

HIDROLIZA PRAHU AlN IN NJENO
IZKORIŠČANJE ZA SINTEZO NANOSTRUKTURNIH
PREVLEK IZ ALUMINIJEVEGA OKSIDA

Doktorska disertacija
Mednarodna podiplomska šola Jožefa Stefana
Ljubljana, Slovenija, april 2010

Mentor: *prof. dr. Tomaž Kosmač*

Somentor: *dr. Kristoffer Krnel*

Komisija za oceno doktorske disertacije:

prof. dr. Marija Kosec, Institut Jožef Stefan, Jamova 39, 1000 Ljubljana

prof. dr. Darko Makovec, Institut Jožef Stefan, Jamova 39, 1000 Ljubljana

doc. dr. Goran Dražič, Institut Jožef Stefan, Jamova 39, 1000 Ljubljana

Andraž Kocjan

HIDROLIZA PRAHU AIN IN NJENO IZKORIŠČANJE ZA SINTEZO NANOSTRUKTURNIH PREVLEK IZ ALUMINIJEVEGA OKSIDA

Doktorska disertacija

THE HYDROLYSIS OF AIN POWDER AND ITS USE FOR THE SYNTHESIS OF NANOSTRUCTURED ALUMINA COATINGS

Doctoral Dissertation

Mentor: prof. dr. Tomaž Kosmač

Somentor: dr. Kristoffer Krnel

marec 2010

MEDNARODNA PODIPLOMSKA ŠOLA JOŽEFA STEFANA
JOŽEF STEFAN INTERNATIONAL POSTGRADUATE SCHOOL
Ljubljana, Slovenija



Kazalo

Povzetek	IX
Abstract	XI
Seznam kratic	XIII
1 Uvod	1
1.1 Keramični prah AlN	1
1.1.1 Uporaba	1
1.1.2 Zaščita prahu AlN pred hidrolizo	2
1.2 Hidroliza prahu AlN	4
1.2.1 Hidroliza prahu AlN pri sobni temperaturi	6
1.2.2 Vpliv pH in temperature na hidrolizo prahu AlN in na trdne produkte hidrolize	7
1.2.3 Inkubacijski čas pri hidrolizi prahu AlN	9
1.3 Izkoriščanje hidrolize prahu AlN	10
1.3.1 Postopek HAS (»Hydrolysis Assisted Solidification«)	10
1.3.1.1 Mehanizmi strjevanja pri postopku HAS	11
1.4 Aluminijevi hidroksidi...	14
1.4.1 Kondenzacija Al ³⁺	14
1.5 Tvorba trdne snovi – precipitacija	17
1.5.1 Nukleacija ali tvorba kristalizacijskega jedra	17
1.5.1.1 Heterogena nukleacija	19
1.5.2 Rast kristalizacijskega jedra	21
1.5.3 Staranje delcev v matični suspenziji	21
1.5.3.1 Prirastek velikosti delcev	21
1.5.3.2 Sprememba kristalne strukture nastale snovi	22
1.6 Nanostrukturne prevleke	23
1.6.1 Nanostrukturne prevleke iz aluminijevega oksida	24
2 Namen dela	27

3	Materiali in metode	29
3.1	Uporabljeni vhodni materiali	29
3.1.1	Testi hidrolize	29
3.1.2	Keramične podlage	30
3.1.3	(Super)hidrofobne nanostrukturne prevleke	30
3.2	Testi hidrolize	31
3.3	Nanostrukturne prevleke	32
3.3.1	Keramične podlage	32
3.3.2	Sinteza nanostrukturnih nanosov	32
3.3.3	Termična obdelava nanostrukturnih nanosov	33
3.4	Analizne metode	34
3.4.1	Termična analiza	34
3.4.2	Določanje adhezije nanostrukturnih nanosov na podlagi	35
3.4.3	Stereometrična analiza	35
4	Rezultati	37
4.1	Hidroliza prahu AlN	37
4.1.1	Karakteristike prahu AlN	37
4.1.2	Hidroliza prahu AlN pri sobni temperaturi (22 °C)	38
4.1.3	Vpliv temperature na hidrolizo prahu AlN	43
4.2	Sinteza nanostrukturnih prevlek	49
4.2.1	Vpliv masnega deleža prahu AlN v vodni suspenziji na sintezo nanostrukturnih prevlek iz bemita	55
4.2.2	Vpliv termične obdelave na nanostrukturne prevleke iz bemita	57
4.2.2.1	Adhezija	57
4.2.2.2	Vpliv termične obdelave na morfologijo nanostrukturnih prevlek	57
4.2.2.3	Vpliv termične obdelave na morfologijo lamel in njihovo strukturo	59
4.2.3	Hrapavost	63

5	Razprava	65
5.1	Hidroliza prahu AlN	65
5.1.1	Začetna doba razpada prahu AlN v vodi (indukcijski čas) – tvorba amorfnega aluminijevega hidroksida na površini delcev AlN	66
5.1.2	Temperaturna odvisnost poteka hidrolize prahu AlN	68
5.1.3	Kinetični model razpada prahu AlN v razredčenih suspenzijah	72
5.1.3.1	Model nezreagiranega jedra	73
5.1.3.2	Aktivacijska energija hidrolize prahu AlN	77
5.1.4	Potek hidrolize prahu AlN pri višjih vrednostih pH	78
5.1.5	Vpliv pogojev hidrolize prahu AlN na tvorbo trdnih reakcijskih produktov	83
5.1.5.1	Hidroliza prahu AlN pri sobni temperaturi (22 °C)	84
5.1.5.2	Hidroliza prahu AlN pri 50 °C: tvorba bajerita	86
5.1.5.3	Hidroliza prahu AlN pri 90 °C: tvorba bemitita	91
5.1.6	Mehanistični model hidrolize prahu AlN	94
5.2	Sinteza nanostrukturnih prevlek iz aluminijevega oksida	95
5.2.1	Morfologija nanostrukturnih prevlek iz bemitita	95
5.2.2	Nukleacija in rast nanostrukturnih bemitnih lamel na podlagi	97
5.2.3	Vpliv termične obdelave na zgradbo in morfologijo prevlek	101
5.3	Uporaba hidrolize prahu AlN in nanostrukturnih nanosov iz Al ₂ O ₃	109
5.3.1	Vpliv nanostrukturnih prevlek iz Al ₂ O ₃ na oprijem dentalnih cementov s keramiko Y-TZP	109
5.3.2	Superhidrofobne nanostrukturne prevleke iz aluminijevega (hidr)oksida ...	111
5.3.3	Uporaba hidrolize prahu AlN pri pripravi porozne keramike iz Al ₂ O ₃ na osnovi postopka HAS	113
6	Zaključki	117
7	Zahvale	121
8	Literatura in viri	123
	Kazalo slik	127
	Kazalo tabel...	132
	Kazalo algoritmov	133
	Priloge	134

Povzetek

Doktorsko delo obravnava študij hidrolize prahu aluminijevega nitrida (AlN) v temperaturnem območju med 5 °C in 90 °C. Analiza temperaturne odvisnosti poteka hidrolize in kinetike reakcij ter postavitev mehanističnega modela za razpad prahu AlN v vodi v tem temperaturnem območju omogočata celovit pogled na proces hidrolize, ki na podlagi literaturnih podatkov v podobni obliki ni na voljo. Poznavanje zakonitosti razpada prahu AlN v vodi omogoča tudi izkoriščanje reakcij hidrolize za sintezo večfunkcionalnih nanostrukturnih prevlek iz aluminijevega oksida (Al_2O_3) kot tudi pripravo porozne keramike na osnovi postopka HAS (Hydrolysis Assisted Solidification).

V prvem delu raziskav sem proučeval reakcijo prahu AlN z vodo in ugotavljal vpliv temperature in vrednosti pH razredčene suspenzije prahu AlN na potek hidrolize. Proces hidrolize prahu AlN lahko razdelimo na tri glavne faze, ki so temperaturno odvisne. Prva faza je indukcijski čas hidrolize, ko prah AlN v vodi razpada zelo počasi. Na površini delcev AlN se tvori tanek gost sloj amorfnega aluminijevega hidroksida, ki se hkrati raztaplja. Druga faza hidrolize, ki je bistveno hitrejša od prve, predstavlja kristalizacijo slabo kristaliničnega bemita na površini delcev AlN. V tretji fazi hidrolize se tvori bajerit, dokler prah AlN v suspenziji popolnoma ne razpade. Z daljšimi časi pri nižjih temperaturah in višjih vrednostih pH suspenzije pa lahko bajerit kristalizira tudi z raztapljanjem bemita. Kinetiko reakcije hidrolize prahu AlN sem opisal z modelom nezreagiranega jedra. V temperaturnem območju od 22 °C do 70 °C drugo fazo hidrolize kontrolira kemijska reakcija na površini delca AlN. Aktivacijska energija reakcije je 101,4 kJ/mol. Pri 90 °C pa hitrost reakcije kontrolira proces difuzije reaktantov skozi porozni sloj bemita. Hidroliza prahu AlN z vodo pri 5 °C se po nekaj dneh ustavi. V tem času se na delcih AlN naredi 3 nm debela plast amorfnega aluminijevega hidroksida. Začetni pH suspenzije prahu AlN v območju med 5,5 in 10 ne vpliva na hitrost reakcije, vpliva pa na dolžino indukcijskega časa hidrolize, ki je pri pH 10 praktično nič.

V drugem delu študija sem izkoriščal hidrolizo vodne suspenzije prahu AlN z masnim deležem 3 % za sintezo nanostrukturnih prevlek iz Al_2O_3 . Sinteza je mogoča, ker med hidrolizo pride do dovolj visoke koncentracije raztopljenih aluminijevih ionov, ki je potrebna za začetek heterogene nukleacije lamel bemita na keramični površini. Debelina lamel je neodvisna od temperature sinteze in znaša 3,3 nm. Njihova dolžina, od 135 nm do 259 nm, in višina, od 159 nm do 237 nm, pa sta odvisni od temperature. Gostota lamel na površinsko enoto podlage je odvisna od masnega deleža prahu AlN v suspenziji. Izračunana specifična površina lamel na podlagi znaša med 216 m^2/g in 220 m^2/g . Termična obdelava prevlek povzroči prehod bemita v eno izmed prehodnih oblik Al_2O_3 v odvisnosti od temperature. Do 900 °C se morfologija prevleke bistveno ne spremeni, adhezija prevleke s podlago pa se močno poveča. Pri temperaturah, višjih od 1000 °C, se $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ začne pretvarjati v termodinamsko najstabilnejšo obliko $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, pri čemer se lamelarna struktura prevleke izgubi.

V zadnjem delu sem prikazal nekaj primerov izkoriščanja hidrolize v praksi. Sinteza

nanostrukturnih prevlek iz Al_2O_3 na površino iz Y-TZP je učinkovit pripravljalni postopek pred cementiranjem dentalnih konstrukcij iz Y-TZP, ki je bil na Odseku za inženirsko keramiko tudi patentiran. Nanostrukturna prevleka iz Al_2O_3 zelo izboljša adhezijski spoj med površino keramike Y-TZP in cementom. Podobne prevleke, ki jih predhodno modificiramo z nizkoenergijaskopovršinskimi kemikalijami, pa imajo takšno strukturo in dovolj veliko specifično površino, da jih lahko uporabimo kot izhodno podlago za pripravo superhidrofobnih in samočistilnih površin. Hidrolizo prahu AlN oziroma postopek HAS pa je mogoče izkoristiti tudi za pripravo porozne keramike iz Al_2O_3 , ki izkazuje višje upogibne trdnosti kot porozna keramika, pripravljena po konvencionalnih metodah. Nanodelci $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ki nastanejo iz lamel $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ med zgoščevanjem, zelo povečajo površino nastalih vratov med matičnimi delci oblikovanca, ki je odgovorna za trdnost poroznih materialov.

Abstract

The thesis describes a study of aluminum nitride (AlN) powder hydrolysis in the temperature range between 5 °C and 90 °C. The analysis of the temperature dependence of the course of the hydrolysis and the reaction kinetics, along with a mechanistic model set up for the hydrolysis reactions, gives a unique perspective of the hydrolysis, in a form that has not been presented in the literature so far. Knowledge of the degradation phenomena of AlN powder in water makes it possible to employ hydrolysis reactions for the synthesis of nanostructured aluminum oxide (Al₂O₃) coatings as well as the preparation of porous ceramics based on the Hydrolysis Assisted Solidification (HAS) process.

The first part of my research was dedicated to an investigation of the AlN powder reaction with water and of the influence of the temperature and pH of diluted AlN powder suspensions on the course of the hydrolysis. The hydrolysis process was divided into three temperature-dependent stages. The first stage includes the induction period, when the degradation of the AlN powder in water is slow. During the induction period a dense, amorphous aluminum hydroxide layer is formed on the surface of the AlN particles, although it is also dissolving at the same time. The second, faster, stage represents the formation of poorly crystalline boehmite on the surface of the AlN particles. The third stage is accompanied by the bayerite formation, until the AlN completely degrades. With even longer ageing times of the suspension, bayertite is formed by the dissolution of boehmite and a subsequent crystallization. The reaction kinetics was described using an un-reacted core model, and the rate-controlling step was found to be the chemical reaction at the product-layer/un-reacted core interface for the second stage of the hydrolysis in the temperature range between 22 °C and 70 °C. The calculated activation energy for the reaction is 101.4 kJ/mol. At 90 °C, the rate-controlling step for the second stage of the hydrolysis became diffusion through the product layer (boehmite). While at 5 °C the hydrolysis of AlN powder stopped after a few days of contact with water. During this period a 3-nm-thick amorphous aluminum hydroxide layer was formed on the surface of the AlN particles. The reaction kinetics was independent of the starting pH value of the suspension between 5.5 and 10; however, the pH influenced the induction period, which practically disappeared at pH values of 10.

In second part of my work, the hydrolysis of a 3 wt.% AlN powder water suspension was exploited during the synthesis of nanostructured Al₂O₃ coatings. The synthesis was feasible, since a sufficiently high concentration of dissolved aluminum ions was obtained during the hydrolysis, which provoked the heterogeneous nucleation of boehmite lamellas on the ceramic substrate. Irrespective of the starting temperature, the thickness of a single lamella was 3.3 nm. On the other hand, the lamellas length, from 135 nm to 259 nm, the lamellas height, from 159 nm to 237 nm, and their number per unit area on the substrate, were all temperature dependent. The calculated specific surface area of the coatings was in

between 216 m²/g and 220 m²/g.

In the third part some examples of the exploitation of AlN powder hydrolysis in practice are presented. The synthesis of the nanostructured Al₂O₃ coatings is an effective preparative method for yttria-stabilized tetragonal zirconia (Y-TZP) dental restorations prior to cementation with dental cements. The method resulted in a patent being granted to the Engineering Ceramics Department. This nanostructured Al₂O₃ coating significantly improves the adhesion between the ceramic surface and the dental cement. Similar coatings, additionally modified with low-surface-energy chemicals, exhibit a similar structure and a sufficiently high specific surface, so that they can be used as superhydrophobic and self-cleaning surfaces. The HAS process, which exploits the AlN powder hydrolysis, can also be used for the preparation of porous Al₂O₃ ceramics, exhibiting higher flexural strength values compared to those prepared by conventional methods. α -Al₂O₃ crystallites, which nucleate within θ -Al₂O₃ lamellas during sintering, greatly enlarge the surface area of the necks formed between the main particles of the specimen and are the strength-determining factor in porous ceramics prepared in this way.

Seznam kratic

AES	=	Augerjeva elektronska spektroskopija
AFM	=	mikroskop na atomsko silo
BET	=	metoda adsorpcije N ₂ na površino merjene snovi
FAS	=	heptadekafluoro 1,1,2,2-tetrahidrodecil trimetoksisilan
NMR	=	jedrska magnetna resonanca
SEM	=	vrstični elektronski mikroskop
TEM	=	presevni elektronski mikroskop
TG/DTA	=	termogravimetrična/diferenčna termična analiza
TMAH	=	tetrametil amonijev hidroksid
XPS	=	rentgenska fotoelektronska spektroskopija
XRD	=	rentgenska praškovna difrakcija
Y-TZP	=	z itrijem stabiliziran cirkonijev dioksid

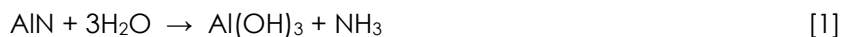
1 Uvod

1.1 Keramični prah AlN

1.1.1 Uporaba

Prah aluminijevega nitrida (AlN) je bil prvič umetno sintetiziran že leta 1862 z reakcijo tekočega aluminija in dušika pri 700 °C. AlN ima heksagonalno strukturo (wurtzite).¹ Za izdelavo kristalov AlN visoke čistosti je najbolj primeren postopek reakcije aluminijevega fluorida in amoniaka pri temperaturi 1000 °C.² Danes se prah AlN industrijsko pridobiva večinoma bodisi po karbotermični redukciji aluminijevega oksida (Al₂O₃) v dušikovi atmosferi bodisi z direktnim nitriranjem kovinskega aluminija.³

Podobno kot površina kovinskega aluminija je tudi površina delcev prahu AlN na vlažnem zraku pri sobni temperaturi nestabilna. Površini lahko reagirata s kisikom in/ali vlago ter tako tvorita zaščitni sloj aluminijevega (hidr)oksida, ki zavre naknadno oksidacijo in zaščiti sredico pred korozijo. V vodi pa je AlN zelo reaktiven in po daljših časih izpostavitve popolnoma razpade po naslednji reakciji:⁴



Pri hidrolizi nastajata aluminijev hidroksid (Al(OH)₃) in amoniak (NH₃), kar so na koncu 19. stoletja nekaj časa izkoriščali za pridobivanje NH₃ (Serpekov postopek).⁵ Po odkritju cenejšega Haber-Boschevega postopka za pridobivanje NH₃⁶ je AlN padel skoraj v pozabo, dokler ga niso odkrili kot keramični material z izjemnimi lastnostmi, uporabnimi predvsem za industrijo elektronskih naprav.

Zaradi visoke termične prevodnosti, visoke temperaturne stabilnosti, nižjega koeficienta termičnega raztezka, visoke električne upornosti in visoke žilavosti je zanimiv za uporabo v materialih za elektronske aplikacije. AlN se uporablja kot material za podlago pri močnostnih električnih tokokrogih in za podlago pri integriranih vezjih kot zamenjava za Al₂O₃ in toksični berilijev oksid (BeO).³ AlN se tudi uporablja pri pripravi sialonske keramike (SiAlON) in kot dodatek za sintranje pri izdelavi keramike iz silicijevega karbida (SiC).^{7,8}

Pri tehnološki uporabnosti keramičnega prahu AlN njegova reaktivnost z vodo predstavlja problem med postopkom priprave zgoraj naštetih materialov.³ Plast Al(OH)₃ na površini delcev AlN poveča vsebnost kisika na mejah med zrnji AlN v sintranih keramičnih materialih, kjer je AlN lahko glavna sestavina ali pa samo dodatek. Povečanje deleža kisika v keramičnih materialih, ki služijo kot dobri toplotni prevodniki, ni zaželeno. Kisik v kristalni rešetki AlN ustvari

praznine in tako tvori centre za sipanje fononov, ki posledično zmanjšajo celotno toplotno prevodnost keramike na osnovi AlN.^{2,9} Raziskave so pokazale, da se temu problemu lahko izognemo z uporabo prahu AlN, ki je zaščiten pred hidrolizo, ali pa z zamenjavo vode z organskimi topili pri mokrih postopkih keramičnega procesiranja. Vendar pa nevodno procesiranje naredi celoten postopek bolj kompleksen in ga v celoti podraži. Tako procesiranje vzbuja tudi okoljske in varnostne pomisleke.

1.1.2 Zaščita prahu AlN pred hidrolizo

Zato da bi lahko prah AlN vodno procesirali po mokrih postopkih oblikovanja keramike,¹⁰ kot sta vlivanje vodne suspenzije v porozne modele¹¹ in injekcijsko brizganje v kalupe,¹² je potrebno njegovo površino ustrezno zaščititi, tako da ta ne reagira z vodo.

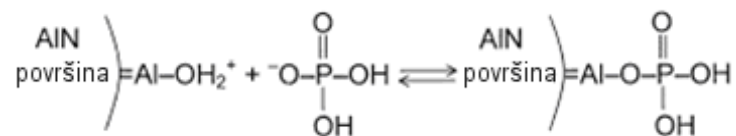
Eden od načinov zaščite prahu AlN pred hidrolizo je modifikacija površine prahu AlN s hidrofobnimi organskimi molekulami. Nanos hidrofobnih molekul naredi površino električno nepolarno, zato s polarnimi molekulami vode površina ne more tvoriti vodikovih vezi in zato voda površine ne omaka. Večina komercialno dostopnih vodoodpornih prahov AlN je oblečenih z eno od mnogih karboksilnih kislin. Kemijska stabilnost prahu AlN v prisotnosti vode naj bi se povečevala z večanjem števila ogljikov v molekuli karboksilne kisline,¹³ saj se z večanjem števila ogljikov v molekuli karboksilne kisline povečuje njena hidrofobnost.¹⁴ Ker so s karboksilnimi kislinami oblečeni delci prahu AlN hidrofobni, plavajo na vodi in jih v vodi brez dodatka hidrofilnega surfaktanta ne moremo dispergirati. To pa zahteva tudi dodatek protipenilnih sredstev.¹⁵ Shan s sodelavci je pokazal, da se prah AlN lahko tudi zaščiti pred hidrolizo pri nizkih temperaturah s koordinativno vezavo 8-hidroksikinolina.¹⁶ To naredi zaščitni sloj na površini AlN, ki ga OH⁻ ioni pri nizkih temperaturah ne morejo prebiti.

Površino prahu AlN se lahko uspešno zaščiti pred hidrolizo tudi z uporabo anorganskih prekurzorjev. Na površino se lahko adsorbira fosfatne ali silikatne komplekse. Krnel in sodelavci so prah AlN zaščitili pred hidrolizo z uporabo aluminijevega dihidrogen fosfata. V vodi disociirani fosfatni anioni reagirajo s površino delcev AlN in tvorijo vodoodporne oziroma netopne hidrofilne komplekse (Slika 1a), ki preprečijo penetracijo molekul vode skozi kemisorbirano fosfatno plast do površine delcev prahu AlN.¹⁷ Tako zaščiten prah AlN je zaradi svoje hidrofilne, tj. omočljive, narave primeren za dispergiranje v vodi in ne potrebuje protipenilnih sredstev. Na Sliki 1b pa je prikazan tudi primer zaščite prahu AlN pred hidrolizo z uporabo silicijeve kisline, ki se adsorbira na površino AlN in tvori silikatni sloj, ki močno zmanjša reakcijo hidrolize, vendar je popolnoma ne prepreči.¹⁷

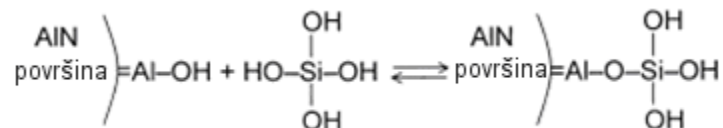
Poznani so tudi postopki nanosa tanke, v vodi netopne plasti silicijevega oksida (SiO₂) na površino delcev AlN. To se doseže z uporabo silicijevih alkoxidov. S hidrolizo silicijevih alkoxidov dobimo na površini delcev AlN plast silicijevega hidroksida. Po naknadni termični obdelavi oblečenega prahu, ki poteka med 400 °C in 1000 °C, se ustvari za vodo nepropustni

tanek sloj SiO_2 ¹⁸ ali sialona.¹⁹

a)



b)



Slika 1: Reakcijska shema kemisorbiranih a) fosfatnih anionov in b) silicijeve kisline na površino delca AlN¹⁷

Poznan je še termičen postopek priprave zaščitenega prahu AlN. S kontrolirano termično obdelavo lahko prah AlN uspešno zaščitimo pred oksidacijo v vlažnem okolju, ker se na površini ustvari tanka plast Al_2O_3 in/ali AlON.²⁰ Tako zaščiten prah pa v vodi le zavre hidrolizo in je ne prepreči.²¹ Hkrati se termična prevodnost z oksidno plastjo zaščitenih prahov zmanjša v odvisnosti od vsebnosti oksidne faze v zaščitenem prahu AlN.²²

1.2 Hidroliza prahu AlN

Kljub temu da je reaktivnost prahu AlN z vodo poznana že vsaj stoletje in pol, vse do konca 20. stoletja ni bilo opravljenih podrobnejših študij o kinetiki razpada prahu AlN v vodi, termodinamiki hidrolize ter o tvorbi trdnih reakcijskih produktov v obliki raznih aluminijevih hidroksidov. Zaradi hidrolize prahu AlN v vlagi in vodi ter posledično tvorbe raznih aluminijevih hidroksidov med reakcijo prahu AlN in vode je proces hidrolize AlN zelo podoben koroziji kovinskega aluminija ob izpostavitvi vodnim raztopinam.

V prisotnosti vlage ali v vodi kovinski aluminij začne korodirati, pri čemer se na njegovi površini tvori film Al_2O_3 in aluminijevih hidroksidov, kot sta aluminijev oksihidroksid (AlOOH) ter aluminijev trihidroksid ($\text{Al}(\text{OH})_3$), po naslednjih enačbah: ²³

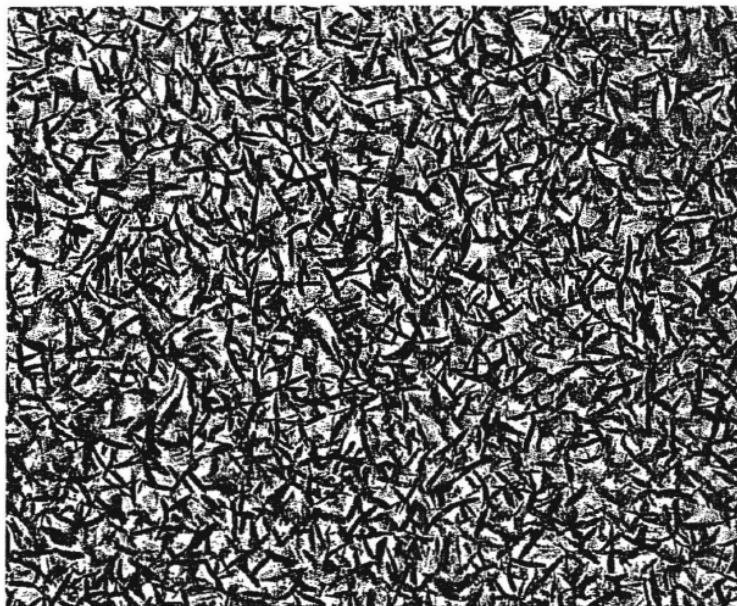


Korozija aluminija v vodi pri povišanih temperaturah poteka po treh korakih.²⁴ V prvem koraku (reakcija 2) se na površini aluminija tvori amorfni Al_2O_3 , ki vsebuje veliko vode. To obdobje reakcije aluminija z vodo so poimenovali indukcijski čas. Tvorba amorfnega Al_2O_3 naj bi potekala po elektrokemijskem procesu. Anodo, kjer poteka reakcija oksidacije aluminija, predstavlja površina nastajajočega oksidnega filma, ki je v neposrednem stiku s kovino, katoda, kjer poteka redukcija vode, pa se nahaja na površini oksidnega filma. OH^- ioni naj bi s procesom difuzije potovali skozi amorfno oksidno plast k površini aluminija in zato naj bi difuzija kontrolirala hitrost rasti oksidne plasti med indukcijskim časom.²⁵

V drugem koraku se površina amorfnega Al_2O_3 v stiku z vodo prične raztapljati in to tako, da na površini amorfne oksidne plasti potekajo reakcije hidrolize vezi Al-O. Hitrost raztapljanja amorfnega Al_2O_3 je skoraj neodvisna od vrednosti pH raztopine v območju med 1 in 10. Pod pH 10 naj bi hitrost raztapljanja kontrolirala hidroliza vezi Al-O. Pri vrednostih pH, višjih od 10, pa naj bi hitrost bila omejena z difuzijo OH^- ionov do površine aluminija. Aktivacijska energija hidrolize amorfne oksidne plasti naj bi bila 71,1 kJ/mol.²⁴

V tretjem koraku polimerizacija in kondenzacija nastalih hidroliziranih aluminijevih polikationov in anionov v neposredni bližini površine aluminija, obdanega z oksidno plastjo, privede do precipitacije slabo kristaliničnega oksihidroksida, imenovanega bemit (AlOOH , reakcija 3). Posamezni delci bemita so na površini v obliki zelo tankih ploščic, ki so prikazani na Sliki 2. Debelina ploščic je manjša od 30 nm, razdalja med posameznimi ploščicami in prav tako njihova dolžina pa znaša 150 nm. Stopnja kristaliničnosti sloja, sestavljenega iz delcev bemita, se s temperaturo večja.²⁴ Ocenjena poroznost ploščic na površini naj bi bila od 50 % do 80 % v

odvisnosti od temperature in časa reakcije vode in aluminija.^{24,25} Alwitt²⁵ je ugotovil, da pri izpostavitvi aluminija v ogreti vodi pri 40 °C po končanem indukcijskem času sočasno z rastjo bemita raste tudi aluminijev trihidroksid, imenovan bajerit ($\text{Al}(\text{OH})_3$), vendar je njegova rast počasnejša.

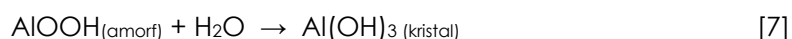


Slika 2: Slika SEM delcev bemita na površini aluminijeve folije, ki je bila 30 minut izpostavljena vreli vodi²⁴

Z vidika hitrosti reakcije aluminija in vode sta Vedder in Vermilyea²⁴ opazila tri različne kinetične režime reakcije v odvisnosti od temperature vode. V prvem, pri katerem je hitrost reakcije konstantna, hidroliza vezi Al-O v amorfni plasti kontrolira hitrost. V drugem režimu hitrost reakcije s časom narašča. Kontrolirata jo nukleacija in rast bemita. V zadnjem, tretjem kinetičnem režimu, naj bi difuzija topnih aluminijevih specij skozi plast aluminijevih hidroksidov na površini aluminija kontrolirala celotni proces. Pri poizkusih, pri katerih je bila voda ogreta na 50 °C, sta opazila prisotnost vseh treh režimov, ki so si sledili v sosledju. Nasprotno sta pri 100 °C opazila, da reakcijo aluminija in vode že od samega začetka kontrolira difuzija topnih aluminijevih specij. Posledično hitrost reakcije aluminija in vode s časom konstantno pada.

1.2.1 Hidroliza prahu AlN pri sobni temperaturi

Podobno kot reagira aluminij v prisotnosti vode hidrolizira tudi prah AlN. Tvorijo se aluminijevi hidroksidi. Stranski produkt je plinasti NH₃. Reakcijo prahu AlN z vodo pri sobni temperaturi (ST) je v novejšem času intenzivno študiral Bowen s sodelavci,²⁶ ki je predlagal naslednje zaporedje reakcij:



Prah AlN najprej reagira z vodo in tvori amorfni AlOOH po reakciji 5, ki naj bi imel stehiometrijsko sestavo podobno kot slabo kristaliničen bemit. Kristaliničnosti te faze niso uspeli potrditi z rentgensko praškovo difrakcijo (XRD) in rentgensko fotoelektronsko spektroskopijo (XPS). Pri reakciji nastaja tudi NH₃, ki se raztopi v vodnem delu suspenzije in tvori amonijev hidroksid po reakciji 6, zaradi katerega se pH suspenzije dviguje med potekom reakcije. Nastali amorfni AlOOH naj bi s časom kristaliziral v bajerit (Al(OH)₃) po postopku raztapljanja in rekristalizacije. Postopek tvorbe bajerita, tj. raztapljanje in rekristalizacija, naj bi bil podoben tvorbi bajerita pri staranju aluminijevih gelov, sintetiziranih s hidrolizo aluminijevih alkoxidov.^{23,27} Vendar pa na podlagi podatkov omenjene študije Bowen in sodelavci niso uspeli razložiti, ali se bajerit tvori po predlaganem modelu raztapljanja in rekristalizacija ali pride do transformacije hidroksidov v trdnem stanju. Določili pa so, da je reakcija razpada prahu AlN reakcija prvega reda in da je hitrost reakcije linearna. Kinetiko reakcije so opisali z modelom nezreagiranega jedra in porozno plastjo produktov, ki ga je postavil Levenspiel.²⁸ Pri ireverzibilnem procesu reakcije trdnega s tekočino ali plinom lahko hitrost kontrolirajo trije režimi: (a) masni transport reaktanta skozi plast produktov, ki obdaja delec, do površine delca, (b) difuzija reaktanta skozi plast trdnih produktov do površine nezreagiranega jedra in (c) kemijska reakcija prvega reda na površini nezreagiranega jedra. Bowen in sodelavci so določili, da skupno hitrost hidrolize AlN določa kemijska reakcija med vodo in AlN (režim c). Kljub nekaterim predvidenim omejitvam postavljenih predpostavk pri uporabi modela (kot so enakomerna porazdelitev delcev in njihova oblika, ostro definirana meja med produktom/reaktantom ter odsotnost temperaturnih gradientov v reaktivnem delcu) avtorji niso opazili večjega odklona od modela nezreagiranega jedra s pričetkom rasti bajerita. Bajerit ima v primerjavi z bemitom različno hitrost rasti in v danem sistemu nezreagiranega jedra med rastjo ni del plasti produktov, kot je to videno iz korozije kovinskega aluminija.²³

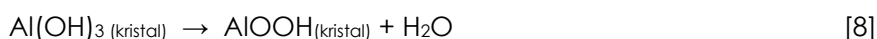
Naslednjo obširno študijo o hidrolizi AlN pri sobni temperaturi je opravil Mobley v svoji doktorski disertaciji.²⁹ Mobley je v osnovi prevzel Bownov mehanizem hidrolize²⁶ in ga dopolnil z reakcijami topnih specij v obliki topnih aluminijevih mono- ter polionskih kompleksov, ki

nastopajo pri procesu raztapljanja in rekristalizacije. Opravil je tudi kalorimetrične teste suspenzije prahu AlN med potekom hidrolize v adiabatno zaprtem sistemu. Na podlagi meritev je izračunal tvorbene entalpije posameznih faz. Tvorbena entalpija, ΔH , amorfne bemitita je eksotermne narave in znaša 105,5 kJ/mol. Prav tako je eksotermna kristalizacija bajerita, ki znaša 81,2 kJ/mol. Nasprotno pa je raztapljanje amorfne bemitita, ki je endotermen proces, tj. $\Delta H = 133,1$ kJ/mol. Vsota tvorbenih entalpij je negativna, kar pomeni da je proces hidrolize prahu AlN eksotermen in zato se reakcijska zmes oziroma suspenzija segreje, kar še pospeši reakcijo. V praksi se je to pokazalo tako, da je hidroliza prahu AlN tako eksotermna, da je v Moblejevem primeru vodna suspenzija s 4-odstotnim volumenskim deležem AlN v adiabatno zaprti posodi zavrela že po enajstih urah hidrolize.

1.2.2 Vpliv pH in temperature na hidrolizo prahu AlN in na trdne produkte hidrolize

Med hidrolizo prahu AlN, ki je eksotermni proces, se sprošča NH_3 , ki dviguje pH vodne suspenzije. Zaradi tega na celoten potek hidrolize prahu AlN vplivata tako začetna vrednost pH kot temperatura suspenzije. Reetz s sodelavci je ugotovil, da je pri nižjih začetnih vrednostih pH suspenzije reakcija AlN z vodo počasnejša kot pa pri višjih.³⁰ Reakcijo so poimenovali bazično katalizirana reakcija, ker naj bi imel OH^- ion velik vpliv na razpad kovalentne vezi Al-N. Pokazali so tudi, da hidroliza pri nizkem pH (pH = 1) v času eksperimenta ne poteče, pri konstantno visoki vrednosti pH suspenzije prahu AlN (pH = 11) in po enakem času pa reagira več AlN pri povišani temperaturi ($T = 50$ °C) kot pri sobni temperaturi. To pomeni, da pri višjih vrednostih pH in višjih temperaturah reakcija hidrolize prahu AlN poteka hitreje.

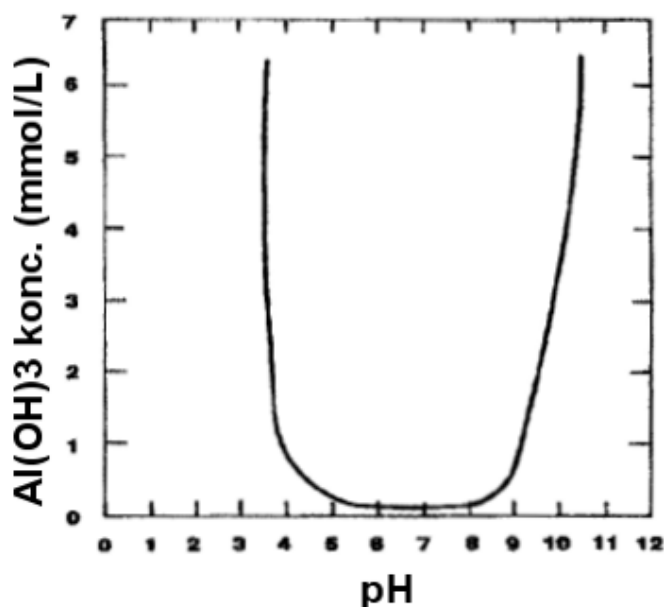
V novejšem času sta bili opravljeni dve obširni študiji o vplivu pH in temperature na hitrost hidrolize prahu AlN v vodnih raztopinah in na tvorbo trdnih produktov hidrolize v obliki aluminijevih hidroksidov. Fukumoto s sodelavci je raziskoval potek hidrolize prahu AlN sferične oblike v raznih razredčenih raztopinah v temperaturnem območju med 20 °C in 100 °C.³¹ Reakcijo AlN in vode so zasledovali, dokler ni bila dosežena najvišja vrednost pH suspenzije prahu AlN. Hidroliza naj bi s povišano temperaturo potekala hitreje. Ugotovili so, da pri temperaturah, nižjih od 78 °C, kristalizira bajerit po reakciji 1, nad 78 °C pa naj bi se kristaliničen bemit tvoril po reakciji dehidracije, ki je sicer značilna za termični razpad ali dehidracijo bajerita, ki poteče v temperaturnem območju med 150 °C in 200 °C:^{32,33}



V omenjenem delu avtorji ne izključujejo možnosti, da je bajerit nastal po reakciji 7, vendar pa amorfne bemitita niso zaznali.

Zanimivo študijo o razpadu prahu AlN in koroziji substratov AlN v vodnih raztopinah različnih

vrednosti pH, od 5 do 14, ogrevanih pri 85 °C 1 uro, je opravil Svedberg s sodelavci.³⁴ Pri vseh režimih pH so z rentgensko praškovo analizo (XRD) določili različna razmerja faz psevdobemita in mešanice bajerita/gibsite. Še več, pri prahu AlN, ki so ga samo sprali s curkom deionizirane vode, ogrete na sobno temperaturo, so zaznali kristaliničen psevdobemit, kar ni v skladu s predlaganim mehanizmom Bowna in sodelavcev (reakcija 5).²⁶ Pri študiju korozije prahu AlN pa je Svedberg s sodelavci ugotovil, da je hitrost korozije najmanjša v območju pH med 5,5 in 8, največja pa pri pH 9,5 ter 12. Razlog za različne hitrosti korozije AlN so pripisali različni topnosti aluminijevih hidroksidov v odvisnosti od pH suspenzije ali raztopine (Slika 3), ki je najmanjša v območju pH med 5,5 in 8,5.



Slika 3: Topnost Al(OH)₃ v odvisnosti od pH raztopine aluminijevih ionov³⁴

Krnel in sodelavci³⁵ so študirali razpad prahu AlN v vodi pri sobni in povišanih temperaturah. Na podlagi meritev pH razredčene suspenzije prahu AlN so izračunali spremembo koncentracije NH₄⁺ ionov v odvisnosti od časa. Na podlagi koncentracije NH₄⁺ so izračunali konverzijo prahu AlN v vodi pri sobni temperaturi. Z uporabo Levenspielovega modela²⁸ nezreagirane jedra so določili, da reakcija prvega reda kontrolira celoten proces hidrolize prahu AlN pri sobni temperaturi. Ugotovili so, da je pri višjih začetnih temperaturah vode hitrost razpada prahu AlN večja. Hkrati ima temperatura velik vpliv tudi na morfologijo kristaliničnih produktov hidrolize. Pokazali so, da je bajerit glavni reakcijski produkt dolgotrajne hidrolize pri temperaturi 40 °C, medtem ko je pri začetni temperaturi 70 °C nanokristaliničen bemit reakcijski produkt hidrolize prahu AlN. Razlog za spremembo kristalne strukture reakcijskega produkta s povišanjem temperature hidrolize prahu AlN so pripisali spremembi topnosti amorfne AlOOH (reakcija 5), iz katerega naj bi kristalizirala Al(OH)₃ in/ali kristaliničen AlOOH. Opazovali so tudi vpliv pH suspenzije prahu AlN na potek hidrolize in ugotovili, da pri zelo nizkih vrednostih pH (pH ~ 1) hidroliza AlN ne poteka, v alkalnem

območju (pH ~ 9) pa je reakcija hidrolize AlN pospešena, s čimer so potrdili opažanja Reetza in sodelavcev.³⁰

1.2.3 Inkubacijski čas pri hidrolizi prahu AlN

Glede časa inkubacije hidrolize prahu AlN ter njegovega vzroka obstoja v literaturi ni enotnega mnenja.^{29,31,37} V splošnem naj bi bil čas inkubacije čas, ki je potreben za začetek reakcije prahu AlN in vode, tj. čas, po katerem so merljive spremembe v vrednosti pH suspenzije prahu AlN. Na drugi strani pa Mobley definira inkubacijski čas kot čas pred začetkom temperaturnega prirastka suspenzije prahu AlN.²⁹ To je čas pred kristalizacijo bajerita, v katerem se mora amorfna plast bemitita raztopiti.

O prisotnosti od 5 nm do 10 nm debelega oksidnega sloja (Al_2O_3) na površini delcev AlN so že zelo zgodaj poročali Slack in sodelavci.² Spet drugi na površini delcev prahu AlN niso zaznali nobene oksidne plasti.²⁰ Saito in Ishizaki³⁶ sta ugotovila, da naj bi bila kemijska sestava površine prahu AlN odvisna od komercialnega postopka njegove priprave. Na podlagi Augerjeve elektronske spektroskopije (AES) sta pokazala prisotnost θ - Al_2O_3 plasti na prahu AlN, ki je bil pripravljen po karbotermičnem postopku. Med navedenim aluminijevim oksidom ter površino AlN naj bi bila tudi vmesna plast, sestavljena iz aluminijevega oksinitrida (AlON). Prah AlN, pripravljen po postopku direktnega nitriranja kovinskega aluminija, pa naj bi imel na površini (hidr)oksidni sloj, sestavljen iz bemitita in γ - Al_2O_3 .

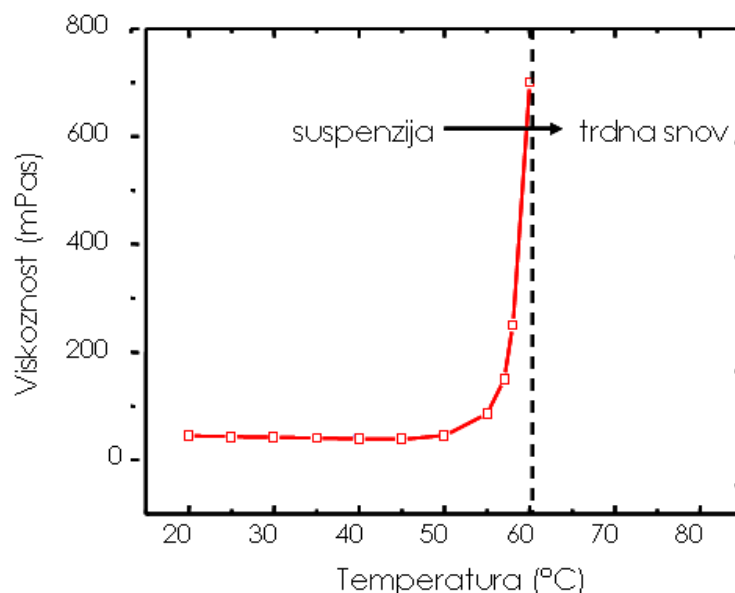
Med študijem hidrolize so o času inkubacije poročali Fukumoto in sodelavci.³¹ Pokazali so, da se inkubacijski čas z višanjem temperature hidrolize skrajšuje, ker naj bi bilo prodiranje molekul vode skozi omenjeni sloj k površini AlN pri višjih temperaturah lažje. Tudi Krnel in sodelavci³⁵ so opazili skrajševanje inkubacijskega časa z višanjem temperature vode, v kateri poteka hidroliza AlN. Krajši inkubacijski čas so zaznali tudi pri višjih začetnih vrednosti pH suspenzije AlN. Vzrok za inkubacijski čas so pripisali prisotnosti tanke plasti iz aluminijevega oksida ali hidroksida na površini delcev AlN. Na osnovi njihovih opažanj lahko hidroliza poteče takrat, ko molekula vode plast aluminijevega (hidr)oksida prebije oziroma ko se ta plast raztopi.

Barba in sodelavci so raziskovali vpliv deleža kisika v prahu AlN na njegovo korozijo v razredčenih nakisanih raztopinah.³⁷ Čas, v katerem se je vrednost pH le malo spreminjala pred začetkom burne reakcije prahu AlN in vode, so poimenovali začetna nizka hitrost korozije prahu AlN. Dolžina začetne nizke hitrosti korozije prahu AlN naj bi bila odvisna od vsebnosti kisika na površini delcev AlN v obliki oksidiranega sloja, ki se med začetno nizko hitrostjo korozije prahu AlN raztopi.

1.3 Izkoriščanje hidrolize prahu AlN

1.3.1 Postopek HAS (Hydrolysis Assited Solidification)

Postopek HAS (Hydrolysis Assited Solidification) je bil razvit na Institutu Jožef Stefan in je prvi svetovno poznan postopek, ki izkorišča hidrolizo prahu AlN za strjevanje oblikovancev.³⁸ Pri tem postopku dodamo majhen delež prahu AlN (masni delež običajno od 1 % do 5 % glede na suho snov) v vodno suspenzijo prahu, ki jo želimo oblikovati. Suspenzijo nalijemo v neporozen model, v katerem začne prah AlN reagirati z vodo, kar povzroči strjevanje suspenzije v modelu. Hidrolizo lahko termično aktiviramo; ko steče, se viskoznost suspenzije tako poveča, da se strdi (Slika 4).³⁹ Sprememba viskoznosti je posledica istočasne kemijske vezave dela vode iz suspenzije, kristalizacije aluminijevih hidroksidov in flokulacije delcev zaradi tvorbe NH_3 . Povišanje temperature povzroči tudi povečanje ionske jakosti zaradi raztopljenih produktov reakcije.

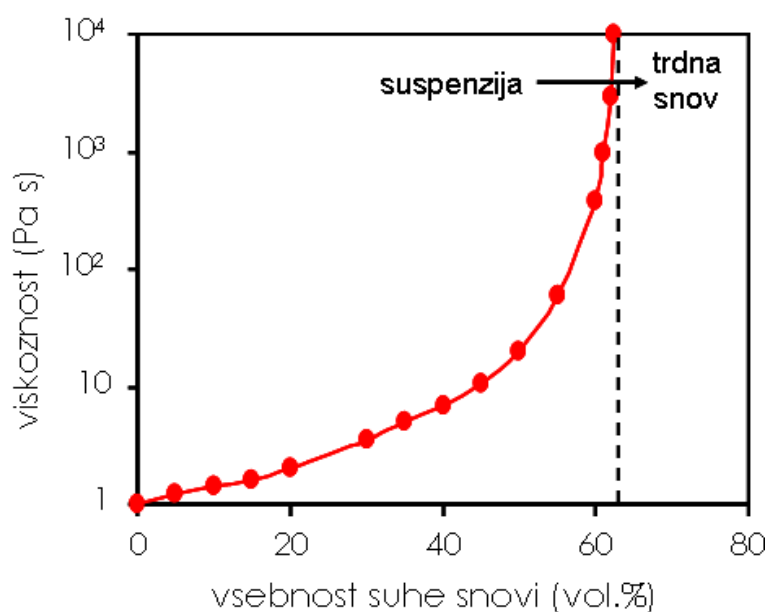


Slika 4: Temperaturna odvisnost viskoznosti vodne suspenzije Al_2O_3 z 58-odstotnim volumenskim deležem, ki je vsebovala 1-odstotni masni delež AlN glede na suho snov

Ker pri postopku HAS prispeva k strjevanju več mehanizmov hkrati, ga je možno izkoristiti tako za hitro strjevanje manjših izdelkov kot za počasnejše strjevanje masivnejših izdelkov. Majhni dodatki prahu AlN (masni delež prahu od 1 % do 5 %) praviloma ne povečajo viskoznosti osnovne suspenzije, zato so volumski deleži suhe snovi v suspenziji lahko zelo visoki. Med strjevanjem ne prihaja do krčenja, nastajajoči aluminijevi hidroksidi pa povežejo delce v trden skelet, kar daje oblikovancem izredno visoko trdnost, zato so manj občutljivi na pokanje pri sušenju.

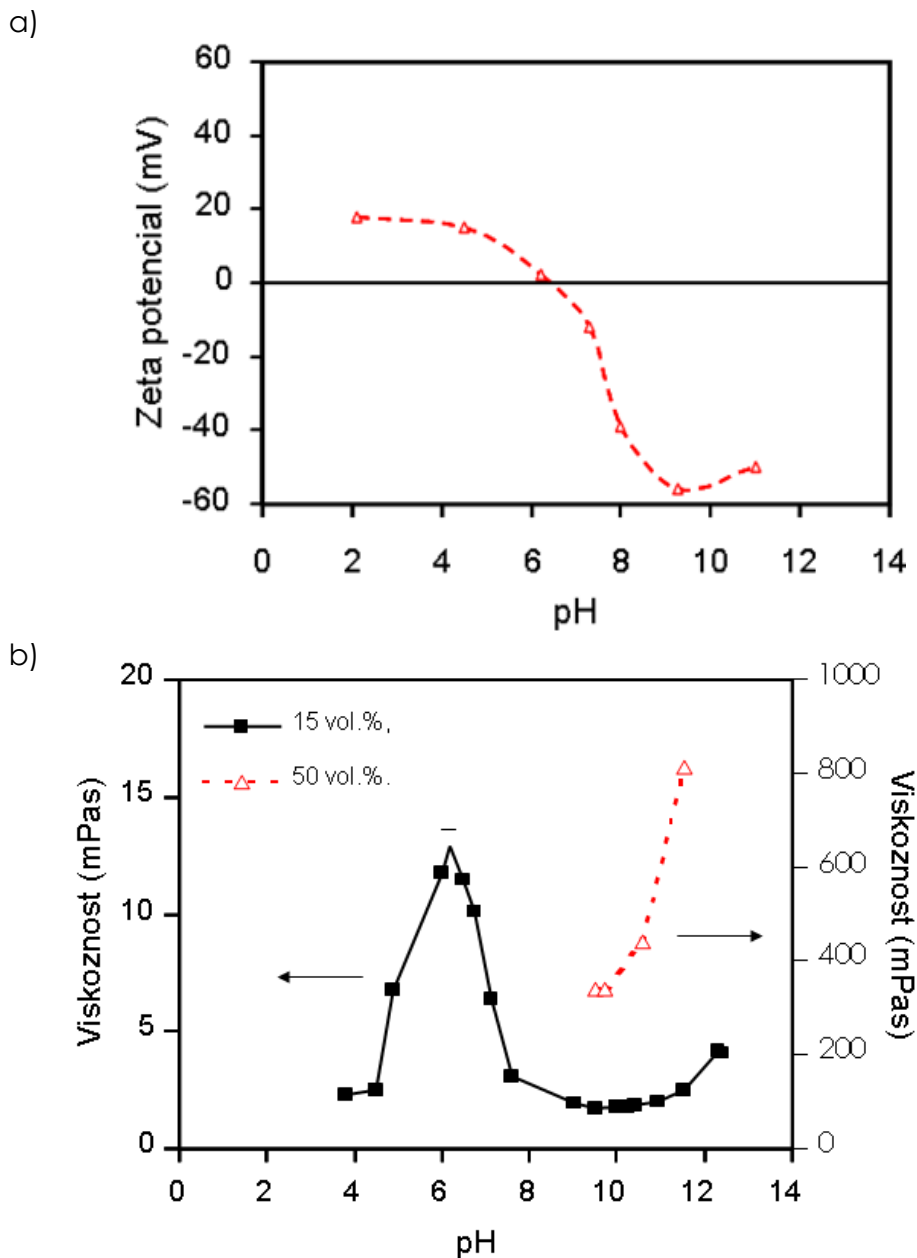
1.3.1.1 Mehanizmi strjevanja pri postopku HAS

Značilnosti prahu AlN in hidroliza v vodnem mediju so zelo pomembni pri oblikovanju keramike iz vodnih suspenzij po postopku HAS. K strjevanju matične vodne suspenzije prispeva več mehanizmov, ki vodijo do povišanja viskoznosti in končno do strjevanja suspenzije v modelu. Prvi in najočitnejši mehanizem je kemijska vezava dela vode, ki lahko močno koncentrirane suspenzije pretvori v nasičeno trdno snov. Primer odvisnosti relativne viskoznosti od vsebnosti suhe snovi v suspenziji na Sliki 5 nazorno kaže, da pride do strjevanja v suspenzijah z visokim deležem suhe snovi že pri zelo majhnem povečanju suhe snovi oziroma majhni porabi vode. To povzroči tako veliko povečanje viskoznosti suspenzije, da se ta strdi. Vendar poraba vode v teh suspenzijah ni edini razlog za strjevanje. V prisotnosti AlN se strdijo tudi bolj razredčene suspenzije, kjer je poraba vode na račun hidrolize AlN premajhna, da bi lahko vodila k strjevanju suspenzije zgolj zaradi spremembe v vsebnosti suhe snovi.³⁹



Slika 5: Diagram odvisnosti viskoznosti suspenzije Al₂O₃ od vsebnosti suhe snovi

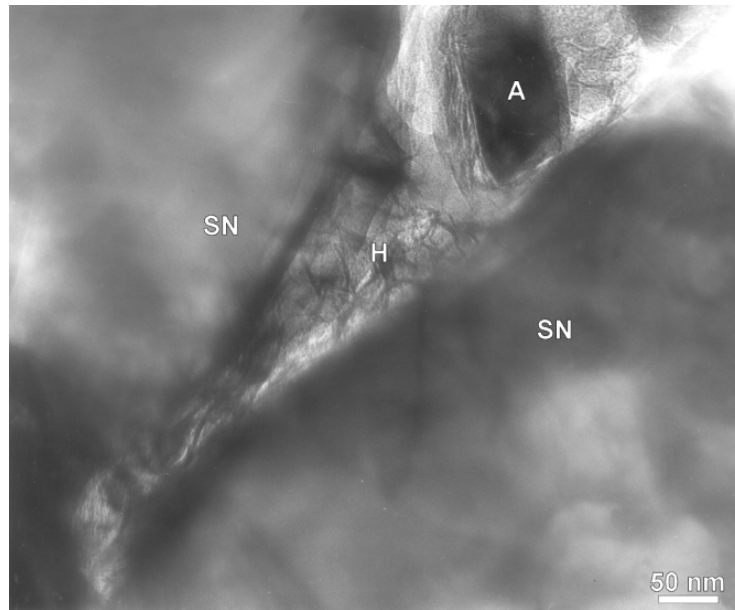
Naslednji vzrok, ki lahko vodi do strjevanja suspenzije, je sproščanje amoniaka med reakcijo AlN in vode, kar spremeni vrednost pH matične suspenzije. V primeru, da je začetni pH suspenzije nižji od izoelektrične točke (IEP) suspenzije, lahko dvig pH zaradi sproščanja NH₃ povzroči flokulacijo. Če tudi je začetni pH matične suspenzije nad IEP, sproščanje NH₃ lahko vodi do destabilizacije suspenzije in posledično do povišanja njene viskoznosti.³⁹ Potrditev tega lahko vidimo na Sliki 6. Pri pH vrednosti nad 9 se začne zeta potencial delcev Al₂O₃ v suspenziji zniževati, kar vodi do povišanja viskoznosti. To je še posebej opazno pri suspenzijah z visokim deležem suhe snovi.



Slika 6: a) Zeta potencial in b) viskoznost v odvisnosti od pH suspenzije prahu Al_2O_3 ³⁹

Tretji mehanizem, ki lahko vpliva na povečanje viskoznosti, je termična destabilizacija suspenzije. Zaradi povišane temperature pride do ekstenzivnega razpada prahu AlN v vodi in s tem do povišane koncentracije aluminijevih ionov in, posledično, do povečanja ionske jakosti v suspenziji.

Najpomembnejši mehanizem strjevanja pri postopku HAS je precipitacija produktov hidrolize v obliki aluminijevih hidroksidov, ki povežejo delce matične suspenzije v trdno strukturo.⁴⁰ Na Sliki 7 je prikazana analiza vzorca prahu Si_3N_4 s presevnim elektronskim mikroskopom (TEM). Na Sliki 7 so dobro vidni mostovi aluminijevih hidroksidov (H in A), ki povezujejo matične delce prahu Si_3N_4 .



Slika 7: Posnetek TEM surovega vzorca prahu Si_3N_4 oblikovanega po postopku HAS (SN – delci Si_3N_4 , H – plast AlOOH , A – delec $\text{Al}(\text{OH})_3$)⁴⁰

1.4 Aluminijevi hidroksidi

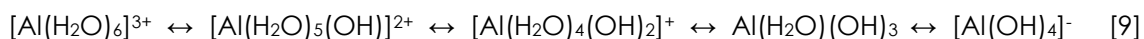
Glavna reakcijska produkta hidrolize prahu AlN aluminijeva hidroksida bemit in bajerit sta le dve od več alotropskih modifikacij aluminijevih hidroksidov. Poznamo tako imenovane trihidrokside ($\text{Al}(\text{OH})_3$), kot so gipsit, bajerit in nordstrandit, ter monohidrokside (AlOOH) v obliki bemita in diasporja.⁴¹ Služijo kot izhodne surovine oziroma prekursorji za pridobivanje prehodnih oblik Al_2O_3 in termodinamsko najstabilnejše oblike $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (korund). Slednji pa ima široko področje uporabe v tehniki in medicini.⁴²

Aluminijevi hidroksidi vsebujejo vodo v svoji kristalni strukturi, v glavnem v obliki hidroksilnega iona. Dejansko pa je molekula vode vključena v kristalno strukturo hidroksida na mestu vezi Al-O, tako da se en vodikov atom vode veže na kisikov atom v strukturi, preostala vodikov ter kisikov atom pa se vežeta z aluminijem. S tako vezavo voda v strukturi aluminijevega hidroksida tvori dva aluminijeva hidroksila ($\text{Al}_2\text{-(OH)}_2$).⁴³ Vendar pa nastanek hidroksidov ne poteka na tak način. V naravi se zgoraj naštetih hidroksidi tvorijo predvsem hidrotermalno in/ali po reakcijah raztapljanja, ki potekajo med dolgotrajnim preperevanjem ilovice.⁴¹ Sintetično pa jih lahko pridobivamo po številnih postopkih, kot so precipitacija iz vodnih raztopin aluminijevih soli,^{44,45} depozicija iz plinske faze⁴⁶ in postopek sol-gel^{47,48,49} ter hidrotermalni^{50,51,52} postopek. Vsem naštetim postopkom je skupno to, da precipitacija trdne faze poteka z reakcijo kondenzacije in nevtralizacije topnih aluminijevih hidroksidnih kompleksov.

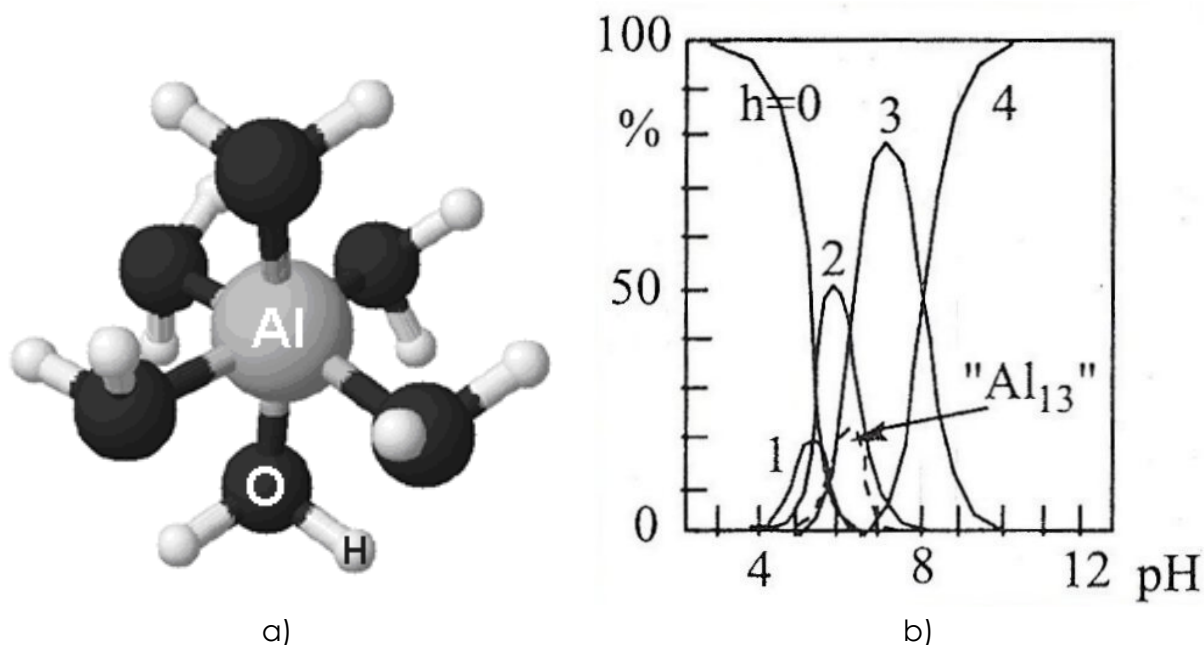
1.4.1 Kondenzacija Al^{3+}

Kemija aluminatnih raztopin je tako kot kemija ostalih trivalentnih kationov v raztopini kompleksna; tvorijo se številne mono- in polikationske specije ter aluminijevi hidroksidi različnih alotropskih modifikacij. Znano je, da je oblika specije zelo odvisna od celotne koncentracije aluminija v raztopini, od ionske moči raztopine (prisotnost drugih ionov) ter od temperature in pH raztopine.

