

TEHNOLOŠKO METALURŠKI FAKULTET
UNIVERZITET U BEOGRADU
KATEDRA ZA METALURŠKO INŽENJERSTVO
LABORATORIJA ZA EKSTRAKTIVNU METALURGIJU

Mr Marija Korać, dipl. inž. met.

**Dobijanje nanostrukturnih prahova u cilju
proizvodnje novih disperzno ojačanih sinterovanih
materijala u sistemu Cu-Al₂O₃**

Doktorska disertacija

Beograd, 2009

Doktorska disertacija

Dobijanje nanostrukturnih prahova u cilju proizvodnje novih disperzno
ojačanih sinterovanih materijala u sistemu Cu-Al₂O₃

Mentor:

Dr Željko Kamberović, van. prof. TMF, Beograd

Članovi Komisije

Dr Mirjana Filipović, van. prof. TMF, Beograd

Dr Nadežda Talijan, naučni savetnik IHTM, Beograd

Datum odbrane: _____

Zahvalnost

Ova doktorska disertacija je urađena na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu u Laboratoriji za ekstraktivnu metalurgiju.

Zahvaljujem se Prof. dr Endreu Romhanjiju, profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta na velikoj pomoći pri plastičnoj deformaciji uzoraka i mehaničkim ispitivanjima.

Karakterizacija uzoraka pored Katedre za metalurško inženjerstvo Tehnološko-metalurškog fakulteta, urađena je u Nacionalnom centru za elektronsku mikroskopiju, Lawrence Berkeley National Laboratory, SAD uz pomoć kolega dr Velimira Radmilovića i dr Tamare Radetić i Naučno istraživačkom centru iz Užica uz pomoć dr Zorana Anđića. Kolegama iz pomenutih institucija se zahvaljujem na stručnoj pomoći.

Mentoru Prof. dr Željku Kamberoviću i članovima Komisije, Prof. dr Mirjani Fillipović i dr Nadeždi Talijan posebno se zahvaljujem na pomoći pri izradi eksperimenata i analizi rezultata.

Istraživanja u okviru ove doktorske disertacije su urađena uz finansijsku podršku Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije u okviru projekta tehnološkog razvoja "Dobijanje nanostrukturnih prahova u cilju proizvodnje novih disperzno ojačanih sinterovanih materijala u sistemu Cu-Al₂O₃" 2008-2010, evidencioni broj 19032.

Dobijanje nanostrukturnih prahova u cilju proizvodnje novih disperzno ojačanih sinterovanih materijala u sistemu Cu-Al₂O₃

Izvod

U doktorskoj disertaciji je ispitivana mogućnost sinteze nanostrukturnih kompozitnih materijala na bazi bakra i glinice novom metodom, koja predstavlja kombinaciju termo-hemijskog postupka sinteze i mehaničkog legiranja. Termo-hemijska sinteza se odvija kroz tri faze i to: sušenje raspršivanjem rastvora nitrata, oksidaciono žarenje i redukcija. Metoda sinteze je razvijena sa ciljem dobijanja materijala sa superiornijim osobinama u odnosu na konvencionalne.

U toku rada određeni su optimalni parametri procesa za svaku od faza sinteze, kao i karakterizacija praha prekursora dobijenog hemijskim putem i finalnog praha dobijenog mehaničkim legiranjem različitim instrumentalnim metodama (SEM, XRD i AEM).

Prahovi sa 1; 1,5 i 2% Al₂O₃ su sinterovani na različitim temperaturama u opsegu od 725-925°C u toku 15-120 min sa ciljem optimizacije parametara procesa sinterovanja dobijenih prahova. Određena je optimalna temperatura od 875°C i vreme od 1h. U cilju potvrđivanja upotrebnih osobina materijala, sinterovani uzorci su dalje mehanički i termički tretirani.

Dokazano je da termo-mehanički tretman ima pozitivan uticaj na karakteristike materijala i kombinaciju električnih i mehaničkih svojstava koja se zahteva od ove vrste materijala. Vrednosti električne provodljivosti nakon termo-mehaničkog tretmana su na nivou od 61%IACS, a tvrdoće od 57HRF.

Na osnovu mikrostrukturnih analiza i merenja električne provodljivosti i tvrdoće materijala, ojačavanje do kog dolazi u ispitivanom sistemu može biti objašnjeno mehanizmom koji čine disperzno, deformaciono i ojačavanje granicama zrna. Ojačavanje granicom zrna se postiže ne samo disperzoidom već i novoformiranom trećom fazom koja je detektovana u strukturi, čime se sprečava proces rasta zrna i povećava stabilnost materijala na povišenim temperaturama.

Prednost predložene metode dobijanja se ogleda u velikom potencijalu za industrijsku proizvodnju i dobijanja značajnih količina prahova po relativno niskoj

ceni, zbog jednostavnosti procesa sinteze i korišćenja sirovina sa niskom cenom za dobijanje materijala sa unapređenim osobinama.

Ova doktorska disertacija je urađena u okviru realizacije projekta tehnološkog razvoja koje je finansiralo Ministarstvo za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije evidencioni broj 19032 "Dobijanje nanostrukturnih prahova u cilju proizvodnje novih disperzno ojačanih sinterovanih materijala u sistemu Cu-Al₂O₃" (2008-2010).

Ključne reči: nanostrukturni prahovi, Cu-Al₂O₃, kontaktni materijali, disperzno ojačavanje, ojačavanje granicama zrna, novi metod sinteze, hemijska sinteza, mehaničko legiranje

Obtaining of nanostructured powders for production of new dispersion strengthened sintered material in the system Cu-Al₂O₃

Abstract

This PhD thesis presents the possibility of nanostructured composite materials based on copper and alumina synthesis through a new method, which is a combination of thermo-chemical synthesis and mechanical alloying. Thermo-chemical synthesis is carried out through three stages: spray drying of nitrate solutions, oxidation and reduction. Synthesis method was developed with the aim of obtaining materials with superior properties compared to conventional ones.

For each phase of synthesis process parameters were optimized. Characterization of powder precursors obtained by chemical means and the final powder obtained by mechanical alloying was carried out by different instrumental methods (SEM, XRD and AEM).

Powders with 1, 1.5 and 2% Al₂O₃ were sintered at different temperatures in the range of 725-925°C during 15-120min in order to optimize sintering process parameters obtained. Optimal sintering temperature at 875°C was determined and sintering time of 1h. In order to confirm utility properties, sintered samples were further mechanically and thermally treated.

It is proven that the thermo-mechanical treatment has a positive influence on the properties of materials and a combination of electrical and mechanical properties that is required for this type of material. The values of electrical conductivity after thermo-mechanical treatment on the level of 61% IACS, and the hardness of 57HRF.

Based on microstructural analysis and measurements of electrical conductivity and hardness of materials, reinforcement that appears in the examined system can be explained by complex mechanism involving dispersive, deformation and grain boundary strengthening. Grain boundary strengthening is achieved not only by dispersoids, but by the newly formed third phase detected in the structure, which prevents the process of grain growth and increases the stability of the material at elevated temperatures.

The advantage of the proposed method is in its great potential for industrial production and production of significant amounts of powders at relatively low cost because of the simplicity of the synthesis process and use of low cost raw materials for production of materials with improved properties.

This PhD thesis is part of the technological development project funded by the Ministry of Science and Technological Development of Serbia, No. 19032 "Obtaining of nanostructured powders for production of new dispersion strengthened sintered material in the system Cu-Al₂O₃" (2008-2010).

Key words: nanostructured powders, Cu-Al₂O₃, contact materials, dispersion strengthening, grain boundaries strengthening, new synthesis method, chemical synthesis, mechanical alloying

Sadržaj

1.	Uvod	1
2.	Pregled literaturnih rezultata.....	5
2.1.	Mehaničko legiranje bakra sa Al_2O_3	7
2.2.	Hemijski metod sinteze kompozitnog praha Cu- Al_2O_3	14
2.3.	Sinterovanje	24
2.3.1.	Sinterovanje nanostrukturnih i ultradisperznih prahova	28
2.4.	Mehanizmi ojačavanja u sistemu Cu- Al_2O_3	32
2.4.1.	Disperzno ojačavanje	32
2.4.2.	Ojačavanje granicama zrna	37
2.4.3.	Deformaciono ojačavanje	39
3.	Eksperimentalni deo	43
3.1.	Cilj eksperimentalnog rada.....	43
3.2.	Opis aparature.....	44
3.3.	Sinteza kompozitnih prahova	49
3.4.	Metode karakterizacije	52
3.5.	Karakterizacija prahova.....	55
3.5.1.	Karakterizacija praha dobijenog hemijskom metodom	55
3.5.2.	Karakterizacija atomiziranog bakra	57
3.5.3.	Karakterizacija praha Cu sa različitim sadržajima Al_2O_3 dobijenog mehaničkim legiranjem.....	58
3.6.	Karakterizacija kompakta.....	62
3.6.1.	Karakterizacija sinterovanih uzoraka.....	63
3.6.2.	Karakterizacija uzoraka nakon hladne plastične deformacije.....	82
3.6.3.	Karakterizacija uzoraka nakon termičkog tretmana	100
3.7.	Uporedna analiza fizičkih i mehaničkih svojstava za optimalnu temperaturu sinterovanja	103
4.	Analiza i diskusija rezultata	107
5.	Zaključak.....	116
6.	Literatura	119

1. Uvod

Prvo pominjanje termina nanotehnologija vezuje se za kraj 1959. godine kada je fizičar R. Feynman opisao mogući razvoj procesa koji uključuje promene na nivou individualnih atoma i molekula na sastanku Američkog društva fizičara [1]. Termin nanotehnologija koji se i danas koristi prvi je definisao N. Taniguchi sa Tokijskog univerziteta za nauku 1974. "Nanotehnologija se uglavnom sastoji od procesiranja, razdvajanja, konsolidacija i deformacije materijala na atomarnom ili molekulskom nivou". Njegovu definiciju je znatno proširio Dr. K. Eric Drexler u svojoj knjizi "Motori stvaranja: Dolazak ere nanotehnologije" (*Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology*) objavljene 1986. godine.

Danas nanotehnologija pruža velike mogućnosti za dobijanje materijala izuzetnih performansi. Globalno ulaganje od 9 milijardi US\$ za istraživanja u ovoj oblasti trebalo bi da dovede do razvoja novih medicinskih tretmana, novih alata, značajnog smanjenja i prevencije zagađenja životne sredine, kao i razvoj ojačanih lakih materijala.

U 2007. godini u svetu prodato je proizvoda na bazi nano materijala u vrednosti od 60 milijardi US\$. Ova cifra se očekuje da poraste do 150 milijardi US\$ u narednim godinama. Nanotehnologija će takođe omogućiti i razvoj novih radnih mesta (očekivana vrednost je 7 miliona) u decenijama koje dolaze. Do 2014. prema istraživačkoj grupi Lux (*Lux Research group*) 15% ukupne globalne proizvodnje činiće proizvodi koji u sebi sadrže neki vid nanotehnologije, odnosno ukupne vrednosti od $2,6 \times 10^{12}$ US\$. Danas se nanotehnologija primenjuje u sledećim oblastima: avio i automobilske industriji, raketnoj tehnici, elektronici i elektrotehnici, nuklearnoj tehnologiji, ali i u prehrambenoj i tekstilnoj industriji, zdravstvu i mnogim drugim.

Metal matrix kompoziti (MMC-*Metal matrix composite*) su materijali dobijeni mešanjem najmanje dve komponente od kojih je jedna metal. Druga komponenta može biti, u zavisnosti od dalje primene, drugi metal, keramika ili organsko jedinjenje.

Početak proizvodnje kompozitnih materijala se vezuje za materijale sa matricom od polimera. Međutim, poslednjih godina težište se pomera ka materijalima koji za osnovu imaju keramiku ili metal [2] zbog velikih prednosti u odnosu na polimere, kao što su:

- bolja stabilnost na visokim temperaturama,
- vatrootpornost,
- veća tvrdoću i čvrstoću,
- ne absorbuju vlagu,
- veća termička i električna provodljivost,
- bolja otpornost na radijaciju,
- mogu se izrađivati u klasičnim agregatima.

Od pedesetih godina prošlog veka, kada se prvi put pominju kompozitni materijali, pa do danas izučavan je veliki broj kombinacija osnovnog metala (Al, Cu, Ni, Mg, Ti, Fe, Co i dr.) i materijala koji se koristi za ojačavanje osnove (oksidi, boridi, karbidi, metalna vlakna i sl.) [3]. Izborom odgovarajuće kombinacije osnovnog metala i materijala za ojačavanje, ali i njihovog međusobnog odnosa, moguće je postići širok spektar svojstava konačnog materijala, što izlazi iz okvira mogućnosti klasične metalurgije.

U odnosu na konvencionalne materijale MMC materijali imaju značajne prednosti:

- veći odnos čvrstoća-gustina,
- veći odnos krutost-gustina,
- veća otpornost na zamor materijala,
- bolja svojstva na povišenim temperaturama
 - viša čvrstoća,
 - smanjen stepen puzanja,
- niži koeficijent termičkog širenja,

- bolja otpornost na habanje.

Međutim, nasuprot značajnim prednostima koje ovi materijali poseduju postoje i neki nedostaci kao što su:

- viša cena nekih sistema,
- relativna nesavršenost tehnološkog postupka izrade,
- kompleksne metode sinteze, naročito u slučaju ojačavanja vlaknima,
- ograničeno iskustvo u održavanju.

MMC materijali imaju veliki potencijal, koji je već sada značajan sudeći prema širokom polju njegove primene.

U okviru ove doktorske disertacije ispitivana je mogućnost ojačavanja osnove od bakra sa nano aluminijum(III)-oksidom korišćenjem nove metode sinteze, u cilju dobijanja disperzno ojačanih materijala u sistemu Cu-Al₂O₃.

Bakar je izuzetno značajan materijal za industriju zbog svoje električne i toplotne provodljivosti, otpornosti na koroziju i jednostavne proizvodnje. Nedostatak bakra kao osnovnog metala je velika žilavost, mala otpornost na habanje i nestabilnost na povišenim temperaturama, što se može prevazići na više načina, od kojih je jedan disperzno ojačavanje. Disperznim ojačavanjem matrice bakra može se dobiti značajno poboljšanje mehaničkih svojstava sa malim uticajem na električnu provodljivost.

Najširu primenu disperzno ojačane legure bakra su našle u elektrotehnici, zatim kao vrhovi elektroda za tačkasto zavarivanje (npr. u automobilske industriji). Međutim zbog izuzetnih fizičkih i mehaničkih svojstava ovi materijali bi mogli naći znatno širu primenu (zidovi fuzionih reaktora, lopatice gasnih turbina, štitovi za neutronska zračenja i dr.).

Kontaktne elemente, vrhove elektroda, za lučno zavarivanje predstavljaju kritične komponente procesa, jer iako predstavljaju elemente relativno niske cene mogu praviti skupe zaostatke. Dugotrajnost vrha elektrode u mnogome zavisi od procesnih parametara, ali i od materijala od kojih su napravljene [4,5].

Od legura za ovu namenu traži se visoka provodljivost (više od 45-55%IACS) i veoma dobra mehanička svojstva. Dobra mehanička svojstva podrazumevaju visok stepen ojačavanja osnove bakra na tzv. srednjim temperaturama od 400-

500°C i zadržavanje polaznog ojačavanja postignutog na sobnoj temperaturi približno do temperature topljenja. Imajući u vidu ovakve zahteve razvijene su disperzno ojačane legure bakra sa višestrukim mehanizmima ojačavanja [6].

Kao sredstvo za ojačavanje u istraživanjima koja obuhvata ova doktorska disertacija, korišćen je Al_2O_3 , koji se odlikuje nerastvorljivošću u bakru (što je osnovni uslov za disperzno ojačavanje), stabilnošću na povišenim temperaturama (čak i na temperaturama bliskim temperaturi topljenja bakra) i dobrom otpornošću na habanje.

Bakar ojačan nano česticama Al_2O_3 spada u grupu nanostrukturnih materijala koji se karakterišu veličinom čestica $<200\text{nm}$, kod kojih se sa malim udelom disperzoida u strukturi postižu bolji efekti nego kod ojačavanja krupnijim česticama. Nanostrukturni materijali poseduju jedinstvena mehanička, električna, optička i magnetna svojstva.

Korišćeni metod sinteze disperzno ojačanog bakra je potpuno nov i neistražen i čini ga kombinacija konvencionalnih metoda sinteze mehaničkog legiranja i termo-hemijskog postupka.

Mehaničko legiranje predstavlja klasičan metod dobijanja kompozitnih materijala, legiranjem u čvrstom stanju uzastopnim zavarivanjem i lomom čestica. Razvojem ove tehnike omogućeno je dobijanje disperzno ojačanih materijala česticama disperzoida submikronske veličine.

Hemijski, tj. termo-hemijski metod je izabran zbog svog velikog potencijala za industrijsko dobijanje velikog broja kompozitnih materijala u značajnoj količini sa relativno niskim proizvodnim troškovima [7-9]. Prilikom sinteze materijala termo-hemijskom metodom polazni materijali su u tečnom stanju, čime se postiže znatno homogenija struktura gotovog praha, koja dalje doprinosi povećanju mehaničkih svojstava finalnog proizvoda preko različitih mehanizama ojačavanja.

Termo-hemijskim postupkom je sintetisan prah sa $\text{Cu-50te\%Al}_2\text{O}_3$. Ovako dobijeni prah je korišćen za mehaničko-legiranje atomiziranog praha bakara i postizanje finalne strukture sa $1-2\text{te\%Al}_2\text{O}_3$.

Nakon sinteze i karakterizacije prahovi su jednoosno dvostrano presovani i sinterovani na različitim temperaturama i vremenima. Radi postizanja finalne strukture i u cilju provere postignutih fizičkih i mehaničkih svojstava materijala sinterovani uzorci su dvoosno sažimani valjanjem na sobnoj temperaturi i podvrgnuti termičkom tretmanu.

2. Pregled literaturnih rezultata

Da bi se postigao odgovarajući kvalitet kompozitnih materijala sa metalnom matricom potrebno je proizvesti polazne prahove sa zahtevanim svojstvima koja odgovaraju zahtevima gotovih sinterovanih metalnih materijala. Pri tome se imaju u vidu mikrostrukturna (raspodela veličina čestica i morfologija), fizička (električna i toplotna provodljivost), hemijska (sadržaj osnovnog metala, sadržaj primesa, zagađenost gasovima u hemijskim vezama, adsorbovanom ili rastvorenom stanju) i tehnološka svojstva (nasipna gustina, tečljivost, kompresibilnost) [10].

Za sintezu prahova sa zadatim osobinama do sada je korišćen veliki broj metoda kao što su: kondenzacija iz gasne faze, sinteza u vakuumu, visoko-energetsko mlevenje [11], taloženje iz rastvora (sol-gel [12], hidrotermalna sinteza [13], elektrohemijska sinteza [14]), interna oksidacija [15] i dr.

Interna oksidacija predstavlja jedan od konvencionalnih metoda dobijanja kompozitnih materijala metal-oksida [16-18]. Ovaj metod daje zadovoljavajuće rezultate u pogledu veličine čestica, kreću se u granicama od 10-100 nm [15]. Međutim, jedan od najznačajnijih nedostataka je ekstreman rast zrna do kog dolazi na povišenim temperaturama, kao i nehomogena raspodela disperzoida u osnovnom metalu i njihova aglomeracija. Tako, na primer u sistemu Cu-Al₂O₃ submikronska zrna Al₂O₃ koja se nalaze po granicama zrna bakra sprečavaju njihov rast u toku termičkog tretmana i takva zrna zadržavaju prvobitnu veličinu. U slučaju kada se po granicama zrna nalaze aglomerisane čestice Al₂O₃ one zbog velikog međusobnog rastojanja i manje efektivne površine nisu sposobne da spreče rast zrna, tako da zrna počinju da rastu i na kraju termičkog procesa dostižu veličinu 10-15× veću nego na

početku. Sa povećanjem temperature i produženjem vremena termičke obrade ovaj efekat je značajniji. Svi ovi nedostaci nepovoljno utiču na mehanička i električna svojstva Cu-Al₂O₃ kompozitnih materijala.

Kao rešenje ovog problema predloženi su metode brzog očvršćavanja, mehaničkog legiranja [19] i u novije vreme termo-hemijska sinteza [20,21].

Mehaničko legiranje je visoko energetski proces mlevenja, kojim se proizvode prahovi različitog sastava (različite kombinacije osnovnog metala i oksida koji se koristi za ojačavanje). Osnova procesa predstavlja legiranje u čvrstom stanju hladnim, uzastopnim zavarivanjem i lomom čestica prahova odgovarajućeg metala [22]. Razvojem tehnike mlevenja omogućena je izrada disperzno ojačanih materijala sa submikronskom veličinom česticama disperzoida.

Osim izbora odgovarajuće kombinacije osnovnog metala i oksida za ojačavanje bitan faktor mehaničkog legiranja je vreme. Ukoliko je vreme kratko proces se ne izvodi do kraja, a ukoliko je predugačko dolazi do formiranja aglomerata sitnih čestica. Potrebno vreme mehaničkog legiranja se može izračunati iz sledećeg odnosa [22]:

$$t = \frac{Cd^2}{\sqrt{N}} \quad (1)$$

gde su: C- empirijska konstanta koja zavisi od specifičnosti procesa i potrebnog nivoa homogenizacije, d- prečnik kugli za mlevenje (sa smanjenjem prečnika kugli i vreme procesa se skraćuje), N- brzina obrtanja mlina.

Drugi proces koji u poslednje vreme izaziva veliko interesovanje je termo-hemijski metod zbog velikog potencijala za industrijsko dobijanje velikog broja kompozitnih materijala u značajnoj količini sa relativno niskim proizvodnim troškovima. Prednost ove metode je u činjenici da su početni materijali za dobijanje prahova u tečnom stanju i da se tokom procesa i osnovni metal i disperzoid zajedno talože što omogućava proizvodnju veoma homogenih nano i ultrafinih čestica, što dalje doprinosi superiornim karakteristikama sinterovanih materijala u pogledu mehaničkih i električnih svojstava [20,21,23].

Od osamdesetih godina prošlog veka Glidcop je napravio komercijalno dostupnim disperzno ojačan bakar sa ultra finom Al_2O_3 za primenu pri tačkastom zavarivanju u tri kvaliteta, u zavisnosti od sadržaja disperzoida, koji se kretao od 0,3-1,1 tež.%. To su Al1-15 C15715, Al-25 C15725 i Al-60 C15760 koji imaju 0,15; 0,25 i 0,60 tež.% Al u obliku Al_2O_3 , respektivno [24,25]. Ovaj kompozit poseduje veoma dobru električnu i termičku provodljivost sa visokom čvrstoćom i otpornošću na visoke temperature. Međutim, svi Glidcop proizvodi su disperzno ojačani bakar procesom interne oksidacije, gde se Al_2O_3 formira unutar bakarne osnove i na taj način ojačavaju je bez uticaja na termičku i električnu provodljivost. Sam proces proizvodnje Cu-Al prahova je veoma komplikovan i skup. Kao alternativa ovom procesu izveden je postupak aluminiziranja bakarne osnove preko aluminizirajućih prahova, koji se sastoje od Al, Al_2O_3 i NH_4Cl na $900^\circ C$ u toku 4h sa hlađenjem na vazduhu [26], ali se pokazalo da se na ovaj način smanjuje električna provodljivost bakra sa povećanjem sadržaja Al_2O_3 uz povećanje tvrdoće.

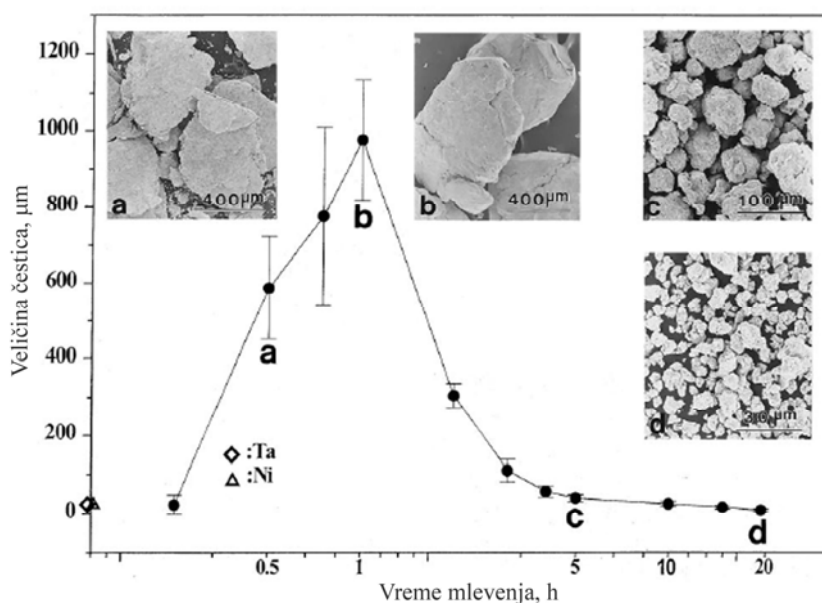
Druga alternativa procesu interne oksidacije je postupak mehaničkog legiranja.

2.1. Mehaničko legiranje bakra sa Al_2O_3

Mehaničko legiranje je proces koji je razvio je J. Benjamin sa saradnicima u Istraživačkoj laboratoriji *Paul D. Merica* 1966. godine u International Nickel Co. (INCO) kao tehniku za disperzno ojačavanje legura nikla oksidnim inkluzijama nano veličine za izradu gasnih turbina [27,28]. Od tada do danas se procesom mehaničkog legiranja dobija širok spektar prahova legura uključujući kvazi kristale, amorfne faze i nano-intermetalna jedinjenja.

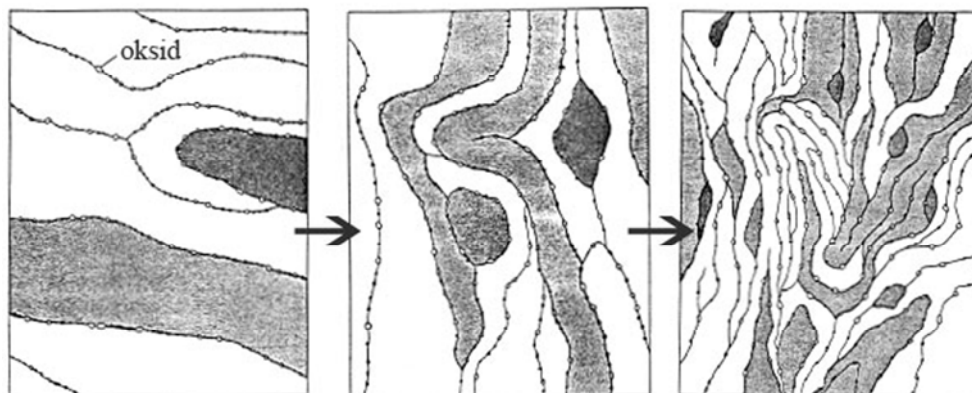
U toku mehaničkog legiranja čestice praha su uzastopno spljoštene, hladno zavarene, polomljene i ponovo zavarene. Svaki put kada dođe do sudara dve kugle određena količina praha biva zarobljena između njih. Sila udara plastično deformiše čestice praha dovodeći do deformacionog ojačavanja i loma. Novostvorena površina omogućava međusobno zavarivanje čestica, što dalje vodi do povećanja veličine čestica. Pošto su u početnim stadijumima procesa čestice duktilne (ako se koristi kombinacija duktilna-krta komponenta, kao što je kod oksidima disperzo ojačanih materijala; *ODS-Oxide Dispersion Strengthening*), njihova težnja za zavarivanjem i formiranjem velikih čestica (i do tri puta većih od početnih prahova)

je visoka. Sa daljim deformisanjem, čestice praha dalje deformaciono ojačavaju, a zatim usled zamora materijala dolazi do njihovog loma. Nastali usitnjeni fragmenti mogu nastaviti sa smanjenjem veličine čestica u odsustvu jakih aglomeracionih sila. U ovom stadijumu procesa sklonost ka lomu je veća od sklonosti ka hladnom zavarivanju (Slika 1) [29]. Dalji uticaj meljućih tela manifestuje se rafinacijom čestica. U toku mehaničkog legiranja dolazi do uvođenja velike energije deformacije u čestice praha, što se manifestuje prisustvom različitih kristalnih defekata kao što su dislokacije, praznine, greške u slogu i povećani broj granica zrna.



Slika 1 Uticaj vremena mlevenja na veličinu čestica [29]

Kao rezultat procesa mehaničkog legiranja dobijaju se kompozitni prahovi stabilne homogene strukture u kojima je prosečno rastojanje disperzoida jednako rastojanju zavarenih površina praha duktilnog metala [29-31]. Slika 2 prikazuje karakterističnu strukturu disperzno ojačanih legura u toku i na kraju procesa mehaničkog legiranja.



Slika 2 Šema mikrostrukturnih promena u toku mlevenja u sistemu karakterističnom za ODS [29]

J. Thompson i C. Politis su prvi put pomenuli sintezu nanokompozitnih materijala mehaničkim legiranjem 1987. godine [32], iako se termin formiranja nanometarske kristalne strukture dobijene mehaničkim legiranjem pojavljuje tek godinu dana kasnije [33].

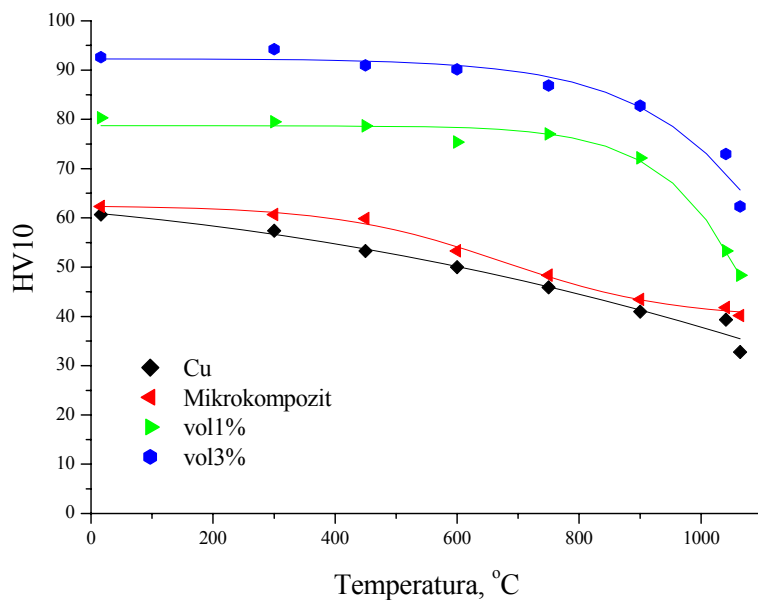
Naučnici sa Tehničkog Univerziteta u Klaustalu, Nemačka, su želeli da pokažu da se mehaničkim legiranjem može ojačati osnova bakra sa česticama koje su nano veličine i za koje metod interne oksidacije nije bilo moguće primeniti [34]. U eksperimentima su koristili nano Al_2O_3 srednje veličine čestica 14nm dobijene uparavanjem čvrstog korunda pod dejstvom pulsne radijacije [35]. Sa ovako dobijenom nanoglinicom oni su ojačavali komercijalni elektrolitički bakar (Cu FFL-3 *Norddeutsche Affinerie*, Nemačka) sa srednjom veličinom čestica od $20\mu\text{m}$ mehaničkim legiranjem na sobnoj temperaturi u visokoenergetskom planetarnom mlinu u toku 8h. U prvim eksperimentima udeo nano Al_2O_3 je iznosio 1, 3 i 10 vol.%, što odgovara težinskim udelima od 0,45; 1,35 i 4,69 % respektivno. Nakon mlevenja uzorci su prethodno presovani silom od 440 MPa u cilju dobijanja sirovih otpresaka sa 90% teorijske gustine. Sirovi otpresci su termički tretirani u toku 1h na temperaturi od 950°C a zatim toplo ekstrudovani na 650MPa u prethodno zagrejanom alatu. Ovako dobijenim uzorcima ispitivana je mikrostruktura kao i mehanička svojstva.

Za poređenje dobijenih rezultata J. Naser i saradnici su koristili bakar ojačan komercijalnom glinicom sa srednjom veličinom zrna od $2\mu\text{m}$ [36]. SEM analiza uzoraka nije pokazala prisustvo glinice u strukturi. Glinica je identifikovana

kontrastnim EDX mapiranjem, koje je otkrilo aglomerate glinice mikroveličine na granicama zrna bakra (Slika 1a u [36]). Nakon termičkog tretmana do 1040°C/1h u atmosferi argona došlo je do zanemarljivog rasta zrna kod bakra ojačanog nano glinicom, dok je kod uzorka sa mikro glinicom rast zrna veoma izražen (Slika 2 u [36]). Onemogućen rast zrna prisustvom nanoglinice po granicama zrna bi trebalo da se manifestuje i poboljšanim mehaničkim svojstvima. Ovo je i potvrđeno merenjem tvrdoće HV10 (Slika 3) i ispitivanjem zatezanjem toplo ekstrudiranih uzoraka nakon termičkog tretmana (Tabela 1).

Prikazani rezultati potvrđuju pretpostavku da je prisustvo nanoglinice na granici bakarnih zrna blokiralo proces rekristalizacije i rasta zrna [37-39]. Tvrdoća nanokompozita sa 3 vol.% Al₂O₃ na temperaturi od 1065°C ima približno istu vrednost kao bakar i mikrokompozit na sobnoj temperaturi, dok je vrednost tvrdoće na temperaturi od 900°C duplo veća od ova dva.

Što se tiče zatezne čvrstoće za nanokompozite brzina opadanja vrednosti u funkciji temperature je mala čak i do temperatura oko 550°C, dok je za mikrokompozit i čist bakar ona veoma izražena u intervalu od sobne do oko 450°C.



Slika 3 Promena tvrdoće HV10 čistog bakra i različitih kompozita u funkciji temperature[36]

Tabela 1 Zatezna čvrstoća u MPa za toplo ekstrudovane materijale u funkciji temperature ($d\varepsilon/dt=3,3 \times 10^{-3} s^{-1}$) [36]

Temperatura, °C	25	440	490	540
Cu metal	107	~45	-	-
Mikrokompozit	103	~45	-	-
1vol % Al ₂ O ₃	125	87	77	67
3vol % Al ₂ O ₃	165	113	90	81

Mikrostrukturna ispitivanja prikazana u literaturi [40] pokazuju prisustvo nano glinice ne samo po granicama zrna već i u njihovoj unutrašnjosti. Predpostavlja se da tokom žarenja velika pokretačka sila smanjenja energije akumulirane unutar nanokompozita može prouzrokovati kretanje dislokacija i granica zrna preko prepreka na povišenim temperaturama i da se konačno veliki broj čestica glinice nađe dispergovan u unutrašnjosti čestica matriksa.

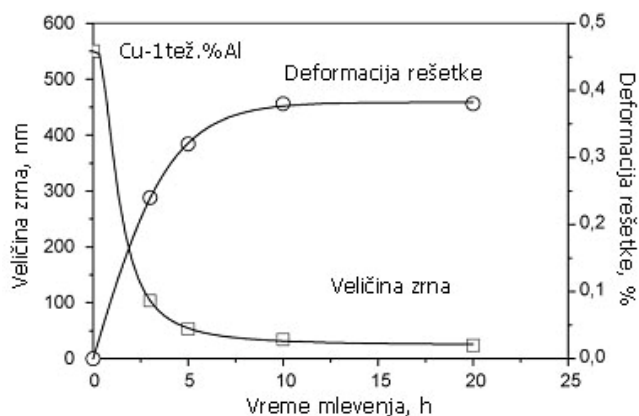
Na osnovu iznetih rezultata J. Naser i sar. su zaključili da do disperznog ojačavanja bakra nano glinicom dolazi preko nekoliko mehanizama koji značajno utiču na tvrdoću i granicu tečenja. Ti mehanizmi su ojačavanje granicama zrna (Hall-Petch)-granice zrna predstavljaju prepreke za kretanje dislokacija; deformaciono ojačavanje-usled plastične deformacije dolazi do formiranja velikog broja dislokacije koje međusobno reaguju i obrazuju nepokretne dislokacije ili grupe dislokacija koje predstavljaju prepreke za kretanje drugih dislokacija i disperzno ojačavanje-stabilizacija granice zrna i onemogućavanje procesa rekristalizacije i rasta zrna, kao i zbog prisustva disperzoida unutar zrna matriksa osnovnog metala.

U našoj zemlji mogućnostima dobijanja nanokompozitnih materijala postupkom mehaničkog legiranja bavila se grupa istraživača iz Instituta Vinča. Oni su u svojim radovima [41-43] ispitivali kompozite elektrolitičkog bakra srednje veličine čestica 15 i 30 μm sa 1,5-4 tež.% komercijalne Al₂O₃ srednje veličine čestica 0,75 μm . Mehaničko legiranje je izvođeno u planetarnom mlinu sa čeličnim kuglama (odnos kugli i praha iznosi je 1:35) u toku 3, 5 i 20h. Osnovni cilj njihovog rada bio je određivanje promene mikrotvrdoće termičke stabilnosti u funkciji veličine čestica Al₂O₃, njihove količine i vremena mlevenja. Takođe, u toku mlevenja se očekivalo i usitnjavanje čestica Al₂O₃ do veličine koje su potrebne za disperzno ojačavanje <100nm, tj. optimalna veličina je 3-12 nm na međusobnom rastojanju od 50-100nm. Međutim i nakon 20h mlevenja nije došlo do efektivnog

usitnjavanja. Dobijeni prahovi su redukovani u toku 1h na 400°C, a zatim toplo presovani u atmosferi argona pritiskom od 34MPa na 800°C u toku jednog časa.

Njihovi rezultati pokazuju da se sa aspekta veličine kristalita ceo proces zavšava nakon 3h mlevenja i da veličina zavisi od sadržaja Al_2O_3 . Sa porastom sadržaja glinice dolazi i do povećanja veličine čestica kristalita od 6-30nm, s tim da veličinu čestica od 6nm ima kompozit sa 5 tež.% Al_2O_3 . Do 5h mlevenja dolazi do potpune rafinacije zrna i deformacije kristalne rešetke, kao što prikazuje Slika 4 za mehanički legiran kompozit Cu-1 tež.% Al_2O_3 .

U pogledu mikrotvrdoće postižu se značajni rezultati u odnosu na mikrotvrdoću netretiranog bakra kompaktiranog pod istim uslovima. Povećanje mikrotvrdoće je posledica prisustva sitnozrne strukture (koja je karakteristika prahova tretiranih u visokoenergetskim mlinovima, a koja se zadržava u strukturi i nakon kompaktiranja) i prisustva ravnomerno raspoređenih čestica Al_2O_3 .



Slika 4 Veličina zrna i deformacija kristalne rešetke u funkciji temperature za Cu-1 tež.% Al_2O_3

Što znači da kod mehanički legiranih prahova do ojačavanja dolazi ojačavanjem granicama zrna i česticama Al_2O_3 , u odnosu na čist bakar gde do ojačavanja dolazi samo ojačavanjem granicama zrna. Najveći efekti ojačavanja su postignuti kod kompakta sa 3 tež.% Al_2O_3 ($\text{HV} \sim 250$), što je verovatno posledica optimalnih uslova za ojačavanje ostvareno u toku mlevenja, odnosno veličine, količine i rastojanja čestica Al_2O_3 , kao i odgovarajuće sitnozrne strukture. Sa povećanjem sadržaja Al_2O_3 do 5 tež.% dolazi do opadanja mikrotvrdoće mehanički legiranih uzoraka. Autori pretpostavljaju da je ovo posledica manjeg broja čestica glinice koje ne predstavljaju prepreku za kretanje dislokacija, jer relativno krupne čestice na velikim rastojanjima dislokacije lako zaobilaze. Međutim, ovi rezultati se

razlikuju od literaturnih [37], gde se navodi da tvrdoća Cu-Al₂O₃ kompozita raste sa porastom sadržaja glinice do 8,9 tež. %.

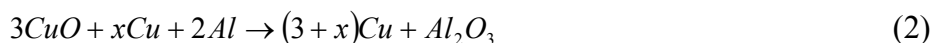
Gustina dobijenih kompakata zavisi od načina kompaktiranja i sadržaja Al₂O₃ i sa njegovim povećanjem dolazi do opadanja gustine. Smatra se da gustina uzoraka nakon procesa presovanja treba da iznosi preko 90% teorijske gustine, dok bi se ova vrednost popela na 97-98% nakon procesa sinterovanja [44]. Dobijene vrednosti gustine kompaktiranih uzoraka su od 88-89% u zavisnosti od sadržaja glinice, što je nedovoljno da bi se postigli pravi efekti disperznog ojačavanja. Nedovoljna gustina se odražava i na termičku stabilnost i električnu provodljivost kompaktiranih uzoraka mehanički legiranog bakra sa Al₂O₃.

Termička stabilnost je ispitivana na 800°C u toku 5h u atmosferi argona. Rezultati pokazuju da dolazi do opadanja mikrotvrdoće uzoraka, što je posledica rekristalizacije i rasta zrna bez obzira na udeo glinice u materijalu. Nasuprot ovome J. Naser i sar. u svom radu [34] pokazuju da ne dolazi do rekristalizacije i rasta zrna čak i do temperatura od 900°C. Pretpostavka domaćih autora je da prisutne čestice Al₂O₃ u strukturi nisu dovoljno bile sitne kako bi onemogućile proces rekristalizacije i rasta zrna i da nije došlo do efekta ojačavanja koji prijavljuju J. Naser i sar. [36,40].

Merenje električne provodljivosti pokazuje da se ona kod svih kompozita neznatno povećava nakon termičkog tretmana na 800°C/5h/Ar i to do 5%. Kod kompozita sa najmanjom veličinom čestica glinice (5 tež.%Al₂O₃) nakon termičkog tretmana električna provodljivost iznosi 89%IACS, dok kod onog sa veličinom čestica od 15nm (3 tež.%Al₂O₃) iznosi 48,3 %IACS. Ove vrednosti iako su relativno niske smatraju se za odgovarajuće za legure bakra za rad na visokim temperaturama, gde granica električne provodljivosti iznosi 45-55 %IACS [45]. Vrednosti električne provodljivosti za komercijalne disperzno ojačane legure bakra su od 78-92 %IACS u zavisnosti od sadržaja Al₂O₃, tako da su vrednosti električne provodljivosti za kompozitni materijal sa 3 tež.% Al₂O₃, koji je pokazao najveću vrednost mikrotvrdoće veoma niske.

Pored konvencionalnog mehaničkog legiranja postoje i literaturni podaci o mogućim kombinacijama procesa mehaničkog legiranja, tj. dobijanja predlegura koje se zatim koriste za legiranje.

