonia kompozitnih gelova.

cirkonia česticama, to potvrđuje postojanje većeg udela tečne faze u tim gelovima. Takođe se oštrina i oblik vibracionih traka koje potiču od nitrata kod različitih kompozitnih gelova međusobno razlikuju što je posledica i različite količine azotne kiseline korišćenje u njihovom procesiranju.

Difraktogrami suvih kompozitnih gelova su prikazani na slici 44. Kod svih uzoraka se uočavaju relativno intenzivni mada široki pikovi pri  $2\theta = 14.5^\circ$ ,  $28.2^\circ$ ,  $38.4^\circ$  i  $48.8^\circ$ , koji odgovaraju bemitu. Intenziteti tih pikova kod različitih gelova se ne razlikuju značajno, što ukazuje na veliku međusobnu sličnost matrica. Pikovi cirkonia



Slika 44. Difraktogrami suvih alumina-cirkonia kompozitnih gelova.



Slika 45. SEM snimci suvih alumina-cirkonia kompozitnih gelova: a) 3.1-Ac, b) 3.5-Ac, c) 1.1-Ac i d) 3.3s-Ac (bar=0.5  $\mu\text{m}$ ).

faza (i tetragonalne i monoklincične) su jedino prisutni kod 1.1-Ac gela, kod koga su guste cirkonia čestice dispergovane u bemitnoj matrici. Interesantno je da je zapreminski udeo tetragonalne faze veći nego u polaznom PSZ prahu (iznosi 72.7 zap%), što se može objasniti verovatno sa delovanjem okolne gel matrice kao naprežujuće faze.

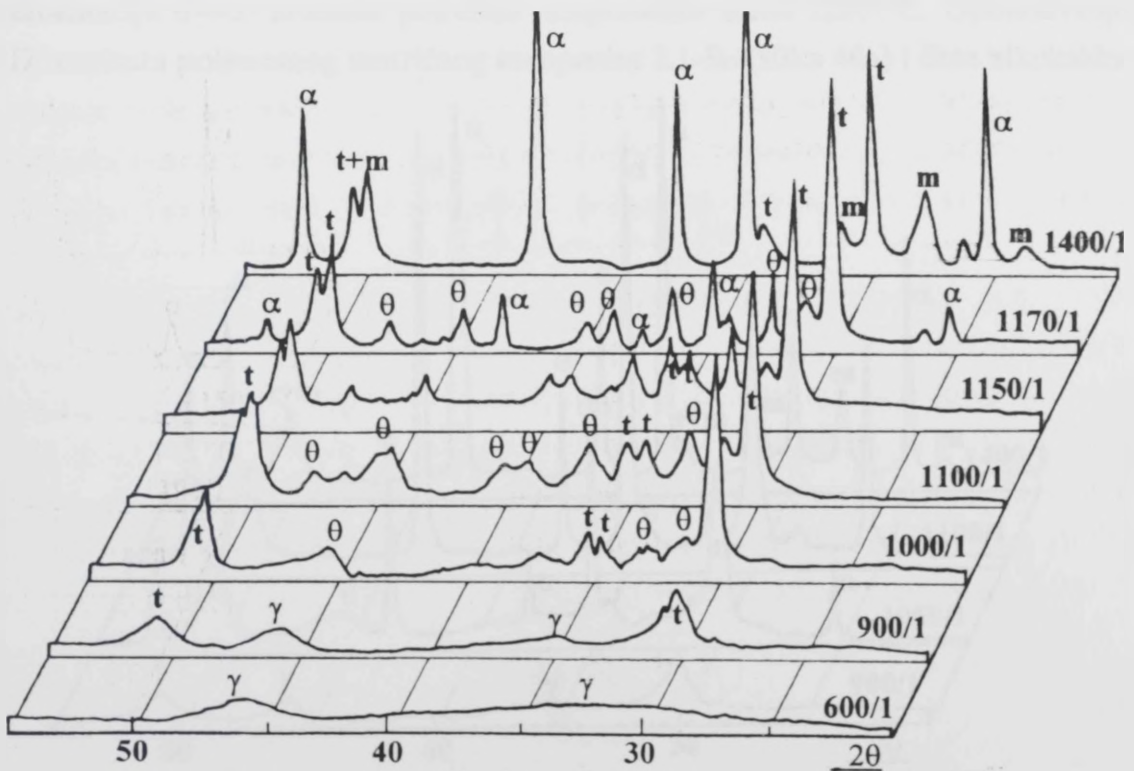
Svi suvi kompozitni gelovi 3.1-Ac, 3.5-Ac, 1.1-Ac i 3.3s-Ac, čije su mikrostrukture prikazane na slici 45, imaju više ili manje izraženu čestičnu prirodu. Deluje da gel 1.1-Ac ima najgrublju mikrostrukturu, verovatno zbog gustih i relativno velikih cirkonia čestica (koje su nešto svetlije u odnosu na bemitnu matricu). Sa slike 45c se može takođe videti i da ultrazvučna deaglomeracija komercijalnih PSZ čestica nije u potpunosti postignuta. Kompozitni gelova 3.1-Ac i 3.5-Ac (slika 45a,b) imaju najfiniju mikrostrukturu koju čine klasteri veličine oko 50 nm. Te mikrostrukture karakteriše nemogućnost razlikovanja bemitnih i cirkonia čestica, ali i dosta velika sličnost sa matričnom mikrostrukturom gela 1.1-Ac. Nasuprot njima, suv gel 3.3s-Ac se sastoji od veoma jasno uočljivih agregata veličine od oko 100 nm, koje čine verovatno i bemitni kristalici od oko 10 nm (proračunato prema Scherrer-ovoj formuli) i neguste cirkonia čestice, ali ih nije moguće međusobno razlikovati.

## 4.2 FAZNE TRANSFORMACIJE PRI ZAGRE- VANJU

### 4.2.1 UTICAJ RAZLIČITIH ALUMINA MATRICA NA FAZNE TRANSFOR- MACIJE PRI ZAGREVANJU

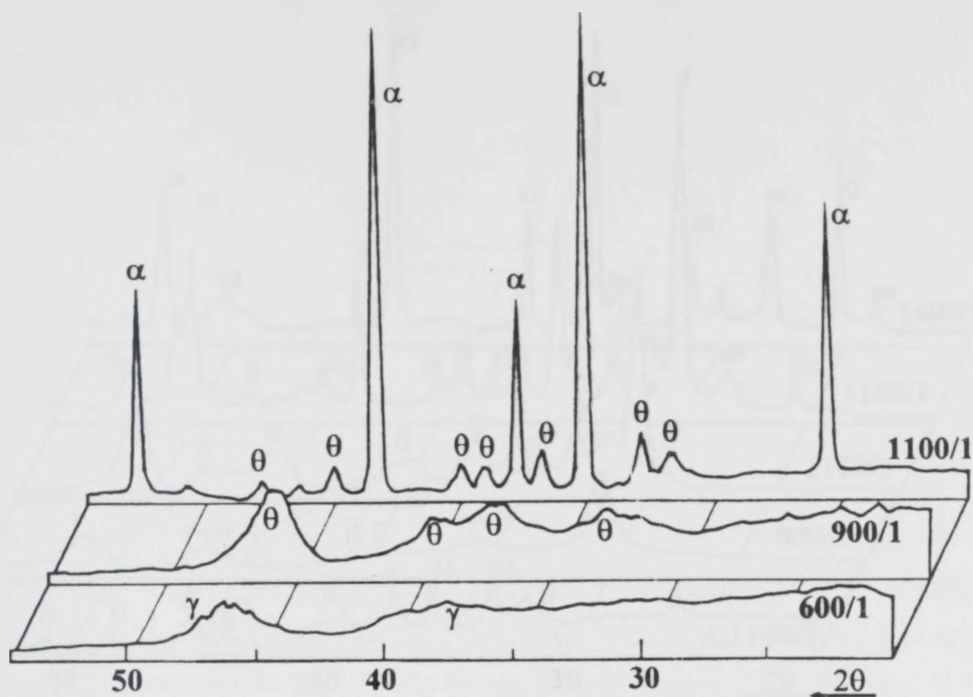
Difraktogrami zagrevanih polimernih (3.1-Bo i 3.1-Bc) i čestičnih (3.1-Ao, 3.1-Ac, 3.1-AC i 3.1-C) matičnih kompozitnih uzoraka su prikazani na slikama 46-51. Treba naglasiti da je, kod razmatranih kompozitnih uzoraka, temperatura transformacije  $\theta \rightarrow \alpha$ -aluminu pokušana da se odredi primenom diferencijalno termijske analize, međutim verovatno zbog nedovoljne osetljivosti korišćenog derivatografa, pik koji bi definisao tu transformaciju nije nedvosmisleno detektovan. Iz tih razloga su najniže temperature zagrevanja (uz zadržavanje od 1h) na kojima se pomoću XRD prvi put registruje prisustvo pikova  $\alpha$ -alumine, t-cirkonije ili m-cirkonije u daljem tekstu označene kao temperature pojave tih faza.

Kao što se vidi sa slike 46a kod kompozita 3.1-Bo, veoma slabo izraženi pikovi  $\gamma$ -alumine (pri  $2\theta =$ oko  $35^\circ$  i  $45.9^\circ$ ) se uočavaju na  $600^\circ\text{C}$  i  $900^\circ\text{C}$ .  $\theta$ -alumina se pojavljuje tek na  $1000^\circ\text{C}$  (što je za oko  $100^\circ\text{C}$  viša temperatura nego kod čiste alkoxidne alumine  $\text{Bo}^{92}$ , slika 46b), pri čemu se sa povišenjem temperature do



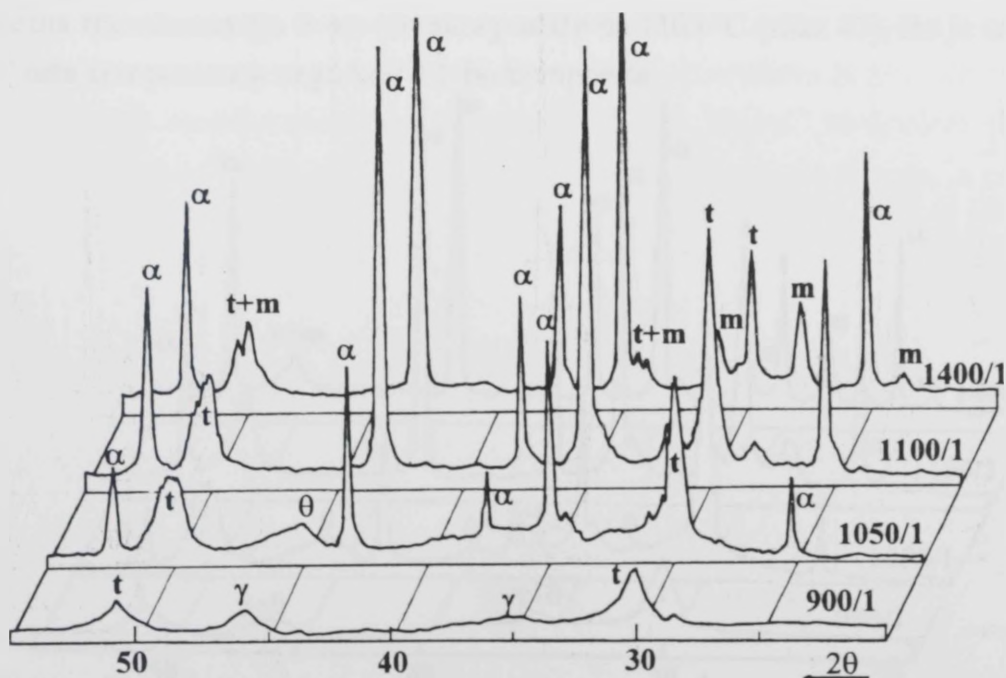
Slika 46a. Difraktogrami zagrevanih 3.1-Bo kompozitnih uzoraka.





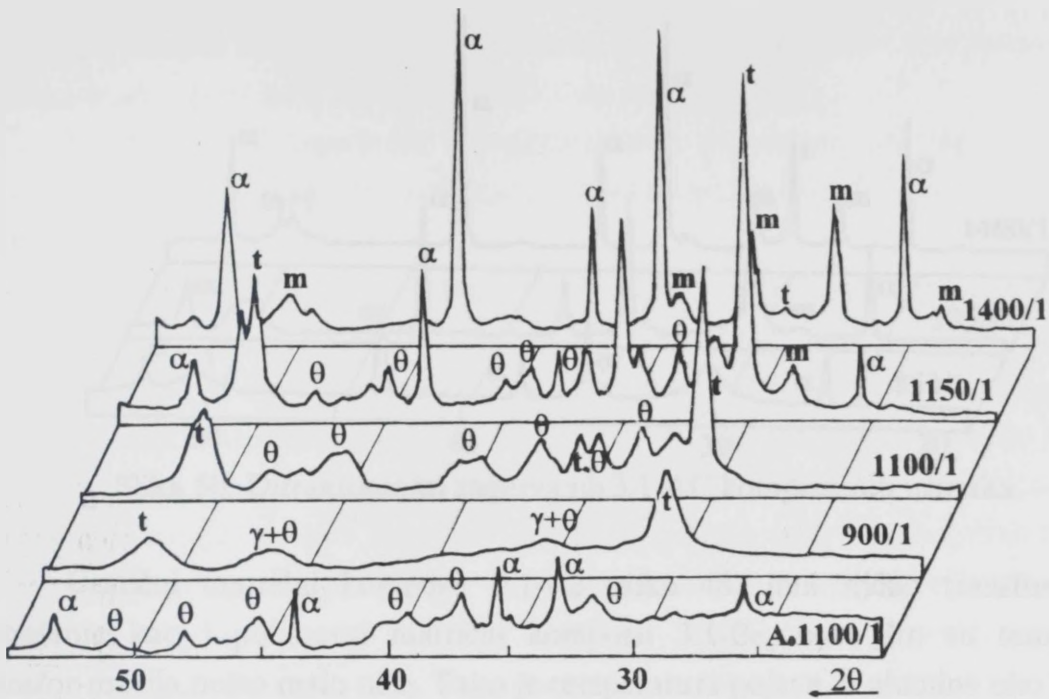
Slika 46b. Difraktogrami zagrevanih uzoraka čiste alkoksidne alumine<sup>92</sup>.

1150 °C intenzitet i oštrina pikova povećava. Pikovi  $\alpha$ -alumine se pojavljuju na relativno visokoj temperaturi, odnosno na 1170 °C (što je za preko 100 °C više nego kod čiste alkoksidne alumine Bo<sup>92</sup>, slika 46b), pri čemu je za kompletnu transformaciju  $\theta \rightarrow \alpha$ -aluminu potrebna temperatura iznad 1200 °C. Upoređivanjem XRD rezultata polimernog matičnog kompozita 3.1-Bo (slika 46a) i čiste alkoksidne



Slika 47. Difraktogrami zagrevanih 3.1-Be kompozitnih uzoraka.

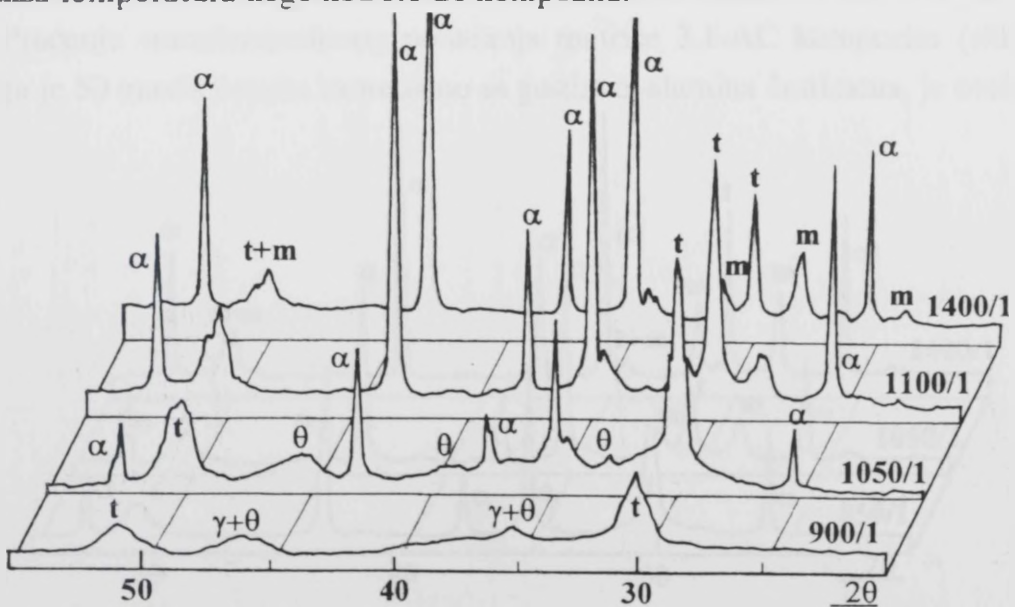




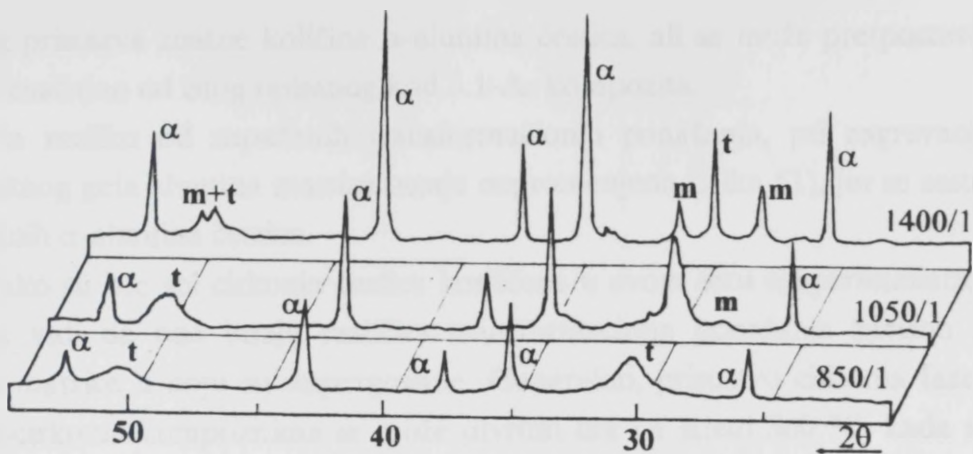
Slika 48. Difraktogrami zagrevanih 3.1-Ao kompozitnih uzoraka.

alumine B<sub>0</sub> (slika 46b)<sup>92</sup> uočava se veoma slaba kristaličnost  $\gamma$ -alumine i prisustvo prelaznih alumina na znatno višim temperaturama. Razlog je interakcija između cirkonije i alumine, što je mnogo detaljnije razmatrano u sledećem poglavlju.

Kod polimernog matričnog kompozita 3.1-Bc (sa 5 mas%  $\alpha$ -alumina čestica koje imaju funkciju "seed-a"),  $\alpha$ -alumina se pojavljuje već na 1050 °C, dok se kompletna transformacija  $\theta \rightarrow \alpha$ -aluminu postiže na 1100 °C (slika 47), što je za više od 100 °C niža temperatura nego kod 3.1-B<sub>0</sub> kompozita.



Slika 49. Difraktogrami zagrevanih 3.1-Ac kompozitnih uzoraka.