V rahlo kislem mediju ($\text{pH} < 3$) ioni Al^{3+} z molekulami vode tvorijo aluminatni kompleks ($[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$), ki ima obliko oktaedra (koordinacija 6) in je shematsko prikazan na Sliki 8a. Aluminijev atom je na sredini oktaedra obdan s šestimi molekulami vode, ki se nahajajo v ogliščih oktaedra. Obstoj aluminijevega $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ kompleksa so dokazali z metodo protonske jedrske magnetne resonance ($^1\text{H NMR}$).⁵³ Z višanjem vrednosti pH aluminatne raztopine $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ kompleks progresivno reagira (hidrolizira) z molekulami vode in hidroksilnimi ioni v raztopini. Tvorba topnih produktov v obliki hidriranih aluminijevih mononuklearnih kompleksov je reverzibilna in poteka po naslednji shemi:^{54,55,56,57,58}

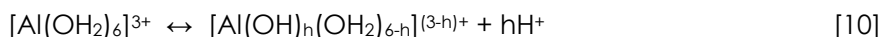


Na Sliki 8b je prikazan diagram odvisnosti vrednosti pH aluminatne raztopine na porazdelitveno razmerje prisotnih topnih ter netopnih aluminijevih specij. Aluminijev ion, koordiniran s šestimi molekulami vode ($[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$) v obliki oktaedra, z višanjem pH raztopine, v kateri se nahaja, lahko zamenja dve molekuli vode z dvema hidroksilnima ionoma, ne da bi se pri tem spremenili koordinacija in struktura, ki ostaja oktaeder. Pri vrednostih pH, višjih od 4, nastaneta aluminijevi monokationski speciji $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ ter $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$ (Slika 8b). Pri vrednostih pH, višjih od 7, pa pride do spremembe koordinacije aluminijevega kompleksa iz 6 v 4. Nastane aluminijeva anionska specija $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, ki ima obliko tetraedra. V primeru dovolj velike koncentracije aluminatne raztopine v območju pH od 5 do 9 hidroliza aluminijevih specij (kationskih ali anionskih) privede do nastanka nevtralne specije $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_3$, ki povzroči nukleacijo amorfnega aluminijevega hidroksida.

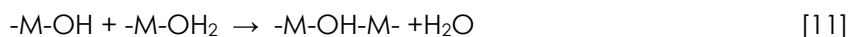


Slika 8: a) Solvatiziran aluminijev kation $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ in b) porazdelitev hidriranih aluminijevih mononuklearnih kompleksov, $[\text{Al}(\text{OH})_n(\text{OH}_2)_{6-n}]^{(3-n)+}$, v 10^{-5} M Al^{3+} raztopini pri 25 °C⁵⁸

Skupno enačbo za reakcijo hidrolize aluminijevega aluminatnega kompleksa ($[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$) lahko zapišemo:



Hidrirani aluminijevi kationski kompleksi lahko med seboj kondenzirajo in tvorijo polinuklearne aluminijeve specije po reakciji olacije:⁵⁵



Pod določenimi eksperimentalnimi pogoji so bile dokazane in obsežno raziskane tri vrste polinuklearnih specij, in sicer, $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_8]^{4+}$, $[\text{Al}_3(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_9]^{5+}$ ter največji, najbolj stabilen in najbolj raziskan Kegginov polikation $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{OH}_2)_{12}]^{7+}$.^{58,59,60}

Precipitacija hidroksida se prične, ko je v raztopini doseženo ustrezno razmerje $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{3+}]$. Takrat je koncentracija nevtralnega nabitega prekursorja, $[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)]^0$, dovolj visoka, da lahko poteče nukleacija hidroksida. Glede na pogoje (vrsta topila, koncentracija, pH in temperatura) in vrsto metode priprave (postopek sol-gel, dodatek baze v raztopino aluminijeve soli in obratno, termohidroliza ter hidrotermalni postopek) lahko precipitirajo hidroksidi različnih kristalnih struktur in morfologij.

V večini omenjenih postopkov pa naj bi bil prvi precipitat amorfni aluminijev gel, ki s časom staranja odvisno od pogojev tvori bemit in bajerit ali gipsit.

1.5 Tvorba trdne snovi – precipitacija

Do nastanka trdne snovi (ali precipitacije) pride takrat, ko se v raztopini ustvari zadostna koncentracija nevtralnno nabite aluminijeve mononuklearne specije ali prekursorja $[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)]^0$, ki ima zmožnost kondenzacije. Hidroksilacija Al^{3+} iona je hitra kislinsko-bazična reakcija, pri kateri je tvorba nevtralnno nabitega prekursorja v raztopini zelo odvisna od tega, ali se reakcija hidroksilacije, ki se začne s tvorbo kationskih kompleksov, zgodi z dodajanjem baze, termohidrolizo ali pri procesu termičnega razpada sečnine.

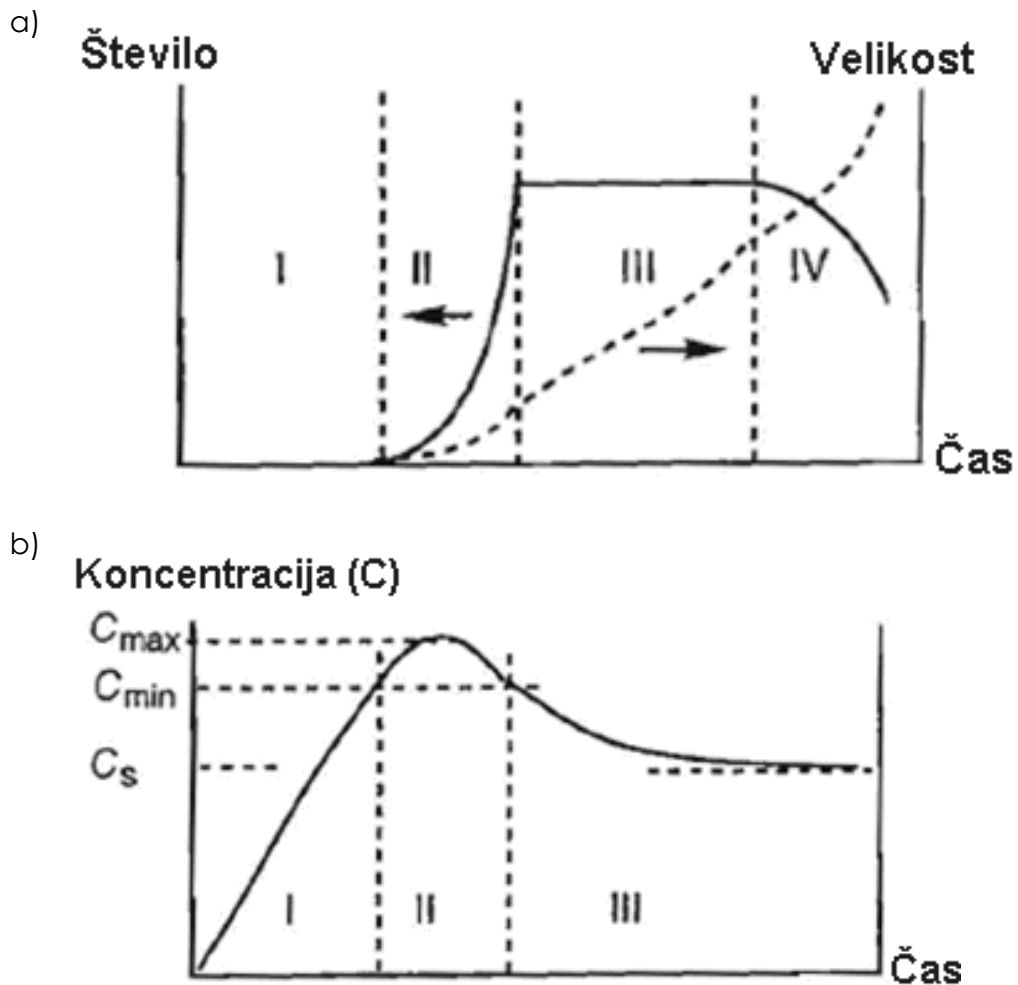
1.5.1 Nukleacija ali tvorba kristalizacijskega jedra

Tvorba kristalizacijskega jedra se zgodi s kondenzacijo nevtralnno nabitega prekursorja. Ta proces se imenuje nukleacija. Hitrost kondenzacije je odvisna od koncentracije prekursorja, $[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)]^0$. Ko ta doseže kritično koncentracijo C_{min} , se hitrost kondenzacije nenadno poveča. Sledi burna tvorba kristalizacijskih jeder ali nukleusov po celotnem volumnu raztopine. Kot je vidno iz Slike 9 (območje II), je nukleacija v zelo ozkem koncentracijskem območju bodisi izredno hitra ali pa sploh ne poteče.

Ta proces lahko termodinamsko opišemo s spremembo Gibbsove proste energije z enačbo, ki je potrebna za tvorbo površine kristalizacijskega jedra:

$$\Delta G = -nkT \ln S + A\gamma \quad [12]$$

kjer je n število molekul prekursorja, k Boltzmanova konstanta, T temperatura, S prenasičenje v raztopini, γ površinska napetost ali površinska energija in A površina novonastale trdne snovi. Površinska napetost γ je običajno večja od nič (ima pozitivno vrednost) in kadar je raztopina prenasičena ($S > 1$) z nevtralnno nabitim prekursorjem, je prvi člen enačbe 12 negativen, drugi člen pa pozitiven. Pod takimi pogoji poteče spontana precipitacija. Tvorba kristalizacijskega jedra v homogeni raztopini zahteva prehod Gibbsove proste energije skozi energijski maksimum. Prehod je prikazan na Sliki 10. Maksimum krivulje pripada tvorbi prehodnega aktivacijskega kompleksa pri katerikoli kemijski reakciji. Aktivacijska energija, potrebna za nukleacijo, je enaka maksimalni spremembi Gibbsove proste energije v odvisnosti od n .



Slika 9: Sprememba a) števila ter velikosti novonastalih delcev v raztopini in b) koncentracije (C) topnega prekursorja trdne faze med postopkom precipitacije. Hitrost kondenzacije je nič pri $C < C_{min}$ in postane neskončna pri $C \geq C_{max}$. C_s je topnost trdne faze.

Število molekul prekursorja, potrebnih za tvorbo kritičnega kristalizacijskega jedra (n^*), če predpostavimo geometrijo krogle, zapišemo:

$$n^* = \frac{32\pi\gamma^3 v^2}{3(kT \ln S)} \quad [13]$$

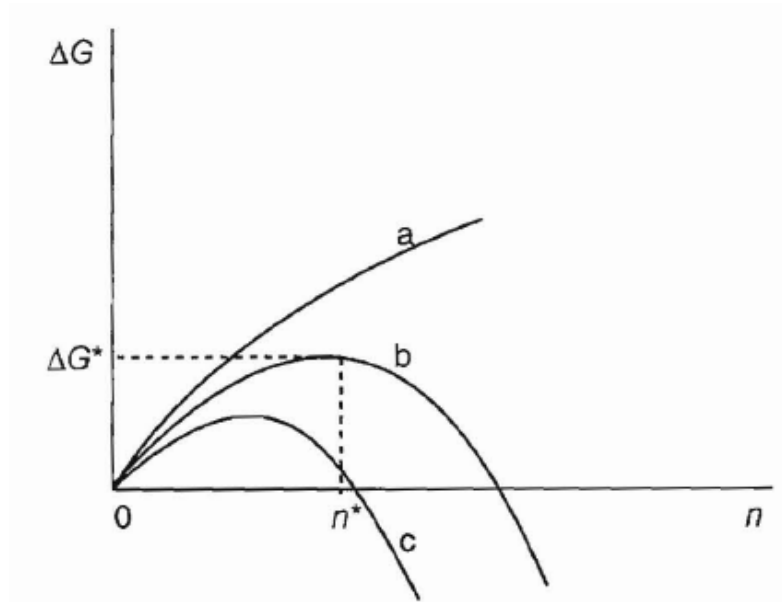
Pripadajoča Gibbsova prosta energija sedaj postane:

$$\Delta G^* = \frac{n^*}{2} kT \ln S = \frac{16\pi\gamma^3 v^2}{3(kT \ln S)^2} \quad [14]$$

Radij kritičnega kristalizacijskega jedra je podan z Gibbs-Kelvinovo enačbo

$$r^* = \left(\frac{3n^* v}{4\pi} \right)^{1/3} = \frac{2\gamma v}{kT \ln S} \quad [15]$$

Enačba 15 nam pove, da je velikost kritičnega kristalizacijskega jedra manjša pri visokih prenasičenjih in majhnih površinskih napetostih.



Slika 10: Sprememba Gibbsove proste energije pri tvorbi kristalizacijskega jedra v odvisnosti od števila molekul prekursorja n povezanega v jedru. Krivulja a predstavlja raztopino, ki ni prenasičena ($S_a < 1$); krivulji b in c pripadata prenasičeni raztopini ($S_b > S_c > 1$)

Z vidika kinetike predstavlja hitrost nukleacije (J) število novonastalih kristalizacijskih jeder na enoto časa ter volumna:

$$J = J_0 \exp \left[\frac{16\pi\gamma^3 v^2}{3(kT)^3 (\ln S)^2} \right] \quad [16]$$

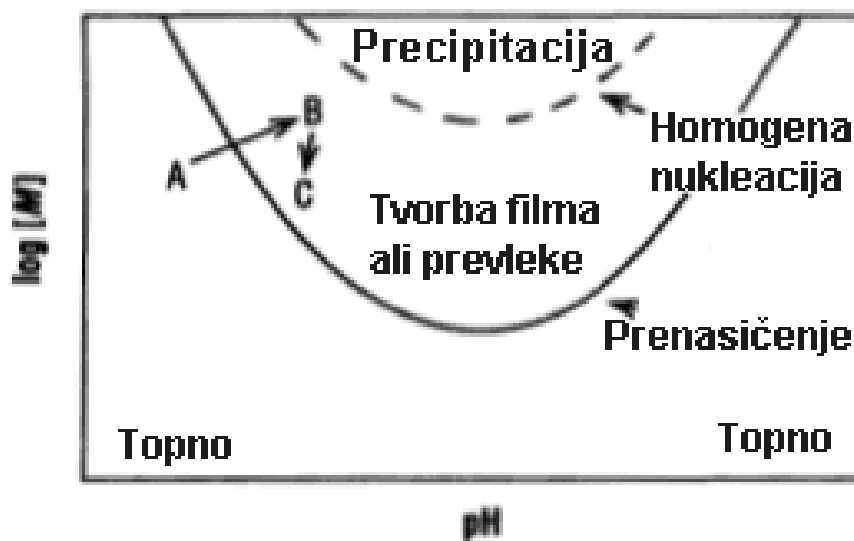
1.5.1.1 Heterogena nukleacija

Kadar je v sistemu, kjer se obarja trdna snov, prisotna površina v obliki kristalov ali podlage, ki je sestavljena iz iste ali podobne snovi, se hitrost nukleacije močno poveča, kot je to shematsko prikazano na Sliki 11. V tem primeru govorimo o heterogeni nukleaciji. Pri heterogeni nukleaciji gre za tipičen katalitski efekt zaradi znižanja aktivacijske energije. Aktivacijska energija je odvisna od površinske napetosti trdno-tekoče (γ_{kl}). V primeru, ko je površina tuje snovi v sistemu kompatibilna s precipitajočo snovjo zaradi prisotnosti adsorpcijskih mest ali zaradi strukturnih podobnosti, je površinska napetost trdno-trdno (γ_{kp}) manjša v primerjavi s površinsko napetostjo trdno-tekoče (γ). Prosto Gibbsovo energijo lahko

zapišemo:

$$\Delta G = -nkT \ln S + A_{kl}\gamma_{kl} + (\gamma_{kp} - \gamma_{pl})A_{kp} \quad [17]$$

kjer so k , p in l indeksi, ki se nanašajo na mejne ploskve kristala, podlage in tekoče faze po navedenem vrstnem redu. Če medsebojne interakcije med rastočim kristalizacijskim jedrom in površino podlage predstavljajo manjšo netopovršinsko energijo kot interakcija kristalizacijskega jedra in tekočine, potem je heterogena nukleacija favorizirana glede na homogeno nukleacijo.



Slika 11: Idealiziran topnostni diagram za raztopljene specije v vodi, ki so odgovorne za tvorbo prevleke. Topnost trdne snovi je ponavadi odvisna od koncentracije specij (M), in vrednosti pH . Tvorba filma se zgodi, ko pogoji sistema preidejo iz točke A, kjer so prekurzorji topni, v točko B, kjer vlada prenasíčenje. Ustrezno prenasíčenje privede do pogojev optimalne tvorbe filma ali prevleke, ne da bi pri tem potekla homogena nukleacija.⁶⁶

Heterogena nukleacija se izkorišča pri procesih kristalizacije, kjer se za pridobitev kristalov zelene sestave uporabljajo kristali kali.⁶¹ Zelo majhna energijska meja za začetek nukleacije omogoča rast kristalov pravokotno na površino, na kateri rastejo pri zelo nizkih prenasíčenjih. Tako rast imenujemo tudi orientirana rast. Zaradi nižje aktivacijske energije in orientirane rasti kristalov se heterogeno nukleacijo s pridom izkorišča za sintezo nanostrukturnih prevlek in filmov na podlagi. Heterogena nukleacija omogoča tudi oblačenje oksidnih delcev ali površin, kot so kromov oksid, železov oksid, titanov oksid ter silicijev oksid z oksidi druge vrste, in sicer z aluminijevim oksidom, cirkonijevim oksidom, itrijevim oksidom, itn, tako da dobimo kompozitne ali funkcionalizirane delce in površine.^{62,63}

1.5.2 Rast kristalizacijskega jedra

Rast kristalizacijskega jedra poteka z nalaganjem snovi (nevtralnno nabitega prekursorja) na rastoči delec kritične velikosti (enačba 15), dokler ta ne doseže velikosti primarnega delca. V primeru, da je snovi premalo za rast delca, ta ne doseže velikosti primarnega delca in se raztopi. Raztopitev delca je posledica premajhnega števila molekul prekursorja v jedru. Gibbsova prosta energija v tem primeru ni negativna, ampak je pozitivna (Slika 10).

Procesa nukleacije in rasti sta lahko ločena, lahko pa se prekrivata odvisno od koncentracije prekursorja. Če je koncentracija prekursorja le malenkost višja od vrednosti C_{min} (Slika 9b), bo nukleacija kratka, njena hitrost zelo majhna in prekursor bo preferenčno kondenziral (se nalagal) na že obstoječih kristalizacijskih jedrih. To povzroči njihovo rast, dokler koncentracija prekursorja ne doseže meje topnosti trdne faze (C_s , Slika 9). Procesu nukleacije ter rasti jeder se lahko zgodita sočasno in se prekrivata, kadar je koncentracija prekursorja po začetni nukleaciji mnogo višja od C_{min} (Slika 9b). Slednje privede do široke porazdelitve velikosti delcev po končani precipitaciji, ker se ob procesu rasti tvorijo tudi novi zaradi nalaganja snovi na že obstoječih nukleusih.

1.5.3 Staranje delcev v matični suspenziji

Nukleacija in rast sta kinetično kontrolirana procesa in sta odgovorna za nastanek delcev v raztopini oziroma suspenziji. Reakcijska pot nastanka delcev, ki je odvisna od različnih parametrov, kot so pH, temperatura ter koncentracija prekursorja, zavzame minimalno aktivacijsko energijo. To pomeni, da delci, ki nastanejo po kinetično najbolj ugodni poti, niso vedno tudi termodinamsko stabilni. Termodinamsko stabilnost delcev v raztopini ali suspenziji dosežemo s staranjem.

1.5.3.1 Prirastek velikosti delcev

Staranje delcev v matični suspenziji po končani rasti navadno privede do sprememb v porazdelitvi velikosti delcev zaradi agregacije ali t. i. Ostwaldove pogrobitve (Ostwald ripening).⁶⁴ Pri slednji veliki delci rastejo na račun izginjanja majhnih. Ta proces se dogaja zato, ker je površinska napetost pozitivna (2. člen enačbe 12). Termodinamska stabilnost je dosežena takrat, ko je vsa novonastala (oborjena) snov združena v enem delcu in je hkrati površina trdne snovi (enačba 12) najmanjša. V tem primeru je površinska energija minimalna. Po drugi strani pa Gibbs-Kelvinova enačba pokaže (enačba 15), da so samo delci premera r^* v ravnotežju z raztopino prekursorja pri danem prenasičenju prekursorja v raztopini. Za delce, manjše od r^* , raztopina ni nasičena in se zato raztopijo. Tisti delci, ki so večji od r^* , bodo

podvrženi rasti zaradi prenasičenja raztopine. Pri procesu prihaja do transporta snovi v sistemu trdno-tekoče-trdno. Ta proces imenujemo raztapljanje in rekristalizacija.

Zmanjšanje površine trdno-tekoče lahko povzroči tudi agregacija delcev. Pri ustreznih pogojih v suspenziji (pH in ionska jakost suspenzije) se delci, ki imajo minimalen električni naboj na površini, privlačijo in to privede do agregacije. Podobno kot rast delcev tudi agregacija hitreje zniža površino trdno-tekoče in na tak način doseže psevdostabilno stanje sistema. Agregacija se lahko zgodi takoj po nukleaciji ali pa v fazi rasti delcev. Posledica agregacije je nastanek dendritnih, mozaičnih in fraktalnih oblik delcev.⁵⁵

1.5.3.2 Sprememba kristalne strukture nastale snovi

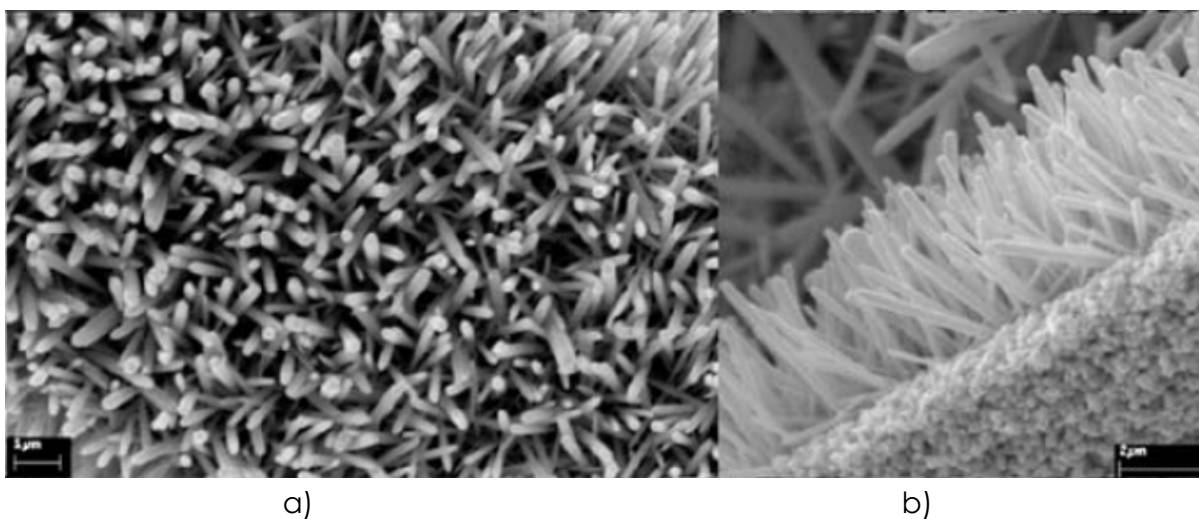
Pri obarjanju aluminijevih hidroksidov lahko kristalizirajo številne alotropske modifikacije. Ponavadi prva kristalizira tista faza, ki je najmanj stabilna ter najbolj topna. Zato je prva faza metastabilna in se med procesom staranja pretvori v obliko, ki je termodinamsko ugodnejša oblika. Pojav imenujemo Stranskijevo pravilo,⁵⁵ ki velja za vse spojine z več alotropskimi modifikacijami.

Iz enačb 15 in 16 je razvidno, da je velikost kristalizacijskega jedra manjša za dano prenasičenje, hitrost nukleacije pa je večja pri manjši površinski napetosti trdno-tekoče. Topnost je obratno sorazmerna s površinsko napetostjo. Najbolj topna trdna faza je kinetično favorizirana, a je hkrati termodinamsko najmanj stabilna. Novo nastala faza je občutljiva na staranje zaradi topnosti in metastabilne narave, kar sproži proces raztapljanja in rekristalizacije v alotropske faze, ki so v danih pogojih bolj stabilne. To se ponavadi zgodi s heterogeno nukleacijo stabilnejše faze v matrici raztapljajoče se faze.⁶⁵

1.6 Nanostrukturalne prevleke

Poznamo več vrst keramičnih prevlek ali filmov, ki se med seboj razlikujejo po morfologiji in funkcionalnosti. Poznamo tanke neporozne (goste) keramične filme, porozne keramične prevleke in prevleke ali nanose, ki so sestavljeni iz anizotropnih dvodimenzionalnih (2D) ali enodimenzionalnih (1D) orientiranih delcev. Njihovo področje uporabe je obsežno, saj se jih uporablja kot materiale z ugodnimi optičnimi, magnetnimi, nepropustnimi in zaščitnimi lastnostmi. Poznane so tudi tako imenovane aktivne keramične prevleke, ki se uporabljajo pri izdelavi senzorjev za detekcijo raznih plinov. Tanke porozne keramične prevleke se uporabljajo v industriji katalizatorjev, kjer služijo predvsem kot strukturni nosilec aktivne katalitske snovi. Keramični filmi se uporabljajo za aktivne ter pasivne komponente v mikroelektronskih vezjih, kot so kondenzatorji, spominske naprave in izolatorji.⁶⁶

Nanostrukturalne prevleke na podlagi, ki jih sestavljajo anizotropni delci, je možno sintetizirati z uporabo enega od mokrih kemijskih postopkov. Ena od možnosti je uporaba kemijskih inhibitorjev rasti oziroma površinsko aktivnih snovi, ki med rastjo delcev prevleke zavrejo posamezne ravnine rastočih kristalov.⁶⁷ Primer zraslih palčk iz ZnO je prikazan na Sliki 12.



Slika 12: Sliki SEM prikazujeta a) nanopalčke iz ZnO na podlagi iz nanostrukturnega ZnO ter b) njihov presek⁷³

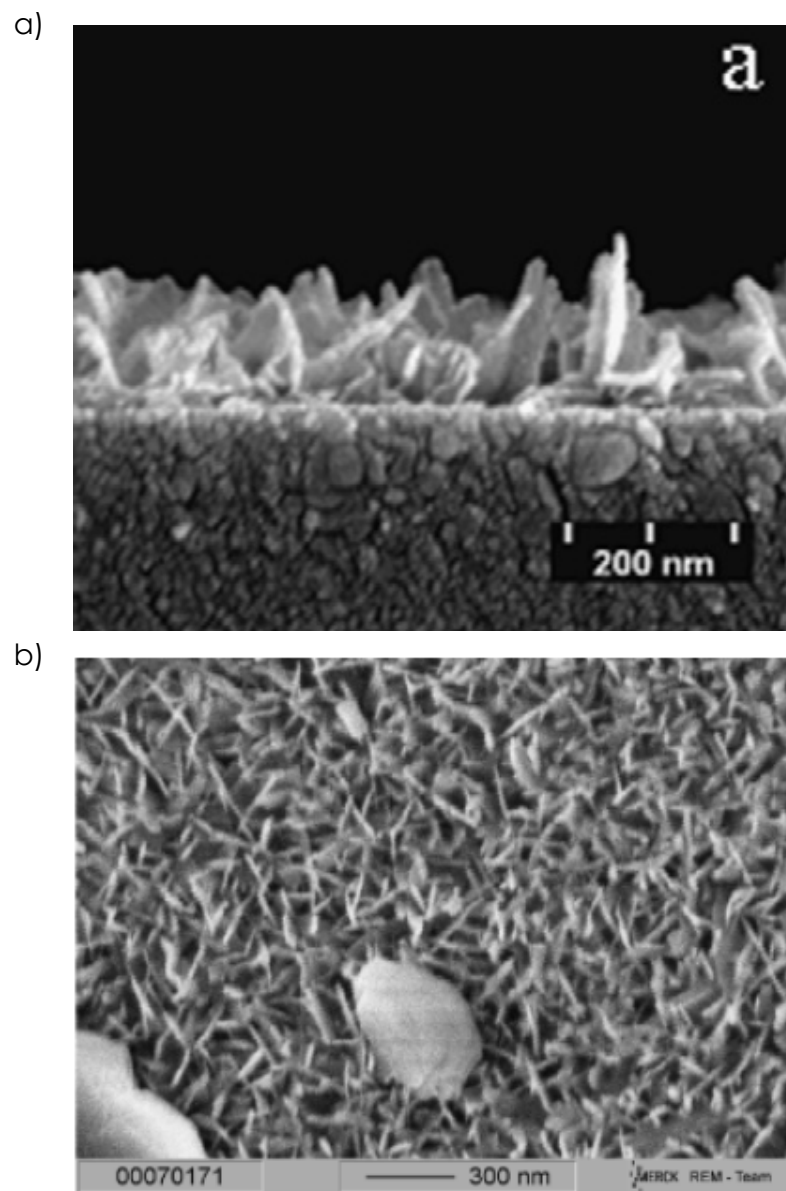
Druga možnost je uporaba omejenega volumna sinteze ali tako imenovanih mikroreaktorjev z uporabo emulzij.⁶⁸ Poznana sta tudi postopka, kjer urejene in usmerjene nanostrukturalne kristale nanesejo na podlago s tehnikami maskiranja ter posnemanja vzorca, kot sta »templating«⁶⁹ in litografija.⁷⁰ Omenjeni postopki so zelo kompleksni, vhodne surovine drage in industrializacija zahtevna. Zato so še posebej zanimivi enostavni mokri postopki sinteze nanostrukturnih prevlek na podlage, ki potekajo brez organskih dodatkov v vodnih raztopinah kovinskih soli pri zmernih temperaturah. V zadnjem času se uveljavljata predvsem dva postopka. Prvi je biomimetični nanos tankih anorganskih prevlek na podlago,^{66,71} ki je

podoben tvorbi apatita v organizmih sesalcev. Drugi postopek pa je kontrolirana precipitacija nanostrukturnih prevlek iz vodnih raztopin kovinskih soli.^{72,73}

1.6.1 Nanostrukturne prevleke iz aluminijevega oksida

Nanostrukturne prevleke iz Al_2O_3 so potencialno zelo zanimive v industriji katalizatorjev. Prevleke se uporabljajo kot katalizatorji ali pa kot nosilci katalizatorjev, na katere se dodatno napraši žlahtno kovino, ki ima sposobnost katalize.^{57,74} Prevleke iz Al_2O_3 so komercialno zanimive tudi v industriji barv, kjer z oblačenjem delcev pigmenta lahko spremenijo optične lastnosti barve.⁷⁹ Nanostrukturne prevleke z visoko specifično površino se v zadnjem času še posebej uporabljajo za pripravo superhidrofobnih oziroma neomočljivih ter samočistilnih površin. Z nanosom organskih nepolarnih molekul z dolgo ali razvejano verigo, kot so fluorosilani, postane površina superhidrofobna.⁷⁵

V literaturi ni navedeno veliko enostavnih metod za precipitacijo nanostrukturnih prevlek iz aluminijevega (hidr)oksida na podlago. Najbolj raziskan in uporabljen postopek je sol-gel, kjer je potrebno sintetizirani film iz amorfne aluminijevega hidroksida po termični obdelavi naknadno izpostaviti še vreli vodi^{76,77} (Slika 13a). Nakajima in sodelavci⁷⁸ so pripravili nanostrukturne prevleke iz bemita po postopku izparilne kemijske depozicije (CVD). Kot prekurzor so uporabili suspenzijo bemita in aluminijevega acetilacetonata. Mahe je s sodelavci⁷⁹ nanesele nanostrukturno plast bemita, ki je prikazana na Sliki 13b, in/ali gibsitita s procesom depozicije iz vodnih aluminatnih raztopin na ploščate delce pigmenta iz silicijevega oksida in muskovita. Z metodo elektroforetske depozicije je možno sintetizirati debelejše prevleke iz bemita na podlago. Podlago, ki je pod napetostjo, potopimo v suspenzijo bemita.⁸⁰



Slika 13: Posnetka SEM a) preseka nanostrukturne prevleke iz aluminijevega oksida po postopku sol-gel in naknadne obdelave filma z vrelo vodo⁷⁷ in b) prevleke iz bemitu, sintetizirane s procesom kontrolirane depozicije iz vodnih raztopin aluminijevih soli⁷⁹

2 Namen dela

Hidroliza prahu AlN je že dolgo poznana kot proces degradacije AlN na vlažnem zraku in v vodi, saj se je uporabljala za pridobivanje amoniaka po Serpekovem procesu. Po odkritju cenejšega Haber-Boschevega postopka za pridobivanje amoniaka je AlN padel skoraj v pozabo, dokler ga niso odkrili kot keramični material z izjemnimi lastnosti za uporabo v industriji elektronskih naprav. S proizvodnjo elektronskih naprav, v katerih je AlN ena izmed uporabljenih komponent, so se pojavile težave pri vodnem procesiranju prahov AlN zaradi procesa hidrolize. Ta je negativno vplivala na sam postopek mokrega oblikovanja keramike (na oblikovanje vodnih suspenzij) kot tudi na kemijsko sestavo oblikovane keramike. To je pritegnilo pozornost raziskovalcev, ki so začeli raziskovati zakonitosti razpada prahu AlN v vodi in v vlažnem zraku.

Hidroliza prahu AlN pri sobni temperaturi je bila precej dobro raziskana z kinetičnega in mehanističnega vidika. Raziskave hidrolize prahu AlN pri povišanih temperaturah pa niso bile konsistentne niti se niso dotaknile kinetike razpada. Primerljivost rezultatov o nastanku trdnih reakcijskih produktov (aluminijevi hidroksidi) je v literaturi otežena zaradi neskladnosti eksperimentalnih pogojev hidrolize. Pri hidrolizi prahu AlN namreč nastajajo aluminijevi hidroksidi in amoniak. Amoniak povzroči dvig pH suspenzije AlN, ki posledično vpliva na tvorbo serije aluminijevih hidroksidov. Parametri, kot so pH, temperatura, koncentracija prahu AlN v suspenziji, ionska sestava suspenzije, ključno vplivajo na razvoj aluminijevih hidroksidov in prav tako na sam potek hidrolize.

V novejšem času je bilo odkritih več različnih načinov zaščite prahu AlN pred hidrolizo. Poleg tega so hidrolizo prahu AlN začeli izkoriščati tudi za mokro oblikovanje keramičnih prahov. HAS (Hydrolysis Assisted Solidification) je dobro znan postopek, pri katerem majhen delež prahu AlN dodamo v suspenzijo matičnega keramičnega prahu, ki ga želimo oblikovati. AlN reagira z vodo in povzroči njeno strjevanje v neporoznem modelu. HAS je primeren postopek za oblikovanje keramike, ki lahko vsebuje majhen delež aluminijevega oksida. Ta v sintrani keramiki nastane po termičnem razpadu oziroma dehidraciji aluminijevih hidroksidov, prisotnih v oblikovani keramiki kot vezivo in produkt hidrolize prahu AlN. Med študijem oblikovancev s postopkom HAS se je pokazalo, da aluminijevi hidroksidi rastejo na površini delcev AlN matične suspenzije. V suspenziji AlN med hidrolizo aluminijevi hidroksidi sicer rastejo tudi na površinah delcev. Očitno med hidrolizo prahu AlN pride do takšnega prenasičenja aluminijevih topnih specij, da povzroči nukleacijo aluminijevih hidroksidov tudi na tujih površinah in ne samo na delcih AlN suspenzije.

Namen mojega dela je poglobljen študij hidrolize prahu AlN v razredčenih vodnih suspenzijah v temperaturnem območju med 22 °C in 90 °C. Na podlagi meritev lastnosti suspenzij AlN in analiz trdnih reakcijskih produktov sem postavil kinetični in mehanistični model hidrolize prahu AlN v tem temperaturnem območju. Poznavanje fenomenologije postopka HAS in zakonitosti

hidrolize AlN sem izkoristil za sintezo nanostrukturnih prevlek na keramičnih podlagah, ki s svojo veliko specifično površino lahko služijo kot adhezijske prevleke ali superhidrofobne podlage.

Prvi del raziskav sem posvetil študiju vpliva temperature, časa in pH na hitrost reakcij hidrolize prahu AlN in na mehanizem tvorbe trdnih produktov hidrolize v obliki aluminijevih hidroksidov. Rezultati teh raziskav so prispevali k splošnemu razumevanju procesa hidrolize prahu AlN in povezali hidrolizo pri sobni in povišani temperaturi v celoto. V drugem delu sem raziskoval vpliv topnih aluminijevih specij in koncentracijo prahu AlN v suspenziji ter vpliv časa hidrolize na tvorbo prevlek na keramične podlage. Raziskoval sem tudi vpliv termične obdelave prevlek na njihovo morfologijo in sestavo. V zadnjem delu sem preveril možnost uporabe prevlek kot izhodno podlago za pripravo superhidrofobnih površin. V okviru doktorske disertacije na Medicinski fakulteti⁸¹ smo tudi pokazali, da so nanostrukturne prevleke, pripravljene s hidrolizo prahu AlN, uporabne za izboljšanje trdnosti spojev med dentinom in površino keramične dentalne konstrukcije, saj cementiranje le-teh predstavlja velik problem.

3 Materiali in metode

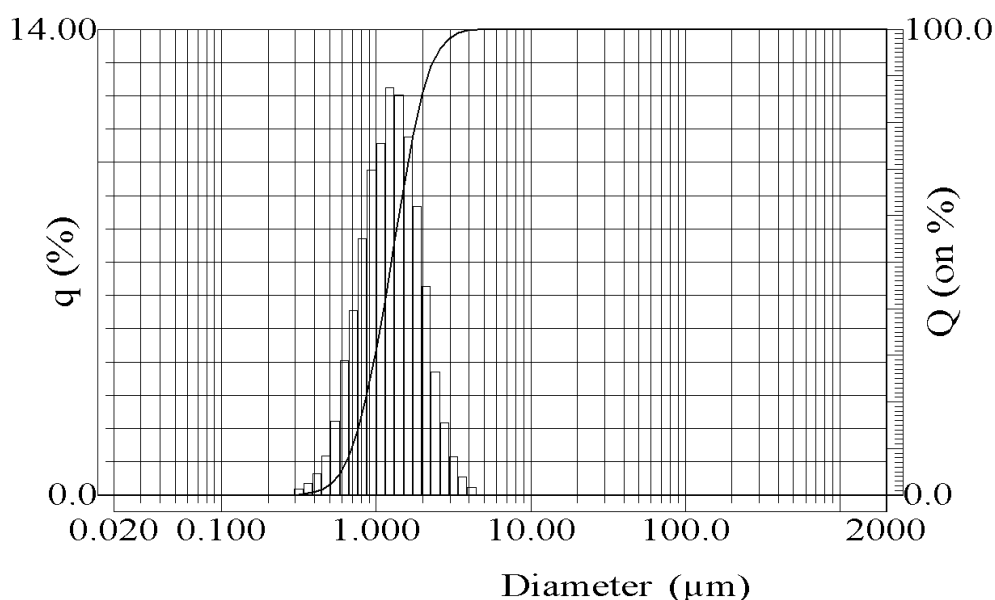
3.1 Uporabljeni vhodni materiali

3.1.1 Testi hidrolize

V svojih eksperimentih sem uporabljal prah AlN Grade C proizvajalca H. C. Starck GmbH (Nemčija). Prah je sintetiziran po postopku direktnega nitriranja kovinskega aluminija. Karakteristike uporabljenega prahu AlN so podane v Tabeli 1 s pripadajočo porazdelitvijo velikosti delcev na Sliki 14.

Tabela 1: Karakteristike uporabljenega prahu AlN Grade C po specifikaciji proizvajalca

Srednja velikost delcev, d_{50} (μm)	Specifična površina (m^2/g)	Vsebnost (%)			
		N	O	C	Fe
1,2	3,2	33,46	2,2	0,05	<0,002



Slika 14: Meritev porazdelitve velikosti delcev prahu AlN Grade C

Za pripravo suspenzij sem uporabljal deionizirano vodo. Pri testih hidrolize sem za nastavitev alkalnega pH uporabil raztopino tetrametilamonijevega hidroksida (TMAH; Merck KGaA, Nemčija). Za spiranje prefiltriranih suspenzij sem uporabljal isopropilalkohol (Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Nemčija).

3.1.2 Keramične podlage

Z izkoriščanjem hidrolize prahu AlN sem sintetiziral prevleke iz bemita in/ali bajerita na podlage iz različnih materialov. Podlage iz z itrijem stabiliziranega cirkonijevega dioksida (Y-TZP) so bile pripravljene iz dveh granulotov, in sicer TZ-3YSB-E (Tosoh, Japonska), podlage iz Al₂O₃ pa so bile pripravljene iz granulata CT 3000 SDP (Almatis, Nemčija). Kemijske sestave in karakteristike uporabljenih prahov so prikazane v Tabelah 2 in 3.

Tabela 2: Kemijska sestava in karakteristike prahu z itrijem stabiliziranega cirkonijevega oksida TZ-3YSB-E

ZrO ₂ (m. %)	Y ₂ O ₃ (m. %)	Al ₂ O ₃ (m. %)	SiO ₂ (m. %)	Fe ₂ O ₃ (m. %)	Na ₂ O (m. %)	Specifična površina (m ² /g)	Velikost kristalitov (Å)
94,586	5,15	0,248	0,006	0,003	0,007	3,32	400

Tabela 3: Kemijska sestava in karakteristike prahu CT 3000 SDP

α-Al ₂ O ₃ (m. %)	Na ₂ O (m. %)	SiO ₂ (m. %)	Fe ₂ O ₃ (m. %)	CaO (m. %)	MgO (m. %)	Specifična površina (m ² /g)	d ₅₀
99,8	0,07	0,03	0,03	0,01	0,03	9	0,4

Za čiščenje podlag pred sintezo nanosov iz aluminijevih hidroksidov sem uporabljal aceton (Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Nemčija), isopropilalkohol ter deionizirano vodo.

3.1.3 (Super)hidrofobne nanostrukturne prevleke

Za hidrofobizacijo prevlek iz bemita in Al₂O₃ sem uporabil naslednje kemikalije: dekanjsko kislino (C10; SIGMA-ALDRICH GmbH, Nemčija), arašidno kislino (C20; SIGMA-ALDRICH GmbH, Nemčija) in heptadekafluoro 1,1,2,2-tetrahydrodecil trimetoksisilan (FAS; CF₃(CF₂)₇CH₂CH₂Si(OCH₃)₃; ABCR GmbH & Co., Nemčija).

3.2 Testi hidrolize

Hidrolizo prahu AlN v vodi najlažje spremljamo z merjenjem vrednosti pH in temperature, saj pri reakciji z vodo nastaja NH_3 (reakcija 5), tvorbi bemitita ter bajerita pa sta eksotermne narave (reakcija 5 in 7). Za meritev pH in temperature v odvisnosti od časa hidrolize sem v deionizirani vodi pripravil 200 ml suspenzije prahu AlN z masnim deležem prahu 3 %. Med testi hidrolize sem suspenzije prahu AlN, ki so potekale v stekleni čaši, izolirani s plastičnim ovojem z zračnimi mehurčki, mešal z magnetnim mešalom in neprestano premljal pH in temperaturo. Pred vnosom prahu AlN sem vodo prepihal z dušikom (N_2), da bi zmanjšal nastanek H_2CO_3 , ki vodo rahlo nakisa. Meritve sem izvedel pri 5 °C (v hlajeni kopeli), sobni temperaturi in pri povišanih temperaturah v temperaturnem območju od 40 °C do 90 °C z intervalom na 10 °C. Za merjenje vrednosti pH in temperature sem uporabljal pH-meter Metrohm 713 (Metrohm AG, Nemčija) s kombinirano stekleno elektrodo s termočlenom Pt1000. pH-meter je bil priključen na osebni računalnik. Podatke sem zajemal s pomočjo programa Vesuv™ (Metrohm AG, Nemčija).

Med testi hidrolize sem po načrtovanih časovnih intervalih odvzel 2 ml suspenzije prahu AlN, zato da bi čim manj vplival na volumensko spremembo matične suspenzije, v kateri so potekale meritve. Odvzeto suspenzijo sem prefiltriral s presesalnim lijem in filter papirjem 0,45 μm gradacije ter jo dobro spral z isopropilalkoholom, da bi odstranil vso vodo in tako preprečil naknadno reakcijo prahu AlN in vode. Spran hidroliziran prah sem sušil v sušilniku 1 uro pri 60 °C.

Posušen prah sem analiziral s termogravimetrično/diferenčno termično analizo (TG/DTA; NETZSCH GmbH, Nemčija), vrstičnim elektronskim mikroskopom (Carl Zeis SUPRA 35 LV) in presevnim elektronskim mikroskopom (Jeol 2100, Jeol, Japonska). Z rentgensko praškovo difrakcijo (X'Pert PRO MPD, PANalytical, Nizozemska) sem določeval kristalinične produkte hidrolize v odvisnosti od časa v obdobju do 12 dni. Za ta namen sem 400 ml pripravljene suspenzije (masni delež prahu je 3 %) stalal v sušilniku, katerega temperaturo sem nastavil tako, da sem dosegel željeno temperaturo v suspenziji (npr. 50 °C). Da bi kar se da zmanjšal izhlapevanje vodnega dela suspenzije, je bila čaša s suspenzijo prahu AlN pokrita z aluminijevo folijo. Suspenzijo sem večkrat premešal in po želenem času del suspenzije prefiltriral s presesalnim lijem in filter papirjem 0,45 μm gradacije, spral z isopropilalkoholom in jo posušil po zgoraj navedem postopku. Vse vzorce sem hranil v tesno zaprtih posodicah za shranjevanje prahu, da bi preprečil dostop vlage do vzorca, zaradi katere bi prah AlN lahko reagiral z vodo iz vlage.

Določenim hidroliziranim prahovom sem izmeril specifično površino, izraženo v površini na maso snovi [m^2/g] z metodo adsorpcije dušika na površino merjene snovi (BET), ki so jo leta 1938 razvili Brunauer, Emmett in Teller.⁸²

3.3 Nanostrukturalne prevleke

3.3.1 Keramične podlage

Podlage iz Y-TZP sem pripravil iz granulata TZ-3YSB-E. Granulat vsebuje masni delež 5,15 % in molski delež 3 % Y_2O_3 zaradi stabilizacije tetragonalne kristalne strukture, masni delež 0,25 % Al_2O_3 pa vsebuje zato, da zavre transformacijo iz tetragonalne v monoklinsko kristalno strukturo. Granulat sem v kovinskem modelu za stiskanje premera 20 mm stisnil z enosno stiskalnico s tlakom 150 MPa. Nato sem podlage še izostatsko stisnil s tlakom 720 MPa.

Sintranje vzorcev je potekalo v elektroporovni peči (Nabertherm, Nemčija) 2 uri pri temperaturi 1500 °C.

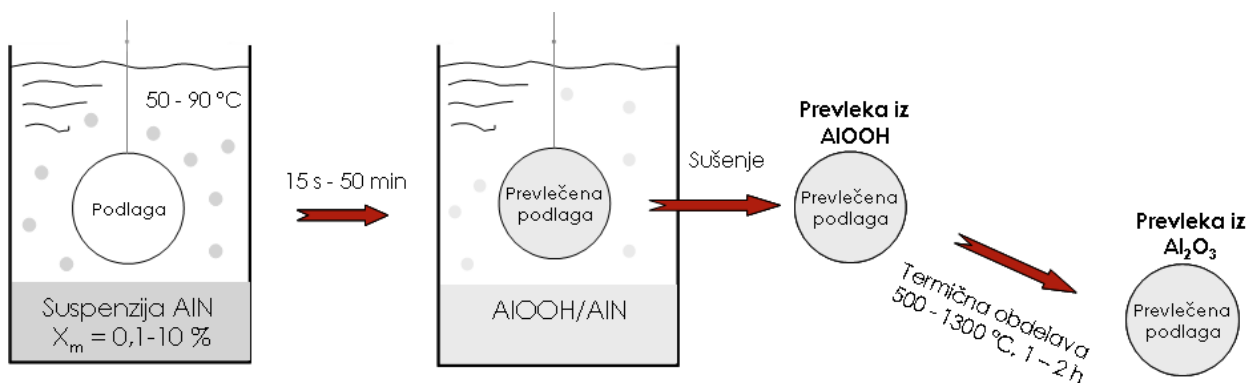
Določnemu številu gosto sintranih ploščic sem eno stran metalografsko obrusil ter jo naknadno spoliral, da sem dobil polirano podlago iz Y-TZP. Vgradil sem jih v polimer (AcyFix Kit, Struers, Danska) in mokro zbrusil na diamantnih ploščah gradacij 181 μm , 65 μm in 20 μm . Sledilo je mokro brušenje na brusnih papirjih iz silicijevega karbida (SiC) gradacij 1000 (18 μm), 1200 (16 μm), 2400 (12 μm) ter 4000 (10 μm). Potem sem jih spoliral na tkaninah za poliranje z diamantnima pastama gradacij 6 μm in 3 μm , dispergiranima v mazivu (DP-lubricant blue, Struers, Danska).

Podlage iz Al_2O_3 so bile pripravljene iz granulata CT 3000 SDP. Postopek stiskanja je bil takšen kot pri podlagah iz Y-TZP. Sintranje vzorcev je potekalo v elektroporovni peči Nabertherm 2 uri pri temperaturi 1600 °C.

3.3.2 Sinteza nanostrukturnih nanosov

Pred sintezo nanostrukturnih nanosov so bile podlage razmaščene in očiščene. Na podlage sem navezal nitko iz najlona, tako da sem jih lahko s pomočjo steklene palčke obesil in namočil v čašo z zelenim medijem. Navezane podlage sem sprva obrisal s staničevino, namočeno v acetonu. Nato sem podlage potopil v čašo z acetonom in jih tako čistil v ultrazvočni kopeli 2,5 min. Postopek sem ponovil še z etanolom ter deionizirano vodo. Diski so bili do sinteze potopljani v vodi vsaj 4 ure, zato da se je zaključila hidratacija keramične površine.⁸³

Reakcijska shema postopka sinteze nanostrukturnih nanosov je prikazana na Sliki 15.



Slika 15: Reakcijska shema postopka sinteze nanostrukturnih nanosov

Deionizirano vodo v stekleni čaši sem segrel na želeno temperaturo, tj. od 40 °C do 90 °C. V ogreto vodo sem stresel ustrezno količino prahu AlN, tako da sem dobil poljubno koncentrirano suspenzijo prahu AlN, tj. masni delež od 0,1 % do 10 %. Takoj po vnosu prahu AlN sem v suspenzijo potopil ploščice, ponavadi podlage iz Y-TZP ali Al₂O₃, na katere sem želel nanesti prevleke iz aluminijevih hidroksidov. Čašo s keramičnimi podlagami sem pokrtil z aluminijevo folijo in jo vstavil v predgreto ultrazvočno kopel ali pa v predgret sušilnik. Sušilnik je bil nastavljen na ustrezno višjo temperaturo, tako da je bila v suspenziji prahu AlN želena temperatura. Po določenem času, tj., od 15 s do 50 min, sem objekte vzel iz suspenzije jih dobro spral z deionizirano vodo in sušil v sušilniku pri 100 °C 1 uro. Pri nekaterih eksperimentih pa sem podlage vstavljali v ogreto suspenzijo prahu AlN v določenih časovnih intervalih glede na pH in temperaturo hidrolize AlN v odvisnosti od časa.

3.3.3 Termična obdelava nanostrukturnih nanosov

Posušene nanostrukturne nanose iz bemita sem naknadno termično obdelal v elektrouporovni peči Nabertherm. Po termični obdelavi, ki je potekala od 500 °C do 1300 °C od 1 do 4 ur, je prišlo do transformacije bemita v Al₂O₃.

3.4 Analizne metode

3.4.1 Termična analiza

Termična analiza zajema skupino eksperimentalnih tehnik, pri katerih v dani atmosferi opazujemo vpliv temperature in časa na spremembe vzorca, ki ga analiziramo.⁸⁴ S pomočjo metod termične analize lahko zasledujemo in razložimo fizikalne lastnosti materiala in kemijske spremembe, do katerih lahko pride med procesom segrevanja. Spremljamo lahko fazne spremembe v materialu, mehanske spremembe, razkroj materiala, oksidacijske in dehidracijske procese. Majhno zatehto (do 20 mg) opazovanega materiala, ki je navadno prah, se vnese v merilni lonček iz aluminija, platine ali pa aluminijevega oksida. Kot referenčni material se uporabljajo suhi in inertni materiali, kot sta Al_2O_3 ali SiC .

Termogravimetrija (TG), diferenčna termična analiza (DTA) in diferenčna dinamična kalorimetrija so najbolj pogosto uporabljene metode termične analize. Pri termogravimetriji analiziramo vpliv temperature ali časa na spremembo mase praškastega vzorca. Metoda je zelo primerna za analizo dehidracije in/ali oksidacije. Ponavadi je metoda TG združena z eno od metod DTA ali DSC (TG/DTA ali TG/DSC). Metoda DTA se nanaša na spremljanje spremembe temperature (ΔT) med vzorcem ter referenčnim materialom v odvisnosti od časa.

Z metodo TG/DTA sem spremljal konverzijo prahu AlN v vodi pri različnih začetnih temperaturah vode v odvisnosti od časa. Pri meritvah sem moral upoštevati, da med segrevanjem hidroliziranega prahu, ki je vseboval bemit in/ali bajerit ter AlN pride do dehidracije bemita ter bajerita v aluminijev oksid ter do oksidacije prahu AlN v aluminijev oksid. Pri določenih pogojih pa pride tudi do dehidracije bajerita v bemit po reakciji 8. Naslednje reakcije prikazujejo dehidraciji bemita in bajerita ter oksidacijo AlN :⁸⁵



Pri oksidaciji AlN na zraku pri visokih temperaturah lahko nastajajo tudi dušikovi oksidi, kot so NO , NO_2 , N_2O_3 in N_2O_5 .⁸⁵ Vendar pa nastanek dušikovih oksidov ne vpliva na razmerje $\text{AlN}/\text{Al}_2\text{O}_3$ pri reakciji 20. Delež AlN v hidroliziranem praškastem vzorcu oziroma konverzijo prahu AlN (od 0 do 1) v vodi, X_{AlN} , sem izračunal na podlagi meritve TG/DTG po sledeči enačbi:

$$X_{AIN} = 1 - \frac{(m_{Al_2O_3+AIN}) / m_k}{m_{AIN} / m_{k,AIN}} \quad [21]$$

pri čemer je m_{AIN} masa izhodnega prahu AIN pred analizo TG/DTG, $m_{k,AIN}$ je masa izhodnega prahu AIN po analizi, $m_{(Al_2O_3 + AIN)}$ masa hidroliziranega vzorca pri približno 820 °C, ko je bemit že dehidriral v Al_2O_3 in preden se je pričela oksidacija AIN v Al_2O_3 , ter m_k masa vzorca po analizi.

3.4.2 Določanje adhezije nanostrukturnih nanosov na podlagi

Adhezijo nanostrukturnih nanosov iz bemita na podlagi iz Y-TZP pred in po termični obdelavi sem ocenil s kvalitativno metodo lepilnega traku (»scotch tape« test).⁸⁶ Na površino podlage z nanosom sem prilepil kos lepilnega traku in ga nato odstranil. Morfologijo nanosa po poizkusu sem ocenil z analizo SEM, na podlagi slike pa sem ocenil adhezijo med nanosom in podlago.

3.4.3 Stereometrična analiza

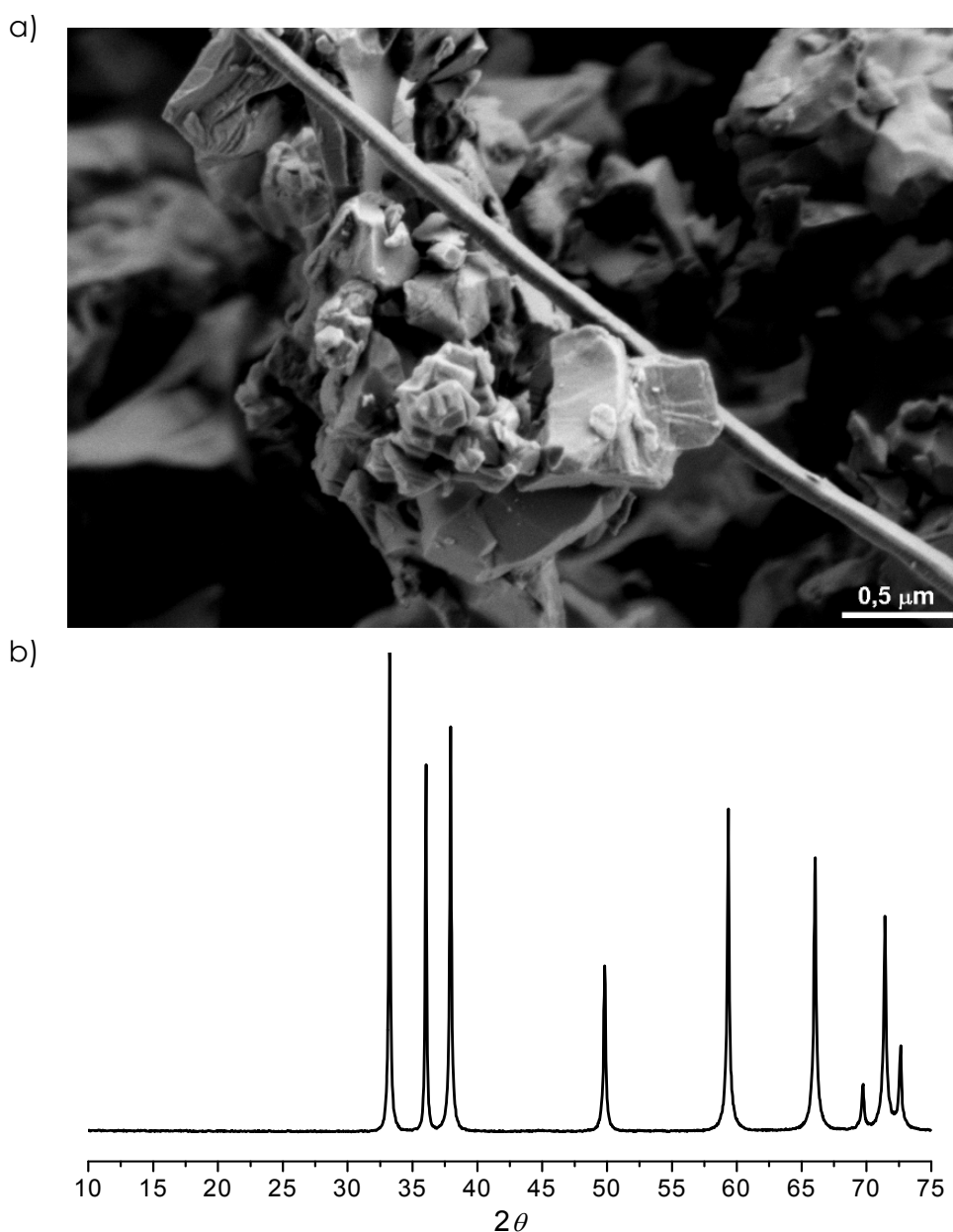
Nanostrukturne nanose iz bemita na keramični podlagi sem analiziral s pomočjo stereologije. Stereologija je večdisciplinarna metodologija o postopkih, ki nam omogočajo kvantitativne ocene o tridimenzionalni notranji zgradbi teles, v mojem primeru nanostrukturnega nanosa iz bemita, na podlagi dvodimenzionalne slike, narejene z optičnim ali vrstičnim elektronskim mikroskopom, presekov ali topografije le-teh.⁸⁷ S stereometrično analizo nanosa lahko ugotovimo značilnosti njegovih sestavin. Najprej moramo opredeliti referenčni prostor, znotraj katerega bomo ugotavljali značilnosti sestavin te prevleke. Referenčni prostor je lahko slika prevleke, posneta z vrstičnim elektronskim mikroskopom pri taki povečavi, ki je reprezentativna za celotno področje prevleke. Na podlagi tridimenzionalne predstave nanostrukturnega nanosa iz bemita je možno oceniti maso prevleke, njeno gostoto na površinsko enoto in specifično površino v odvisnosti od morfologije.

4 Rezultati

4.1 Hidroliza prahu AlN

4.1.1 Karakteristike prahu AlN

Na Sliki 16 sta prikazana posnetek SEM in analiza XRD izhodnega prahu AlN Grade C, ki sem ga uporabljal v večini svojih eksperimentov. Prah AlN ima široko porazdelitev delcev (Slika 14), od nekaj sto nm do nekaj μm .

