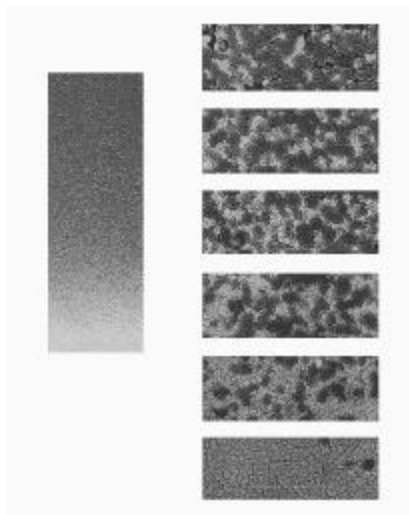


Annika Pettersson, Magnus Oskarsson, Jenny Petersson

Gradient- och matrismaterial - en litteraturstudie



Annika Pettersson, Magnus Oskarsson, Jenny Petersson

Gradient- och matrismaterial - en litteraturstudie

Utgivare Totalförsvarets Forskningsinstitut - FOI Vapen och skydd 147 25 Tumba	Rapportnummer, ISRN FOI-R--0128--SE	Klassificering Användarrapport
	Forskningsområde 5. Bekämpning	
	Månad, år Juni 2001	Projektnummer I0115/E2022
	Verksamhetsgren	
	Delområde 51. VVS med styrda vapen	
Författare/redaktör Annika Pettersson Magnus Oskarsson Jenny Petersson	Projektledare Magnus Oskarsson / Ewa Lidén	
	Godkänd av	
	Tekniskt och/eller vetenskapligt ansvarig	
Rapportens titel Gradient- och matrismaterial - en litteraturstudie		
Sammanfattning <p>För att åstadkomma en väsentlig höjning av materials prestanda dvs mekaniska och dynamiska egenskaper erfordras att nya väldesignade materialsystem framställs. Denna litteraturstudie har till syfte att ligga som grund för utvärdering av vilka gradient- och matrismaterial som kan tillverkas med Spark Plasma Sintering-tekniken (SPS) där tyngdpunkten ligger på material lämpliga för ballistiska skyddsapplikationer. För att belysa fördelarna med SPS-tekniken inleds litteraturstudien med en introduktion till traditionell sintring med dess fördelar men också om dess begränsningar. Därefter följer en kortfattad beskrivning av SPS-tekniken, vilken förklarar varför det är möjligt att sintra samman material vilka är omöjliga att sintra med traditionell teknik. Detta ger en möjlighet att erhålla synergistiska effekter från de ingående materialen, vilka ej skulle kunna nås med konventionella tekniker. Med SPS-tekniken kan material framställs med avsevärt högre densitet och en finare kornstorlek än traditionellt p.g.a. betydligt kortare sintringstider.</p> <p>Materialsystem speciellt lämpliga för ballistiska skyddsapplikationer är gradient- och matrismaterial. Gradientmaterial kan innehålla gradienter både i sammansättning och struktur. Detta möjliggör fogning av metall-keram och kan utnyttjas till en optimerad produkt med förhöjd prestanda mot de enskilda ingående materialen. Matrismaterial framställs för att förbättra de mekaniska egenskaperna hos grundmaterialet d.v.s. bibehållen styrka i kombination med ökad seghet. Inom keramområdet är det framförallt nanokompositer som är av intresse.</p>		
Nyckelord SPS, SHS, Gradientmaterial, Matrismaterial, Nanokompositer		
Övriga bibliografiska uppgifter Bild på framsidan: [50]	Språk Svenska	
ISSN 1650-1942	Antal sidor: 30 s.	
Distribution enligt missiv	Pris: Enligt prislista Sekretess	

Issuing organization FOI – Swedish Defence Research Agency Weapons and Protection SE-147 25 Tumba	Report number, ISRN FOI-R--0128--SE	Report type Scientific report
	Research area code 5.	
	Month year June 2001	Project no. I0115/E2022
	Customers code	
	Sub area code 51.	
Author/s (editor/s) Annika Pettersson Magnus Oskarsson Jenny Petersson	Project manager Magnus Oskarsson / Ewa Lidén	
	Approved by	
	Scientifically and technically responsible	
Report title (In translation) Gradient and Matrix Materials - A literature review		
Abstract (not more than 200 words) <p>To achieve a substantial increase of the mechanical and dynamic properties of the materials, new well designed materials systems need to be produced. This literature review serves the purpose of a base of knowledge for evaluation of which gradient and matrix materials are suitable to be produced by Spark Plasma Sintering (SPS), mainly for ballistic applications. To highlight the advantages with SPS-technology, the literature review gives a short introduction to traditional sintering techniques with its pros and cons. A brief description of the SPS-technique explains why it is possible to sinter material systems that are not possible to produce by traditional sintering techniques. This gives a possibility to achieve synergistic results from the included materials, which would not be possible by conventional methods. Through the SPS-technique material with higher density and finer grain structure, due to the shorter sintering cycles, can be produced.</p> <p>Material systems specially suited for ballistic applications are gradient and matrix materials. Gradient materials may have a gradient within both composition and structure. This facilitates the joining of metals with ceramics, and can be used to optimise a product with increased properties compared to each of the included materials. Matrix materials are produced to enhance the mechanical properties of the matrix, i.e. increased fracture toughness with sustained strength. Within the field of ceramics nano composites plays an important role.</p>		
Keywords SPS, SHS, Gradient materials, Matrix materials, Nano composites		
Further bibliographic information Picture on cover: [50]	Language Swedish	
ISSN 1650-1942	Pages 30 p.	
Price acc. to pricelist Security classification		

Innehållsförteckning

1. Inledning	5
2. Pulvermetallurgi	6
2.1. Framställning	6
2.2. Kompaktering	8
2.3. Sintringsteori	9
2.4. Alternativ metod, SHS	11
3. Spark Plasma Sintering, SPS	13
4. Materialsystem	18
4.1. Gradientmaterial, FGM	18
4.2. Matrismaterial	21
4.3. Nanokompositer	23
5. Karakterisering	25
5.1. Strukturanalys	25
5.2. Sammansättning och fasanalys	26
5.3. Hårdhetsmätning	27
6. Referenser	28

1. Inledning

För att öka prestandan hos material krävs att helt nya kombinationer av material designas på nano- eller mikronivå. Genom att kombinera olika materials egenskaper kan produkter framställas som har väsentligt bättre egenskaper, t.ex. starkare, segare, lättare än traditionellt tillverkade material och är optimerade för att passa den tänkta tillämpningen. Tillverkning av matris- och gradientmaterial har fram till idag varit begränsad men med Spark Plasma Sintering-tekniken (SPS) har helt nya möjligheter öppnats upp. Då denna teknik delvis bygger på andra mekanismer än traditionell sintring är det möjligt att sintra samman ämnen/material som tidigare varit svåra eller helt omöjliga att tillverka. SPS ger dessutom möjlighet till tillverkning av detaljer med hög och jämn densitet, under korta tillverkningsförlopp, vilket därmed förhindrar oönskad korntillväxt.

Denna litteraturstudie har till syfte att ligga som grund till en utvärdering av vilka material som kan tillverkas, med tyngdpunkt på ballistiska skyddsapplikationer. Den ligger även som underlag för kunskap om den valda tillverkningsmetoden, SPS.

Litteraturstudien består av fyra delar: den första delen (kap. 2) är en introduktion till traditionell pulvermetallurgi med pulverframställning, kompaktering och sintring. Denna del är tänkt att ge läsaren en insikt i traditionell sintring med dess fördelar men också om dess begränsningar. Del två (kap. 3) omfattar en kortfattad beskrivning av SPS-tekniken, vilken förklarar varför det är möjligt att sintra samman material vilka är omöjliga att sintra med traditionell teknik. Del tre (kap. 4) omfattar en litteraturoversikt av publicerade forskningsresultat gällande framställning av gradient- och matrismaterial samt nanokompositer. Vilka materialkombinationer som är möjliga att tillverka styrs bl.a. av möjligheten att upprätta bindning mellan de olika materialen (metall-keram), skillnaden i termisk längdutvidgningskoefficient, sintringshastighet och krympning. Del fyra (kap. 5) beskriver kortfattat de metoder som används för att karakterisera matris- och gradientmaterial såsom mikrostrukturbedömning, fasanalys och hårdhetsmätning.

Karakterisering av de dynamiska materialegenskaperna hos gradient- och matrismaterial är en viktig del då kopplingen mellan materialets mikrostruktur och dess mekaniska egenskaper är nödvändig för att bedöma matris- och gradientmaterials prestanda i t.ex. skyddsapplikationer. En separat rapport som behandlar dynamisk provning av keramer kommer därför att ges ut.

2. Pulvermetallurgi

Det finns en mängd processer för framställning av pulvermetallurgiska material, gemensamt för de flesta är följande moment [1]:

1. en process för framställning av pulvret.
2. en metod för kompaktering av pulvret till en given form.
3. en process för konsolidering av produktens form.

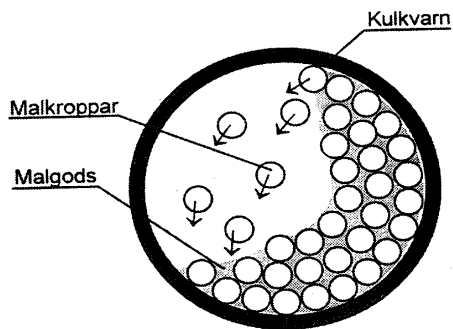
De metoder som används för framställning av metalliska och keramiska pulver måste anpassas till materialets egenskaper och till pulvrets senare användning.

