

**UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET
KATEDRA ZA METALURŠKO INŽENJERSTVO**

Zoran M. Anđić

**SINTEROVANI SISTEMI NA BAZI
NANO PRAHOVA TEŠKIH METALA I GLINICE**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Beograd, 2007. god.

**UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET
KATEDRA ZA METALURŠKO INŽENJERSTVO**

Zoran M. Anđić

**SINTEROVANI SISTEMI NA BAZI
NANO PRAHOVA TEŠKIH METALA I GLINICE**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Datum prijave doktorske disertacije: _____

Datum odbrane doktorske disertacije: _____

ČLANOVI KOMISIJE:

**Dr Karlo Raić, red. profesor
Tehnološko-metalurški fakultet Beograd**

**Akademik Momčilo M. Ristić
Srpska akademija nauka i umetnosti Beograd**

**Dr Branka Jordović, red. profesor
Tehnički fakultet Čačak**

**Dr Željko Kamberović, docent
Tehnološko-metalurški fakultet Beograd**

**Dr ing. Miloš Tasić, viši naučni saradnik
Naučnoistraživački centar Užice**

Ova doktorska disertacija, koja na izvestan način predstavlja nastavak započetih istraživanja u okviru magistarske teze “Uticaj Al_2O_3 na svojstva sinterovanog sistema $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ ”, urađena je pod rukovodstvom Prof. dr Karla Raića, kome se ovom prilikom zahvaljujem na pruženim savetima, brižljivom usmeravanju i nesebičnoj pomoći.

Posebno se zahvaljujem Akademiku Momčilu M. Ristiću na velikom angažovanju, usmeravanju, kroz savete i sugestije, i stimulatívnoj podršci i pomoći u toku istraživanja.

Prof. dr Branki Jordović se zahvaljujem na pruženim savetima i korisnim sugestijama, koje mi je pružala od početka do kraja izrade ove doktorske disertacije.

Veliku zahvalnost dugujem Doc. dr Željku Kamberoviću na velikom angažovanju, brižljivom usmeravanju, stalnoj i stimulatívnoj podršci i pomoći, koji su mi bili od neprocenjivog značaja za realizaciju disertacije.

Na pruženim savetima, korisnim sugestijama, bezrezervnoj podršci i pomoći u najtežim trenucima, kao i tokom čitave izrade rada, najsrdačnije se zahvaljujem Dr ing. Milošu Tasiću.

Za pruženu nesebičnu pomoć u toku realizacije eksperimenta, kao i na veoma korisnim sugestijama pri diskusiji dobijenih rezultata, posebno se zahvaljujem Mr Mariji Korać, dipl. ing.

Takođe, želim da izrazim zahvalnost Naučnoistraživačkom centru iz Užica, a posebno kolegi Spec ing. Aleksandru Vujoviću na podršci, pomoći i uloženom trudu u obezbeđivanju optimalnih uslova za uspešan završetak doktorske disertacije.

Veliku zahvalnost izražavam Prof. dr Velimiru Radmiloviću, koji mi je omogućio da se u laboratorijama Nacionalnog centra za elektronsku mikroskopiju Univerziteta u Berkliju izvede veliki broj eksperimenatlnih istraživanja.

Ne mogu a da se ne zahvalim na izuzetnoj susretljivosti Prof. dr Katarini Gerić, redovnom profesoru Fakulteta tehničkih nauka u Novom Sadu, u čijim sam laboratorijama uradio veliki deo mikrostrukturnih ispitivanja. Takođe, u ovom delu eksperimentalnih istraživanja, veliku zahvalnost dugujem kolegama sa Elektronskog fakulteta u Nišu.

Na kraju, zahvaljujem se svojoj porodici, majci Milomirci, supruzi Jeleni i sinu Dimitriju, na velikom razumevanju, izuzetno značajnoj i bezrezervnoj pomoći, kao i na stimulatívnoj podršci tokom izrade ovog rada.

IZVOD

Ultra fini i nanokompozitni prahovi na bazi bakra, srebra i glinice mogu se vrlo uspešno koristiti za dobijanje disperzno ojačanih sinterovanih polikristalnih materijala sa submikronskom, odnosno nanokristalnom strukturom, koje karakteriše dobra kombinacija električna svojstva-mehanička svojstva, i koji nalaze široku primenu u oblasti elektronike i elektrotehnike.

U skladu sa tim, u okviru ove doktorske disertacije dat je prikaz rezultata istraživanja dobijenih pri izučavanju sinterovanih sistema na bazi ultra finih i nano prahova teških metala i glinice. Sinteza dvokomponentnog nanokompozitnog Cu-Al₂O₃ praha izvršena je termohemijskim postupkom, polazeći od vodenih rastvora Cu(NO₃)₂ i Al(NO₃)₃, kao i mehaničkim legiranjem komercijalnog praha bakra dobijenog elektrolitičkim postupkom i prethodno sintetisane glinice sol-gel metodom. Trokomponentni Cu-Ag-Al₂O₃ prah dobijen je mehaničkim legiranjem prethodno sintetisanog nanokompozitnog Cu-Al₂O₃ praha termohemijskim postupkom i praha srebra dobijenog hemijskim putem, odnosno Cu-Ag praha dobijenog termohemijskim postupkom. Nakon karakterizacije dobijenih prahova, koja je obuhvatila hemijsku analizu, diferencijalnotermijsku i termogravimetrijsku (DT/TG) analizu, rendgenostrukturnu analizu (RDA), određivanje specifične površine čestica, nasipne gustine, tečljivosti, oblika, veličine i raspodele veličine čestica, kao i mikrostrukturna ispitivanja skanirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) i analitičkom elektronskom mikroskopijom (AEM) povezanom sa energetsom disperzivnom spektroskopijom (EDS), vršeno je presovanje prahova pritiskom presovanja od 500MPa. Sinterovanje dobijenih uzoraka Cu-Al₂O₃ sistema vršeno je u atmosferi vodonika u izotermkim uslovima u temperaturnom opsegu 800-1000°C u toku 15-120 minuta. Trokomponentni Cu-Ag-Al₂O₃ sistem sinterovan je u atmosferi vodonika u temperaturnom

opsegu 600-800°C u toku 15-120 minuta. Karakterizacija dobijenih sinterovanih sistema obuhvatila je ispitivanja gustine, relativne promene zapremine, električnih i mehaničkih svojstava, kao i ispitivanja mikrostrukture skanirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM), energetskom disperzivnom spektroskopijom (EDS), transmisionom elektronskom mikroskopijom (TEM) i transmisionom elektronskom mikroskopijom visoke rezolucije (HRTEM), ispitivanja metodom fokusiranja snopa jona (FIB – Focused Ion Beam) i ispitivanja selektivnih difrakcionih polja (SADP – Selected Area Diffraction Pattern).

Dobijeni nanokompozitni prahovi, čija je struktura uz izvesne promene očuvana u strukturi krajnjeg proizvoda, obezbedili su dobijanje sinterovanih sistema sa homogenom raspodelom disperzoida, izuzetnim efektima ojačavanja i dobrom kombinacijom mehanička-električna svojstva. Uporednom analizom svojstava dobijenih sinterovanih sistema uočljivo je da su kod sistema na bazi Cu-Al₂O₃ nanokompozitnog praha sintetisanog temohemijskim postupkom u odnosu na ostale ispitivane sisteme postignuti značajniji efekti ojačavanja uz strukturnu stabilizaciju sistema na nižim temperaturama i u toku kraćih vremena sinterovanja.

ABSTRACT

Ultra fine and nanocomposite powders based on copper, silver and alumina can be very successfully used for obtaining dispersively reinforced sintered polycrystal materials with a submicron, i.e. nanocrystal structure, characterized by a good combination of electric properties-mechanical properties, and which are widely applied in the field of electronics and electrical engineering.

