

UNIVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIKU I HEMIJU

Ljiljana . Kljajevi

DOBIJANJE ZrO_2 I ZrO_2/SiC PRAHOVA
KARBOTERMALNOM
REDUKCIJOM
 $ZrSiO_4$

doktorska disertacija

Beograd, 2013

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Ljiljana M. Kljajevi

PREPARATION OF ZrO_2 AND ZrO_2/SiC
POWDERS BY CARBOTHERMAL
REDUCTION OF
 $ZrSiO_4$

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2013

MENTOR:

Prof dr Nikola Cvjetičanin, vanredni profesor
Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu

ČLANOVI KOMISIJE:

Prof dr Vera Dondur, redovni profesor
Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu

dr Aleksandar Đevidžić, naučni saradnik
Laboratorija za materijale, Institut za nuklearne
nauke "Vinča"

dr Branko Matović, naučni savetnik
Laboratorija za materijale, Institut za nuklearne
nauke "Vinča"

Datum odbrane:

Doktorska disertacija je ura ena u Laboratoriji za materijale, Instituta za nuklearne nauke Vin a u okviru projekta "Sinteza, procesiranje i karakterizacija nanostrukturnih materijala u oblasti energije, mehanikog inženjerstva, zaštite životne sredine i biomedicine, rukovodioca dr Branka Matovi a, kome dugujem iskrenu zahvalnost za podršku i pomo u toku izrade doktorske disertacije.

Želim da se zahvalim neposrednom rukovodiocu doktorske disertacije, dr Aleksandru Deveskom, naučnom saradniku INN Vin a, na velikoj pomo i u eksperimentalnom radu, tumačenju rezultata, diskusiji i uopšte na korisnim savetima i sugestijama.

Zahvalnost dugujem prof dr Nikoli Cvjeti aninu, vanrednom profesoru Fakulteta za fiziku hemiju i prof. dr Veri Dondur, redovnom profesoru Fakulteta za fiziku hemiju Univerziteta u Beogradu na korektnom stavu i pomo i u toku izrade disertacije.

Iskreno zahvaljujem dr Devendraprakash Gautam sa Univerziteta Duisburg-Essen, Department of Engineering Sciences, Duisburg, Germany gde je izvedeno spark plazma sinterovanje.

Zahvaljujem se prof. dr Vladi Pavlovi u, vanrednom profesoru Poljoprivrednog fakulteta, Univerziteta u Beogradu, koji je izvršio pojedina merenja skeniraju om elektronskom mikroskopijom. Zahvalnost dugujem dr Zlatku Rako evi u, naučnom savetniku INN Vin a, kao i dipl. inž. Milošu Nenadovi u, istraživa u saradniku iz Laboratorije za atomsku fiziku za merenja mikroskopom u polju atomskih sila.

Iskreno se zahvaljujem dr Ljiljani Živkovi , naučnom savetniku laboratorije za Hemijsku dinamiku Instituta za nuklearne nauke "Vin a" na pomo i, korisnim savetima i sugestijama.

Zahvaljujem se svim svojim kolegama, saradnicima Laboratorije za materijale INN Vin a, koji su mi na bilo koji na in pomogli u izradi disertacije. Posebnu zahvalnost dugujem dr Snežani Nenadovi , naučnom saradniku INN Vin a na ogromnoj podršci i saradnji, dr Slavici Zec, naučnom saradniku INN Vin a na iskrenoj pomo i i sugestijama, dr Ani Mihajilovi -Radosavljevi , naučnom saradniku, na korisnim savetima koji su se odnosili na rendgen-strukturnu analizu. Ljiljani Mihajilovi i Aleksandru Marašu se zahvaljujem na realizaciji pojedinih eksperimenata.

Neizmernu zahvalnost dugujem svojoj porodici na beskrajnom strpljenju i podršci tokom svih ovih dugih godina.

Ljiljana Kljajevi

DOBIJANJE ZrO_2 I ZrO_2/SiC PRAHOVA KARBOTERMALNOM REDUKCIJOM $ZrSiO_4$

REZIME

Pored značajnog broja istraživanja koja se odnose na procese koji se dešavaju u toku karbotermalne redukcije (KTR) cirkonijumsilikata ($ZrSiO_4$), još uvek postoji potreba za detaljnim izučavanjem ovog procesa u cilju upotpunjavanja saznanja o uticaju moljskog odnosa ugljenika i $ZrSiO_4$ ($C/ZrSiO_4$) na moguće proizvode reakcije.

Uticaj $C/ZrSiO_4$ odnosa je temeljno ispitan za široki opseg moljskih odnosa ($C/ZrSiO_4 = 1-8$) i temperatura (1473 – 1973 K). Prah $ZrSiO_4$ je mešan sa aktivnim ugljenikom kao redukcionim agensom u kontrolisanoj atmosferi argona (Ar). Periklas (MgO) je dodavan da bi se olakšalo obrazovanje visoko temperaturnih oblika cirkonijum-dioksida (ZrO_2), kao i da bi se ispitaio eventualni katalitički efekat MgO na ukupnu reakciju. Pojava faza i njihov udeo je izučavan u funkciji temperature, moljskog odnosa $C/ZrSiO_4$ i različitog sadržaja MgO . Dobijeni prahovi su karakterisani rendgenskom difrakcionom analizom (XRD) i skenirajućom elektronskom mikroskopijom sa elektronskom disperzivnom spektroskopijom (SEM/EDS). Na osnovu dobijenih rezultata ustanovljeno je da je moguće dobiti različite proizvode reakcije kao što su: *m*- ZrO_2 ili *c*- ZrO_2 prahovi, kao i kompozitne ZrC/SiC ili ZrO_2/SiC prahove, polazeći od $ZrSiO_4$ kao prekursora zavisno od moljskog odnosa $C/ZrSiO_4$. Ugljenik u višku je korišćen da bi se onemogućio neželjeni gubitak materijala, kao i da bi se sav ZrO_2 konvertovao u ZrC koji bi nakon toga mogao lagano da se prevede u *c*- ZrO_2 prostom oksidacijom ZrC .

Cilj istraživanja je, takođe, bila primena relativno novog, jednostavnog i brzog procesa sinterovanja, spark plazma sinterovanja (SPS), da bi se dobio keramički materijal koristeći i proizvode karbotermalne redukcije $ZrSiO_4$. Utvrđeno je da se korišćenjem ugljenika u višku sadržaj SiC povećava i dostiže maksimum kod uzoraka sa moljskim odnosom $C/ZrSiO_4 = 7$. Iz tog razloga je kompozitni prah (ZrC/SiC) dobijen KTR-om cirkonisa sa $C/ZrSiO_4 = 7$ korišćen u SPS-u sa $LiYO_2$ aditivom za sinterovanje. $LiYO_2$ je usled niskog napona pare već potvrđen kao efikasan nisko temperaturni aditiv.

Mikrostrukturne osobine kompozitnog materijala dobijenog SPS-om su ispitane XRD, Raman, SEM i AFM analizama. Sinterovani kompozitni materijal je potpuno densifikovan, dobrih mehaničkih svojstava, kao i odlične korozivne otpornosti. Vrednosti mikrotvrdoće i žilavosti loma kompozitnog materijala iznose 20,7 GPa i 5,07 MPam^{1/2} respektivno.

Cljučne riječi: Keramika; Kompoziti; Cirkonijum dioksid; Cirkonijum karbid; Silicijum karbid; Mikrostruktura; XRD; SEM; AFM; Spark plazma sinterovanje.

Naučna oblast: Fizička hemija

Užna naučna oblast: Fizička hemija materijala

UDK broj:

PREPARATION OF ZrO_2 AND ZrO_2/SiC POWDERS BY CARBOTHERMAL REDUCTION OF $ZrSiO_4$

ABSTRACT

In spite of a significant number of studies concerning $ZrSiO_4$ carbothermal reduction (CTR) process, there is still a need for a consistent and detailed study, aimed at better understanding of the influence of carbon and $ZrSiO_4$ ($C/ZrSiO_4$) ratio on the reaction products.

The influence of carbon to $ZrSiO_4$ ratio was thoroughly investigated for a wide range of compositions ($C/ZrSiO_4 = 1-8$) and temperatures (1473-1973 K). The $ZrSiO_4$ powder was mixed with activated carbon as a reducing agent and heat treated under controlled flowing Ar atmosphere. Periclase (MgO) was added to facilitate the formation of high temperature form of zirconia (ZrO_2) as well as to study a possible catalytic effect of MgO on the overall reaction. Phase evolution and phase content were followed as a function of temperature, $C/ZrSiO_4$ ratio and different quantity of MgO introduced. The obtained powders were characterized by means of ex-situ X-ray diffraction and SEM/EDS methods. It was found that, depending on the $C/ZrSiO_4$ ratio, it was possible to produce either *m*- ZrO_2 , *c*- ZrO_2 , ZrC/SiC or ZrO_2/SiC powders by using zircon as precursor. The excess of carbon was used, not only to prevent the undesired loss of material but, first of all, to convert all ZrO_2 to ZrC which was then easily converted to the *c*- ZrO_2 by a simple oxidation of ZrC.

Also, the aim of this study was an application of relatively new, simple and fast sintering process, spark plasma sintering (SPS), for obtaining ceramic materials by using product of carbothermal reduction of zircon. For excess carbon content, the SiC content increases and reaches its maximum in the sample with $C/ZrSiO_4 = 7$ molar ratio. This is a reason for using products of CTR $C/ZrSiO_4 = 7$ molar ratio in process of SPS, with $LiYO_2$ as a sintering additive. $LiYO_2$ is known as an effective low temperature sintering additive due to its low vapor pressure.

Microstructural behavior of the composites was investigated by XRD, Raman, SEM and AFM analysis. The sintered composite material which was obtained in SPS process was fully densified, with promising mechanical properties as well as excellent

corrosion resistance. The values of Vickers microhardness and fracture toughness of the composite material are respectively 20.7 GPa and 5.07 MPam^{1/2}.

Key words: Ceramics; Composites; Zirconium dioxide; Zirconium carbide; Silicon carbide; Microstructure; XRD; SEM; AFM; Spark plasma sintering.

Scientific field: Physical chemistry

Scientific discipline: Physical chemistry of materials

UDK Number:

SADRŽAJ

UVOD	1
1. KERAMI KI MATERIJALI	2
1.1. OKSIDNA KERAMIKA	4
1.1.1. Cirkonijum-dioksid (osobine i sinteza)	4
1.1.1.1. ZrSiO ₄ -Cirkon	5
1.1.1.2. Badelejit	7
1.1.2. Sinteza cirkonijum-dioksida	7
1.1.3. Kristalna struktura cirkonijum-dioksida	9
1.1.3.1. Kubna struktura cirkonije	10
1.1.3.2. Tetragonalna cirkonija	10
1.1.3.3. Monoklini na cirkonija	12
1.1.4. Fazne transformacije cirkonijum-dioksida	13
1.1.4.1. Fazna transformacija tetragonalne u monoklini nu fazu	14
1.1.5. Fazna stabilizacija	16
1.2. NEOKSIDNA KERAMIKA	17
1.2.1. Intersticijalni karbidi	19
1.2.1.1. Cirkonijum karbid (ZrC)	19
1.2.1.2. Postupci dobijanja cirkonijum karbida	20
1.2.1.3. Kristalna struktura cirkonijum karbida	22
1.2.2. Kovalentni karbidi	24
1.2.2.1. Silicijum karbid (SiC)	24
1.2.2.2. Postupci dobijanja silicijum karbida	25
1.2.2.3. Kristalna struktura silicijum karbida	26
1.3. SINTEZA KERAMI KIH PRAHOVA	28
1.3.1. Karbotermalna redukcija	29
1.3.1.1. Karbotermalna redukcija cirkona	30
1.3.1.2. Dobijanje silicijum karbida karbotermalnom redukcijom SiO ₂	32
1.4. KOMPOZITNI MATERIJALI	35
1.4.1. Kompoziti sa kerami kom matricom	36
1.4.2. Kompozitni materijali ZrC-SiC	37
1.5. SINTEROVANJE	38
1.5.1. Mehanizmi sinterovanja	39
1.5.1.1. Sinterovanja mehanizmom isparavanja-kondenzacije	39
1.5.1.2. Sinterovanje u vrstoj fazi	39
1.5.1.3. Sinterovanje u te noj fazi	41
1.5.1.4. Spark plazma sinterovanje	43
1.5.1.4.1. Mehanizam spark plazma sinterovanja	43
1.5.1.4.2. Tehnika spark plazma sinterovanja	44
1.5.1.4.3. Prednosti i nedostaci spark plazma sinterovanja	46
1.6. CILJ RADA	47

2. EKSPERIMENTALNI DEO	48
2.1. SINTEZA PRAHOVA	48
2.1.1. Materijal	48
2.1.2. Priprema i karakterizacija polaznih materijala	48
2.1.3. Priprema uzoraka	50
2.2. SINTEROVANJE U POLJU JEDNOSMERNE STRUJE	51
2.2.1. Priprema kompozitnog praha ZrC-SiC sa LiYO ₂ aditivom	51
2.2.2. Uslovi SPARK plazma sinterovanja	51
2.3. METODE KARAKTERIZACIJE	52
2.3.1. Metode karakterizacije prahova	52
2.3.1.1. Određivanje veličine estica	52
2.3.1.2. Rendgen- strukturna analiza (XRD)	53
2.3.1.3. Mikrostrukturna analiza	53
2.3.2. Metode karakterizacije kompozitnog materijala	54
2.3.2.1. AFM analiza	54
2.3.2.2. Raman spektroskopija	54
2.3.2.3. Gustina sinterovanog materijala	55
2.3.2.4. Žilavost loma na sobnoj temperaturi	55
2.3.2.4.1. Određivanje modula elastičnosti ultrazvučnom metodom	56
2.3.2.5. Kavitaciono eroziono testiranje	57
2.4. UREĐAJ ZA TERMIČKU OBRADU	58
3. REZULTATI I DISKUSIJA	60
3.1. UTICAJ SADRŽAJA UGLJENIKA I TEMPERATURE NA KARBOTERMALNU REDUKCIJU ZrSiO ₄	62
3.1.1. Konstantna temperatura. Različiti moljski odnosi	62
3.1.2. Konstantan moljski odnos C/ZrSiO ₄ (4 i 5), opseg temperature (1673-1973 K)	67
3.1.2.1. Inertna atmosfera	67
3.1.2.2. Proces žarenja u vazduhu	69
3.1.3. Karbotermalna redukcija cirkona za moljske odnose C/ZrSiO ₄ 2 i 3	75
3.1.4. SEM i EDX analiza proizvoda karbotermalne redukcije cirkona (C/ZrSiO ₄ =1, 4 i 5)	76
3.2. UTICAJ MgO NA KARBOTERMALNU REDUKCIJU ZrSiO ₄	82
3.2.1. Karbotermalna redukcija cirkona moljskog odnosa C/ZrSiO ₄ =7	82
3.2.2. Karbotermalna redukcija cirkona pomoću MgO (C/ZrSiO ₄ =7)	84
3.2.3. SEM i EDX analiza proizvoda karbotermalne redukcije sa i bez dodataka MgO (C/ZrSiO ₄ = 7)	90
3.3. DOBIJANJE POLIKRISTALNE KERAMIKE	96
3.3.1. Izbor kompozitnog praha za proces spark plazma sinterovanja	97

3.3.2. Karakterizacija materijala dobijenog spark plazma sinterovanjem kompozitnog praha ZrC-SiC sa LiYO ₂ kao aditivom	97
3.3.2.1. Strukturna analiza kompozitnog materijala	97
3.3.2.2. Tvrdost i gustina kompozitnog materijala	100
3.3.2.3. Kavitaciono-eroziono ispitivanje kompozitnog materijala	101
3.3.3. Analiza površine kompozitnog materijala	103
3.3.3.1. SEM analiza	103
3.3.3.2. AFM analiza	106
4. ZAKLJUČAK	112
5. LITERATURA	115

UVOD

Cirkonijum-dioksid (ZrO_2) i silicijum-karbid (SiC) pripadaju grupi konstrukcionih keramickih materijala, zahvaljujuci svojim odli nim fizi ko-hemijskih svojstvima, kao što su velika vrsto a loma, visoka temperaturna, koroziona i hemijska otpornost. Me utim, komercijalna primena ZrO_2 i SiC keramike sporo raste zbog mehane nepouzdanosti finalnog proizvoda. Da bi se ovo ograni enje prevazišlo koriste se dvofazne smeše prahova, pri emu svaka komponenta, zahvaljuju i odgovaraju im dobrim svojstvima, doprinosi poboljšanju osobina krajnjeg proizvoda.

Mlevenje je najjednostavnija i najrasprostranjenija industrijska metoda mešanja razli itih prahova. Me utim, ovim postupkom unose se ne isto e usled trenja izmedju smeše i tela mlina, kao i nehomogenosti prahova usled velike razlike u gustinama polaznih komponenti, kao što je slu aj kod ZrO_2 i SiC. Svaka na ovaj na in uneta nepravilnost zadržava se unutar materijala i posle termi kog tretmana degradira mehane ka svojstva i pouzdanost finalnih proizvoda. Zato je važno razviti metode za sintezu prahova, koje e omogu iti pripremu homogene "premix"-smeše, a sve u cilju dobijanja kompozitnog kerami kog materijala optimalnih svojstava.

Metoda karbotermalne redukcije (KTR) se pokazala kao dobar postupak za dobijanje širokog spektra neoksidnih kerami kih materijala [1]. Ova metoda se veoma dugo koristi kao prioritetna metoda u preradi oksidnih ruda, za eliminaciju silikatnih komponenata u mineralnim silikatima [2-4], u sintezi istih karbidnih prahova ili nano kompozita, oksidnih/karbidnih prahova, itd.

Proces karbotermalne redukcije obuhvata redukciju materijala, kao što je npr. silicijum-dioksid (SiO_2), mešanjem sa ugljenikom u višku kao redukcionim sredstvom u inertnoj atmosferi. Proces se naj eš e odvija na temperaturama koje su više od 1873 K i traje nekoliko asova. Obrazovanje krajnjih proizvoda je veoma složen proces i sastoji se od više me ustupnjeva [5]. Prahovi dobijeni karbotermalnom redukcijom su naj eš e izuzetno homogeni.

Primena karbotermalne redukcije potencijalno vodi do ekonomski atraktivnije/isplativije proizvodnje kompozitnih prahova, s obzirom na mogu nost koris enja prirodnih sirovina.

Uopšteno govore i, postoji veliki interes za proizvodnju kerami kih oja anih kompozita sa visokom temperaturnom otpornoš u preko "in situ" reakcija, zbog ega je

cilj ovog istraživanja dobijanje ZrO_2 praha i ZrC/SiC i ZrO_2/SiC kompozitnih prahova, direktno iz sirovog materijala sa minimalnim brojem procesnih koraka.

1. KERAMI KI MATERIJALI

Savremena nauka i tehnologija daje mogućnost „kreiranja“ materijala u zavisnosti od upotrebe. Sve više postoje realne mogućnosti da se osobine nekog materijala predvide i pre nego što se taj materijal proizvede. Samim tim, cilj savremenih procesa dobijanja materijala je postizanje tačno definisane strukture, koja obezbeđuje željeno poboljšanje osobine od interesa. Stvaranje „savremenih“, „novih“ i kako ih još nazivaju „materijala za visoke tehnologije“ – zapravo počinje u svesti naučnika.

Keramika je odigrala veliku ulogu u ljudskoj civilizaciji u stara vremena, ali i u najnovijoj istoriji. Pored klasične obuhvata i savremenu keramiku koja se u poslednje vreme značajno razvija. Ona keramika koja pripada materijalima za visoke tehnologije, zauzima posebno mesto u tehnološkoj revoluciji jer poseduje definisane osobine, a samim tim ima i specifičnu primenu. Međutim, te osobine se mogu obezbediti samo strogo definisanom strukturom, koja se dobija primenom savremenih tehnoloških procesa uz preciznu kontrolu svake od faza procesiranja.

Keramički materijali, a posebno kompozitni, predstavljaju spektar materijala najrazličitijih osobina, koje su mogućnosti potpuno ili delimično pokazane tokom poslednjih pedeset godina, ali su pri tom i nedovoljno iskorišćene. Jedna od osnovnih prednosti keramičkih materijala [6-9] je njihova raznovrsnost.

Većina keramičkih materijala su jedinjenja koja sadrže atome dva različita elementa (binarna jedinjenja), najčešće katjon metala i anjon nemetala ili metaloida. Po hemijskom sastavu keramika se deli na oksidnu i neoksidnu. Jedinjenja koja sadrže kiseonik se obično nazivaju oksidnom keramikom, a ostala – neoksidnom keramikom.

U oksidnu keramiku spadaju aluminijum–oksid (Al_2O_3 - engl. alumina), silicijum–dioksid (SiO_2 – engl. silika), cirkonijum–dioksid (ZrO_2 – engl. cirkonija), titanijum–dioksid (TiO_2), cink–oksid (ZnO), spinel (Al_2MgO_4), olovo–titanat ($PbTiO_3$), PZT keramika ($Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$), stroncijum–cirkonat ($SrZrO_3$), barijum–titanat ($BaTiO_3$) i dr. U neoksidnu keramiku spadaju karbidi, nitridi, boridi, silicidi, sulfidi, halogenidi, kao što su: silicijum–karbid (SiC), cirkonijum–karbid (ZrC), aluminijum–nitrid (AlN), silicijum–nitrid (Si_3N_4), titan–borid (TiB_2), cink–sulfid (ZnS) itd.

Osim binarnih, postoje i ternarni kerami ki materijali (jedinjenja). Postoje i jedinjenja koja sadrže etiri i više atoma razli itih elemenata iji je razvoj u novije vreme u velikom porastu. Pove anjem broja konstituenata dolazi do stvaranja složenijih kerami kih materijala sa multifunkcionalnim osobinama.

Raznovrsnost kerami kih materijala potvr uje injenica da se na njihove osobine može uticati promenom parametara sinteze, dodatkom drugog jedinjenja koje formira vrst rastvor sa osnovnim materijalom i/ili dodatkom hemijski kompatibilnog jedinjenja koje se ne rastvara u osnovnom materijalu (kerami ki kompozit). Ovo dovodi do formiranja razli itih mikrostruktura u materijalima, a time i do razli itih osobina finalnog proizvoda. Sekundarna faza u kerami kim kompozitima su obi no estice, viskeri, vlakna itd. Mnogi kerami ki materijali imaju vrlo visoke ta ke topljenja, u rangu ili ve e od njihovih jedinih konkurenata – vatrostalnih metala [10].

Tabela 1. Ta ke topljenja razli itih vrsta materijala

Materijal	Ta ka topljenja (K)
CaF ₂	1696
SiO ₂	1995
Si ₃ N ₄	2023-2173*
Mulit (Al ₆ Si ₂ O ₁₃)	2123
Al ₂ O ₃	2323
Spinel (MgAl ₂ O ₄)	2408
SiC	2573-2773*
ZrO₂	2982
MgO	2893
ZrN	3233
TiC	3373
BN	3373*
Ta	3373
ZrC	3805
HfC	4163

Kada je u pitanju toplotna provodnost, kerami ki materijali imaju predstavnike kako me u materijalima sa najvećom, tako i me u materijalima sa najmanjom toplotnom provodnošću. Koeficijent toplotnog širenja je drastično manji nego kod metalnih materijala, što kerami ki materijalima daje prednost u primenama koje zahtevaju postojanost dimenzija proizvoda sa promenom temperature.

Raznovrsnost u sastavu kerami ki materijala čini ih vrlo pogodnim za primenu kada se zahteva hemijska stabilnost (inertnost). U pogledu električnih svojstava, kerami ki materijali pokrivaju širok spektar osobina, od odličnih izolatora do najboljih superprovodnika.

Kada su u pitanju mehaničke osobine, mnogi kerami ki materijali imaju veliku tvrdoću, žilavost, pritisku i zateznu čvrstoću, savitljivost, što ih čini pogodnim za primenu kao konstrukcioni materijali odličnih performansi, pogotovu u oblasti visokih temperatura [10].

Ne postoji grana industrije na koju razvoj kerami ki materijala visoke tehnologije nije imao uticaj. Savremena keramika je posebno doprinela razvoju elektronike, telekomunikacionih sistema, automobilske i avio industrije, energetike, medicine i vojne industrije.

1.1. OKSIDNA KERAMIKA

Keramika na bazi Al_2O_3 , ZrO_2 , ThO_2 , BeO , MgO , MgAl_2O_4 , Mg_2SiO_4 pripada grupi oksidnih kerami ki materijala koje odlikuju izuzetne mehaničke, vatrostalne i električne osobine. Zahvaljujući ovim osobinama oksidna keramika je našla primenu za izradu hemijskih posuda i reaktora, automobilskih svećica, nosača i štampanih kola, kondenzatorska jezgra, ležajevе itd..

1.1.1. Cirkonijum-dioksid (osobine i sinteza)

Dva glavna minerala koja sadrže cirkonijum su badelejit (ZrO_2) i cirkon (ZrSiO_4). Cirkonijum-dioksid (ZrO_2) je jedan od najprovanijih kerami ki materijala. Ima visoku tačku topljenja, nisku termičku provodljivost i u stabilisanom stanju se koristi kao sredina za mlevenje. Povećanje interesa za keramikom na bazi cirkonijum-dioksida dovodi se u vezu sa njenim jedinstvenim osobinama koje uključuju visoku otpornost na koroziju, vatrostalnost, dobru mehaničku čvrstoću, visoku žilavost

loma i tvrdoća, ionsku provodljivost, visoku točku topljenja, nisku termičku provodljivost na visokim temperaturama, termičku stabilnost [11].

Zahvaljujući i jedinstvenoj sposobnosti slobodnog kretanja kiseoniknih vakancija kroz kristalnu rešetku na visokim temperaturama, koristi se u kiseoniknim senzorima i kao vrsti elektrolit u vrstima gorivnih ćelija [12]. U mnogim radovima su prikazana katalitička svojstva istog ZrO_2 [13-18]. To je materijal koji pokazuje svojstva slabih baza i slabih kiselina.

Parcijalno stabilisana cirkonija (PSC), koja sadrži smešu faza je važna tehnika keramika zahvaljujući i velikoj žilavosti. Dobra žilavost potiče od transformacije metastabilnih tetragonalnih kristala u monokliničnu fazu [11].

Kada se ZrO_2 primenjuje kao katalizator, oksidi koji mu se dodaju povećavaju i stabilišu specifičnu površinu na visokim temperaturama, mehanička svojstva, aktivnost i selektivnost, obezbeđuju nizak koeficijent termičkog širenja, kontrolišu kiselost i aktivne centre [19-22].

ZrO_2 je važna komponenta keramike sa potencijalnim primenama kao što su:

- 1) strukturna/transformisana keramika
- 2) komponente u elektronici
- 3) senzori/sonde
- 4) katalitički materijali sa jedinstvenim osobinama
- 5) pigmenti (keramičke boje)
- 6) termičke prevlake ili termička zaštita
- 7) gorivne ćelije (elektrolit)

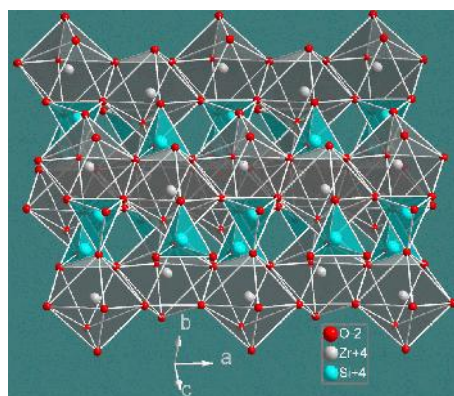
Visoka točka topljenja, niska termička provodljivost i velika ionska provodljivost je takođe važnim industrijskim materijalom.

1.1.1.1. $ZrSiO_4$ - Cirkon

Cirkon je tipičan magmatski mineral koji se nalazi u skoro svim magmatskim stenama, a najviše u kiselim. Cirkon, ili po IUPAK nomenklaturi cirkonijum (IV) silikat je hemijsko jedinjenje koje se najčešće u prirodi javlja u pravilnim kristalnim formama. Razlaže se već u vrstoj fazi na temperaturi neznatno nižoj od eutektičke. Eutektička

reakcija se odvija na 1960 K kod sastava koji je bogat silicijum dioksidom ($\text{SiO}_2 \sim 95$ mas %). Cirkon uvek sadrži nešto hafnijuma (do 4%), torijuma, itrijuma, gvožđ a, re e urana i drugih elemenata [23].

Na slici 1 je prikazana kristalna struktura ZrSiO_4 koji kristališe u tetragonalnoj strukturi u prostornoj grupi $I 41/a m d Z$ (No. 141). Strukturu ZrSiO_4 ine izolovani SiO_4 tetraedri, dok su Zr atomi u koordinaciji sa osam atoma kiseonika. etiri atoma kiseonika su na kra em rastojanju od cirkonijuma ($2,05 \text{ \AA}$), dok preostala etiri imaju dužu vezu ($2,41 \text{ \AA}$). Iako je koordinacioni broj Zr atoma osam, koordinacioni poliedar oko Zr atoma nije kocka ve deformisana pentagonalna bipiramida nastala razdvajanjem položaja jednog atoma iz ekvatorijalne ravni na dva položaja (iznad i ispod ekvatorijalne ravni). Tvrdo a po Vikersu mu je 7-8, specifi na težina oko $4,7 \text{ N/m}^3$. Ima sjaj dijamanta. Može biti bezbojan, žu kast, narandžast ili crvenkast [24].



Slika 1. Kristalna struktura cirkona

Poznato je da je cirkon dobar vatrostalni materijal koji se široko primenjuje u industriji elika. Pokazuje odli nu hemijsku stabilnost i otpornost na termi ki šok zahvaljuju i veoma malom koeficijentu toplotnog širenja ($4,1 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ od sobne temperature do 1673 K) i koeficijentom toplotne provodljivosti ($5,1 \text{ W / m } ^\circ\text{C}$ na sobnoj temperaturi i $3,5 \text{ W / m } ^\circ\text{C}$ na 1273 K). vrsto a na savijanje sinterovanog cirkona visoke isto e je konstanta do temperatura 1473–1673 K [25, 26]. Ova svojstva ine cirkon primenljivim kao strukturna keramika naro ito na mestima gde se o ekuju iznenadne promene temperature [27].

1.1.1.2. Badelejtit

Badelejtit je redak mineral cirkonijum-dioksida (ZrO_2). Kristališe monoklini no, gde se javlja u razli itim kristalnim prizmatnim oblicima. Transparentan je sa velikim indeksom refrakcije. Boje je bezbojne do žute, zelene i tamno sme e. Badelejtit je vatrostalni mineral, sa ta kom topljenja na 2973 K. Hafnijum može biti prisutan u koli inama od 0,1 do nekoliko procenata. Ime je dobio po Josipu Baddeley, koji je opisao mineral prona en u Šri Lanci. Zbog svoje prirode i vatrostalne stabilnosti pod razli itim uslovima, uz cirkon, koristi se za radiometrijsko određivanje starosti U-Pb [28].



Slika 2. Badelejtit iz Phalaborwa, Južna Afrika

1.1.2. Sinteza cirkonijum-dioksida

Iako proizvodnja i primena ima dugu tradiciju ona i dalje privla i nau nike i inženjere zbog velikog potencijala za razne primene [29].

Konvencionalni na ini za proizvodnju praha cirkonijum-dioksida su vodeni i suvi postupci. Vode i postupak za proizvodnja ultrafinih estica je nisko temperaturno hemijsko procesiranje zbog niske cene proizvodnje jer se dobija visoko kvalitetan cirkonijum-dioksid [30]. Ne isto e su odvojene kontrolisanim taloženjem iz rastvora. U procesu disocijacije (elekti ni luk ili pe sa lukom plazme) se koriste visoke temperature (oko 2673 K), na kojima cirkon može potpuno da disosuje na cirkonijum-dioksid i silicijum-dioksid. Silicijum-dioksid se posle toga ekstrahuje natrijum hidroksidom (NaOH). Da bi proces bio efikasan neophodno je brzo hla enje tokom ekstrakcije silicijum-dioksida. Upotreba pe i sa lukom plazme je poboljšan postupak u

odnosu na konvencionalni elektri ni luk zato što dozvoljava visoko-temperaturnu radnu sredinu sa brzim hla enjem istopljenog materijala. Me utim, ekstrakcija natrijum hidroksidom i otklanjanje filtrata su ograni avaju i faktori ovog postupka. Tako e se mora uzeti u obzir i cena reagenasa (NaOH) [31].

U literaturi se navodi nekoliko metoda za proizvodnju ultrafinih estica cirkonije: sol-gel procesiranje hidrolizom i kondenzacijom cirkonijum-alkoksida [32], forsirana hidroliza rastvora cirkonijumovih neorganskih soli [33-37], forsirana hidroliza mikrotalasnim zagrevanjem [38, 39], taloženje iz rastvora neorganskih soli ili alkoksidnih kompleksa [40, 41], sinteza sagorevanjem i elektri na eksplozija, kao i oksidacija cirkonijumovih metalnih žica [34].

- **Sol-gel metoda:** Reakcijama hidrolize i kondenzacije metalnih alkoksida ili neorganskih soli dobijaju se solovi metalnih oksida., a zatim gelovi istih jedinjenja. Prednost sol-gel metode u odnosu na konvencionalne na ine dobijanja cirkonije je što je prekursor hemijski ist, a gel homogen. Nedostatak postupka je injenica da su metalni alkoksidi zapaljivi i skupi [31].
- **Forsirana hidroliza vodenih rastvora neorganskih soli** je pogodna metoda za proizvodnju hidratiranih solova cirkonije širih razmera zato što se u ovom postupku kao polazni materijal koriste jeftine neorganske soli. Markovi i Milonji [42] su sintetisali hidratirane solove cirkonijum-dioksida iz kiselih rastvora razli itih koncentracija cirkonil-oksihlorida ili cirkonil oksinitrata uz refluks na 375 K u relativno kratkom periodu od 24 h. 1M $ZrOCl_2$ je koriš en kao polazni rastvor (eng. stock solution) koji se drži na temperaturi od 277 K da bi se izbeglo hidroliti ko starenje na sobnoj temperaturi. Razli ite koncentracije vodenih rastvora $ZrOCl_2$ su pripremane od ovog rastvora i zatim podvrgavane temperaturi od 373K tri dana [42].
- **Homogeno taloženje u rastvoru neorganskih soli rastvorenih u smeši voda-alkohol:** Kao polazni rastvor u ovoj metodi se primenjuje $ZrOCl_2$ (eng. stock solution). Izopropil alkohol se primenjuje kao dielektri ni agens, a hidroksil propil celuloza (HPC) kao koloidni disperzant.

Smeša rastvora $ZrOCl_2$ različitog molariteta i HPC određene koncentracije i smeša rastvora alkohol-voda (zapreminski odnos izopropil alkohola i vode je 5) se podvrgava temperaturi od 373 K nekoliko asova [36].

- **Hidroliza i kondenzacija alkoksida:** Rastvor cirkonijum-n-butoksida u etil alkoholu meša se na sobnoj temperaturi sa rastvorom voda-etil alkohol (odnos zapremina je jedan). Mleko beli cirkonija sol rastvori se centrifugiraju i ispiraju dejonizovanom vodom nekoliko puta, a potom suše na niskoj temperaturi (sušenje zamrzavanjem, engl. freeze drying). U metodi alkoxidne hidrolize/kondenzacije, koriste se organski rastvarači, najčešće alkoholi [36].
- **Ekstrakcija silike iz $ZrSiO_4$** se izvodi procesom redukcije i isparavanjem silicijum-dioksida kao silicijum monoksida (SiO) na relativno niskim temperaturama (1873 K). U odnosu na druge ekstrakcione tehnike ova metoda je pokazala izvesni napredak, jer je dobijen cirkonijum-dioksid visokog kvaliteta [2].
- **Termini ka razgradnja $ZrSiO_4$ *in situ*** uz izostrukturu transformaciju $t-ZrSiO_4$ u $t-ZrO_2$ u temperaturnom opsegu 1723–1973 K. Međutim, ako se dozvoli spontano hlađenje uzoraka dobija se $m-ZrO_2$. Prisustvo ne isto tako redukuje temperaturu koja je neophodna za terminu razgradnju [43].

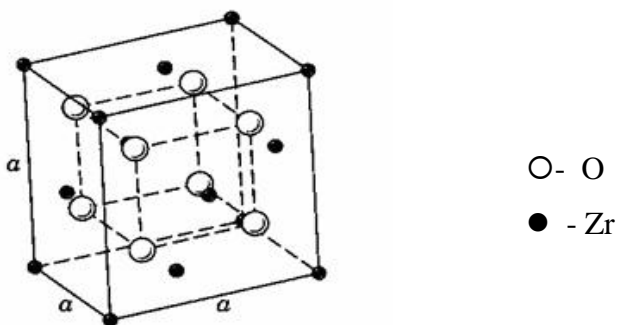
1.1.3. Kristalna struktura cirkonijum-dioksida

Cirkonijum(IV)-oksid ili cirkonija, ZrO_2 ima temperaturu topljenja približno 2953 K. Cirkonija se javlja u tri kristalne modifikacije u zavisnosti od temperature. Na visokim temperaturama (>2643 K) ZrO_2 je kubne strukture, tetragonalna struktura egzistira u intervalu temperatura od 1443 K do 2643 K, dok se na temperaturama nižim od 1443 K javlja monoklinična struktura badelejita koja je i najstabilnija [44].

Visoko temperaturna *c*-faza koja ima bolje mehaničke osobine i visoku jonsku provodljivost može da se stabilizuje na sobnoj temperaturi inkorporiranjem dopanata kao

što su CaO, MgO, Y₂O₃, CeO₂ u kristalnu rešetku. Stabilizacija cirkonije azotom se zapaža posle sinterovanja u struji azota koja je obezbeđena bilo molekulskim azotom ili vrstnim nitridima. Uticaj ugljeni nih nano cevi na faznu strukturu i stabilizaciju kubne cirkonije je ispitivan u radu Luo *et al.* [45]. Wang *et al.* [46] navode da se tetragonalna modifikacija *t*-ZrO₂ može dobiti iz istog monokliničnog *m*-ZrO₂ praha na 1773 K. S. Shimada [47] i Maitre *et al.* [48] su izu avaju i oksidaciju ZrC prahova pokazali da mikrostruktura kubne cirkonije sadrži izvesnu količinu ugljenika koja bi mogla da ukaže na vrlo važnu ulogu ugljenika u stabilizaciji kubne cirkonije.

1.1.3.1. Kubna struktura cirkonije



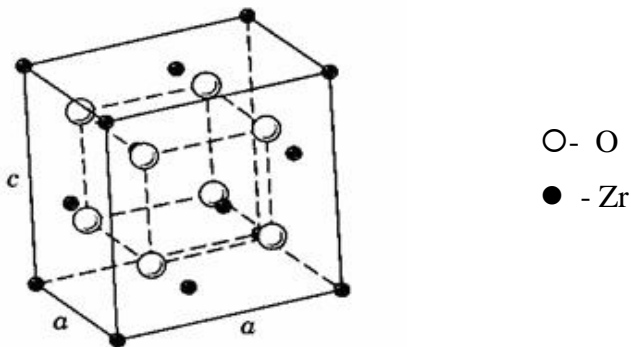
Slika 3. Kristalna struktura polimorfnih modifikacija ZrO₂ (kubna struktura) [44]

Kubna faza *c*-ZrO₂ je najjednostavnija struktura koju obrazuje ista cirkonija. Struktura se bazira na fluoritnoj (CaF₂) strukturi u kojoj je svaki atom cirkonijuma u koordinaciji preko osam kiseonikovih atoma koji su na jednakom rastojanju raspoređeni u dva idealna tetraedra. Ovo je o igledno na osnovu FCC pozicije katjona u kubnoj rešetki sa osam intersticijalnih atoma kiseonika i velikom vakansijom u centru. Prostorna grupa ove strukture je $Fm\bar{3}m$ (prostorna grupa No. 225) sa pozicijama Zr u rogljevima i atomima O na $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ poziciji [49].

1.1.3.2. Tetragonalna cirkonija

Tetragonalna faza je termodinamički stabilna od 2643 K do približno 1373 K. Vrlo je slična kubnoj strukturi, ali ipak postoji razlika. Kao prvo, u kristalnoj rešetki

postoji deformacija koja odgovara laganom izduženju duž c ose. Drugo, postoji pomeranje kiseonikovih atoma naizmeni no dole ili gore u c osi. etiri kiseonikova atoma su pomereni bliže cirkonijumovom atomu, a druga etiri susedna O atoma se nalaze na ve em rastojanju. Ova me uzavisna pomeranja spre avaju O-O kontakt.



Slika 4. Kristalna struktura polimorfnih modifikacija ZrO_2 . Tetragonalna rešetka $t-ZrO_2$ [44]

Tetragonalna faza ima koordinacioni broj osam pri emu etiri atoma kiseonika okružuju centralni cirkonijumov atom u obliku spljoštenog tetraedra na rastojanju 206,5 pm. Druga etiri atoma kiseonika se nalaze na rastojanju 245,5 pm na temenima izduženog tetraedra. Treba napomenuti da su takozvani spoljni kiseonikovi atomi jednog cirkonijumovog atoma, unutrašnji za drugi, susedni cirkonijumov atom. Atomi cirkonijuma su fiksirani u odnosu na njihov položaj u jedini noj eliji, dok se položaj kiseonikovih atoma, z, u c osi može promeniti [49].

Prostorna grupa zapreminski centrirane, osnovne jedini ne elije je $P4_2/nmc$, No. 137, približnih dimenzija $a = 3,6 \text{ \AA}$ i $c = 5,2 \text{ \AA}$.

Tetragonalna faza može, tako e, da se ozna i kao visoko simetri na prostorno centrirana "super elija", $P\bar{4}m2$. Vrednost c/a , kao mera „tetragonalnosti“ se obi no ra una koriš enjem $P\bar{4}m2$ jedini ne elije.

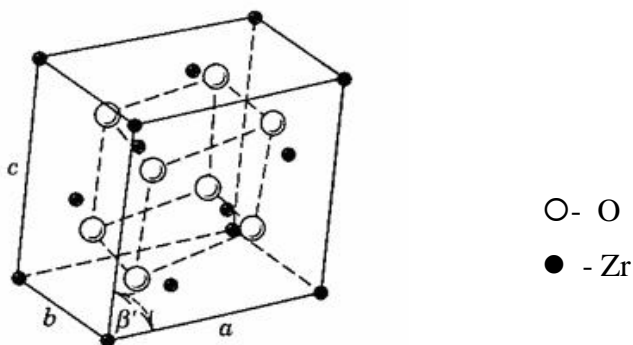
Vrednosti z i parametri rešetke a i c variraju sa temperaturom i sastavom. Neke tipične vrednosti su prikazane u tabeli 2 zajedno sa zapreminom jedinice ćelije super rešetke, V_s .

Tabela 2. Tipični parametri rešetke za tetragonalnu strukturu

Struktura	a_p (Å)	a_s (Å)	c (Å)	c/a_s	V_s (Å ³)
$t\text{-ZrO}_2$ na 1523 K ⁵⁰	3,640	5,150	5,270	1,024	140
$t\text{-ZrO}_2$ ekstrapolisano na 293 K ⁵¹	3,588	5,074	5,188	1,022	134
$t\text{-Zr(Y)O}_2$ (4 mol % Y_2O_3) ⁵²	3,610	5,105	5,168	1,012	135
Metastabilna $t\text{-ZrO}_2$ ⁵³	3,591	5,078	5,169	1,018	133

Difraktogram tetragonalne faze je skoro identičan sa onim kod kubne faze, izuzev nekih pikova koji formiraju dublet na koji utiče lagano izduženje c -ose. Kada su pikovi široki, na primer usled male veličine kristala, teško se mogu razlikovati difraktogrami ove dve faze osim ako se ne ispituju pikovi na velikim uglovima 2θ (54) ili, ako se ne koristi Raman spektroskopija [55].

1.1.3.3. Monoklini na cirkonija



Slika 5. Kristalna struktura polimorfne modifikacije ZrO_2 . Monoklini na rešetka $m\text{-ZrO}_2$ [44]

Monoklini na (m) faza je termodinamički stabilna u masivnim uzorcima na temperaturama ispod 1373 K. Jedinica ćelija može da se opiše kao deformisana kubna ćelija mnogo kompleksnije strukture od kubne i tetragonalne faze. Kod monoklinične strukture katjoni imaju koordinacioni broj 7, odnosno svaki cirkonijumov atom je

okružen sa sedam kiseonikovih atoma dužine veze koja varira od 2,04 do 2,26 Å [56].

etiri atoma kiseonika obrazuju skoro simetri an tetragonalan raspored, dok su preostala tri atoma kiseonika dezorijentisana. Zbog ovoga postoji tendencija za zbližavanjem -"bližnjenje". Zajedni ka, "bližna" ravan (001) se sastoji od OII atoma koji su prili no pokretljivi, tako da oni lagano napuštaju svoja ravnotežna stanja [49].

Parametri jedini ne elije na sobnoj temperaturi u literaturi su razli iti [58-60]. Kiseonikovi atomi se nalaze u dve paralelne (100) ravni, odvojeni slojevima cirkonijumovih atoma. Struktura je ozna ena sa prostornom grupom P 1 21/c 1 (No 14) [61].

Tabela 3. Parametri jedini ne elije – *m*-ZrO₂ [58]

a	5,1454 (5) Å
b	5,2075 (5) Å
c	5,3107 (5) Å
β	99, 23 (8) Å

1.1.4. Fazne transformacije cirkonijum-dioksida

Fazne transformacije kod ZrO₂ se odvijaju pomeranjem jona, bez raskidanja veza, i poznate su kao fazne transformacije pomeranjem. Transformacija tetragonalne u monoklini nu fazu odvija se brzo i pra ena je pove anjem zapremine. U ovom slu aju dolazi do prekora enja granice elasti nosti pri emu se obrazuju pukotine. Metastabilne tetragonalne estice indukuju tangencionalni napon i zbog toga se stvaraju mikro pukotine u matrici koja ih okružuje. Pukotina kriti ne dužine se kre e kroz naponsko polje. Ona biva zaustavljena esticama koje se spontano transformišu u monoklini ni oblik u blizini pukotine. Energija pukotine se apsorbuje, a promena zapremine spre ava dalje napredovanje i širenje pukotine [49].