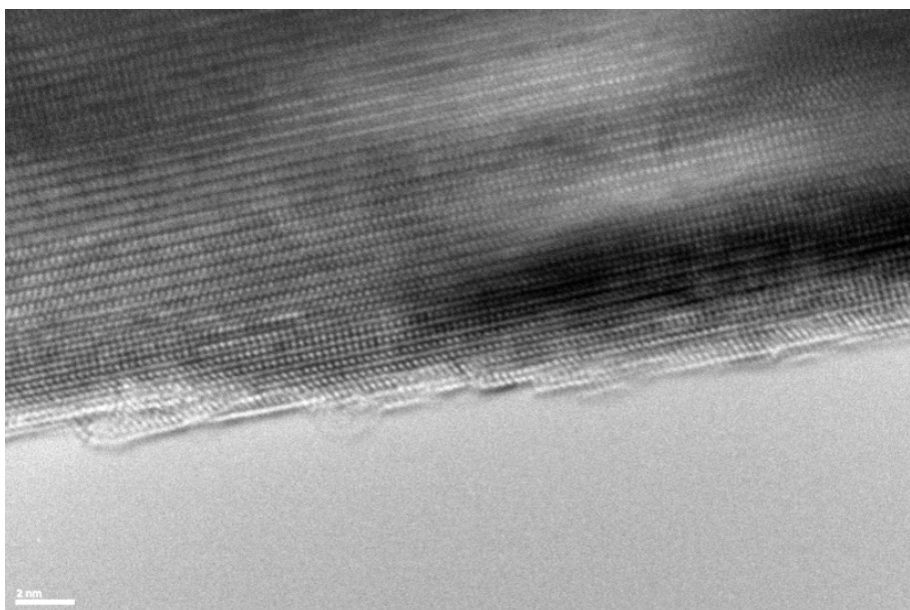


Slika 16: Izhodni prah AlN Grade C: a) posnetek SEM in b) difraktogram XRD

Prah je sestavljen iz aglomeratov delcev različne velikosti, ki so anizotropne oblike. Nekateri

imajo celo obliko palčk, kot je razvidno iz Slike 16a.

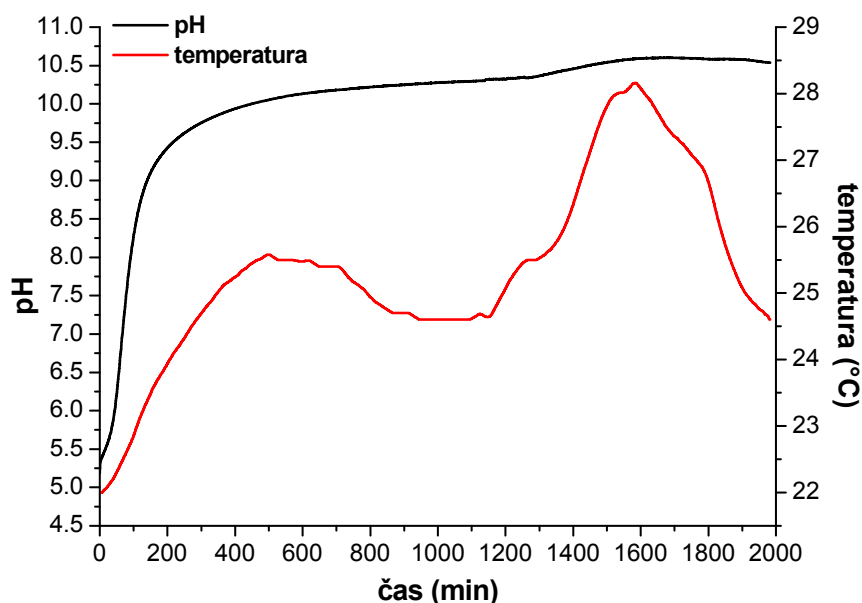
Iz analize XRD (Slika 16b) je razvidno, da je prah AlN dobro kristaliničen in ima heksagonalno osnovno celico. Izmeril sem tudi specifično površino prahu z metodo adsorpcije dušika (BET), ki za prah AlN Grade C znaša $3,7 \text{ m}^2/\text{g}$ in se ujema z navedbo proizvajalca (Tabela 1). Za natančnejšo analizo površine delcev prahu AlN sem uporabil presežno elektronsko mikroskopijo visoke ločljivosti (TEM). Na Sliki 17 se lepo vidijo atomske kolone in ravnine kristalita AlN. Na površini samega delca ni opaziti nobenega amorfnega oksidnega sloja ali kristaliničnega sloja druge faze. Zaradi vonja po NH_3 pri večji količini prahu je možna prisotnost trdnih reakcijskih produktov v prahu. Ti se lahko nahajajo lokalno v obliki aglomeratov in vsekakor ne zvezno po celotnem delcu.



Slika 17: Posnetek TEM izhodnega prahu AlN Grade C

4.1.2 Hidroliza prahu AlN pri sobni temperaturi (22 °C)

Reakcijo vode in prahu AlN sem zasledoval z merjenjem pH in temperature suspenzije, ki je vsebovala masni delež 3 % prahu AlN. Vodo sem prepihal z N_2 pred vnosom prahu AlN, zato da sem zmanjšal raztapljanje CO_2 v vodi. Rezultati meritve so prikazani na Sliki 18. Z merjenjem pH suspenzije lahko spremljamo potek hidrolize prahu AlN, saj pri reakciji nastaja NH_3 . Prav tako lahko spremljamo spremembo temperature hidrolize. Seštevek entalpij reakcij prahu AlN in vode je negativen, kar pomeni, da je hidroliza eksotermen proces.²⁹ Meritev pH suspenzije prahu AlN je pokazala, da v stiku z vodo AlN prične nemudoma hidrolizirati, kar ni v skladu z opažanji nekaterih avtorjev.^{31,35,37} Reakcija ves čas poteka relativno hitro.



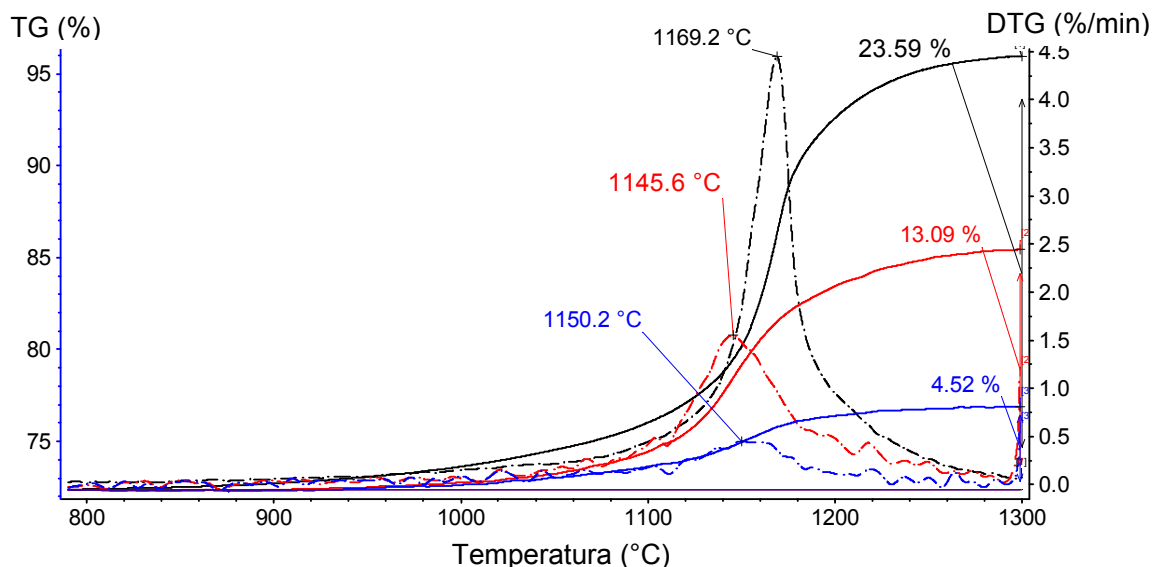
Slika 18: pH in temperatura v odvisnosti od časa za vodno suspenzijo prahu AlN z masnim deležem 3 %, prepihani s N_2

Po 19 urah in vrednosti pH okoli 10,3 se hitrost naraščanja vrednosti pH suspenzije spremeni. pH začne še bolj strmo naraščati in doseže ravnotežno vrednost 10,6 po 28 urah hidrolize pri sobni temperaturi. Sprememba hitrosti prirastka pH krivulje sovpada s spremembo temperature suspenzije. Temperatura začne naraščati z rahlim zamikom v primerjavi z vrednostjo pH in doseže prvi maksimum po 8,5 urah stika prahu AlN in vode. Takrat temperatura suspenzije naraste iz začetnih 22 °C na 25,6 °C. Z daljšimi obdobji hidrolize prične temperatura suspenzije padati. Po 16,5 urah hidrolize se je temperatura ustalila pri 24,6 °C. Sledi nov prirastek temperature, ki doseže drugi maksimum pri 28,2 °C in 27 urah hidrolize AlN. Drugi temperaturni prirastek se dobro ujema z doseganjem ravnotežne vrednosti pH. Opaziti je tudi koleno na vznožju drugega prirastka temperature po 21,8 urah hidrolize (25,5 °C), ki se zelo dobro ujema s sekundarnim prirastkom vrednosti pH suspenzije AlN.

Z meritvijo pH bi lahko spremljali hitrost reakcije hidrolize.³⁵ Zavedati pa se moramo, da zveza med pH in hitrostjo ni linearna. Zveza med pH in koncentracijo H^+ ionov je logaritemska funkcija, medtem ko je zveza med koncentracijo H^+ ionov in hitrostjo linearna. Za določitev kinetičnega modela bi bilo zato potrebno iz vrednosti pH izračunati koncentracijo sproščenega amoniaka.⁴⁰ Ker pa med hidrolizo del NH_3 ostane neraztopljenega in ker zaradi kondenzacije Al^{3+} iona potekajo reakcije hidrolize aluminijevih topnih specij, ki porabljajo OH^- ione, vrednost pH ni najbolj verodostojno merilo količine sproščenega NH_3 med reakcijo AlN in vode. Bolj primerno je spremljanje kinetike hidrolize prahu AlN na podlagi meritev TG/DTG.

Na Sliki 19 so prikazane meritve TG/DTG prahu AlN in dveh hidroliziranih prahov pri sobni temperaturi po 20 urah in 28 urah hidrolize (masni delež prahu AlN je 3 %). Prah AlN na zraku prične oksidirati po reakciji 19 in hitrost oksidacije je najhitrejša pri temperaturi 1170 °C. Molska masa Al_2O_3 je višja kot molska masa AlN, zato se celotna masa v opazovanem

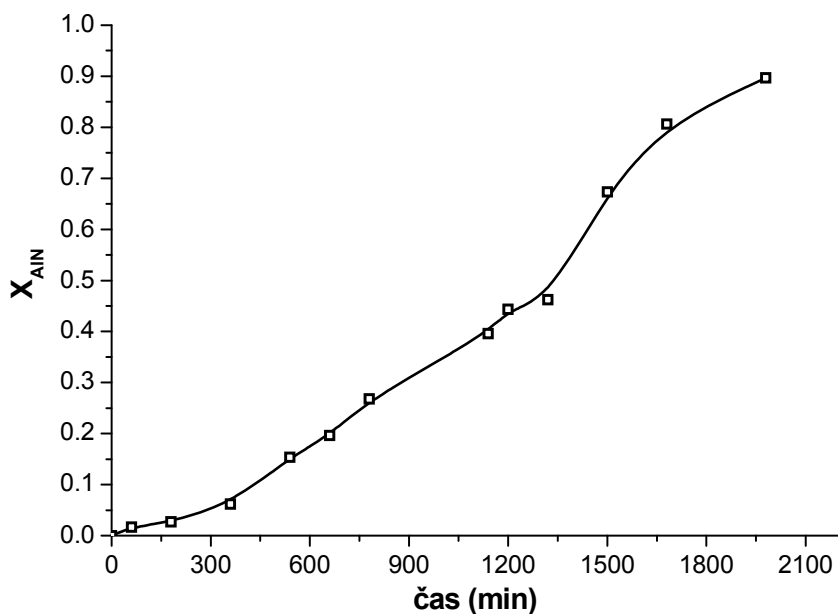
temperaturnem režimu ustrezno poveča (reakcija 19). Hidrolizirana praška AlN po 20 in 28 urah imata nižji prirastek mase zaradi oksidacije AlN, saj se je delež AlN v primerjavi z aluminijevimi hidroksidi zmanjšal zaradi reakcije vode in prahu AlN.



Slika 19: TG (polne krivulje) in DTG (črtkane krivulje) analize intaktnega in hidroliziranih prahov AlN: prah AlN (črni krivulji) in 20 ur (rdeči krivulji) ter 28 ur (modri krivulji). Hidroliza je bila izvedena v suspenziji prahu AlN z masnim deležem 3 % pri sobni temperaturi.

Konverzijo prahu AlN pri sobni temperaturi v odvisnosti od časa sem izračunal na podlagi zmanjševanja prirastkov mas zaradi oksidacije AlN glede na izhodni prah AlN (Slika 19) z uporabo enačb 21 in 22. Na Sliki 20 so prikazani rezultati izračunov v obliki krivulje, ki prikazuje konverzijo prahu AlN v vodi (masni delež prahu je 3 %) pri sobni temperaturi v odvisnosti od časa. V prvih 3 urah hidrolize se AlN zelo počasi porablja, kljub temu da pH in temperatura suspenzije naraščata s konstantno hitrostjo (Slika 18).

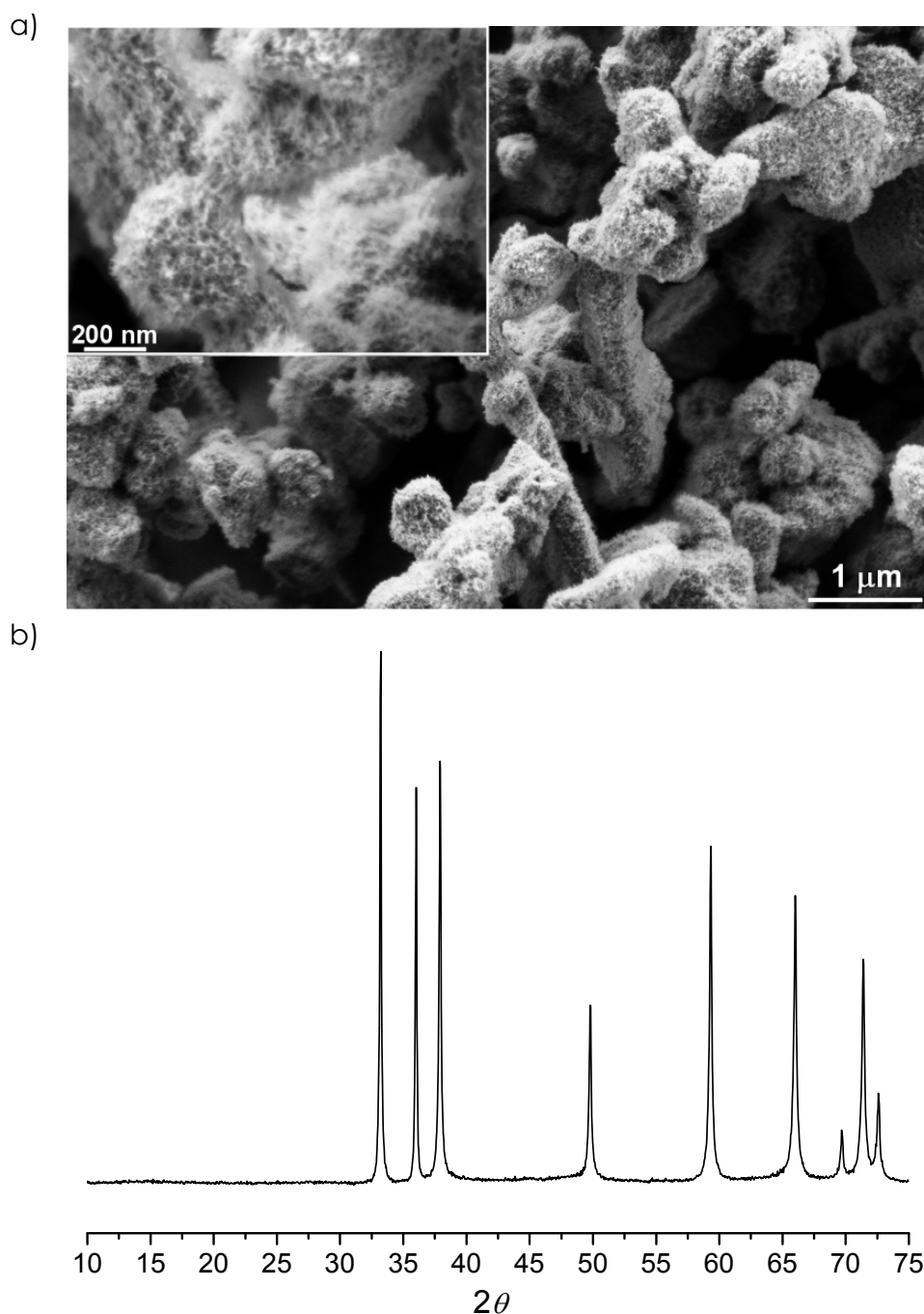
Rezultat meritve konverzije prahu AlN v vodi je pokazal, da je hidroliza prahu AlN pri sobni temperaturi sestavljena iz treh različnih kinetičnih režimov. Obdobje razpada prahu AlN v vodi v prvih 3 urah je začetna doba počasne hidrolize prahu AlN. Čas, ki obsega začetno počasnejšo dobo hidrolize, sem poimenoval indukcijski čas. Po končani začetni počasnejši dobi hidrolize se hitrost reakcije prahu AlN z vodo vidno poveča. Slednje časovno obdobje sem poimenoval prva faza hidrolize. Zadnji kinetični režim je mnogo hitrejši od prvih dveh. Konverzija prahu AlN v vodi po 33 urah hidrolize doseže vrednost 0,9, kar pomeni, da je reakcija prahu AlN z vodo pri koncu. Sprememba hitrosti razpada AlN po koncu prve faze hidrolize se ujema z meritvami pH in temperature suspenzije v odvisnosti od časa (Slika 18). Prav tako sem opazil prirastka vrednosti pH ter temperature po 20 urah hidrolize. Zadnji kinetični režim in zadnja prirastka pH ter temperature suspenzije sem poimenoval druga faza hidrolize.



Slika 20: Konverzija prahu AlN v odvisnosti od časa za vodno suspenzijo prahu AlN z masnim deležem 3 %, preprihani s N₂

Prefiltrirane in posušene prahove AlN, razvrščene po različnih časih hidrolize, sem analiziral tudi s SEM in XRD. Na Sliki 21 sta prikazana posnetek SEM in difraktogram XRD analize prahu AlN po 20 urah hidrolize pri sobni temperaturi. Kot je razvidno iz slike, se je površina delcev prahu AlN v primerjavi z izhodnim prahom (Slika 16a) spremenila. Pokrita je s porozno nekristalinično oziroma rentgensko amorfno plastjo aluminijevega hidroksida, kar sklepam po tem, da so na rentgenskem difraktogramu opazni samo ukloni AlN (Slika 21b). To so ugotovili že Bowen in sodelavci.⁸⁸ Potemtakem lahko prva prirastka pH in temperature suspenzije prahu AlN z masnim deležem 3 % (po 20 urah hidrolize) pri začetni sobni temperaturi (Slika 18) pripišem tvorbi plasti iz amorfnega aluminijevega hidroksida na površini delcev AlN. V primerjavi z izhodnim prahom AlN se je specifična površina, ki sem jo izmeril, zelo povečala iz začetnih 3,7 m²/g na 160,9 m²/g. To je posledica amorfnosti hidroksida na delcih AlN, ki izkazuje visoko stopnjo poroznosti.

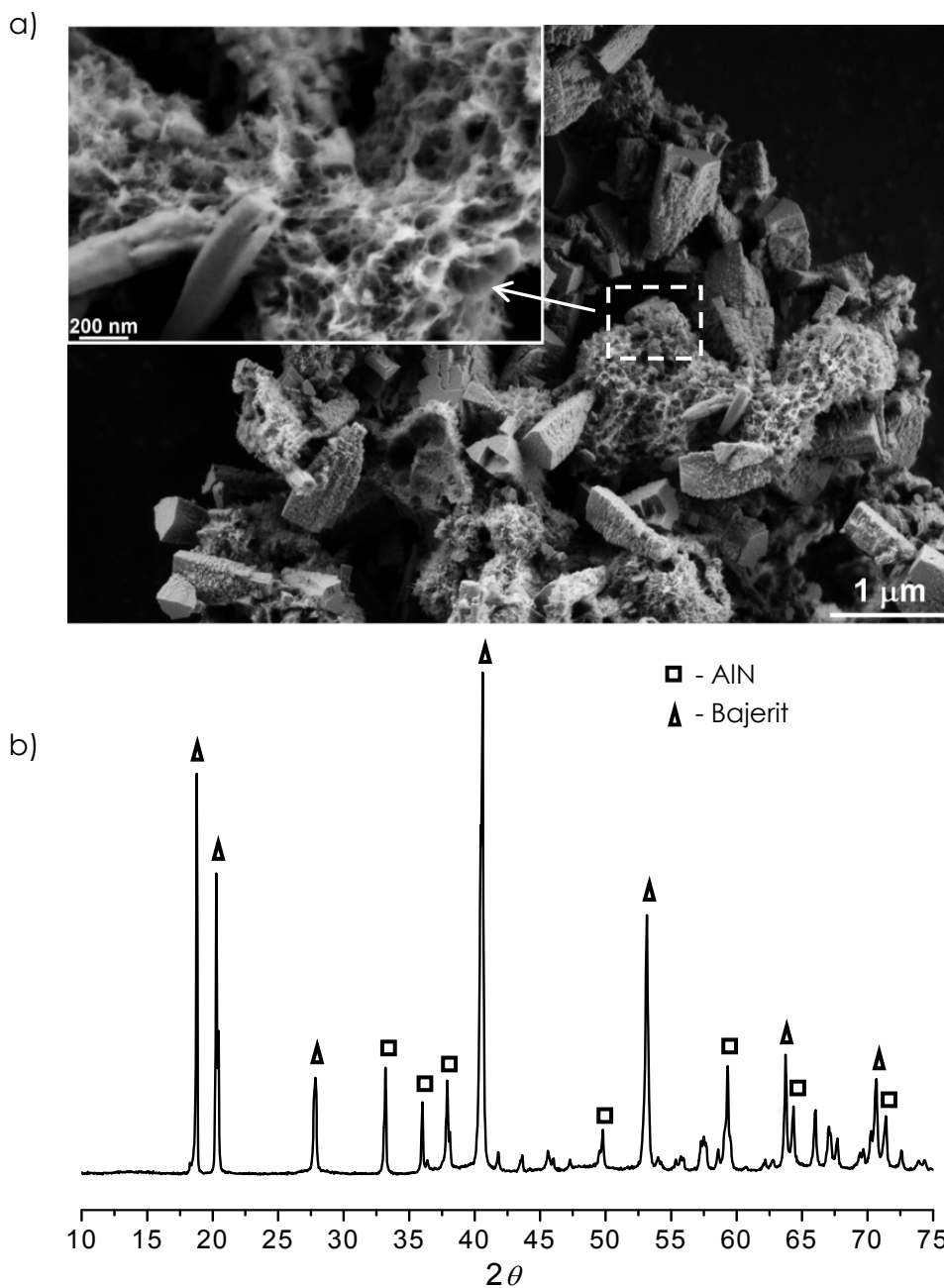
Po 27 urah hidrolize prahu AlN, ko je ta v drugi fazi in ko je dosežen drugi maksimum krivulje pH in temperature (Slika 18) in 80-odstotna konverzija prahu AlN (Slika), se morfologija hidroliziranega prahu močno spremeni.



Slika 21: a) Posnetek SEM in b) difraktogram XRD prahu AlN po 20-urni hidrolizi pri sobni temperaturi (22 °C)

Rezultati analize SEM in XRD prahu so prikazani na Sliki 22. Prah sestavljajo od 1 μm do 2 μm veliki delci, ki imajo obliko štiristranih prizem (Slika 22a). Ti kristali so na določenih predelih povezni z mrežasto matrico (vstavljena Slika 22a). Matrica je podobna amorfni plasti, ki obdaja delce 20 ur hidroliziranega prahu AlN (Slika 21a). Rentgenski difraktogram na Sliki 22b pokaže, da so delci prizmatičnih oblik aluminijev hidroksid z monoklinsko osnovno celico v kristalni obliki bajerita ($\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$). Kot je razvidno iz difraktograma, je AlN prisoten v manjšini, kar je v skladu z rezultati konverzije prahu AlN (Slika 20). Rast velikih delcev bajerita je tudi posledično zmanjšala specifično površino prahu. V primerjavi s prahom hidroliziranim 21 ur pri

sobni temperaturi, je izmerjena specifična površina padla na 86,6 m²/g.

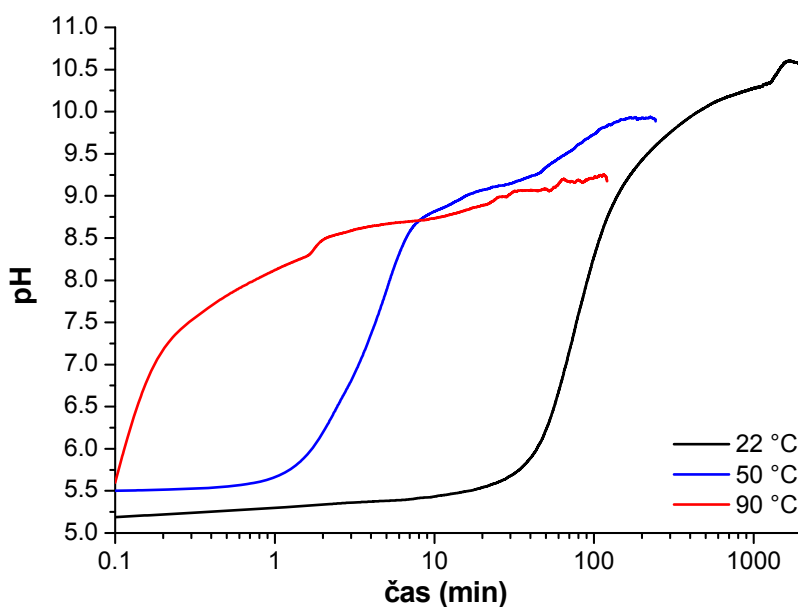


Slika 22: a) Posnetek SEM in b) difraktogram XRD prahu AlN po 27-urni hidrolizi pri sobni temperaturi (22 °C)

4.1.3 Vpliv temperature na hidrolizo prahu AlN

Iz primerjave meritev pH in temperature sem opazoval vpliv začetne temperature suspenzije prahu AlN na potek reakcij hidrolize. Vpliv začetne temperature vodne suspenzije prahu AlN z masnim deležem 3 % na hitrost naraščanja pH v odvisnosti od časa je prikazan na Sliki 23. Ravnotežna in maksimalna vrednost pH suspenzije prahu AlN z masnim deležem 3 % pri začetni temperaturi suspenzije 50 °C je po 220 minutah znašala 9,93, vrednost pH suspenzije

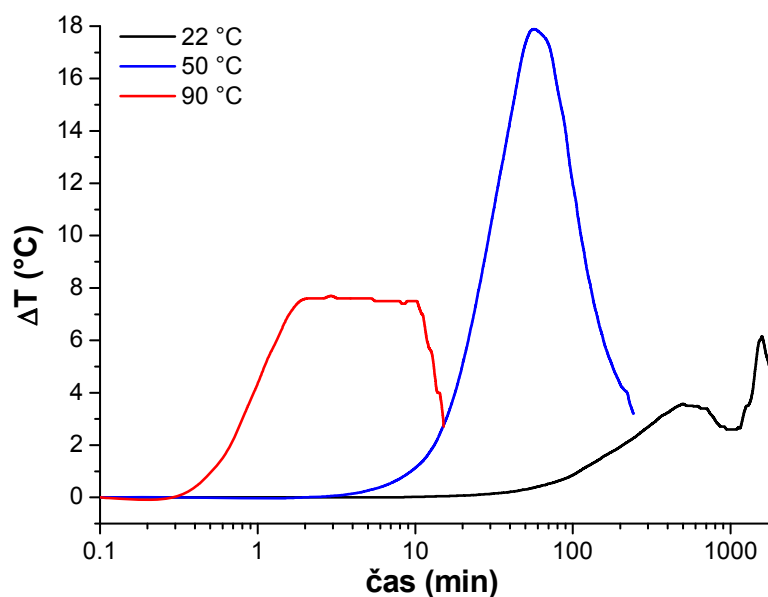
prahu AlN pri začetnih 90 °C pa je po 110 minutah znašala 9,25. V primerjavi s hidrolizo pri sobni temperaturi (22 °C, Slika 23) vidimo, da začetna temperatura suspenzije prahu AlN močno vpliva na potek reakcij hidrolize. Kot je razvidno iz diagrama pH pri povišani temperaturi narašča bistveno hitreje, kar je v skladu z rezultati ostalih avtorjev.^{30,31,35} Ravnotežna oziroma najvišja vrednost pH suspenzije prahu AlN je bila dosežena hitreje pri višji začetni temperaturi suspenzije, kar je posledica nižje topnosti NH₃ v vodi pri višjih temperaturah.⁸⁹ To pa ni v skladu z raziskavami Fukumota in sodelavcev,³¹ ki so v svoji študiji opazili obraten efekt, ki so ga pripisali prisotnosti tankega sloja na površini delcev AlN. Sloj naj bi bil sestavljen iz aluminijevega hidroksida in oksida. Ta naj bi pri nižjih temperaturah zaviral in celo onemogočil dostop molekul vode k površini delcev AlN, medtem ko naj bi bila pri višjih temperaturah penetracija vode lažja. V mojem primeru delci izhodnega prahu AlN niso bili obdani s (hidr)oksidnim slojem (Slika 17) in tudi vrednost pH suspenzije prahu AlN je začela naraščati nemudoma po vnosu prahu v vodo ne glede na začetno temperaturo suspenzije (Slika 23).



Slika 23: pH v odvisnosti od časa za vodne suspenzije prahu z masnim deležem 3 % pri različnih začetnih temperaturah suspenzije

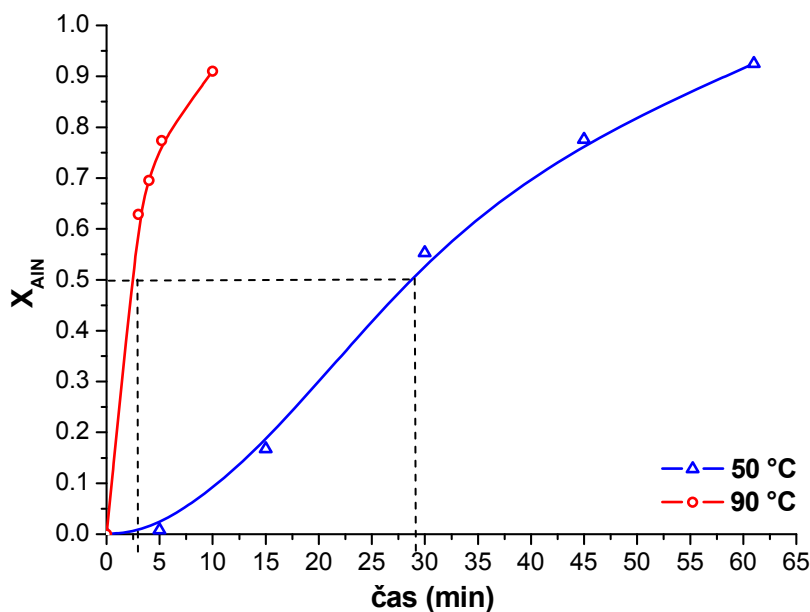
Hkrati sem ob merjenju vrednosti pH suspenzije prahu AlN z masnim deležem 3 % v odvisnosti od časa spremljal tudi spremembo temperature (ΔT) za različne začetne temperature suspenzije. Rezultati meritev so prikazani na Sliki 24. V primerjavi s spremembo temperature hidrolize suspenzije AlN z masnim deležem 3 % pri sobni temperaturi (22 °C) imajo časovne odvisnosti spremembe temperature pri povišanih temperaturah samo en maksimum. Pri hidrolizi prahu AlN z začetno temperaturo 50 °C je maksimum dosežen pri 57 min ($\Delta T = 17,9$ °C). Krivulja suspenzije prahu AlN pri začetnih 90 °C doseže temperaturni plato (97,7 °C) po 2 minutah hidrolize. Razlog za temperaturni plato je vretje suspenzije, ki se konča po 10 minutah reakcije prahu AlN in vode. V primeru, da voda ne bi zavrela, bi sprememba temperature verjetno znašala 17 °C ali 18 °C, podobno kot pri začetni temperaturi hidrolize prahu AlN pri

50 °C. Maksimum (ali plato) spremembe temperature v odvisnosti od časa za suspenzijo prahu AIN z masnim deležem 3 % je dosežen hitreje pri višjih začetnih temperaturah hidrolize, kar pomeni, da reakcija prahu AIN in vode poteka hitreje. To je tudi v skladu z meritvami pH, kjer je ravnotežna vrednost pH pri višjih začetnih temperaturah dosežena hitreje (Slika 23).



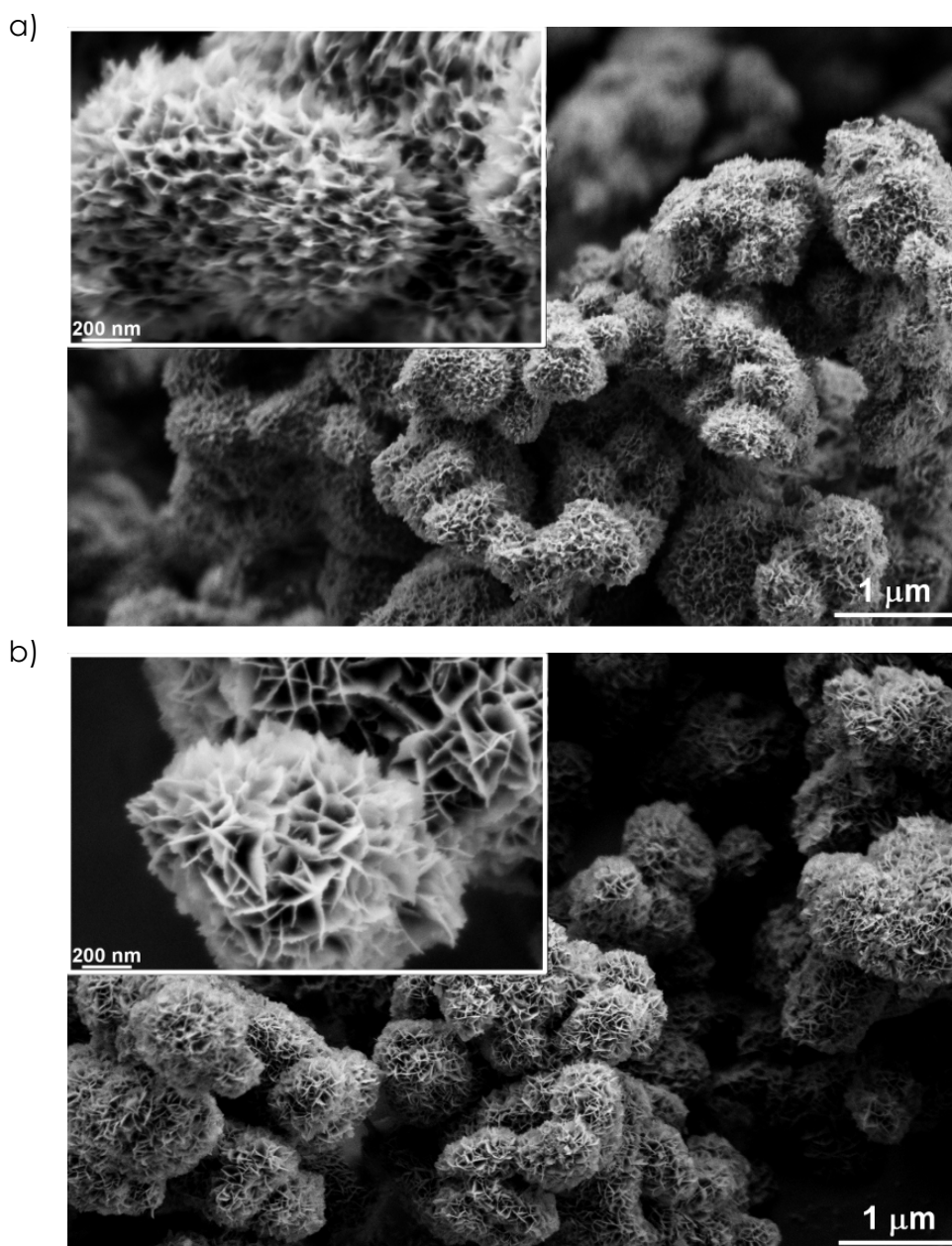
Slika 24: Sprememba temperature v odvisnosti od časa za vodne suspenzije prahov AIN z masnim deležem 3 % pri različnih začetnih temperaturah suspenzije

Tako kot pri sobni temperaturi sem tudi pri povišanih temperaturah suspenzij prahov AIN zasledoval konverzijo prahu AIN v vodi z analizami TG/DTG hidroliziranih prahov. Naknadno sem izračunal deleže AIN v hidroliziranih prahovih in izrisal ustrezne diagrame. Slika 25 prikazuje konverzijo prahu AIN v vodi v odvisnosti od časa za suspenzije prahu AIN pri začetnih temperaturah 50 °C in 90 °C. Iz slike 25 je razvidno, da je tudi pri 50 °C tako kot pri sobni temperaturi (Slika 20), prisoten indukcijski čas. Ker je krivulja prilagojena 6 točkam konverzije, težko natančno določim dolžino indukcijskega časa pri 50 °C začetne temperature suspenzije prahu AIN. Po koncu indukcijskega časa, ki mora biti nekje med 7 in 10 minutami, sledi samo ena faza hidrolize. Ta po 61 minutah doseže 91 % konverzije prahu AIN v vodi. Konverzija pri 90 °C ima tudi samo eno fazo hidrolize, reakcija je občutno hitrejša, indukcijskega časa prav tako ne zaznam. Rezultati konverzije prahu AIN v vodi pri povišanih temperaturah nakazujejo močno temperaturno odvisnost hitrosti reakcije AIN prahu z vodo. Za 50-odstotno konverzijo prahu AIN v vodi, ogreti na začetnih 50 °C, potrebujemo približno 28 minut (Slika 25, črtkana črta) in samo 2,5 minut za 50-odstotno konverzijo prahu AIN v vodni suspenziji, ogreti na 90 °C.



Slika 25: Konverzija prahu AlN v odvisnosti od časa za vodno suspenzijo prahu AlN z masnim deležem 3 %, preprihano s N₂, pri začetnih temperaturah 50 °C in 90 °C

Hitrost reakcije se poveča kar za več kot 10-krat, če povečam začetno temperaturo suspenzije iz 50 °C na 90 °C. Iz primerjave Slike 25 in Slike 24 je tudi razvidno, da je hidroliza prahu AlN že skoraj popolnoma končana po času, v katerem krivulja spremembe temperature za določeno začetno temperaturo suspenzije prahu AlN doseže svoj maksimum. Analizo morfologije in kemijske sestave prefiltriranih ter posušenih hidroliziranih prahov AlN, pri začetnih temperaturah suspenzije 50 °C in 90 °C, sem opravil po tistih časih hidrolize, ko sprememba temperature suspenzije prahu AlN z masnim deležem 3 % doseže edini maksimum (Slika 24). Analizi SEM in XRD hidroliziranih prahov AlN 57 minut pri 50 °C in 7 minut pri 90 °C sta prikazani na Sliki 26 in Sliki 27. Morfologiji obeh prahov sta si zelo podobni. Hidrolizirana prahova sestavljajo kroglasti agregati, veliki od 1 μm do 2 μm. Iz vstavljenih slik (Slika 26a in Slika 26b) je razvidno, da posamezno kroglico sestavljajo aglomerati delcev v obliki zelo tankih lističev ali lamel, ki rastejo navpično na površino kroglice. V primerjavi z lamelami hidroliziranega prahu pri 50 °C in 57 minutah (Slika 26a) so lamele hidroliziranega prahu pri 90 °C in 7 minutah (Slika 26b) bolj definirane ter večje, vendar je njihovo število na prvi pogled manjše. Ta opazovanja so v skladu z meritvami specifične površine, saj je specifična površina hidroliziranega prahu pri 50 °C, 147,3 m²/g, rahlo višja od specifične površine hidroliziranega prahu AlN pri 90 °C, 137,9 m²/g. Po morfološki analizi je sledila tudi analiza XRD obeh prahov (Slika 26), s katero sem določil fazno sestavo in preveril stopnjo kristaliničnosti lamel.

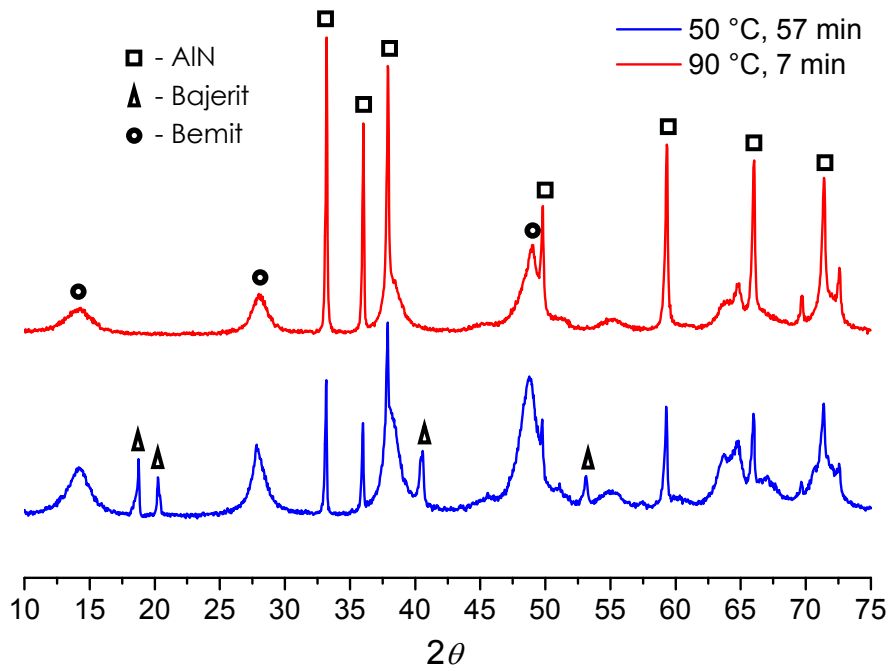


Slika 26: Posnetka SEM prahov AlN a) po 57-minutni hidrolizi pri začetni temperaturi 50 °C in b) po 7-minutni hidrolizi pri začetni temperaturi 90 °C

Na Sliki 27 je prikazan difraktogram analize XRD. Glavna kristalinična faza hidroliziranega prahu pri 50 °C in 57 minutah (Slika 27a) je bemit. V manjšini sta prisotna tudi AlN in bajerit, vendar pa njune tipične morfologije, prikazane na Sliki 21b ter Sliki 21b, pri analizi SEM nisem zaznal (Slika 26a). Na podlagi analize XRD sem ugotovil, da sta v sledovih lahko prisotna tudi gibsit in nordstrandit, katerih ukloni kristalografskih ravnin se prekrivajo z bajeritom.

Prah, ki je bil hidroliziran 7 minut pri začetni temperaturi 90 °C, vsebuje le bemit in AlN (Slika 27b). Zelo široka uklona ravnin bemitna na obeh rentgenskih difraktogramih hidroliziranih prahov nakazujeta slabo kristaliničnost te faze. Zato lahko sklepam, da posamezno lamelo bemitna sestavljajo zelo majhni kristaliti. Predpostavko sem potrdil z uporabo programske opreme Topas™ za analizo difraktogramov analize XRD. Na podlagi Scherrerjeve enačbe sem izračunal velikost kristalitov bemitna, ki sestavljajo posamezne lamele. Velikost kristalitov

bemita pri obeh prahovih znaša le 6 nm.

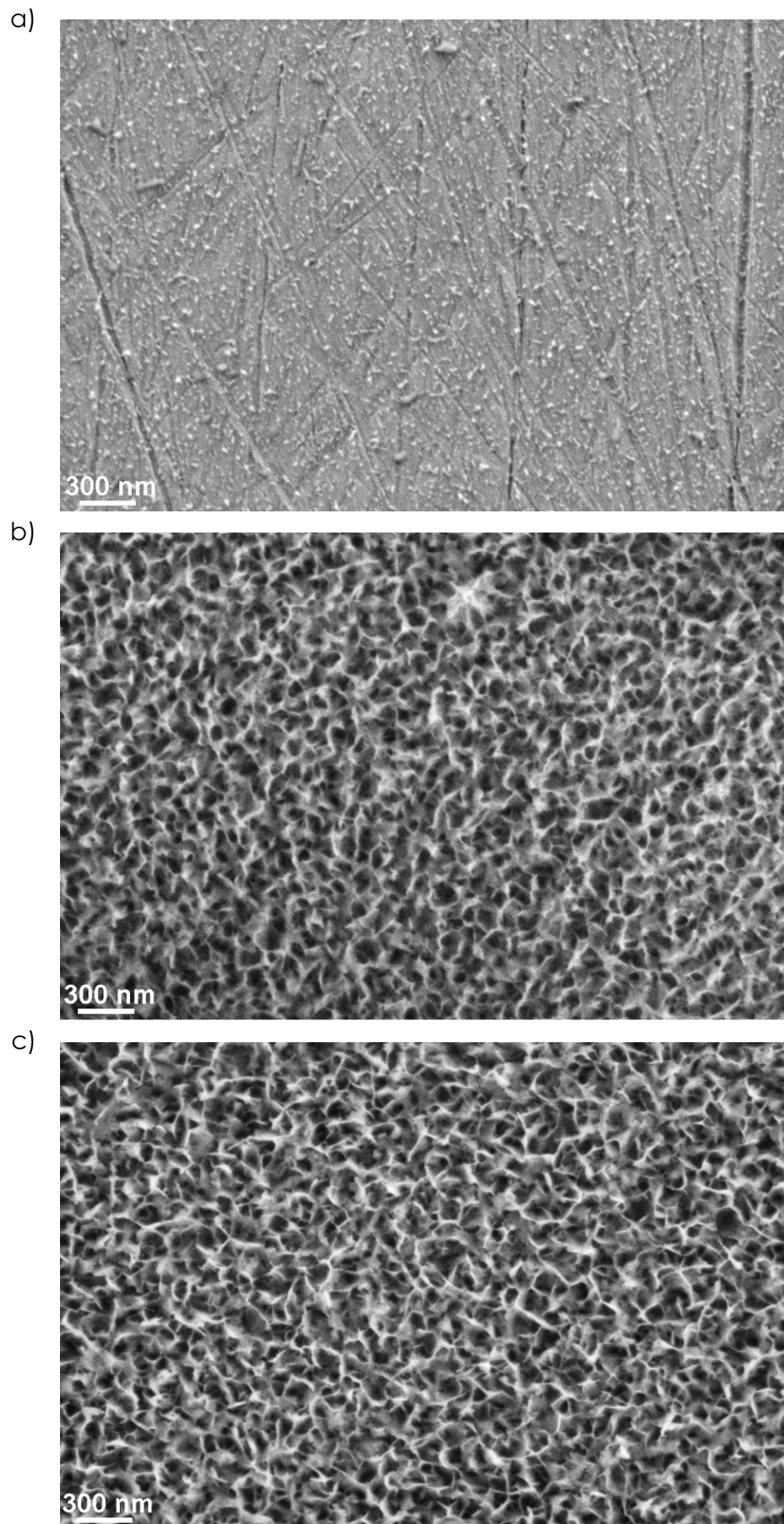


Slika 27: Difraktograma XRD prahov AlN po 57-minutni hidrolizi pri 50 °C in 7-minutni hidrolize pri 90 °C

4.2 Sinteza nanostrukturnih prevlek

Kot podlago, na katero sem sintetiziral nanostrukturne prevleke iz bemitita z izkoriščanjem hidrolize prahu AlN pri povišanih temperaturah, sem uporabil keramiko iz z itrijem stabiliziranega tetragonalnega cirkonijevega oksida (Y-TZP). Pred sintezo sem podlago iz Y-TZP metalografsko spoliral, očistil in jo navezal z nitko iz najlona. V prvih poizkusih sem spolirano keramično podlago potopil v suspenzijo prahu AlN takoj po vnosu prahu AlN v ogreto vodo tako, da je podlaga navpično visela v suspenziji. Začetna temperatura suspenzija je bila 50 °C. Viseča keramična podlaga je bila 50 minut izpostavljena vroči suspenziji prahu AlN. To je čas, v katerem je hidroliza prahu AlN dosegla temperaturni maksimum (Slika 24). Nukleacijo in rast prevleke iz bemitita na polirani podlagi iz Y-TZP sem spremljal z uporabo analize SEM tako, da sem po želenih časih iz suspenzije jemal keramične podlage. Potem sem podlago s prevleko spral z deionizirano vodo in jo sušil 1 uro pri 100 °C v sušilniku. Potek rasti prevleke sintetizirane z uporabo hidrolize prahu AlN pri 50 °C, je prikazana na Sliki 28. Po 10 minutah hidrolize prahu AlN je nukleacija bemitita na podlagi iz Y-TZP že potekla. Na Sliki 28a se vidijo posamezni kristaliti, veliki le nekaj nanometrov. Verjetno so iz bemitita in so enakomerno razporejeni po celotni podlagi iz Y-TZP. Raze na podlagi so posledica metalografskega poliranja. Po 25 minutah hidrolize je konverzija prahu AlN v vodi že blizu 50 % (Slika 25), prevleko že sestavljajo lamele bemitita, ki so se začele prepletati (Slika 28b). Rast prevleke iz bemitita je bila po 50 minutah (Slika 28c) zaključena, kar je v skladu z rezultati meritev konverzije AlN prahu v vodi pri 50 °C (Slika 25). Iz Slike 28 je razvidno, da prevleko sestavljajo lamele iz bemitita. To je potrdila analiza XRD hidroliziranega prahu pri istih pogojih hidrolize (Slika 27). Morfološki vidik prepletanja in naključne orientacije je zelo podoben kot pri hidroliziranem prahu (Slika 26a). Videti je tudi, da so lamele zrasle skoraj pravokotno na podlago iz Y-TZP. Delci bemitita so izredno tanki, kar je značilno za delce bemitita lamelarnih oblik.⁵⁷ Navpična ali orientirana rast nakazuje na to, da lamele rastejo preferenčno le v smeri dveh kristalografskih ravnin.

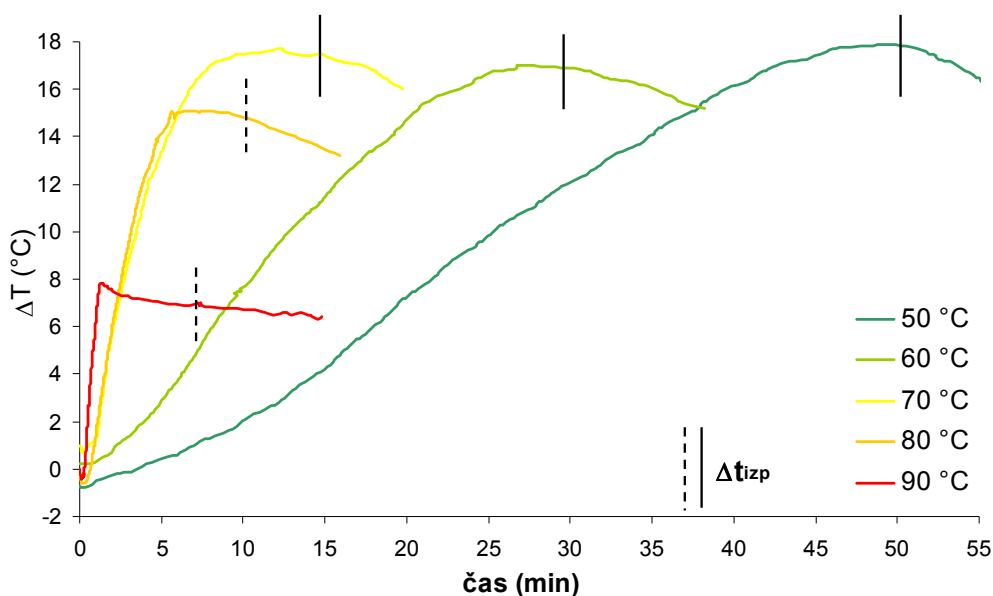
Po uspešno sintetizirani prevleki iz bemitita s pomočjo hidrolize suspenzije prahu AlN z masnim deležem 3 % pri 50 °C sem želel opazovati vpliv temperature hidrolize prahu AlN na morfologijo prevlek iz bemitita na poliranih podlagah iz Y-TZP. Pred tem sem moral opraviti teste hidrolize prahu AlN pri začetnih temperaturah v območju med 50 °C in 90 °C, da bi določil ustrezen čas sinteze pri različnih začetnih temperaturah hidrolize prahu AlN. Rezultati spremljanja spremembe temperature pri različnih začetnih temperaturah suspenzije prahu AlN so prikazani na Sliki 29. Kot je razvidno iz diagrama na tej sliki, je sprememba temperature za reakcijo AlN prahu z vodo v suspenziji prahu AlN z masnim deležem 3 % pri temperaturah od 50 °C do 70 °C podobna in znaša od 17 °C do 18 °C.



Slika 28: Posnetki SEM prevlek iz bemitna na podlagi iz Y-TZP z izkoriščanjem hidrolize vodne suspenzije prahu AlN z masnim deležem 3 % a) 10 minut, b) 25 minut in c) 50 minut

Maksimuma spremembe temperature, izmerjene pri suspenzijah prahu AlN z začetno temperaturo 80 °C ($\Delta t_{izp} = 15$ °C) in 90 °C ($\Delta t_{izp} = 7,7$ °C) sta manjša, ker je suspenzija v obeh primerih zavrela.

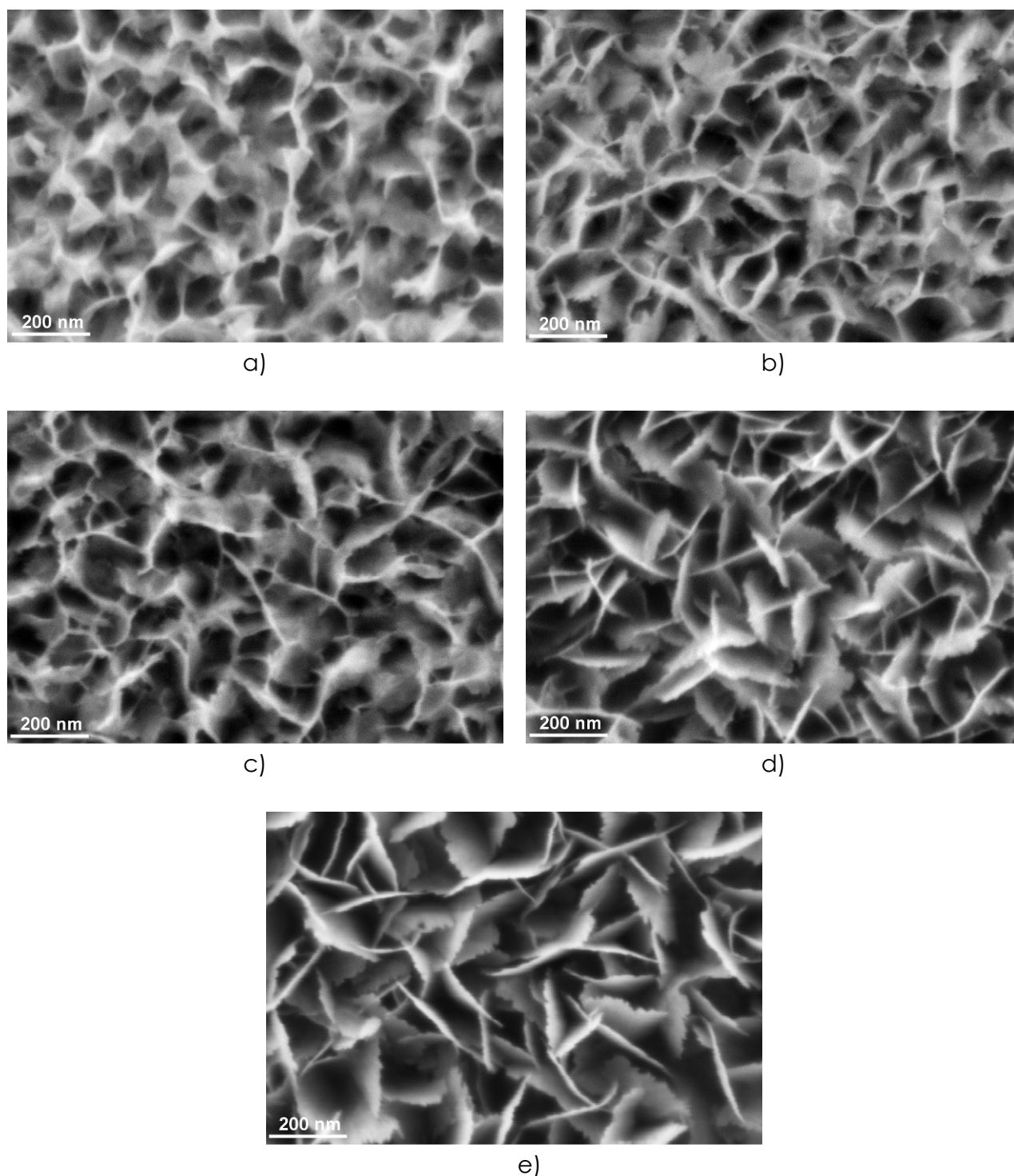
Čas, ki je potreben za dosego maksimalne spremembe temperature, se z višanjem začetne temperature krajša. To sem ugotovil že pri testih hidrolize (Slika 24) in je v skladu z ugotovitvami ostalih avtorjev.^{30,31,35} To je tudi čas, pri katerem se konverzija AlN prahu približuje vrednosti 1 in pomeni, da je reakcija hidrolize prahu AlN pri koncu (Slika 25).



Slika 29: Sprememba temperature v odvisnosti od časa vodne suspenzije prahu AlN z masnim deležem 3 % pri različnih začetnih temperaturah suspenzije. Polne in črtkane črne črte na krivuljah prikazujejo čas izpostavitve podlag iz Y-TZP vročim suspenzijam, Δt_{izp} .

Krivulji spremembe temperature za suspenzijo pri začetnih temperaturah 50 °C in 90 °C se rahlo razlikujeta od krivulj suspenzij prahu AlN z masnim deležem 3 %, izmerjenih pri testih hidrolize (Slika 24). Razlog za odstopanje je sprememba sistema, v katerem so bile opravljene meritve spremembe temperature. Ta je bil modificiran za nanos prevlek na podlage in je bil posledično zato manj izoliran. Na Sliki 29 sem s polnimi in črtkanimi navpičnimi črtami na krivuljah označil čas, ki sem ga izbral kot čas (izpostavitve), po katerem sem keramične podlage vzel iz suspenzije prahu AlN. Pri 50 °C je bila polirana podlaga iz Y-TZP potopljena v suspenziji prahu AlN z masnim deležem 3 % 50 minut, pri 60 °C 30 minut, pri 70 °C 15 minut, pri 80 °C 10 minut in pri 90 °C 7 minut.

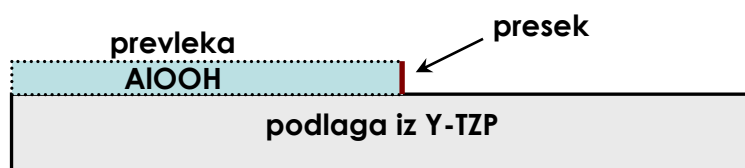
Morfologijo nastalih prevlek iz bemitna na podlagah iz Y-TZP sem analiziral s SEM-om. Na Sliki 30 so prikazane prevleke na podlagah iz Y-TZP, ki so bile izpostavljene suspenziji prahu AlN z masnim deležem 3 % pri temperaturah od 50 °C do 90 °C. Temperatura sinteze ima vpliv na obliko, število in velikost lamel, ki sestavljajo prevleko. Iz slik sem naredil sledeč zaključek.



Slika 30: Posnetki SEM prevlek iz bemitna na polirani podlagi iz Y-TZP z izkoriščanjem hidrolize suspenzije prahu AlN z masnim deležem 3 %: a) 50 °C, 50 minut, b) 60 °C, 30 minut, c) 70 °C, 15 minut, d) 80 °C, 10 minut in e) 90 °C, 7 minut.

Višja, kot je temperatura suspenzije prahu AlN, manj lamel, ki so večje in bolj izrazite, se tvori na podlagi. To sem tudi opazil pri morfologiji hidroliziranih prahov AlN (Slika 26).

Za oceno višine prevlek sintetiziranih pri začetnih temperaturah od 50 °C do 90 °C z uporabo suspenzije prahu AlN z masnim deležem 3 % sem pripravil preseke prevlek na podlagi iz Y-TZP, kot je to shematsko prikazano na Sliki 31.