In accordance with that, within this doctoral dissertation, a survey is given of the research results obtained during studying the sintered systems based on ultra fine and nano powders of heavy metals and alumina. The synthesis of two-component nanocomposite Cu-Al₂O₃ powder is performed by thermochemical procedure, starting from water solutions Cu(NO₃)₂ and Al(NO₃)₃, as well as by mechanical alloying commercial powder of copper obtained by electrolytic procedure and previously synthesized alumina by the sol-gel method. Three-component Cu-Ag-Al₂O₃ powder is obtained by mechanical alloying previously synthesized nanocomposite Cu-Al₂O₃ powder by thermochemical procedure and silver powder obtained by chemical procedure, i.e. Cu-Ag powder obtained by thermochemical procedure. After characterization of the obtained powders, which comprised chemical analysis, differential-thermic and thermogravimetric (DT/TG) analysis, X-ray structural analysis (RDA), determining the particle specific area, pouring density, fluidness, particle shape, particle size and particle size distribution, microstructure examinations by the Scanning Electronic Microscopy (SEM) method and the Analytical Electron Microscopy (AEM) coupled with Energetic Dispersive Spectroscopy (EDS), the powders were compacted by compacting pressure of 500 MPa. Sintering of the obtained samples Cu-Al₂O₃ systems is performed in the hydrogen atmosphere in isothermal conditions in the

temperature interval 800-1000°C during 15-120 minutes. Three-component Cu-Ag-Al₂O₃ system is sintered in the hydrogen atmosphere in the temperature interval 600-800°C during 15-120 minutes. Characterization of the obtained sintered systems has comprised examinations of density, relative volume change, electric and mechanical properties, examinations of microstructure by the Scanning Electron Microscopy (SEM), the Energetic Dispersive Spectroscopy (EDS), the Transmission Elektron Microscopy (TEM) and the High-resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM), examinations by the Focused Ion Beam (FIB) method and examinations of the Selected Area Diffraction Pattern (SADP).

The obtained nanocomposite powders, which structure is preserved in final structure with certain changes, has provided sintered material with homogenous distribution of dispersoide in copper matrix, with exceptional effects of reinforcing and excellent combination of mechanical and electrical properties. By comparative analysis of the properties of the obtained sintered systems it is noticeable that the systems based on Cu-Al₂O₃ nanocomposite powder synthesized by thermochemical procedure, compared to other examined systems, significant effects of reinforcing are achieved with structural stabilization of the system at lower temperatures and in less time of sintering.

SADRŽAJ

UVOD

| | |
|---|-----------|
| TEORIJSKI DEO | 6 |
| 1. LITERATURNI PREGLED SINTEZE | |
| ULTRA FINIH I NANOKOMPOZITNIH PRAHOVA | 7 |
| 1.1. Hemijski postupci sinteze nanostrukturnih prahova | 9 |
| 1.1.1. Sinteza ultra finih i nano prahova glinice | 12 |
| 1.1.2. Sinteza ultra finih i nanokompozitnih prahova na bazi bakra i srebra | 16 |
| 1.2. Mehanički postupci sinteze nanostrukturnih prahova | 20 |
| 2. SINTEROVANJE METALNIH MATERIJALA | 25 |
| 2.1. Osnovni principi fizike sinterovanja | 25 |
| 2.2. Kinetika sinterovanja realnih materijala | 32 |
| 2.3. Sinterovanje ultradisperznih i nanostrukturnih prahova | 37 |
| 2.4. Svojstva nanostrukturnih materijala | 45 |
| 3. DISPERSNO OJAČAVANJE SINTEROVANIH SISTEMA | 49 |
| 3.1. Osnovni principi disperznog ojačavanja | 49 |
| 3.2. Postupci disperznog ojačavanja sinterovanih sistema | 55 |
| EKSPERIMENTALNI DEO | 65 |
| 4. SINTEZA ULTRA FINIH I NANOKOMPOZITNIH PRAHOVA I ODGOVARAJUĆIH SINTEROVANIH SISTEMA | 71 |
| 4.1. Sinteza ultra finih i nanokompozitnih prahova | 71 |
| 4.1.1. Sinteza nanokompozitnog Cu-Al₂O₃ sistema postupkom mehaničkog legiranja | 71 |
| 4.1.2. Sinteza nanokompozitnog Cu-Al₂O₃ praha termohemijskim postupkom | 76 |

| | |
|--|------------|
| 4.1.3. Sinteza nanokompozitnog Cu-Ag-Al ₂ O ₃ sistema | 79 |
| 4.2. Presovanje i sinterovanje dobijenih nanokompozitnih prahova | 82 |
| 5. REZULTATI | 84 |
| 5.1. Karakterizacija dobijenih prahova | 84 |
| 5.1.1. Nanokompozitni prah Cu-Al ₂ O ₃ dobijen postupkom mehaničkog legiranja | 84 |
| 5.1.2. Nanokompozitni prah Cu-Al ₂ O ₃ dobijen termohemijskim postupkom | 90 |
| 5.1.3. Nanokompozitni prah Cu-Ag-Al ₂ O ₃ | 96 |
| 5.2. Karakterizacija sinterovanih sistema | 99 |
| 5.2.1. Sistem Cu-Al ₂ O ₃ nanokompozitnog praha dobijenog mehaničkim legiranjem | 101 |
| 5.2.2. Sistem Cu-Al ₂ O ₃ nanokompozitnog praha dobijenog termohemijskim postupkom | 109 |
| 5.2.3. Sistem nanokompozitnog Cu-Ag-Al ₂ O ₃ praha | 123 |
| 5.3. Kinetička analiza procesa sinterovanja | 132 |
| DISKUSIJA | 146 |
| 6. DISKUSIJA REZULTATA | 147 |
| 6.1. Karakterizacija dobijenih prahova | 147 |
| 6.1.1. Nanokompozitni praha Cu-Al ₂ O ₃ dobijen postupkom mehaničkog legiranja | 147 |
| 6.1.2. Nanokompozitni praha Cu-Al ₂ O ₃ dobijen termohemijskim postupkom | 149 |
| 6.1.3. Nanokompozitni prah Cu-Ag-Al ₂ O ₃ | 152 |
| 6.2. Karakterizacija sinterovanih sistema | 153 |
| 6.2.1. Sistem Cu-Al ₂ O ₃ | 154 |
| 6.2.2. Sistem Cu-Ag-Al ₂ O ₃ | 176 |
| ZAKLJUČAK | 182 |
| LITERATURA | 189 |

UVOD

Postupcima hidrometalurgije i metalurgije praha uz prognozu fizičko-hemijskih svojstava može se uspešno izvršiti sinteza novih poboljšanih vrsta materijala sa unapred zadatim svojstvima.

Legure na bazi bakra i srebra su, zbog svoje visoke električne i toplotne provodljivosti, izuzetno korišćeni materijali u industriji. U čistom stanju ovi metali se odlikuju relativno niskim mehaničkim svojstvima, koja se mogu poboljšati različitim postupcima, pri čemu se kao legirajući elementi dodaju oni čiji dodatak ne povećava električnu otpornost, a znatno doprinosi povećanju mehaničkih svojstava.

Poslednja istraživanja vezana za dobijanje disperzno ojačanih materijala, ukazuju na značaj svojstava polaznih prahova, odnosno na značaj polazne strukture, koja se, iako trpi izvesne promene tokom dalje prerade, u osnovi zadržava u strukturi krajnjeg proizvoda.

U okviru ove doktorske disertacije, predmet istraživanja je sinteza nano prahova teških metala i glinice, kao disperzoida, kombinacijom postupaka pogodnih za dobijanje sinterovanih polikristalnih materijala sa submikronskom, odnosno nanokristalnom strukturom i homogenom raspodelom disperzoida u matrici osnovnog metala i takvim svojstvima, koja ih čine superiornim u odnosu na druge, pri čemu se pre svega misli na dvojni Cu-Al₂O₃ i trojni Cu-Ag-Al₂O₃ sistem.

Disperzne faze, prisutne u metalnom materijalu pre deformacije, utiču na dizajniranje strukture, a samim tim i na ponašanje materijala pri zagrevanju. Deformisana struktura materijala stvorena u prisustvu sekundarnih faza zavisi od veličine i rastojanja čestica. Male fino dispergovane čestice, koje se nalaze na malom rastojanju prouzrokuju dobijanje velike gustine izuzetno ravnomerno raspoređenih dislokacija. Granice subzrna i pojedinačna subzrna su veoma slabo izražena, a zakrivljenost rešetke, odnosno razlika u orijentaciji susednih subzrna je mala da postanu klice novih rekristalisanih zrna, što prouzrokuje

smanjenje brzine stvaranja klica, odnosno brzine rekristalizacije, koja može biti i potpuno onemogućena. Fino dispergovane čestice na malom rastojanju blokiraju, odnosno smanjuju pokretljivost granica subzrna tako da se subzrna, koja bi mogla postati klice, veoma teško aktiviraju i pretvaraju u nova rekristalisana zrna. Drugim rečima, fino dispergovane čestice efikasno stabilišu dislokacionu substrukturu, koja je stvorena pri deformaciji. Konačno, velika čvrstoća disperzno ojačanih legura na visokim temperaturama potiče, pored disperznog ojačavanja, i od potpune stabilizacije dislokacione substrukture, što se ostvaruje postizanjem što homogenije raspodele disperzoida u matrici osnovnog metala, odnosno dobijanjem sistema koji sadrži fino dispergovane čestice na malom rastojanju. Ovde se pre svega misli na dobijanje polikristalnih sinterovanih materijala čija je veličina kristala (zrna) ispod 1000nm, poznatih kao submikronski, odnosno nanokristalni materijali u čijoj se strukturi razlikuju dve komponente: kristalna komponenta, koju sačinjavaju svi atomi unutar zrna i međupovršinska komponenta, koju obrazuju svi atomi smešteni u granici zrna.