Naprezanja koja su izazvana kontrolisanom zapreminskom ekspanzijom tetragonalne u monoklini nu modifikaciju ZrO₂ daju materijal visoke tvrdo e i žilavosti, pogodan kao rezni materijal i materijal otporan na habanje stabilan do 1073 K.

Kristalografski podaci najvažnijih polimorfnih struktura cirkonije su prikazani u Tabeli 4 [49].

Tabela 4. Kristalografski podaci - ZrO₂

<i>Kristalna struktura</i>	<i>Monoklini na</i>	<i>Tetragonalna</i>	<i>Teseralna-Kubna</i>
Prostorna grupa	P21/c	P42/nmc	Fm3m
Parametri rešetke	a = 516 pm b = 519 pm c = 530 pm β = 98,9 o	a = 509 pm c = 518 pm	a = 512 pm
Gustina (mg/m ³)	5,83	6,10	

Veli ine estica uti u na fazne transformacije i osobine ZrO₂ materijala. Smanjenjem kristalita stabilizuje se metastabilna tetragonalna struktura ZrO₂ na nižim temperaturama i pove ava otpornost na habanje [61].

1.1.4.1. Fazna transformacija tetragonalne u monoklini nu fazu

Transformacija tetragonalne u monoklini nu fazu ($t \rightarrow m$) je široko izu avana duži niz godina [62, 63, 64]. Brza transformacija uklju uje zna ajno pove anje zapremine (~3,5 %) koje ima prakti an zna aj kod keramike na bazi cirkonije. Širenje uti e zna ajno na lom u celoj gustini cirkonije kada se ona hladi do temperature prelaza ili ispod nje. Transformacija igra centralnu ulogu u «transformacionoj žilavosti» parcijalno stabilisane cirkonije [51, 65]. Zbog ovoga $t \rightarrow m$ transformacija je više izu avana od $m \rightarrow t$ transformacije. Transformacija $t \rightarrow m$ je tako e zna ajna kada se ispituje metastabilnost iste tetragonalne faze na sobnoj temperaturi.

Priroda $t \rightarrow m$ transformacije je dominantna zbog dve glavne karakteristike: izražene promene zapremine i zbog toga što ima martenzitni karakter. Ove dve karakteristike doprinose osetljivosti transformacije na napon tako što razlika u gustini faza dopušta naponu da deluje na njihovu relativnu termodinami ku stabilnost. Napon e smanjivati temperaturu termodinami ke transformacije $t \leftrightarrow m$ [66].

Garvie i Goss [67] su prikazali da veli ina kristala uti e na temperaturu na kojoj dolazi do transformacije.

U literaturi postoji širok opseg temperatura za transformacije t u m i m u t , zavisno od eksperimentalnih uslova. Neke od njih su date u tabeli 5. Hla enjem transformacija t u m se dešava izme u aproksimativno 1373 i 1223 K, dok se obrnuta transformacija m u t dešava u toku zagrevanja približno od 1323 i 1448 K.

Tabela 5. Temperature transformacije monoklini ne u tetragonalnu $m \rightarrow t$ i tetragonalne u monoklini nu $t \rightarrow m$ fazu

Reference	Temperatura transformacije (K)	
	$m \rightarrow t$	$t \rightarrow m$
	zagrevanje	hla enje
Frey i Boysen ⁶⁴	1073 -1423 stupanj 1 1523 – 1673 stupanj 2	1293 - 1143
Garvie i Chan ⁶⁸	1433 - 1463	1373 - 1293
Perry i Liu ⁶⁹	1343 - 1423	1273 - 1223
Osiko et al ⁷⁰	1303 - 1403	1273 - 1163

TEM ispitivanjem je prime eno zblizavanje u monoklini nim kristalima koji su se transformisali iz tetragonalne faze [71]. "Bližnjenje" uti e na smanjenje kristalita monoklini ne faze. Tako e, veli ina kristalita koja je odre ena na osnovu XRD analize se smanjuje posle transformacije [72-74].

Postoji mnogo pokušaja da se teoretski formuliše model koji bi interpretirao sve što je zapaženo tokom transformacije t u m . Najjednostavniji pristup je da se definiše temperatura M_s na kojoj po inje martenzitna transformacija u toku hla enja [73]. Brojni modeli pretpostavljaju postojanje monoklini ne ili tranzicione strukture (engl. "nuclei" ili "embryos") u tetragonalnoj matrici [75–77], ali ova ideja nije univerzalno prihva ena. Tetragonalna i monoklini na struktura su normalan oblik, kao i model vibracija svake od njih. U tetragonalnoj strukturi vibracijom mogu da se obrazuju mali klasteri monoklini ne strukture. Ako klasteri rastu do kriti ne veli ine, koja može biti temperaturno zavisna, oni e izazvati martenzitnu transformaciju. Ova teorija može da

objasni zavisnost transformacije od temperature roditeljske kristalne faze u kojoj su manji kristali statistički manje stabilni i sadrže nukleuse kritične veličine [66, 76]. Međutim, još uvek ne postoji direktan podatak o postojanju takvih nukleusa [11].

1.1.5. Fazna stabilizacija

Poznato je da dodatak relativno male količine oksida u cirkoniju drastično utiče na relativnu stabilnost faza [11]. Temperature transformacije se snižavaju i tetragonalna ili kubna faza mogu da postanu stabilne ili metastabilne na sobnoj temperaturi. ZrO_2 struktura se može stabilizovati jonima valence niže od 4 [78]. Dopiraju i efekat se postiže oksidima dvo i trovalentnih metala kao što su MgO, CaO, Y_2O_3 koji grade vrste rastvora sa ZrO_2 , usporavaju i ili sprečavaju i fazne transformacije kod cirkonije [79]. Mehanizam stabilizacije je generalno u vezi sa prisustvom vakansija u rešetki. Na ovaj način se stvara ravnoteža naelektrisanja dvo i tro valentnih katjona koji supstituišu Zr^{4+} položaje. Dopanti koji se dodaju u ZrO_2 ne samo da stabilišu njegovu kristalografsku strukturu, nego i dovode do ravnoteže kiseonik-nih vakansija (slobodna mesta su obično ispunjena kiseonikovim jonima). Praznine i joni dopanta uzrokuju relaksaciju susednih kiseonikovih jona koji obezbeđuju stabilnost fluoritne strukture čak i na sobnoj temperaturi. U pogodnim uslovima, npr. pri visokim temperaturama, kiseonikni joni mogu da se premeste na slobodna mesta pri čemu dolazi do prenosa električnog opterećenja. Dakle, u vrstima rastvorima strukture $ZrO_2-Me_xO_y$ (gde je Me, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Y^{3+} ili Sc^{3+}) joni primese utiču na stabilizaciju kristalografske strukture i generišu jonska opterećenja. Koncentracija kiseonik-nih vakansija je približno proporcionalna procentualnom udelu stabilizatora [11].

Mesta anjonskih vakansija su ustvari pozitivno naelektrisana, tako da susedni kiseonikni joni se pomeraju bliže vakansijama i katjonima koji su pomereni ka spoljašnjosti, omogućavaju i relaksaciju strukturne rešetke. Generalno je mišljenje da je ovaj mehanizam dosta odgovoran za stabilizaciju kubne faze [80]. Ostalo je sporno koju ulogu imaju kiseonikne vakansije u stabilizaciji tetragonalne faze [81].

Teterycz i saradnici [82] su istraživali i stabilisani cirkonijum-dioksid koji su koristili kao katalitički materijali. Sintetisani materijali su bili monofazni proizvodi. Kao rezultat uvođenja stabilizatora (MgO i Y_2O_3) u ZrO_2 nije se samo stabilisala

struktura osnovnih polimorfni formi ZrO_2 , nego su se modifikovala kataliti ka svojstva materijala. Odgovaraju i dopant koji je bio uveden u strukturu ZrO_2 uticao je na obrazovanje odre enog broja kiseoni nih vakansija u ZrO_2 koje su, ustvari, Luisovi kiseli centri na površini izu avanog materijala. Difraktogrami stabilisanog ZrO_2 (Zr-Mg-O i Zr-Mg-Y-O) nisu pokazali prisustvo pika koji je karakteristi an za MgO i itrijum oksid (III). SEM analizom je ispitivana mikrostruktura istog materijala i smeša, odnosno stabilisanog ZrO_2 . Studije su pokazale da je ist ZrO_2 izgra en od iglica, dok je stabilisani ZrO_2 sa magnezijum i itrijum oksidom u obliku zrna pre nika od nekoliko do nekoliko stotina nanometara postaju i konglutinacija velikog broja kristalita. Rezultati istraživanja adsorpcije azota su pokazali da je dodatak magnezijum oksida jasno uticao na proširenje podru ja mezo- i makro-pora u stabilisanom ZrO_2 .

Vrednosti žilavosti loma, K_{Ic} parcijano stabilisane cirkonije (PSC) su mnogo ve e od onih koje se odnose na savremenu strukturnu keramiku. One variraju izme u 7 (CaO-PSC sa 3,3 mas % CaO), 9 (MgO-PSC sa 3,4 mas % MgO), 10 (Y_2O_3 -PSC sa 8 mas % Y_2O_3) i 11 MPa $m^{1/2}$ (CeO-PSC). vrsto e na savijanje su u opsegu 600-800 MPa, dostižu i maksimalnu vrednost od 950 MPa za polikristal tetragonalne cirkonije (PTC) [51].

Pomo u aditiva kubna struktura ZrO_2 može da se održi i na sobnoj temperaturi, što je omogu ilo da se kubno stabilisana cirkonija (CSZ) koristi kao važan vatrostalni materijal i materijal za izradu tehni ke keramike [83].

1.2. NEOKSIDNA KERAMIKA

Pod pojmom neoksidna keramika podrazumevaju se jedinjenja koja ne sadrže kiseonik (karbidi, nitridi, silicidi, boridi). Karakteriše ih visoka ta ka topljenja, termi ka stabilnost i hemijska inertnost, zbog ega su prvobitno koriš eni u proizvodnji elika i hemijskoj industriji. Zadnjih trideset godina, brz razvoj procesa sinteze prahova i oblikovanja kerami kih delova, otvorio je put za njihovu primenu kao sinterovanih materijala, vlakana, monokristala i prevlaka. Motiv za njihov stalni razvoj je potreba za novim kerami kim materijalima visokih performansi (mašinstvo, aeronautika, elektronika, nuklearna energija). Na primer, SiC koji je zbog svoje tvrdo e dugo vremena koriš en pretežno kao abraziv, danas, u sinterovanom obliku, može biti

korišćen kao strukturna keramika ili kao poluprovodnik za uređaje koji rade na visokim temperaturama i frekvencijama. Jedinjenje B_4C , koji poseduje izuzetnu tvrdoću, se koristi za visokotemperaturne termoelektrične konvertore i kao zaštitna barijera i moderator neutrona u nuklearnoj tehnologiji [8, 84, 85].

Primena neoksidnih keramičkih materijala za termostrukturne i elektronske namene je posledica njihovih dobrih osobina kao što su termička stabilnost, vrstoća, otpornost na koroziju (vreli gasovi, rastopi metala). Koriste se tamo gde se zahtevaju dobre mehaničke osobine (vrstoća, tvrdoća) i otpornost na termošok, uglavnom na $T = 1273\text{ K}$, jer su superiorni u odnosu na oksidnu keramiku i metale. Problem dobijanja gustih materijala i visoka cena čini njihovu prodaju otežanom, i koriste se, uglavnom, tamo gde ostali materijali ne mogu ni približno da ispune postavljene zahteve [86].

Tabela 6 Termička stabilnost neoksidnih keramika u oksidacionim i inertnim atmosferama (84)

Materijal	Temperatura na kojoj počinje oksidacija (K)	Maksimalna radna temperatura (K)	
		Oksidaciona atmosfera	Inertna atmosfera
Si_3N_4	1273	1673	1873
SiC	1273	1773	2373
AlN	1073	1673	2073
ZrC^{86}	1073		
$MoSi_2$	1673	1973	2173
BN	973	973	2473
TiN	773	773	2473
B_4C	873	873	2273
HfC^{86}	773		
TaC	773	773	2273

Karbidi pripadaju neoksidnoj keramici [85, 87, 88] i mogu se podeliti u četiri osnovne grupe:

- Intersticijalni, formiraju ih elementi IV, V i VI grupe (Ti, V, Zr, W itd.)

- Kovalentni, (B, Si)
- Intermedijarni, formiraju ih elementi VII i VIII grupe (Fe, Co, Ni, itd.)
- Sa strukturom kuhinjske soli (mineral halit- NaCl), (engl. salt-like), formiraju ih elementi I, II i III grupe (Ca, Al, Be, itd.)

Razlika u elektronegativnosti () izme u atoma ugljenika i atoma elementa koji gradi karbid, je važan faktor u odreivanju prirode jedinjenja [86].

1.2.1. Intersticijalni karbidi

Intersticijska struktura je ona u kojoj joni ili atomi nemetalnih elemenata, obino ugljenika za karbide, azota za nitride ili vodonika za hidride, zauzimaju određena intersticijska mesta u metalnoj rešetci. Kod intersticijalnih karbida - je veliko, atom ugljenika je mnogo manji od atoma metala i ugrađuje se u intersticijalne položaje u rešetki. Izraženo u geometrijskom smislu, odnos polupreznika intersticijskog atoma i polupreznika atoma metala doma ina mora biti manji od 0,59 da bi se formirala intersticijska struktura. Hemijska veza izme u atoma je najveim delom metalne prirode, što objašnjava zašto su ovi karbidi veoma nalik metalima. Kao i kod metalnih legura, sastav im je neodređen, imaju visoku električnu i toplotnu provodljivost, visoke tačke topljenja, tvrdoću i hemijsku inertnost [86].

1.2.1.1. Cirkonijum karbid (ZrC)

Osobine ZrC zavise od niza faktora, kao što su defekti u strukturi, homogenost uzorka, veličina zrna, poroznost itd. Charbonnier *et al.* [89] su izučavali ZrC kao mogući materijal koji se može koristiti u "field-emission" (FE) katodama. Visoka cena i teškoće koje se javljaju u toku dobijanja ZrC-a su ograničavajući faktor kada je u pitanju primena ZrC [86].

ZrC ima izvanredna fizička i hemijska svojstva kao što su visoka tačka topljenja, ultra visoka tvrdoća, visoka otpornost na koroziju i habanje, velika termička i električna provodljivost, visoka emisiona moć, kao i velika hemijska stabilnost. Neke od ovih osobina su mu omogućile da se koristi u proizvodnji reznih alata i prevlaka otpornih na habanje, kao i u primeni na ultra visokim temperaturama [90]. Zbog svega ovoga ZrC

se može koristiti kao visoko temperaturna strukturna keramika. Minato *et al.* [91] su izu avali koriš enje ZrC premaza kao zamene za SiC premaze za nuklearne gorivne elemente. Slojevi ZrC premaza imaju mnogo ve u temperaturnu stabilnost i otporniji su na fisione produkte. Cirkonijum karbid je vatrostoalno jedinjenje sa odli nim svojstvima, ali za razliku od TiC, on je ograni ene industrijske primene. Primenuje se kao premaz za estice (torijum i uran), koje se koriste kao gorivo u nuklearnim elektranama [91].

U Tabeli 7 su prikazana fizi ka, termi ka, elektri na, mehani ka i hemijska svojstva ZrC.

Tabela 7. Fizi ka, termi ka, elektri na, mehani ka svojstva ZrC [86].

ZrC	
Gustina, g/cm ³	6,59
Ta ka topljenja, K	3693
Specifi na toplota na 298 K, J/molK	37,8
Termi ka provodljivost na 293 K, W/mK	20,5
Termi ko širenje na 293 K, (x 10 ⁻⁸ / K)	6,7
Energija veze E ₀ , eV	15,58
Elektri na otpornost na 293 K, μΩ cm	43
Tvrdo a po Vickersu, GPa	25,9
Young-ov modul, GPa	350-440
Hemijska otpornost	Hemijski inertan

1.2.1.2. Postupci dobijanja cirkonijum karbida

- **Karbotermalna redukcija**

- **Suvi postupak**

Naj eš i industrijski proces sinteze ZrC je karbotermalna redukcija u kojoj su reaktanti prahovi ZrO₂ i ugljenik [92].



Mnogi istraživači su se bavili istraživanjem ovog procesa, pri čemu su koristili različite izvore ugljenika, različite temperature, vreme, protoke inertnih gasova [48, 93, 94]. Za formiranje ZrC-a u reakciji karbotermalne redukcije neophodne su visoke temperature. Nedavne studije su pokazale da ZrC može da se sintetiše reakcijom karbotermalne redukcije na nižim temperaturama pomoću prekursora koji su dobijeni procesiranjem u rastvoru [95-97].

Procesiranje iz rastvora

Procedura dobijanja ZrC ovim postupkom je jednostavna. Najčešći metod sinteze na bazi rastvora podrazumeva pripremu rastvora koji sadrže Zr i ugljenik. Prekursori su najčešće metalorganska jedinjenja cirkonijuma i organska jedinjenja koja sadrže ugljenik, rastvorena u odgovarajućem rastvaraču, ima da bi se postiglo što bolje mešanje/homogenizacije. Rastvori se suše da bi se odstranio rastvarač. Proizvod u čvrstom stanju se pirolizuje do smeše C i ZrO₂. Ova smeša dalje u procesu karbotermalne redukcije daje ZrC kao proizvod. Neki od ugljeničnih prekursora su relativno jeftini, dok su Zr-organska jedinjenja relativno skupa [98].

- **Reakcija metalnog Zr ili ZrH₂ sa ugljenikom**

Direktna reakcija Zr i ZrH₂ sa C je najčešća laboratorijska reakcija dobijanja ZrC [99].

Hemijskim jednačinama 1-2 i 1-3 je prikazano dobijanje ZrC-a na ovaj način.



- **Redukcija ZrCl₄ ili ZrO₂ alkalnim ili zemnoalkalnim metalima**

Li *et al.* [100] su sintetisali ZrC metodom koja se može nazvati kao "co-reduction-carburization" postupak. ZrCl₄ (izvor Zr) and CCl₄ (izvor C) su zagrevani u autoklavu u temperaturnom opsegu 773-923 K (12^h) zajedno sa metalnim natrijumom (Na) kao redukcionim agensom.

Reakcija dobijanja ZrC je prikazana hemijskom jednačinom 1-4:



Metalni Na redukuje $ZrCl_4$ do Zr i CCl_4 do C. Proizvodi se tretiraju sa 0.1 M hlorovodoni nom kiselinom i vodom da bi se odstranio NaCl i ostale ne isto e.

- **Metoda dobijanja ZrC iz parne faze**

Hemijska depozicija ZrC iz parne faze izvodi se reakcijom izme u cirkonijum halida i ugljovodonika u atmosferi vodonika na temperaturama 1273 K. Reynolds (1974) [101] je hemijskom depozicijom iz parne faze prevlacio nuklearne estice ZrC prevlakom. Wagner *et al.* [102] i Hollabaugh *et al.* [103] su izu avali uticaj razli itog sastava smeše gasova na svojstva ZrC prevlaka.

Hemijska depozicija ZrC prevlaka se postiže reakcijom smeše gasova CH_4 , H_2 , $ZrCl_4$, i Ar (koristi se kao nose i gas). Hemijska reakcija je prikazana jedna inom 1-5:



gde je $x \leq 1$.

- **Dobijanje ZrC reakcijama izmene u vrstom stanju**

Nartowski *et al.* [104] su sintetisali ZrC reakcijama izmene u vrstom stanju. Reakcije izme u cirkonijum hlorida ($ZrCl_4$) i/ili CaC_2 i Al_4C_3 , $ZrCl_4$ i CaC_2 ili Al_4C_3 su izvo ene pod vakuumom. Hemijske reakcije koje prikazuju sintezu ZrC na ovaj na in su prikazane j-ma 1-6 i 1-7.

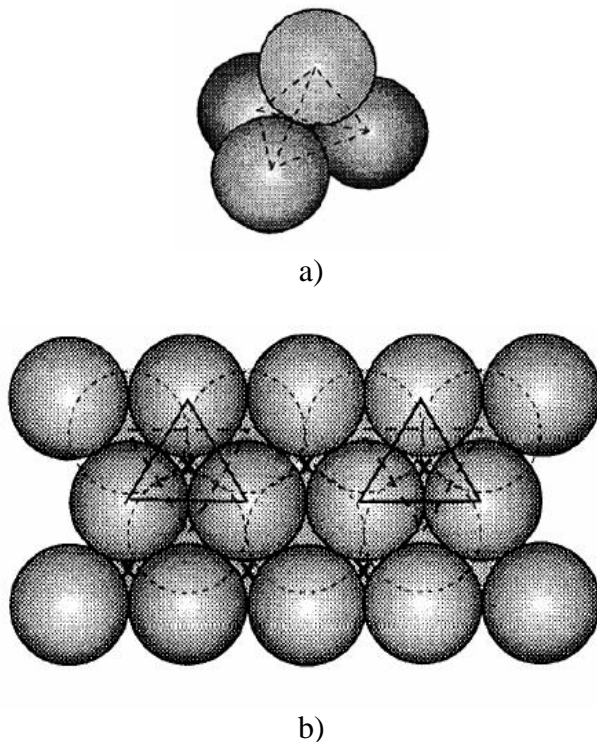


1.2.1.3. Kristalna struktura cirkonijum karbida

Za karbide etvrte grupe (Ti, Zr, Hf) koji pripadaju grupi intersticijalnih karbida je karakteristi no da je metal-metal veza relativno slaba, dok je veza metal-ugljenik dosta jaka. Jedina stabilna struktura je monokarbidna sa ugljenikovim atomima u oktaedarskim položajima (stehiometrijski) [86].

Metalni atomi (sfere) gusto pakovani u kristalnoj strukturi ne mogu da popune sav prostor koji im je na raspolaganju. Prostor ili praznine izme u njih se nazivaju

intersticijskim mestima. Kada se povežu centri sfera koji okružuju prazna mesta obrazuju se poliedri, tetraedar ili oktaedar (Slika 6a, 6b).



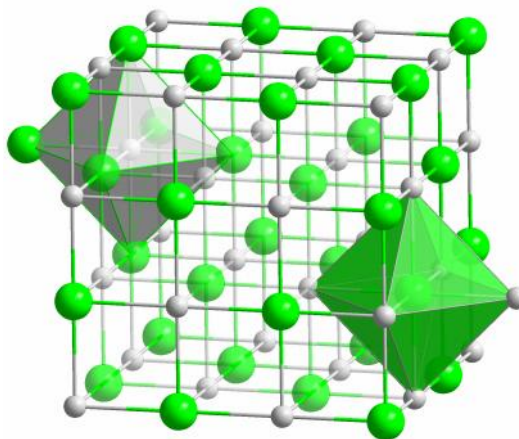
Slika 6. Tetraedarski (a) i oktaedarski (b) položaji između u ravni gusto pakovanih sfera

Tetraedarski intersticijski položaji su mali i najveći atom koji može da se smesti u njima bez deformisanja kristalne rešetke mora da ima radijus koji nije veći od $0,225 R$ (R -poluprečnik atoma cirkonijuma). Oktaedarski intersticijski položaji su mnogo veći i u njima mogu da stanu atomi čiji radijus nije veći od $0,59 R$, bez deformisanja kristalne rešetke. Za kristalnu strukturu ZrC je bitno da je odnos atomskog prečnika C/Zr $0,483$, pri čemu od ovog odnosa zavisi formiranje intersticijske strukture [86].

Za gusto pakovane intersticijske karbide, atom ugljenika je isuviše veliki da bi zauzeo tetraedarski položaj, tako da se on može jedino smestiti u oktaedarske položaje. U ovim položajima on se nalazi u koordinaciji sa 6 Zr atoma koji ga okružuju i na taj način postiže najveći koordinacioni broj. Pošto postoji samo jedan oktaedarski položaj po jednom Zr atomu i ako su svi zauzeti C atomom, nastaje stehiometrijski monokarbid.

Visoko temperaturni oblik Zr (tranziciona temperatura 1023 K) ima zapreminski centriranu kubnu (bcc) strukturu koja nije pogodna za smeštanje ugljenika u njegova intersticijalna mesta. Shodno tome, u cilju obrazovanja karbida Zr obrazuje gusto pakovanu strukturu površinski centriranu (fcc) koja omogu uje dovoljno velika intersticijska mesta za smeštaj ugljenika, a zauzvrat ona biva stabilisana ugljenikom [86].

Glavna kristalna struktura cirkonijum karbida je gusto pakovana kubna struktura sa fcc B1 simetrijom (NaCl), prostorna grupa $Fm\bar{3}m$ (slika 7) [86].



Slika 7. Kristalna stuktura ZrC

1.2.2. Kovalentni karbidi

Kod kovalentnih karbida je vrlo mala, atom ugljenika je samo malo manji od atoma metaloida, hemijska veza je kovalentne prirode, formiraju se zajedni ki elektronski parovi što zna i da su uglovi izme u veza strogo definisani.

1.2.2.1. Silicijum karbid (SiC)

Silicijum karbid je važan strukturni materijal zbog jedinstvene kombinacije svojstava kao što su visokotemperaturna vrsto a, otpornost na termi ki šok, otpornost na habanje i koroziju [105].

Silicijum karbid se u najve oj meri primenjuje kao abrazivni i vatrostalni materijal. U industriji abrazivnih materijala (50 % ukupne svetske proizvodnje) SiC se

primenjuje kao slobodno zrno na podlozi ili u vezanom obliku. Naročito je podesan za obradu materijala sa malom zateznom vrstom i velikom tvrdošću (sivi liv, tvrdi liv, tvrdi metali, kamen, staklo, porcelan i sl.). Zbog izuzetne otpornosti na oksidaciju, velike toplotne provodnosti, minimalnog koeficijenta toplotnog širenja i postojanosti pri termičkim šokovima, SiC se ubraja u najznačajnije vatrostalne materijale (15 % ukupne svetske proizvodnje). Refraktorni materijali na bazi SiC služe za oblaganje retorti, hemijskih reaktora, kotlova visokih peći i. Delovi industrijskih gorionika, mlaznice, zaštitne cevi termoelementa, vatrostalni nosači i u industriji porcelana, takođe se izrađuju od SiC [105].

Već duži niz godina SiC nalazi sve veću primenu kao savremeni konstrukcioni materijal u metalurgiji, elektrotehnici i elektronici [105].

U metalurgiji SiC čini 33 % ukupne svetske proizvodnje gde se koristi kao sredstvo za dezoksidaciju i legiranje u proizvodnji čelika i livenog gvožđa. Primena SiC kao električnog i elektronskog materijala, obuhvata izradu grejača, otpornika, poluprovodnika (p, n) tipa i visokonaponskih poluprovodnika [105].

Takođe poslednje dve decenije se radi i na ojačavanju keramičkih, staklokeramičkih i metalnih matrica vlaknima i iglama kristalima SiC [106].

1.2.2.2. Postupci dobijanja silicijum karbida

- **Karbotermalna redukcija SiO₂ (Acheson-ov postupak)**

Najstariji postupak za industrijsko dobijanje silicijum-karbida je Acheson-ov postupak, koji se odvija u električnoj peći ima na ekstremno visokim temperaturama (2473 K-2673 K) između koksa ili grafita i kvarcnog peska prema sledećoj reakciji [106]:



Dobijeni SiC je u α modifikaciji. Prah je krupan i bogat metalnim nečistoćama i viškom ugljenika, te se nakon mlevenja ispira, a zatim dekarbonizuje na 673 K [106].

- **Modifikovan Acheson-ov postupak**

Postupak se takođe zasniva na karbotermičkoj redukciji silicijum dioksida. Primenom rotacionih peći dobija se fino struktuiran β -SiC na znatno nižim temperaturama, od 1773 – 2073 K [106].

- **Reakcija u gasnoj fazi**

Ultrafini i ist prah β -SiC dobija se reakcijama između silana, SiH_4 ili silicijum tetrahlorida, SiCl_4 , sa ugljovodonicima kao što je CH_4 . Procesi su aktivirani laserski ili plazmom [106].

- **Polimerno (hibridno) procesiranje**

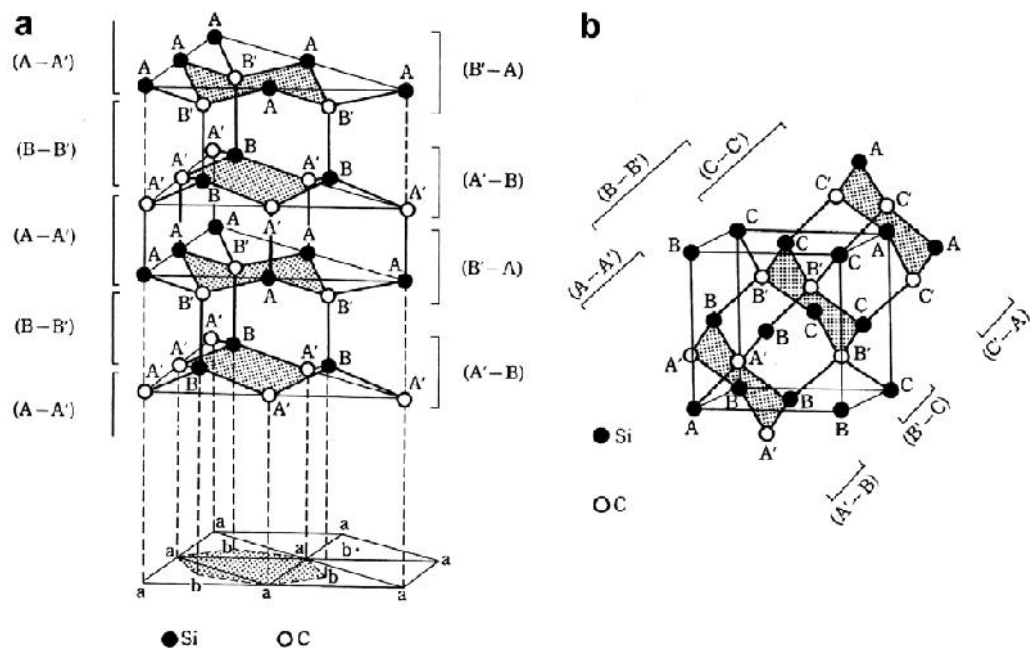
Nanokristalni prah silicijum karbida u beta modifikaciji mogu se dobiti:

-termi kom razgradnjom organosilana: CH_3SiCl_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ ili $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$
-termi kom razgradnjom polikarbosilana: $[-\text{R}_2\text{Si}-\text{CH}_2-]_n$, gde je ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{H}$) [106].

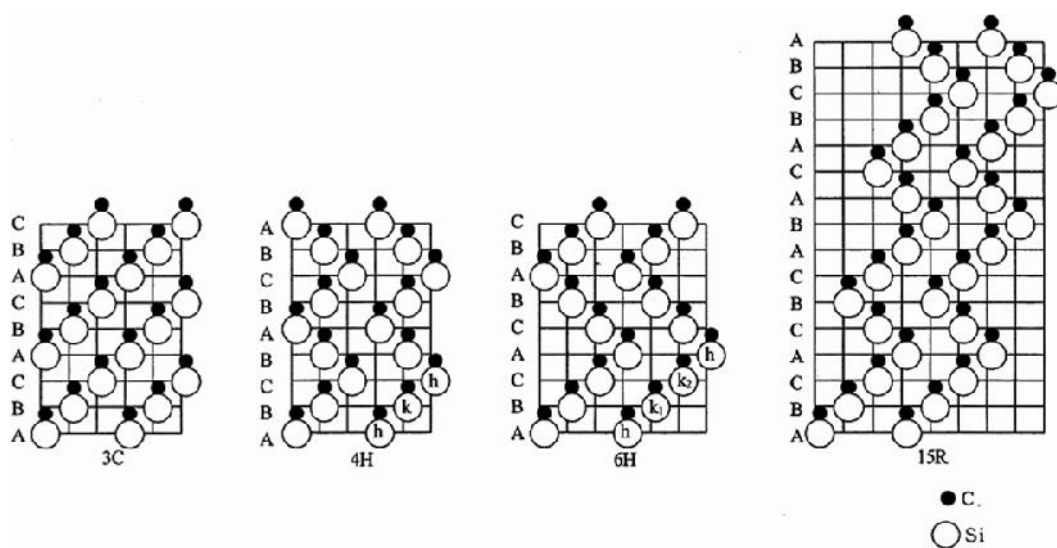
1.2.2.3. Kristalna struktura silicijum karbida

Silicijum karbid je pretežno kovalentno jedinjenje, dok je udeo jonske veze koji potiče od različitih elektronegativnosti silicijuma i ugljenika i iznosi svega 12 %. Ovakav karakter veze omogućava da i na povišenim temperaturama SiC ima niz odlikih osobina kao što su: velika tvrdoća i vrstoća, veliki modul elastičnosti, velika toplotna provodnost uz mali koeficijent toplotnog širenja, itd. [86].

Poznato je više od 780 politipova SiC. Osnovna jedinica koja izgrađuje sve strukture SiC je sloj tetraedara, koji mogu biti SiC_4 ili CSi_4 . Atom C nalazi se u centru tetraedra, na čijim su rogljevima atomi Si (slika 8). Jedna od četiri veze Si-C je duž c-ose kristala (slika 8a). Razlike u politipovima potiču od različitih orijentacija paralelnih, odnosno antiparalelnih ravni tetraedara pri njihovom ponavljanju. Politipovi koji se najčešće javljaju su: 3C, 4H, 6H, i 15 R [107]. U navedenim oznakama broj predstavlja broj slojeva tetraedara u elementarnoj ćeliji, a slovo, pripadnost odgovarajućem kristalnom sistemu: C-teseralni, H-heksagonalni, R-romboedarski. Utvrđeno je da na pojavu određenog politipa utiču: temperatura sinteze (ili sinterovanja), sastav atmosfere, i vrsta aditiva za sinterovanje. Na temperaturama ispod 2373 K teseralna forma β -SiC (3C-SiC) je znatno stabilnija od heksagonalne forme (6H-SiC) [108]. Kristalna struktura teseralnog SiC prikazana je na slici 8b, a politipova: 3C-, 4H-, 6H-, i 15 R- SiC na slici 9 [107].



Slika 8. Kristalne strukture (a) α -SiC i (b) β -SiC [107].



Slika 9. Kristalne strukture razli itih politipova SiC: 3C, 4H, 6H, i 15R [107].

3C struktura, poznata kao β -SiC, ima strukturu sfalerita, u kojoj tri paralelno orijentisana sloja tetraedara izgra uju elementarnu eliju, (aaa) (slika 9). Ostale navedene politipove odlikuje struktura koja je, u osnovi, kombinacija struktura tipa sfalerita i vurcita (ista slika). Ovi politipovi predstavljaju α -SiC sa slede im sekvencama ravni tetraedara: (aabb), (aaabbb), (aaabb) (slika 9) [107]. β -SiC je niskotemperaturna modifikacija silicijum-karbida, koji na $T > 2073$ K prelazi u neki od

α -politipova. Najveća koncentracija 15R politipa se postiže pri 2323 K, a 4H, koji predstavlja jedini prisutan politip na temperaturama višim od 2573 K [107].

Parametri rešetke različitih politipova SiC, određeni rendgenskom difrakcijom [107], prikazani su u tabeli 8.

Tabela 8. Parametri rešetke i gustine za različite politipove SiC na sobnoj temperaturi [107].

Politip	Gustina (g/cm ³)	Parametri rešetke (nm)
2H	3,219	$a_0 = 0,3081, c_0 = 0,5031$
3C	3,215	$a_0 = 0,43589$
4H	3,215	$a_0 = 0,3081, c_0 = 1,0061$
6H	3,215	$a_0 = 0,3081, c_0 = 1,5092$
15R	-	$a_0 = 0,3073, c_0 = 3,770$
21R	-	$a_0 = 0,3073, c_0 = 5,278$

Nasuprot ranijih istraživanja, prema kojima je niskotemperaturna, β modifikacija stabilnija, pokazano je da se javlja, ne samo na nižim (1673 K), već i na višim temperaturama. Iznad 2273 K β -SiC površinskom difuzijom nepovratno prelazi u politip 6H, α -SiC. To ukazuje da je β -SiC metastabilni oblik SiC, koji, usled malog koeficijenta samodifuzije Si i C u SiC nastaje samo na nižim temperaturama, jer je tada energetski povoljnije građenje paralelnih slojeva β -SiC nego ugrađivanje antiparalelnih slojeva, koji su tipični za α -SiC [85].

1.3. SINTEZA KERAMIČKIH PRAHOVA

Monodisperzne, ultrafine (submikrometerska do nanometarska) keramičke estice se koriste u proizvodnji savremenih keramičkih materijala koji imaju poboljšana svojstva (mehanička, električna, optička, magnetna, termička, ionsku provodljivost). Metode sinteze su metode kojima se mogu sintetisati visoko-kvalitetni prahovi određene karakteristike, odnosno određene veličine i raspodele estica, morfologije, mikrostrukture, čistote, kristaliniteta, itd. Ove karakteristike prekursorskih prahova

direktno utiče na prerađivanje i sinterovanje i eventualno određuje mikrostrukturu i performanse finalnog keramičkog materijala [109].

Najveća količina sintetisanih keramičkih prahova se prvenstveno koristi za dobijanje monolitne keramike sa kontrolisanom mikrostrukturom i željenim osobinama. Da bi se dobila keramika ovakvih osobina neophodno je da keramički prahovi imaju sledeće osobine: veliku istotupnost i stehiometrijski sastav, submikronsku i nanovećestica (fini prahovi su veoma reaktivni zbog velike površine u odnosu na zapreminu, odnosno zbog velike površinske energije koja omogućava sinterovanje na nižim temperaturama), usku raspodelu veličina čestica (dobijaju se keramička tela velike gustine sa uskom raspodelom veličina pora, što je jedan od osnovnih zahteva za efikasno sinterovanje), neaglomerisanost prahova ili prahove sa mekim aglomeratima. Prahovi koji sadrže tvrde aglomerate daju oblikovana keramička tela sa bimodalnom raspodelom veličina pora. Manje pore su mećestine, a većestine uaglomeratne i one znatno otežavaju proces sinterovanja. Najidealnije bi bilo da su polazni prahovi sa česticama sfernog oblika, jer su pogodnije za pakovanje. Pri tom se dobija keramika većestine polazne gustine, a samim tim je manje skupljanje keramike pri termičkoj obradi [109].

Pored konvencionalnih metoda sinteze keramičkih prahova [110], koje su poznate i dosta dugo se primenjuju u praksi (reakcije u čvrstom stanju, direktne reakcije između metala i gasa, klasićna precipitacija) postoje i nekonvencionalne metode sinteze (metode sinteze iz čvrste i iz parne faze) [109].

Direktno sjedinjavanje metala i gasa kao jedna od konvencionalnih metoda može da se koristi za sintezu neoksidnih keramičkih prahova. Silicijum karbid je prvi put sintetisan 1891. godine zagrevanjem mešavine uglja i gline u procesu poznatom kao Acheson-ov proces [111]. Proces je u mećuvremenu modifikovan, tako da se SiC komercijalno dobija u karbotermalnoj redukciji SiO₂ (kvarcnog) peska u elektrićnim pećima na temperaturama iznad 2073 K [106].

1.3.1. Karbotermalna redukcija

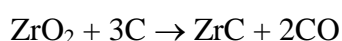
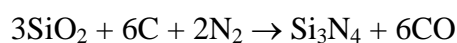
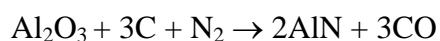
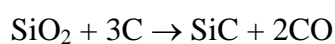
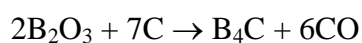
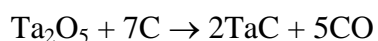
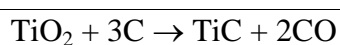
Karbotermalna redukcija oksida je jedna od najstarijih tehnika koje se koristi u proizvodnji neoksidne keramike. Ova tehnika se uspešno koristi u sintezi karbida (TiC,

TaC, ZrC, WC, NbC, Cr₃C₂, Mo₂C, MoC, VC, HfC, B₄C), borida (TiB₂, ZrB₂, HfB₂, LaB₆), nitrida (Si₃N₄, TiN, ZrN, TaN, AlN) i vrstih rastvora na bazi karbid-karbid, karbid-nitrid i borid-nitrid materijala.

Karbotermalna redukcija oksida je endotermni proces koji obično zahteva visoke temperature (1500–2300 K) i određeno vreme. Neki karbidi (Mo₂C) mogu da se obrazuju na znatno nižim temperaturama.

Tipične reakcije karbotermalne redukcije su prikazane u Tabeli 9.

Tabela 9. Tipične reakcije karbotermalne redukcije



Karbotermalni procesi se takođe upotrebljavaju u sintezi neoksidnih materijala u obliku viskera (vlaknasti koji imaju visoku vrstovinu, dužine u opsegu 0,5 do 10 μm i prečnika nekoliko mikrona).

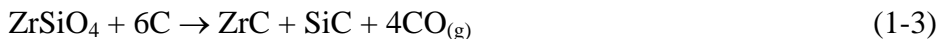
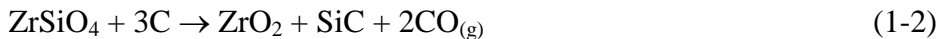
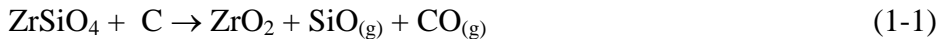
Karbotermalna redukcija se koristi u preradi oksidne rude [112], za eliminaciju silikatnih komponenata iz silikatnih minerala [2, 110, 113] i za dobijanje karbida i nitrida nekih elemenata, naročito silicijuma.

Interesovanje da se karbotermalnom reakcijom sintetišu *in situ* karbidi ili nitridi kao sekundarna faza u oksidnu keramičku matricu vršeno se pojavilo kod jednog broja naučnika [2].

1.3.1.1. Karbotermalna redukcija cirkona

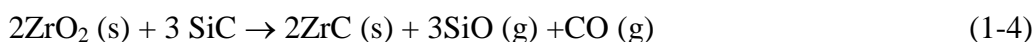
Reakcija karbotermalne redukcije cirkona zavisi od količine ugljenika [2, 113-116].

Variranjem odnosa C/SiO₂ mogu e je dobiti ZrO₂, ZrO₂/SiC ili ZrC/SiC kao reakcione proizvode:



Eksperimentalni parametri kao što su brzina zagrevanja/hla enja, stati ka/ dinami ka atmosfera, prisustvo ne isto a mogu da uti u na reakciju karbotermalne redukcije. Oblik ZrO₂ koji se dobija (monoklini ni, tetragonalni ili kubni) najverovatnije zavisi od brzine hla enja, prisustva viška ugljenika, prisustva aditiva i/ili ne isto a. Me utim, razli iti eksperimentalni uslovi koji su koriš eni u istraživanjima razli itih autora, otežavaju pore enje prikazanih rezultata, a naro ito kada se uzme u obzir veoma ograni en opseg koriš enih C/ZrSiO₄ odnosa (naj eš e 1-3 razli ita odnosa C/ZrSiO₄, a koji obi no nisu uporedivi sa odnosima koji su koriš eni u radovima drugih autora).

Odnos SiO₂ i C i kontaktne površine uti e na kinetiku i usled toga na koli inu obrazovanog SiC i ZrO₂. U slu aju nedovoljne koli ine ugljenika, na višim temperaturama, obrazovani SiC može da reaguje sa ZrO₂ i redukuje ga do ZrC kao što je pokazano jedna inom 1-4 [2].

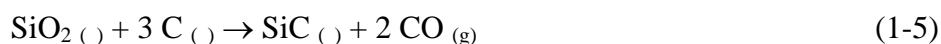


Panda *et al.* [114] su izu avali karbotermalnu redukciju cirkona u struji argona i azota u temperaturnom opsegu 1823-1973 K (interval 50 K) koriste i 4,5, 5,5 i 9 molova ugljenika po molu SiO₂ u ZrSiO₄. Ugljenik je bio u obliku aktivnog uglja i a i specifi ne površine 1000 m²g⁻¹ i 300 m² g⁻¹ redom. Potpuno razlaganje do *m*-ZrO₂ se odvijalo na 1973 K u struji argona, dok je konverzija u struji azota bila nepotpuna ak i na 1973 K. Step en obrazovanja *m*-ZrO₂ je bio ve i u struji azota na 1923 K. Obrazovanje male koli ine *t*-ZrO₂ i *o*-ZrO₂ kao i silicijum oksinitrida je tako e prime eno u struji azota. Obrazovanje silicijum oksinitrida najverovatnije je stimulisalo stvaranje *t/o*-ZrO₂ i dodatno uticalo na razgradnju cirkona na nižim temperaturama.

Uopšteno, brzina reakcije se povećava sa povećanjem sadržaja ugljenika. Aktivni ugljen se pokazao kao bolji agens u razgradnji cirkona. U slučaju kada je korišten aktivni ugljen dobijao se veći prinos $m\text{-ZrO}_2$ i bolji prinos SiC viskera. Koristeći iskustva Yamade *et al.* [117], u nekim od eksperimenata su dodavani NaCl i CoCl_2 u prekursorsku smešu da bi se pratio njihov uticaj na reakciju i na morfologiju dobijenih SiC viskera. NaCl je dodavan kao "agens koji pravi šupljine", a CoCl_2 kao katalizator reakcije sa ciljem što bolje nukleacije, rasta i prinosa SiC viskera. Kobalt-hlorid je katalizovao reakciju potpomažući i obrazovanje i rast SiC viskera, a takođe i ubrzavao dekompoziciju cirkona na 1923 K. Natrijum-hlorid je uticao na stvaranje SiC viskera uniformne veličine i uske raspodele [114].