D. Ying i sar. u svom radu [37] predstavljaju postupak dobijanja Cu-Al₂O₃ kompozita novom metodom. Cilj njihovog rada bilo je izbegavanje samorasprostruće reakcije sagorevanja do koje dolazi usled mlevenja ili zagrevanja CuO i Al, koje je ranije prijavljeno u literaturi [46,47]. Zbog veoma egzotermne reakcije dostižu se veoma visoke temperature i velika brzina reakcije. Kao rezultat najveći broj Al₂O₃ čestica je veoma veliki sa prečnikom u opsegu 5-50μm i odvojeni su od Cu faze. Iz ovih razloga D. Ying i sar. pokušali su da sintetizuju Cu-Al₂O₃ kompozit novom metodom, kroz dve faze. Odnos prahova je kontrolisan tako da konačan prah sadrži 20 vol.% (9,97tež.%) Al₂O₃ prema sledećoj reakciji:



gde je x=12.

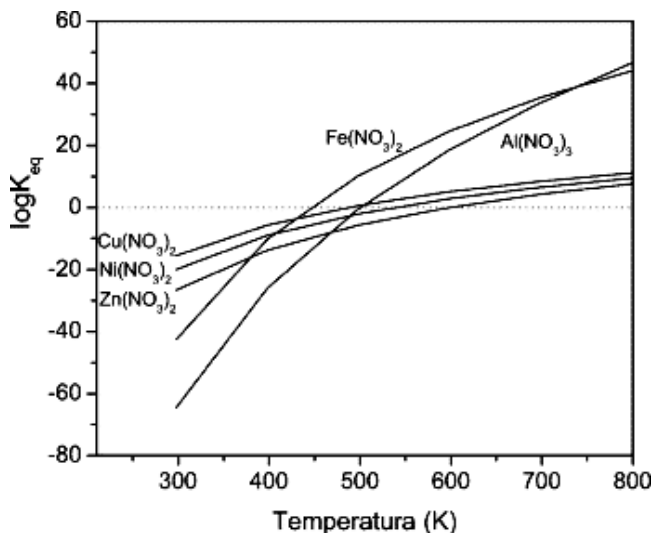
Prva faza procesa je dobijanje mehanički legiranog praha Cu-Al u čeličnom mlinu sa kuglama u toku 8h. U drugoj fazi ovako dobijen prah je korišćen za mehaničko legiranje CuO u sličnim uslovima. Zbog manje brzine reakcija vreme mlevenja je bilo produženo do 16h kako bi se postigla finalna struktura. Postignutu finalnu strukturu činili su homogeno raspoređene čestice Al₂O₃ u bakarnoj osnovi, veličine čestica manje od 200nm, što je ovaj novi metod potvrdilo kao moguć za sintezu nanoprahova iz sistema Cu-Al₂O₃.

2.2. *Hemijski metod sinteze kompozitnog praha Cu-Al₂O₃*

Jena sa saradnicima je u okviru rada [21,48] prikazao mogućnost proizvodnje Cu-Al₂O₃ kompozita hemijskim putem sa homogenom raspodelom disperzoida kao alternativu procesa mehaničkog legiranja sa mnogo većom perspektivom za proizvodnju na industrijskom nivou.

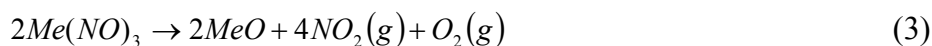
Osnovu za svoja istraživanja nove metode dobijanja nanokompozita bazirali su na termodinamičkim kalkulacijama [49]. Poznato je da jedinjenja tipa karbonata, nitrata i sl. disosuju dajući okside sa veoma finim česticama. Za dobijanje kompozita nikla i bakra sa Al₂O₃ nitrati predstavljaju odličan izbor. Ispitivan je dvostepeni proces: disocijacija nitrata (dehidratacija vodenog rastvora) praćena redukcijom oksida. Konstanta ravnoteže u funkciji temperature pokazuje da iznad

650K (377°C) disocijacija nitrata predstavlja termodinamički najpogodniju reakciju (Slika 5).



Slika 5 Konstanta ravnoteže u funkciji temperature

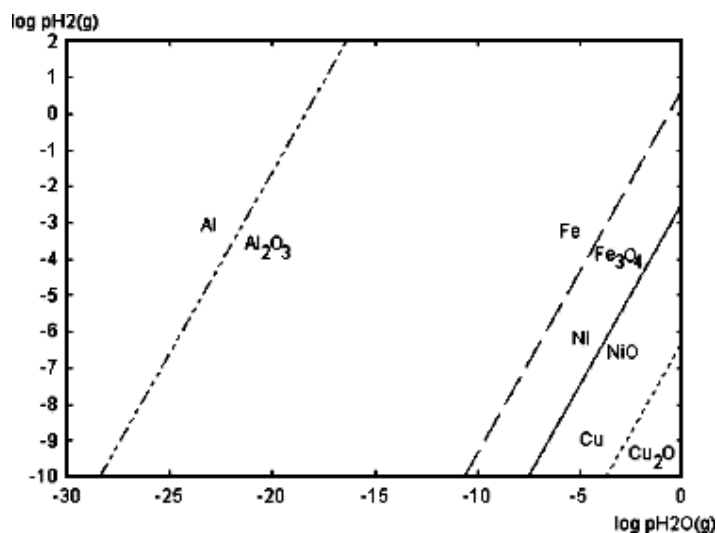
Jednačina disocijacije nitrata je:



Sledeći korak u procesu je redukcija vodonikom nastalih oksida metala prema hemijskoj reakciji:



Slika 6 predstavlja ravnotežni fazni dijagram za Al, Cu, Ni i Fe na 230°C. Sa slike se vidi da bakar, nikal i železo se redukuju dok oksid aluminijuma je veoma stabilan u prisustvu vodonika, što je i osnova dobijanja kompozitnih materijala hemijskim putem iz rastvora.



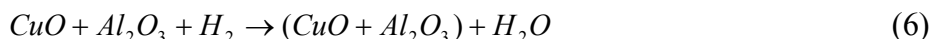
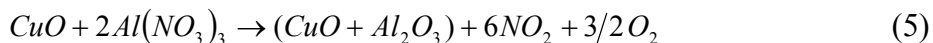
Slika 6 Ravnotežni fazni dijagram za Al, Cu, Ni i Fe na 500K (227°C)

Takođe, u [49] je pokazano da na temperaturi redukcije od 350°C jedino je potpuno redukovan oksid bakra dok je stepen redukcije oksida nikla i železa 75-80%. Do njihove potpune oksidacija dolazi na temperaturi od 850°C. Tako da za sistem Cu-Al₂O₃ optimalna temperatura redukcije je 350°C.

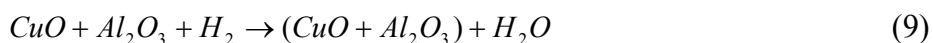
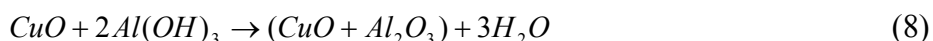
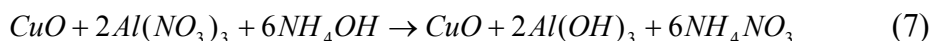
U radu [21] prikazana su dva načina hemijske sinteze prahova Cu-Al₂O₃. Za oba načina je zajedničko da su prahovi nakon sinteze presovani (13,9 GPa), redukovani i sinterovani u atmosferi vodonika na 975°C u toku 2h. Prahovi su sadržali 12,5 tež% Al₂O₃.

Osnove metoda 1 i 2 za hemijsku sintezu nanokompozitnih prahova su:

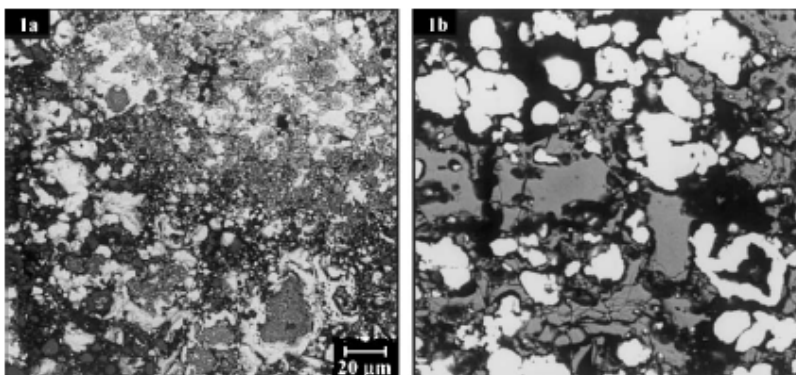
Metod 1. Određena količina aluminijum(III)-nitrata je rastvorena u malo destilovane vode i dodata je odgovarajuća količina CuO. Formirani gel je zagrevan na 400-450°C (uklanjanje azotnih oksida i vode), a zatim na 850°C (transformacija do Al₂O₃ [50,51]) da bi se dobila mešavina oksida Cu i Al. Mešavina oksida je tada briketirana na sobnoj temperaturi i redukovana u atmosferi vodonika, a zatim sinterovana na 975°C/2h, što je prikazano sledećim hemijskim reakcijama:



Metod 2. U drugom slučaju takođe su pomešani aluminijum(III)-nitrat i bakar(II)-oksid u odgovarajućoj razmeri u destilovanoj vodi, s tim da je dodata i stehiometrijska količina amonijum-hidroksida zbog hidrolize nitrata aluminijuma do aluminijum-hidroksida. Čvrsta faza je zatim žarena na 850°C radi razlaganja $\text{Al}(\text{OH})_3$ do Al_2O_3 . Mešavina oksida je, kao i u prvom slučaju briketirana, redukovana i sinterovana pod istim uslovima. Sledećim hemijskim reakcijama opisan je drugi način sinteze kompozitnih materijala na bazi bakra i glinice.



Zaključeno je da se potpuna redukcija odvija u toku 10 min na veoma niskim temperaturama ~250°C i pri niskom parcijalnom pritisku vodonika (0,15 atm) što je u saglasnosti sa nekim prethodnim rezultatima [52]. U oba slučaja postignuta je homogena raspodela disperzoida u matrici što je u početku potvrđeno SEM analizom-Slika 7 (SEM-Skanirajuća elektronska mikroskopija).

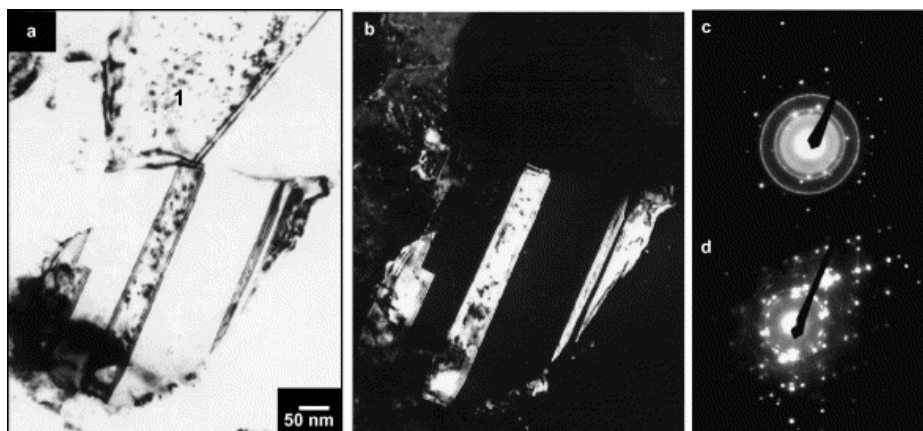


Slika 7 SEM fotografija kompozita Cu-Al₂O₃ sa 12,5 tež% a) metod 1 i b) metod 2

TEM (TEM-Transmisiona elektronska mikroskopija) analiza (Slika 8) je pokazala prisustvo razvijenih kristala Cu sa dvojnicima uprkos maloj veličini čestice. Njihova pretpostavka je da je do dvojnikanja došlo u toku visoko

temperaturnog procesa sinterovanja. U pozadini su uočljive i fine tamne čestice koje mogu poticati od disperzije Al_2O_3 ili defekata u matrici.

Elektronska difrakcija pokazuje prisustvo tačaka, koje odgovaraju kristalu bakra i prstenove koji odgovaraj česticama Al_2O_3 . Prisustvo dvojnika je potvrđeno i difrakcijom veće površine uzorka (Slika 8d).



Slika 8 TEM BF-DF (svetlo polje-tamno polje) par Cu kristala (a i b), c) difrakcija u tački 1, d) difrakcija cele površine

Za svoja dalja istraživanja Jena i sar. su se fokusirali na nanokompozit dobijen prvom metodom sa različitim sadržajima Al_2O_3 (0,5-6,5 tež.%), koji su značajno niži nego u prvobitnim eksperimentima. Nakon sinterovanja uzorci su hladno valjani do redukcije debljine od 50% i zatim žareni na 900°C u toku 1h. Čak i nakon žarenja dislokacije i granice sub-zrna su ostale vidljive u strukturi što ukazuje na termičku stabilnost ovih materijala. Kao ocena termalne stabilnosti koristi se mikrotvrdoća prema Vickersu. Stepem stabilizacije (% stab.) se izračunava prema sledećoj formuli, gde su HV_a -mikrotvrdoća kompozita nakon hladnog valjanja i žarenja i HV_s - mikrotvrdoća kompozita nakon sinterovanja kompozita:

$$\%stab = \frac{HV_a - HV_s}{HV_s} \times 100 \quad (10)$$

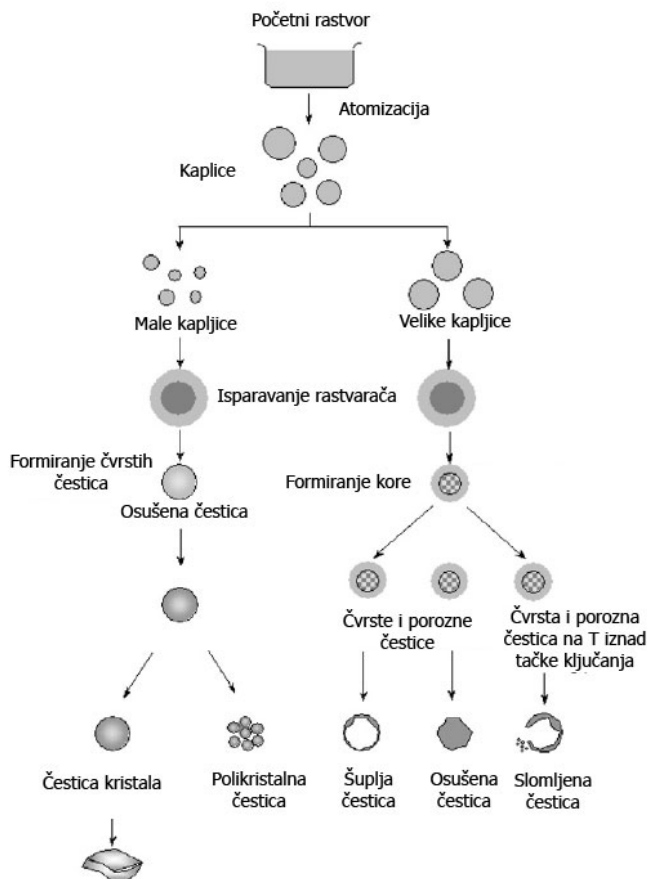
Tako na primer, nakon sinterovanja mikrotvrdoća je bila 84,4 za 1,25 i 118 HV za 6,25 tež.% Al_2O_3 , iz čega se vidi da povećanjem sadržaja Al_2O_3 dolazi do povećanja tvrdoće. Na to ukazuje i %stab. koji raste od 29,6 do 42% sa povećanjem sadržaja Al_2O_3 od 0,5 do 5,0 tež.%.

Relativna gustina za oba ispitivana uzorka nakon sinterovanja je iznosila 80%, a nakon hladne plastične deformacije i termičke obrade relativna gustina skoro dostiže teorijsku vrednost i iznosi 99,9%.

Druga grupa istraživača koja se takođe bavila problematikom otklanjanja nedostataka konvencionalnih metoda dobijanja kompozita Cu-Al₂O₃ su Lee i sar. sa Korejskog instituta za mašinstvo i materijale [20,53,54]. Oni su za sintezu koristili termohemijski postupak, koji je u osnovi sličan prethodno opisanom postupku dobijanja kompozita iz nitrata (metoda 2-Jena i sar.). Po njima proces dobijanja kompozitnih materijala prolazi kroz četiri faze:

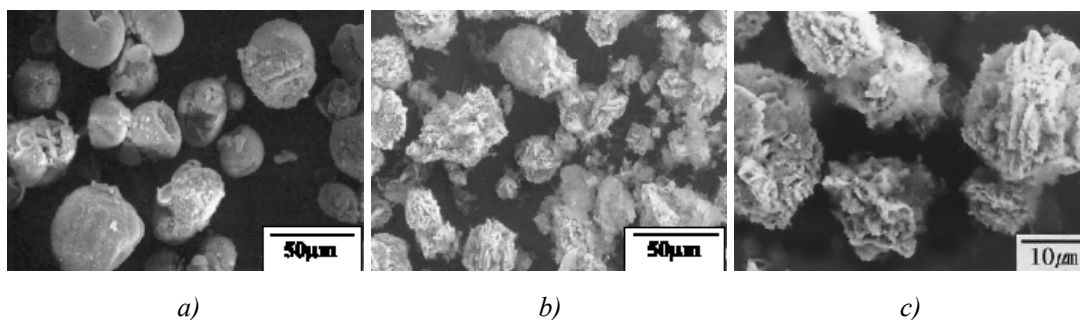
rastvor→prekursor→oksidi bakra i aluminijuma→redukcija bakra→ kompozit

Za dobijanje praha prekursora korišćena je metoda sušenja raspršivanjem, proces koji je poslednjih godina uzeo veliko učešće pri dobijanju prahova mikronske i submikronske veličine [55]. Prednosti ovog načina sušenja su kontrola veličine, morfologije i sastava čestica, kao i značajna mogućnost industrijske primene sa aspekta niske cene i visoke produktivnosti [56,57]. Osnovu procesa sušenja raspršivanjem čini protiv-strujni tok rastvora i toplog vazduha koji obezbeđuje uklanjanje vlage u cilindričnom reaktoru dajući pod odgovarajućim procesnim uslovima kao proizvod pojedinačne čestice sub-mikronske veličine (Slika 9). Zbog specifičnog načina sušenja sprečava se aglomeracija sitnih čestica velike površinske energije.



Slika 9 Različite morfologije čestica dobijene sušenjem raspršivanjem

Nakon sušenja raspršivanjem rastvora soli prah prekursora činile su sferične čestice veličine od 20-50 μm sa srednjim prečnikom od 30 μm (Slika 10a). Svaka čestica praha je predstavljala homogenu mešavinu soli Cu i Al, kao i vode. Nakon termičkog tretmana osušenih prahova došlo je do nasumičnog uklanjanja vlage i NO_3 , tako da su čestice postale nepravilnog oblika (Slika 10b). Redukcijom u atmosferi vodonika čestice su postigle dendritnu strukturu (Slika 10c) sa srednjom veličinom od 30 μm .



Slika 10 SEM fotografije prahova a) prekursora, b) nakon žarenja i c) nakon redukcije

Dobijanje kompozitnih materijala na bazi bakra i glinice hemijskim putem, taloženjem iz rastvora omogućilo je homogenu raspodelu Al_2O_3 disperzoida unutar bakrne osnove, čime su se prevazišli problemi dosadašnjih pokušaja dobijanja ovih materijala i postigla uniformna struktura, a samim tim i poboljšane osobine.

SEM analiza (Slika 7) pokazuje jasno uočljive tri faze Cu, Al_2O_3 i treća faza koja se sastoji od sva tri elementa, što je potvrđano EDS (EDS- Energetski disperzivna spektroskopija) mapiranjem površine kompozita (Slika 2 u [21]). Kao i disperzoid treća faza je ravnomerno raspoređena po površini.

Prema prethodnim istraživanjima [58-61] predpostavlja se na osnovu termodinamičkih zakonitosti da je sastav treće faze $CuAlO_2$ ili $CuAlO_4$. Tokom formiranja nanokompozita Cu- Al_2O_3 u toku reakcije sa H_2 može doći do sledećih reakcija:



ili



Do ovih reakcija dolazi na graničnoj površini između bakra i glinice usled eutektičke reakcije pod određenim termodinamičkim uslovima. Prema Yoshino [62] na reakciju u najvećoj meri utiče prisustvo kiseonika na graničnoj površini. Sa povećanjem sadržaja kiseonika povećava se i eutektička reakcija do dostizanja kritične koncentracije. Kritična koncentracija odgovara maksimalnoj rastvorljivosti

kiseonika u bakru na 850°C, što predstavlja jednu desetinu rastvorljivosti u odnosu na eutektičku temperaturu od 1075°C. S. Kim i C. Kim su izvodili eksperimente eutektičkog vezivanja na 1075°C u atmosferi azota sa merenim parcijalnim pritiskom kiseonika od 10^{-4} atm u vremenu od 10min do 24h [63]. Pokazalo se da u prvih 6h ne dolazi do formiranja kontinualnog sloja $Cu_xAl_yO_z$ faze, nego tek nakon 12h. Debljina sloja raste sa produženjem vremena brzinom od 8×10^{-11} m/s. Srednja vrednost otpornosti na savijanje raste od 35MPa posle 10min do 250MPa nakon 20h, što se pripisuje porastu debljine sloja na međugraničnoj površini.

Fujimura i sar. su se takođe bavili problematikom sastava, načina i kinetike formiranja treće faze [64] prilikom vezivanja metala i keramike. Kao sredstvo identifikacije korišćen je visoko temperaturni difraktometar X zraka. Korišćeni uređaj i metodologija rada su isti kao i u prethodnim eksperimentima za identifikaciju treće faze koja se pojavljuje u sistemu Ni-Al-O, gde su pokazali da je moguće formiranje ove faze sastava $NiAl_2O_4$ [65]. Svojim eksperimentima su pokazali da je formirana faza sastava $CuAlO_2$ usled reakcije na površini između Cu_2O i Al_2O_3 prema sledećim reakcijama:



U cilju određivanja brzine rasta treće faze merili su njenu debljinu u funkciji rasta temperature. Pokazalo se da debljina sloja, x , na svakoj ispitivanoj temperaturi ima sledeću vremensku zavisnost:

$$x^2 = kt \quad (17)$$

gde je k -konstanta brzine.

S obzirom da je konstanta brzine srazmerna koeficijentu difuzije može se napisati:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + A \quad (18)$$

gde je E_a -aktivaciona energija, R -univerzalna gasna konstanta, T -temperatura i A -konstanta.

Na osnovu dijagrama zavisnosti $\ln k$ od $1/T$ za rast CuAlO_2 faze određena je energija aktivacije od 185 kJ/mol. Na osnovu sličnosti vrednosti energije aktivacije za difuziju O u CuO_2 koja iznosi 169 kJ/mol T. Fujimura i sar. su došli do istog zaključka kao i Y. Yoshino [66] da difuzija kiseonika limitira brzinu reakcije, tj. brzinu rasta treće faze.

U svom radu A. Krzyńska i sar. [67] različitim instrumentalnim metodama potvrđuju sastav treće faze, CuAlO_2 , međutim tvrde da se taj, po njima nehomogeni sloj, tokom vremena menja u podsloj CuAl_2O_4 , tako da u finalnoj strukturi koegzistiraju oba sloja.

Međutim, obe grupe naučnika smatraju da do pojave i razvoja treće faze dolazi u prisustvu tečne faze Cu_2O .

Iz ovoga se može zaključiti da kod kompozita $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ postoje dva mehanizma ojačavanja, jedan preko disperznog ojačavanja sa Al_2O_3 , a drugi ojačavanje granicom zrna-formiranjem jedinjenja koje dodatno blokira kretanje dislokacija i granica zrna [68-70].

Jena i sar. su se, takođe, bavili identifikacijom treće faze [71,72], kao i detaljnom karakterizacijom dobijenih nanokompozita u sistemu $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ [73,74].

Mapiranjem površine kompozita nastalog drugom metodom, koja se pokazala bolja za dobijanje ove vrste materijala [74] dokazali su homogenu raspodelu aluminijuma i kiseonika, dok je bakar pokazao tendenciju okupljanja. Očekivano je da je raspodela Al i O ograničena na specifične regione kao što su na primer granice zrna, međutim uočeno je da su ova dva elementa homogeno raspoređena po čitavoj mikrostrukturi [72].

Takođe, uočili su i preklapanje sva tri elementa što je ukazalo na postojanje neke faze iz sistema Cu-Al-O . Na osnovu detaljnijih istraživanja, korišćenjem transmisiona mikroskopije visoke rezolucije (Slika 7 u [71]) pokazali su da na granici faza sva tri elementa figurišu u uskom delu što ukazuje da su najverovatnije prisutni u obliku jedinjenja. Prelaz između oblasti bogatih na bakru, ovog jedinjenja i oblasti bogatih na Al_2O_3 predstavlja u stvari koncentracioni gradijent, koji je povezan sa geometrijom čestica Al_2O_3 , dok samo mali mapirani regioni predstavljaju čist Al_2O_3 .

Do pojave treće faze u ovom sistemu dolazi zbog povećanja površinske energije sistema usled prisustva nanometarskih čestica Al_2O_3 , što može biti pokretačka sila za ovu reakciju na temperaturi redukcije od 975°C , što je niža temperatura od navedenih rezultata ispitivanja mogućnosti eutektičkog vezivanja bakra i oksida, gde je pokazano da se ova reakcije odigrava na eutektičkoj temperaturi od 1065°C .

Pojava treće faze je uočena i prilikom mehano-hemijske sinteze pod određenim termodinamičkim uslovima [75,76], utiče na dislokacionu strukturu i doprinosi poboljšanju mehaničkih osobina uz zadržavanje zadovoljavajuće električne provodljivosti.

2.3. Sinterovanje

Sinterovanje je proces koji se odigrava prilikom zagrevanja disperznih smeša prahova kristalnih materijala na temperaturama nižim od temperature topljenja, pri čemu se dobijaju polikristalni materijali, kao i u slučaju očvršćavanja rastopa materijala. Stepan adhezije čestica u kontaktu sa vremenom raste, uz snižavanje visoke površinske energije čestica praha, tako da početna slobodno nasuta masa praha ili presovanog uzorka prelazi u kompakt koje poseduje određenu fizičku čvrstoću. Prilikom sinterovanja materijala formiraju se manje ili više porozni materijali, ali u većini slučajeva gustina mase praha raste i pod povoljnim uslovima temperature i vremena trajanja procesa, konačna gustina se može približiti teorijskoj gustini čvrstog metala. Ovi fenomeni su uočljivi u masi praha bez obzira da li su oni prethodno presovani ili ne.

Veliki broj pokušaja da se u potpunosti opiše proces sinterovanja nisu do danas dali jasnu definiciju ovog procesa, ali u suštini on obuhvata dva fenomena:

- adheziju ili zavarivanja površina čestica (uslov za sinterovanje) i
- promenu oblika čestica (uzrok densifikacije).

Bez adhezije nema sinterovanja, a bez promene oblika nema zgušnjavanja.

Za dobijanje sinterovanih materijala se koriste disperzni prahovi koji se dobijaju u različitim uslovima pri kojima se obrazuju različite vrste defekata. Pokretačku silu sinterovanja predstavlja slobodna energija sistema, koji se sa

termodinamičke tačke gledišta nalazi u neravnotežnom stanju. Ovo je posledica velike razvijenosti slobodne površine čestica praha, prisustva ravnotežnih (tačkastih) i neravnotežnih defekata (dislokacija) [77,78].

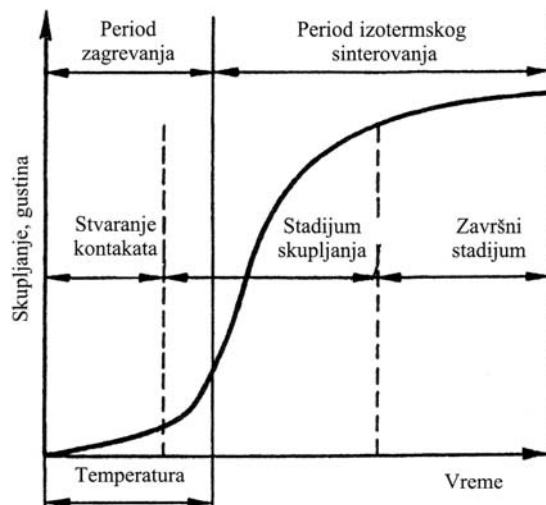
Stepen defektnosti kristalne rešetke delimično raste i pri procesima oblikovanja. Na taj način, ispresak praha je udaljen od stanja termodinamičke ravnoteže ne samo usled razvijanja slobodne površine, već i postojanjem mikronaprezanja usled pomeranja atoma iz normalnih položaja u rešetci, neravnotežnih defekata tipa dislokacija, viška vakancija, defekata pakovanja idr.

U osnovi, prilikom sinterovanja, disperzni sistemi u obliku slobodno nasutog praha ili presovanog uzorka, koji poseduju veliku slobodnu energiju, prelaze u termodinamički stabilnije stanje, što znači da je pokretačka sila procesa razlika slobodnih energija polaznog i krajnjeg stanja. Promena termodinamičkog stanja kod jednofaznih sistema sastoji se u smanjenju spoljašnjih i unutrašnjih površina, kao i smanjenju koncentracije defekata u strukturi. Spoljašnje površine podrazumevaju površine kontakta između čestica praha i površine spoljašnjih otvorenih pora dok se unutrašnjim površinama smatraju zidovi zatvorenih pora i granice zrna.

Sinterovanje je izuzetno složen proces u toku koga se odvija kompleksno dejstvo više mehanizama prenosa materijala, kao i uređenje i promena oblika čestica, tj. procesi koji su tesno povezani sa neravnotežnim stanjem kristalne rešetke i koji pokazuju značajan uticaj na svojstva dobijenih metalnih materijala.

Opšta teorija sinterovanja do danas nije postavljena, što kao posledicu ima nepostojanje fizičke jednačine koja bi sveobuhvatno opisala sve procese do kojih dolazi prilikom procesa sinterovanja.

Uzrok nepostojanja, do danas, opšte teorije sinterovanja je činjenica da je sinterovanje u realnim uslovima posledica delovanja više različitih procesa, koji se u zavisnosti od temperature, vremena i nekih drugih parametara odvijaju praktično simultano. Tako da se često proces sinterovanja proučavao na modelima pravilne geometrijske forme, pri čemu se proces deli na tri stadijuma (Slika 11), mada treba napomenuti da u realnim uslovima nije moguće jasno razdvojiti granice između odgovarajućih stadijuma, jer se oni često preklapaju.

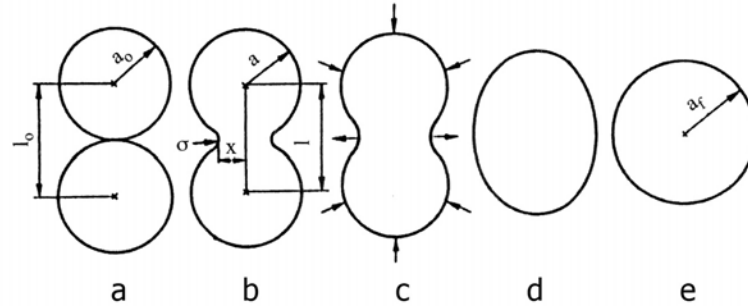


Slika 11 Šematski prikaz stadijuma sinterovanja u čvrstom stanju za slobodno nasuti prah

U početnom stadijumu ostvaruje se kontakt između pojedinih čestica, dok istovremeno čestice zadržavaju strukturnu individualnost [79]. U srednjem stadijumu počinje obrazovanje zatvorenih pora, pri čemu čestice gube svoju individualnost. Završni stadijum karakteriše postojanje zatvorenih pora i rast zrna.

Početni stadijum sinterovanja, što odgovara početnom stadijumu sinterovanja. Početni stadijum se karakteriše porastom površine kontakta između čestica, dok istovremeno čestice zadržavaju strukturnu individualnost. U srednjem stadijumu počinje obrazovanje zatvorenih pora, pri čemu čestice gube svoju individualnost. Završni stadijum karakteriše postojanje zatvorenih pora i rast zrna, tako da su krajnja zrna veća od početnih. Po završetku procesa sinterovanja pore su sferne i zatvorene [80].

Težnja sistema za smanjenjem ukupne energije usloviće da dve kugle, prečnika d , u kontaktu prolazeći kroz različite međufaze obrazuju jednu česticu prečnika $1,26 d$ (Slika 12).



Slika 12 Različiti stadijumi sinterovanja u toku vremena na primeru dve kugle

Obrazovanje čvrstog kontakta i stvaranje vrata između čestica (Slika 12b) je posledica delovanja Laplasovog pritiska, σ , uslovljenog krivinom-kapilarni pritisak, koji se može predstaviti sledećom jednačinom:

$$\sigma = \gamma(R_1^{-1} + R_2^{-1}) \quad (19)$$

gde su: γ -površinski napon (specifična slobodna energija površine), a R_1 i R_2 najveći i najmanji radijus zakrivljenosti površine.

Kao relativna mera uklanjanja poroznosti za vreme procesa sinterovanja i približavanje teorijskim vrednostima koriste se stepen densifikacije Ψ , konačna gustina ρ_s , veličina vrata, površinska energija S i skupljanje $\Delta L/L_0$. Šematski prikaza smanjenja poroznosti u toku procesa sinterovanja prikazuje Slika 13 [80,81].

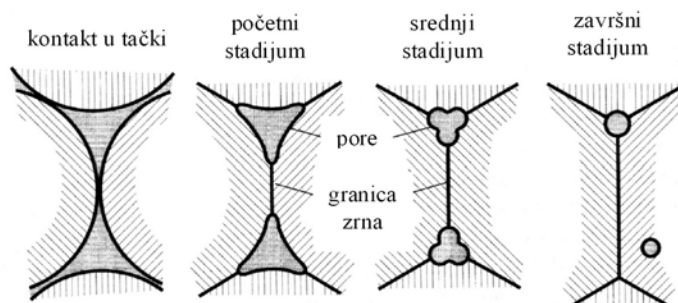
Skupljanje predstavlja promenu dužine kompakta u odnosu na početnu dužinu. Zbog pojave skupljanja kompakta raste gustina od početne gustine presovanog komada ρ_g do gustine sinterovanog uzorka ρ_s prema jednačini:

$$\rho_s = \rho_g / (1 - \Delta L / L_0)^3 \quad (20)$$

Stepen densifikacije predstavlja promenu gustine usled sinterovanja u odnosu na promenu potrebnu da se dobije bezporozna čvrsta materija:

$$\Psi = (\rho_s - \rho_g) / (\rho_t - \rho_g) \quad (21)$$

gde ρ_t predstavlja teorijsku gustinu.



Slika 13 Šematski prikaz strukturnih promena pora u toku sinterovanja

2.3.1. Sinterovanje nanostrukturnih i ultradisperznih prahova

Osnovni put u proizvodnji nanostrukturnih materijala leži u ideji konsolidacije nanoprahova sa neznatnom promenom veličine zrna. Tehnologija uključuje sledeće faze:

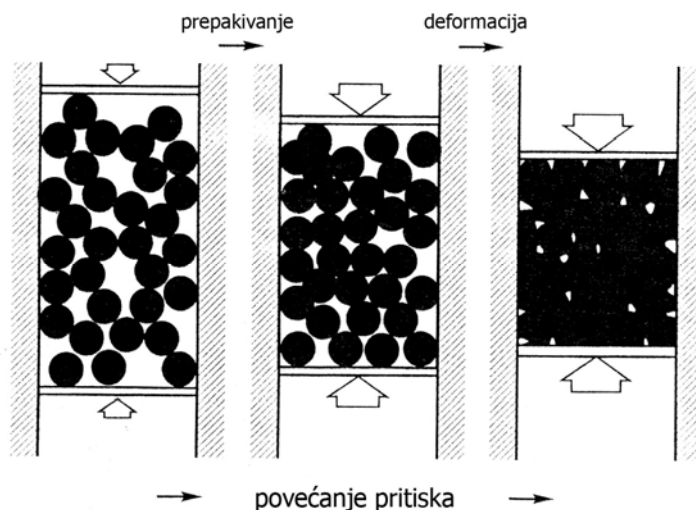
- proizvodnju nanostrukturnih prahova,
- kompaktiranje prahova do visokih gustina,
- dobijanje materijala visokotemperaturnim sinterovanjem u kome je sprečen proces rasta zrna.

Visoka gustina nanostrukturni kompakta je jedna od njihovih najvažnijih osobina sa aspekta dalje primene (stalni magneti, elektrode, podloge za štampana kola, kondenzatori i sl.) [82].

Veliki broj autora ističe da sprečavanje rasta zrna zahteva sledeća dva uslova: veliku gustinu ispreska i sinterovanje na nižim temperaturama, kako bi se zadržala metastabilna struktura [81].

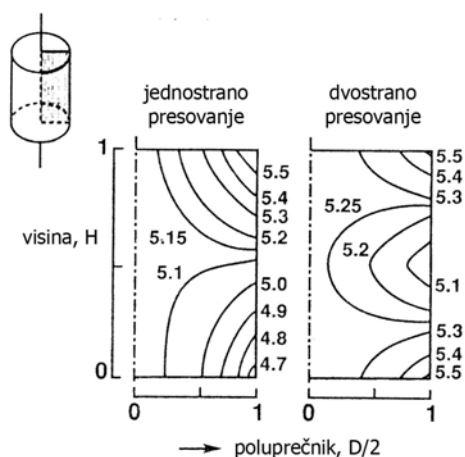
Konvencionalno presovanje predstavlja jednu od najkorišćenijih metoda kompaktiranja prahova. Ova metoda je diskontinualna i kod nje se kompaktiranje vrši primenom spoljašnjeg pritiska u vrlo širokom opsegu sa jedne ili sa obe strane nasutog praha u kalup pri relativno sporom kretanju klipa ili klipova. U početnim fazama procesa presovanja njegova brzina je velika, dok sa daljim presovanjem brzina porasta gustine se smanjuje, što odražava deformaciono ojačavanje čestica [80]. U početnim fazama presovanja prah poseduje prividnu gustinu; postoji veliki udeo praznog prostora između čestica i čak i sa primenom vibracija najveća gustina koja se može postići je nasipna. Sa primenom pritiska prva faza u procesu kompaktiranja je slaganje i razmeštanje čestica sa popunjavanjem jednog dela

poroznosti (Slika 14). Sa daljim povećanjem pritiska omogućava se bolje pakovanje i ostvaruju se novi kontakti među česticama praha. Mesta kontakta prolaze elastičnu deformaciju i u tom trenutku presovanja se zaostala elastična energija zadržava u kompaktu. Sa daljim povećanjem pritiska dolazi do sve boljeg kompaktiranja, ali i do deformacionog ojačavanja prilikom presovanja duktilnih materijala.



Slika 14 Šematski prikaz presovanja metalnog praha

U toku samog procesa presovanja dolazi do formiranja gradijenta gustina, koji je mnogo jače izražen kod jednostranog presovanja, tako da se dvostrano presovanje smatra dominantnom metodom (Slika 15).



Slika 15 Gradijent gustine prilikom jednostranog i dvostranog presovanja

U toku bilo kog primenjenog postupka presovanja mora se voditi računa o odnosu visine i širine uzorka, H/D. Sa povećanjem ovog odnosa dolazi do porasta gradijenta i smanjenja ukupne gustine kontakta.

Sinterovanje ultradisperznih prahova, prema [83,84], odigrava se zahvaljujući proklizavanju čestica po njihovim granicama, zatim dislokacionom mehanizmu koji je odgovoran za nastajanje viška vakancija. Koncentracija viška vakancija može dostići vrednost koja odgovara koncentraciji vakancija u oblasti temperatura bliskim temperaturama topljenja materijala. Na osnovu toga može se zaključiti da je difuziona aktivnost tokom sinterovanja ultradisperznih čestica u oblasti realno niskih temperatura ($0,2-0,3T_t$ u odnosu na sinterovanje konvencionalnih prahova $0,5-0,8T_t$ [82]) uslovljena prisustvom neravnotežnih "rekristalizacionih" vakancija. Postojali su čak i neki pokušaju da se razvije empirijska formula koja bi davala zavisnost temperature sinterovanja od srednje veličine čestica za srednje veličine čestica manju od 100 nm. Jednu od takvih empirijskih zavisnosti daja Alymov sa sar. u [79] gde su proračunom pokazali i eksperimentalno dokazali da je:

$$\ln T_s \approx 1/d \quad (22)$$

gde su: T_s -početak sinterovanja i d -srednja veličina čestica.

Visoke brzine rekristalizacije ultradisperznih čestica posledica su procesa samoaktivacije rekristalizacije. Gustina rekristalizacionih vakancija tokom samoaktivacije može se izračunati korišćenjem sledećeg izraza:

$$c_m = \gamma_1 a v \frac{K^2}{D_v} \quad (23)$$

gde su: γ_1 -verovatnoća generisanja vakancija, a -kontanta rešetke malih čestica, v -brzina rekristalizacije, $K=l/L$ -gde su l -karakteristična veličina čestica, L -veličina klastera i D_v -koeficijent difuzije vakancija.

Proces sinterovanja ultradisperznih čestica moguće je razmatrati, sa gledišta dva moguća mehanizma, koji dovode do skupljanja [83]. Najpre, višak vakancija uslovljava značajno sniženje difuzije po granicama zrna. Ovo dovodi do proklizavanja čestica uz nastajanje gusto pakovanih polikristalnih agregata [85].

Jednovremeno protiče proces nedifuzione koalescencije praznina u zapremini uzorka koji se sinteruje. Brzina difuzionog transporta mase određuje se neravnotežnim koeficijentom samodifuzije, čija vrednost odgovara termodinamičkim parametrima sistema u oblasti temperatura bliskim temperaturama topljenja [86].

U prvom stadijumu aktivno protiče proces rekristalizacije samoaktivacionog karaktera, tokom kojeg se generiše dovoljno visoka stacionarna koncentracija viška vakancija ($\approx 10^{-4}$). U takvim uslovima skupljanje može da bude posledica dva mehanizma - proklizavanja između zrna i koalescencije.

Na kraju prvog stadijuma (samoaktivacioni period) obrazuju se supermale pore (vakacioni klasteri) od deset i više monovakancija. Slični klasteri pojavljuju se u ultradisperznim česticama tokom aktivnog stadijuma rekristalizacije. U poređenju sa monovakancijama viševakacioni klasteri termički su stabilni.

Sinterovanje tokom drugog stadijuma procesa odigrava se mehanizmom proklizavanja zrna, koji je aktiviran procesom migracije granica.

Generacija neravnotežnih vakancija tokom rekristalizacije ultradisperznih čestica može aktivirati ne samo procese difuzionog transporta mase [84], već i usloviti suštinsko sniženje temperature faznih transformacija, koje su povezane sa obrazovanjem kristala i hemijskih jedinjenja tokom rekristalizacije.