Nanostrukturne čestice i materijali mogu dovesti do potpuno novih materijala sa poboljšanim, pa i neočekivanim svojstvima. Osnovna gradivna jedinica kod nanostrukturnih materijala je nanočestica sa svojim specifičnostima, kao što su veličina, oblik, atomska struktura, kristaličnost, međufaze, homogenost/heterogenost strukture i hemijski sastav. Imajući u vidu veličinu nanočestice (100nm), površine/međupovršine su od velikog značaja, tako da broj površinskih atoma u nekim slučajevima prevazilazi broj atoma u unutrašnjosti zapremine. Hemijski identične čestice mogu biti gusto aranžirane i kompaktne sa granicama zrna između njih. Mešanjem čestica različitog hemijskog sastava svojstva nanostrukturnih materijala se značajno poboljšavaju. Takođe, čestice mogu biti rastvorene u hemijski različitim materijalima, pri čemu se formiraju kompoziti. U oba slučaja, moguće je dobiti široku lepezu novih materijala, od kojih većina nije još sintetizovana, a samim tim ni sistematski ispitana.

Kontrolisanjem parametara tehnološkog procesa (uslovi i način dobijanja nano prahova, koncentracija rastvora, temperatura razlaganja, atmosfera okoline, pritisak presovanja, temperatura i vreme sinterovanja itd.) uz prognozu fizičko-hemijskih svojstava i dizajniranje mikrostrukture u cilju optimizacije efekata disperznog ojačavanja, moguće je dobiti nove materijale specifičnih namena na bazi nanokompozitnih prahova teških obojenih metala i glinice.

Dobijeni sinterovani polikristalni materijali sa submikronskom, odnosno nanokristalnom strukturom na bazi nano prahova teških metala i glinice, koje karakteriše dobra kombinacija električna svojstva-mehanička svojstva, našli su široku primenu u oblasti elektrotehnike. Koriste se kao elektrode za tačkasto zavarivanje, razni kontakti materijali, a od ovih sistema mogu se dobiti različiti prekidači, termički i električni provodnici, mikrotalasne cevi, komutatori za pokretanje motora helikoptera, releji i dr. Pored ovoga, značajna je i mogućnost primene ovih sistema kao katalizatora sa visokim stepenom konverzije, kao i prevlaka sa niskom poroznošću i visokim stepenom adhezije.

Primarni cilj istraživanja je izučavanje sinterovanih sistema, sa homogenom raspodelom disperzoida u matrici osnovnog metala ili legure, na bazi nano prahova teških metala i glinice sa veličinom kristala koja ih svrstava u kategoriju submikronskih, odnosno nano kompozitnih sintetisanih u funkciji dobijanja dobre kombinacije električna svojstva-mehanička svojstva, pri čemu bi struktura imala ulogu parametra, preko koga bi se izrazila veza svojstvo-tehnologija.

Takođe, cilj istraživanja je i izučavanje kinetike sinterovanja realnih sistema na bazi ultra finih i nano prahova teških metala i glinice kroz praćenje vrednosti relativne promene zapremine uzoraka sinterovanih na različitim temperaturama i u toku različitih vremena i eksperimentalnu proveru postojećih fenomenoloških jednačina kinetike sinterovanja.

Disertacija je predstavljena kroz nekoliko hijerarhijski povezanih celina, koje kako u teorijskom, tako i u eksperimentalnom smislu daju prikaz

sinterovanih polikristalnih sistema sa submikronskom, odnosno nanokristalnom strukturom na bazi ultra finih i nano prahova teških metala i glinice.

Imajući u vidu presudan značaj polaznih prahova za dobijanje sinterovanih proizvoda zahtevanih svojstava, u prvom poglavlju ove disertacije dat je literaturni pregled dobijanja ultra finih i nanokompozitnih prahova, pri čemu je posebna pažnja posvećena dobijanju submikronskih i nanokompozitnih prahova na bazi bakra, srebra i glinice.

S obzirom da je sinterovanje izuzetno složen proces u toku koga se odvija kompleksno dejstvo više mehanizama prenosa materijala, kao i uređenje i promena oblika čestica, odnosno procesi koji su tesno povezani sa neravnotežnim stanjem kristalne rešetke i koji pokazuju značajan uticaj na svojstva dobijenih metalnih materijala, u drugom poglavlju predstavljene su osnovni principi fizike sinterovanja sa kinetikom sinterovanja realnih materijala i posebnim osvrtom na sinterovanje ultradisperznih prahova.

Kako je osnovni cilj izrade ove disertacije izučavanje sinterovanih sistema, sa homogenim rasporedom disperzoida u matrici osnovnog metala na bazi nano prahova, u trećem poglavlju su opisani osnovni principi i do sada razvijeni postupci za dobijanje disperzno ojačanih legura.

U četvrtom poglavlju disertacije, a u okviru početne faze eksperimentalnih istraživanja, dat je prikaz sinteze ultra finih i nanokompozitnih prahova, pri čemu je predmet istraživanja bila sinteza ultra finog i nano praha glinice sol-gel metodom, sinteza nanokompozitnog Cu-Al₂O₃ praha mehaničkim legiranjem komercijalnog praha bakra dobijenog elektrolitičkim postupkom i prethodno sintetisane glinice sol-gel metodom, sinteza nanokompozitnog Cu-Al₂O₃ praha termohemijskom postupkom i sinteza trokomponentnog Cu-Ag-Al₂O₃ praha mehaničkim legiranjem prethodno sintetisanog nanokompozitnog Cu-Al₂O₃ praha termohemijskim postupkom i praha srebra dobijenog hemijskim putem, odnosno Cu-Ag praha dobijenog termohemijskim postupkom. Kako je primarni cilj istraživanja izučavanje nanokompozitnih sinterovanih sistema sa homogenom raspodelom disperzoida u matrici osnovnog metala ili legure, u okviru ovog poglavlja

predstavljani su i osnovni parametri presovanja i sinterovanja pripremljenih sistema polaznih prahova.

Karakterizacija kako polaznih prahova, tako i sinterovanih sistema uz analizu kinetike sinterovanja realnih sistema prikazani su u petom poglavlju "Rezultati".

Rezultati istraživanja, dati u petom poglavlju, prikazani su u tri grupe. Prva grupa se odnosila na karakterizaciju sintetisanih polaznih prahova, koja je obuhvatila hemijsku analizu, diferencijalnotermijsku i termogravimetrijsku (DT/TG) analizu, rendgenostrukturnu analizu (RDA), određivanje specifične površine čestica, nasipne gustine, tečljivosti, oblika, veličine i raspodele veličine čestica, kao i mikrostrukturna ispitivanja skanirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) i analitičkom elektronskom mikroskopijom (AEM) povezanom sa energetsom disperzivnom spektroskopijom (EDS). Druga grupa eksperimentalnih rezultata se odnosila na karakterizaciju sinterovanih sistema na bazi prethodno sintetisanih sistema polaznih prahova, a obuhvatila je ispitivanje gustine, relativne promene zapremine, električnih i mehaničkih svojstava, kao i ispitivanja skanirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM), energetsom disperzivnom spektroskopijom (EDS), ispitivanja metodom fokusiranja snopa jona (FIB – Focused Ion Beam), transmisionom elektronskom mikroskopijom (TEM), ispitivanja selektovanih difrakcionih polja (SADP – Selected Area Diffraction Pattern) i ispitivanja transmisionom elektronskom mikroskopijom visoke rezolucije (HRTEM). U trećoj grupi dat je prikaz rezultata kinetičke analize procesa sinterovanja realnih sistema na bazi ultra finih i nano prahova bakra i glinice izvršene primenom tri kinetička modela, i to: modela na bazi Arenijus-ove jednačine, paraboličnog zakona i Johnson-Mehl-ove jednačine.