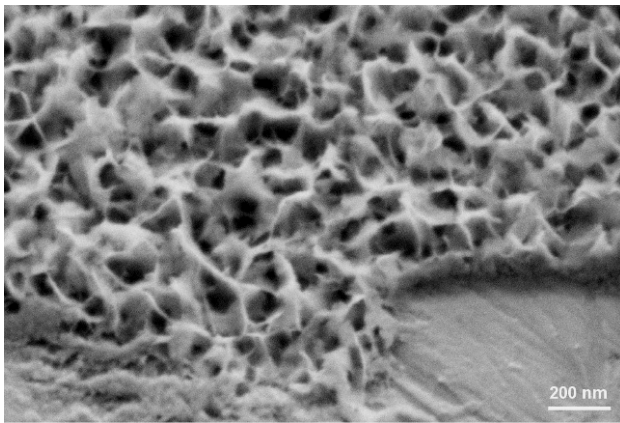
Slika 31: Shematski prikaz preseka nanostrukturne prevleke iz bemitna (AlOOH) na podlagi iz Y-TZP

Precipitacija bemitna z izkoriščanjem hidrolize prahu AlN poteka po celotni površini podlage iz Y-TZP, tudi na robovih ploščice, zato sem preseke prevlek (Slika 31) pripravil po sledečem postopku. Podlage iz Y-TZP sem pred sintezo prevlek pripravil tako, da sem s sekundnim lepilom nalepil ravno in polirano rezino iz silicija čez njihovo polovico. Polovica prevleke je tako zrastle na podlagi iz Y-TZP in polovica na silicijevi rezini. Prevlečeno podlago sem v uporovni peči termično obdelal pri 350 °C za 1 uro. Pri tej temperaturi je lepilo razpadlo in se razgradilo, prevleka iz bemitna pa se pri tej temperaturi še ne transformira v aluminijev oksid.⁹⁰ Zato termična obdelava pri tej temperaturi bistveno ni vplivala na višino lamel in posledično na višino prevleke. Po odstranitvi silicijeve rezine sem dobil ostro stopnico iz nanostrukturne bemitne prevleke, ki se je nahajala samo na polovici podlage iz Y-TZP. Višino nanostrukturnih prevlek iz bemitna sem izračunal iz višin presekov prevlek, ki so bile posnete s SEM-om pod kotom 30 °. V Tabeli 4 so podane višine prevlek in na Sliki 32 so prikazani preseki prevlek iz bemitna na podlagi iz Y-TZP, iz katerih sem izračunal višine.

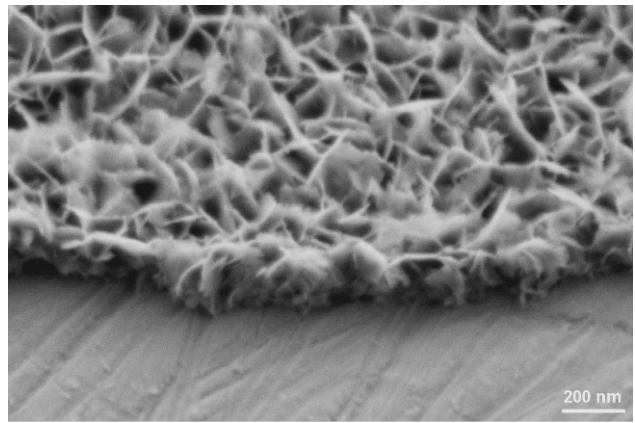
Tabela 4: Višine presekov prevlek iz bemitna, sintetizirane s pomočjo hidrolize prahu AlN pri povišanih temperaturah na podlagi iz Y-TZP. Preseki so bili izračunani iz višine prevlek, posnetih s mikroskopom SEM pod kotom 30 °

50 °C, 50 min (nm)	60 °C, 30 min (nm)	70 °C, 15 min (nm)	80 °C, 10 min (nm)	90 °C, 7 min (nm)
159 ± 34	176 ± 19	196 ± 24	222 ± 16	237 ± 16

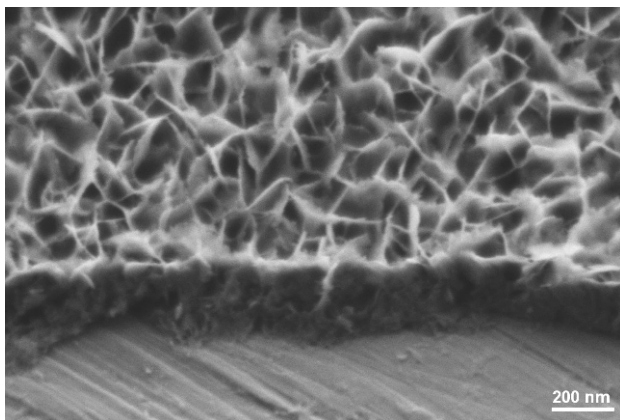
159 nm je znašala najnižja višina prevleke po 50 minutah v suspenziji prahu AlN, ki je bila ogreta na začetnih 50 °C. Najvišja prevleka iz bemitna je merila 237 nm; pripravljena je bila v 7 minutah hidrolize pri 90 °C. Iz Tabele 4 je razvidno, da je debelina (višina) prevleke iz bemitna večja pri višji temperaturi hidrolize. Dvig začetne temperature hidrolize prahu AlN za 10 °C je povečal višino prevleke iz bemitna na podlagi iz Y-TZP za približno 20 nm glede na prevleko sintetizirano pri 50 °C, ki je visoka 159 nm.



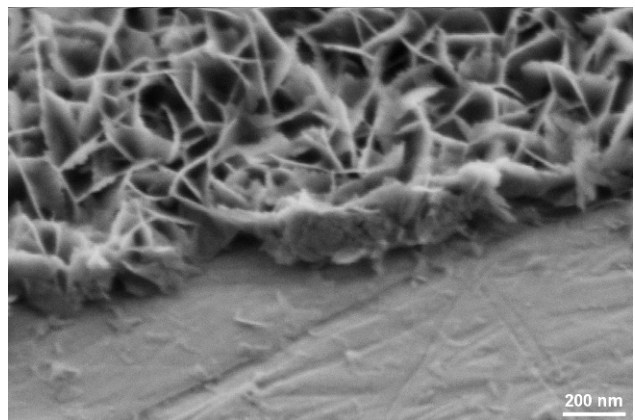
a)



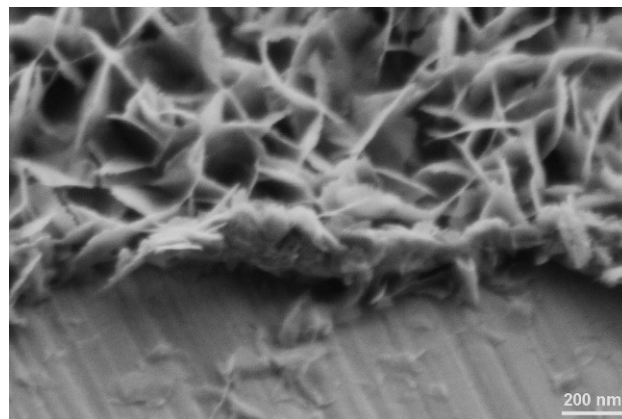
b)



c)



d)

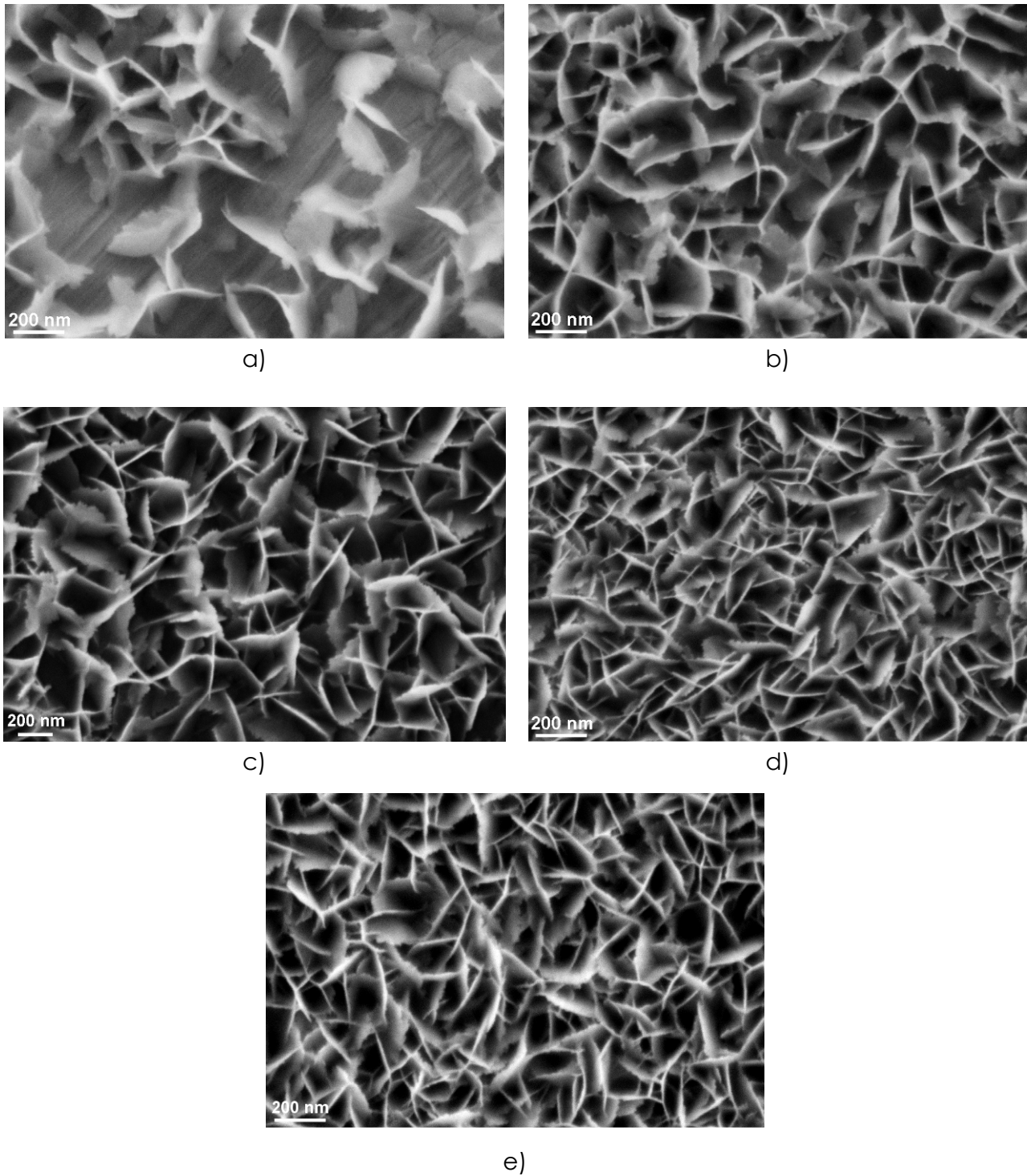


e)

Slika 32: Posnetki SEM presekov prevlek iz bemitu na podlagah iz Y-TZP z izkoriščanjem hidrolize suspenzije prahu AlN z masnim deležem 3 %: a) 50 °C, 50 minut, b) 60 °C, 30 minut, c) 70 °C, 15 minut, d) 80 °C, 10 minut in e) 90 °C, 7 minut

4.2.1 Vpliv masnega deleža prahu AlN v vodni suspenziji na sintezo nanostrukturnih prevlek iz bemitita

Nukleacijo bemitita lahko opredelimo kot heterogeno nukleacijo, ker lamele rastejo na površini delcev prahu AlN in tudi na polirani podlagi iz Y-TZP. Želel sem ugotoviti, kako koncentracija prahu AlN v vodni suspenziji vpliva na prenasíčenje nevtralnó nabitega prekursorja $[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)]^0$ v vodnem delu suspenzije in posledíčno na heterogeno nukleacijo ter rast lamel iz bemitita na podlagi iz Y-TZP. Zato sem sintetiziral prevleke iz bemitita z izkoriščanjem hidrolize prahu AlN pri različnih masnih deležih prahu AlN v vodni suspenziji. Prevleke sem sintetiziral tako, da sem podlage 7 minut namakal v vodni suspenziji prahu AlN, ogreti na 90 °C. Rezultati so prikazani na Sliki 33. Prevleka, pripravljena z masnim deležem 0,1 % prahu AlN v suspenziji na Sliki 33a, podlage iz Y-TZP ne prekriva popolnoma. Lamele so redko posejane po površini podlage. Lamele so združene v aglomerate ali pa izolirano stoje na podlagi. Iz slike je lepo vidna navpična rast posameznih lamel na polirano podlago iz Y-TZP. Dobro se tudi vidi morfologija posamezne lamele, ki raste preferenčno v dveh smereh in je tudi rahlo ukrivljena. Raze na podlagi iz Y-TZP so posledica metalografskega poliranja. Na Sliki 33b je prikazana prevleka pripravljena s hidrolizo suspenzije prahu AlN z masnim deležem 1 %. Lamele, ki sestavljajo prevleko, so v primerjavi z suspenzijo z masnim deležem 0,1 % gosteje posejane po celotni podlagi iz Y-TZP. Vsaka lamela se stika z vsaj še eno sosednjo lamelo. Pri tej koncentraciji prahu AlN v vodi je bilo prenasíčenje z $[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)]^0$ tako veliko, da so lamele iz bemitita pokrile celotno podlago iz Y-TZP. S povišanjem koncentracije masnega deleža prahu AlN v suspenziji na 3 % (Slika 33c) in 5 % (Slika 33d) sem sintetiziral nanostrukturne prevleke iz bemitita, ki so imele še višjo gostoto lamel na površini. Vendar se je izkazalo, da je koncentracija prahu AlN med 3 % in 5 % masnega deleža prahu AlN v suspenziji tista, pri kateri sem dosegel maksimalno prenasíčenje nevtralnó nabitega prekursorja $[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)]^0$ v vodnem delu suspenzije. Gostota lamel se na površini keramične podlage pri še višjih masnih deležih prahu AlN (masni delež je 10 %) vsaj na videz ni več spreminjala.



Slika 33: Posnetki SEM nanostrukturnih prevlek iz bemitna na podlagi iz Y-TZP z izkoriščanjem hidrolize prahu AlN (90 °C in 7 minut) pri različnih masnih deležih prahu AlN v suspenziji: a) 0,1 %, b) 1. %, c) 3 %, d) 5. % in e) 10 %

4.2.2 Vpliv termične obdelave na nanostrukturne prevleke iz bemita

Nanostrukturne prevleke iz bemita na polirani podlagi iz Y-TZP sem naknadno termično obdeloval in opazoval vpliv temperature na adhezijo prevlek na podlago iz Y-TZP, na morfologijo prevlek in njihovo kemijsko sestavo. Pri segrevanju aluminijevega oksihidroksida (bemita) se ta pretvori v vrsto prehodnih oblik aluminijevega oksida in pri temperaturah, višjih od 1100 °C, doseže svojo termodinamsko najstabilnejšo obliko α -Al₂O₃.

4.2.2.1 Adhezija

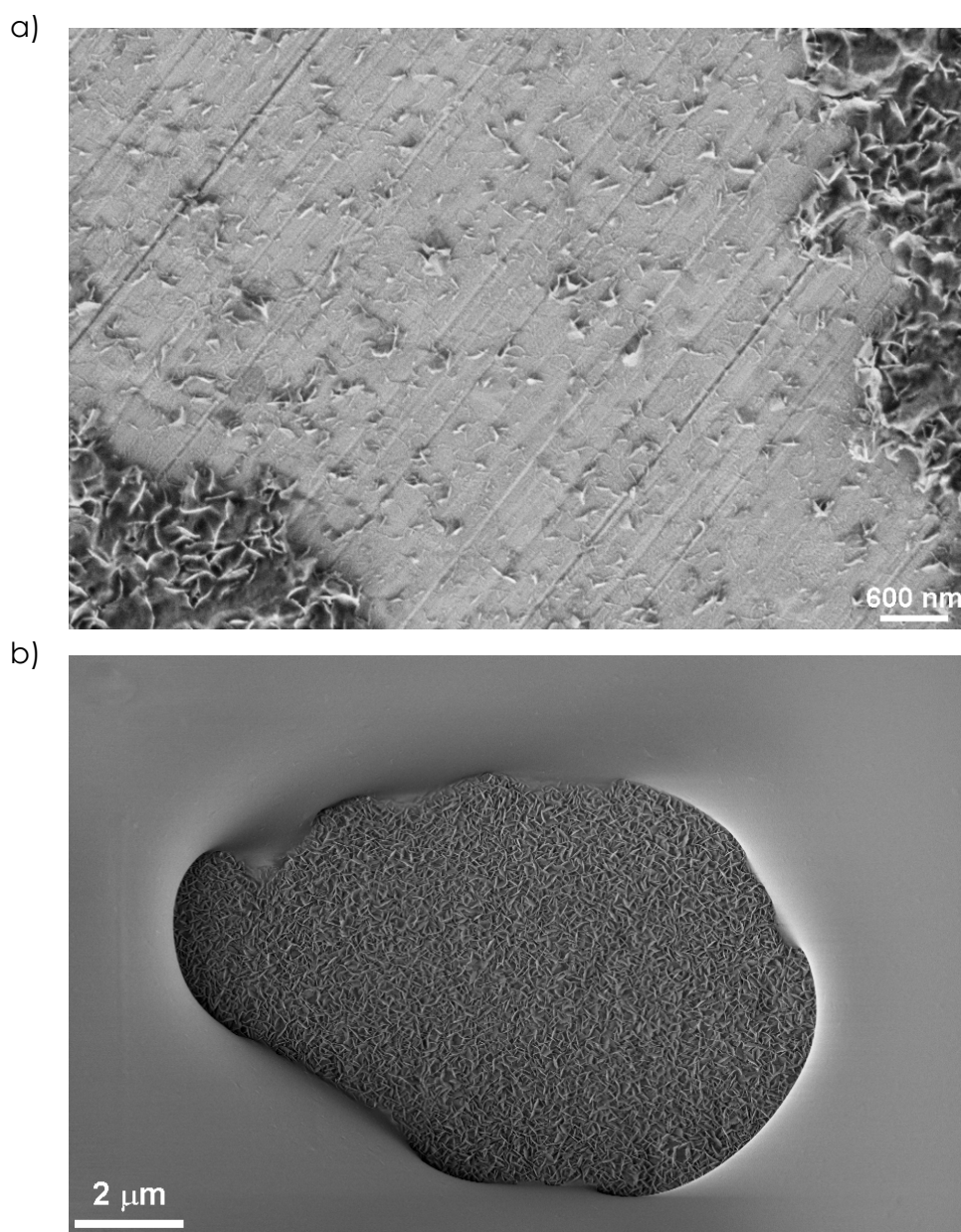
Adhezija sintetizirane nanostrukturne prevleke iz bemita na polirano podlagi iz Y-TZP je slaba. Oprijem prevleke s podlago iz Y-TZP sem ocenil s preprosto kvalitativno metodo lepilnega traku (»scotch tape« test).⁸⁶ Lepilni trak sem nalepil na podlago iz Y-TZP, ki je bila prevlečena z lamelami iz bemita. Lepilni trak sem s hitrim potegom odstranil. Oceno adhezije prevleke na podlagi sem po testu analiziral z uporabo SEM-a. Rezultati analize so prikazani na Sliki 34a, ki kažejo ostanke prevleke iz bemita na polirani podlagi. Lepilni trak je večji del prevleke odstranil. Na podlagi je viden pas, kjer je trak odstranil lamele. V stiku s polirano keramično podlago so preostanki posameznih lamel, kar je pomenilo, da prevleka iz bemita tudi že pred termično obdelavo s podlago iz Y-TZP tvori šibke vezi.⁹¹

Prevleko iz bemita sem termično obdelal v uporovni peči na zraku 1 uro pri 900 °C. Termična obdelava nanostrukturne prevleke je adhezijo s polirano podlago iz Y-TZP izboljšala, saj lepilni trak ni odstranil prevleke s podlage. Prevleka je v celoti ostala v stiku s podlago in nepoškodovana. Posnetek SEM je prikazan na Sliki 34b. Sivo gladko območje na posnetku SEM predstavlja ostanke lepila lepilnega traku. Na sredini sivega polja je luknja. Na dnu luknje se lepo vidi prevleka, kar pomeni, da je lepilni trak ni odstranil. Stik ali interakcija prevleke iz bemita s podlago iz Y-TZP je tako večja kot adhezija samega lepila. Lepilo se je vtrlo med lamele prevleke, ki na podlagi ustvarijo nanostrukturno prevleko z veliko specifično površino.

4.2.2.2 Vpliv termične obdelave na morfologijo nanostrukturnih prevlek

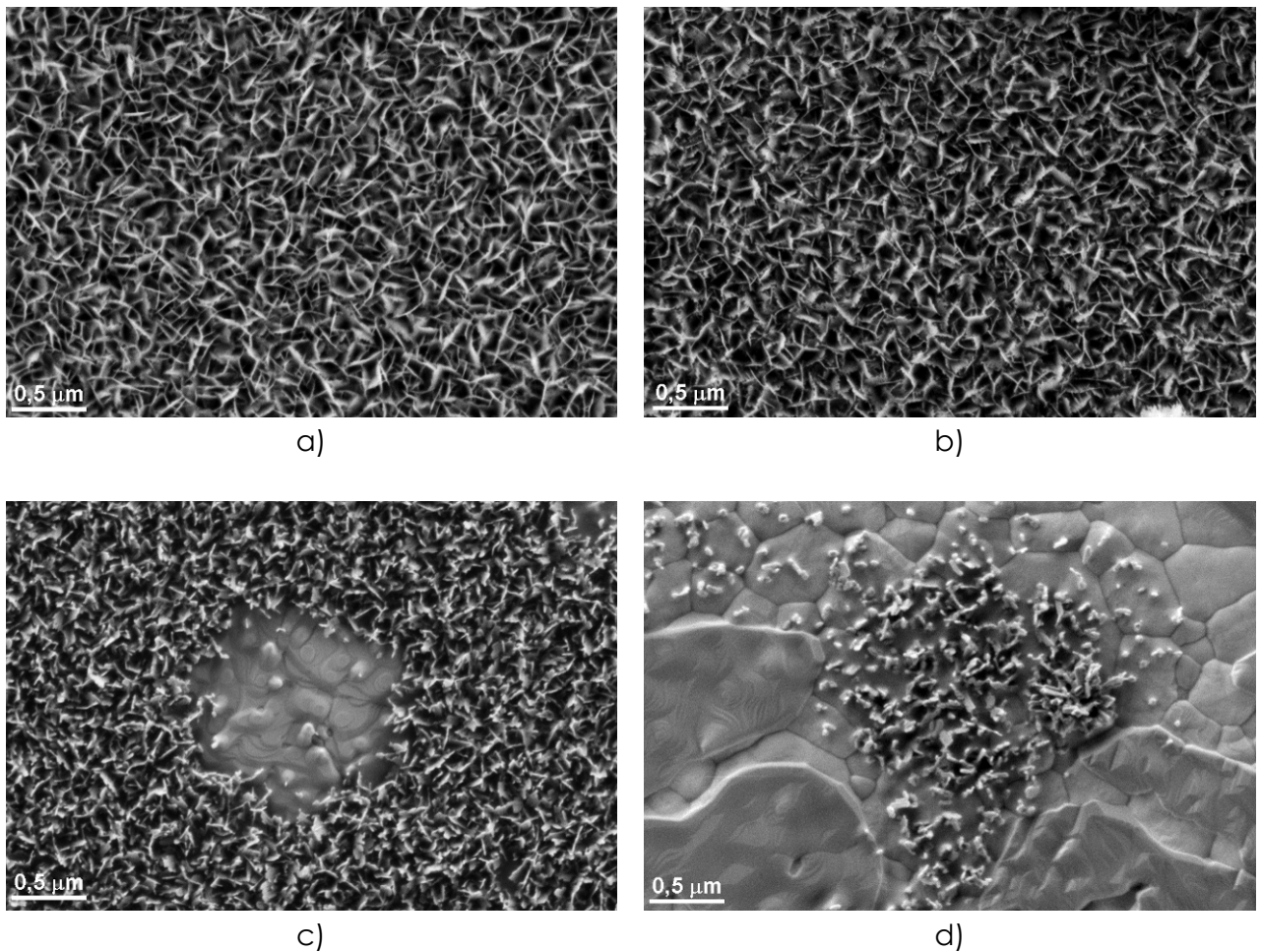
Vpliv temperature termične obdelave na morfologijo nanostrukturnih prevlek sem analiziral z vrstičnim elektronskim mikroskopom. Prevleke na polirani podlagi iz Y-TZP, ki sem jih sintetiziral z izkoriščanjem hidrolize prahu AlN (90 °C, 7 minut), sem naknadno termično obdelal v uporovni peči na zraku. Termična obdelava je navadno potekala 1 uro na zraku od 500 °C pa vse do 1300 °C. Rezultati analize SEM so prikazani na Sliki 35. Tipična morfologija prepletajočih se lamel izhodne prevleke iz bemita je prikazana na Sliki 35a. Morfologija prevleke ostane praktično nespremenjena vse do temperature termične obdelave 900 °C, kar je razvidno iz

Slike 35b. Pri še višjih temperaturah termične obdelave se začno lamele sintrati, zato se morfologija lamel in posledično tudi prevleke pri temperaturi 1200 °C (Slika 35c) spremenijo. Lamele na Sliki 35c so manjše, ožje in verjetno tudi nižje.



Slika 34: Posnetka SEM nanostrukturne prevleke iz bemitna na polirani podlagi iz Y-TZP, sintetizirani z izkoriščanjem hidrolize prahu AlN (90 °C, 7 minut) a) pred in b) po 1-urni termični obdelavi prevleke na 900 °C

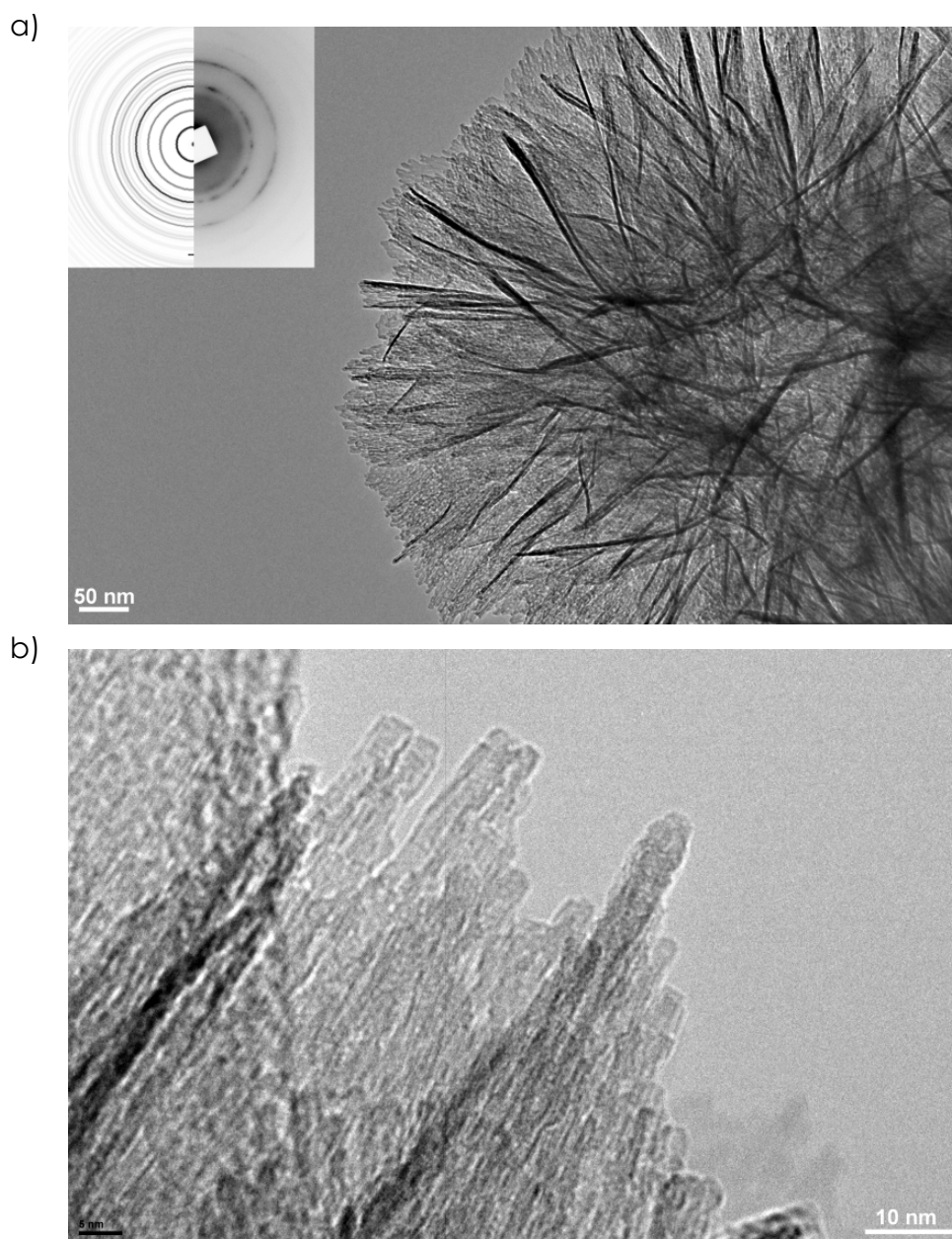
Na polirani podlagi iz Y-TZP je tudi opaziti novonastalo fazo med lamelami. Ta novonastala faza se združuje v posamezna področja s procesom difuzije. Pri temperaturi termične obdelave 1300 °C (Slika 35d) prevleka že skoraj popolnoma spremeni svojo izvorno morfologijo. Preostanki lamel na podlagi so redki, prisotni so gladki delci, veliki okoli 1 μm. Vidna so tudi zrna Y-TZP, ki sestavljajo podlago, velika od 0,3 μm do 0,5 μm.



Slika 35: Posnetki SEM nanostrukturnih prevlek iz bemita na podlagi iz Y-TZP z izkoriščanjem hidrolize prahu AlN (70 °C in 15 minut): a) intaktna prevleka in po naknadni 1-urni termični obdelavi pri b) 900 °C, c) 1200 °C ter d) 1300 °C

4.2.2.3 Vpliv termične obdelave na morfologijo lamel in njihovo strukturo

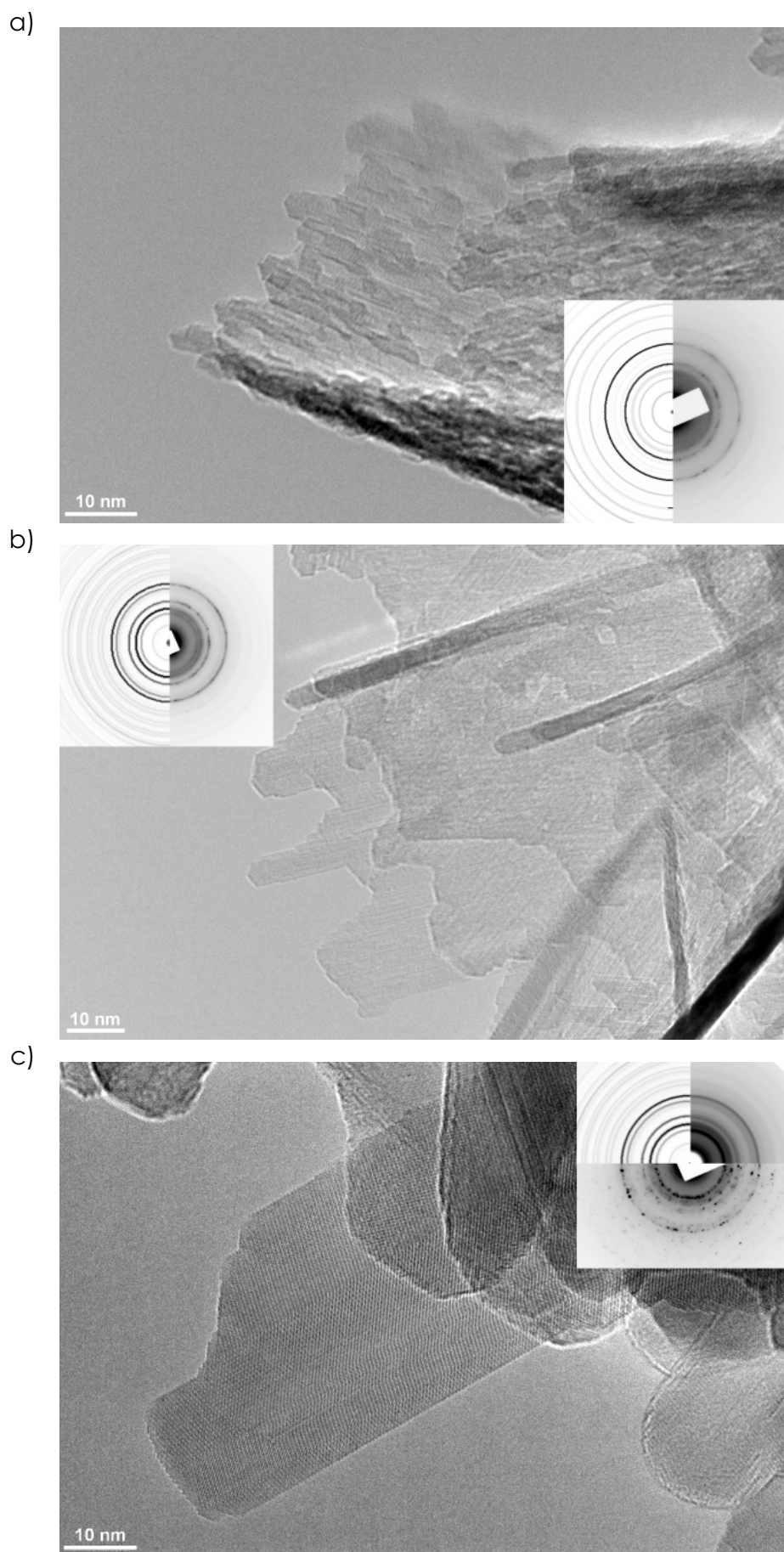
Morfologijo in strukturo lamel sem analiziral s pomočjo presevnega elektronskega mikroskopa. Za analizo posameznih lamel sem hidroliziran prah AlN pripravil pod želenimi pogoji (temperatura in čas hidrolize) in vzorce za analizo dobro spral, filtriral, posušil in po potrebi naknadno termično obdelal. Majhno količino prahu sem suspendiral v acetonu in po nekajminutni ultrazvočni obdelavi sem kapljico te suspenzije kanil na bakrovo mrežico, ki je primerna za analiziranje praškastih vzorcev.



Slika 36: Posnetka TEM a) 7 minut hidroliziranega prahu pri 90 °C s priloženo elektronsko difrakcijo in b) pri visoki ločljivosti

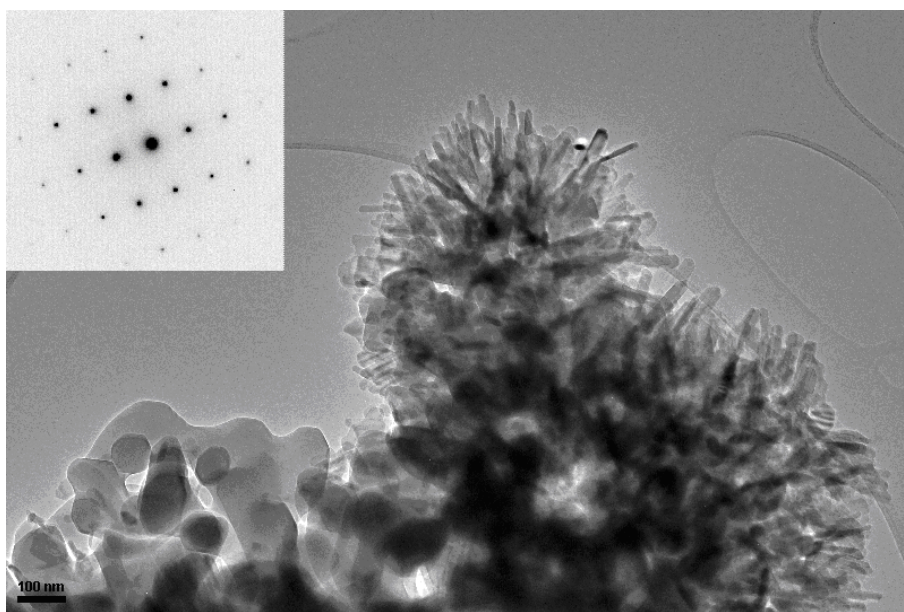
Rezultati analize hidroliziranega prahu po 7 minutah pri 90 °C so prikazani na Sliki 36. Slika 36a prikazuje značilen skupek agregeriranih lamel. Primerjava eksperimentalno pridobljene elektronske difrakcije se dobro ujema s teoretično difrakcijo (Slika 36) bemita, kar potrjuje rezultat analize XRD (Slika 27). Iz posnetka preseвне elektronske miroskopije visoke ločljivosti (TEM) na Sliki 36b je razvidno, da posamezno lamelo sestavljajo tako imenovane nanopalčke, ki se stikajo med seboj. Lamela je torej polikristalinična in vsebuje veliko defektov zaradi nepravilnih meja med posameznimi nanopalčkami.

Ko sem prah termično obdelal pri še višji temperaturi, npr. 1200 °C (Slika 37c), se je velikost lamel vidno zmanjšala, napake so izginile in lamele so se pretvorile v dobro kristalinične lamele iz θ -Al₂O₃ z monoklinsko osnovno celico.



Slika 37: Posnetki TEM hidroliziranega prahu AlN (90 °C, 7 minut) po naknadni 1-urni termični obdelavi pri a) 500 °C, b) 900 °C in c) 1200 °C. Na slikah so priložene elektronske difrakcije.

Istočasno s spremembo zgradbe se je pri temperaturi 1200 °C zelo spremenila tudi morfologija prahu v primerjavi s hidroliziranim prahom (Slika 34a). Hidroliziran prah, ki je bil termično obdelan 1 uro pri 1200 °C, je prikazan na Sliki 37. Aglomerati lamel iz θ -Al₂O₃ so v stiku s sekundarno fazo, ki je sestavljena iz večjih delcev, velikih med 50 nm in 100 nm. Elektronska difrakcija teh delcev je pokazala (Slika 37b), da so ti delci monokristali α -Al₂O₃. To pomeni, da je pri temperaturi 1200 °C delno potekla tudi transformacija θ -Al₂O₃ v termodinamsko najstabilnejšo obliko α -Al₂O₃ korund s heksagonalno obliko osnovne celice.



Slika 38: Posnetek TEM s priloženo elektronsko difrakcijo hidroliziranega prahu (90 °C, 7 minut) po 1-urni termični obdelavi pri 1300 °C

Da bi dobil boljšo predstavbo, kako termična obdelava vpliva na morfologijo prevlek oziroma lamel, sem hidroliziran prah AlN (90 °C, 7 minut) termično obdelal pri istih pogojih, kot so bile pripravljene prevleke. Izmeril sem specifično površino z metodo BET. Rezultati analize so podani v Tabeli 5.

Tabela 5: Specifična površina hidroliziranega prahu AlN pred in po 1-urni termični obdelavi, izmerjena z metodo BET

Vzorec	90 °C, 7 min	500 °C	700 °C	900 °C	1000 °C	1100 °C	1200 °C
BET	137,9	195,6	200,4	132,6	90,8	18,6	6,8
	[m ² /g]						

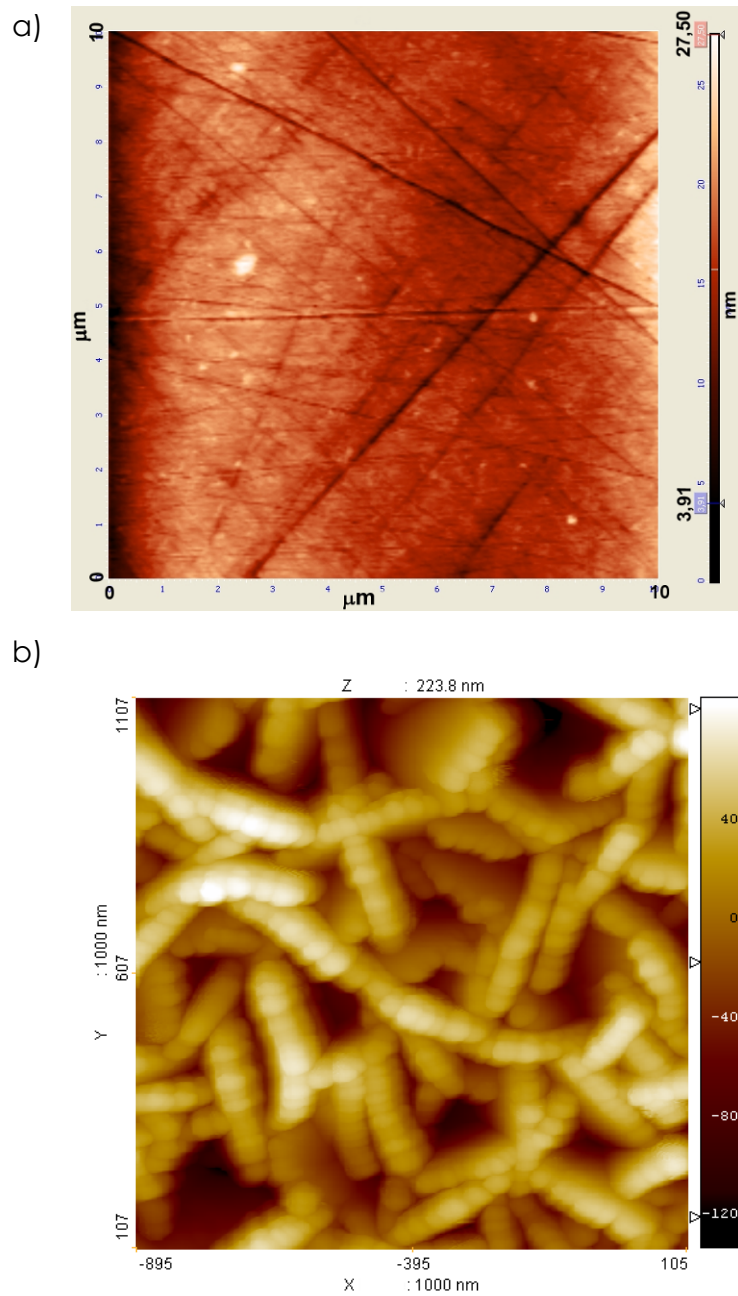
Že pri testih hidrolize sem pokazal, da ima hidroliziran prah AlN (90 °C, 7 minut) visoko specifično površino (137,9 m²/g). Ko sem ta prah, ki je sestavljen iz lamel bemita, termično obdelal pri temperaturi 500 °C, je specifična površina prahov narasla celo do 200 m²/g. Nastanek mikropor v lamelah (Slika 37), po termični obdelavi pri 500 °C in 700 °C, je

pripomogel k povišanju specifične površine prahu. Specifična površina prahu, ki je bil termično obdelan pri 900 °C, je bila podobna izhodnemu hidroliziranemu prahu AlN (90 °C, 7 minut). To je tudi temperatura, pri kateri se morfologija prevleke še ne spremeni (Slika 35b). Analiza TEM pa je pokazala, da se pri tej temperaturi lamele pretvorijo iz polikristaliničnih v monokristalinične (Slika 37b), ne da bi se pri tem bistveno spremenila oblika in velikost posamezne lamele (Slika 35b). Na podlagi slik SEM je razvidno, da se morfologija posameznih lamel pri tej temperaturi bistveno ne spremeni. Z višjimi temperaturami obdelave prevlek so se lamele začele sintrirati, nastala je sekundarna faza (Slika 35c-d), ki jo sestavljajo kristaliti α -Al₂O₃ (Slika 38). To je tudi razvidno iz meritev BET. Specifična površina hidroliziranega prahu AlN, ki je bil naknadno termično obdelan, se je začela zmanjševati, verjetno zaradi rasti velikih delcev α -Al₂O₃. Prah, ki je bil termično obdelan pri 1000 °C, je imel specifično površino le še 90,8 m²/g, pri 1100 °C se je specifična površina dramatično zmanjšala na 18,6 m²/g in pri 1200 °C je ta znašala le še 6,8 m²/g.

4.2.3 Hrapavost

Hrapavost podlage na kateri izvajamo meritve omakalnega kota vodne kapljice, je zelo pomembna za razumevanje in interpretacijo meritev. Na Sliki 39 sta prikazani dvodimenzionalni (2D) višinski sliki posneti z mikroskopom na atomsko silo (AFM). Na Sliki 39a se vidijo raze na polirani površini Al₂O₃, ki so nastale med postopkom metalografskega poliranja. Višinska razlika med najnižjo ter najvišjo točko znaša 27 nm in hrapavost (RMS) 3 nm.

Meritev AFM nanostrukturne prevleke (3 % AlN, 90 °C, 7 minut) na polirani podlagi, ki je bila naknadno termično obdelana (900 °C, 1 uro), je prikazana na Sliki 39b. V primerjavi s podlago Al₂O₃ višinska razlika naraste kar na 223,8 nm in hrapavost se poveča na 37 nm. Hrapavosti nanostrukturnih prevlek, pripravljenih z uporabo hidrolize prahu AlN (90 °C, 7 minut) in naknadno termično obdelavo med 500 °C in 900 °C so znašale med 34 nm ter 38 nm, kar pomeni, da temperatura termične obdelave bistveno ne vpliva na končno hrapavost prevleke. To naknadno potrди opazko, ki sem jo naredil na podlagi analize SEM (Slika 35b), da morfologija prevlek iz bema ostane podobna po termični obdelavi vse do 900 °C.



Slika 39: Dvodimenzionalna (2D) višinska posnetka AFM a) polirane podlage iz Al_2O_3 ter b) termično obdelane ($900\text{ }^\circ\text{C}$, 1 uro) nanostrukturne prevleke iz Al_2O_3 pripravljene z izkoriščanjem hidrolize prahu AlN ($90\text{ }^\circ\text{C}$, 7 minut)

5 Razprava

Predstavljeni rezultati sistematične raziskave omogočajo kritično presojo in korekcijo obstoječih teorij o mehanizmih in kinetiki hidrolize prahu AlN pri sobni in povišanih temperaturah po eni strani, po drugi pa temeljito poznavanje zakonitosti hidrolize prahu AlN predstavlja osnovo za razvoj postopka za sintezo nanostrukturnih prevlek iz aluminijevega oksida in za pripravo porozne keramike.

5.1 Hidroliza prahu AlN

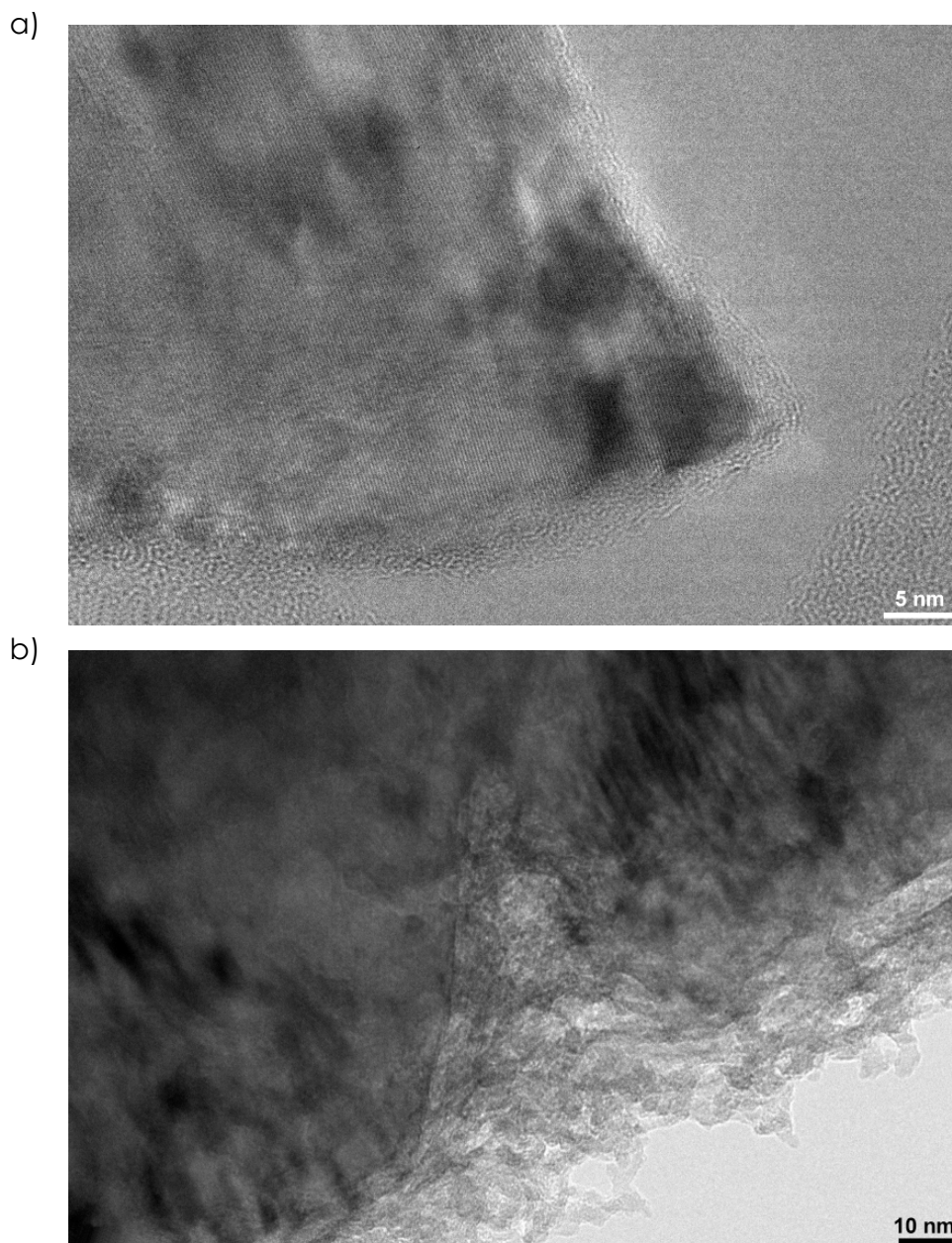
Rezultati testov hidrolize v razredčenih suspenzijah prahu AlN so potrdili, da je reakcija prahu AlN z vodo eksotermen proces, pri katerem se zaradi tvorbe amoniaka dviguje vrednost pH suspenzije. Navkljub eksoternosti procesa, razen pri Krnelu in Mobleyu, ki sta opazovala spremembo temperature suspenzije med hidrolizo prahu AlN pri sobni temperaturi, v literaturi skoraj ne zasledim podatkov o segrevanju suspenzije prahu AlN med hidrolizo v odvisnosti od začetne temperature suspenzije. Kinetika hidrolize prahu AlN ni bila obsežno raziskana. Avtorji, ki so raziskovali hitrost razpada AlN v vodi, so se omejili le na sobno temperaturo, pa čeprav ima temperatura velik vpliv na kinetiko hidrolize zaradi eksotermne narave reakcije prahu AlN z vodo, kot je razvidno iz rezultatov testov hidrolize. Na podlagi podatkov iz literature tudi ni povsem jasno, kako začetni pH (povišani) vpliva na potek in hitrost reakcije prahu AlN. Vendar pa so nekateri avtorji hidrolizo prahu AlN označili kot bazično katalizirano reakcijo. Pri hidrolizi prahu AlN se poleg amoniaka tvorijo trdni reakcijski produkti v obliki aluminijevih hidroksidov. Bowen s sodelavci je postavil mehanističen model tvorbe aluminijevih hidroksidov le za hidrolizo prahu AlN pri sobni temperaturi, ki je danes splošno sprejet mehanizem razpada AlN v vodi. Sprva naj bi se tvoril amorfn psevdobemit. Po daljših časih hidrolize pa naj bi se ta raztapljal, zaradi česar naknadno kristalizira tudi bajerit (mehanizem raztapljanja in rekrystalizacije). Drugi avtorji so raziskovali trdne reakcijske pogoje hidrolize prahu AlN tudi pri povišanih temperaturah suspenzije. Odkrili so tvorbo kristaliničnega bemita in/ali bajerita v odvisnosti od časa in temperature hidrolize. Zaradi številnih procesnih parametrov, ki vplivajo na hidrolizo prahu AlN in tvorbo trdnih reakcijskih produktov, kot so oblika in velikost prahu AlN, koncentracija, ionska moč suspenzije, pH, temperatura, čas itn., so študije med seboj težko primerljive. Mehanističnega modela, ki bi opisoval nastanek produktov reakcije pri povišanih temperaturah hidrolize, v literaturi nisem zasledil.

5.1.1 Začetna doba razpada prahu AlN v vodi (indukcijski čas) – tvorba amorfnega aluminijevega hidroksida na površini delcev AlN

Nekateri avtorji^{31,35} so v svojih študijah hidrolize prahu AlN opazili določen čas inkubacije, ki se skrajšuje z višjo začetno temperaturo suspenzije. To je časovno obdobje, v katerem hidroliza ne poteka in se pH suspenzije ne spreminja. Sam pri svojih eksperimentih inkubacijskega časa nisem zaznal, saj je vrednost pH suspenzije pri sobni temperaturi (22 °C) začela nemudoma naraščati po vnosu prahu AlN v vodo (Slika 18). Na podlagi izračunane konverzije prahu AlN v vodi pa sem na samem začetku hidrolize AlN vendarle opazil upočasnjeno reakcijo prahu AlN z vodo (Slika 20). Iz Slike 20 je razvidno, da je razpad prahu AlN v vodi prvi 2 do 3 ure zelo počasen, kljub temu da je temperatura suspenzije začela naraščati že po 18 minutah hidrolize. V prvih 3 urah hidrolize prahu AlN pri sobni temperaturi, ko je reakcija prahu AlN z vodo najpočasnejša, pH suspenzije naraste s 5,4 na 9,3 (Slika 18).

Da bi dobil več informacij o začetni dobi razpada AlN v vodi, sem prah odvzel iz suspenzije in po določenih časih analiziral s presežno elektronsko mikroskopijo visoke ločljivosti (TEM). Na Sliki 40 sta posnetka TEM hidroliziranih prahov pri sobni temperaturi v suspenziji z masnim deležem prahu AlN 3 % po 2 urah in 9 urah hidrolize. V začetni dobi razpada prahu AlN v vodi se na površini delcev AlN tvori tanka zvezna plast amorfnega hidroksida, ki ni debelejša od 3 nm (Slika 40a).

Znano je, da se hidroliza prahu AlN prične po nukleofilnem napadu OH⁻ iona na delno pozitivno nabit aluminijev atom. V vodnem delu suspenzije se pri pH 5,5 tvorita $[Al(H_2O)_5(OH)]^{2+}$ in $[Al(H_2O)_4(OH)_2]^+$ (reakcija 9).^{55,56,57,58} To je tudi vrednost pH, pri kateri se lahko na površini delca AlN začne tvoriti amorfn aluminijev hidroksid, ki pri pH 7 postane glavni mononuklearni kompleks (Slika 8b),⁵⁸ kar se ujema s tvorbo amorfnega sloja v začetni dobi razpada prahu AlN. Po nastanku plasti iz amorfnega hidroksida OH⁻ ion na mejo med delcem AlN in plastjo prispe z difuzijo, aluminijev ion pa preide skozi amorfno plast v vodni del suspenzije prahu AlN, ki povzroči dvig pH suspenzije. Proces difuzije bi bil lahko podoben difuziji OH⁻ iona skozi amorfno plast aluminijevega oksida, ki se tvori na površini aluminija pri koroziji le-tega v vodi.^{24,25} Na podlagi analize TEM sem ugotovil, da se v prvih 3 urah debelina amorfnega sloja bistveno ni spreminjala. To se ujema s konverzijo prahu AlN v vodi, saj se ta med 1 uro in 3 urami hidrolize tudi ne spremeni zelo. Krivulja na Sliki 20 v tem obdobju ne narašča in doseže majhen plato. Ker se pH in temperatura suspenzije prahu AlN vendarle dvigujeta v tem obdobju, mora reakcija prahu AlN in vode kljub temu potekati. Očitno se amorfn sloj iz aluminijevega hidroksida na površini raztaplja (na fazni meji trdno/tekočina), na meji s površino AlN (na fazni meji trdno/trdno) pa se tvori na račun razpada vezi Al-N. Amorfn plast se lahko prične raztapljati, ko pH suspenzije preseže vrednost 7, ker je takrat mononuklearni kompleks $Al(H_2O)(OH)_3$ v ravnotežju z $[Al(OH)_4]^-$.⁵⁸ Hkratno raztapljanje in tvorjenje amorfnega sloja na površini delcev AlN v suspenziji bi lahko bil razlog za konstantno debelino sloja v začetni dobi hidrolize prahu AlN.



Slika 40: Posnetka TEM prahov AlN a) po 2-urni in b) 9-urni hidrolizi v vodni suspenziji prahu AlN z masnim deležem 3 % pri sobni temperaturi (22 °C)

Vzorec prahu AlN, ki je bil analiziran po 9 urah hidrolize prahu AlN pri sobni temperaturi, je prikazan na Sliki 40b. Takrat je krivulja spremembe temperature suspenzije pri začetni sobni temperaturi pred dosegom prvega maksimuma (Slika 18). Reakcija prahu AlN in vode je glede na konverzijo v t. i. prvi fazi hidrolize (Slika 20). Na površini delca AlN je prisotna od 10 nm do 20 nm debela plast še amornega hidroksida, ki je sestavljena iz diskretnih delcev. Plast je bila pretanka za analizo z elektronsko difrakcijo. Iz slike TEM bi se dalo sklepati, da v diskretnih delcih prevladuje delna urejenost (kratkega dosega) posameznih skupkov atomov, kar pomeni, da delci na površini AlN niso popolnoma amorfni. Bowen in sodelavci²⁶ tudi niso uspeli potrditi kristaliničnosti te faze. Z uporabo rentgenske fotoelektronske spektroskopije (XPS) so določili delež aluminija in hidroksida, ki je bil zelo blizu njenemu razmerju v bemitu.

Tako lahko zaključim, da v prvi fazi hidrolize, ki nastopi po končani začetni dobi hidrolize, na površini amorfne sloja poteče heterogena nukleacija amorfne ali slabo kristalinične bemitita takrat, ko je v vodnem delu suspenzije AlN ustrezna koncentracija topnega prekursorja $[Al(OH)]^4$. Ta nastane z raztapljanjem amorfne aluminijevega hidroksida na površini delca AlN.

Podobno se prične tvorba bemitita na površini raztapljajočega se amorfne sloja iz Al_2O_3 , ki nastane med korozijo aluminija v topli vodi (tretji korak), potem ko se na račun raztapljanja doseže ustrezna koncentracija prekursorja za heterogeno nukleacijo bemitita.^{24,25} Citirani avtorji so obdobje, v katerem se na površini aluminija tvori in raztaplja amorfni Al_2O_3 , pred potekom heterogene nukleacije bemitita na površini amorfne plasti, poimenovali indukcijski čas korozije aluminija v vodi. Ker je bilo obdobje tvorbe in raztapljanja amorfne plasti (sicer iz Al_2O_3) na aluminiju tudi (naj)počasnejše obdobje korozije aluminija v vodi, sem tudi jaz pred začetkom nukleacije bemitita na površini in pričetkom hitrejši korozije obdobje začetne dobe razpada prahu AlN v vodi poimenoval indukcijski čas hidrolize prahu AlN.

Indukcijski čas sem opazil tudi pri razpadu prahu AlN v vodi pri 50 °C (Slika 25) z enako debelino hidroksidnega amorfne sloja na površini delcev AlN. Ta faza je bila dolga največ 10 minut. Pri 90 °C je hidroliza prahu AlN tako hitra, da indukcijskega časa nisem opazil (Slika 25).

5.1.2 Temperaturna odvisnost poteka hidrolize prahu AlN

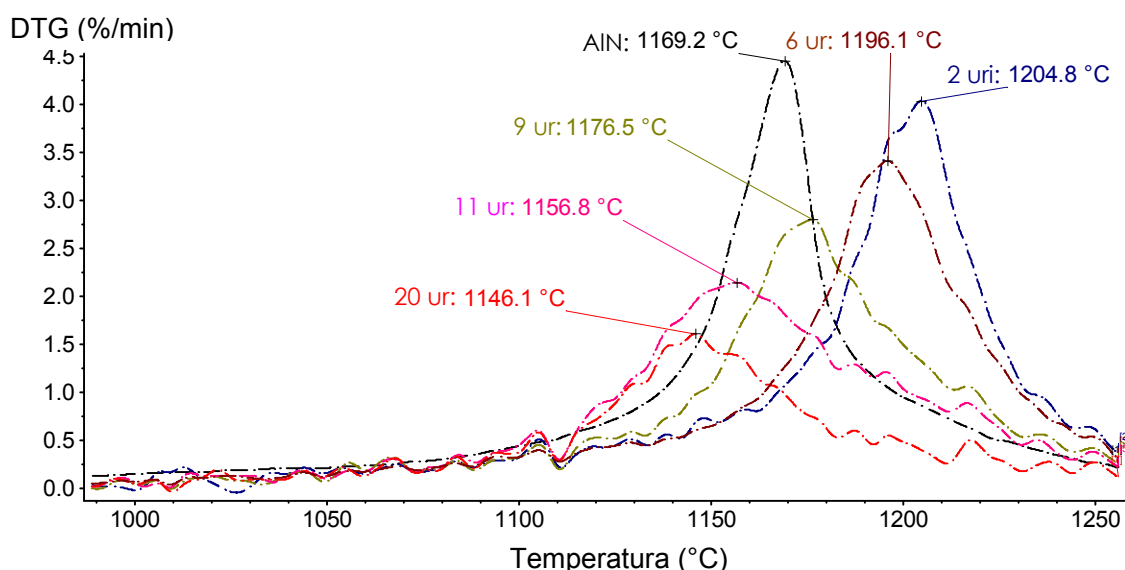
Iz diagrama časovne odvisnosti temperature suspenzije prahu AlN z masnim deležem 3 % je razvidno, da je hidroliza prahu AlN močno eksotermen proces (Slika 24). Na diagramu časovne odvisnosti temperature in pH hidrolize z začetno sobno temperaturo (Slika 18) lahko vidimo, da temperatura začne naraščati z rahlim zamikom glede na vrednost pH suspenzije prahu AlN. Ta časovni zamik se s povišanjem temperature suspenzije (Slika 23 in Slika 24) ustrezno zmanjša, saj se tudi sama hitrost reakcije prahu AlN in vode dramatično poveča. Pričetek segrevanja suspenzije prahu AlN je povezan s tvorbo plasti amorfne aluminijevega hidroksida na površini AlN, ki ji sledita heterogena nukleacija in rast slabo kristalinične bemitita.