Na osnovu kinetičke analize procesa sinterovanja prahova iz sistema Cu-Al₂O₃, došlo se do zaključka da se proces sinterovanja najverovatnije odigrava u dva stadijuma. Imajući u vidu činjenicu da je za zapreminsku difuziju potrebna veća energija aktivacije, rezultati kinetičke analize ukazuju da se u prvom stadijumu odigrava površinska difuzija i difuzija po granicama zrna, dok se transport mase u drugom stadijumu odigrava zapreminskom difuzijom [87].

Rezultati kinetičke analize ukazuju na veće vrednosti energije aktivacije što je posledica izuzetno male veličine čestica nanokompozitnog Cu-Al₂O₃ praha, odnosno njihova velika površina i već u početnom stadijumu ostvarena izuzetno velika kontaktna površina između pojedinih čestica.

2.4. *Mehanizmi ojačavanja u sistemu Cu-Al₂O₃*

Kao što je već napomenuto u posmatranom sistemu do ojačavanja osnove bakra dolazi preko dva mehanizma: disperzno ojačavanje, usled disperzije finih čestica Al₂O₃ u osnovi, i ojačavanje granicama zrna zbog pojave treće faze.

Zbog dalje plastične deformacije, kao treći mehanizam ojačavanja u ovom sistemu pojavljuje se deformaciono ojačavanje.

2.4.1. **Disperzno ojačavanje**

Kada se u metalnoj matrici nađe dispergovana neka druga faza dolazi do poboljšanja osobina metala, kao je na primer povećanje otpornosti materijala plastičnoj deformaciji. Dispergovanje druge faze u metalnoj osnovi može se odvijati preko dva mehanizma, taložno i disperzno ojačavanje. Taložno ojačavanje predstavlja, kako sam naziv kaže, taloženje disperzoida iz presičenog rastvora, koji se na određenoj temperaturi nalazi u stabilnoj ili metastabilnoj ravnoteži sa osnovom.

Kada se u metalnu osnovu uvodi druga faza nastaje disperzno ojačavanje, s tim da je faza koja se koristi za ojačavanje nerastvorna u osnovnom metalu. Nerastvornost disperzoida u osnovnom metalu je neophodan uslov iz razloga konstantnosti njegove raspodele u osnovnom metalu sa povećanjem temperature, onemogućavanje aglomeracije i difuzije između čestica. Nerastvorljivost u osnovnom metalu se najčešće postiže uvođenjem oksida sa visokom tačkom topljenja [88].

Kod oksidima disperzno ojačanih legura, dobijenih metalurgijom praha, mehanizam ojačavanja je disperzno ojačavanje, dok se kod nekih koje se dobijaju tretiranjem prahova u mlinu pojavljuje i dodatni mehanizam ojačavanja-ojačavanje granicama zrna [89].

Osnova disperznog ojačavanja leži u interakciji finih dispergovanih čestica u osnovi i dislokacija. Efikasnost disperznog ojačavanja u najvećoj meri zavisi od a) mehaničkih i geometrijskih karakteristika disperzoida, kao što su tvrdoća, ravnomernost, veličina i oblik i b) gustine i rasprostanjenosti (faktor disperznosti) u osnovi [90,91]. Kontrolisanjem i manipulacijom procesnih parametara, kao što su karakteristike polaznih sirovina, pritisak presovanja, temperatura i vreme

sinterovanja, uslovi dalje termo-mehaničke prerade mogu se konstruisati materijali koji zadovoljavaju širok spektar zahteva [93].

Disperzoidi predstavljaju nekoherentne čestice u osnovi čime se postižu znatno veći efekti ojačavanja nego kod koherentnih čestica koje nastaju taložnim ojačavanjem. U disperznim sistemima dislokacije se smeštaju između čestica, što je rastojanje između dispergovanih čestica manje savijanje dislokacija je veće, tj. potrebno je primeniti veće naprezanje. Spoljašnje naprezanje koje je potrebno primeniti da se izazove početna reakcija (dostizanje granice popuštanja) predstavlja meru disperznog ojačavanja, dok dalja promena naprezanja, koja omogućava da se deformacija nastavi predstavlja meru deformaciog ojačavanja [59]. Veličina spoljnog naprezanja koje je potrebno primeniti da bi započela plastična deformacija zavisi od vrste čestica (prirode granične površine, strukture čestica), disperzije čestica (zapreminskog udela f , srednjeg prečnika r i srednjeg rastojanja između čestica L), oblika i čvrstoće čestica.

$$\tau = k\beta \frac{Gb}{L} \quad (24)$$

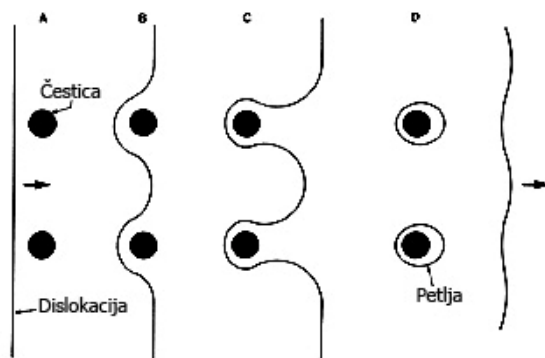
gde je: k -faktor koji zavisi od disperzije čestica, β -zavisi od čvrstoće čestica (u slučaju čestica velike čvrstoće $\beta=1$), Gb/L -kritično smicajno naprezanje koje je potrebno primeniti da sa dislokacija savije u luk $L/2$.

Srednje rastojanje između čestica je najznačajniji faktor disperzije, jer sa njegovim smanjenjem dolazi do povećanja efekta ojačavanja. Srednje rastojanje između čestica se može sa velikom tačnoću izračunati primenom sledećeg izraza:

$$L = \frac{4(1-f)r}{3f} \quad (25)$$

Iz gornjeg se vidi da srednje rastojanje između čestica je direktno zavisno od vrednosti njihovog srednjeg prečnika. Tako, što su čestice finije postižu se veći efekti disperznog ojačavanja.

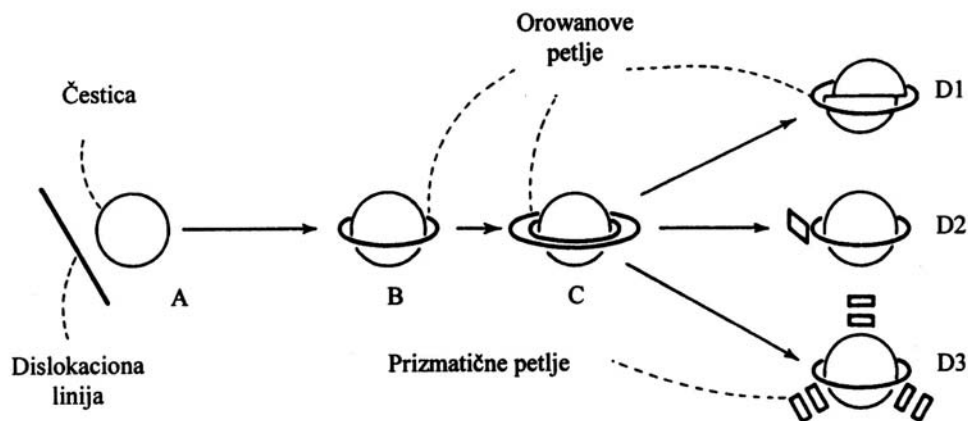
Kod disperznog ojačavanja dolazi do disperzne reakcije, tj. zaobilaženja prepreka kretanju dislokacija Orowanovim mehanizmom (Slika 16).



Slika 16 Orowanov mehanizam

Krećući se u pravcu strelice pod dejstvom sile dislokaciona linija se savija između čestica. Od ovog trenutka delovi dislokacione linije između čestica počinju da se ponašaju kao izvori dislokacija (Frank-Readov izvor dislokacija), dok se susedni krajevi dislokacija, pošto su suprotnog znaka, poništavaju i dislokaciona linija zaobilazi čestice. Oko čestice se obrazuju dislokacione petlje, koje se nazivaju Orowanove petlje. Mada se pri posebnim uslovima početna disperzna reakcija može odvijati i stvaranjem prizmatičnih petlji, čije se obrazovanje nastavlja i u toku dalje reakcije, teorija disperznog ojačavanja se zasniva na stvaranju Orowanovih petlji u početnoj disperznoj reakciji.

Slika 17 prikazuje početnu i dalje reakcije dislokacija sa česticom. Stanje pre reakcije dislokacije sa česticom označena je sa A, sa B je označena početna reakcija, dok su sa C i D označene dalje reakcije. Kretanjem dislokacija oko čestice se formira sve veći broj Orowanovih petlji, koje prouzrokuju veliko povećanje koncentracije naprezanja. Kada broj Orowanovih petlji, tj. naprezanje, dostigne neku kritičnu vrednost sistem postaje nestabilan i teži da pređe u stabilnije stanje, kada u stvari počinje drugi stadijum koji se može odigravati u više pravaca (D1, D2 i D3) u zavisnosti od energije greške u slogu osnovnog metala i čvrstoće čestice.



Slika 17 Reakcije dislokacija sa česticama

Sečenje (D1) se uglavnom javlja kada je energija greške osnovnog metala mala i kretanje dislokacija otežano. Kada unutrašnja petlja preseče česticu smanjuje se broj petlji oko čestice, a time i koncentracija naprezanja. Smanjenje koncentracije naprezanja omogućava formiranje novih petlji, dostizanje novih kritičnih uslova i ponovnog sečenja čestica i uspostavljanja ravnoteže u sistemu.

Poprečno klizanje (D2) se javlja kada je energija greške u redosledu osnovnog metala velika i kada čestice koje predstavljaju prepreke imaju veliku čvrstoću, tako da dislokacije ne mogu da ih preseku. Kada broj Orowanovih petlji dostigne kritičnu vrednost onda dislokacije započinju da zaobilaze čestice mehanizmom poprečnog klizanja, pri čemu dolazi do formiranja prizmatičnih petlji. Sa daljom reakcijom broj prizmatičnih petlji se povećava i uslovljava stalno povećanje ukupne gustine dislokacija.

Aktiviranje sekundarnih izvora (D3) se javlja u slučaju kada su prethodna dva mehanizma otežana. Poprečno klizanje je otežano u metalima sa malom greškom u slogu i na niskim temperaturama, dok je sečenje u prisustvu čestica veoma velike čvrstoće. Poprečno klizanje takođe može da bude otežano zbog stvaranja velike količine prizmatičnih petlji i tada dolazi do aktiviranja sekundarnih izvora.

Kritično naprezanje potrebno da bi dislokacija obišla česticu ostavljajući dislokacionu petlju oko nje definiše se sledećim izrazom:

$$\sigma = \frac{0,8GbM}{L} \quad (26)$$

gde je: G-modul klizanja, b-Burgesov vektor, M-Taylorov faktor, L-rastojanje između disperzoidea koje se računa prema jednačini 25 ili korišćenjem sledećeg izraza:

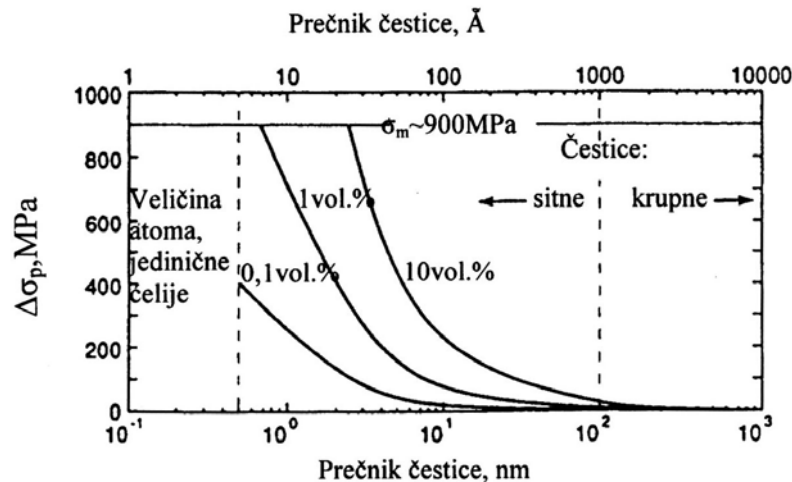
$$L = \left[(\pi/f)^{0,5} - 2 \right] \times (2/3)^{0,5} r \quad (27)$$

Analizom prethodne tri jedanačine može se zaključiti da za dobijanje legura visoke čvrstoće potrebno je postići ravnomernu raspodelu sitnih čestica na malom rastojanju, što predstavlja i osnovu za ojačavanje bakarne osnove nano česticama Al_2O_3 [34,36,94].

Mnogo bolji efekti ojačavanja se postižu uvođenjem što finijih čestica nego povećanjem njihovog zapreminskog udela, zbog eksponencijalne zavisnosti u jednačini 27. Uticaj zapreminskog udela i veličine čestica na ojačavanje kod disperzno ojačanih legura aluminijuma može izračunati i prema jednačini [95]:

$$\Delta\sigma_p \approx \frac{Gb}{S_p} \approx \frac{Gb\sqrt{f}}{d} \quad (28)$$

za $S_p > d$, gde je S_p -rastojanje između čestica, d-prečnik čestica.



Slika 18 Promena granice popuštanja disperznim ojačavanjem legura Al prema jednačini (27)

Kod visoko provodnih materijala, mora se uzeti u obzir i smanjenje električne provodljivosti sa uvođenjem čestica Al_2O_3 . Sa tog stanovišta pogoduje uvođenje malog zapreminskog udela što finijih čestica dispergovane faze u osnovu provodnog materijala [96,97]. Na taj način se postiže ojačavanje osnove bez ili sa malim uticajem na električnu provodljivost.

2.4.2. Ojačavanje granicama zrna

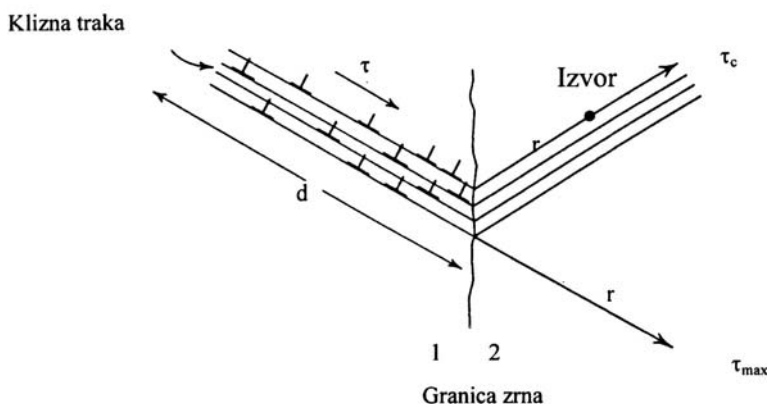
Predpostavlja se da granice zrna i subzrna ometaju kretanje dislokacija, s tim da je granica zrna efektivnija od granice subzrna zbog veće gustine dislokacija. Međutim, osnovni razlog zbog kog dislokacije ne mogu da pređu iz jednog zrna u drugo i tako nastave svoje kretanje predstavlja razlika u orijentaciji dva susedna zrna [98]. U tom slučaju granica postaje nesavladiva prepreka već pri maloj razlici u orijentaciji. Kada se dislokacija približi granici zrna, javljaju se privlačne sile koje izaziva granica i odbojne sile rešetke susednog zrna. Pošto je raspored atom u granici veoma nepravilan to se njena energija ne povećava kada se nova dislokacija ugradi u nju, ali se energija ukupnog sistema smanjuje jer je dislokacija iz unutrašnjosti zrna prešla u granicu zrna.

Granica popuštanja, σ_o , jednog polikristalnog agregata sastoji se od naprezanja koje je potrebno primeniti da se savlada trenje rešetke i izazove klizanje u unutrašnjost zrna, σ_t , i naprezanja koje je potrebno primeniti da se savlada otpor granice zrna i klizanje prenese u susedno zrno, σ_{gz} . Naprezanje je funkcija veličine zrna tako da se granica popuštanja može pretstaviti Hall-Petchovom jednačinom:

$$\sigma_o = \sigma_t + k_o d^{-0,5} \quad (29)$$

gde je k_o -Hall-Patchov faktor.

Model za izračunavanje Hall-Petchove jednačine za zasniva na pretpostavci da se dislokacije nagomilavaju na granici zrna i izazivaju pojavu velike koncentracije naprezanja pod čijim se uticajem aktiviraju izvori dislokacija u susednom zrnu na rastojanju r (Slika 19).



Slika 19 Model za izračunavanje Hall-Petchove jednačine

Aktivirani izvor dalje proizvodi dislokacije koje nastavljaju da se kreću prema granicama zrna. Imajući u vidu da je koncentracija napreznja utoliko veća ukoliko se veći broj dislokacija nagomilava na granici zrna, proizilazi da će kritično smicajno napreznje za aktiviranje Frank-Readovih izvora u susednom zrnju biti dostignuto pri većem napreznju ukoliko su zrna manja. U većim zrnima se obrazuju duže klizne trake po kojima može da se raspoređi veći broj dislokacija.

Da bi se postigla makroskopska granica popuštanja potrebno je da se klizanje izazove u većini zrna jednog agregata.

Kod sitnozrnih materijala koji sadrže fino dispergovane čestice koje dislokacije ne mogu da preseku, dislokacije mogu da nestaju u granicama zrna ili da prestanu da se umnožavaju, jer Frank-Readovi izvori dislokacije ne mogu da se aktiviraju u sitnozrnim višefaznim materijalima [99]. Prema literaturi [94] najveći doprinos nano čestica Al_2O_3 na ojačavanje kompozita na povišenim temperaturama na leži u Orowanovim ojačavanju, već u jakom blokiranju granica zrna i sub-zrna velikom gustinom dislokacija koje se u njih ugrađuju i onemogućavanje procesa rekristalizacije, što ima za rezultat zadržavanje visokog nivoa čvrstoće na povišenim temperaturama.

Zavisno od toga da li su raspoređene po granicama zrna ili u samim zrnima, veoma sitne fino dispergovane čestice doprinose ojačavanju na direktan i indirektan način.

Direktan način predstavlja sprečavanje kretanja dislokacija i prouzrokovanje formiranja dislokacionih petlji, a indirektan stabilizacije sitnozrne strukture (Hall-Petchov efekat)-ojačavanjem granicama zrna. Teorijske analize [100] dovele su do

zaključka da je kod disperzno ojačanih sistema koji sadrže nekoherentne čestice na niskim temperaturama i pri malom naprezanju, ojačavanje granicama zrna je uvek dominantno u odnosu na disperzno ojačavanje.

2.4.3. Deformaciono ojačavanje

Deformisana struktura metala zavisi od vrste metala, temperature, brzine deformacije, stepena deformacije i legiranja. Pri platičnoj deformaciji metala dolazi do povećanja gustine dislokacija i formiranja ćelijske substrukture, odnosno do formiranja subzrna. Granice subzrna postaju sve izraženije sa povećanjem stepena deformacije i razlike u orijentaciji između dva susedna subzrna postaje sve veća, što znači da je hladna plastična deformacija praćena deformacionim ojačavanjem. U toku ovog procesa dolazi do akumuliranja dela mehaničke energije u metalu, koja predstavlja pokretačku silu za procese oporavljanja i rekristalizacije do kojih dolazi prizagrevanju deformisanog metala vraćajući mu osobine koje je posedovao pre deformacije. Rekristalizacije je proces koji se odvija na temperaturama jednakim polovini apsolutne temperature topljenja i predstavlja proces stvaranja i rasta klica novih nedeformisanih zrna, zbog čega sekundarne faze imaju veliki uticaj na ovaj proces.

Disperzne faze pristutne u metalu pre deformacije utiču na strukturu metala a samim tim i na ponašanje metala pri zagrevanju. Deformisan struktura metala sa prisutnim sekundarnim fazama zavisi od njihove veličine, oblika, međusobnog rastojanja, tvrdoće, distribucije i koherentnosti sa matricom osnovnog metala [101,102].

Tačna podela na male i velike i čestice nije jasno definisana, mada se smatra da je granica $0,3\mu\text{m}$ dok je granica između malih i velikih rastojanja $1\mu\text{m}$ [88].

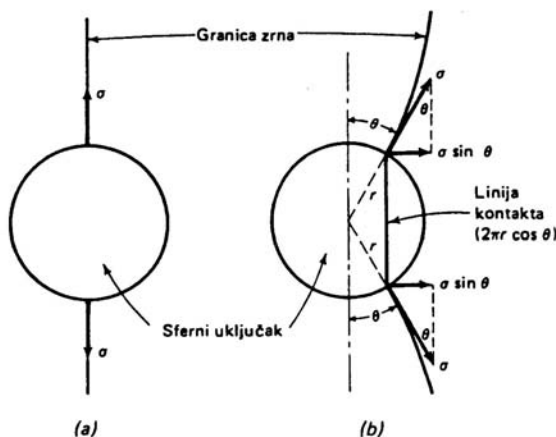
Pri deformaciji legura koje sadrže velike čestice na velikom rastojanju obrazuje se izražena ćelijska substruktura, naglašeno zakrivljenje rešetke u osnovi i povećana gustina dislokacija u blizini čestica. Time se znatno povećava broj subzrna koja mogu da postanu klice novih rekristalisanih zrna, što ubrzava rekristalizaciju i smanjuje konačnu veličinu zrna. Disperzne faze mnogo manje utiču na kretanje granice u toku primarne rekristalizacije nego na kretanje granica, odnosno brzinu rasta u procesu normalnog i abnormalnog rasta zrna [15].

Pri deformaciji materijala koji sadrži male fino dispergovane čestice na malom rastojanju, ostvaruje se veća gustina dislokacija, u odnosu na prethodni

slučaj, ali su one ravnomerno raspoređene. Granice subzrna su slabo izražene uz malu razliku u orijentaciji susednih subzrna. Zbog toga samo mali broj subzrna ispunjava uslove da postanu klice novih zrna. Na ovaj način se izrazito smanjuje brzina nukleacije, odnosno brzina rekristalizacije, koja čak može izostati [103]. Tome treba dodati da se i subzrna, kao potencijalne klice, teško aktiviraju, jer fino dispergovane čestice smanjuju ili blokiraju pokretljivost njihovih granica. Drugim rečima, ovakve disperzne čestice efikasno stabilizuju dislokacionu substrukturu stvorenu pri deformaciji i daljem termičkom tretmanu [94,105].

Sekundarne faze predstavljaju najvažniji inhibitor za rast zrna, smanjujući pokretljivost ili potpuno blokirajući kretanje granice zrna [93]. Ako pretpostavimo da se granica zrna kreće prema jednoj sfernoj čestici sekundarne faze (Slika 20), npr. usled rasta zrna, ona će se u jednom trenutku postaviti normalno na tu česticu (položaj a).

Jedan deo površine granice zrna se tada smanjuje za $r^2\pi$, gde je r -poluprečnik čestice, pa njena površina, a samim tim i površinska energija dostižu minimalnu vrednost. Ako se sada granca zrna pomeri u položaj b dolazi do njenog zakrivljanja što prouzrokuje povećanje površinske energije.



Slika 20 Reakcija granice zrna sa česticom sekundarne faze

Naprezanje koje izaziva površinski napon σ , teži da održi granicu pod uglom od 90° u odnosu na površinu čestice. Prema položaju b dužina linije kontakta granice i čestice je jednaka $2\pi r \cos \theta \sin \theta$ gde je θ ugao između vektora σ u položajima a i b. Pošto je horizontalna komponenta koja definiše silu potrebnu za odvajanje granice od čestice, jednaka $\sigma \sin \theta$ duž ove linije kontakta deluje sila:

$$F = 2\pi r \sigma \cos \theta \sin \theta \quad (30)$$

Prema ovoj jednačini blokada granice zrna koju izaziva jedna čestica je utoliko veća ukoliko je poluprečnik čestice veći. Ali ako se jedna velika čestica podeli na veći broj manjih čestica, tako da se ukupna zapremina ne promeni, blokada će biti snažnija jer se povećava ukupna površina granice. To znači da će pri istom zapreminskom udelu i istom obliku fino dispergovane čestice sekundarne faze snažnije blokirati kretanje granice zrna od krupnijih.

Maksimalna veličina zrna u prisustvu sekundarnih faza može se definisati jednačinom:

$$d_{\max} = \frac{4r}{3f} \quad (31)$$

gde su: r -prečnik čestice i f -zapreminski udeo sekundarne faze.

Jednačina (31) pokazuje da je smanjenje pokretljivosti granice zrna veće ukoliko su čestice manje i prisutne u većem zapreminskom udelu.

Povećanje brzine rekristalizacije u prisustvu velikih čestica na velikom rastojanju i potpuno sprečavanje rekristalizacije pod uticajem malih čestica na malom rastojanju su samo dva ekstremna slučaja jedne šire pojave. Na primer, u legurama koje sadrže velike čestice na malom rastojanju, rekristalizacija je sasvim usporena, mada su u strukturi prisutna brojna subzrna koja ispunjavaju uslove da postanu klice. Razlog je u otežanom aktiviranju klica, jer čestice otežavaju ili blokiraju kretanje subgranica i granica zrna. U slučaju prisustva malih čestica na velikom rastojanju, rekristalizacija je takođe usporena, jer je zakrivljenje rešetke i obrazovanje klica otežano.

Svi pokušaji kvantifikacije uticaja parametara disperzije (zapreminski udeo, veličina čestica, međučestično rastojanje) na proces rekristalizacije se zasnivaju na raznim aproksimacijama [106]. Obično se polazi od nepromenljivog zapreminskog udela čestica, a variraju međučestično rastojanje za konstantnu veličinu čestica ili obrnuto. Međutim, realni uslovi zahtevaju mnogo složenije sagledavanje ovih uticaja s obzirom da, u velikom broju slučajeva, postoji manja ili veća promena svih parametara disperzije.

3. Eksperimentalni deo

Eksperimentalni rezultati istraživanja obuhvataju ispitivanje tehničko-tehnoloških uslova sinteze i karakterizaciju kompozitnih materijala iz sistema Cu-Al₂O₃ dobijenih kombinacijom metoda metalurgije praha, termo-hemijske sinteze i mehaničkog legiranja što predstavlja novu metodu za sintezu prahova u ovom sistemu. Dobijeni prahovi su kompaktirani hladnim presovanjem i sinterovani. Sinterovani uzorci su plastično deformisani sa stepenom deformacije od 30% i termički tretirani u cilju postizanja konačnih svojstava. Temperatura termičkog tretmana odgovara temperaturi u eksploatacionim uslovima. Nakon svake faze i procesa sinteze i procesa prerade urađena je potpuna karakterizacije uzoraka različitim instrumentalnim metodama.

3.1. Cilj eksperimentalnog rada

Istraživanje u okviru doktorske disertacije obuhvatilo je dobijanje kompozitnog praha bakra sa nano Al₂O₃ kombinacijom termo-hemijskog metoda sinteze i mehaničkog legiranja. Prah koji je korišćen za ojačavanje osnove bakra mehaničkim legiranjem je nanokompozitni prah na bazi Cu-Al₂O₃ dobijen termo-hemijskim putem, što predstavlja novu metodu sinteze ove vrste materijala.

Dosadašnja istraživanja, vezana za dobijanje disperzno ojačanih legura hemijskim i mehano-hemijskim postupcima, ukazuju na postojanje zajedničkog nedostatka ovih procesa, koji se ogleda u nehomogenoj raspodeli disperzoida u matrici osnovnog metala.

Izvršena je optimizacija hemijskog sastava praha i procesnih parametara sinteze nanokompozitnih prahova na bazi Cu-Al₂O₃ termohemijskim postupkom i mehaničkim legiranjem u cilju onemogućavanja aglomeracije sitnih čestica usled njihove velike površine i dejstva privlačnih sila između njih. Na ovaj način se postiže homogena raspodela nano Al₂O₃ u matrici bakra, a samim tim i značajno unapređena svojstva u odnosu na konvencionalne materijale.

Proizvedeni prahovi su presovani u specijalnim alatima, a zatim sinterovani u cilju dobijanja konačnog oblika. U toku rada su optimizovani procesni parametri presovanja i sinterovanja u cilju postizanja poboljšanih mehaničkim svojstvima materijala bez uticaja na električna i termička svojstva.

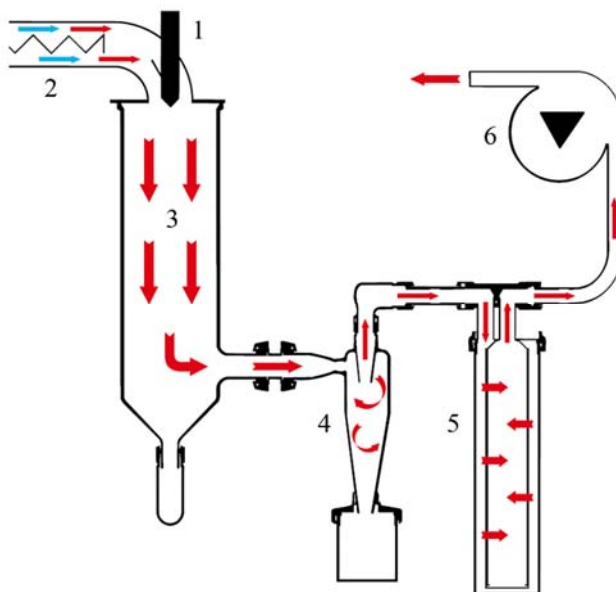
Nakon procesa sinterovanja kompakti su plastično deformisani, hladno valjani sa različitim stepenima redukcije debljine i zatim otpušteni u cilju procenjivanja postignute stabilnosti materijala na visokim temperaturama. Za ocenu stabilnosti strukture u toku svake faze procesa prerade ispitivanja je električna provodljivost i tvrdoća, kao i tribološka ispitivanja.

3.2. Opis aparature

Sinteza kompozitnih prahova obuhvatala je sintezu kompozitnog materijala sa Cu-Al₂O₃ sa 50 tež.%Al₂O₃, koji je zatim služio za mehaničko legiranje atomiziranog praha bakra veličine čestica <50μm.

Početni materijali za sintezu prahova sa 50 tež.% Al₂O₃ su nitrati bakra i aluminijuma. Od nitrata, čiji je odnos postavljen tako da odgovara konačnom sastavu praha, napravljen je 50% vodni rastvor u laboratorijskoj čaši od 1000mL uz intenzivno mešanje, mešalicom marke Heidolph RZR 2051 sa maksimalnim brojem obrtaja od 2000 min⁻¹.

Vodeni rastvor nitrata osušen je u uređaju za sušenje raspršivanjem, Mini Spray Dryer BÜCHI B-290 Advanced [107] na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu. Uređaj za sušenje raspršivanjem (Slika 21) se sastoji od mlaznice za dva fluida (1), preko koje se komprimovanim vazduhom disperguje rastvor u fine kapljice; električnog grejača vazduha za sušenje (2); cilindra za sušenje kapljica do čvrstih čestica (3); separatora čestica u ciklonu (4), izlaznog filtera (5) i aspiratora preko kog se reguliše protok vazduha (6).



Slika 21. Uređaj za sušenje raspršivanjem

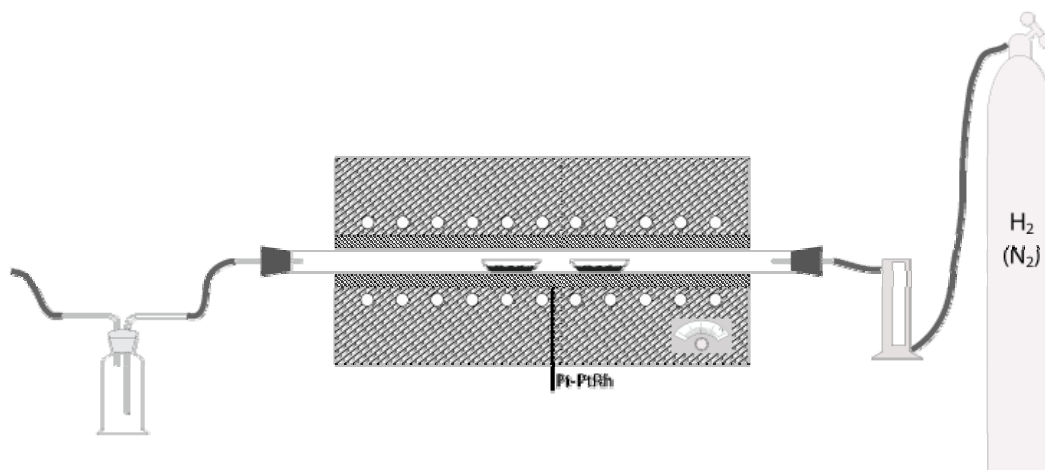
Osnovni princip rada uređaja za sušenje raspršivanjem je usisavanje. Rastvor se usisava iz laboratorijske čaše i preko mlaznice ravnomerno raspršuje u cilindar za sušenje gde se suši do finih čestica toplim vazduhom koji se pod pritiskom aspiratora uvlači u sistem. Osušene čvrste čestice zatim pod dejstvom aspiratora odlaze do ciklone, gde se razdvajaju i dodatno suše i tako osušene padaju u komoru za prah na dnu ciklona. Topli vazduh se preko filtera i aspiratora izbacuje u atmosferu.

Delovi aparature izrađeni su od nerđajućeg čelika otpornog na dejstvo kiselina, 3.3 borsilikatnog stakla i polimernih materijala koji su takođe otporni na dejstvo kiselina. Maksimalni protok koji je moguće postići u ovom uređaju je 1,0 L/h H₂O, a maksimalna temperatura na izlazu iznosi 220°C. Gas za raspršivanje za koji je uređaj projektovan može biti azot ili komprimovani vazduh, 200-1000 L/h sa pritiskom 5-8 bar. Veličina čestica koje se dobijaju sušenjem raspršivanjem u ovom uređaju je od 1-25µm sa vremenom zadržavanja od 1,0-1,5 s.

Osušeni prahovi su zatim oksidaciono žareni i redukovani u laboratorijskoj cevastoj elektrootpornoj peći snage 3kW sa termoregulacijom ±1°C u koju je smeštena kvarcna cev (Slika 22), unutrašnjeg prečnika 45mm i dužine 100mm. Radna dužina peći, odnosno deo cevi koji se nalazi u peći iznosi 55cm. Maksimalna

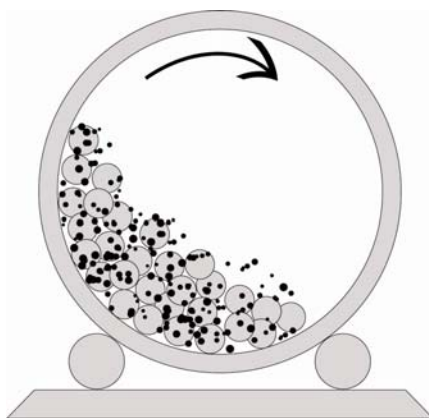
temperatura koja se može postići u radnom prostoru je $1250 \pm 1^\circ\text{C}$. Oksidaciono žarenje je izvođeno u atmosferi vazduha. Merenje i regulacija temperature se vrši automatskim termoregulatorom, koji je spojen sa peći preko termo para Pt-PtRh10 ugrađenog u konstrukciju peći.

Prilikom procesa redukcije krajevi peći su zatvoreni gumenim čepovima kroz koje se sa jedne strane uvodio vodonik, a sa druge strane su se odvodili prečišćeni gasovi. Pre početka uvođenja vodonika, kroz sistem se propušta azot u cilju postizanja inertne atmosfere. Uvođenje vodonika u reakcioni prostor moguće je samo pri niskim temperaturama i tek tada se započinje sa zagrevanjem. Vodonik se u sistem uvodi iz boce opremljene manometrom za regulisanje protoka gasa. Kontrola protoka vodonika dodatno se vrši preko rotametra. Gasovi na izlazi su prečišćavani preko ispiralice koja je postavljena na izlazu iz cevi i zatim ispuštani u odvod gasova. Po završetku rada trebalo bi nastaviti sa propuštanjem vodonika dok se reakciona cev ne ohladi u potpunosti i tek zatim se u aparaturu može pustiti vazduh. Prah je smešten u dve keramičke lađice u tankom sloju. Lađice su postavljene u sredinu kvarcne cevi, gde je i ugrađen termopar za regulaciju temperature.



Slika 22. Laboratorijska cevasta elektrootporna peć snage 3kW

Atomizirani prah bakra je mehanički legiran sa redukovanim prahom kompozita dobijenog hemijskim putem sa 50 tež.% Al_2O_3 u keramičkom mlinu (Slika 23) $\varnothing 180\text{mm}$, visine 160mm sa ukupnom radnom zapreminom od 4 dm^3 . Meljuća tela bile su kugle ($d=30\text{mm}$) i cilindri ($\varnothing 18\text{mm} \times h=20\text{mm}$) izrađeni od korunda čistoće $\geq 99\% \text{Al}_2\text{O}_3$. Zapremina jedne kugle iznosi 10cm^3 , a cilindra 3cm^3 .



Slika 23. Keramički mlin sa kuglama

U procesu okretanja mlina kugle se usled trenja o zidove mlina penju u smeru okretanja sve dok ugao penjanja ne postane veći od ugla prirodnog nagiba, u tom trenutku kugle padaju. U zavisnosti od ugla padanja kugli (visine) mlevenje materijala se može vršiti udarnim ili trljajućim dejstvom kugli. Mehanizam mlevenja zavisi od više faktora kao što su na primer: geometrija mlina, težina kugli, brzina okretanja mlina, zapremina materijala, trajanje mlevenja i sl.

Pri okretanju mlina, kugle se kontinuirano sudaraju sa materijalom drobeći ga, u slučaju krutih materijala. Kod duktilnih materijala dolazi do deformacionog ojačavanja, a zatim loma usled zamora materijala.

Brzinu okretanja mlina je potrebno podesiti tako da se maksimalno iskoristi udarno dejstvo kugli. Isuviše mala brzina okretanja mlina će usloviti vraćanje kugli na donju stranu mlina, dok će prevelika brzina sa druge strane izazvati snažno dejstvo centrifugalne sile, koje će onemogućiti kugle da padaju na materijal. Kritična brzina okretanja mlina se može računskim putem odrediti u odnosu na geometriju mlina korišćenjem sledećeg izraza:

$$\omega_{kr}^2 \cdot r_b = g \quad (32)$$

gde su: ω_{kr} -kritična brzina obrtanja mlina, r_b -poluprečnik bubnja i g -ubrzanje zemljine teže.

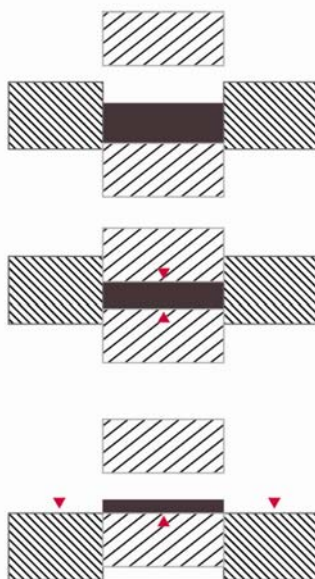
Za optimalno mlevenje prečnik mlina bi trebalo da bude za oko 30% veći od prečnika prostora ispunjenog materijalom. Zapremina kugli se obično uzima da je polovina zapremine mlina. Zbog gubitka materijala usled utiskivanja na površine kugli i unutrašnju stranu mlina, neophodno je materijal uzeti u višku. Masa praha po jednoj seriji mlevenja iznosila je 300g. Odnos kugli i praha iznosio je 1:30 (sa

povećanjem odnosa materijal-kugle dolazi do skraćivanja potrebnog vremena za završetak reakcije [29]).

Okretanje mlina je postignuto preko para valjaka preko kojih se rotaciono kretanje prenosilo na mlin. Maksimalan broj obrtaja koji se može postići u ovom sistemu iznosio je 600min^{-1} .

Nakon mehaničkog legiranja prahovi su presovani u laboratorijskoj hidrauličnoj presi, ZIM, Rusija sa maksimalnim pritiskom presovanja od 940 MPa.

Presovanje je izvršeno delovanjem sile pritiska na mehanički legiran prah sa obe strane, dvostrano presovanje, u specijalno projektovanom alatu dimenzija $8\times 32\times 3\text{mm}$. Korišćeni alat je konstruisan prema standardu SRPS N.G3.090 za dobijanje uzoraka namenjenih ispitivanju specifičnog električnog otpora otpresovanih i sinterovanih kontaktnih materijala. Slika 24 prikazuje šematski proces presovanja prahova.



Slika 24. Proces dvostranog presovanja metalnog praha

Presovanje je diskontinualna metoda, koja je u ovom eksperimentu vršena dejstvom spoljašnjeg pritiska na prah sa obe strane pri relativno sporom kretanju klipa. Prednost dvostranog presovanja je u homogenoj raspodeli gustine po preseku otpreska. Ciklus presovanja se sastoji iz: punjenja kalupa, presovanja i izbijanja otpreska (Slika 24). Radi prevazilaženja problema koji mogu nastati usled hladnog

zavarivanja čestica za zidove kalupa i lakšeg izbijanja otpresaka u procesu konvencionalnog presovanja se koristi sredstvo za podmazivanje. U ovom slučaju sredstvo za podmazivanje je bilo na bazi cinka, oznake Metalub. Osnovni pokazatelj, tj. mera efikasnosti procesa presovanja je postignuta gustina otpreska. Ukoliko su čestice praha plastičnije, što je slučaj sa prahom bakra u procesu presovanja ostvaruje se njihova intenzivnija deformacija, odnosno veća gustina otpreska. Takođe, povećanje gustine otpreska se može postići i smanjenjem brzine presovanja, u tom slučaju se smanjuje brzine prenošenja spoljašnje sile na prah što omogućava povoljnije pakovanje čestica. Pošto se u procesu presovanja koristi i sredstvo za podmazivanje potrebno je odrediti njegovu optimalnu količinu, jer veća količina lubrikanta takođe smanjuje gustinu otpreska. Gustina presovanja se može povećati smanjenjem čestica praha, mada je njihov nedostatak što se teže kompaktiraju. Primenjen pritisak presovanja u ovom eksperimentu od 940 MPa je maksimalan pritisak koji je moguće postići u projektovanom alatu.