Analiza i diskusija dobijenih rezultata eksperimentalnih istraživanja prikazani su u šestom poglavlju.

U sedmom poglavlju data su zaključna razmatranja, pri čemu su istaknuti rezultati istraživanja i njihov naučni doprinos u oblasti nauke o materijalima.

TEORIJSKI DEO

1. LITERATURNI PREGLED SINTEZE

ULTRA FINIH I NANOKOMPOZITNIH PRAHOVA

Dobijanje prahova metala i legura predstavlja polaznu fazu pri proizvodnji sinterovanih metalnih materijala.

Za dobijanje sinterovanih proizvoda zahtevanih svojstava polazni materijal, prah metala ili legure, ima odlučujući značaj.

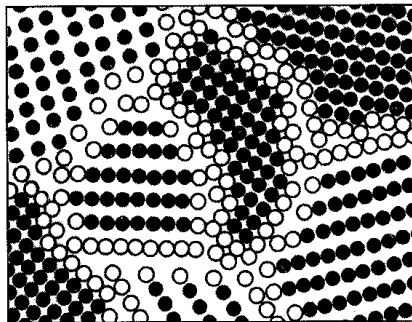
U zavisnosti od zadatih svojstava konačnog proizvoda polazni prahovi moraju da zadovolje različite zahteve. Pri tome se imaju u vidu fizička (veličina čestica, raspodela veličine čestica, oblik čestica, morfologija površine), hemijska (sadržaj osnovnog metala, sadržaj primesa, zagađenost gasovima u hemijskim vezama, adsorbovanom ili rastvorenom stanju) i tehnološka svojstva (nasipna gustina, tečljivost, kompresibilnost).

Nanostrukturne čestice i materijali, kao i fizička i hemijska kombinacija supstanci na nanometarskom i subnanometarskom nivou može dovesti do potpuno novih materijala sa poboljšanim ili čak neočekivanim svojstvima. Ovakvi materijali mogu imati primenu u oblasti katalize, tehničke keramike, membranske tehnologije, optoelektronike, u sistemima za konverziju i konzerviranje energije i sl.

Od konvencionalnih polikristalnih materijala nanostrukturni materijali razlikuju se veličinom kristalita. Kristali su ekstremno mali, nanoveličina. Tipični nanokristal je dimenzija 10^{-6} cm i može biti keramički, metalni ili poluprovodni materijal.

Nanostrukturni materijali spadaju u grupu ultrafinih metastabilnih struktura koje sadrže veliku koncentraciju defekata (tačkasti defekti, dislokacije, granice zrna, međufazne granice itd.) [1, 2]. Ovi materijali se strukturno razlikuju od kristalnog i amornog stanja, s obzirom da granice zrna i međufaza predstavljaju specifično stanje čvrste materije, jer su atomi na granici podvrgnuti periodičnom potencijalnom polju kristala sa obe strane granice. U amornom stanju atomi nisu podvrgnuti periodičnim graničnim

uslovima kao atomi na međupovršini, dok se u kristalnom stanju atomi relaksiraju do strukture sa manjom slobodnom energijom, a što je sprečeno na međupovršini jer ona predstavlja prelaz između dva kristala različite orijentacije. Unutrašnjost granice karakteriše smanjena gustina atoma (od 10 - 30%) i modifikovana atomska struktura u poređenju sa idealnom rešetkom. Na taj način, gustina atoma u sredini granice je manja nego u amorfnom stanju. S druge strane, kako je granica zrna oblast kontakta dva kristala različite orijentacije, atomska struktura granice zavisi od odnosa orijentacija između oba kristala i inklinacije granične ravni. To znači da svaki put kada se promeni odnos orijentacije i/ili inklinacije granične ravni, dolazi do formiranja nove strukture unutrašnjosti granice zrna. To ima za rezultat različitu strukturu granice zrna i duž samo jedne granice. Tako, u različitim granicama polikristala, koja se sastoji od mnogih slučajno orijentisanih kristala, formiraju se različite strukture granice sa različitim međuatomskim rastojanjem. Ovi varijeteti strukture granice i smanjena gustina atoma granice nisu zabeleženi u krupnozrnim materijalima ($>10\mu\text{m}$)^s, s obzirom da je zapreminski udeo granice $10^{-2}\%$ ili manji. Kada se zapreminski udeo granice poveća do oko 50% ili više, smanjenjem veličine kristala do nekoliko konstanti rešetke, tj. nekoliko nanometara, dobija se materijal koji se strukturno sastoji od dve komponente sličnih zapreminskih udela (sl.1).



Sl.1. Atomska struktura dvodimenzionalnih nanokristalnih materijala: atomi u centru kristala (●); atomi na granici kristala (○).

Kao što se vidi sa slike, veliki broj malih kristala sa različitom kristalografskom orijentacijom formiraju “kristalnu komponentu” i “graničnu komponentu”, mrežu granica, sa strukturom koja se razlikuje od granice do granice. Pri tome, granična komponenta ima sledeća dva oblika:

- Prosečna atomska gustina u oblasti granice je redukovana za 10-30% u odnosu na gustinu kristala, zavisno od tipa hemijske veze između atoma. Gustina granice atoma ne može se povećati ubacivanjem dodatnih atoma u granicu, jer je lokalna slobodna zapremina granice (tj. slobodna zapremina, raspodeljena između atoma granice) manja od atomske zapremine.
- Granice imaju širok spektar međuatomskih rastojanja, koja se kreću od gusto pakovanih atoma do široko rasprostranjenih (atomske gustine od 15-40%). Ovaj širok spektar međuatomskih rastojanja ne može biti uklonjen relaksacijom atoma.

Imajući u vidu da se polazna struktura, iako trpi izvesne promene tokom dalje prerade, u osnovnim crtama očuvava u strukturi krajnjeg proizvoda [1], nameće se neophodnost razrade većeg broja metoda za sintezu nanostrukturnih prahova.

Osnovne metode sinteze nanostrukturnih prahova na kontrolisan način zasnivaju se na hemijskim reakcijama, mehaničkom tretmanu, elektrolitičkom taloženju i atomizaciji tečnog metala.

1.1. Hemijski postupci sinteze nanostrukturnih prahova

Hemijskim postupcima se mogu dobiti prahovi skoro svih metala, pri čemu treba razlikovati nekoliko varijanti hemijske sinteze: razlaganje čvrste faze gasom, hidrid-dehidrid postupak, postupak reakcione sinteze tipa čvrsto-čvrsto, taloženje iz tečne faze, taloženje iz gasne faze, termičko razlaganje (isparavanje-kondenzacija).

Jedan od načina dobijanja prahova je razlaganje čvrste faze gasom, čiji je karakterističan predstavnik redukcija oksida. Pre same redukcije potrebno je odgovarajući oksid metala prečistiti. Redukcija oksida se vrši termohemijskom reakcijom koja uključuje redukujući gas, kao što je ugljen monoksid, vodonik, generatorski gas, vodeni gas ili prirodni gas [3, 4]. Gasna redukcija se primenjuje za dobijanje metalnih prahova, kao što su prahovi železa, nikla, molibdena, volframa, bakra. Ovako dobijeni prahovi nisu tečljivi i slabo se pakuju. Oblik i veličina čestica zavise od sastava i temperature gasa.

Reverzibilni hidrid-dehidrid proces sastoji se iz dve faze. Prvu fazu čini zasićenje metala vodonikom, što izaziva povećanje krtosti metala i na taj način omogućava njegovu kasniju mehaničku preradu mlevenjem. Druga faza se sastoji iz razlaganja hidrida metala zagrevanjem na pogodnim temperaturama, pri čemu se kao krajnji produkt dobijaju sitne čestice prahova odgovarajućih metala. Ovim postupkom se danas dobijaju prahovi titana i njegovih legura [4].

Prahovi intermetalnih jedinjenja dobijaju se postupkom reakcione sinteze tipa čvrsto-čvrsto, odnosno mešanjem elementarnih prahova komponenata. Intermetalna jedinjenja dobijena na ovaj način su porozne strukture. Dobri su električni provodnici i imaju visoku temperaturnu stabilnost. Ovim postupkom mogu se dobiti intermetalna jedinjenja kao što su: NiTi, Ni₃Al, Ni₃Si, TiAl₂, Ti₅Si₃, NbAl₃, Fe₃Al i TaAl₃.