Mobley je pokazal, da je tvorba bemitita, ki je prvi trdni produkt reakcije prahu AlN, eksotermne narave (-105,5 kJ/mol).²⁹ To sovpada s prvim temperaturnim maksimumom hidrolize prahu AlN pri sobni temperaturi kot tudi z edinim temperaturnim maksimum hidrolize prahu AlN pri povišanih temperaturah (Slika 24). Vendar pa je Mobley pri svojih eksperimentih hidrolize prahu AlN pri sobni temperaturi, ki so potekali v zaprtem adiabatnem sistemu, opazil kar 10-urni zamik temperaturnega prirastka. Takrat naj bi začel nastajati bajeirit, katerega tvorba je prav tako eksotermne narave (-81,2 kJ/mol). Do nastanka bajeirita pa naj bi potekalo raztapljanje bemitita, ki je endotermen proces (133,1 kJ/mol), zaradi česar ni zaznal

prirastka temperature na račun tvorbe bemitu.²⁹

Na Sliki 18 je razvidno, da po prvem temperaturnem maksimumu hidrolize prahu AlN začne temperatura padati in se nato ustali. Dokler temperatura suspenzije narašča, potekajo trije procesi: rast amorfne plasti na delcu AlN in raztapljanje te plasti (indukcijski čas) ter precipitacija bemitu (prva faza hidrolize). V tem času je vsota entalpij očitno negativna. Po prvem temperaturnem maksimumu pri hidrolizi pri sobni temperaturi se amorfna zvezna plast ne tvori več, ampak se samo še raztaplja. Druga možnost, ki privede do nastanka slabo kristaliničnega bemitu iz amornega hidroksida, je proces dehidracije/strukturiranja amorfne faze v kristalinično.^{47,55}

Predpostavko o (ne)obstoju amorfne plasti na delcih AlN, ki naj bi se po daljših časih hidrolize raztopila ali prestrukturirala, sem potrdil z meritvami DTG hidroliziranih prahov suspenzije prahu AlN z masnim deležem 3 % med segrevanjem, pri katerem pride do oksidacije AlN na zraku. Rezultati meritev so prikazani na Sliki 41. Iz krivulj DTG je razvidno, da je oksidacija izhodnega prahu AlN najhitrejša pri temperaturi 1169 °C. Najvišja hitrost oksidacije prahu AlN, ki je bil hidroliziran pri sobni temperaturi 2 uri, se pomakne na temperaturo 1204.8 °C. Razlog za premik temperature je prav od 3 nm do 5 nm debel tanek in gost sloj amornega aluminijevega hidroksida na površini delcev AlN (Slika 40a). Med procesom segrevanja prahu AlN med analizo DTG se ta sloj pretvori v gost sloj iz Al₂O₃ po reakciji 18. Gost sloj iz Al₂O₃ oteži dostop molekul kisika do površine AlN, kjer poteka oksidacija.



Slika 41: Krivulje DTG prahu AlN in hidroliziranih prahov AlN pri sobni temperaturi (22 °C) po različnih časih med segrevanjem na zraku

Zato pri oblečenem prahu oksidacija AlN poteka pri višji temperaturi. 6 ur hidroliziran prah ima podobno najvišjo temperaturo oksidacije kot 2 uri hidroliziran prah, tj. 1196 °C. Prah, ki je bil hidroliziran 9 ur, ima očitno že zelo tanek sloj amornega aluminijevega hidroksida, saj je najvišja hitrost oksidacije le še slabih 10 °C višja kot pri izhodnem prahu AlN. 9 ur hidrolize prahu AlN pri sobni temperaturi je tudi čas, ki je potreben za dosego prvega temperaturnega maksimuma in ko temperatura suspenzije AlN začne rahlo padati. 11 ur hidroliziran prah AlN

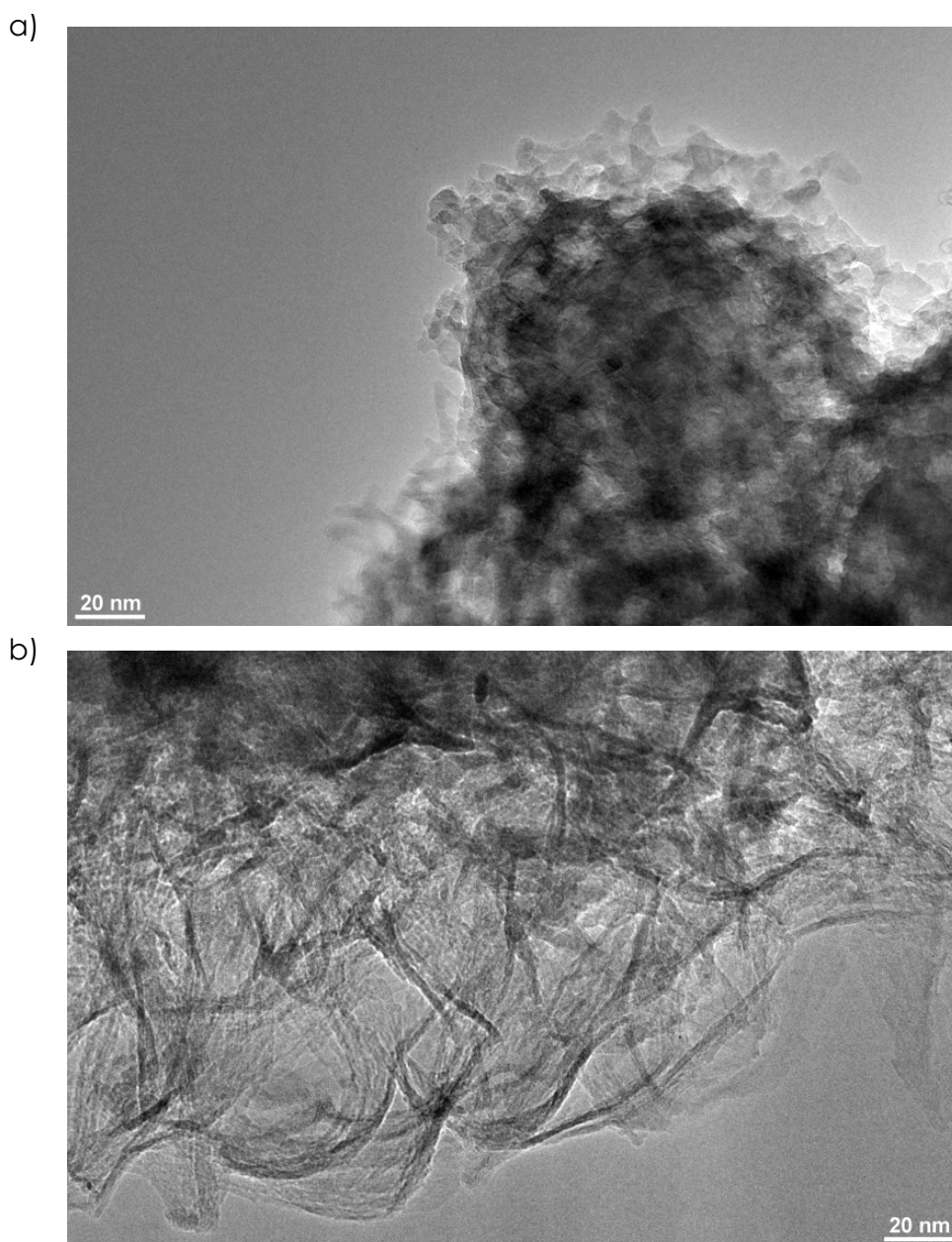
na površini delcev verjetno nima več zvezne goste plasti iz amornega aluminijevega hidroksida, ker se največja hitrost oksidacije, ki je pri 1156 °C, ujema s temperaturo najhitrejšje oksidacije izhodnega prahu AlN. Na podlagi rezultatov analize DTG lahko sklepam, da amorfna plast izgine, porozne prepletajoče se lamele slabo kristaliničnega bemita (Slika 42a) pa so v stiku s površino delca AlN, ki reagira po 11 urah hidrolize.

Temperatura suspenzije AlN pri začetni sobni temperaturi začne po 11 urah hidrolize padati, dokler se po 16 urah ne ustali (Slika 18). Amorfna plast se ne tvori več in prevladujeta le še procesa rasti in raztapljanja (zorenje) bemitnih lamel, kar bi lahko bil razlog za rahlo padanje temperature. Sodeč po Mobleyevih²⁹ izračunih entalpij raztapljanja in tvorbe bemita se za 1 mol prekristaliziranega bemita porabi 27,6 kJ energije.

Temperatura suspenzije prahu AlN se med 16. in 20. uro hidrolize ni spreminjala, kar bi lahko pomenilo, da sta raztapljanje (endotermno) in kristalizacija (eksotermno) v ravnotežju. Iz tvorbene entalpije bemita in entalpije njegovega raztapljanja sem izračunal, da v ravnotežju na 1 mol raztopljenega bemita nastane 1,26 mol novega. Vendar mora v tem časovnem obdobju bemit nastajati še intenzivneje, kot to pokaže enostaven izračun, saj sistem ni adiabatno in se znaten del toplote odvede v okolico. Na Sliki 42 lahko vidimo, da v omenjenem časovnem obdobju bemit zares intenzivno raste, saj so ukrivljene lamele bemita na površini delca AlN neprimerno večje v primerjavi s tistimi po 11 urah hidrolize na Sliki 42b. Drugi temperaturni maksimum suspenzije prahu AlN, ki pripada drugi fazi hidrolize (Slika 18), je posledica eksotermne rasti bajerita, ki se zgodi zelo hitro, hitreje kot celotna rast bemita. V 7 urah zreagira skoraj takšna množina AlN kot v prvih 19 urah (Slika 20) hidrolize med rastjo bemita.

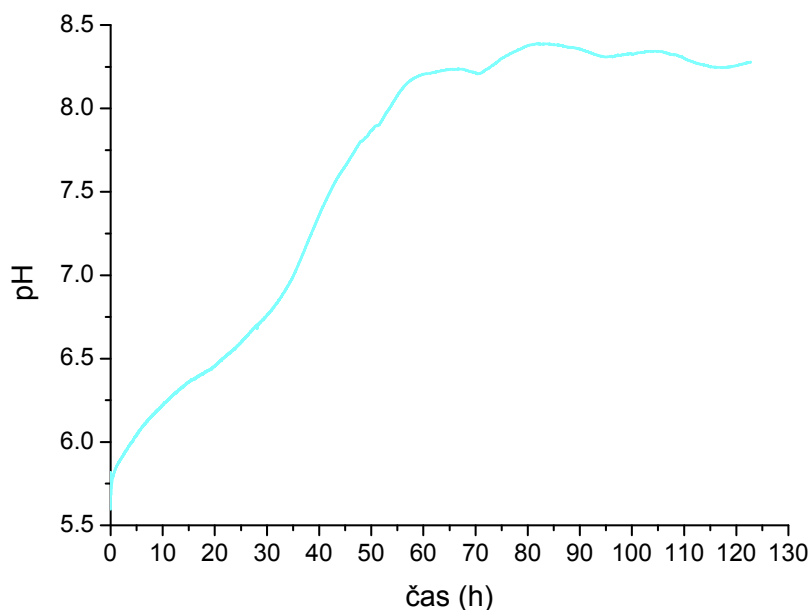
Pri povišanih temperaturah edini temperaturni maksimum prve faze hidrolize (Slika 24) pripada eksotermni tvorbi bemita. Ko se začne temperatura suspenzije spuščati proti nižjim vrednostim, je večina prahu AlN že zreagirala z vodo. Konverzija AlN tako pri 50 °C kot tudi pri 90 °C znaša že več kot 80 %. Hidroliza prahu AlN je temperaturno zelo občutljiva. Hitrost reakcije se pri 80-odstotni konverziji AlN z dvigom temperature suspenzije z 22 °C na 90 °C poveča za skoraj 300-krat.

Zaradi velike temperaturne občutljivosti hidrolize sem preveril reaktivnost prahu AlN v vodi, ki ima temperaturo blizu ledišča. Na Sliki 43 je prikazana časovna odvisnost pH suspenzije prahu AlN z masnim deležem 3 %. Vodo sem konstantno hladil, tako da je bila temperatura suspenzije neprestano 5 °C. Iz diagrama je razvidno, da se hitrost reakcije prahu AlN in vode pri tako nizki temperaturi zelo upočasni. Vrednost pH hlajene suspenzije narašča zelo počasi in po slabih treh dneh hidrolize doseže ravnotežno vrednost, ki niha med 8,22 in 8,38. Pri tej vrednosti pH se je hidroliza ustavila. Analiza TEM je pokazala, da je v 5 dneh hidrolize zrasla na delcih AlN le nekaj nanometrov debela plast amornega aluminijevega hidroksida.



Slika 42: Posnetka TEM površine delcev AlN po a) 11-urni in b) 19-urni hidrolizi prahu AlN v vodni suspenziji z masnim deležem 3 % pri sobni temperaturi (22 °C)

Nastala plast je bila zelo podobna tisti, ki se je tvorila na prahu AlN po 2 urah hidrolize pri sobni temperaturi (Slika 40a), ki je nastala v obdobju indukcijskega časa hidrolize prahu AlN. Vzrok za ustavitev hidrolize pri temperaturi 5 °C gre pripisati zmanjšani topnosti amorfne plasti iz aluminijevega hidroksida⁹² na površini delcev AlN, oteženi ali celo onemogočeni difuziji OH⁻ ionov skozi amorfno plast in neobstoju katere od kristalnih oblik aluminijevih hidroksidov. To spoznanje ima lahko veliko potencialno uporabnost pri procesiranju keramike AlN, ker se na tak način lahko izognemo nevodnim tehnikam oblikovanja keramike, pri vodnih postopkih oblikovanja keramike AlN pri nizki temperaturah pa prahu AlN ni potrebno zaščititi v pred hidrolizo.



Slika 43: pH v odvisnosti od časa za vodno suspenzijo prahu AIN z masnim deležem 3 %, ki je bil konstantno hlajena na 5 °C

5.1.3 Kinetični model razpada prahu AIN v razredčenih suspenzijah

Kinetiko hidrolize prahu AIN pri sobni temperaturi so z modelom nezreagiranega jedra, ki ga je predlagal Levenspiel,²⁸ prvi opisali Bowen in sodelavci.²⁶ Zasedovali so porast vsebnosti kisika v hidroliziranih vzorcih in tako spremljali razpad prahu AIN v vodi v odvisnosti od časa. Omenjeni avtorji so naredili manjšo napako zaradi takega načina spremljanja razpada prahu AIN, saj hitrosti tvorbe AlOOH ter $\text{Al}(\text{OH})_3$ nista enaki (Slika 20). Še več, AlOOH naj bi se med procesom hidrolize tudi raztopljal po reakciji 7. Kasneje so ta model potrdili tudi Krnel in sodelavci,³⁵ ki pa so razpad prahu AIN v razredčenih suspenzijah zasledovali s porastom koncentracije amoniaka, ki so jo izračunali preko meritev pH suspenzije. Tudi to ni najbolj ustrezna metoda spremljanja razpada prahu AIN v vodi. Med procesom hidrolize del amoniaka ostane neraztopljen in kondenzacija Al^{3+} iona povzroči hidrolizo aluminijevih topnih specij, ki porabljajo OH^- ione, kar vpliva na vrednost pH suspenzije. Omenjene študije so bile opravljene za hidrolizo prahu AIN pri sobni temperaturi, nihče pa še ni uporabil modela nezreagiranega jedra za hidrolizo prahu AIN pri povišanih temperaturah. Hidroliza prahu AIN je temperaturno zelo občutljiva, saj so reakcije, ki so vpletene v procesu hidrolize, v celoti eksotermne narave.²⁹ To so potrdile tudi meritve spremembe temperature suspenzij prahu AIN (Slika 23) in spremljanje konverzije prahu AIN v vodi (Slika 25).

5.1.3.1 Model nezreagiranega jedra

Pri modelu nezreagiranega jedra se reakcija začne na površini delca, pomika se proti notranjosti in za seboj pušča sloj poroznih reaktantov. S časom reakcije se bo nezreagirano jedro krčilo.²⁸ Model je primeren za popis razpada prahu AlN v razredčenih suspenzijah, ker je sloj bemitna na površini delca AlN močno porozen (Slika 21a) in dopušča neoviran pretok reaktantov kot tudi odtok produktov skozi rastoč porozen sloj. Za ireverzibilno heterogeno reakcijo obstajajo trije različni režimi kontrole hitrosti:²⁸

- 1) prenos reaktanta (OH⁻) skozi fluidni film (H₂O), ki obdaja celotni delec do njegove površine,
- 2) difuzija reaktanta skozi plast produktov (AlOOH) do nezreagiranega jedra (AlN) in
- 3) kemijska reakcija med reaktantom in nezreagiranim jedrom.

Najpočasnejši režim bo kontroliral tudi celotno hitrost procesa hidrolize prahu AlN. Kinetične enačbe za posamezne opisane režime modela nezreagiranega jedra, ki je sferične oblike, je razvil Levenspiel:²⁸

$$1) \quad t = \tau X_B \quad [22]$$

$$2) \quad t = \tau \left[1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B) \right] \quad [23]$$

$$3) \quad t = \tau \left[1 - (1 - X_B)^{1/3} \right] \quad [24]$$

kjer je t reakcijski čas, τ čas za popolno reakcijo delca in X_B volumski delež delca, ki je že reagiral glede na celotni delec.

Omenjeni model in enačbe modela so predvidene za proces, ki se odvije od začetka do konca reakcije, ko delec popolnoma zreagira. Vendar pa je pri hidrolizi prahu AlN pri sobni temperaturi, in tudi pri 50 °C, na začetku hidrolize nezanemarljivo dolgo obdobje indukcijskega časa. Indukcijskega časa pri sobni temperaturi (in pri 50 °C) ni mogoče popisati z modelom nezreagiranega jedra, ker je plast amorfnega hidroksida v obdobju prvih 3 ur (in 10 minut pri 50 °C) hidrolize konstantno debela in zato nisem zaznal dejanske konverzije prahu AlN. Upoštevati sem moral tudi dejstvo, da pri sobni temperaturi po 20 urah hidrolize prahu AlN začne kristalizirati bajeřit (Slika 22), ki ni sestavni del plasti produktov okoli reagirajočega delca AlN. To je razvidno s posnetka TEM na Sliki 44. Zato ob začetku rasti bajeřita ni več ustrezno ponazarjati hidrolize prahu AlN z modelom nezreagiranega jedra.

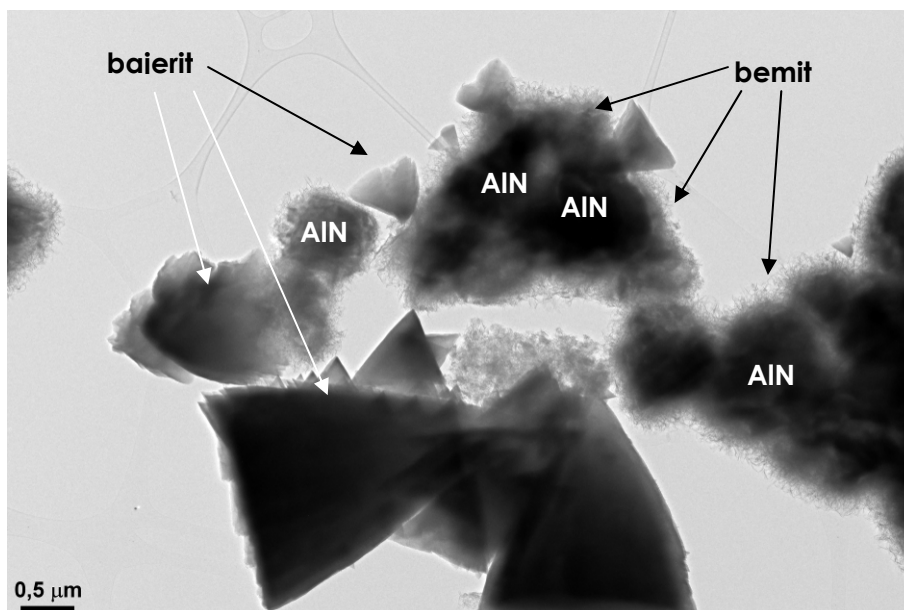
Da bi lahko ustrezno opisal z modelom nezreagiranelega jedra želen del hidrolize v določenem časovnem obdobju, v katerem raste le bemit (Slika 20), sem enačbe priredil za določen časovni interval:

$$1a) \quad \frac{t_2 - t_1}{\tau} = X_{B2} - X_{B1} \quad [25]$$

$$2a) \quad \frac{t_2 - t_1}{\tau} = 3((1 - X_{B1})^{2/3} - (1 - X_{B2})^{2/3}) - 2(X_{B2} - X_{B1}) \quad [26]$$

$$3a) \quad \frac{t_2 - t_1}{\tau} = (1 - X_{B1})^{1/3} - (1 - X_{B2})^{1/3} \quad [27]$$

pri čemer τ za posamezni režim še vedno zadošča enačbam 22, 23 in 24.



Slika 44: Posnetek TEM prahu AlN po 23-urni hidrolizi pri sobni temperaturi (22 °C)

V naslednjem koraku sem se iz enačb od 25 do 27 izločil neznane vrednosti τ , tako da sem namesto neodvisne spremenljivke t vzel za neodvisno spremenljivko X_B in izrazil t za znane vrednosti X . X sem razdelil na poljubno število enakomernih intervalov ($X_1 < X < X_2$):

$$1b) \quad t = t_1 + (t_2 - t_1) \cdot \frac{X_B - X_{B,1}}{X_{B,2} - X_{B,1}} \quad [28]$$

$$2b) \quad t = t_1 + (t_2 - t_1) \cdot \frac{3((1 - X_{B,1})^{2/3} - (1 - X_B)^{2/3}) - 2(X_B - X_{B,1})}{3((1 - X_{B,1})^{2/3} - (1 - X_{B,2})^{2/3}) - 2(X_{B,2} - X_{B,1})} \quad [29]$$

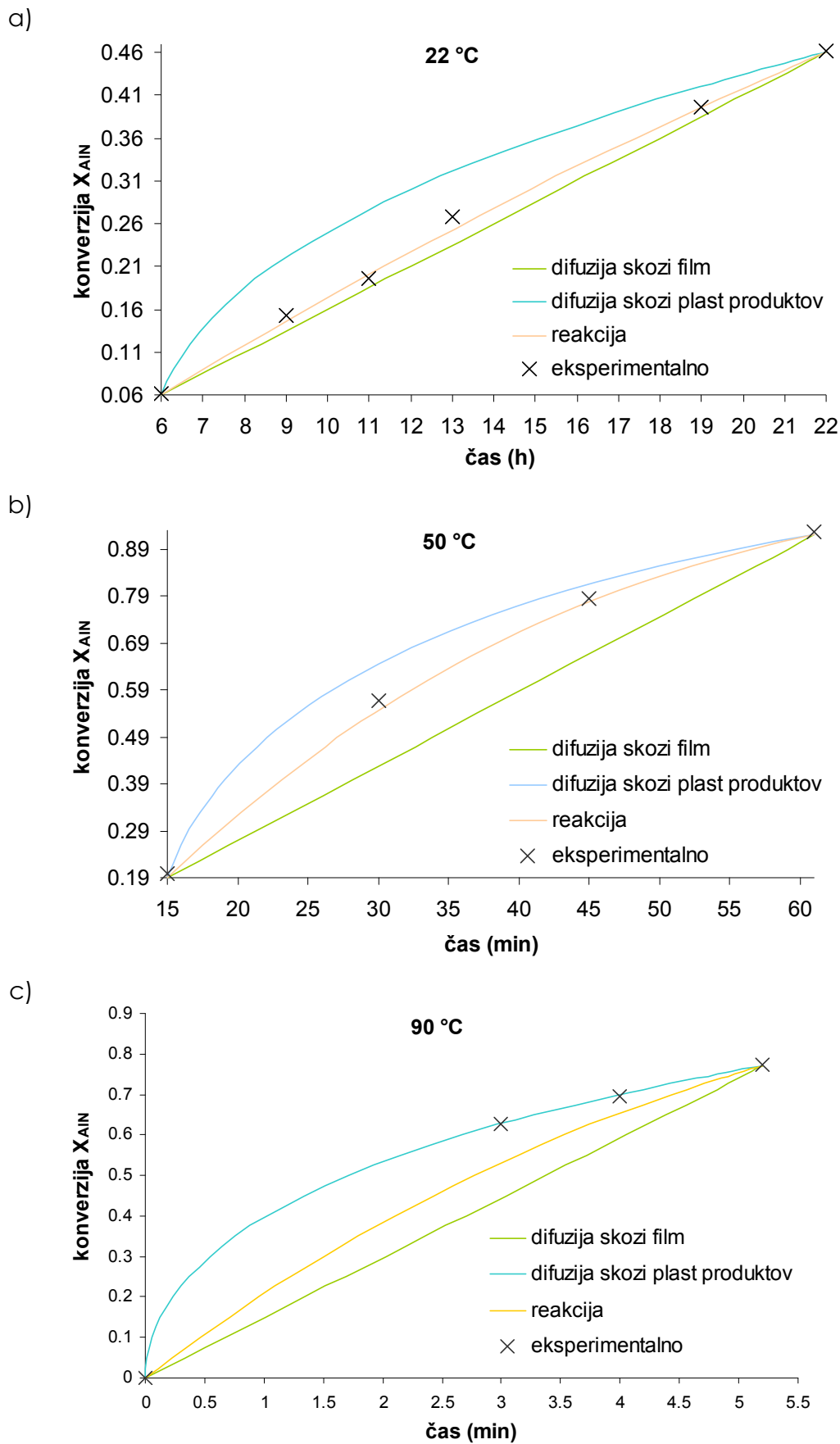
$$3b) \quad t = t_1 + (t_2 - t_1) \cdot \frac{(1 - X_{B,1})^{1/3} - (1 - X_B)^{1/3}}{(1 - X_{B,1})^{1/3} - (1 - X_{B,2})^{1/3}} \quad [30]$$

Potek konverzij prahu AlN v vodi sem izračunal z uporabo enačb od 28 do 30 za vse tri kinetične režime modela nezreagirane jedra (režim od 1 do 3) in jih primerjal z eksperimentalnimi podatki. Rezultati so prikazani na Sliki 45.

Konverzija prahu AlN v vodi pri sobni temperaturi (Slika 45) sovpada z izračunano krivuljo režima reakcije modela nezreagirane jedra. Ujemanje je zadovoljivo, čeprav je premica, ki opisuje režim difuzije reaktanta (OH⁻) skozi okoliški film tekočine tudi blizu eksperimentalnim podatkom. Režim difuzije reaktanta (OH⁻) skozi okoliški film tekočine k delcu je v primeru razpada prahu AlN v vodi težko predstavljaljiv, saj se OH⁻ ioni med potekom reakcije tvorijo tudi v neposredni bližini delca, ki reagira. Krivulji režima reakcije in difuzije reaktanta (OH⁻) skozi okoliški film sta si blizu zato, ker sta si hitrosti režima v tako ozkem intervalu konverzije prahu AlN v vodi podobni. Rezultat se dobro ujema tako z raziskavami Bowena s sodelavci²⁶ kot tudi s študijo Krnela in sodelavcev.³⁵ Oba sta ugotovila, da je reakcija, ki poteka na površini delca AlN, prvega reda in kontrolira proces hidrolize prahu AlN pri sobni temperaturi.

Eksperimentalni podatki konverzije prahu AlN za hidrolizo pri 50 °C so prikazani na Sliki 45b in se lepo ujemajo s teoretičnim režimom reakcije. Z modelom sem lahko opisal razpad prahu AlN v zelo širokem območju konverzije prahu AlN v vodi, tj., od 6 do 91 %, zato so na diagramu lepo vidijo razlike v hitrosti razpada za posamezen kinetičen režim.

Pri najvišji temperaturi hidrolize, ki sem jo opravil, 90 °C, režim reakcije na površini delca AlN zamenja režim difuzije reaktanta (OH⁻) skozi plast produktov (bemit). Kot kaže, je pri začetni temperaturi 90 °C suspenzije prahu AlN reakcija tako hitra, da glavni upor procesa hidrolize postane difuzija reaktantov in produktov reakcij skozi plast produktov, ker ne morejo več dovolj hitro prispeti k površini delca AlN. To pomeni, da je reakcija AlN in OH⁻ ionov hitrejša od difuzije OH⁻ ionov k površini AlN.



Slika 45: Rezultati izračunov X_{AIN} (X_B v enačbah od 22 do 30) za različne kinetične režime modela nezreagirane jedra in konverzije razpada prahu AIN v suspenziji z masnim deležem 3 % pri a) sobni temperaturi (22 °C), b) 50 °C in c) 90 °C

Naknadno sem izračunal konstante hitrosti za reakcijo (ali difuzijo skozi plast produktov) hidrolize prahu AlN pri določeni temperaturi z linearizacijo enačb 28, 29 in 30. Iz dobljenih premic (odvisna spremenljivka je kar desna stran enačb od 28 do 30) sem za posamezno temperaturo hidrolize izračunal naklone premic, ki je kar konstanta hitrosti reakcije (ali difuzije reaktanta skozi plast produktov) ali recipročna vrednost τ ($k = 1/\tau$). Podatki izračunov so prikazani v Tabeli 6. Koeficient regresije pove kako dobro se eksperimentalne točke prilegajo premici. Konverzijo prahu AlN v vodi sem izračunal tudi za hidrolizo prahu AlN pri začetnih temperaturah suspenzij 60 °C in 70 °C.

Tudi pri temperaturi suspenzije 70 °C hidrolizo prahu AlN kontrolira reakcija na površini AlN. Vzrok za spremembo režima hidrolize pri temperaturi 90 °C, kjer namesto reakcije na površini delca AlN proces kontrolira difuzija OH⁻ ionov skozi plast bemit, je lahko zaradi vretja suspenzije. Pri začetni temperaturi suspenzije 70 °C suspenzija prahu AlN še ne zavre, medtem ko pri 80 °C in 90 °C suspenzija zavre (Slika 29). Zaradi vretja in prisotnosti plina v suspenziji in okrog delcev, postane difuzija OH⁻ ionov otežena.

Tabela 6: Izračun konstant hitrosti hidrolize prahu AlN pri različnih temperaturah suspenzij za določen režim modela nezreagiranega jedra iz naklonov lineariziranih premic s pripadajočimi koeficienti regresije

Temperatura [°C]	Režim kontrole hitrosti	$k = 1/\tau$ [s ⁻¹]	R^2
22	3) Reakcija	2.87E-06	0,999
50	3) Reakcija	1.84E-04	0,999
60	3) Reakcija	3,34E-04	0,997
70	3) Reakcija	8,99E-04	0,996
90	2) Difuzija	1.048E-03	0,998

*k – koeficient hitrosti reakcije oziroma difuzije

**R² – koeficient regresije na kvadrat, ki pove odstopanje eksperimentalnih podatkov od teoretičnih

5.1.3.2 Aktivacijska energija hidrolize prahu AlN

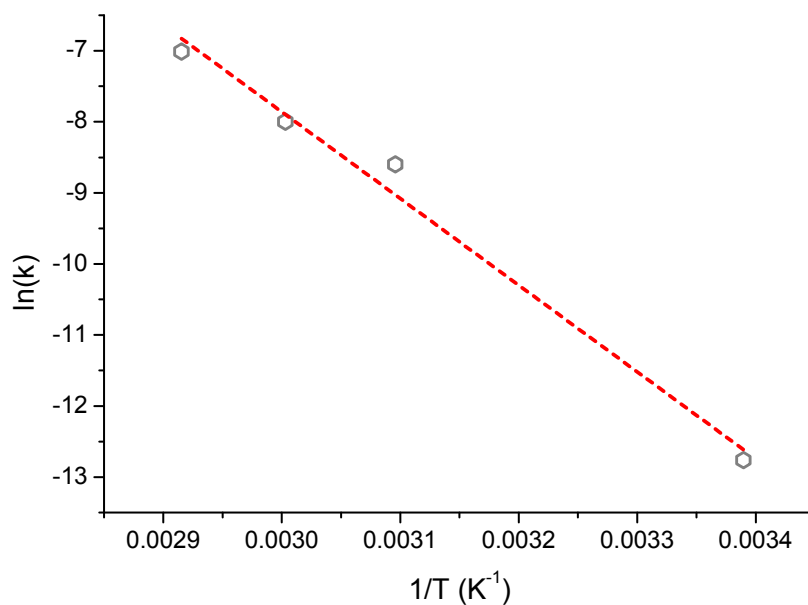
Z modelom nezreagiranega jedra sem kinetično opisal hidrolizo prahu AlN in v danem temperaturnem območju izračunal konstante reakcijske hitrosti, s pomočjo katerih lahko izračunamo tudi aktivacijsko energijo (E_a) reakcije ali procesa. Aktivacijsko energijo hidrolize prahu AlN v temperaturnem območju med 22 °C in 70 °C sem izračunal z uporabo Arrheniusove enačbe.⁹³ Enačba izraža odvisnost konstante hitrosti kemijske reakcije (k) od absolutne temperature (T):

$$k = Ae^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad [31]$$

kjer je A sorazmernostni koeficient in R plinska konstanta. Enačbo 32 zapišemo v logaritemski obliki:

$$\ln(k) = \frac{-E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln(A) \quad [32]$$

Kadar reakcija sovпада z Arrheniusovo enačbo, dobimo premico na diagramu konstantne hitrosti $\ln(k)$ v odvisnosti od $1/T$. Iz naklona premice lahko izračunamo aktivacijsko energijo ter A iz presečišča premice in ordinatne osi. Arrheniusov diagram za hidrolizo prahu AlN v temperaturnem območju med 22 °C in 70 °C je prikazan na Sliki 46.



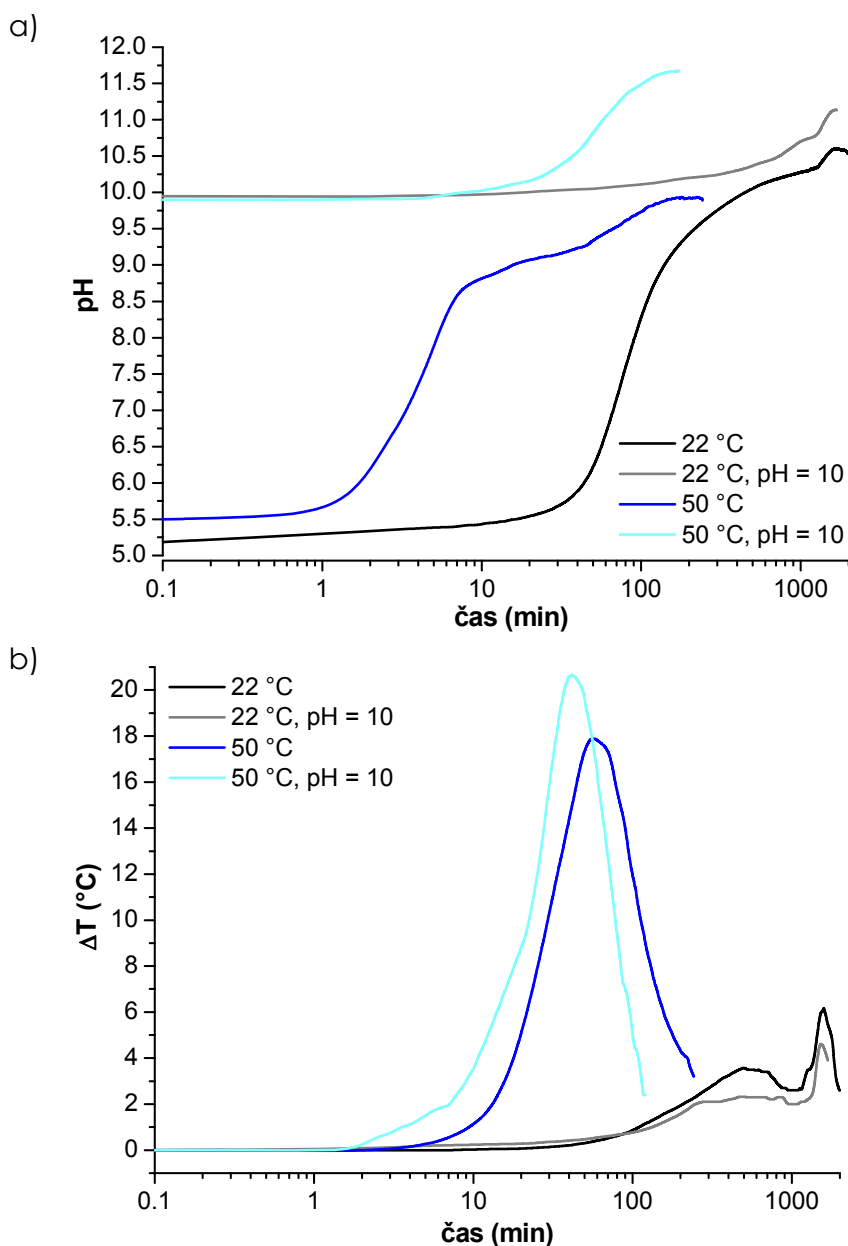
Slika 46: Arrheniusov diagram za reakcijo hidrolize prahu AlN v vodni suspenziji z masnim deležem 3 % v temperaturnem območju med 22 °C in 70 °C

Iz diagrama sem izračunal aktivacijsko energijo za hidrolizo suspenzije prahu AlN z masnim deležem 3 %, ki znaša 101 kJ/mol. Izračun je prva ocena aktivacijske energije za hidrolizo prahu AlN v razredčenih suspenzijah, saj je v literaturi, ki mi je bila na voljo, nisem zasledil.

5.1.4 Potek hidrolize prahu AlN pri višjih vrednostih pH

Ker so nekateri avtorji navajali, da naj bi povišana začetna vrednost pH suspenzije AlN vplivala tako na skrajšanje inkubacijskega časa kot tudi na samo povečanje hitrosti reakcije

prahu AIN in vode,^{30,31,32,33,34,35,36,37} sem še sam preveril vpliv alkalnega pH na potek hidrolize prahu AIN. Meril sem vrednosti pH in spremembe temperature alkalnih suspenzij prahu AIN z masnim deležem 3 %. pH vode pred vnosom prahu AIN sem nastavil na 10 s tetrametilamonijevim hidroksidom (TMAH). Za TMAH sem se odločil, ker je to močna organska baza in sem hkrati lahko zanemaril vpliv spremembe ionske jakosti suspenzije prahu AIN. Rezultati meritev, ki so prikazani na Sliki 47, so pokazali, da se potek krivulj pH pri isti začetni temperaturi suspenzije AIN bistveno ne razlikuje, če hidrolizo AIN izvedemo v deionizirani vodi z lastnim pH (5,5) ali pri pH 10. Pri višji začetni vrednosti pH suspenzije je dosežena višja končna ravnotežna vrednost pH suspenzije prahu AIN. Iz meritev pH ni mogoče oceniti, ali je pri višjem začetnem pH suspenzije prahu AIN (pH = 10) hidroliza hitrejša.



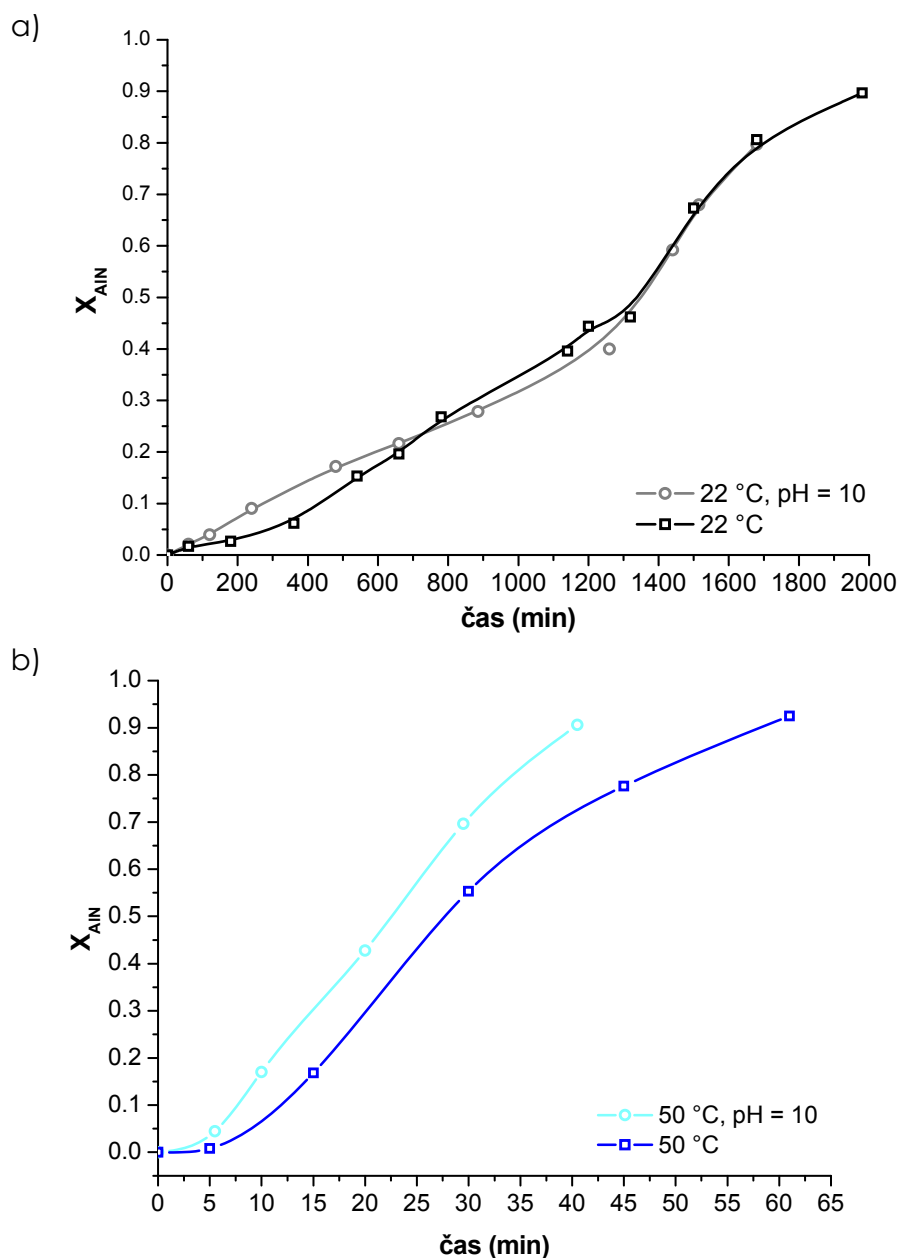
Slika 47: Primerjava meritev suspenzije prahu AIN z masnim deležem 3 % pri začetni temperaturi 22 °C in 50 °C z začetnim lastnim pH deionizirane vode ter pH 10: a) časovna odvisnost pH in b) časovna odvisnosti spremembe temperature suspenzije

Bolj natančno predstavo o poteku hidrolize prahu AIN in njeni hitrosti pri višji začetni vrednosti pH suspenzije sem dobil s spremljanjem spremembe temperature suspenzije, ki je prikazana na Sliki 47b v odvisnosti od časa. Krivulja spremembe temperature suspenzije prahu AIN pri začetni pH vrednosti 10 in pri sobni temperaturi ima podobno obliko kot tista pri normalni vrednosti pH. Isto velja za meritev spremembe temperature suspenzije prahu AIN pri 50 °C. V primerjavi s krivuljo sobne temperature z lastnim pH ima krivulja pri začetni vrednosti pH 10 sobne temperature nekoliko nižja temperaturna maksimuma.

Krivulja 50 °C (pH 10) ima pa nekoliko višji maksimum kot tista pri normalni vrednosti pH. Teh razlik nisem pripisal vplivu začetne vrednosti pH suspenzije prahu AIN, ampak sem jo pripisal vplivu temperature. Hidroliza je temperaturno zelo občutljiv proces in na končno temperaturno spremembo vpliva tako temperatura ozračja kot tudi sama izolacija sistema, ki sta se iz poskusa v poskus lahko malo razlikovala.

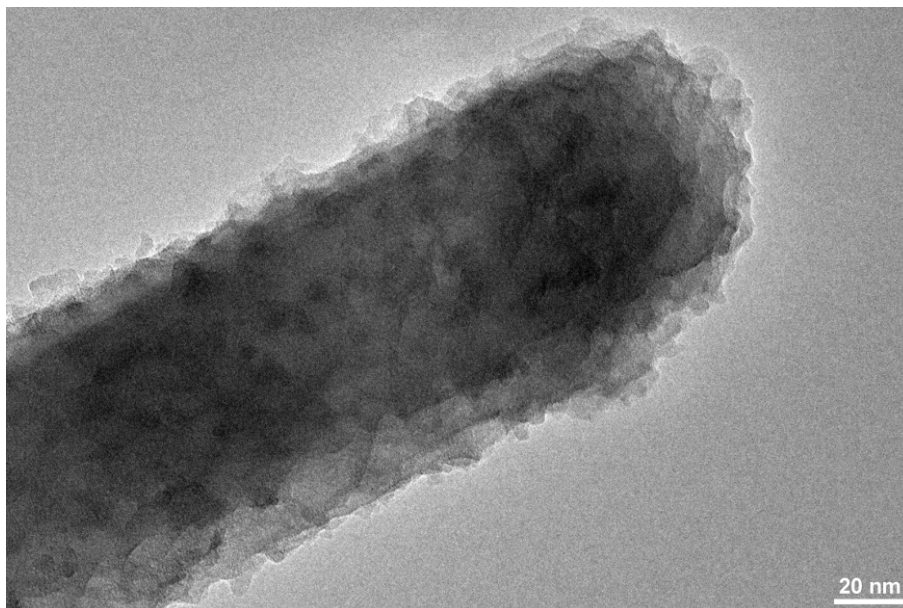
Skupno obema temperaturnima krivuljama, posnetima pri začetni vrednosti pH 10, v primerjavi z normalnim pH pa je bilo to, da so bili temperaturni maksimumi doseženi nekoliko hitreje. Pri sobni temperaturi je bil drugi temperaturni maksimum krivulje pri začetnem pH 10 dosežen 2 uri prej, tisti pri 50 °C pa 13 minut prej kot pri krivuljah z lastnimi vrednostmi pH suspenzij prahu AIN. Glede na celoten čas, potreben za doseg temperaturnega maksimuma pri dani temperaturi, so spremembe majhne. Da bi razjasnil od kod prihaja omenjena razlika, sem tudi pri hidrolizah, opravljenih pri začetni vrednosti pH 10 in različnih začetnih temperaturah odvzete prahove analiziral z metodo TG/DTG. Potem sem lahko izračunal potek konverzije prahu AIN v vodi v odvisnosti od časa. Na Sliki 48 so prikazani rezultati izračunov. Kot je razvidno iz rezultatov konverzije prahu AIN v vodi, začetni alkalni pH suspenzije prahu AIN pri sobni ter povišanih temperaturah ne vpliva na hitrejši razpad prahu AIN v vodi, kar je v nasprotju z opažanji nekaterih avtorjev.^{30,31,35} Izkaže se, da hitrejše doseganje maksimalne vrednosti pH ne pomeni tudi hitrejšega razpada prahu AIN v alkalnem mediju, kot so sklepali navedeni avtorji.

Povišan začetni pH pa vpliva na indukcijski čas hidrolize, kar je razvidno s Slike 48a. Ta v primeru razpada prahu AIN v suspenziji z začetnim pH 10 in sobni temperaturi praktično izgine v primerjavi s hidrolizo prahu AIN z lastnim pH vode. Z analizo TEM sem preveril, ali povišani pH zares vpliva na indukcijski čas. Analiza (Slika 49) je potrdila predpostavko, narejeno na podlagi analize konverzije prahu AIN v vodi pri povišani začetni vrednosti pH (pH = 10) suspenzije prahu AIN. Po 2 urah hidrolize pri sobni temperaturi je že potekla nukleacija delcev bemitna na površini delca AIN. Tudi pri začetni temperaturi hidrolize 50 °C se potek konverzije prahu AIN v vodi pri povišanem pH (pH = 10) v primerjavi s tistim pri 5,5 bistveno ne spremeni (Slika 48b). Razlika je zopet le v dolžini indukcijskega časa, ki je pri pH 10 krajši za več kot 5 minut. Na Sliki 50 sta posnetka TEM prahov AIN po 5-minutni hidrolizi pri različnih začetnih vrednostih pH.



Slika 48: Primerjava konverzije prahu AIN (X_{AIN}) suspenzije z masnim deležem 3 % pri lastnem pH deionizirane vode in pH vrednosti 10 ter začetni temperaturi suspenzije a) 22 °C ali b) 50 °C

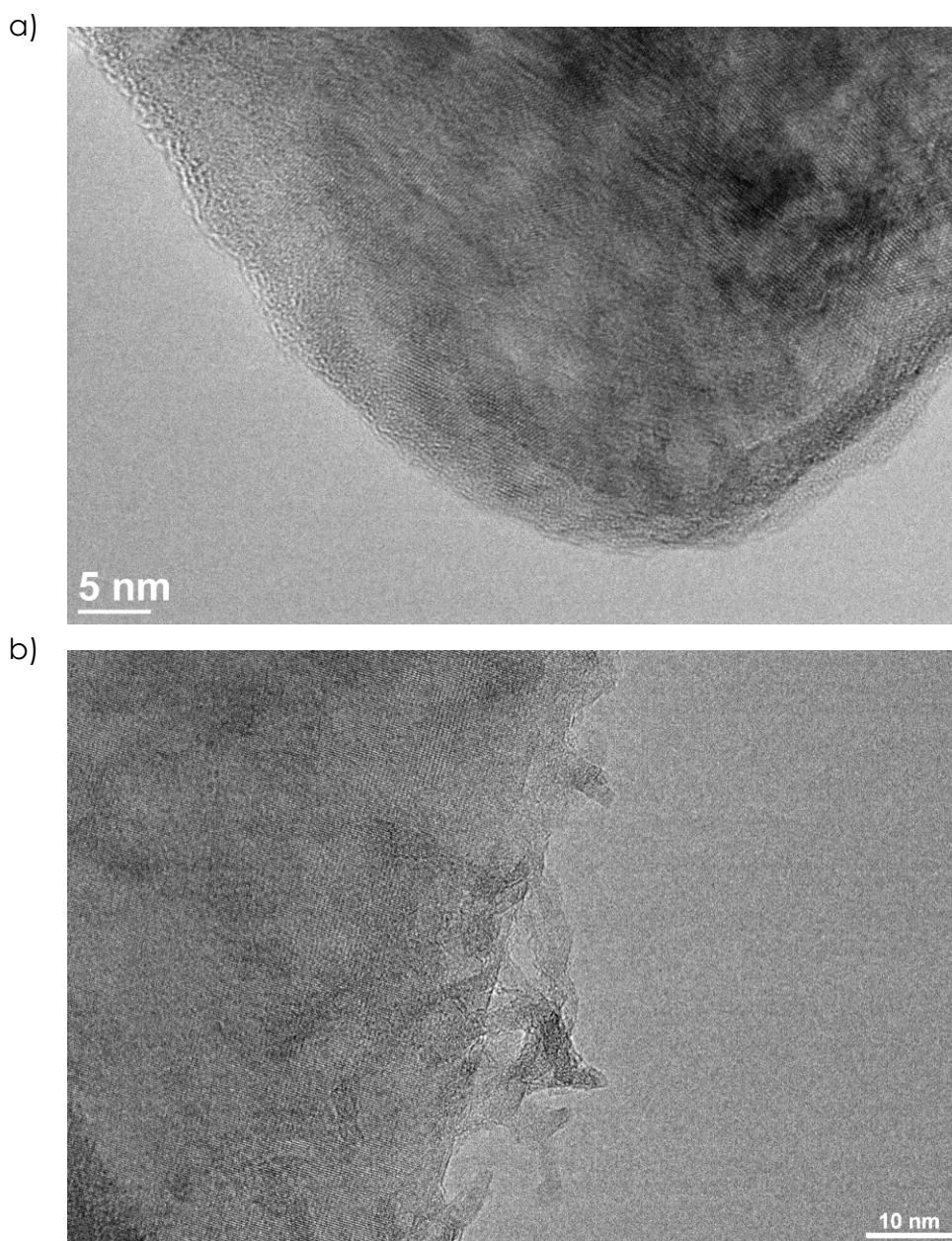
Amorfna plast na delcu nakazuje, da je hidroliza pri začetnih 50 °C in po pretečenih 5 minutah še vedno v začetni počasni dobi (indukcijski čas), čeprav je pH suspenzije takrat že 8,3 (Slika 47). Po drugi strani analiza prahu AIN odvzetega iz suspenzije po 5,25 minutah, pri isti začetni temperaturi in alkalnem začetnem pH (pH = 10) nakazuje, da je hidroliza v prvi in edini fazi hidrolize pri povišani začetni temperaturi (glede na spremembo temperature). V časovnem obdobju med 15 minutami in 30 minutami sta naklona premic podobna, kar nakazuje na zanemarljiv vpliv začetne vrednosti pH suspenzije prahu AIN na hitrost reakcije razpada prahu AIN v vodi.



Slika 49: Posnetek TEM površine delca AlN po 2-urni hidrolizi v vodni suspenziji prahu AlN z masnim deležem 3 % z začetno vrednostjo pH 10 pri sobni temperaturi (22 °C)

Čeprav naj bi bil indukcijski čas korozije kovinskega aluminija neodvisen od vrednosti pH medija v območju med 1 in 10,^{24,25} pri hidrolizi suspenzije prahu AlN začetni pH nedvomno vpliva nanj. Razlog za izginotje indukcijskega časa v primeru hidrolize prahu AlN, ki poteka v vodni raztopini TMAH z začetno vrednostjo pH 10, je potrebno iskati pri vzroku za njegov nastanek. Amorfni aluminijev hidroksid $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_3$, ki se med indukcijskem časom tvori na površini delcev AlN, nastane pri nižjih vrednostih pH (od 5 do 7), zaradi hidrolize mononuklearnih specij $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ in $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$, ki so pri tem pH prisotne v suspenziji (Slika 8b) po reakcijah 9 in 10. Pri pH 10 amorfni hidroksid ni več obstojen, prisotna je le še aluminijeva anionska specija $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ (Slika 8b).^{54,55,56,57,58} Zaradi tega se amorfna plast na površini delcev AlN pri hidrolizi v suspenziji z začetnim pH 10 sploh ni tvorila.

Ne glede na začetno temperaturo suspenzije prahu AlN višje vrednosti pH ne pospešijo hitrosti razpada prahu AlN, ampak skrajšajo ali ukinejo indukcijski čas.



Slika 50: Posnetka TEM površine hidroliziranih prahov AlN v vodni suspenziji z masnim deležem 3 % pri 50 °C: a) 5 minut pri lastnem pH deionizirane vode ter b) 5,25 minut pri pH 10

5.1.5 Vpliv pogojev hidrolize prahu AlN na tvorbo trdnih reakcijskih produktov

Da bi lahko postavil mehanistični model hidrolize AlN v temperaturnem območju med 22 °C in 90 °C, sem med študijem hidrolize prahu AlN opazoval vpliv pogojev hidrolize, predvsem časa in temperature, na tvorbo trdnih reakcijskih produktov, tj. aluminijevih hidroksidov. Rezultati konverzije prahu AlN v vodi pri sobni (Slika 20) ter povišanih (Slika 25) začetnih temperaturah so pokazali, da je večina prahu AlN v vodi zreagirala, potem ko krivulja časovne odvisnosti spremembe temperature suspenzije prahu AlN z masnim deležem 3 % doseže svoj zadnji maksimum (Slika 24). Pri sobni temperaturi se to zgodi po 27 urah hidrolize,

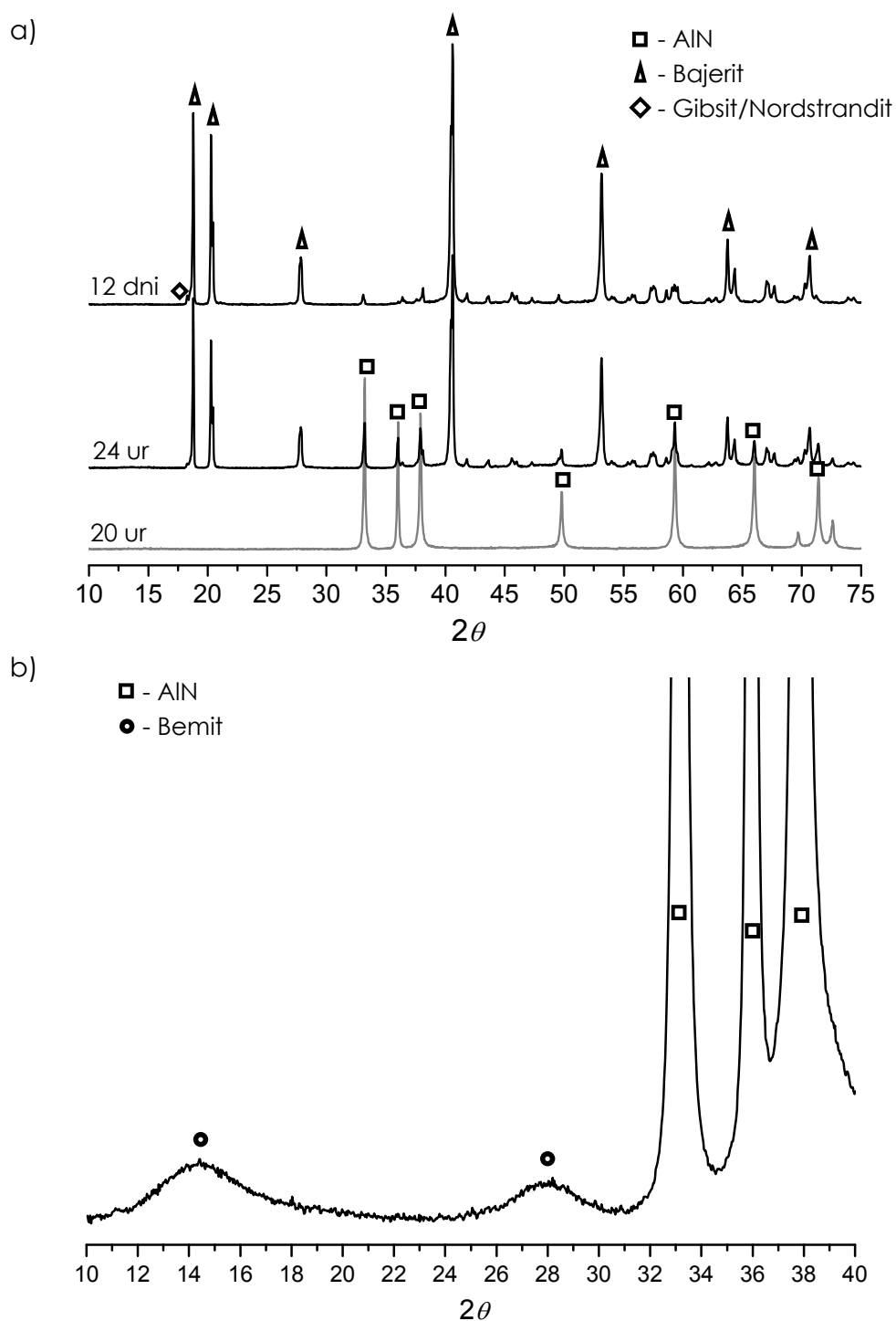
pri 50 °C po 60 minutah in pri 90 °C po 10 minutah hidrolize. Takrat se tudi hitrost reakcije močno upočasni in se bliža koncu (Slika 20 in Slika 25). Daljše čase od zgoraj navedenih sem poimenoval čas staranja suspenzije. Ko so reakcije hidrolize zaključene, suspenzijo tvorijo nastali aluminijevi hidroksidi, ki so v stiku z matično raztopino aluminijevih ionov določene vrednosti pH in temperature. Pri teh pogojih sem nato suspenzije staral od 24 ur do 12 dni.

5.1.5.1 Hidroliza prahu AlN pri sobni temperaturi (22 °C)

Tvorbo trdnih produktov hidrolize prahu AlN in njihovo staranje v matični suspenziji pri sobni temperaturi sem zasledoval z analizo XRD. Rezultati analize so prikazani na Sliki 51a. Analiza XRD po 20 urah hidrolize prahu AlN pokaže samo prisotnost AlN. Po 12 dneh staranja se ukloni bajerita v primerjavi s prahom, hidroliziranim 24 ur, nekoliko še povečajo na račun še nezreagirane AlN. Iz difraktograma XRD je tudi razvidno, da so poleg glavne kristalinične faze bajerita, še posebej po 12 dnevih staranja suspenzije, prisotni majhni ukloni gibsit in nordstrandita (Slika 51a). Znano je, da zelo hitra kristalizacija aluminijevega trihidroksida privede do nastanka bajerita, srednja hitrost do nordstrandita in počasna do gibsit.⁹⁴ Iz Slike 18 je razvidno, da večina bajerita nastane v samo 7 urah hidrolize prahu AlN, kar nakazuje na hitro kristalizacijo, s časom pa nastaneta v sledovih še gibsit in nordstrandit. Pri sobni temperaturi je, kot so pokazali že Bowen in sodelavci, prvi reakcijski produkt amorfni aluminijev oksihidroksid imenovan bemit (Slika 21). Na difraktogramu analize XRD prahu, ki je bil hidroliziran 20 ur pri sobni temperaturi, so razvidni le ukloni prahu AlN. Vendar pa je analiza TEM pokazala, da ima prah AlN, hidroliziran 19 ur pri sobni temperaturi, na površini od 50 nm do 100 nm debelo plast lamelarnih delcev, ki bi bili lahko kristalinični. Ker mi elektronske difrakcije na tako tanki plasti ni uspelo posneti, sem opravil analizo XRD s 5-krat daljšim časom snemanja na prahu, ki je bil hidroliziran 20 ur pri sobni temperaturi. Rezultati analize so prikazani na Sliki 51b. Na sliki sta poleg treh visokih in ozkih uklonov AlN prisotna še dva široka uklona slabo kristaliničnega bemita. Rezultat je dokaz, da že pri sobni temperaturi hidrolize AlN kristalizira bemit, ki je kristalinične narave. To pa ni povsem skladno s podatki iz literature.