1.3.1.2. Dobijanje silicijum karbida karbotermalnom redukcijom SiO_2

Mehanizam reakcije karbotermalne redukcije [118-124] SiO_2 u SiC je uprošćeno prikazan jednačinom (1-5).



Opšte je prihvaćeno da se reakcija (1-5) odvija na granici vrste i tečne faze.

Dobijanje konačnog proizvoda je znatno složenije od gore navedene reakcije i zahteva niz međureakcija (1-6)-(1-14).



Na osnovu eksperimenta ustanovljeno je da brzina reakcije raste sa povećanjem kontaktne površine između prašina SiO_2 i C, odnosno sa smanjenjem veličine čestica. Reakcija (1-6) se smatra limitirajućim za celokupnu brzinu reakcije dobijanja SiC iz SiO_2 . Nakon reakcije (1-6) dolazi do redukcije SiO u Si (reakcija 1-7), koji zatim u reakciji sa C

gradi SiC jedna ina (1-8). Reakcija koja je prikazana j-nom (1-2) je izrazito endotermna do 1773 K, i u praksi (Acheson-ov proces) su potrebne temperature iznad 2273 K. Tako e se i CO mora uklanjati iz sistema kako bi se reakcija odvijala prihvatljivom brzinom. Smatra se da je reakcija (1-8) odgovorna za stvaranje sfernih estica SiC.

Osim ovih reakcija mnogi autori smatraju da je mogu e odvijanje i slede ih reakcija:



Nastali CO₂ se reakcijom sa C može ponovo transformisati u CO (Boudouard reakcija) [125].



Reakcijom (1-9) se, premda je termodinami ki daleko manje verovatna od reakcije (1-6), objašnjava stvaranje SiC u slu ajevima kada kontakt izme u estica SiO₂ i C više nije mogu . Neki autori smatraju da se reakcija (1-6) odvija samo na po etku procesa i da im se formira dovoljna koli ina CO, proces nastavlja da odvija preko reakcija (1-9) i (1-10).

Kada je u pitanju temperatura na kojoj po inju da se odvijaju reakcije (1-6) i (1-9), mišljenja su tako e podeljena: pojedni autori smatraju da su reakcije mogu e ve na 1273 K, dok drugi tvrde da je potrebna temperatura od 1673 K i više.

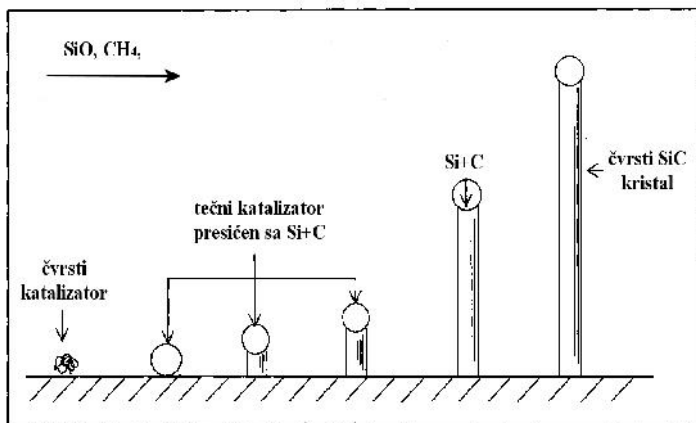
Stvaranje monokristalnih SiC vlakana se uglavnom objašnjava reakcijama u gasnoj fazi:



Iako su ove reakcije termodinami ki vrlo nepovoljne u pore enju sa reakcijama (1-7) i (1-8), ve ina autora upravo njima objašnjava stvaranje viskera. Po jednim ove reakcije su mogu e kada je parcijalni pritisak CO = 0,027 MPa (0,27 bar) i T = 1573 K.

Po drugima, reakcije (1-7) i (1-11) su mogu e kada se radi u proto noj atmosferi, odnosno kada se vrši uklanjanje gasovitih produkata, ime se ravnoteža pomera na desno.

Ukoliko su prisutne kataliti ke ne isto e koje formiraju te nu fazu, kao što su na primer metali prelaznih elemenata (Co, Ni, Fe itd.) ili legure gvož a (naj eš e FeSi), nastajanje viskera se odvija preko mehanizma gas-te nost- vrsto [111, 126] (engleski: Vapor-Liquid-Solid mechanism). Katalizator formira te nu fazu u obliku lopte u kojoj dolazi do rastvaranja ugljenika i silicijuma, koji se obi no dovode iz gasne faze. Nakon što rastvor postane presi en, dolazi do izdvajanja vrstog SiC i rasta viskera koji podiže loptu uvis usled kontinualnog izdvajanja SiC (slika 10). Ovim mehanizmom se objašnjava i rast SiC viskera u sistemima koji sadrže ugljenik u obliku vrste faze [127-129], naro ito ako je kao katalizator prisutan silicid metala (naj eš e FeSi), koji u sebi ve sadrži silicijum spreman da odmah reaguje sa rastvorenim ugljenikom.



Slika 10. Mehanizam rasta SiC viskera

U svakom slu aju, u literaturi dominira mišljenje da se proces dobijanja SiC na $T = 1673K$ odvija putem reakcija (1-6)-(1-8), dok se na višim temperaturama mogu odvijati i reakcije u gasnoj fazi (1-9)-(1-12).

Ukoliko je parcijalni pritisak SiO dovoljno visok (npr. ako se radi u stacionarnoj atmosferi), mogu a je i reakcija:

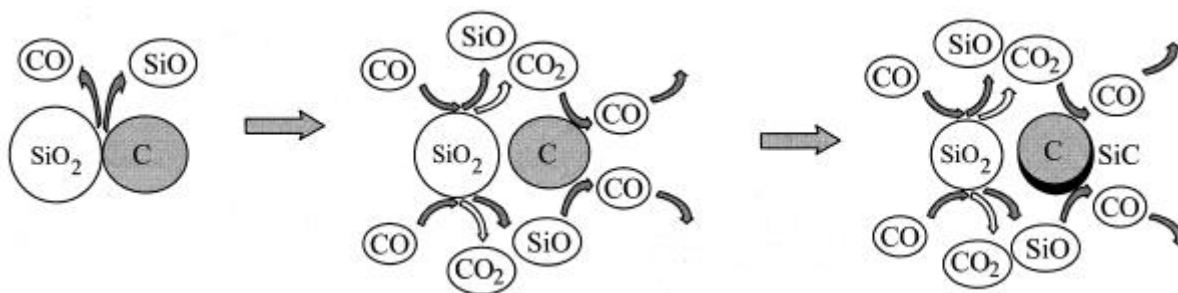


Kada se sav C potroši, mogu a je i slede a reakcija



Zbog toga se u praksi dodaje višak ugljenika u odnosu na teorijski potrebnu količinu, kako bi sav SiO_2 bio preveden u SiC. U stvari, reakcija (1-14) je povratna reakcija reakcije (1-12). Ova reakcija je naročito nepoželjna u procesu industrijskog dobijanja SiC, jer se SiO može izgubiti iz sistema pošto se radi u protočnoj atmosferi.

Weimer *et al.*[130] su predložili mehanizam za sintezu SiC karbotermalnom redukcijom SiO_2 (Slika 11). Mehanizam se bazira na reakcijama (1-6) –(1-10).



Slika 11. Šematski prikaz karbotermalne redukcije SiO_2 [130].

1.4. KOMPOZITNI MATERIJALI

Kompozitnim materijalom se može smatrati svaki materijal koji u sebi sadrži dva ili više različitih materijala ili faza. Faze se razlikuju po svojim fizičkim osobinama, dok se kompozitni materijali znatno razlikuju od samih konstituenata [131]. Klasifikacija materijala kao kompozitnog, esto je zasnovana na činjenici značajne promene osobina koja se dobija kao rezultat kombinacije konstituenata. Osobine kompozitnog materijala zavise od osobina konstituenata, njihove raspodele i međusobne interakcije [132]. U kompozitnom materijalu, obično je jedna faza diskontinualna, vršna i naziva se ojačavajuća faza ili ojačavajuća. Faza manje vrstene koja je slabija, kontinualna naziva se osnovom. Ponekad zbog hemijskih interakcija osnova-

oja avaju a faza, nastaje još jedna faza koja se nalazi između oja avaj i osnove i naziva se meufaza. Oja avaju a faza može biti u obliku estica, viskera, kratkih ili dugih vlakana, elija, ploica [133].

Morfologija, raspodela i zapreminski udeo oja avaj određuju teksturu materijala, kao i meufaznu površinu, koja igra važnu ulogu u interakciji oja avaj i osnove. Zapreminski udeo oja avaj se obično izražava preko zapreminskog ili težinskog udela. Doprinos jednog konstituenta na osobine kompozita u velikoj meri zavisi od ovog parametra. Generalno, zapreminski udeo oja avaj se može smatrati kao najvažniji parametar koji utiče na osobine kompozita. Raspodela koncentracije oja avaj je mera homogenosti (osobine materijala iste u svakoj tački) ili uniformnosti sistema. Veći broj osobina materijala (krutost, vrstoća, žilavost, termičko širenje i dr.) povezan je sa orijentacijom oja avaj, njegovom veličinom i raspodelom [134].

U odnosu na konvencionalne, monolitne, materijale, kompoziti imaju prednosti u pogledu specifične vrstoće (vrstoća/gustina), specifične krutosti (modul/gustina), izdržljivosti na zamor, niže gustine, mogućnosti adaptacije u odnosu na namenjene funkcije strukture. Dodatna poboljšanja se odnose na otpornost na koroziju, termičku stabilnost, termičku izolaciju, termičku provodljivost i akustičnu izolaciju [135].

U odnosu na konvencionalne materijale kompozitni imaju ograničenja koja se mogu pokazati na osnovu mikromehanike i makromehanike materijala, mehaničke karakterizacije materijala, optimizacije parametara i dizajna strukture, izrade i troškova proizvodnje. Proizvodnja konvencionalnih materijala je znatno lakša od proizvodnje kompozita zbog manjeg broja faza prisutnih pri dobijanju nekog finalnog proizvoda. Zato postoji težnja da se pri dobijanju kompozitnih materijala smanji broj faza, kao i da se pojednostavi postupak izrade.

Sa aspekta matrice može se oja avaj postići na gore navedeni način, kompoziti se mogu podeliti na one sa polimernom, keramičkom, metalnom i intermetalnom matricom [134].

1.4.1. Kompoziti sa keramičkom matricom

Osnovni razlog razvoja kompozita sa keramičkom matricom je nada u mogućnost povećanja žilavosti keramike (postizanje K_{IC} iznad $2 \text{ MPa m}^{1/2}$). Ispituje se

široki spektar kombinacije materijala za matrice i ojačavaju u fazu [136]. U Al_2O_3 matricu se dodaje i niz oksida, karbida, nitrida i borida. Nažalost, prisustvo disperzoida znatno smanjuje sinterabilnost, a zaostala poroznost u velikom stepenu umanjuje efekte ojačavanja, odnosno smanjuje postignute mehaničke karakteristike [137]. Prema dosadašnjim saznanjima dodatak estica ZrO_2 u Al_2O_3 matricu najviše obećava, s obzirom da su toplim presovanjem dobijeni kompoziti sa K_{Ic} vrednošću u $\sim 10 \text{ MPa m}^{1/2}$ i visokim vrstovama [138]. Pored ZrO_2 , uspešno se dobijaju i kompoziti sa Al_2O_3 matricom i dispergovanim esticama TiC i SiC .

Troškovi proizvodnje kompozita sa keramičkom matricom su dosta veliki, tako da je ona ograničena uglavnom na komade manjih dimenzija i malih serija. Međutim, smatra se da ova oblast ima visoke potencijale za dalji razvoj i veruje se u široku primenu kompozita sa keramičkom matricom u budućnosti.

Za proizvodnju kompozita sa keramičkom matricom se uglavnom koriste materijali u praškastom stanju. Osnovni problemi postupka obuhvataju potrebu za posebnim veoma finim esticama prašaka i izbegavanje pojava njihove aglomeracije. Ovo su faktori koji utiču na proces sinterovanja (densifikacije) od čega zavisi koncentracija defekata u finalnom materijalu. Krajnji cilj sinterovanja sa aspekta mikrostrukture, ogleda se u dobijanju što niže poroznosti, a da pri tome ne dođe do značajnijeg rasta zrna [134].

1.4.2. Kompozitni materijali ZrC-SiC

Diboridi i karbidi cirkonijuma i hafnijuma pripadaju grupi materijala sa ekstremno visokom tačkom topljenja i nedavno su definisani kao ultra-visoko-temperaturna keramika [139]. Najvažnija svojstva ZrC , tačka topljenja, velika tvrdoća, dobra električna provodljivost i veliki modul elastičnosti su omogućila primenu ovog jedinjenja za prevlake estica nuklearnih goriva, kao i u ultra visokotemperaturnim sredinama. Međutim, upotreba jednofaznih materijala je ograničena lošim mehaničkim osobinama i oksidacionom sposobnošću. Da bi se poboljšala svojstva jednofazne keramike koriste se kompozitni prahovi od kojih se procesom sinterovanja dobija keramika odgovarajućih svojstava. Dodatak ili prisustvo druge faze kao što je SiC (SiC kao važan strukturni materijal poseduje jedinstvenu kombinaciju svojstava) omogućuje

dobijanje kompozitnog materijala sa veom otpornošću na oksidaciju, termički šok, abraziju, habanje i korozionu otpornost [140]. Dodatak SiC ograničava rast zrna u toku densifikacije i poboljšava sinterabilnost nekih cirkonijum di borida [141]. Da bi ova kombinacija ZrC/SiC kompozitnog praha u inženjerskim primenama našla svoje mesto, s obzirom da je za ZrC poznato da nedostaje komercijalno održivi proces sinterovanja, potrebno je da se pronađe odgovarajuće i na in sinterovanja. Pošto se radi o ZrC-u kao ultra vatrostalnom jedinjenju sa velikim udelom kovalentnog karaktera veze i niskim koeficijentom difuzije, veoma visoke temperature i tehnike koje zahtevaju primenu pritiska su neophodne da bi se dobila keramika odgovarajuće gustine. Tako je SiC jedinjenje sa pretežno kovalentnim karakterom veze. Mikrostruktura SiC u najvećoj meri zavisi od odnosa α/β -faze u polaznom prahu za sinterovanje, korišćenog aditiva i na in sinterovanja. Dobra otpornost na termo-šok SiC keramike posledica je dobre termičke provodnosti i veoma malog koeficijenta toplotnog širenja [85]. Da bi se poboljšala densifikacija, koriste se posebne tehnike sinterovanja kao što je spark plazma sinterovanje (SPS). Ova tehnika koristi pulsnu struju da bi aktivirala i poboljšala kinetiku sinterovanja. SPS proces je naročito atraktivan za materijale koji se teško sinteruju. Sciti *et al* [142] su koristili SPS sintetisali i ispitivali mehanička svojstva kompozita na bazi ZrC koristeći MoSi₂ u različitim zapreminskom odnosu na temperaturama između 2023 K i 2373 K. Dodatak ovog aditiva je omogućio sniženje temperature sinterovanja, kao i uređuju mikrostrukturu i poboljšanje mehaničkih svojstava.

1.5. SINTEROVANJE

Sinterovanje se obično odnosi na procese koji uključuju termičku obradu kompaktnog praha na povišenim temperaturama. Uspešno sinterovanje rezultuje u gustom polikristalnom vrstom tela. Tokom procesa sinterovanja dolazi do preurenja zrna, promene njegove veličine i oblika, što omogućava popunjavanje pora i njihovo eliminisanje iz materijala. Tako je u toku sinterovanja može doći do promene dimenzije tela, rasta kristala, faznih promena, nove prostorne preraspodele faza, pojave novih faza, smanjenja koncentracije defekata, itd. Svi nabrojani procesi zavise od temperature, temperaturnog gradijenta i brzine porasta temperature, koncentracije faza, atmosfere u peći, itd. [143-145].

Me utim, sinterovanje može da se nastavi samo lokalno (na kontaktnim ta kama zrna), bez ikakve zna ajne promene u srednjoj gustini kompakiranog praha.

Kerami ko procesiranje se zasniva na sinterovanju kompakiranog praha umesto na topljenju / o vrš avanju iz slede ih razloga:

- Keramika se topi na visokim temperaturama.
- Mikrostruktura keramike koja se dobija sinterovanjem se ne može menjati dodatnom plasti nom deformacijom i rekristalizacijom usled krtosti keramike.
- Dobijena gruba zrna e delovati kao mesta na kojima po inje lom.
- Niska termi ka provodljivost keramike ($<30-50 \text{ W/mK}$) nasuprot velike termi ke provodljivosti metala ($50-300 \text{ W/mK}$) može da uzrokuje veliki temperaturni gradijent i usled toga termi ki napon i termi ki šok u topljenoj- o vrsloj keramici.

1.5.1. Mehanizmi sinterovanja

Pokreta ka sila densifikacije pri sinterovanju je težnja ka smanjenju površinske energije sistema, koja je posledica velike specifi ne površine materijala. Iako je pokreta ka sila za sve sisteme ista, mehanizmi sinterovanja se razlikuju zavisno od prenosa mase. Postoji nekoliko postupaka sinterovanja kerami kih materijala [143].

1.5.1.1. Sinterovanja mehanizmom isparavanja-kondenzacije

U ovom slu aju prenos mase se odvija usled razlike napona pare vrste faze u razli itim delovima sistema. Izme u dve estice koje se sinteruju obrazuje se kontakt u vidu „vrata“ koji ima konkavnu površinu, dok estice koje se sinteruju imaju konveksnu površinu. Usled razlike napona pare na konveksnoj i konkavnopj površini, materija isparava sa površine estice, prenosi se kroz gasnu fazu i kondenzuje na vratu. Na taj na in se pove ava kontakt izme u estica, ali se ne smanjuje njihovo me usobno rastojanje. Oblik pora se menja, ali ne i njihova veli ina [143].

1.5.1.2. Sinterovanje u vrstoj fazi

Ovo je sinterovanje u toku koga svi konstituenti kerami kog tela ostaju u vrstom stanju. Materijal se transportuje difuzijom kroz vrstu fazu, pri emu dolazi do promene oblika zrna i kompletne densifikacije kerami kog tela. Ovoj grupi tehnika

sinterovanja pripadaju: standardni proces sinterovanja u vazdušnoj atmosferi, sinterovanje u zaštitnoj atmosferi, sinterovanje uz primenu pritiska (toplo presovanje, toplo izostatsko presovanje). Svi pomenuti procesi sinterovanja se sastoje od dva osnovna procesa: densifikacije (povećanje gustine materijala) i rasta zrna (povećanje veličine zrna materijala). Veće vrednosti gustine kao najvažnije karakteristika procesa sinterovanja mogu se postići i produžavanjem vremena sinterovanja, povećanjem polazne gustine oblikovanog uzorka, većom temperaturom sinterovanja, manjom srednjom polaznom veličinom estice kompakta, primenom pritiska i sl. U početnoj fazi sinterovanja dolazi do preuređenja strukture oblikovanog tela i početka stvaranja vratova između estica, ali veoma malog povećanja gustine (60-75 % teorijske gustine). Intermedijernu fazu sinterovanja karakteriše intenzivan rast vratova između estica, pri čemu estice gube svoj početni oblik, među esticima se znatno deformišu, usled čega nastaju međusobno upovezani kanali pora. Kada otvorene pore usled skupljanja postanu suviše uske da bi bile stabilne, transformišu se u zatvorene pore. To je finalna faza procesa sinterovanja. Prelaz od otvorene ka zatvorenoj poroznosti se dešava pri gustinama oko 90-93 % teorijske gustine, zavisno od dihedralnog ugla θ , definisanog izrazom:

$$x_b = 2 \gamma_{sg} \cos \theta \quad (1-15)$$

gde su γ_{sg} i x_b površinska energija i energija granice zrna. Finalnu fazu sinterovanja karakteriše eliminacija zatvorenih pora i približavanje teorijskoj gustini.

Za bolje razumevanje procesa sinterovanja neophodno je razmotriti osnovne principe postojećih modela, koji opisuju proces densifikacije. Važno je napomenuti da su zakoni koji opisuju sinterovanje izuzetno komplikovani, pa su modeli prilagođeni samo specifičnim uslovima. Tu se pre svega misli na određenu fazu sinterovanja, mehanizam, korišćeni geometrijski model (oblik i konfiguracija zrna i pora), itd.

Glavni problem u teoriji i praksi sinterovanja je na vreme uklanjanje pora tokom termičke obrade. Kingery, 1976 [145] i Mayo, 1993 [146] su pokazali da za datu mikrostrukturu određene keramičkog materijala može se odrediti kritična veličina pora kada se zna srednja veličina zrna i dihedralni ugao.

1.5.1.3. Sinterovanje u te noj fazi

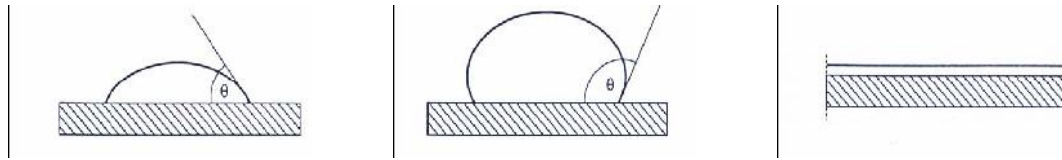
Sinterovanje u te noj fazi je proces u kojem se deo materijala sinteruje u te nom stanju. Ovo je konvencionalna tehnika koja je koriš ena za proizvodnju keramike tokom mnogih vekova [147]. Sinterovanje u te noj fazi je važno u sistemima u kojima je teško izvesti densifikaciju sinterovanjem u vrstoj fazi, odnosno kod keramika koja poseduje visok stepen kovalentnih veza (Si_3N_4 i SiC). Te nost obi no nastaje od smeše dva praha, glavne komponente i aditiva. Zagrevanjem smeše aditiv se topi ili reaguje sa malim delom glavne komponente do formiranja eutektikuma. Koli ina te nosti koja se proizvede na temperaturi sinterovanja se obi no održava u opsegu 5-15 zap. %. U ve ini sistema zapremina te nosti se ne menja. Usled zadržavanja te nosti kroz proces sinterovanja, ovakvo sinterovanje se zove postojanim sinterovanjem u te noj fazi. U drugim sistemima, te nost može da bude prisutna kroz glavni deo procesa sinterovanja, a zatim nestaje na razli ite na ine i to: uklju ivanjem u vrstu fazu (formiranje vrstih rastvora), kristalizacijom te nosti ili rastakljavanjem staklaste faze i isparavanjem.

Postoji niz faktora koji kontrolišu sinterovanje u te noj fazi. Te nosti sa niskim površinskim naponom lako kvase vrsta tela, pri emu je mali kontaktni ugao, dok te nosti sa velikim površinskim naponom pokazuju loše kvašenje, a samim tim i veliki kontaktni ugao (Slika 12). Na molekulskom nivou, ako je kohezija izme u molekula te nosti manja od adhezije izme u te nosti i vrstog tela, te nost ima tendenciju da kvasi vrsto telo. Stepem kvašenja je kvantifikovan preko ravnotežnog kontaktnog ugla koji se obrazuje izme u te nosti i vrstog tela i definisan je na slici 13. Ako su energije na me ufaznoj površini te nost/para, vrsto telo/para i vrsto telo/te nost γ_{lv} , γ_{sv} i γ_{sl} , respektivno, onda prosta ravnoteža sila ukazuje na ravnotežu datu jedna inom (1-16).

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cdot \cos\theta \quad (1-16)$$

Iz tog razloga, velike vrednosti γ_{sv} i niže vrednosti γ_{sl} i/ili γ_{lv} izaziva kvašenje. Ova jedna ina koju su izveli Young and Dupre [148] pokazuje da su neophodni uslovi za sinterovanje u te noj fazi da kontaktni ugao leži izme u 0 i 90° (kao što je prikazano na slikama). Za ve e kontaktne uglove ($> /2$), te nost e biti ugra ena u pore i sinterovanje

se može odvijati samo mehanizmom u vrstoj fazi. Kontakti ugao ima značajan uticaj na veličinu i prirodu kapilarnih sila koju tečnost vrši na površinu zrna [149].

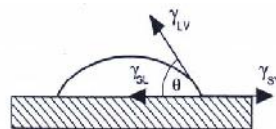


Slika 12. Kvašenje izmeću tečnosti i površine tela

$\theta < 90^\circ$, dobro kvašenje

$\theta > 90^\circ$, loše kvašenje

$\theta = 90^\circ$, potpuno kvašenje



Slika 13. Ravnotežni kontakti ugao izmeću tečnosti i površine tela

Drugi potreban uslov za sinterovanje u tečnoj fazi je da se tečnost rasporedi tako da pokrije površinu estice. Potpuno prodiranje i odvajanje granice zrna preko tečnosti zavisi od diedralnog ugla koji je definisan kao ugao izmeću površine faza vrstog / tečno.

Glavni procesni parametri, kao što su veličina estice, gustina ispreska-kompakta, temperatura sinterovanja, vreme i atmosfera, imaju veliki uticaj na svojstva materijala dobijenih sinterovanjem u tečnoj fazi. Svi ovi faktori doprinose složenosti i poteškoćama u razumevanju mehanizma sinterovanja u tečnoj fazi.

Mehanizme sinterovanja u tečnoj fazi detaljno su opisali Kingery [150, 151], Petzow *et al.* [152] i German [153]. Svi su došli do istog zaključka da se proces sinterovanja u tečnoj fazi odvija u tri faze, tako da postoji izvestan stupanj poklapanja ovih teorija.

1.5.1.4. Spark plazma sinterovanje

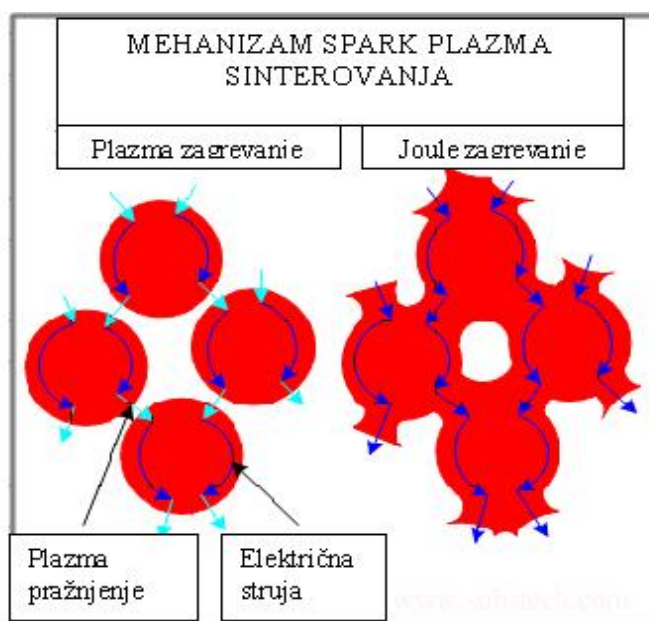
Spark plazma sinterovanje ili sinterovanje pulsnom električnom strujom je tehnika sinterovanja koja koristi jednoosijalnu silu i pulsiraju u jednosmernu električnu struju pod niskim atmosferskim pritiskom da bi se velikom brzinom konsolidovao prah.

Naziv procesa sinterovanje pulsirajućom električnom strujom je mnogo korektniji, ali je spark plazma sinterovanje uobičajeniji i češće korišćen naziv [154].

1.5.1.4.1. Mehanizam spark plazma sinterovanja

Najprihvaćeniji mehanizam sinterovanja pulsnom električnom strujom, iako još uvek nije u potpunosti rasvetljen, se bazira na mikroelektričnog pražnjenju u šupljinama između susednih čestica praha.

Na slici 14 je šematski prikazan mehanizam spark plazma sinterovanja.



Slika 14. Mehanizam "spark plazma sinterovanja" [154].

Spark plazma sinterovanje obuhvata tri koraka:

Zagrevanje plazmom

Električni pražnjenje između čestica prahe rezultuje u lokalizovanom i trenutnom zagrevanju površine čestica do nekoliko hiljada stepeni. Pošto je oblik mikro-plazma električnog pražnjenja uniformno raspoređen kroz zapreminu uzorka, generisana toplota je takođe uniformno raspoređena. Površine čestica su prečišćene i aktivirane usled visoke temperature koja izaziva isparavanje nečistoća koje su koncentrisane na površini. Prečišćeni površinski slojevi čestica se tope i spajaju jedna sa drugom pri čemu se obrazuju "vratovi" između čestica.

"Džul" zagrevanje

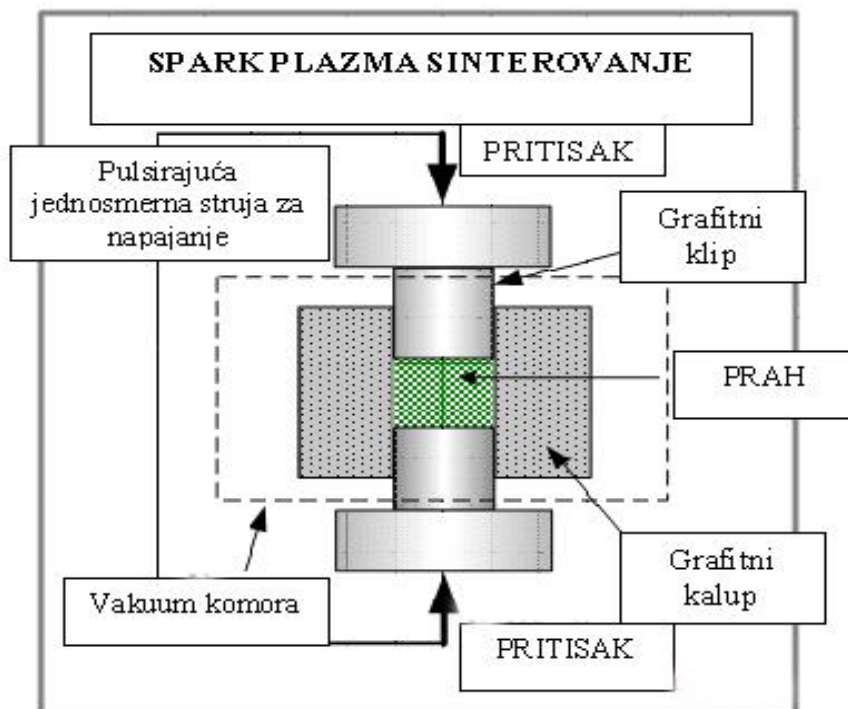
U ovoj fazi pulsirajuća jednosmerna električna struja teče od čestica do čestice kroz vrat koji ih spaja. Električna struja generiše "Joule" toplotu. "Joule" toplota povećava difuziju atoma / molekula u "vratu" čestice, povećavajući njihov rast. Lokalizovani karakter zagrevanja i ravnomerna raspodela omogućavaju brz porast i pad temperature, koji smanjuju rast zrna materijala.

Plastična deformacija

Zagrevanjem materijal postaje mekši i to dovodi do plastične deformacije pod jednoosnom snagom. Plastična deformacija u kombinaciji s difuzijom rezultuje u densifikaciji prahe, koji postaje kompaktni i dostiže 99% svoje teorijske gustine.

1.5.1.4.2. Tehnika spark plazma sinterovanja

Na slici 15. je prikazana šema peći u kojoj se izvodi spark plazma sinterovanje. Spark plazma sinterovanje se izvodi u grafitnom kalupu. Opterećenje (obično do 100 MPa) se prenosi na prah kroz gornji klip. Napajanje pulsirajućom jednosmernom strujom je spojeno na gornji i donji klip – elektrodu.



Slika 15. Šema pe i u kojoj se izvodi spark plazma sinterovanje [154].

Parametri pulsiraju e jednosmerne struje:

Napon: nekoliko volti

Struja: nekoliko hiljada ampera

Pulsiraju e vreme: nekoliko mili sekundi do nekoliko desetina mili sekundi

Trajanje pauze: nekoliko mili sekundi do nekoliko desetina mili sekundi

Proces se izvodi pod niskim pritiskom (vakuum) u inertnoj atmosferi i obi no traje oko 5-20 minuta. Budu i da se samo površinski slojevi estice praha zagrevaju srednja temperatura uzorka (kompakta) je relativno niska: nekoliko stotina stepeni je niža nego kod konvencionalnih procesa sinterovanja.

SPS metod omogu uje dobijanje potpuno gustih uzoraka na niskim temperaturama sinterovanja i za kratko vreme (minuti) u pore enju sa konvencionalnim metodama, kao što je sinterovanje sa pritiskom, toplo presovanje i toplo izostatsko presovanje za koje je potrebno duže vreme (sati) na visokim temperaturama [154].

SPS procesom se dobija veća gustina, uređena mikrostruktura, iste granice zrna i eliminacija površinskih nečistoća i uzoraka.

1.5.1.4.3. Prednosti i nedostaci spark plazma sinterovanja

Prednosti spark plazma sinterovanja:

- Proces sinterovanja je brz
- Sinterovanje je uniformno
- Mali rast zrna (mogu se dobiti materijali sa zrnima nano dimenzija)
- Faze, kompaktiranje i sinterovanje, su kombinovane u jednoj operaciji
- Veziva nisu potrebna
- Bolje prečišćavanje i aktiviranje površine estice praha
- Različiti materijali (metali, keramika, kompoziti) mogu biti obrađeni
- Visoka energetska efikasnost
- Jednostavno rukovanje

Nedostaci spark plazma sinterovanja:

- Samo jednostavni simetrični oblici se mogu dobiti
- Potreban je skup pulsirajućeg generatora jednosmerne struje

U pogledu brzine zagrevanja i kraćeg vremena procesa, SPS je primenljiv za proizvodnju nano strukturne keramike kao i nano kompozita.

1.6. CILJ RADA

Pored značajnog broja istraživanja koja se odnose na procese koji se odvijaju u toku karbotermalne redukcije $ZrSiO_4$, još uvek postoji potreba za detaljnim izučavanjem ovog procesa, odnosno upotpunjavanja saznanja o uticaju $C/ZrSiO_4$ molskog odnosa na proizvode reakcije, kao i proučavanje mogućeg katalitičkog uticaja dodatka MgO na razgradnju $ZrSiO_4$ u toku karbotermalne redukcije (neizotermni uslovi) i stabilizaciju visoko temperaturnih formi ZrO_2 . Neophodno je bilo i da se proverí da li je svrsishodno koristiti višak ugljenika ne samo da bi se sprečio gubitak materijala, već da bi se sav ZrO_2 konvertovao u ZrC koji bi nakon toga mogao laganó da se prevede u $c-ZrO_2$ prostom oksidacijom ZrC -a.

Cilj je bio i da se od kompozitnog praha dobijenog procesom karbotermalne redukcije cirkona, dobije kompozitni keramički materijal (ZrC/SiC) dobrih svojstava uz korišćenje relativno novog, bržeg, jednostavnijeg postupka sinterovanja pulsirajućom električnom strujom. Dobijeni kompozitni materijal je ispitan na kavitaciono-erozionu otpornost u određenim radnim sredinama, da bi se pokazala prednost primene novih metoda sinteze/sinterovanja materijala.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

Ekperimentalni deo je obuhvatio sintezu prahova karbotermalnom redukcijom $ZrSiO_4$ i proces sinterovanja u polju jednosmerne struje, takozvano SPARK plazma sinterovanje.

2.1. SINTEZA PRAHOVA

2.1.1. Materijal

Kao polazni materijali za sintezu prahova različitih oblika ZrO_2 i kompozitnih ZrC/SiC , ZrO_2/SiC prahova korišćeni su:

- Cirkonijum silikat, ($ZrSiO_4$, „Trebol“, USA, $\sim 40\mu m$), Hemijski sastav $ZrSiO_4$: $ZrO_2 - 65\%$, $SiO_2 - 33\%$, $Al_2O_3 - 2\%$, $TiO_2 - 0.35\%$, $Fe_2O_3 - 0.05\%$.
- Aktivni ugljenik („Trayal“, Srbija, $\sim 10\mu m$, pepeo 1%, specifična površina BET $\sim 900 m^2 g^{-1}$, AU u daljem tekstu) - redukcionog agens koji je sušen na 383 K 2 h.
- Periklas - MgO („Zorka“, Srbija)
- $LiYO_2$ – aditiv za sinterovanje, sintetisan je iz smeše prahova Li_2CO_3 (Merck, Darmstadt, Germany, čistoće 99.9%) i Y_2O_3 (Starck, Goslar, Germany)

2.1.2. Priprema i karakterizacija polaznih materijala

- **$ZrSiO_4$**

Prah $ZrSiO_4$ je sušen na 423 K (1 h). Polazni prah je karakterisan rendgeno-strukturnom analizom – (XRD) i skeniraju kom elektronskom mikroskopijom – (SEM). Velikost čestica je određena na uređaju za lasersko-difrakcionu analizu Mastersizer 2000, Malvern Instruments, UK.

- **Aktivni ugljenik**

Specifična površina aktivnog ugljenika je određena na osnovu adsorpcionih i desorpcionih izoterma azota, u standardnim uslovima, na temperaturi tečnog azota (+77 K).

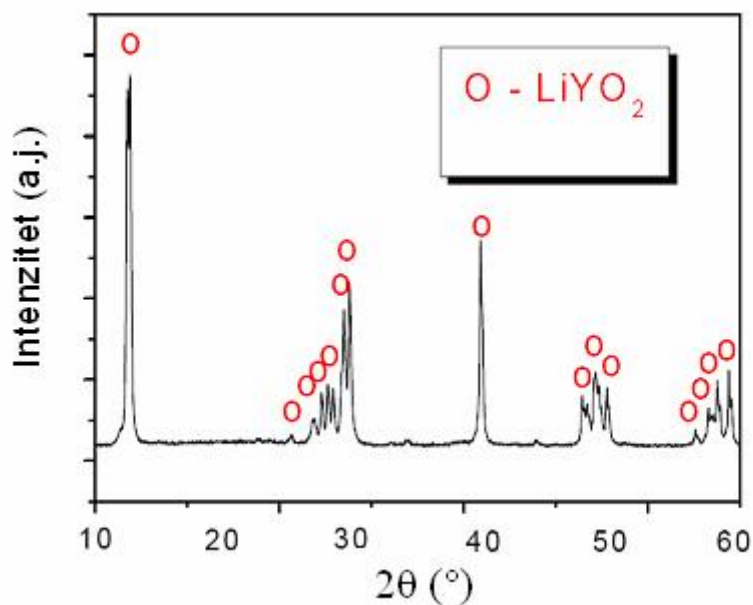
Za merenja je koriš ena termogravimetrijska Mak Benova (eng. McBain) vaga. Jedna ina BET izoterme je koriš ena za izra unavanje specifi ne površine AU (155).

- **MgO**

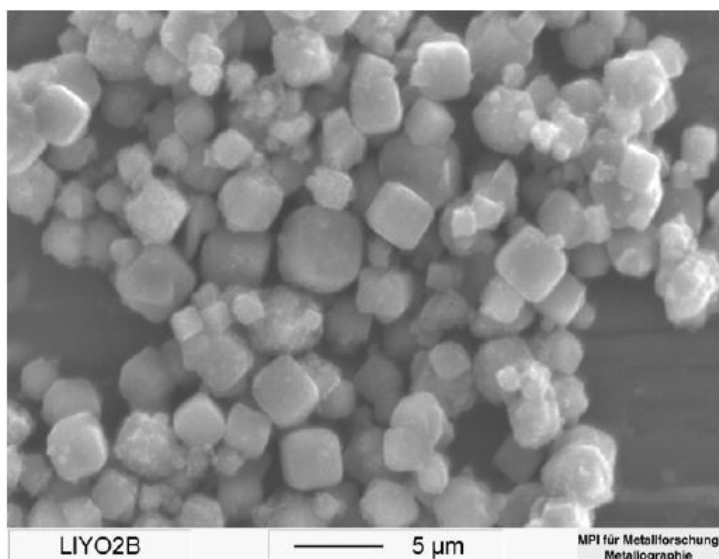
MgO je kalcinisan na 1173 K da bi se uklonila vlaga, karbonati itd.

- **LiYO₂**

LiYO₂ je sintetizovan iz smeše prahova Li₂CO₃ i Y₂O₃ koja je kalcinisana na 1673 K u oksidacionoj atmosferi. Karakterisan je XRD i SEM analizom. XRD analiza je pokazala monofazan sastav (slika 16) sa kristalima, uglavnom, kubnog oblika (slika 17).



Slika 16. Difraktogram sintetisanog LiYO₂



Slika 17. SEM mikrofotografija sintetisanog aditiva LiYO_2

2.1.3. Priprema uzoraka

- **Smeša ZrSiO_4/AU**

Smeše ZrSiO_4/AU su pripremane odmeravanjem odgovaraju ih masa prahova za molske odnose $\text{C}/\text{ZrSiO}_4 = 1-8$.

Uzorci ZrSiO_4/AU prahova su najpre ručno izmešani a zatim homogenizovani u vibro-mlinu 15 min. Duža vremena mlevenja (na pr. >30min) nisu preporučljiva jer može da dođe do značajne kontaminacije uzoraka materijalom od koga je napravljena posuda za mlevenje (WC-volfram karbid).

- **Smeša $\text{ZrSiO}_4/\text{AU}/\text{MgO}$**

Smeše $\text{ZrSiO}_4/\text{MgO}$ prahova su homogenizovane sa odgovarajućom količinom AU-a da bi se dobio odnos ugljenika i ZrSiO_4 sedam prema jedan. Udeo MgO u polaznoj smeši je variran i iznosio je 5, 10 i 30%.

- **Karbotermalna redukcija**

Smeše prahova ZrSiO_4 i AU molskih odnosa C/ZrSiO_4 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 i 8, kao i smeše ZrSiO_4 , AU i MgO molskog odnosa $\text{C}/\text{ZrSiO}_4 = 7$ a različitog udela MgO (5, 10 i 30 masenih %), su podvrgnute karbotermalnoj redukciji na $T = 1473-1973 \text{ K}$ (proto na

atmosfera Ar; brzina zagrevanja = 40 K/min). Prahovi su držani na zadatim temperaturama 1 h, a zatim hlađeni u atmosferi Ar do sobne temperature.

- **Žarenje u vazduhu**

Nakon karbotermalne redukcije smeše dobijenih prahova, proizvodi karbotermalne redukcije, su žarene u vazduhu na temperaturi 873 K (2h) da bi se odstranio višak ugljenika a dobijeni ZrC preveo u *c*-ZrO₂.

Svi uzorci koji su dobijeni posle procesa karbotermalne redukcije, kao i uzorci koji su žareni u vazduhu su podvrgnuti rendgeno-strukturnoj analizi.

2.2. SINTEROVANJE U POLJU JEDNOSMERNE STRUJE

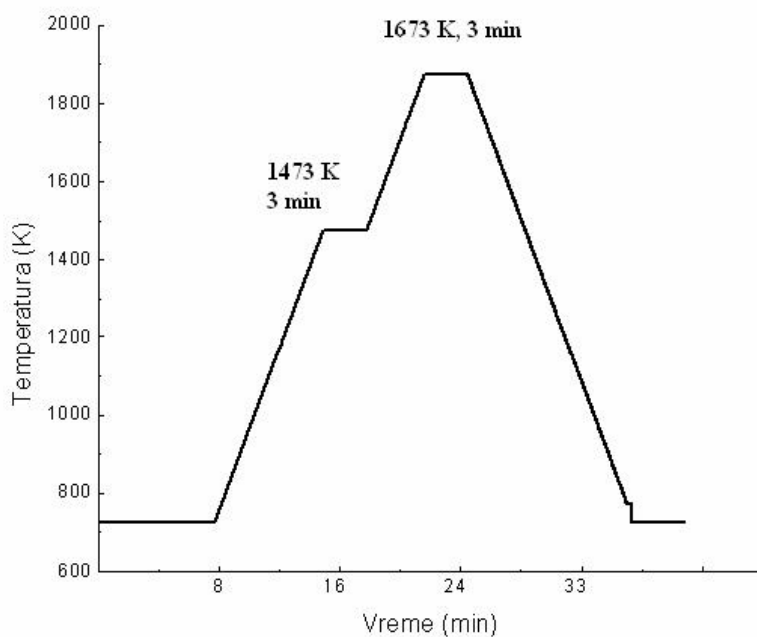
2.2.1. Priprema kompozitnog praha ZrC-SiC sa LiYO₂ aditivom

Smeša prahova ZrSiO₄ i AU molskog odnosa C/ZrSiO₄ = 7 je podvrgnuta karbotermalnoj redukciji na 1873 K u protočnoj atmosferi Ar (3 l/h, brzina zagrevanja 5 °C/min, dok je brzina hlađenja bila 7 °C/min). Proizvodi karbotermalne redukcije su karakterisani XRD analizom. Dobijeni kompozitni prah je zatim homogenizovan sa LiYO₂ 15 min u vibro mlinu, brzinom 500 obrtaja u minuti. Aditiv je dodat u količini od 7,5 % u odnosu na kompozitni prah.

2.2.2. Uslovi SPARK plazma sinterovanja

Smeša gore opisanog kompozitnog praha je sinterovana postupkom SPARK plazma sinterovanja (SPS) (FCT HP D5 (FCT Systeme GmbH, Raunstein, Germany). Kompozitni prah je stavljen u grafitni kalup unutrašnjeg prečnika 20 mm. Bor nitridom je prevučena grafitna folija da bi se izbegao kontakt praha sa unutrašnjom površinom kalupa. Na ovaj način je postignuto da struja tokom sinterovanja prolazi kroz prah, a ne kroz kalup. Da bi se izbegla radijalna raspodela temperature u grafitnom kalupu i da bi se minimizirao gubitak toplote zračenjem, kalup je pokriven grafitnom vunom. Uzorak je zagrevan pulsnom električnom strujom brzinom zagrevanja 100 °/min do 1473 K i vremenom zadržavanja 3 minuta na zadatoj temperaturi. Zagrevanje je nastavljeno

istom brzinom do 1873 K i vremenom zadržavanja na 1873 K 3 minuta. Pritisak 35 MPa je primenjen na uzorak u toku celokupnog ciklusa grejanja. Posle sinterovanja uzorak je hlađen do 773 K brzinom hlađenja 100 °C/min uz stalno oslobađanje od pritiska. Uzorak se dalje hladio spontano u peći do sobne temperature. Kompletno sinterovanje je izvršeno pod sniženim pritiskom od 100 Pa (1 mbar). Temperatura je merena optičkim pirometrom koji je postavljen na površinu klipa.