Iz rastvora soli metala, kao što su nitrati, hloridi ili sulfati mogu se određenim tretmanom proizvesti talozi metala iz kojih se relativno lako, mlevenjem mogu dobiti prahovi. Proces se sastoji iz dve faze. U prvoj fazi (taloženje metala), soli metala se rastvaraju u vodi i talože kao sekundarna komponenta [3, 4]. U drugoj fazi procesa, vrši se mlevenje taloga u prah. Ovim postupkom, dobijaju se prahovi čistoće 99,8% i veličine čestica oko 1 μm. Pošto su čestice veoma sitne, pokazuju tendenciju da se aglomerišu. Prahovi metala dobijeni taloženjem iz rastvora soli metala, osim što su veoma čisti i sitni, različitog su oblika čestica (kubnog, nepravilnog i sunderastog), netečljivi i sa malom gustinom pakovanja.

Hemijska depozicija pare [2, 5] predstavlja metodu deponovanja filma različitih materijala, koji uključuje termički indukovanu reakciju molekula koji sadrži metal, na zagrejanj površini. Iparljiv prekursor se transportuje u reaktor, gde se adsorbuje na substrat, na kome dolazi do površinske reakcije. Metalni atom difunduje do formiranja stabilnog nukleusa i sukcesivnog rasta. Na ovaj način formiraju se metalne prevlake, ali je moguća reakcija u gasnoj fazi koja vodi ka dobijanju nanostrukturnog praha.

Reakcijama u gasnoj fazi proizvode se prahovi iz reaktivnih metala, pri čemu se talože čestice reda veličine nanometra [3]. Prah se dobija bez topljenja i kontakta sa sudom za topljenje, čime se izbegavaju glavni izvori kontaminacije. Hloridi, fluoridi i oksidi metala, kao što su V, Nb, W, Hf, Ti, Ag, Co, Ni ili Cr, su pogodni za gasnu precipitaciju.

Prahovi nekih metala se mogu dobiti kombinacijom razlaganja u gasovitom stanju i kondenzacije. Najčešći primer su prahovi železa i nikla, koji se mogu dobiti iz njihovih karbonila. Na ovaj način moguće je dobiti i prahove metala kao što su Cu, Cr, Pt, Rh, Au i Co. Međutim, velika količina energije koja je prisutna u ovom procesu, kao i opasnost od molekula karbonila po zdravlje, ne dozvoljavaju veće korišćenje ovog postupka, osim kod železa i nikla. Čestice prahova ovih metala su veoma sitne (10-1000nm), čiste, najčešće u obliku sušera, mada se mogu dobiti i sferni, polikristalni aglomerati.

Razvoj nove generacije savremenih materijala i u okviru njih posebno nanostruktura, uključuje i vrlo specifične tehnologije kakva je kriotehnologija, odnosno, sublimaciono sušenje [2, 6]. Ona se u osnovi bazira na faznom dijagramu vode i uslovima kada rastvarač sublimiše. Ova metoda omogućava dobijanje širokog spektra materijala, uključujući okside, neokside i metale. Takođe, kao hemijska metoda sinteze ona obezbeđuje mešanje na nivou rastvora, homogenost dobijenog praha, stabilise fizičko-hemijske uslove sinteze i obezbeđuje da se nukleacija kristalne faze u mikrozapremini odigrava na identičan način. Pored toga, obezbeđuje i veliku reproduktivnost svojstva. Veličine sintetisanih kristalita nalaze se u nanometarskom opsegu.

Reakcijama u aerosolu [2, 7] moguća je sinteza širokog spektra struktura i u okviru njih i nanostruktura. U osnovi metode je reakcija gas-tečno u disperznom sistemu (aerosolu), čijom kontrolom je moguće dirigovati veličinu, morfologiju, oblik i strukturu dobijenog praha. S obzirom na korelaciju koja je uspostavljena između morfologije čestica i parametara procesa, nanostrukture mogu biti sintetizovane na kontrolisan način primenom ove metode ili direktnom sintezom praha nanodimenzija, ili pak sintezom submikronskih čestica praha koje se sastoje od agregata nanočestica.

1.1.1. Sinteza ultra finih i nano prahova glinice

Glinica je jedan od najinteresantnijih keramičkih materijala. Nanokristalni prah $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ima izuzetan potencijal sa širokim opsegom primene, uključujući materijale sa visokim mehaničkim svojstvima, elektronsku keramiku, katalizatore, kao i materijale za proizvodnju satova i druge precizne opreme. Posebnu primenu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ima pri proizvodnji disperzno ojačanih legura različitim postupcima [8, 9, 10].

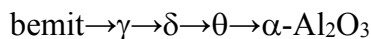
Za dobijanje praha nano glinice mogu se koristiti različite metode, kao što su: sol-gel metoda, hidrotermalna sinteza, metoda koprecipitacije, itd. [1].

Treba naglasiti da se veliki broj istraživača bavio postupcima sinteze $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, pri čemu je zajedničko za sve da stepen konverzije od prekursora do strukture $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ zavisi, pre svega, od temperature i vremena termičkog tretmana.

Ramanathan i sar. [11] su dobili $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ prah korišćenjem uree i AlCl_3 kao prekursora uz termički tretman na 1400°C . Sintezu finog praha $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ iz gasne faze prekursora vršili su Borsella i sar. [12], pri čemu su radili seriju eksperimenata sa termičkim tretmanom u temperaturnom opsegu $1200\text{-}1400^\circ\text{C}$. Ding i sar. [13] su sintetizovali $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ korišćenjem reakcije $2\text{AlCl}_3 + 3\text{CaO} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CaCl}_2$ na temperaturi od 1250°C . U radu [14] prikazan je postupak sinteze ultra finog praha $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sol-gel metodom na temperaturi od 1100°C .

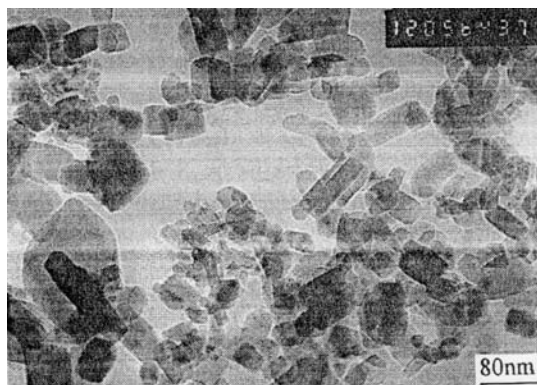
Hayashi i sar. [15] su sintetizovali fini prah α -Al₂O₃ na temperaturi od 1050°C, korišćenjem amonijum aluminijum karbonat hidroksida kao prekursora.

Najčešći prekursor za dobijanje α -Al₂O₃ je bemit (AlO(OH)). Tokom termičkog tretmana bemit prolazi kroz sledeće fazne transformacije:



Transformacija θ u α -Al₂O₃ se odvija mehanizmom nukleacije i rasta kristala. Ovaj mehanizam se sastoji iz tri faze: primarna kristalizacija, rast zrna i sekundarna kristalizacija [16, 17]. Kod disperznih sistema najznačajnije su prva i druga faza. Mehanizam ove transformacije je ispitivan sa i bez dodatka α -Al₂O₃ čestica kao centara nukleacije [18-21]. U ovim radovima je zaključeno da prisustvo inicijalnih centara nukleacije smanjuje energiju aktivacije transformacije i potrebnu temperaturu. Takođe, greške u strukturi θ -Al₂O₃ utiču na stvaranje, osobine i rast α -Al₂O₃ nukleusa.

U radu [22] prikazan je postupak sinteze neaglomerisanog nano praha glinice sol-gel metodom, odnosno metodom dobijanja koloidnog gela dodavanjem NH₃×H₂O u rastvor Al(NO₃)₃×9H₂O uz intenzivno mešanje i korišćenje polietilenglikola za deaglomeraciju. Nakon odgovarajućih termičkih tretmana, iz koloidnog gela se taloži α -Al₂O₃. Na sl. 2 dat je prikaz mikrostrukture α -Al₂O₃ praha dobijenog prethodno opisanim sol-gel postupkom.