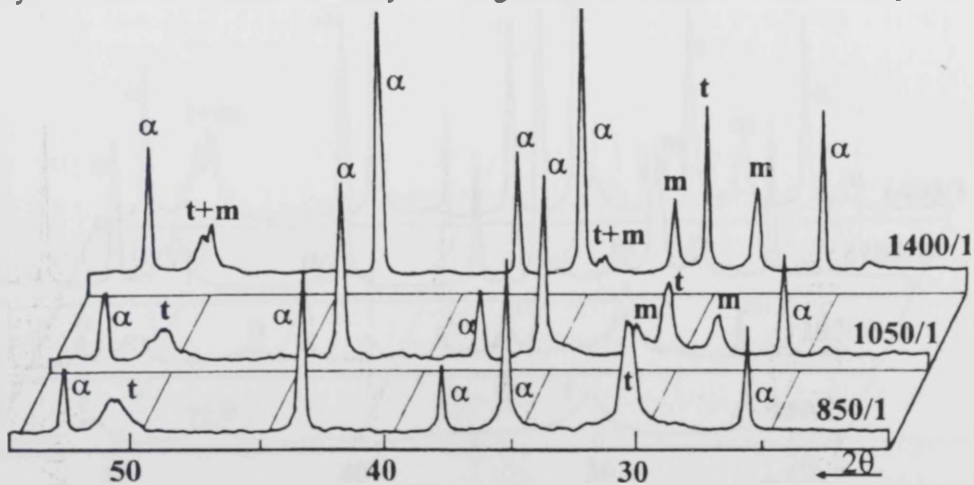


Slika 50. Difraktogrami zagrevanih 3.1-AC kompozitnih uzoraka.

Čestični matrični kompozit 3.1-A<sub>0</sub> (slika 48) ima slično transformaciono ponašanje kao i polimerni matrični kompozit 3.1-B<sub>0</sub>, osim što su temperature transformacije nešto malo niže. Tako je temperatura pojave  $\alpha$ -alumine oko 1150 °C, a to je za svega 50 °C viša temperatura nego kod čiste čestične alumine A<sub>0</sub> (slika 48)<sup>134</sup>. Različitost u zapaženom transformacionom ponašanju je takode posledica interakcije koja će u sledećem poglavlju biti šire diskutovana.

Nasuprot tome kod čestičnog matričnog kompozita 3.1-A<sub>c</sub> (sa 5 mas%  $\alpha$ -alumina česticama koje imaju funkciju "seed-a"), pikovi  $\alpha$ -alumine se pojavljuju već na 1050 °C, dok se kompletna transformacija  $\theta \rightarrow \alpha$ -aluminu postiže na 1100 °C (slika 49). Poređenjem transformacionog ponašanja matrice kompozita bez (3.1-A<sub>0</sub>) i sa "seed" česticama (3.1-A<sub>c</sub>) (slike 48 i 49) može se zaključiti da se sa dodatkom  $\alpha$ -alumina "seed" čestica temperatura transformacije  $\theta \rightarrow \alpha$ -aluminu snižava za oko 100 °C.

Praćenje transformacionog ponašanja matrice 3.1-AC kompozita (slika 50), kod koga je 50 mas% bemita zamenjeno sa gustim  $\alpha$ -alumina česticama, je otežano



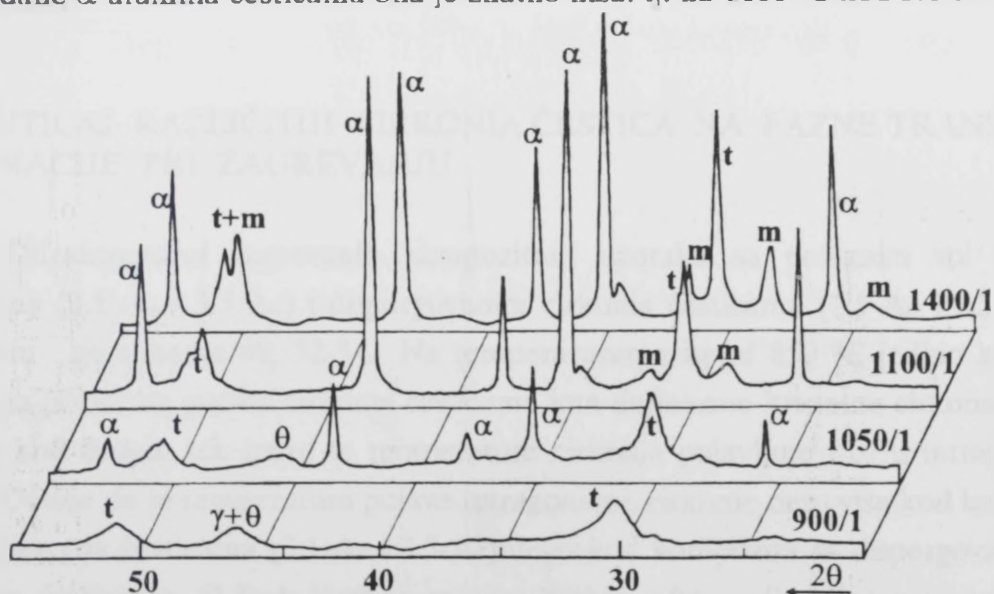
Slika 51. Difraktogrami zagrevanih 3.1-C kompozitnih uzoraka.

baš zbog prisustva znatne količine  $\alpha$ -alumina čestica, ali se može pretpostaviti da ne odstupa značajno od istog opisanog kod 3.1-Ac kompozita.

Za razliku od zapaženih transformacionih ponašanja, pri zagrevanju 3.1-C kompozitnog gela alumina matrica ostaje nepromenjena (slika 51), jer se sastoji samo od stabilnih  $\alpha$ -alumina čestica.

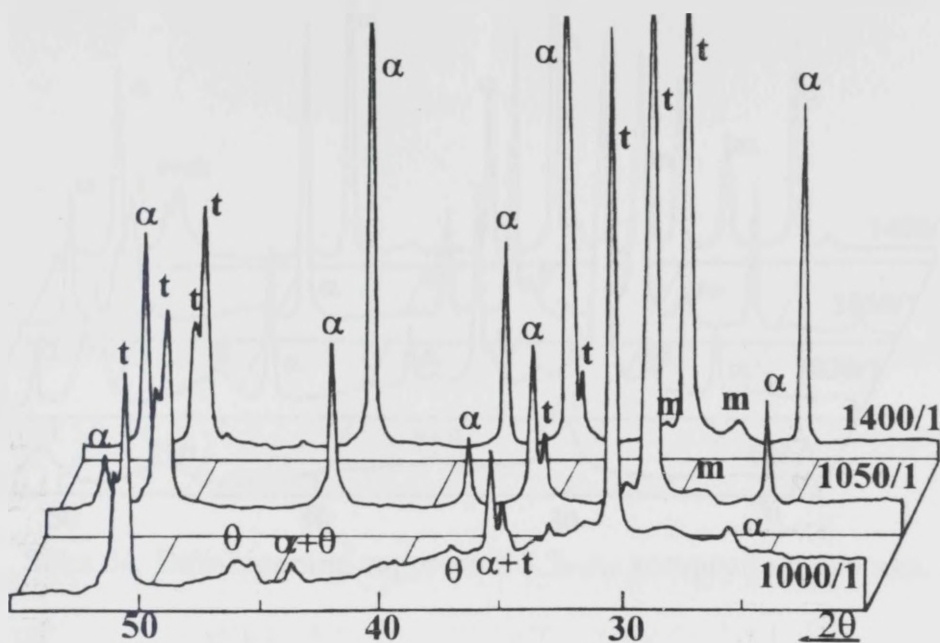
Iako su iste sol cirkonia čestice korišćene u ovom setu eksperimenata, sa slika 46-51 se vidi da one imaju različita transformaciona ponašanja zavisno od vrste alumina matrice u koju su dispergovane. Generalno, prisustvo cirkonia faze u ovim alumina-cirkonia kompozitima se može utvrditi tek na iznad 800 °C, kada se pojavljuju razvučeni tetragonalni pikovi pri  $2\theta$  na oko 30°, 35° i 50°, što je znatno viša temperatura nego za čistu cirkonij<sup>105,176</sup>. Temperatura pojave tetragonalne faze je različita (slike 46-51): najviša (oko 900 °C) je kod polimernih matričnih kompozita 3.1-Bo i 3.1-Bc; deluje neto niža (ispod 900 °C) kod čestičnih matričnih kompozita 3.1-Ao i 3.1-Ac, zbog veće oštrote tetragonalnih pikova; još niža je kod 3.1-AC uzorka (oko 850 °C); dok je najniža kod 3.1-C kompozita (verovatno na 800 °C ili čak još niža). Takvo ponašanje je takode pripisano međusobnoj interakciji cirkonie i alumine.

Generalno, kod svih kompozita, sa povećanjem temperature iznad 900 °C dolazi do uoštravanja i međusobnog razdvajanja karakterističnih tetragonalnih pikova, a čak i do pojave monoklinske faze. Sa slika 46-51 se može zaključiti da temperatura  $t \rightarrow m$  transformacije takode zavisi od vrste alumina matrice u kojoj su cirkonia čestice dispergovane. Tako kod kompozita bez "seed" čestica  $t \rightarrow m$  transformacija započinje na: iznad 1200 °C kod 3.1-Bo, odnosno na 1150 °C kod 3.1-Ao. Kod kompozita kojima su dodane  $\alpha$ -alumina česticama ona je znatno niža: tj. na 1100 °C kod 3.1-Bc i 3.1-Ac



Slika 52. Difraktogrami zagrevanih 3.5-Ac kompozitnih uzoraka.





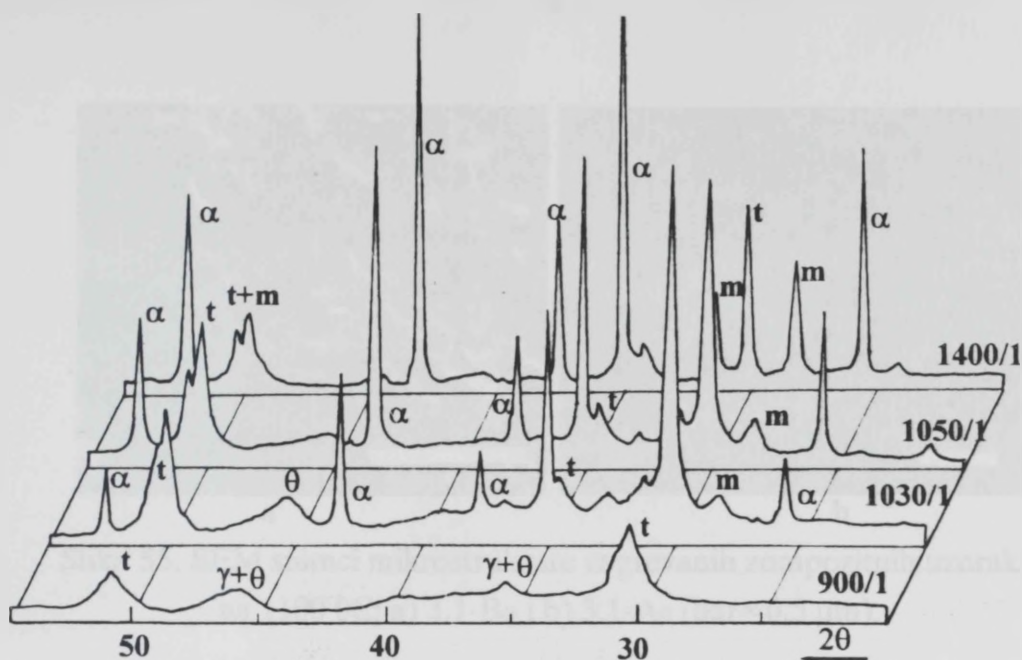
Slika 53. Difraktogrami zagrevanih 1.1-Ac kompozitnih uzoraka.

uzoraka, gde  $\alpha$ -alumina čestice imaju funkciju "seed-a", odnosno na 1050 °C kod 3.1-AC i verovetno na ispod 1000 °C kod 3.1-C kompozita, gde dodane  $\alpha$ -alumina čestice čine 50 mas% odnosno 100 mas% matične faze. Pažljivim razmatranjem XRD rezultata (slike 46-51) može se primetiti da je početak transformacije tetragonalne u monokliničnu fazu cirkonia povezan sa stvaranjem  $\alpha$ -alumine, odnosno da se sa stvaranjem  $\alpha$ -alumine smanjuje stabilnost tetragonalne faze, što će naknadno biti razmatrano.

#### 4.2.2 UTICAJ RAZLIČITIH CIRKONIA ČESTICA NA FAZNE TRANSFORMACIJE PRI ZAGREVANJU

Difraktogrami zagrevanih kompozitnih uzoraka sa polaznim sol cirkonia česticama (3.1-Ac i 3.5-Ac) i dispergovanim cirkonia česticama (1.1-Ac i 3.3s-Ac) su prikazani na slikama 49, 52-54. Na temperaturama ispod 850 °C jedino kompozit 1.1-Ac sa polaznim gustim cirkonia česticama ima definisane kristalne cirkonia forme, dok se kod drugih tek iznad te temperature cirkonia pojavljuje i to u tetragonalnoj formi. Deluje da je temperatura pojave tetragonalne cirkonia neto viša kod kompozita sa sol cirkonia česticama (3.1-Ac i 3.5-Ac) nego kod kompozita sa dispergovanim gel cirkonia česticama (3.3s-Ac), zbog manje oštrote pikova. Stabilnost tetragonalnih čestica je najveća kod 1.1-Ac kompozita (kompletna tetragonalna faza je zadržana na





Slika 54. Difraktogrami zagrevanih 3.3s-Ac kompozitnih uzoraka.

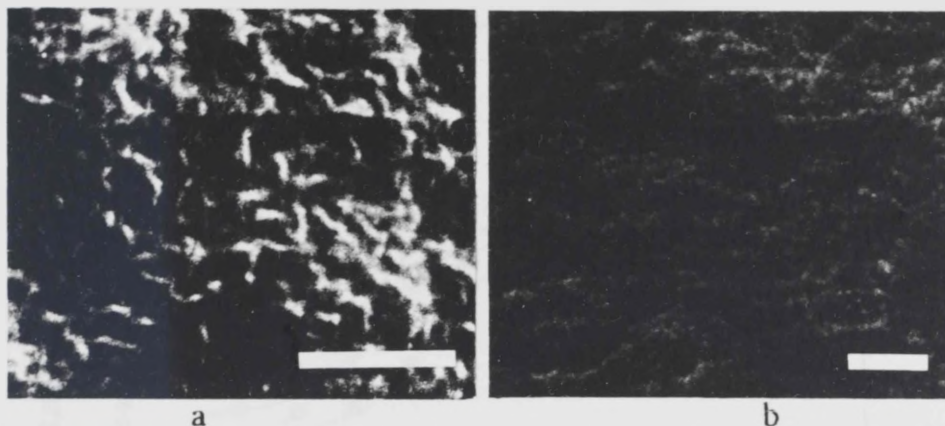
1400 °C u prah uzorku), iako su one relativno velike i guste, zbog njihove delimične stabilizacije sa  $Y_2O_3$ . Kod kompozita sa nestabilisanim cirkonia česticama tetragonalna faza je stabilnija kod 3.1-Ac i 3.5-Ac nego kod 3.3s-Ac uzorka. I kod ovog seta kompozitnih uzoraka se može primetiti da je početak transformacije  $t \rightarrow m$  povezan sa pojavom  $\alpha$ -alumina.

Zbog prisustva  $\alpha$ -alumina čestica, dodatih u funkciju "seed-a", temperature transformacije  $\theta \rightarrow \alpha$ -aluminu su dosta niske (slike 49, 52-54), ali se ipak međusobno malo razlikuju. Tako se  $\alpha$ -alumina pojavljuje na 1050 °C kod kompozita sa sol cirkonia česticama (3.1-Ac i 3.5-Ac); na 1030 °C kod 3.3s-Ac kompozita; dok deluje da je ta temperatura samo neto viša od 1000 °C kod 1.1-Ac kompozita.

## 4.3 MIKROSTRUKTURNI RAZVOJ KOMPOZITA PRI ZAGREVANJU

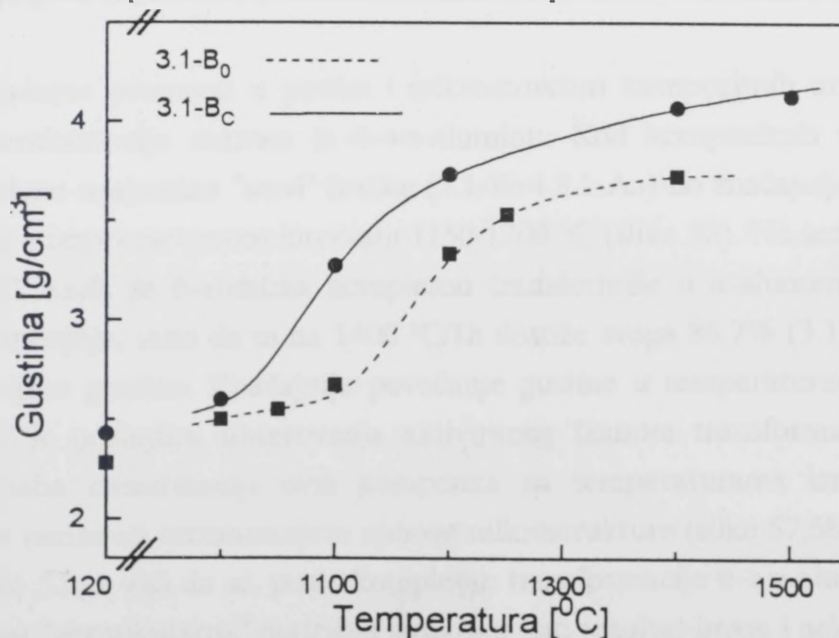
### 4.3.1 UTICAJ RAZLIČITIH ALUMINA MATRICA NA RAZVOJ MIKROSTRUKTURE PRI ZAGREVANJU

Kao što je već rečeno u prethodnom poglavlju, bemitna matrica i kod polimernih (3.1-Bo i 3.1-Bc) i kod čestičnih (3.1-Ao, 3.1-Ac i 3.1-AC) matričnih kompozita, se pri zagrevanju transformiše preko prelaznih alumina faza u finalnu stabilnu  $\alpha$ -aluminu. Bez obzira da li su u matricu dodane "seed" čestice ili ne, mikrostrukture

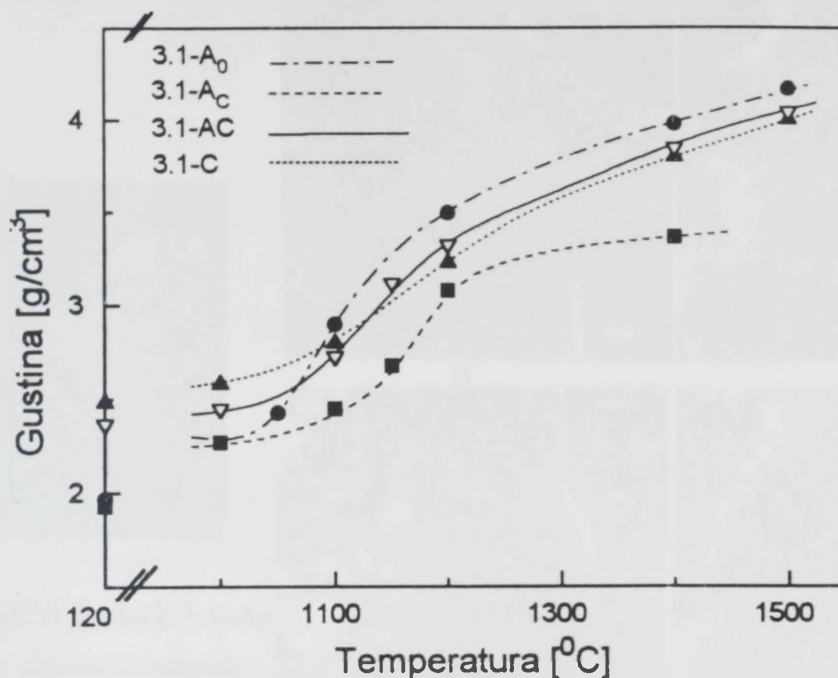


Slika 55. SEM snimci mikrostrukture zagrevanih zopozitnih uzoraka na 1100 °C: a) 3.1-B<sub>0</sub> i b) 3.1-A<sub>0</sub> (bar=0.5 μm).

polimernih matičnih kompozita (3.1-B<sub>0</sub> i 3.1-B<sub>c</sub>) zagrevanih na temperaturama ispod 1050 °C, gde još uvek egzistiraju samo prelazne alumina forme, se međusobno ne razlikuju značajno, a karakteriše ih veoma fina i neizražena mikrostruktura koja veoma podseća na njihovu gel mikrostrukturu (slika 55a). Slično tome se i mikrostrukture čestičnih matičnih kompozita 3.1-A<sub>0</sub> i 3.1-A<sub>c</sub>, zagrevanih do oko 1050 °C, međusobno ne razlikuju značajno, međutim karakteriše ih izraženija čestična struktura sa jasno uočljivom međučestičnom poroznoću (srednje veličine od oko 20 nm) (slika 55b). Prisustvo cirkonija čestica kod svih tih kompozita nije moguće potvrditi zato što su veoma male i inkorporirane u matičnu strukturu prelaznih alumina faza.