Slika 18. Kriva SPS sinterovanja

2.3. Metode karakterizacije

2.3.1. Metode karakterizacije prahova

2.3.1.1. Određivanje veličine čestica

Veličina čestica polaznih prahova je određena metodom laserske difrakcije (LD) na uređaju za LD analizu Mastersizer 2000, Malvern Instruments, UK: optički instrumenti i merne celije Scirocco, HydroS i HydroµP (Institut tehničkih nauka SANU, Beograd). Opseg veličina čestica koje se mogu izmeriti instrumentom je od 0.02 do 2000 µm.

2.3.1. 2. Rendgen-strukturna analiza (XRD)

Strukturna analiza uzoraka vršena je metodom difraktometrije praha na uređaju Siemens D500 (Laboratorija za materijale, INN Vinča), korištenjem CuK α zračenja ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$), u kombinaciji sa Ni-filterom za uklanjanje CuK β pri struji od 20 mA i naponu od 35 kV. Grafički prikaz difraktograma i njihova analiza su vršeni softverom *Diffraction^{plus}*. Velikina kristalita je određivana korištenjem Šererove jednačine [156]. Za identifikaciju kristalnih faza korištene su PDF (Powder Diffraction File) kartice koje objavljuje Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)-International Centre for Diffraction Data (ICDD) [157].

Zastupljenost SiC, ZrO₂ i ZrC faza u pojedinim difraktogramima je izražavata na osnovu aproksimativne semi-kvantitativne metode, koja se bazira na odnosu relativnih intenziteta refleksija:

$$\text{Zastupljenost SiC faze} = \left[\frac{I_{\text{hkl SiC}}}{I_{\text{uk}}} \right] \cdot 100 (\%) \quad (2-1)$$

gde je:

$I_{\text{hkl SiC}}$ – zbir intenziteta svih opaženih refleksija SiC u difraktogramu

I_{uk} - zbir intenziteta refleksija svih faza opaženih u difraktogramu (uključujući i SiC)

2.3.1.3. Mikrostrukturalna analiza

Analiza morfologije i mikrostrukture testica je izvedena metodom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) na sledećim uređajima:

- JEOL 6300F (Centar za elektronsku mikroskopiju, Univerzitet Niš)
- VEGA TS 5130mm, TESCAN (Institut "Pupin", Beograd)

Uzorci su pripremljeni lepljenjem provodne ugljenične trake na metalne nosače uzoraka, na koju su zatim nanošeni prahovi uzoraka. Nakon toga uzorci su naparavani

sa Au (ili smesom Au/Pd) radi poboljšanja provodljivosti uzoraka. Metalni nosa i uzoraka su izrađeni od mesinga (Cu+Zn) ili od aluminijuma.

2.3.2. Metode karakterizacije kompozitnog materijala

Osim metodama rendgenostrukturne analize i skeniraju se elektronske mikroskopije, SPS materijal je okarakterisan i mikroskopijom atomskih sila (AFM- Atomic-force Microscopy) i ramanskom spektroskopijom. Tako se je izmerena gustina, tvrdoća po Vickersu i žilavost loma na sobnoj temperaturi. Urađeni su i kavitaciono erozioni test.

2.3.2.1. AFM analiza

U ovoj disertaciji korišćen je Veeco MultiMode Quadrex IIIe AFM mikroskop kontaktnog načina snimanja (tapping mode). Poluga je standardne RTESP serije, Veeco proizvodnje, dok je šiljak silicijumski sa fosforom kao (n) dopantom otpornosti od 0,5 – 2 cm. AFM fazna analiza slike je izvršena tapkajućim načinom "tapping modu" sa piramidalnim šiljkom visine 15-20 µm. Tapkajućim načinom je korišćen za istovremeno dobijanje slike topografije površine, kao i fazne analize slike koja se koristi za detektovanje i kvantifikovanje promena u sastavu površine uzorka. Rezonantna frekvencija šiljka je bila 268,2 kHz. Da bi se dobio optimalan kvalitet slike brzina skeniranja je bila reda veličine 2 Hz. Za faznu analizu slike korišćen je Veeco softver. Uprkos komplikacijama koje se odnose na tumačenje fazne analize, fazni kontrast je jedna od najčešće korišćenih tehnika za karakterizaciju sastava površine uzorka.

2.3.2.2. Raman spektroskopija

Ramanski spektri su snimljeni upotrebom konfokalnog Bruker Senterra micro-Raman spectrometra koji je opremljen Olympus BX 51 mikroskopom i Andor DU420-OE CCD kamerom (Institut für Mineralogie, Leibniz Universität Hannover). Kao izvor za pobuđivanje korišćen je Ar laser na 532 nm, Sva merenja su vršena pri snazi lasera od 20 mW. Ramanski spektri su snimljeni u intervalu frekvencija 100-1550 cm⁻¹, sa rezolucijom od 4 cm⁻¹.

Ramanska spektroskopija kao analiti ka tehnika koja zahteva minimalnu pripremu uzorka je nedestruktivna metoda, a za analizu su dovoljne veoma male koli ine materijala (mikrogrami ili nanogrami). Ramanska spektroskopija je mnogo osetljivija na male koli ine sekundarne faze i/ili ne isto a nego XRD [158].

2.3.2.3. Gustina sinterovanog materijala

Sinterovana gustina ρ_s je merena Arhimedovim principom.

$$\rho_s = \frac{m_s \cdot \rho_w}{m_s - m_w} \quad (2-2)$$

gde je ρ_s sinterovana gustina (g/cm^3), ρ_w je gustina vode na sobnoj temperaturi ($\sim 1 \text{ g/cm}^3$), m_s je masa sinterovanog komada, tela u vazduhu (g), a m_w je masa sinterovanog komada, tela u vodi.(g).

2.3.2.4. Žilavost loma na sobnoj temperaturi

Žilavost loma (K_{IC}) je odre ena metodom indentacije. Posle poliranja do $1 \mu\text{m}$, 12 Vickers (Vickers) indentacija je optere eno silom od po 50 N. Formula je validna za polu-kružne sisteme prskotina [159] koja se koristi za izra unavanje K_{IC} iz dužine ivice loma i dijagonale indentacije.

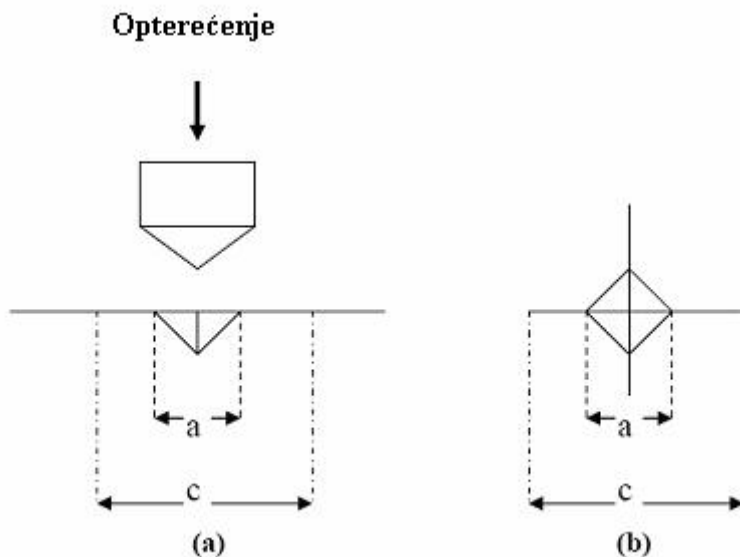
$$K_{IC} = 0.016 \cdot \sqrt{\frac{E}{H}} \cdot \frac{F}{L^{1.5}} \quad (2-3)$$

E- Jungov modul elasti nosti ispitivanog materijala (odre en je ultrazvu nom metodom, poglavlje 2.3.2.4.1.), (GPa), H- tvrdo a po Vickersu (GPa), F-sila (N), L- dužina loma (μm), slika 19.

Za iste eksperimente tvrdo a je izra unata preko formule:

$$H = 1,8544 \cdot \frac{F}{d_H^2} \quad (2-4)$$

gde je d_H dijagonala otiska vrha četverostrane piramide dobijene Vickersovom metodom ispitivanja tvrdoće (μm)- Vickersove indentacije.



Slika 19. Šematski prikaz Vickersovog testa mikrotvrdoće, (a)- poprečni presek; (b) pogled odozgo

Mikrotvrdoća po Vickersu je određena na uređaju Buehler Identamet Microindentation Hardness Tester, Model 1114.

2.3.2.4.1. Određivanje modula elastičnosti ultrazvučnom metodom

Rejli [160] je postavio teoriju koja povezuje karakterističnu brzinu zvuka i neke od mehaničkih osobina materijala. Predložena metodologija se zasniva na određivanju brzine prolaženja ultrazvučnih talasa kroz materijal [161, 162].

Na osnovu utvrđenih vrednosti za brzine ultrazvučnih longitudinalnih (V_L) i transferzalnih (V_T) talasa, prema poznatoj vrednosti za zapreminsku masu (γ), određuje se dinamički modul elastičnosti (E_{dyn}) korišćenjem izraza 2-7 [163].

$$E_{dyn} = V^2 \dots \frac{(1 + \nu_{dyn}) \cdot (1 - 2\nu_{dyn})}{1 - \nu_{dyn}} \quad (2-5),$$

Gde V može da bude V_L -brzina longitudinalnih talasa (m/s) ili V_T brzina transferzalnih talasa (m/s), ν_{dyn} – Poasonov koeficijent, γ -zapreminska masa (kN/m^3)

$$\dots = \frac{\lambda}{a}, \text{ gde je } a = 9,81 \text{ m/s}^2 \quad (2-6)$$

$$r = \frac{V_L}{V_T} \quad (2-7)$$

$$\sim_{dzn} = \frac{2r^2 - 1}{2r^2 - 2}, \quad (2-8)$$

Vrednost Jungovog modula elastičnosti je određena na osnovu merenja ultrazvučne brzine korišćenjem aparature OYO model 5210 na osnovu standarda SRPS D. B8.121. (bivši JUS. D. B8. 121.) [164].

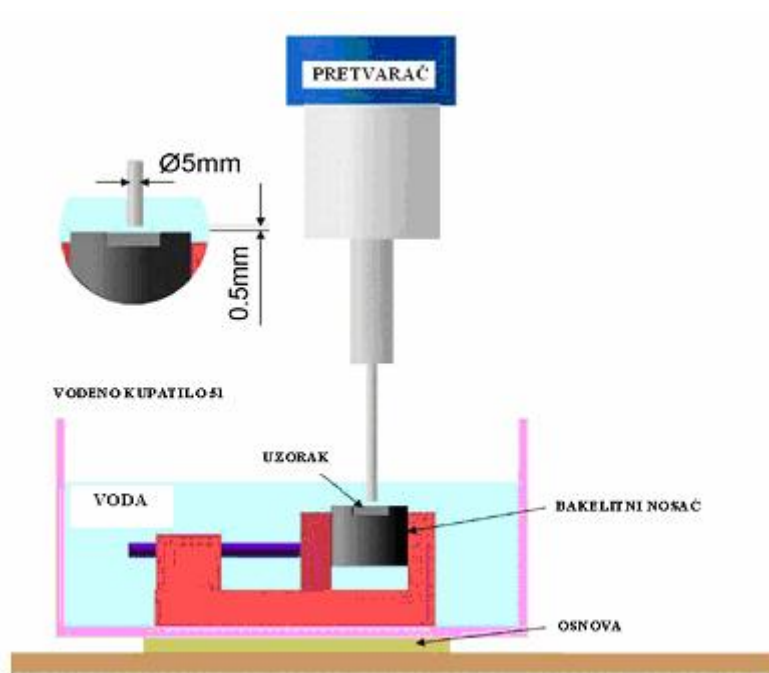
2.3.2.5. Kavitaciono eroziono testiranje

Kavitaciono eroziono testiranje je izvedeno primenom modifikovane ultrazvučne metode. Generator visoko frekventne struje, izlazne snage 360 W generiše struju frekvencije 20-50 kHz, koja se održava konstantnom tokom ispitivanja. Testiranje erozije kavitacijom ili kavitaciono razaranje materijala se izvodi korišćenjem standardnim vrednostima sledećih parametara [165]:

- Frekvencija mehaničkih vibracija: $20 \pm 0,2$ kHz
- Amplituda mehaničkih vibracija na vrhu koncentratora: 50 ± 2 μm
- Zazor između uzorka i koncentratora: 5,0 mm
- Protok vode 5 -10 cm^3/s
- Temperatura vode u vodenom kupatilu: 298 ± 1 K

Na slici 20 je prikazana šema uređaja za ispitivanje kavitacione otpornosti. Tokom testiranja su kontrolisani gore pomenuti parametri [162-173]. Procena gubitka mase testiranog uzorka je određena na analitičkoj vagi sa tačnošću od $\pm 0,1$ mg. Pre merenja uzorak se suši do konstantne mase. Merenja su vršena posle svakih 30 minuta izlaganja testiranog uzorka kavitaciji. Rezultati su prikazani grafički, tako što se na ordinatu nanose vrednosti gubitka mase, a na apscisu vrednosti vremena izlaganja materijala dejstvu kavitacije. Takođe u ovoj krivi, koja se dobija na osnovu zavisnosti gubitka mase od vremena kavitacije, se na apscisu pokazuje inkubacioni period, odnosno vreme

koje protekne do nastanka oštećenja materijala. Rezultati predstavljaju srednju vrednost tri merenja. Maksimalno trajanje testa je tri sata. Optički mikroskop je korišćen da bi se analizirao efekat erozije i da bi se interpretirali rezultati kavitaciono erozionog testa. Step razaranja uzorka pod dejstvom kavitacije proučen je primenom nedestruktivnih metoda ispitivanja. Uzorci su snimani pre početka, u toku i na kraju ispitivanja.



Slika 20. Šema uređaja za ispitivanje kavitacione otpornosti [174]

2.4. UREĐAJ ZA TERMIČKU OBRADU

Karbotermalna redukcija je izvođena u vertikalnoj grafitnoj peći "Astro Industries", HP20-3060-20, USA prikazanoj na slici 21. Uzorci su smeštani u grafitne posude, nakon čega su zagrevani brzinom grejanja 40 K/min do odgovarajuće temperature u protoknoj atmosferi argona. Uzorci su držani 1h na odgovarajućoj, postignutoj temperaturi. Peć se do sobne temperature hladi oko 2-3^h, pri čemu se i dalje održava protokna atmosfera Ar.

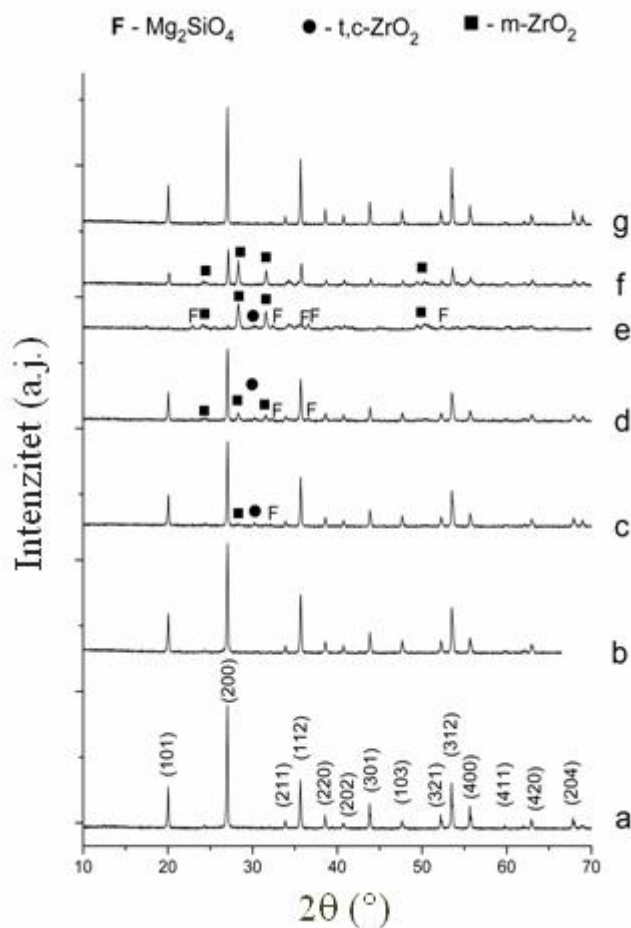


Slika 21. Grafitna visokotemperaturna pe

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Reakcija karbotermalne redukcije (KTR) cirkona, odnosno produkti ove reakcije, značajno zavise od količine ugljenika, odnosno od molskog odnosa C/SiO₂ [2, 14, 15], kao što je istaknuto u poglavlju 1.3.1.1. Eksperimentalni parametri utiču na reakciju karbotermalne redukcije, odnosno na oblik dobijenog ZrO₂ (monoklini ni, tetragonalni i kubni).

Usled kompleksnosti reakcije karbotermalne redukcije ZrSiO₄ (poglavljje 1.3.1.1., j-ne 1-1 do 1-10) [2, 86, 175-177] ispitano je ponašanje polaznog ZrSiO₄ praha i ZrSiO₄/MgO smeše prahova u zavisnosti od temperature i količine dodatog MgO u grafitnom sudu i sudu od Al₂O₃.



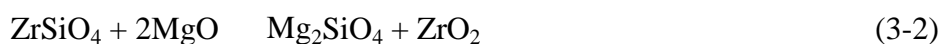
Slika 22. Difraktogrami uzoraka bez dodatka ugljenika: a – ZrSiO₄, b – ZrSiO₄ (1673 K), c - ZrSiO₄ / 5% MgO (1673 K), d – ZrSiO₄ / 10% MgO (1673 K), e - ZrSiO₄ / 30% MgO (1673 K), f – ZrSiO₄ (1773 K), g – ZrSiO₄ (1773 K, Al₂O₃ sud)

Kada se porede difraktogrami koji su dobijeni termi kim tretmanom $ZrSiO_4$ u grafitnom sudu na 1673K (slika 22b) i polaznog $ZrSiO_4$ (slika 22a) ne uo avaju se razlike. Me utim, sa pove anjem temperature do 1773 K (slika 22f) prah $ZrSiO_4$ po inje da se razlaže na monoklini ni $m-ZrO_2$ (JCPDS No. 36-0420) i SiO_2 (jedna ina 3-1):



Pretpostavka je da je SiO_2 amorfan, pošto se ne pojavljuju refleksije koje bi poticale od kristalnog SiO_2 . U istraživanjima Kaiser *et al.* [43] razgradnja potpuno istog cirkona po inje na temperaturi iznad 1873 K, dok u prisustvu ne isto a (cirkon 98 % isto e), na nešto nižim temperaturama, 1773-1823 K. Na ovaj na in je pokazan kataliti ki uticaj ugljenika (grafitni sud) na termi ku razgradnju $ZrSiO_4$, koja se obi no dešava na približno 1950 K. Ovo je potvr eno difraktogramima uzoraka $ZrSiO_4$ termi ki tretiranog u Al_2O_3 sudu na 1773 K (slika 22g) gde se uo avaju samo $ZrSiO_4$ refleksije. Pošto nema tragova ZrO_2 faze može se zaklju iti da ne dolazi do razgradnje $ZrSiO_4$ što ukazuje na stabilnost $ZrSiO_4$ pod tim eksperimentalnim uslovima.

Na osnovu difraktograma uzoraka koji sadrže 5, 10 i 30 % MgO (slika 22c, 22d i 22e) termi ki tretiranih u grafitnom sudu na 1673 K pokazan je kataliti ki uticaj MgO na razgradnju $ZrSiO_4$. MgO reaguje sa $ZrSiO_4$ i nastaje forsterit (Mg_2SiO_4 , JCPDS No. 34-0189) i $m-ZrO_2$. Uzorci koji sadrže 30 % MgO ne sadrže $ZrSiO_4$, što potvr uje i reakcija izmedju MgO i $ZrSiO_4$, data jedna inom (3-2). Naime, na osnovu reakcije se uo ava da 30 mas. % MgO odgovara koli ini od 2 mol MgO, odnosno da je sav cirkon proreagovao sa MgO pri emu je nastao forsterit.



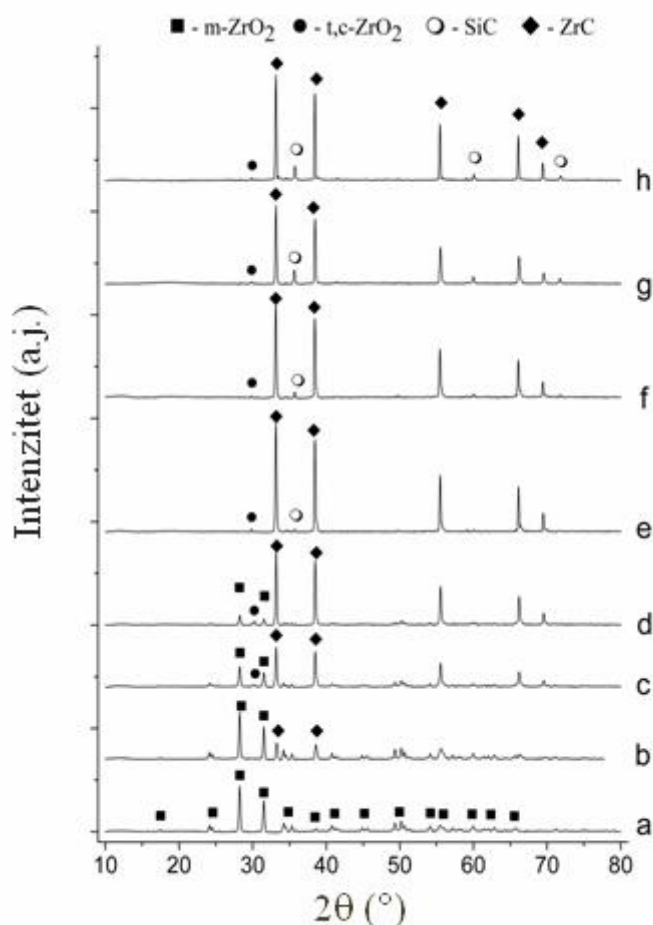
Tako e je zapaženo i formiranje male koli ine tetragonalnog $t-ZrO_2$ (JCPDS No. 17-0923) i/ili kubnog $c-ZrO_2$ (JCPDS No. 27-0997) što je najverovatnije posledica ugra ivanja Mg-jona u kristalnu rešetku ZrO_2 i stabilizacije visoko temperaturnih ZrO_2 faza. Usled slabog intenziteta refleksija, nije bilo mogu e odrediti koji visoko temperaturni oblik ZrO_2 je prisutan. Što je ve a koli ina MgO koji se dodaje prahu $ZrSiO_4$, dolazi do stvaranja ve eg sadržaja $m-ZrO_2$ i Mg_2SiO_4 (slika 22 c-e).

Svi uzorci termi ki tretirani u grafitnom sudu su svetlo sive boje za razliku od boje polaznog cirkona (krem-bela) i boje cirkona termi ki tretiranog na 1773 K u Al_2O_3 sudu (krem). Siva boja ne nestaje čak ni posle izlaganja uzoraka oksidaciji na 873 K (2^{h}). S obzirom da je dobro poznato da je SiC svetlo siv ili zelenkast (u zavisnosti od istote) i stabilan na vazduhu na datoj temperaturi, može se zaključiti da siva boja prah potiče od prisustva SiC-a obrazovanog na površini ZrSiO_4 estica, usled reakcije ZrSiO_4 sa grafitnim sudom [89]. Refleksija koja odgovara silicijum karbidu nije primećena zbog preklapanja sa refleksijom dominantne kristalne ZrSiO_4 faze, kao i usled male količine obrazovanog SiC. Gubitak mase od 4,6 % za ZrSiO_4 uzorke termi ki tretirane u grafitnom sudu na 1773 K potvrđuje reakciju ZrSiO_4 i ugljenika koji potiče od suda u kome se izvodi reakcija. Uzorci koji su termi ki tretirani na 1673 K u grafitnom sudu, kao i uzorci termi ki tretirani u Al_2O_3 sudu na 1773 K ne pokazuju primetan gubitak mase. Ovo jasno ukazuje na značaj materijala od koga je napravljen sud za termi ko tretiranje uzorka, odnosno na njegov uticaj na temperaturu razgradnje ZrSiO_4 i na nastanak $\text{ZrO}_2 / \text{SiO}_2$, odnosno na početak reakcije karbotermalne redukcije.

3.1. UTICAJ SADRŽAJA UGLJENIKA I TEMPERATURE NA KARBOTERMALNU REDUKCIJU ZrSiO_4

3.1.1. Konstantna temperatura. Različiti molnski odnosi

Karbotermalna redukcija ZrSiO_4 je ispitivana u širokom opsegu molnskih odnosa ugljenika i ZrSiO_4 , od 1 do 8 sa korakom 1. Uticaj molnskog odnosa C/ ZrSiO_4 na fazni sastav proizvoda karbotermalne redukcije ZrSiO_4 prikazan je difraktogramima uzoraka termi ki tretiranih na 1873 K (Slika 23).



Slika 23. Difraktogrami uzoraka različitih moljskih odnosa $C/ZrSiO_4$ termički tretiranih na 1873 K: a) -1; b) -2; c) -3; d) -4; e) -5; f) -6; g) -7; h) -8

Pri moljskom odnosu $C/ZrSiO_4 = 1$, (slika 23a) prisutna je samo $m-ZrO_2$ faza. Sa povećanjem moljskog odnosa, $C/ZrSiO_4 = 2$, $m-ZrO_2$ faza je i dalje dominantna, ali se uočava i obrazovanje ZrC faze (slika 23b).

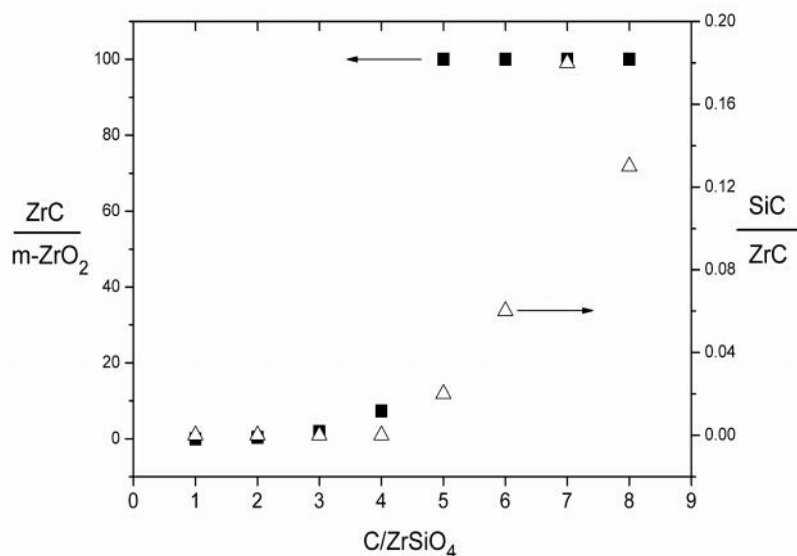
Za moljski odnos $C/ZrSiO_4 = 3$, (slika 23c) ZrC faza je dominantna. Također je prisutna $m-ZrO_2$ faza, kao i tragovi $t,c-ZrO_2$ faze.

Za moljski odnos $C/ZrSiO_4 = 4$ (slika 23d), ZrC faza je dominantna, $m-ZrO_2$ je još uvijek prisutna, kao i tragovi $t,c-ZrO_2$ faze.

Pri $C/ZrSiO_4 = 5$ (slika 23e), ZrC faza je i dalje dominantna, dok su $t,c-ZrO_2$ i SiC faze prisutne u tragovima, a $m-ZrO_2$ faza je potpuno iščezla.

Sa slike 23 f, g, h ($C/ZrSiO_4 = 6, 7, 8$) se uočava da je ZrC faza dominantna i da postoje tragovi $t,c-ZrO_2$ faze, dok je SiC faza jasno vidljiva.

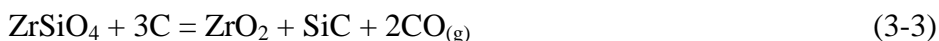
Na slici 24 su prikazane promene u sastavu faza na osnovu pore njena intenziteta najja ih refleksija pojedinih faza (npr: $I_{ZrC} / I_{m-ZrO_2} = x$, gde $x=0$ zna i da je ZrC faza odsutna, a $x = 100$ zna i da je odsutna $m-ZrO_2$ faza).



Slika 24. Promene udela faza SiC, $m-ZrO_2$ i ZrC za uzorke prikazane na slici 23

Sa slika 23 i 24 se može primetiti da koli ina ZrC koji se obrazuje sa pove anjem dodatog ugljenika dostiže svoj maksimum kod uzoraka sa $C/ZrSiO_4 = 5$, odnosno kod ovih uzoraka sva koli ina $m-ZrO_2$ je utrošena i transformisana u ZrC. Tako e, važno je da se napomene da se u ovom uzorku SiC faza pojavljuje po prvi put. Odsustvo SiC refleksije u uzorcima sa $C/ZrSiO_4 < 5$ zna i da se sav obrazovani SiC koristi kao redukuju i agens u ZrC sintezi kao što pokazuje reakcija (3-5). Nakon što se sav $m-ZrO_2$ transformiše u ZrC, preostala SiC faza se pojavljuje u spektru. injenica da se sadržaj SiC pove ava sa pove anjem sadržaja ugljenika i najveći je kod uzoraka sa molskim odnosom 7, tako e potvr uje prethodno izvedene zaklju ke.

Na osnovu ovoga opravdano je zakljuciti da se za molski odnos $C/ZrSiO_4=3$, karbotermalna redukcija $ZrSiO_4$ ne odvija prema reakciji (3-3). U uzorcima sa odnosom $C/ZrSiO_4 = 2 - 5$, obrazovanje SiC, koje je predstavljeno reakcijom (3-3), odnosno reakcijom (3-4) je prvi korak reakcije, koji se odigrava neposredno pre reakcije (3-5).





Sa molaskim odnosom $\text{C}/\text{ZrSiO}_4 = 5$ dobijen je skoro ist ZrC (sa tragovima SiC). Rezultat ukazuje da je mogu e dobiti ist ZrC variranjem sadržaja ugljenika oko ovog odnosa.

Na 1873 K, dolazi do reakcije:



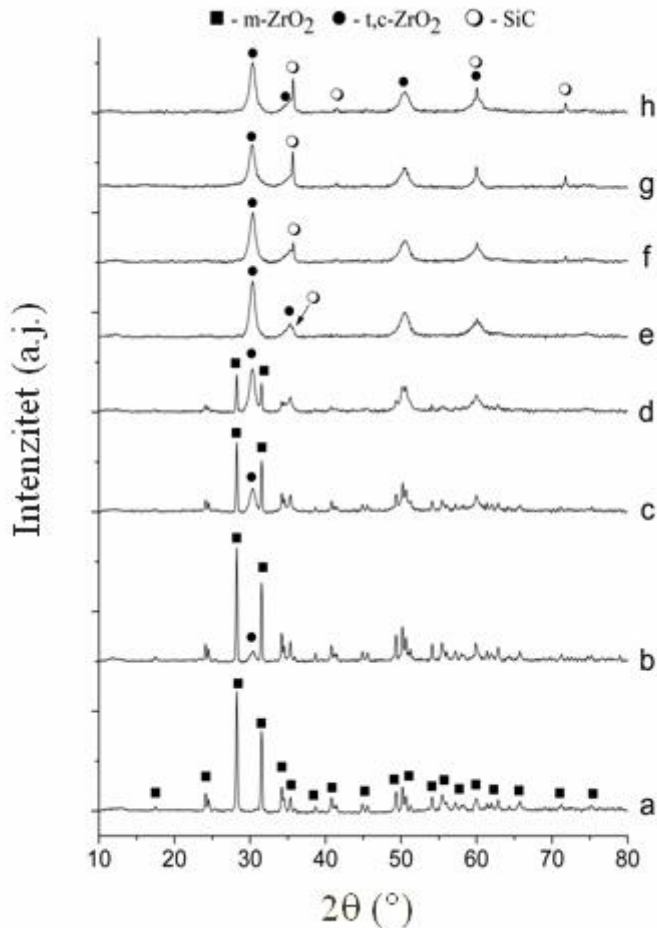
koja predstavlja reakciju kojom se obi no prikazuje u literaturi obrazovanje ZrC iz cirkonije. Hemijska jedna ina kojom je prikazana reakcija (3-6) je uproš ena. Mehanizam karbotermalne redukcije je mnogo složeniji [178-181] i obuhvata korake sli ne ve prikazanim za SiC (j-ne 1-6 i 1-12 - poglavlje 1). Reakcija (3-6) i reakcija (3-5) su o igledno konkurentske (jednako favorizovane preko termodinami kih / kineti kih uslova u ispitivanom sistemu). Zbog toga je sadržaj SiC ve i kod uzoraka sa $\text{C}/\text{ZrSiO}_4 = 6-8$ nego u uzorku sa molaskim odnosom 5. Ukoliko ne bi bile konkurentske, sadržaj SiC bi bio isti u svim uzorcima, odnosno bio bi isti kao kod uzorka sa odnosom 5. Naime, što je više ugljenika, više SiC e biti prisutno u sistemu, zato što e ZrO_2 “radije” reagovati sa ugljenikom, odnosno SiC se ne e trošiti kao redukciono sredstvo.

Difraktogrami uzoraka termi ki tretiranih na 1873 K i nakon toga žarenih u vazduhu (873 K, 2^h) su prikazani na slici 25. Na osnovu difraktograma prikazanih na slici 25, analiziran je fazni sastav uzoraka žarenih u vazduhu. Za molaski odnos $\text{C}/\text{ZrSiO}_4 = 1$ (slika 25a) vidi se da je prisutna samo *m*- ZrO_2 faza; za $\text{C}/\text{ZrSiO}_4 = 2$, *m*- ZrO_2 faza je dominantna, a prime uje se i obrazovanje *c*- ZrO_2 faze (slika 25b).

Na osnovu difraktograma uzoraka molaskog odnosa $\text{C}/\text{ZrSiO}_4 = 3$ uo ava se da je *m*- ZrO_2 faza dominantna, kao i da se javlja *c*- ZrO_2 (slika 25c), dok se za $\text{C}/\text{ZrSiO}_4 = 4$ uo avaju jednako jake refleksije *c*- ZrO_2 i *m*- ZrO_2 faze (slika 25d).

Za molaski odnos, $\text{C}/\text{ZrSiO}_4 = 5$ (slika 25e) *c*- ZrO_2 faza je dominantna, postoje tragovi SiC faze, dok se ne uo avaju tragovi *m*- ZrO_2 faze.

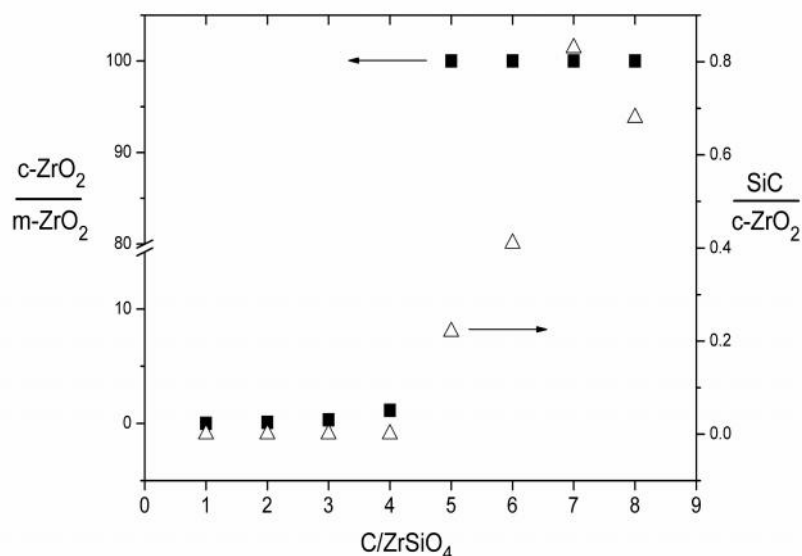
Slika 25 f, g, h na kojoj su prikazani difraktogrami proizvoda karbotermalne redukcije cirkona za molske odnose $C/ZrSiO_4$ 6, 7, 8, $c-ZrO_2$ faza je dominantna, dok je SiC faza jasno prisutna.



Slika 25. Difraktogrami uzoraka termi ki tretiranih na 1873 K posle žarenja u vazduhu u zavisnosti od molskog odnosa $C/ZrSiO_4$: a) – 1; b) – 2; c) – 3; d) – 4; e) – 5; f) – 6; g) – 7; h) – 8

Može se zaključiti da se oksidacijom na 873 K, ZrC transformiše u $c-ZrO_2$ u svim uzorcima. Faza $m-ZrO_2$ je prisutna samo u onim uzorcima gde je $m-ZrO_2$ prisutan i pre procesa žarenja u oksidacionoj atmosferi. Tako e, vidi se da je refleksija $c-ZrO_2$ znatno šira od refleksije ZrC ($\approx 0.2^\circ$ za ZrC i $\approx 0.9^\circ$ za $c-ZrO_2$) ukazuju i na to da su kristaliti $c-ZrO_2$ faze mnogo manji nego kristaliti ZrC faze ($\langle D \rangle \approx 10$ nm za $c-ZrO_2$, i $\langle D \rangle \approx 40$ nm za ZrC). Vrednosti veličine kristalita $c-ZrO_2$ faze se veoma dobro slažu sa onima koje je dobio Shimada [47] (2-10 nm), za $c-ZrO_2$ fazu dobijenu oksidacijom ZrC-a, koriste i pri tom tunelski mikroskop velike rezolucije (HRTEM).

Kao i u prethodnom slučaju promena udela faza je prikazana na slici 26. Na slici je prikazan odnos intenziteta najjačih refleksije za $m\text{-ZrO}_2$, $c\text{-ZrO}_2$ i SiC faze.



Slika 26. Promene udela $m\text{-ZrO}_2$, $c\text{-ZrO}_2$ i SiC faze za uzorke prikazane na slici 25

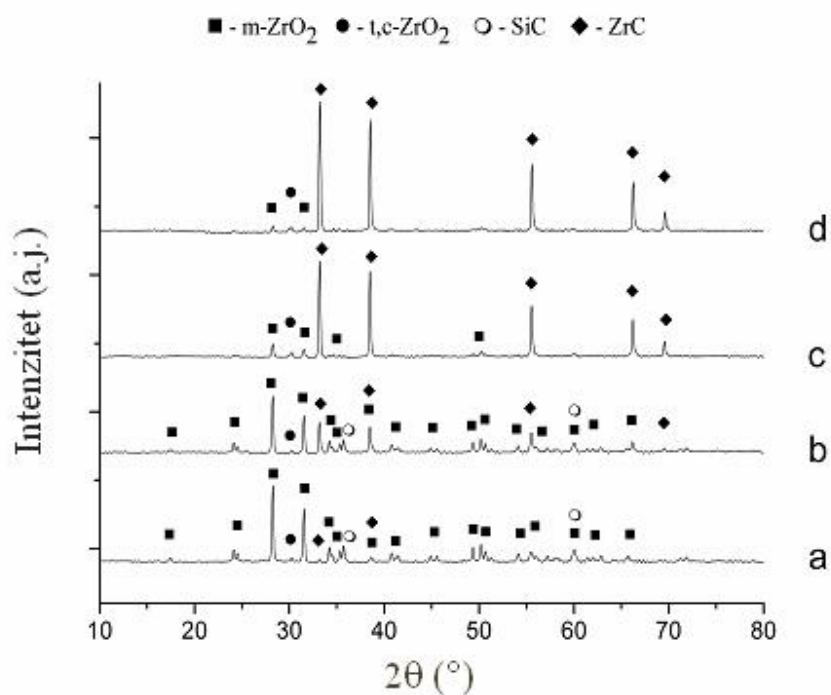
Promene udela faza nakon oksidacije uzoraka, prikazane na slici 26, su slične onima kod uzoraka pre oksidacije (slika 24). Žarenjem u struji vazduha sav ZrC je preveden u $c\text{-ZrO}_2$ [175], dok su druge faze nepromenjene oksidacionim procesom. Na primer, kod uzoraka sa molskim odnosom 5, faza $m\text{-ZrO}_2$ je potpuno išezla i primećen je prvi znak obrazovanja SiC-a, slično kao kod uzoraka sa odnosom 5 pre oksidacije.

3.1.2. Konstantan molski odnos C/ZrSiO₄ (4 i 5), opseg temperature (1673-1973 K)

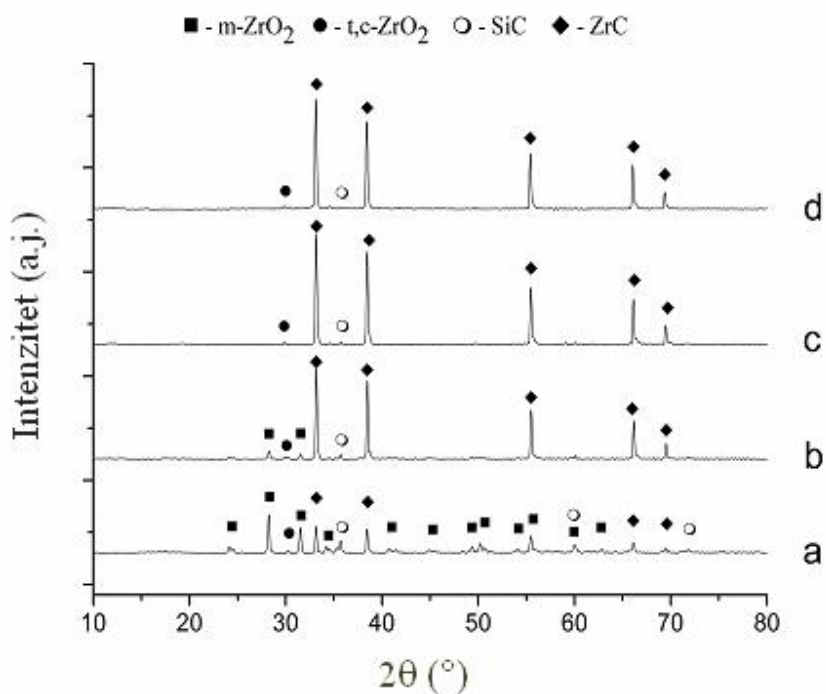
Više detalja o karbotermalnoj redukciji ZrSiO₄ se može dobiti pažljivim ispitivanjem difraktograma uzoraka C/ZrSiO₄ molskog odnosa 4 i 5 u temperaturnom opsegu 1673-1973 K, pre (slike 27-28), kada se proces odvija u inertnoj atmosferi i posle (slike 29-30) procesa žarenja u vazduhu.

3.1.2.1. Inertna atmosfera

Na osnovu difraktograma prikazanih na slikama 27 i 28 zapaženo je sledeće:



Slika. 27. Difraktogrami uzoraka molskog odnosa C/ZrSiO₄ = 4 termi ki tretiranih na:
 a) – 1673 K; b) – 1773 K; c) – 1873 K; d) – 1973 K



Slika 28. Difraktogrami uzoraka molskog odnosa C/ZrSiO₄ = 5 termi ki tretiranih na:
 a) – 1673 K; b) – 1773 K; c) – 1873 K; d) – 1973 K

Faza ZrC se pojavljuje na 1673 K za oba molska odnosa. Kod uzoraka molskog odnosa $C/ZrSiO_4 = 4$ na 1673 K postoje samo tragovi ZrC, dok su refleksije koje se odnose na ZrC fazu jasno izražene u uzorku molskog odnosa $C/ZrSiO_4 = 5$. O igledno je da na ovoj temperaturi postoje uslovi koji favorizuju karbotermalnu redukciju pri emu dolazi do stvaranja $m-ZrO_2$ faze [114]. Tragovi $ZrSiO_4$ faze nisu uo eni na 1673 K.

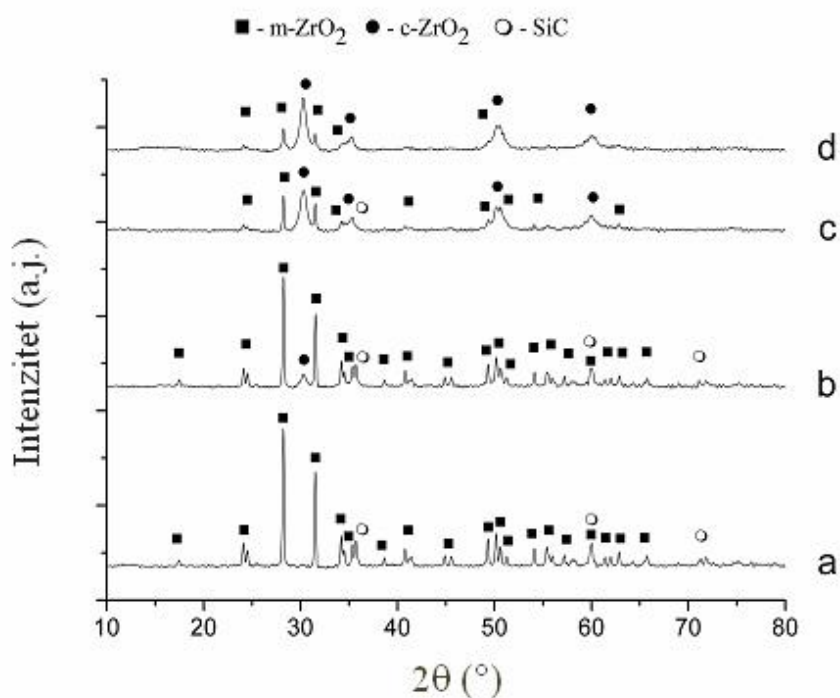
Udeo $m-ZrO_2$ faze kod uzoraka za molski odnos 4 smanjuje se sa pove anjem temperature ali je uo eno njeno prisustvo na svim temperaturama. Intenzitet SiC refleksije se smanjuje sa pove anjem temperature. Postojanje $m-ZrO_2$ na 1973 K pokazuje da su sav ugljenik i SiC potrošeni u procesu redukcije $ZrSiO_4$. Odsustvo SiC refleksije kod uzoraka na 1873 i 1973 K tako e potvr uje da je sav SiC utrošen u procesu karbotermalne redukcije (jedna ina 3-5).