2.1. Framställning

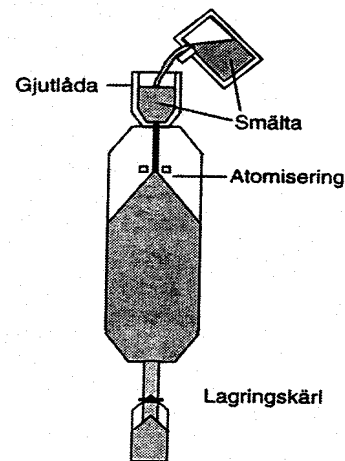
Metallpulver

De viktigaste framställningsmetoderna för metallpulver är [1, 2]:

- mekanisk nedbrytning (figur 2.1).
- reduktion av metalloxider.
- elektrolytisk utfällning ur vattenlösningar.
- gas- eller vattenatomisering (figur 2.2).



Figur 2.1. Kulkvarn för successiv nedkrossning av malgods, efter Uhrenius [1].



Figur 2.2. Framställning av metallpulver genom atomisering av en metallsmälta, efter Uhrenius [1].

Kerampulver

Exempel på framställningsmetoder för några vanliga keramer [3]:

- Aluminiumoxid (Al_2O_3)

Produceras i stora kvantiteter genom selektiv lakning av bauxit, den efterföljande värmebehandling omvandlar aluminiumhydroxid till aluminiumoxid, s.k. Bayerprocess.

- Kiselkarbid (SiC)

Har observerats naturligt endast i meteoritjärn. Tillverkas kommersiellt genom Achesonprocessen. Kiseldioxid (SiO_2) blandas med koks, och genom en extern elektrisk värmekälla reagerar de med varandra för att bilda kiselkarbid.

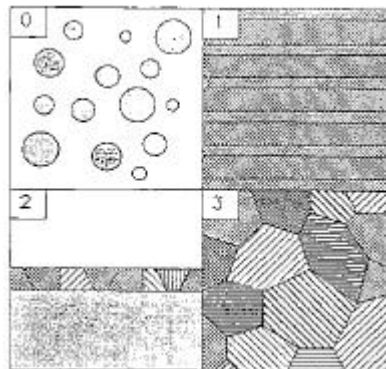
- Kiselnitrid (Si_3N_4)

Finns inte naturligt utan syntetiseras genom ett flertal olika processer.

Mekanisk nedbrytning används för att få fram önskad kornstorlek på pulvret.

Nanokristallina material

Nanokristallina material är de material som har minst en dimension som är mindre än 100nm [4] (figur 2.3). På grund av de extremt små dimensionerna finns det en stor volymfraktion av atomerna som är lokaliserade till korngränserna, 15-50% [4], och det är detta som ger dessa material deras unika egenskaper [5].



Figur 2.3. Nanokristallina material definieras som att ha minst en dimension under 100nm, efter Suryanarayana [5].

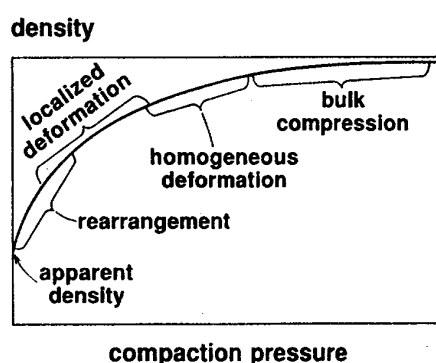
Nanokristallina material tillverkas genom ett flertal processer, som t.ex. mekanisk nedbrytning, mekanisk legering, plasmadeponering, spraymetoder [5], kemisk fällning samt inertgaskondensering, s.k. "top-down"(mala ner)- och "bottom-up"(bygga upp)-metoder.

Framförallt de mekaniska egenskaperna hos detaljer tillverkade av nanokristallina material blir ofta överlägsna de hos konventionella grovkorniga material. De har högre hårdhet,

mycket bättre hållfasthet, ökad diffusivitet, bättre duktilitet och seghet, reducerad E-modul och högre termisk expansionskoefficient i jämförelse med konventionella grövre material. Framställningen av nanomaterial är dock "besvärligare" jämfört med framställning av material från pulver med större storlek, då nanopartiklarna dels bildar kluster, dels är mycket reaktiva och det därmed är svårt att undvika en kraftig kornförgrovnig under konsolidering. Nya koncept inom nanokristallina material är nanokompositer och nanoglas, med speciell tonvikt på keramkompositer, för att öka keramernas styrka och seghet [5].

2.2. Kompaktering

Packning av partiklarna är det viktigaste momentet i de flesta kompakteringsprocesser. Packningsgraden är viktig när man fyller pressverktygen och den påverkar också krympningen under sintringen. För att åstadkomma höga packningsdensiteter (AD, apparent density) är det viktigt att partiklarna har lämplig storleksfördelning. I bimodala partikelfördelningar erhålles högre densitet än i blandningar där alla partiklar har samma storlek. Det är dock inte bara partikelstorleksfördelningen och partiklarnas form som har betydelse för packningsdensiteten, utan även hur blandningsförfarandet genomförs och vilka tillsatser, t.ex. presshjälpmedel, pulvret innehåller. Den lösa packningen (AD) av pulver har ett lågt koordinationsstal (antal närmsta grannar) 6-7 [1], och det resulterar i att det första som händer när externt tryck läggs på är en omorganisation av partiklarna. Efterhand som trycket ökar, så minskar mängden porer och koordinationsstalet ökar till 13,4-14,2 [1]. Vid kontaktytorna utsätts partiklarna först för elastisk lokal deformation, och senare för plastisk homogen- och bulkdeformation (se figur 2.4).



Figur 2.4. Diagram över densitetsökningens beroende av presstrycket och hur mekanismerna avlöser varandra , efter German [2].

Under pressningen har friktionen mellan pressverktyget och pulvret stor inverkan på den slutliga densiteten. Friktionen påverkas av tillsatta friktionshjälpmedel och av verktygets yta och kondition. Presshjälpmedlets egenskaper har också stor betydelse under den senare delen

av pressningen då kroppen stöts ut ur pressverktyget. När presstrycket ökar, ökar också den kraft som fordras för att stöta ut kroppen ur verktyget. De kontaktytor, med påföljande sammanhållning, som formas under kompakteringen ger en högre densitet som benämns grön densitet (GD, green density). Den resulterande grönkroppen har en viss grön styrka (GS, green strength) på grund av de attraktionskrafter som finns mellan de deformerade kontaktytorna. Det finns dock ännu inga punktsvetsningar (begynnande halsbildning) mellan de enskilda partiklarna [1], och det är först efter sintring som någon påtaglig styrka uppnås i provkroppen. Ett mål vid kompaktering är att ha så låg friktion mot pressverktyget som möjligt, då en mer homogen densitet erhålles hos grönkroppen, vilket i sin tur påverkar slutlig dimensionsförändring under sintringen.

Det finns idag ett stort antal olika sätt att kompaktera (tabell 2.1). Val av metod är helt beroende av material, dimensioner och krav.

Tabell 2.1. Det viktigaste kompakteringsmetoderna (delar av tabell i Richerson [3]).

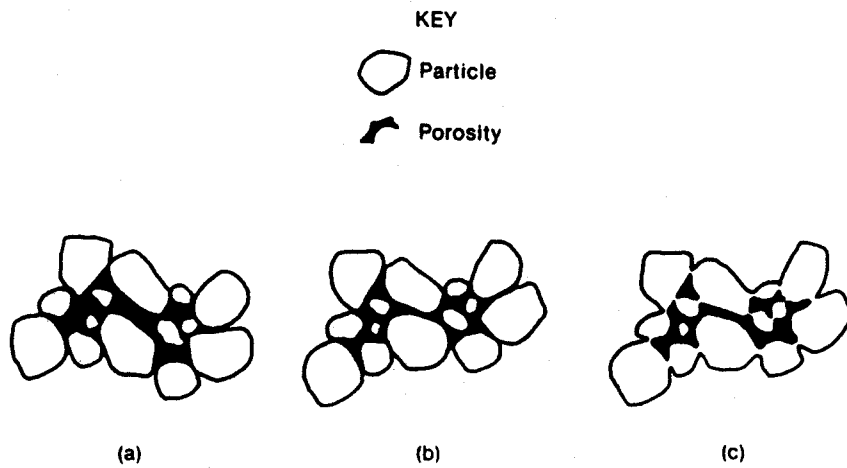
Pressning	Slamgjutning	Plasticerande formning
Uniaxiell	Vacuumgjutning	Extrusion
Isostatisk	Centrifugalgjutning	Valsning
Hetisostatisk	GELgjutning	Injektionsformning
	Bandgjutning	

2.3. Sintringsteori

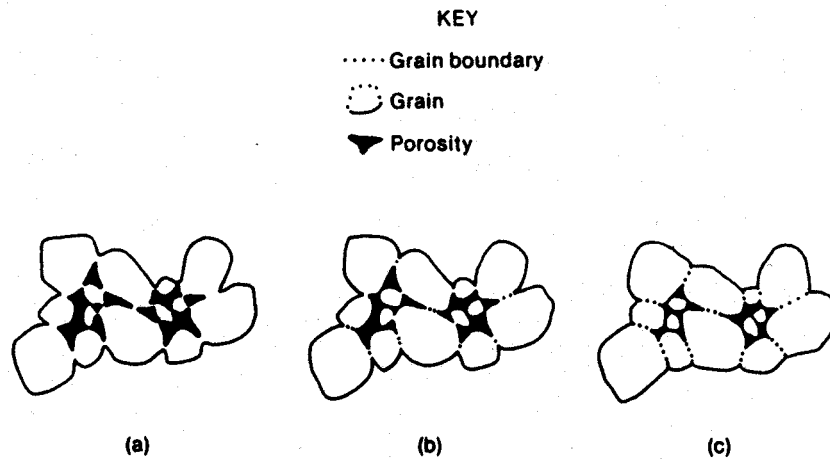
I pulversammanhang diskuteras konsolidering och då menas oftast någon form av sintring. Sintring innebär enkelt en eliminering av porer mellan de ursprungliga partiklarna med en påföljande dimensionsförändring, till följd av sammanväxning och bindningar mellan intilliggande partiklar. Följande kriterier måste uppnås innan sintring kan ske [3]:

- en mekanism för materialtransport måste närvara.
- en källa av energi för aktivering av denna transport måste upprätthållas.