Slika 56a. Gustine kompozitnih uzoraka (sa različitim alumina matricama) u funkciji temperature.



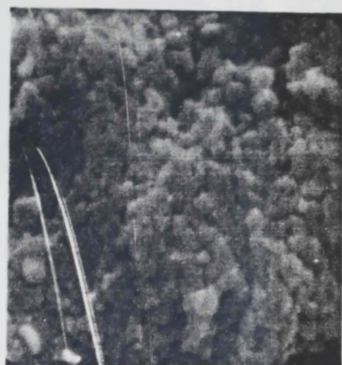
Slika 56b. Gustine kompozitnih uzoraka (sa različitim alumina matricama) u funkciji temperature.

Generalno, promene gustina kompozita (slika 56) pri zagrevanju do temperatura na kojima se još nije pojavila  $\alpha$ -aluminu su veoma male. Gustine polimernih matričnih kompozita su u rangu gustina čestičnih matričnih kompozita 3.1-AC i 3.1-C, a nešto veće nego kod 3.1-A<sub>0</sub> i 3.1-A<sub>c</sub>. Poroznost je još uvek velika i kreće se u opsegu od 40-45%.

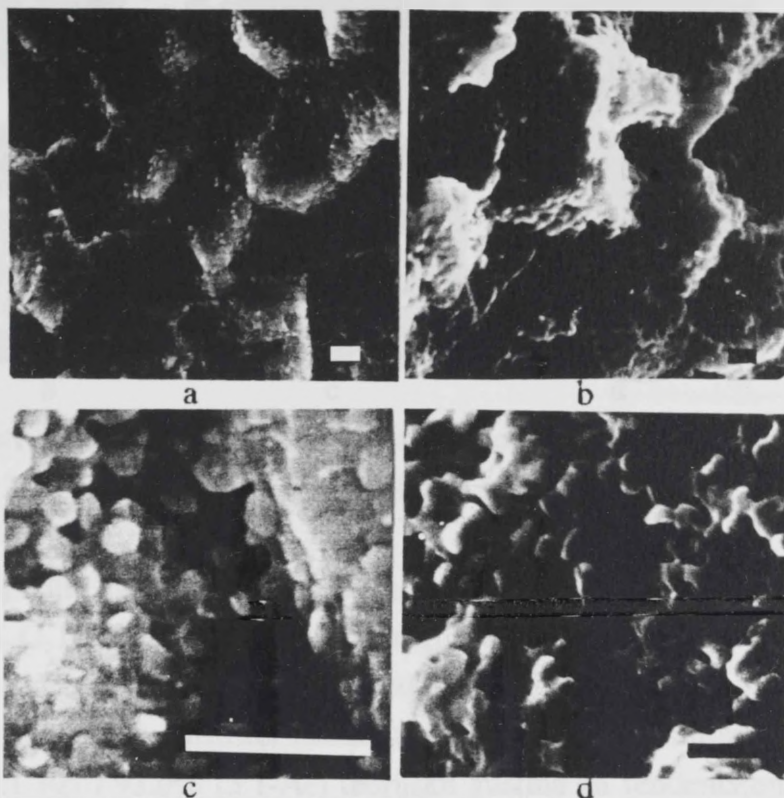
Do značajne promene u gustini i mikrostrukturi kompozitnih uzoraka dolazi tek posle transformacije matrice iz  $\theta \rightarrow \alpha$ -aluminu. Kod kompozitnih uzoraka kod kojih nisu dodane  $\alpha$ -alumina "seed" čestice (3.1-B<sub>0</sub> i 3.1-A<sub>0</sub>) do značajnijeg povećanja gustine dolazi u temperaturnom intervalu 1150-1200 °C (slika 56). Na temperaturama iznad 1250 °C, kada se  $\theta$ -alumina kompletno transformiše u  $\alpha$ -aluminu, gustine se veoma malo menjaju, tako da se na 1400 °C/1h dostiže svega 86.7% (3.1-B<sub>0</sub>) i 78.7% (3.1-A<sub>0</sub>) teorijske gustine. Značajnije povećanje gustine u temperaturnom intervalu 1150-1200 °C je posledica sinterovanja aktiviranog faznom transformacijom  $\theta \rightarrow \alpha$ -alumina, a slaba densifikacija ovih kompozita na temperaturama iznad 1250 °C potpuno će se razumeti razmatranjem njihove mikrostrukture (slike 57,58).

Sa slike 57 se vidi da se, posle kompletne transformacije  $\theta \rightarrow \alpha$ -aluminu, razvija karakteristična "vermikularna" matrična struktura kao rezultat brzog i nekontrolisanog rasta transformisane alumine na visokoj temperaturi. Daljim zagrevanjem 3.1-B<sub>0</sub> i 3.1-A<sub>0</sub> kompozita na 1400 °C/1h razvija se veoma neregularna struktura matrice (slika





Slika 57. SEM snimak 3.1-Ao kompozita sinterovanog na 1200 °C/1h (bar=0.5 μm).

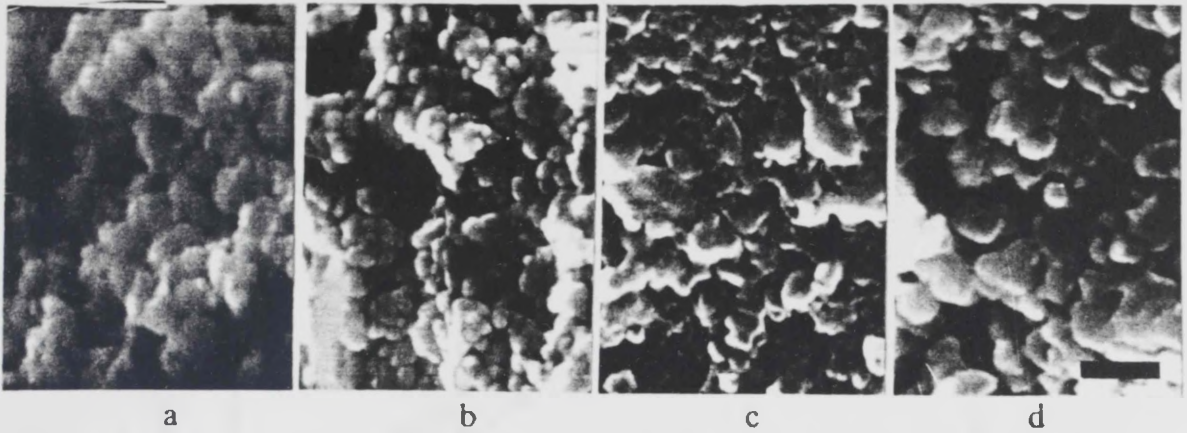


Slika 58. SEM snimci mikrostruktura kompozita bez "seed" čestica sinterovanih na 1400 °C/1h: a) i b) 3.1-Bo, c) i d) 3.1-Ao (bar=1 μm).

58) sa veoma velikim alumina zrnima i intragranularno distribuiranim malim cirkonia česticama i porama. to ujedno predstavlja i osnovni razlog za malu gustinu i malu densifikaciju tih kompozita. U poređenju sa polimernim matičnim kompozitom 3.1-Bo, mikrostruktura čestičnog matičnog kompozita 3.1-Ao je grublja, sa većim porama i znatno izraženijom "vermikularnom" prirodom, a deluje i manje gusta (što je potvrđeno sa vrednostima izmerenih gustina - slika 56). Kod 3.1-Bo kompozita intragranularne cirkonia čestice su lako prepoznatljive čak i pri malim uvećanjima (slika 58a,b). Deluje da su one prosto zarobljene u poroznoj matrici, pri čemu popunjavaju pore te strukture i tako smanjuju utisak o njenoj vermikularnoj prirodi. To nije slučaj sa 3.1-Ao kompozitom gde je bliskost cirkonie i  $\alpha$ -alumine mnogo manje izražena, pri čemu deluje da cirkonia čestice nepopunjavaju pore matične strukture, tako da "vermikularnost" matrice ostaje očuvana i veoma lako prepoznatljiva (slika 58c,d). Razlozi zbog kojih postoje te razlike su ne samo manje čestice alumina matrice dobijene polazeći od aluminijum-alkoksida već i interakcija između cirkonie i alumina što će biti razmatrano u sledećem poglavlju.

Na drugoj strani mikrostrukturni razvoj kompozita kojima su dodane  $\alpha$ -alu-

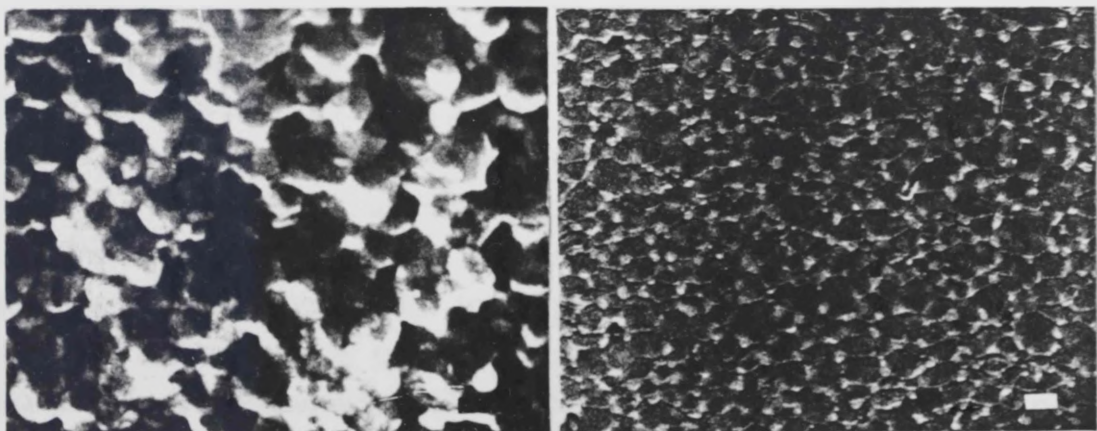




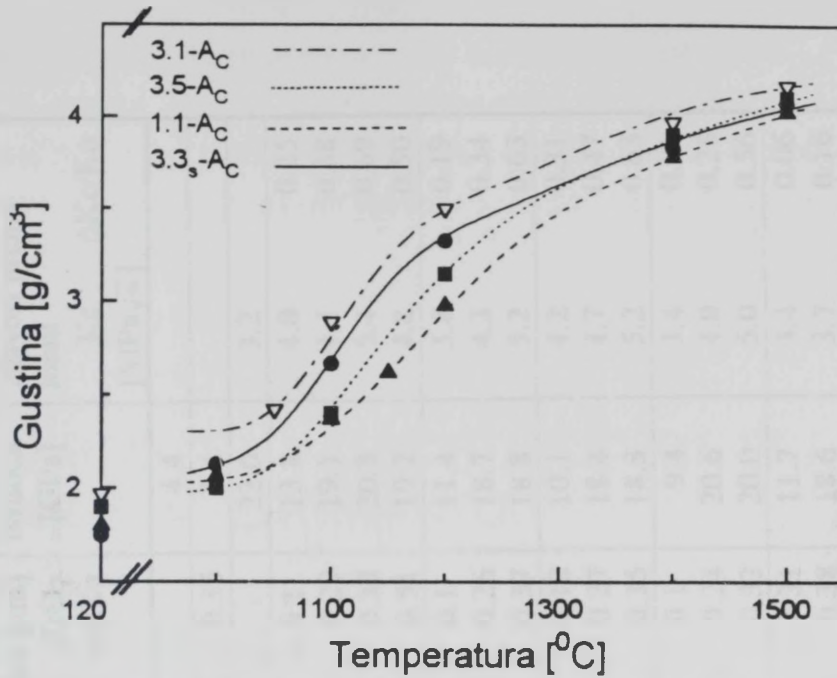
Slika 59. SEM snimci mikrostrukture kompozita sa  $\alpha$ -alumina "seed" česticama sinte-  
rovanih na 1200 0C/1: a) 3.1-Bc, b) 3.1-Ac, c) 3.1-AC i d) 3.1-C (bar=0.5  $\mu$ m).

mina čestice je potpuno drugačiji. Tako kod uzoraka sa 5 mas%  $\alpha$ -alumina čestica koje imaju funkciju "seed-a" (3.1-Bc i 3.1-Ac) do znatnog povećanja gustine usled transformacijom aktiviranog sinterovanja dolazi na iznad 1050 0C (slika 56), ali je densifikacija izražena i posle kompletne transformacije u  $\alpha$ -aluminu, pri čemu se na 1400 0C/1h dostiže 95.3% (3.1-Bc) i 93.0% (3.1-Ac) teorijske gustine sa tendencijom daljeg porasta. Kompoziti, kod kojih dodane  $\alpha$ -alumina čestice čine 50 mas% odnosno 100 mas% matrične faze (3.1-AC i 3.1-C), takode bolje densifikuju od onih bez  $\alpha$ -alumina čestica (3.1-Bo i 3.1-Ao) (slika 56), međutim aktiviranog sinterovanja ili nema (uzork 3.1-C) ili je manje izraženo nego kod drugih kompozita (uzorak 3.1-AC). Bolje densifikovanje kompozita kod kojih su dodane  $\alpha$ -alumina čestice će se potpuno razumeti razmatranjem njihove mikrostrukture.

Mikrostruktura alumina-cirkonia kompozita sa  $\alpha$ -alumina česticama je data na slikama 59 i 60. Kao što se vidi već na nižim temperaturama (1150-1200 0C) razvija se uniformna mikrostruktura sa diskretnim  $\alpha$ -alumina zrnima ( 0.2  $\mu$ m) i intergranu-



Slika 60. SEM snimci mikrostrukture kompozita 3.1-Ac (sa "seed" česticama)  
sinterovanog na: a) 1400 0C/1h i b) 1500 0C/5h (bar=0.5  $\mu$ m).



Slika 61. Gustine kompozita (sa različitim polaznim cirkonia česticama) u funkciji temperature.

larno distribuiranim cirkonia česticama i porama. Sinterovanjem tih kompozita na 1400 °C/1h dobija se veoma fina, gusta mikrostruktura (slika 60a), koja obezbeđuje skoro potpuno eliminisanje prisutnih intergranularnih pora i dostizanje gustina bliskih teorijskim u finalnoj fazi sinterovanja (slika 60b).

#### 4.3.2 UTICAJ RAZLIČITIH CIRKONIA ČESTICA NA RAZVOJ MIKROSTRUKTURE PRI ZAGREVANJU

Promene gustine kompozita, koji su procesirani sa različitim cirkonia česticama, sa zagrevanjem su date na slici 61. Kao što se vidi, bolje densifikuju kompoziti sa sol cirkonia česticama (3.1-Ac i 3.5-Ac) nego kompoziti sa dispergovanim cirkonia česticama (1.1-Ac i 3.3s-Ac), što naročito dolazi do izražaja na višim temperaturama ( $T > 1200$  °C) i u finalnoj fazi sinterovanja (tabela 7).

Praćenje evolucije cirkonia čestica u alumina matrici od gel faze tokom zagrevanja do nižih temperatura (pre finalnog sinterovanja) korišćenjem skening elektronske mikroskopije je prilično otežano u većini slučajeva, jer je obično vrlo teško sa velikom pouzdanošću razlikovati cirkoniu od alumine. Niz pokušaja počev od pripreme uzoraka (svež lom, hemijsko nagrizanje, poliranje i termičko nagrizanje) pa do primene nekih specifičnih metoda (mikrosonda, "back scattering"<sup>170</sup>) nisu dali zadovoljavajuće rezultate. Iz tih razloga uticaj različitih polaznih cirkonia čestica na

TABELA 7. Mikrostrukturne karakteristike i mehaničke osobine alumina-cirkonia kompozitnih uzoraka.

OZNAKA UZORKA	temperatura i vreme sinte- ovanja [°C/h]	gustina [% t.g.]	udeo t-ZrO <sub>2</sub> [%] polirana povrsina	srednja velicina [µm] Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> zrna	ZrO <sub>2</sub> cestica	tvrdoca [GPa]	zilavost prema lomu K <sub>c</sub> ΔK <sub>c</sub> /K <sub>0</sub> [MPa√m]
A <sub>0</sub>	1400/1	75.3		5.0		4.4	
3.1-A <sub>0</sub>	1400/1	78.7	-	3.9	0.35	5.4	
Ac	1400/1	96.5		0.6		22.0	3.2
	1400/1	93.0	100.0	0.34	0.1	13.8	4.0
3.1-Ac	1500/1	97.5	98.2	0.72	0.29	19.1	4.4
	1500/5	98.4	85.1	0.92	0.38	20.3	5.4
	1600/2	99.2	28.5	1.24	0.51	19.2	4.8
	1400/1	90.2	100.0	0.42	0.1	11.4	3.8
3.1-AC	1500/1	95.3	98.9	0.79	0.26	18.7	4.3
	1500/5	97.0	84.3	1.06	0.37	18.8	5.2
	1400/1	88.6	100.0	0.55	0.18	10.1	4.2
3.1-C	1500/1	94.0	100.0	0.84	0.27	18.4	4.7
	1500/5	96.2	97.4	1.10	0.35	18.3	5.2
	1400/1	90.5	98.2	0.38	0.1	9.4	3.4
3.5-Ac	1500/1	96.6	97.5	0.66	0.24	20.6	4.0
	1500/5	98.0	93.7	0.82	0.32	20.0	5.0
	1400/1	89.7	100.0	0.19	0.31	11.7	3.4
1.1-Ac	1500/1	94.9	98.1	0.98	0.38	18.6	3.7
	1500/5	96.4	98.0	1.32	0.63	18.9	3.6
	1600/2	96.7	95.8	2.17	0.78	19.1	4.8
	1400/1	91.3	74.9	0.39	0.15	10.2	3.3
3.3s-Ac	1500/1	95.2	54.9	0.82	0.32	18.9	4.2
	1500/5	96.1	40.5	0.94	0.39	19.3	4.9
	1600/2	97.6	6.4	1.35	0.57	19.0	4.1
			2.8				0.28



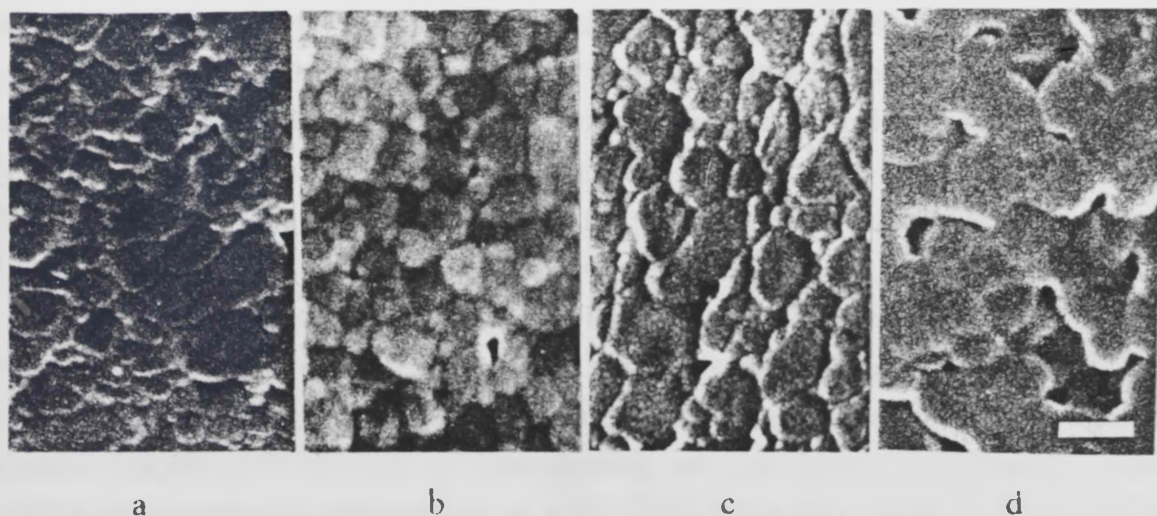
mikrostrukturu će biti razmatran samo za finalnu fazu sinterovanja ( $T \geq 1400$  °C). Za kompozitne uzorke iz ovog seta eksperimenata treba istaći da svi imaju čestičnu alumina matricu kojoj je dodano 5 mas%  $\alpha$ -alumina "seed" čestica, zbog čega imaju veoma slično ponašanje pri zagrevanju sa već ranije razmatranim čestičnim matričnim kompozitima.