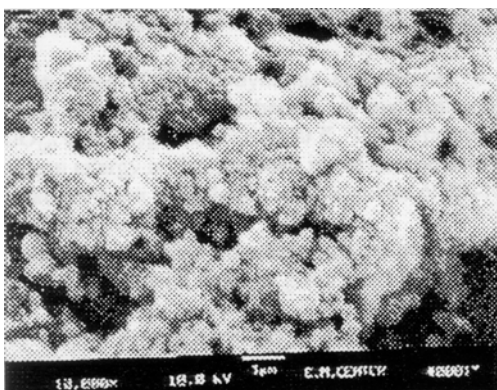


Sl. 2. Mikrostruktura α -Al₂O₃ praha dobijenog sol-gel metodom (TEM)

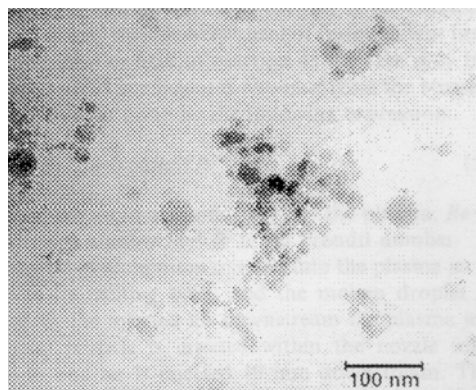
U radu [23] prikazan je hemijski postupak sinteze α - Al_2O_3 , pri čemu se kao polazne hemikalije koriste $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$, trietanolamin, saharoza i HNO_3 . U početnoj fazi postupka, mešaju se jednake količine $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ i dejonizovane vode, tako da se dobija masa poput paste. Da bi se dobio viskozni rastvor, pasti se dodaje trietanolamin. Na početku trietanolamin formira talog (usled formiranja Al^{3+} -hidroksida) sa metalnim jonima. Ovako dobijeni talog se rastvara i dobija se bistar rastvor zagrevanjem na oko 150°C . Nakon rastvaranja taloga, rezultujućem rastvoru se dodaje rastvor saharoze. Da bi pH vrednost bila 3-4, dobijenoj mešavini se dodaje nekoliko kapljica HNO_3 . Kontinuirano zagrevanje dobijenog rastvora na temperaturi od 180°C izaziva stvaranje pene i mehurića. Kada se izvrši kompletna dehidratacija, sami nitrati se razlažu razvojem braon para azot dioksida, koji iza sebe ostavlja crne pufnaste prahove velike zapremine, tj. prethodnike prahova. Ovako dobijeni prekursor se, nakon mlevenja, termički obrađuje na različitim temperaturama, pri čemu se dobija fini prah Al_2O_3 . Termički tretman prekursora odvijao se na vazduhu u toku 1 časa pri temperaturama od 800 , 900 , 1000 , 1100 i 1150°C i brzini zagrevanja od $8^\circ\text{C}/\text{min}$. Karakterizacija prahova dobijenih prethodno opisanim postupkom ukazuje da su dobijeni neaglomerisani nanokristalni prahovi α - Al_2O_3 sa veličinom čestica od oko 20nm .

Kao što je rečeno, jedan od načina dobijanja nano čestica glinice je metod hidrotermalne sinteze. Ovaj metod je predstavio T. Tsuchida u svom radu [24]. Hidrotermalna sinteza omogućava niske temperature dobijanja submikronskih oksidnih prahova sa ujednačenom veličinom čestica izbegavajući fazu kalcinacije koja je neophodna u procesu dobijanja oksida preko gela. Bemit se hidrotermalnom sintezom dobija iz hidralgilita ili amorfno hidratnog gela alumine. Sirovine za dobijanje α - $\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ se smeštaju u Ag ili teflonsku cev zajedno sa različitim rastvorima (H_2O , NaOH , KOH , NH_4OH i KI) i stavljaju u autoklav na temperaturu od 200 - 300°C u trajanju od 0-48h.

U radu [25] prikazan je postupak sinteze ultra finog i nano praha alumine u plazma reaktoru “in flight” metodom (metodom “unutrašnjeg leta”). Sklop reaktora je modularne konstrukcije sa plazma gorionikom postavljenim na deo glave gorionika, koji vodi do glavnog segmenta, odnosno cilindričnog suda sa duplim zidom hlađenim vodom. Prečnik cilindričnog suda je 300mm, a njegova dužina 600mm. Postupak se sastoji iz ubrizgavanja metalnog, odnosno keramičkog praha u mlaz plazme kroz bočni otvor, koji se nalazi na anodi plazma gorionika, i ubrizgavanja komprimovanog vazduha (reaktivni gas) niz mlaz plazme, 10mm od mlaznice, pomoću ubrizgivača postavljenog na delu glave gorionika. Kao mlaz plazme koristi se mešavina argona i azota. Metalni, odnosno keramički prah se prenosi mlazom plazme pomoću punjača praha. Brzina punjenja praha i brzina tečenja nosača gasa su strogo kontrolisani. Pri sintezi ultrafinog i nano praha alumine, aluminijumski prah se ubrizgava u plazmu, a komprimovan vazduh niz mlaz plazme. Čestice aluminijumskog praha se tope i isparavaju, a istopljene kapljice i pare aluminijuma reaguju sa kiseonikom obrazujući, usled visoko neuravnotežene prirode procesa, nano prah $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, koji se prikuplja na zidovima reaktora. Visoka temperatura plazma medijuma uz visoko egzotermnu prirodu reakcije oksidacije dovodi do razlaganja aluminijum oksida na njegove sub-oksidge, aluminijum i kiseonik, koji se potom ponovo kombinuju u hladnim zonama zida reaktora obrazujući nano prah $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, čija je veličina čestica ispod 30nm [25].



Sl. 3. SEM praha alumine sintetizovanog u plazma reaktoru

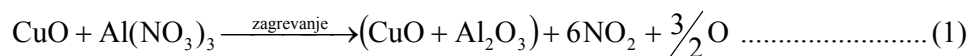


Sl. 4. TEM praha alumine sintetizovanog u plazma reaktoru

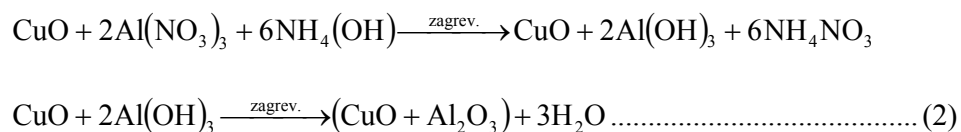
1.1.2. Sinteza ultra finih i nanokompozitnih prahova na bazi bakra i srebra

Iako dobijanje prahova hemijskim putem, taloženjem iz tečne faze, nije novi postupak, u poslednje vreme je, zbog razvoja savremenih materijala sa unapred zadatim svojstvima, došlo do intenzivnog interesovanja za ovaj način dobijanja, pre svega nano prahova. Pri ovome se misli na dobijanje prahova disperzno ojačanih i kompozitnih materijala na bazi nano prahova sa homogenom raspodelom disperzoida u matrici osnovnog metala [22, 26-29].

Pored konvencionalnih načina dobijanja kompozita na bazi Cu-Al₂O₃, u radu [26] dat je prikaz dobijanja ovih kompozita hemijskim putem, taloženjem iz tečne faze, uz uporednu analizu svojstava dobijenih sinterovanih uzoraka. Prema [26], poznata količina Al(NO₃)₃ se rastvara u određenoj količini destilovane vode, čemu se dodaje zahtevana količina CuO. Dobijena smeša se zagreva na temperaturi od 400-450°C, a potom na 850°C kako bi se dobila smeša prahova CuO i Al₂O₃, direktno upotrebljiva za presovanje i sinterovanje.

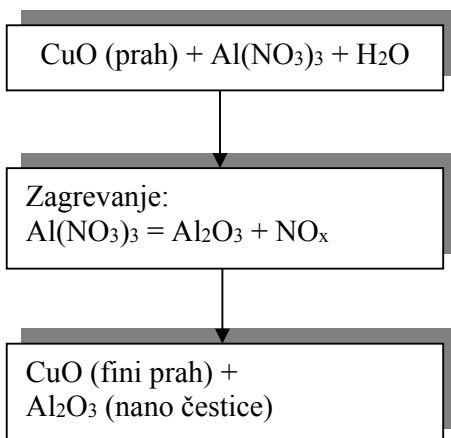


U drugom slučaju, prema [26], smeši CuO i Al(NO₃)₃ u zahtevanoj proporciji dodaje se destilovana voda, kako bi se napravio rastvor CuO u Al(NO₃)₃. Stehiometrijska količina NH₄OH dodaje se prethodnom rastvoru kako bi hidrolizovala Al(NO₃)₃ potpuno u Al(OH)₃. Rastvor CuO i Al(OH)₃ se filtrira, a čvrsta smeša zagreva na 850°C, kako bi se Al(OH)₃ razložio do Al₂O₃.