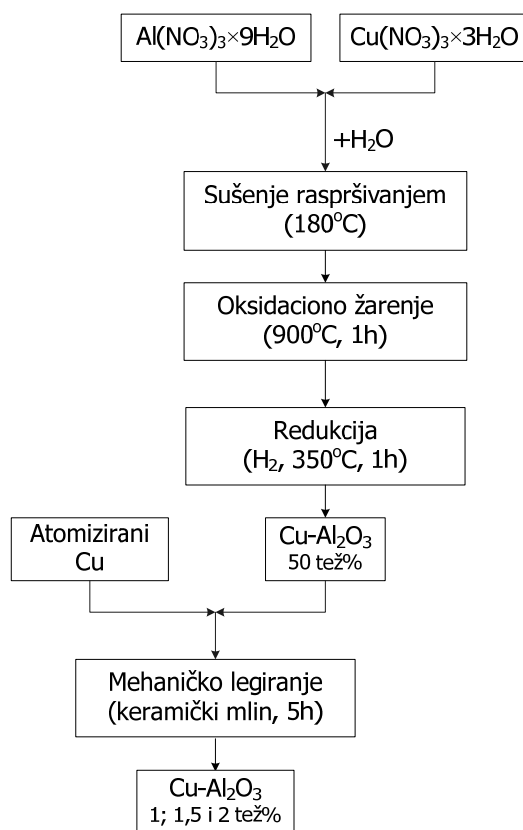
Poslednja faza u procesu dobijanja kompakta od kompozitnih materijala dobijenih kombinacijom metoda metalurgije praha bilo je sinterovanje. Uzorci su sinterovani u laboratorijskoj elektrootpornoj cevastoj peći na 5 različitih temperatura u opsegu 725-925°C u toku 15, 30, 60, 90 i 120 minuta. Sinterovanje je izvedeno u atmosferi vodonika kako bi se izbegla oksidacija. Kompakti iz jedne serije su smešteni direktno u kvarcnu cev, iznad položaja termopara za regulaciju temperature.

3.3. Sinteza kompozitnih prahova

Šema sinteze prahova kompozitnih materijala iz sistema Cu-Al₂O₃ sa 1-2 tež%Al₂O₃ prikazana je na Slici 25.

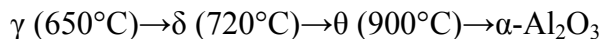
Za hemijsku sintezu kompozita Cu-Al₂O₃ sa 50 tež.% Al₂O₃ kao polazne sirovine korišćene su rastvorne soli, nitrati, bakra i aluminijuma (Cu(NO₃)₂×3H₂O-p.a. Zorka Šabac i Al(NO₃)₃×9H₂O-p.a. E. Merck Darmstadt). Napravljen je 50% vodeni rastvor ovih soli u takvom odnosu da odgovaraju zahtevanom sastavu kompozita. Vodeni rastvor je sušen raspršivanjem u atmosferi vazduha na način detaljno opisan u poglavlju 3.2. Ulazna temperatura u sistem bila je 190°C, a na izlazu 143°C. Protok rastvora je kontrolisan snagom pumpe, koja je u ovom

eksperimentu iznosila 10%. Osušeni nitrati su postavljeni u ladice u laboratorijsku elektrootpornu peć (Slika 22).



Slika 25 Šematski prikaz sinteze kompozitnih materijala iz sistema Cu-Al₂O₃

Temperatura oksidacionog žarenja bila je 900°C u toku 1h. Tokom oksidacionog žarenja dolazi do razlaganja osušenih nitrata bakra i aluminijuma uz intenzivno izdvajanja žuto-smeđeg gasa, smeše azotnih oksida NO_x. Odvođenje gasova izvršeno je prema propisanim merama zaštite na radu. Osim razlaganja nitrata tokom procesa oksidacionog žarenja dolazi i do faznih transformacija Al₂O₃ u cilju dostizanja termodinamički stabilne faze korunda, tj. α-Al₂O₃:



Temperatura poslednje fazne transformacije iz θ u α-Al₂O₃ predstavlja glavnu smernicu pri izboru temperature žarenja. Iz procesa oksidacionog žarenja kao produkti dobijeni su oksidi bakra i aluminijuma. Ovako dobijeni prahovi su redukovani u istoj peći na određenoj optimalnoj temperaturi od 350°C/1h u struji vodonika, protok 20L/h. Tokom procesa redukcije oksidi bakra CuO i Cu₂O prelaze

u elementarni oblik, metalični bakar, dok $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ iz procesa izlazi u nepromenjenom obliku. Posle redukcije očekivana struktura je $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ sa 50 tež.% Al_2O_3 .

Za karakterizaciju dobijenih prahova korišćene su različite instrumentalne metode, koje će kasnije biti detaljno prikazane.

Ovako dobijeni prahovi su se koristili za mehaničko legiranje vodom atomiziranog praha bakra sa 98,9% čestica veličine $<45\mu\text{m}$ proizvedenog u Sinter a.d., Užice. Mehaničko legiranje je izvršeno u mlinu sa kuglama (Slika 23). Mehaničko legiranje predstavlja proces uzastopnih plastičnih deformacija početnih prahova, usled čega čestice praha bivaju uzastopno spljoštene, hladno zavarene, polomljene i ponovo zavarene. Pošto su početni prahovi od žilavog materijala njihova težnja za zavarivanjem i formiranjem velikih čestica (i do tri puta većih od početnih prahova) je visoka. Sa daljim deformacijama, čestice praha dalje deformaciono ojačavaju i dolazi do njihovog loma usled zamora materijala. Nastali usitnjeni fragmenti mogu nastaviti sa smanjenjem veličine čestica u odsustvu jakih aglomeracionih sila. U ovom stadijumu procesa sklonost ka lomu je veća od sklonosti ka hladnom zavarivanju. Uz usitnjavanje čestica dolazi i do povećanja gustine dislokacija i drugih defekata kao što su praznine, greške u slogu i povećani broj granica zrna. Sa povećanjem gustine dislokacija povećava se i potrebna sila za njihovo pokretanje, a time se poboljšavaju mehanička svojstva ovako dobijenih materijala.

Kao što je već navedeno pored izbora materijala osnovni parametar mehaničkog legiranja je vreme. Potrebno vreme za završetak procesa mehaničkog legiranja može se izračunati iz jednačine pretstavljene formulom (1). Korišćenjem ove jednačine izračunato je da je potrebno 5h za završetak procesa mehaničkog legiranja, što je u skladu sa literaturnim podacima [23,108-110]. Prethodna istraživanja [23,108-110] su pokazala da se nakon 5h postižu maksimalni rezultati u pogledu mikrotvrdoće i veličine kristala kompozitnog materijala koji nastaje. Brzina okretanja mlina, takođe predstavlja bitan faktor procesa mehaničkog legiranja, određena je korišćenjem jednačine (14) i iznosila je 600min^{-1} . Količine ulaznih prahova su definisane tako da konačni kompozitni materijal sadrži 1; 1,5 i 2 tež.% Al_2O_3 .

Konsolidacija dobijenih prahova je izvršena klasičnim metodama presovanja i sinterovanja.

Presovanje je izvršeno maksimalnim pritiskom od 940MPa koji je bilo moguće postići korišćenjem specijalno projektovanog alata.

Sinterovanje je izvođeno u struji vodonika na pet različitih temperatura (725, 775, 825, 875 i 925°C) i na pet različitih vremena (15, 30, 60, 90 i 120 min) u cilju određivanja optimalnog vremena i temperature sinterovanja na osnovu kasnijih ispitivanja mikrostrukture i postignutih mehaničkih svojstava. Izvođenje procesa sinterovanja detaljnije je objašnjeno u poglavlju 3.2.

3.4. Metode karakterizacije

Karakterizacija dobijenih prahova izvršena je različitim instrumentalnim metodama koje su bile dostupne na univerzitetima, institutima i preduzećima u našoj zemlji.

Skanirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Skanirajuća elektronska mikroskopija se koristi za kvantitativnu analizu veličine i oblika čestica polaznog uzorka i za praćenje morfoloških promena tretiranih uzoraka pri povećanjima od 35 do 50 000×. Elektroni iz volframovog vlakna (filamenta) pobuđuju atome uzorka, pri čemu dolaze do međusobne razmene energije, usled čega atomi uzorka oslobađaju sekundarne elektrone. Praškasti uzorci su iz suspenzije u kapljicama nanošeni na ugljeničnu provodnu traku, a sinterovani uzorci su posmatrani nakon metalografske pripreme.

Rendgensko-difraktometrijska analiza (XRD)

Rentgeno-difraktometrijska analiza se koristi za određivanje faznog sastava polaznih i tretiranih uzoraka. XRD krive se karakterišu pomoću baza podataka-standarda sa talasnim dužinama za svaki metal, odnosno jedinjenje. Upoređivanjem standarda sa dobijenim krivama može se izvršiti fazna analiza ispitivanog uzorka. XRD analiza je rađena na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu na uređaju APD 2000 proizvođača Ital structures.

Energo-disperziona spektroskopija (EDS)

Energetski disperzivna spektroskopija izvršena je korišćenjem uređaja kuplovanog sa skanirajućim elektronskim mikroskopom i multikanalnim analizatorom u oblasti X zračenja 0-20 keV. Ova metoda se koristi za kvalitativno i kvantitativno određivanje sastava posmatrane faze u mikrostrukturi uzorka. Izborom adekvatnog napona i jačine elektronskog mlaza moguće je obezbediti pobuđivanje prisutnih elemenata što dalje obezbeđuje adekvatne rezultate analize. EDS analiza je rađena na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu na uređaju Jeol SEM JSM 5800 sa Oxford sistemom.

Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM)

TEM (Transmission Electron Microscopy) je u poslednje tri decenije postala standardna metoda karakterizacije materijala. Ono što TEM čini značajnim je njegova prostorna rezolucija (više od 2nm) i mogućnost da se pored slika dobiju i informacije o difrakciji na jednom istom uzorku. Kod TEM analize usmereni snop elektrona probija stanjeni uzorak na manje od 200nm. Signal se dobija i od odbijenih i propuštenih elektrona preko serije magnetnih sočiva. TEM analiza rađena je na analitičkom elektronskom mikroskopu (AEM) tipa JEOL 200CX sa mogućnošću rada u TEM i STEM modu između 80 i 200kV u Nacionalnom centru za elektronsku mikroskopiju, Berkli Univerziteta, SAD.

Elektronska mikroskopija visoke rezolucije (HREM)

HREM predstavljam moćnu metodu za strukturnu analizu naprednih materijala na atomarnom nivou. Analiza je rađena u Nacionalnom centru za elektronsku mikroskopiju, Berkli Univerziteta, SAD na uređaju tipa Philips CM200/FEG koji predstavlja uređaj širokog spektra mogućnosti dizajniran za analizu hemijskih, fizičkih i magnetnih karakteristika visoke prostorne rezolucije.

Tvrdoća HRF

Tvrdoća materijala je svojstvo koje se odnosi na otpornost prema lokalnom dejstvu sila i podrazumeva otpornost materijala prema: paranju, zarezivanju i prodiranju drugog materijala. Tvrdoća zavisi od sastava i načina prerade. Merenje tvrdoće rađeno je na uređaju marke Ames Portable Hardness Tester sa kuglicom

1/16", opterećenje 60kg. Rezultati merenja predstavljaju srednju vrednost iz šest merenja.

Električna provodljivost

Električna provodljivost predstavlja meru sposobnosti materijala da provodi električnu struju i jedno je od glavnih svojstava kontaktnih materijala. Za merenje električne provodljivosti korišćen je uređaj Foerster Sigma Test 2.069, sa sondom od 8mm. Merenje je vršeno na dubini od 1mm frekvencija od 120kHz. Rezultati merenja predstavljaju srednju vrednost iz šest merenja. Dubina merenja električne provodljivosti izračunata je korišćenjem sledećeg izraza.

Tribološka ispitivanja

Habanje je tribološko svojstvo materijala. Ispitivanje habanjem je izvršeno metodom po Taberu u skladu sa ASTM standardom MNL 56-Vodič za ispitivanje trenjem, habanjem i erozijom (*Guide to friction, wear and erosion testing*) iz 2007. Osnovni podaci o uređaju na kome su ispitivani uzorci su:

- Prečnik brusne ploče: 640 mm
- Prečnik brusne putanje: 265 mm
- Preračunata dužina brusne putanje: 832,5 mm
- Granulacija korunda Al_2O_3 \varnothing 100 μ m

Kvantitativna analiza slike

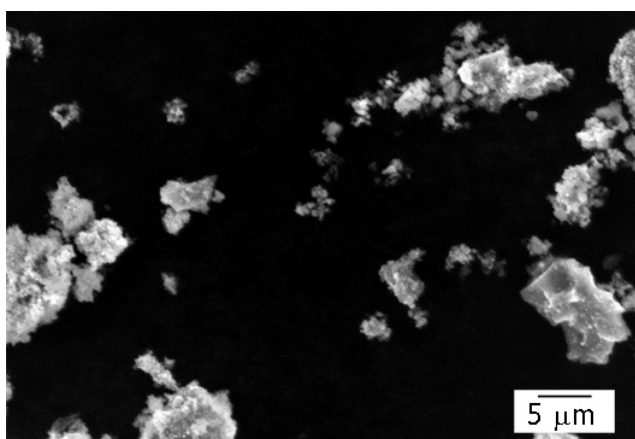
Softver za kvantifikaciju vizuelnih informacija KVI predstavlja složenu aplikaciju koja omogućava obradu i rešavanje najsloženijih zadataka vezanih za analizu slike. Baziran je na Microsoft Windows okruženju poznatog interfejsa, što omogućava lak pristup opsežnoj analizi slike koju ovaj program nudi. Program obezbeđuje nekoliko klasa merenja u rasponu od interaktivnog ručnog merenja objekata do potpuno automatizovane analize. Parametri koje je moguće meriti korišćenjem ovog programa su: dužina, rastojanje i površina, udeo faza (površinski i zapreminski), oblik i veličina čestica, kao i određivanje sivoće profila.

3.5. Karakterizacija prahova

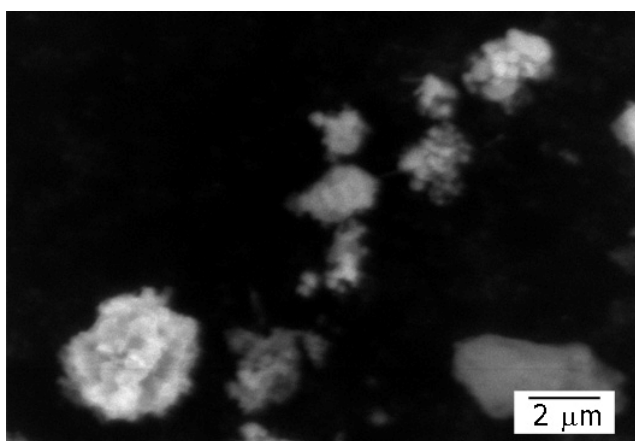
Karakterizacija prahova Cu sa 50% Al_2O_3 , atomiziranog praha bakra koji je mehanički legiran, kao i finalnih prahova sa 1; 1,5 i 2 tež% Al_2O_3 obuhvatila je određivanje veličine čestica, nasipne gustine, tečljivosti, optičku mikroskopiju (OM), SEM, AEM i XRD.

3.5.1. Karakterizacija praha dobijenog hemijskom metodom

SEM analiza prahova sa 50% Al_2O_3 (Slika 26, Slika 27) je pokazala da su prahovi pahuljastog oblika sa prosečnom veličinom čestica od 200-400nm koje su zbog svoje male veličine i velike površinske energije delimično spojene u aglomerate srednje veličine od 1-6 μm .

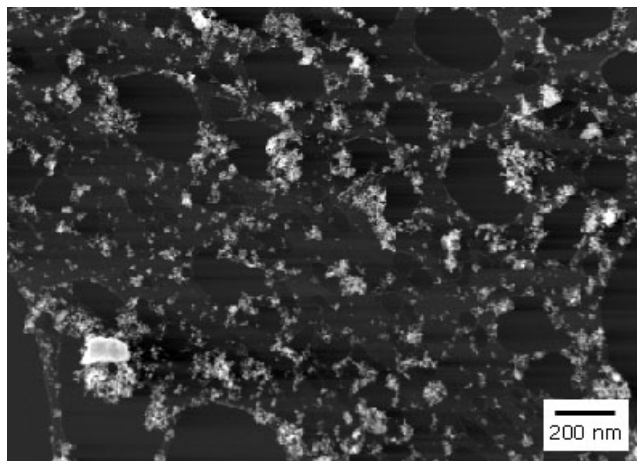


Slika 26 SEM analiza praha Cu-50% Al_2O_3



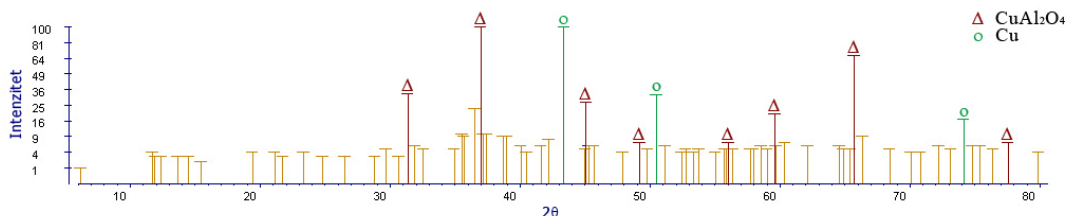
Slika 27 SEM fotografija praha Cu-50% Al_2O_3

Analitička emisiona mikroskopija uzoraka sa 5%Al₂O₃, sintetisanih u prethodnim istraživanjima [23] pokazala je da je veličina čestica hemijski sintetisanog praha 20-50nm, s tim da su zbog svoje male veličine i velike površinske energije one okupljeni u aglomerate veličine 100nm-1μm (Slika 28). Na osnovu ovih analiza može se smatrati da veličina čestica određena SEM analizom za prahove sa 50%Al₂O₃ od 200-400nm odgovara formiranim aglomeratima i da je prava veličina čestica 20-50nm.



Slika 28 AEM fotografija praha Cu-5%Al₂O₃

Rentgeno-strukturna analiza pokazuje prisustvo pikova bakra i jedinjenja CuAl₂O₄, koje može predstavljati metastabilnu fazu koja se razvila u mikrostrukтури u toku procesa sinteze prahova, termičkog tretmana i redukcije (Slika 29) na površini dodira između Cu i Al₂O₃ i predstavlja klicu za razvoj treće faze u toku procesa sinterovanja.



Slika 29 XRD analiza praha Cu-50%Al₂O₃

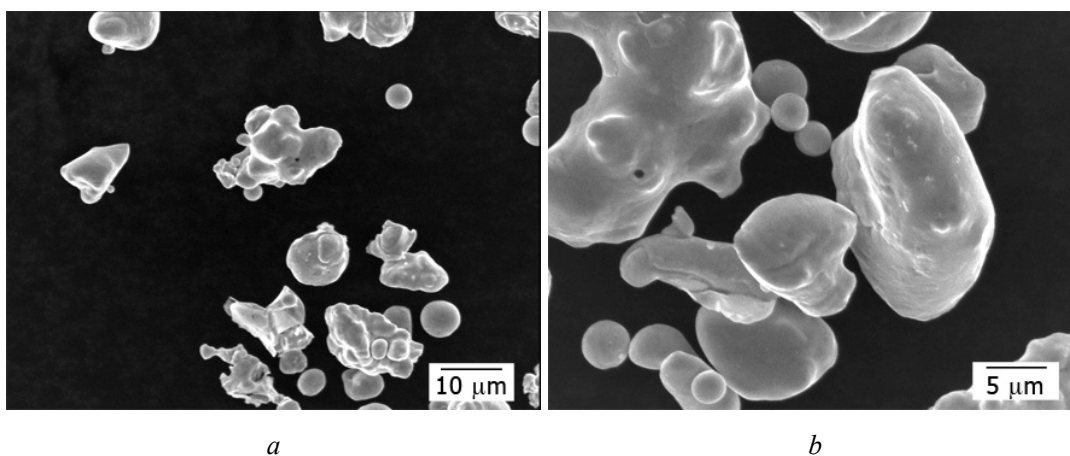
Ovako dobijeni prahovi su korišćeni za mehaničko legiranje atomiziranog praha bakra.

3.5.2. Karakterizacija atomiziranog bakra

Za mehaničko legiranje korišćen je prah bakra, Cu-45, dobijen atomizacijom vodom u pogonu Sinter a.d., Užice. Sadržaj bakra iznosi 99,7%.

Čestice korišćenog praha su uglavnom sfernog oblika, mada ima i nepravilnih čestica sa glatkim površinama (Slika 30) i obzbeđuje jako i visoko provodno jezgro kompozita.

Prahovi ovakvog oblika su homogeni i lako se pakuju, tako da us oni izabrani kao zamena prahu bakra dobijenog elektrolitičkim postupkom sa dendritnom strukturom koji je korišćen u ranijim eksperimentima [23].



Slika 30 SEM fotografija atomiziranog praha bakra

Tečljivost i nasipna gustina su rađeni standardnom metodom, pomoću Hall-ovog uređaja. Tečljivost prahova se meri brzinom isticanja praha pod uticajem gravitacione sile kroz otvor određenih dimenzija, odnosno vreme za koje količina od 50 g praha istekne kroz određen kalibrisan otvor (standard ASTM B13).

Nasipna gustina se određuje tako što se količina od 100 g praha pusti da slobodno ističe iz konusne posude kroz kalibrisan otvor $\varnothing 2,54$ mm, a prah se prihvata u posudu kapaciteta 25cm^3 . Oštrom ivicom noža skida se višak praha sa posude, a zatim se izmeri masa praha, koji se zadržao u posudi (standard ASTM B212).

Raspodela veličine čestica je određena tehnikom sitovne analize (Tabela 2). Za čestice veće od $40\ \mu\text{m}$, analiza se vrši (prema standardu ISO 565) na sitima montiranim na specijalnoj mašini sa mehaničkim pogonom, tako da sitnije čestice propadaju na sledeće sito, odnosno sito sa najmanjim otvorima se stavlja na dno.

Prah se sipa u početno sito, nakon čega započinje proces vibriranja poređanih sita oko 15 min. Posle ovog perioda meri se količina prosejanog praha iz svakog sita.

Tabela 2 Nasipna gustina, tečljivost i raspodela veličine čestica atomiziranog praha bakra

Nasipna gustina, g/cm^3	Brzina isticanja, 5/50g	Raspodela veličina čestica, %	
		-45 μm	+45 μm
3,1	28	98,9	1,1

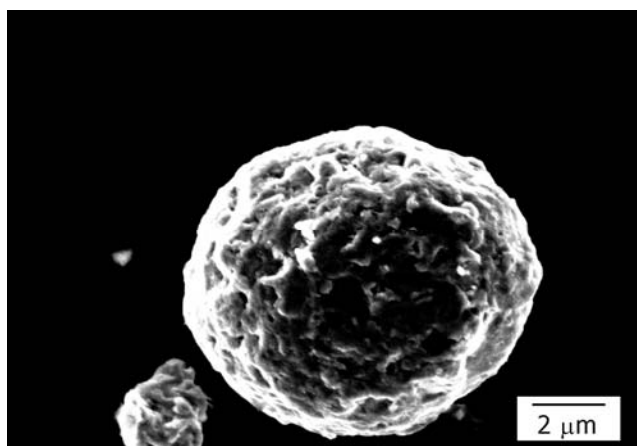
3.5.3. Karakterizacija praha Cu sa različitim sadržajima Al_2O_3 dobijenog mehaničkim legiranjem

Dodavanjem različitih količina kompozitnog praha sa 50% Al_2O_3 atomiziranom prahu bakra dobijeni su kompozitni prahovi sa 1; 1,5 i 2 tež.% Al_2O_3 . Određene vrednosti tečljivosti i nasipne gustine su prikazane u sledećoj tabeli.

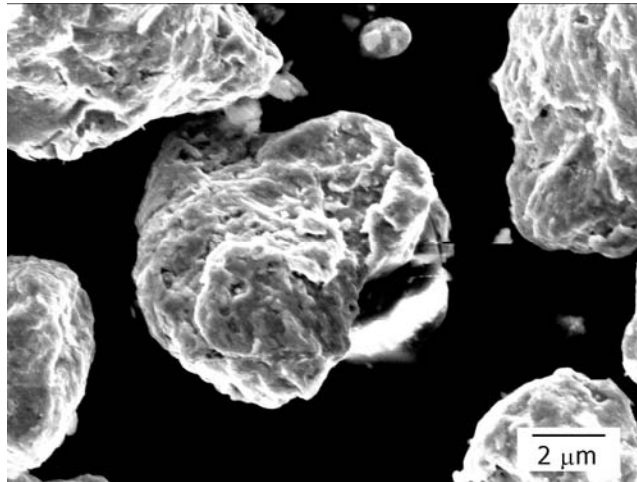
Tabela 3 Nasipna gustina, tečljivost i raspodela veličine čestica kompozita bakra sa različitim sadržajima Al_2O_3

Uzorak	Nasipna gustina, g/cm^3	Tečljivost
Cu-1% Al_2O_3	3,63	nije tečljiv
Cu-1,5% Al_2O_3	3,64	nije tečljiv
Cu-2% Al_2O_3	3,74	nije tečljiv

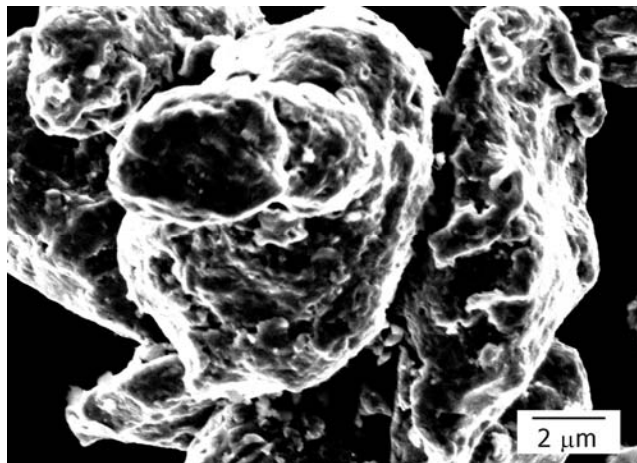
Slike 31-34 prikazuju SEM analizu čestica praha sa različitim sadržajima Al_2O_3 .



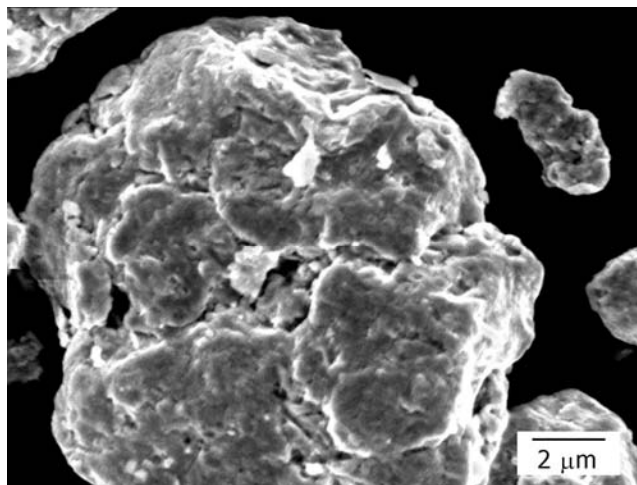
Slika 31 SEM fotografija kompozitnog praha Cu-1% Al_2O_3



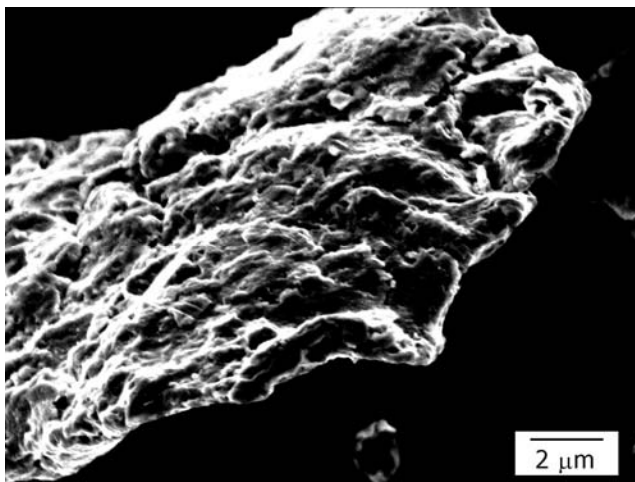
Slika 32 SEM fotografija kompozitnog praha Cu-1%Al₂O₃



Slika 33 SEM fotografija kompozitnog praha Cu-1,5%Al₂O₃



Slika 34 SEM fotografija kompozitnog praha Cu-1,5%Al₂O₃



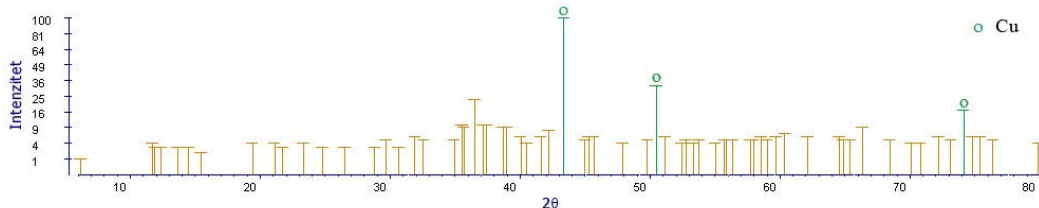
Slika 35 SEM fotografija kompozitnog praha Cu-2%Al₂O₃

Izgled čestica praha sa 1-2% Al₂O₃ je karakterističan izled prahova dobijenih mehaničkim legiranjem, sa česticama koje se međusobno nakivaju u toku međusobnih sudara i sudara sa meljućim telima.

Sa slika se može uočiti da sa porastom sadržaja Al₂O₃ dolazi do povećanja veličine čestica. Prosečna veličina čestica za prah kompozita sa 1%Al₂O₃ je 6μm, sa 1,5%Al₂O₃ oko 8μm, dok je sa 2%Al₂O₃ srednja veličina čestica 12μm.

Očigledno je da je u toku procesa mehaničkog legiranja došlo do usitnjavanja čestica elektrolitičkog bakra usled deformacionog ojačavanja izazavanog uzastopnim plastičnim deformacijama pod dejstvom meljućih tela, zbog čega prethodno duktilne čestice postaju krte i dolazi do njihovog loma usled zamora materijala. Struktura prikazana na slikama odgovara strukturi mehanički legiranih čestica prikazanoj u Poglavlju 2 (Slika 2).

XRD analiza prahova sa 1-2%Al₂O₃ je pokazala samo prisustvo Cu (Slika 36), kao što je i očekivano zbog male količine Al₂O₃ u strukturi.



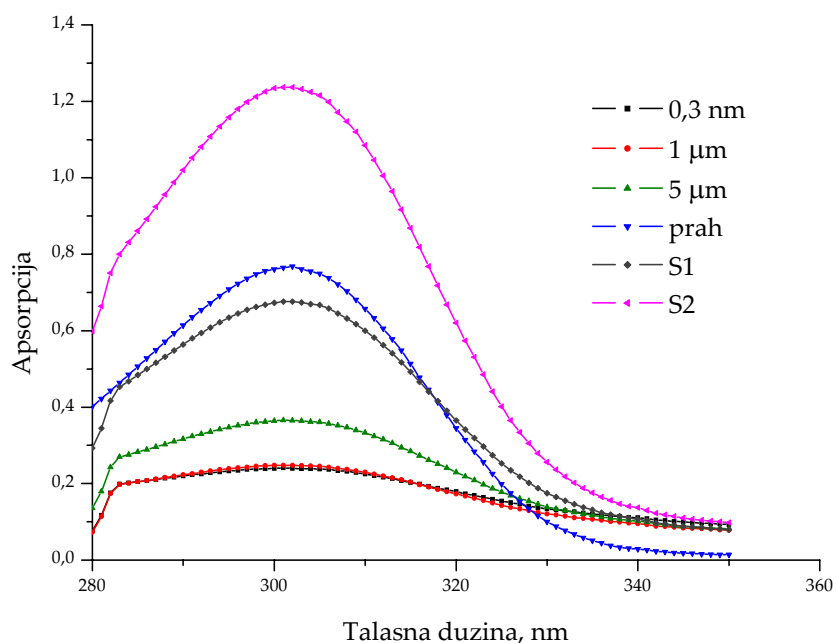
Slika 36 XRD analiza praha Cu-2%Al₂O₃

Za prahove dobijene termohemijskom metodom u prethodnim eksperimentima [23] pokušano je određivanje veličine čestice UV spektrofotometrijom [111].

Uzorci u kojima je bila određivana veličina čestica glinice bili su prah Cu-dobijen hemijskim putem sa 3 tež.%Al₂O₃ i dva sinterovana uzorka dobijena različitim režimom sinterovanja. Vreme sinterovanja kod oba uzorka bilo je 120min, dok je temperatura kod uzorka S1 bila 900°C, a kod S2 800°C.

Za kalibraciju izabrane su komercijalne dostupne glinice veličine čestica 300nm, 1 i 5µm.

Koncentracija kalibracionih rastvora i rastvora za analizu je iznosila 0,001 g/L. Kalibracioni rastvori predstavljaju suspenziju komercijalnih glinice u vodi. Rastvori za analizu su dobijeni rastvaranjem odgovarajuće količine praha i sinterovanih uzoraka u azotnoj kiselini pod dejstvom ultrazvuka. Dobijeni rezultati UV spektrofotometrije za kalibraciju i za ispitivane uzorke prikazani su na Slici 37.



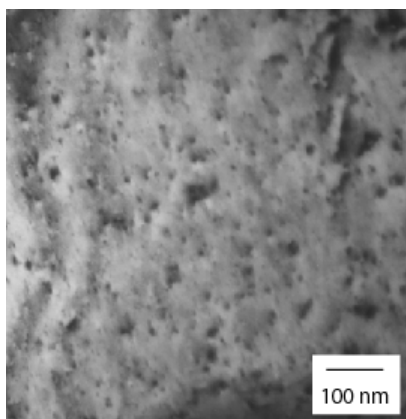
Slika 37 Rezultati UV spektrofotometrije, adsorpcija u funkciji talasne dužine, λ

Iz maksimuma krivih, koji se pojavljuje na talasnoj dužini od 301 nm za sve ispitivane uzorke, urađena je kalibracija na osnovu koje je određena veličina čestica za dobijena kompozitne prahove i sinterovane uzorke iz sistema Cu-Al₂O₃. Dobijeni rezultati su prikazani Tabeli 4.

Tabela 4 Veličina čestica Al_2O_3 određena UV spektrofotometrijom

Uzorak	Prah	S1	S2
Veličina čestica, μm	20,29	16,88	38,41

Dobijeni rezultati ukazuju da veličina čestica Al_2O_3 određena UV spektrofotometrijom iznosi od 16,9-38,4 μm , što nije u saglasnosti sa veličinom čestica glinice određenom analitičkom emisionom spektrometrijom (Slika 38), gde je veličina čestica glinice od 5-10nm.

Slika 38 AEM fotografija sinterovanog uzorka Cu-3tež.% Al_2O_3 , 900°/2h

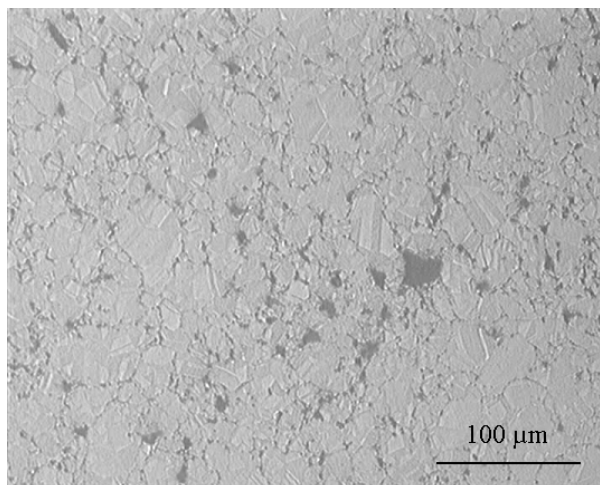
Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da UV spektrofotometrija nije odgovarajuća metoda za određivanje čestica nano veličine za sistem Cu- Al_2O_3 , jer dolazi do koalescencije finih čestica u cilju smanjenja ukupne energije sistema.

3.6. Karakterizacija kompakta

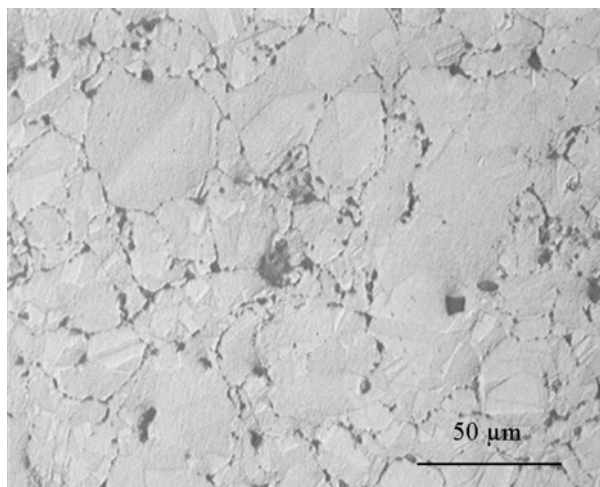
Karakterizacija sinterovanih, valjanih i termički obrađenih kompakata obuhvatila je mikrostrukturna ispitivanja (OM, SEM, TEM, HREM), merenja električne provodljivosti, poroznosti, kao i ispitivanje tvrdoće i otpornosti na habanje.

3.6.1. Karakterizacija sinterovanih uzoraka

OM je rađena na pripremljenim sinterovanim uzorcima. Priprema uzoraka je obuhvatila poliranje i nagrivanje. Za nagrivanje je korišćen 40% vodeni rastvor HNO_3 . Rezultati su prikazani na Slikama 39 i 40.



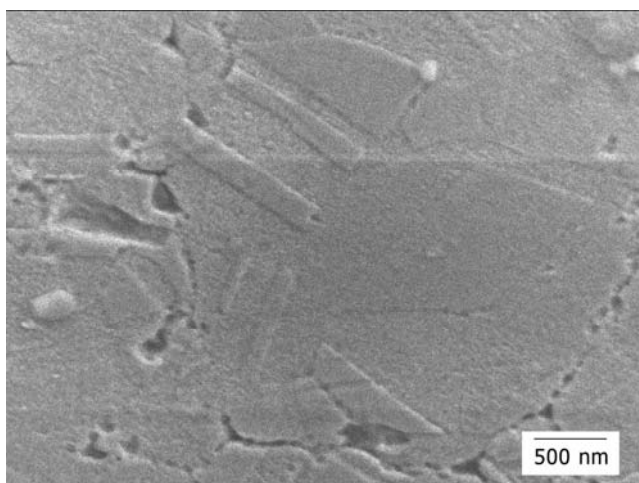
Slika 39 OM fotografija sinterovanih uzoraka Cu-1tež.% Al_2O_3 , 875°C/60min



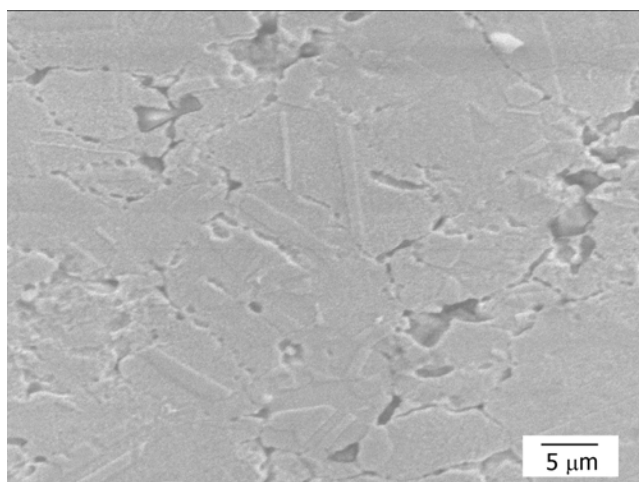
Slika 40 OM fotografija sinterovanih uzoraka Cu-2tež.% Al_2O_3 , 875°C/60min

Ispitivanja mikrostrukture optičkom mikroskopijom pokazala su da sa porastom sadržaja Al_2O_3 veličina zrna raste. Takođe, uočeno je prisustvo dvojnika u strukturi, koji se pojavljuju tokom procesa visoko temperaturnog sinterovanja [71]. Prisustvo dvojnika je kasnije potvrđeno i elektronskom difrakcijom (Slika 45).

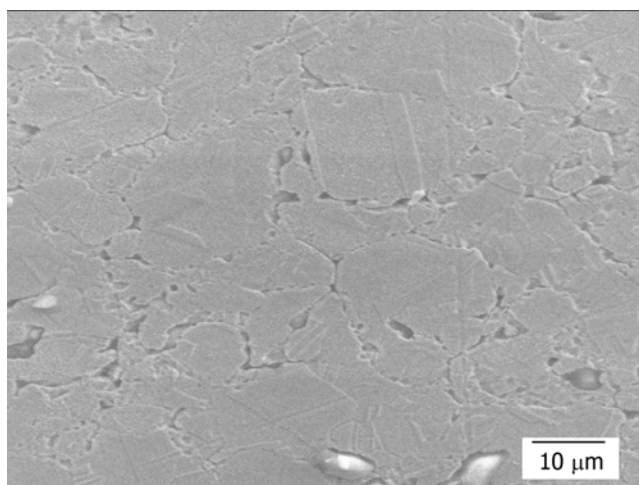
Slike 41-43 prikazuju SEM analizu sinterovanih uzoraka sa 1 i 2% Al_2O_3 na temperaturi sinterovanja od 875°C u toku 60min.