Sadržaj SiC kod uzoraka molskog odnosa 5 se tako e smanjuje sa pove anjem temperature, ali tragovi SiC još uvek mogu da se primete na 1873 i 1973 K. Prisustvo SiC u uzorcima na 1873 i 1973 K potvr uje da se pretpostavljene reakcije (3-5) i (3-4) zaista konkurentne, odnosno da višak ugljenika u ovim uzorcima ini "opstanak" SiC faze mogu im, odnosno omogu ava prisustvo SiC faze u datom sistemu. Drugi dokaz za ovu pretpostavku je pore enje udela $m-ZrO_2$ faze u uzorcima molskog odnosa 4 i 5. Na svim temperaturama sadržaj $m-ZrO_2$ faze je mnogo manji za uzorke molskog odnosa 5 da bi na 1873 K $m-ZrO_2$ faza potpuno iš ezla, odnosno sav $m-ZrO_2$ se transformisao u ZrC usled dovoljne koli ine ugljenika.

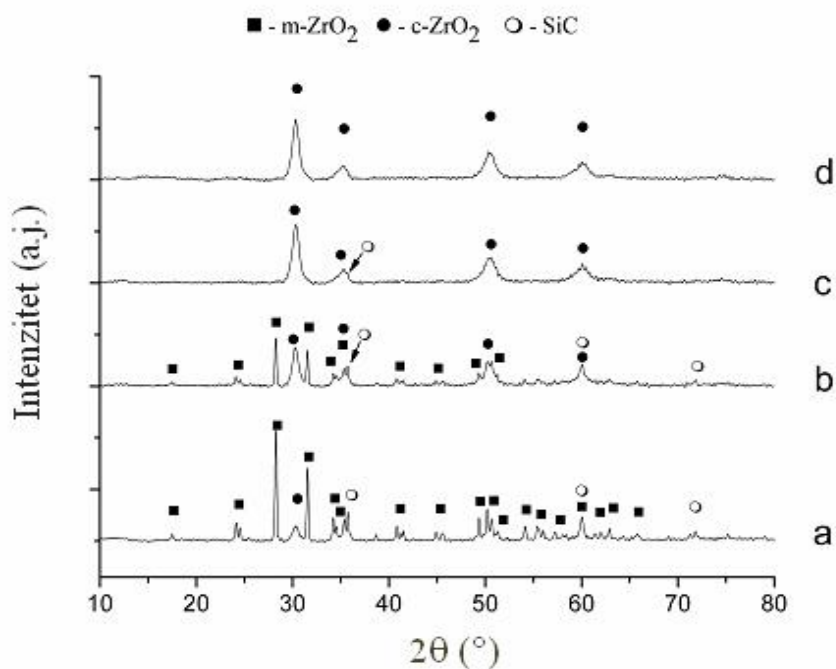
Tragovi $t,c-ZrO_2$ faze mogu da se primete kod oba uzorka na svim temperaturama. Obrazovanje male koli ine stabilizovanog $t,c-ZrO_2$ može da se objasni prisustvom ne isto a (npr, 2 % Al_2O_3 u po etnom $ZrSiO_4$ prahu). Tako e je o igledno da je $t,c-ZrO_2$ faza otpornija na karbotermalnu redukciju nego $m-ZrO_2$ faza. Usled slabog intenziteta refleksije nemogu e je razlikovati koja visoko-teperaturna forma ZrO_2 faze je prisutna (t -tetragonalna ili c -kubna).

3.1.2.2. Proces žarenja u vazduhu

Na osnovu difraktograma uzoraka molskog odnosa $C/ZrSiO_4$ 4 i 5, posle procesa žarenja u vazduhu, slike 29 i 30, respektivno, prime eno je slede e:



Slika 29. Difraktogrami uzoraka sa molskim odnosom $C/ZrSiO_4 = 4$, termi ki tretirani na razli itim temperaturama, a zatim žareni na 873 K u vazduhu a) – 1673 K; b) – 1773 K; c) – 1873 K; d) – 1973 K



Slika 30. Difraktogrami uzoraka sa molskim odnosom $C/ZrSiO_4 = 5$, termi ki tretirani na razli itim temperaturama, a zatim žareni na 873 K u vazduhu a) – 1673 K; b) – 1773 K; c) – 1873 K; d) – 1973 K

Procesom žarenja u vazduhu na 873 K (2^h), ZrC reaguje sa kiseonikom iz vazduha i nastaje ZrO₂. Faza ZrC se u potpunosti transformisala u *c*-ZrO₂, što potvrđuje i odsustvo tragova neproreagovanog ZrC.

Sadržaj *m*-ZrO₂ faze u uzorku molskog odnosa 4 se smanjuje sa povećanjem temperature, ali je prisutan na svim temperaturama. Na 1673 K nije registrovano prisustvo *c*-ZrO₂ faze usled male količine ZrC faze koja se obrazuje pre žarenja u vazduhu.

Faza *c*-ZrO₂ se pojavljuje na 1773 K. Na istoj temperaturi se pojavljuje ZrC faza u značajnoj količini (slika 27). Faza *m*-ZrO₂ kada je u pitanju molski odnos 5 nestaje na 1873 K, kao što je već primećeno za iste uzorke pre žarenja u vazduhu. Faza *c*-ZrO₂ se pojavljuje na 1673 K, odnosno na istoj temperaturi na kojoj se ZrC pojavljuje pre žarenja u vazduhu.

SiC faza je prisutna u oba uzorka na 1873 K i nižim temperaturama, dok je prisustvo na 1973 K teško primetno usled preklapanja sa širokom refleksijom *c*-ZrO₂ faze. Međutim, prisustvo SiC faze može da se pretpostavi na osnovu boje uzoraka. Svi uzorci su svetlo sive boje osim uzorka koji je termički tretiran na 1973 K: uzorak sa C/ZrSiO₄ molskim odnosom 4 je bledo-žute boje, dok je uzorak sa C/ZrSiO₄ = 5 siv. Blede žuta boja ukazuje na odsustvo SiC u uzorku sa C/ZrSiO₄ = 4, zato što boja istog SiC (90-99.8% istovremeno) može da varira od tamno sive (crne) do svetlo sive ili zelene. Nasuprot ovome siva boja uzorka sa C/ZrSiO₄ = 5 pokazuje da je faza SiC još uvek prisutna u ovom uzorku, odnosno da ovaj uzorak nije čist *c*-ZrO₂ kao što to izgleda na osnovu rezultata rendgeno-strukturne analize.

Boja uzoraka je veoma indikativna kada se posmatra njegov fazni sastav, odnosno napredovanje karbotermalne redukcije. U tabeli 10 je prikazan sastav faza (intenzitet najjače refleksije svake faze) i boja uzoraka u funkciji temperature i C/ZrSiO₄ odnosa.

SiC fazu je teže primetiti na difraktogramima uzoraka sa nižim sadržajem ugljenika na T = 1673K gde SiC i ZrSiO₄ faze koegzistiraju. Glavna SiC refleksija se preklapa sa jakom refleksijom ZrSiO₄. Međutim, svetlo siva boja uzorka posle procesa žarenja u vazduhu ukazuje na postojanje SiC faze kod ovih uzoraka. Obrazovanje SiC na ovoj temperaturi je primećeno u brojnim istraživanjima koja se odnose na karbotermalnu redukciju SiO₂ i Mg-silikata [177, 182-187]. Na višim temperaturama,

glavna SiC refleksija se potpuno razlikuje od slabijih refleksija $m\text{-ZrO}_2$ i $c\text{-ZrO}_2$. U uzorcima sa veim sadržajem SiC prisustvo rerefleksija na $2\theta = 72^\circ$ se tako e koristi kao dokaz prisustva SiC. Me utim, istovremeno prisustvo SiC i ZrSiO_4 faza ini nemogu im odre ivanje sadržaja SiC faze.

Tabela 10. Fazni sastav i boje uzoraka proizvoda KTR cirkona ($C/ZrSiO_4 = 1-8$) u temperaturnom opsegu 1673-1973 K

	1673 K		1773 K		1873 K		1973 K	
	KTR	+ 873 K,	KTR	+ 873 K	KTR	+ 873 K	KTR	+ 873 K
1:1	ZrSiO ₄ (100) m-ZrO ₂ (29) tamno siva	ZrSiO ₄ (100) m-ZrO ₂ (24) svetlo siva	ZrSiO ₄ (100) m-ZrO ₂ (44) tamno siva	ZrSiO ₄ (100) m-ZrO ₂ (45) svetlo siva	m-ZrO ₂ (100) tamno siva	m-ZrO ₂ (100) svetlo siva	m-ZrO ₂ (100) tamno siva	m-ZrO ₂ (100) bledo žuta
2:1	m-ZrO ₂ (100) ZrSiO ₄ (85) tamno siva	ZrSiO ₄ (100) m-ZrO ₂ (83) svetlo siva	m-ZrO ₂ (100) ZrSiO ₄ (14) tamno siva	m-ZrO ₂ (100) ZrSiO ₄ (17) svetlo siva	m-ZrO ₂ (100) ZrC (36) crna	m-ZrO ₂ (100) c-ZrO ₂ (9) svetlo siva	m-ZrO ₂ (100) ZrC (54) crna	m-ZrO ₂ (100) c-ZrO ₂ (11) krem
3:1	m-ZrO ₂ (100) ZrSiO ₄ (35) SiC (u) tamno siva	ZrSiO ₄ (100) m-ZrO ₂ (18) SiC (u) svetlo siva	m-ZrO ₂ (100) ZrC (12) SiC (12) c-ZrO ₂ (t) tamno siva	m-ZrO ₂ (100) SiC (12) c-ZrO ₂ (4) svetlo siva	ZrC (100) m-ZrO ₂ (51) c-ZrO ₂ (7) crna	m-ZrO ₂ (100) c-ZrO ₂ (31) svetlo siva	ZrC (100) m-ZrO ₂ (18) c-ZrO ₂ (t) crna	m-ZrO ₂ (100) c-ZrO ₂ (56) krem
4:1	m-ZrO ₂ (100) SiC (21) c-ZrO ₂ (5) ZrC (4) tamno siva	m-ZrO ₂ (100) SiC (20) svetlo siva	m-ZrO ₂ (100) ZrC (54) SiC (23) c-ZrO ₂ (4) tamno siva	m-ZrO ₂ (100) SiC (20) c-ZrO ₂ (10) svetlo siva	ZrC (100) m-ZrO ₂ (14) c-ZrO ₂ (5) crna	c-ZrO ₂ (100) m-ZrO ₂ (87) svetlo siva	ZrC (100) m-ZrO ₂ (4) c-ZrO ₂ (t) crna	c-ZrO ₂ (100) m-ZrO ₂ (43) krem
5:1	m-ZrO ₂ (100) ZrC (71) SiC (32) c-ZrO ₂ (7) crna	m-ZrO ₂ (100) SiC (26) c-ZrO ₂ (14) svetlo siva	ZrC (100) m-ZrO ₂ (9) SiC (6) c-ZrO ₂ (t) crna	m-ZrO ₂ (100) c-ZrO ₂ (80) SiC (43) svetlo siva	ZrC (100) SiC (t) c-ZrO ₂ (t) crna	c-ZrO ₂ (100) SiC (18) svetlo siva	ZrC (100) SiC (t) c-ZrO ₂ (t) crna	c-ZrO ₂ (100) SiC (u) svetlo siva
6:1	ZrC (100) m-ZrO ₂ (53) SiC (29) c-ZrO ₂ (12) crna	m-ZrO ₂ (100) SiC (38) c-ZrO ₂ (33) svetlo siva	ZrC (100) SiC (9) c-ZrO ₂ (t) crna	c-ZrO ₂ (100) SiC (56) m-ZrO ₂ (32) svetlo siva	ZrC (100) SiC (6) c-ZrO ₂ (t) crna	c-ZrO ₂ (100) SiC (41) svetlo siva	ZrC (100) SiC (8) c-ZrO ₂ (t) crna	c-ZrO ₂ (100) SiC (43) svetlo siva
7:1	ZrC (100) m-ZrO ₂ (21) SiC (29) c-ZrO ₂ (5) crna	m-ZrO ₂ (100) SiC (96) c-ZrO ₂ (90) svetlo siva	ZrC (100) SiC (15) c-ZrO ₂ (6) crna	SiC (100) c-ZrO ₂ (81) svetlo siva	ZrC (100) SiC (18) c-ZrO ₂ (t) crna	c-ZrO ₂ (100) SiC (84) svetlo siva	ZrC (100) SiC (22) c-ZrO ₂ (t) crna	c-ZrO ₂ (100) SiC (87) svetlo siva
8:1	ZrC (100) m-ZrO ₂ (44) SiC (27) c-ZrO ₂ (9) crna	m-ZrO ₂ (100) SiC (46) c-ZrO ₂ (41) svetlo siva	ZrC (100) SiC (13) c-ZrO ₂ (t) crna	c-ZrO ₂ (100) SiC (69) svetlo siva	ZrC (100) SiC (13) c-ZrO ₂ (t) crna	c-ZrO ₂ (100) SiC (68) svetlo siva	ZrC (100) SiC (8) c-ZrO ₂ (t) crna	c-ZrO ₂ (100) SiC (38) svetlo siva

Legenda: *t* – tragovi; *u* – nemogu e odrediti usled preklapanja

Boja polaznog praha $C/ZrSiO_4$ je crna. Boja termi ki tretiranih uzoraka pre žarenja u vazduhu je crna ili tamno siva. Generalno se može primetiti da su uzorci posle žarenja u vazduhu svetlije boje (svetlo siva ili bledo žuta) nego njihovi prekursori.

Uzorci molskog odnosa $C/ZrSiO_4 = 5-8$ ostaju crni i posle karbotermalne redukcije u temperaturnom intervalu 1673-1973 K. Ovo je indicacija da je slobodni ugljenik prisutan u višku u svakom od ovih uzoraka.

Tamno siva boja uzoraka sa $C/ZrSiO_4$ molskim odnosom 1 - 4 na 1673 i 1773 K ukazuje da je ugljenik potrošen u karbotermalnoj redukciji zato što se boja od crne menja u tamno sivu. Me utim, najinteresantnije je zapažanje da je na 1873 i 1973 K boja ovih uzoraka crna. Crna boja uzoraka se objašnjava pove anjem sadržaja ZrC na temperaturama 1873 i 1973 K. Poznato je da je ZrC siv [86], dok je ZrC sa esticama nanometarskih veli ina crne boje. Kao što je ve re eno srednja veli ina kristalita za ZrC je $\langle D \rangle = 40$ nm, što ukazuje na postojanje veoma finih estica ZrC.

Ve ina uzoraka žarenih u struji vazduha je svetlo sive boje sa izuzetkom uzoraka sa molskim odnosom 1-4, termi ki tretiranih na 1973 K (bledo žuta boja). Bledo žuta boja uzoraka je indicacija da je SiC faza odsutna (Slika 31), odnosno utrošena u karbotermalnoj redukciji (jedna ina 3-4). Tako e je važno napomenuti da je polazni cirkon blede žute boje, kao i uzorak $ZrSiO_4$ termi ki tretiran na 1773 K u Al_2O_3 sudu.



Slika 31. Fotografije prahova dobijenih karbotermalnom redukcijom $ZrSiO_4$ na 1973 K a potom žarenih u vazduhu na 873 K (2h), molskih odnosa $C/ZrSiO_4$; a) - 1, b) - 4, c) - 5

S obzirom na fazni sastav prikazan u Tabeli 10, značajno je napomenuti da veći sadržaj ugljenika u uzorcima ima povoljan uticaj na karbotermalnu redukciju, kao što se moglo videti na slikama 24 i 26. Sadržaj ZrC (*c*-ZrO₂) se povećava sa povećanjem sadržaja ugljenika i temperature. Sadržaj SiC je najviši za molski odnos C/ZrSiO₄ = 7. Veći sadržaj ugljenika, C/ZrSiO₄ > 7 i temperatura viša od 1873 K nemaju značajan uticaj na sadržaj ZrC i SiC faze.

Za uzorke sa nižim sadržajem ugljenika, proces oksidacije daje ili čist *m*-ZrO₂ (uzorci sa molskim odnosom C/ZrSiO₄ = 1, 1973 K) ili smešu *m*-ZrO₂/*c*-ZrO₂ (uzorci sa molskim odnosom C/ZrSiO₄ = 2, 3 i 4, 1973 K). U uzorcima sa većim sadržajem ugljenika (5; 1873-1973 K), proizvodi su smeša *c*-ZrO₂ i SiC.

Nizak sadržaj SiC u uzorcima sa molskim odnosom C/ZrSiO₄ = 5 ukazuje da postoji mogućnost dobijanja istog *c*-ZrO₂ blagim variranjem sadržaja ugljenika i variranjem vremena / temperature tokom tretmana. Na ovaj način, takođe, može da se sintetizuje čist ZrC (bez slobodnog ugljenika) ili ZrC sa minimalnim sadržajem slobodnog ugljenika. Promenom istih parametara u uzorcima sa većim molskim odnosom C/ZrSiO₄, bilo bi takođe moguće dobiti ZrC/SiC prah sa najmanje slobodnog ugljenika. Ova istraživanja po svom obimu i tematici prevazilaze cilj doktorske disertacije i biće predmet naših budućih istraživanja.

Kompozitni prahovi ZrC/SiC i *c*-ZrO₂/SiC su zanimljivi zato što nude mogućnost sinteze ZrC/SiC i *c*-ZrO₂/SiC kompozitne keramike.

3.1.3. Karbotermalna redukcija cirkona za molske odnose C/ZrSiO₄ 2 i 3

Detaljnijom analizom procesa karbotermalne redukcije ZrSiO₄ za širok opseg molskih odnosa i temperaturni interval 1473 - 1973 K, ono što je ostalo nedovoljno objašnjeno je promena u *m*-ZrO₂/ZrSiO₄ sadržaju posle žarenja uzoraka sa molskim odnosom C/ZrSiO₄ 2 i 3 tokom tretiranja na 1673 K. Kao što se vidi iz Tabele 10 koja je detaljno opisana u tekstu poglavlja 3.1.2. posle oksidacije u vazduhu ZrSiO₄ faza postaje dominantnija od *m*-ZrO₂ faze.

Ovo je naročito izraženo pri molskom odnosu C/ZrSiO₄ = 3, odnosno pri većem sadržaju ugljenika. Pošto nema promene u širini ZrSiO₄ refleksije (kristalini nosi uzoraka) pre i posle oksidacije, oigledno povećanje intenziteta ZrSiO₄ refleksije

sugeriše da se sadržaj $ZrSiO_4$ zaista poveća u uzorcima posle oksidacije, odnosno posle reakcije sa kiseonikom. Temperatura žarenja od 873 K je nedovoljno visoka za rekombinaciju produkata razgradnje ($m-ZrO_2$ i SiO_2) u $ZrSiO_4$, pošto je temperatura neophodna za obrazovanje $ZrSiO_4$ 1673 K [43].

Prime ena pojava može da se objasni pretpostavkom da neka vrsta oksikarbidnog intermedijara ($ZrSiO_xC_y$) nastaje nakon karbotermalne redukcije na 1673 K, koji se transformiše u $ZrSiO_4$ usled reakcije sa kiseonikom na 873 K. Obrazovanje slične intermedijerne oksikarbidne faze (ZrO_xC_y) je i ranije primećeno za reakciju karbotermalne redukcije ZrO_2 na 1623-1823 K ($C/ZrSiO_4 = 3$) [48]. Slično onome što je opaženo u našim istraživanjima, ako oksikarbidna faza dalje reaguje sa ugljenikom dobija se ZrC, ali ako se izloži kiseoniku na $T = 573$ K, ona prelazi u ZrO_2 .

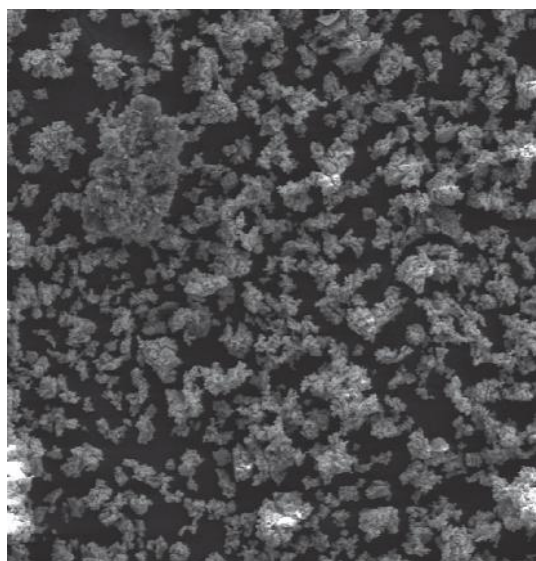
Takođe ovo može da objasni zašto su promene u sadržaju odnosa $m-ZrO_2/ZrSiO_4$ veće u uzorcima za molski odnos 3 nego u uzorcima za molski odnos 2. Tako, veći i sadržaj ugljenika znači i više obrazovanog oksikarbida.

3.1.4. SEM i EDX analiza proizvoda karbotermalne redukcije cirkona ($C/ZrSiO_4 = 1, 4$ i 5)

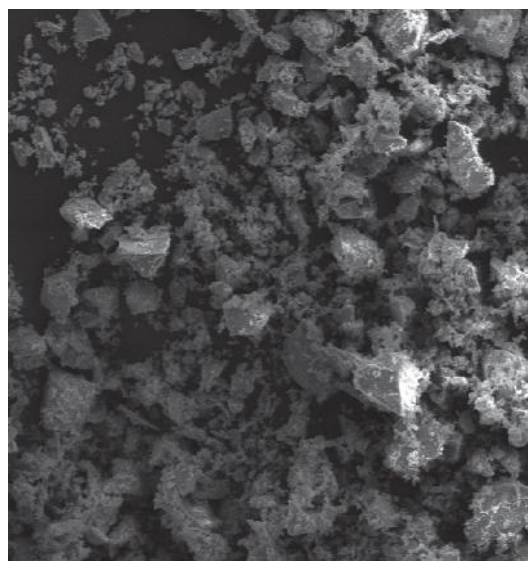
SEM mikrofotografije i EDS spektri uzoraka praha dobijenih karbotermalnom redukcijom $ZrSiO_4$ pri molskim odnosima $C/ZrSiO_4$ 1, 4 i 5 na temperaturi od 1873 K, a potom žarenih u vazduhu na 873 K (2^h), prikazani su na slikama u okviru ovog poglavlja. Područja analizirana pomoću EDS su obeležena belim pravougaonicima, a rezultati su dati u tabelama uz slike.

Mikrofotografije sva tri kompozitna praha zajedno sa polaznim $ZrSiO_4$ prahom su prikazane na slici 32.

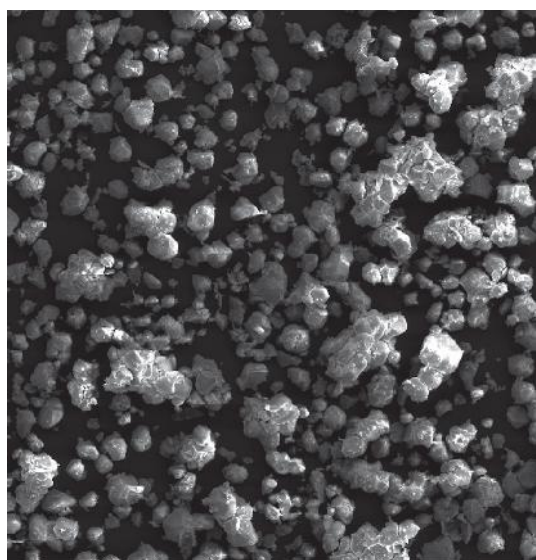
Kao što se može videti na slici 32, termički obrađen prah se razlikuje od polaznog $ZrSiO_4$ praha. Početni $ZrSiO_4$ prah sastoji se od estica koje su nepravilnog oblika i veličine veće od estica termički tretiranog praha. S druge strane, estice uzoraka molskog odnosa 4 i 5 su vrlo slične po obliku i veličini. Mogu se lako razlikovati od onih u polaznom $ZrSiO_4$ prahu i uzorku u kome je molski odnos 1. Prahovi molskog odnosa 4 i 5 se sastoje od aglomerata finih estica, dok se prah molskog odnosa 1 sastoji od velikih poliedarskih estica.



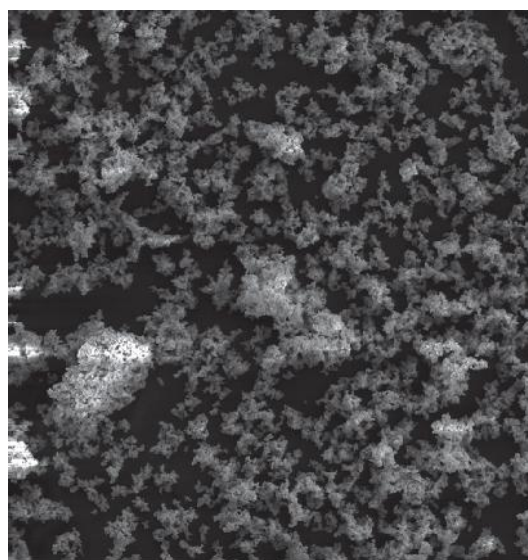
a)



b)



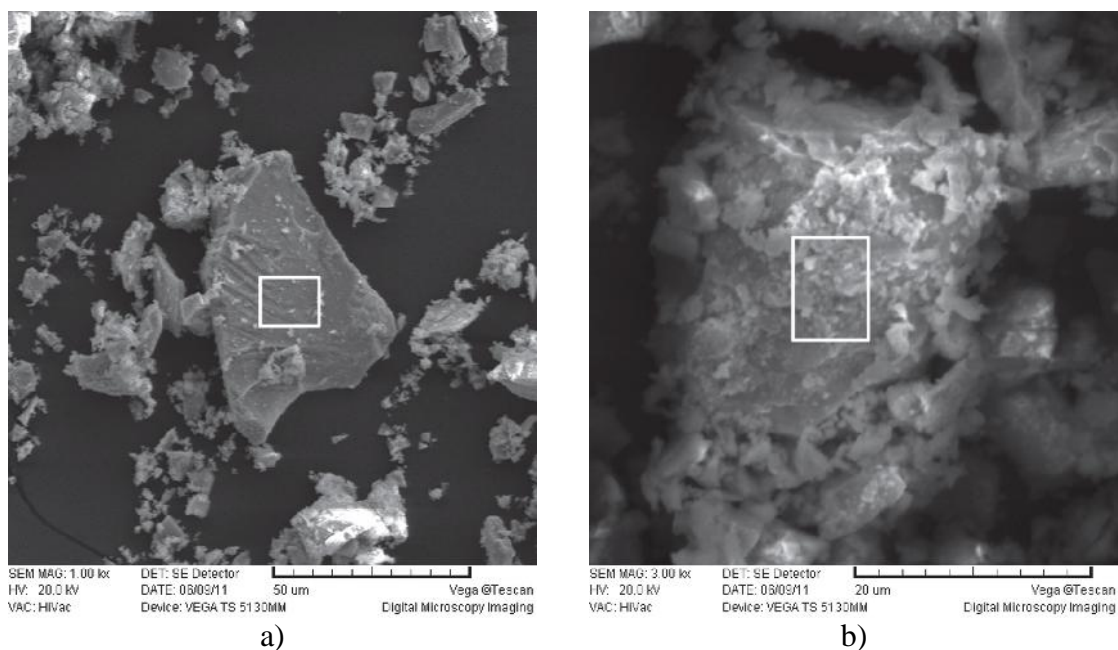
c)



d)

Slika 32. SEM mikrofotografije polaznog praha $ZrSiO_4$ i prahova dobijenih karbotermalnom redukcijom cirkona na 1873 K, a potom žarenih u vazduhu na 873 K 2^h, a) polazni prah $ZrSiO_4$, b) $C/ZrSiO_4 = 1$, c) $C/ZrSiO_4 = 4$, d) $C/ZrSiO_4 = 5$

Rezultati SEM / EDS analiza polaznog $ZrSiO_4$ praha su prikazani na slici. 33. EDS analiza dve velike estice ukazuje da osim ne isto a (Fe, Ti i Al), uzorak sadži i Hf, koji je uvek prisutan [183] u $ZrSiO_4$ rudi (obi no 0,5 do 3 mas.%).



Slika 33. SEM mikrofotografija polaznog $ZrSiO_4$ praha

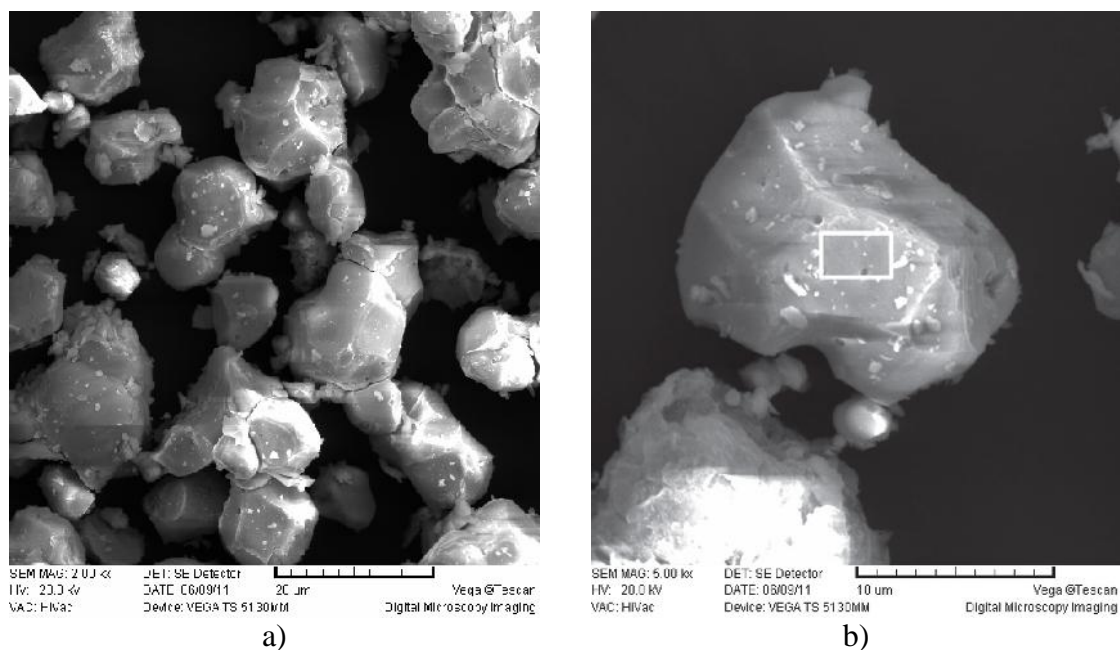
Tabela 11. EDS analiza estice obeležene na slici 33a

Element	Maseni %	Atomski %
O	39,21	70,73
Si	13,95	14,44
Zr	46,17	14,72
Hf	0,67	0,11

Tabela 12. EDS analiza estice obeležene na slici 33b

Element	Maseni %	Atomski %
O	39,91	71,29
Si	13,35	13,74
Zr	45,81	14,32
Al	0,38	0,40
Fe	0,15	0,08

SEM / EDS analiza uzorka molskog odnosa $C/ZrSiO_4 = 1$ je prikazana na slici 34. Uzorak se sastoji od velikih belih poliedarskih estica veli ina koje variraju od 5 μm do 20 μm . Glatka i neporozna površina jedne od estica prikazana je na slici. 34b zajedno sa rezultatima EDS analize.

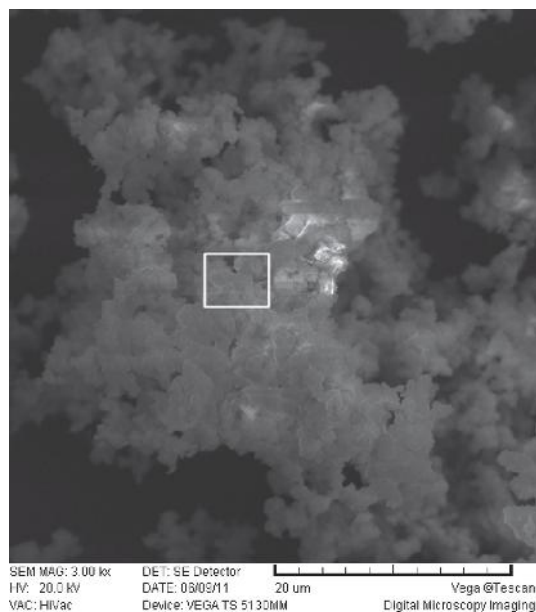


Slika 34. SEM/EDS analiza praha dobijenog karbotermalnom redukcijom cirkona na 1873 K, a potom žarenog u vazduhu, molski odnos $C/ZrSiO_4 = 1$

Tabela13. EDS analiza estice obeleženih na slici 34b

Element	Maseni %	Atomski %
O	28,67	69,61
Al	0,23	0,33
Zr	69,71	29,56
Hf	1,04	0,23
Ti	0,35	0,27

SEM / EDS analiza uzoraka moluskog odnosa $C/ZrSiO_4 = 4$ je data na slici 35. Velike bele poliedarske estice nisu prime ene, ve se uzorak sastoji od aglomerata malih estica. Njihova veli ina ne prelazi nekoliko mikrometara. Hemijski sastav jednog od aglomerata, u saglasnosti je sa rezultatima XRD analize na osnovu kojih je uo eno prisustvo ZrO_2 bez tragova Si-jedinjenja (Slika 29).

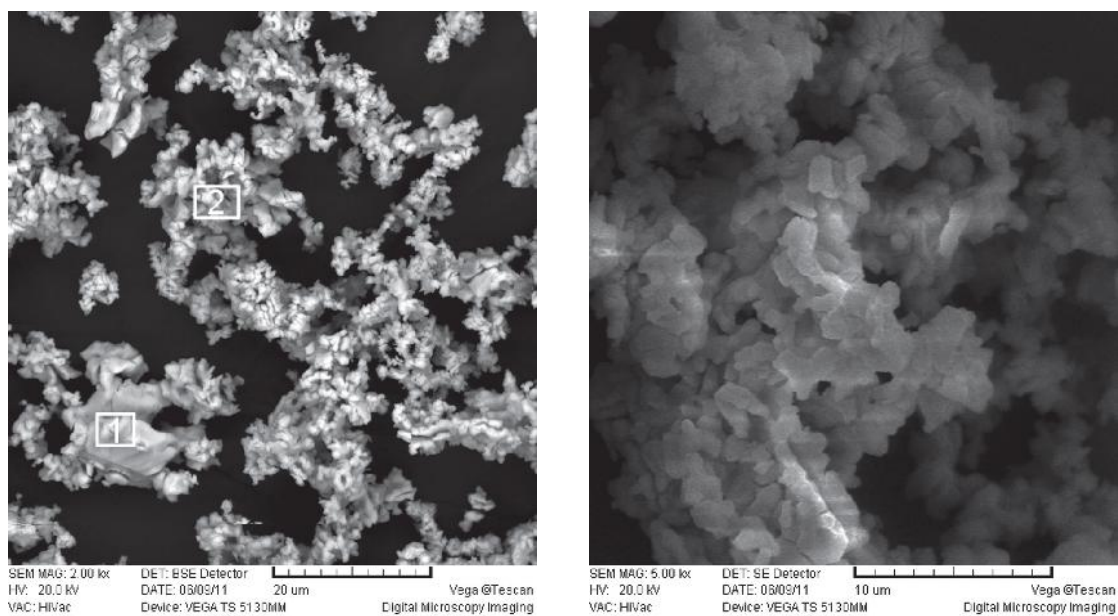


Slika 35. SEM mikrografija praha dobijenog karbotermalnom redukcijom $ZrSiO_4$ na 1873 K, a potom žarenog u vazduhu, molski odnos $C/ZrSiO_4 = 4$

Tabela 14. EDS analiza estice obeležene na slici 35

Element	Maseni %	Atomski %
O	29,29	69,16
Al	1,58	2,21
Zr	67,87	28,12
Hf	0,85	0,18
Ti	0,41	0,33

SEM / EDS analiza uzoraka moluskog odnosa $C/ZrSiO_4 = 5$ prikazana je na slici 36. Uzorak se sastoji od aglomerata sitnijih estica veli ina do nekoliko mikrometara (slika 36b). Hemijski sastav jednog aglomerata (slika 36a), odgovara rezultatima XRD analize koji su pokazali prisustvo ZrO_2 sa tragovima SiC (Slika 30).



a) b)
 Slika 36. SEM mikrofotografije praha dobijenog karbotermalnom redukcijom cirkona na 1873 K, a potom žarenog u vazduhu, molnski odnos $C/ZrSiO_4 = 5$

Tabela 15. EDS analiza estice obeležene brojem 1 na slici 36a

Element	Maseni %	Atomski %
O	32,43	72,97
Al	0,30	0,39
Zr	65,41	25,77
Hf	0,86	0,18
Ti	0,38	0,29
Fe	0,62	0,40

Tabela 16. EDS analiza estice obeležene brojem 2 na slici 36a

Element	Maseni %	Atomski %
O	33,56	72,66
Al	0,13	0,17
Si	2,15	2,66
Zr	63,60	24,13
Fe	0,26	0,17
Ti	0,30	0,21

3.2. UTICAJ MgO NA KARBOTERMALNU REDUKCIJU ZrSiO₄

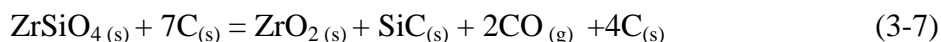
Uticaj MgO na karbotermalnu redukciju ZrSiO₄ je proučen na uzorcima koji su dobijeni mešanjem ZrSiO₄/MgO prahova sa odgovarajućom količinom ugljenika da bi se dobio uzorak molskog odnosa C/ZrSiO₄=7. Molski odnos C/ZrSiO₄ = 7 je izabran na osnovu rezultata rendgeno-strukturne analize, kao i rezultata prikazanih u Tabeli 10. s obzirom da je sadržaj SiC najviši u uzorcima sa pomenutim odnosom.

Karbotermalna redukcija uzoraka molskog odnosa C/ZrSiO₄=7 bez dodatka MgO u intervalu temperatura 1473-1873 K je najpre analizirana.

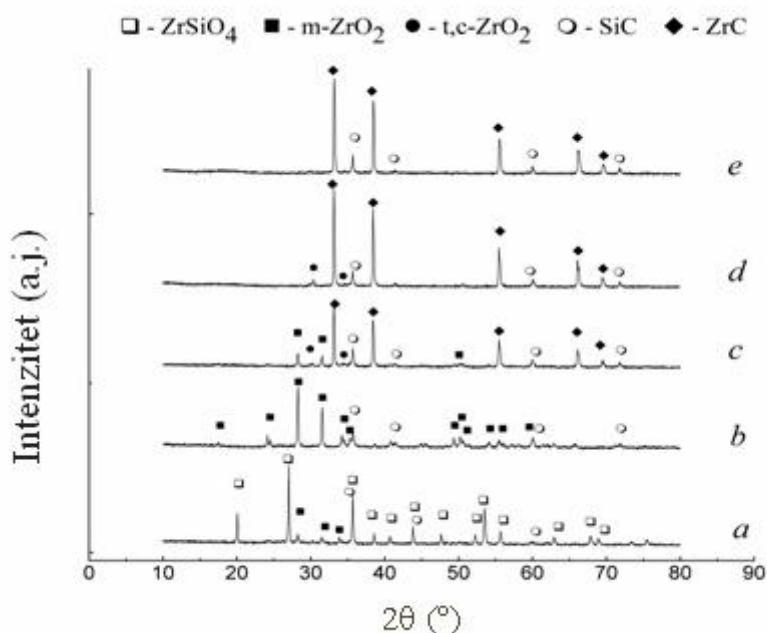
3.2.1. Karbotermalna redukcija ZrSiO₄ molskog odnosa C/ZrSiO₄=7

Na slici 37 su prikazani difraktogrami proizvoda karbotermalne redukcije ZrSiO₄ na različitim temperaturama. Difraktogrami uzoraka termički tretiranih na 1473 K (slika 37a) pokazuju prisustvo ZrSiO₄ i *m*-ZrO₂. Prisustvo SiC ne može da se utvrdi zato što se njegove refleksije preklapaju sa refleksijama dominantne kristalne ZrSiO₄ faze. Intenzitet *m*-ZrO₂ se povećava sa povećanjem temperature na 1573 K (slika 37b). ZrSiO₄ refleksija nestaje, a refleksija β -SiC (JCPDS No. 29-1129) postaje jasno vidljiva. Porede i rezultate XRD analize koji se dobijaju za primenjeni molski odnos sa rezultatima prikazanim na slici 22 b-f., o čemu je da veliki sadržaj ugljenika dovodi do daljeg smanjenja temperature dekompozicije ZrSiO₄ (slika 22b) potpuna razgradnja se postiže na 1573 K; slika 22f – nepotpuna razgradnja na 1773 K). Pošto su na 1573 K detektovane samo SiC i *m*-ZrO₂ faze, o čemu je da na razgradnju ZrSiO₄ utiče količina ugljenika (jedninae (1-1) do (1-3) poglavlje 1.

Uzimajući u obzir molski odnos C/ZrSiO₄ = 7, reakcija razgradnje ZrSiO₄ na 1573 K u prisustvu ugljenika, aproksimativno se može prikazati kao:



Teorijski gubitak mase, prema jednačini 3-7, iznosi 21%. Eksperimentalno dobijena vrednost gubitka mase iznosi 27,3% na 1573 K.



Slika 37. Difraktogrami uzoraka molskog odnosa C/ZrSiO₄ 7 posle karbotermalne redukcije na: a) – 1473 K, b) – 1573 K, c) -1673 K, d) -1773 K, e) – 1873 K.

Da bi se ove vrednosti uporedile, mora se uzeti u obzir: a) da je proces karbotermalne redukcije složen (jedna i ne 1-6 do 1-12, poglavlje 1-teorijski deo), b) da može do i do gubitka male količina SiO (g) iz sistema usled radnih uslova (Ar proto na atmosfera), kao i c) da aktivni ugljenik može da pretrpi gubitak mase u toku termičkog tretmana pošto razgradnjom aktivnih površinskih grupa dolazi do stvaranja gasovitih produkata (CO, CO₂, OH). Gubitak mase osušenog aktivnog ugljenika posle termičkog tretmana na 1473 K (Ar, 1h) je 16 %. Dalje povećanje temperature nema značajan efekat na gubitak mase.

Posle uključivanja gubitka mase aktivnog ugljenika u proračun, vrednost koja se dobija je otkrivajući gubitak mase od 26 %, što je u dobroj saglasnosti sa proračunom i eksperimentalnim gubitkom od 27,3 %.

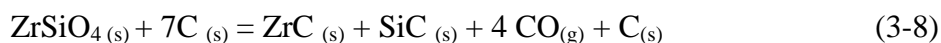
Neophodno je naglasiti da se u literaturi zanemaruje činjenica da ugljeni materijali sadrže C atome povezane nezasićenim vezama, koji reaguju sa kiseonikom iz vazduha pri čemu nastaju površinske grupe [188]. Ako ugljeni materijal ima veliki broj površinskih grupa (kao aktivni ugljenik i slični materijali velike specifične površine ili hemijski aktivne površine), gubitak mase usled termičke razgradnje površinskih

grupa mora da se uzme u obzir (194). Jedini izuzeci, kada je u pitanju gubitak mase su fulereni i nano cevi, zatvorene-kavez strukture bez nezasi enih veza [189].

Na 1673 K (slika 37c.), dominantna faza je ZrC (JCPDS No. 35-0784). Slabe refleksije SiC i *m*-ZrO₂ su tako e prisutne zajedno sa malom koli inom *t,c*-ZrO₂.

Dalje obrazovanje ZrC faze na 1673 K u odnosu na obrazovanje SiC faze na 1573 K je u saglasnosti sa termodinami kim predvi anjima koji se baziraju na prora unima slobodne energije [2, 48, 179, 190], odnosno obrazovanje SiC faze je favorizovanije na nižim temperaturama nego obrazovanje ZrC faze.