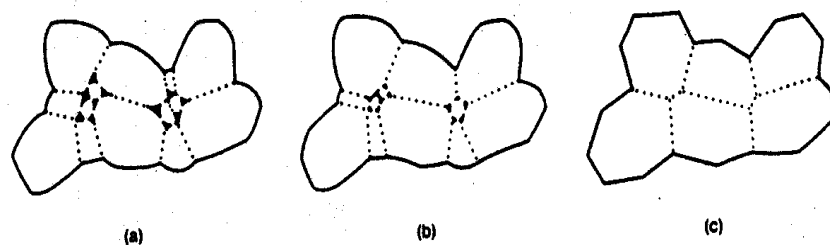
En schematisk bild av sintringens tre steg illustreras i figur 2.5-2.7. De primära mekanismerna för materialtransport är diffusion och viskösa flöden. Värme är den primära energikällan, tillsammans med energigradienter inom kontaktytorna och ytspänningarna, där drivkraften är minskning av ytenergi. Under den senare delen av sintrings cyklern, då porer avlägsnas, fås en oönskad kornförgrovning. Önskad eftersom mindre kornstorlek ger bättre mekaniska egenskaper [2].



Figur 2.5. Steg ett vid sintring, som innefattar ursprunglig packning (a), initial omorganisation (b) och begynnande halsformation (c) , efter Richerson [3].



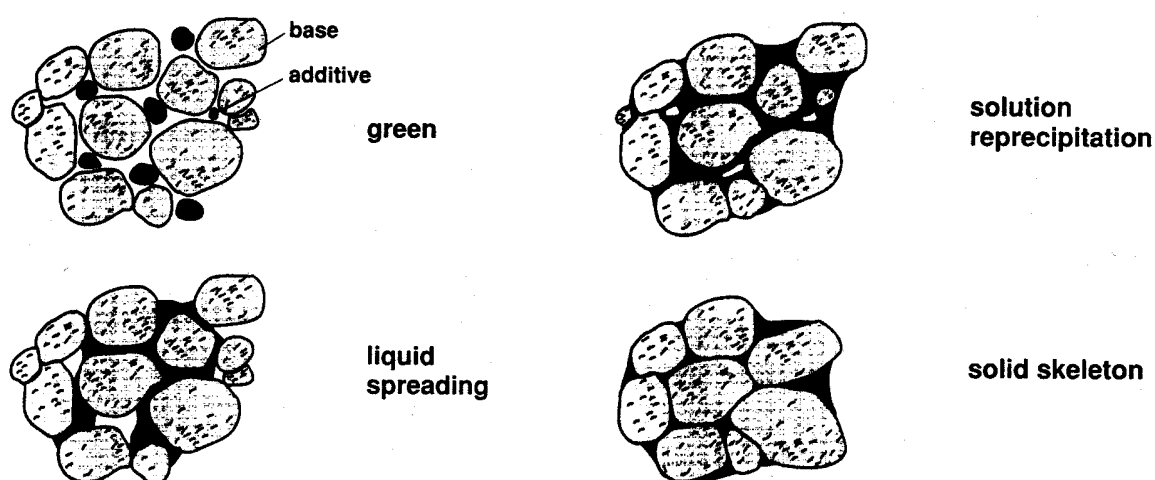
Figur 2.6. Steg två vid sintring då halsar och korn tillväxer (a). Korngränserna ökar med påföljande dimensionsminskning (b), men fortfarande kontinuerliga porer (c), efter Richerson [3].



Figur 2.7. Steg tre vid sintring leder till fortsatt kornstillväxt (a), porerna blir diskontinuerliga (b) och eventuella korngränsporor elimineras (c), efter Richerson [3].

Den egenskap som har störst betydelse vid s.k. smältfassintring är vätningen mellan smältan och de fasta faserna. Vätningen underlättas om det sker en kemisk reaktion mellan smältan

och den fasta fasen. Frånvaro av kemiska reaktioner är ofta en ganska god indikator på dålig vätning. Vätningen mellan en metall och en oxid ökar med metallens affinitet till syre [1]. Dock kan komplikationer vid kemiska reaktioner uppstå i form av oönskade faser. Dessa kan vid behov undertryckas och undvikas genom ett pålagt yttre tryck. Vätningen mellan smältan och den fasta fasen ger en bindningskraft mellan de fasta partiklarna (figur 2.8). I en provkropp under sintring finns det en mängd olika partikelstorlekar och former, och kraftbalansen mellan dessa blir komplex. Den vätande smältan fördelar sig dock så att energin blir minimerad.



Figur 2.8. Flödesschemat för smältfassintring i en blandning av två pulver. Baspulvret förblir fast medan tillsattspulvret bildar en smälta, efter German [2].

2.4. Alternativ metod, SHS

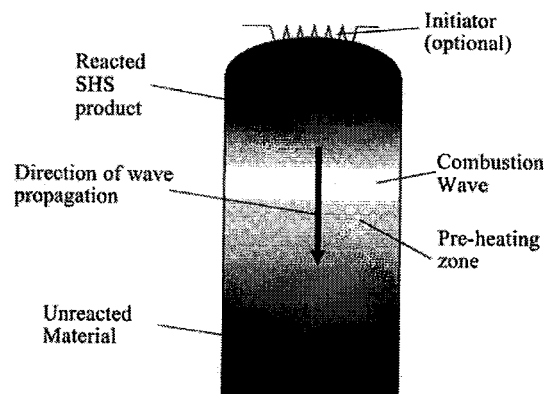
Self-propagating High-temperature Synthesis (SHS) är en kompakterings- och konsolideringsmetod där en form av kontrollerad förbränning utnyttjas. En exoterm reaktion mellan de ingående pulvren i komponenten, utnyttjas för att producera konventionella men även specifika materialsystem [6]. För att få fram önskat innehåll/sammansättning, struktur och egenskaper hos slutprodukten gäller det att styra SHS-processen.

Exempel på en reaktion. $3\text{TiO}_2 + 3\text{B}_2\text{O}_3 + (10+X)\text{Al} = 3\text{TiB}_2 + 5\text{Al}_2\text{O}_3 + X\text{Al}$ (1) [7]

Initieringen av reaktionen kan startas på kemisk väg eller genom elektrisk värme. När reaktionen och förbränningen väl har startat är den självgående och producerar en våg som sveper genom materialet från initieringspunkten till motstående sida inom loppet av ett par sekunder eller minuter. Materialet framför den våg som rör sig genom materialet förvärmes av

den värme som genereras vid förbränningen, och materialet bakom vågen kyls snabbt ner då vågfronten passerat (figur 2.9) [6]. Genom styrning av den frigjorda värmen kan temperatur, grad av omvandling, sammansättning och struktur kontrolleras [8, 9].

I många fall kan SHS ge stora fördelar vid en jämförelse med traditionella metoder, speciellt vad gäller lägre produktionskostnader och tillverkningsfördelar [9, 10], men även vad gäller mikrostrukturer och egenskaper. Dock är metoden begränsad till exoterma materialsystem där reaktionerna går att styra.



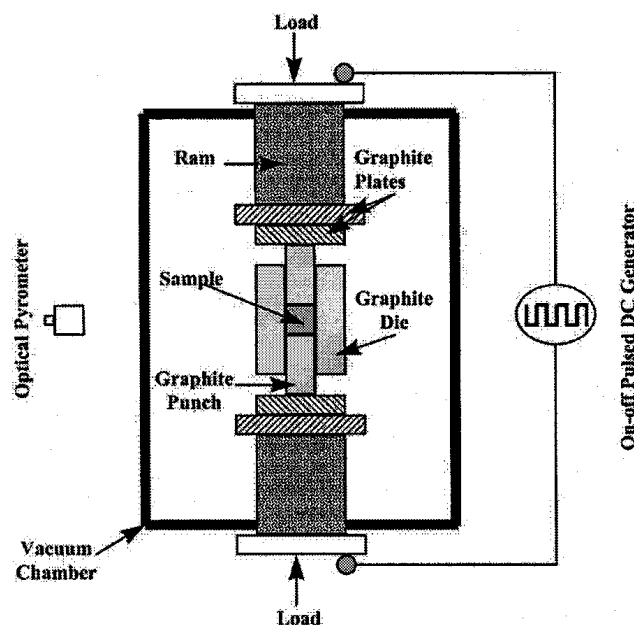
Figur 2.9. Ett schematiskt diagram över SHS-processen och vågens framfart genom pulvret, efter Xanthopoulou [6].