Slika 41 SEM fotografija kompakta sa Cu-1%Al₂O₃



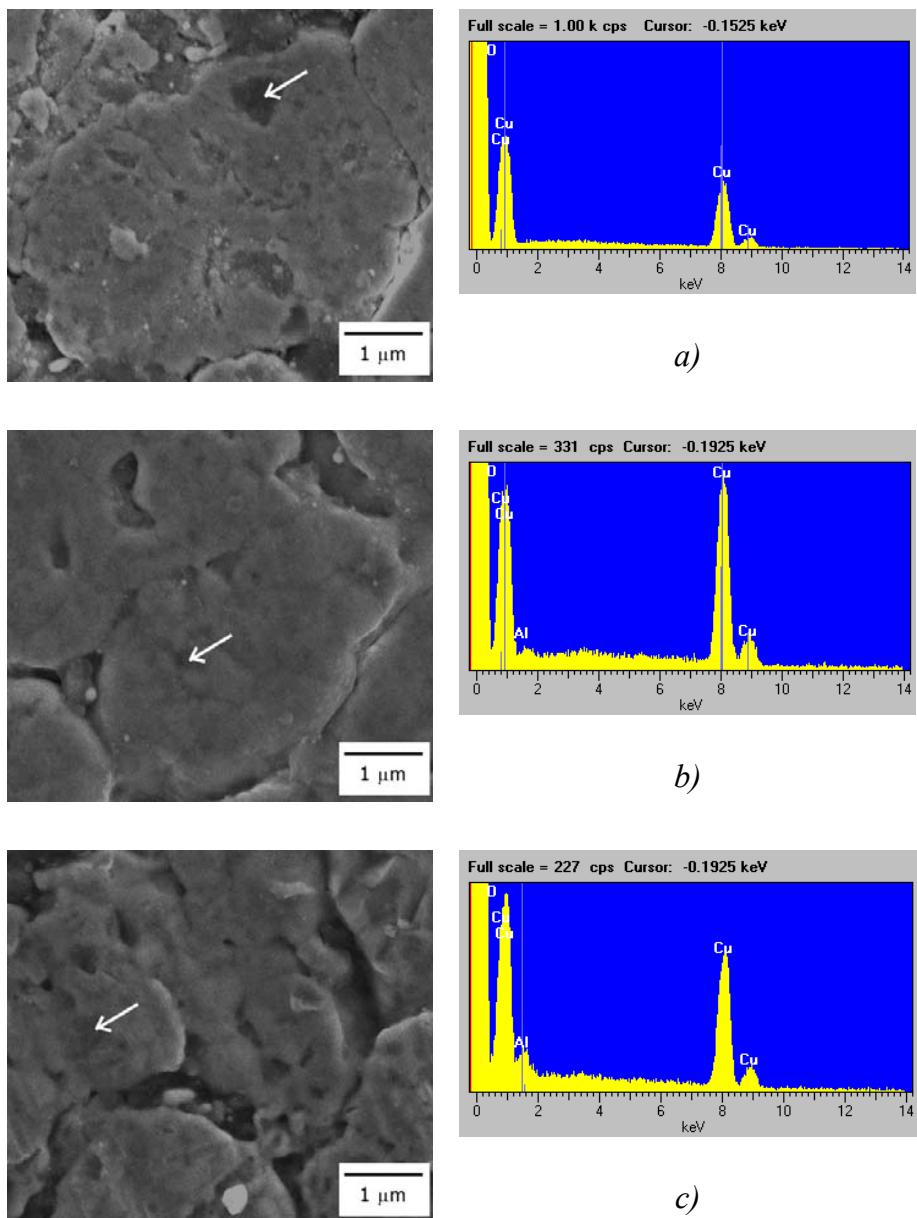
Slika 42 SEM fotografija kompakta sa Cu-1,5%Al₂O₃,



Slika 43 SEM fotografija kompakta sa Cu-2%Al₂O₃

SEM analiza potvrđuje zaključke dobijene optičkom mikroskopijom, tj. da sa porastom sadržaja Al_2O_3 dolazi do povećanja veličine zrna i to od reda veličine $1\mu\text{m}$ za $1\%\text{Al}_2\text{O}_3$ do $15\text{-}20\mu\text{m}$ kod uzoraka sa $2\%\text{Al}_2\text{O}_3$. Takođe, potvrđeno je i prisustvo dvojnika u strukturi.

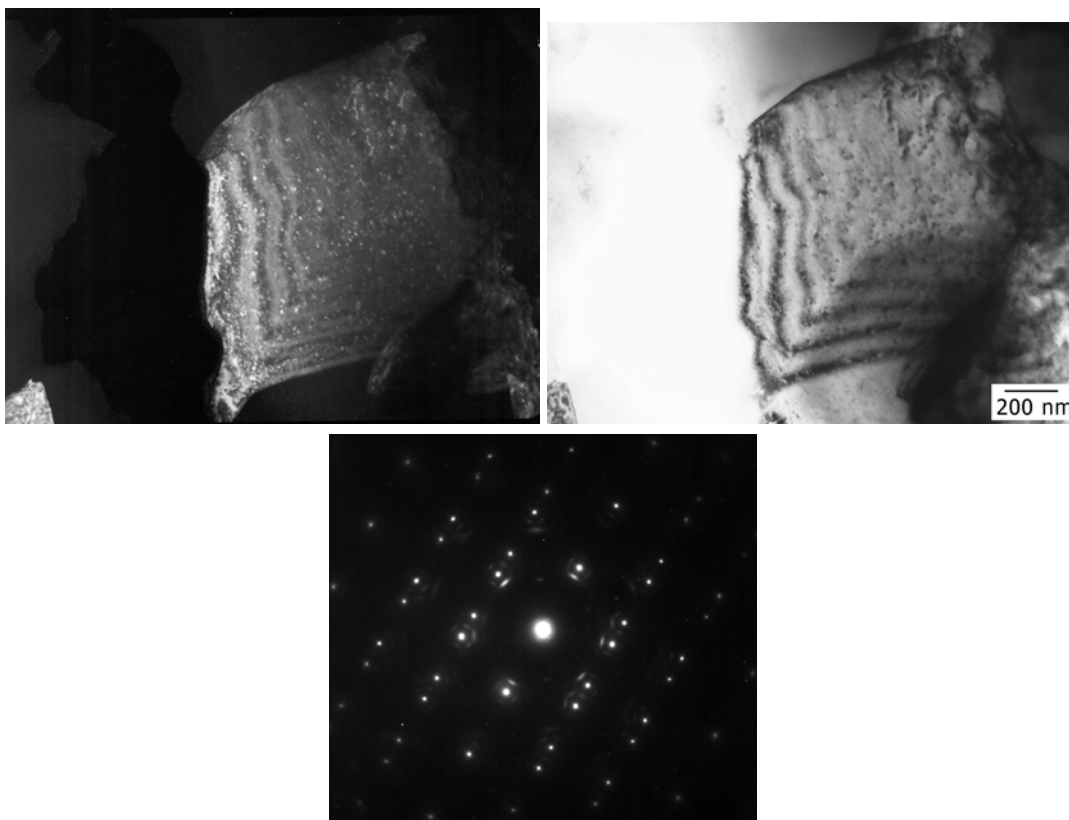
EDS analiza urađena je na nepripremljenim uzorcima (Slika 44). Na površini uzoraka su uočena tamna mesta za sva tri različita sastava kompozita sinterovanih na 875°C u toku 1h.



Slika 44 EDS analiza označenih mesta kompakta sa a) 1, b) 1,5 i c), $2\%\text{Al}_2\text{O}_3$

Rezultati EDS analize (Slika 44) pokazuju da sa porastom sadržaja Al_2O_3 u uzorku se zapažaju regiona u kojima dolazi do nakupljanja glinice. Očekivano je bilo da do ove pojave dođe na granicama zrna, međutim nakupine su se pojavile u unutrašnjim delovima zrna. Nakupine glinice u unutrašnjosti zrna su najverovatnije posledica procesa mehaničkog legiranja. Prah kompozita sa 50% Al_2O_3 koji oblaže zrno bakra usled udara meljućih tela biva zarobljen unutar čestice kompozita sa 1-2% Al_2O_3 . Kod kompozita sa većim sadržajem Al_2O_3 ova pojava je izraženija nego kod kompozita sa 1%. Takođe je uočeno i bolje kompaktiranje uzoraka s 1% u odnosu na uzorke sa većim sadržajem Al_2O_3 .

Da bi se detaljnije utvrdilo prisustvo i disperzija glinice, urađena je i jedna serija uzoraka sa 5% Al_2O_3 sinterovanih na 875°C u toku 1h kako bi se odredili položaji smeštanja glinice unutar zrna osnovnog metala. Karakterizacija ovako dobijenih kompakta obuhvatila je TEM i HRTEM analizu. Slika 45 i Slika 46 predstavljaju par tamno-svetlo polje (DF-BF) površine uzorka sa odgovarajućim SADP difrakcijama (*SADP-Selected Area Diffraction Pattern-difrakcije selektovane površine*).

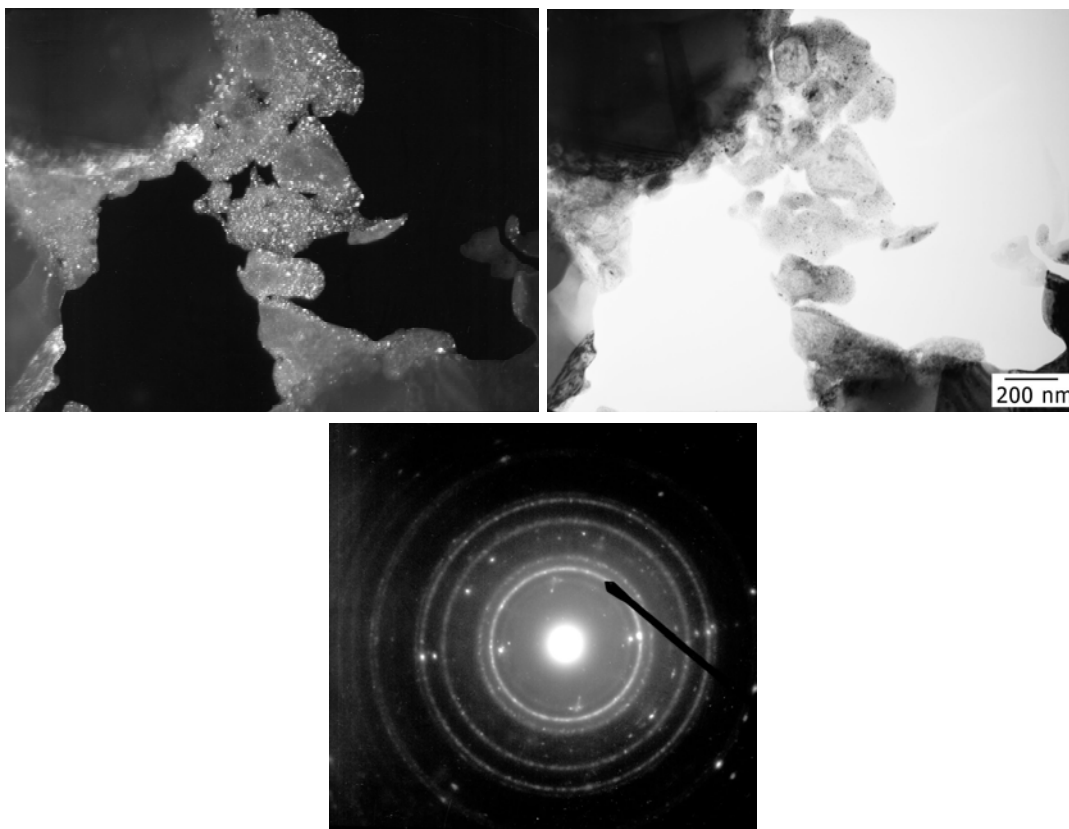


Slika 45 TEM BF-DF par sa odgovarajućom difrakcijom

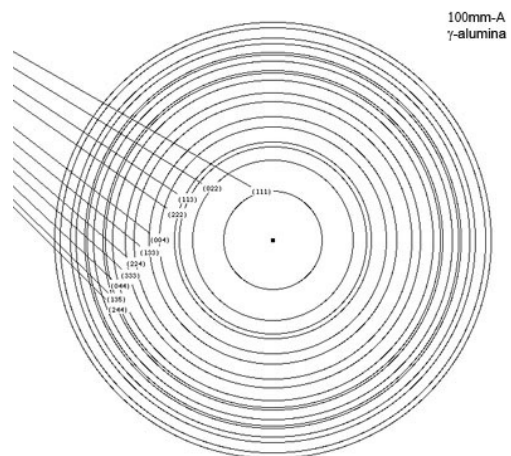
Kao što je prikazano na Slici 45. prisustvo glinice se zapaža ne samo po granicama zrna, već i u njegovoj unutrašnjosti, kao što je pokazala i EDS analiza (Slika 44). Unutar zrna glinica je raspoređena homogeno, veličine 5-10nm. Tačke na SADP difrakciji odgovaraju kristalu bakra [111]. Udvojene tačke su refleksije dvojnikovanih kristala, dok sitni prstenovi oko tačaka prema literaturi [72] mogu da budu refleksije III faze.

Slika 46 pokazuje da dolazi do pojave regiona bogatih na Al_2O_3 , u blizini granice zrna. Na ovoj slici nije uočena homogena raspodela glinice unutar samog zrna. Difrakcija sa ove površine sačinjena je od tačaka i prstenova. Tačke, kao i u prethodnom slučaju odgovaraju kristalima bakra, dok su prstenovi refleksije Al_2O_3 .

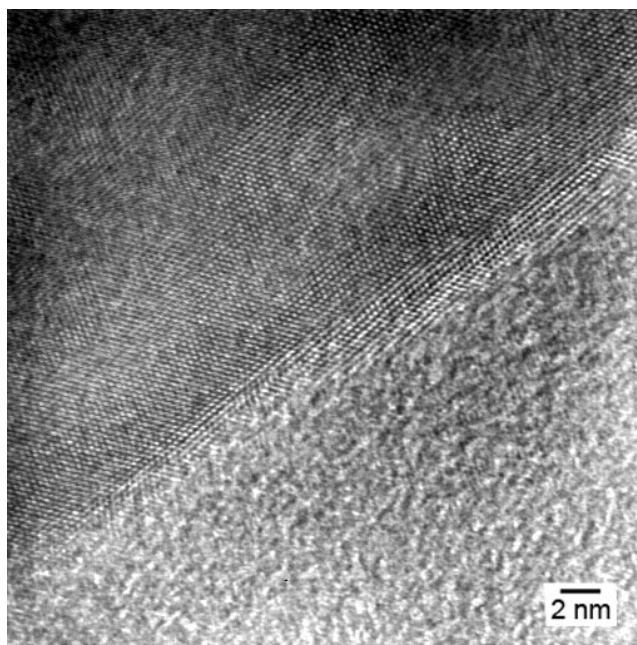
Indeksiranjem prstenova pokazano je da je glinica dobijena u strukturi ne odgovara $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, već da je moguće prisustvo γ ili μ glinice. Međutim pošto u toku faznih transformacija bemit ne prolazi kroz μ fazu sa sigurnošću se može tvrditi da je u strukturi prisutna $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, što je i potvrđeno merenjem D rastojanja i indeksiranjem prstenova (Slika 47)



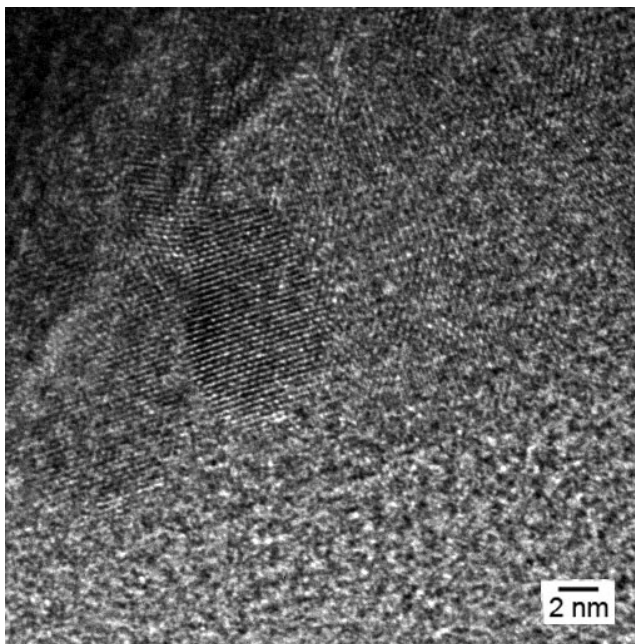
Slika 46 TEM BF-DF par sa odgovarajućom difrakcijom



Slika 47 Elektronska difrakcija γ - Al_2O_3



Slika 48 HREM sinterovanog uzorka $Cu-5\%Al_2O_3$



Slika 49 HREM sinterovanog uzorka Cu-5%Al₂O₃

Na HREM fotografijama sinterovanih uzorak uočljiva je promena u parametru rešetke na granici zrna. Ako se poveže sa TEM analizom i elektronskim difrakcijama (Slike 45-47), može se smatrati da je usled prisustva glinice na granici zrna došlo do eutektičke reakcije i formiranja III faze.

Tabela 5 prikazuje srednje vrednosti gustine i postignut procenat teorijske gustine sinterovanih uzoraka dobijenih mehaničkim legiranjem atomiziranog praha bakra kompozitom sa 50 tež.%. Gustine presovanih uzoraka sa 1; 1,5 i 2 tež.% Al₂O₃ su takođe određivane i iznosile su 92,3; 91,98 i 90,97 % teorijske gustine respektivno.

Tabela 5 Srednje vrednosti gustine i % teorijske gustine sinterovanih uzoraka u funkciji sadržaja Al₂O₃, temperature i vremena sinterovanja

Temperatura, °C	Vreme, min	Gustina, g/cm ³	% Teorijske gustine
<i>1 tež.% Al₂O₃ (teorijska gustina 8,91 g/cm³)</i>			
725	15	8,39	94,14%
	30	8,36	93,86%
	60	8,40	94,28%
	90	8,38	94,00%
	120	8,39	94,14%
775	15	8,35	93,71%
	30	8,38	94,00%

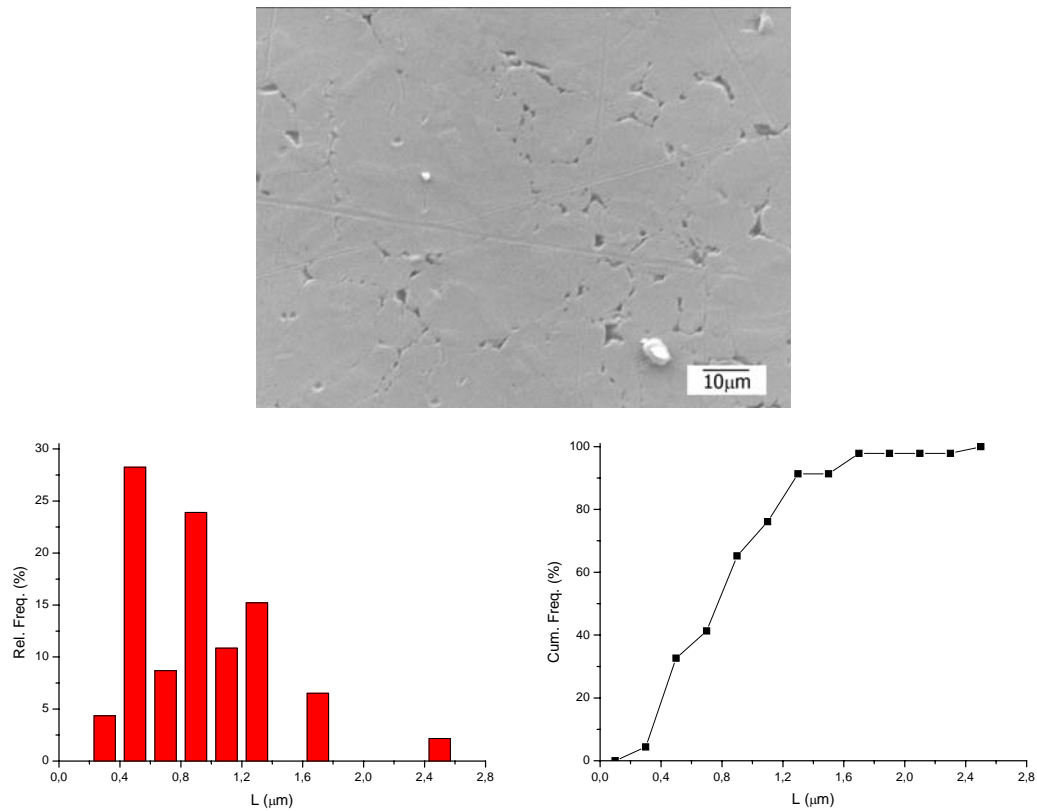
<i>Temperatura, °C</i>	<i>Vreme, min</i>	<i>Gustina, g/cm³</i>	<i>% Teorijske gustine</i>
	60	8,38	94,00%
	90	8,39	94,14%
	120	8,40	94,28%
825	15	8,38	94,00%
	30	8,40	94,28%
	60	8,40	94,28%
	90	8,36	93,86%
	120	8,38	94,00%
875	15	8,40	94,28%
	30	8,43	94,56%
	60	8,40	94,28%
	90	8,39	94,14%
	120	8,39	94,14%
925	15	8,38	94,00%
	30	8,39	94,14%
	60	8,39	94,14%
	90	8,38	94,00%
	120	8,39	94,14%
<i>1,5 tež.% Al₂O₃ (teorijska gustina 8,89 g/cm³)</i>			
725	15	8,40	94,49%
	30	8,38	94,21%
	60	8,39	94,35%
	90	8,41	94,63%
	120	8,39	94,35%
775	15	8,39	94,35%
	30	8,39	94,35%
	60	8,40	94,49%
	90	8,39	94,35%
	120	8,39	94,35%
825	15	8,39	94,35%
	30	8,39	94,35%
	60	8,39	94,35%
	90	8,39	94,35%
	120	8,39	94,35%
875	15	8,38	94,21%
	30	8,40	94,49%
	60	8,40	94,49%
	90	8,39	94,35%
	120	8,39	94,35%
925	15	8,39	94,35%
	30	8,38	94,21%
	60	8,38	94,21%
	90	8,40	94,49%
	120	8,38	94,21%
<i>2 tež.% Al₂O₃ (teorijska gustina 8,86 g/cm³)</i>			
725	15	8,38	94,53%
	30	8,38	94,53%
	60	8,36	94,38%
	90	8,36	94,38%
	120	8,35	94,24%
775	15	8,35	94,24%

Temperatura, °C	Vreme, min	Gustina, g/cm ³	% Teorijske gustine
	30	8,34	94,10%
	60	8,36	94,38%
	90	8,36	94,38%
	120	8,35	94,24%
825	15	8,35	94,24%
	30	8,35	94,24%
	60	8,36	94,38%
	90	8,35	94,24%
	120	8,34	94,10%
875	15	8,35	94,24%
	30	8,35	94,24%
	60	8,35	94,24%
	90	8,38	94,53%
	120	8,36	94,38%
925	15	8,35	94,24%
	30	8,35	94,24%
	60	8,35	94,24%
	90	8,38	94,53%
	120	8,38	94,53%

Procesom sinterovanja vrednosti gustine su porasle za oko 3% za sve težinske udele disperzoida u odnosu na izmerenu gustinu ispresovanih uzoraka. Iz prethodne tabele može se uočiti da su vrednosti gustine relativno ujednačene pri različitim uslovima sinterovanja i za različite sadržaje Al₂O₃.

Svojstva metalnih materijala zavise kako od sastava i strukture prisutnih faza, tako i od njihove međusobne uređenosti, odnosno mikrostrukture. Sa geometrijske tačke gledišta, mikrostrukturu karakteriše veličina, oblik i orijentacija zrna. Pored toga, pore, imaju veliki uticaj na ponašanje materijala. Usled velike osetljivosti svojstava dobijenih materijala na prisustvo pora, neophodna je njihova karakterizacija, koja se ogleda u određivanju veličine, oblika, raspodele i zapreminskog udela u uzorku.

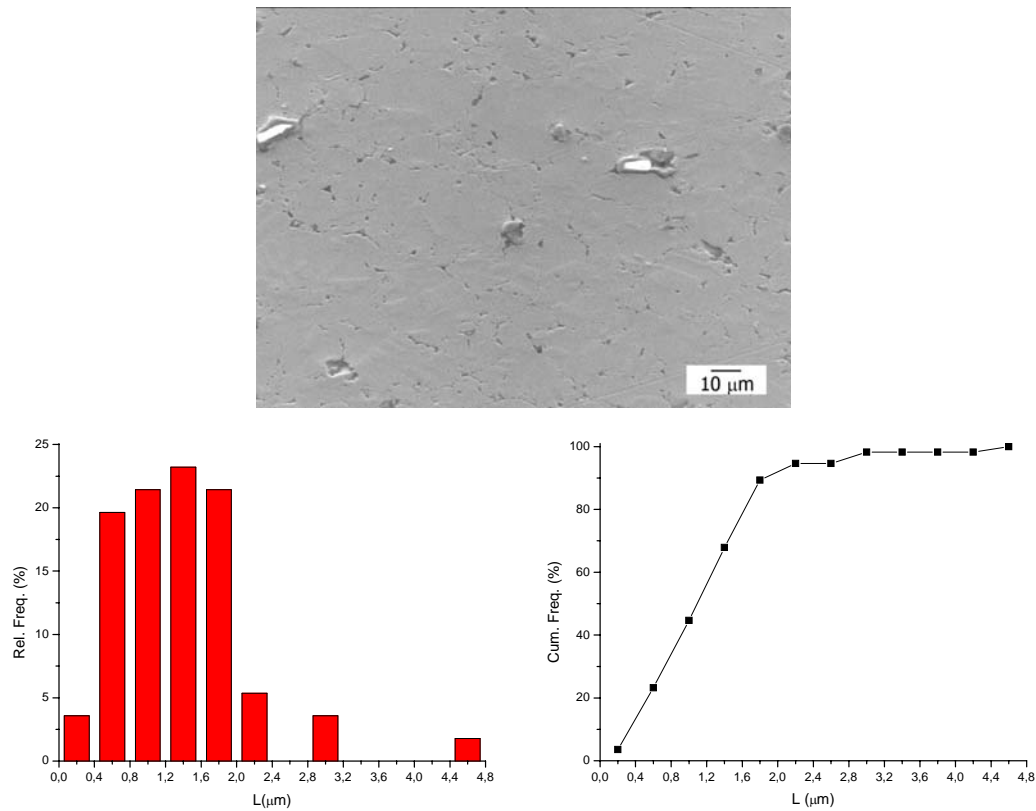
Određivanje udela poroznosti primenom KVI programa za analizu slike urađeno je na SEM fotografijama sinterovanih uzoraka na temperaturi od 875°C u toku 1h. Na Slikama 50-52 su uporedno prikazane odgovarajuće relativne i kumulativne raspodele pora, a u Tabelama 6-8 dati su statistički podaci ispitivanja poroznosti za neka od merenja.



Slika 50 Relativna raspodela veličine pora sa odgovarajućom kumulativnom krivom uzorka Cu-1%Al₂O₃

Tabela 6 Statistički podaci ispitivanja poroznosti Cu-1%Al₂O₃

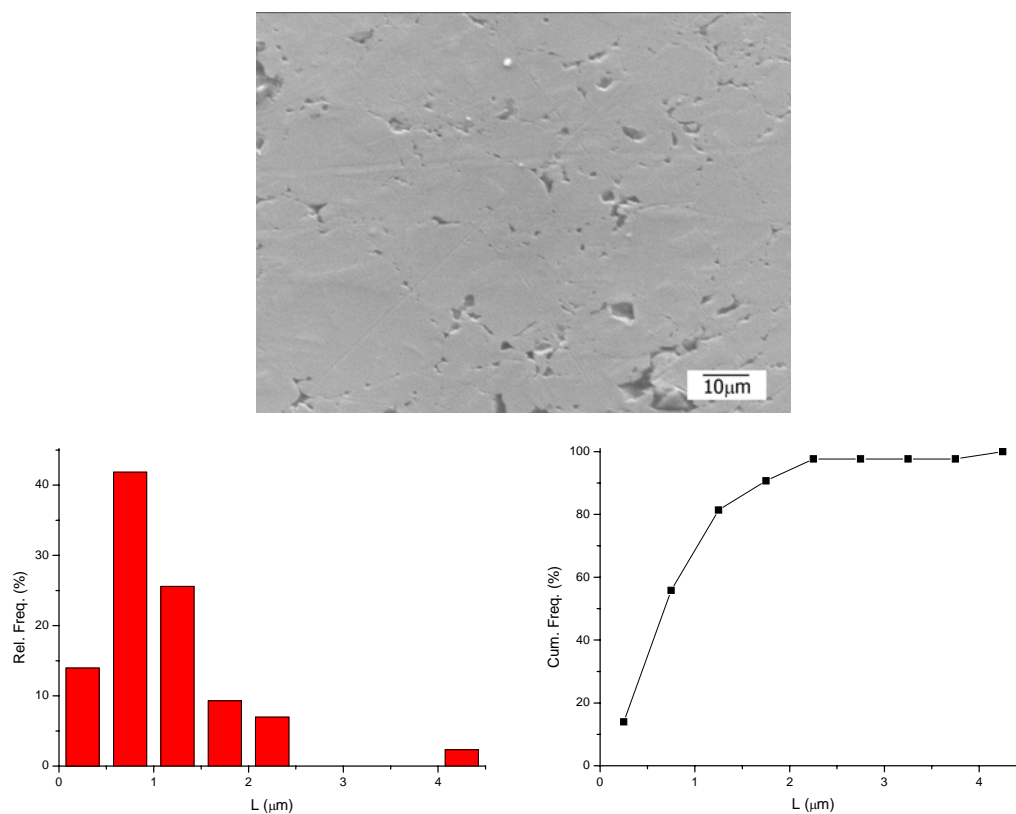
Uzorak	Min, μm	Max, μm	Mean, μm	Std Error	Std Dev.	V _v , %
Cu-1%Al ₂ O ₃	0,21	2,38	1,24	0,06	0,42	7,638



Slika 51 Relativna raspodela veličine pora sa odgovarajućom kumulativnom krivom uzorka Cu-1,5%Al₂O₃

Tabela 7 Statistički podaci ispitivanja poroznosti Cu-1,5%Al₂O₃

Uzorak	Min, µm	Max, µm	Mean, µm	Std Error	Std Dev.	V _v , %
Cu-1,5%Al ₂ O ₃	0,19	4,37	1,42	0,09	0,70	7,796



Slika 52 Relativna raspodela veličine pora sa odgovarajućom kumulativnom krivom uzorka Cu-2%Al₂O₃

Tabela 8 Statistički podaci ispitivanja poroznosti Cu-2%Al₂O₃

Uzorak	Min, μm	Max, μm	Mean, μm	Std Error	Std Dev.	V _v , %
Cu-2%Al ₂ O ₃	0,43	4,33	1,42	0,10	0,68	8,621

Tabela 9 prikazuje sumarno statističke podatke za ispitivanje poroznosti uzoraka sa 1; 1,5 i 2%Al₂O₃. Podaci prikazani u Tabeli 9. pokazuju da sa porastom sadržaja Al₂O₃ dolazi do porasta udela poroznosti

Tabela 9 Statistički podaci ispitivanja poroznosti za sinterovane uzorke sa raličitim sadržajima Al₂O₃, 875°C/1h

Uzorak	Min, μm	Max, μm	Mean, μm	Std Error	Std Dev.	V _v , %
Cu-1%Al ₂ O ₃	0,23	2,41	1,21	0,06	0,43	7,638
Cu-1,5%Al ₂ O ₃	0,18	4,46	1,34	0,10	0,72	7,835
Cu-2%Al ₂ O ₃	0,45	4,32	1,41	0,11	0,70	8,561

Poroznost u strukturi ispitivanih sinterovanih uzoraka je relativno ravnomerno raspoređena. Pore su proizvoljno orijentisane, a oblik pora je nepravilan. Njihova veličina, na osnovu ispitivanja relativne raspodele poroznosti i dobijenih statističkih podataka izvršenih ispitivanja, varira u opsegu 130nm do 4,5 μ m sa srednjim prečnikom od oko 1,20 μ m. Zapreminski udeo poroznosti kreće se u opsegu od 7,6 do 8,6%, pri čemu najveći zapreminski udeo imaju pore veličine 200nm do 2 μ m. Pore su zatvorene, što ukazuje na završni stadijum procesa sinterovanja, odnosno da je proces strukturne stabilizacije završen.

Vrednosti izmerene specifične električne provodljivosti na uzorcima kompozita nakon sinterovanja u funkciji sadržaja Al₂O₃, temperature i vremena sinterovanja prikazani su u Tabeli 10. Provodljivost čistog bakra iznosi 58,34MSm⁻¹ (100% IACS-*International Annealed Copper Standard*) na osnovu čega je određena vrednosti %IACS, koja predstavlja procenat provodljivosti bakra.

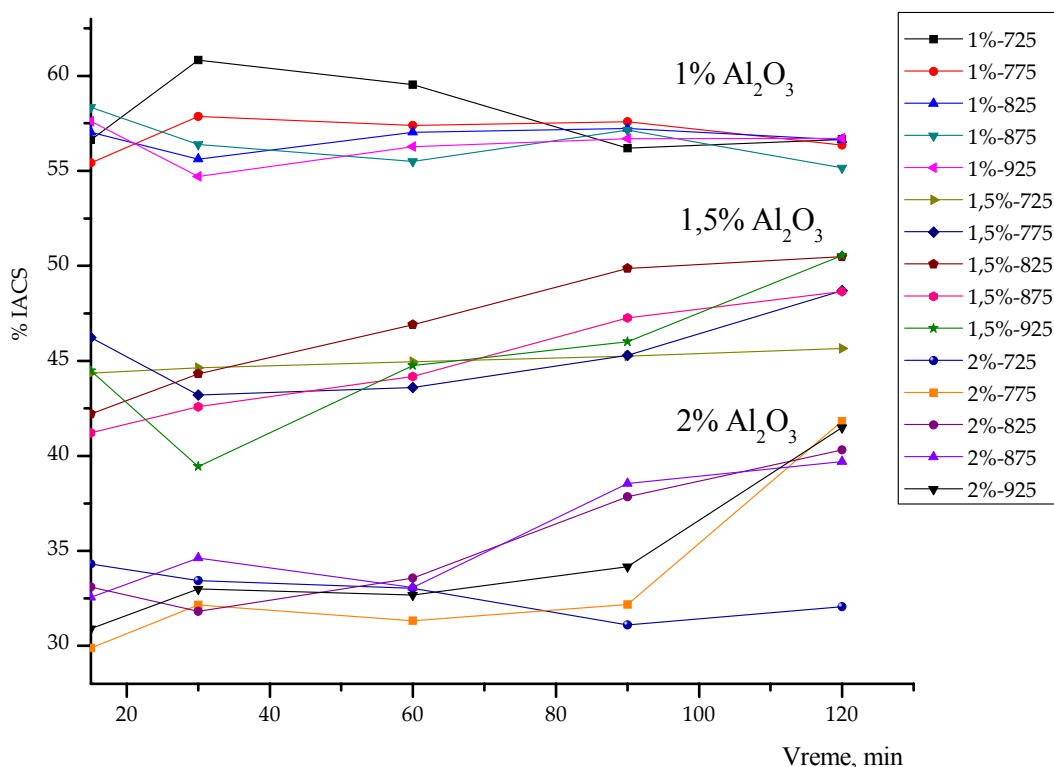
Tabela 10 Električna provodljivost sinterovanih uzoraka u funkciji sadržaja glinice, temperature i vremena sinterovanja

Temperatura, °C	Vreme, min	Električna provodljivost, MSm ⁻¹	% IACS
<i>1 tež.% Al₂O₃</i>			
725	15	32,85	56,63
	30	32,15	55,43
	60	33,08	57,03
	90	33,84	58,34
	120	33,42	57,62
775	15	35,28	60,82
	30	33,56	57,86
	60	32,26	55,62
	90	32,71	56,39
	120	31,73	54,70
825	15	34,54	59,55
	30	33,29	57,39
	60	33,08	57,03
	90	32,19	55,50
	120	32,64	56,27
875	15	32,60	56,20
	30	33,40	57,58
	60	33,20	57,24
	90	33,15	57,15
	120	32,89	56,70
925	15	32,86	56,65
	30	32,69	56,36
	60	32,85	56,63

Temperatura, °C	Vreme, min	Električna provodljivost, $M\Omega^{-1}$	% IACS
	90	31,99	55,15
	120	32,90	56,72
<i>1,5 tež.% Al₂O₃</i>			
725	15	25,73	44,36
	30	26,81	46,22
	60	24,48	42,20
	90	23,90	41,20
	120	25,80	44,48
775	15	25,89	44,63
	30	25,06	43,20
	60	25,70	44,31
	90	24,70	42,58
	120	22,88	39,45
825	15	26,08	44,96
	30	25,29	43,60
	60	27,21	46,91
	90	25,63	44,19
	120	25,96	44,76
875	15	26,25	45,26
	30	26,27	45,29
	60	28,92	49,86
	90	27,41	47,25
	120	26,69	46,01
925	15	26,48	45,65
	30	28,25	48,70
	60	29,28	50,48
	90	28,22	48,65
	120	29,32	50,55
<i>2 tež.% Al₂O₃</i>			
725	15	19,90	34,31
	30	17,34	29,89
	60	19,20	33,10
	90	18,89	32,57
	120	17,93	30,91
775	15	19,39	33,43
	30	18,65	32,15
	60	18,46	31,83
	90	20,09	34,64
	120	19,14	33,00
825	15	19,16	33,03
	30	18,17	31,33
	60	19,47	33,57
	90	19,18	33,07
	120	18,95	32,67
875	15	18,04	31,10
	30	18,66	32,17
	60	21,95	37,84
	90	22,36	38,55
	120	19,82	34,17
925	15	18,60	32,07

Temperatura, °C	Vreme, min	Električna provodljivost, $M\text{Sm}^{-1}$	% IACS
	30	24,26	41,82
	60	23,39	40,32
	90	23,03	39,70
	120	24,07	41,50

Da bi se bolje uočio uticaj radnih parametara sinterovanja i sadržaja disperzoida u kontaktnom materijalu dat je i grafički prikaz na Slici 53. Sa Slike 53 i iz Tabele 10 se vidi da promena električne provodljivosti kompozitnih materijala u najvećoj meri zavisi od sadržaja disperzoida. Vrednosti električne provodljivosti za sinterovane uzorke sa 1% Al_2O_3 se kreću od 55-60, za 1,5% od 40-50, a za 2% od 30-40% IACS.



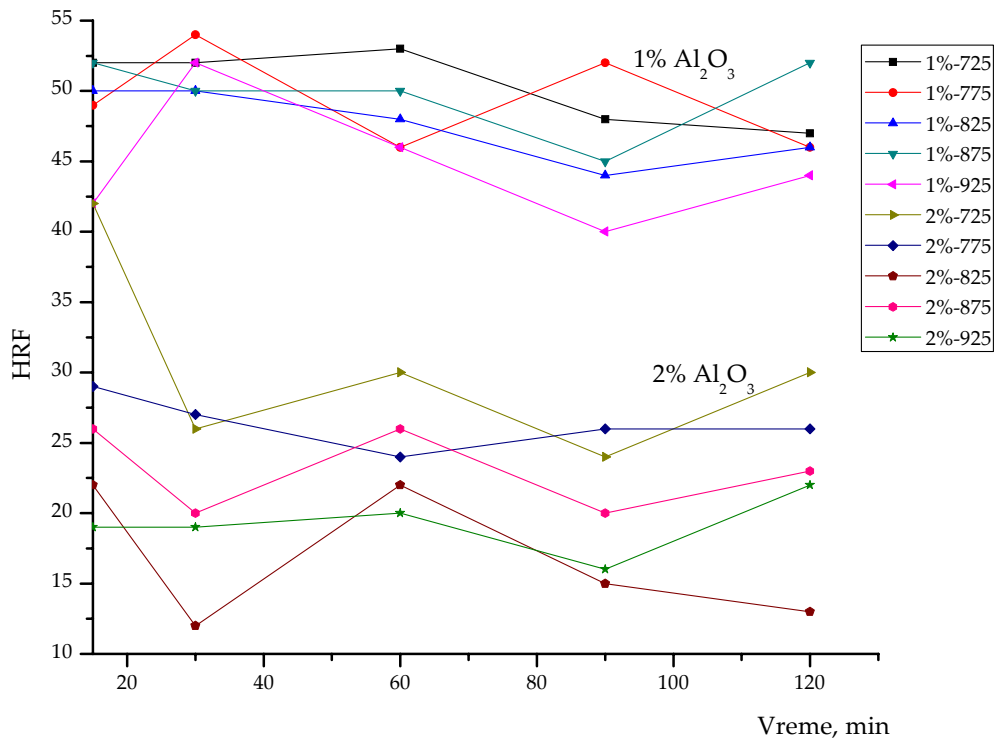
Slika 53 Promena električne provodljivosti u funkciji sadržaja disperzoida i radnih parametara sinterovanja

Osim određivanja električne provodljivosti, ispitivanja je i tvrdoća HRF u funkciji sadržaja disperzoida, vremena i temperature sinterovanja (Tabela 11, Slika 54 i Slika 55).