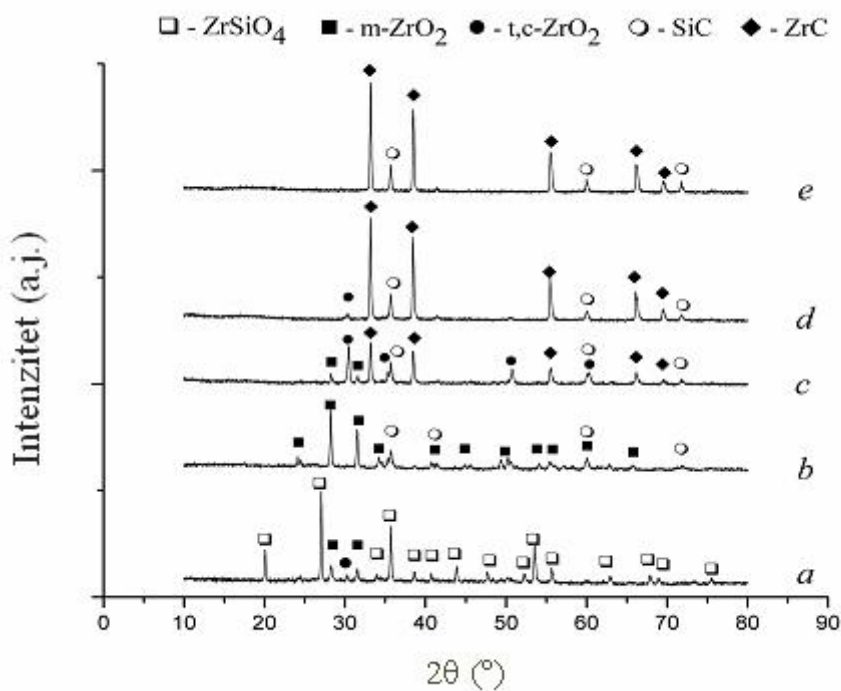
Na 1773 K (slika 37d.), *m*-ZrO₂ faza je potpuno transformisana u ZrC fazu. Me utim tragovi *t,c*-ZrO₂ faze su još uvek prisutni. Na 1873 K (slika 37e), prisutne su samo ZrC i SiC faze. Refleksije *t,c*-ZrO₂ faze nisu registrovane. Ukupna reakcija karbotermalne redukcije ZrSiO₄ u ZrC i SiC, kao što je pokazano na slici 37 d-e može da se prikaže slede om reakcijom:



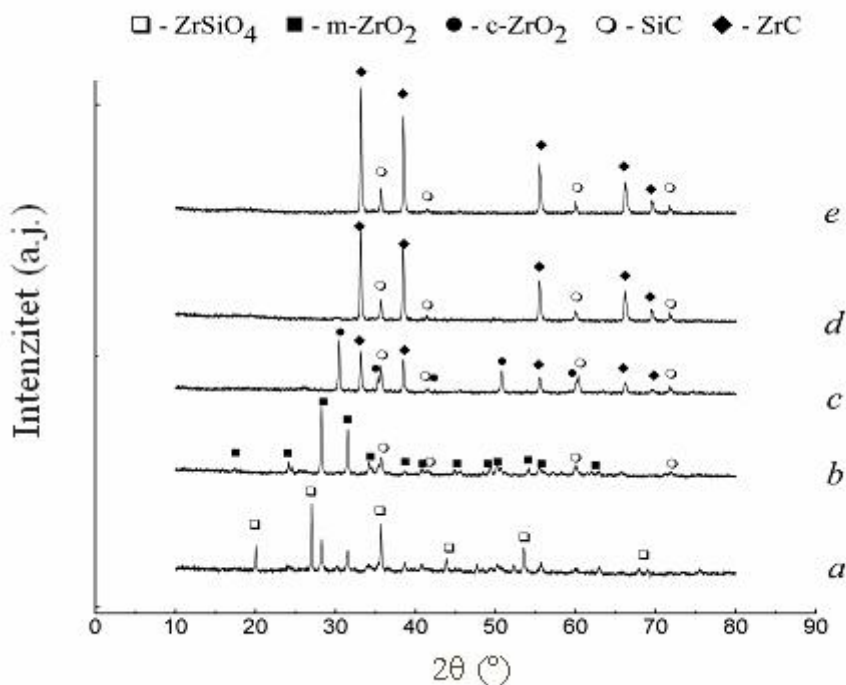
Gubitak mase na osnovu reakcije (3-8) je 41,9 %, dok se eksperimentalno dobija 43,2 % (1773K) i 46,7 % (1873K). Posle uvo enja korekcije za gubitak mase aktivnog ugljenika, o ekivani gubitak mase je 46,9 % koji se odli no slaže sa gubitkom mase na 1873 K, što ukazuje da reakcija na 1573 K nije završena.

3.2.2. Karbotermalna redukcija cirkona pomo u MgO (C/ZrSiO₄=7)

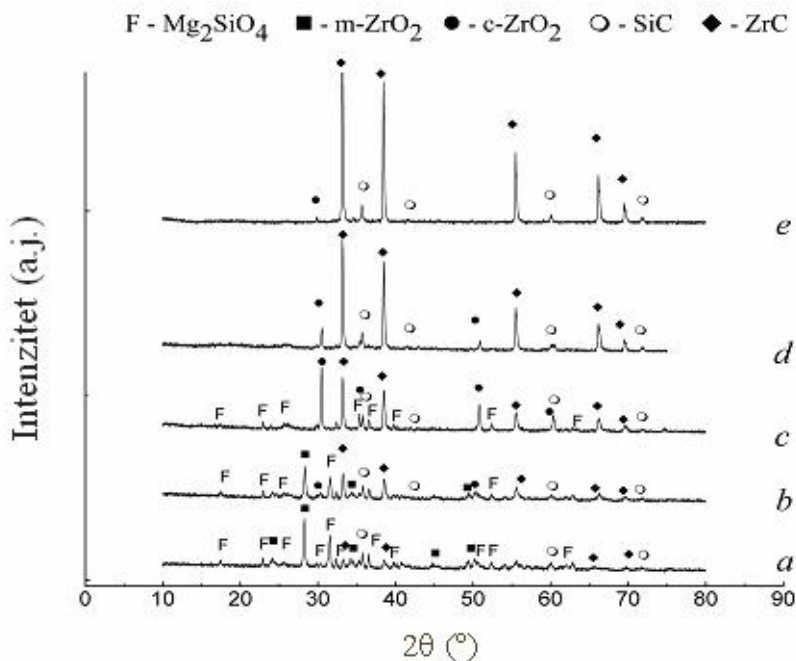
Difraktogrami proizvoda karbotermalne redukcije ZrSiO₄ sa razli itim sadržajem MgO su prikazani na slikama 38-40.



Slika 38. Difraktogrami proizvoda karbotermalne redukcije sa 5 % MgO na : a) – 1473 K, b) – 1573 K, c) -1673 K, d) -1773 K, e) – 1873 K



Slika 39. Difraktogrami proizvoda karbotermalne redukcije sa 10 % MgO na: a) – 1473 K, b) – 1573 K, c) -1673 K, d) -1773 K, e) – 1873 K



Slika 40. Difraktogrami proizvoda karbotermalne redukcije sa 30 % MgO na: a) – 1473 K, b) – 1573 K, c) -1673 K, d) -1773 K, e) – 1873 K

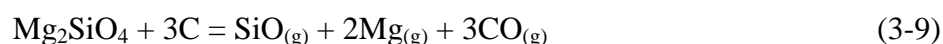
Difraktogrami proizvoda karbotermalne redukcije $ZrSiO_4$ sa 5 % i 10% MgO slični su onima koji se dobijaju za uzorke bez MgO. Međutim postoji razlika za proizvode koji su dobijeni karbotermalnom redukcijom $ZrSiO_4$ na 1673 K. U uzorcima sa 10 % MgO, $m-ZrO_2$ faza je nestala, dok je $t,c-ZrO_2$ faza jače intenziteta nego ZrC i SiC faze. Odsustvo refleksije forsterita i prisustvo jake i oštre refleksije $t,c-ZrO_2$ pokazuje da je veći deo MgO utrošen na stabilizaciju ZrO_2 . Refleksije koje se nalaze na $2\theta = 30,46^\circ$, $35,32^\circ$, $50,74^\circ$ i $60,32^\circ$ odgovaraju (111), (200), (220) i (311) refleksijama $c-ZrO_2$ (JCPDS No. 27-0997). Odsustvo $t-ZrO_2$ refleksija (kao što je jaka (202) refleksija koja bi trebalo da se pojavi na $49,78^\circ$), potvrđuje da je ZrO_2 faza zaista $c-ZrO_2$.

Difraktogrami proizvoda karbotermalne redukcije $ZrSiO_4$ sa 30 % MgO se razlikuju od prethodnih (slika 40). Refleksije ZrC i SiC se već pojavljuju na 1473 K, zajedno sa jakim Mg_2SiO_4 i $m-ZrO_2$ refleksijama. Sličan sastav faza je primećen na 1573 K sa pojavom tragova $c-ZrO_2$ faze. Na 1673 K $c-ZrO_2$ i ZrC su dominantne, SiC je prisutan, dok je faza forsterita slabijeg intenziteta. Vrednosti 2θ za $c-ZrO_2$ refleksiju su identične sa onim za $c-ZrO_2$ fazu u uzorcima sa 10 % MgO. Sa povećanjem temperature na 1773 K, ZrC faza postaje dominantna, dok faza forsterita nestaje. Refleksija $c-ZrO_2$

je još uvek vidljiva, ali je njen intenzitet smanjen. Na 1873 K, ZrC i SiC faze su prisutne, dok se *c*-ZrO₂ faza nalazi samo u tragovima. Injenica da se ZrC i SiC stvaraju u ovim uzorcima već na 1473 K može da se poveže sa katalitičkim uticajem MgO i ugljenika na razgradnju ZrSiO₄. Kod ovih uzoraka ZrO₂ se obrazuje na nižim temperaturama nego u uzorcima bez dodatka MgO i ugljenika (slika 22 b, e, f) usled reakcije (3-2). To je posledica karbotermalne redukcije ZrO₂ na nižoj temperaturi.

Katalitički efekat velikog sadržaja ugljenika je već spomenut u prethodnim poglavljima (slika 22f i slika 37b). Takođe, izgleda da je lakše dobiti SiC iz Mg₂SiO₄ nego iz ZrSiO₄ (slika 37 a-b i slika 40a). To je najverovatnije posledica prisutnih neistotopivih oksida (Al₂O₃, TiO₂, Fe₂O₃) koje mogu da obrazuju nisko temperaturni eutektikum [185] sa Mg₂SiO₄.

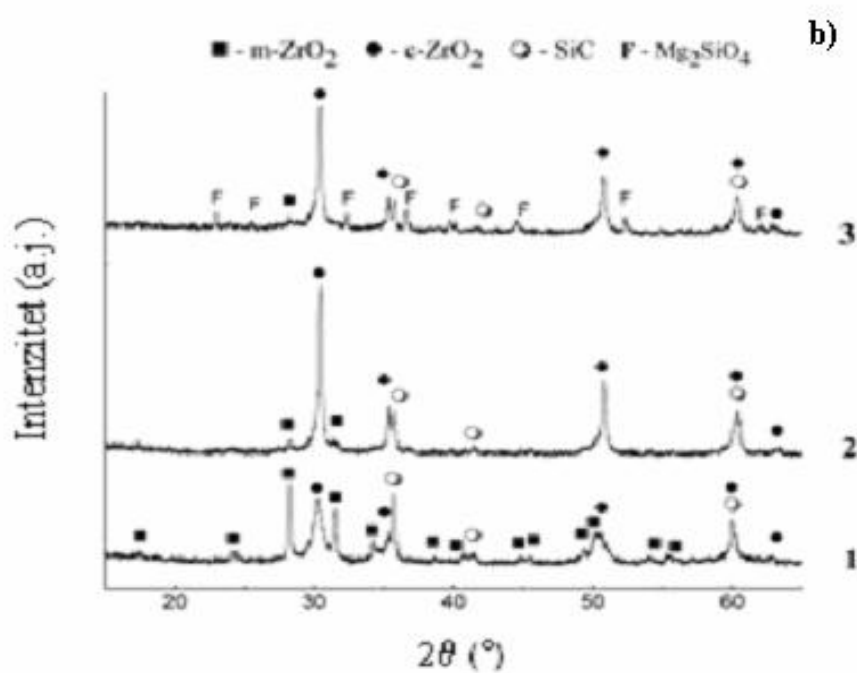
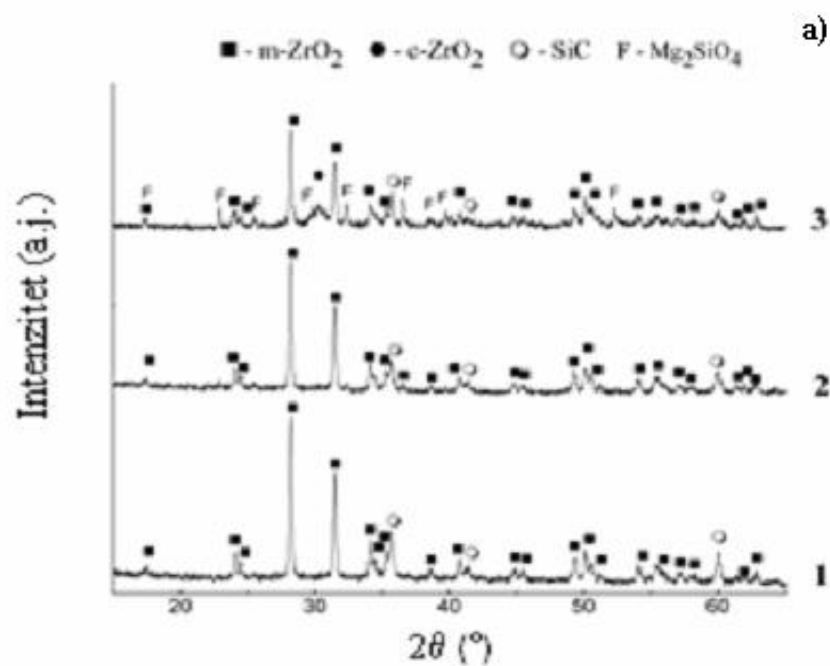
Nestajanje Mg₂SiO₄ na 1773 K može da se objasni, kao što su predložili Sugahara *et al.* [186], redukcijom forsterita u prisustvu viška ugljenika direktno u SiO(g) i Mg(g) koji odlazi zajedno sa argonom:

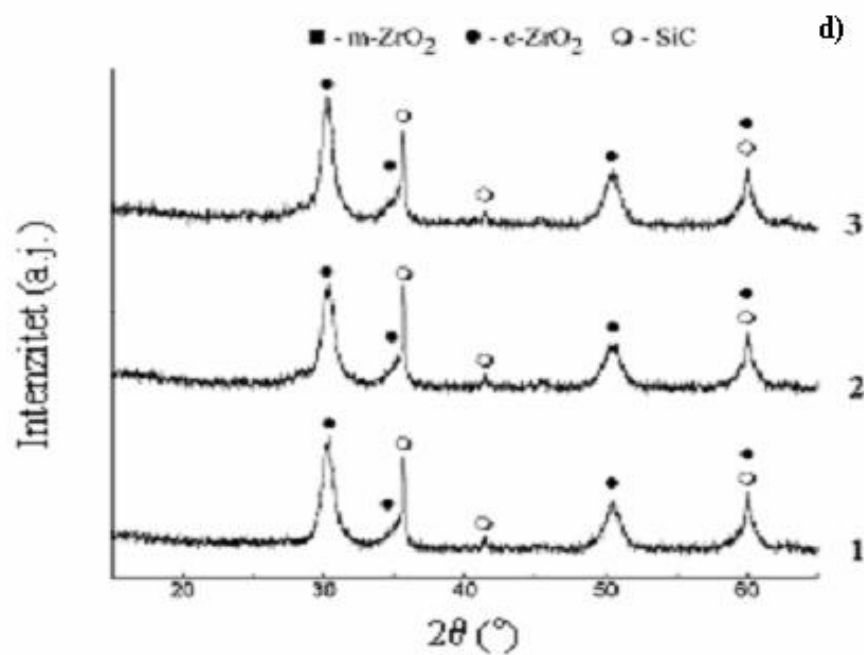
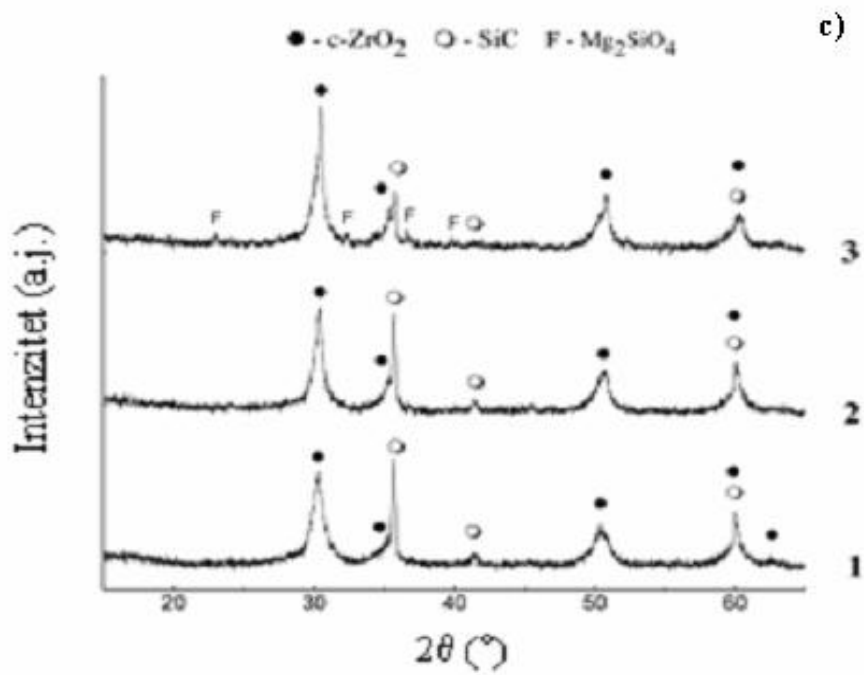


Međutim, ova reakcija je samo pretpostavka, koja se zasniva na injenici da nema drugih faza koje sadrže Mg posle nestajanja forsterita. Slična pojava je primećena za karbotermalnu redukciju minerala sepiolita (Mg₄Si₆O₁₅(OH)₂6H₂O) i azbesta (beli azbest-Mg₃Si₂O₅(OH)₄) [180, 181, 187].

Na osnovu difraktograma uzoraka prikazanih na slikama 38-40, takođe se zapaža da se sadržaj *c*-ZrO₂ povećava sa povećanjem sadržaja MgO. Moguće je da se veći deo MgO ugrađuje u ZrO₂ proizvode i stabilisani *c*-ZrO₂ koji je dominantna faza na 1673 K u uzorcima sa 10 % i 30 % MgO, suprotno od uzoraka bez dodatka MgO.

Difraktogrami uzoraka sa i bez dodatka MgO posle žarenja u vazduhu, su prikazani na slici 41. Kao što je već napomenuto, oksidacijom na 873 K ZrC se transformiše u *c*-ZrO₂ u svim uzorcima. Monoklinička *m*-ZrO₂ faza je prisutna samo u onim uzorcima u kojim je *m*-ZrO₂ faza bila prisutna pre procesa žarenja u vazduhu. Svi uzorci na 1873 K (slika 41d) i uzorci bez dodatog MgO i 10 % MgO na 1773 K (slika 41c) sadrže samo *c*-ZrO₂ i SiC faze.





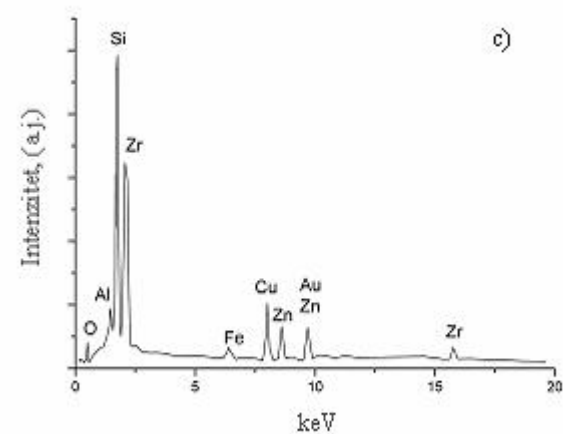
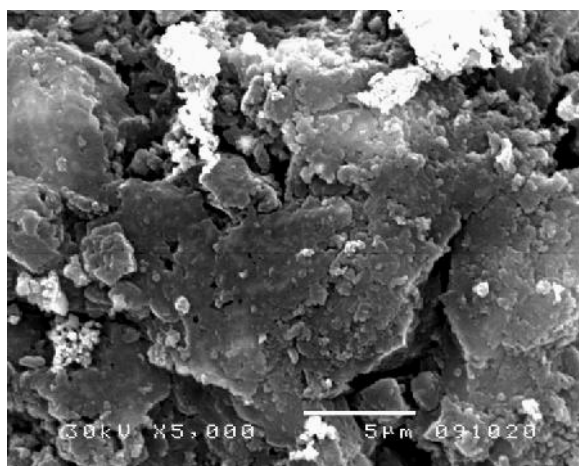
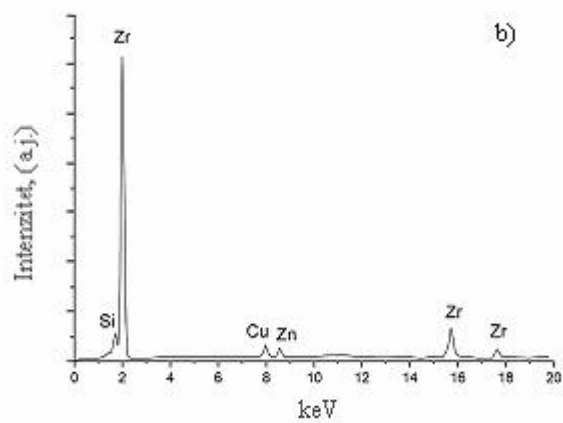
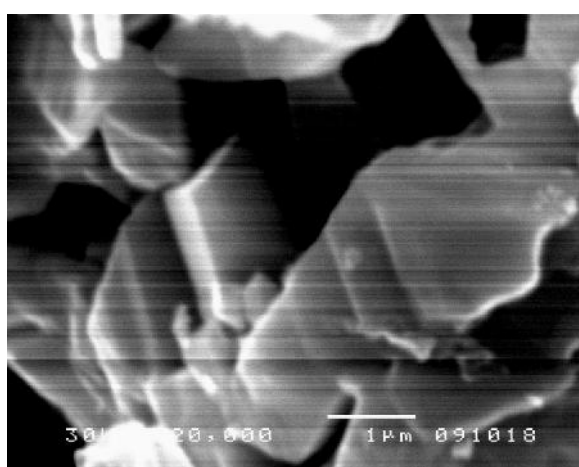
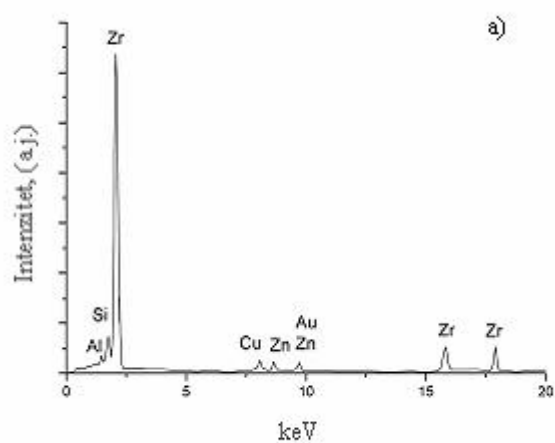
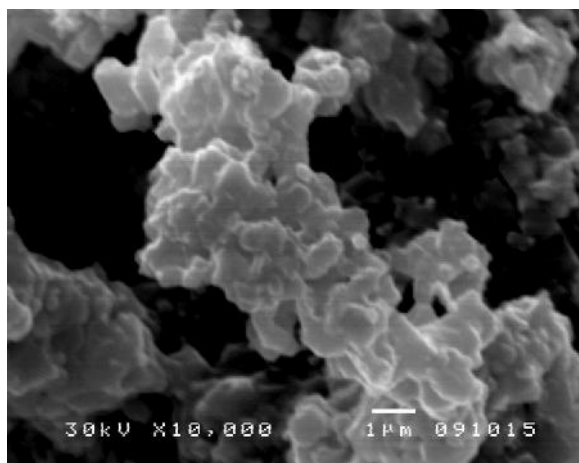
Slika 41. Difraktogrami uzoraka posle žarenja u vazduhu na 873 K:
 a) – 1573 K, b) – 1673 K, c) – 1773 K, d) – 1873 K.
 (1 – 0 % MgO; 2 – 10 % MgO; 3 – 30 % MgO)

Značajno je da su refleksije $c\text{-ZrO}_2$ u uzorcima u koje je dodat MgO pre žarenja u vazduhu veoma oštre ($\approx 0.2^\circ$), nasuprot refleksijama $c\text{-ZrO}_2$ dobijenog oksidacijom ZrC u uzorcima žarenim u vazduhu (npr. $\approx 0.9^\circ$ za uzorke termički tretirane na 1873 K, (slika 41d). Oštre refleksije koje su zapažene u uzorcima sa 10 % i 30 % MgO na 1673 K posle žarenja u vazduhu (slika 41b) ukazuje da je ova faza $c\text{-ZrO}_2$ stabilisana magnezijum oksidom sa malim prinosom $c\text{-ZrO}_2$ faze dobijene oksidacijom ZrC. Ovo je u skladu sa sastavom faza ovih uzoraka pre žarenja (slika 39c i 40c) gde je $c\text{-ZrO}_2$ stabilisana MgO-om, tako je dominantnija od ZrC faze. Na 1773 K (slika 39d i 40d) ZrC faza je dominantna i $c\text{-ZrO}_2$ refleksija u uzorcima koji su žareni u vazduhu postaje šira ($\approx 0.5\text{-}0.6^\circ$, slika 41c) ukazuju i da se ta faza sastoji od $c\text{-ZrO}_2$ dobijenog oksidacijom ZrC. U uzorcima gde je $c\text{-ZrO}_2$ odsutna pre procesa žarenja u vazduhu (1873 K, slike 39e i 40e) prisutna je $c\text{-ZrO}_2$ faza koja je dobijena oksidacijom ZrC (slika 41d) i difraktogrami ovih uzoraka su identični difraktogramima uzoraka bez dodatka MgO.

Uzorci sa dodatkom MgO pokazuju neku vrstu katalitičkog efekta, ali bez uticaja na vrednost finalne temperature neophodne da bi se dobio određeni proizvod karbotermalne redukcije ZrSiO_4 . MgO stabilizuje $c\text{-ZrO}_2$ fazu u toku karbotermalne redukcije. Međutim, da bi se dobio $c\text{-ZrO}_2/\text{SiC}$ prah, potrebna je ista temperatura kao i u uzorku bez dodatka MgO. Na osnovu ovoga možemo zaključiti da je jednostavnije izvesti karbotermalnu redukciju ZrSiO_4 sa ugljenikom u višku i potpuno transformisati ZrSiO_4 u ZrC/SiC, a zatim, oksidacijom, transformisati ZrC u $c\text{-ZrO}_2$, nego dodavati MgO u polaznu smešu C/ ZrSiO_4 .

3.2.3. SEM i EDX analiza proizvoda karbotermalne redukcije sa i bez dodatka MgO (C/ ZrSiO_4 =7)

SEM mikrofotografije i EDX spektri uzoraka bez dodatka MgO (0 % MgO) i sa dodatkom 30 % MgO koji su podvrgnuti karbotermalnoj redukciji na 1873 K su prikazani na slici 42.



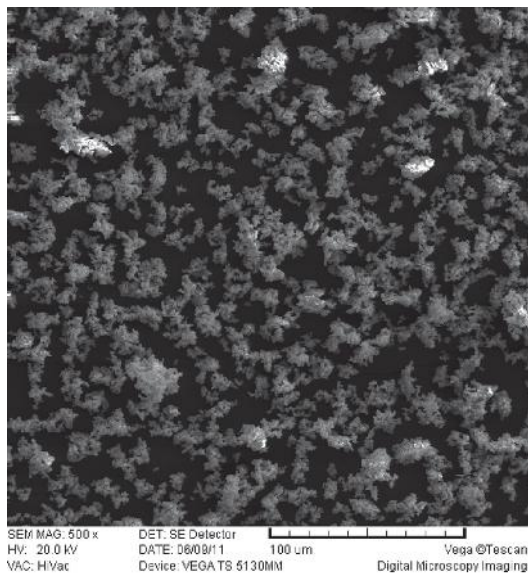
Slika 42. SEM mikrofotografije uzoraka $C/ZrSiO_4 = 7$ termi ki tretiranih na 1873 K pre žarenja u vazdu i odgovaraju i EDX spektri: (a) – 0 % MgO; (b)-(c) – 30 % MgO

Pre žarenja u vazduhu višak ugljenika otežava procenu sastava faza, tako da su karakteristične faze prikazane na nekoliko reprezentativnih slika (slika 42 a-c).

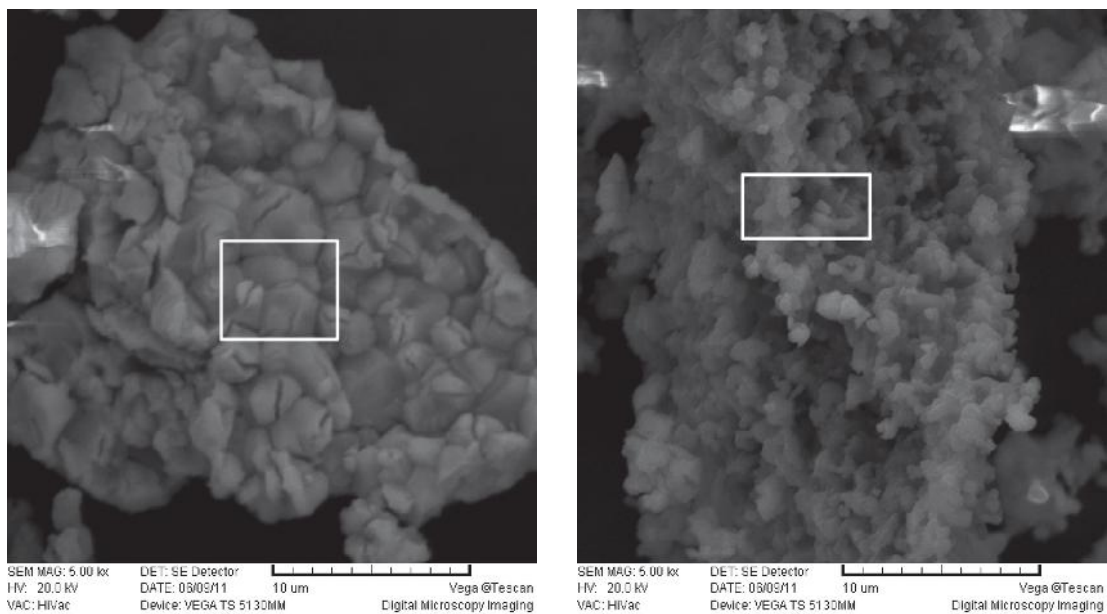
Slika 42 a-b prikazuje oblast bogatu ZrC koji sadrži malu količinu SiC u uzorcima koji su dobijeni bez dodatka MgO i sa 30 % MgO. Izražene refleksije Zr i Si, kao i odsustvo kiseonika potvrđuju da je sintetisana smeša karbidnih faza. Druga smeša karbidnih faza bogata silicijum karbidom je prikazana na slici 42c: EDX spektri ukazuju na prisustvo ZrC i SiC i ne isto a(Al, Fe) koje potiču od polaznog ZrSiO₄. Odsustvo refleksija Mg u EDX spektru uzoraka sa 30 % MgO, potvrđuje potpuno redukciju forsterita u Mg_(g) što je u saglasnosti sa rendgeno-strukturnom analizom. Cu i Zn refleksije potiču od nosa uzorka, dok Au refleksije potiču od Au prevlake.

SEM mikrofotografije i EDX spektri uzoraka bez dodatka MgO i sa 30% MgO, koji su podvrgnuti karbotermalnoj redukciji na 1873 K, a nakon toga žareni u vazduhu su prikazane na slikama 43-46.

SEM mikrofotografija uzorka bez dodatka MgO termički tretiranog na 1873 K, a zatim žarenog u vazduhu (873 K, 2^h) je prikazana na slici 43.



Slika 43. SEM mikrofotografija uzorka molskog odnosa $C/ZrSiO_4 = 7$ bez dodatka MgO, termički tretiranog na 1873 K, a zatim žarenog u vazduhu na 873 K



a) b)
 Slika 44. SEM/EDX analiza proizvoda karbotermalne redukcije $ZrSiO_4$ molskog odnosa $C/ZrSiO_4 = 7$

Tabela 17. EDS analiza površine obeležene na slici 44a

Element	Maseni %	Atomski %
O	27,69	68,11
Al	0,31	0,43
Si	0,39	0,55
Zr	69,70	30,08
Hf	1,14	0,24
Ti	0,42	0,35
Fe	0,35	0,24

Tabela 18. EDS analiza površine obeležene na slici 44b

Element	Maseni %	Atomski %
O	3,07	5,63
Al	1,97	2,14
Si	84,35	87,90
Zr	6,36	2,05
Ti	0,38	0,23
Fe	3,87	2,05

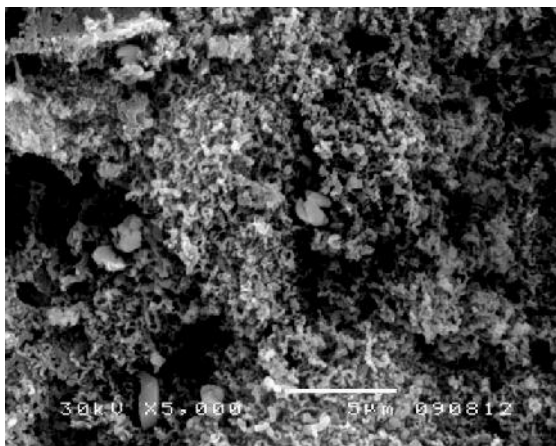
SEM / EDX analiza proizvoda karbotermalne redukcije molskog odnosa $C/ZrSiO_4 = 7$ je data na slici 44. Uzorak se sastoji od aglomerata malih estica, ija veli ina ne prelazi nekoliko mikrometara. Me utim, dve razli ite faze mogu se jasno razlikovati, porozna, koja se sastoji od manjih rastresitih estica (slika 44b), i faza koja se sastoji od ve ih sinterovanih estica (Slika 44a). Hemijski sastav aglomerata (sl. 44a, b) odgovara rendgenskoj analizi (slika 41 d-1) na osnovu koje je ustanovljeno prisustvo ZrO_2 (sl. 44a) i SiC (sl. 44b).

Na slici 44a su prepoznatljivi poliedarski oblici ZrO_2 . Kristali ZrO_2 imaju tendenciju formiranja klastera. Iako se $c-ZrO_2$ faza sastoji od vrlo malih kristalita ($\langle D \rangle < 10$ nm), $c-ZrO_2$ estice su mnogo ve e (≈ 1 μ m), nego što bi se o ekivalo na osnovu veli ine kristalita odre ene rendgenskom analizom. Tako e, vrlo nizak Si-sadržaj u fazi prikazanoj na slici 44a, potvrdio je da ova $c-ZrO_2$ faza sadrži samo malu koli inu SiC.

Na slici 44b se uo ava blago porozna SiC faza, koja se sastoji od manjih estica nepravilnog oblika i razli itih veli ina što je vrlo sli no SiC fazi uo enoj u uzorcima dobijenim karbotermalnom redukcijom prirodnih Mg-silikata (sepiolit, azbest) [180, 181, 187]. Vrlo nizak sadržaj kiseonika u ovoj fazi, tako e je potvrda da je to SiC faza sa malom koli inom $c-ZrO_2$.

Tako e, u skladu sa EDX spektrima, može se zaklju iti da su $c-ZrO_2$ i SiC faze u proizvodima karbotermalne redukcije $ZrSiO_4$ molskog odnosa 7, odvojene i da se prah sastoji od velikih agregata. Tako e, budu i da se aglomerati sastoje od sinterovanih estica, te da EDS analiza potvr uje prisutnost ne isto a (Fe, Al, Ti, Hf), sasvim je mogu e da se te ne faze formiraju na granicama zrna. Jedna od ovih faza, kao što je saopšteno u literaturi [181] i u našim ranijim istraživanjima, je gvož e-silicid. Gvož e-silicidi imaju vrlo nisku ta ku topljenja, što olakšava transport materijala, a pri tom se i sami ponašaju kao katalizatori u reakcijama karbotermalne redukcije [180, 181, 191]. Obrazovanje višefaznih eutektikuma je tako e mogu e s obzirom na prisutne ne isto e u polaznom $ZrSiO_4$ prahu (Fe, Al, Ti, HF). Ove te ne faze je teško dokazati rendgenskom i SEM/EDX analizom zbog instrumentalnih ograni enja ovih metoda. TEM/EDS analiza bi mogla da potvrdi njihovo prisutvo.

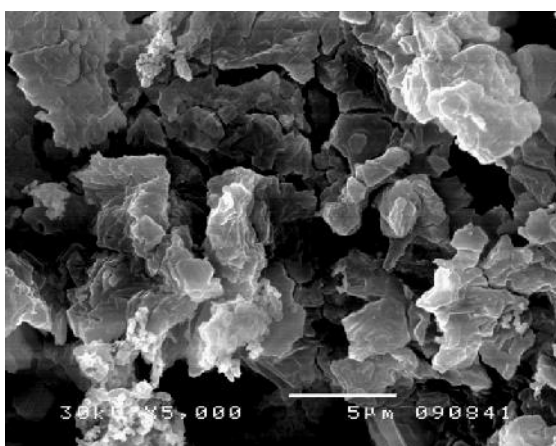
SEM mikrofotografije uzoraka sa 30 % MgO, termi ki tretiranih na 1873 K, a zatim žarenih u vazduhu (873 K, 2^h) su prikazane na slici 45.



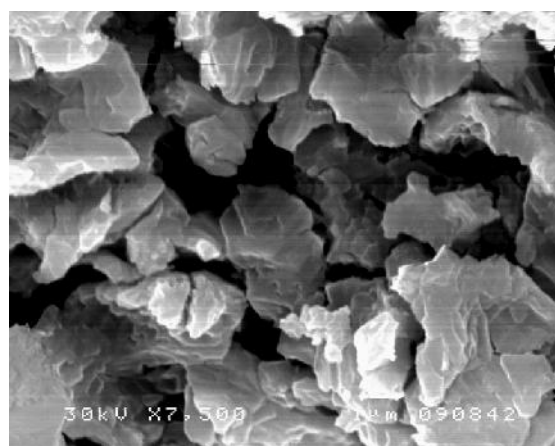
a)



b)



c)

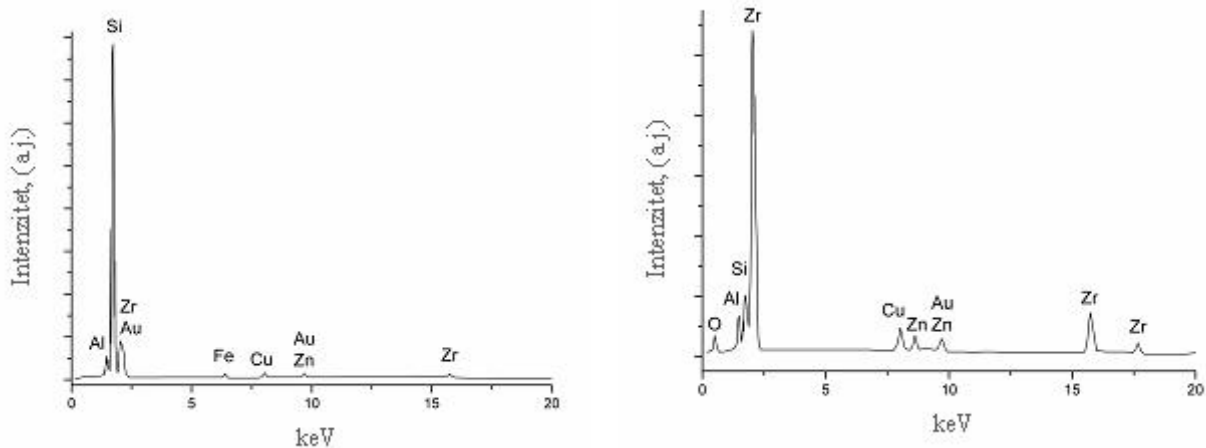


d)

Slika 45. SEM mikrofotografija uzoraka sa 30 % MgO termi ki tretiranih na 1873 K, posle žarenja u vazduhu

Zapaža se prisustvo dve različite faze, slično kao kod uzoraka bez dodatka MgO, faza koja sadrži odvojene manje čestice (slika 45a i 45b, oblast obeležena sa »1«) i faza koja sadrži sinterovane velike čestice (slika 45 c-d i slika 45b, oblast obeležena kao »2«).

EDX spektri (slike 45 a i b) prikazuju prisutne faze, oblast obeležena kao »1«, (slika 46a) potvrđuje prisustvo SiC faze sa malom količinom ZrO_2 i tragovima Al_2O_3 . EDX spektri faza prisutnih na slikama 45 c-d i slici 45b, oblast obeležena kao »2«, su dati na slici 46b i prikazuju ZrO_2 fazu sa malom količinom SiC i tragovima Al_2O_3 .



a)

b)

Slika 46. EDX spektri oblasti prikazanih na :

a) – slici 45 a-b (obast »1«); b) – slika 45 c-d oblast »2«

Na osnovu predstavljenih EDS spektara, može se zaključiti da su faze registrovane u uzorcima bez dodatka i sa dodatkom 30% MgO slične po grafi i kao i po sastavu. Rezultat je u saglasnosti sa rezultatima rendgeno-strukturne analize koji su pokazali da nema razlike između ova dva uzorka (Slika 41d).

3.3. DOBIJANJE POLIKRISTALNE KERAMIKE

Jedan od zadataka istraživanja koja su opisana u prethodnim poglavljima je bio i da se od kompozitnih prahova daljim procesiranjem dobije keramički materijal određene karakteristika i namene.

Nova polikristalna keramika se dobija uglavnom polazeći od veoma čistih sintetisanih prahova čijim se konsolidovanjem tokom visoko-temperaturne obrade individualne estice polaznog praha uređuju termodinamički (ili mehanički u slučaju sinterovanja pod dejstvom pritiska), preuređuju i sjedinjuju usled procesa difuzije, dajući finalan proizvod, vrstu keramičkog tela određene strukture. Na celokupan proces utiču mnogi faktori, kao što su karakteristike površine i morfologija estica praha, (specifična površina, veličina i oblik estica) i na kraju u terminu konsolidacije keramičkog tela. U poglavlju 1.5 su navedene prednosti sinterovanja praha u odnosu na procese topljenja/ovršavanje. Navedeni su takođe različitosti u sinterovanju, od kojih je u

ovom istraživanju korišten relativno nov postupak sinterovanja, takozvano spark plazma sinterovanje (SPS).

3.3.1. Izbor kompozitnog praha za proces spark plazma sinterovanja

Značajno je naglasiti da se u uzorcima dobijenim karbotermalnom redukcijom $ZrSiO_4$ na temperaturi 1873 K i molskog odnosa $C/ZrSiO_4 = 5$, SiC pojavljuje prvi put. Sadržaj SiC je najveći za molski odnos $C/ZrSiO_4 = 7$. Iz tog razloga, za SPS proces izabran je kompozitni prah dobijen karbotermalnom redukcijom $ZrSiO_4$ za molski odnos $C/ZrSiO_4 = 7$ na temperaturi od 1873 K.

3.3.2. Karakterizacija materijala dobijenog spark plazma sinterovanjem kompozitnog praha ZrC-SiC sa $LiYO_2$ kao aditivom

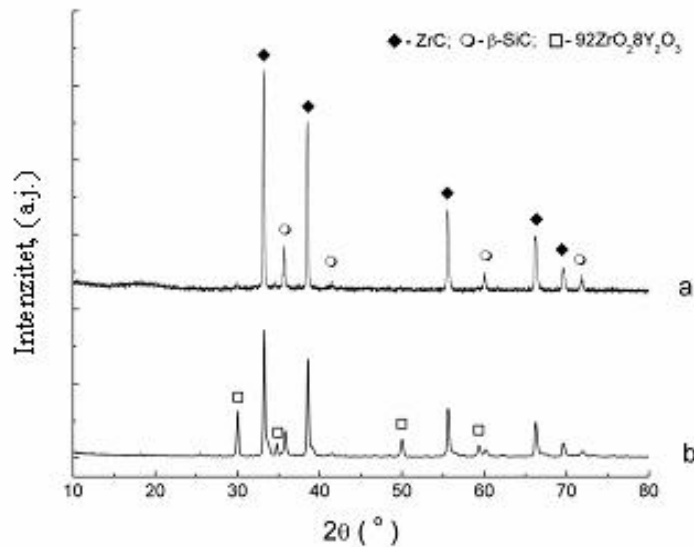
Transport materije tokom procesa densifikacije koji se odvija u toku spark plazma sinterovanja pretpostavlja se da je poboljšán ili olakšán s obzirom na uslove pomenutog na ina sinterovanja, odnosno na primenu jednosmerne struje u procesu. Usled toga topljenje i isparavanje, hemijske reakcije i difuzioni procesi se dešavaju veoma brzo. Električni impulsi visoke energije generišu toplotu rasutu na granicama estica praha, i utiču na lokalni rast zrna.

Kontakt između estica cirkonijum- i silicijum-karbida kao i $LiYO_2$ kao aditiva u prisustvu visokih energetske električnih impulsa može da dovede do obrazovanja eutektičke faze pri čemu u toku hlađenja nastaje vrsta faza nanostrukture ZrC + SiC i itrijum (cirkonijum) oksida.

3.3.2.1. Strukturna analiza kompozitnog materijala

Na slici 47 su prikazani difraktogrami uzoraka praha dobijenog karbotermalnom redukcijom $ZrSiO_4$ (molski odnos $C/ZrSiO_4 = 7$) i kompozitnog materijala dobijenog spark plazma sinterovanjem kompozitnog praha i $LiYO_2$ kao aditiva (7,5 %). Položajivne refleksije kompozitnog praha i kompozitnog materijala su identične i oni pripadaju ZrC i SiC refleksijama. Difraktogram kompozitnog materijala se razlikuje za

refleksije koje se javljaju na 2θ 29,99°, 34,79, 50,03°, 60,10°. Pošto je LiYO_2 korišćen kao aditiv, zaključeno je da ove refleksije potiču od itrijum cirkonijum oksida, $92\text{ZrO}_2 \cdot 8\text{Y}_2\text{O}_3$ (JCPDS No. 30-1468), koji nastaje kao rezultat reakcije ZrC i produkata razlaganja LiYO_2 na temperaturi višoj od 1173 K.