3. Spark Plasma Sintering, SPS

Spark plasma sintering (SPS), (gnistplasmasintring på svenska) är en sintringsteknik som bygger på att en högtemperatur-spark plasma genereras i mellanrummet mellan partiklarna då en pulsad likström (1000-20 000 Ampere, och låg spänning runt 3-4V [11]) appliceras över ett pulver. Ett yttre enaxligt tryck är pålagt under sintringsrykeln (ca. 10-100 ton). En schematisk presentation av SPS-utrustningen, se figur 3.1, visar bl.a. grafitverktyget, vilket har dubbla funktioner som sintringsform och värmelement [11], med under- respektive överstans och pulvermaterialet applicerat. Sintringen sker i vakuum eller med inertgas närvarande. Den höga likströmpulsen genererar [12, 13]:

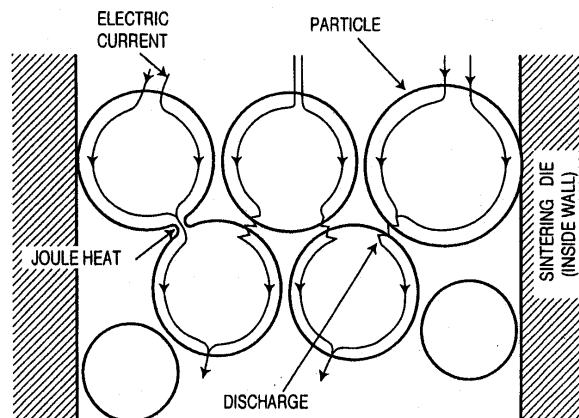
1. Spark plasma
2. Spark impact plasma
3. Värme
4. Ökad diffusion (ökar vid närvaro av ett elektriskt fält)

Sintring via SPS-tekniken har ett antal fördelar jämfört med sintring via traditionell teknik och gör det möjligt att framställa material med synergistiska egenskaper. Material kan framställas på betydligt kortare sintringstider och de framställda materialen kan vara avsevärt mer täta och ha en finare kornstorlek. Det skall även nämnas att det är möjligt att tillverka porösa strukturer. Tillverkning av komplexa materialstrukturer såsom matris- och gradientmaterial, fiberförstärkta keramer, metallmatris- och kerammatrismaterial samt nanokristallina material kommer att underlättas eller i vissa fall möjliggöras med SPS-tekniken.



Figur 3.1. Schematisk presentation av SPS-utrustning, efter Gao et al [14].

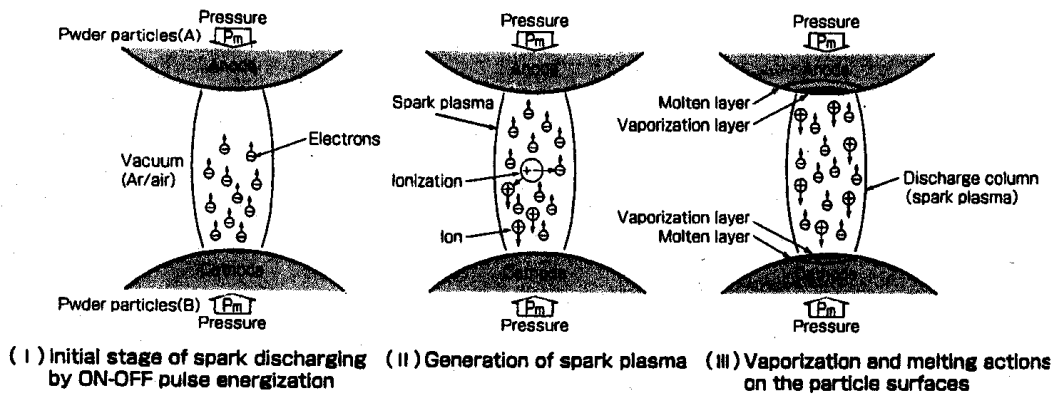
Genereringen av elektriska urladdningar i början av likströmpulsens, leder till en aktivering och rening av partiklarnas yta (spark impact plasma), t.ex. avlägsnas tunna oxidskikt på metallpulver. Det lokala värmefenomenet, momentant genereras temperaturer upp till tiotusentals grader Celsius, alstrar en värme- och materialtransport mellan partiklarna. Efter att partiklarna börjat smälta samman, s.k. halsbildning, kommer strömmen att bidra till att värme utvecklas i dessa regioner, se figur 3.2, och ytterligare sammansintring kan ske. Generering av halsbildning vid SPS-sintring illustreras schematiskt i figur 3.3. Vid växelverkan mellan två partiklar formas ett anod-katod förhållande. Den lokala höga temperaturen genererar smältning och förångning av partikelytan. När partiklarna smält samman underlättas den fortsatta sintringen av höga strömmar, då den diffusionsstyrda materialtransporten sker snabbare vid inverkan av ett elektriskt fält.



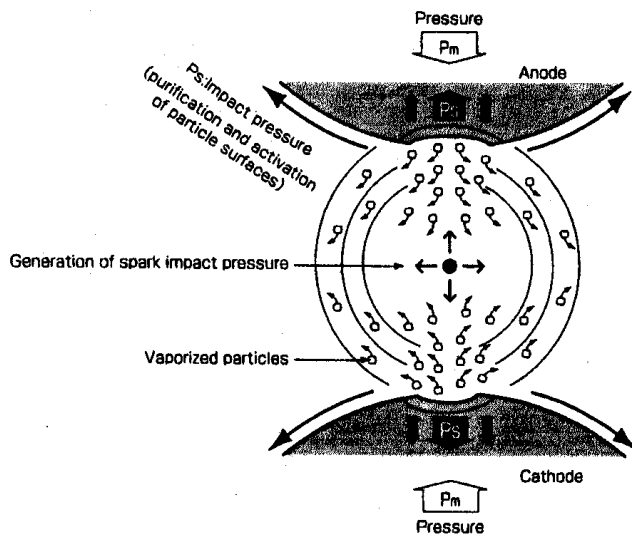
Figur 3.2. Strömflöde genom partiklar vid SPS-sintring, efter Tokita [12].

SPS-teknikens unika sintringsmekanismer gör det möjligt att tillverka material som är omöjliga att tillverka med andra metoder [15]: Aluminium, normalt är aluminiumpartiklar täckta med en tunn oxidfilm vilket omöjliggör sintring med traditionell teknik, men med spark plasman penetreras oxidskiktet lokalt och möjliggör därmed sintring. Ren wolframkarbid är svår att sintra utan närvaro av tillsatser men kan tillverkas rent genom SPS-metoden, även aluminiumnitrid (AlN) sintras till nära teoretisk täthet utan tillsatser.

Skall ett gradientmaterial tillverkas där de två ingående materialen har stora skillnader i termisk expansion kan konformade grafitverktyg användas, där skillnaden i termisk expansion beaktats vid utformningen av verktyg, så att slutprodukten får önskvärd cylinderform. Sintringstemperaturen påverkar slutlig täthet (densitet) och kornstorlek hos tillverkat material, men dessvärre är dessa två parametrar i hög grad motstridiga och det gäller därför att välja en optimal temperatur där bästa möjliga mekaniska egenskaper erhålles hos produkten.

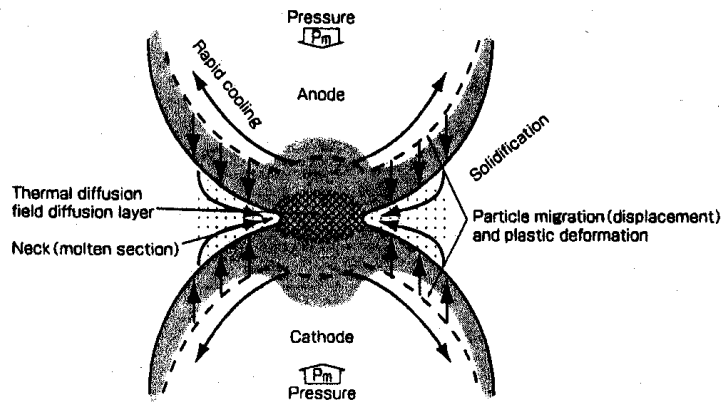


↓ **Sputtering**



(IV) Generation of spark impact pressure, sputtering of vaporized/molten particles

↓ **Particle surface diffusion bonding**



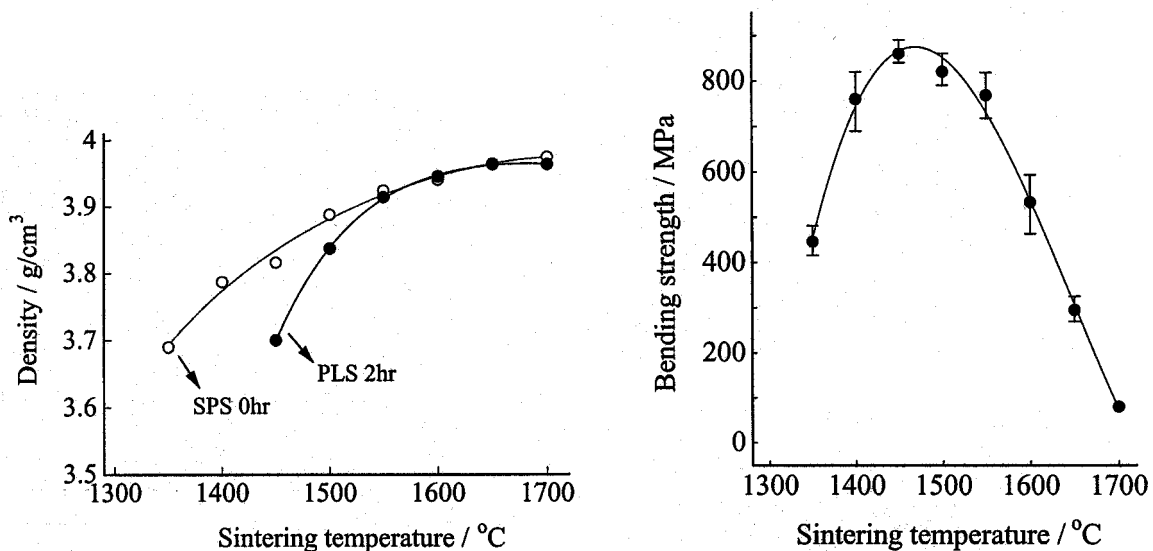
(V) Neck formation by spark plasma

Figur 3.3. Mekanism för halsbildning genom spark plasma, efter Tokita [12].