## 4.4 MIKROSTRUKTURNI RAZVOJ PRI FINALNOM SINTEROVANJU

### 4.4.1 UTICAJ RAZLIČITIH ALUMINA MATRICA NA MIKROSTRUKTURNI RAZVOJ PRI FINALNOM SINTEROVANJU

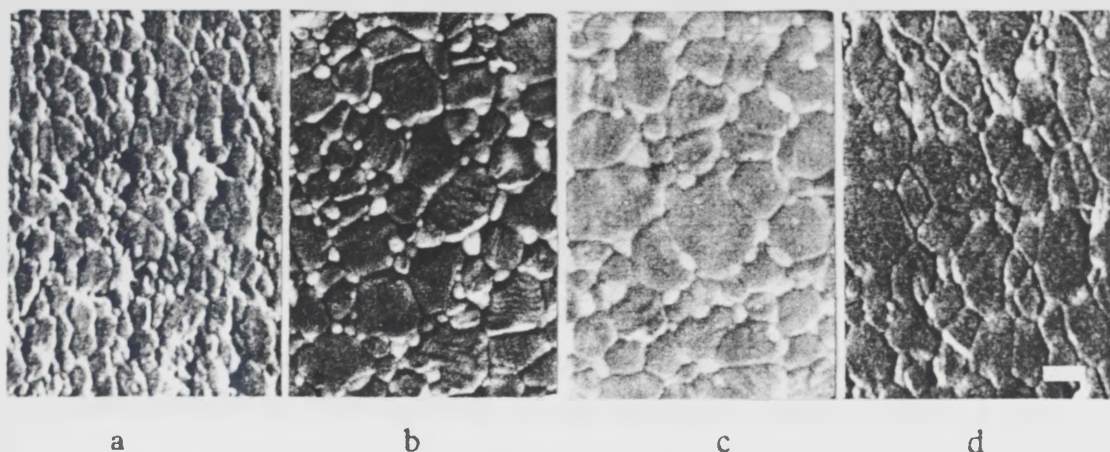
Kompozitni uzorci bez "seed" čestica 3.1-Bo i 3.1-Ao veoma loše densifikuju (slika 56) i karakteriše ih manje ili više izražena "vermikularna" matrična struktura sa intragranularnim cirkonia česticama (slika 57 i 58), kojima je zbog toga onemogućeno da deluju na mikrostrukturni razvoj kompozita u željenom pravcu. Tvrdi se<sup>78</sup> da se takva struktura ni primenom toplog presovanja na temperaturama iznad 1600 °C ne može znatnije densifikovati.

Na drugoj strani kompozite sa  $\alpha$ -alumina česticama 3.1-Bc, 3.1-Ac, 3.1-AC i 3.1-C, sinterovane na 1400 °C/1h, već karakterišu guste mikrostrukture sa veoma sitnozrninom matricom i malim cirkonia česticama distribuiranim primarno na sastavi-



Slika 62. SEM snimci mikrostrukture kompozita (sa različitim alumina matricama) sinterovanih na 1400 °C/1h: a) 3.1-Bc, b) 3.1-Ac, c) 3.1-AC i d) 3.1-C (bar=0.5  $\mu$ m).



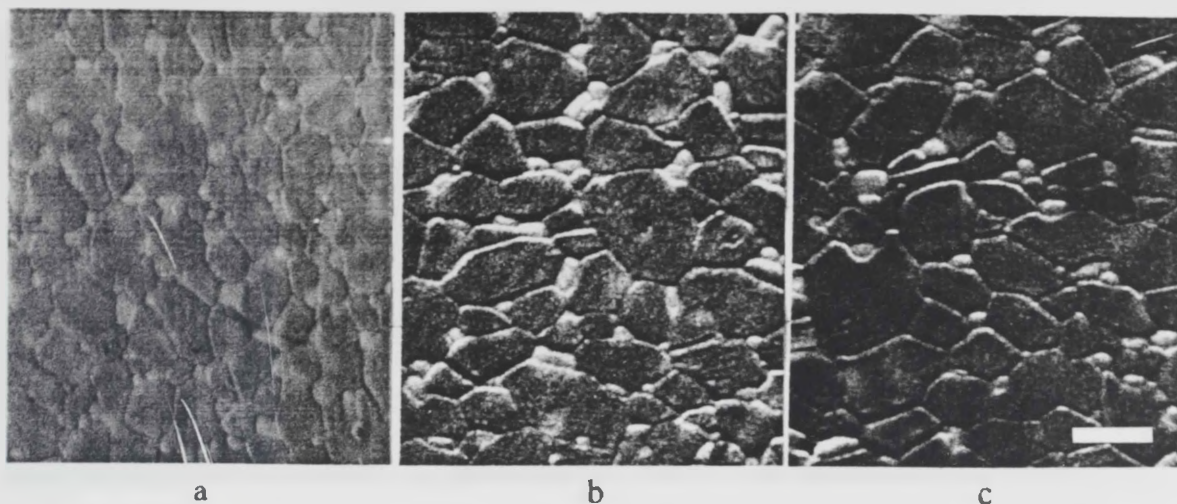


Slika 63. SEM snimci mikrostrukture kompozita (sa različitim alumina matricama) sinterovanih na 1500 °C/1h: a) 3.1-Bc, b) 3.1-Ac, c) 3.1-AC i d) 3.1-C (bar=0.5 μm).

ma tri ili četiri zrna (slike 62). Na višim temperaturama dolazi do eliminisanja zaostalih intergranularnih pora i finalne densifikacije, ali i do ogrubljanja kompozitne mikrostrukture (rasta alumina zrna i cirkonia čestica) (slike 63-65, tabela 7).

Polimerni matrični kompozit 3.1-Bc posle sinterovanja na 1400 °C/1h ima veoma finu mikrostrukturu sa srednjom veličinom alumina zrna od oko 0.24 μm (slika 62a). Međutim za taj kompozit je uočljivo prisustvo pojedinih znatno većih alumina zrna, odnosno mikrostrukturnih nehomogenosti koje se verovatno razvijaju oko gustih α-alumina "seed" čestica (slika 62a). Takođe je i densifikacija u finalnoj fazi sinterovanja nešto manje izražena (slika 56a i tabela 7), iako je u intermedijalnoj fazi sinterovanja kompozit 3.1-Bc imao najveću gustinu. Podržavajući literaturne tvrdnje<sup>134,144</sup> da je za efikasnost "seed" čestica neophodno da one zadovolje specifične zahteve, može se zaključiti da verovatno zbog korišćenih relativno velikih α-alumina "seed" čestica za polimernu aluminu matricu (kod kompozita 3.1-Bc) one nisu bile dovoljno efikasne, kao što su bile u slučaju čestične alumina matrice (kod kompozita 3.1-Ac).

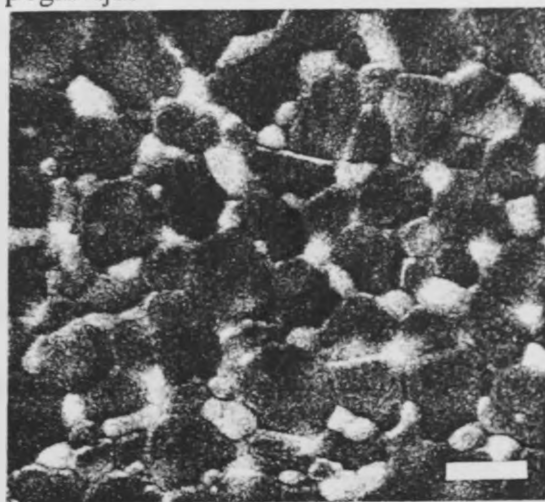
Mikrostrukture čestičnih matričnih kompozita sa 5%, 50% i 100% α-alumina čestica (3.1-Ac, 3.1-AC i 3.1-C) su grublje nego mikrostruktura 3.1-Bc kompozita pri istoj temperaturi i istom vremenu sinterovanja (slike 62 i 63). Sa povećanjem udela α-alumina čestica raste i srednja veličina alumina zrna, pri čemu je najizrazitija razlika vidljiva kod kompozita sinterovanih na 1400 °C/1h (slika 62 i tabela 7). Tako srednje veličine alumina zrna pri tim uslovima sinterovanja iznose 0.34 μm (3.1-Ac), 0.42 μm (3.1-AC) i 0.55 μm (3.1-C). Sa povećanjem udela α-alumina čestica takođe se



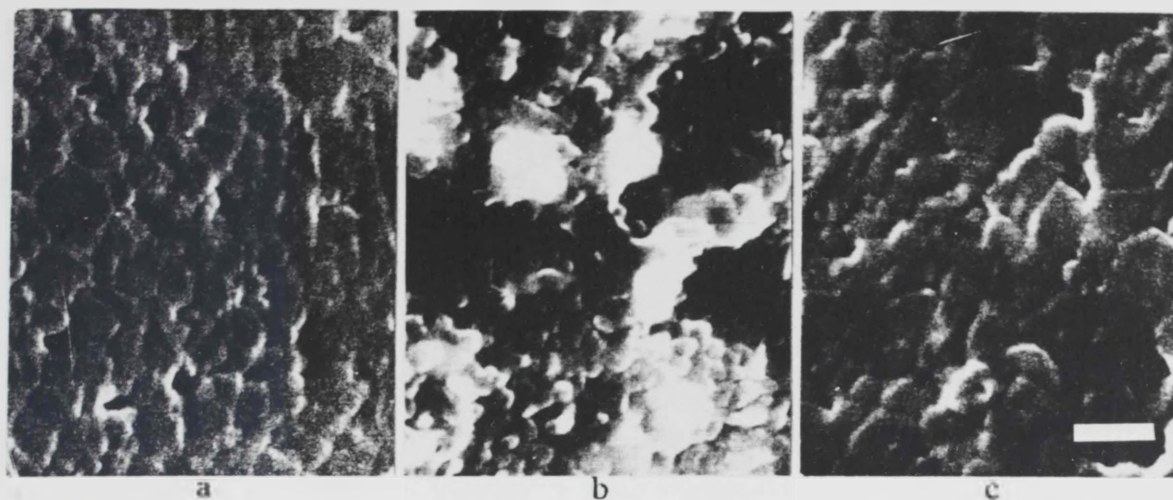
Slika 64. SEM snimci mikrostruktura kompozita (sa različitim alumina matricama) sinterovanih na 1500 °C/5h: a) 3.1-Ac, b) 3.1-AC i c) 3.1-C (bar=1 μm).

povećava i širina distribucije veličine alumina zrna a i udeo intergranularnih pora. Ta mikrostrukturna zapažanja potvrđuju i merene vrednosti gustina (slika 61b i tabela 7), koje ukazuju da se sa povećanjem udela  $\alpha$ -alumina čestica smanjuje densifikacija kompozitnih uzoraka. Sinterovanjem kompozitnih uzoraka na 1500 °C/5h dostižu se gustine od: 98.4% (3.1-Ac), 97.0% (3.1-AC) i svega 96.2% (3.1-C) teorijske gustine. Ono što karakteriše čestične matrične kompozite sa  $\alpha$ -alumina česticama, sinterovane pri istim uslovima (temperatura/vreme), je međusobno mala razlika u veličini cirkonia čestica, ali vidljiva razlika u njihovoj distribuciji (slike 62-65). Tako se homogena distribucija cirkonia čestica sa popunjenoću sastava alumina zrna može primetiti kod 3.1-Ac kompozita; dok ne samo da znatan broj sastava alumina zrna nije popunjen kod 3.1-AC i 3.1-C kompozita, već se posle sinterovanja na 1500 °C toku 1h i 5h mogu zapaziti i intragranularne cirkonia čestice (slika 63 i 67). Različiti mikrostrukturni razvoj kompozita sa  $\alpha$ -alumina česticama pri finalnoj fazi sinterovanja je posledica različite veličine alumina čestica i interakcije između cirkonie i prelaznih alumina o čemu će se znatno više diskutovati u sledećem poglavlju.

Slika 65. Mikrostruktura 3.1-Ac kompozita sinterovanog na 1600 °C/2h (bar=1 μm).







Slika 66. SEM snimci mikrostrukture kompozita (sa različitim polaznim cirkonia česticama) sinterovanih na 1400 °C/1h: a) 3.5-Ac, b) 1.1-Ac i c) 3.3s-Ac (bar=0.5 μm).

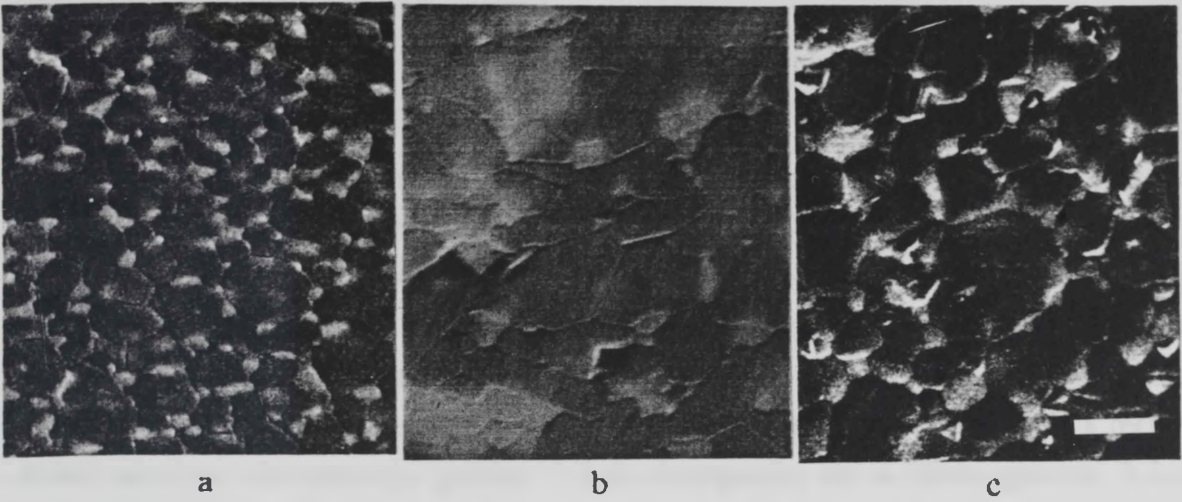
#### 4.4.2 UTICAJ RAZLIČITIH CIRKONIA ČESTICA NA MIKROSTRUKTURNI RAZVOJ PRI FINALNOM SINTEROVANJU

Mikrostrukture alumina-cirkonia kompozita sa polazno različitim vrstama cirkonia čestica sinterovanih na različitim temperaturama su prikazane na slikama 66-69. Kompoziti sa sol cirkonia česticama (3.1-Ac i 3.5-Ac) imaju uniformniju matičnu mikrostrukturu sa užom distribucijom veličine alumina zrna i većom homogenosti raspodele intergranularnih cirkonia čestica, nego kompoziti sa dispergovanim cirkonia česticama (1.1-Ac i 3.3s-Ac).

Pri istim uslovima sinterovanja (temperatura/vreme) nešto finiju mikrostrukturu od 3.1-Ac ima 3.5-Ac kompozit (slike 66-68); a znatna razlika postoji i u densifikacionom ponašanju (slika 61). Kao što se vidi kompozit 3.1-Ac na nižim temperaturama znatno bolje densifikuje od kompozita 3.5-Ac, pri čemu se tek na



Slika 67. SEM snimci mikrostrukture kompozita (sa različitim polaznim cirkonia česticama) sinterovanih na 1500 °C/1h: a) 3.5-Ac, b) 1.1-Ac i c) 3.3s-Ac (bar=0.5 μm).



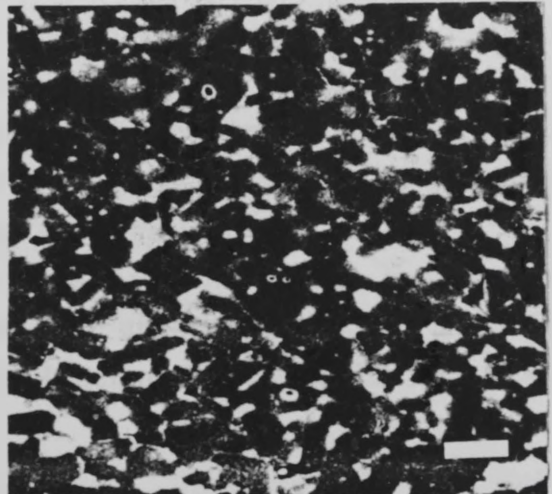
Slika 68. SEM snimci mikrostrukture kompozita (sa različitim polaznim cirkonia česticama) sinterovanih na 1500 °C/5h: a) 3.5-Ac, b) 1.1-Ac i c) 3.3s-Ac (bar=1 μm).

iznad 1300 °C ta razlika donekle smanjuje. Sinterovanjem kompozitnih uzoraka na 1500 °C 1h i 5h dostižu se 97.5% i 98.4% (3.1-Ac) odnosno 96.6% i 98.0% (3.5-Ac) teorijske gustine (tabela 7).

Za razliku od kompozita sa cirkonia sol česticama, kompoziti sa dispergovanim cirkonia česticama imaju znatno veću nehomogenost. Tako kod kompozita 3.3s-Ac, kao što se vidi sa slika 67c i 68c, cirkonia čestice ne popunjavaju sve sastave alumina zrna, što je verovatno prouzrokovalo neujednačen rast alumina zrna, odnosno širu distribuciju njihove veličine, zaostajanje veće količine pora i pojavu intragranularno distribuiranih cirkonia čestica. Kao što se vidi iz tabele 7, gustine ovih kompozita su i pored toga relativno velike (95.2% (1500 °C/1h), 96.1% (1500 °C/5h) i 97.6% (1600 °C/2h) teorijske gustine), mada su manje od gustina kompozita sa sol cirkonia česticama.

Interesantan je mikrostrukturni razvoj kompozita 1.1-Ac sa dispergovanim komercijalnim, gustim, parcijalno stabilisanim cirkonia česticama, iz razloga što je potpuno drugačiji od svih do sada razmatranih. Za mikrostrukturu 1.1-Ac kompozita je karakteristično da posle sinterovanja na 1400 °C/1h matričnu strukturu čine veoma fina alumina zrna, srednje veličine od svega 0.19 μm (slika 66b), što je najmanja

Slika 69. Mikrostruktura 1.1-Ac kompozita sinterovanog na 1600 °C/2h (bar= 2 μm).





veličina u odnosu na sve razmatrane kompozite sinterovane pri tim uslovima (tabela 7). Za ovaj kompozit je karakterističan i veoma veliki rast alumina zrna u temperaturnom intervalu 1400-1500 °C (slike 66b i 67b), jer velik broj sastava alumina zrna nije popunjen i njihov rast ne može biti kontrolisan. Cirkonia čestice ipak ostaju intergranularno distribuirane na 1500.°C, međutim već posle sinterovanja na 1600.°C/2h intragranularna distribucija postaje evidentna (slike 67b, 68b i 69). Pri istim uslovima sinterovanja gustine 1.1-Ac kompozita su u nivou gustina 3.3s-Ac kompozita, a manje od gustina kompozita sa sol cirkonia česticama (tabela 7). Različiti mikrostrukturni razvoj ovih kompozita je posledica različite veličine cirkonia čestica i interakcije između cirkonie i prelaznih alumina.