Slika 47. Difraktogrami a) kompozitnog praha; b) kompozitnog materijala

Usled velike vrednosti zasićenog napona pare, Li isparava na visokim temperaturama 1173 K [192] kao što je prikazano reakcijom:



Oslobodjeni kiseonik može da reaguje sa ZrC prema dole prikazanoj reakciji:

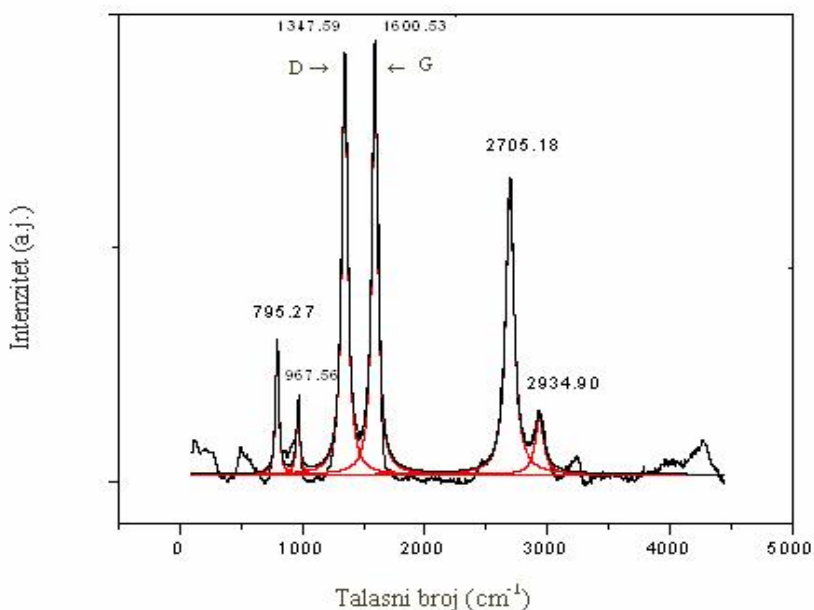


Drugi mogući mehanizam gubitka mase je isparavanje LiYO_2 bez dekompozicije u Li_2O i Y_2O_3 . [193]. U prisutnom multi faznom sistemu potencijalne hemijske reakcije mogu biti brojne. Na primer, moguće je da SiC reaguje sa LiYO_2 i da se dobije SiO_2 ; SiO_2 može dalje da reaguje sa LiYO_2 i da se dobije eutektička smeša

LiO₂-SiO₂ ta ke topljenja 1528 K [194] ; tako e slobodni C prisutan u kompozitnom prahu (jedna ina 3-8) može da reaguje sa SiO₂ i da nastane SiO; itd. Prema tome ceo proces je složen zbog mogu e lokalne nehomogenosti reaktanata i razli itih pritisaka na lokalnim mestima, prisustva te ne i/ili gasovite faze. Samim tim su neophodna dodatna istraživanja koja se odnose na hemijske reakcije u toku procesa sinterovanja.

Na slici 48 je prikazan spektar dobijen Lorencovim fitovanjem [195] ramanskog spektra kompozitnog materijala. Koeficijent korelacije (R) iznosi 0.967. Pik na 795,27 cm⁻¹ odgovara 3C kubnom politipu β-SiC. Zajedno sa ovim pojavljuje se i refleksija na 967,56 cm⁻¹, što je prime eno i u istraživanjima koja se odnose na nove postupke dobijanja nanometarskog SiC [196]. Pikovi na 1347,59 cm⁻¹ i 1600,53 cm⁻¹ su uzrokovani delimi nom strukturnom neure enoš u, D pik i pik koji poti e od grafita (G pik). Na 2705,18 cm⁻¹ se uo ava drugi D pik (2D) koji se pojavljuje u ugljeni nim jedinjenjima bogatijim grafitom. Ovi grafitni pikovi su najverovatnije posledica obrazovanja grafitnih slojeva na površini ZrC estica [197].

G mod odgovara C-C vibraciji istezanja grafita (E_{2g}) [195], dok je D mod povezan sa dvostrukim–rezonantnim ramanskim procesom u neure enom ugljeniku [198] za koga je poznato da postaje aktivan u malim i defektnim kristalitima grafita [199]. U literaturi je saopšteno da ZrC faza ne može pouzdano da se detektuje ramanskom spektroskopijom [200].



Slika 48. Ramanski spektar kompozitnog materijala

3.3.2.2. Tvrdost i gustina kompozitnog materijala

Gustina kompozitnog materijala dobijenog u procesu SPS je određena na osnovu Arhimedovog principa i izražavata na osnovu jednačine 2-1. Srednja vrednost tri merenja iznosi $4,7 \text{ g/cm}^3$.

Vrednosti žilavosti loma (K_{IC}) i mikrotvrdoće po Vickersu (HV) kompozitnog materijala su izražavate na osnovu jednačina (2-3) i (2-4) (poglavlje 2). U tabeli 19 su prikazane vrednosti K_{IC} i HV za ispitivani materijal, kao i literaturne vrednosti za materijal dobijen postupkom sinterovanja SiC i ZrC odvojeno. Nešto niža vrednost za tvrdoću se dobija u odnosu na SiC i ZrC, najverovatnije zbog prisustva jedinjenja $92 \text{ ZrO}_2 \cdot 8 \text{ Y}_2\text{O}_3$, kao i grafitnih slojeva na površini čestica koji su detektovani ramanskom spektroskopijom. Međutim, vrednost za žilavost je veća od pojedina njih konstituenata kompozita [201, 202]. Takođe vrednosti dobijene za tvrdoću i žilavost se vrlo dobro slažu sa literaturnim podacima za spark plazma sinterovane kompozitne materijale koji su u potpunosti densifikovani [203].

Tabela 19. Žilavost loma i tvrdoća po Vickersu

Uzorak	K_{IC} (MPam ^{1/2})	HV (GPa)
Kompozitni materijal	5,07	20,7
SiC	2-3 ²⁰¹	24,5-28,2 ⁸⁶
ZrC	~ 4 ²⁰²	25,5 ⁸⁶

Uslovi eksploatacije vatrostalnih materijala (ZrC pripada grupi vatrostalnih materijala) su povezani sa visokim temperaturama kao i njihovim promenama. Naročito nagle promene temperature mogu da dovedu do pojave kvazistatičkog ili dinamičkog rasta pukotina. Pojava mikro i makro pukotina ima uticaja na brzinu prostiranja zvuka, kao i na Jungov modul materijala.

U Tabeli 20 su prikazani parametri ultrazvučnog tretmana na osnovu kojih je određena vrednost dinamičkog modula elastičnosti.

Tabela 20. Parametri ultrazvu nog postupka za određivanje dinamičkog modula elastičnosti

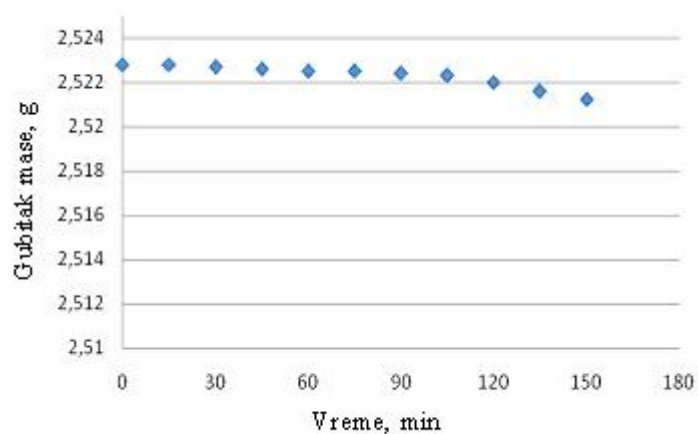
Zapreminska težina	Zapreminska masa	Brzina longitudinalnih elastičnih talasa	Brzina transverzalnih elastičnih talasa	Dinamički modul elastičnosti	Poisson-ov koeficijent
γ kN/m ³	ρ t/m ³	V_p , m/s	V_s , m/s	E_{dyn} GN/m ²	ν_{dyn} -
31,39	3,200	5200	2600	56,59	0,33

3.3.2.3. Kavitaciono-eroziono ispitivanje kompozitnog materijala

Kavitacija (pojam iz mehanike) potiče od latinskog *cavus* ili *cavitas* (šupljina, izdubljen prostor). Pojava je vezana za nastajanje delimičnog vakuuma u tečnosti usled brzog kretanja nekog vrstog tela (npr. propelera) ili zvučnih talasa velikog intenziteta. Kavitacija se naročito zapaža na mestima gde se naglo menja pravac strujnica i brzina tečnosti - na propelerima, u centrifugalnim pumpama, vodenim turbinama itd. Na mestima gde se javlja kavitacija lokalni pritisci mogu biti i do 200 bara, usled čega dolazi do mehaničkog razaranja materijala (stvaranje jamica i habanje uopšte).

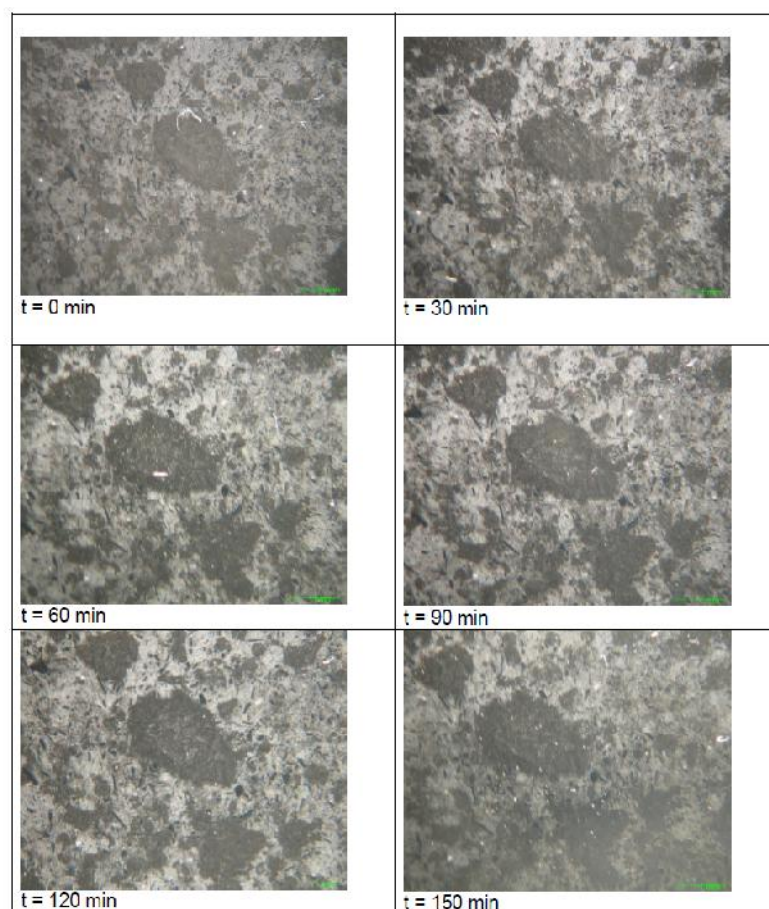
Kavitaciono-eroziono ponašanje keramike je proučavano sa stanovišta brzine gubitka mase materijala i vremena inkubacije [204-206]. Vreme inkubacije je izmereno vreme kada se detektuje gubitak mase od 0,1 mg [204]. Ovaj pristup važi kada je kritični faktor oblik koji treba da se zadrži, kao i u slučaju kada se keramika upotrebljava u uslovima u kojima treba da se smanji hrapavost i gde kavitacija može da bude determinišući faktor u nastajanju erozije.

Gubitak mase u toku kavitaciono-erozionog testa kompozitnog materijala dobijenog spark plazma sinterovanjem prikazan je na slici 49. Podaci ukazuju da kompozitni materijal pokazuje odličnu otpornost na ispitivanje erozije kavitacijom. Gubitak mase je minimalan. Posle 150 minuta testiranja gubitak mase je iznosio 0,0016 g, odnosno 0,06 % u odnosu na početnu masu.



Slika 49. Gubitak mase kompozitnog materijala u toku kavitaciono erozionog testa

Makrofotografije površine uzorka pre ($t = 0$ min) i tokom testiranja ($t = 30, 60, 90, 120, 150$ min) su prikazane na slici 50.

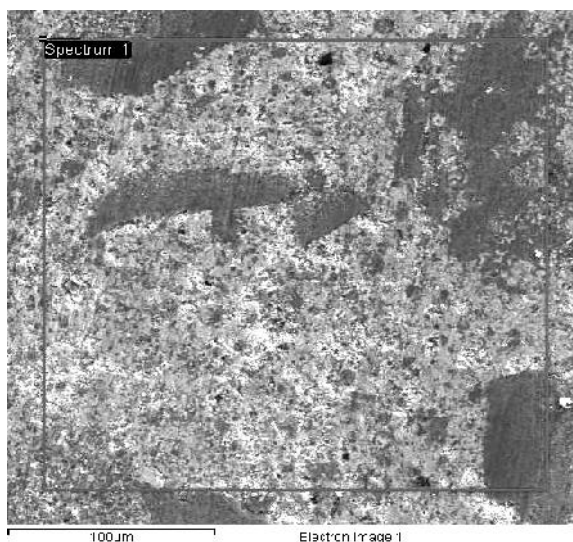


Slika 50. Makrofotografije kompozitnog materijala tokom kavitaciono-erozionog ispitivanja u f-ji vremna ispitivanja

Na osnovu izgleda površine ispitivanog materijala ne uo avaju se velike promene tokom kavitaciono-erozionog tretmana. Na osnovu rezultata izvedenog eksperimenta, promene gubitka mase kao i izgleda površine uzorka na osnovu makrofotografije, može se zaklju iti da je dobijeni kompozitni materijal pogodan za potencijalnu primenu u uslovima gde se zahteva veoma visok stepen otpornosti na kavitaciono-eroziono ošte enje.

3.3.3 Analiza površine kompozitnog materijala

3.3.3.1. SEM analiza

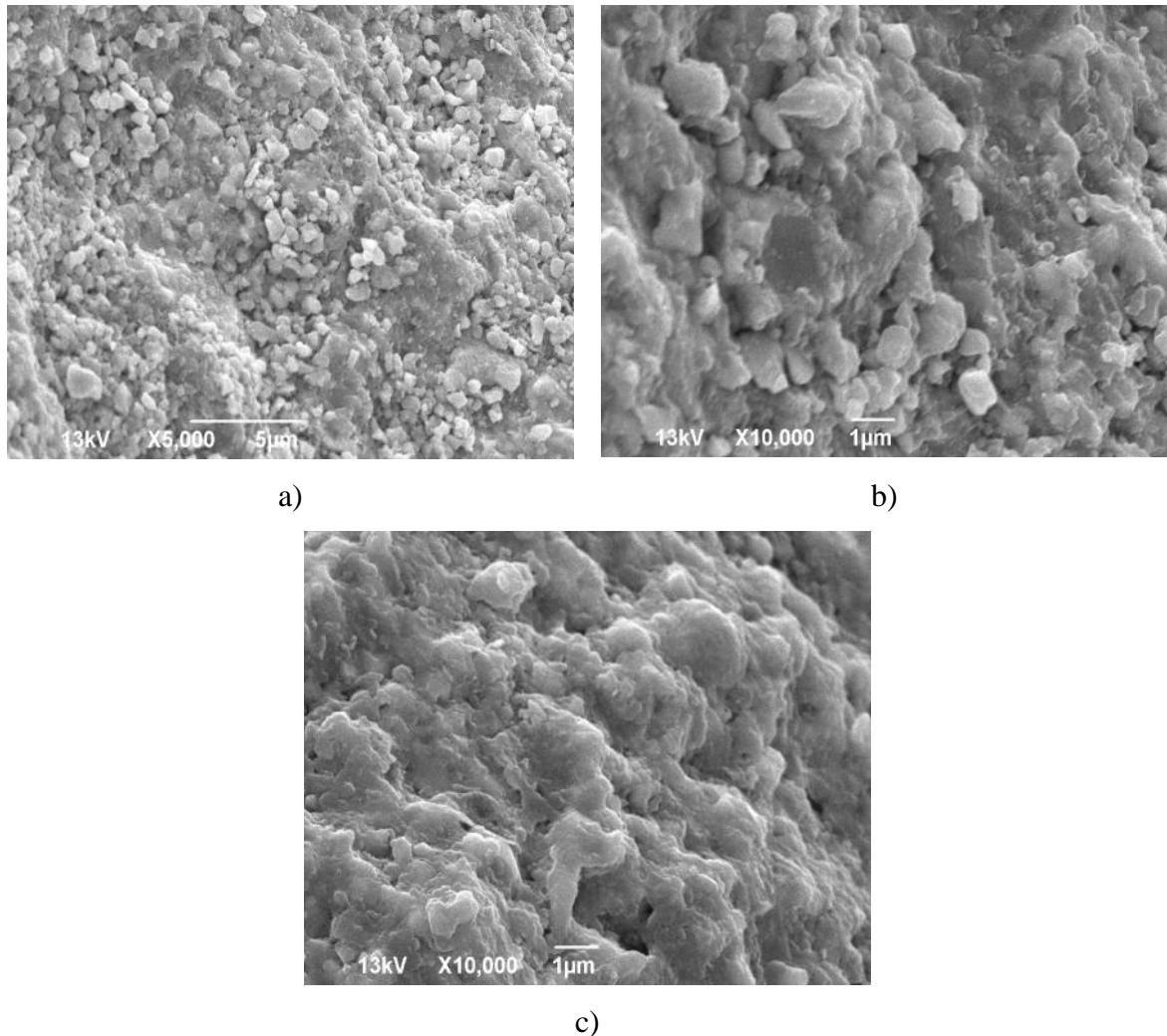


Slika 51. SEM mikrografija (~100x100μm) SPS kompozita (kompozita dobijenog spark plazma sinterovanjem)

U tabeli 21 je data elementarna analiza sastava cele oblasti sinterovanog kompozitnog materijala koja je prikazana na Slici 51. Dobijeni rezultati potvr uju da su Si, C, Zr, Y, O konstituenti jedinjenja prethodno identifikovanih rendgeno-strukturnom analizom (Slika 47).

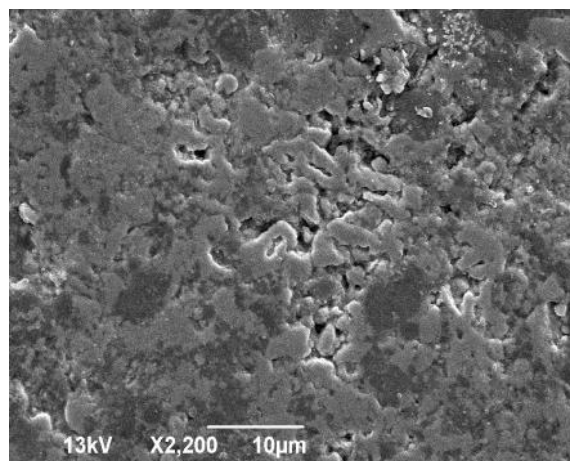
Tabela 21. EDS analiza površine ~100x100 μm SPS kompozita					
Element (maseni %)					
C	O	Al	Y	Si	Zr
26,28	8,98	0,74	1,86	6,64	55,50

SEM mikrofotografije poprečnog preseka kompozitnog materijala su prikazane na slici 52. U ovoj slici se vide zrna različite veličine. Čestice kompozitnog materijala su u vrlo bliskom kontaktu koji im omogućava sinteznu sinterovanju.

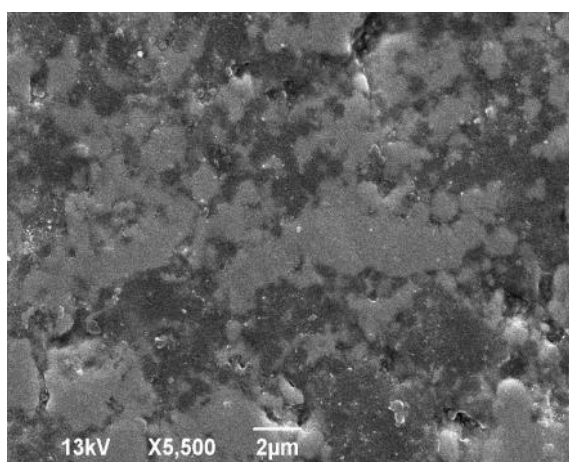


Slika 52. Mikrofotografija poprečnog preseka hemijski nagriženog kompozitnog materijala dobijenog spark plazma sinterovanjem

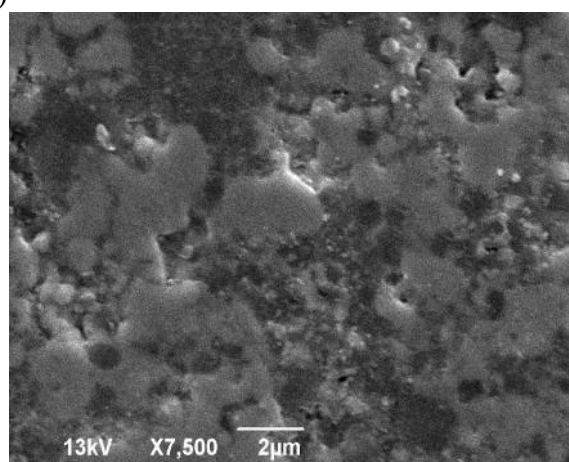
Na slici 53 su prikazane mikrofotografije poliranog i hemijski nagriženog uzorka. Na svima se uočava višefazan sistem. Granice zrna nisu jasne, što je najverovatnije posledica hemijskog nagrižanja materijala.



a)



b)



c)

Slika 53. Mikrografija poliranog i hemijski nagriženog kompozitnog materijala

Mehanizam transporta materijala u uzorku je poboljšán zbog struje koja se koristi u procesu SPS. Usled toga reakcije topljenja, isparavanja, disocijacije obrazovanja i difuzioni procesi mogu da se dešavaju veoma brzo. Visoko energetska električna impulsa generišu veliko toplotno rasipanje na granicama estica praha i omogućavaju transfer materijala, što olakšava obrazovanje vratova između estica i lokalni rast zrna.

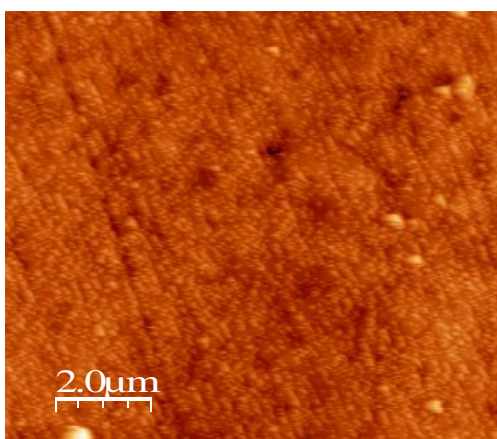
Difuzija granice zrna i migracija granice zrna koje bi trebalo da određuju brzinu procesa mogu da utiču na rast zrna. Kontakt između estica ZrC i SiC, kao i LiYO₂ kao aditiva u prisustvu električnih impulsa visoke energije mogu da dovedu do obrazovanja eutektičke faze koja hlađenjem rezultuje u nano strukturu.

3.3.3.2. AFM analiza

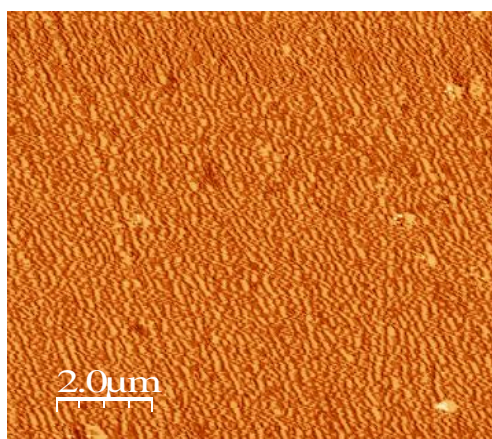
Fazna analiza se bazirala na merenju razlike, odnosno faznog pomeraja izme u faznog ugla pobu enog signala i faznog ugla odgovora nosa a. [207]. Tapkaju im režimom se mogu razlikovati oblasti sa razli itim osobinama bez obzira na njihovu topografsku prirodu. Fazne slike nastaju kao posledica promena u svojstvima materijala, kao što su adhezija, frikcija, viskoelasti nost, tvrdo a, kao i oblasti razli itih elektri nih ili magnetnih svojstava. Merenjem faznog kašnjenja oscilacije nosa a u odnosu na silu pobude dobijaju se informacije o interakciji šiljka (vrha igle) i uzorka [208].

AFM analiza je tehnika kojom može da se dobije kontrast kod heterogenih uzoraka. Uprkos kompleksnosti interakcije i njenog uticaja na dinamiku nosa a, teorijska simulacija i eksperimenti koji su se odnosili na dinamiku nosa a u vazduhu su pokazali da fazni kontrast proizilazi iz razlika u energiji rasipanja izme u šiljka i uzorka. Faza je zaista mera energetskog rasipanja koje se javlja izme u šiljka i uzorka, a koje zavisi od brojnih faktora [209]. Fazni pomeraj se može interpretirati i kao mapa rasipanja energija [210].

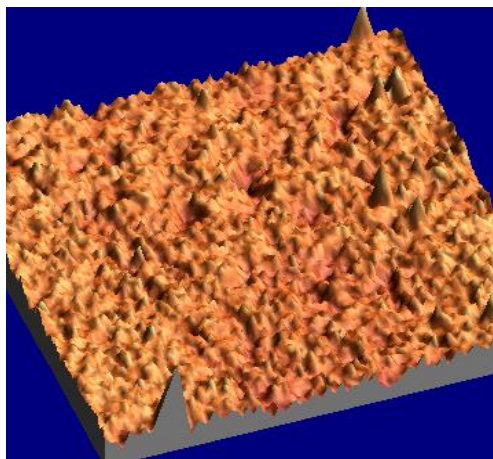
Na slikama 54-58 prikazane su AFM slike topografije i faznog sastava površine kompozitnog materijala na razli itim uve anjima, odnosno površinama. Na faznoj slici vidi se lan ani rast prisutnih faza koji su posledica sprak plazma sinterovanja. Lan ani niz je na nekim mestima prekinut, što je najverovatnije posledica primenjenog aditiva.



a)

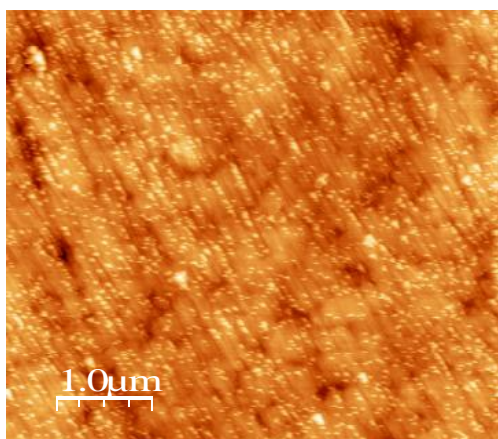


b)

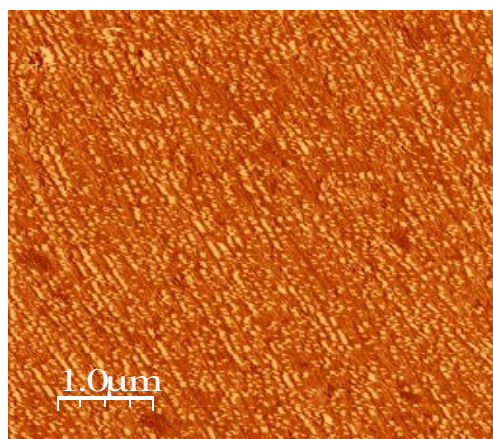


c)

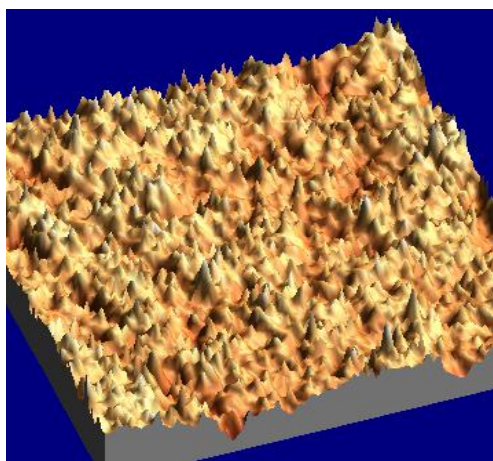
Slika 54. AFM slika 10x10 μm SiC-ZrC a) topografija b) fazni sastav c) 3D AFM topografija (10x10 μm)



a)



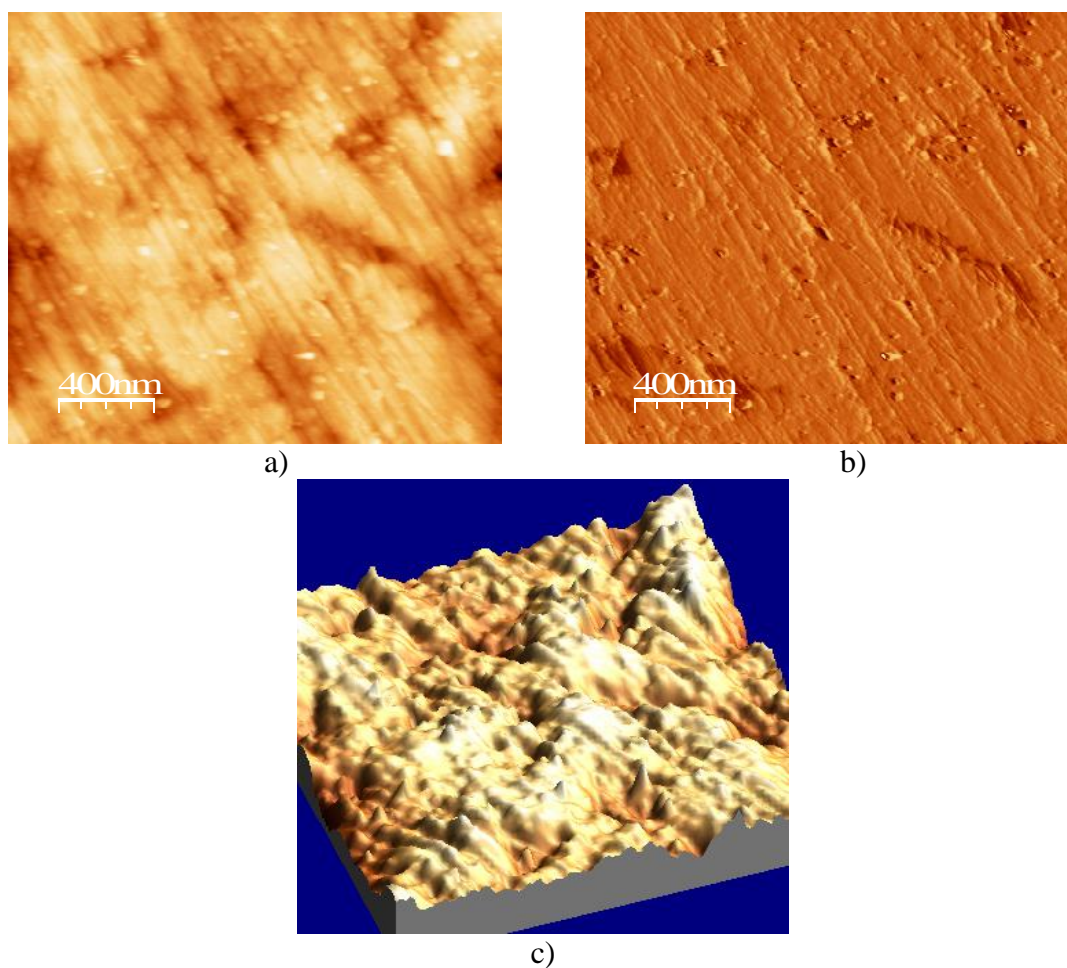
b)



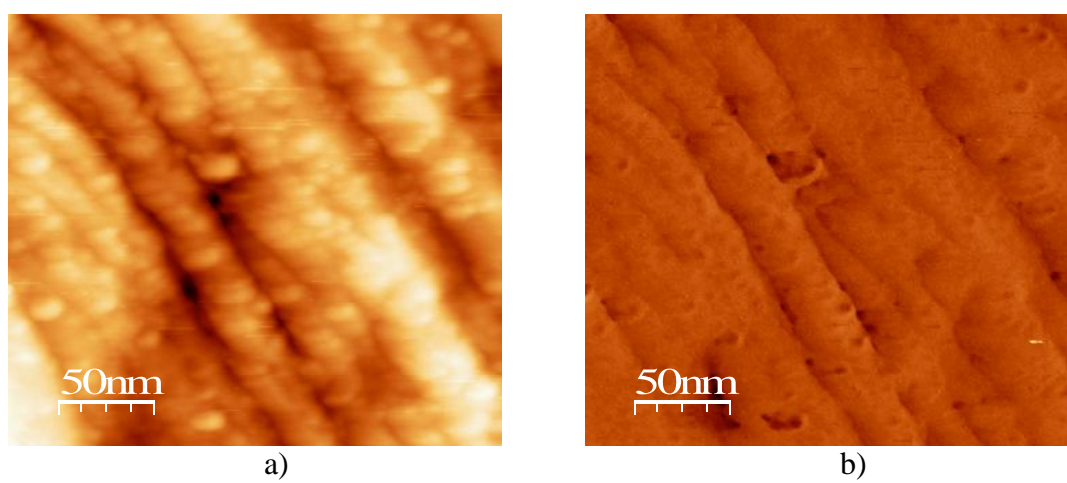
c)

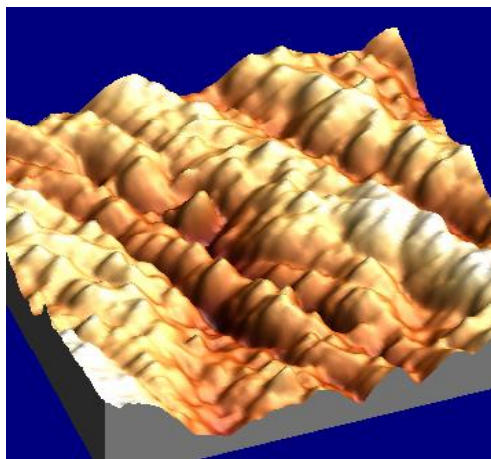
Slika 55. AFM slika 5 x 5 μm SiC-ZrC a) topografija b) fazni sastav c) 3D AFM topografija (5x5 μm)

Na slici 55 jasno su definisane dve faze. Na osnovu 3D AFM topografije uo ava se hrapavost površine koja je na nanometarskom nivou.



Slika 56. AFM slika $2 \times 2 \mu\text{m}$ SiC-ZrC a) topografija b) fazni sastav
a) 3D AFM topografija ($2 \times 2 \mu\text{m}$)

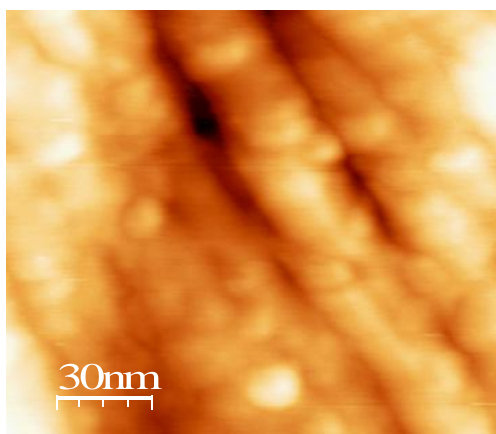




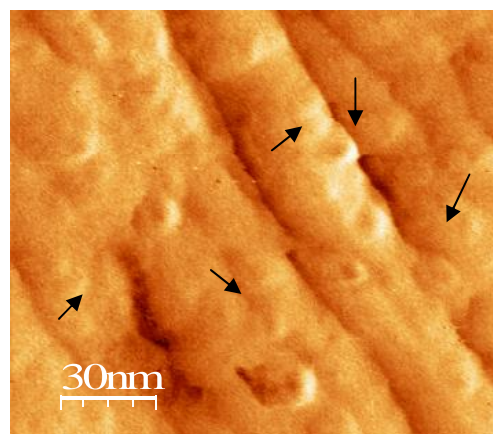
c)

Slika 57. AFM slika 250 x 250 nm SiC-ZrC a) topografija b) fazni sastav
c) 3D AFM topografija (250x250 nm)

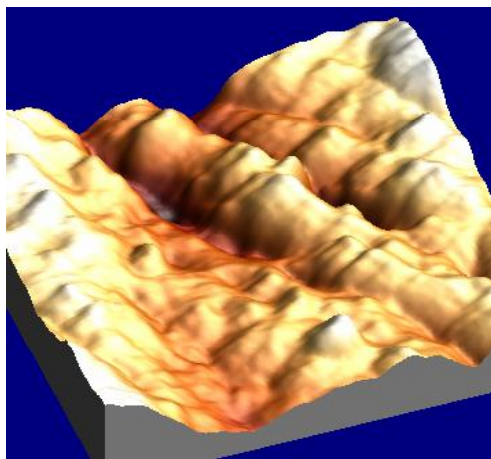
Formiranje vratova koji povezuju dva zrna (mesta obrazovanja vratova su obeležena crnim strelicama) je donekle vidljivo na slici 58b gde je skenirana površina uzorka 150x150 nm.



a)



b)

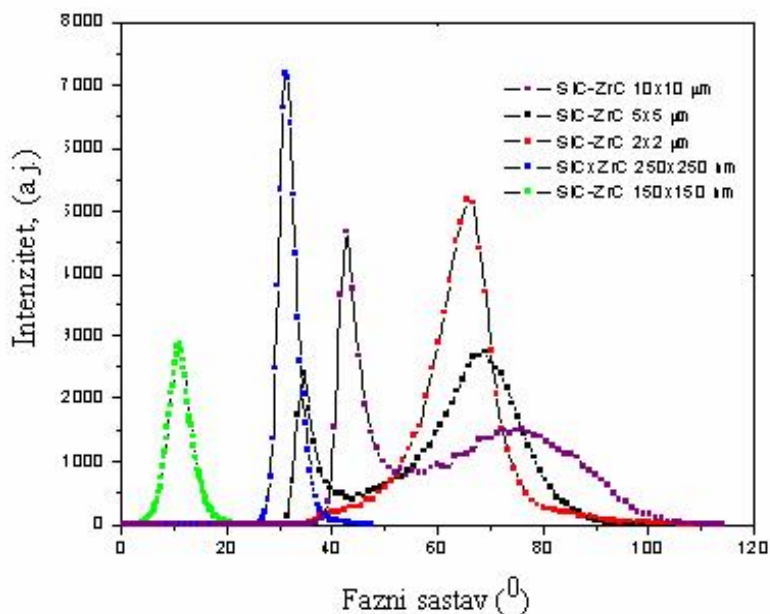


c)

Slika 58. AFM slika 150 x 150 nm SiC-ZrC a) topografija b) fazni sastav
c) 3D AFM topografija (150x150 nm)

Na slici 59 je prikazan fazni sastav određen na osnovu analize AFM slika 54b-58b. Sa dijagrama se može zapaziti da se pri uvećanjima od 10x10 i 5x5 μm javljaju dva izražena pika koji predstavljaju dve faze na površini kompozitnog materijala. Dok šiljak skenira nehomogenu površinu uzorka interakcijom AFM šiljka (vrha igle) i uzorka dolazi do promene njegove frekvencije oscilovanja. Promena frekvencije oscilovanja je obrnuto proporcionalna tvrdoći materijala. Uopšteno, kontakt mekših materijala i šiljka traje duže od kontakta tvrdog materijala tako da je fazni pomeraj veći i za mekše materijale. Pik koji se nalazi na manjoj vrednosti faznog pomeraja predstavlja fazno tvrdi materijal, dok pik koji se nalazi na većoj vrednosti faznog pomeraja predstavlja mekši materijal [211]. Odnos površina ispod pikova daje odnos koji je u saglasnosti sa sastavom sistema u posmatranoj tački. Sa povećanjem veličine skana, na dijagramu koji odgovara uvećanju od 2x2 μm primećuje se dominacija pika na većoj vrednosti faznog pomeraja (mekši materijal), dok je pik na manjoj vrednosti faze jedva vidljiv. Sa daljim povećanjem veličine skana pik koji predstavlja fazno tvrdi materijal nestaje dok dominantni pik mekše faze ostaje i pomera se ka manjim vrednostima faznog pomeraja. Razlike u faznom sastavu posmatrane tačke se javljaju usled promene veličine skana AFM mikroskopa. Kod malih uvećanja vidljiva je dvofazna oblast. Kod velikih uvećanja zbog male površine koju AFM mikroskop vidi uočljiva je samo dominantnija faza u sistemu. Iz tog razloga kod AFM fazne analize površine uzoraka izuzetno je

važno na i optimalno uve anje koje može da obezbedi što realniji fazni sastav površine uz odgovaraju u statistiku.



Slika 59. AFM fazni sastav kompozitnog materijala za razli ita uve anja

Iz prethodne analize kompozitnog materijala može se zaklju iti da je optimalno uve anje u ovom slu aju 5x5 μm. Tako e na osnovu AFM analize može se zaklju iti da je materijal homogen i da se sastoji iz dve faze pri emu je veli ina pojedinih zrna kompozitnog materijala 10-15 nm.

4. ZAKLJUČAK

Karbotermalna redukcija $ZrSiO_4$ je ispitivana u širokom opsegu moljskih odnosa ugljenika i $ZrSiO_4$, $C/ZrSiO_4 = 1-8$, u temperaturnom opsegu 1473- 1973 K. Detaljno je ispitan uticaj moljskog odnosa i temperature na fazni sastav proizvoda karbotermalne redukcije $ZrSiO_4$, kao i na fazni sastav ovih prahova nakon oksidacije u vazduhu, što je prednost ovog rada u odnosu na istraživanja koja su saopštena u literaturi.

Utvrđeno je da variranjem moljskih odnosa na konstantnoj temperaturi (1873 K) količina obrazovanog ZrC je najveća za $C/ZrSiO_4 = 5$. Pri ovom moljskom odnosu, sva količina $m-ZrO_2$ je utrošena i transformisana u ZrC , a započinje i formiranje SiC . Odsustvo SiC refleksija pri $C/ZrSiO_4 < 5$ ukazuje da se sav obrazovani SiC troši kao redukujući agens u sintezi ZrC . Sadržaj SiC se povećava sa povećanjem sadržaja ugljenika i najveći je pri moljskom odnosu $C/ZrSiO_4 = 7$.

Oksidacijom prahova dobijenih karbotermalnom redukcijom na 1873 K, sav nastali ZrC se konvertuje u $c-ZrO_2$. Takođe je utvrđeno da oksidacioni proces ne utiče na ostale prisutne faze. Za moljski odnos $C/ZrSiO_4 = 5$, faza $m-ZrO_2$ potpuno išezava i počinje obrazovanje SiC .

Za konstantan moljski odnos, $C/ZrSiO_4 = 4$ i interval temperatura (1673-1973 K) karbotermalne redukcije, rendgen-strukturnom analizom proizvoda reakcije utvrđeno je da se na 1673 K faza ZrC pojavljuje u tragovima. Sadržaj $m-ZrO_2$ faze smanjuje se sa povećanjem temperature, iako je njeno prisustvo uočeno na svim temperaturama. Intenzitet SiC refleksije se smanjuje sa povećanjem temperature. Postojanje $m-ZrO_2$ na 1973, K kao i odsustvo SiC refleksije na 1873 i 1973 K, ukazuje na to da je SiC potrošen u procesu transformacije ZrO_2 u ZrC , odnosno potvrđuje da je sav SiC utrošen u procesu karbotermalne redukcije. Obrazovanje stabilizovanog $t,c-ZrO_2$ u tragovima, registrovano na svim temperaturama, može da se objasni prisustvom nečistoća (npr. 2 % Al_2O_3 u polaznom $ZrSiO_4$ prahu).

Za konstantan molski odnos, $C/ZrSiO_4 = 5$, i interval temperatura (1673-1973 K) utvrđeno je da se jasno izražene refleksije faze ZrC pojavljuju na 1673 K. Sadržaj SiC faze se kao i za odnos $C/ZrSiO_4 = 4$ smanjuje sa povećanjem temperature, ali se tragovi SiC primećuju na 1873 i 1973 K. Prisustvo SiC na 1873 i 1973 K potvrđuje da su pretpostavljeni mehanizmi reakcije karbotermalne redukcije $ZrSiO_4$ odgovaraju i, odnosno da višak ugljenika omogućava "održanje" SiC faze.

Žarenjem na vazduhu na $T=1873$ K ZrC, nastao u procesu karbotermalne redukcije, reaguje sa kiseonikom i dolazi do formiranja $c-ZrO_2$. Nizak sadržaj SiC pri molskom odnosu 5 ukazuje na mogućnost dobijanja istog $c-ZrO_2$ blagim variranjem sadržaja ugljenika i variranjem vremena/temperature tokom tretmana.

Pri nižem sadržaju ugljenika, procesom žarenja u oksidacionoj atmosferi, dobija se ili ist $m-ZrO_2$ (uzorci sa molskim odnosom 1, $T=1973$ K) ili smeša $m-ZrO_2/c-ZrO_2$ (uzorci sa molskim odnosima 2-4, $T=1973$ K). Pri većem sadržaju ugljenika (molski odnos 5, $T=1873$ i 1973 K), proizvod je smeša $c-ZrO_2$ i SiC.

Sinteza prahova ZrC/SiC i $c-ZrO_2$ /SiC je značajna s obzirom da otvara mogućnost sinteze ZrC/SiC i $c-ZrO_2$ /SiC kompozitne keramike.