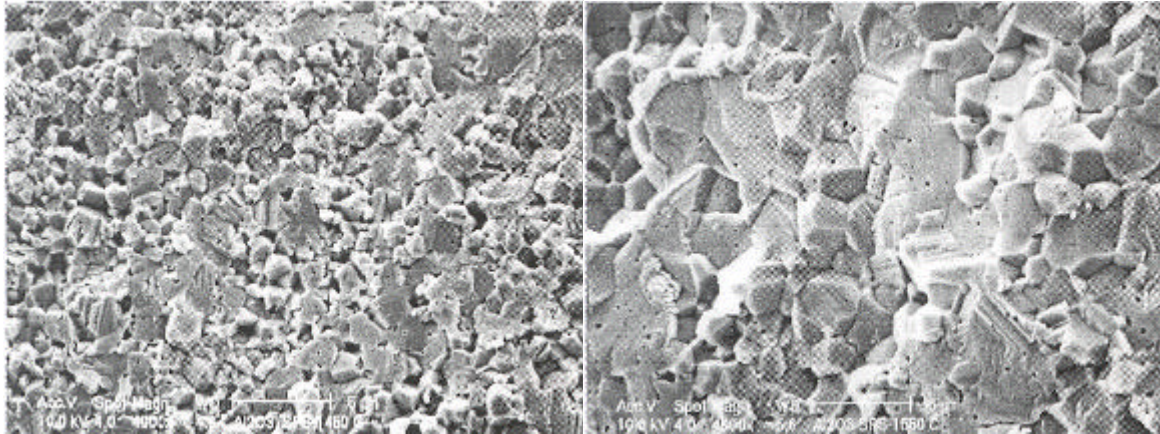
Exempel på material sintrade med SPS-teknik [16]:

Klassificering	Material
Metaller	Fe, Cu, Al, Ni
Oxider	Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO , SiO_2 , TiO_2 , HfO_2
Karbider	SiC , B_4C , TaC , WC , ZrC , VC
Nitrider	Si_3N_4 , TaN , TiN , ZrN , VN , AlN
Borider	TiB_2 , HfB_2 , LaB_6 , ZrB_2 , VB_2
Florider	LiF , CaF_2 , MgF_2
Kompositer	Al_2O_3 -Safir, Al_2O_3 - SiO_2 , Al_2O_3 - $\text{SiC}_{(w)}$, Al_2O_3 - TiC
Cermets	Al_2O_3 -stål, Al_2O_3 -Ni, Si_3N_4 -Ni, ZrO_2 -Ni, ZrO_2 -stål, stål-WC+Co, WC-Co+Ni+Fe, BN-Fe
Intermetaller	TiAl, MoSi_2 , Si_3Zr_5 , NiAl, NbCo, NbAl,

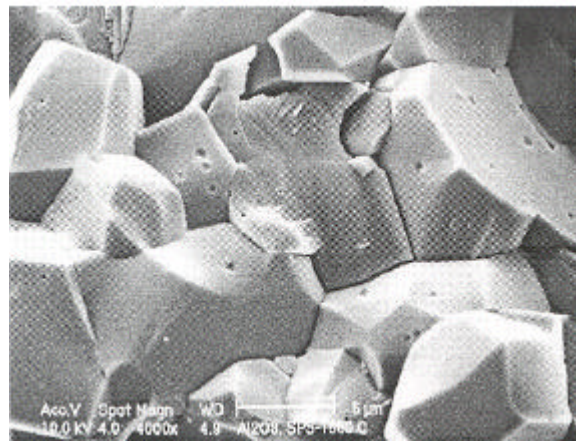
Gao et al [14] har undersökt böjhållfastheten och mikrostrukturen hos Al_2O_3 . Densiteten ökar med ökande sintringstemperatur, medan böjhållfastheten har ett maximum vid ca. 1480°C , se figur 3.4. Mikrostrukturell undersökning visar stora skillnader i kornstorlek hos material som sintras vid 1450 , 1550 resp. 1650°C , se figur 3.5-3.6, vilket förklarar skillnaderna i hållfasthet. Sintring vid 1400 - 1550°C gav en böjhållfast som är nära dubbelt så stor som erhålles med trycklös sintring (pressure less sintering, PLS).



Figur 3.4. Densitet och böjhållfasthet som funktion av sintringstemperatur, efter Gao et al [14].



Figur 3.5. Al₂O₃ konsoliderad med SPS vid 1450°C (vänster) och 1550°C (höger), efter Gao et al [14].



Figur 3.6. Al₂O₃ konsoliderad med SPS vid 1650°C, efter Gao et al [14].

4. Materialsystem

För att åstadkomma en väsentlig höjning av materials prestanda (mekaniska och dynamiska egenskaper) erfordras att nya väl designade materialsystem framställs. Initialt handlar det om att verifiera önskvärda egenskaper hos slutprodukten och utifrån denna kravprofil finna lämpliga material som uppfyller dessa krav. Genom att kombinera t.ex. två material, som var för sig har ett antal positiva egenskaper, kan en slutprodukt framställas med synergistiska egenskaper. Det finns dock ett antal praktiska problem som måste beaktas vid materialval. För att kombinera två eller flera material krävs bl.a. att kemisk bindning kan upprättas mellan materialen, skillnaden i termisk utvidningskoefficient bör inte skilja avsevärt. Dessutom krävs att materialen inte reagerar med varandra och bildar nya icke-önskvärda faser (kan i viss mån undertryckas med yttre pålagt tryck).

En del keramiska material är väl kända som potentiella kandidater för ballistiska skydd: TiB_2 , B_4C , SiC och i lite mindre utsträckning Al_2O_3 . På senare tid har även AlN identifierats som intressant. Ickeoxider tycks ha bättre ballistiska egenskaper jämfört med keramoxider, då de oftast är hårdare, har högre E-modul och generellt lägre densitet [17].

4.1. Gradientmaterial, FGM

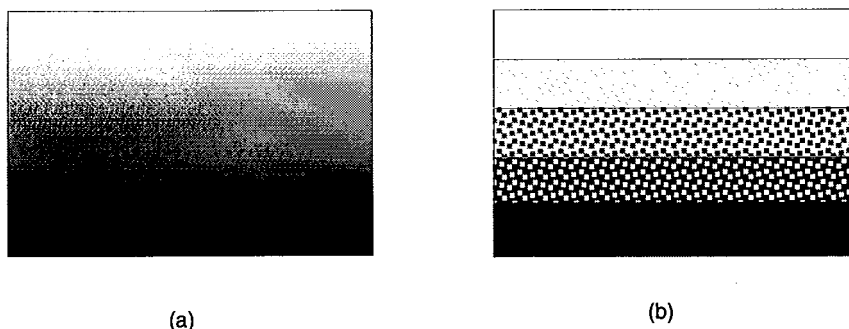
Idag förkortas gradientmaterial ofta FGM efter engelskans *Functionally Graded Materials* och kan innehålla gradienter av både sammansättning och struktur. Detta resulterar i att även egenskaperna förändras utefter gradienten [18].

En generell ide om gradientmaterial föddes först med konceptet kompositer och polymera material i början på 1970-talet, men det var inte förrän i början av 1980-talet som försök till tillverkning skedde. Varje strukturenhet inom ett gradientmaterial kallas för ett element och är den grundläggande byggstenen vid tillverkning av ett gradientmaterial. I tabell 4.1 finns uppräknat olika exempel på byggnadsstenar, enheter, vilka bör tas i akt vid tillverkning [18].

Tabell 4.1. Olika exempel på byggnadsstenar, enheter, vilka bör beaktas vid tillverkning av ett gradientmaterial, efter Miyamoto [18].

Huvudenheter	Underenheter
Kemiska	Oorganisk, organisk, keramisk, metallisk, polymer
Fysikaliska	Jontillstånd, elektriskt tillstånd, kristalltillstånd, dipolmoment, magnetiskt moment, bandgap
Geometriska	Granulat, stav, nål, fiber, flake, por, textur, orientering
Biologiska	Komplexa makromolekyler, celler, organisk vävnad

I de enklaste gradientmaterialen varierar sammansättningen av två ingående material och övergångarna kan antingen vara kontinuerliga (figur 4.1 a) eller diskontinuerliga (figur 4.1 b). De vanligaste gradientmaterialen av denna sort är de som består av en refraktär keram och en metall. På detta sätt kan svårförenliga egenskaper så som värmetålighet och korrosionsbeständighet hos keramen kombineras med seghet och bearbetbarhet hos metallen. Gradienter kan även finnas i fler dimensioner [18].



Figur 4.1. Kontinuerlig (a) och diskontinuerlig (b) övergång, gradient, mellan två olika material i ett gradientmaterial, efter Miyamoto [18].

Exempel på gradientmaterial

Ämnesområdet gradientmaterial är ganska nytt och hittills finns det endast ett fåtal exempel på materialsystem med lite tjockare skikt. De tunnare skikten tillverkas bland annat genom PVD och CVD och finns i fullskaleproduktion på ett flertal ställen.