Nevtralizacija raztopine aluminijeve soli z bazo⁹⁵ ali hidroliza aluminijevih alkoksidov^{47,48} pri sobni temperaturi navadno privede do nastanka amorfnega aluminijevega precipitata. Ker pa so reakcije hidrolize eksotermne in se temperatura suspenzije med reakcijo poviša, je očitno temperatura površine delca AlN tako visoka, da se na njej lahko tvori slabo kristaliničen bemit tudi pri začetni sobni temperaturi suspenzije.

Že na sredini 20. stoletja sta Calvet s sodelavci⁹⁶ ter Papee s sodelavci⁹⁷ odkrila, da difraktogram analize XRD sestavljajo široki ukloni bemita, ki je bil sintetiziran pri nizkih temperaturah. Tako pripravljen bemit je imel tudi več vode ter višjo specifično površino v primerjavi z bemitom sintetiziranim pri višjih temperaturah. Zaradi te razlike je Calvet s sodelavci tak bemit poimenoval z besedo psevdobemit, ki se uporablja še danes.



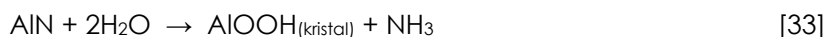
Slika 51: Analiza XRD hidroliziranih prahov AlN v vodni suspenziji z masnim deležem 3 % pri sobni temperaturi (22 °C) a) 20 ur, 24 ur ter 12 dni in b) 20 ur s 5-krat daljšim časom snemanja

Kasneje sta Tettenhorst in Hofmann⁹⁸ na podlagi svojih podatkov pokazala, da imata tako psevdobemit kot bemit enako kristalno strukturo in fizikalne lastnosti ter da je besedno razlikovanje med njima nepotrebno. Psevdobemit je slabo kristliničen bemit s pomanjkanjem tridimenzionalne urejenosti v kristalu zaradi omejenega števila osnovnih celic v eni smeri. Tisti, ki so raziskovali sintezo bemita, so precipitate poimenovali glede na vsebnost vode oziroma glede na molarno razmerje H_2O/Al_2O_3 , kot je prikazano v Tabeli 7.⁵⁷

Tabela 7: Primerjava uporabljenih definicij bemita glede na vsebnost vode in velikost kristalitov⁵⁷

Poimenovanje	Molarno razmerje vode; H ₂ O/Al ₂ O ₃	Poimenovanje glede na analize XRD
Bemit	1 do 1,4	Dobro kristaliničen (> 100 nm)
Psevdobemit	1,4 do 2	Bemit Slabo kristaliničen (< 10 nm)
Amorfni aluminijev hidroksid	več kot 2	Amorfni aluminijev hidroksid

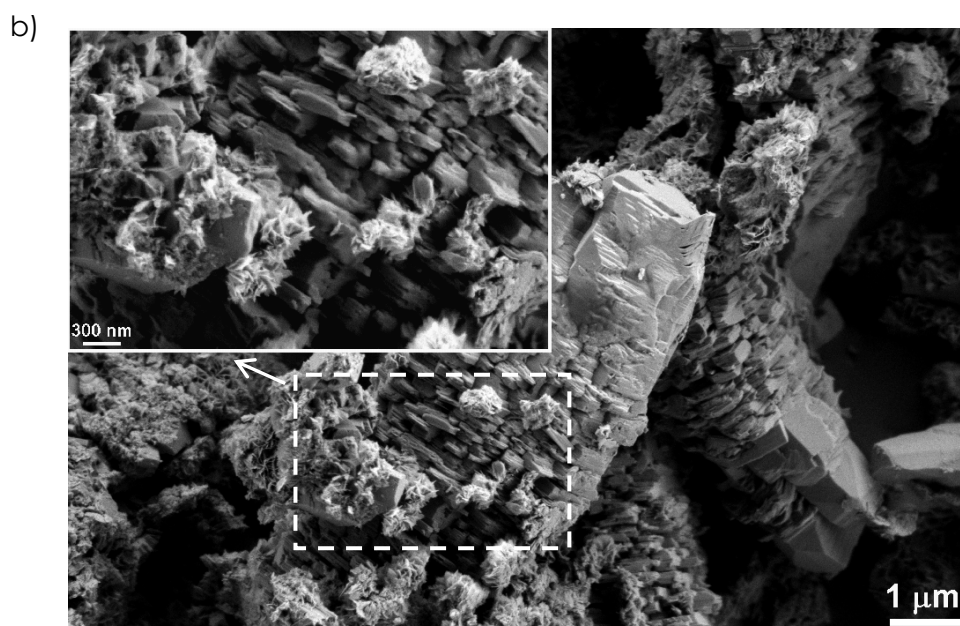
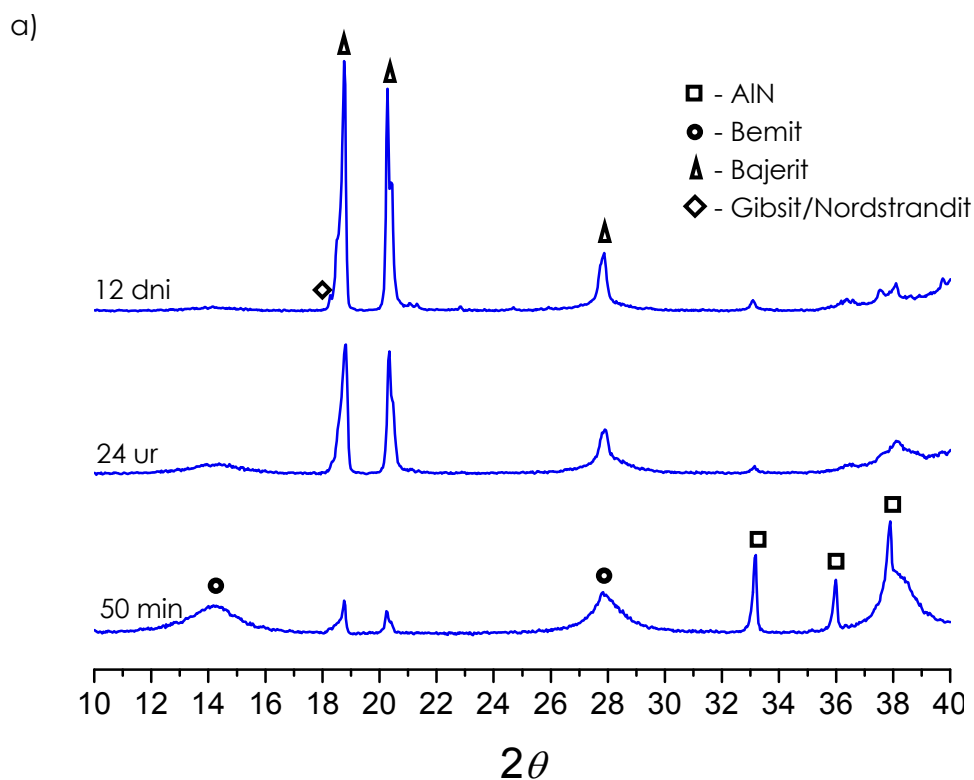
Prav zaradi slabe kristaliničnosti bemita, ki se tvori med hidrolizo prahu AlN pri sobni temperaturi, se je do sedaj zmotno sklepalo, da naj bi se tvoril amorfen aluminijev hidroksid s podobnim razmerjem Al/O, kot ga ima kristaliničen bemit. Reakcijo hidrolize prahu AlN pri sobni temperaturi (in povišanih temperaturah) lahko sedaj na novo zapišemo kot:



Slabo kristaliničen bemit je prvi reakcijski produkt hidrolize prahu AlN ne glede na začetno temperaturo hidrolize.

5.1.5.2 Hidroliza prahu AlN pri 50 °C: tvorba bajerita

Analizi XRD in SEM prahu AlN po hidrolizi in naknadnem staranju suspenzije prahu AlN z masnim deležem 3 % v vodi pri 50 °C sta prikazani na Sliki 52. Maksimalni temperaturni prirastek v prvi fazi hidrolize prahu AlN je dosežen po 57 minutah hidrolize (Slika 24), ko je konverzija prahu AlN v suspenziji večja od 80 % (Slika 25). Takrat je intenzivna rast bemita končana. Kot je razvidno iz difraktograma XRD, je začel kristalizirati tudi bajerit (Slika 52a). Po daljših časih staranja suspenzije prahu AlN pri 50 °C, po 24 urah ter 12 dneh, so ukloni AlN izginili, ukloni bajerita so narasli, ukloni bemit pa so se zelo zmanjšali. Drastično znižanje intenzitete uklonov bemit nakazuje na raztapljanje bemit in rekristalizacijo bajerita, saj se je intenziteta uklonov bajerita podvojila, četudi v matični suspenziji ni bilo več prisotnega AlN. To potrjuje tudi posnetek SEM hidroliziranega prahu (50 °C, 57 minut), na katerem so prikazani več deset mikronov veliki delci bajerita. Na površini velikih delcev bajerita pa so prisotni tudi majhni aglomerati, ki bi bili lahko ostanki bemit, ker imajo podobno lamelarno obliko kot tisti na Sliki 26.



Slika 52: a) Analiza XRD hidroliziranih prahov AlN v vodni suspenziji z masnim deležem 3 % pri začetni temperaturi 50 °C in po časih hidrolize/staranja 57 minut, 24 ur ter 12 dni. b) Analiza SEM prahu AlN po 12 dnevih v suspenziji pri 50 °C.

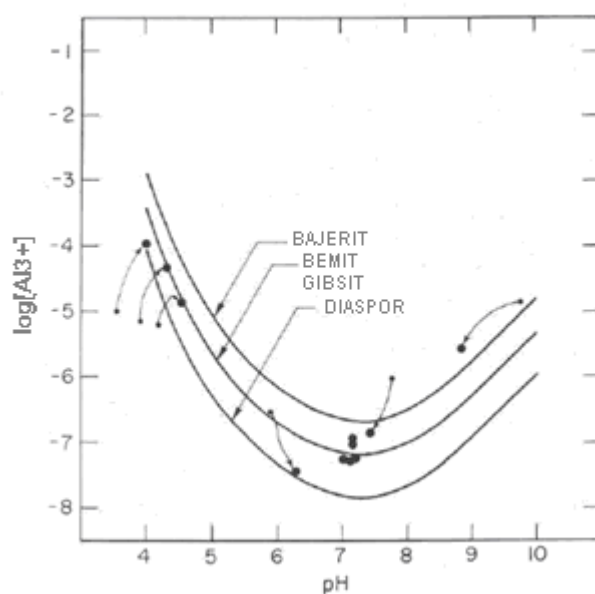
Raztapljanje in rekristalizacijo bemitu v bajerit (reakcija 4) je opazil že Bowen s sodelavci²⁶ in reakcijo celo postavil za glavni mehanizem tvorbe bajerita. Bemit, aluminijev oksihidroksid, je bolj topen kot bajerit, kar se vidi na diagramu topnosti aluminijevih specij v odvisnosti od pH aluminatne raztopine (Slika 53).⁹⁹ Bemit se tvori prvi, ker je njegov nastanek kinetično favoriziran.^{55,56,57} Vendar pa je bajerit pri danih pogojih termodinamsko stabilnejši aluminijev hidroksid kot bemit, zato v suspenziji AlN s staranjem poteče proces raztapljanja in rekristalizacije bemitu v bajerit.

Bemit, pripravljen s postopkom nevtralizacije raztopine iz aluminijeve soli z bazo, prehaja v bajerit pri temperaturah, nižjih od 40 °C, in vrednostih pH večjih od 10.⁵⁷ To je primerljivo z rezultati staranja suspenzije po hidrolizi prahu AlN v suspenziji z masnim deležem 3 % pri 50 °C, saj je vrednost pH po 220 minutah hidrolize prahu AlN okoli 10.

Iz rezultatov analize XRD (Slika 52a) je razvidno, da nukleacija bajerita poteče nekje pred 57 minutah hidrolize prahu AlN pri 50 °C. Takrat se rast bemita bliža koncu, vendar še ni povsem zaključena. To sem opazil pri sintezi nanostrukturnih prevlek na keramični podlagi iz bemita (Slika 28). Po 50 minutah hidrolize prahu AlN pri 50 °C je konverzija prahu AlN v vodi 80-odstotna (Slika 25), kar pomeni, da je še dobršen del AlN v suspenziji ostal še nezreagirano. Sodeč po analizi XRD (Slika 52a) in sintezi nanostrukturnih nanosov (Slika 28) bemit po daljšem času od 50 minut ne raste več in se na račun nezreagirane prahu AlN začne tvoriti tudi bajerit. Potemtakem mora bajerit nastajati tudi po reakciji:



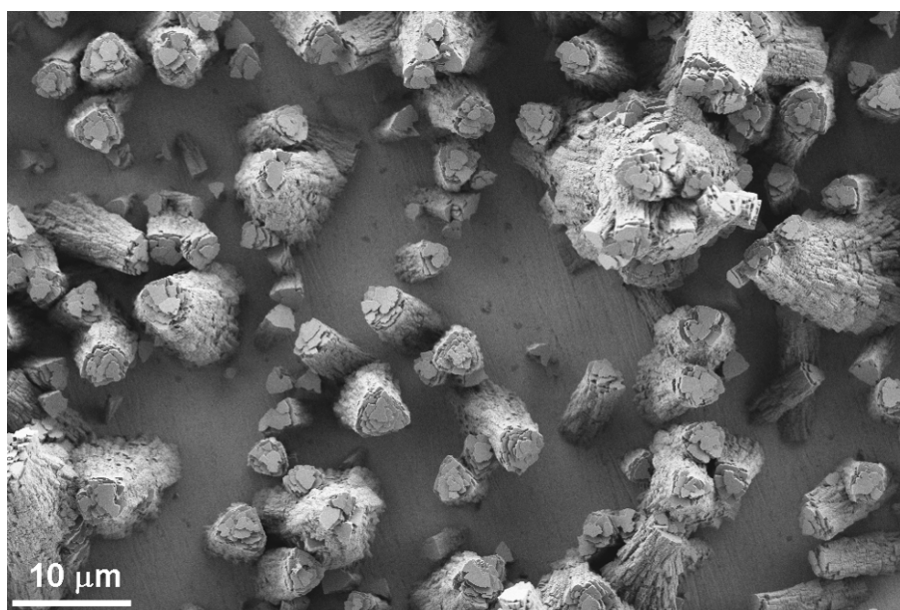
in ne samo po reakciji raztapljanja in rekristalizacije (reakcija 7), kot je to predpostavil Bowen s sodelavci.



Slika 53: Krivulje topnosti za bajerit, gibsit/bemit in diaspor, ki so izračunane na podlagi termodinamskih podatkov pri 25 °C⁹⁹

To predpostavko sem preveril na sledeč način. Suspenzijo prahu AlN z masnim deležem 3 % pri začetni temperaturi 50 °C sem po 45 minutah prefiltriral v stekleno čašo z uporabo injekcije in 0,45 µm filtra. Takrat rast bemita še ni končana in je bajerit tik pred nukleacijo. S filtracijo suspenzije prahu AlN sem dobil na oko bister filtrat vroče suspenzije prahu AlN. V filtrat sem takoj namočil polirano podlago iz Y-TZP in vse skupaj postavil v sušilnik ter nastavil ustrezno temperaturo gretja, tako da je bila temperatura raztopine s podlago 50 °C. Po 24 urah so se na stekleni površini čaše tako kot tudi na površini Y-TZP oborili delci bajerita, kar je prikazano

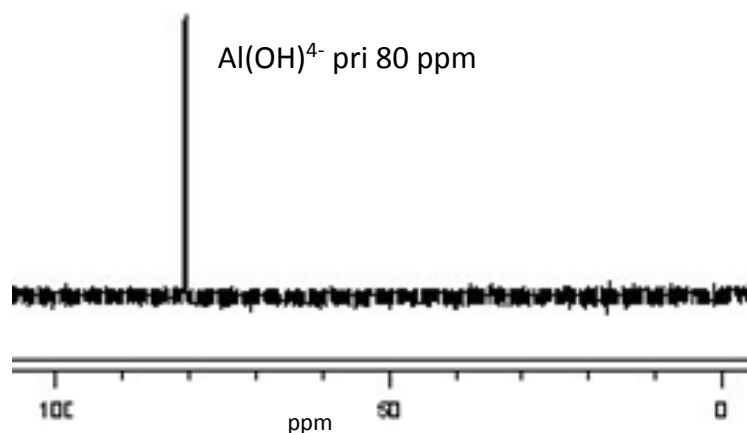
na Sliki 54. Delci bajerita so podobno kot nanostrukturne prevleke iz bemita (Slika 33a) rasli pravokotno na podlago iz Y-TZP. Preden sem suspenzijo prahu AlN pri začetni temperaturi 50 °C prefiltriral (45 minut), se je bemit še tvoril, torej se ni intenzivno raztapljal. Raztapljanje bemita in rekristalizacija bajerita se zgodita po daljšem času staranja suspenzije (Slika 52a), ko pH suspenzije doseže višjo vrednost (pH > 9,5). Tudi filtrat je bil bister, kar pomeni, da v njem ni bilo koloidnih delcev bemita, ki bi se lahko raztopili in bi zrastle delci bajerita na površini steklene čaše in na površini Y-TZP podlage. Vse to potrjuje predpostavko, da se bajerit tvori po reakciji 35, še posebej v njegovi začetni fazi rasti pred raztapljanjem bemita. Pri hidrolizi prahu AlN v temperaturnem območju od 22 °C do 50 °C, v času ko bemit ne raste več, lahko reakcija 35 poteka sočasno z reakcijo 7. Takrat se raztaplja, v suspenziji pa je še prisoten nezreagirani AlN.



Slika 54: Delci bajerita na polirani podlagi iz Y-TZP. Podlaga je bila potopljena v filtrat suspenzije prahu AlN z masnim deležem 3 % (45 minut, 50 °C), ogrevan 24 ur pri 50 °C.

Iz literaturnih podatkov je razvidno, da bajerit precipitira v prenasčenih alkalnih raztopinah aluminijevih ionov in suspenzijah, pri vrednostih pH raztopin/suspenzij, večjih od 8. Prekurzor za tvorbo bajerita je verjetno nevtraln nabita specija $[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)]^0$ z obliko tetraedra.⁵⁵ V alkalnih aluminatnih raztopinah pa prevladuje aluminijeva anionska specija $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ (Slika 8b).^{54,55,56,57,58}

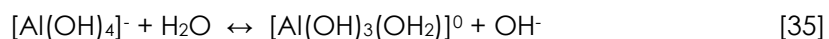
Sam sem omenjeno specijo v filtratu suspenzije prahu AlN z masnim deležem 3 % pri 50 °C in 45 minutah določil z uporabo jedrske magnetne resonančne spektroskopije (^{27}Al NMR). Rezultat analize ^{27}Al NMR je prikazan na Sliki 55.



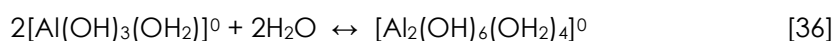
Slika 55: ^{27}Al NMR spekter filtrata suspenzije prahu AlN z masnim deležem 3 % po 45 minutah hidrolize pri 50 °C

Ozadje spektra sem posnel z uporabo 1 M raztopine AlCl_3 . Akitt in Elders sta pokazala,¹⁰⁰ da je signal pri 80 ppm, ki sem ga dobil v filtratu suspenzije prahu AlN, karakterističen za $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ anionsko specijo v aluminatni raztopini.

Aluminatni anion je v vodi stabilen, vendar pa pri ustreznem prenasičenju reagira z molekulo vode po sledeči enačbi:^{55,56}

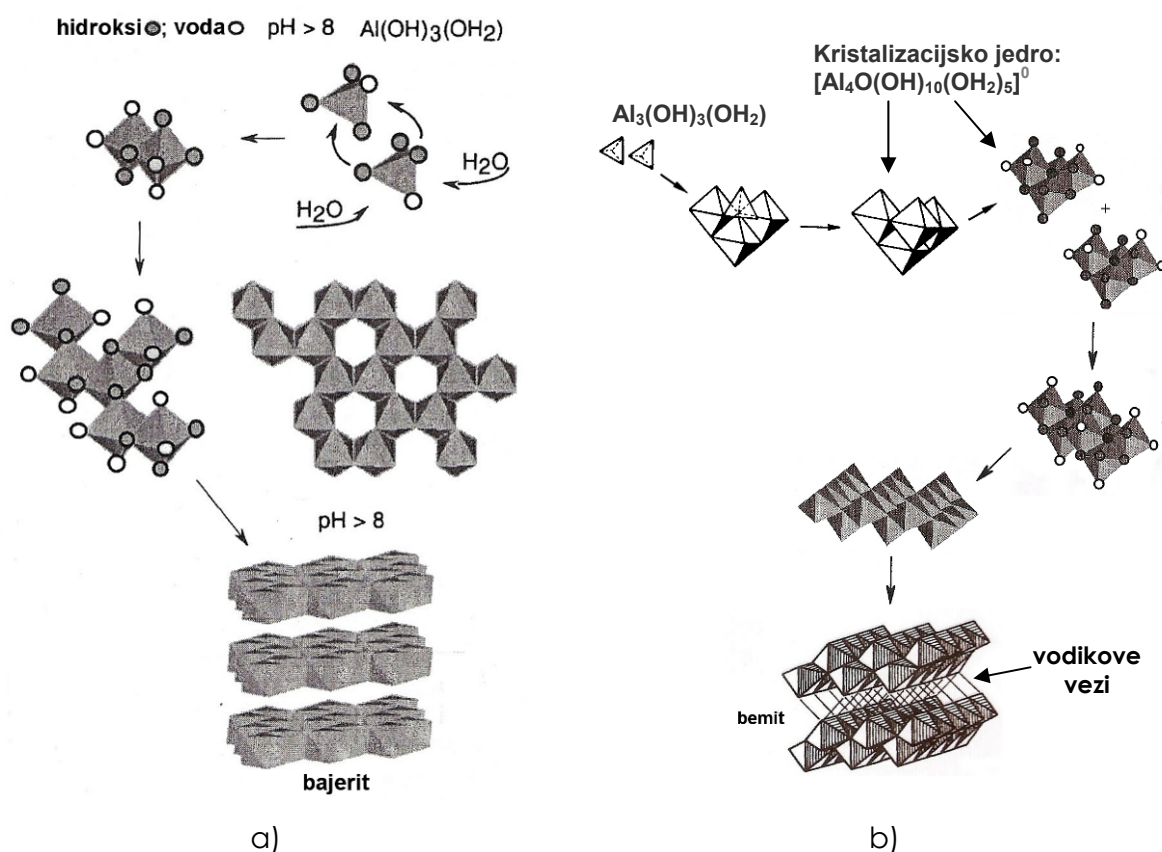


in tvori nevtralno nabit prekursor, ki lahko hitro kondenzira z reakcijo adicije. Adicija in solvatacija povzročita, da aluminijev ion preide iz koordinacije 4 (tetraeder) v koordinacijo 6 (oktaeder) po enačbi:^{55,56}



Bajerit naknadno nastane po reakcijskem mehanizmu, kjer dimeri oktaedrov $[\text{Al}_2(\text{OH})_6(\text{OH}_2)_4]^0$ kondenzirajo z reakcijami olacij, kar direktno vodi do ploskev karakterističnih za osnovno strukturo bajerita. To je tudi shematsko prikazano na Sliki 56a.^{55,56}

Kot je razvidno iz rezultatov testov hidrolize, bajerit precipitira pri višjih vrednostih pH suspenzije prahu AlN po reakcijah 7 in 35. Koncentracija aluminatnega anionskega kompleksa $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ oziroma koncentracija nevtralno nabitega prekursorja $[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)]^0$ mora doseči kritično koncentracijo prenasičenja, ki je potrebno za heterogeno nukleacijo bajerita na bemitu, na polirani podlagi iz Y-TZP ali površini steklene čaše. Rast se zaključí takrat, ko koncentracija aluminatnega anionskega kompleksa v suspenziji pade pod raven prenasičenja. To se zgodi takrat (pri časih daljših od 12 dni), ko ni več na razpolago niti AlN, ki bi razpadal in tvoril aluminatni anion, niti bemita, ki bi se raztapljal in prav tako tvoril anion.

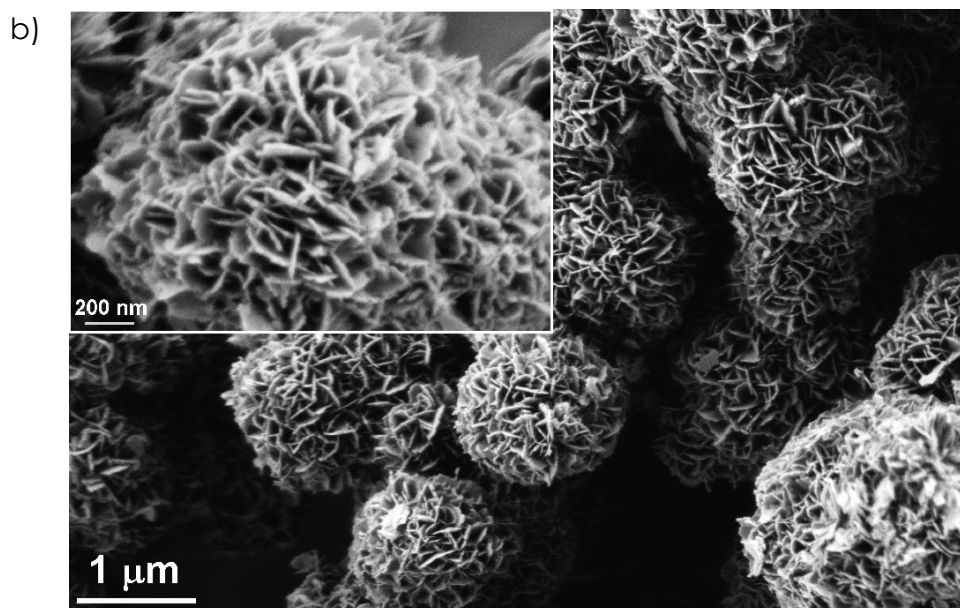
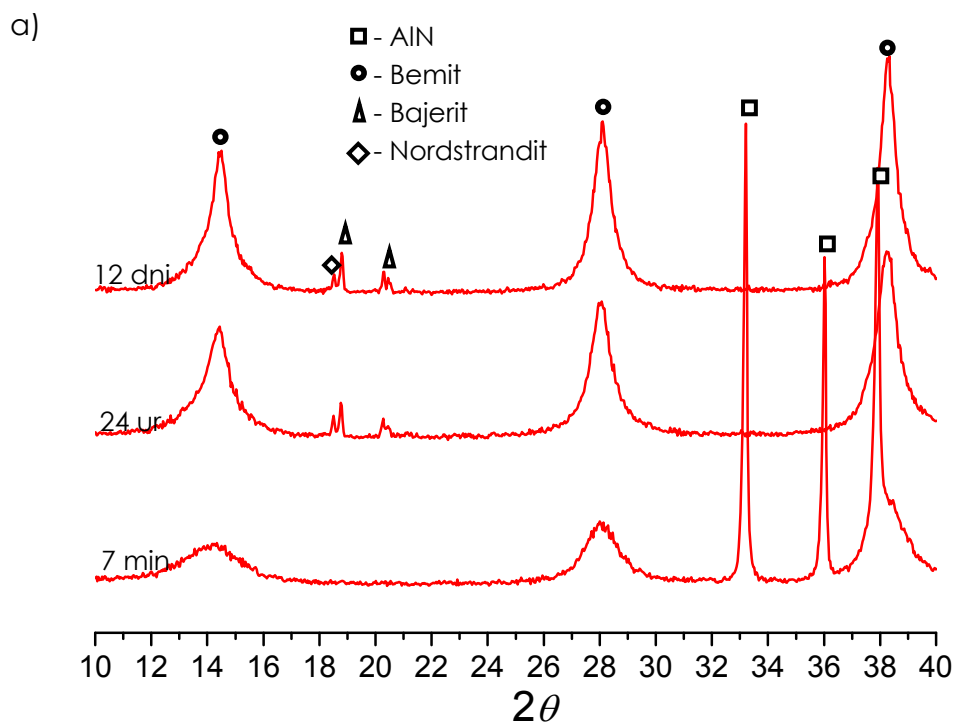


Slika 56: Predlagani mehanizmi kondenzacije aluminijevih mono- in polinuklearnih specij, ki privedejo do tvorbe a) aluminijevega trihidroksida (bajerita) in b) aluminijevega oksihidroksida (bemita)^{55,56}

5.1.5.3 Hidroliza prahu AlN pri 90 °C: tvorba bemita

Analizo strukture in morfologije hidroliziranih prahov po hidrolizi in naknadnem staranju v suspenziji prahu AlN z masnim deležem 3 % sem opravil tudi pri temperaturi 90 °C s pomočjo XRD ter SEM. Rezultati analiz prahov so prikazani na Sliki 57. Že rezultati testov hidrolize so pokazali (Slika 27), da je to temperatura hidrolize, pri kateri se tvori le bemit. Hidroliza je bila po 7 minutah reakcije pri tej temperaturi vode že skoraj popolnoma končana, saj je konverzija prahu AlN v vodi znašala nekaj manj kot 80 % (Slika 25). Hidroliziran prah je sestavljal slabo kristaliničen bemit ter preostanek AlN (Slika 57a). Po 24 urah, ko je ves AlN razpadel, je sledilo staranje aluminijevih hidroksidov. S časom staranja je bemit postal bolj kristaliničen, ker so se njegovi ukloni zožili, intenziteta pa povečala, kot je razvidno iz rezultatov analize XRD. Velikosti kristalitov bemita sem ocenil iz širitve uklonov rentgenskega difraktograma s programskim paketom Diffrac^{PLUS} TopasTM. Velikost kristalitov se je v primerjavi s 7 minut hidroliziranim prahom (6 nm) povečala. Po 24 urah hidrolize ta znaša 10 nm. V sledovih sta bila prisotna tudi bajerit in nordstrandit. Po 12 dneh staranja sta intenziteti uklonov bajerita in nordstrandita ostali praktično nespremenjeni, kristaliti bemita pa so še malo zrasli. Njihova velikost je znašala 12 nm. Rast kristalitov je posledica zorenja kristalitov med časom staranja in je v skladu z

rezultati drugih avtorjev, ki so opazovali vpliv časa staranja na velikost kristalitov.^{101,102} Tudi iz primerjave slike prahov AlN po 7 minutah (Slika 26b) in 12 dnevih (Slika 57a) hidrolize oziroma staranja pri 90 °C je opaziti, da so med staranjem lamele v aglomeratih prahu večje, debelejše in redkejše.



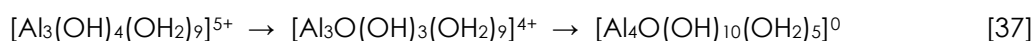
Slika 57: a) Analiza XRD hidroliziranih prahov AlN v vodni suspenziji z masnim deležem 3 % pri začetni temperaturi suspenzije 90 °C in po časih hidrolize/staranja 7 minut, 24 ur ter 12 dni. b) Analiza SEM prahu AlN po 12 dnevih v suspenziji na 90 °C.

V primerjavi s hidrolizo prahu AlN pri 50 °C, kjer je s časom staranja potekalo raztapljanje bemita in rekristalizacija bajerita, je bila pri 90 °C rast aluminijevih trihidroksidov, bajerita ter nordstrandita skoraj zavrta. Pri tako visoki temperaturi in vrednosti pH okoli 9, je tvorba bemita kinetično najbolj ugodna. Bemit je pri teh pogojih tudi termodinamsko najbolj stabilen

aluminijev hidroksid.^{57,103}

Proces tvorbe bemitita pri hidrolizi (reakcija 34) s povišano začetno temperaturo je podoben hidroksilaciji aluminijevega iona z dodajanjem aluminijeve soli v ogreto raztopino baze pri kontrolirani vrednosti pH ($7 \leq \text{pH} \leq 11$).^{56,57,104} V takih sistemih je hidroksilacija takojšnja ter končna in zato je takšna precipitacija bemitita zelo hitra. Zgodnji precipitat bemitita naj bi imel kristalite velike le nekaj nanometrov. Morfologija in velikost delcev bemitita pa je odvisna od procesnih parametrov, kot so čas staranja, pH suspenzije, temperatura, ionska jakost, itn.⁵⁷ Jolivet s sodelavci⁵⁵ je predlagal model tvorbe bemitita, ki je prikazan na Sliki 56b, po katerem naj bi se nukleacija pri zgoraj omenjenih pogojih zgodila takrat, ko je v sistemu prisotna ustrezna koncentracija nevtralnno nabitega prekursorja $[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)]^0$, ki se tvori iz $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ po reakciji 36. Zaradi nizke koordinacije (4) $[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)]^0$ je v bazičnem okolju pri visoki temperaturi podvržen reakcijam adicije, ki povzročijo nastanek kompaktnih nevtralnno nabitih tetramernih oktaedrov $[\text{Al}_4\text{O}(\text{OH})_{10}(\text{OH}_2)_5]^0$. Ti naj bi bili kritična kristalizacijska jedra za nastanek bemitita (Slika 56). Z združevanjem le-teh z reakcijami olacij in oksolacij privedejo do razvoja karakterističnih valovitih lističev, odgovornih za lamelarne strukture bemitita. Vodikove vezi povezujejo posamezne lističe, kar tvori tridimenzionalno togo strukturo lamel (Slika 56b).

Mahe s sodelavci, ki je sintetiziral prevleke iz bemitita na podlago s kontroliranim vnosom raztopine AlCl_3 v vročo (75°C) suspenzijo sljude ali Al_2O_3 (podlagi) pri konstantni vrednosti pH 6,5, je nastanek kristalizacijskega jedra povezal s prisotnostjo aluminijevih polikationov v sistemu. Pri nevtralnno vrednosti pH aluminatne raztopine ali suspenzije je v njej prisoten aluminijev trimer $[\text{Al}_3(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_9]^{5+}$, edini aluminijev polikation s tremi aluminiji, ki je bil identificiran v raztopini.⁵⁹ Pri navedenih pogojih naj bi ob negativno nabiti površini v aluminijevem trimeru potekla intramolekularna kondenzacija in deprotonacija po sledeči enačbi:⁷⁹



Površina delca AlN je v času heterogene nukleacije bemitita prekrita z amorfno plastjo aluminijevega hidroksida. Takrat je vrednost pH suspenzije od 7,5 do 9, odvisno od začetne temperature suspenzije prahu AlN. Izoelektrična točka Al_2O_3 je med 8 in 9,⁴³ kar pomeni, da je v času nukleacije bemitita vsaj polovica površine, na kateri poteče heterogena nukleacija, negativno nabita (Al-O⁻).

Vendar pa je pri hidrolizi prahu AlN med nukleacijo in rastjo bemitita pH neprimerno višji in raste, zaradi česar je vprašljiv obstoj aluminijevih polikationskih specij. Zato je mehanizem, ki ga je predlagal Jolivet s sodelavci,^{55,56} bolj verjeten za tvorbo bemitita med hidrolizo prahu AlN.

5.1.6 Mehanistični model hidrolize prahu AlN

Na podlagi rezultatov hidrolize prahu AlN v razredčenih suspenzijah (3 m. %) v temperaturnem območju med 22 °C in 90 °C sem postavil nov mehanistični model razpada prahu AlN v vodi:

- 1)
$$\text{AlN} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 (\text{amorf}) + \text{NH}_3$$
- 2)
$$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$$
- 3)
$$\text{Al}(\text{OH})_3 (\text{amorf}) \rightarrow \text{AlOOH} (\text{kristal})$$
- 4)
$$\text{AlN} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AlOOH} (\text{kristal}) + \text{NH}_3$$
- 5a)
$$\text{AlN} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 (\text{kristal}) + \text{NH}_3 \quad (T < 90 \text{ }^\circ\text{C}, \text{pH} \geq 9,5)$$
- 5b)
$$\text{AlOOH} (\text{kristal}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 (\text{kristal}) \quad (T \leq 50 \text{ }^\circ\text{C}, \text{pH} \geq 9,5)$$

Ne glede na začetno temperaturo v navedenem temperaturnem režimu hidroliza prahu AlN v razredčeni suspenziji poteka po vsaj petih korakih. V prvem koraku ali indukcijskem času, ko pride prah AlN v stik z vodo, se na površini delcev naredi gost od 3 nm do 5 nm tanek sloj iz amorfnega aluminijevega hidroksida. Hkrati se sproščeni amoniak v vodnem delu suspenzije raztaplja in zaradi ustvarjanja hidroksilnih ionov se pH suspenzije s časom dviguje do ravnotežne topnosti amoniaka pri dani temperaturi (korak 2). V tretjem koraku se površina amorfnega sloja iz aluminijevega hidroksida, z dvigom pH in temperature suspenzije prahu AlN, prične raztapljati, kjer poteče nukleacija in pričetek rasti slabo kristaliničnega bemitita. Ne izključujem možnosti, da se del amorfnega aluminijevega hidroksida lahko pretvori v kristalinični bemit po mehanizmu dehidracije/strukturiranja. Ko se amorfni sloj raztopi ali prestrukturira v porozen kristaliničen sloj, imajo molekule vode prosto pot do površine delca AlN. Nato lahko poteče reakcija prahu AlN in vode, na račun katere še naprej raste bemit (korak 4). Peti korak se nanaša le na hidrolizo v temperaturnem območju med 22 °C in 50 °C. Gonilo petega koraka je ravnotežna topnost amoniaka v vodi. Ta se z nižjo temperaturo večja in s tem lahko suspenzija doseže višjo vrednost pH. Ko pH suspenzije doseže vrednost blizu 9,5, poteče nukleacija in rast bajerita, ko je v suspenziji prahu AlN dovolj visoka koncentracija aluminijevega anionskega kompleksa $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$. V omenjenem temperaturnem območju se bajerit tvori po dveh reakcijah. Dokler je v suspenziji prisoten prah AlN, poteka reakcija njegovega razpada, hkrati pa se pri visokih vrednostih pH prične proces raztapljanja in rekristalizacije AlOOH (bemitita). Reakciji 5a in 5b, pri katerih se tvori bajerit, lahko potekata istočasno.

Dobljeni rezultati testov hidrolize prahu AlN v razredčenih suspenzijah so bili teoretična osnova za razvoj postopka nanosa nanostrukturne prevleke iz bemitita na keramično podlago.

5.2 Sinteza nanostrukturnih prevlek iz aluminijevega oksida

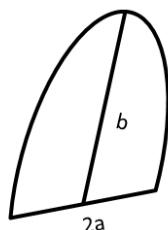
Izkazalo se je, da je hidroliza prahu AlN enostaven in edinstven način, s katerim je mogoče sintetizirati nanostrukturne prevleke, sestavljene iz lamel bemita v odvisnosti od temperature hidrolize. Postopek je bil na Odseku za inženirsko keramiko tudi patentiran.

Hidrolizo prahu AlN je mogoče izkoriščati za sintezo nanostrukturnih prevlek iz bemita, ker pri hidrolizi pride do dovolj visoke koncentracije aluminijevega mononuklearnega anionskega kompleksa $[Al(OH)_4]^-$ in povzroči prenasičenje nevtralnno nabitega prekursorja $[Al(OH)_3(OH_2)]^0$, ki sproži heterogeno nukleacijo lamel bemita na površini prahu AlN. Ob dovolj velikem masnem deležu prahu v suspenziji lahko lamele bemita zrastejo tudi na izpostavljenih površinah in ne samo na površini prahu AlN. Masna koncentracija prahu AlN v vodi vpliva na gostoto lamel, ki sestavljajo prevleko (Slika 33). Rezultati analize prevlek so pokazali, da sta velikost (višina in dolžina) in število lamel, ki sestavljajo prevleko, odvisni od temperature hidrolize prahu AlN (Slika 30). Ker tehnika AFM ni bila primerna za analizo morfologije in specifične površine prevlek zaradi števila, višine ter navpične rasti lamel, sem morfologijo in specifično površino ocenil s pomočjo stereometrične analize. Zanimalo me je tudi, kako temperatura termične obdelave vpliva na morfologijo in zgradbo prevlek, saj se bemit pri termični obdelavi, odvisno od temperature, pretvori v vrsto aluminijevih oksidov.

5.2.1 Morfologija nanostrukturnih prevlek iz bemita

Nanostrukturne prevleke iz bemita sem sintetiziral z izkoriščanjem hidrolize v vodni suspenziji prahu AlN z masnim deležem 3 % v temperaturnem območju med 50 °C in 90 °C. Čas sinteze je enak obdobju intenzivne rasti bemita med hidrolizo prahu AlN (Slika 29). Tako pripravljene nanostrukturne prevleke iz bemita sem stereometrično analiziral na podlagi slik vrstične elektronske mikroskopije (Slika 30). S pomočjo stereometrične analize sem iz dvodimenzionalnih slik dobil kvantitativno oceno o tridimenzionalni strukturi prevleke. Izračunal sem število lamel, ki sestavljajo prevleko, na površinsko enoto podlage (N/S) tako, da sem štel delce, ki so prečkali narisane vzporedne črte po metodi linearne prekinitve črte. Na podlagi analiz slike SEM (Slika 33a) sem naredil predpostavko, da ima posamezen delec obliko tanke lamele, ki ima geometrijo polovične elipse shematsko prikazano na Sliki 58. Izračunal sem podatke, ki so prikazane v Tabeli 8. Medploskovna os, $2a$, predstavlja povprečno dolžino delcev bemita, ki tvorijo prevleko na površini iz Y-TZP, sintetizirano pri različnih temperaturah. Navpična polos, b , predstavlja povprečno višino delcev bemita oziroma povprečno višino prevleke na podlagi. Višina je bila ocenjena na podlagi posnetkov SEM (Slika 32) presekov prevlek in je tudi podana v Tabeli 5. N/S je torej izračunana površinska gostota lamel. Iz Tabele 8 je razvidno, da geometrijska parametra $2a$ in b naraščata z višjo začetno temperaturo hidrolize prahu AlN, medtem ko število delcev na μm^2 pada. To je

potrditev opazke o različni velikosti lamel, ki je bila narejena na podlagi slik SEM (Slika 26) hidroliziranega prahu AlN pri 50 °C in 90 °C.



Slika 58: Shematski prikaz geometrije posamezne lamele bemita. Medploskovna eliptična os $2a$ in navpična polos b , ki predstavlja višino prevleke

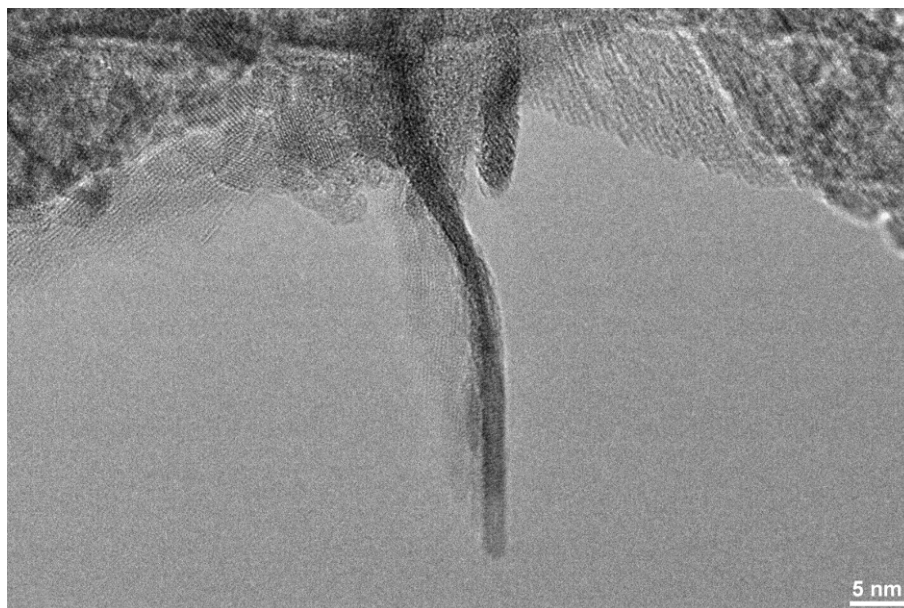
Torej višja, kot je začetna temperatura hidrolize prahu AlN, večji ter daljši delci bemita sestavljajo nanostrukturno prevleko na polirani keramični podlagi. Iz analize TEM slik hidroliziranih prahov pri sobni temperaturi (22 ur), 50 °C (55 minut) in 90 °C (7 minut) sem ocenil debelino lamel bemita, ki za vse tri temperature znaša v povprečju $3,3 \pm 0,5$ nm.

Tabela 8: Temperaturno odvisni geometrijski parametri lamel bemita, ki sestavljajo prevleko na podlagi iz Y-TZP: medploskovna eliptična os $2a$, navpična polos b oziroma višina prevleke, površinska gostota delcev N/S , efektivna višina filma h_{ef} in specifična površina prevleke S . Podane so tudi standardne deviacije za stolpce $2a$, b in N/S .

T [°C]	$2a$ [nm]	b [nm]	N/S [μm^{-2}]	$V/S = h_{ef}$ [nm]	S [m^2/g]
50	135 ± 18	159 ± 34	158 ± 12	18	220
60	159 ± 23	176 ± 19	125 ± 8	18	220
70	188 ± 23	196 ± 24	103 ± 4	20	216
80	223 ± 23	222 ± 16	72 ± 3	18	220
90	259 ± 41	237 ± 16	51 ± 4	16	220

Na Sliki 59 je prikazan karakterističen posnetek TEM vrha lamele v agregirani kroglici bemita. V navedenem primeru hidroliziranega prahu AlN pri 90 °C 7 minut je bilo možno oceniti debelino lamele, ker je ta postavljena vzdolž svoje rasti. Upoštevajoč enotno debelino lamel sem izračunal efektivno debelino odloženega materiala h_{ef} , tj. normaliziran volumen bemita na površinsko enoto (V/S), in specifično površino prevleke. Iz izračunanega parametra h_{ef} je razvidno, da se ne glede na začetno temperaturo hidrolize na podlago naloži podobna množina bemita. h_{ef} znaša med 16 nm in 20 nm. To predstavlja višino nanosa bemita, če bi ta bil v obliki gostega neporoznega filma, ki bi imel enak volumen (množino) materiala kot dejanska nanostrukturna porozna prevleka iz bemita. Rezultat ni nepričakovan, saj so prevleke sintetizirane pri takšnih časih hidrolize prahu AlN različnih temperatur, pri katerih je

razpadla podobna množina prahu AlN (Slika 25). Zato je tudi zrasla podobna množina bemita. Rezultat nakazuje tudi na veliko poroznost in specifično površino prevleke, saj je h_{ef} v primerjavi z višino prevleke približno 10-krat nižji. Nato sem izračunal še specifično površino prevlek, ki je znašala med $216 \text{ m}^2/\text{g}$ in $220 \text{ m}^2/\text{g}$.



Slika 59: Posnetek TEM lamele bemita na površini delca prahu AlN, ki je bil hidroliziran 7 minut pri $90 \text{ }^\circ\text{C}$

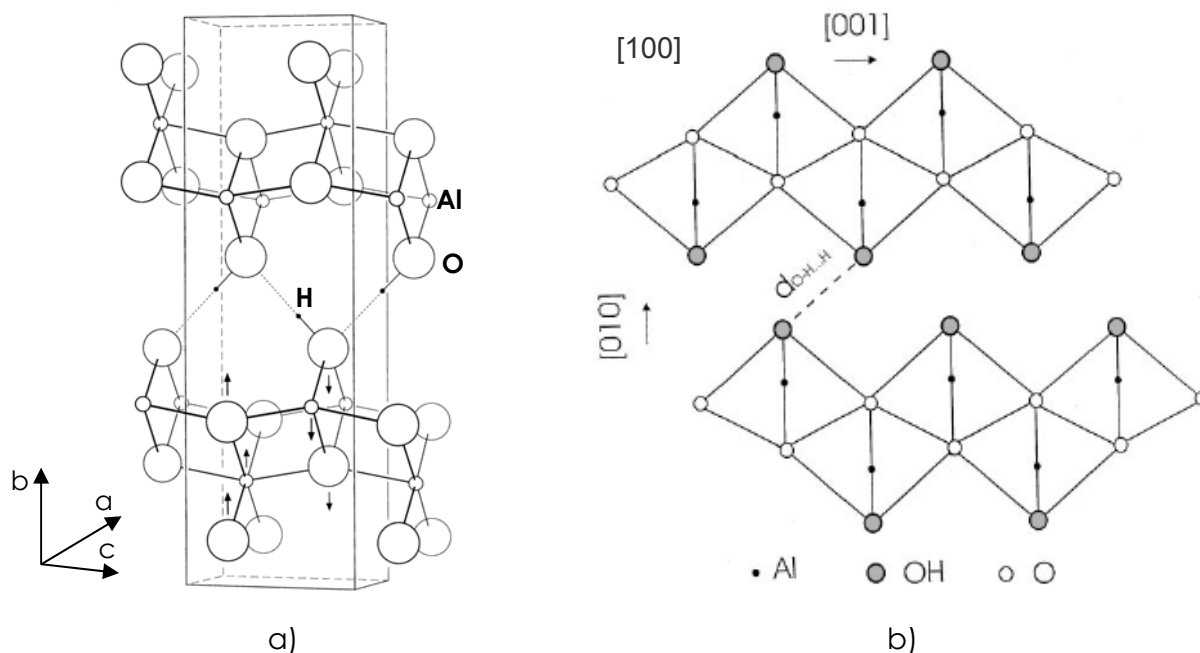
5.2.2 Nukleacija in rast nanostrukturnih bemitnih lamel na podlagi

Lamele bemita, ki sestavljajo prevleko in so pripravljene z izkoriščanjem hidrolize prahu AlN, merijo v dolžino od 135 nm do 259 nm ter v višino od 159 nm do 237 nm v odvisnosti od temperature hidrolize. V eno smer (debelina) merijo le 3,3 nm, ki pa je enaka za vse temperature hidrolize prahu AlN. To pomeni, da rastejo le v dve smeri in jih lahko zato opredelimo kot dvodimenzionalne (2D) strukture. Kot je razvidno iz literature lamele preferenčno rastejo samo v dveh kristalografskih smereh. To je v smeri ravnine [100] in [001].^{57,106,107} Razlog za tako rast je v njihovi strukturi.

Bemit ima ortorombsko ploskovno centrirano osnovno celico s prostorsko skupino $cmcm$ (63). Kristalografska kartica 83-2384 (JCPDS), s katero sem določil uklone bemita rentgenske praškovne analize, vsebuje sledeče celične parametre: $a = 2,87 \text{ \AA}$, $b = 12,21 \text{ \AA}$ ter $c = 3,69 \text{ \AA}$. Na Sliki 60a je prikazana osnovna celica bemita s pripadajočimi stranicami. Osnovno celico sestavljata dve primitivni celici. Vsaka vsebuje po dve molekuli $AlO(OH)$. Pravokotno na smer b se razprostirajo sloji povezanih molekul bemita, ki so med seboj povezani le z vodikovimi vezmi, medtem ko v posameznem sloju prevladujejo ionske in kovalentne vezi.^{106,106} Na Sliki 60b pa je prikazana dvodimenzionalna kristalna struktura karakterističnega dvojnega sloja oktaedrov, povezanih z vodikovimi vezmi,¹⁰⁷ ki je v shematski tridimenzionalni obliki prikazana že na Sliki 56b. Oktaedri, ki tvorijo dvojne sloje bemita, ležijo vzporedno z osmi osnovne celice.

Vzdolž osi c si oktaedri delijo oglišča vrhov in vzdolž osi a si delijo robove vzporedne z osjo b . Tako si vsak kisikov atom, ki ne pripada hidroksilnemu ionu, delijo štiri oktaedri. Med drugim si vsak kisikov atom hidroksilnega iona delita le dva oktaedra. Izkaže se, da so interakcije vzdolž ravnine a - c , $[100]$, ki temeljijo na interakciji med kisikovimi atomi (ki si jih delijo po štiri oktaedri ter aluminijevi atomi), močnejše od interakcij med dvema slojema oktaedrov, povezanih z vodikovimi vezmi. Zaradi tega je favorizirana rast bemita vzdolž ravnin slojev in ne pravokotno na njih.¹⁰⁷ Posledično bemit preferenčno raste v smereh ravnin $[100]$ ter $[001]$ in rezultat take rasti je ploščata oblika (2D) nastalih kristalov.

Dvojni sloji oktaedrov bemita, ki so povezani z vodikovimi vezmi v smeri ravnine $[010]$, so tudi vzrok za presežek vode, ki je sestavni del slabo kristaliničnega bemita. V smeri te ravnine so interakcije med sloji zaradi vodikovih vezi najšibkejše, zato se po tej ploskvi rast kristalita konča (debelina lamlele). Površina kristala s to ravnino je torej zaključena s hidroksilnimi ioni strukture bemita (Slika 60). Atomi kisika v hidroksilnih ionih površine reagirajo z atomi v suspenziji. V bazičnem okolju reagirajo s hidroksilnimi ioni vodnega dela suspenzije, kar privede do popolne pokritosti površine lamel z njimi. To vpliva na večjo vsebnost vode v bemitu. Manjši ko so kristaliti bemita, večje je število vezanih hidroksilnih ionov, ker se poveča površina ravnine $[010]$ glede na celotno površino, in posledica je večja vsebnost vode v bemitu (Tabela 8).^{105,107}



Slika 60: Kristalna struktura bemita: a) simetrična osnovna celica bemita. Celica je postavljena 15° v levo od osi a in od ravnine ac .¹⁰⁶ b) Karakterističen dvojni sloj lističev oktaedrov povezanih z vodikovimi vezmi, ki je prikazan pravokotno na os a .¹⁰⁷

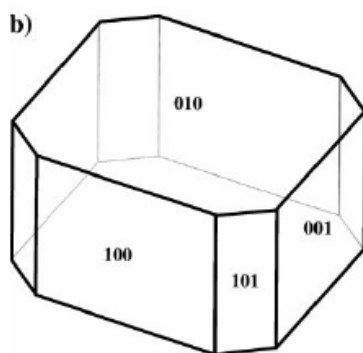
Raybaud in sodelavci¹⁰⁸ so izračunali površinske energije za posamezne kristalografske ravnine kristalita bemita v vodi pri 80°C blizu izoelektrične točke. Rezultati izračunov so prikazani v Tabeli 11. Iz tabele je razvidno, da ima ravnina $[010]$ najmanjšo površinsko energijo

in temu ustrezno najpočasneje raste. Kristalit bemita raste v tiste smeri, katerih ploskve ravnin posedujejo najvišje površinske energije. Zato se z rastjo kristalita površinska energija rastoče ploskve zmanjšuje, ker se tudi njena površina zmanjšuje glede na skupno površino vseh ploskev kristalita. Na Sliki 61 je shematsko prikazan kristalit bemita, ki je bil projiciran na podlagi izračunanih površin kristalografskih ravnin iz Tabele 9.

Tabela 9: Površinske energije različno orientiranih kristalografskih ravnin kristalita bemita (za sistem voda/bemita). Teoretična površina ravnine je izražena v deležih.¹⁰⁸

Ravnina [hkl]	γ_{hkl} [mJ/m ²]	Površina [%]
010	465	44
100	650	22
001	750	20
101	865	14

Rastoč kristalit lahko celotno površinsko energijo minimizira tako, da ravnine z višjo energijo rastejo in se njihova površina v primerjavi s površino ploskve z nižjo energijo zmanjšuje. Minimizacija površinske energije je lahko tudi posledica agregacije kristalitov.



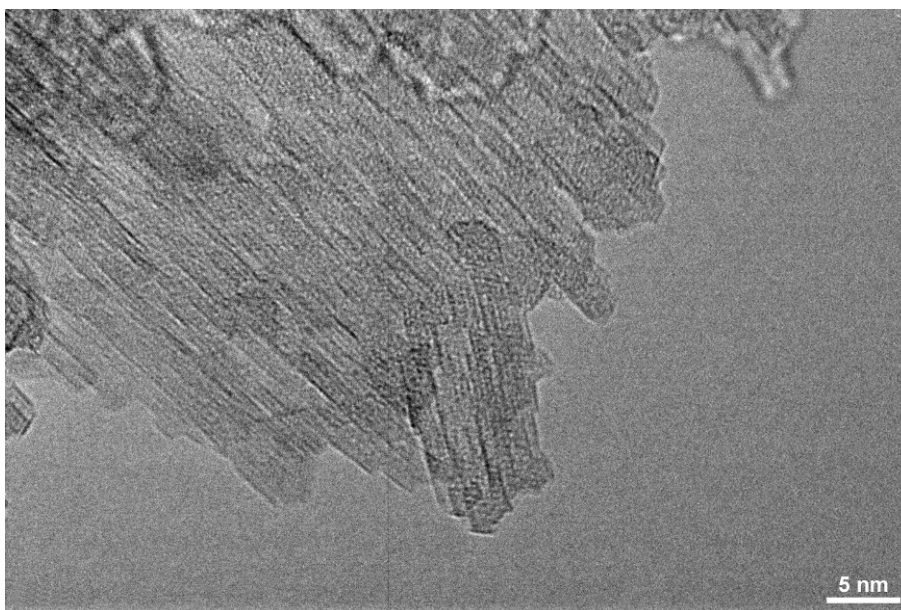
Slika 61: Shematski prikaz morfolologije kristalita bemita projiciranega na podlagi površin kristalografskih ravnin iz Tabele 9¹⁰⁸

Ploskve enakih ravnin se združijo in na tak način se lahko več kristalitov združi v večji polikristal, ki ima največjo površino ploskve [010] z najnižjo površinsko energijo.

Orientacije posamezne lamele in njenih kristalografskih ravnin mi z elektronsko difrakcijo ni uspelo določiti, ker je posamezna lamela pretanka. Sem pa s pomočjo analize TEM lahko opazoval posamezne kristalite bemita, ki sestavljajo lamelo in jih primerjal s tistimi iz literature. Že na posnetku TEM (Slika 36b) aglomeriranih lamel bemita v hidroliziranem prahu AlN pri povišani temperaturi (90 °C, 7 minut) je bilo razvidno, da je lamela polikristalinična. Sestavljajo jo tako imenovane nanopalčke. Za bolj natančno analizo posamezne lamele sem naredil posnetek TEM visoke ločljivosti vrhnjega dela lamele bemita, ki je zrasla med procesom hidrolize prahu AlN (90 °C, 7 minutah) in je prikazana na Sliki 62. Iz slike je razvidno, da je

lamela sestavljena iz kristalitov, ki imajo obliko kvadrov nanodimenzij. Če primerjamo shematski prikaz kristalita (Slika 61), ki je tako kot posamezni kristaliti v lameli bemita podolgovat, lahko predpostavim, da je največja ploskev lamele enaka kristalografski ravnini [010]. Vrh lamele bi lahko ustrezal ravnini [001], zato bi se morali kristaliti v lameli med sabo stikati v ravnini [100].

V okviru eksperimentalnega dela moje doktorske disertacije mi ni uspelo ugotoviti, ali polikristalinična lamela nastane s hitro rastjo, ki privede do napak, meja in por med posameznimi kristaliti oziroma ali je to posledica procesa preferenčnega agregiranja kristalitov bemita, ki so se sprva tvorili v vodnem delu suspenzije s homogeno nukleacijo in rastjo, dokler ni prišlo do njihove agregacije.



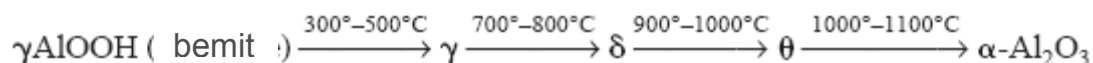
Slika 62: Posnetek TEM vrhnjega dela lamele bemita, ki je bila sintetizirana s 7-minutno hidrolizo prahu AlN pri 90 °C

Nekateri avtorji, ki so študirali rast bemita, so poročali o tako imenovanem »samourejanju«¹⁰⁹ (angleško »self-assembly«) oziroma o izraziti orientirani agregaciji kristalitov bemita.^{57,110} Rezultat so bili polikristali nakopičenih nanopalčk iz bemita. Nastali defekti in nepravilna sklopitev nanopalčk (kristalitov), ki tvorijo lamele iz bemita (Slika 62), bi lahko bili rezultat nepravilno orientirane sklopitve, o čemer sta poročala Penn in Banfield.¹¹¹ Pri nepravilno orientirani sklopitvi nanokristalitov lahko pride do robnih, vijačnih ali mešanih dislokacij v kristalu. Ker so bili izhodni nanokristaliti takoj po nukleaciji brez napak, lahko napake v končnem kristalu pripišemo procesu rasti. Ko se med agregacijo strukturno podobne površine oziroma ravnine približajo druga drugi, gonilna sila po zmanjšanju površinske napetosti privede do tvorbe kemijskih vezi med ploskvama.¹¹¹ Vendar pa ponavadi, gledano z atomskega vidika, površine niso ravne, kar privede do nepravilnega ukrivljenega stika med ploskvama, ki se z rastjo posameznih stikajočih se kristalov le še povečuje. To povzroči številne prej omenjene dislokacije.¹¹⁰

5.2.3 Vpliv termične obdelave na zgradbo in morfologijo prevlek

S spreminjanjem temperature in časa termične obdelave sem zasledoval pretvorbo prevleke iz bemita v prevleko iz Al₂O₃ (reakcija 18), in kako ta prehod vpliva na morfologijo prevlek.