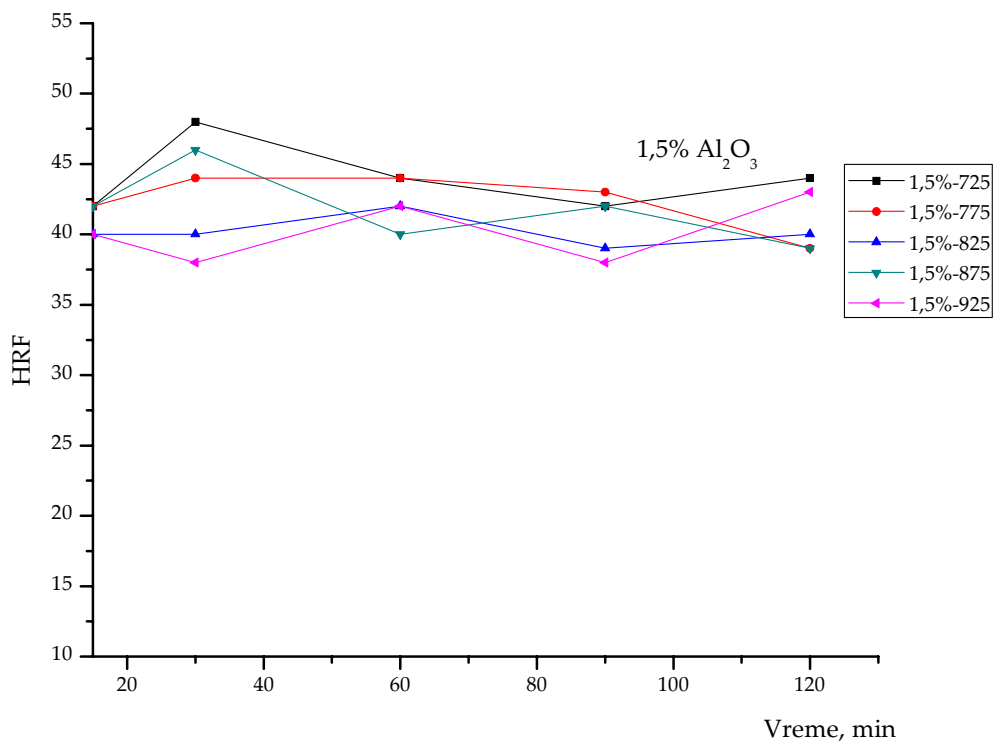
Tabela 11 Vrednosti tvrdoće HRF za isinterovane uzorke u funkciji sadržaja disperzoida, temperature i vremena sinterovanja

Temperatura, °C	Vreme, min	Tvrdoća HRF
<i>1 tež.% Al₂O₃</i>		
725	15	52,0
	30	52,0
	60	53,0
	90	48,0
	120	47,0
775	15	49,0
	30	54,0
	60	46,0
	90	52,0
	120	46,0
825	15	50,0
	30	50,0
	60	48,0
	90	44,0
	120	46,0
875	15	52,0
	30	50,0
	60	50,0
	90	45,0
	120	52,0
925	15	42,0
	30	52,0
	60	46,0
	90	40,0
	120	44,0
<i>1,5 tež.% Al₂O₃</i>		
725	15	42,0
	30	48,0
	60	44,0
	90	42,0
	120	44,0
775	15	42,0
	30	44,0
	60	44,0
	90	43,0
	120	39,0
825	15	40,0
	30	40,0
	60	42,0
	90	39,0
	120	40,0
875	15	42,0
	30	46,0
	60	40,0
	90	42,0
	120	39,0

<i>Temperatura, °C</i>	<i>Vreme, min</i>	<i>Tvrdoća HRF</i>
925	15	40,0
	30	38,0
	60	42,0
	90	38,0
	120	43,0
<i>2 tež.%Al₂O₃</i>		
725	15	42,0
	30	26,0
	60	30,0
	90	24,0
	120	30,0
775	15	29,0
	30	27,0
	60	24,0
	90	26,0
	120	26,0
825	15	22,0
	30	12,0
	60	22,0
	90	15,0
	120	13,0
875	15	26,0
	30	20,0
	60	26,0
	90	20,0
	120	23,0
925	15	19,0
	30	19,0
	60	20,0
	90	16,0
	120	22,0



Slika 54 Promena HRF u funkciji radnih parametara procesa sinterovanje za 1 i 2 tež% Al₂O₃



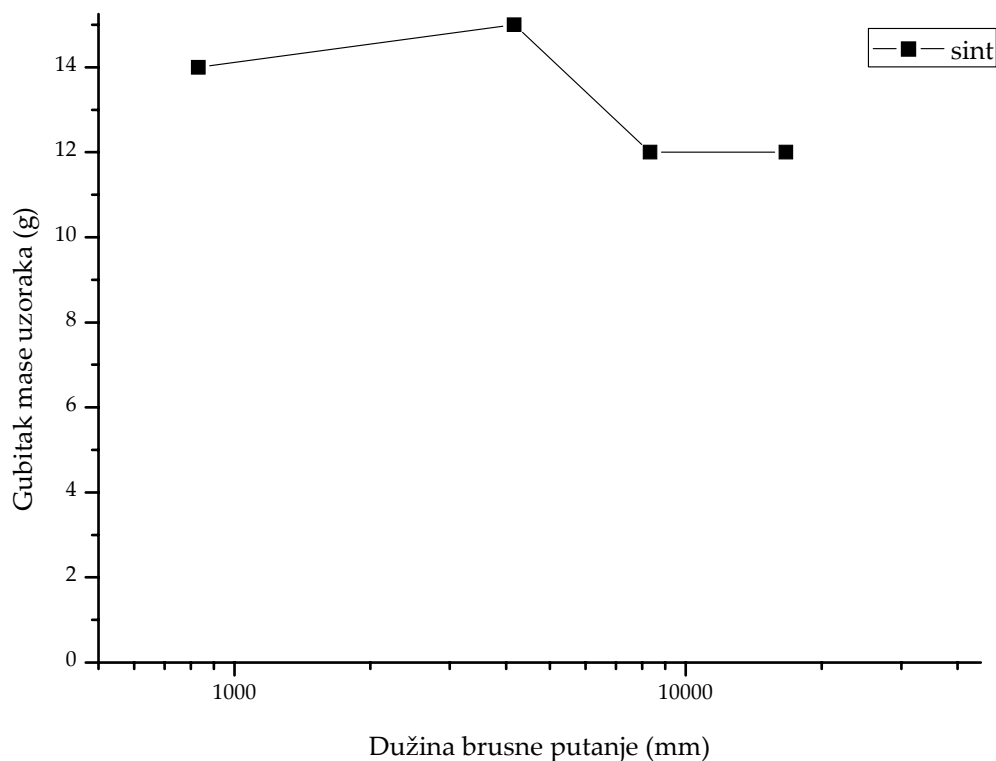
Slika 55 Promena HRF u funkciji radnih parametara procesa sinterovanje za 1,5 tež% Al₂O₃

Izmerene vrednosti tvrdoće, kao i u slučaju električne provoljivosti mnogo više zavise od sadržaja Al_2O_3 nego od temperature i vremena sinterovanja. Rezultati dobijeni merenjem tvrdoće ukazuju na činjenicu da je tvrdoća sinterovanih uzoraka sa 1 i 1,5% Al_2O_3 približno ista i iznosi oko 43HRF, do uzorci koji sadrže 2% Al_2O_3 imaju znatno niže vrednosti tvrdoće, oko 25HRF.

Ispitivanje habanjem je izvršeno metodom po Taberu [112] na sinterovanom uzorku 875°C/60min.

Tabela 12 Rezultat merenja gubitka mase u funkciji dužine brusne putanje za ispitivan uzorak

Dužina brusne putanje (mm)	Gubitak mase sa pređenom dužinom brusne putanje (g)
832,5	14,1
4162,5	15,2
8325	11,8
16650	12,0



Slika 56 Tribološko ispitivanje sinterovanog uzorka

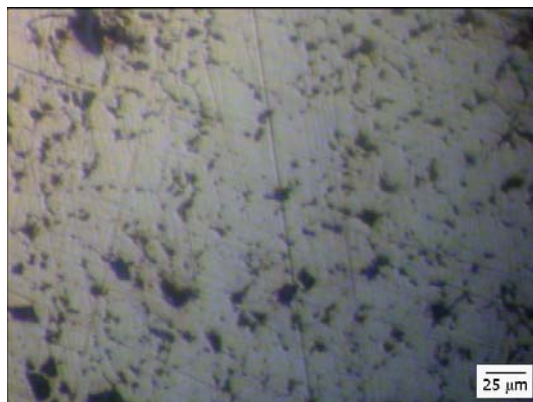
3.6.2. Karakterizacija uzoraka nakon hladne plastične deformacije

Nakon karakterizacije sinterovanih uzoraka, uzorci su kompaktirani i dvostepeno jednoosno sažimani valjanjem, prvo sa manjim stepenom redukcije (15%), a zatim sa većim stepenom od 30%.

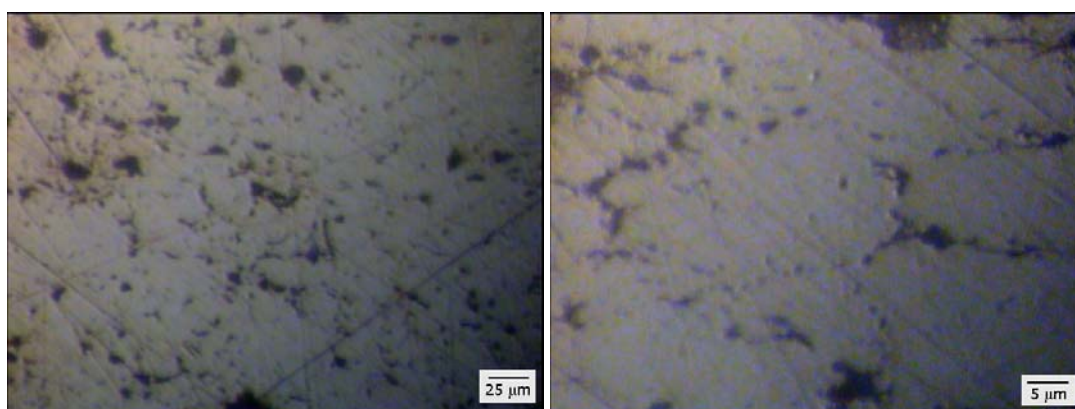
Tokom procesa plastične prerade sa stepenom redukcije od 15% došlo je do degradacije strukture uzoraka sa 2%Al₂O₃, dok je pri valjanju sa stepenom redukcije sa 30% došlo do degradacije uzoraka sa 1,5%Al₂O₃ tako da će dalji eksperimentalni rezultati biti vezani za kompakte sa 1 tež.%Al₂O₃.

Razlog degradacije strukture prilikom plastične deformacije je nehomogena raspodela Al₂O₃ u strukturi, koja je uočena SEM analizom (Slika 44). Do formiranja prslina je došlo po sredini uzoraka, što je posledica nedovoljnog pakovanja u fazi sinterovanja i nemogućnosti strukture da izdrži sile usled hladne plastične deformacije. Na osnovu literature [35] može se smatrati da bi proces toplog ekstrudovanja u prethodno zagrejanom alatu omogućio sažimanje uzoraka i sa većim sadržajima Al₂O₃.

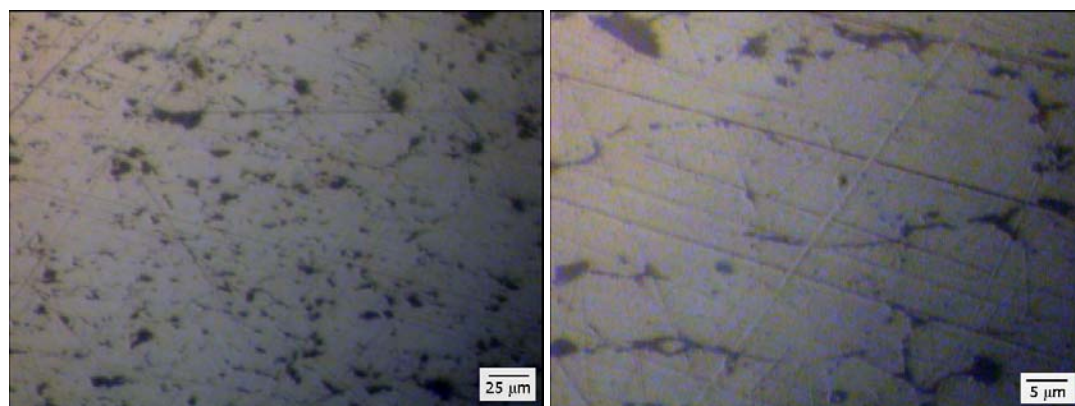
Optička mikroskopija rađena je na uzorcima koji su jednoosnosajimani valjanjem sa različitim stepenima redukcije debljine. Slika 57 do Slika 60 prikazuju slabo nagrižene površine uzoraka sinterovanih na 875°C/60min sa različitim stepenom redukcije debljine. Na prikazanim fotografijama se uočava karakteristično izduženje zrna u pravcu deformacije.



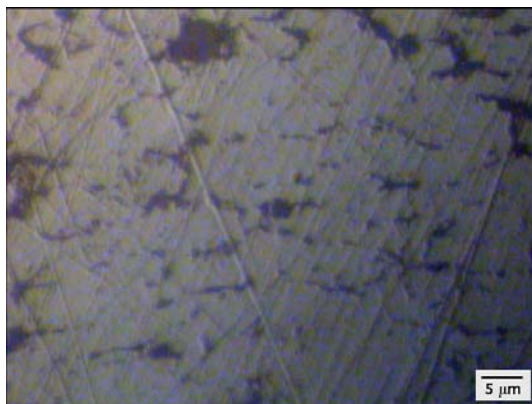
Slika 57 OM fotografija uzorka 875°C/60-10%redukcije



Slika 58 OM fotografija uzorka 875°C/60-15%redukcije



Slika 59 OM fotografija uzorka 875°C/60-20%redukcije

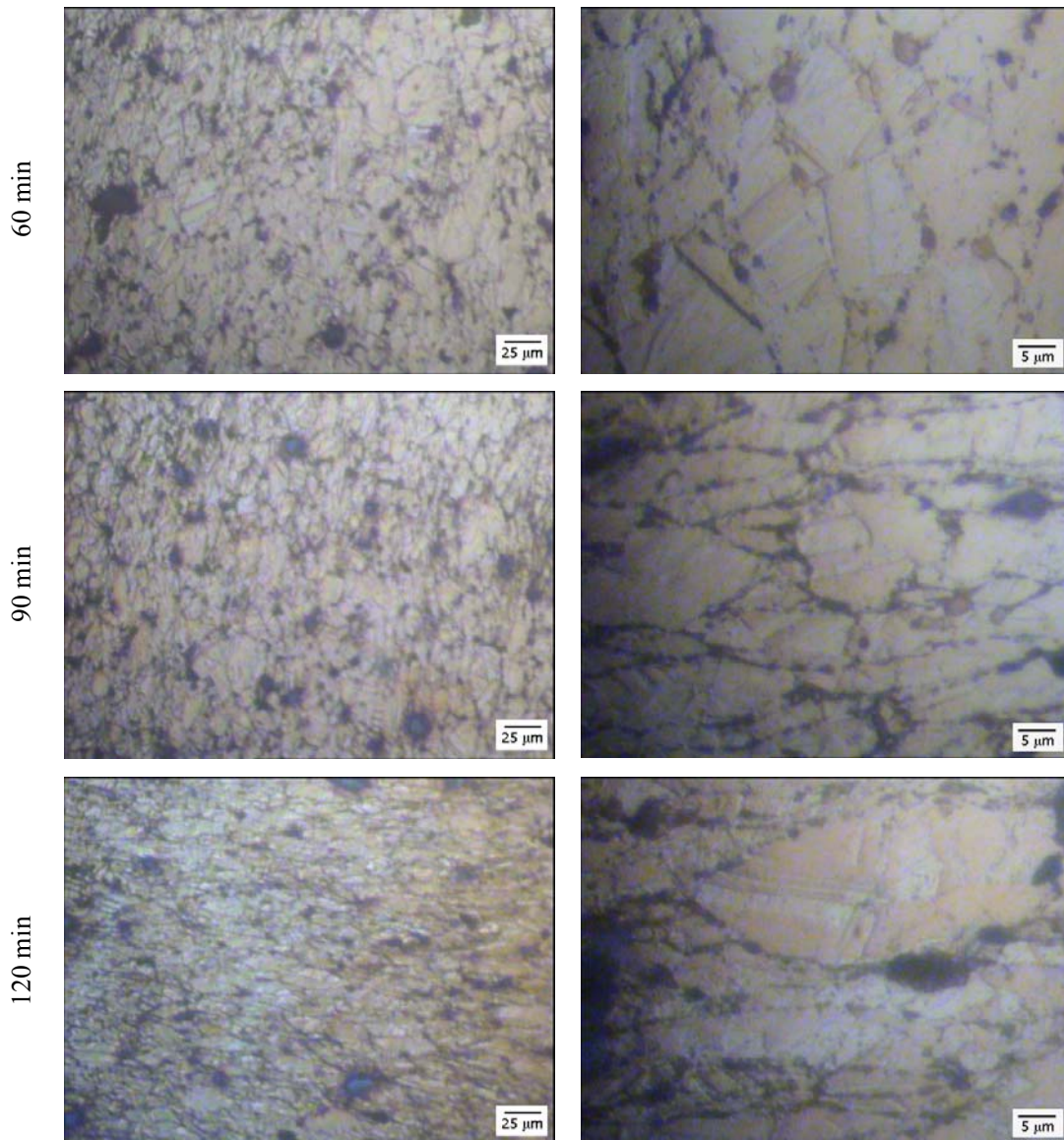


Slika 60 OM fotografija uzorka 875°C/60-30%redukcije

Optička mikroskopija jako nagriženih uzoraka nakon hladne plastične deformacija pokazuje povećano prisustvo dvojnika u odnosu na sinterovane uzorke, što je bilo i očekivano u deformisanoj strukturi (Slika 61).

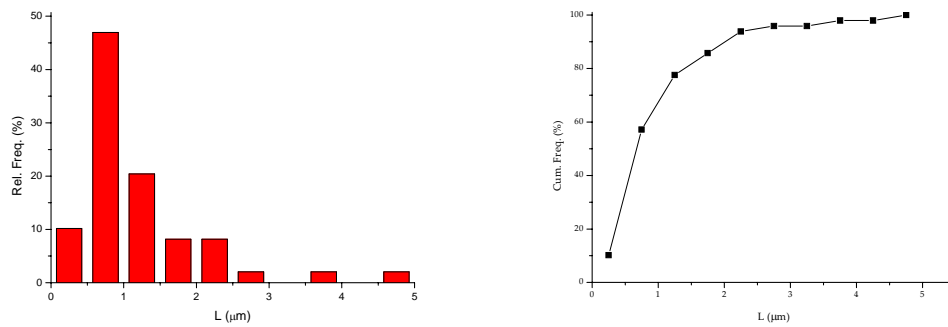
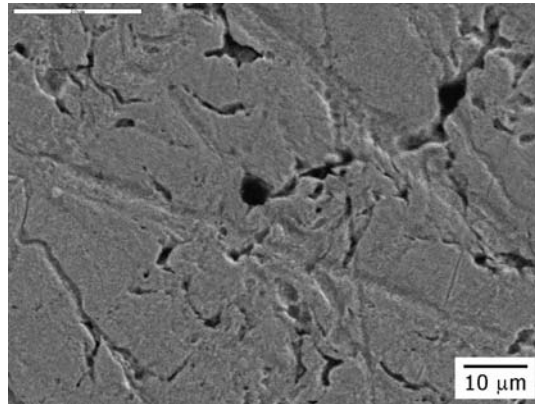
Uslovi za dvojnikovanje se postižu onda kada se u kristalu stvori veliki broj prepreka koje ometaju kretanje dislokacija, dislokacioni spletovi ili već prisutni dvojnici. Pošto se dislokacije nagomilavaju na preprekama, to se u takvim lokalnim područjima povećava unutrašnje naprezanje, koje uz spoljašnje naprezanje izaziva stvaranje dvojnika. Mesta u rešetci materijala u kojima je došlo do koncentracije naprezanja predstavljaju klice dvojnika. Spoljašnje naprezanje potrebno da bi započeo proces dvojnikovanja se ne može precizno definisati, jer je koncentracija naprezanja u različitim delovima kristala različita.

Imajući u vidu da smanjenje pokretljivosti dislokacija predstavlja uslov za stvaranje klica dvojnika, jasno uočljivo prisustvo dvojnika ukazuje na smanjenu pokretljivost dislokacija, odnosno stabilizaciju dislokacione substrukture, što je osnovni uslov poboljšanja mehaničkih svojstava, odnosno ojačavanja metalnih materijala.



Slika 61 OM fotografija hladno valjanih uzoraka

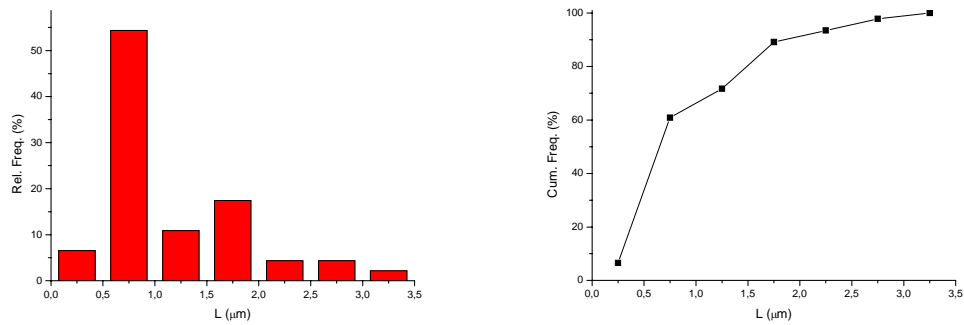
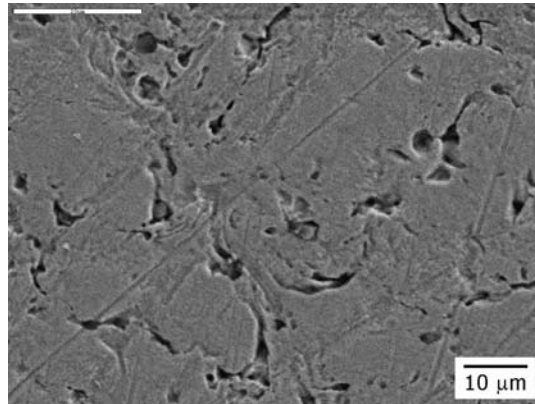
Određivanje udela poroznosti primenom KVI programa za analizu slike urađeno je na SEM fotografijama uzoraka 875°C/1h nakon različitih stepena redukcije debljine. Na Slikama 62-69 su uporedno prikazane odgovarajuće relativne i kumulativne raspodele pora, a u Tabelama 13-20 statistički podaci ispitivanja poroznosti za neka od merenja. Tabela 21 daje statističke podatke svih merenja poroznosti plastično deformisanih uzoraka.



Slika 62 Relativna raspodela veličine pora sa odgovarajućom kumulativnom krivom uzorka 875°C/60-redukcija 10%

Tabela 13 Statistički podaci ispitivanja poroznosti uzorka 875°C/60-redukcija 10%

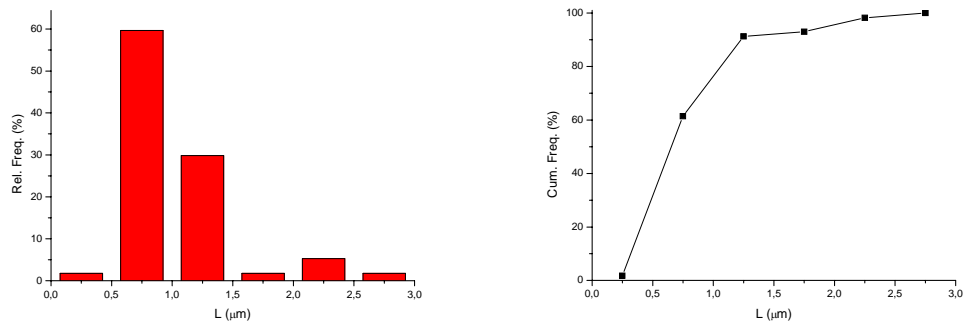
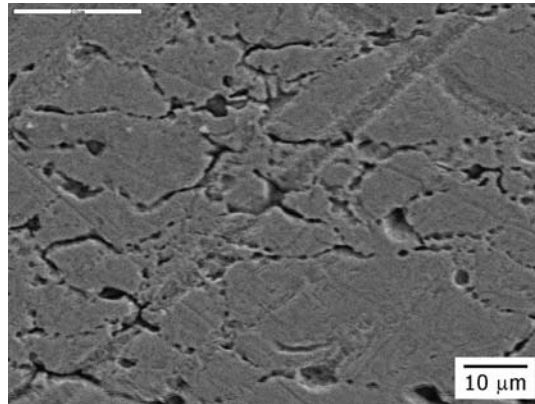
Uzorak	Min, μm	Max, μm	Mean, μm	Std Error	Std Dev.	Vv, %
875°C/60-redukcija 10%	0,23	4,65	0,88	0,11	0,86	7,510



Slika 63 Relativna raspodela veličine pora sa odgovarajućom kumulativnom krivom uzorka 875°C/60-redukcija 10%

Tabela 14 Statistički podaci ispitivanja poroznosti uzorka 875°C/60-redukcija 10%

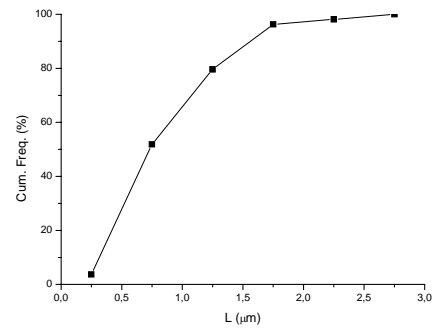
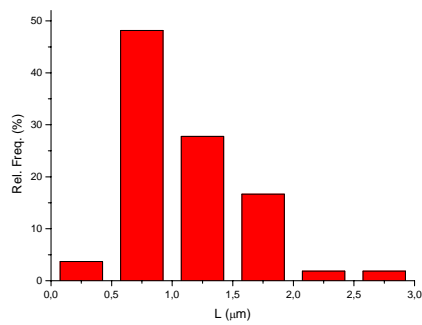
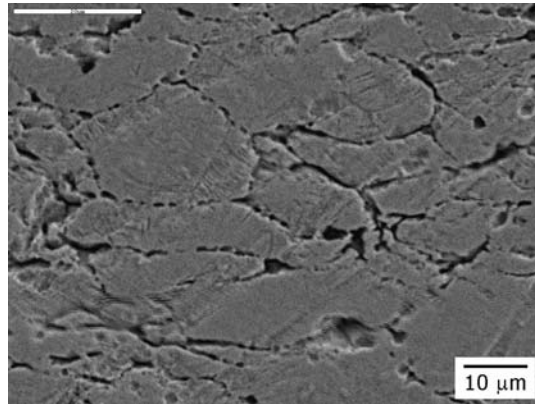
Uzorak	Min, μm	Max, μm	Mean, μm	Std Error	Std Dev.	Vv, %
875°C/60-redukcija 10%	0,18	3,41	0,84	0,09	0,68	7,480



Slika 64 Relativna raspodela veličine pora sa odgovarajućom kumulativnom krivom uzorka 875°C/60-redukcija 15%

Tabela 15 Statistički podaci ispitivanja poroznosti uzorka 875°C/60-redukcija 15%

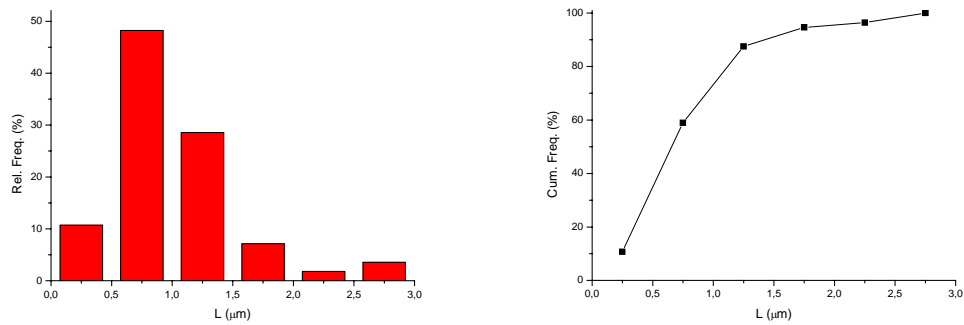
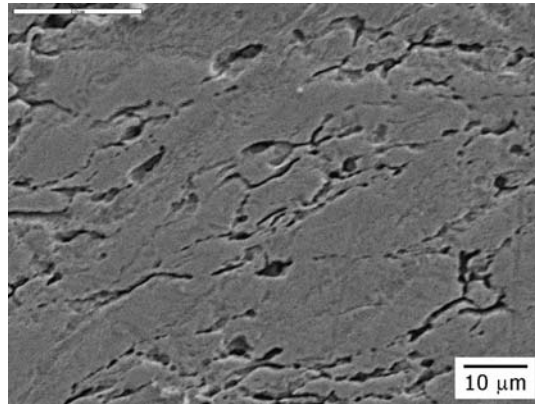
Uzorak	Min, μm	Max, μm	Mean, μm	Std Error	Std Dev.	V _v , %
875°C/60-redukcija 15%	0,31	2,98	0,88	0,07	0,48	7,010



Slika 65 Relativna raspodela veličine pora sa odgovarajućom kumulativnom krivom uzorka 875°C/60-redukcija 15%

Tabela 16 Statistički podaci ispitivanja poroznosti uzorka 875°C/60-redukcija 15%

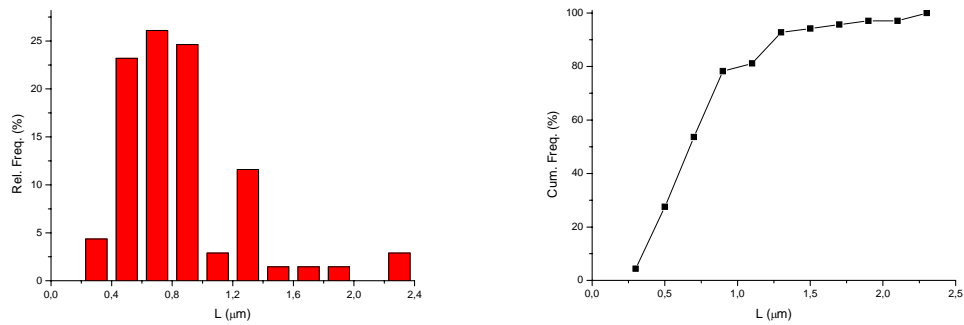
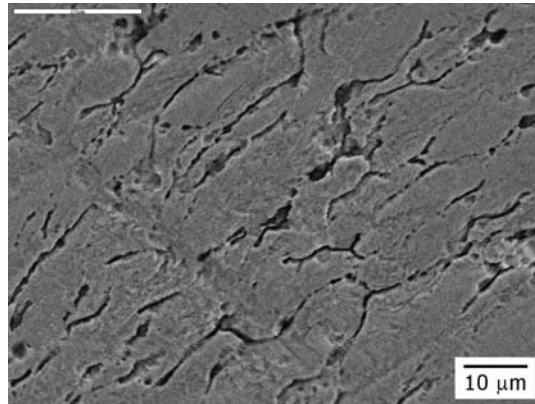
Uzorak	Min, μm	Max, μm	Mean, μm	Std Error	Std Dev.	Vv, %
875°C/60-redukcija 15%	0,40	2,89	1,01	0,06	0,44	7,011



Slika 66 Relativna raspodela veličine pora sa odgovarajućom kumulativnom krivom uzorka 875°C/60-redukcija 20%

Tabela 17 Statistički podaci ispitivanja poroznosti uzorka 875°C/60-redukcija 20%

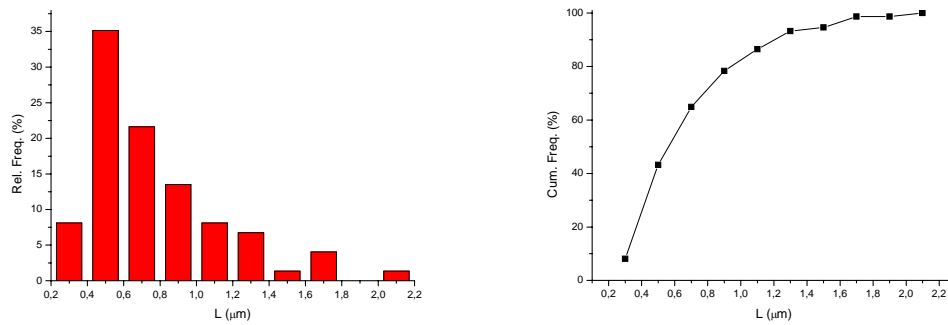
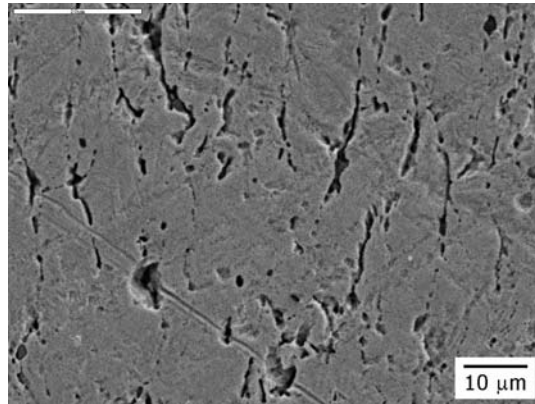
Uzorak	Min, μm	Max, μm	Mean, μm	Std Error	Std Dev.	V _v , %
875°C/60-redukcija 20%	0,15	2,76	1,03	0,06	0,48	6,310



Slika 67 Relativna raspodela veličine pora sa odgovarajućom kumulativnom krivom uzorka 875°C/60-redukcija 20%

Tabela 18 Statistički podaci ispitivanja poroznosti uzorka 875°C/60-redukcija 20%

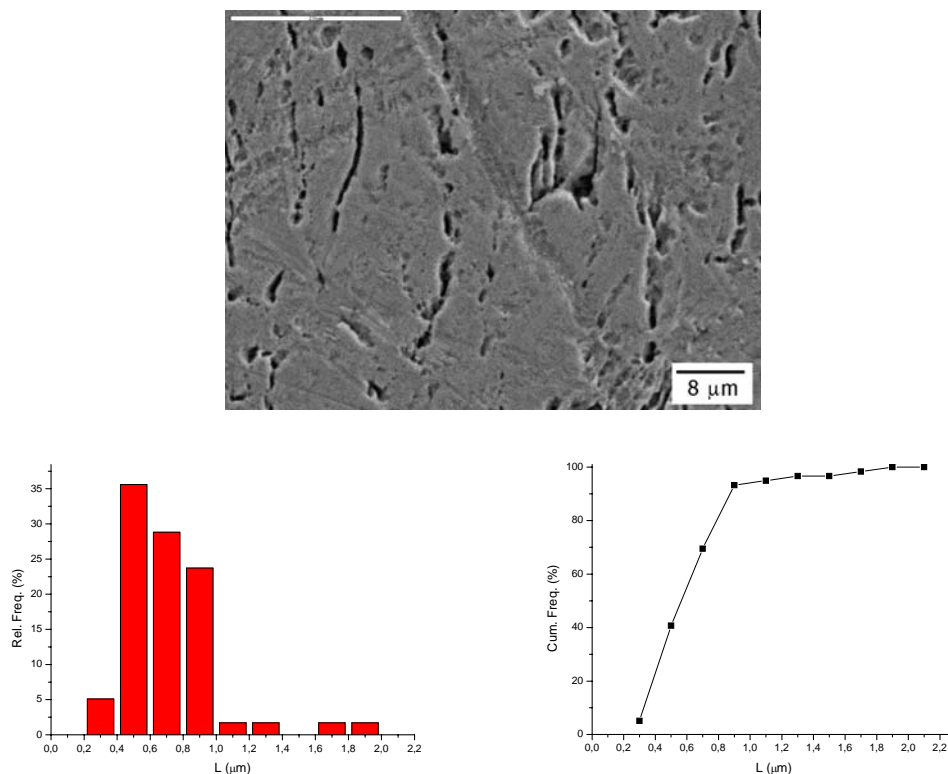
Uzorak	Min, μm	Max, μm	Mean, μm	Std Error	Std Dev.	Vv, %
875°C/60-redukcija 20%	0,20	2,20	0,82	0,05	0,40	6,311



Slika 68 Relativna raspodela veličine pora sa odgovarajućom kumulativnom krivom uzorka 875°C/60-redukcija 30%

Tabela 19 Statistički podaci ispitivanja poroznosti uzorka 875°C/60-redukcija 30%

Uzorak	Min, μm	Max, μm	Mean, μm	Std Error	Std Dev.	Vv, %
875°C/60-redukcija 30%	0,32	2,00	0,74	0,03	0,36	5,599



Slika 69 Relativna raspodela veličine pora sa odgovarajućom kumulativnom krivom uzorka 875°C/60-redukcija 30%

Tabela 20 Statistički podaci ispitivanja poroznosti uzorka 875°C/60-redukcija 30%

Uzorak	Min, μm	Max, μm	Mean, μm	Std Error	Std Dev.	Vv, %
875°C/60-redukcija 30%	0,38	1,95	0,68	0,04	0,27	5,400

Tabela 21 Statistički podaci ispitivanja poroznosti plastično deformisanih uzoraka

Uzorak	Min, μm	Max, μm	Mean, μm	Std Error	Std Dev.	Vv, %
10%	0,22	4,01	0,86	0,11	0,770	7,45
15%	0,36	2,84	0,91	0,07	0,490	7,01
20%	0,25	2,85	0,96	0,06	0,487	6,35
30%	0,29	2,14	0,69	0,04	0,337	5,52

Poroznost u strukturi uzoraka podvrgnutih hladnoj plastičnoj deformaciji izvršenoj valjanjem, takođe je relativno ravnomerno raspoređena, pri čemu je jasno uočljiva usmerena orijentacija poroznosti. Veličina pora, na osnovu ispitivanja relativne raspodele poroznosti i dobijenih statističkih podataka izvršenih ispitivanja, varira u opsegu od 160nm do 4,6μm u zavisnosti od primenjenog stepena deformacije. Srednji prečnik pora se kreće u opsegu od 600nm do 1μm, takođe u

zavisnosti od primenjenog stepena deformacije. Zapreminski udeo poroznosti se kreće u opsegu od 5,5 do 7,5% sa najvećim zapreminskim udelom pora veličine u opsegu 200nm do 1,5 μ m, pri čemu se sa povećanjem stepena deformacije zapreminski udeo poroznosti smanjuje. Takođe, treba naglasiti da se i veličina pora, odnosno njihov srednji prečnik smanjuje sa povećanjem stepena deformacije.

Uporedna analiza rezultata ispitivanja poroznosti uzoraka podvrgnutih hladnoj plastičnoj deformaciji valjanjem i sinterovanih uzoraka ukazuje na izraženiju poroznost sinterovanih uzoraka kako sa aspekta veličine pora, tako i sa aspekta njihovog zapreminskog udela.

Kod uzoraka hladno deformisanih valjanjem, jasno je uočljivo nakupljanje pora po granicama zrna, što ukazuje da su pore, u momentu dodira sa granicom zrna tokom njenog kretanja, bile isuviše velike da bi bile apsorbirane od strane granice zrna i nestale u njoj, što ima za posledicu zaustavljanje kretanja granice zrna i njegovog rasta.

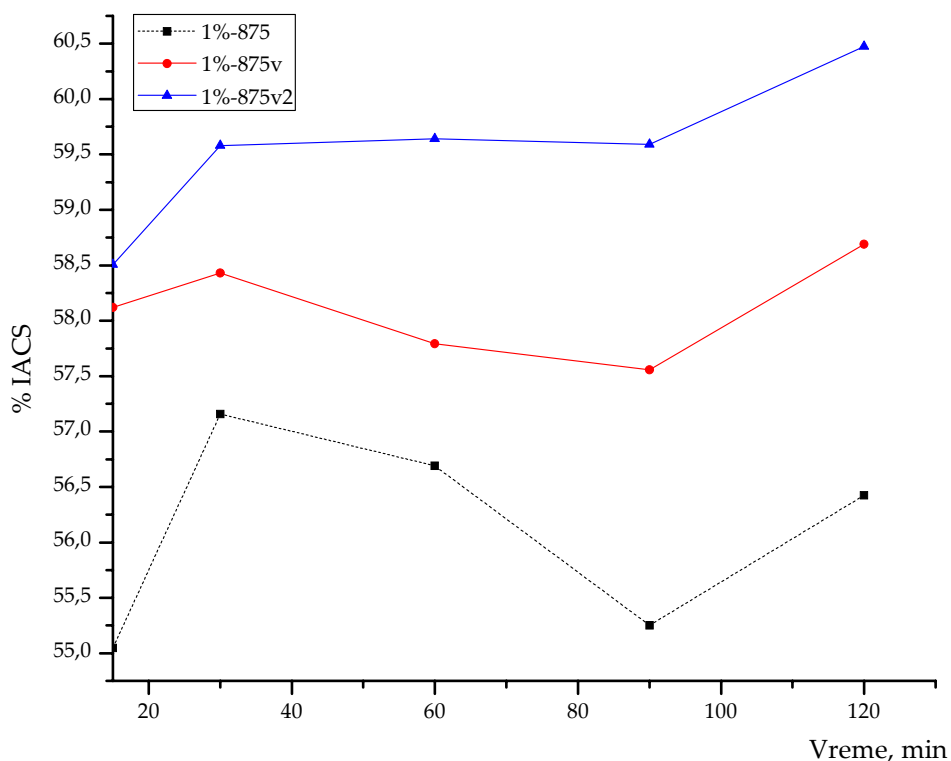
Električna provodljivost izražena u %IACS uzoraka sa 1 tež.%Al₂O₃ u zavisnosti od stepena redukcije prikazana je u Tabeli 22.

Tabela 22 Električna provodljivost kompozita sa 1 tež.%Al₂O₃ u zavisnosti od stepena redukcije debljine, temperature i vremena

Temperatura, °C	Vreme, min	% IACS, 15%	% IACS, 30%
<i>1 tež.% Al₂O₃</i>			
725	15	56,14	54,47
	30	53,46	54,53
	60	57,26	57,63
	90	59,26	61,14
	120	58,31	58,47
775	15	59,87	59,32
	30	55,13	54,51
	60	56,08	56,61
	90	57,67	59,50
	120	56,62	56,23
825	15	57,71	59,81
	30	55,92	59,93
	60	57,83	58,55
	90	56,88	59,43
	120	56,73	59,84
875	15	58,12	58,50
	30	58,43	59,58
	60	57,79	59,64
	90	57,56	59,59
	120	58,69	60,47

Temperatura, °C	Vreme, min	% IACS, 15%	% IACS, 30%
925	15	57,15	59,34
	30	57,37	58,12
	60	56,98	58,37
	90	56,97	58,50
	120	56,96	58,47

Slika 70 predstavlja promenu električne provodljivosti sa povećanjem stepena redukcije za temperaturu sinterovanja od 875°C. Isprekidanom linijom je prikazana električna provodljivost sinterovanih uzoraka na datoj temperaturi.

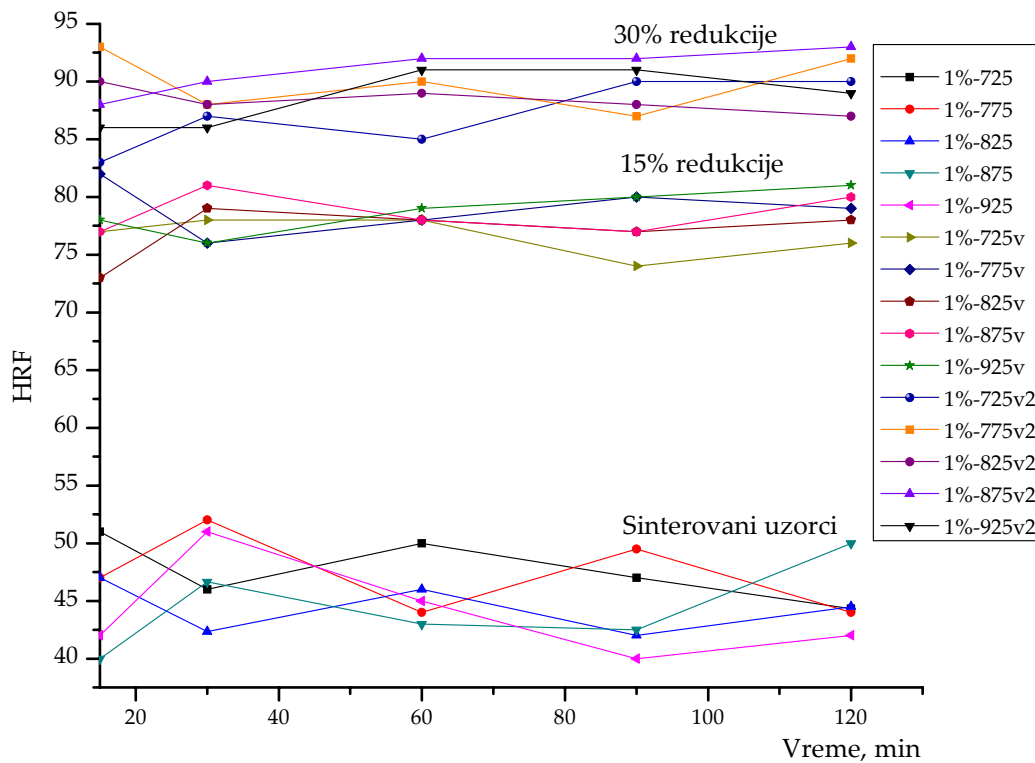


Slika 70 Promena električne provodljivosti u funkciji stepena sažimanja uzoraka sa 1tež.%Al₂O₃

Sa povećanjem stepena plastične deformacije dolazi do povećanja električne provodljivosti kompakta i do normalizovanja krive u funkciji vremena sinterovanja. Isti trend se može uočiti i kod rezultata merenja tvrdoće uzoraka nakon plastične deformacije (Tabela 23, Slika 71 i Slika 72).