Tjockare skikt (mm) kan produceras genom t.ex. SPS, SHS och högtryckssintering (HPS, high pressure sintering), av vilka SPS och SHS beskrivits tidigare. Ett annat sätt att tillverka tjockare skikt är att pressa en grönkropp pulvermetallurgiskt och sedan genom parameterkontroll, bland annat yttre tryck, styra en smältfassintring (PAD, pressure assisted

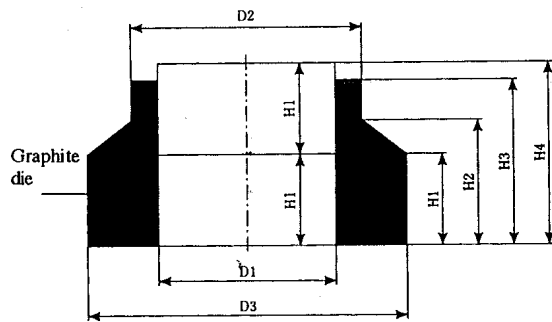
densification) [19, 20]. Exempel på system och metoder vilka kan ge gradientmaterial med tjockare skikt finns i tabell 4.2.

Tabell 4.2. En översikt över system av gradientmaterial med tjockare skikt som producerats och vilken metod den tillverkats med.

System	Metod	Referens
TiB ₂ -Al ₂ O ₃ -Al	SHS	[7]
TiC-Ni	SHS	[21]
TiC-Cr ₃ C ₂ -Ni	SHS	[21]
TiC-Al ₂ O ₃ -Ni-Al	SHS	[22]
TiC-Ni	SHS	[23]
Ti-TiB ₂	PAD	[19]
TiB ₂ -TiC	HPS	[24]
ZrO ₂ (3Y)-rostfritt stål	SPS	[13]

Tokita [13] har undersökt möjligheterna att tillverka provkroppar av lite större dimensioner med SPS. Detta är gjort med systemet ZrO₂(3Y)-rostfritt stål, där 3Y står för 3 mol% Y₂O₃, och det rostfria stålet har beteckningen SUS410L. I en större och specialdesignad grafitdegel (figur 4.2) hade de möjlighet att styra temperaturen i de olika skikten, vilka i detta fall var 11 stycken (figur 4.3), så att ZrO₂(3Y)-skikten låg mellan 825°C och 1280°C och de rostfria skikten låg mellan 925°C och 975°C. Den totala processtiden var 58 minuter, 28 minuters uppvärmning, 5 minuter hålltid och 25 minuters avkylning.

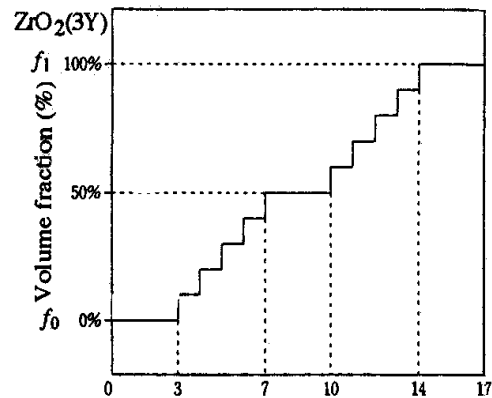
Från tidigare försök med ZrO₂(3Y)-Ni, format som FGM, i SPS har man funnit att kvarvarande spänningar i provkroppen resulterar i en plastisk deformation av den metalliska delen, detta på grund av olika termisk expansion [25]. I fallet med ZrO₂(3Y) och rostfritt stål valdes dessa för att de har nästan lika termiska expansionskoefficienter; $11 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ för ZrO₂(3Y) och $11,7 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ för det rostfria stålet. Tokita visade att för detta system och med styrning av temperaturen i grafitdegeln fanns möjlighet skala upp tillverkningen och undvika den plastiska deformationen av det metalliska skikten [13].



Unit:mm

	φ50	φ80	φ100
D 1	50.4	80.4	100.4
D 2	80	110	130
D 3	110	150	180
H 1	50	50	50
H 2	70	70	70
H 3	90	90	90
H 4	100	100	100

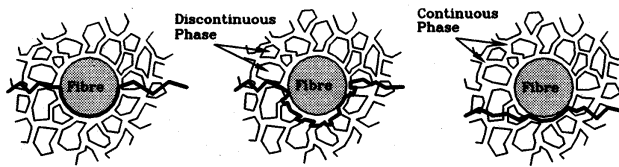
Figur 4.2. Den specialdesignade grafitdegeln vilken möjliggör större SPS-prover , efter Tokita [13].



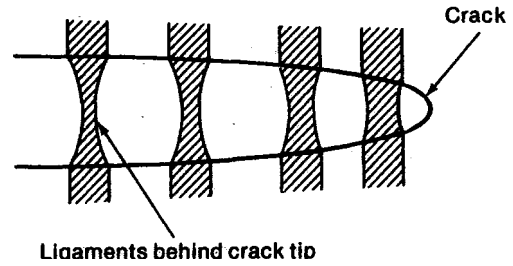
Figur 4.3. Storleksfördelning på de 11 skikten i SPS-provet, efter Tokita [13].

4.2. Matrismaterial

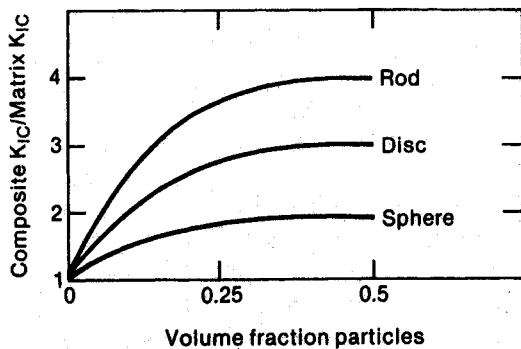
På grund av anvisningskänslighet och sin låga brottseghet utgör keramer en utmaning att tillverka i hållbara strukturer. För att undvika sprödbrott, ligger utmaningen i att tillverka material som tål den höga spänningskoncentrationen i sprickspetsen eller som kan delokalisera, sprida ut, energin. Det finns många sätt att öka just brottsegheten t.ex. att utgå från ett ultrafint pulver, öka packningsdensitet under konsolidering och minska mängden porer med avancerade sintringsmetoder. Sedan 1970-talet har arbete gjorts där brottsegheten ökas genom att bromsa spricktillväxten. Framgång har nåtts inom områden såsom: fiberförstärkning (figur 4.4), där fibrer med en högre E-modul placeras i en matris med lägre E-modul ger en höjning av segheten (figur 4.5). Denna höjning styrs t.ex. av skillnaden i E-modul, styrkan hos fibrerna, volymfraktion och distribution av fibrer, fiberdesign (figur 4.6) samt bindning mellan matrisen och fibrerna (figur 4.7), och eventuellt en förspänning. Då keramer oftast spricker i drag kan en förspänning minska risken att sprickor initieras och fortplantas, vilket även kan uppnås genom partikeldispersion, whiskersdispersion samt fasomvandlingar [3].



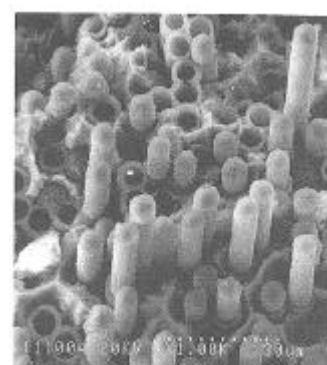
Figur 4.4. Spricktillväxt efter tre olika värmebehandlingar på samma material, efter Peters [26].



Figur 4.5. Överbrygning innebär att det finns en struktur som sträcker sig över sprickan och bidrar med en "stängande" kraft, efter Richerson [3].



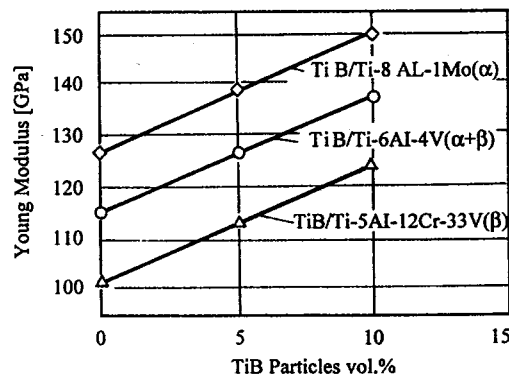
Figur 4.6. Effekten av olika geometri på främmande faser, efter Richerson [3].



Figur 4.7. Exempel på "pull out" där fibrernas friktion och vidhäftning förbrukar en del av spricktillväxtens energi, efter Zhenhai [27].

Exempel på metallmatrismaterial

Som exempel på metallmatrismaterial kan nämnas de som förstärks genom partikelhärdning. Partiklar av intresse kan vara karbider (SiC , TaC , WC , B_4C), nitrider (TaN , ZrN , Si_3N_4 , TiN), borider (TaB_2 , ZrB_2 , TiB_2 , WB) och oxider (ZrO_2 , Al_2O_3 , ThO_2) [28]. I figur 4.8 visas hur tillsatts av TiB till olika titanlegeringar påverkar E-modulen.



Figur 4.8. Hur tillsatts av TiB -partiklar till olika titanlegeringar påverkar E-modulen, efter Kaczmar [28].

Ett mer specifikt exempel kan vara de matrismaterial som kan tillverkas med hjälp av pulvermetallurgisk reaktiv pressning, där Ti och TiB_2 reagerar exotermt med varandra (SHS). Följande system har tillverkats Ti-B, Ti- TiB_2 , Ti- B_4C och Ti-BC. Efter kallkompaktering och varmextrudering fås en matris med nålliknande inneslutningar, vilka markant ökar materialets hållfasthet [19, 29]. Ytterligare ett exempel på metallmatrismaterial är hårdmetall, där hård och spröd wolframkarbid ligger i en seg koboltgrundmassa, som tillsammans utgör ett material med goda egenskaper [1]. Med ballistiskt intresse kan nämnas matrismaterial mellan två keramer, TiB_2 och TiC , vilka konsoliderats med hjälp av SHS. Med detta material har ballistiska försök nått likvärdiga eller bättre resultat, jämfört med välkända hetisostatpressade material av TiB_2 och SiC [17].