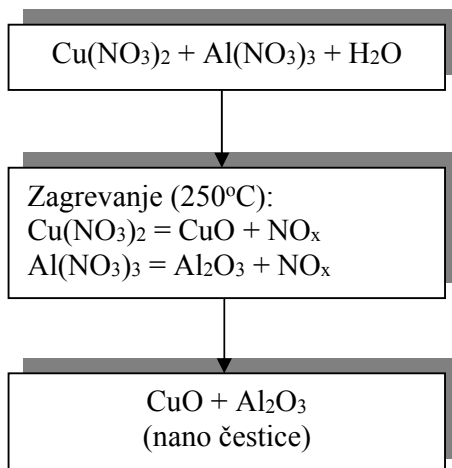


Ovako formirane smeše CuO i Al₂O₃ nano prahova presuju se na sobnoj temperaturi i sinteruju u atmosferi vodonika na određenoj temperaturi i u toku određenog vremena.

Na sl. 5 i 6 dat je šematski prikaz postupka dobijanja nanokompozitnih prahova hemijskim putem, taloženjem iz tečne faze, pogodnih za dalju konsolidaciju i sinterovanje u cilju dobijanja disperzno ojačanog sistema Cu-Al₂O₃ [28].



Sl. 5. Dobijanje mešavine CuO (finog praha) i Al₂O₃ (nano čestica) taloženjem iz tečne faze



Sl. 6. Dobijanje nanokompozitnog praha Cu+Al₂O₃ taloženjem iz tečne faze

U prvom slučaju, polaznu osnovu predstavlja rastvor CuO u $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (sl. 5), a u drugom vodeni rastvori $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ i $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (sl. 6), koji se, u cilju postizanja zahtevanog hemijskog sastava, nanometarske veličine čestica i homogene raspodele disperzoida, podvrgavaju odgovarajućem hemijskom i termičkom tretmanu.

Za poboljšanje mehaničkih i električnih svojstava elektroda za tačkasto zavarivanje, $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ nanokompozitni prahovi su dobijeni termohemijskim postupkom, koji se sastojao iz četiri faze[27]:

- dobijanje vodenog rastvora u kome su $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ i $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ rastvoreni do postizanja zahtevanog sastava $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ nanokompozitnog sistema,
- suvo raspršivanje rastvora u cilju dobijanja polaznih prahova za sintezu $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ nanokompozita,
- proces termičkog tretmana (odsoljavanje) u atmosferi vazduha u cilju uklanjanja isparljivih komponenata (NO_x , vlaga) i, simultano, sinteza $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ kompozita oksidacijom korespodentnih metalnih komponentni,
- redukcija CuO termičkim tretmanom u atmosferi vodonika na temperaturama od 150 i 200°C u toku 30 i 60 min.

Imajući u vidu izuzetnu električnu i toplotnu provodljivost, nisku kontaktnu otpornost, sposobnost oblikovanja deformacijom, kao i mogućnost lemljenja i zavarivanja, srebro, u poslednje vreme, nalazi sve veću primenu u razvoju novih poboljšanih vrsta materijala sa unapred zadatim svojstvima, pre svega disperzno ojačanih i kompozitnih materijala, koji imaju širok spektar primene kao kontaktne materijali u oblasti elektrotehnike.

Ag-Cu i Ag-Ni kontaktne materijali se odlikuju dobrom otpornošću na električno habanje i kontaktno zavarivanje, koja raste sa sadržajem bakra, odnosno nikla. Sadržaj bakra i nikla u niskim koncentracijama, kod ovih kontaktnih materijala, znatno poboljšava mehanička svojstva i otpornost na električno habanje, bez redukovanja električne provodljivosti i povećanja

kontaktne otpnosti. Ag-Cu i Ag-Ni kontaktni materijali se odlikuju dobrom sposobnošću oblikovanja deformacijom i koriste se za lemljenje i zavarivanje.

Pored ovih, dobro su poznati kontaktni materijali tipa Ag-SnO₂, Ag-CdO, Ag-W, Ag-WC, Ag-grafit, Ag-Mo, dobijeni postupcima metalurgije praha [30].

U radu [31] dat je prikaz istraživanja usmerenih ka sintezi srebro-bakar (II) oksid kompozitnog praha, koji sadrži 60-95 zap. % Ag, postupkom sprej pirolize na 1000°C. Polaznu osnovu predstavljaju vodeni rastvori srebro i bakar nitrata pomešani u količinama neophodnim za dobijanje odgovarajućeg odnosa srebra i CuO u dobijenom kompozitnom prahu. Srebro nitrat se tokom termohemijskog postupka razlaže na metalno srebro, dok bakar nitrat daje stehiometrijsku količinu bakar (II) oksida kada se podvrgne sprej pirolizi na vazduhu pri dovoljno visokim temperaturama. Rastvori su atomizirani korišćenjem modifikovanog ultrazvučnog ovlaživača, kao aerosolnog generatora. Kapljice aerosola su nošene strujom vazduha određene brzine kroz trozonsku Lindbergovu peć sa mulitnom cevi, a dobijeni prahovi su sakupljani na filteru određenih karakteristika. Vreme zadržavanja struje aerosola u peći, posle korekcije usled temperaturnih promena, bilo je ~9-10s.

Kompozitni Ag-CuO prah, koji sadrži 60-95 zap. % Ag, uspešno je sintetizovan sprej pirolizom vodenih rastvora srebro i bakar nitrata na 1000°C. Dobijen je prah sa submikronskom veličinom čestica i dobro dispergovanim fazama. Morfologija površine čestica, viđena skanirajućom elektronskom mikroskopijom, znatno je varirala sa sadržajem srebra u dobijenom kompozitnom prahu. Površinska glatkoća i sferičnost čestica su se znatno povećavali sa povećanjem sadržaja Ag, a interne morfologije, posmatrane TEM-om, su bile slične za sve sastave [31].

Takođe, u radu [32] dat je prikaz sinteze nanokompozitnih prahova Ag-ZnO i Fe-SiO₂ postupkom sprej pirolize iz rastvora njihovih prekursora. Pri sintezi nanokompozitnog praha Ag-ZnO rastvor prekursora je dobijen rastvaranjem komercijalnih prahova ZnO i Ag₂O u NH₄OH sa dodatkom NH₄HCO₃ i NH₄NO₃. Karakterizacija sintetisanih prahova ukazuje da su tokom

eksperimentalnih istraživanja dobijeni nanokompozitni prahovi sa dobro dispergovanim fazama.

U radovima [33, 34] dat je prikaz karakterizacije i sinteze nanokompozitnih Cu-Ag prahova postupkom mehaničkog legiranja.

Mehaničko legiranje vršeno je u SPEX8000 mešaču, pri čemu su prahovi bakra i srebra pomešani prema zahtevanom sastavu $\text{Cu}_{50}\text{Ag}_{50}$ nanokompozitnog sistema. U radu [33], temperatura mlevenja je bila blizu temperature tečnog azota, dok je u radu [34] varirala od sobne temperature do 230°C . Proces mlevenja vršen je u atmosferi argona. Prahovi su bili najpre predlegirani mlevenjem na sobnoj temperaturi u trajanju od 24 časa, a potom mleveni 5 časova na odgovarajućoj temperaturi.

Dobijeni rezultati istraživanja, prikazani u radovima [33, 34], ukazuju na mogućnost sinteze $\text{Cu}_{50}\text{Ag}_{50}$ nanokompozitnih prahova odgovarajućih svojstava mlevenjem na povišenim temperaturama. Razlaganje polaznog čvrstog rastvora prethodi rekristalizaciji jako deformisanog inicijalnog praha. Na dovoljno niskoj temperaturi mlevenja (120°C) ili tokom dovoljno kratkog vremenskog intervala (1h, 230°C) razlaganje se odigrava na skali od 10nm. Na višoj temperaturi ili pri dužim vremenskim intervalima odigravaju se dinamička, odnosno statička rekristalizacija, a nanokompozitni prahovi nastali kao njihov rezultat su izuzetno homogeni sa skalom razlaganja u opsegu od 30nm posle dinamičke rekristalizacije, do 75nm posle statičke rekristalizacije, u direktnom odnosu sa ostvarenom veličinom zrna, 20 odnosno 40nm.