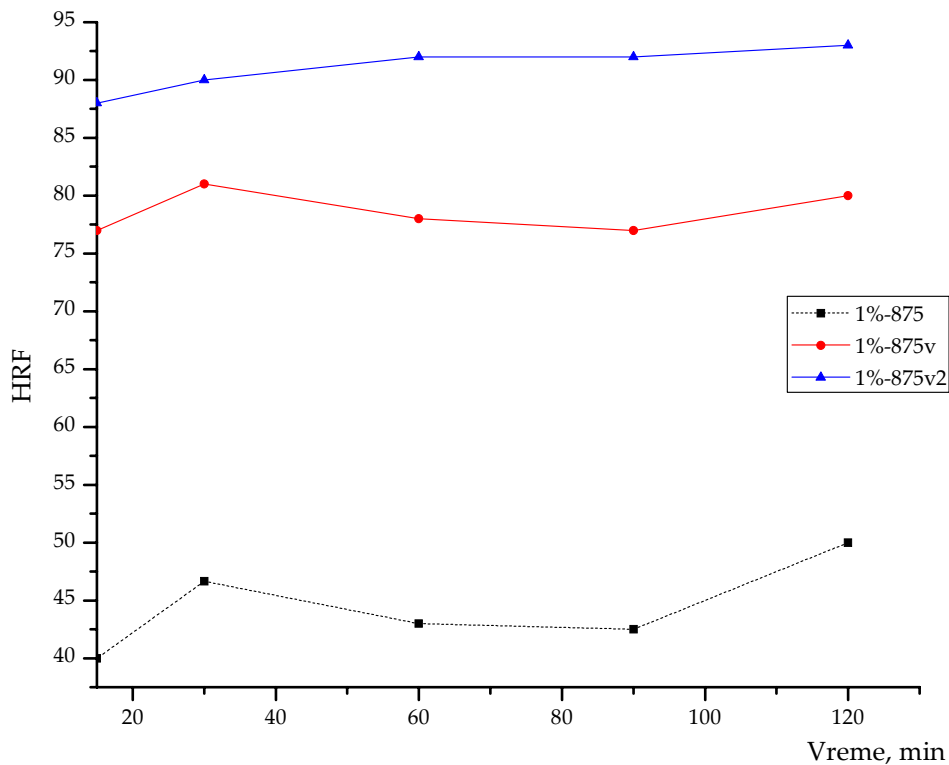
Tabela 23 Tvrdoća HRF kompozita sa 1 tež.% Al_2O_3 u zavisnosti od stepena redukcije debljine, temperature i vremena

Temperatura, °C	Vreme, min	HRF, 15%	HRF, 30%
<i>1 tež.% Al_2O_3</i>			
725	15	77	83
	30	78	87
	60	78	85
	90	74	90
	120	76	90
775	15	82	93
	30	76	88
	60	78	90
	90	80	87
	120	79	92
825	15	73	90
	30	79	88
	60	78	89
	90	77	88
	120	78	87
875	15	77	88
	30	81	90
	60	78	92
	90	77	92
	120	80	93
925	15	78	86
	30	76	86
	60	79	91
	90	80	91
	120	81	89



Slika 71 Promena tvrdoće u funkcije stepena sažimanja, temperature i vremena sinterovanja

Analizom dobijenih rezultata vidi se da su zavisnosti od temperature i vremena sinterovana kako kod sinterovanih tako i kod deformisanih uzoraka nepravilne. Na temperaturi od 875°C se uočava pravilnost nakon 30% redukcije debljine. Na ovoj temperaturi sa porastom vremena sinterovanja dolazi i do laganog porasta tvrdoće do vremena od 60 min dok sa daljim porastom vremena se dostiže plato i vrednost tvrdoće ostaje relativno konstantna, 92HRF (Slika 72).



Slika 72 Promena tvrdoće u funkcije stepena sažimanja i vremena za temperaturu sinterovanja od 875°C

Ispitivanje habanjem je izvršeno metodom po Taberu [112] na hladno valjanim uzorcima sa stepenom redukcije debljine od 30%, koji su sinterovani na različitim temperaturama u toku 60min (Tabela 25).

Preračunate vrednosti tvrdoće HRF iz HV5 su više od izmerenih vrednosti prikazanih u Tabeli 24.

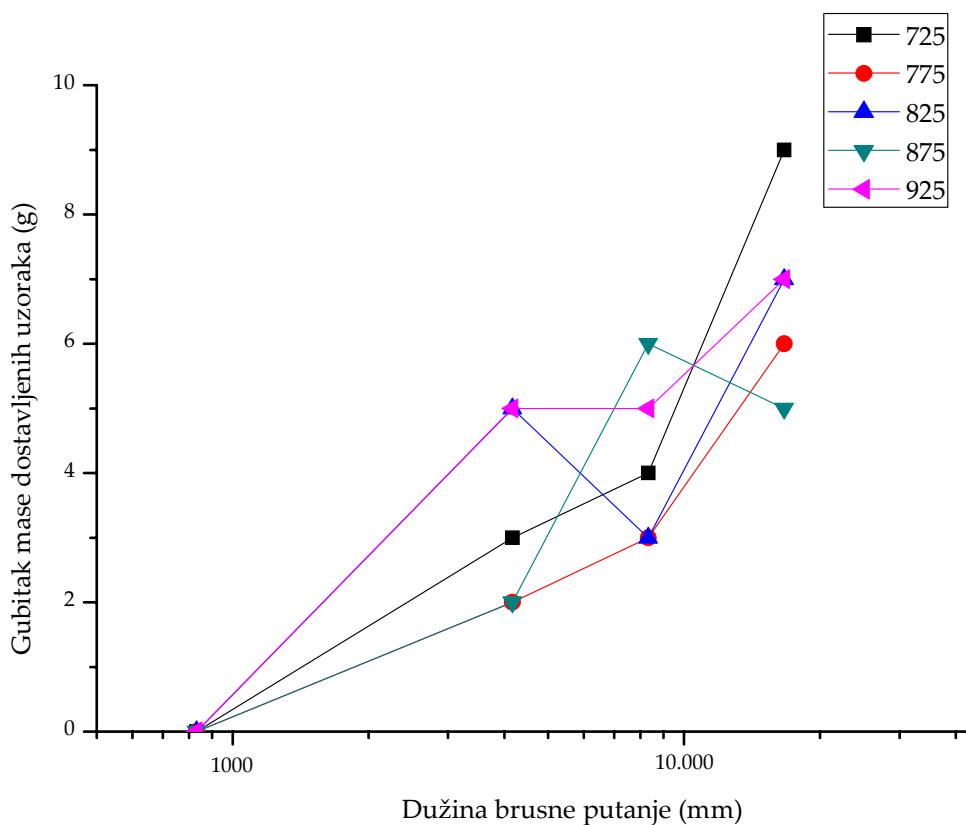
Tabela 24 Ispitivanje tvrdoće prema ISO 6507-1 [113]

Uzorak	725°C	775°C	825°C	875°C	925°C
Srednja vrednost 3 merenja tvrdoće (HV5)	73,6	105,8	96,5	124,4	123,5
HRF (preračunato)	70	89	87	96	95

Nakon svake faze ispitivanja izvršeno je merenje gubitka mase (Tabela 25).

Tabela 25 Rezultati merenja gubitka mase u funkciji dužine brusne putanje za ispitivane uzorke

Dužina brusne putanje (mm)	Uzorak i gubitak mase sa pređenom dužinom brusne putanje (g)				
	725°C	775°C	825°C	875°C	925°C
832,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
4162,5	3,1	2,2	4,9	2,1	5,0
8325	4,0	3,1	3,3	5,9	4,8
16650	8,9	6,0	7,2	5,1	7,0



Slika 73 Rezultati ispitivanja habanjem valjanih uzoraka

Valjanje može da promeni raspodelu i veličinu sekundarnih faza kao i da smanji broj pora. Nakon valjanja, čestice Al_2O_3 postaju disperznije dok se relativna gustina uzorka povećava [114].

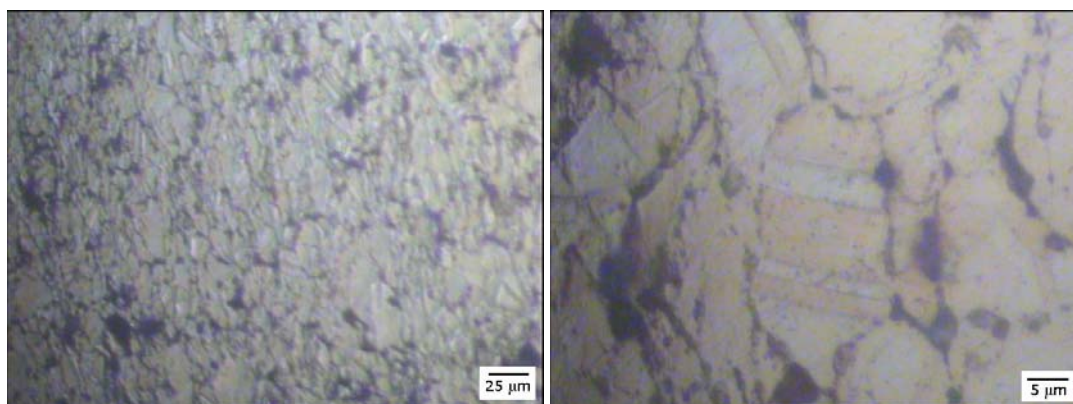
Poznato je da žareni pov-c-k metali imaju značajno veću otpornost na eroziono habanje u odnosu na prost-c-k metale slične tvrdoće. Hladio valjanje pre ispitivanja habanjem ne donosi značajno poboljšanje otpornosti na eroziono habanje. Takođe, smanjenje brzine erozionog habanja se postiže sa povećanjem indeksa deformacionog ojačavanja. Povećanje indeksa deformacionog ojačavanja

utiče na povećanje vrednosti kritičnog napona koji je neophodan za početak lokalizovanja deformacije u procesu habanja [115].

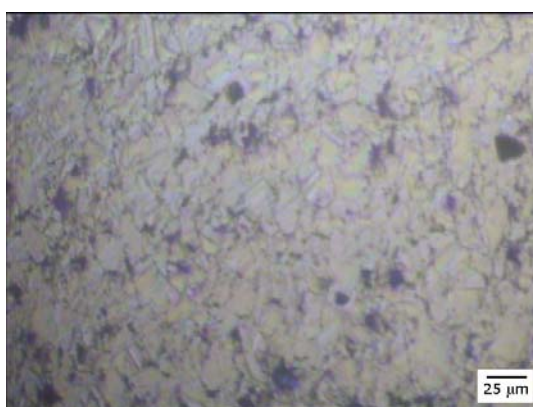
Na osnovu navedenog, može se zaključiti da je najbolja kombinacija zadovoljavajućih mehaničkih osobina i otpornosti na habanje postignuta kod uzoraka 775°C i 875°C. Uzorak broj 725°C je previše duktilan dok su uzorci 825°C i 925°C iako su značajno ojačani pokazali su veliku krtost.

3.6.3. Karakterizacija uzoraka nakon termičkog tretmana

U cilju određivanja stabilnosti na povišenim temperaturama valjani uzorci su otpušteni na temperaturi od 800°C u toku 1h u atmosferi vodonika kako ne bi došlo do oksidacije uzoraka.



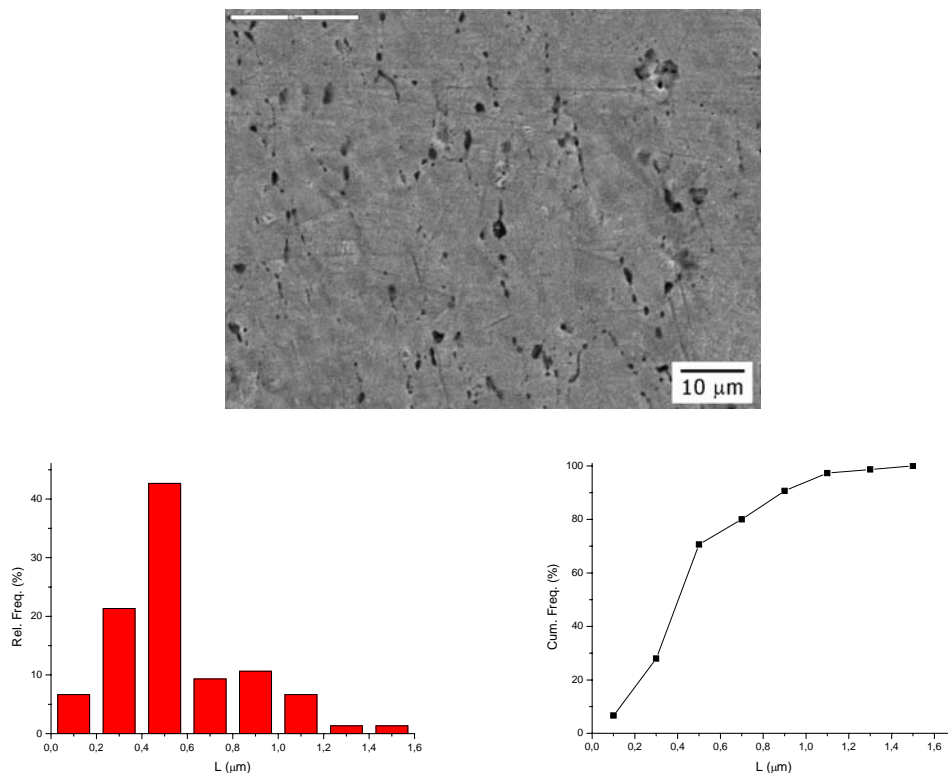
Slika 74 OM fotografija uzorka nakon termičkog tretmana sinterovanog na 875°C/60min



Slika 75 OM fotografija uzorka nakon termičkog tretmana sinterovanog na 875°C/90min

Optičkom mikroskopijom utvrđeno je da su u strukturi termički tretiranih uzoraka zadržani dvojnici i da nije došlo do povećanja veličine zrna, što ukazuje da

je glinica raspoređena po granicama zrna, ali u unutrašnjosti uspešno blokirala proces rasta zrna (Slike 74 i 75).



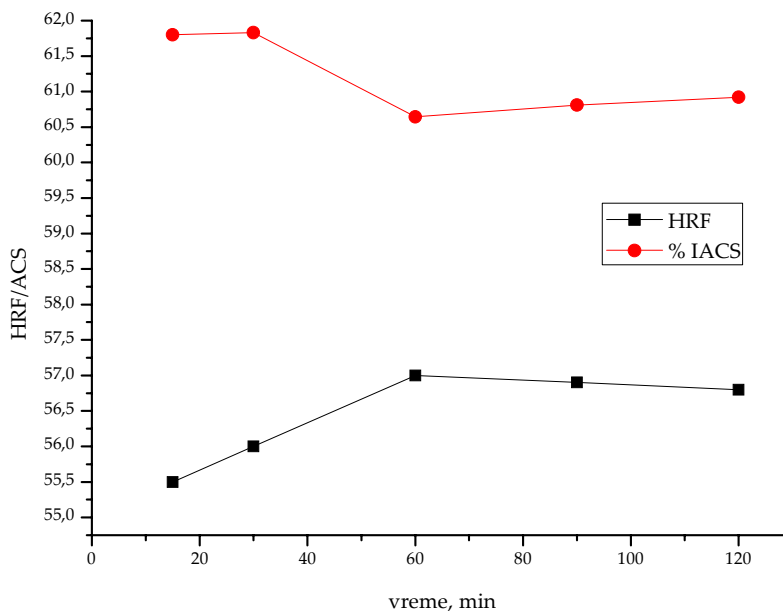
Slika 76 Relativna raspodela veličine pora sa odgovarajućom kumulativnom krivom otpuštanog uzorka 875°C/60

Tabela 26 Statistički podaci ispitivanja poroznosti otpuštanog uzorka 875°/60

Uzorak	Min, μm	Max, μm	Mean, μm	Std Error	Std Dev.	Vv, %
875°C/60 otpuštan	0,16	1,56	0,55	0,03	0,29	4,507

Poroznost u strukturi uzorka podvrgnutih termičkom tretmanu nakon hladne plastične deformacije je relativno ravnomerno raspoređena. Pore su proizvoljno orijentisane, a oblik pora je nepravilan. Na osnovu ispitivanja relativne raspodele poroznosti i statističke obrade dobijenih rezultata, veličina pora je u opsegu od 160nm do 1,6 μm sa srednjim prečnikom od 550nm (Slika 76 i Tabela 26). Zapreminski udeo poroznosti je 4,5% sa najvećim zapreminskim udelom pora veličine u opegu od 200nm do 1,2 μm .

Rezultati ispitivanja električne provodljivosti i tvrdoće uzoraka sinterovanih na 875°C u toku 60min najvećim stepenom deformacije pokazuju da za obe osobine plato se dostiže za vreme sinterovanja od 60min.

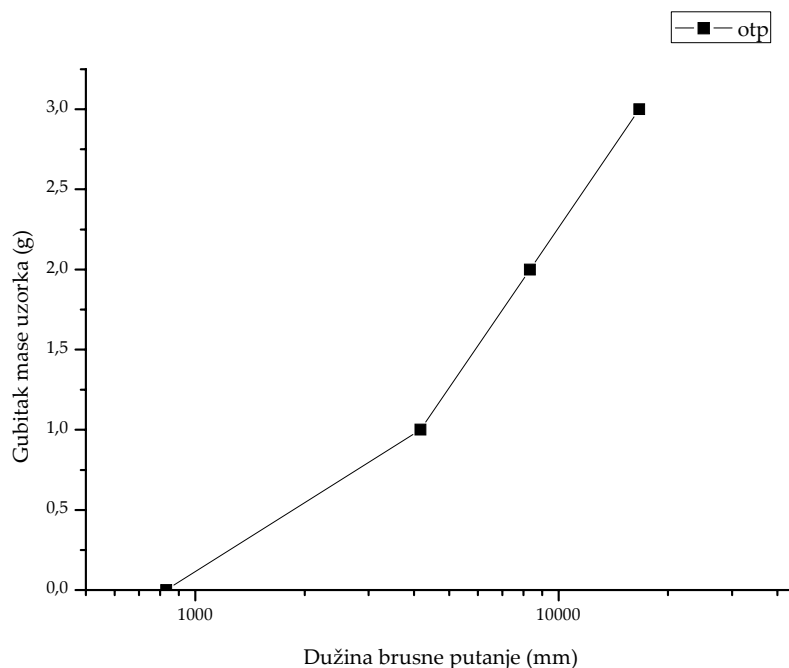


Slika 77 Rezultati ispitivanja električne provodljivosti i tvrdoće uzoraka sinterovanih na 875°C deformisanih najvećim stepenom deformacije od 30%

Na termički tretiranom uzorku 875°C/60min urađeno je ispitivanje habanjem kako bi se ocenila uspešnost termičkog tretmana (Tabela 27 i Slika 78).

Tabela 27 Rezultat merenja gubitka mase u funkciji dužine brusne putanje za ispitivan uzorak

Dužina brusne putanje (mm)	Gubitak mase sa pređenom dužinom brusne putanje (g)
832,5	2,2
4162,5	1,1
8325	1,9
16650	2,9



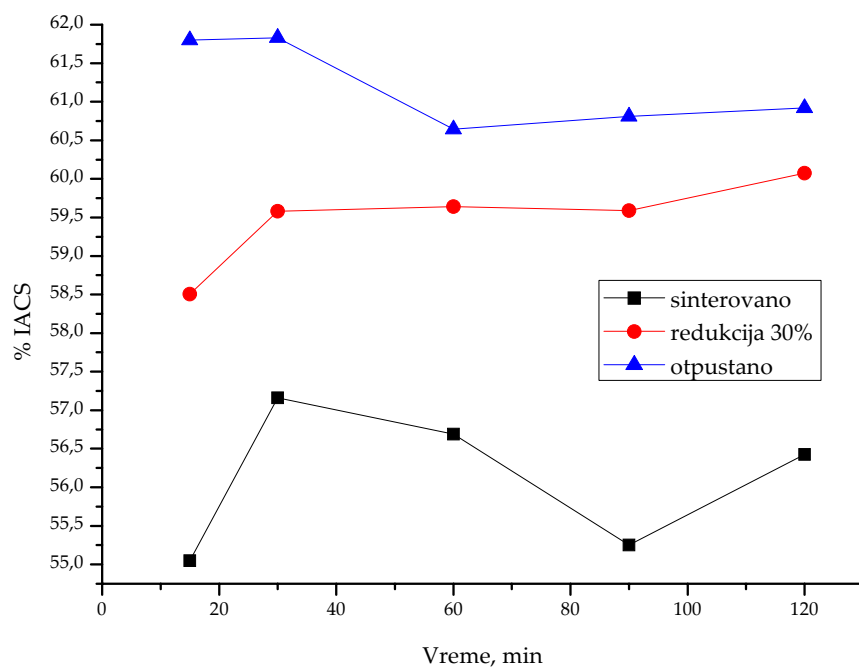
Slika 78 Tribološko ispitivanje otpuštenog uzorka

3.7. Uporedna analiza fizičkih i mehaničkih svojstava za optimalnu temperaturu sinterovanja

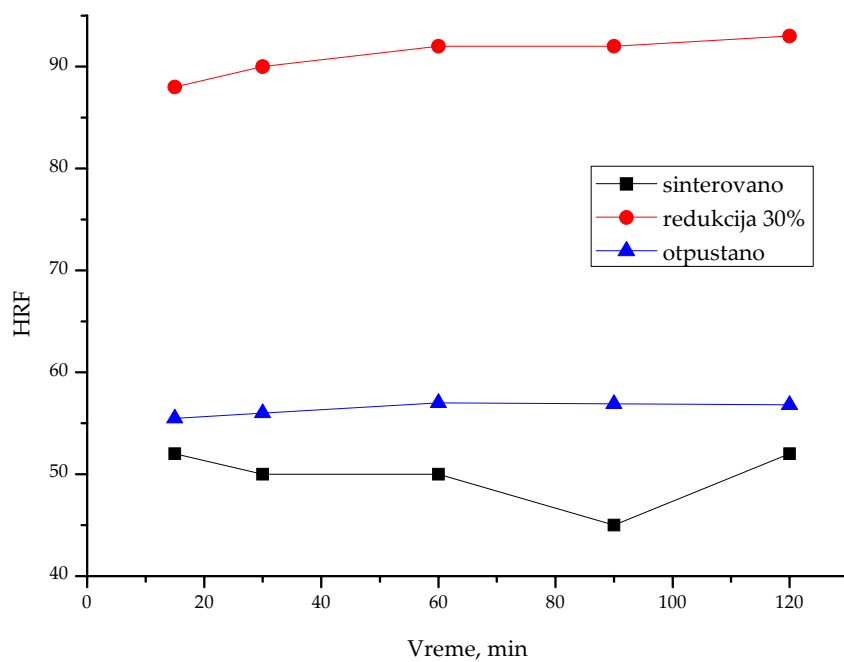
Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da je za kompozite sa 1% Al_2O_3 optimalna temperatura sinterovanja 875°C . Na Slici 79 prikazan je dijagram zavisnosti električne provodljivosti od vremena sinterovanja, zatim nakon valjanja sinterovanih uzoraka (redukcija 30%) i posle otpuštanja valjanih uzoraka ($800^\circ\text{C}/1\text{h}$). Kao što se sa dijagrama vidi nakon plastičnog deformisanja sinterovanih uzoraka električna provodljivost je viša u odnosu na sinterovano stanje, što je posledica smanjenja udela poroznosti i boljeg pakovanja čestica (Slika 79). Zatim, posle termičkog tretmana ($800^\circ\text{C}/1\text{h}$) plastično deformisanih uzoraka električna provodljivost se povećava kao rezultat smanjenja slobodnih putanja elektrona.

Nakon valjanja sinterovanih uzoraka tvrdoća se znatno povećava, međutim posle termičkog tretmana zbog otpuštanja deformisane strukture dobijene su niže vrednosti tvrdoće (Slika 80). Tribološka ispitivanja su pokazala da najbolju otpornost na habanje imaju uzorci posle termičkog tretmana (Slika 81), što se može objasniti činjenicom da nakon otpuštanja nije došlo do rekristalizacije i

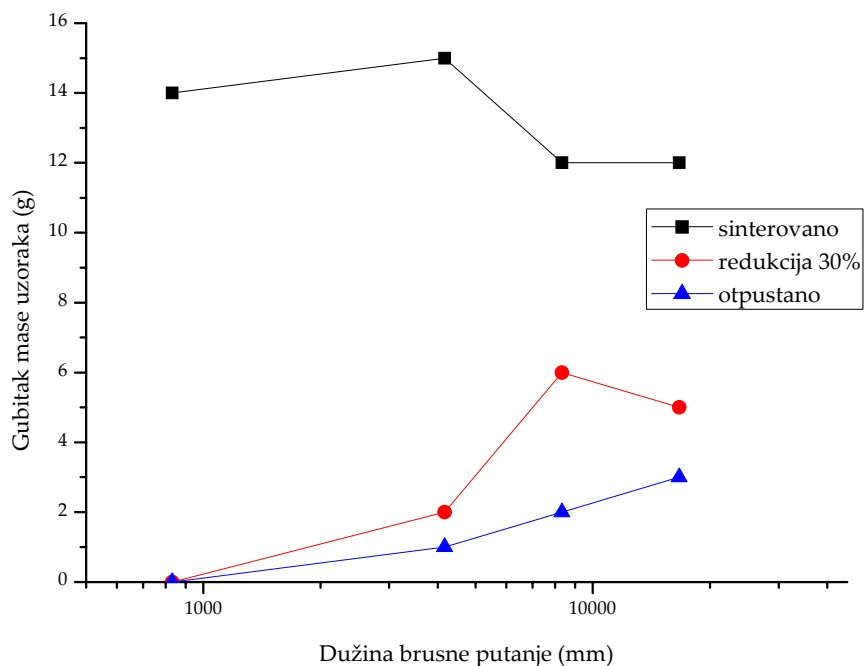
karakterističnog rasta zrna, usled blokiranja kretanja granica zrna homogeno raspoređenom glinicom i formiranom trećom fazom.



Slika 79 Vrednosti električne provodljivosti za sinterovane, valjane i otpuštane uzorke, 875°C



Slika 80 Vrednosti HRF za sinterovane, valjane i otpuštane uzorke, 875°C



Slika 81 Otpornost na habanje sinterovanog ($875^{\circ}\text{C}/60\text{min}$), valjanog i otpušanog uzorka

Šematski prikaz mehanizma ojačavanja kompozita Cu- Al_2O_3 koji je definisan na osnovu dobijenih rezultata prikazana je na Slici 81.

U toku mehaničkog legiranja dolazi do oblaganja visoko provodnih čestica bakra česticama kompozita sa 50% Al_2O_3 , koje se ugrađuju u njegovu površinu. Sa daljim procesom sinterovanja dolazi do formiranja kompaktne strukture i formiranja treće faze po granicama zrna. U prethodnim istraživanjima sinteza je izvođena hemijskim postupkom i mehničkim legiranjem sa sadržajem Al_2O_3 od 3 i 5% [23]. Pokazalo se da je hemijski metod sinteze efikasniji u postizanju zadovoljavajuće kombinacije fizičkih i mehaničkih svojstava. Tvrdoća sinterovanih uzoraka dobijenih hemijskom metodom je bila za 27% veća u odnosu na uzorke dobijene mehničkim legiranjem, dok je električna provodljivost veća za 22% pod istim uslovima sinterovanja kod kompakta prahova dobijenih hemijskim putem.

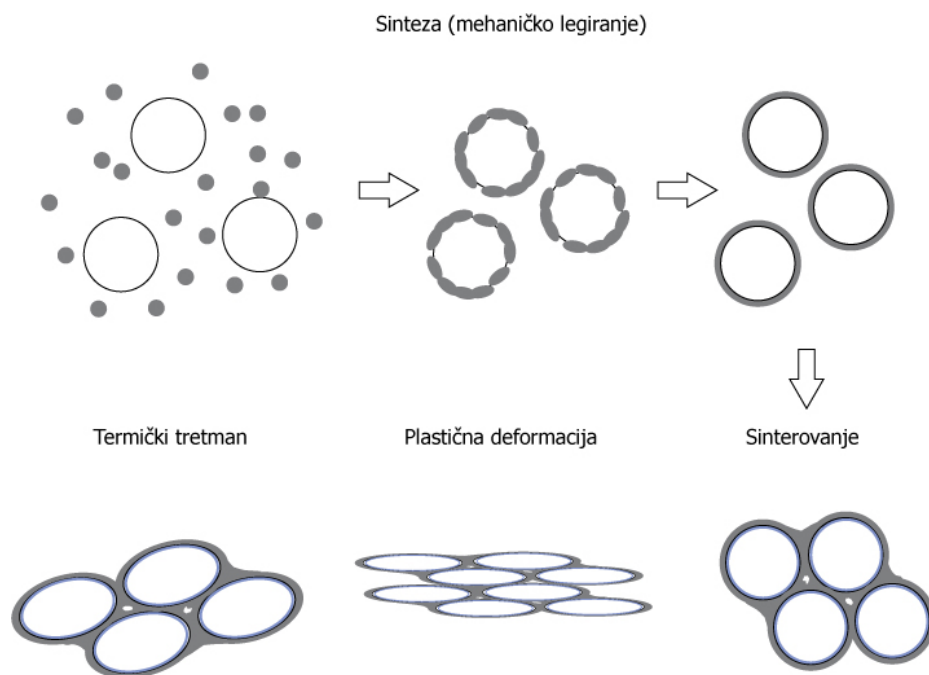
Ukoliko se uporede postignuti rezultati iz prethodnih istraživanja i rezultati prikazani u okviru doktorske disertacije može se uočiti da je kod materijala dobijenih kombinacijom metoda pri sličnim uslovima sinterovanja dobijen bolji odnos mehaničkih i fizičkih svojstava.

Nova metoda sinteze je razvijena sa ciljem da se ostvari što bolje oblaganje čestica bakra sa kompozitnim materijalom, koje bi obezbedilo homogeniju

raspodelu disperzoida korišćenjem atomiziranog umesto elektrolitičkog bakra i uvođenjem predlegure u sistem.

U cilju ispitivanja stabilnosti na povišenim temperaturama uzorci dobijeni novom metodom su dodatno plastično deformisani i termički tretirani na temperaturama sličnim eksploatacionim.

Usled plastične deformacije dolazi do deformacionog ojačavanja materijala, što predstavlja jednu od faza u mehanizmu ojačavanja. U toku procesa termičkog tretmana zbog ugrađenog disperzoida, kao i treće faze u granicu zrna, rast zrna je blokiran, tako da jedino dolazi do oporavljanja strukture. Međutim, čak i u oporavljenoj strukturi su prisutni dvojnici, koji dodatno doprinose ojačavanju. Što znači da je još jedna komponenta mehanizma ojačavanje granicama zrna, ali ne samo disperzoidom već i novoformiranom trećom fazom. Dokazano je da povećanje mehaničkih svojstava termo-mehaničkom preradom nema negativan uticaj na električnu provodljivost materijala.



Slika 82 Mehanizam ojačavanja

4. Analiza i diskusija rezultata

Kompozitni materijali sa metalnom matricom ojačani nano i ultrafinim česticama disperzoida veličine $<200\text{nm}$ poslednjih godina privlače sve veću pažnju zbog širokog spektra osobina koje poseduju, a samim tim i šireg polja primena. Istraživanja idu u smeru izučavanja sinteze, karakterizacije, sinterovanja i daljeg termo-mehaničkog tretmana u cilju postizanja željenih fizičkih, hemijskih i mehaničkih svojstava..

Disperzno ojačavanje za posledicu ima zadržavanje visoke čvrstoće na povišenim temperaturama uz očuvanje ostalih mehaničkih svojstava, koja ova vrsta materijala ima na sobnoj temperaturi nakon izlaganja materijala visokim temperaturama u toku eksploatacije. Poboljšanje mehaničkih svojstava je potrebno postići bez značajnijeg uticaja na termičku i električnu provodljivost osnovnog materijala, što je moguće uvođenjem minimalne moguće količine disperzoida u sistem. Stoga submikronske i nano čestice dobijaju sve veću ulogu kod disperznog ojačavanja, jer sa minimalnim udelom disperzoida u sistemu se mogu postići značajni efekti ojačavanja. U literaturi se može naći veliki broj metoda za dobijanje disperzno ojačanih materijala od kojih su najznačajnije interna oksidacija, mehaničko legiranje i u novije vreme hemijski metod. Sve ove metode imaju nedostatak, koji se ogleda u nehomogenoj raspodeli disperzoida u osnovnom metalu i izraženom rastu zrna na povišenim temperaturama.

Istraživanja u okviru doktorske disertacije obuhvatila su dobijanje kompozitnog praha bakra sa nano Al_2O_3 preko kombinacije termo-hemijskog metoda sinteze i mehaničkog legiranja. Prah koji će se koristiti za ojačavanje osnove atomiziranog bakra, veličine čestica $<45\mu\text{m}$, mehaničkim legiranjem je

nanokompozitni prah na bazi $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ dobijen termo-hemijskim putem sa 50 tež.% Al_2O_3 .

Nova metoda sinteze je razvijena sa ciljem da se ostvari što homogenija raspodela disperzoida u materijalu. To je obezbeđeno korišćenjem atomiziranog praha bakra i uvođenjem predlegure u sistem čime se postiže veća tvrdoća materijala sa električnom provodljivošću odgovarajućom za potrebe provodnih materijala na bazi bakra. Takođe, homogena raspodela nano čestica Al_2O_3 po granicama zrna obezbeđuje stabilnost na povišenim temperaturama, jer se proces rasta zrna otežava.

Za hemijsku sintezu kompozita $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ sa 50 tež.% Al_2O_3 kao polazne sirovine korišćene su rastvorne soli, nitrati, bakra i aluminijuma ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$), koji su zatim prema predloženoj šemi (Slika 25) prevedeni u prah sa 50tež.% Al_2O_3 . Početni materijal za sintezu je bio rastvor nitrata, što je omogućilo istovremeno taloženje svih komponenti, a time i ravnomerniju raspodelu komponenti u strukturi. Takođe proces sušenja raspršivanjem je u velikom stepenu onemogućio formiranje aglomerata, jer je sušenje izvođeno u ciklonu toplog vazduha, čime je postignuto formiranje pojedinačnih čestica. SEM analiza prahova sa 50% Al_2O_3 (Slika 26, Slika 27) je pokazala da su prahovi pahuljastog oblika sa prosečnom veličinom čestica od 200-400nm koje su zbog svoje male veličine i velike površinske energije ipak delimično spojene u aglomerate srednje veličine od 1-6 μm . AEM uzoraka sa 5% Al_2O_3 , sintetisanih u prethodnim istraživanjima [23] pokazala je da je veličina čestica hemijski sintetisanog praha 20-50nm, s tim da su zbog svoje male veličine i velike površinske energije one okupljene u aglomerate veličine 100nm-1 μm (Slika 28). Na osnovu ovih analiza može se smatrati da veličina čestica određena SEM analizom za prahove sa 50% Al_2O_3 od 200-400nm odgovara formiranim aglomeratima i da je prava veličina čestica 20-50nm.

Rentgeno-strukturna analiza pokazuje prisustvo bakra i jedinjenja CuAl_2O_4 , koje može predstavljati metastabilnu fazu koja se razvila u mikorstrukturi u toku procesa sinteze prahova, termičkog tretmana i redukcije (Slika 29) na površini dodira između Cu i Al_2O_3 i predstavlja klicu za razvoj treće faze u toku procesa sinterovanja.

Ovako dobijeni prahovi su korišćeni za mehaničko legiranje komercijalnog atomiziranog praha bakra, veličine čestica 98,7% <45 μm . U ranijim istraživanjima je korišćen elektrolitički dobijen bakar, koji je zbog svoje dendrotne strukture

onemogućavao dobro pakovanje materijala, tako da je on u ovom istraživanju zamenjen sa vodom atomiziranim prahom Cu čije su čestice sfernog oblika.

SEM analiza atomiziranog praha bakra je pokazala da su čestice korišćenog praha uglavnom sfernog oblika, mada ima i nepravilnih, glatke površine (Slika 30).

Prahovi ovakvog oblika su homogeni i lako se pakuju, tako da su oni izabrani kao zamena praha bakra dobijenog elektrolitičkim postupkom sa dendritnom strukturom koji je korišćen u ranijim eksperimentima [23].

Pored SEM analiza za prahove atomiziranog bakra određene su tečljivost, nasipna gustina i raspodela veličine čestica.

Dodavanjem različitih količina kompozitnog praha sa 50%Al₂O₃ atomiziranom prahu bakra mehaničkim legiranjem dobijeni su kompozitni prahovi sa 1; 1,5 i 2 tež.% Al₂O₃. Određene su vrednosti tečljivosti i nasipne gustine (Tabela 3).

Mehaničko legiranje predstavlja jedan od konvencionalnih načina sinteze kompozitnih materijala, kojim se poboljšanje svojstava postiže povećanjem gustine dislokacija. Do povećanja gustine dislokacija dolazi usled uvođenja finih termodinamički stabilnih čestica, u ovom slučaju predlegure sa 50%Al₂O₃, u metalnu matricu i uzastopnim plastičnim deformacijama u mlinu sa kuglama. Mlevenjem se takođe omogućava usitnjavanje čestica kompozitnog materijala.

Na osnovu SEM analize (Slika 31-Slika 35) može se uočiti da sa porastom sadržaja Al₂O₃ dolazi do povećanja veličine čestica. Prosečna veličina čestica za prah kompozita sa 1%Al₂O₃ je 6μm, sa 1,5%Al₂O₃ oko 8μm, dok je sa 2%Al₂O₃ srednja veličina čestica 12μm.

Rentgeno difrakciona analiza prahova sa 1-2%Al₂O₃ je pokazala samo prisustvo pikova Cu (Slika 36), kao što je i očekivano zbog male količine Al₂O₃ u strukturi.

Takođe, u poglavlju 3.5.3, prikazan je pokušaj ekperimentalnog određivanja veličine čestica Al₂O₃ u kompozitu korišćenjem UV spektrofotometrije koja se nije pokazala kao odgovarajuća, tako da je veličina čestica glinice određena analitičkom emisionom spektrometrijom (Slika 38), gde je veličina čestica glinice od 5-30nm.

Presovanje dobijenih prahova je izvršeno delovanjem sile pritiska na mehanički legiran prah sa obe strane, dvostrano presovanje, u alatu dimenzija

8×32×3mm. Korišćeni alat je konstruisan prema standardu SRPS N.G3.090 za dobijanje uzoraka namenjenih ispitivanju specifičnog električnog otpora otpresovanih i sinterovanih kontaktnih materijala. Prednost dvostranog presovanja je u homogenoj raspodeli gustine po preseku otpreska (Slika 15). Primenjen pritisak presovanja u ovom eksperimentu od 940MPa je maksimalan pritisak koji je bilo moguće postići u alatu zbog male veličine čestica praha.

Postignuta gustine ispreska u svim slučajevima je iznosila 92,3; 91,98 i 90,97 % teorijske gustine za presovane uzorke sa 1; 1,5 i 2 tež.% Al₂O₃.

Sinterovanje je izvođeno u struji vodonika na pet različitih temperatura (725, 775, 825, 875 i 925°C) i na pet različitih vremena (15, 30, 60, 90 i 120 min).

Optičkom mikroskopijom je uočeno da veličina zrna raste sa porastom sadržaja Al₂O₃. Takođe, u strukturi se zapaža prisustvo dvojnika, koji se pojavljuju tokom procesa visoko temperaturnog sinterovanja, što je potvrđeno i SEM analizom.

Analizom slike određena je veličina zrna sinterovanih uzoraka i to reda veličine 1µm za 1tež%Al₂O₃ do 15-20µm kod uzoraka sa 2tež.% Al₂O₃.

U mikrostrukturi sinterovanih uzoraka sva tri različita sastava kompozita iz sistema Cu-Al₂O₃ uočava se prisustvo lokalnih tamnih površina. EDS analizom (Slika 44) je ustanovljeno da su to regiona bogati na glinici. Očekivano je bilo da do ove pojave dođe na granicama zrna, međutim nakupine su se pojavile u unutrašnjim delovima zrna. Do ove pojve najverovatnije dolazi usled mehaničkog legiranja, kad prah termohemijski dobijenog kompozita biva zarobljen zajedno sa prahom atomiziranog bakra između meljućih tela.

Takođe, SEM analizom je vizuelno uočeno i bolje kompaktiranje uzoraka s 1% u odnosu na uzorke sa većim sadržajem Al₂O₃, što je kasnije i potvrđeno određivanjem poroznosti uzorka.

Da bi se detaljnije utvrdilo prisustvo i disperzija glinice, urađena je i jedna serija uzoraka sa 5%Al₂O₃ sinterovanih na 875°C u toku 1h kako bi se odredili položaji smeštanja glinice unutar zrna osnovnog metala. Karakterizacija ovako dobijenih kompakta obuhvatila je TEM i HRTEM analizu.

TEM mikrostrukturnom analizom (Slika 45, Slika 46) uočeno je prisustvo glinice i unutar zrna, kao što je pokazala EDS analiza, ali i po granicama zrna. Unutar zrna glinica je raspoređena homogeno. Tačke na SADP difrakciji

odgovaraju kristalu bakra [111]. Udvojene tačke su refleksije dvojnikovanih kristala, dok sitni prstenovi oko tačaka mogu da budu refleksije novoformirane faze CuAlO_2 . Indeksiranjem prstenova pokazano je da je glinica dobijena u strukturi ne odgovara $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, već da je u strukturi formirana γ glinica na osnovu indeksiranja i poređenja sa refleksijama za $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Slika 47).

Na HREM slikama (Slika 48, Slika 49) sinterovanih uzoraka uočljiva je promena u parametru rešetke na granici zrna. Ako se poveže sa TEM analizom i elektronskim difrakcijama, može se smatrati da je usled prisustva glinice na granici zrna došlo do eutektičke reakcije i formiranja III faze.

Procesom sinterovanja vrednosti gustine su porasle za oko 3% za sve težinske udele disperzoida u odnosu na izmerenu gustinu ispresovanih uzoraka (Tabela 5). Merenje gustine je pokazalo da su vrednosti gustine relativno ujednačene pri različitim uslovima sinterovanja i za različite sadržaje Al_2O_3 .