## 4.5 MEHANIČKE OSOBINE

Izmerene vrednosti tvrdoće i žilavosti alumina-cirkonia kompozita procesiranih sol-gel metodom su date u tabeli 7. Da bi se bolje sagledala povezanost mikrostrukture i mehaničkih osobina u tabeli 7 su date i mikrostrukturne karakteristike tih kompozita, tj. gustina, srednja veličina alumina zrna, srednja veličina cirkonia čestica, udeo tetragonalne cirkonia faze na poliranoj i odgrevanoj površini i udeo tetragonalne faze u prah uzorku. Mehaničke osobine polimernih matičnih kompozita 3.1-Bo i 3.1-Bc nisu određene zbog izraženog prskanja ovih uzorka pri sušenju. Međutim određene su mehaničke osobine čistih čestičnih alumina uzoraka bez A<sub>0</sub> i sa "seed" česticama Ac, koji su korišćeni za upoređivanje, odnosno praćenje efikasnosti dispergovanih cirkonia čestica u pogledu njihove iskorišćenosti za povećanje žilavosti matrice.

Čestični matični kompozit bez  $\alpha$ -alumina "seed" čestica 3.1-A<sub>0</sub>, kao i odgovarajuća čista alumina bez "seed" čestica A<sub>0</sub> imaju veoma male vrednosti tvrdoće (tabela 7), a razlog je velika poroznost "vermikularne" strukture. Vrednosti žilavosti ovih uzoraka, koje su verovatno veoma male zbog velike poroznosti i intragranularne distribucije cirkonia čestica, nisu određivane zbog ograničene mogućnosti korišćenja "indentation" metode i Liang-ovog izraza<sup>172</sup> za tako porozne uzorke.

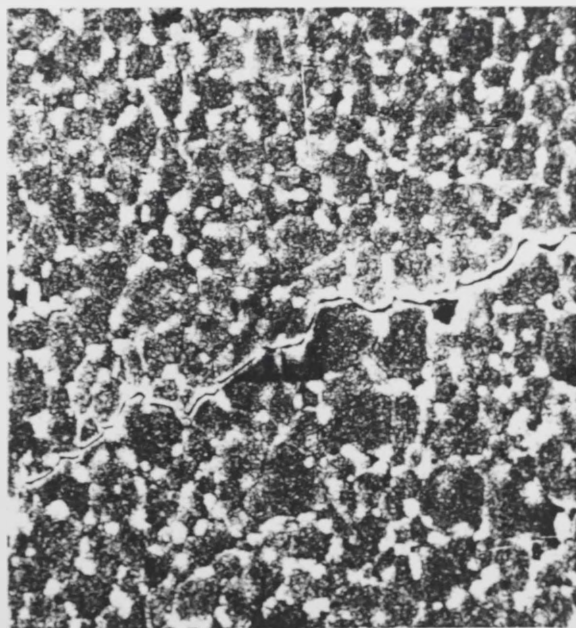
Čista čestična alumina sa  $\alpha$ -alumina "seed" česticama Ac ima veoma veliku tvrdoću (22.0 GPa), verovatno zbog veoma fine uniformne strukture, koju čine alumina zrna srednje veličine od oko 0.6  $\mu$ m. Izmerena žilavost od 3.2 MPa m<sup>1/2</sup> je

korišćena je za proračunavanje odnosa povećanja žilavosti u prisustvu cirkonia čestica i žilavosti same matrice ( $\Delta K_{IC}/K_{IC0}$ ), datog u tabeli 7.

Tvrdoće ovih kompozita znatno rastu sa povećanjem temperature i vremena sinterovanja (tabela 7) zbog povećanja gustine, ali samo do određenog nivoa. Tako na višim temperaturama iako se poroznost smanjuje, znatan rast alumina zrna i cirkonia čestica dovodi samo do veoma blagog povećanja tvrdoće (kompozit 1.1-Ac, tabela 7), dok se tvrdoća čak i smanjuje ukoliko je transformacija tetragonalne u monokliničnu fazu značajnija (što je očigledno kod kompozita 3.1-Ac, i 3.3s-Ac tabela 7). Veće vrednosti tvrdoća imaju kompoziti kod kojih je mikrostruktura gušća (sa manjim udelom pora) i na finijoj skali (3.1-Ac i 3.5-Ac).

Kod svih razmatranih čestičnih matričnih kompozita (kao i kod čiste čestične alumine) kojima su dodane  $\alpha$ -alumina čestice (u funkciji "seed-a" ili kao matrična faza) lom je, kao što se vidi sa slike 70, interkristalni. Žilavost čestičnih matričnih kompozita kod kojih su dodate  $\alpha$ -alumina čestice (u funkciji "seed-a" - 1.1-Ac, 3.1-Ac, 3.3s-Ac i 3.5-Ac odnosno kao matrična alumina faza - 3.1-AC i 3.1-C) raste sa povećanjem temperature i vremena sinterovanja, ali samo opet samo do određenog nivoa (tabela 7). Vrednosti žilavosti tih kompozita sinterovanih na 1400 °C/1h su praktično na nivou žilavosti čiste alumina matrice, verovatno zbog velikog udela relativno malih netransformabilnih cirkonia čestica, koje zbog toga nisu efikasne za delovanje transformacionog mehanizma. Sa povećanjem temperature i vremena sinterovanja žilavost ovih kompozita raste (tabela 7), a maksimalne vrednosti žilavosti se uglavnom poklapaju sa uslovima sinterovanja pri kojima dolazi do započinjanja

Slika 70. SEM snimak na kome se vidi rasprostiranje pukotine u jednom od sol-gel procesiranih alumina-cirkonia kompozita (sa  $\alpha$ -alumina "seed" česticama).



značajnijeg transformisanja tetragonalne u monokliničnu fazu. Pošto je i transformabilnost tetragonalnih čestica pri tim uslovima maksimalna može se zaključiti da je u tom temperaturnom intervalu dominantan mehanizam povećanja žilavosti transformacioni mehanizam. Kod 3.1-Ac i 3.3s-Ac kompozita sinterovanih na 1600 °C/2h veći deo tetragonalne faze se pri hlađenju transformisao u monokliničnu (tabela 7), usled čega bi dominantan mehanizam povećanje žilavosti trebalo da bude mikropukotinski. Treba istaći da nije meren modul elastičnosti uzoraka 3.1-Ac i 3.3s-Ac sinterovanih na 1600 °C/2h, koji bi ukazao na postojanje mikropukotina, a pomoću SEM-a njihovo prisustvo nije potvrđeno. Bez obzira na to, pošto je pri tim uslovima sinterovanja došlo do smanjenja žilavosti prema lomu (tabela 7), može se zaključiti da doprinos mikropukotinskog povećanja žilavosti kod ovih kompozita, ako je uopšte delovao, nije značajan.

Najveća vrednost žilavosti prema lomu od 5.4 MPa m<sup>1/2</sup> je dostignuta kod 3.1-Ac kompozita sinterovanog na 1500 °C/5h. Razlog su velika gustina i optimalna mikrostruktura (koju čine intergranularne uglavnom tetragonalne cirkonia čestice sa uskom distribucijom veličine i izraženom transformabilnošću tj. velikom razlikom između udela tetragonalne faze na poliranoj površini i u prahu) (slika 64a, tabela 7) za delovanje transformacionog mehanizma povećanja žilavosti. Manje vrednosti žilavosti prema lomu su dostignute kod 3.1-AC, 3.1-C i 3.3s-Ac kompozita zbog manje gustine, šire distribucije veličine cirkonia čestica i pored intergranularnih prisustvo i intragranularnih cirkonia čestica. Manju žilavost ima i 1.1-Ac kompozit, međutim ne samo zbog nedovoljno guste i nehomogene mikrostrukture već i zbog parcijalne stabilizacije cirkonia čestica, što će šire biti diskutovano u sledećem poglavlju.

## 5. DISKUSIJA

### 5.1 INTERAKCIJA IZMEĐU CIRKONIE I ALUMINE

Prikazani rezultati, kao što će u ovom poglavlju biti široko razmatrano, ukazuju na postojanje interakcije između cirkonie i alumine (tačnije defektnih prelaznih faza alumine) i na to da stepen interakcije zavisi od prirode i veličine polaznih cirkonia i alumina čestica, što je i pored širokog proučavanja alumina-cirkonia kompozita skoro nepoznata pojava. Rezultati takođe pokazuju da stepen interakcije između cirkonie i alumine određuje mikrostrukturni razvoj kompozita u toku zagrevanja. U literaturi interakcija je pomenuta samo u sol-gel sistemima i to od strane Pugar-a i Morgan-a<sup>109</sup>, kao intimna povezanost Zr i Al preko metal-kiseonik-metal veze i Low-a i McPherson-a<sup>79</sup>, koji su je definisali kao stvaranje čvrstog rastvora (5 mas% cirkonie u  $\gamma$ -aluminu, odnosno manje od 2 mas% cirkonie u  $\alpha$ -aluminu na 1300 °C). Nasuprot tome, verovatno zbog relativno velikog jonskog poluprečnika cirkonijuma u odnosu na aluminijum i klasičnog procesiranja sa polaznim velikim i gustim cirkonia i alumina česticama, interakcija nije pominjana, pri čemu se i dokumentovano tvrdilo da nema rastvorljivosti cirkonie u aluminu<sup>117,177</sup>.

Da bi se razumela suština interakcije između cirkonie i alumine u sol-gel alumina-cirkonia sistemu potrebno je poći od kompozitne gel strukture. Za utvrđivanje interakcije su značajne gel strukture, koje nastaju od polaznih dovoljno malih bemitnih i cirkonia čestica i koje imaju izraženu polimernu prirodu matrice. Kod takvih struktura gel mrežu čine intimno povezane male bemitne i cirkonia čestice, pri čemu se može očekivati da su mnogi joni cirkonijuma i aluminijuma povezani preko metal-kiseonik-metal veze<sup>109</sup>. Ta na veoma finoj skali izmešana gel struktura će odrediti strukturu zagrevanih kompozitnih uzoraka, naročito na niskim temperaturama gde egzistiraju defektne prelazne forme alumine.



U prvom setu eksperimenata u kojem je praćen uticaj različitih alumina matrica na mikrostrukturni razvoj kompozita, opisana umrežena negusta gel mikrostruktura se formira kod polimernog matričnog kompozita 3.1-Bo i 3.1-Bc, kod kojih istovremeno geliraju veoma fine bemitne sol čestice (dobijene hidrolizom i kondenzacijom aluminijum-sec-butoksida) i veoma fine sol cirkonia čestice (dobijene hidrolizom i kondenzacijom cirkonijum-n-propoksida). Uzimajući u obzir način geliranja, a takode i IR (slika 39), XRD (slika 40) i SEM (slika 41) rezultate, koji ukazuju na negustu, nesredenu, i defektnu strukturu polimernih matričnih gelova na veoma finoj skali, može se zaključiti da su kod tih gelova veoma fine cirkonia čestice ili čak cirkonijumovi joni intimno ugrađeni u bemitnu strukturu. Pri tome se zaista može očekivati da je veliki broj aluminijum i cirkonijum jona blisko povezan preko Al-O-Zr veze. Što se tiče čestičnih matričnih kompozita 3.1-Ao i 3.1-Ac, zbog većih bemitnih sol čestica i evidentne izraženije čestične prirode, može se očekivati da postoji manja bliskost između cirkonijumovih i aluminijumovih jona, koja je kod 3.1-AC a naročito kod 3.1-C kompozita još znatno manja (zbog prisustva gustih i relativno velikih  $\alpha$ -alumina čestica).

U eksperimentima u kojima je praćen uticaj različitih cirkonia čestica na mikrostrukturni razvoj kompozita najmanja bliskost između cirkonijumovih i aluminijumovih jona se očekuje kod gelova sa velikim i gustim (1.1), ali i velikim i negustim cirkonia česticama (3.3s). Intimnije mešanje se verovatno postiže pri korišćenju finih sol cirkonia čestica (3.1 i 3.5), dok bi se u slučaju prekursora tipa 2.1 (tj. korišćenje cirkonijumovih jona za peptizaciju alkoksidnog bemita) trebalo očekivati izmešanost na najfinijoj skali i tormiranje kompozitne gel mreže u kojoj su uglavnom cirkonijumovi joni inkorporirani u bemitnu strukturu.

Pošto polazne gel strukture određuju i mikrostrukтуру zagrevanih uzoraka, veća inkorporiranost cirkonie u bemitu će se odraziti i na njeno prisustvo u prelaznim aluminama.

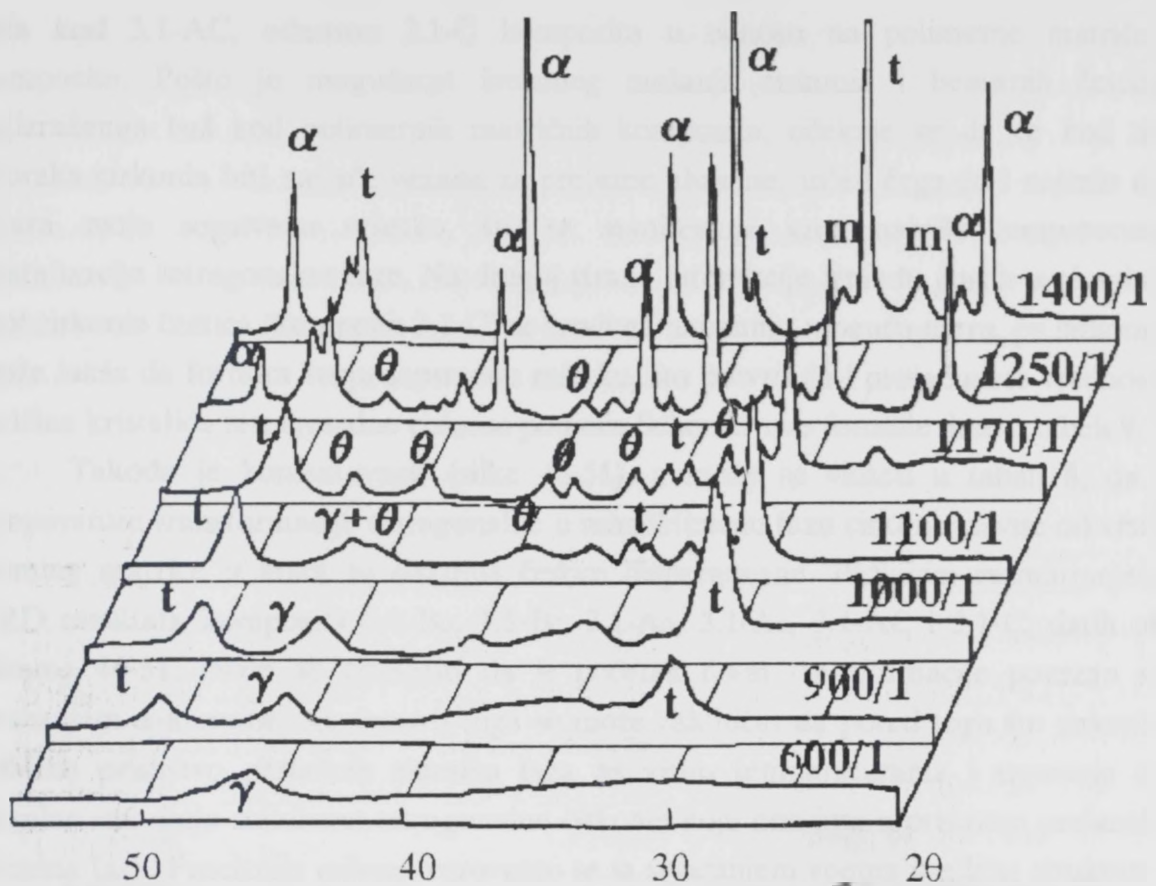
Pojava interakcije između cirkonie i alumine i njen uticaj na mikrostrukturni razvoj kompozita pri zagrevanju će se prvo razmatrati na kompozitnim uzorcima iz prvog seta (3.1-Bo, 3.1-Bc, 3.1-Ao, 3.1-Ac, 3.1-AC i 3.1-C). Tako upoređivanjem XRD rezultata polimernog matričnog kompozita 3.1-Bo i čiste polimerne alumine Bo<sup>92</sup> zagrevanih na različitim temperaturama (slika 46 a,b), očigledno je da transformaciono ponašanje matrice polimernog matričnog gela i čiste polimerne alumine međusobno značajno razlikuju. Radi lakšeg praćenja razlika u transformacionom ponašanju čistih alumina i alumina-cirkonia kompozitnih uzoraka, najniže temperature zagrevanja (uz zadržavanje od 1h) na kojima je pomoću XRD prvi put

TABELA 8. Temperature pojava karakterističnih faza ( $\alpha$ -alumine, t- i m-cirkonie)

OZNAKA UZORKA	temperatura pojave $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [°C]	temperatua pojave t-ZrO <sub>2</sub> [°C]	temperatura pojave m-ZrO <sub>2</sub> [°C]
Bo	1000	-	-
3.1-Bo	1170	900	<1400
3.1-Bc	1050	900	1100
Ao	1100	-	-
3.1-Ao	1050	<900	1150
3.1-Ac	1050	<900	1100
3.1-AC	~1050	850	1050
3.1-C	polazna je $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	~800	~1000

registrovano prisustvo pikova  $\alpha$ -alumine, t-cirkonie i m-cirkonie (u tekstu označenih kao temperature pojava tih faza) su zbirno date u tabeli 8. Sa slika 46a,b i iz tabele 8 se uočava da su kod 3.1-Bo kompozita pikovi  $\gamma$ -alumine mnogo manje izraženi,  $\theta$ -alumina se pojavljuje tek na 1000 °C (što je za oko 100 °C viša temperatura nego kod čiste polimerne alumine), a  $\alpha$ -alumina tek na 1170 °C (što je za 120 °C viša temperatura nego kod čiste alumine Bo). Zapažena odstupanja se mogu pripisati interakciji cirkonie i prelaznih alumina: *PRVO* - poznato je da  $\gamma$ -alumina (koja se sastoji od gusto pakovanih kiseonikovih anjona i aluminijumovih katjona i u tetraedarskim i oktaedarskim intersticijskim mestima) može da bude više neuređena ako je udeo tetraedarski koordiniranih aluminijumovih jona veći. Tako da "slaba kristaličnost"  $\gamma$ -aluminne polimernog matičnog kompozita 3.1-Bo (slika 46a) ukazuje na manje uređenu  $\gamma$ -strukturu u odnosu na čistu polimernu aluminu Bo, što se može pripisati prisustvu finih cirkonia čestica ili čak cirkonijumovih jona u toj strukturi. *DRUGO* - prisustvo cirkonie prema tome unosi određeni stepen nesredenosti u  $\gamma$ -alumina strukturu usled čega joj omogućava stabilnost i na višim temperaturama u odnosu na čistu alkoksidnu aluminu. *TREĆE* - stabilizacija  $\gamma$ -alumine u prisustvu tetragonalne cirkonie na višim temperaturama pomera i temperature pojava  $\theta$ - i  $\alpha$ -alumine ka višim vrednostima.

Transformaciono ponašanje matrice čestičnog matičnog kompozita 3.1-Ao pri zagrevanju takode odstupa od istog za čistu čestičnu aluminu Ao<sup>134</sup>, međutim odstupanja su znatno manje izražena u odnosu na polimerni sistem. Tako je na primer temperatura pojave  $\alpha$ -alumine kod 3.1-Ao kompozita 1150 °C, što je za svega 50 °C viša temperatura u odnosu na čistu aluminu Ao (slika 48, tabela 8). Na osnovu toga se može zaključiti da interakcija između cirkonie i alumine postoji i kod čestičnog



Slika 71. Difraktogrami zagrevanih polimernih matičnih kompozita koji su dobijeni korišćenjem cirkonijum-oksihlorida kao prekursora (2.1-Bo).

matričnog kompozita 3.1-Ao, ali da je ona mnogo manja nego kod polimernog matričnog kompozita 3.1-Bo. Odnosno generalno, interakcija je veća ako su bemitne i cirkonia čestice u polaznom solu manje i ako je izraženija polimerna priroda matrice. Ovu tezu najočiglednije potvrđuje ranije publikovano<sup>178</sup> transformaciono ponašanje matrice 2.1-Bo kompozita dato na slici 71. Iz razloga što je još intimnije mešanje cirkonie i alumine postignuto pri peptizovanju alkoksidnog bemita sa cirkonijum-oksihloridom,  $\gamma$ -alumina na 600 °C deluje još neuređenija i zadržava se čak i na iznad 1000 °C, a temperatura pojave  $\alpha$ -alumine se pomera čak na 1200-1250 °C.