4.3. Nanokompositer

För att förbättra de mekaniska egenskaperna hos spröda keramer tillsättes små volymer findispersa partiklar. Förbättringen i brottseghet har förklarats med t.ex. en ändring i spricktillväxtbeteende, från interkristallint till transkristallint genom påverkan från nanopartiklar liggande i korngränserna vilka avlänkar sprickan (brottsegheten är högre i kornen jämfört med korngränserna), ökad ytojämnhet hos brottytan genom påverkan av spänningsfält från nanopartiklar lokaliserade i kornen (uppkommer p.g.a. skillnad i termiskutvidgningskoefficient mellan partiklar och grundmassa) [30] s.k. sprickavledning, överbrygning av sprickan [31] samt uppkomst av mikrosprickor [32].

Exempel på nanokompositer

Aluminiumoxid med kiselkarbidpartiklar (5-10%) närvarande ökade böjhållfastheten från 320 till 1000 MPa samtidigt som brottsegheten ökade från 3,2 till 4,7 $\text{MPam}^{1/2}$ jämfört med ren Al_2O_3 [33]. En annan studie visade att Al_2O_3 -5% SiC gav en hållfasthet på 520 MPa och brottseghet på 4,7 $\text{MPam}^{1/2}$ [34]. Nanokristallint Al_2O_3 sintrat samman med 6% diamant uppvisade en hårdhet på 25-30 GPa och en brottseghet på 3,5 $\text{MPam}^{1/2}$, samt med 10 vol-% niob och 15 vikt-% aluminium uppvisade en hårdhet på 20-23 GPa och en brottseghet på >8 $\text{MPam}^{1/2}$ [35]. Framställning av nanokomposit Al_2O_3 -5% SiC via SPS-tekniken med betydligt kortare sintringstider (5-7 min. jämfört med traditionell sintringstid på ca. 1 h, vilket oftast även resulterar i oönskad korntillväxt) och lägre sintringstemperatur gav ett material med en böjhållfasthet upp till 1000 MPa [36]. Kiselkarbidpartiklarna återfanns mestadels i aluminiumoxidkornen. Ytterligare exempel på aluminiumoxid baserade nanokompositer är: Al_2O_3 - ZrO_2 [37], Al_2O_3 - ZrO_2 - SiC [38], Al_2O_3 - MgO - SiC [39], Al_2O_3 -Ni/Co [40] samt Al_2O_3 -Ni [41].

För att förbättra de mekaniska egenskaperna hos kiselnitrid (Si_3N_4) tillsätts nanopartiklar av kiselkarbid (SiC) [42, 43].

Tillsats av 20-30% Al_2O_3 till stabiliserad tetragonal zirkoniumoxid förbättrar de mekaniska egenskaperna avsevärt [44, 45]. SPS-sintring av YSZ-20% Al_2O_3 gav en avsevärd korn tillväxt, dock betydligt mindre än vid traditionell sintring dessutom erhöles ett tätare material. Materialet fick en hållfasthet på 1100 MPa och en brottgräns på $6.6 \text{ MPam}^{1/2}$ [44].

5. Karakterisering

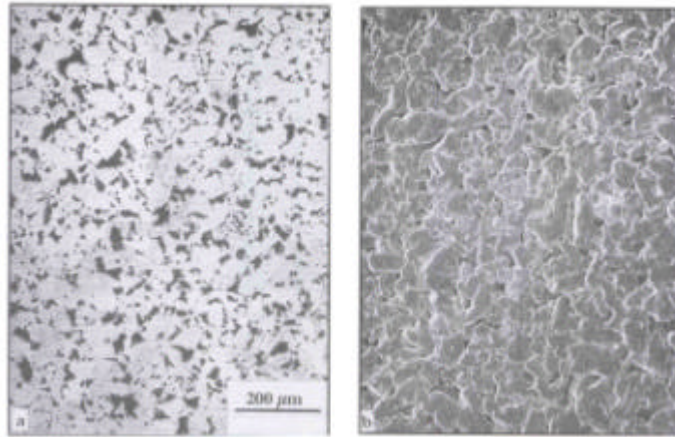
För att karakterisera material med så stora variationer i kemiskt innehåll, och därmed stora skillnader i egenskaper, som de funktionella gradientmaterialen uppvisar används en mängd tekniker. Vid all karakterisering av pulvermetallurgiska material är det dock viktigt att använda tester som är relevanta för materialets användningsområde. Karakterisering av pulvermetallurgiskt framställda material kan indelas i fem grupper [2]:

- mikrostruktur, där man bland annat kontrollerar kornstorlek och fasspridning.
- porstruktur, det vill säga porstorlek, porositet, porform mm.
- mekaniska egenskaper, t.ex. hållfasthet, duktilitet och hårdhet.
- ytegenskaper t.ex. korrosionsbeständighet.
- fysikaliska egenskaper, t.ex. termiska, elektriska och magnetiska egenskaper.

Porstrukturen är särskilt viktig för vilka egenskaper ett pulvermetallurgiskt framställt material uppvisar.

5.1. Strukturanalys

Metallografisk undersökning av sintrade material används för att identifiera mängden, formen och fördelningen av fasta faser och porositet. Kombinationen av dessa i en sintrad provkropp leder till vissa svårigheter vid provprepareringen och lämpliga tekniker måste därför användas vid ytbehandling, såsom slipning och polering [46]. Information om strukturen hos ett material som fås i ett svepelektronmikroskop (SEM) blir mer ”tredimensionell” än den som syns i ljusoptiskt mikroskop (LOM), se figur 5.1. Densiteten hos ett material mäts oftast m.h.a. Archimedes princip där teoretisk densitet beräknas med kännedom om densiteterna för de ingående faserna samt fasernas respektive viktsdelar. Den relativa densiteten beräknas sedan som uppmätt densitet dividerat med teoretisk densitet.



Figur 5.1. Jämförelse mellan mikrostrukturbilder av ett pulvermetallurgiskt material tagna i (a) LOM och (b) SEM, efter German [2].

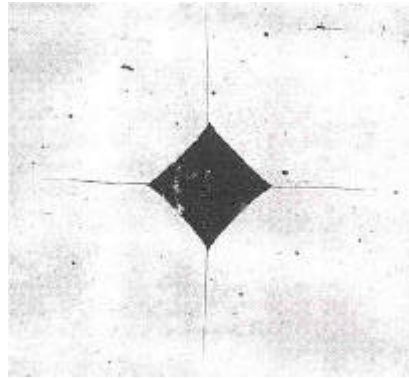
5.2. Sammansättning och fasanalys

För att kontrollera att önskad mängd av ett visst ämne erhållits görs en analys av den kemiska sammansättningen hos ett material. Undersökningar av sammansättning är särskilt intressant för funktionella gradientmaterial eftersom behov finns av att veta att den eftersträvade sammansättningen faktiskt erhållits. Med hjälp av spektrometrar, t.ex. energidispersiv spektrometer (EDS) eller våglängdsdispersiv spektrometer (WDS), kopplade till ett SEM kan den kemiska sammansättningen i olika områden studeras. Utbredningen av ett element över det avbildade objektområdet kan göras med s.k. mapping, en kemisk kartläggning som innebär att primärstrålen i SEM:et sveper över hela provytan, samtidigt detekteras utvald röntgenstrålning och varje foton representeras av en "prick" på bildskärmen [47].

En viss information om faser kan erhållas med hjälp av ett SEM och med kunskap om de kemiska skift som uppstår i olika ämnens WDS-spektra då kemiska föreningar finns närvarande, men för att göra en bra fasanalys är transmissionselektronmikroskopet (TEM) eller röntgendiffraktometer, (X-Ray Diffraction, XRD) lämpligare redskap. Provberedningen är mer omfattande vid studier i TEM, men då fås även mikrostrukturell information om materialet. Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA) är en annan metod att mäta kemisk sammansättning och kemisk omgivning, kemiska skift (föreningar) som är mildare mot provet eftersom man istället för elektroner använder sig av röntgenstrålning för analysen.

5.3. Hårdhetsmätning

Hårdhet är ett mått på ett materials förmåga att motstå plastisk deformation. Vanligen mäts hårdheten genom att på materialets yta göra ett intryck med en indentor (intryckare) som sedan avlägsnas. Storleken mäts på kvarvarande intrycket och hårdheten kan därifrån beräknas (värden finns ofta tabellerade). Indentorn är vanligen tillverkad i diamant och ett antal olika geometrier utnyttjas: spetsig pyramid, antingen tresidig (Berkovich) eller fyrsidig (Vickers), kon med sfärisk topp med olika radie (Rockwell) samt kula (Brinell). Olika mätmetoder, och även olika laster, ger olika hårdhetsvärden, vilka kan till viss del korreleras till varandra genom tabeller. Sintrade material går dock inte att omvandla från ett tabellerat hårdhetsvärde till ett annat då de reagerar olika på olika typ av intryckare [46]. Vickershårdheten är den dominerade testmetoden för keramer.



Figur 5.3. Vickersintryck i en keram, efter Anton [48].

Ett annat sätt att mäta hårdheten är med kvantitativa indenteringsmetoder, vilka används för att karakterisera mekaniska egenskaper såsom E-modul, sträckgräns, brottgräns, hårdhet och brottseghet hos homogena material. Detaljerade analytiska lösningar för mekaniken hos gradientmaterial gör det möjligt att uppskatta lokala egenskaper hos de enskilda skikten. Genom att välja storlek, form och last hos indentorn kan den region inom vilken den elastiska modulen provas beroende på mikrostruktur, gradientlutning och materialets typ och geometri avsevärt ändras [49]. Instrumented Indentation Testing (IIT) liknar konventionell mikrohårdhetsmätning i det att på materialets yta görs ett intryck med en indentor som sedan avlägsnas, skillnaden är att vid IIT mätes och tabelleras kraften och förskjutningen hos indentorn under hela på- och avlastningen. Ur upptagna kraft- och förskjutningsdata fås hårdheten och E-modulen [11].