Znano je, da se bemit med segrevanjem postopoma pretvori v α -Al₂O₃, kar povzroči razpad bemitne strukture, vendar pa pred nastankom termodinamsko najstabilnejše ter kinetično favorizirane oblike α -Al₂O₃ bemit tvori prehodne oblike aluminijevih oksidov po shemi, prikazani na Sliki 63.^{23,41,112}



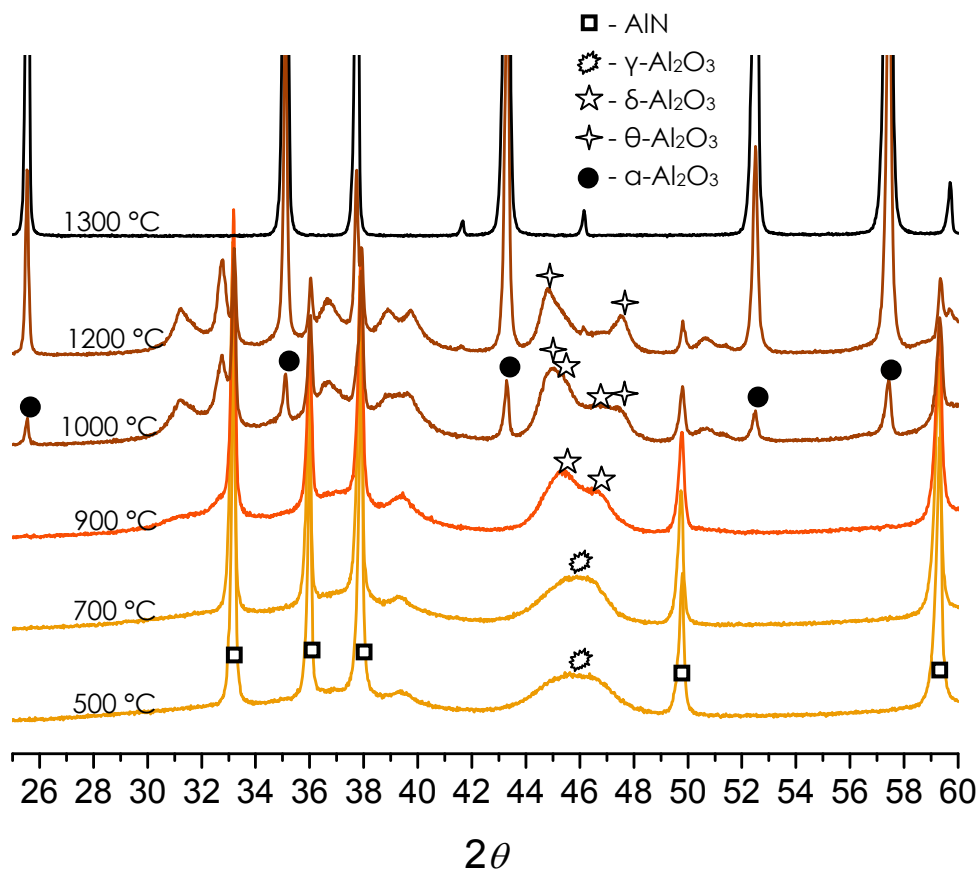
Slika 63: Potek pretvorbe bemita v razne aluminijeve okside v odvisnosti od temperature¹¹²

Prehod bemita v γ -, δ - in verjetno tudi v θ -Al₂O₃ je topotaktične narave. To pomeni, da je končna oblika ter velikost kristalitov prehodne oblike Al₂O₃ odvisna od narave izhodnega bemita.^{57,113} Zato tudi temperatura prehodov faz ene v drugo variira, ker je odvisna od velikosti kristalitov bemita, njegove geometrije, vsebnosti vode, stopnje kristaliničnosti itn. Strukturi bemita in strukturam prehodnih oblik Al₂O₃ je skupna razporeditev kisikovih ionov v osnovni celici, ki jo lahko opišemo s ploskovno centrirano kubično razporeditvijo.

Rezultati termične obdelave prevlek iz bemita so pokazali, da se lamele začno s temperaturo sintrati, saj se pri višji temperaturi zmanjšujejo (Slika 35). Po 1-urni termični obdelavi pri 1200 °C pa je analiza TEM pokazala prisotnost α -Al₂O₃, kar je pomenilo, da je nova faza na polirani podlagi iz Y-TZP (Slika 35d) termodinamsko najstabilnejša oblika aluminijevega oksida ali korunda. Razvoj raznih oblik Al₂O₃, ki nastanejo med segrevanjem bemita, sem spremljal z analizo XRD hidroliziranega prahu AlN, ki sem ga naknadno termično obdelal. Rezultate sem primerjal s podatki iz literature. Na Sliki 64 so prikazani difraktogrami rentgenske analize termično obdelanega prahu AlN po 7-minutni hidrolizi pri začetni temperaturi 90 °C. Hidroliziran prah AlN je bil termično obdelan 1 uro v temperaturnem območju med 500 °C in 1300 °C. Iz difraktograma je razvidno, da se je pri 500 °C ves bemit pretvoril v γ -Al₂O₃, ki ima karakterističen uklon pri 46 ° 2 theta.

Topotaktični prehod bemita v γ -Al₂O₃ lahko vidimo kot dehidracijo bemita. Gre za kombinacijo porušitve strukture bemita in migracije atomov aluminija v strukturi.^{57,113} V grobem lahko to ponazorimo s štirimi koraki. V prvem koraku naj bi v karakterističnem dvojnem sloju oktaedrov bemita, ki je povezan z vodikovimi vezmi (Slika 60), prišlo do migracije vodikovih atomov (protonov). Vodikov atom (proton), pripet na en sloj, naj bi prešel na hidroksilni ion drugega sloja in tako tvoril molekulo vode, ki v drugem koraku zapusti kristalit. V tretjem koraku pride do porušitve karakterističnega dvojnega sloja. Kisikov atom, od katerega se je odcepil vodikov atom, se poveže z aluminijem drugega sloja, od katerega se je v drugem koraku odcepila voda. Zaradi te sklopitve se v strukturi ustvarijo praznine in tako v četrtem koraku atomi aluminija potujejo med temi prazninami in zasedajo oktaedrska ali

tetraedrska mesta.^{57,113}



Slika 64: Analiza XRD 1-urne termične obdelave prahu AlN po 7-minutni hidrolizi pri 90 °C

Četrti korak je prikazan na Sliki 65. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ima strukturo spinela. Polovica aluminijevih ionov se nahaja na oktaedrskih mestih, osmina pa na tetraedrskih mestih. Naključna porazdelitev praznin ohranja stehiometrijo Al_2O_3 . Število praznin naj bi bilo enako številu hidroksilnih ionov v strukturi, ki ostanejo zaradi stabilnosti $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.¹¹⁴ Rezultat topotaktičnega prehoda iz bemita v $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ je sprememba osnovne celice iz ortorombske v rahlo popačeno kubično osnovno celico.¹¹²

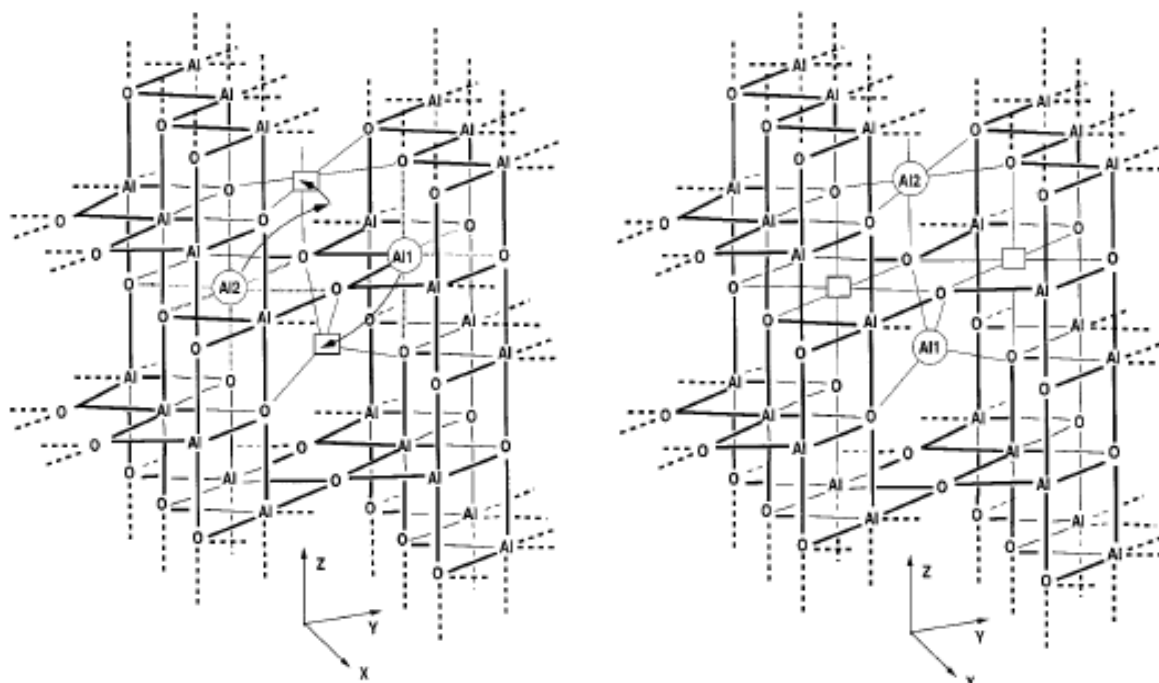
Po termični obdelavi hidroliziranega prahu AlN pri 700 °C analiza XRD pokaže, da je še vedno prisoten $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ukloni AlN se niso bistveno zmanjšali, ker je pri tej temperaturi oksidacija AlN še vedno zelo počasna (Slika 19).

Difraktogram na Sliki 64 nazorno pokaže, da je po 1-urni termični obdelavi bemita pri 900 °C prišlo do prehoda $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ v $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Pri razvoju slednje oblike oksida naj ne bi prišlo do bistvene reorganizacije aluminijevih atomov v kristalu. Tudi osnovna celica ostane ista. Pride do naknadne dehidroksilacije hidroksilnih ionov in posledično do zmanjšanja števila praznin, a le na površini kristala. Pri tej temperaturi ni dovolj energije, da bi potekla difuzija aluminijevega atoma v notranjost kristala.⁵⁷ Rezultat $\gamma \rightarrow \delta$ prehoda je sprememba osnovne celice iz kubične v tetragonalno ali ortorombsko.¹¹² Zmanjša se tudi specifična površina prahu (Tabela 7).

Pri 1000 °C se na difraktogramu XRD pokažejo ukloni $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, ki ima monoklinsko osnovno

celico. Vendar pa je velika verjetnost, da je prisoten tudi $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ukloni AlN so nekoliko manjši, ker oksidacija pri tej temperaturi že poteka z opazno hitrostjo (Slika 19). Do prehoda iz $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ v $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ pride, ko se znatno število aluminijevih ionov preseli iz oktaedrskih mest in zasede tetraedrska mesta. Teoretično bi moral biti delež aluminija na oktaedrskih mestih enak deležu na tetraedrskih. To se dejansko ne zgodi, ker pred tem pride do nukleacije $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ki zavre migracijo aluminijevih ionov.⁵⁷

Nukleacija $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ iz $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ se zgodi med 1000 °C in 1200 °C, kar je razvidno iz analize XRD (Slika 64). Prisotnost $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ že pri 1000 °C je posledica oksidacije AlN . Lamelle $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ so v primerjavi z lamelami $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ še kompaktnije (Slika 37c), specifična površina hidroliziranega in termično obdelanega praha pa se pri 1000 °C močno zmanjša tudi zaradi nastanka kristalitov $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Tabela 7).



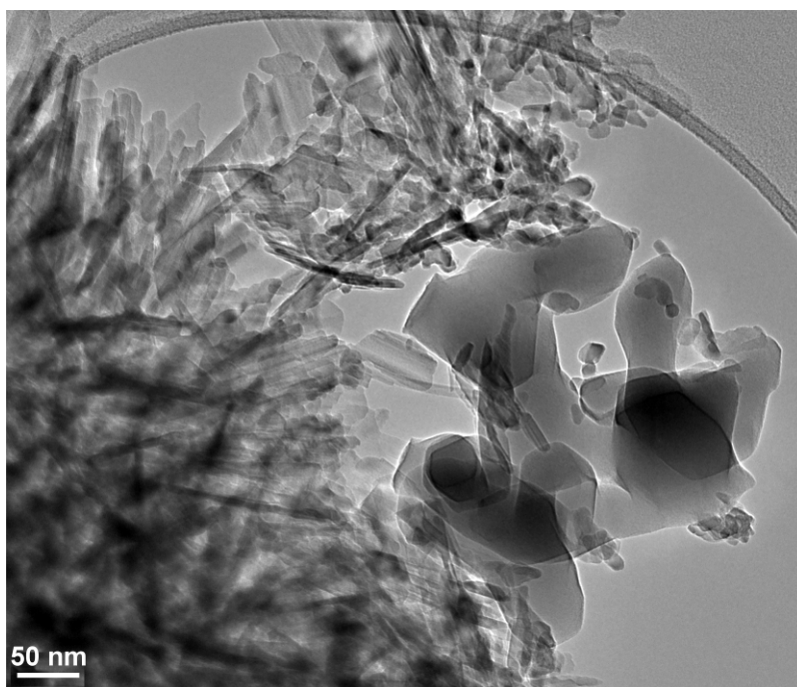
Slika 65: Shematski prikaz strukturne rekonstrukcije pri procesu migracije aluminijevih atomov oziroma praznin. Puščice prikazujejo pot aluminijevih atomov Al1 in Al2 na oktaedrsko ter tetraedrsko mesto. Praznine so označene s kvadratom. Črtkane črte predstavljajo razpadlo vez.¹¹³

Na termično obdelanih nanostrukturnih prevlekeh pri 1200 °C (Slika 35c) je bilo opaziti nastanek nove faze med lamelami iz $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Slika 37c), očitno iz $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Slika 38). Lamelle so se s temperaturo zmanjšale, postale so monokristalinične, delci $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, veliki približno 100 nm, pa so bili okroglih oblik. Fazna sprememba $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ v $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ni več topotaktična, saj poteče z nukleacijo in rastjo v trdnem.¹¹⁵ Ploskovno centrirano kubično razporeditev kisikovih ionov v podmreži zamenja bolj stabilna podmreža kisikovih ionov, imenovana heksagonalni najgostejši sklad. Pri prehodu iz $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ v $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ se kristalit močno zgosti, postane bolj kristaliničen in ima romboedrično simetrijo osnovne celice.⁵⁷ Transformacija oziroma nukleacija, ki je neke vrste zgostitev, poteče ob popolnem izginotju praznin, prisotnih v

strukturi $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$.⁵⁷

Prah $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ navadno sestavljajo kristaliti črvastih oziroma prstom podobnih oblik, ki so veliki nekaj več kot 100 nm. Delec črvaste oblike je sestavljen iz posameznih segmentov, manjših od 100 nm. Prstom podobni podolgovati delci $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ so široki od 60 nm do 100 nm, ob njih pa se nahajajo izolirani delci $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ki so manjši od 100 nm.^{57,116,117} Opisu iz literature podobne strukture sem opazil tudi v hidroliziranem prahu (90 °C, 7 minut), ki je bil termično obdelan pri 1100 °C 1 uro in je prikazan na Sliki 66. Na sliki se vidi agregat $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ki je sestavljen iz vsaj sedmih posameznih prstom podobnih kristalitov, dolgih približno 100 nm ter širokih okoli 50 nm. Agregat se na dveh koncih stika z aglomeratom lamel iz $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Nekaj lamel se nahaja tudi pod agregatom. V stiku z aglomeratom so še posamezni manjši okrogli kristaliti $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ premera od 15 nm do 30 nm.

Mehanizem črvaste rasti $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ naj bi potekal po sledečem postopku. Sprva naj bi iz $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ nastalo nukleacijsko jedro $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ki ima kritično velikost med 17 nm in 20 nm.¹¹⁶ Primarni delci, ki so veliki od 45 nm do 50 nm,¹¹⁶ naj bi nastali po postopku orientiranega sklapljanja ali agregiranja nukleacijskih jeder,^{110,111} podobno kot v raztopini. Tako se tvori večji monokristalit (primarni delec), hkrati pa se zmanjša površinska energija nastajajočih delcev $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Z orientiranim združevanjem primarnih delcev se tvorijo še podolgovati $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ kristaliti, veliki od 70 nm do 100 nm. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ - razvejan monokristal črvaste oblike - nastane z združevanjem podolgovatih kristalitov $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.^{116,117} Omenjeni kristaliti $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ so prikazani na Sliki 66.

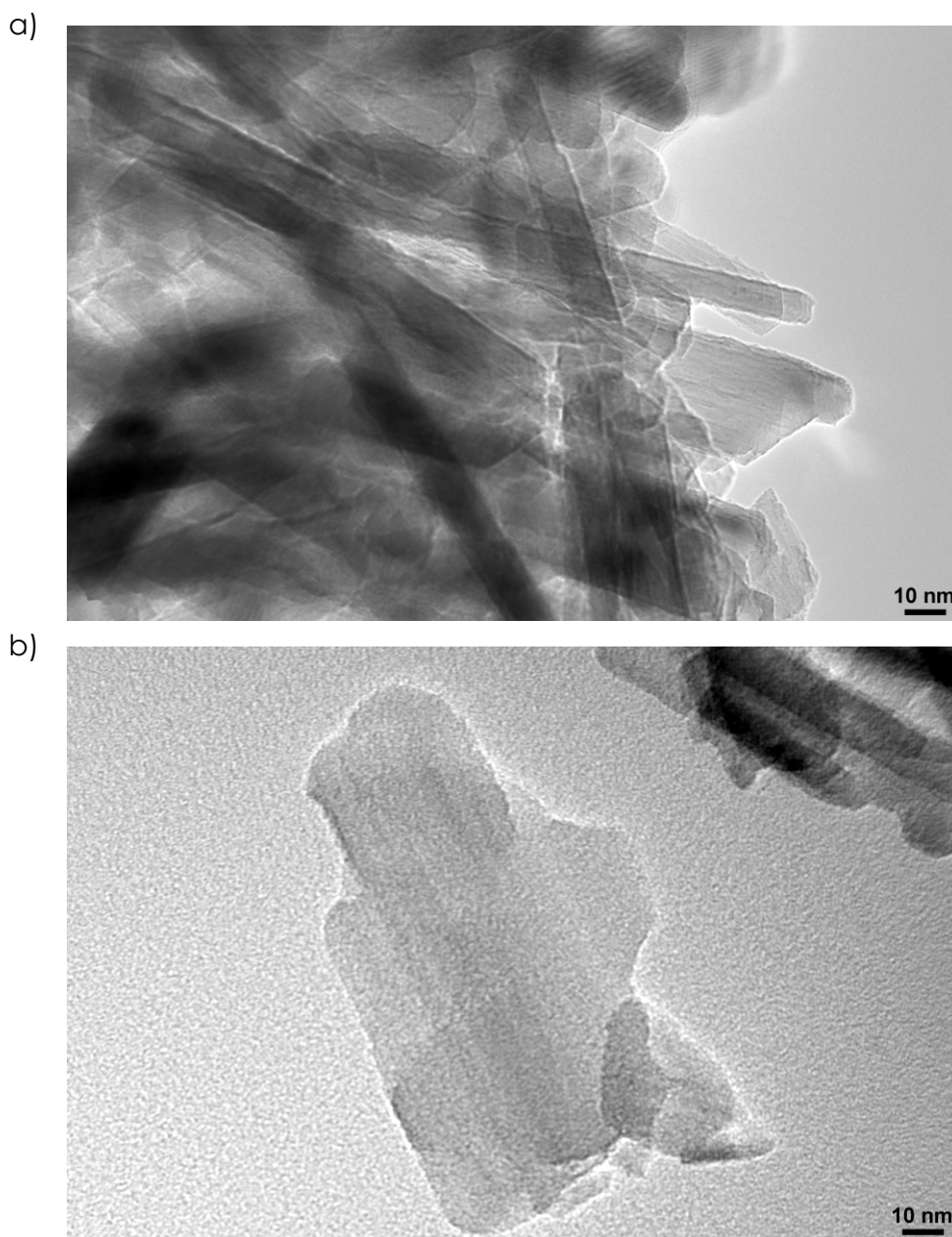


Slika 66: Posnetek TEM hidroliziranega prahu (90 °C, 7 minut) po 1-urni termični obdelavi pri 1100 °C

Prehod $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ v $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ poteka v temperaturnem režimu med 1050 °C in 1200 °C (Slika 63),^{23,41,43} in je odvisen od velikosti delcev $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ se nukleira v delcu $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Zaradi prestrukturiranja (izgon praznin) pride do zgoščevanja. Kritičen premer delca $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ mora znašati vsaj 22 nm.¹¹⁶ Iz tega podatka sem izračunal kritični volumen $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, potreben za

nukleacijo $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ki znaša $44\,580\text{ nm}^3$.

Iz analize XRD termične obdelave hidroliziranih prahov AlN (Slika 64) lahko vidimo, da pri $1000\text{ }^\circ\text{C}$ in 1 uri termične obdelave nukleacija $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ že poteče. To je verjetno zaradi izpolnjenega pogoja kritične velikosti kristalita oziroma lamele $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Na podlagi analize TEM, ki je prikazana na Sliki 67, sem ocenil dimenzije lamel $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Debelina je znašala 8 nm (Slika 67a), velikost najdaljših stranic pa približno $110\text{ nm} \times 60\text{ nm}$ (Slika 67b). Izračunal sem volumen lamele, ki je znašal $52\,800\text{ nm}^3$. Izračunan volumen je v istem velikostnem razredu, kot je navedeno v literaturi,¹¹⁶ kar ustreza pogoju za nukleacijo v nukleacijskem jedru $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

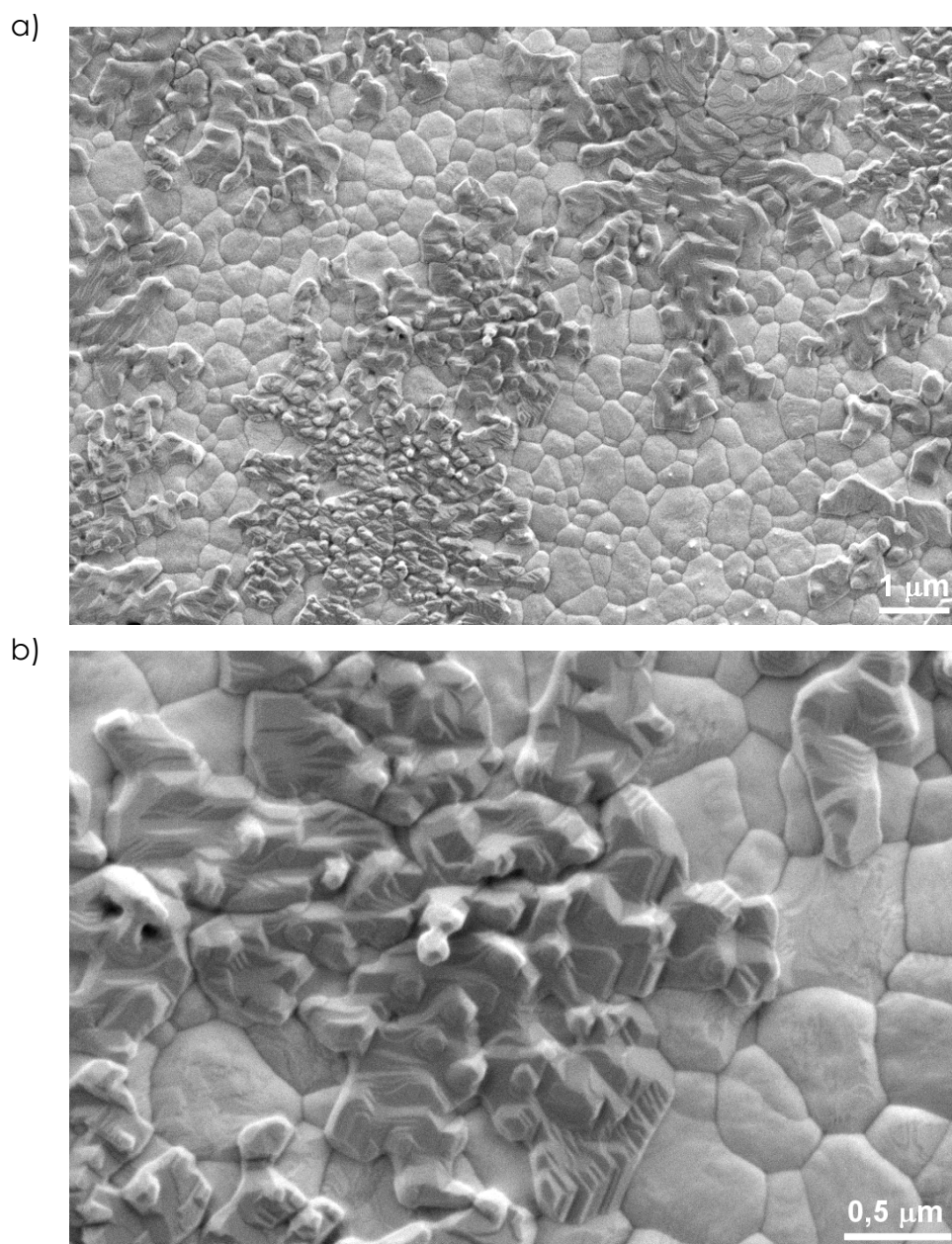


Slika 67: Posnetka TEM hidroliziranega prahu AlN ($90\text{ }^\circ\text{C}$, 7 minut) po naknadni 1-urni termični obdelavi pri a) $1200\text{ }^\circ\text{C}$ in b) posamezna lamela iz $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$

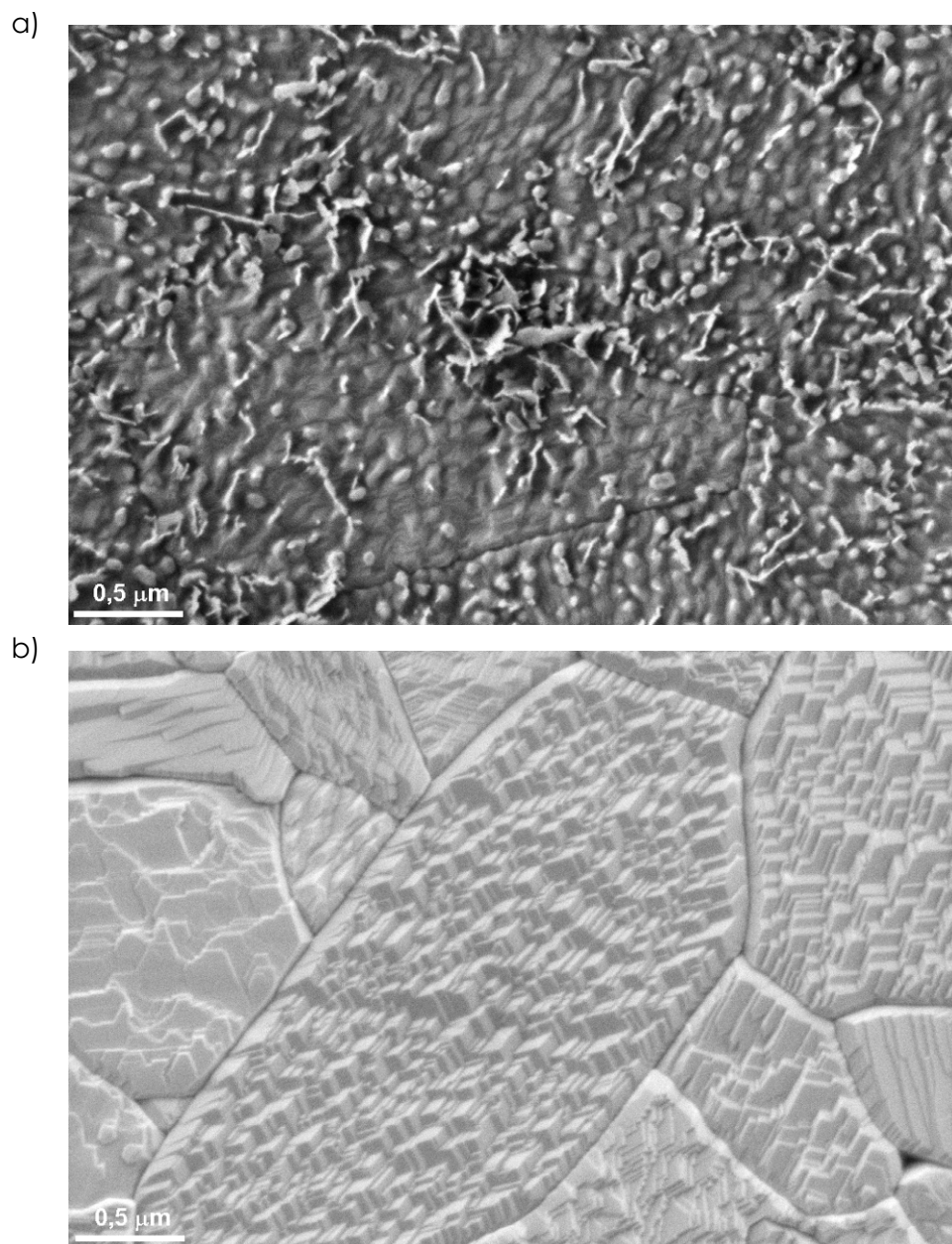
Zaradi izpolnjenega pogoja o velikosti kritičnega kristalita $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ se nukleacija $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ zgodi pri temperaturah, ki so višje od $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Pogoj je izpolnjen takrat, ko se lamele $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ pretvorijo v $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Na Sliki 35d, ki prikazuje prevleko iz bemitu termično obdelano pri $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 1 uro, je bilo opaziti segregacijo $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ faze v primerjavi z manjšimi kristaliti $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ na podlagi iz Y-TZP in preostalimi lamelami $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Posamezni kristaliti $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, veliki nekaj nanometrov, se nahajajo na posameznem zrnju Y-TZP. To je nakazovalo na potek difuzije med segrevanjem pri $1300\text{ }^\circ\text{C}$ na površini podlage Y-TZP med že obstoječim rastočim kristalom $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ in novo nastalimi kristaliti $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ki so morali nastati v bližini lamel. Da bi ugotovil, kakšna je morfologija prevleke v trenutku, ko se še zadnja lamela iz $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ pretvori v $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, sem prevleko iz bemitu termično obdeloval pri $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 2 uri. Posnetka SEM prevleke sta prikazana na Sliki 68. Iz slike je razvidno, da se $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ na podlagi iz Y-TZP združuje v posamezne razčlenjene otoke (Slika 68a). Taka rast na podlagi se imenuje heteroepitaksialna rast in je značilna za tvorbo Volmer-Webberjevih filmov, kjer sta si materiala strukturno podobna in sta omakanje ter način rasti odvisna le od površinske energije obeh materialov.¹¹⁸ Pri večji povečavi opazimo, da je otok $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sestavljen iz več stikajočih se monokristalov $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Na Sliki 68b je opaziti tudi ostanek črveste strukture, ki se med procesom sintranja zlije z večjim delcem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ s procesom difuzije. Med sintranjem prevladuje gonilna sila po zmanjšanju površinske energije, to pa se doseže z zmanjšanjem površine.¹¹⁹

Kaj se zgodi pri segrevanju prevleke iz bemitu, ko poteče transformacija $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ v $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ na podlagi, ki je strukturno identična, je prikazano na Sliki 69a. Slika prikazuje termično obdelano prevleko iz bemitu na polirani podlagi iz gosto sintranega Al_2O_3 . V primerjavi s prevleko iz bemitu na podlagi iz Y-TZP (Slika 35c) poteka nukleacija kristalitov $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ iz lamel $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ bistveno hitreje. Na Sliki 69a, kjer je bila prevleka segreta na $1200\text{ }^\circ\text{C}$ za 10 minut, je prisotnih le nekaj lamel. Opaziti je primarne kristalite (od 45 nm do 50 nm). Tu in tam se dva primarna kristalita povežeta v črvesto podolgovato obliko enega delca. Naknadne orientirane agregacije pa ni opaziti, saj se že pred tem delci sintrajo in izginejo v posameznih zrnih podlage. Pri višji temperaturi in daljšem času termične obdelave (Slika 69b) nastali kristaliti popolnoma izginejo in rezultat so fasetirana zrna podlage. Takšen tip rasti nove plasti materiala na podlagi iz identičnega materiala se imenuje homoepitaksialna rast, kjer zrna α -podlage Al_2O_3 rastejo stopničasto.¹¹⁸



Slika 68: Posnetka SEM a) nanostrukturne prevleke iz bemita na podlagi iz Y-TZP z izkoriščanjem hidrolize prahu AlN ($90\text{ }^\circ\text{C}$, 7minut) po 1-urni termični obdelavi pri $1300\text{ }^\circ\text{C}$ in b) pri večji povečavi



Slika 69: Posneteka SEM nanostrukturne prevleke iz bemitna na podlagi iz Y-TZP z izkoriščanjem hidrolize prahu AlN (90 °C, 7 minut) po a) 10-minutni termični obdelavi pri 1200 °C in b) 2-urni pri 1300 °C

5.3 Uporaba hidrolize prahu AlN in nanostrukturnih nanosov iz Al₂O₃

5.3.1 Vpliv nanostrukturnih prevlek iz Al₂O₃ na oprijem dentalnih cementov s keramiko Y-TZP

Hidrolizo prahu AlN sem izkoristil za nanos nanostrukturnih prevlek na podlago iz Y-TZP, ki se zaradi svojih dobrih lastnosti kot material v zobni protetiki vedno bolj uporablja, v obliki keramičnih dentalnih konstrukcij. Keramika Y-TZP je biokompatibilna, ima naravni izgled ter ugodne mehanske lastnosti.^{120,121,122} Na Sliki 70 je prikazan primer fiksnoprotetične konstrukcije iz Y-TZP, ki se uporablja kot alternativni material kovinskim konstrukcijam. Protetične konstrukcije je potrebno cementirati na nosilne zobe ali implantate. Uporabljajo se različni cementi, kjer oprijem z dentalnim cementom lahko temelji na mehanski in/ali kemični retenciji.

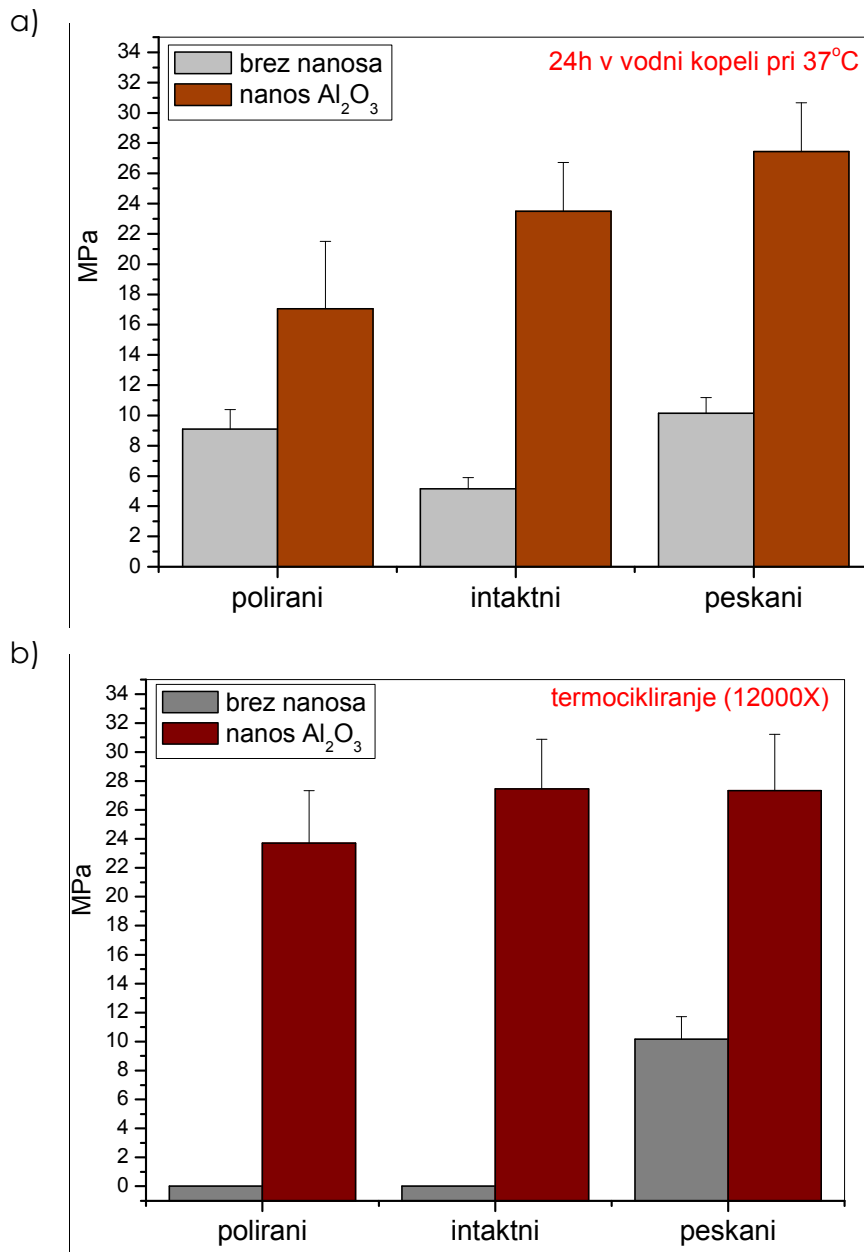


Slika 70: Fiksnoprotetična konstrukcija iz keramike Y-TZP

Ena od pomanjkljivosti keramike Y-TZP je torej slabša adhezija zobnega cementa na njeno površino, ker je kemijsko inertna. Eden od komercialno uporabljenih postopkov za izboljšavo adhezije je peskanje površine z zrnji Al₂O₃.^{123,124} S tem sicer povečamo hrapavost površine, vendar so mnenja v literaturi o utemeljenosti takšne priprave deljena, predvsem zaradi morebitnih mehanskih poškodb. V primerjavi s peskanjem tribokemična priprava in silanizacija površine izboljšata oprijem cementov na keramiko Y-TZP,¹²⁵ vendar je bilo tudi tu ugotovljeno, da je dolgoročna klinična uporabnost le pogojno uspešna. Učinek silanov je omejen le na lokalizirana področja površin.¹²⁶

Jevnikar je v svoji doktorski disertaciji študiral vpliv prevleke iz δ -Al₂O₃, ki sem jih pripravil z izkoriščanjem hidrolize prahu AlN, na oprijem dentalnih cementov s površino Y-TZP s strižnim preizkusom na tako pripravljenih podlagah.⁸¹ Uporabil je tri različne tipe podlag, in sicer intaktno, polirano ter peskano. Rezultati strižnega preizkusa so prikazani na Sliki 71. V skupinah brez nanosa so bile po 24 urah v vodni kopeli (Slika 71a) izmerjene najvišje vrednosti pri

peskani površini. Podobne strižne napetosti so bile izmerjene na polirani, najnižje pa pri intaktni površini.



Slika 71: Diagram strižne trdnosti oprijema kompozitnega cementa RelyX Unicem na polirane, intaktne in peskane površine keramike Y-TZP brez prevleke in s prevleko iz Al_2O_3 a) pred termocikliranjem in b) po termocikliranju

Prevleka $\delta-Al_2O_3$ je po 24 urah v vodni kopeli pri telesni temperaturi statistično občutno povečala oprijem kompozitnega cementa na keramiko Y-TZP pri vseh treh načinih priprave površine. Najvišjo vrednost je izkazala skupina peskane površine s prevleko $\delta-Al_2O_3$.

Vzporedna skupina vzorcev je bila obremenjena s termocikliranjem, s čimer se v laboratorijskih pogojih ponazori temperaturna nihanja v ustni votlini. Izbran je bil temperaturni režim od 5 °C do 55 °C z 12.000 cikli, pri čemer vsak cikel znaša 15 sekund v posamezni ogreti kopeli. Iz diagrama na Sliki 71b je razvidno, da je termocikliranje dramatično vplivalo na polirane in intaktne površine brez prevleke. Vez cement-keramika Y-TZP se je spontano

porušila že med obremenjevanjem s termocikliranjem. Peskana površina pa je v primerjavi s 24-urnim termostatoranjem v kopeli, ogreti na telesno temperaturo, ostala nespremenjena. Nekoliko višje vrednosti adhezijske trdnosti v primerjavi s tistimi brez termocikliranja so bile izmerjene pri vseh treh vrstah prevlečenih podlag s $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Iz rezultatov je razvidno, da prevleka $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ na polirani, intaktni in peskani površini izboljša oprijem za 2 do 4 velikostne razrede. Razlog za tako velik porast v adheziji je v veliki specifični površini nanosa, ki močno poveča stik cementa s površino. Vse vrednosti presegajo mejo 13 MPa, ki naj bi bila kritična vrednost za klinično aplikacijo.¹²⁷

5.3.2 Superhidrofobne nanostrukturne prevleke iz aluminijevega (hidr)oksida

Prevleke, ki sem jih sintetiziral na polirane keramične podlage (Y-TZP in Al_2O_3) z izkoriščanjem hidrolize prahu AlN pri povišanih temperaturah, sem uporabil tudi kot izhodno podlago za pripravo superhidrofobnih površin. Taka površina mora izkazovati visoko specifično površino in hrapavost zato, da jo lahko uspešno hidrofobiziramo z uporabo nizkopovršinskoenergijskih organskih prekurzorjev ali modifikatorjev površine.

Z merjenjem omakalnih kotov na različno pripravljenih podlagah sem študiral vpliv organskih prekurzorjev na hidrofobizacijo podlage. Rezultati meritev so prikazani v Tabeli 10. Omakalni kot vode na polirani površini iz Al_2O_3 , ki je izkazovala hrapavost (RMS) v višini 3 nm (Slika 39), je znašal 67° . Nanos nanostrukturne prevleke iz bemitita s hidrolizo prahu AlN pri povišani temperaturi suspenzije (90°C , 7 minut) poveča hrapavost površine na 37 nm (Slika 39). Povečanje hrapavosti povzroči znižanje omakalnega kota do te mere, da ga nisem uspel izmeriti. Ocenil sem, da je omakalni kot pod 10° . To pomeni, da je površina z nanostrukturnim nanosom iz bemitita močno hidrofilna in da jo voda v primerjavi s polirano površino odlično omaka.

Ta pojav lahko opišemo z Wenzelovo enačbo.¹²⁸ Enačba opisuje Wenzelovo stanje, kjer je θ' omakalni kot vode, ki omaka celotno področje hrapave površine. Enačbo zapišemo:

$$\cos\theta' = r\cos\theta \quad [38]$$

r je faktor hrapavosti, definiran kot razmerje med ploščino hrapave površine in njeno projekcijo (ravna površina). θ je omakalni kot ravne površine. Po enačbi hrapavost poveča stopnjo hidrofilnosti hidrofilne površine ($\theta < 90^\circ$) in stopnjo hidrofobnosti hidrofobne površine ($\theta > 90^\circ$).

Z uporabo nizkopovršinskoenergijskih kemikalij, kot so dekanojska kislina (K10), arašidna kislina (K20) ter (heptadekafluoro 1, 1, 2, 2 - tetrahydrodecil) trimetoksisilan (FAS), sem polirani površini iz Al_2O_3 znižal površinsko energijo. Posledično se je omakalni kot vode dvignil z 67° na 92° (K10), 98° (K20) in 103° (FAS) (Tabela 10). To je pomenilo, da so vse tri površine rahlo

hidrofobne.

Nanos nanostrukturne prevleke iz bemita in naknadna modifikacija še poveča omakalne kote na 105 ° (K10-B), 135 ° (K20-B) in 155 ° (FAS-B) (Tabela 10). Površina vzorca B-K20 je bolj hidrofobna kot B-K10 zato, ker se hidrofobnost karboksilne kisline poveča z dolžino njene verige.¹⁴

Tabela 10: Izmerjeni omakalni koti vodne kapljice na polirani podlagi Al₂O₃, na nanostrukturni prevleki iz bemita, γ - ali δ -Al₂O₃, ki so bile naknadno modificirane s kemikalijami, ki znižajo površinsko energijo

	Poliran Al ₂ O ₃	B	A- γ	A- δ
K10	92 °	105 °	126 °	121 °
K20	98 °	135 °	134 °	130 °
FAS	103 °	155 °	155 °	142 °

*K10 – dekanajska kislina, K20 – arašidna kislina, FAS – (heptadekafluoro 1, 1, 2, 2 - tetrahidrodecil) trimetoksisilan

**B – bemit, A- γ – γ -Al₂O₃, A- δ – δ - Al₂O₃

Kapljica na vzorcu K10-B naj bi bila v Wenzelovem stanju, v katerem voda omaka površino lamel. Kapljica pri omakalnem kontaktu ne more zdrseti s površine.¹²⁹ Zaradi vpliva hrapavosti se omakalni kot poveča (enačba 38).

Poznano je še Cassiejevo stanje¹³⁰ kapljice na površini, ki opiše porozno strukturirano površino, ko je v prevleki površine med porami ujeta velika količina zraka. To opišemo z enačbo:

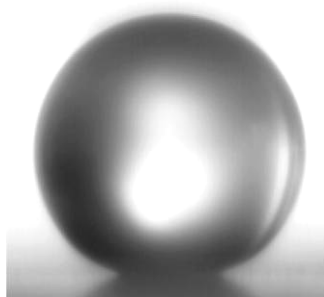
$$\cos\theta' = f_1 \cos\theta - f_2 \quad [39]$$

kjer je f_1 razmerje površine podlage v stiku z vodo kapljice, θ je omakalni kot površine iz katere je material podlage, in f_2 je razmerje zraka v podlagi z vodo kapljice. Ko je površina ali prevleka hrapava, a neporozna, je f_2 nič in enačba postane enaka enačbi 39 in f_1 postane r .

Omakalni kot kapljice na vzorcu K20-B pove, da je ta v prehodnem stanju med Wenzelovim in Cassiejevim. V tem primeru je pod kapljico v porah nanostrukturne prevleke dovolj zraka, da kapljica lahko zdrsne s površine pod določenim kotom. Po drugi strani je omakalni kot kapljice na vzorcu FAS-B višji od 150 °, kar pomeni, da je taka površina superhidrofobna in je kapljica na njej popolnoma v Cassiejevem stanju. Pod kapljico je v prevleki ujeto veliko zraka in zatorej kapljica zavzame stanje neomakalnega kontakta. To pomeni, da zdrsi s površine zaradi nizkih adhezivskih sil s površino.¹²⁹ Tako površino imenujemo superhidrofobna in samočistilna. Kapljica na vzorcu FAS-B je prikazana na Sliki 72.

Po naknadni termični obdelavi (500 °C, 1 uro) se je prevleka z nanostrukturnimi nanosi iz bemita pretvorila v γ -Al₂O₃. Omakalni koti kapljic so ostali podobni razen na vzorcu K10-A- γ . Ker vsebuje bemit veliko vode v svoji strukturi,^{23,98,101} je pri vzorcu K10-B verjetno prišlo do

interakcije med vodo kapljice z vodo v bemitu.¹³¹ Pri termični obdelavi je prišlo do transformacije bemita v γ - Al_2O_3 in potekla je tudi delna dehidracija. Omakalni kot se je povečal na 126° , a je bil še vedno manjši v primerjavi z vzorcem K20-A- γ (Tabela 10) zaradi krajše dolžine verige karboksilne kisline.



Slika 72: 2-mikrolitrska kapljica deionizirane vode na površini vzorca FAS-B. Kot omakanja je 155°

1-urna termična obdelava nanostrukturnih prevlek iz bemita pri 900°C je povzročila transformacijo prevleke bemita v δ - Al_2O_3 . Omakalni koti kapljice na vseh treh površinah modificiranih z različnimi nizkopovršinskoenergijskimi kemikalijami so se nekoliko zmanjšali. Vzorec FAS- δ -A v primerjavi z vzorcema FAS- δ -A in FAS-B ni bil več superhidrofoben. Razlog za zmanjšanje je prehod prevleke v δ - Al_2O_3 . Lamelle so postale pretežno monokristalinične in so izgubile nano/mikro detajle,⁷⁷ kot so poroznost, meje med zrnji, defekti itn. Zaradi tega se je lahko zmanjšala količina zraka, ki je ujeta v strukturi prevleke in lahko se je tudi zmanjšalo število adsorpcijskih mest za nizkopovršinskoenergijske molekule.

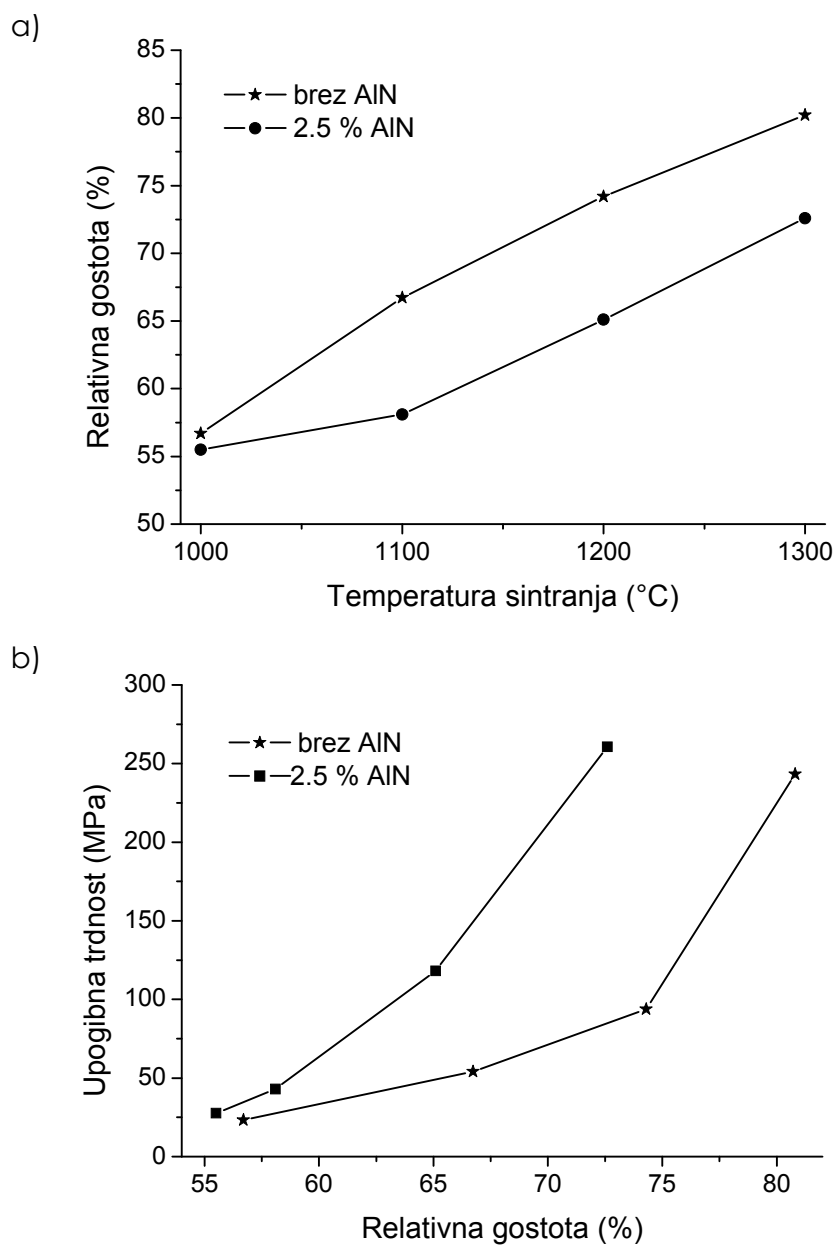
5.3.3 Uporaba hidrolize prahu AlN pri pripravi porozne keramike iz Al_2O_3 na osnovi postopka HAS

V uvodu je opisan postopek HAS, ki izkorišča hidrolizo AlN prahu za strjevanje oblikovancev.³⁸ Do nedavnega se je postopek HAS uporabljal predvsem za pripravo gosto sintrane keramike.^{132,12,133} HAS je ena od metod za pripravo oblikovancev, saj med strjevanjem ne prihaja do krčenja, nastajajoči aluminijevi hidroksidi (predvsem lamelarni bemit) pa povežejo delce v trden skelet, kar daje oblikovancem izredno visoko trdnost, zato so manj občutljivi na pokanje pri sušenju. Ob poznavanju zakonitosti hidrolize, njene kinetike, nastanka reakcijskih produktov in naravo transformacije bemita v aluminijeve hidrokside je možno postopek HAS uporabiti tudi kot postopek za pripravo porozne keramike. Danes se v znanosti posveča veliko truda pripravi porozne keramike zaradi njenih zanimivih lastnosti, kot je nizka teža, večja prepustnost, večja specifična površina in kemijska stabilnost.¹³⁴ Njeno področje uporabe je zelo podobno področju uporabe nanostrukturnih prevlek. Uporabna je za filtre, nosilce katalizatorjev, senzorje, toplotne izolatorje, medicinske implantate itn. Da bi še izboljšali učinek in zanesljivost porozne keramike, je potrebno boljše kontrolirati tvorbo vratov med zrnji¹³⁵ ter geometrijo nastajajočih por v keramiki in izboljšati mehanske lastnosti teh

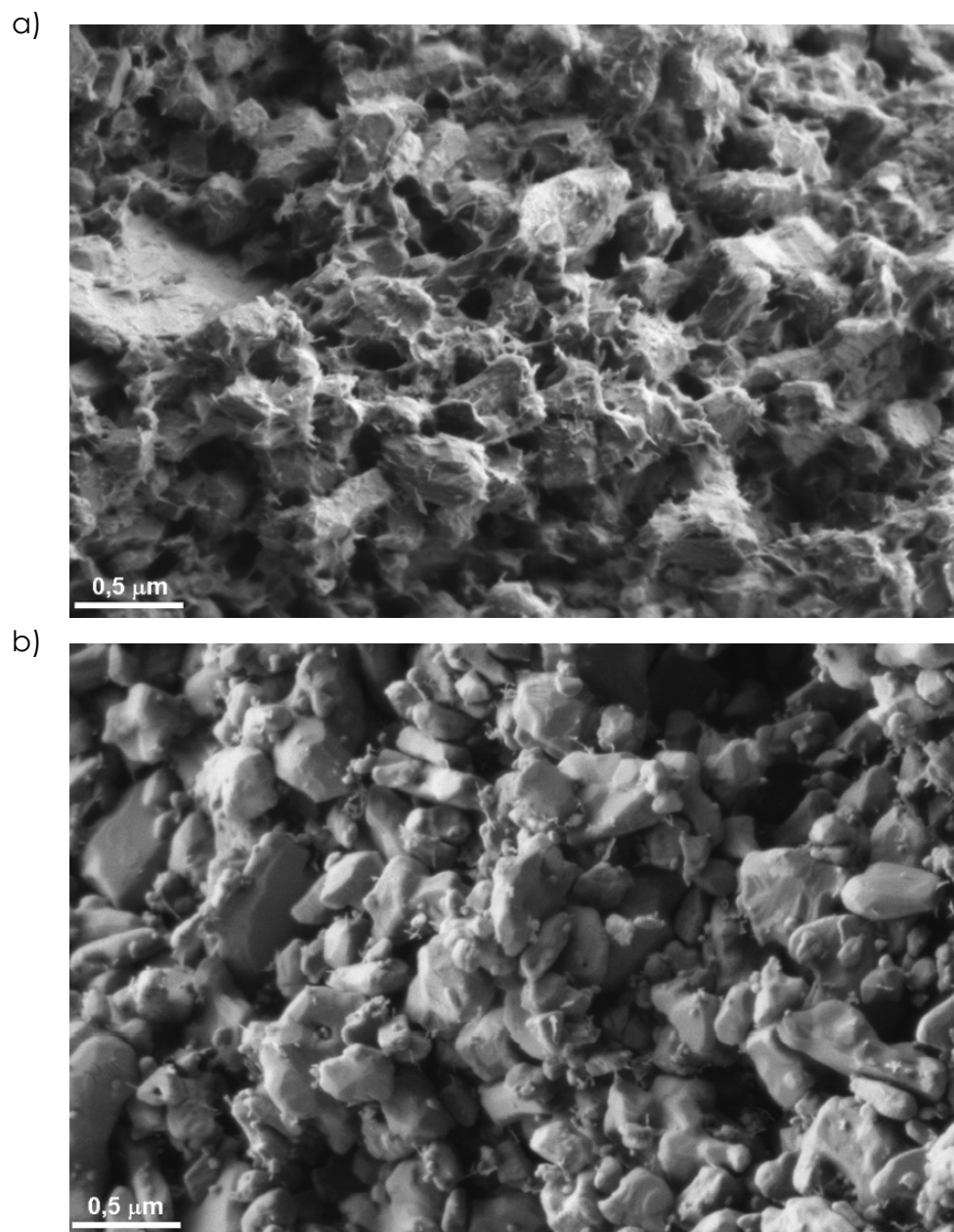
materialov.^{136, 137, 138, 139, 140}

Proces HAS sem uporabil za pripravo oblikovancev iz Al_2O_3 , ki sem jih sintral v temperaturnem območju do $1300\text{ }^\circ\text{C}$. Za primerjavo sem pripravil tudi vzorce z nalivanjem suspenzije Al_2O_3 v porozen model. Odvisnost relativne gostote keramike Al_2O_3 od temperature sintranja je prikazana na Sliki 73a. Pri obeh vzorcih relativna gostota narašča s temperaturo sintranja, relativna gostota vzorca, pripravljenega s postopkom HAS, pa je za 10 % nižja. Meritve upogibne trdnosti vzorcev, pripravljenih po postopku HAS, so pokazale, da dosežemo podobno trdnost pri 10 % nižji relativni gostoti v primerjavi z vzorci, ki so bili naliti v porozen model (Slika 73b). Izmerjene upogibne trdnosti pripravljenih vzorcev po HAS-u in sintranih pri $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (55 % relativne gostote) ter $1100\text{ }^\circ\text{C}$ (57 % relativne gostote) so bile primerljive trdnostim porozne keramike, objavljene v literaturi. Upogibne trdnosti vzorcev, sintranih pri $1200\text{ }^\circ\text{C}$ (64 % relativne gostote) in $1300\text{ }^\circ\text{C}$ (70 % relativne gostote), so bile višje od tistih, pripravljenih po konvencionalno uporabljeni tehniki priprave porozne keramike.¹⁴¹ Razlog za izboljšane trdnosti pri nižjih sintranih gostotah keramike Al_2O_3 pripravljene po postopku HAS, je zaradi lamel bemita, ki med postopkom strjevanja (HAS) zrastejo na površini delcev matične suspenzije Al_2O_3 . Prelom surovega oblikovanca pripravljenega po postopku HAS, je prikazan na Sliki 74a. Morfologija lamel se med segrevanjem do $1100\text{ }^\circ\text{C}$ iz makroskopskega vidika bistveno ne spremeni (Slika 37). To pa zavre zgoščevanje vzorcev, pripravljenih po postopku HAS med sintranjem vse do temperature $1100\text{ }^\circ\text{C}$. To je lepo razvidno iz diagrama odvisnosti relativne gostote od temperature sintranja za vzorce brez in z dodatkom AlN (HAS), ki je prikazan na Sliki 73a. Ko so bili vzorci segreti nad temperaturo $1100\text{ }^\circ\text{C}$, so se lamele iz $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ v vzorcu transformirale v majhne nanometrijske kristalite iz $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, (Slika 66). Iz Slike 74b je razvidno, kako so nanometrijski kristaliti posejani po velikih zrnih $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Pred transformacijo lamel v kristalite iz $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ je bilo zgoščevanje materiala zmanjšano zaradi strukturnih prepek (lamele) v sintranem vzorcu.

Nastali nanokristaliti $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ tudi izrazito povečajo površino vratov, ki se med procesom sintranja ustvarijo med grobimi delci Al_2O_3 v vzorcu. To je povzročilo, da so pripravljene vzorci iz keramike Al_2O_3 po postopku HAS imeli zelo dobre upogibne trdnosti pri relativni sintrani gostoti do 70 %.