Potvrda postojanja interakcije između cirkonie i alumine se takođe može pronaći i u razmatranju transformacionog ponašanja cirkonie u ovom prvom setu eksperimenata. Kao što je već rečeno, razvučeni tetragonalni pikovi se kod kompozita 3.1-Bo, 3.1-Bc, 3.1-Ao, 3.1-Ac, 3.1-AC i 3.1-C pojavljuju tek na iznad 800 °C, što je znatno viša temperatura nego za čistu cirkoniju<sup>105,176</sup>. Uz to se i temperature pojava tetragonalne faze tih kompozita međusobno razlikuju (tabela 8). Najniža je kod 3.1-Bo i 3.1-Bc, nešto viša kod 3.1-Ao i 3.1-Ac, dok je za celih 50 °C, odnosno 100 °C



niža kod 3.1-AC, odnosno 3.1-C kompozita u odnosu na polimerne matrične kompozite. Pošto je mogućnost intimnog mešanja cirkonia i bemitnih čestica najizraženija baš kod polimernih matričnih kompozita, očekuje se da će kod tih uzoraka cirkonia biti najjače vezana za prelazne alumine, usled čega će i najteže da stvara svoju sopstvenu rešetku, što se manifestuje kroz najvišu temperaturu kristalizacije tetragonalne faze. Na drugoj strani, interakcije između gustih  $\alpha$ -alumina i sol cirkonia čestica (kompozit 3.1-C) se svodi na najmanju moguću meru, pa cirkonia može lakše da formira svoju sopstvenu rešetku, što potvrđuju i proračunate vrednosti veličine kristalića tetragonalne cirkone pomoću Scherrer-ove formule date u tabeli 9.

Takođe je konstatovano (slike 46-51), a može se videti u tabeli 8, da i temperature transformacije tetragonalne u monokliničnu fazu cirkonie zavise od vrste alumina matrice u kojoj su cirkonia čestice dispergovane. Pažljivim razmatranjem XRD rezultata kompozita 3.1-Bo, 3.1-Bc, 3.1-Ao, 3.1-Ac, 3.1-AC i 3.1-C, datih na slikama 46-51, može se primetiti da je početak  $t \rightarrow m$  transformacije povezan sa stvaranjem  $\alpha$ -alumina. Na osnovu toga se može zaključiti da pored toga što cirkonia stabilise prisustvo prelaznih alumina faza na višim temperaturama i stvaranje  $\alpha$ -alumina smanjuje stabilnost tetragonalne cirkonie koju ona ima u prisustvu prelaznih alumina faza. Preciznije rečeno, verovatno se sa stvaranjem veoma uređene strukture  $\alpha$ -alumina cirkonia istiskuje iz defektne strukture prelaznih alumina, što dovodi da značajnijeg rasta tetragonalnih cirkonia čestica, pa i njihove transformacije u monokliničnu fazu. Proračunate vrednosti veličine tetragonalnih cirkonia kristalića pomoću Scherrer-ove formule (tabela 9) potvrđuju da one brže rastu iznad temperatura pojave  $\alpha$ -alumina.

I kod kompozitnih uzoraka iz drugog seta (1.1-Ac, 3.3s-Ac, 3.1-Ac i 3.5-Ac) se

TABELA 9. Veličine kristalića tetragonalne cirkonie kod različitih kompozita.

tempera- tura [°C]	veličine kristalića $ZrO_2$ [nm] i udeo m- $ZrO_2$ [zap%]					
	3.1-Bo	3.1-Bc	3.1-Ao	3.1-Ac	3.1-AC	3.1-C
850	-	-	-	-	7.2, -	18.3, -
900	7.5, -	7.9, -	9.4, -	8.2, -	-	-
1000	13.1, -	-	-	-	20.1, 9	25.3, 52
1050	-	15.0, -	-	19.1, -	-	-
1100	18.2, -	24.8, 14	21.2, -	29.4, 21	-	-
1150	25.0, -	-	31.7, 16	-	-	-
1170	34.2, -	-	-	-	-	-



može primetiti uticaj interakcije između cirkonije i alumine na transformaciono ponašanje i alumina matrice i cirkonia čestica. Tako se najniža temperatura pojave  $\alpha$ -alumine kod 1.1-Ac kompozita (tabela 10) može pripisati inertnosti gustih parcijalno stabilisanih cirkonia čestica koje ne intereaguju sa prelaznim aluminama, usled čega se alumina matrica ponaša kao da je sama. Isto tako, izuzimajući 1.1-Ac kompozit, različite temperature kristalizacije tetragonalne cirkonije i povezanosti t $\rightarrow$ m transformacije sa pojavom  $\alpha$ -alumine (slike 49, 53 i 54 i tabela 10) se takode mogu pripisati interakciji cirkonije i prelaznih faza alumine.

TABELA 10. Temperature pojava karakterističnih faza ( $\alpha$ -alumine, t- i m-cirkonije)

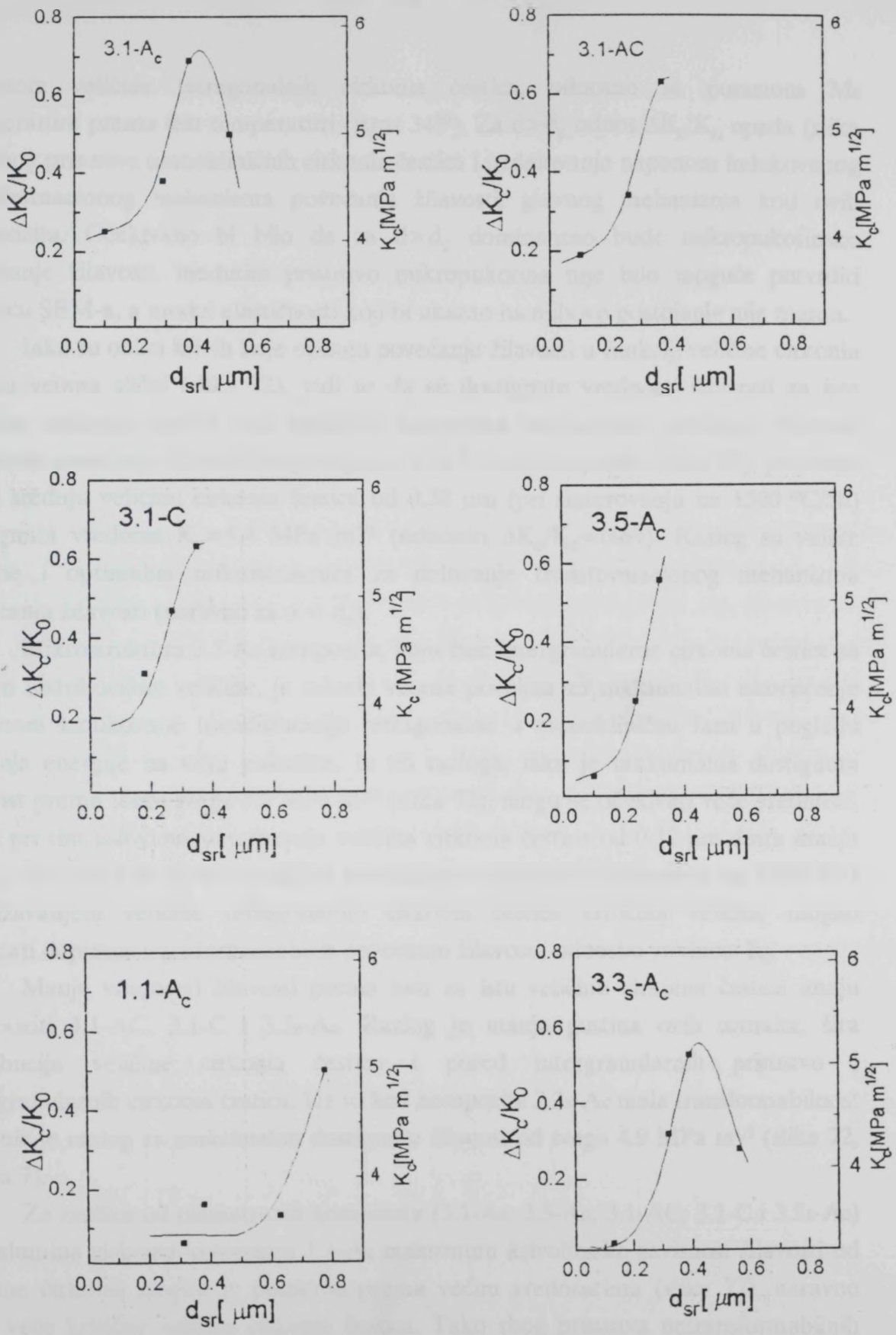
OZNAKA UZORKA	temperatura pojave $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [°C]	temperatura pojave t-ZrO <sub>2</sub> [°C]	temperatura pojave m-ZrO <sub>2</sub> [°C]
3.1-Ac	1050	<900	1100
3.5-Ac	1050	900	1100
1.1-Ac	>1000	polazna je t/m-ZrO <sub>2</sub>	>1400
3.3s-Ac	1030	<900	1030

Uticaj interakcije između cirkonije i prelaznih alumina faza na evoluciju mikrostrukture alumina-cirkonia kompozita zagrevanih na nižim temperaturama ( $T < 1400$  °C) nije moguće primenom SEM-a registrovati zbog veoma fine mikrostrukturne skale. Taj uticaj je tek kod sinterovanih kompozitnih uzoraka ( $T \geq 1400$  °C) moguće uočiti. Tako, manje izražena "vermikularnost" matrice 3.1-Bo u odnosu na matricu 3.1-Ao kompozita (slika 58) nije posledica samo manjih bemitnih čestica kod polimernog matričnog kompozita već i interakcije između cirkonije i prelaznih alumina. Kao što je već receno kod 3.1-Bo kompozita pri transformaciji  $\theta$  u  $\alpha$ -aluminu istovremeno dolazi i do značajnog oslobađanja cirkonije iz matrične strukture. Te oslobođene veoma fine cirkonia čestice (tabela 9), težeći da popune prostor koji im je na raspolaganju, bivaju zarobljene u porama nastalim pri formiranju "vermikularne" matrične strukture. Nasuprot tome kod 3.1-Ao kompozita interakcija je manja, pa je i bliskost cirkonia čestica i formirane  $\alpha$ -alumine manja, što se odražava na očuvanju "vermikularnosti" strukture. Kod svih ostalih kompozita (kod kojih su dodane  $\alpha$ -alumina čestice ili u funkciji "seed-a" ili kao čestice matrične faze) interakcija između cirkonije i alumine ima uticaj na homogenost mikrostrukture i rast

alumina zrna i cirkonia čestica. Veća interakcija je uslovljena postojanjem sitnijih čestica a povezana je sa uniformijim inkorporiranjem cirkonie u prelaznim aluminama, što znači da će veća interakcija omogućiti cirkonia česticama da se posle transformacije  $\theta$  u  $\alpha$ -aluminu homogenije rasporede oko formiranih  $\alpha$ -alumina zrna. To obezbeđuje prisustvo cirkonia čestica na svim sastavima alumina zrna, a samim tim i njihovu efikasnost za dalji tok sinterovanja. Iz tih razloga homogena raspodela cirkonia čestica na svim sastavima alumina zrna postoji samo kod 3.1-Bc, 3.1-Ac i 3.5-Ac kompozita, dok je usled prisustva inertnih i gustih alumina ili cirkonia čestica a samim tim i manje interakcije (kompoziti 3.1-AC, 3.1-C i 1.1-Ac), homogenost manje izražena uz napomenu da je samo deo sastava alumina zrna popunjen sa cirkonia česticama. Uz sve to treba dodati da je nepostojanje interakcije između cirkonie i alumine kod 1.1-Ac kompozita, odgovorno za neočekivano mala alumina zrna na nižim temperaturama ( $T \leq 1400$  °C) (slika 66). Odnosno, nepostojanje interakcije omogućava početak transformacije  $\theta$  u  $\alpha$ -aluminu na nižoj temperaturi nego kod ostalih kompozita sa "seed" česticama, usled čega se pri toj transformaciji i formiraju najmanja alumina zrna.

## 5.2 MEHANIČKE OSOBINE

Rezultati dati u tabeli 7 ukazuju da se žilavost prema lomu čestičnih matičnih kompozita kojima su dodane  $\alpha$ -alumina čestice (u funkciji "seed-a" ili kao matična faza) raste sa povećanjem temperature i vremena sinterovanja, ali i da ima maksimalnu vrednost, koja se poklapa sa uslovima sinterovanja pri kojima dolazi do značajnijeg transformisanja tetragonalne u monokliničnu fazu. Pošto je početak te transformacije određen sa veličinom tetragonalnih cirkonia čestica, mnogo praktičnije je dati zavisnost žilavosti (odnosno povećanja žilavosti u odnosu na žilavost matrice,  $\Delta K_{IC}/K_{IC0}$ ) od srednje veličine cirkonia čestica, kao što je to prikazano na slici 72. Treba istaći da se na osnovu razmatranja transformabilnosti cirkonia čestica može zaključiti da je kritična veličina cirkonia čestica  $d_c \approx 0.4$   $\mu\text{m}$  kod kompozita 3.1-Ac i 3.3s-Ac (verovatno i kod kompozita 3.1-AC, 3.1-C i 3.5-Ac), a  $d_c > 0.8$   $\mu\text{m}$ , kod kompozita 1.1-Ac, gde su u matricu dispergovane parcijalno stabilisane cirkona čestice. Uzimajući to u obzir može se zaključiti da žilavost raste sa povećanjem veličine tetragonalnih cirkonia čestica, a da to povećanje postaje sve značajnije sa približavanjem kritičnoj veličini (slika 72). Razlog je rast transformacionog doprinosa povećanja žilavosti sa



Slika 72. Dijagrami na kojima je data zavisnost odnosa povećanja žilavosti prema žilavosti matrice  $\Delta K_c/K_0$  u funkciji srednje veličine cirkonia čestica  $d_{sr}$  za kompozite: 3.1-Ac, 3.1-AC, 3.1-C, 3.5-Ac, 1.1-Ac i 3.3s-Ac.



porastom veličine tetragonalnih cirkonia čestica, odnosno sa porastom  $M_s$  temperature prema test temperaturi (izraz 34<sup>39</sup>). Za  $d > d_c$  odnos  $\Delta K_{IC}/K_{IC0}$  opada (slika 72) zbog prisustva monokliničnih cirkonia čestica i nedelovanja naponom indukovanog transformacionog mehanizma povećanja žilavosti, glavnog mehanizma kod ovih kompozita. Očekivano bi bilo da za  $d > d_c$  dominantno bude mikropukotinsko povećanje žilavosti, međutim prisustvo mikropukotina nije bilo moguće potvrditi pomoću SEM-a, a modul elastičnosti koji bi ukazao na njihovo postojanje nije meren.

Iako su oblici krivih koje opisuju povećanje žilavosti u funkciji veličine cirkonia čestica veoma slični (slika 72), vidi se da se dostignute vrednosti žilavosti za iste veličine cirkonia čestica kod različitih kompozita međusobno razlikuju. Najveće vrednosti povećanja žilavosti su postignute kod 3.1-Ac kompozita (slika 72), pri čemu je za srednju veličinu cirkonia čestica od  $0.38 \mu\text{m}$  (pri sinterovanju na  $1500 \text{ }^\circ\text{C}/5\text{h}$ ) dostignuta vrednost  $K_{IC} = 5.4 \text{ MPa m}^{1/2}$  (odnosno  $\Delta K_{IC}/K_{IC0} = 0.69$ ). Razlog su velike gustine i optimalna mikrostruktura za delovanje transformacionog mehanizma povećanja žilavosti (naravno za  $d < d_c$ ).

Mikrostruktura 3.5-Ac kompozita, koju čine intergranularne cirkonia čestice sa uskom distribucijom veličine, je takođe veoma povoljna za maksimalno iskorišćenje naponom indukovane transformacije tetragonalne u monokliničnu fazu u pogledu trošenja energije na vrhu pukotine. Iz tih razloga, iako je maksimalna dostignuta žilavost prema lomu svega  $5.0 \text{ MPa m}^{1/2}$  (slika 72), mogu se očekivati veće vrednosti, jer je pri tim uslovima sinterovanja veličina cirkonia čestica od  $0.32 \mu\text{m}$  dosta manja od  $d_c$ . Što znači da bi se, sa daljim povećanjem vremena sinterovanja na  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$  i približavanjem veličine tetragonalnih cirkonia čestica kritičnoj veličini, mogao povećati doprinos transformacionom povećanju žilavosti, odnosno vrednost  $K_{IC}$ .

Manje vrednosti žilavosti prema lom za istu veličinu cirkonia čestica imaju kompoziti 3.1-AC, 3.1-C i 3.3s-Ac. Razlog je manja gustina ovih uzoraka, šira distribucija veličine cirkonia čestica i pored intergranularnih prisustvo i intragranularnih cirkonia čestica. Uz to kod kompozita 3.3s-Ac mala transformabilnost cirkonie je razlog za maksimalnu dostignutu žilavost od svega  $4.9 \text{ MPa m}^{1/2}$  (slika 72, tabela 7).

Za razliku od razmatranih kompozita (3.1-Ac, 3.5-Ac, 3.1-AC, 3.1-C i 3.3s-Ac) kod alumina cirkonia kompozita 1.1-Ac maksimum krivolinske zavisnost žilavosti od veličine cirkonia čestica je pomeren prema većim vrednostima (slika 72), naravno zbog veće kritične veličine cirkonia čestica. Tako zbog prisustva netransformabilnih cirkonia čestica u alumina matrici kompozita 1.1-Ac čak i posle sinterovanja na  $1500 \text{ }^\circ\text{C}/5\text{h}$ , žilavost zaostaje praktično na nivou žilavosti matrice (slika 72, tabela 7). Tek



pri višoj temperaturi sinterovanja i značajnijem rastu tetragonalnih cirkonia čestica prema kritičnoj veličini, dolazi do značajnijeg povećanja žilavosti. Pošto kritična veličina cirkonia čestica stabilisanih sa 3 mol%  $Y_2O_3$  dispergovanih u alumina matrici iznosi oko  $1 \mu m^{12}$ , kod kompozita 1.1-Ac i pored prisustva intragranularnih cirkonia čestica može se očekivati znatno povećanje žilavosti sa produžavanjem vremena sinterovanja na  $1600 ^\circ C$  i približavanjem cirkonia čestica kritičnoj veličini.

### 5.3 ANALIZA TRANSFORMACIONOG POVEĆANJA ŽILAVOSTI

Kao što je već u teorijskom delu rečeno, Becher i dr<sup>12,13</sup> su dali zavisnost između naponom-indukovanog transformacionog povećanja žilavosti i  $M_s$  temperature (izraz 33) ili veličine tetragonalnih cirkonia čestica (izraz 34), ali samo za velike doprinose transformacionog povećanja žilavosti (tj. kada je  $\Delta K_c/K_0$  između 3 i 6). Do te zavisnosti su došli uzimanjem da je vrednost izraza  $(1+2K_0/\Delta K_c)^{-1/2}$  konstantna i jednaka 0.8 (što je korektna vrednost za odgovarajući veoma uzan interval). Međutim izrazi 33 i 34 se na mogu koristiti za manje doprinose transformacionog povećanja žilavosti (tj. za  $\Delta K_c/K_0 < 3$ ), zbog veoma širokog intervala vrednosti koje u tom slučaju može da ima izraz  $(1+2K_0/\Delta K_c)^{-1/2}$ . Iz tih razloga u cilju dobijanja opštih izraza (koji neće imati ograničenje vezano za interval vrednosti  $\Delta K_c/K_0$ ), uzeto je da vrednost izraza  $(1+2K_0/\Delta K_c)$  nije konstantna.