Kod uzoraka sa dodatkom MgO uočeno je katalitički efekat ali bez uticaja na krajnju temperaturu koja je neophodna da bi se dobio određeni proizvod karbotermalne redukcije $ZrSiO_4$, odnosno visoko temperaturna forma ZrO_2 . MgO stabilizuje $c-ZrO_2$ fazu u toku karbotermalne redukcije. Međutim, da bi se dobio $c-ZrO_2$ /SiC prah, neophodna je ista temperatura kao i u uzorku bez dodatka MgO. Jednostavniji način za dobijanje visokotemperaturnih formi ZrO_2 je upotreba ugljenika u višku i potpuno transformisanje $ZrSiO_4$ u ZrC/SiC, a zatim oksidacijom transformisanje ZrC u $c-ZrO_2$.

Kompozitni prah ZrC/ β -SiC, dobijen karbotermalnom redukcijom cirkona pri molskom odnosu $C/ZrSiO_4 = 7$ sinterovan je procesom spark plazma sinterovanja (SPS) u prisustvu $LiYO_2$ kao aditiva za sinterovanje. Vrednosti za tvrdoću po Vickersu i žilavost loma iznose 20,7 GPa i 5,07 MPam^{1/2} respektivno. AFM analizom površine materijala ustanovljeno je da su optimalna uveličanja $5 \times 5 \mu m$.

Površina materijala je homogena i sastoji se od dve faze. Pojedina zrna kompozitnog materijala su pre nika 10-15 nm. Rezultati mikrotvrdo e, gustine, kavitaciono-erozionog ispitivanja, kao i površinske analize kompozitnog materijala dobijenog SPS procesom ukazuju da se dobijeni materijal može primeniti kao strukturna keramika u agresivnim radnim sredinama.

5. LITERATURA

- [1] K. Komeya, u: S. Saito (Ed.), Fine Ceramics, Elsevier Sci. Publ. Co. New York, 1988, p.175
- [2] S. De Souza, B. S. Terry, Production of stabilized and non-stabilized ZrO₂ by carbothermic reduction of ZrSiO₄, J. Mater. Sci. 29 (1994) 3329-3336.
- [3] F. K. Van Dijen, R. Metselaar, The chemistry of the carbothermal synthesis of - SiC: Reaction mechanism, reaction rate and grain growth, J. Eur. Ceram. Soc., 7 (1991) 177.
- [4] A. C. D. Chaklader, S. Das Gupta, E. C. Y. Lin, B., Gutowski, Al₂O₃-SiC composites from aluminosilicate precursors. J. Am. Ceram. Soc., 75 (1992) 2283-2285.
- [5] D. H. Filsinger, and D. B Bourrie, J. Am. Ceram. Soc., Silica to Silicon: Key Carbothermic Reactions and Kinetics, J. Am. Ceram. Soc. 73 (6) (1990) 1726-1732.
- [6] A. D. Mazzoni and E. F. Aglietti, Study of carbonitriding from diatomaceous earth Mater. Chem. Phys., 37 (1994) 344-348.
- [7] D.W.Richerson, "Modern ceramic engineering", Marcel Dekker Inc., New York, 1992.
- [8] R.W.Rice, "Ceramic fabrication technology", Marcel Dekker Inc., New York, 2003.
- [9] P. Boch, J.C. Niepce, Ceramic Materials: Process Properties and Applications, ISTE Ltd., London, 2007.
- [10] W.D.Callister Jr, "Materials science and engineering", John Wiley & Sons, New York, 2007.
- [11] P. Southon, Structural evolution during the preparation and heating of nanophase zirconia gels, PhD Thesis, University and Technology Sydney, 2000.
- [12] A.H. Heuer and L.W. Hobs (Eds.) Advances in Ceramics, Vol. 3, Science and Technology of Zirconia, American Ceramic Society, Columbus, OH, 1981.
- [13] S. De Souza, S. J. Visco, L. C. de Jonghe, Reduced-Temperature Solid Oxide Fuel Cell Based on YSZ Thin-film Electrolyte, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) L35.

- [14] A. Bahamonde, F. Mohino, M. Rebollar, M. Yates, P. Avila, S. Mendioroz, Pillared clay and zirconia-based monolithic catalysts for selective catalytic reduction of nitric oxide by methane, *Catal. Today* 69 (2000) 233.
- [15] S. Park, R. Cruciun, J. M. Vohs, R. J. Gorte, Direct Oxidation of Hydrocarbons in a Solid Oxide Fuel Cell: I. Methane Oxidation, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 3603-3605.
- [16] A. Caballero, J. J. Morales, J. P. Holgado, J. P. Espinos, M. Ocaña, J. A. Anderson, A. R. González-Elipe, The role of Cu in the reactivity of Cu/ZrO₂ catalysts for the SCR of NO with CH₄, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 138 (2001) 339-346.
- [17] A. Lewicki, T. Paryjczak, J. Rynkowski, Zirconium dioxide in catalysis, properties and application, *Wiadomo´sci Chemiczne* 50 (1996) 879.
- [18] J. M. Gatica, R. T. Baker, P. Fornasiero, S. Bernal, G. Blanco, J. Kaspar, Rhodium Dispersion in a Rh/Ce_{0.68}Zr_{0.32}O₂ Catalyst Investigated by HRTEM and H₂ Chemisorption, *Phys. Chem. B* 19 (2000) 4667.
- [19] T. Sato, H. Fujishiro, T. Endo, M. Shimada, Thermal stability and mechanical properties of yttria-doped tetragonal zirconia polycrystals with dispersed alumina and silicon carbide particles, *J. Mater. Sci.* 22 (1987) 882-886.
- [20] E. Iglesia, D. G. Barton, J. A. Biscardi, M. J. L. Gines, S. L. Soled, Bifunctional pathways in catalysis by solid acids and bases, *Catal. Today* 38 (3) (1997) 339-360.
- [21] T. Sato, S. Ohtaki, T. Endo, M. Shimada, Improvement to the Thermal Stability of Yttria-Doped Tetragonal Zirconia Polycrystals by Allowing with Various Oxides, *Inter. J. High Tech. Ceram.* 2 (1986) 167-177.
- [22] V. B. Kazansky, Adsorbed carbocations as transition states in heterogeneous acid catalyzed transformations of hydrocarbons, *Catal. Today* 51 (3-4) (1999) 419-434.
- [23] M. Z.-C. Hu, R. D. Hunt, E. Andrew Payzant and C. R. Hubbard, Nanocrystalization and phase Transformation in Monodispersed Ultrafine Zirconia Particles from Various Homogeneous Precipitation Methods, *J. Am. Ceram Soc.* 82 (9) (1999) 2313-2320.
- [24] C. S. Eleswarpy, K. A. Dinesh, A. M. Herbert, W. S. Christopher, R. Rustum, Thermal expansion of compounds of zircon structure, *J. Amer Ceram Soc.* 73 (5) (1990) 1246-1252.

- [25] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*. Oxford University Press, London, 1962, p. 785-787, 795.
- [26] T. Mori, H. Hoshino, H. Yamamura, H. Kobayashi, T. Mitamura, Mechanical properties of high purity sintered $ZrSiO_4$, *J. Ceram. Soc.* 98 (9) (1990) 1017-1022.
- [27] Y. Shi, X. X. Huang, D. S. Yan, Preparation and characterization of highly pure, fine zircon powder, *J. Europ. Ceram. Soc.* 13 (2) (1994) 113-119.
- [28] R. F Haaker, R. C. Ewing, Solution-gelation method for preparing polycrystalline zircon, *Commun. Am. Ceram. Soc.* 64 (1981) C-149.
- [29] R. Stevens, *Zirconia and zirconia ceramics*, Magnesium Electron Ltd, Manchester , UK, Publication No. 113, 1986.
- [30] M. Déchamps, B. Uri i , S. Pickering, Structure of Zirconia Prepared by Homogeneous Precipitation, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995) 2873-2880.
- [31] J. D. Hancock, A review of conventional and novel processes for the extraction of zirconia from zircon, *Min. Sci. Engineer.* 9 (1) (1977) 25-31.
- [32] T. Kawai, A Fujino, K. Kon-No, Synthesis of monodisperse ZrO_2 particles in polyoxyethylated nonionic reversed micelles, *Colloids Surf. A* 109 (1996) 245-253.
- [33] M. Hu, M. Harris, C.J. Byers, Nucleation and Growth for Synthesis of Nanometric Zirconia Particles by Forced Hydrolysis, *J. Colloid Interface Sci.* 198 (1998) 87-99.
- [34] A. Clearfield, *Rev Pure Appl. Chem.* (1964) p.14.
- [35] Y. Huang, C. Guo, Synthesis of nanosized zirconia particles via urea hydrolysis, *Powder Technol.* 72 (1992) 101.
- [36] K. Matsui, M. Ohgai,. Formation mechanism of hydrous zirconia particles produced by the hydrolysis of $ZrOCl_2$ solutions: III, Kinetics study for the nucleation and crystal-growth processes of primary particles, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (2001) 2303.
- [37] K. Matsui, M. Ohgai,. Formation mechanism of hydrous-zirconia particles produced by hydrolysis of $ZrOCl_2$ solutions, *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (1997) 1949.
- [38] Y. Moon, D. Kim, C. Kim, Preparation of monodisperse ZrO_2 by the microwave heating of zirconyl chloride solutions, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995) 1103.
- [39] K. Bellon, D. Chaumont, D. Stuerger, Flash synthesis of zirconia nanoparticles by microwave forced hydrolysis , *J. Mater. Res.* 16 (2001) 2619.
- [40] A. Roosen, H. Hausner, *Adv. Ceram. Mater.* 3 (1988) 131.

- [41] G. Darab, M. Buehler, C. Linehan, W. Matson, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 346 (1994) 505.
- [42] J. P. Markovi , S. K. Milonji , Synthesis of zirconia colloidal dispersions by forced hydrolysis, J. Serb. Chem. Soc. 71 (6) (2006) 613-619
- [43] A. Kaiser, M. Lobert, R. Telle, Thermal stability of zircon ($ZrSiO_4$), J. Eur. Ceram. Soc. 28 (2008) 2199-2211.
- [44] Y. -M. Chiang, D. P. Birnie, W. D. Kingery, Physical ceramics, John Wiley & Sons Inc., USA, 1997, p. 16, 72, 84, 263-350.
- [45] T. Y. Luo, T.X. Liang, Stabilization of cubic zirconia by carbon nanotubes, Mat. Sci.. Eng. A 366 (2004) 206-209.
- [46] D. Wang, K. Liang, J. Wan, J. Chin. Ceram. Soc. 26 (1998) 11-17.
- [47] S. Shimada, Microstructural observation of ZrO_2 scales formed by oxidation of ZrC single crystals with formation of carbon, Solid State Ionic 101-103 (1997) 749-753.
- [48] A. Maitre, P. Lefort, Solid State Reaction of Zirconia with Carbon, Solid State Ionic 104 (1-2) (1997) 109-122.
- [49] R. B. Heimann, Advanced ceramic materials: products, applications and economic outlook, Proceedings of the International School Earth and Planetary Sciences, Siena 2001, p. 1-24.
- [50] G. Teufer, The crystal structure of tetragonal ZrO_2 , Acta. Cryst. 15 (1962) 1187.
- [51] E H Kissi, C J Howard, Crystal structure of zirconia phases and their inter-relations, Key Eng. Mater. 153-154 (1998)1-36
- [52] D. Michel, L. Mazerolles, M. P. Y. Jorber, Fracture of metastable tetragonal crystals, J. Mater. Sci. 18 (1983) 3618-2628.
- [53] N. Igawa, Y. Ishii, T. Nagasaki, Y. Morii, S. Funahashi, H. Ohno, Crystal structure of metastable tetragonal zirconia by neutron powder diffraction study, J. Am. Ceram. Soc. 65 (7) (1993) 2673-2676.
- [54] M Yashima, M Kakihana, K Ishii, Y Ikuma and M Yoshimura, Synthesis of metastable tetragonale (t') zirconia-calcia solid solution by pyrolysis of organic precursors and coprecipitation route, J. Mater. Res. 11 (6) (1996) 1410-1420.
- [55] R. Srinivasan, S. F: Simpson, J. M. Haris, B. H. Davis, Discrepancies in the crystal structure assigned to precipitated zirconia, J. Mater. Sci. Lett.. 10 (6) (1991) 352-354.

- [56] A. Meldrum, L.A. Boatner, R.C. Ewing, Size effects in the irradiation – induced crystalline-to-amorphous transformation, *Nucl. Instrum. Meth. B207* (2003) 28-35.
- [57] M. Yoshimura, Phase stability of zirconia, *Bull. Am. Ceram Soc*, 67 (12) (1988) 1950-1955.
- [58] D. K. Smith, H. W. Newkirk, The crystal structure baddelyte (monoclinic ZrO_2) and its relation to the polymorphism of ZrO_2 , *Act Cryst*, 18 (1965) 989-991.
- [59] R. J. Hill, L. M. D. Cranswick, International Union of Crystallography Commission on Powder Diffraction Rietveld round robin. II Analysis of monoclinic ZrO_2 , *J. Apply Cryst.* 27 (1994) 802-844.
- [60] R. E. Hann, P. R. Suitch, J. L. Pentecost, Monoclinic crystal structure of ZrO_2 and HfO_2 refined from X-ray powder diffraction data, *J. Am. Ceram. Soc.* 68 (10) (1985) C285-C286.
- [61] E. Djuardo, P. Bouvier, G. Lucazeau, Crystallite size effect on the tetragonal-monoclinic transition of undoped nanocrystalline zirconia studied by XRD and Raman spectrometry, *J. Solid State Chem.* 149 (2000) 399-407.
- [62] R. N. Patial, E. C. Subbaro, Monoclinic-tetragonal phase transition in zirconia: mechanism pretransformations and coexistence, *Acta Cryst*, A26 (1970) 535-542.
- [63] B. C. Muddle, G. R. Hugo, Martensitic transformations in ceramics, *Proceedings of the International Conference on Martensitic Transformation (ICOMAT 92)*, Edited by Wayman CM, Perkins J. Monterey CA, 1992, 647-658.
- [64] F. Frey, H. Bousen, Neutron diffraction study of the martensitic monoclinic to tetragonal phase transformation in zirconia ZrO_2 , *Proceedings of the International Conference on Martensitic Transformation (ICOMAT 92)*, Edited by Wayman CM, Perkins J. Monterey CA 1992, 659-664.
- [65] E. P. Butler, Transformation-toughened zirconia ceramics, *Mater. Sci Tech*, 1 (1985) 417-431.
- [66] X.-J. Jin, Martensitic transformation in zirconia containing ceramics and its applications, *Curr. Opin. Solid St M* 9 (6) (2005) 313-318.
- [67] R.C. Garvie, M.F. Goss, Intrinsic size dependence of the phase transformation temperature in zirconia microcrystals, *J. Mater. Sci.* 21 (1986) 1253-1257.

- [68] R. C. Garvie, S. K. Chan, Mechanism and thermodynamics of the monoclinic-tetragonal transformations of zirconia, *Mater. Sci. Forum*, 34-36 (1988) 95-101.
- [69] C. H. Perry, D.-W. Liu, Phase characterization of partially stabilized zirconia by Raman spectroscopy, *J. Am. Ceram. Soc.* 68 (8) (1985) C184-C187.
- [70] V. V. Osiko, Y. K. Voron'ko, A. A. Sobol, in *Growth and defect structures – Crystal 10*, Edited by H.C. Freyhard, Springer-Verlag, Berlin 1984.
- [71] P. M. Kelly, Martensitic Transformations in Ceramics, *Mater. Sci. Forum*, 56-58 (1990) 335-346.
- [72] R. Srinivasan, B. H. Davis, L. A. Rice, R. J. de Angelis, Electron microdiffraction studies of zirconia particles, *J. Mater. Sci.* 27 (1992) 661-670.
- [73] R. Srinivasan, L. A. Rice, B. H. Davis, Critical particle size and phase transformation in zirconia: transmission electron microscopy and X-ray studies, *J. Am. Ceram Soc.* 73 (11) (1990) 3528-3530.
- [74] Y. Murase, E. Kato, Role of water vapor in crystallite growth and tetragonal – monoclinic phase transformation of ZrO_2 , *J. Am. Ceram. Soc.* 66 (3) (1983) 196-200.
- [75] D. A. Ward, E. I. Ko, Synthesis and Structural transformation of zirconia aerogels, *Chem. Mater.* 5 (1993) 956-969.
- [76] T. Suzuki, K. Takahashi, Computer simulation of the nucleation process of martensite in small particle, *Proceedings of the International Conference on Martensitic Transformation, (ICOMAT 92)*, Edited by Wayman CM, Perkins J. Monterey CA 1992, 173-178.
- [77] C. A. Andersson, T. K. Gupta, Phase stability and transformation toughening in zirconia, in *Advances in Ceramics Vol. 3* Edited by A.H. Heuer i L. W. Hobbs, The American Ceramic Society, Columbus OH, 1981, p.184-201
- [78] W. Jakubowski, *Superionic Conductors - Physical characteristics and applications*, WNT Warszawa, 1988.
- [79] S. Huang, L. Li, J. Vieugels, O. V. D. Biest, Influence of phase constitution on mechanical performance of 12Ce-3Y-ZrO₂ / 2.5 wt pct Al₂O₃ composites, *J. Mater. Sci.. Technol.* 20 (2004) 1-3.

- [80] .X. Lu, K. Liang, S. Gu, Y. Zheng, H. Fang, Effect of oxygen vacancies on transformation on zirconia at low temperature, *J. Mater. Sci.* 32 (24) (1997) 6653-6656.
- [81] C. J. Howard, B. A. Hunter, D. -J. Kim, Oxygen position and bond lengths from lattice parameters in tetragonal zirconias, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1) (1998) 241-243.
- [82] H. Teterycz, R. Klimkiewicz, M. Laniecki, The role of Lewis acidic centers in stabilized zirconium dioxide, *Appl. Catal., A.* 249 (2003) 313-326.
- [83] S. Torng, K. Miyazawa, T. Sakuma, Role of oxygene vacancies on cubic-tetragonal phase transition in ZrO_2-CeO_2 , *Mat. Sci. Technol.* 11 (1995) 130-135.
- [84] Ceramic materials – Processes, Properties and Applications“, urednici P.Boch i J.-C.Niepcce, ISTE Ltd, London, 2007. pp. 249.
- [85] W. Dressler, R. Riedel, Progress in silicon-based non-oxide structural ceramics, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 15 (1997)13-47.
- [86] H. O. Pierson, Handbook of refractory carbides and nitrides : properties, characteristics, processing, and applications, Noyes Publications, New Jersey, 1996.
- [87] A. Deve erski, Prou avanje fizi kohemijskih procesa sinteze SiC iz prirodnih prekursora, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, 2009.
- [88]. A. Blesa, A. Maroto, S. Passaggio, E. Figliolia, G. Rigotti, Hydrous zirconium dioxide: interfacial properties, the formation of monodisperse spherical particles, and its crystallization at high temperatures, *J. Mater. Sci.* 20 (1985) 4601.
- [89] F. M. Charbonnier, W. A. Mackie, R. L. Hartman, T. Xie, *J. Vac., Robust high current field emitter tips and arrays for vacuum microelectronics devices*, *Sci. Technol.* B19 (2001) 1064.
- [90] J. Han, F. Wan, Z. Zhu, Y. Liao, T. Ji, M. Ge, and Z. Zhang, Shift in low-frequency vibrational spectra of transition-metal zirconium compounds, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 172-107.
- [91] K. Minato, T. Ogawa, K. Sawa, A. Ishikawa, T. Tomita, S. Iida, H. Sekino, Irradiation experiment on ZrC coated fuel particles for high-temperature gas-cooled reactors, *Nucl. Technol.* 130 (2000) 272.
- [92]. E. K. Storms, in “The Refractory Carbides” , Academic Press New York, 1971.

- [93] I. Chen, A new method synthesizing the encapsulated ZrC with graphitic layers, *Mater. Res. Bull.*, 36 (2001) 933-938.
- [94] S. K. Sarkar, A. D. Miller, J. I. Mueller, Solubility of oxygen in ZrC, *J. Am. Ceram. Soc.* 55(1) (1972) 628.
- [95] .H. Preiss, E. Schierhorn, K. W. Brzezinka, Synthesis of polymeric titanium and zirconium precursors and preparation of carbide fibers and films, *J. Mater. Sci.*, 33 (1998) 4697.
- [96] A. Jain, M. D. Sacks, C.-An Wang, M. Middlemas, Z. Cheng, Processing of nanocrystalline zirconium carbide powders, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 24 (3) (2003) 41.
- [97] A. Jain, Synthesis and Processing of nanocrystalline Zirconium carbide Formed by Carbothermal Reduction, Georgia Institute of Technology, 2004.
- [98] E. L. Sham, E. M. Farfan-Torres, S. Bruque-Gamez, J. J. Rodriguez-Jimenez, Synthesis of ZrC/ZrO₂ by pyrolysis of modified zirconium alkoxide precursors, *Solid State Ionics* 63-65 (1993) 45.
- [99] L. E. Toth, in "Transition Metal Carbides and Nitrides", Academic Press, New York, 1967
- [100] C. Li, X. Yang, Z. Zhao, Y. Qian, A coreduction- carburization route to synthesize nanocrystalline ZrC, *Chem. Lett.* (2002) 1088-1089.
- [101] G. H. Reynolds, Chemical vapor deposition of ZrC on pyrocarbon-coated fuel particles, *J. Nucl. Mater.* 50 (1974) 215-216.
- [102] P. Wagner, L. A. Wahman, R. W. White, C. M. Hollabaugh, R. D. Reiswig, Factors influencing the chemical vapor deposition of ZrC, *J. Nucl. Mater.* 62 (1976) 221-228.
- [103] C. M. Hollabaugh, L. A. Wahman, R. D. Reiswig, R. W. White, Chemical vapor deposition of ZrC made by reactions of ZrCl₄ with CH₄ and with C₃H₆, *Nucl. Tech.*, 35 (1977) 527-535.
- [104] A. M. Nartowski, I. P. Parkin, M. Mackenzie, A. J. Craven, I. Macled, Solid state metathesis routes to transition metal carbides, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 1275-1281.
- [105] M. M. Schwartz, Handbook of Structural ceramics, McGraw-Hill, 1992. P.21.

- [106] Lj. S. Petrović, Osobine silicijum karbida dobijenog sol-gel postupkom, Magistarska teza, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-Metalurški fakultet, Beograd, 1993.
- [107] L. L. Snead, T. Nozawa, Y. Katoh, T. S. Byun, S. Kondo, D. A. Petti, Handbook of SiC properties for fuel performance modeling – J. Nucl. Mater. 371 (2007) 329-377.
- [108] C. C. Peters, J. D. Cummin, Measuring wood surface smoothness: a review, Forest. Prod. J. 20 (12) (1970) 40-43.
- [109] V. Srdić, Procesiranje novih keramičkih materijala, Tehnološki fakultet Novi Sad, 2001.
- [110] F. K. Van Dijen and R. Metselaar, The chemistry of the carbothermal synthesis of SiC: Reaction mechanism, reaction rate and grain growth, J. Eur. Ceram. Soc. 7 (1991) 177.
- [111] K. A. Schwetz, "Silicon carbide based hard materials", in „Handbook of ceramic hard materials“, Ed. R. Riedel, Wiley-VCH, 2000.
- [112] B. C. Bechtold, I. B. Cutler, Reaction of Clay and Carbon to Form and Separate Al₂O₃ and SiC, J. Amer. Ceram Soc. 63 (1980) 271.
- [113] L. Combemale, Y. Leconte, X. Portier, N. Herlin-Boime, C. Reynaud, J. Alloys Compd. 483 (2009) 468-472.
- [114] P. K. Panda, L. Mariappan, V. A. Jaleel, T. S. Kannan, A. Amroune, J. Dubois, G. Fantozzi, Preparation of zirconia and silicon carbide whisker biphasic powder mixtures by carbothermal reduction of zircon powders, J. Mater. Sci. 31 (16) (1996) 4277-4288.
- [115] B.-Y. Ma, J.-K. Yu, Synthesis of ZrO₂-SiC composite powder and effect of its addition on properties of Al₂O₃-C refractories, Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 17 (2007) 996-1000.
- [116] B.-Y. Ma, J. Yu, Phase composition of SiC-ZrO₂ composite materials synthesized from zircon doped with La₂O₃, J. Rare Earths 27 (2009) 806-810.
- [117] S. Yamada, S. Kimura, Y. Eiichi, Y. Tanabe and Y. Asami, A discussion of the chemical mixing process for *in situ* preparation of silicon carbide whiskers in silicon nitride powder, J. Mat. Res. 3 (3) (1988) 538 – 544.

- [118] S.-H. Chen, C.-I. Lin, Effect of contact area on synthesis of silicon carbide through carbothermal reduction of silicon dioxide, *J.Mater.Sci.Lett.* 16(1997)702-704.
- [119] P. C. Silva, J. L. Figueiredo, Production of SiC and Si₃N₄ Whiskers in C+SiO₂ Solid Mixtures, *Mater. Chem. Phys.* 72 (2001) 326-331.
- [120] J. Zheng, M. J. Kramer, M. Akinc, In situ Growth of SiC Whisker in Pyrolyzed Monolithic Mixture of AHPCS and SiC and SiC, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 12 (2000) 2961-2966.
- [121] G.-Q.Jin, X.-Y.Guo, Synthesis and characterization of mesoporous silicon carbide, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 60 (2003) 207-212.
- [122] D. D. Jayaseelan, W.E.Lee, D.Amutharani, S.Zhang, K.Yoshida, H.Kita, In Situ Formation of Silicon Carbide Nanofibers on Cordierite Substrate, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 1603.
- [123] Y.-J. Lin, C.-P. Tsang, The effects of starting precursors on the carbothermal synthesis of SiC powders, *Ceram. Internat.* 29 (2003) 69-75.
- [124] J.-M. Qian, J.-P. Wang, G.-J. Qiao, Z.-H. Jin, Preparation of porous SiC ceramic with a woodlike microstructure by sol-gel and carbothermal reduction processing, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 3251-3259.
- [125] S. Ergun, Kinetics of the reaction of carbon dioxide with carbon, *J. Phys. Chem.* 60 (1956) 480-485.
- [126] J. W. Milewski, F. D. Gac, J. J. Petrovic, S. R. Skaggs, Growth of beta-silicon carbide whiskers by the VLS process, *J. Mater. Sci.* 20 (1985) 1160-1166.
- [127] Y.-J. Lin, C.-M. Chuang, The effects of transition metals on carbothermal synthesis of β -SiC powder, *Ceram. Internat.* 33 (2007) 779-784.
- [128] B.-H. Yoon, C.-S. Park, H.-E. Kim, Y.-H. Koh, In Situ Synthesis of Porous Silicon Carbide (SiC) Ceramics Decorated with SiC Nanowires, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 3759-3766.
- [129] G. Yang, R. Wu, J. Chen, F. Song, Y. Pan, Growth of silicon carbide whiskers in Fe_xSi_y flux, *Mater.Chem.Phys.* 106 (2-3) (2007) 236-239.
- [130] A. W. Weimer, Editor. Carbide, nitride and boride material synthesis and processing, London: Chapman & Hall, 1997.

- [131] B. D. Agarwal, L. J. Broutman, Analysis and Performance of Fiber Composites, Wiley- Interscience Publication, 1992.
- [132] M. Mitkov, Kompozitni materijali sa polimernom, kerami kom i metalnom matricom, XLII Konferencije ETRAN, Zbornik radova, Vrnja ka Banja, 1998, 307-310.
- [133] R. M. German, Powder Metallurgy Science, Metall Powder Industries Federation, New Jersey, 1994.
- [134] D. Boži , B. Dim i , Ž. Gnjidi , Sinterovani Aluminijumski Kompoziti, Edicija Monografija nauke o materijalima, Urednik: Dušan Boži , Izdava : INN «Vin a», Beograd, 2006.
- [135] I. M. Daniel, Ori Ishai, Engineering Mechanics of Composite Materials, Oxford University Press, 1994.
- [136] A. G. Evans, in: Proc. 9th Int. Symp. – Mechanical and Physical Behaviour of Metallic and Ceramic Composites, Ed. S. I. Andersen, Denmark, 1988, p.13.
- [137] A. Kelly, N. MacMillan, Strong solids, 3rd Ed, Oxford University Press, 1986.
- [138] K. Tsukuma, K. Ueda, High-Temperature Strength and fracture Toughness of Y_2O_3 - Partially Stabilized ZrO_2/Al_2O_3 Composites, J. Am. Ceram. Soc.. 68 (2) (1985) C56-58.
- [139] K. Upadhyya, J.-M. Yang, W. P. Hoffmann, Materials for Ultrahigh Temperature Structural Applications, Am. Ceram. Soc. Bull. 76 (12) (1997) 51-56.
- [140] W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas, I. G. Talmy, J. A. Zaykoski, Refractory diborides of zirconium and hafnium, J. Am. Ceram. Soc. 90 (2007) 1347–1364.
- [141] C. Hu, Y. Sakka, J. Gaod, H. Tanaka, S. Grasso, Microstructure characterization of ZrB_2 -SiC composite fabricated by spark plasma sintering with $TaSi_2$ additive, J. Eur. Ceram. Soc. (2012) (in press), doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2011.08.024
- [142] D. Scitti, S. Guicciardi and M. Nygren, Sparc Plasma sintering and Mechanical behavior of ZrC - based composites, Scr. Mater. 59 (2008) 638-641.
- [143].M. T. Stevanovi , Osnovi tehnologije keramike, TMF, Univerzitet u Beogradu, 1990.
- [144] M. Risti , Z. Nikoli , Teorija dijagrama sinterovanja sa osnovama fizike sinterovanja, SANU, Beograd, 1987.

- [145] W. D. Kingery, H. K. Brown, D. R. Uhlmann, Introduction to ceramics, Second Edition, John Wiley & Sons, 1976.
- [146] M. J. Mayo, D. C. Hague, D.-J. Chen, Processing nanocrystalline ceramics for applications in superplasticity, Mater. Sci. Eng. A166 (1993) 145-159.
- [147] W. D. Kingery, Solid State Phenomena, B 25/26 (1992) 1-10.
- [148] M. E. Shroder, Young-Dupre Revisited, Langmuir 11 (1995) 3585-3589
- [149] W. D. Kingery, Introduction to Ceramics, John Wiley, New York (1960) p. 386.
- [150] W. D. Kingery, Densification during Sintering in the Presence of a Liquid Phase. I. Theory J. Appl. Phys. 30 (3) (1959) 301-307.
- [151] W. D. Kingery and M. D. Norasimhan, Densification during Sintering in the Presence of a Liquid Phase. II. Experimental, J. Appl. Phys. 30 (3) (1959) 307-311.
- [152] G. Petzow, W. J. Huppmann, Flüssigphasensintern Verdichtung und Gefügeausbildung, Z. Metallkde. 67 (9) (1976) 579-590.
- [153] R. M. German, Liquid Phase Sintering, Plenum Press, New York (1985) p. 5.
- [154] Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi, The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the Spark Plasma Sintering Method, J. Mater. Sci. 41 (2006) 763-777.
- [155] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, and platinum, J. Am. Chem. Soc. 40 (1918) 1361-1368.
- [156] P. Scherrer, Göttinger Nachrichten Gesell., 2 (1918) 98-100.
- [157] C. Whiston, X-ray methods, John Wiley & Sons, New York, 1987, p. 81
- [158] R. Smith, I. Rehman, Fourier Transform Raman Spectroscopic Studies of Human Bone, J. Mater. Sci: Materials in Medicine 5 (9-10) (1994) 775-778.
- [159] G. R. P. Anstis, P. Chantikul, B. R. Lawn, D. B. Marshall, J. Am. Ceram. Soc., 64 (1981) 533.
- [160] J.W. Rayleigh, A theory of sound, Dover Publications (Reprint), New York, 1945.
- [161] F. Aly, C. E. Semler, Prediction of refractory strength using non destructive sonic measurements, The American Ceramics Society Bulletin, 64 (12) (1985) 1555-1558.
- [162] D. N. Boccaccini, M. Cammio, T. D. Volkov-Husovic, E. Kamseu, M. Romagnoli, P. Veronesi, C. Leonelli, I. Dlouhy, A. R. Boccaccini, Service Life Prediction for Refractory Materials, J. Mat. Sci. 43 (2008) 4079-4090.

- [163] M. Doj inovi , Doktorska disertacija, Uticaj strukture na mehanizam razaranja elika pod dejstvom kavitacije, TMF, Univerzitet u Beogradu, 2007.
- [164] S. Martinovi , J. Majstorovi , V. Vidojkovi , T. Volkov-Husovi . Influence of the Damage Level during Quenching on Thermal Shock Behavior of Low Cement Castable/Science of Sintering, 42 (2010) 211-219.
- [165] F. G. Hammit, Cavitation and Multiphase Flow Phenomena, McGraw-Hill, New York, 1980.
- [166] R. T. Knapp, J. W. Daily, and F. G. Hammit, Cavitation, McGraw-Hill, New York, 1970.
- [167] S. Hattori, H. Mori, T. Okada, Quantitative evaluation of cavitation erosion, J. Fluid Eng. Trans. ASME, 120 (1) (1998) 179-185.
- [168] M. Doj inovi and T. Volkov Husovi , Cavitation damage of the medium carbon steel: implementation of image analysis, Mat. Lett. 62 (2008) 953-956.
- [169] M. Doj inovi , S. Markovi , The morphology of cavitation damage of heat-treated medium carbon steel, J. Serb. Chem. Soc. 71 (8-9) (2006) 977-984.
- [170] G. Bregliozzi, A. Di Schino, S.I.-U. Ahmed, J.M. Kenny, and H. Haefke, Cavitation wear behaviour of austenitic stainless steels with different grain sizes, Wear 258 (1-4) (2005) 503-510
- [171] W. J. Tomlinson, A. S. Bransden, Cavitation erosion of laser surface alloyed coatings on Al-12%Si, Wear 185 (1-2) (1995) 59-65
- [172] C. J. Lin and J. L. He, Cavitation erosion behaviour of electroless nickel-plating on AISI 1045 steel, Wear 259 (1-6) (2005).154-159
- [173] S. Martinovi , M. Doj inovi , M. Dimitrijevi , A. Devereški, B. Matovi , T. Volkov Husovic, Implementation of image analysis on thermal shock and cavitation resistance testing of refractory concrete, J. Eur Ceram. Soc. 30 (16) (2010) 3303-3309.
- [174] G. Garcí'a-Atance Fatjo', M. Hadfield, C. Vieillard , J. Sekuli , Early stage cavitation erosion within ceramics—An experimental investigation, Ceram. Internat. 35 (2009) 3301–3312.
- [175] R. Ebrahimi-Kahrizsangi, E. Amini- Kahrizsangi, Zirconia carbothermal reduction, Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 27 (2009) 637-641.

- [176] S. Stolle, W. Gruner, W. Pitschke, L.-M. Berger, K. Wetzig, Comparative microscale investigations of the carbothermal synthesis of (Ti, Zr, Si) carbides with oxide intermediates of different volatilities, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 18 (2000) 61-72.
- [177] V. D. Krsti , Production of Fine, High-Purity Beta Silicon Carbide Powders, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1) (1992) 170-174.
- [178] K. Das, T.K. Bandyopadhyay, *Mater. Sci.. Eng. A* 379 (2004) 83–91.
- [179] B.-Y. Ma, J.-K. Yu, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 17 (2007) 996.
- [180] A. Deve erski, M. Pošarac, A. Egelja, I. Pongrac, A. Radosavljevi -Mihajlovi , B. Matovi , SiC fabrication by carbothermal reduction of sepiolite , *J. Optoelect. & Adv. Mater.* 10 (2008) 876.
- [181] A. Deve erski, M. Pošarac, A. Egelja, A. Radosavljevi -Mihajlovi , S. Boškovi , M. Logar, B. Matovi , Fabrication of SiC by carbothermal-reduction reactions of mountain leather asbestos , *J. Alloys Compd.* 464 (2008) 270.
- [182] F. K. Van Dijen, R. Metselaar, The chemistry of the carbothermal synthesis of β -SiC: Reaction mechanism , reaction rate and grain growth, *J. Eur. Ceram. Soc.* 7 (1991) 177-184.
- [183] D. H. Filsinger, and D. B Bourrie, Silica to Silicon: Key Carbothermic Reactions and Kinetics, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 1726-1732.
- [184] G. C. Wei, Beta SiC Powders Produced by Carbothermic Reduction of Silica in a High Temperature Rotary Furnace, *J. Am. Ceram. Soc.* 66 (7) (1983) C-111-C113.
- [185] N. A. Toropov, V. P. Barzakovskij, V. V. Lapin, N. N. Kurceva, *Diagrammy sostoyaniya silikatnyh sistem*, Nauka, Lenjingrad, 1969.
- [186] Y. Sugahara, K. Kuroda, C. Kato, *J. Mater. Sci. Letters*, 4 (1985) 928.
- [187] A. Deve erski, A. Radosavljevi -Mihajlovi , A. Egelja, M. Pošarac, B. Matovi , Fabrication of SiC by carbothermal-reduction reactions of sepiolite, *Mater. Sci. Forum*, 555 (2007) 261.
- [188] M. Polovina, B. Babi , B. Kalu erovi , A. Dekanski, Surface characterizations of oxidized activated carbon cloth, *Carbon* 35 (8) (1997) 1047-1052.

- [189] B. V. Kalu erovi , Lj. Kljajevi , D. Sekuli , Ž. Bogdanov, Adsorption characteristics of activated carbon hollow fibers, *Chem. Industry & Chem. Eng. Quarterly*, 15 (1) (2009) 29-31
- [190] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC press, 84th edition, 2003-2004.
- [191] B.-Y. Ma, J.-K. Yu, Q. Zhu, Y. Sun, *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, 16 (2009) 581.
- [192] M. Nagura, A. Suzuki, K. Sasaki, T. Terai, Chemical stability of LiYO₂ as an insulating material, *Fusion Eng. Des.* 85 (2010) 1098–1101
- [193] S. H. Lee, Densification, Mass Loss, and Mechanical Properties of Low-Temperature Pressureless-Sintered Si₃N₄ with LiYO₂ Additive. The Effects of Additive Content and Annealing, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 7 (6) (2010) 881–888.
- [194] B. Matovi , G. Rixecker, F. Aldinger, Pressureless sintering of silicon nitride with lithia and yttria, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 3395–3398.
- [195] F. Tuinstra and J. L. Koenig, Raman Spectrum of Graphite, *J. Chem. Phys.*, 53 (3) (1970)1126–30.
- [196] B. Babi , D. Bu evac, A. Radosavljevi -Mihajlovi , A. Došen, J. Zagorac, J. Panti , B. Matovi , New manufacturing process for nanometric SiC, *J. Eur. Ceram. Soc.*32 (9) (2012) 1901-1906.
- [197] C. Liu, W B. Liu, Y. Shao, Z. Li, C. Tang, Preparation and Characterization of Zirconium Carbide Coating on Coated Fuel Particles, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (11) (2007) 3690–3693.
- [198] C. Thomsen, S. Reich, Double Resonant Raman Scattering in Graphite, *Phys. Rev. Lett.* 85 (24) (2000) 5214–5217.
- [199] L. Chen, C. Iwamoto, E. Omurzak, S. Takebe, H. Okudera, A. Yoshiasa, S. Sulaimankulova, T. Mashimo, Synthesis of zirconium carbide (ZrC) nanoparticles covered with graphitic “windows” by pulsed plasma in liquid, *RSC Adv.* 1 (2011) 1083-1088.
- [200] R. K. Dasg, G. Yushin, and Y. Gototsi, ‘Synthesis, Structure and Porosity Analysis of Microporous and Mesoporous Carbon Derived from Zirconium Carbide, *Micropor. Mesopor. Mater.* 86 (5) (2005) 50–57.

- [201] R. Yuan, J. J. Kruzic, X. F. Zhang, L. C. De Jonghe, R. O. Ritchie Ambient to high-temperature fracture toughness and cyclic fatigue behavior in Al-containing silicon carbide ceramics, *Acta Materialia* 51 (2003) 6477–6491
- [202].E. Min-Haga, W.D. Scott, Sintering and mechanical properties of ZrC–ZrO₂ composites, *J. Mater. Sci.* 23 (1998) 2865–2870.
- [203] Upadhyaya, J.M. Yang, W.P. Hoffmann, Materials for Ultrahigh Temperature Structural Applications, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 58 (1997) 51-56.
- [204] W. J. Tomlinson, S. J. Matthews, Cavitation erosion of structural ceramics, *Ceram. Inter.* 20 (1994) 201–209.
- [205] W. J. Tomlinson, N. Kalitsounakis, G. Vekinis, Cavitation erosion of aluminas, *Ceram. Inter.* 25 (1999) 331–338.
- [206] D. Niebuhr, Cavitation erosion behavior of ceramics in aqueous solutions, *Wear* 263 (2007) 295–300.
- [207] R. Garcia, R. Magerle, R. Perez, Nanoscale compositional mapping with gentle forces, *Nat. Mater.* 6 (2007) 405-411.
- [208] T. Tamayo, R. Garcia, Deformation, contact time and phase contrast in tapping mode scanning force microscopy, *Langmuir* 12 (1996) 4430-4435.
- [209] P. J. James, M. Antognozzi, J. Tamayo, T. J. McMaster, J. M. Newton, and M. J. Miles, Interpretation of Contrast in Tapping Mode AFM and Shear Force Microscopy. A Study of Nafion, *Langmuir* 17 (2001) 349-360.
- [210] B. Anczykowski, B. Gotsmann, H. Fuchs, J.P. Cleveland, V.B. Elings, How to measure energy dissipation in dynamic mode atomic force microscopy, *Appl. Surf. Sci.* 140 (1999) 376-382.
- [211] S. N. Magonov, V. Elings, M. H. Whangbo, Phase imaging and stiffness in tapping mode atomic force microscopy, *Surface Sci.* 375 (1997) L385-L391.

BIOGRAFIJA AUTORA

Ljiljana M. Kljajević rođena je 10. 2. 1968. godine u Osejini. Osnovnu i srednju školu završila je u Valjevu. Diplomirala je 1994. godine na Katedri za organsku hemiju Tehnološko-metalurškog fakulteta (TMF) u Beogradu. U periodu od marta do juna 1994. bila je na stručnoj praksi na Voronješkoj tehnološkoj akademiji (Rusija). Na Katedri za organsku hemiju TMF-a bila je zaposlena od 1. decembra 1994 do 1. decembra 1995. kao saradnik pripravnika. Diplomirala je 2002. godine na TMF-u. U Institutu za nuklearne nauke "Vinča" je zaposlena od 1996. godine u Laboratoriji za materijale gde je bila angažovana na različitim naučnim projektima. Trenutno je angažovana na projektu "Sinteza, procesiranje i karakterizacija nanostrukturnih materijala u oblasti energije, mehaničkog inženjerstva, zaštite životne sredine i biomedicine" - rukovodilac dr Branko Matović. Autor je i ko-autor petnaest radova u časopisima međunarodnog značaja. Rezultat doktorske disertacije kandidata, Ljiljane Kljajević su dva rada objavljena u vrhunskim međunarodnim časopisima, kao i jedan rad objavljen u časopisu od nacionalnog značaja.

**OBJAVLJENI RADOVI KANDIDATA KOJI ČINE DEO DOKTORSKE
DISERTACIJE:**

Radovi objavljeni u vrhunskom međunarodnom časopisu (M21)

Ljiljana Kljajević, Snežana Nenadović, Miloš Nenadović, Devendraprakash Gautam, Tatjana Volkov-Husović, Aleksandar Devederski and Branko Matović, Spark plasma sintering of ZrC-SiC ceramics with LiYO₂ additive, CERAMICS INTERNATIONAL, DOI:10.1016/j.ceramint.2012.12.058, On line 28th December 2012

Kljajević Ljiljana M, Matović Branko Z, Radosavljević-Mihajlović Ana S, Rosi Milena, Bošković Snežana B, Devederski Aleksandar B, Preparation of ZrO₂ and ZrO₂/SiC powders by carbothermal reduction of ZrSiO₄, JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, (2011), vol. 509 br. 5, str. 2203-2215

Naučni radovi objavljeni u časopisu nacionalnog značaja (M52)

Ljiljana Kljajević, Branko Matović, Snežana Nenadović, Zvezdana Bašarević, Nikola Cvetićanin, Aleksandar Devederski, Fabrication of ZrC/SiC, ZrO₂/SiC and ZrO₂ powders by carbothermal reduction of ZrSiO₄, Processing and Application of Ceramics Vol. 5, broj. 2 (2011) str. 103-112.

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu (M34)

Ljiljana Kljajević, Branko Matović, Snežana Nenadović, Zvezdana Bašarević, Nikola Cvetićanin, Aleksandar Devederski, Fabrication of ZrC/SiC, ZrO₂/SiC and ZrO₂ powders by carbothermal reduction of ZrSiO₄, 1st Conference of the Serbian Ceramic Society March 17-18. 2011., Belgrade, Serbia, Book of Abstracts 1st CSCS 2011, p.41.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписана: Љиљана Кљајевић

број пријаве: 883

Изјављујем

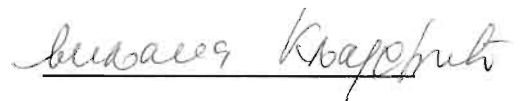
да је докторска дисертација под насловом

Добијање ZrO_2 и ZrO_2/SiC прахова карботермалном редукцијом $ZrSiO_4$

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

Потпис докторанда

У Београду, 4. 3. 2013.



Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора: Љиљана Кљајевић

Број пријаве: 883

Студијски програм: докторске студије

Наслов рада: Добијање ZrO_2 и ZrO_2/SiC прахова карботермалном
редукцијом $ZrSiO_4$

Ментор: Проф. др Никола Цвјетићанин

Потписана: Љиљана Кљајевић

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

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

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

Потпис докторанда



У Београду, 4. 3. 2013.

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

Добијање ZrO_2 и ZrO_2/SiC прахова карботермалном редукцијом $ZrSiO_4$

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предала сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

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

① Ауторство

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

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

Потпис докторанда

У Београду, 4. 3.2013.



1. Ауторство - Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.