Poroznost u strukturi ispitivanih sinterovanih uzoraka je relativno ravnomerno raspoređena. Pore su proizvoljno orijentisane, a oblik pora je nepravilan i udeo poroznosti u strukturi raste sa porastom sadržaja disperzoida (Tabela 6-Tabela 8), što je prethodno konstatovano SEM analizom. Njihova veličina, na osnovu ispitivanja relativne raspodele poroznosti i dobijenih statističkih podataka izvršenih ispitivanja, varira u opsegu 130nm do $4,5\mu\text{m}$ sa srednjim prečnikom od oko $1,20\mu\text{m}$. Zapreminski udeo poroznosti kreće se u opsegu od 7,6 do 8,6%, sa porastom sadržaja Al_2O_3 , pri čemu najveći zapreminski udeo imaju pore veličine 200nm do $2\mu\text{m}$ (Tabela 9). Pore su zatvorene, što ukazuje na završni stadijum procesa sinterovanja, odnosno da je proces strukturne stabilizacije završen.

Vrednosti električne provodljivosti za sinterovane uzorke (Tabela 10) sa 1% Al_2O_3 se kreću od 55-60, za 1,5% od 40-50, a za 2% od 30-40% IACS.

Izmerene vrednosti tvrdoće sinterovanih uzoraka (Tabela 11), kao i u slučaju električne provodljivosti, mnogo više zavise od sadržaja Al_2O_3 nego od temperature i vremena sinterovanja. Dobijene vrednosti tvrdoće u kompaktima koji sadrže 1 i 1,5 tež% disperzoida su bliske i kreću se oko 43 HRF, dok su u slučaju kompakta koji sadrži 2 tež% disperzoida dobijene znatno niže vrednosti tvrdoće i kreću se oko 25 HRF.

Ispitivanje habanjem sinterovanih uzoraka (Tabela 12) je izvršeno metodom po Taberu na sinterovanom uzorku $875^\circ\text{C}/60\text{min}$ i uočena je neznatna promena gubitka mase u odnosu na dužinu brusne putanje.

Nakon karakterizacije sinterovanih uzoraka, uzorci su kompaktirani i dvostepeno jednoosno sažimani valjanjem, prvo sa manjim stepenom redukcije (15%), a zatim sa većim stepenom od 30%.

Tokom procesa plastične prerade sa stepenom redukcije od 15% došlo je do pojave prslina na uzorcima sa 2%Al₂O₃, dok je pri valjanju sa stepenom redukcije od 30% došlo do pojave prslina na uzorcima sa 1,5%Al₂O₃. Uzrok degradacije strukture je povećani udeo poroznosti i nedovoljno pakovanje, tako da uzorci sa većim sadržajem Al₂O₃ nisu izdržali plastičnu deformaciju. Na osnovu literaturnih podataka [35] može se smatrati da bi proces toplog ekstrudovanja u prethodno zagrejanom alatu omogućio sažimanje uzoraka i sa većim sadržajima Al₂O₃.

Optička mikroskopija rađena je na uzorcima koji su jednoosno sažimani valjanjem sa različitim stepenima redukcije debljine. Slike 57-60 prikazuju slabo nagrižene površine uzoraka sinterovanih na 875°C/60min sa različitim stepenom redukcije debljine, na kojima se vidi karakteristično izduženje zrna u pravcu deformacije. Glinicu, veličine 5-10nm, prisutnu u strukturi nije bilo moguće detektovati optičkom i elektronskom mikroskopijom.

Takođe, uočeno je i povećano prisustvo dvojnika u odnosu na sinterovane uzorke, što je bilo i očekivano u deformisanoj strukturi (Slika 61).

Uslovi za dvojnikovanje se postižu onda kada se u kristalu stvori veliki broj prepreka koje ometaju kretanje dislokacija, dislokacioni spletovi ili već prisutni dvojnici. Pošto se dislokacije nagomilavaju na preprekama, to se u takvim lokalnim područjima povećava unutrašnje naprezanje, koje uz spoljašnje naprezanje izaziva stvaranje dvojnika. Mesta u rešetci materijala u kojima je došlo do koncentracije naprezanja predstavljaju klice dvojnika. Spoljašnje naprezanje potrebno da bi započeo proces dvojnikovanja se ne može precizno definisati, jer je koncentracija naprezanja u različitim delovima kristala različita.

Imajući u vidu da smanjenje pokretljivosti dislokacija predstavlja uslov za stvaranje klica dvojnika, to jasno uočljivo prisustvo dvojnika ukazuje na smanjenu pokretljivost dislokacija, odnosno stabilizaciju dislokacione substrukture, što je osnovni uslov poboljšanja mehaničkih svojstava, odnosno ojačavanja metalnih materijala.

Poroznost u strukturi uzoraka podvrgnutih hladnoj plastičnoj deformaciji izvršenoj hladnim valjanjem, takođe je relativno ravnomerno raspoređena, pri čemu

je jasno uočljiva usmerena orijentacija poroznosti. Veličina pora, na osnovu ispitivanja relativne raspodele poroznosti i dobijenih statističkih podataka izvršenih ispitivanja, varira u opsegu od 160nm do 4,6 μ m u zavisnosti od primenjenog stepena deformacije (Tabela 13-Tabela 20). Srednji prečnik pora se kreće u opsegu od 600nm do 1 μ m, takođe u zavisnosti od primenjenog stepena deformacije. Zapreminski udeo poroznosti se kreće u opsegu od 5,5 do 7,5% sa najvećim zapreminskim udelom pora veličine u opsegu 200nm do 1,5 μ m, pri čemu se sa povećanjem stepena deformacije zapreminski udeo poroznosti smanjuje. Treba naglasiti da se i veličina pora, odnosno njihov srednji prečnik smanjuje sa povećanjem stepena deformacije (Tabela 21.).

Sa povećanjem stepena plastične deformacije dolazi do povećanja električne provodljivosti kompakta (Tabela 22) i do normalizovanja krive u funkciji vremena sinterovanja (Slika 70). Isti trend se može uočiti i kod rezultata merenja tvrdoće uzoraka nakon plastične deformacije (Tabela 23)

Analizom dobijenih rezultata vidi se da su zavisnosti od temperature i vremena sinterovanja kako kod sinterovanih tako i kod deformisanih uzoraka nepravilne. Na temperaturi od 875°C se uočava pravilnost nakon 30% redukcije debljine. Na ovoj temperaturi sa porastom vremena sinterovanja dolazi i do laganog porasta tvrdoće do vremena od 60 min dok sa daljim porastom vremena se dostiže plato i vrednost tvrdoće ostaje relativno konstantna od 92HRF.

Tribološka ispitivanja deformisanih uzoraka sinterovanih na različitim temperaturama su pokazala da je najbolja kombinacija zadovoljavajućih mehaničkih svojstava i otpornosti na habanje postignuta kod plastično deformisanih uzoraka koji su prethodno sinterovani na temperaturama 775°C i 875°C. Uzorci sinterovani na 725°C su previše duktilni dok su uzorci sinterovani na 825°C i 925°C iako su značajno ojačani, pokazali veliku krtost (Tabela 25, Slika 73).

Međutim, za temperaturu od 875°C postižu se najbolji rezultati električne provodljivosti, tako da se ona može smatrati optimalnom temperaturom sinterovanja za ovu vrstu materijala.

U cilju određivanja stabilnosti na povišenim temperaturama prethodno valjani uzorci sinterovani na temperaturi od 875°C su otpušteni na temperaturi od 800°C u toku 1h u atmosferi vodonika kako ne bi došlo do oksidacije uzoraka.

Optičkom mikroskopijom (Slika 74, Slika 75) utvrđeno je da su u strukturi termički tretiranih uzoraka zadržani dvojnici i da nije došlo do povećanja veličine zrna, što ukazuje da je glinica raspoređena po granicama zrna, ali u unutrašnjosti uspešno blokirala proces rasta zrna. Kao i u slučaju deformisanih uzoraka glinica nije detektovana optičkom i elektronskom mikroskopijom.

Poroznost u strukturi uzoraka podvrgnutih termičkom tretmanu nakon hladne plastične deformacije je relativno ravnomerno raspoređena. Pore su proizvoljno orijentisane, a oblik pora je nepravilan. Na osnovu ispitivanja relativne raspodele poroznosti i statističke obrade dobijenih rezultata, veličina pora je u opsegu od 160nm do 1,6 μ m sa srednjim prečnikom od 550nm. Zapreminski udeo poroznosti je 4,5% sa najvećim zapreminskim udelom pora veličine u opsegu od 200nm do 1,2 μ m (Tabela 26).

Rezultati ispitivanja električne provodljivosti i tvrdoće uzoraka sinterovanih na 875°C sa najvećim stepenom deformacije pokazuju da za obe osobine plato se dostiže za vreme sinterovanja od 60min (Slika 77).

Uporedna analiza za određenu optimalnu temperaturu sinterovanja od 875°C prikazana je u poglavlju 3.7 gde je i razmatran mehanizam ojačavanja kompozitnih materijala.

Rezultati pokazuju da nakon plastičnog deformisanja sinterovanih uzoraka električna provodljivost je viša u odnosu na sinterovano stanje, što je posledica smanjenja udela poroznosti i boljeg pakovanja čestica (Slika 79). Zatim, posle termičkog tretmana (800°C/1h) plastično deformisanih uzoraka električna provodljivost se povećava kao rezultat smanjenja slobodnih putanja elektrona.

Nakon valjanja sinterovanih uzoraka tvrdoća se znatno povećava, međutim posle termičkog tretmana zbog otpuštanja deformisane strukture dobijene su niže vrednosti tvrdoće (Slika 80).

Na osnovu analize i obrade postignutih eksperimentalnih rezultata u eksperimentalnom delu ove disertacije sa rezultatima prethodnih istraživanja kada su prahovi kompozita sa većim sadržajem Al₂O₃ dobijani hemijskom metodom ili mehaničkim legiranjem može se konstatovati da je kod materijala proizvedenih kombinacijom ovih metoda pri sličnim uslovima sinterovanja dobijen bolji odnos mehaničkih i fizičkih svojstava.

Tribološka ispitivanja su pokazala da najbolju otpornost na habanje imaju uzorci posle termičkog tretmana (Slika 81), što se može objasniti činjenicom da nakon otpuštanja nije došlo do rekristalizacije i karakterističnog rasta zrna, usled blokiranja kretanja granica zrna homogeno raspoređenom glinicom i formiranom trećom fazom.

U toku mehaničkog legiranja dolazi do oblaganja čestica bakra česticama kompozita sa 50% Al_2O_3 , koje se ugrađuju u njegovu površinu (Slika 82). Sa daljim procesom sinterovanja dolazi do formiranja kompaktne strukture i formiranja treće faze na granici zrna. Usled plastične deformacije dolazi do deformacionog ojačavanja materijala, što predstavlja jednu od faza u mehanizmu ojačavanja. U toku procesa termičkog tretmana zbog ugrađenog disperzoida u granicu zrna, kao i treće faze, rast zrna je blokiran, tako da jedino dolazi do oporavljanja strukture. Međutim, čak i u oporavljenoj strukturi su prisutni dvojnici, koji dodatno doprinose ojačavanju. Što znači da je još jedna komponenta mehanizma ojačavanje granicama zrna, ali ne samo disperzoidom već i novoformiranom trećom fazom. Pokazano je da povećanje mehaničkih svojstava termo-mehaničkom preradom nema negativan uticaj na električnu provodljivost materijala.

Pored poboljšanja svojstava prikazani rezultati pokazuju da je za bakar ojačan nano sa Al_2O_3 potrebna niža temperatura sinterovanja u odnosu na temperaturu sinterovanja prahova dobijenih hemijskim putem (900°C) i mehaničkim legiranjem (1000°C) iz prethodnih istraživanja [23] i iz literature (975°C -[21]).

Sprovedena istraživanja u okviru doktorske disertacije i uporedna analiza dobijenih eksperimentalnih rezultata je potvrdila da se kombinacijom hemijskog metoda sinteze i mehaničkog legiranja pri sličnim uslovima sinterovanja dobija bolji odnos mehaničkih svojstava i električne provodljivosti u istraživanom sistemu u odnosu na rezultate prethodnih istraživanja kada su prahovi kompozita sa većim sadržajem Al_2O_3 dobijani hemijskom metodom ili mehaničkim legiranjem.

5. Zaključak

Bakar je izuzetno značajan materijal za industriju zbog svoje električne i toplotne provodljivosti, otpornosti na koroziju i lake proizvodnje. Nedostatak bakra kao osnovnog metala je velika žilavost, mala otpornost na habanje i nestabilnost na povišenim temperaturama. Disperznim ojačavanjem matrice bakra različitim metodama može se dobiti značajno poboljšanje mehaničkih osobina sa malim uticajem na električnu provodljivost.

Disperzno ojačane legure bakra, koje se koriste kao kontaktni elementi, npr. vrhovi elektroda, za lučno zavarivanje predstavljaju kritične komponente procesa, jer iako predstavljaju elemente relativno niske cene mogu praviti skupe zaostatke.

Od legura za ove namene traži se visoka provodljivost (više od 45-55%IACS) i veoma dobra mehanička svojstva. Dobra mehanička svojstva podrazumevaju visok stepen ojačavanja osnove bakra na tzv. srednjim temperaturama od 400-500°C i zadržavanje polaznog ojačavanja postignutog na sobnoj temperaturi približno do temperature topljenja ovih sistema (~900°C). Imajući u vidu ovakve zahteve razvijene su disperzno ojačane legure bakra sa višestrukim mehanizmima ojačavanja.

Kao sredstvo za ojačavanje korišćen je Al_2O_3 , koji se odlikuje nerastvorljivošću u bakru (što je osnovni uslov za disperzno ojačavanje), stabilnošću na povišenim temperaturama (čak i na temperaturama bliskim temperaturi topljenja bakra) i dobrom otpornošću na habanje.

Korišćeni metod sinteze disperzno ojačanog bakra je potpuno nov i neistražen i čini ga kombinacija konvencionalnih metoda sinteze mehaničkog legiranja i termo-hemijskog postupka.

Termo-hemijskom metodom, koja zbog svoje jednostavnosti ima sve veći industrijski potencijal sintetisan je prah sa 50tež.% Al_2O_3 . Veličina čestica dobijenog praha je 200-400nm, koje ustvari predstavljaju aglomerisane čestice veličine 20-50nm. Iako je za dobijanje praha korišćeno sušenje raspršivanjem radi dobijanja pojedinačnih čestica praha i spečavanje aglomeracije, zbog male površine čestica došlo je do njihovog okupljanja u aglomerate veličine od 1-6 μm . XRD analizom utvrđeno je formiranje faze CuAl_2O_4 do koje dolazi u toku sinteze prahova. Ova faza predstavlja klicu za formiranje treće faze do kog dolazi kasnije u fazi sinterovanja prahova.

Dobijeni prah je korišćen za mehaničko legiranje atomiziranog praha bakra, veličine čestica 98,7% < 45 μm . Atomizirani prah se pokazao kao mnogo bolji za mehaničko legiranje od ranije korišćenog elektrolitičkog. Čestice atomiziranog su sfernog oblika za razliku od elektrolitičkog, gde su bile dendritne i stoga omogućavaju mnogo bolje mehaničko legiranje, homogeniju raspodelu disperzoida i pakovanje materijala.

Mehaničkim legiranjem dobijeni su prahovi sa 1; 1,5 i 2 tež.% Al_2O_3 . Analizom je utvrđeno da sa porastom sadržaja Al_2O_3 u strukturi dolazi do porasta veličine čestica i to od 6 za kompozite sa 1% do 12 μm za kompozite sa 2tež.% Al_2O_3 .

Nakon sinterovanja prahova tri različita sastava na različitim temperaturama i u različitom vremenu utvrđeno je da električna provodljivosti i tvrdoća najviše zavise od sadržaja Al_2O_3 . Povećanje temperature sinterovanja nema veliki uticaj na ove osobine. Takođe, SEM analizom je utvrđeno bolje pakovanje kompakta sa manjim sadržajem Al_2O_3 i da sa povećanjem njenog sadržaja dolazi do pojava nakupina unutar zrna. TEM i HREM analize su pokazale i prisustvo Al_2O_3 na granicama zrna, ali i prisustvo treće faze takođe raspoređene po granicama. Prisustvo ove faze pored glinice doprinosi mehanizmu ojačavanja granicama azrna koji je dominantan u ovom sistemu. Dodatno ojačavanje je postignuto i formiranjem dvojnika, što ukazuje na smanjenu pokretljivost dislokacija, odnosno stabilizaciju dislokacione substrukture, a samim tim i povećanje spoljašnje naprezanje neophodno za deformaciju.

Nehomogena raspodele Al_2O_3 u sistemu prouzrokovala je i degradaciju strukture uzoraka sa 1,5 i 2 % Al_2O_3 u toku procesa plastične deformacije.

Sa povećanjem stepena deformacije do 30% sinterovanih uzoraka sa 1% Al_2O_3 dolazi do povećanja električne provodljivosti i tvrdoće uz pojavu izraženije dvojnিকovane strukture. Uticaj vremena i temperature sinterovanja i dalje nema

značajan uticaj na promenu ovih osobina, ali je uočeno da na temperaturi od 875°C dolazi do normalizacije krivih za obe osbine i pojave platoa za vreme sinterovanja od 60min. Ovo je potvrđeno i tribološkim ispitivanjima gde je pokazano da je najbolja kombinacija zadovoljavajućih mehaničkih osobina i otpornosti na habanje postignuta kod uzoraka 775°C i 875°C. Uzorak broj 725°C je previše duktilan dok su uzorci 825°C i 925°C iako su značajno ojačani pokazali su veliku krtost.

U cilju određivanja stabilnosti strukture na povišenim temperaturama, uzorci sinterovani na 875°C su termički tretirani na temperaturi od 800°C/1h, temperaturi koja je bliska eksploatacionalnoj temperaturi. Utvrđeno je električna provodljivost dodatno raste, dok je tvrdoća zadržala zadovoljavajući nivo. Poboljšanje mehaničkih osobina potvrđeno je tribološkim ispitivanjem, gde uzorak nakon termičkog tretmana ima najbolju otpornost na habanje. Takođe, proces rekristalizacije i oporavljanja je sprečen, tako da su se u strukturi zadržala dvojnjkovana zrna veličine kao nakon sinterovanja, što ukazuje na efikasno blokiranje kretanja granica zrna homogeno raspoređenom glinicom, ali i novoformiranom trećom fazom. Glinica prisutna u strukturi, veličine 5-10nm, nije detektovana optičkom i elektronskom mikroskopijom.

Na osnovu analize i diskusije prezentovanih rezultata u poređenju sa prethodnim rezultatima i objavljenim rezultatima drugih autora, kombinacija hemijskog postupka sinteze i mehaničkog legiranja može se smatrati kao novi postupak sinteze i značajan naučni doprinos u istraživanju sinteze i karakterizacije nanostrukturnih materijala iz sistema Cu-Al₂O₃, a u cilju optimizacije odnosa triboloških i mehaničkih svojstava i električne provodljivosti.

Odnos mehaničkih i fizičkih svojstava koji je postignut omogućava veliki potencijal za industrijsku proizvodnju i dobijanja značajnih količina prahova po relativno niskoj ceni, zbog jednostavnosti procesa sinteze i korišćenja sirovina sa niskom cenom za dobijanje kontaktnih materijala sa unapređenim osobinama.

Deo rezultata proisteklih iz ove disertacije je prezentovan naučnoj javnosti objavljivanjem u relevantnim međunarodnim časopisima i na naučnim skupovima.

Ova doktorska disertacija je urađena u okviru realizacije projekta tehnološkog razvoja koje je finansiralo Ministarstvo za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije ev, br. 19032 "Dobijanje nanostrukturnih prahova u cilju proizvodnje novih disperzno ojačanih sinterovanih materijala u sistemu Cu-Al₂O₃" (2008-2010).

6. Literatura

- [1] C.P. Poole, F. J. Owens, A brief history of nano, Introduction to Nanotechnology, John Wiley & Sons, 2003
- [2] A. Mortensen, T.W Clyne, Metal-matrix composites: Challenges and opportunities, European White Book on Fundamental Research in Materials Science, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart, 2001, 210-213
- [3] J. Eckert , A. Reger-Leonhard, B. Weiß, M. Heilmaier, Nanostructured materials in multicomponent alloy systems, Materials Science and Engineering A, 301 (1), 2001, 1–11
- [4] R.L. Holtz, V. Provenzano, Reconsideration of a high-temperature, high-strength nanocomposite concept, Nanostructured Materials, 7 (8), 1996, 905-911
- [5] B. C. Church, T. H. Sanders, Jr., J. K. Cochran, Copper Alloys From Metal Oxide Precursors for High Conductivity Applications, Materials and Manufacturing Processes, 19 (5), 2004, 813-837
- [6] M. Kirchhoff, U. Specht, G. Vesper, Engineering high-temperature stable nanocomposite materials, Nanotechnology, 16, 2005, S401–S408
- [7] B. H. Lee, Y. J. Lee, K. H. Mini, D.G. Kim, Y. D. Kim, Synthesis of nano-sized Fe–Co alloy powders by chemical solution mixing of metal salts and hydrogen reduction (CSM-HR), Materials Letters, 59 (24-25), 2005, 3156 – 3159
- [8] B.K. Kim, D. W. Lee, Method of producing nanophase Cu-Al₂O₃ composite powder, United States Patent, US 6.521.016 B2
- [9] B. K. Kim, S. H. Hong, Y. W. Woo, Process for manufacturing nano-phase transition metal based complex powder, United States Patent, US 7.153.340 B2

- [10] J.P. Stobrawa, Z.M. Rdzawski, Dispersion – strengthened nanocrystalline copper, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 24 (2), 2007, 35-42
- [11] K. R. Anderson, J. Groza, Mechanically alloyed dispersion strengthened copper alloys, *Metal Powder Report*, 47 (11), 1992, 53
- [12] Ruys A.J., Mai Y-W., The nanoparticle-coating process: a potential sol-gel route to homogeneous nanocomposites, *Materials Science and Engineering A265* (1-2), 1999, 202-207
- [13] Byrappa K., Adschirib T., Hydrothermal technology for nanotechnology, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 53 (2), 2007, 117-166
- [14] Yuana G-Q., Jiang H-F., Lina C., Liaoa S-J., Shape- and size-controlled electrochemical synthesis of cupric oxide nanocrystals, *Journal of Crystal Growth*, 303 (2), 2007, 400-406
- [15] A. Afshar, A. Simchi, Abnormal grain growth in alumina dispersion-strengthened copper produced by an internal oxidation process, *Scripta Materialia*, 58 (11), 2008, 966-969
- [16] A.V. Nadkarni, G. Burnie, E. Klar, US patent 3, 779, 714, 1973
- [17] J.D. Troxell, P/M Conference in Aerospace Technologies, p. 4, Tampa, FL, 1991
- [18] S. H. Kim, D. N. Lee, Fabrication of alumina dispersion strengthened copper strips by internal oxidation and hot roll bonding, *Materials Science and Technology*, 15 (3), 1999, 352-354
- [19] C. Koch, Synthesis of nanostructured materials by mechanical milling: problems and opportunities, *NanoStructured Materials* 9 (s 1 – 8), 1997, 13-22
- [20] D.W. Lee, G.H. Ha, B.K. Kim, Sythesis of Cu-Al₂O₃ nano composite powder, *Scripta mater.*, 44, 2001, 2137-2140
- [21] P.K. Jena, E.A. Brocchi, M.S. Motta, In-situ formation of Cu- Al₂O₃ nano-scale composites by chemical routes and studies on their microstructures, *Materials Science and Engineering A*, 313, 2001, 180-186
- [22] M. Mitkov, D. Božić, Z. Vujović, *Metalurgija praha*, BMG, Beograd, 1993
- [23] M. Korać, *Magistarska teza*, TMF, Beograd, 2005
- [24] Glidcop[®] Dispersion Strengthened Copper <http://www.spotweldingconsultants.com/glidcop.htm>
- [25] S.Chen, J.Y.Liu, B.A.Chin, Effect of alumina strengthening particles on brazed joints of GlidCop Al-15 copper alloy, *Journal of Nuclear Materials*, 212-215, 1994, 1600-1603

- [26] S. Ziyuan, W. Deqing, Alumina particles in a copper matrix formed by aluminizing and internal oxidation, *Journal of Materials Science Letters*, 17(6), 1998, 477-479
- [27] J. S. Benjamin, Consolidated composit materials by powder metallurgy, United States Patent, 3.758.801
- [28] M. Sherif El-Eskandarany, Mechanical Alloying for Fabrication of Advanced Engineering Materials: For Frabrication of Advanced Engineering Materials, William Andrew Inc., 2001, 242
- [29] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, *Progress in Materials Science* 46 (1-2), 2001, 1-184
- [30] S. J. Hwang, J. Lee, Mechanochemical synthesis of Cu– Al₂O₃ nanocomposites, *Materials Science and Engineering A*, 405 (s 1 – 2), 2005, 140-146
- [31] P. Baláž, E. Godočíková, E. Boldižárová, M. Luxová, Z. Bastl, J. Jiang, Characterization of nanocrystalline products prepared by mechanochemical reduction of copper sulphide, *Czechoslovak Journal of Physics*, 52 (January, Supplement 1), 2002, A65-A68
- [32] J. R. Thompson, C. Politis, Formation of Amorphous Ti-Pd Alloys by Mechanical Alloying Methods, *Europhysics Letters*, 3 (2), 1987, 199-205
- [33] P.H. Shingu, B. Huang, S.R. Nishitani, S. Nasu, Progress on the Preparation of Nanosized Alloy Materials, *Suppl. Trans. Japan Inst. Metals*, 29 (3), 1988, 3-10
- [34] J. Naser, W. Riehemann, H. Ferkel, Dispersion hardening of metals by nanoscaled ceramic powders, *Materials Science and Engineering A*, 234-236, 1997, 467-469
- [35] H. Ferkel, W. Riehemann, Bonding of alumina ceramics with nanoscaled alumina powders, *Nanostructured Materials*, 7 (8), 1996, 835-845
- [36] J. Naser, H. Ferkel, W. Riehemann, Grain stabilisation of copper with nanoscaled Al₂O₃-powder, *Materials Science and Engineering A*, 234-236, 1997, 470-473
- [37] D.Y. Ying, D.L. Zhang, Processing of Cu– Al₂O₃ metal matrix nanocomposite materials by using high energy ball milling, *Materials Science and Engineering A*, 286 (1), 2000, 152–156
- [38] L. Zhang, S. Raynova, C. C. Koch, R. O. Scattergood, K. M. Youssef, Consolidation of a Cu–2.5 % Al₂O₃ powder using high energy mechanical milling, *Materials Science and Engineering A*, 410–411, 2005, 375–380
- [39] J. M. Wu, Z. Z. Li, Nanostructured composite obtained by mechanically driven reduction reaction of CuO and Al powder mixture, *Journal of Alloys and Compounds*, 299 (s 1 – 2), 2000, 9–16

- [40] H. Ferkel, Properties of copper reinforced by laser-generated Al_2O_3 -nanoparticles, *Nanostructured Materials*, 11 (5), 1999, 595-602
- [41] V. Rajkovic, D. Bozic, M. Jovanovic, Properties of copper matrix reinforced with nano- and micro-sized Al_2O_3 particles, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol 459 (1-2), 2008, 177-184
- [42] V. Rajkovic, D. Bozic, M. Jovanovic, Properties of copper matrix reinforced with various size and amount of Al_2O_3 particles, *Journal of Materials Processing Technology*, Vol 200 (1-3), 2008, 106-114
- [43] V. Rajković, E. Romhanji, M. Mitkov, Characterization of high-energy ball milled prealloyed copper powder containing 2.5 wt%Al, *Journal of Materials Science*, 21, 2002, 169-173
- [44] H. Ferkel and R.J. Hellmig, Effect of nanopowder deagglomeration on the densities of nanocrystalline ceramic green bodies and their sintering behaviour, *NanoStructured Materials*, 11 (5), 1999, 617-622
- [45] Metals Knowledge: Copper Alloys Applications in Electrical Engineering, <http://news.alibaba.com/article/detail/metalworking/100185755-1-metals-knowledge%253A-copper-alloys-applications.html>, 19 Oct 2009
- [46] G. B. Schaffer, P. G. McCormick, Anomalous combustion effects during mechanical alloying, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 22 (12), 1991, 3019-3024
- [47] D. L. Zhang, J. J. Richmond, Microstructural evolution during combustion reaction between CuO and Al induced by high energy ball milling, *Journal of Materials Science*, 34 (4), 1999, 701-706
- [48] P K Jena; E A Brocchi; M S Motta, Preparation of Cu-Ni Alloys through a New Chemical Route, *Metallurgical and Materials Transactions*, 35B (6), 2004, 1107-1112
- [49] E.A. Brocchi, M.S. Motta, I.G. Solórzano, P.K. Jena, F.J. Moura, Alternative chemical-based synthesis routes and characterization of nano-scale particles, *Materials Science and Engineering B*, 112 (2-3), 2004, 200-205
- [50] H-L. Wen, Y-Y. Chen, F-S. Yen, C-Z- Huang, Size characterization of θ - and α - Al_2O_3 crystallites during phase transformation, *Nanostructured Materials*, Vol. 11, No. 1, 1999, 89-101
- [51] A. Janbey, R.K. Pati, S. Tahir, P. Pramanik, A new chemical route for the synthesis of nano-crystalline α - Al_2O_3 , *Journal of European Ceramic Society*, 21, 2001, 2285-2289
- [52] S. Tag Oh, T. Sekino, K. Niihara, Fabrication and mechanical properties of 5 vol% copper dispersed alumina nanocomposite, *Journal of the European Ceramic Society*, 18 (1), 1998, 31-37

- [53] B.K. Kim, C.J. Choi, Fabrication of nanostructured powders by chemical processes, *Scripta Materialia*, 44 (8-9), 2001, 2161-2164
- [54] D.W. Lee, B.K. Kim, Nanostructured Cu- Al₂O₃ composite produced by thermochemical process for electrode application, *Materials Letters*, 58 (3-4), 2004, 383
- [55] L. E. McCandlish, B. H. Kear, S. J. Bhatia, Spray conversion process for the production of nanophase composite powders, United States Patent, 5.352.269
- [56] K. Okuyama, I. W. Lenggoro, Preparation of nanoparticles via spray route, *Chemical Engineering Science* 58 (3-6), 2003, 537-547
- [57] F. Iskandar, L. Gradon, K. Okuyama, Control of the morphology of nanostructured particles prepared by the spray drying of a nanoparticle sol, *Journal of Colloid and Interface Science* 265 (2), 2003, 296–303
- [58] S. Yi, K.P. Trumble, D.R. Gaskell, Thermodynamic analysis of aluminate stability in the eutectic bonding of copper with alumina, *Acta Materialia* vol. 47, 11, 1999, 3221-3226
- [59] D. Hausler, M. Bartsch, U. Masserschmidt, B. Reppich, HVTEM in situ observations of dislocation motion in the oxide dispersion strengthened superalloy MA 754, *Acta Mater.* 49, 2001, 3647-3657
- [60] K. Rogers, K. Trumble, B. Dalgleish, I. Reimanis, Role of Oxygen in Microstructure Development at Solid-State Diffusion-Bonded Cu/ α - Al₂O₃ Interfaces, *Journal of the American Ceramic Society*, 77 (8), 1994, 2036-2042
- [61] C. Scheu, S. Klein, A. P. Tomsia, M. Rühle, Chemical reactions and morphological stability at the Cu/ Al₂O₃ interface, *Journal of Microscopy*, 208 (1), 2002, 11–17
- [62] Y. Yoshino, Role of Oxygen in Bonding Copper to Alumina, *Journal of the American Ceramic Society*, 72(8), 1989, 1322-1327
- [63] S-T Kim, C-H Kim, Interfacial reaction product and its effect on the strength of copper to alumina eutectic bonding, *Journal of Materials Science*, 27(8), 1992, 2061-2066
- [64] T. Fujimura, S-I. Tanaka, In-situ high temperature X-ray diffraction study of Cu/Al₂O₃ interface reactions, *Acta materialia*, 46 (9), 1998, 3057-3061
- [65] T. Fujimura, S-I. Tanaka, In-situ high temperature X-ray diffraction study of Ni/Al₂O₃ interface reactions, *Acta materialia*, 45 (12), 1997, 4917-4921
- [66] Y. Yoshino, Role of Oxygen in Bonding Copper to Alumina, *Journal of the American Ceramic Society*, 72(8), 1989, 1322-1327
- [67] A Krzyńska, W Włosiński, M Kaczorowski, About the Structure Cu- Al₂O₃ Joints Obtained by Diffusion Bonding, *Proceedings of the Institution of*

- Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture, 220 (3), 2006, 439-445
- [68] C. W. Seager, K. Kokini, K. Trumble, M. J. M. Krane, The influence of CuAlO₂ on the strength of eutectically bonded Cu/Al₂O₃ interfaces, Scripta Materialia, 46 (5), 2002, 395–400
- [69] H. E. Reimanis, K. P. Trumble, K. A. Rogers, B. J. Dalgleish, Influence of Cu₂O and CuAlO₂ Interphases on Crack Propagation at Cu/ α -Al₂O₃ Interfaces, Journal of the American Ceramic Society, 80 (2), 1997, 424–32
- [70] H. Hamada, H. Katayama-Yoshida, Energetics of native defects in CuAlO₂, Physica B: Condensed Matter, 376–377, 2006, 808–811
- [71] P.K. Jena, E.A. Brocchi, I.G. Solórzano, M.S. Motta, Identification of a third phase in Cu- Al₂O₃ nanocomposites prepared by chemical routes, Materials Science and Engineering A, 371, 2004, 72-78
- [72] M.S. Motta, E.A. Brocchi, I.G. Solórzano and P.K. Jena, Complementary Microscopy Techniques Applied to the Characterization of Cu-Al₂O₃ Nanocomposites, In: A. Mendez-Vilas and As. Mendez-Vilas, Editors, Science, Technology and Education of Microscopy: An Overview vol. 2, Formatex, Spain, 2004, 215-223
- [73] M.S. Motta, P.K. Jena, E.A. Brocchi, I.G. Solórzano, Characterization of Cu-Al₂O₃ nano-scale composites synthesized by in situ reduction, Materials Science and Engineering, C 15, 2001, 175-177
- [74] E.A. Brocchi, M.S. Motta, I.G. Solórzano, P.K. Jena, F.J. Moura, Chemical Route Processing and Structural Characterization of Cu- Al₂O₃ and Ni-Al₂O₃ Nano-Composites, Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials, 22, 2004, 77-82
- [75] F. Shehata, A. Fathy, M. Abdelhameed, S.F. Moustafa, Preparation and properties of Al₂O₃ nanoparticle reinforced copper matrix composites by in situ processing, Materials and Design, 30 (7), 2009, 2756–2762
- [76] F. Shehata, A. Fathya, M. Abdelhameeda, S.F. Moustafa, Fabrication of copper–alumina nanocomposites by mechano-chemical routes, Journal of Alloys and Compounds, 476 (1-2), 2009, 300–305
- [77] M. M. Ristić, Principi nauke o materijalima, SANU, Beograd, (1993)
- [78] M. M. Ristić, Savremeno stanje nauke o sinterovanju i problemi njenog daljeg razvoja, SANU, (1980)
- [79] M. I. Alymov, E. I. Maltina, Y. N. Stepanov, Model of initial stage of ultrafine metal powder sintering, NanoStructured Materials, 4 (4), 1994, 737-742
- [80] R. German, Powder Metallurgy Science, 2nd Edition, Metal Powder Industries Foundation, Princeton, 1994

- [81] J. Groza, Nanoparticulate materials densification, *Nanostructured materials*, 7 (7), 1996, 749-768
- [82] J. Groza, Nanosintering, *Nanostructured materials*, 12 (5-8), 1999, 987-992
- [83] I.D. Marohov, L.I. Trusov, S.P. Čizznik, *Ultradispersni metaličke sredi*, Atomizdat, Moskva, 1977
- [84] V. N. Lapovok, V. I. Novikov, S. V. Svirida, *Fizika tverdogo tela*, 25, 1983, 1848
- [85] J. Bonevich, L. Marks, The sintering behavior of ultrafine alumina particles, *Journal of Material Research*, 7 (6), 1992, 1489-1500
- [86] V. I. Novikov, L.I. Trusov, V. N. Lapovok, T. Gelešvili, *Poroškova metallurgija*, No. 5, 1984, 28
- [87] Z. Anđić, *Doktorska disertacija*, TMF, Beograd, 2007
- [88] T. S. Srivatsan, N. Narendra, J. D. Troxell, Tensile deformation and fracture behavior of an oxide dispersion strengthened copper alloy, *Materials & Design*, 21 (3), 2000, 191-198
- [89] C.C. Koch, J.D. Whittenberger, Mechanical milling/alloying of intermetallics, *Intermetallics*, 4 (5), 1996, 339-427
- [90] J.R. Groza, J.C. Gibeling, Principles of particle selection for dispersion-strengthened copper, *Materials Science and Engineering: A*, 171 (1-2), 1993, 115-125
- [91] A. Ovidko, A. G. Sheinerman, Nanoparticles as dislocation sources in nanocomposites, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18 (19), 2006, L225-L232. I.
- [92] V. N. Lapovok, V. I. Novikov, S. V. Svirida, *Fizika tverdogo tela*, 26, 1983, 1846
- [93] J. Villafuerte, Stronger copper for longer lasting contact tips and electrodes, *Welding journal*, 82 (11), 2003, 50-52
- [94] B. Tian, P. Liu, K. Song, Y. Li, Y. Liu, F. Ren, J. Su, Microstructure and properties at elevated temperature of a nano- Al_2O_3 particles dispersion-strengthened copper base composite, *Materials Science and Engineering: A*, 435-436, 2006, 705-710
- [95] E. Hornbogen, E.A. Starke Jr., Overview no. 102 Theory assisted design of high strength low alloy aluminum, *Acta Metallurgica et Materialia*, 41 (1), 1993, 1-16
- [96] Z. Trojanová, H. Ferkel, P. Lukáč, J. Naser, W. Riehemann, Thermal stability of copper reinforced by nanoscaled and microscaled alumina particles investigated by internal friction, *Scripta Materialia*, 40 (9), 1999, 1063-1069

- [97] M. Al-Hajri, A. Melendez, R. Woods, T. S. Srivatsan, Influence of heat treatment on tensile response of an oxide dispersion strengthened copper, *Journal of Alloys and Compounds*, 290 (s 1–2), 1999, 290-297
- [98] Đ. Drobnjak, *Fizička metalurgija: Fizika čvrstoće i plastičnosti*, TMF, Beograd, 1981
- [99] D. Morris, M. Morris, *Structural Application of Mechanical Alloying*, ASM International conference, Myrtle Beach, South Carolina, 1992, 265-273
- [100] M. Hazzledine, Direct versus indirect dispersion hardening, *Scripta metallurgica et Materialia*, 26 (1), 1992, 57-58
- [101] J.R. Groza, J.C. Gibeling, Principles of particle selection for dispersion-strengthened copper, *Materials Science and Engineering: A*, 171 (1-2), 1993, 115-125
- [102] M.S. Nagorka, C.G. Levi, G.E. Lucas, S.D. Ridder, The potential of rapid solidification in oxide-dispersion-strengthened copper alloy development, *Materials Science and Engineering A*, 142 (2), 1991, 277-289
- [103] K. Song, P. Liu, B-H. Tian, Q-M. Dong, J-D. Xing, Stabilization of Nano- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ Composite after High Temperature Annealing Treatment, *Materials Science Forum*, 475-479, 2005, 996-996
- [104] B. Tian, P. Liu, S. Han, K. Song, Q. Dong, X. Cao, L. Niu, Mechanical Behavior of nano- Al_2O_3 Dispersion-hardened Copper-base Composite at Elevated Temperature, *Key Engineering Materials*, 274-276, Part 1, 2004, 367-372
- [105] J. Robles, K. R. Anderson, J. R. Groza and J. C. Gibeling, Low-Cycle fatigue of dispersion-strengthened copper, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 25 (10), 1994, 2235-2245
- [106] S-H Kim, D N Lee, Annealing behavior of alumina dispersion-strengthened copper strips rolled under different conditions, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 33 (6), 2002, 1605-1616
- [107] Mini Spray Dryer B-290, http://www.buchi.com/Mini_Spray_Dryer_B-290.179.0.html
- [108] Z. Anđić, M. Korać, M. Tasić, K. Raić, Ž. Kamberović, The synthesis of ultra fine and nanocomposite powders based on copper, silver and alumina, *Kovove Mater.*, 44 (3), 2006, 145-150
- [109] Z. Anđić, M. Korać, Ž. Kamberović, A. Vujović, M. Tasić, Analysis of the Properties of a $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ Sintered System based on Ultra Fine and Nanocomposite Powders, *Science of Sintering*, 39 (2), 2007, 145-152
- [110] V. Rajković, *Doktorska disertacija*, TMF, Beograd, 2004

- [111] M. Korać, Ž. Kamberović, M. Filipović, Određivanje veličine čestica Al_2O_3 u nanokompozitnim materijalima iz sistema Cu- Al_2O_3 primenom UV spektrofotometrije, *Metalurgija* 14(4), 2008, 215-218
- [112] Budinski, K., Guide to friction, wear and erosion testing, MNL 56, ASTM 2007, 37-38
- [113] ISO 6507-1:2005: Metallic materials-Vickers hardness test-Part 1: Test method
- [114] X-B. Liu, C-C Jia, X-H. Chen, G-s. Gai, Microstructures and properties of 1.0% Al_2O_3 /Cu composite treated by rolling, *The Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 17, Special issue International Conference of Nonferrous Materials (ICNFM) '2007 Part IIB, 2007, 626-629
- [115] K.H. Zum Gahr, *Microstructure and Wear of Materials*, Chapter 8: Erosive wear of metals, Elsevier, Amsterdam, 1987

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Изјављујем да је докторска дисертација под насловом

Добијање наноструктурних прахова у циљу производње нових дисперзно ојачаних синтерованих материјала у систему $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да нисам кршила ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис

У Београду, 12.02.2014.

Маријанка

Прилог 2.

Изјава о коришћењу

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

Добијање наноструктурних прахова у циљу производње нових дисперзно ојачаних синтерованих материјала у систему $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$

која је моје ауторско дело.

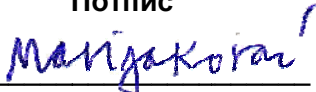
Сагласна сам да електронска верзија моје дисертације буде доступна у отвореном приступу.

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

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

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци. Кратак опис лиценци дат је на следећој страници.)

Потпис



У Београду, 12.02.2014.

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

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

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

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

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

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