Tada, korišćenjem klasičnih izraza:

$$K^2 = G E / (1 - \nu^2) \quad 45$$

$$\Delta K_c = K_0 + \Delta K_c \quad 46$$

i preuređivanjem može da se dobije da je:

$$\Delta K_c = \left[ \frac{E \cdot \Delta G_c}{(1 - \nu^2) \cdot (1 + 2 \cdot K_0 / \Delta K_c)} \right]^{1/2} \quad 47$$

dok se odnos doprinosa transformacionog povećanja žilavosti prema žilavosti matrice može odrediti zamenom izraza 31 u izraz 33, uz uvrštavanje da je  $K = K_0 + \Delta K_c$ :

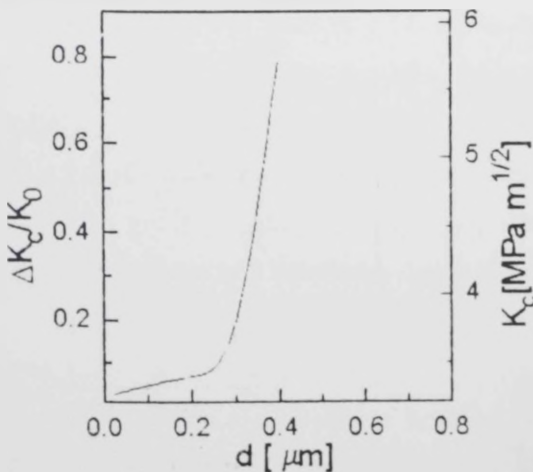
$$\frac{\Delta K_c}{K_0} = \left[ 1 - 2 \cdot \frac{V_f \cdot B \cdot E \cdot (\varepsilon^T)^2}{\Delta S \cdot (M_s - T) \cdot (1 - \nu^2)} \right]^{-1/2} - 1 \quad 48$$

Korišćenjem zavisnosti  $M_s$  temperature od veličine cirkonia čestica (izraz 34) može se odnos  $\Delta K_c/K_0$  izraziti u funkciji veličine tetragonalnih cirkonia čestica kao:

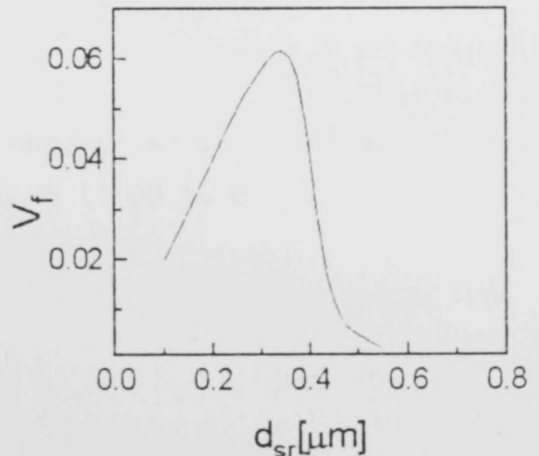
$$\frac{\Delta K_c}{K_0} = \left[ 1 - 2 \cdot \frac{V_f \cdot B \cdot E \cdot (\varepsilon^T)^2}{\Delta S \cdot (1 - \nu^2) \cdot (M_s^0 - (\sigma_{tea}^T \cdot \ln(d/2r) / \Delta S) - T)} \right]^{-1/2} - 1 \quad 49$$

Saglasno izrazu 49 očigledno je da doprinos transformacionom povećanju žilavosti raste sa povećanjem veličine tetragonalnih cirkonia čestica (za konstantnu test temperaturu). Tako da maksimalno transformaciono povećanje žilavosti alumina-cirkonia kompozita može da se postigne sa maksimiziranjem veličine tetragonalnih cirkonia čestica prema kritičnoj veličini.

Odnos doprinosa transformacionog povećanja žilavosti prema žilavosti matrice  $\Delta K_c/K_0$  u funkciji veličine tetragonalnih cirkonia čestica predviđen izrazom 49 za kompozit sa 14 zap<sup>o</sup>% nestabilisane cirkonie (što bi odgovaralo udelu cirkonie u našim eksperimentalnim rezultatima) je prikazan na slici 73. Za proračun su korišćeni sledeći podaci:  $E=350$  GPa,  $\Delta S=-150$  kPa/K,  $V_f=0.06$ ,  $\nu=0.27$ ,  $T=295$  K i  $M_s=0$  K. Kao što se sa slike 73 vidi, doprinos transformacionog povećanja žilavosti  $\Delta K_c$  raste sa povećanjem veličine cirkonia čestica, i veoma je izražen za čestice veće od  $0.3 \mu\text{m}$ . Posmatrajući eksperimentalno dobijene krive (slika 72), uočava se da tendencija porasta



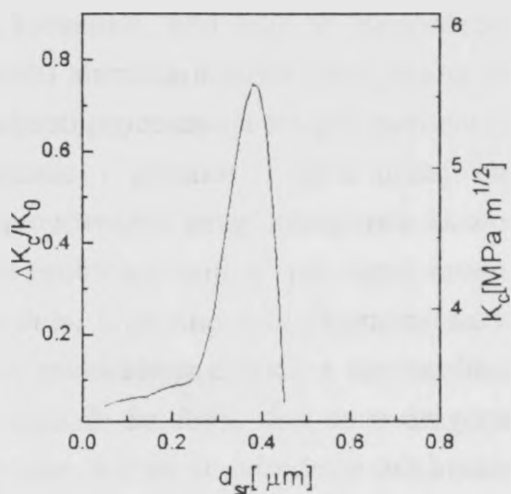
Slika 73. Grafički prikaz zavisnosti odnosa  $\Delta K_c/K_0$  od veličine tetragonalnih cirkonia čestica  $d$ , prema izrazu 49 ( $V_f = \text{const.}$ ).



Slika 74. Udeo transformabilne tetragonalne cirkonie od srednje veličine cirkonia čestica (za 3.1-A<sub>c</sub> kompozit).

povećanja žilavosti sa povećanjem veličine cirkonia čestica postoji, ali da ima svoj maksimum koji odgovara kritičnoj veličini čestica od oko  $0.4 \mu\text{m}$ . Sa povećanjem veličine čestica iznad  $0.4 \mu\text{m}$  smanjuje se zapreminski udeo tetragonalne cirkonie (tabela 7) a samim tim i transformacioni doprinos povećanju žilavosti. Iz tih razloga da bi kriva sa slike 73 odgovarala realnim uslovima treba izvršiti korekcije, odnosno transformacioni doprinos uskladiti sa količinom transformabilne tetragonalne faze pri čemu  $V_f$  ne treba uzeti kao konstantu, a istovremeno uključiti i doprinose nekih drugih mehanizama povećanja žilavosti, ako ih ima.

Korigovanje udela transformabilne tetragonalne faze  $V_f$  treba izvršiti u skladu sa realnom distribucijom veličine cirkonia čestica. Tako je na osnovu eksperimentalnih podataka (tabela 7) dobijena zavisnost udela transformabilne tetragonalne faze cirkonie od srednje veličine čestica (slika 74). Dobijena zavisnost je umesto konstantne vrednosti  $V_f$  korišćena u izrazu 49 u cilju što realnijeg opisivanja doprinosa transformacionog povećanja žilavosti u funkciji srednje veličine cirkonia čestica. Krivolinijska zavisnost koja se pri tome dobija (slika 75) je mnogo približnija eksperimentalnim krivim sa slike 72 (uz napomenu da su odstupanja posledica delovanja i drugih mehanizama).



Slika 75. Grafički prikaz zavisnosti odnosa  $\Delta K_c / K_0$  od srednje veličine cirkonia čestica  $d_{sr}$  prema izrazu 49 ( $V_f = \text{const.}$ )

## 6. ZAKLJUČCI

U cilju dobijanja guste alumina-cirkonia keramike, kod koje je iskorišćeno prisustvo dispergovanih čestica za povećanje žilavosti alumina matrice, dizajnirana je mikrostruktura kompozita primenom različitih varijanti procesiranja sol-gel metodom. Posebno je razmatrana interakcija između cirkonie i alumine i njen uticaj na mikrostrukturni razvoj, što je i pored širokog proučavanja ovog kompozita skoro nepoznata pojava. Radi boljeg sagledavanja svih problema koji se pri tome mogu javiti eksperimentalni pristup je podeljen u dva dela. U prvom setu eksperimenata kompozitni gelovi su procesirani polazeći od istih sol-cirkonia čestica a međusobno različitih alumina matrica (po prirodi i veličini polaznih čestica).; dok su u drugom setu eksperimenata kompozitni gelovi dobijeni tako što su u određenu odabranu bemitnu matricu ubacivane cirkonia čestice koje su se međusobno razlikovale po prirodi i veličini. Na osnovu izvršenih ispitivanja i dobijenih rezultata može se zaključiti sledeće:

1.1 Polimerni matrični alumina-cirkonia kompozitni gelovi imaju veoma malu koncentraciju čvrste faze u tački gela (svega oko 5 mas%), znatno se pri sušenju skupljaju i usled toga imaju veliku sklonost ka prskanju.

1.2 Čestični matrični alumina-cirkonia kompozitni gelovi (sa čisto bemitnom matricom) geliraju pri koncentraciji čvrste faze od 11 do 16 mas%, dok iako je skupljanje pri sušenju relativno veliko, prskanje je malo izraženo.

1.3 Čestični matrični alumina-cirkonia kompozitni gelovi (sa matricama koje sadrže i  $\alpha$ -alumina čestice) imaju relativno velike koncentracije čvrste faze u tački gela, koja kod čiste  $\alpha$ -alumina matrice iznosi 41.3 mas%, usled čega je i skupljanje i sklonost ka prskanju pri sušenju znatno manje nego kod ostalih kompozita.

1.4 Čestični matrični alumina-cirkonia kompozitni gelovi sa gustim cirkonia česticama imaju veću koncentraciju čvrste faze u tački gela i manje se skupljaju i



prskaju pri sušenju u odnosu na one sa negustim gel-cirkonia česticama, dok su čestični matični kompoziti sa negustim sol-cirkonia česticama u tom pogledu najlošiji.

1.5 Polimerni matični alumina-cirkonia kompozitni gelovi imaju finu mikrostrukturu male gustine sa vrlo slabom kristaličnošću (koja potiče od matičnog bemitu). Ta mikrostruktura je neuređenija i može se reći defektnija od mikrostrukture odgovarajućih čistih alkoksidnih alumina gelova, verovatno zbog veoma finih cirkonia čestica ili čak cirkonijumovih jona koji su intimno ugrađeni u bemitnu strukturu.

1.6 Čestični matični alumina-cirkonia kompozitni gelovi imaju jasno izraženu bemitnu strukturu, pri čemu je i prisustvo pikova  $\alpha$ -alumine evidentno (ako je ona uopšte dodana), međutim prisustvo cirkonie se može potvrditi samo kod kompozita sa gustim parcijalno stabilisanim cirkonia česticama. Mikrostruktura im je relativno gruba, a bliskost između aluminijumovih i cirkonijumovih jona je znatno manja nego kod polimernih matičnih kompozitnih gelova.

2.1 Sol-gel procesiranje alumina-cirkonia kompozita karakteriše postojanje interakcije između cirkonie i alumine, što je i pored širokog proučavanja alumina-cirkonia kompozita skoro nepoznata pojava. Stepenn interakcije zavisi od prirode i veličine polaznih alumina i cirkonia čestica, pri čemu je najveća kod polimernih matičnih kompozita kod kojih je peptizacija aluminijum hidroksida vršena sa soli cirkonijuma (cirkonijum-oksihlorid), dok je najmanja kod čestičnih matičnih kompozita kod kojih su korišćene guste čestice (ili  $\alpha$ -alumine ili parcijalno stabilisane cirkonie).

2.2 Stepenn interakcije između cirkonie i alumine određuje mikrostrukturni razvoj kompozita u toku zagrevanja.

2.3 Kod polimernih matičnih kompozita cirkonia stabilise prisustvo  $\gamma$ -alumine čak na 1000 °C i pomera temperaturu pojave  $\theta$ -alumine. Zbog toga se  $\alpha$ -alumina pojavljuje na temperaturi, koja je znatno viša nego kod odgovarajuće čiste alkoksidne alumine (za 120-150 °C).

2.4 Kod čestičnih matičnih kompozita stepenn interakcije između cirkonie i alumine je manji, pa su i odstupanja u transformacionom ponašanju u odnosu na odgovarajuću čistu aluminu manje izražana ( $\gamma$ -alumina se ne javlja na iznad 900 °C a povišenje temperature nastanka  $\alpha$ -alumine u odnosu na odgovarajući čist sistem je svega  $\leq 50$  °C).

2.5 Kristalizacija tetragonalne cirkonie je najteža kod polimernih matičnih kompozita, kod kojih je cirkonia najjače vezana za prelazne alumine, pa i najteže može da stvara svoju sopstvenu rešetku, što se manifestuje sa pojavom tetragonalne

faze tek na 900 °C. U slučaju čestičnih matičnih kompozita ta temperatura je niža, pri čemu se spušta do 800 °C kod kompozita sa gustim  $\alpha$ -alumina česticama, gde je interakcija najmanja.

2.6 Stvaranje  $\alpha$ -alumine smanjuje stabilnost tetragonalne cirkonie koju ona ima u prisustvu prelaznih alumina faza

2.7 Uticaj interakcije cirkonie i alumine je tek kod sinterovanih kompozitnih uzoraka ( $T \geq 1400$  °C) moguće uočiti, a manifestuje se kroz uniformniju distribuciju veličine alumina zrna i cirkonia čestica i homogeniju raspodelu cirkonie.

3.1 Temperatura transformacije  $\theta \rightarrow \alpha$ -aluminu se snižava za oko 100-120 °C ako se alumina matrici doda 5 mas%  $\alpha$ -alumina čestica u funkciji "seed-a".

3.2 "Seeding" sprečava razvijanje karakteristične "vermikularne" strukture male gustine, sa intragranularni cirkonia česticama i omogućava postizanje guste mikrostrukture sa veoma sitnozrnim matricom i cirkonia česticama primarno na sastavima tri i četiri alumina zrna. Takva mikrostruktura dobro densifikuje i već na 1400 °C/1h (i bez toplog presovanja) može da se dostigne 93% teorijske gustine, a na višim temperaturama i iznad 99% teorijske gustine.

3.3 Mikrostruktura alumina-cirkonia kompozita sa  $\alpha$ -alumina "seed" česticama, kod kojih se pošlo od veoma finih alumina (bemitnih) i cirkonia čestica, tj. gde je interakcija bila veća, je homogena sa užom distribucijom veličine alumina zrna i cirkonia čestica uz prisustvo samo intergranularnih cirkonia čestica i to na svim sastavima alumina zrna, dok kako stepen interakcije opada smanjuje se homogenost, pojavljuju se intragranularne cirkonia čestice i proširuje distribucija veličine.

4.1 Tvrdoća i žilavost prema lomu sol-gel procesiranih alumina-cirkonia kompozita zavise od mikrostrukturnih parametara, pri čemu je maksimalna dostignuta vrednost tvrdoće 20.6 GPa, a žilavosti prema lomu od 5.4 MPa m<sup>1/2</sup> (što odgovara odnosu povećanja žilavosti prema žilavosti čiste alumina matrice  $\Delta K_c/K_0 = 0.69$ ).

4.2 Dominantan mehanizam povećanja žilavosti kod nestabilisanih sol-gel procesiranih alumina-cirkonia kompozita sinterovanih na  $T \leq 1500$  °C je transformaciono povećanje žilavosti.

4.3 Doprinos transformacionog povećanja žilavosti direktno zavisi od veličine tetragonalnih cirkonia čestica, što je potvrđeno ne samo eksperimentalno već je i na osnovu izvedene zavisnosti  $\Delta K_c/K_0 = f(d)$ .

4.4 Veće vrednosti žilavosti prema lomu sol-gel procesiranih alumina-cirkonia kompozita bi se mogle postići kada bi se sol-cirkonia čestice stabilisale sa malom količinom CeO<sub>2</sub> ili Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



# LITERATURA

1. D. C. Phillips, *Composites Sci and Tech.*, 40 (1990) 1-17.
2. J. F. Shackelford, *Introduction to Materials Science for Engineers*, Macmillan Publishing Company, New York, 1988.
3. G. Geiger, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 70 (1991) 211-8.
4. N. Claussen, *Mater. Sci. Engine.*, 71 (1985) 23-38.
5. F. Thummler, *Euro Ceramics I*, ed. by G. de With, R. A. Terpstra i R. Metselaar, Elsev. Appl. Sci., Londion 1989. pp. 3.81-99.
6. R. C. Garvie. R. H. Hannink i R. T. Pascoe. *Nature (London)*, 258 (1975) 703-4.
7. N. Claussen i M. Ruhle, *Advanced in Ceramics, Vol 3, Science and Technology of Zirconia*, ed. by A. H. Heuer i L. W. Hobbs, The Am. Ceram. Soc., Columbus OH, 1981, pp. 137-63.
8. N. Claussen, *Advanced in Ceramics, Vol 12, Science and Technology of Zirconia II*, ed. by N. Claussen, M. Ruhle i A. H. Heuer. The Am. Ceram. Soc., Columbus OH, 1983, pp. 325-51.
9. H. Abe, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 64 (1985) 1594-6.
10. N. Claussen, *J. Am. Ceram. Soc.*, 59 (1976) 49-51.
11. J. Wang i R. Stevens, *J. Mater. Sci.*, 24 (1989) 3421-40.
12. P. F. Becher, K. B. Alexander, A. Bleier, S. B. Waters i W. H. Warwick, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 (1993) 657-63.
13. A. Bleier, P. F. Becher, K. B. Alexander i C. G. Westmoreland, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 (1992) 2649-58.
14. P. F. Becher, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 (1991) 255-69.
15. A. G. Evans, *J. Mater. Sci.*, 7 (1972).

16. M. K. Ferber i dr., *J. Am. Ceram. Soc.*, 63 (1980).
17. A. G. Evans i D. B. Marshall, *Acta Metall.*, 37 (1989) 2567-83.
18. R. Stevens, Zirconia and Zirciona Ceramics, Magnesium Electron Ltd., Twickenham, 1986.
19. K. T. Faber i A. G. Evans, *Acta Metall.*, 31 (1983) 565-76.
20. M. Taya, S. Hayashi, A. S. Kobayashi i H. S. Yoon, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 (1990) 1382-91.
21. D. J. Green, *J. Am. Ceram. Soc.*, 66 (1983) C4-5.
22. E. C. Subbarao, Advanced in Ceramics Vol 3, Science and Technology of Zirconia, ed. by A. H. Heuer i L. Hobbs, The Am. Ceram. Soc., Columbus OH, 1981 pp. 1-19.
23. E. C. Subbarao, H. S. Maiti i K. K. Srivastava, *Phys. Stat. Sol.*, 21 (1974) 9-40.
24. N. Nakanishi i T. Shigematsu, *Mater. Trans. JIM*, 32 (1991) 778-84.
25. D. K. Smith i C. F. Cline, *J. Am. Ceram. Soc.*, 42 (1959) 393-8.
26. G. Teufer, *Acta Crystall.*, 15 (1962) 1187.
27. J. D. McCullough i K. N. Trueblood, *Acta Crystall.*, 12 (1959) 507-11.
28. D. K. Smith i H. W. Newkirk, *Acta Crystall.*, 18 (1965) 983-91.
29. M. Ruhle i A. G. Evans, *Progres in Mater. Sci.*, 1995, u štampi.
30. C. M. Wayman, Advanced in Ceramics Vol 3, Science and Technology of Zirconia, ed. by A. H. Heuer i L. W. Hobbs, The Am. Ceram. Soc., Columbus OH, 1981, pp. 64-81.
31. A. G. Evans i A. H. Heuer, *J. Am. Ceram. Soc.*, 63 (1980) 241-8.
32. M. Ruhle i A. H. Heuer. Advanced in Ceramics Vol 12, Science and Technology of Zirconia II, ed. by N. Claussen, M. Ruhle i A. H. Heuer, The Am. Ceram. Soc., Columbus, OH, 1984, pp. 14-32.
33. W. M. Kriven, W. L. Fraser i S. W. Kennedy, Advaced in Ceramics Vol 3, Science and Technology of Zirconia, ed. by A. H. Heuer i L. W. Hobbs, The Am. Ceram. Soc., Columbus OH, 1981, pp. 82-97.