6. Referenser

Bild på framsidan: [50]

1. Uhrenius, B., *Pulvermetallurgi*. 2000: Inst.för Materialvetenskap, KTH.
2. German, R.M., *Powder Metallurgy Science*. 2nd ed. 1997, Princeton, New Jersey, USA: Metal Powder Industries Federation.
3. Richerson, D.W., *Modern Ceramic Engineering, properties, and use in design*. 2nd ed. 1992, New York, NY, USA: Marcel Dekker Inc.
4. Siegel, R.W., *Nanophase Materials: synthesis, structure, and properties*, in *Invited chapter to be published in Physics of New Materials*, F.E. Fujita, Editor. 1992, SpringerVerlag: Heidelberg.
5. Suryanarayana, C., *Nanocrystalline Materials*. International Materials Reviews, 1995. **40**(2): p. 41-64.
6. Xanthopoulou, G. and G. Vekinis, *An overview of some environmental applications of self-propagating high-temperature synthesis*. Advances in Environmental Research, 2001. **5**: p. 117-128.
7. Feng, H.J. and J.J. Moore, *The Effect of Pressure on the Combustion Synthesis of a Functionally-Graded Material: TiB₂-Al₂O₃-Al Ceramic-Metal Composite System*. Journal of Materials Engineering and Performance, 1993. **2**(5): p. 645-650.
8. Merzhanov, G., *Self-propagating high-temperature synthesis: twenty years of research and findings*. Combustion and Plasma Synthesis of High Temperature Materials, ed. Z.A. Munir and J.B. Holt. 1990, New York: VCH Publishers. 1-53.
9. Merzhanov, G., *Worldwide evolution and present status of SHS as a branch of modern R&D on the 30th anniversary of SHS*. Int. J. Self-Propagating High-Temperature Synth., 1997. **6**: p. 119.
10. Moore, J.J. and H.J. Feng, *Combustion synthesis of advanced materials: classification, applications, and modelling*. Prog. Mater. Sci., 1995. **39**: p. 243.
11. Ichikawa, K., *Functionally Graded Materials in the 21st Century*. 2001: Kluwer Academic Publishers.
12. Tokita, M., *Mechanism of Spark Plasma Sintering*.
13. Tokita, M., *Development of Large-Size Ceramic/Metal Bulk FGM Fabricated by Spark Plasma Sintering*. Materials Science Forum, 1999. **308-311**: p. 83-88.
14. Gao, L., et al., *Bending Strength and Microstructure of Al₂O₃ Ceramics Densified by Spark Plasma Sintering*. Journ. Europ. Cer. Soc., 2000. **20**: p. 2149-2152.
15. Omori, M., *Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS)*. Materials Science and Engineering, 2000. **A287**: p. 183-188.
16. Hälldahl, L., *Spark plasma sintering*. Litteraturstudie, K-analys AB.
17. Majorowski, S., V. Hlavacek, and J.A. Puszynski, *Ceramic armor materials derived from combustion synthesized powders*. Advanced ceramics for structural and tribological applications: p. 581-587.
18. Miyamoto, Y., et al., *Functionally Graded Materials: Design, Processing and Applications*. 1999, Norwell, Massachusetts, USA: Kluwer Academic Publisher.

19. Gooch, W.A., et al. *Development and ballistic testing of a functionally gradient ceramic/metal applique*. in *17th international symposium on ballistics*. 1998. Midrand, South Africa.
20. Tsuda, K., et al., *Development of functionally graded sintered hard materials*. Powder Metallurgy, 1996. **39**(4): p. 296-300.
21. Borovinskaya, I.P. and A.N. Pityulin, *Production of Metal-Ceramic FGM with High Resistance to Impacts*. Materials Science Forum, 1999. **308-311**: p. 134-139.
22. Feng, H.J. and J.J. Moore, *The Design of an Affordable, One-Step Process for the Production of a Functionally Graded Material (FGM)*. Journal of Materials Processing, 1994. **2**(6): p. 367-377.
23. Zang, Y., et al., *Rapid prototyping and combustion synthesis of TiC/Ni functionally graded materials*. Materials Science and Engineering, 2001. **A299**: p. 218-224.
24. Bhaumik, S.K., et al., *Synthesis and sintering of TiB₂ and TiB₂-TiC composite under high pressure*. Materials Science and Engineering, 2000. **A279**: p. 275-281.
25. Omori, M., et al. *Preparation and Properties of ZrO₂(3Y)/Ni FGM*. in *3rd International Symposium on Structural and Functional Gradient Materials*. 1994. Lausanne.
26. Peters, P.W.M. and H. Albertsen. *The fibre/matrix interphase in CFPR with a phase-separating matrix system*. in *Interfacial Phenomena in Composite Materials '91*. 1991. Leuven, Belgium: Butterworth Heinemann.
27. Zhenhai, X. *Interface reaction and mechanical properties of C/Al composites with SiC coating*. in *Interfacial Phenomena in Composite Materials '91*. 1991. Leuven, Belgium: Butterworth Heinemann.
28. Kaczmar, J.W., K. Pietrzak, and W. Wlosinski, *The production and application of metal matrix composite materials*. Journal of Materials Processing Technology, 2000. **106**: p. 58-67.
29. Ma, Z.Y., S.C. Tjong, and L. Gen, *In-situ Ti-TiB metal-matrix composite prepared by reactive pressing process*. Scripta Materialia, 2000. **42**: p. 367-373.
30. Tan, H. and W. Yang, *Toughening Mechanisms of Nano-Composites Ceramics*. Mechanicals of Materials, 1998. **30**: p. 111-123.
31. Reimanis, I.E., *A Review of Issues in the Fracture of Interfacial Ceramics and Ceramic Composites*. Materials Science and Engineering, 1997. **A237**: p. 159-167.
32. Evans, A.G. and K.T. Faber, *Crack-growth Resistance of Microcracking Brittle Materials*. Journ. Amer. Ceram. Soc., 1984. **67**: p. 255-260.
33. Niihara, K., *New design Concept of Structural Ceramics-Ceramics Nanocomposites*. Journ. Ceram. Soc. Jap., 1991. **99**: p. 974-1064.
34. Wang, H.Z., et al., *Preparation and Properties of Intergranular Al₂O₃-SiC Nanocomposites*. NanoStructured Materials, 1998. **10**(6): p. 947-953.
35. Mishra, R.S. and A.K. Mukherjee, *Processing of High Hardness - High Toughness Alumina Matrix Composites*. Materials Science and Engineering, 2001. **A301**: p. 97-101.
36. Gao, L., et al., *Mechanical Properties and Microstructure of Nano-SiC/Al₂O₃ Composites Densified by Spark Plasma Sintering*. Journ. Europ. Ceram. Soc., 1999. **19**: p. 609-613.
37. Liu, G.J., et al., *Processing and Mechanical Behavior of Al₂O₃/ZrO₂ Nanocomposites*. Materials Research Bulletin, 1998. **33**(2): p. 281-288.

38. Wang, H.Z., L. Gao, and J.K. Guo, *Fabrication and Microstructure of Al₂O₃-ZrO₂(3Y)-SiC Nanocomposites*. Journ. Europ. Ceram. Soc., 1999. **19**: p. 2125-2131.
39. Wang, J., et al., *Dramatic Effect of a Small Amount of MgO Addition on the Sintering of Al₂O₃-5vol% SiC Nanocomposite*. Materials Letter, 1998. **33**: p. 273-277.
40. Oh, S.T., M. Sando, and K. Niihara, *Processing and Properties of Ni-Co Alloy Dispersed Al₂O₃ Nanocomposites*. Scripta Materialia, 1998. **39**(10): p. 1413-1418.
41. Chen, R.Z. and W.H. Tuan, *Pressureless Sintering of Al₂O₃/Ni Nanocomposites*. Journ. Europ. Ceram. Soc., 1999. **19**: p. 463-468.
42. Weimar, A.W. and R.K. Bordia, *Processing and Properties of Nanophase SiC/Si₃N₄ Composites*. Composites, 1999. **B 30**: p. 647-655.
43. Cheong, D.S., K.T. Hwang, and C.S. Kim, *Fabrication, Mechanical Properties and Microstructural Analysis of SiC/Si₃N₄ Nanocomposites*. Composites, 1999. **A 30**: p. 425-427.
44. Hong, J., et al., *Spark Plasma Sintering and Mechanical Properties of ZrO₂(Y₂O₃)-Al₂O₃ Composites*. Materials Letter, 2000. **43**(1-2): p. 27-31.
45. Nawa, M., et al., *Tough and Strong Ce-TZP/Alumina Nanocomposites Doped with Titania*. Ceram. Intern., 1998. **24**: p. 497-506.
46. Schatt, W. and K.-P. Wieters, *Powder Metallurgy - Processing and Materials*. 1997: European Powder Metallurgy Association.
47. Hogmark, S. and S. Jacobson, *Svepelktronmikroskopi i praktik och teori*. 1989: Uppsala Universitet.
48. Anton, R.J. and G. Subhash, *Dynamic Vickers indentation of brittle materials*. Wear, 1999. **239**: p. 27-35.
49. Suresh, S. and A. Mortensen, *Fundamentals of Functionally Graded Materials*. 1998: IOM Communications Ltd.
50. Mott, M. and J.R.G. Evans, *Zirconia/alumina functionally graded material made by ceramic ink jet printing*. Material Science and Engineering, 1999. **A271**: p. 344-352.