Slika 73: Odvisnost a) relativne gostote od temperature sintranja in b) upogibne trdnosti od relativne gostote keramike Al₂O₃ pripravljene z nalivanjem v porozen model ali s procesom HAS

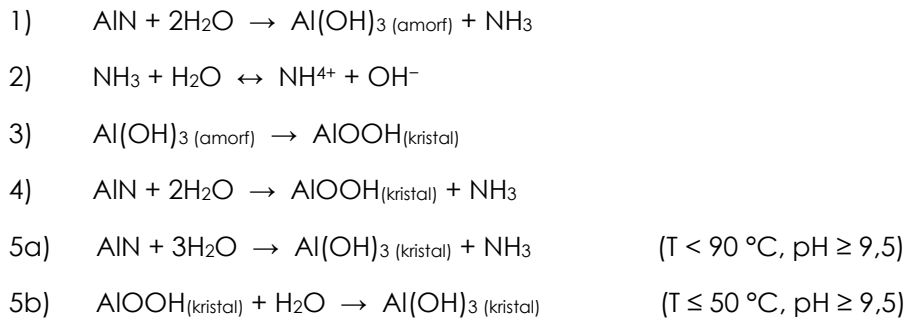


Slika 74: Mikrostruktura preloma oblikovanca Al_2O_3 pripravljenega po postopku HAS: a) surovec in b) 4 ure sintran pri 1200 °C

6 Zaključki

1. V stiku z vodo prah AlN začne takoj reagirati. Pri reakciji prahu AlN z vodo nastaja amoniak, ki dviguje vrednost pH suspenzije med potekom reakcije. Reakcija je eksotermna, kar povzroči dvig temperature suspenzije, dokler AlN popolnoma ne razpade. Proces hidrolize prahu AlN lahko razdelimo na tri glavne faze. Prva faza je indukcijski čas hidrolize, ko prah AlN v vodi razpada zelo počasi. Na površini delcev AlN se tvori tanek gost sloj amornega aluminijevega hidroksida. Sloj na meji s površino delca AlN raste, zunanji del sloja v stiku z vodnim delom suspenzije pa se raztaplja oziroma poteka prestrukturiranje. Druga faza hidrolize, ki je bistveno hitrejša od prve, predstavlja nukleacijo in rast slabo kristaliničnega aluminijevega oksihidroksida (bemita) na površini delcev AlN. V tej fazi hidrolize razpade najmanj 45 % prahu AlN v suspenziji. V tretji fazi hidrolize se tvori aluminijev trihidroksid (bajerit) dokler prah AlN v suspenziji popolnoma ne razpade.
2. Začetni pH suspenzije prahu AlN v območju med 5,5 in 10 ne vpliva na hitrost reakcije prahu AlN z vodo v drugi in tretji fazi hidrolize, vpliva pa na dolžino indukcijskega časa hidrolize, saj pri pH 10 indukcijskega časa praktično ni več, ker pri teh pogojih tvorba amornega aluminijevega hidroksida ni favorizirana.
3. Zaradi eksoternosti procesa hidrolize je vpliv začetne temperature na hitrost reakcije zelo velik. Z modelom nezreagirane jedra sem popisal kinetiko hidrolize prahu AlN v temperaturnem območju od 22 °C in 90 °C. V temperaturnem območju med 22 °C do 70 °C drugo fazo hidrolize kontrolira kemijska reakcija na površini delca AlN. Pri 90 °C proces difuzije reaktantov (OH⁻ ioni) skozi porozni sloj produktov (bemita) kontrolira hitrost reakcije. Pri tej temperaturi kemijska reakcija na površini delca AlN postane hitrejša od difuzije reaktantov (OH⁻ ioni) k površini delca AlN. Na podlagi konstant reakcijskih hitrosti (*k*) za reakcijo prahu AlN z vodo v temperaturnem območju od 22 °C do 70 °C sem narisal Arrheniusov diagram in dobil linearno odvisnost logaritma konstante reakcijske hitrosti od inverzne vrednosti temperature. Aktivacijska energija za hidrolizo prahu AlN v tem temperaturnem območju znaša 101 kJ/mol.
4. Hitrost reakcije prahu AlN z vodo, ki je ohlajena na 5 °C, se zelo upočasni in s časoma ustavi. V petih dneh hidrolize se na površini delcev AlN ustvari 3 nm tanek gost sloj iz amornega hidroksida, podoben tistemu, ki se tvori v indukcijskem času. Zaradi ustavitve reakcije prahu AlN z vodo pri 5 °C je to lahko eden od načinov, s katerim bi bilo mogoče vodno procesiranje nezaščitenega prahu AlN. Tako procesiranje bi ukinilo potrebo po uporabi zaščitenega prahu in s tem uporabo surfaktantov in protipenilnih sredstev.
5. Na podlagi rezultatov hidrolize prahu AlN v razredčenih suspenzijah (masni delež je 3 %), v temperaturnem območju med 22 °C in 90 °C sem lahko postavil revidiran

mehanistični model razpada prahu AlN v vodi:



Ko prah AlN pride v stik z vodo, se na površini delcev naredi gost 3 nm tanek sloj iz amorfnega aluminijevega hidroksida (reakcija 1). Voda oziroma OH⁻ ioni prispejo k površini delca AlN z difuzijo skozi amorfni sloj. Amoniak se v vodnem delu suspenzije raztaplja ter disociira (reakcija 2). Zaradi ustvarjanja hidroksilnih ionov se pH suspenzije s časom dviguje, dokler amoniak ne doseže temperaturno odvisne ravnotežne topnosti v vodi. Z dvigom pH in temperature suspenzije se površina amorfnega sloja iz aluminijevega hidroksida prične raztapljati, hkrati poteče nukleacija in prične rasti slabokristaliničen bemit (reakcija 3). Reakcija 3 lahko zajema tudi proces dehidracije/prestrukturiranje amorfnega aluminijevega hidroksida v bemit. Po raztopitvi oziroma prestrukturiranju amorfnega sloja imajo molekule vode prosto pot do površine delca AlN (reakcija 4). Od takrat naprej slabo kristaliničen bemit raste predvsem na račun reakcije 4. Dvig vrednosti pH je pogojen s topnostjo amoniaka in ko pH suspenzije doseže vrednost blizu 10, potečeta nukleacija in rast bajerita. Bajerit se tvori po dveh vzporednih reakcijah. Dokler je v suspenziji prisoten prah AlN, poteka reakcija njegovega razpada in tvorba bajerita (reakcija 5a), hkrati se pri visokih vrednostih pH ter nižjih temperaturah prične proces raztapljanja in rekristalizacije slabokristaliničnega bemita (reakcija 5b).

6. Hidrolizo prahu AlN pri povišanih temperaturah je mogoče izkoriščati za sintezo nanostrukturnih prevlek iz bemita, saj med hidrolizo nastane ustrezna koncentracija aluminijevega mononuklearnega anionskega kompleksa [Al(OH)₄]⁻, ki povzroči prenasičenje nevtralnega nabitega prekursorja [Al(OH)₃(OH₂)]⁰ in sproži heterogeno nukleacijo lamel bemita na površini prahu AlN. Prevleko sestavljajo lamele iz bemita, ki pretežno rastejo pravokotno na podlago v dveh kristalografskih smereh ([100] in [001]). Debelina lamele znaša 3,3 nm ne glede na temperaturo hidrolize. Njena dolžina je od 135 nm do 259 nm ter višina od 159 nm do 237 nm (hkrati tudi višina prevleke). Obe sta odvisni od temperature hidrolize. Ne glede na temperaturo hidrolize prahu AlN se na keramični podlagi izloči/obori enaka množina bemita v obliki lamel. Na podlagi stereometrične analize sem izračunal specifično površino nanostrukturnih prevlek, sintetiziranih v temperaturnem območju med 50 °C in 90 °C. Ta znaša med 216 m²/g in 220 m²/g.
7. Termična obdelava nanostrukturnih prevlek povzroči topotaktično transformacijo

- bemita v eno izmed prehodnih oblik Al_2O_3 (γ ali δ ali θ – odvisno od temperature) brez večje spremembe morfologije prevleke do 900 °C. S termično obdelavo se poveča adhezija prevleke s keramično podlago, ki sem jo ocenil s preprostim poskusom z lepilnim trakom. Pri temperaturah termične obdelave, višjih nad 1000 °C, se $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ pretvori po postopku nukleacije in rasti v termodinamsko najstabilnejšo obliko $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Pri tem se lamelarna oblika prevleke izgubi, nastali $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ pa ima višjo stopnjo kristaliničnosti in višjo gostoto.
8. Sinteza nanostrukturnih prevlek iz Al_2O_3 na podlago iz Y-TZP, z izkoriščanjem hidrolize prahu AlN in naknadno termično obdelavo, je učinkovit pripravljalni postopek pred cementiranjem dentalnih konstrukcij iz Y-TZP. Prevleka ustvari dovolj veliko specifično površino, ki omogoča dober oprijem dentalnih cementov brez predhodne mehansko-kemične priprave površine. Nanostrukturna prevleka iz Al_2O_3 zelo izboljša adhezijski spoj med površino keramike Y-TZP in cementom.
 9. Sintetizirane nanostrukturne prevleke iz bemita in Al_2O_3 imajo takšno strukturo in dovolj veliko specifično površino, da jih lahko uporabimo kot izhodno podlago za pripravo superhidrofobnih površin. K temu pripomore tudi nanoporoznost posameznih lamel. Prevleke moramo naknadno modificirati z nizkoenergijskopovršinskimi kemikalijami in tako lahko pripravimo superhidrofobno ter samočistilno površino, ki je voda ne omaka.
 10. Hidrolizo prahu AlN oziroma postopek HAS je mogoče izkoristiti za pripravo porozne keramike iz Al_2O_3 , ki izkazuje višje upogibne trdnosti kot porozna keramika, pripravljena po konvencionalnih metodah. Lamelle bemita med procesom HAS zrastejo na delcih oblikovanca. Lamelle se med segrevanjem pretvorijo v lamelle prehodnih oblik Al_2O_3 brez večje spremembe morfologije in zavirajo zgoščevanje oblikovanca vse do 1100 °C. Nanodelci $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ki s procesom nukleacije in rasti vzklijo iz lamel $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ med zgoščevanjem, zelo povečajo površino nastalih vratov med matičnimi delci oblikovanca, zaradi česar lahko dosežemo zelo dobre upogibne trdnosti sintranih oblikovancev pri relativni gostoti do 70 %.

7 Zahvale

Iskreno se zahvaljujem mentorju prof. dr. Tomažu Kosmaču in somentorju dr. Kristofferju Krnelu, ker sta kritično usmerjala moje delo skozi celotno obdobje podiplomskega študija in mi bila v veliko strokovno pomoč.

Posebej bi se zahvalil dr. Alešu Dakskoblerju za dragocene diskusije v sklepnem obdobju podiplomskega študija, ki so dodatno oplemenitile mojo disertacijo. Zahvaljujem se tudi dr. Milanu Ambrožiču za pomoč pri stereometrični analizi in razvoju kinetičnega modela razpada prahu AlN v vodi.

Zahvalil bi se še Darku Eteroviču za pomoč pri eksperimentalnem delu, dr. Manci Logar za analize TG/DTG in TEM, dr. Ireni Pribošič za analize TEM ter vsem ostalim sodelavcem, ki so kakor koli pomagali pri nastanku doktorske disertacije.

Sodelavcema in prijateljema iz »otroške sobe« Sebastijanu Perku in Aljoši Maglici, dr. Petru Jevnikarju, očetu Darku in družini ter zaročenki Karolini Ivičak se zahvaljujem za moralno podporo, vzpodbudo in pomoč v obdobju podiplomskega študija.

8 Literatura in viri

- 1 Long, G.; Foster, L. M. Aluminum Nitride, a Refractory for Aluminum to 2000°C. *Journal of the American Ceramic Society* **42** 53 (1959).
- 2 Slack, G. A.; McNelly, T. F. J. Growth of high purity AlN crystals. *Crystal Growth* **34** 263 (1976).
- 3 Shepard, L. M. Aluminium nitride: a versatile but challenging material. *Ceramic Bulletin* **69** 1801 (1990).
- 4 Heslop, R. B.; Jones K. *Inorganic chemistry*. (Eslevier)
- 5 Wiberg, E. *Anorganska kemija* (Zagreb, 1976)
- 6 Smil, V. Detonator of the population explosion. *Nature* **29** 415 (1999).
- 7 Riley, F. L. Silicon nitride and related materials. *Journal of the American Ceramic Society* **83** 245 (2000).
- 8 Kim, Y. W.; Mitomo, M.; Nishimura, M. Heat-resistant silicon carbide with aluminum nitride and erbium oxide. *Journal of the American Ceramic Society* **84** 2060 (2001).
- 9 Virkar, A. V.; Jackson, T. B.; Cutler, R. A. 'Thermodynamic and Kinetic Effects of Oxygen Removal on the Thermal Conductivity of Aluminum Nitride. *Journal of the American Ceramic Society* **72** 2031 (1989).
- 10 Groat, E. A.; Mroz, J. Jr. Aqueous processing of AlN powders. *Ceramic Industry* March 34 (1990).
- 11 Requena, J.; Moreno, R.; Moya, J. S. Alumina and Alumina/Zirconia Multilayer Composites Obtained by Slip Casting. *Journal of the American Ceramic Society* **72** 1511 (1989).
- 12 Kosmac, T. The densification microstructure of Y-TZP ceramics formed using the hydrolysis-assisted solidification process. *Journal of the American Ceramic Society* **88** 1444 (2005).
- 13 Egashira, M.; Shimizu, Y.; Takao, Y.; Yamaguchi, R.; Ishikawa, Y.; Effect of carboxylic acid adsorption on the hydrolysis and sintered properties of aluminum nitride powder. *Journal of the American Ceramic Society* **77** 1793 (1994).
- 14 Venz, P. A.; Klopogge, J. T.; Frost, R. L. Chemically Modified Titania Hydrolysates: Physical Properties. *Langmuir* **16** 4692 (2000).
- 15 Reed, J. S. *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*. (John Wiley & Sons, New York, 1988).
- 16 Shan, H. B.; Zhu, Y.; Zhang, Z. T. Surface treatment and hydrolysis kinetics of organic films coated AlN powder. *British Ceramic Transactions* **98** 146 (1999).
- 17 Krnel, K.; Kosmač, T. Protection of AlN powder against hydrolysis using aluminium dihydrogen phosphate. *Journal of the European Ceramic Society* **21** 2075 (2001).
- 18 Tsugeki, K.; Yan, S.; Maeda, H.; Kusakabe, K.; Morooka, S. Silica Coating of Aluminum Nitride Particles by Radiofrequency Plasma Chemical-Vapor-Deposition. *Journal of Materials Science Letters* **13** 43 (1994).
- 19 Howard, K. E.; Carroll, D. F.; Biskupski, S. J.; Method of Making Moisture Resistant Aluminum Nitride Powder and Powder Produced Thereby. *U.S. Pat* 5234712 8. oktober (1993)
- 20 Abid, A.; Bensalem, R.; Sealy, J. The Thermal Stability of AlN. *Journal of Materials Science* **21** 1301 (1986).
- 21 Li, Y. Q.; Qiu, T.; Xu, J. Effect of thermal oxidation treatment in air on the hydrolysis of AlN

powder. *Materials Research Bulletin* **32** 1173 (1997).

22 Jackson, T. B.; Virkar, A.V.; More, K. L.; Dinwiddie Jr., R. B.; Cutler, R. A. High-Thermal-Conductivity Aluminum Nitride Ceramics: The Effect of Thermodynamic, Kinetic, and Microstructural Factors. *Journal of the American Ceramic Society* **80** 1421 (1997).

23 Wefers, K.; Misra, C. *Oxides and Hydroxides of Aluminum*. (Technical Paper No. 19, Alcoa, Pittsburgh, PA, revised 1987).

24 Vedder, W.; Vermilyea, D. A.; *Transactions of the Faraday Society* **65** 561 (1969).

25 Alwitt, R.S. Growth of Hydrous Oxide-Films on Aluminum. *Journal of the Electrochemical Society* **121** 1322 (1974).

26 Bowen, P.; Highfield, J. G.; Mocellin, A; Ring, T. A.; Degradation of aluminum nitride powder in an aqueous environment. *Journal of the American Ceramic Society* **7** 724 (1990).

27 Pierre, A. C.; Uhlman, D. R. Gelation of Aluminum Hydroxide Sols *Journal of the American Ceramic Society* **70** 28 (1987).

28 Levenspiel, O. *Chemical Reaction Engineering* (2nd edition, John Wiley & Sons, New York, 1972).

29 Mobley, W. M. *Colloidal properties, processing and characterization of aluminum nitride suspensions*. PhD thesis (Alfred University, Alfred, New York, 1996).

30 Reetz, T.; Monch, B.; Saupe, M. *Aluminum Nitride Hydrolysis* Ber. DKG 68, 464 (1992).

31 Fukumoto, S.; Hookabe, T.; Tsubakino, H. Hydrolysis behavior of aluminum nitride in various solutions. *Journal of Materials Science* **35** 2743, (2000).

32 Digne, M.; Sautet, P.; Raybaud, P.; Toulhoat, H.; Artacho, E.; Structure and Stability of Aluminum Hydroxides: A Theoretical Study *Journal of Physical Chemistry B* **106** 5155 (2002).

33 Du, X.; Su, X.; Wang, Y.; Li, J. Thermal decomposition of grinding activated bayerite. *Materials Research Bulletin* **44** 660 (2009).

34 Svedberg, L.M.; Arndt, K.C.; Cima, M.J. Corrosion of Aluminum Nitride (AlN) in Aqueous Cleaning Solutions *Journal of the American Ceramic Society* **83** 41 (2000).

35 Krnel, K.; Drazic, G.; Kosmac, T.; Degradation of AlN powder in aqueous environments. *Journal of Materials Research* **19** 1157 (2004).

36 Saito, N.; Ishizaki, K. Auger Electron Spectroscopy of Aluminum Nitride Powder Surfaces *Journal of the American Ceramic Society* **79** 1213 (1996).

37 Barba, F.; Ortega, P.; Bermundo, J.; Osendi, M. I.; Moya, J. S. *Journal of the European Ceramic Society* **13** 335 (1994).

38 Kosmač, T.; Novak, S.; Sajko, T. Hydrolysis-Assisted Solidification Process (Has): a New Setting Concept for Ceramic Net-Shaping *Journal of the American Ceramic Society* **17** 427 (1997).

39 Novak, S.; Kosmač, T.; Krnel, K.; Dražič, G. Principles of the Hydrolysis-Assisted Solidification Process (Has) for forming ceramic bodies from aqueous suspension. *Journal of the European Ceramic Society* **22** 289 (2002).

40 Krnel, K. *Vpliv hidrolize aluminijevega nitrida na oblikovanje keramičnih izdelkov v vodnih suspenzijah*. doktorska disertacija (Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Univerza v Ljubljani, Ljubljana, 2001).

41 Gitzen, W. G. Alumina as a ceramic material. *American Ceramic Society Special Publication No.* **4** 7 (1970).

- 42 Richerson, D. W. *The Magic of Ceramics*. (American Ceramic Society, Westerville, 2000)
- 43 Franks, G. V.; Gan, Y. Charging Behavior at the Alumina-Water Interface and Implications for Ceramic Processing. *Journal of the American Ceramic Society* **90** 3373 (2007).
- 44 Hsu, P. H. Mechanisms of Gibbsite crystallization from Partially Neutralized Aluminum Chloride Solutions. *Clays and Clay Minerals* **36** 25 (1988).
- 45 Prodromou, K. P.; Pavlatou-Ve, A. S. Formation of Aluminum Hydroxides as Influenced by Aluminum Salts and Bases. *Clays and Clay Minerals* **43** 111 (1995).
- 46 Gleiter, H. Nanostructured Materials: Basic Concepts and Microstructure. *Acta Materialia* **48** 1 (2000).
- 47 Bye, G. C.; Robinson, J. G. Crystallization processes in aluminium hydroxide gels. *Kolloid Zeitschrift and Zeitschrift fur Polymere*. **198** 53 (1964).
- 48 Yoldas, B. E. Hydrolysis of aluminium alkoxides and bayerite conversion. *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology* **23** 803 (1973).
- 49 Pierre A. C.; Uhlman, D. R. Gelation of Aluminum Hydroxide Sols. *Journal of the American Ceramic Society* **70** 28 (1987).
- 50 Buining, P.A.; Pathmamanoharan, C.; Bosboom, M.; Jansen, H. J. B. H.; Lekkerkerker, N.W. Preparation of Colloidal Boehmite Needles by Hydrothermal Treatment of Aluminum Alkoxide Precursors *Journal of the American Ceramic Society* **73** 2385 (1990).
- 51 Adschiri, T.; Kanazawa, K.; Arai, K.; Rapid and continuous hydrothermal synthesis of boehmite particles in sub and supercritical water. *Journal of the American Ceramic Society* **75** 2615 (1992).
- 52 Tsuchida, T.; Kodaira, K. Hydrothermal synthesis and characterization of diasporite, β -Al₂O₃·H₂O. *Journal of Materials Science* **25** 4423 (1990).
- 53 Fratiello, A.; Lee, R. E.; Nishida, V. M.; Schuster, R. E. Proton magnetic resonance coordination number study of aluminium(III), beryllium(II), gallium(III), indium(III), and magnesium(II), in water and aqueous solvent mixtures. *Journal of Chemical Physics* **48** 3705 (1968).
- 54 Duan, J.; Gregory, J. Coagulation by hydrolysing metal salts. *Advances in Colloid and Interface Science* **100-102** 475 (2003).
- 55 Jolivet, J. P. *Metal Oxide Chemistry and Synthesis—From Solution to Solid State*. (Wiley, Chichester, 2000).
- 56 Henry, M.; Jolivet, J. P.; Livage, J. Aqueous Chemistry of Metal Cations: Hydrolysis, Condensation, and Complexation. *Structure and Bonding* **77** 153 (1992).
- 57 Euzen, P.; Raybaud, P.; Krokidis, X.; Toulhoat, H.; Le Loarer, J. L.; Jolivet, J. P.; and Froidefond, C. *Alumina*. (pp. 1591–677 in *Hand Book of Porous Solids*, Edited by F. Schu" th, K. S. W. Sing, and J. Weitkamp. Wiley, Chichester, 2002).
- 58 Baes, C. F.; Mesmer, R. E. *The Hydrolysis of Cations*. (Robert E. Krieger Publishing Co., Malabar, Florida, 1986).
- 59 Brown, P. L.; Sylva, R.N.; Batley, G. E.; Ellis, J. The Hydrolysis of Metal Ions. Part 8. Aluminium(III). *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions* **9** 1967 (1985).
- 60 Casey, W.H. Large Aqueous Aluminum Hydroxide Molecules. *Chemical Reviews* **106** 1 (2006).
- 61 Penners, N. H. G.; Koopal, L. K. Preparation and optical properties of homodisperse haematite hydrosols. *Colloids and Surfaces* **19** 337 (1986).

- 62 Garg, A.; Matijevic, E. Preparation and properties of uniformly coated inorganic colloidal particles. 2. Chromium hydrous oxide on hematite. *Langmuir* **4** 38 (1988).
- 63 Matijevic, E. Colloid Science of Ceramic Powders. *Pure and Applied Chemistry* **60** 1479 (1988).
- 64 Voorhees, P. W. The Theory of Ostwald Ripening. *Journal of Statistical Physics* **38** 231 (1985).
- 65 Furedi-Mflhofer, H. Spontaneous Precipitation from Electrolytic Solutions. *Pure and Applied Chemistry* **53** 2041 (1981).
- 66 Bunker, B. C.; Rieke, P. C.; Tarasevich, B. J.; Campbell, A. A.; Fryxell, G. E.; Graff, G. L.; Song, L.; Liu, J.; Virden, J. W.; McVay, G. L. Ceramic thin-film formation on functionalized interfaces through biomimetic processing. *Science* **264** 48 (1994).
- 67 Peng, X. G.; Manna, L.; Yang, W. D.; Wickham, J.; Scher, E.; Kadavanich, A.; Alivisatos, A. P. Shape control of CdSe nanocrystals. *Nature* **404** 59 (2000).
- 68 Zarur, A. J.; Ying, J. Y. Reverse microemulsion synthesis of nanostructured complex oxides for catalytic combustion. *Nature* **403** 65 (2000).
- 69 Martin, C. R. Membrane-Based Synthesis of Nanomaterials. *Chemistry of Materials* **8** 1739 (2000).
- 70 Xia, Y.; Rogers, J. A.; Paul, K. E.; Whitesides, G. M. Unconventional Methods for Fabricating and Patterning Nanostructures. *Chemical Reviews* **99** 1823 (1999).
- 71 Aksay, I. A.; Trau, M.; Manne, S.; Honma, I.; Yao, N.; Zhou, L.; Fenter, P.; Eisenberger, P. M.; Gruner, S. M. Biomimetic Pathways for Assembling Inorganic Thin Films. *Science* **273** 892 (1996).
- 72 Vayssieres, L.; Beermann, N.; Lindquist, S. E.; Hagfeldt, A. Controlled Aqueous Chemical Growth of Oriented Three-Dimensional Crystalline Nanorod Arrays: Application to Iron(III) Oxides. *Chemistry of Materials* **13** 233 (2001).
- 73 Vayssieres, L. An aqueous solution approach to advanced metal oxide arrays on substrates. *Applied Physics A* **89** 1 (2007).
- 74 Meille, V. Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces. *Applied Catalysis A* **315** 1 (2006).
- 75 Tadanaga, K.; Katata, N.; Minami, T. Super-water-repellent Al₂O₃ coating films with high transparency. *Journal of the American Ceramic Society* **80** 1040 (1997).
- 76 Tadanaga, K.; Katata, N.; Minami, T. Formation Process of Super-Water-Repellent Al₂O₃ Coating Films with High Transparency by the Sol-Gel Method. *Journal of the American Ceramic Society* **12** 3213 (1997).
- 77 Zhang, X.; Järn, M.; Peltonen, J.; Pore, V.; Vuorinen, T.; Levänen, Mäntylä, T. Analysis of roughness parameters to specify superhydrophobic antireflective boehmite films made by the sol-gel process. *Journal of the European Ceramic Society* **28** 2177 (2008).
- 78 Nakajima, A.; Fujishima, A.; Hashimoto, K.; Watanabe, T. Preparation of transparent superhydrophobic boehmite and silica films by sublimation of aluminum acetylacetonate. *Advanced Materials* **11** 1365 (1999).
- 79 Mahe, M.; Reyndersw, P.; Demourgues A.; Heintz, J. M. Influence of a Ceramic Substrate on Aqueous Precipitation and Structural Evolution of Alumina Nano-Crystalline Coatings. *Journal of the American Ceramic Society* **90** 217 (2007).
- 80 Djošić, M. S.; Mišković-Stanković, V. B.; Janačković, Dj. T.; Kačarević-Popović, Z. M.; Petrović, R. D. Electrophoretic deposition and characterization of boehmite coatings on titanium substrate. *Colloids and Surfaces A* **274** 185 (2006).

- 81 Jevnikar, P. *Difuzijske lastnosti steklasto ionomernih cementov in vpliv površinskega nanosa Al_2O_3 na oprijem s cirkonijevo oksidno keramiko*. doktorska disertacija (Medicinska Fakulteta, Univerza v Ljubljani, Ljubljana, 2008)
- 82 Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E.; Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Ceramic Society* **60** 309 (1938).
- 83 Besseling, N. A. M. Theory of Hydration Forces between Surfaces *Langmuir* **13** 2113 (1997).
- 84 Haines, P. J. *Principles of thermal analysis and calorimetry*. (Royal Society of Chemistry, 2002).
- 85 Yue, R.; Wang, Y.; Wang, Y.; Chen, C.; SIMS study on the initial oxidation process of AlN ceramic substrate in the air. *Applied Surface Science* **148** 73 (1999).
- 86 *Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test*. (D 3359-97, ASTM, West Conshohocken, PA, USA, 1997).
- 87 Kališnik, M. Temelji stereologije. *Stereologia Iugoslavia* **3** 1 (1982).
- 88 Highfield, J. G.; Bowen, P. Diffuse-Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopic Studies of the Stability of Aluminum Nitride Powder in an Aqueous Environment. *Analytical Chemistry* **61** 2399 (1989).
- 89 Perry, R. H.; Green, D. W. *Perry's chemical engineers' handbook* (7th edition, Mc Graw Hill, 1997).
- 90 Iler, R.K. Fibrillar Colloidal Boehmite; Progressive Conversion to Gamma, Theta, and Alpha Aluminas. *Journal of the American Ceramic Society* **44** 618 (1961).
- 91 Israeschvili, J. N. *Intermolecular and surface forces*. (2nd edition ACADEMIC PRESS, London, 1992).
- 92 Xiao, F.; Zhang, B.; Lee, C.; Effects of low temperature on aluminum(III) hydrolysis: Theoretical and experimental studies. *Journal of Environmental Sciences* **20** 907 (2008).
- 93 Atkins, P. W. *Physical Chemistry*. (6th edition, Oxford, 1998).
- 94 Violante, A.; Huang, P. M. Formation Mechanism of Aluminum Hydroxide Polymorphs. *Clay Clay Minerals* **41** 590 (1993).
- 95 Cesteros, Y.; Salagre, P.; Medina, F.; Sueiras, J. E. Several Factors Affecting Faster Rates of Gibbsite Formation. *Chemistry of Materials* **11** 123 (1999).
- 96 Calvet, E.; Boivinet, P.; Noel, M.; Thibon, H.; Maillard, A.; Tertian, R. Contribution a l'etude des gels d'alumina. *Bulletin de la Societe Chimique de France* **20** 99 (1953).
- 97 Papee, D.; Tertian, R.; Biais, R. Recherches sur la constitution des gel set des hydrates cristallises d'alumine *Bulletin de la Societe Chimique de France, Mem Ser*, **5** 1301 (1958).
- 98 Tettenhorst, R. Hofmann, D. A. Crystal chemistry of boehmite. *Clays and Clay Minerals* **28** 373 (1980).
- 99 Parks, G. A. Free Eenergies of Formation and Aqueous Solubilities of Aluminum Hydroxides and Oxide Hydroxides at 25 °C. *American Mineralogist* **57** 1163 (1972).
- 100 Akitt, J. W.; Elders, J. M. Multinuclear Magnetic-Resonance Studies of the Hydrolysis of Aluminum(III).8. Base Hydrolysis Monitored at Very High Magnetic-Field. *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions* **5** 1347 (1988).
- 101 Okada, K.; Nagashima, T.; Kameshima, Y.; Yasumori, A.; Tsukada, T. Relationship between formation conditions, properties, and crystallite size of boehmite. *Journal of Colloid and Interface Science* **253** 308 (2002).

- 102 Music, S.; Dragcevic, D.; Popovic, S.; Vdovic, N. Microstructural properties of boehmite formed under hydrothermal conditions. *Material Science Engineering* **B52** 145 (1998).
- 103 Music, S.; Dragcevic, D.; Popovic, S.; Vdovic, N. Chemical and microstructural properties of Al-oxide phases obtained from $AlCl_3$ solutions in alkaline medium. *Materials Chemistry Physics* **59** 12 (1999).
- 104 Jolivet, J. P.; Froidefond, C.; Pottier, A.; Chaneac, C.; Cassaignon, S.; Tronc, E.; Euzen, P. Size tailoring of oxide nanoparticles by precipitation in aqueous medium. A semi-quantitative modelling. *Journal of Materials Chemistry* **14** 3281 (2004).
- 105 Bokhimi, X.; Toledo-Antonio, J. A.; Guzman-Castillo, M. L.; Mar-Mar, B.; Hernandez-Beltran, F.; Navarrete, J. Dependence of Boehmite Thermal Evolution on Its Atom Bond Lengths and Crystallite Size. *Journal of Solid State Chemistry* **161** 319 (2001).
- 106 Doss, C. J.; Zallen, R. Raman studies of sol-gel alumina : finite-size effects in nanocrystalline $AlO(OH)$. *Physical Reviews B* **48** 626 (1993).
- 107 Bokhimi, X.; Toledo-Antonio, J. A.; Guzmán-Castillo, M. L.; Hernández-Beltrána, F. Relationship between Crystallite Size and Bond Lengths in Boehmite. *Journal of Solid State Chemistry* **159** 32 (2001).
- 108 Raybaud, P.; Digne, M.; Iftimie, R.; Wellens, W.; Euzen, P.; Toulhoat, H. Morphology and surface properties of boehmite (γ - $AlOOH$): A density functional theory study. *Journal of Catalysis* **201** 236 (2001).
- 109 Arami, H.; Mazloumi, M.; Khalifehzadeh, R.; Sadrnezhad, S. K. Bundles of self-assembled boehmite nanostrips from a surfactant free hydrothermal route. *Journal of Alloys and Composites* **461** 551 (2008).
- 110 Penn, R. L. Kinetics of Oriented Aggregation. *Journal of Physical Chemistry B* **108** 12707 (2004).
- 111 Penn, R. L.; Banbeld, J. F. »mperfect Oriented Attachment: Dislocation Generation in Defect-Free Nanocrystals. *Science* **284** 969 (1998).
- 112 Levin, I. and Brandon, D. Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences *Journal of the American Ceramic Society* **81** 1995 (1998).
- 113 Krokidis, X.; Raybaud, P.; Gobichon, A. E.; Rebours, B.; Euzen, P.; Toulhoat, H. Theoretical Study of the Dehydration Process of Boehmite to γ -Alumina. *Journal of Physical Chemistry B* **105** 5121 (2001).
- 114 Soled, S. γ - Al_2O_3 viewed as a defect oxyhydroxide. *Journal of Catalysis* **81** 252 (1983).
- 115 Badkar, P. A.; Bailey, J. E. Mechanism of Simultaneous Sintering and Phase-Transformation in Alumina. *Journal of Material Science* **11** 1794 (1976).
- 116 Chang, P. L.; Yen, F. S.; Cheng, K. C.; Wen, H. L. Examinations on the critical sizes during θ - to α -phase transformation of ultrafine alumina powders. *Nanoletters* **1** 253 (2001).
- 117 Yang, R. J.; Yu, P. C.; Chen, C. C.; Yen, F. S. Growth thermodynamics of nanoscaled α -alumina crystallites. *Crystal Growth Design* **9** 1692 (2009).
- 118 Waser, R. (Ed.) *Nanoelectronics and Information Technology*. (Erhart, P. *Film Deposition Methods*, pp. 201 – 221, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.)
- 119 Ashby, F. A first reprot on sintering diagrams. *Acta Metallurgica* **20** 275 (1974).
- 120 Piconi, C.; Maccauro, G. Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials* **20** 1 (1999).
- 121 Chevalier, J. What future for zirconia as a biomaterial? *Biomaterials* **27** 535 (2006).
- 122 Denry, I.; Kelly, J. R. State of the art of zirconia for dental applications. *Dental Materials* **24** 299 (2008).

- 123 Wolfart, M.; Lehman, F.; Wolfart, S.; Kern, M. Durability of the resin bond strength to zirconia ceramic after using different surface conditioning methods. *Dental Materials* **23** 45 (2007).
- 124 Kern M.; Wegner, S. M.; Bonding to zirconia ceramic: adhesion methods and their durability. *Dental Materials* **14** 64 (1998).
- 125 Xible, A. A.; Tavarez, R. J.; Araujo, C.; Bonachela, W. Effect of silica coating and silanization on flexural and composite resin bond strengths of zirconia posts: An in vitro study. *Journal of Prosthetic Dentistry* **95** 224 (2006).
- 126 Matinlinna, J. P.; Heikkinen, M.; Ozcan, M.; Lassila, L. V. J.; Vallittu, P. K. Evaluation of resin adhesion to zirconia ceramic using some organosilanes. *Dental Materials* **22** 824 (2006).
- 127 Kappert, H. F.; Krah, M. Keramiken – eine Übersicht. *Quintessenz Zahntech* **2** 668 (2001).
- 128 Wenzel, R. N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial and Engineering Chemistry* **28** 988 (1936).
- 129 Wang, S.; Jiang, L. Definition of Superhydrophobic States. *Advanced Materials* **19** 3423 (2007).
- 130 Cassie, A. B. D.; Baxter, S. Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday Society* **18** 546 (1944).
- 131 Lang, J.; Lalem, N.; Zana, R. Quaternary Water-in-Oil Microemulsions. 2. Effect of Carboxylic Acid Chain Length on Droplet Size and Exchange of Material between Droplets. *Journal of Physical Chemistry* **96** 4667 (1992).
- 132 Kosmac, T.; Novak, S.; Krnel, K. Hydrolysis assisted solidification process and its use in ceramic wet forming. *Zeitschrift fur Metallkunde* **92** 150 (2001).
- 133 Krnel, K.; Kosmac, T. Use of hydrolysis-assisted solidification (HAS) in the formation of Si₃N₄ ceramics. *Materials Science Forum* **413** 75 (2003).
- 134 Lee B. I.; Komarneni, S. *Chemical processing of ceramics* (CRC Press, 2005).
- 135 Hardy, D.; Green, D. J. Mechanical properties of a partially sintered alumina. *Journal of the European Ceramic Society* **15** 769 (1995).
- 136 Lam, D. C. C.; Lange F. F.; Evans, A. G. Mechanical Properties of Partially Dense Alumina Produced from Powder Compacts. *Journal of the American Ceramic Society* **77** 2113 (1994).
- 137 Nanjangud, S. C.; Brezny R.; Green, D. J. Strength and Young's modulus Behavior of Partially Sintered Porous Alumina. *Journal of the American Ceramic Society* **78** 266 (1995).
- 138 Li, G.; Jiang Z.; Zhang, L. Strengthening of Porous Al₂O₃ Ceramics through Nanoparticle Addition. *Nanostructured Materials* **80** 749 (1997).
- 139 Doni Jayaseelan, D.; Kondo, N.; Brito M. E.; Ohji, T. High-Strength Porous Alumina Ceramics by the Pulse Electric Current Sintering Technique *Journal of the American Ceramic Society* **85** 267 (2002).
- 140 Shqau, K.; Mottern, M. L.; Yu, D.; Verweij, H. Preparation and Properties of Porous θ -Al₂O₃ Membrane Supports. *Journal of the American Ceramic Society* **89** 1790 (2006).
- 141 Jayaseelan, D. D.; Kondo, N.; Brito, M. E.; Ohji, T. High-Strength Porous Alumina Ceramics by the Pulse Electric Current Sintering Technique. *Journal of the American Ceramic Society* **85** 267 (2002).

Kazalo slik

Slika 1: Reakcijska shema kemisorbiranih a) fosfatnih anionov in b) silicijeve kisline na površino delca AlN	3
Slika 2: Slika SEM delcev bemita na površini aluminijeve folije, ki je bila 30 minut izpostavljena vreli vodi	5
Slika 3: Topnost Al(OH) ₃ v odvisnosti od pH raztopine aluminijevih ionov	8
Slika 4: Temperaturna odvisnost viskoznosti vodne suspenzije Al ₂ O ₃ z 58-odstotnim volumenskim deležem, ki je vsebovala 1-odstotni masni delež AlN glede na suho snov	10
Slika 5: Diagram odvisnosti viskoznosti suspenzije Al ₂ O ₃ od vsebnosti suhe snovi	11
Slika 6: a) Zeta potencial in b) viskoznost v odvisnosti od pH suspenzije prahu Al ₂ O ₃	12
Slika 7: Posnetek TEM surovega vzorca prahu Si ₃ N ₄ oblikovanega po postopku HAS (SN – delci Si ₃ N ₄ , H – plast AlOOH, A – delec Al(OH) ₃	13
Slika 8: a) Solvatiziran aluminijev kation [Al(OH ₂) ₆] ³⁺ in b) porazdelitev hidriranih aluminijevih mononuklearnih kompleksov, [Al(OH) _n (OH ₂) _{6-n}] ⁽³⁻ⁿ⁾⁺ , v 10 ⁻⁵ M Al ³⁺ raztopini pri 25 °C	15
Slika 9: Sprememba a) števila ter velikosti novonastalih delcev v raztopini in b) koncentracije (C) topnega prekursorja trdne faze med postopkom precipitacije. Hitrost kondenzacije je nič pri C < C _{min} in postane neskončna pri C ≥ C _{max} . C _s je topnost trdne faze.	18
Slika 10: Sprememba Gibbsove proste energije pri tvorbi kristalizacijskega jedra v odvisnosti od števila molekul prekursorja n povezanega v jedru. Krivulja a predstavlja raztopino, ki ni prenasničena (S _a < 1); krivulji b in c pripadata prenasičeni raztopini (S _b > S _c > 1)	19
Slika 11: Idealiziran topnostni diagram za raztopljenе specije v vodi, ki so odgovorne za tvorbo prevleke. Topnost trdne snovi je ponavadi odvisna od koncentracije specij (M), in vrednosti pH. Tvorba filma se zgodi, ko pogoji sistema preidejo iz točke A, kjer so prekursorji topni, v točko B, kjer vlada prenasičenje. Ustrezno prenasičenje privede do pogojev optimalne tvorbe filma ali prevleke, ne da bi pri tem potekla homogena nukleacija.	20
Slika 12: Sliki SEM prikazujeta a) nanopalčke iz ZnO na podlagi iz nanostrukturnega ZnO ter b) njihov presek	23
Slika 13: Posnetka SEM a) preseka nanostrukturne prevleke iz aluminijevega oksida po postopku sol-gel in naknadne obdelave filma z vrelo vodo in b) prevleke iz bemita, sintetizirane s procesom kontrolirane depozicije iz vodnih raztopin aluminijevih soli	25
Slika 14: Meritev porazdelitve velikosti delcev prahu AlN Grade C	29
Slika 15: Reakcijska shema postopka sinteze nanostrukturnih nanosov	33
Slika 16: Izhodni prah AlN Grade C: a) posnetek SEM in b) difraktogram XRD	37
Slika 17: Posnetek TEM izhodnega prahu AlN Grade C	38
Slika 18: pH in temperatura v odvisnosti od časa za vodno suspenzijo prahu AlN z masnim deležem 3 %, prepihani s N ₂	39

- Slika 19:** TG (polne krivulje) in DTG (črtkane krivulje) analize intaktnega in hidroliziranih prahov AlN: prah AlN (črni krivulji) in 20 ur (rdeči krivulji) ter 28 ur (modri krivulji). Hidroliza je bila izvedena v suspenziji prahu AlN z masnim deležem 3 % pri sobni temperaturi. **40**
- Slika 20:** Konverzija prahu AlN v odvisnosti od časa za vodno suspenzijo prahu AlN z masnim deležem 3 %, preprihani s N₂ **41**
- Slika 21:** a) Posnetek SEM in b) difraktogram XRD prahu AlN po 20-urni hidrolizi pri sobni temperaturi (22 °C) **42**
- Slika 22:** a) Posnetek SEM in b) difraktogram XRD prahu AlN po 27-urni hidrolizi pri sobni temperaturi (22 °C) **43**
- Slika 23:** pH v odvisnosti od časa za vodne suspenzije prahu z masnim deležem 3 % pri različnih začetnih temperaturah suspenzije **44**
- Slika 24:** Sprememba temperature v odvisnosti od časa za vodne suspenzije prahov AlN z masnim deležem 3 % pri različnih začetnih temperaturah suspenzije **45**
- Slika 25:** Konverzija prahu AlN v odvisnosti od časa za vodno suspenzijo prahu AlN z masnim deležem 3 %, preprihano s N₂, pri začetnih temperaturah 50 °C in 90 °C **46**
- Slika 26:** Posnetka SEM prahov AlN a) po 57-minutni hidrolizi pri začetni temperaturi 50 °C in b) po 7-minutni hidrolizi pri začetni temperaturi 90 °C **47**
- Slika 27:** Difraktograma XRD prahov AlN po 57-minutni hidrolizi pri 50 °C in 7-minutni hidrolize pri 90 °C **48**
- Slika 28:** Posnetki SEM prevlek iz bemitna na podlagi iz Y-TZP z izkoriščanjem hidrolize vodne suspenzije prahu AlN z masnim deležem 3 % a) 10 minut, b) 25 minut in c) 50 minut **50**
- Slika 29:** Sprememba temperature v odvisnosti od časa vodne suspenzije prahu AlN z masnim deležem 3 % pri različnih začetnih temperaturah suspenzije. Polne in črtkane črne črte na krivuljah prikazujejo čas izpostavitve podlag Y-TZP vročim suspenzijam, Δt_{TZP} **51**
- Slika 30:** Posnetki SEM prevlek iz bemitna na polirani podlagi Y-TZP z izkoriščanjem hidrolize suspenzije prahu AlN z masnim deležem 3 %: a) 50 °C, 50 minut, b) 60 °C, 30 minut, c) 70 °C, 15 minut, d) 80 °C, 10 minut in e) 90 °C, 7 minut. **52**
- Slika 31:** Shematski prikaz preseka nanostrukturne prevleke iz bemitna (AlOOH) na podlagi iz Y-TZP **53**
- Slika 32:** Posnetki SEM presekov prevlek iz bemitna na podlagah iz Y-TZP z izkoriščanjem hidrolize suspenzije prahu AlN z masnim deležem 3 %: a) 50 °C, 50 minut, b) 60 °C, 30 minut, c) 70 °C, 15 minut, d) 80 °C, 10 minut in e) 90 °C, 7 minut **54**
- Slika 33:** Posnetki SEM nanostrukturnih prevlek iz bemitna na podlagi iz Y-TZP z izkoriščanjem hidrolize prahu AlN (90 °C in 7 minut) pri različnih masnih deležih prahu AlN v suspenziji: a) 0,1 %, b) 1.%, c) 3 %, d) 5.% in e) 10 % **56**
- Slika 34:** Posnetka SEM nanostrukturne prevleke iz bemitna na polirani podlagi iz Y-TZP, sintetizirani z izkoriščanjem hidrolize prahu AlN (90 °C, 7 minut) a) pred in b) po 1-urni termični obdelavi prevleke na 900 °C **58**

- Slika 35:** Posnetki SEM nanostrukturnih prevlek iz bemita na podlagi iz Y-TZP z izkoriščanjem hidrolize prahu AlN (70 °C in 15 minut): a) intaktna prevleka in po naknadni 1-urni termični obdelavi pri b) 900 °C, c) 1200 °C ter d) 1300 °C 59
- Slika 36:** Posnetka TEM a) 7 minut hidroliziranega prahu pri 90 °C s priloženo elektronsko difrakcijo in b) pri visoki ločljivosti 60
- Slika 37:** Posnetki TEM hidroliziranega prahu AlN (90 °C, 7 minut) po naknadni 1-urni termični obdelavi pri a) 500 °C, b) 900 °C in c) 1200 °C. Na slikah so priložene elektronske difrakcije. 61
- Slika 38:** Posnetek TEM s priloženo elektronsko difrakcijo hidroliziranega prahu (90 °C, 7 minut) po 1-urni termični obdelavi pri 1300 °C 62
- Slika 39:** Dvodimenzionalna (2D) višinska posnetka AFM a) polirane podlage iz Al₂O₃ ter b) termično obdelane (900 °C, 1 uro) nanostrukturne prevleke iz Al₂O₃ pripravljene z izkoriščanjem hidrolize prahu AlN (90 °C, 7 minut) 64
- Slika 40:** Posnetka TEM prahov AlN a) po 2-urni in b) 9-urni hidrolizi v vodni suspenziji prahu AlN z masnim deležem 3 % pri sobni temperaturi (22 °C) 67
- Slika 41:** Krivulje DTG prahu AlN in hidroliziranih prahov AlN pri sobni temperaturi (22 °C) po različnih časih med segrevanjem na zraku 69
- Slika 42:** Posnetka TEM površine delcev AlN po a) 11-urni in b) 19-urni hidrolizi prahu AlN v vodni suspenziji z masnim deležem 3 % pri sobni temperaturi (22 °C) 71
- Slika 43:** pH v odvisnosti od časa za vodno suspenzijo prahu AlN z masnim deležem 3 %, ki je bil konstantno hlajena na 5 °C 72
- Slika 44:** Posnetek TEM prahu AlN po 23-urni hidrolizi pri sobni temperaturi (22 °C) 74
- Slika 45:** Rezultati izračunov X_{AlN} (X_B v enačbah od 22 do 30) za različne kinetične režime modela nezreaganega jedra in konverzije razpada prahu AlN v suspenziji z masnim deležem 3 % pri a) sobni temperaturi (22 °C), b) 50 °C in c) 90 °C 76
- Slika 46:** Arrheniusov diagram za reakcijo hidrolize prahu AlN v vodni suspenziji z masnim deležem 3 % v temperaturnem območju med 22 °C in 70 °C 78
- Slika 47:** Primerjava meritev suspenzije prahu AlN z masnim deležem 3 % pri začetni temperaturi 22 °C in 50 °C z začetnim lastnim pH deionizirane vode ter pH 10: a) časovna odvisnost pH in b) časovna odvisnosti spremembe temperature suspenzije 79
- Slika 48:** Primerjava konverzije prahu AlN (X_{AlN}) suspenzije z masnim deležem 3 % pri lastnem pH deionizirane vode in pH vrednosti 10 ter začetni temperaturi suspenzije a) 22 °C ali b) 50 °C 81
- Slika 49:** Posnetek TEM površine delca AlN po 2-urni hidrolizi v vodni suspenziji prahu AlN z masnim deležem 3 % z začetno vrednostjo pH 10 pri sobni temperaturi (22 °C) 82
- Slika 50:** Posnetka TEM površine hidroliziranih prahov AlN v vodni suspenziji z masnim deležem 3 % pri 50 °C: a) 5 minut pri lastnem pH deionizirane vode ter b) 5,25 minut pri pH 10 83
- Slika 51:** Analiza XRD hidroliziranih prahov AlN v vodni suspenziji z masnim deležem 3 % pri sobni temperaturi (22 °C) a) 20 ur, 24 ur ter 12 dni in b) 20 ur s 5-krat daljšim časom snemanja 85

- Slika 52: a)** Analiza XRD hidroliziranih prahov AlN v vodni suspenziji z masnim deležem 3 % pri začetni temperaturi 50 °C in po časih hidrolize/staranja 57 minut, 24 ur ter 12 dni. b) Analiza SEM prahu AlN po 12 dnevih v suspenziji pri 50 °C. **87**
- Slika 53:** Krivulje topnosti za bajerit, gibsit/bemit in diaspor, ki so izračunane na podlagi termodinamskih podatkov pri 25 °C **88**
- Slika 54:** Delci bajerita na polirani podlagi iz Y-TZP. Podlaga je bila potopljena v filtrat suspenzije prahu AlN z masnim deležem 3 % (45 minut, 50 °C), ogrevan 24 ur pri 50 °C. **89**
- Slika 55:** ²⁷Al NMR spekter filtrata suspenzije prahu AlN z masnim deležem 3 % po 45 minutah hidrolize pri 50 °C **90**
- Slika 56:** Predlagani mehanizmi kondenzacije aluminijevih mono- in polinuklearnih specij, ki privedejo do tvorbe a) aluminijevega trihidroksida (bajerita) in b) aluminijevega oksihidroksida (bemita) **91**
- Slika 57:** a) Analiza XRD hidroliziranih prahov AlN v vodni suspenziji z masnim deležem 3 % pri začetni temperaturi suspenzije 90 °C in po časih hidrolize/staranja 55 minut, 24 ur ter 12 dni. b) Analiza SEM prahu AlN po 12 dnevih v suspenziji na 90 °C. **92**
- Slika 58:** Shematski prikaz geometrije posamezne lamele bemita. Medploskovna eliptična os 2a in navpična polos b, ki predstavlja višino prevleke **96**
- Slika 59:** Posnetek TEM lamele bemita na površini delca prahu AlN, ki je bil hidroliziran 7 minut pri 90 °C **97**
- Slika 60:** Kristalna struktura bemita: a) simetrična osnovna celica bemita. Celica je postavljena 15 ° v levo od osi *a* in od ravnine *ac*. b) Karakterističen dvojni sloj lističev oktaedrov povezanih z vodikovimi vezmi, ki je prikazan pravokotno na os *a*. **98**
- Slika 61:** Shematski prikaz morfologije kristalita bemita projiciranega na podlagi površin kristalografskih ravnin iz Tabele 9 **99**
- Slika 62:** Posnetek TEM vrhnjega dela lamele bemita, ki je bila sintetizirana s 7-minutno hidrolizo prahu AlN pri 90 °C **100**
- Slika 63:** Potek pretvorbe bemita v razne aluminijeve okside v odvisnosti od temperature . **101**
- Slika 64:** Analiza XRD 1-urne termične obdelave prahu AlN po 7-minutni hidrolizi pri 90 °C . **102**
- Slika 65:** Shematski prikaz strukturne rekonstrukcije pri procesu migracije aluminijevih atomov oziroma praznin. Puščice prikazujejo pot aluminijevih atomov Al1 in Al2 na oktaedrsko ter tetraedrsko mesto. Praznine so označene s kvadratom. Črtkane črte predstavljajo razpadlo vez. **103**
- Slika 66:** Posnetek TEM hidroliziranega prahu (90 °C, 7 minut) po 1-urni termični obdelavi pri 1100 °C **104**
- Slika 67:** Posnetka TEM hidroliziranega prahu AlN (90 °C, 7 minut) po naknadni 1-urni termični obdelavi pri a) 1200 °C in b) posamezna lamela iz θ -Al₂O₃ **105**
- Slika 68:** Posnetka SEM a) nanostrukturne prevleke iz bemita na podlagi iz Y-TZP z izkoriščanjem hidrolize prahu AlN (90 °C, 7minut) po 1-urni termični obdelavi pri 1300 °C in b) pri večji povečavi **107**

- Slika 69:** Posneteka SEM nanostrukturne prevleke iz bemitna na podlagi iz Y-TZP z izkoriščanjem hidrolize prahu AlN (90 °C, 7 minut) po a) 10-minutni termični obdelavi pri 1200 °C in b) 2-urni pri 1300 °C 108
- Slika 70:** Fiksnoprotetična konstrukcija iz kermike Y-TZP 109
- Slika 71:** Diagram strižne trdnosti oprijema kompozitnega cementa RelyX Unicem na polirane, intaktne in peskane površine keramike Y-TZP brez prevleke in s prevleko iz Al₂O₃ a) pred termocikliranjem in b) po termocikliranju 110
- Slika 72:** 2-mikroliterska kapljica deionizirane vode na površini vzorca FAS-B. Kot omakanja je 155 ° 113
- Slika 73:** Odvisnost a) relativne gostote od temperature sintranja in b) upogibne trdnosti od relativne gostote keramike Al₂O₃ pripravljene z nalivanjem v porozen model ali s procesom HAS 115
- Slika 74:** Mikrostruktura preloma oblikovanca Al₂O₃ pripravljenega po postopku HAS: a) surovec in b) 4 ure sintran pri 1200 °C 116

Kazalo tabel

Tabela 1: Karakteristike uporabljenega prahu AlN Grade C po specifikaciji proizvajalca ...	29
Tabela 2: Kemijska sestava in karakteristike prahu z itrijem stabiliziranega cirkonijevega oksida TZ-3YSB-E ...	30
Tabela 3: Kemijska sestava in karakteristike prahu CT 3000 SDP ...	30
Tabela 4: Višine presekov prevlek iz bemita, sintetizirane s pomočjo hidrolize prahu AlN pri povišanih temperaturah na podlagi iz Y-TZP. Preseki so bili izračunani iz višine prevlek, posnetih s mikroskopom SEM pod kotom 30 ° ...	53
Tabela 5: Specifična površina hidroliziranega prahu AlN pred in po 1-urni termični obdelavi, izmerjena z metodo BET ...	62
Tabela 6: Izračun konstant hitrosti hidrolize prahu AlN pri različnih temperaturah suspenzij za določen režim modela nezreaganega jedra iz naklonov lineariziranih premic s pripadajočimi koeficienti regresije ...	77
Tabela 7: Primerjava uporabljenih definicij bemita glede na vsebnost vode in velikost kristalitov ...	86
Tabela 8: Temperaturno odvisni geometrijski parametri lamel bemita, ki sestavljajo prevleko na podlagi iz Y-TZP: medploskovna eliptična os 2a, navpična polos b oziroma višina prevleke, površinska gostota delcev N/S, efektivna višina filma h_{ef} in specifična površina prevleke S. Podane so tudi standardne deviacije za stolpce 2a, b in N/S. ...	96
Tabela 9: Površinske energije različno orientiranih kristalografskih ravnin kristalita bemita (za sistem voda/bemit). Teoretična površina ravnine je izražena v deležih. ...	99
Tabela 10: Izmerjeni omakalni koti vodne kapljice na polirani podlagi Al ₂ O ₃ , na nanostrukturni prevleki iz bemita, γ - ali δ -Al ₂ O ₃ , ki so bile naknadno modificirane s kemikalijami, ki znižajo površinsko energijo ...	112

Priloge

Osebna bibliografija za obdobje doktorskega študija (2006-2010)

Izvirni znanstveni članek

1. KOCJAN, Andraž, KRNEL, Kristoffer, KOSMAČ, Tomaž. The influence of temperature and time on the AlN powder hydrolysis reaction products. J. Eur. Ceram. Soc., 2008, vol. 28, no. 5, str. 1003-1008.
2. KRNEL, Kristoffer, KOCJAN, Andraž, KOSMAČ, Tomaž. A simple method for the preparation of nanostructured aluminate coatings. J. Am. Ceram. Soc., 2009, vol. 92, no. 10, str. 2451-2454.
3. KOCJAN, Andraž, DAKSKOBLER Aleš, KOSMAČ, Tomaž. Superhydrophobic nanostructured boehmite coatings prepared by AlN powder hydrolysis. Int. J. Appl. Ceram. Technol. (2010). *sprejeto v tisk*
4. JEVNIKAR, Peter, KRNEL Kristoffer, KOCJAN, Andraž, FUNDUK, Nenad, KOSMAČ Tomaž. The effect of nano-structured alumina coating on resin bond strength to zirconia ceramics. Dent. Mater. (2010). *sprejeto v tisk*

Objavljeni znanstveni prispevek na konferenci

1. KOCJAN, Andraž, KRNEL, Kristoffer, JEVNIKAR, Peter, KOSMAČ, Tomaž. Nanostructured coatings formed by a dissolution/precipitation process using AlN powder hydrolysis. V: SINGH, Dileep (ur.), SALEM, Jonathan A. (ur.). Proceedings of the 33rd International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites, January 18-23, 2009, Daytona Beach, Florida, USA. [S. l.]: The American Ceramic Society, 2009, 10 str.

Objavljeni povzetek znanstvenega prispevka na konferenci

1. KOCJAN, Andraž, KRNEL, Kristoffer, KOSMAČ, Tomaž. Alumina nanocoatings on ZrO₂ ceramics prepared by a direct precipitation method. V: International Conference [on] Advances in nanostructured materials, processing - microstructure - properties, May 14-17, 2006, Stará Lesná, The High Tatras. NANOVED 2006 - NENAMAT : book of abstracts. [S. l.: s. n.], 2006, str. 91.
2. KOCJAN, Andraž, KRNEL, Kristoffer, KOSMAČ, Tomaž. Nanoprevleke iz aluminijevega oksida na cirkonijevem oksidu, pripravljene z metodo direktne precipitacije = Alumina nanocoatings on zirconia prepared by a direct precipitation method. V: JENKO,

- Monika (ur.). 14. konferenca o materialih in tehnologijah = 14th Conference on Materials and Technology, 16-18 October, 2006, Portorož, Slovenia. Program in knjiga povzetkov. Ljubljana: Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, 2006, str. 62.
3. KOCJAN, Andraž, KRNEL, Kristoffer, KOSMAČ, Tomaž. Časovno in temperaturno odvisni produkti hidrolize prahu AlN = Time and temperature dependent AlN powder hydrolysis products. V: JENKO, Monika (ur.). 15. konferenca o materialih in tehnologijah = 15th Conference on Materials and Technology, 8-10 October, 2007 Portorož, Slovenia. Program in knjiga povzetkov. Ljubljana: Inštitut za kovinske materiale in tehnologije], 2007, str. 36.
 4. KRNEL, Kristoffer, KOCJAN, Andraž, KOSMAČ, Tomaž. Hidroliza aluminijevega nitrída: problem ali priložnost = The hydrolysis of aluminium nitride: a problem or an advantage. V: JENKO, Monika (ur.). 15. konferenca o materialih in tehnologijah = 15th Conference on Materials and Technology, 8-10 October, 2007 Portorož, Slovenia. Program in knjiga povzetkov. Ljubljana: Inštitut za kovinske materiale in tehnologije], 2007, str. 78.
 5. KOCJAN, Andraž, KRNEL, Kristoffer, KOSMAČ, Tomaž, JEVNIKAR, Peter. The preparation of Al₂O₃ coating on ZrO₂ ceramics substrates and their influence on the adhesion with luting cement. V: SRDIĆ, Vladimir V. (ur.), RANOGAJEC, Jonjava (ur.). The Seventh Students' Meeting SM-2007, Processing and Application of Ceramics, Novi Sad, December 6-8, 2007. Programme and book of abstracts. Novi Sad: Faculty of Technology, str. 44.
 6. KOCJAN, Andraž, KRNEL, Kristoffer, KOSMAČ, Tomaž. The evolution of aluminum hydroxides during the AlN powder hydrolysis. V: SLONANO 2007 : 10-12 October, Jožef Stefan Institute, Ljubljana, Slovenia : programme & abstracts. Ljubljana: Jožef Stefan Institute, 2007.
 7. KOSMAČ, Tomaž, KRNEL, Kristoffer, KOCJAN, Andraž. Formation of worm-like nanosized alumina coating by a dissolution/precipitation process : [invited talk]. V: SINGH, Dileep (ur.), SALEM, Jonathan A. (ur.). 32nd International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites, January 27 - February 1, 2008, Daytona Beach, Florida, USA. Abstract book. [S. l.]: The American Ceramic Society, 2008, str. 51.
 8. KOSMAČ, Tomaž, KOCJAN, Andraž, KRNEL, Kristoffer, KRNEL, Kristoffer. Formation of nanostructured alumina coatings by a dissolution/precipitation processes using AlN powder hydrolysis : [invited talk]. V: International Conference in High-Tech Aluminas and Unfolding their Business Prospects, February 29 - March 1, 2008, Kolkata, India. ALUMINAS 2008. Kolkata: The Indian Ceramic Society, 2008, str. 18.
 9. KOSMAČ, Tomaž, KOCJAN, Andraž, KRNEL, Kristoffer, KRNEL, Kristoffer. Formation of nanostructured alumina coatings by a dissolution/precipitation processes using AlN powder hydrolysis : [invited key-note talk]. V: The 1st International Symposium on

- Hybrid Materials and Processing, conjugated with HNM 2008, October 27-29, 2008, Busan, Korea. HyMaP 2008. [S. l.: s. n.], 2009, str. 27.
10. KOCJAN, Andraž, KRNEL, Kristoffer, JEVNIKAR, Peter, KOSMAČ, Tomaž. Sinteza funkcionalnih nanostrukturnih keramičnih prevlek s pomočjo hidrolize prahu AlN. V: PONIKVAR-SVET, Maja (ur.). Ljubljana, 15. 2. 2008. Prispevki. Ljubljana: Institut "Jožef Stefan", 2008.
 11. KOCJAN, Andraž, KRNEL, Kristoffer, KOSMAČ, Tomaž. The synthesis of nanostructured aluminate coatings on dense Y-TZP ceramics from aqueous AlN suspensions = Sinteza nanostrukturnih aluminatnih prevlek na gosto sintrani Y-TZP keramiki izvodne suspenzije prahu AlN. V: JENKO, Monika (ur.). 1. mednarodna konferenca o materialih in tehnologijah pod pokroviteljstvom FEMS in IUVSTA, 13.-15. oktober 2008, Portorož = 1st International Conference on Materials and Technology sponsored by FEMS and IUVSTA, 13-15 October 2008, Portorož, Slovenia. Program in knjiga povzetkov. Ljubljana: Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, 2008, str. 32.
 12. KOSMAČ, Tomaž, KRNEL, Kristoffer, KOCJAN, Andraž, JEVNIKAR, Peter. Adhesive properties of nano-structured alumina coatings fabricated using AlN powder hydrolysis : [invited talk]. V: PACRIM8, 8th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology, includes the 2009 Annual Meeting of the International Commission on Glass (ICG), May 31 - June 5, 2009, Vancouver, British Columbia, Canada. Abstracts. [S. l.]: The American Ceramic Society, 2009, str. 112-113.

Monografije in druga zaključena dela

Patent

1. KOSMAČ, Tomaž, KRNEL, Kristoffer, KOCJAN, Andraž, JEVNIKAR, Peter. Postopek nanosa adhezijske prevleke na substrat : patent SI22527. Ljubljana: Urad RS za intelektualno lastnino, 31. dec. 2008.