34. G. M. Wolten, *J. Am. Ceram. Soc.*, 46 (1963) 418-22.
35. C. A. Andersson i T. K. Gupta, *Advanced in Ceramics Vol 3, Science and Technology of Zirconia*, ed. by A. H. Heuer i L. W. Hobbs, The Am. Ceram. Soc., Columbus OH, 1981, pp. 184-201.
36. A. H. Heuer, N. Claussen, W. M. Kriven i M. Ruhle, *J. Am. Ceram. Soc.*, 65 (1982) 642-50.
37. A. H. Heuer, *Advanced in Ceramics Vol 3, Science and Technology of Zirconia*, ed. by A. H. Heuer i L. W. Hobbs, The Am. Ceram. Soc., Columbus OH, 1981, pp. 98-115.
38. J. D. Eshelby, *Proc. R. Soc., London*, 241A (1957) 376-96.
39. P. F. Becher i M. V. Swain. *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 (1992) 493-502.
40. P. F. Becher, M. V. Swain i M. K. Ferber, *J. Mater. Sci.*, 22 (1987) 76-84.
41. A. G. Evans i R. M. Cannon, *Acta Metall.*, 34 (1986) 761-800.
42. N. Claussen, F. Sigulinski i M. Ruhle, *Advanced in Ceramics Vol 3, Science and Technology of Zirconia*, ed. by A. H. Heuer i L. W. Hobbs, The Am. Ceram. Soc., Columbus OH, 1981, pp. 164-7.
43. R. C. Garvie, *J. Phys. Chem.*, 82 (1978) 218-23.
44. F. F. Lange i D. J. Green, *Advanced in Ceramics Vol 3, Science and Technology of Zirconia*, ed. by A. H. Heuer i L. W. Hobbs, The Am. Ceram. Soc., Columbus OH, 1981, pp. 217-25.
45. R. C. Garvie, *J. Phys. Chem.*, 69 (1965) 1238-43.
46. D. J. Green, *J. Am. Ceram. Soc.*, 65 (1982) 610-4.
47. M. Ruhle, N. Claussen i A. H. Heuer, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69 (1986) 195-7.
48. D. B. Marshall, M. C. Shaw, R. H. Dauskardt, R. O. Ritchie, M. J. Readey i A. H. Heuer, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 (1990) 2659-66.
49. A. G. Evans, D. B. Marshall i N. H. Burlingame, *Advanced in Ceramics Vol 3, Science and Technology of Zirconia*, ed. by A. H. Heuer i L. W. Hobbs, The Am. Ceram. Soc., Columbus OH, 1981, pp. 202-15.

50. A. G. Evans, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 (1990) 187-206.
51. A. G. Evans, N. H. Burlingame, M. Drory i W. M. Kriven, *Acta Metall.*, 29 (1981) 447-56.
52. R. M. McMeeking i A. G. Evans, *J. Am. Ceram. Soc.*, 65 (1982) 242-6.
53. J. C. Lambropoulos, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69 (1986) 218-22.
54. B. Budiansky, J. W. Hutchinson i J. C. Lambropoulos, *Int. J. Solids Struct.*, 12 (1983) 337-55.
55. A. E. Giannakopoulos i M. Olsson, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 (1992) 2761-4.
56. J. W. Hutchinson, Rept. No. DEAP S-8, Harvard University, Division of Applied Sciences, 1974.
57. I. W. Chen i P. E. R. Morel, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69 (1986) 181-9.
58. N. Claussen, J. Steeb i R. F. Pabst, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 55 (1977) 559-62.
59. P. F. Becher, K. B. Aleksaner, A. Bleier, S. B. Waters i W. H. Warwick *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 (1993) 657-63.
60. M. Ruhle, A. G. Evans, M. McMeeking, P. G. Charaliamides i J. W. Hutchinson, *Acta Metall.*, 35 (1987) 2701-10.
61. J. W. Hutchinson, *Acta Metall.*, 35 (1987) 1605-19.
62. M. Ruhle, B. Kraus, A. Strecker i D. Waidelich. *Advanced in Ceramics Vol 12, Science and Techology of Zirconia II*, ed. by N. Claussen, M. Ruhle i A. H. Heuer The Am. Ceram. Soc., Columbus OH. 1984. pp. 256-74.
63. N. Claussen i J. Jahn, *J. Am. Ceram. Soc.*, 61 (1978) 94-5.
64. W. D. Bond i P. F. Becher, *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*, ed. by J. D. MacKenzie i D. R. Ulrich, Wiley, New York. 1987, pp. 443-51.
65. P. F. Becher, *J. Am. Ceram. Soc.*, 64 (1981) 37-9.
66. V. Srdić i L. Radonjić, *Ceram. Inter.*, 21 (1995) 5-11.
67. W. Zhang i F. P. Glasser, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 11 (1993) 143-48.

68. A. Bleier i G. Westmoreland, Better Ceramics Through Chemistry III, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol 121, ed. by C. J. Brinker, D. E. Clark i D. R. Ulrich, Mat.Res.Soc., Pittsburgh PE, 1988, pp. 145-54.
69. T. Kosmač, M. V. Swain i N. Claussen, *Mater. Sci. Engin.*, 71 (1985) 57-64.
70. J. Wang i R. Stevens, *J. Mater. Sci.*, 23 (1988) 804-8.
71. J. C. Debsikdar, *J. Mater. Sci.*, 22 (1987) 2237-47.
72. S. Rajendran, M. Swain i H. J. Rossell, *J. Mater. Sci.*, 23 (1988) 1805-12.
73. S. Hori, M. Yoshimura i S. Somiya, Advanced in Ceramics, Vol. 12, Science and Technology of Zirconia II, ed. by N. Claussen, M. Ruhle and A. H. Heuer, The Am. Ceram. Soc., Columbus OH, 1984, pp. 794-805.
74. S. Somiya, S. Kikugawa i M. Yoshimura, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 63 (1984) 459-62.
75. D. W. Sproson i G. L. Messing, *J. Am. Ceram. Soc.*, 67 (1984) C-92-3.
76. J. P. Bach i F. Thevenot, *J. Mater. Sci.*, 24 (1989) 2711-21.
77. P. Den Exter, T. H. P. Lerwerink, A. Bos, A. J. A. Winnubst, E. B. M. Doesburg i A. J. Burggraaf, Euro Ceramics I, ed. by G. de With, R. A. Terpstra i R. Metselaur, Elsevier Appl. Sci., London, 1989, pp. 1.89-93.
78. G. L. Messing i M. Kumagai, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72 (1989) 40-4.
79. I. M. Low i R. McPherson, *J. Mater. Sci.*, 24 (1989) 892-8.
80. V. Srdić i L. Radonjić, Proc. 4<sup>th</sup> Inter. Symp. Ceram. Mater. Comp. for Engines, ed. R. Carlsson. Elsevier Appl. Sci., London 1991, pp. 277-83.
81. C. J. Brinker i G. W. Scherer, Sol-Gel Science, Academic Press Inc., Boston 1990.
82. D. W. Johnson, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 64 (1985) 1597-602.
83. C. W. Turner, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 70 (1991) 1487-90.
84. Ph. Columban, *Ceram. Inter.*, 15 (1989) 23-50.
85. D. P. Partlow i B. E. Yoldas, *J. Non-Cryst. Solids*, 46 (1981) 153-61.
86. G. W. Scherrer, *Yogyo-Kyokai Shi*, 95 (1987) 21-44.

87. E. M. Rabinovich, Sol-Gel Technology, ed. by L.C.Klien, Noyes, Park Ridge, New Jersey, 1988, pp. 260-94.
88. L. Nikolić, Magistarski rad, Tehnoloki fakultet, Novi Sad, 1991.
89. B. E. Yoldas, Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics, ed. by J. MacKenzie i D. R. Ulrich, Wiley New York, 1988, pp. 333-45.
90. B. E. Yoldas, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 54 (1975) 289-90.
91. B. E. Yoldas, *J. Mater. Sci.*, 10 (1975) 1856-60.
92. L. Radonjić, V. Srdić i L. Nikolić, *Mater. Chem. Phys.*, 33 (1993) 298-306.
93. A. C. Pierre i D. R. Uhlmann, Better Ceramics Through Chemistry, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol 32, ed. by C. J. Brinker, D. E. Clark i D. R. Ulrich, Norton-Holland, New York, 1984, pp.119-24.
94. A. C. Pierre i D. R. Uhlmann, *J. Am. Ceram. Soc.*, 70 (1987) 28-32.
95. L. F. Nazar i L. C. Klein, *J. Am. Ceram. Soc.*, 71 (1988) C-85-7.
96. T. Assih, A. Ayrat, M. Abenoza i J. Phalippou, *J. Mater. Sci.*, 23 (1988) 3326-31.
97. J. Y. C. Ching i L. C. Klein, *J. Am. Ceram. Soc.*, 71 (1988) 83-5.
98. J. Y. C. Ching i L. C. Klein, *J. Am. Ceram. Soc.*, 71 (1988) 86-90.
99. B. E. Yoldas, *J. Am. Ceram. Soc.*, 65 (1982) 387-93.
100. K. S. Mazdiyasn, C. T. Lurch i J. S. Smith, *J. Am. Ceram. Soc.*, 50 (1967) 532-7.
101. A.C.Pierre i D.R.Uhlmann, Better Ceramics Through Chemistry III, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol 121, ed. by C. J. Brinker, D. E. Clark i D.R.Ulrich, Mar.Res.Soc., Pittsburgh, 1988 pp. 207-12.
102. A. Ayrat, T. Assih, M. Abenoza, J. Phalippou, A. Lecomte i A. Dager, *J. Mater. Sci.*, 25 (1990) 1268-74.
103. P. Papet, N. L. Bars, J. F. Baumard, A. Lecomte i A. Dager, *J. Mater. Sci.*, 24 (1989) 3850-3.
104. K. Yamada, T. Y. Chow, T. Horiyata i M. Nagata, *J. Non-Cryst. Solids* 100 (1988) 316-20.



105. P. Kundu, D. Pal i S. Sen, *J. Mater. Sci.*, 23 (1988) 1539-46.
106. T. Jacon, T. M. Mejean, M. I. Baraton i H. Vestegham, *Ceramic Powder Processing Science*, ed. by H. Hausner, G. L. Messing i S. Hirano, Deutsche Keramische Gesellschaft, 1988, pp. 151-8.
107. B. Fegley, P. White i H. K. Bowen, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 64 (1985) 1115-20.
108. B. Fegley i E. A. Barringer, *Better Ceramics Through Chemistry*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol 32, ed. by C. J. Brinker, D. E. Clark i D. R. Ulrich, Norton-Holland, New York, 1984, pp. 187-97.
109. E. A. Pugar i P. E. D. Morgan, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69 (1986) C-120-3
110. P. E. D. Morgan, H. A. Bump, E. A. Pugar i J. J. Ratto, *Science of Ceramic Chemical Processing*, ed. by L. L. Hench i D. R. Ulrich, Wiley, New York, 1986, pp. 327-34.
111. K. W. Wistrom i D. E. Clark, *Science of Ceramic Chemical Processing*, ed. by L. L. Hench i D. R. Ulrich, Wiley, New York, 1986, pp. 272-7.
112. B. Fegley, P. White i H. K. Bowen, *J. Am. Ceram. Soc.*, 68 (1985) C-60-2.
113. B. E. Yoldas, *J. Mater. Sci.*, 12 (1977) 1203-8.
114. R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley, New York, 1979.
115. E. Crucean i B. Rand, *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, 78 (1979) 58-64
116. W. Zung i F. P. Glasser, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 11 (1993) 149-55.
117. H. Yoshimatsu, Y. Miura, A. Osaka i H. Kawasaki, *J. Mater. Sci.*, 25 (1990) 961-4.
118. B. E. Yoldas, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 54 (1975) 286-8.
119. B. C. Lippens i J. H. de Boer, *Acta Cryst.*, 17 (1964) 1312-21.
120. V. Saraswati, G. V. N. Rao i G. V. R. Rao, *J. Mater. Sci.*, 22 (1987) 2529-34.
121. B. E. Yoldas, *J. Mater. Sci.*, 21 (1986) 1080-6.
122. K. S. Mazdiyaski, *Better Ceramics Through Chemistry*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol 32, ed. by C. J. Brinker, D. E. Clark i D. R. Ulrich, Norton-Holland, New York, 1984, pp. 175-86.

123. K. S. Mazdiyaski, C. T. Lynch i J. S. Smith, *J. Am. Ceram. Soc.*, 49 (1966) 186.
124. H. Yoshimatsu, A. Osaka, T. Yabuki i H. Kawasaki, *J. Mater. Sci. Lett.*, 4 (1986) 426-8.
125. J. Zarzycki, M. Prassas i J. Phalippou, *J. Mater. Sci.*, 17 (1982) 3371-9.
126. J. Zarzycki, *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*, ed. by L. L. Hench i D. R. Ulrich, Wiley, New York 1984, pp. 27-42.
127. G. W. Scherer, *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, ed. by J. D. MacKenzie i D. R. Ulrich, Wiley, New York, 1988, pp. 295-302.
128. R. K. Dwivedi, *J. Mater. Sci. Lett.*, 5 (1986) 373-6.
129. H. Yoshimatsu, Y. Miura, A. Osaka, H. Kawasaki i S. Ohmori, *J. Mater. Sci.*, 25 (1990) 5231-6.
130. J. S. Leigh, 92<sup>nd</sup> Am. Ceram. Soc. Annual Meeting, Dallas TX, 1990.
131. J. L. McArdle i G. L. Messing, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69 (1986) C-98-101.
132. G. L. Messing, M. Kumagai, R. A. Shelleman i J. L. McArdle, *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*, Wiley, New York, 1984, pp. 259-71.
133. M. Kumagai i G. L. Messing, *J. Am. Ceram. Soc.*, 68 (1985) 500-5.
134. L. Radonjić, V. Srdić i L. Nikolić, *Euro Ceramics II*, ed. by G. Ziegler i H. Hausner. Deutsche Keramische Gesellschaft, Augsburg, 1992, Vol 1, pp.3-7.
135. M. Chen, J. E. Bailey, P. F. James i F. R. Jones, *Inst. Phys. Conf. Ser.*, (1988) 183-8.
136. A. Saha, D. C. Agrawal i A. Sharma, 95<sup>th</sup> Am. Ceram. Soc. Annual Meeting, Cincinnati, 1993.
137. S. J. Wilson i M. H. Stacey, *J. Coll. Interface Sci.*, 82 (1981) 507-17.
138. K. C. Song i I. J. Chung, *J. Non-Cryst. Solids*, 108 (1989) 37-44.
139. F. W. Dynys i J. W. Halloran, *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*. Wiley, New York. 1984. pp. 142-51.
140. F. W. Dynys i J. W. Halloran. *Better Ceramics Through Chemistry*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 32, ed. by C. J. Brinker, D. E. Clark i D. R. Ulrich, Notron-Holland, New York, 1984, pp. 321-6.

141. X. Yang, A. C. Pierre i D. R. Uhlmann, *J. Non-Cryst. Solids*, 100 (1988) 371-7.
142. G. L. Messing i J. C. Huling, Euro Ceramics III, ed. by P. Duran i J. F. Fernandez, Faenza Editrice, 1993 Vol 1, pp. 669-79.
143. M. Kumagai i G. L. Messing, *J. Am. Ceram. Soc.*, 67 (1984) C-230-1.
144. G. L. Messing i M. Kumagai, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 73 (1994) 88-91
145. L. Lokoschus, H. Nienburg i G. Muller, *Ceramics Powder Processing Science*, ed. by H. Hausner, G. L. Messing i S. Hirano, Deutsche Keramische Gesellschaft, 1988, pp. 713-9.
146. J. L. McArdle i G. L. Messing, *Advanced Ceram. Mater.*, 3 (1988) 387-92.
147. W. Distler, G. Tomandl, R. Kohl, A. Stiegelschmitt i G. Rinn, Euro Ceramics I, ed. by G. de With, R. A. Terpstra i R. Metselaur, Elsevier Appl. Sci., London, 1989, pp. 1,160-4.
148. F. F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.*, 66 (1983) 396-9.
149. F. F. Lange, I. Aksay i B. I. Davis, *J. Am. Ceram. Soc.*, 65 (1982) 407-8.
150. L. A. Xue, K. Meyer i I. W. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 (1992) 822-9.
151. F. F. Lange i M. M. Hirlinger, *J. Am. Ceram. Soc.*, 67 (1984) 164-8.
152. K. Okada i T. Sakuma, *J. Ceram. Soc. Japan*, 100 (1992) 382-6.
153. F. F. Lange i M. M. Hirlinger, *J. Am. Ceram. Soc.*, 70 (1987) 827-30
154. B. Kibbel i A. H. Heuer, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69 (1986) 231-6.
155. W. Zhang i F. P. Glasser, *J. Euro. Ceram. Soc.*, 13 (1994) 25-32.
156. M. N. Rahaman, L. C. De Jonghe i C. H. Hsueh, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69 (1986) 58-60.
157. C. H. Hsueh, A. G. Evans i R. M. McMeeking, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69 (1986) C64-6.
158. M.W. Weiser, doktorska teza, Lawrence Berkeley Lab., University of California, 1987.
159. R. L. Coble, *J. Appl. Phys.*, 32 (1961) 790.

160. T. Kosmac, J. C. Wallace i N. Claussen, *J. Am. Ceram. Soc.*, 65 (1982) C-66-7.
161. H. Tomaszewski, *Ceram. Inter.*, 14 (1988) 117-25.
162. S. Hori, M. Yoshimura i S. Somiya, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69 (1986) 169-72.
163. T. Arahori i E. D. Whitney, *J. Mater. Sci.*, 23 (1988) 1605-9.
164. J. T. Lin i H. Y. Lu, *Ceram. Inter.*, 14 (1988) 251-8.
165. V. Srdić i L. Radonjić, *Fizika, hemija i tehnologija keramike i stakia*, ed. by N. Blagojević, SHD, Beograd, 1995, pp. 10-3.
166. D. Basu, S. Chatterjee, M. K. Sinha i M. K. Basu, *J. Mater. Sci. Lett.*, 11 (1992) 564-6.
167. H. Toraya, M. Yoshimura i S. Somiya, *J. Am. Ceram. Soc.*, 67 (1984) C-119-21.
168. B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*. Reading, Massachusetts, 1969.
169. B. E. Warren, *X-Ray Diffraction*, Reading, Massachusetts, 1969, pp. 251-4.
170. V. Srdić, M. Bokorov i L. Radonjić, *Treći Simp. EM Srbije*, Niš, 1992, p.165.
171. J. C. Wurst i J. A. Nelson, *J. Am. Ceram. Soc.*, 55 (1972) 109.
172. K. M. Liang, G. Orange i G. Fantazzi, *J. Mater. Sci.*, 25 (1990) 207-13.
173. W. D. Kingery, H. K. Bowen i D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, Wiley, New York, 1976
174. C. Karr, *IR and Raman Spectra of Lunar Materials*. Academic Press, New York 1975.
175. R. A. Nyquist i R. O. Kagel, *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*. Academic Press, New York 1971.
176. W. Distler, G. Tomandl, R. Kohl, A. Stiegelschmitt i G. Rinn, *Euro Ceramics I*, ed. by G. de With, R. A. Terpstra i R. Metselaur. Elsevier Appl. Sci., London, 1989, pp. 189-93.
177. W. D. Touig i T. Y. Tien, *J. Am. Ceram. Soc.*, 63 (1980) 595-6.
178. V. Srdić i L. Radonjić, *J. Euro. Ceram. Soc.*, 14 (1994) 237-44.