1.2. Mehanički postupci sinteze nanostrukturnih prahova

Sinteza različitih tipova materijala, od metalnih do jonskih (legure, jedinjenja, kompoziti) sa raznolikošću strukture (kvazikristalna, amorfna, kristalna) može se dobiti u postupku mehanosinteze [2, 35]. U osnovi ove sinteze je dovođenje čvrste materije u neuređeno stanje, dovođenjem energije mlevenja u visokoenergetskim vibracionim i planetarnim mlinovima i

indukovanje ili aktiviranje fazne transformacije ili reakcije. Ovim postupkom moguća je sinteza kristalnih materijala sa zrnima nanometarske veličine, kao i jedinjenja od elementarnih prahova. Visokoenergetskim mlevenjem smeše metala i grafita formirani su stabilni i metastabilni karbidi na bazi TiC, SiC, WC, zatim njihove smeše i novi karbidi sa veličinama kristala 10-20nm. Takođe, mlevenjem metala i silicijuma ostvarena je direktna sinteza silicida na sobnoj temperaturi sa veličinom kristala od 9-15nm, sastava MSi_2 (M=Fe, Co, Ni...). Osim toga, sintetizovani su nanostrukturni aluminidi i germanidi. Mehaničko legiranje i njegova evolucija u različite procese, kao što je mehanosinteza, pogodna je metoda za dobijanje različitih keramičkih i kompozitnih materijala sa nanofaznom strukturom u većim količinama.

Mehaničke metode dobijanja prahova zasnivaju se na usitnjavanju polaznog materijala dejstvom spoljašnjih sila, pri čemu treba razlikovati četiri osnovna načina mehaničkog usitnjavanja: udarnim dejstvom, atritiranjem, sečenjem i pritiskanjem [3, 4].

Prvi način se sastoji iz brzog i trenutnog drobljenja materijala, dok se u procesu atritiranja materijal usitnjava trenjem. Sečenje, odnosno smicanje se primenjuje kod materijala koji su ekstremno tvrdi. Četvrti način dobijanja prahova mehaničkim usitnjavanjem se zasniva na razgradnji materijala dejstvom sile pritiska. Često se, pri dobijanju prahova, ova četiri načina međusobno kombinuju.

Pored dobijanja prahova od tvrdih i ktrih materijala, postupak mlevenja se koristi i za dobijanje prahova disperzno ojačanih i kompozitnih materijala, i to tehnikom mehaničkog legiranja.

Mehaničko legiranje predstavlja visokoenergetski proces mlevenja, kojim se proizvode prahovi različitog sastava sa homogenom i sitnozrnim strukturom. Suština ovog procesa je legiranje u čvrstom stanju hladnim, uzastopnim zavarivanjem i lomom čestica prahova odgovarajućih materijala. Razvojem tehnike mehaničkog legiranja, omogućena je izrada disperzno ojačanih materijala, koji u sebi sadrže čestice disperzoida submikronske veličine sa homogenom raspodelom u osnovnom materijalu [4, 36, 37].

Proces mehaničkog legiranja može da se vrši u različitim mlinovima: atritorima, vibracionim mlinovima ili konvencionalnim mlinovima sa kuglama. Stalnim udarima, hladnim zavarivanjem i lomom čestica dobijaju se prahovi zahtevanih svojstava [4].

Za dobijanje finih prahova, obično se koriste mlinovi sa kuglama, kod kojih mlevenje vrše kugle (čelične, od čvrste legure, keramičke).

Udarno naprezanje, σ , koje je potrebno primeniti da bi došlo do loma krtoeg materijala u mlinu, zavisi od defekata u strukturi i osetljivosti na rast loma [3]:

$$\sigma = \sqrt{\left(\frac{2 \cdot E \cdot r}{D}\right)} \dots \dots \dots (3)$$

gde je:

- E - modul elastičnosti,
- r - poluprečnik defekta ili postojeće pukotine,
- D - prečnik čestice.

Saglasno jednačini (3), veće čestice zahtevaju manje udarno naprezanje za lom. Sa smanjenjem veličine čestica u toku mlevenja, povećava se naprezanje neophodno za njihovo dalje usitnjavanje, što rezultuje u produžavanju vremena mlevenja i smanjenju produktivnosti.

Za izračunavanje relativne energije, potrebne za mlevenje praha, koristi se sledeća empirijska jednačina:

$$W = g(D_f^{-a} - D_i^{-a}) \dots \dots \dots (4)$$

gde je:

- D_i - početna veličina čestice,
- D_f - konačna veličina čestice,
- g - konstanta, koja zavisi od materijala, kugli, oblika mlina i operacije mlevenja,
- a - eksponent, koji ima vrednost između 1 i 2.

Mehanizam mlevenja zavisi od nekoliko faktora [4, 36, 37]: geometrije mlina, težine kugli, brzine okretanja bubnja, zapremine materijala, dužine mlevenja i sredine u kojoj se proces mlevenja vrši, pri čemu je jedan od glavnih faktora brzina okretanja mlina. Povećanjem brzine obrtanja mlina povećava se visina padanja kugli, a tim i udeo mlevenja za račun udarnog dejstva. Suviše mala brzina obrtanja usporava kugle i one se vraćaju unazad. Međutim, sa daljim povećanjem brzine obrtanja može se doći u situaciju da se kugle, usled dejstva centrifugalne sile, prilepe uz zidove mlina i okreću zajedno sa njim, tako da ne dolazi do mlevenja materijala. Ovakva brzina bubnja naziva se kritičnom i određuje se, za datu geometriju mlina, prema sledećoj jednačini:

$$\omega_{kr}^2 \cdot r_b = g \dots\dots\dots(5)$$

gde je:

ω_{kr} - kritična brzina obrtanja mlina,

r_b - poluprečnik bubnja,

g - ubrzanje zemljine teže.

Konačno, vreme potrebno da se ostvari homogeno mehaničko legiranje zavisi od primenjene sile, promene veličine čestica, geometrije mlina i brzine rotacije mlina.

Za optimalno mlevenje, prečnik kugli treba da je približno 30 puta veći od prečnika čestica materijala koji se melje. Zapremina kugli je oko 50% od zapremine mlina, dok je zapremina popunjenog materijala oko 25% od zapremine mlina. Pošto uneti materijal ispunjava prostor između kugli, aktivna zapremina je 50% od zapremine mlina [3].

Proces mlevenja se obično ne koristi za duktilne materijale, pošto se oni lako ne lome. U ovom slučaju, često se prethodno vrši proces hidriranja duktilnih materijala koji, kao hidridi postaju krti i mogu lako da se usitnjavaju. U procesu dehidriranja, iz čestica prahova se oslobađa vodonik, tako da materijal postaje ponovo duktilan [3, 4].

U mlinovima sa kuglama najpogodnije je vršiti mlevenje tvrdih i krutih materijala. Na ovaj način dobijeni prahovi odlikuju se velikom nasipnom gustoćom, a oblik čestica je nepravilan [38] (sl. 7). Često se, radi intenziviranja procesa mlevenja upotrebljava tečna sredina, koja treba da bude inertna kako u odnosu na materijal koji se melje, tako i u odnosu na materijal od koga su izrađene kugle i zidovi bubnja.



Sl.7. Prah disperzno ojačanog bakra proizveden mlevenjem

Pri mlevenju nekog materijala potrebno je vršiti strogu kontrolu procesa, odnosno preduzeti odgovarajuće mere protiv kontaminacije praha. Problem kontaminacije može biti umanjen korišćenjem kugli i posude za mlevenje od istog materijala od koga je prah koji se melje. Ravnoteža između mlevenja i zavarivanja postiže se upotrebom organskih fluida, kao što su alkohol ili heptan.

Iako ova tehnika nije posebno energetska efikasna, mogu se dobiti specijalne vrste legura sa strukturom koja u sebi sadrži metastabilne faze, zrna submikronske i nanoveličine ispod 100nm, amorfne faze, itd.

2. SINTEROVANJE METALNIH MATERIJALA

2.1. Osnovni principi fizike sinterovanja

Tokom zagrevanja disperzne smeše kristalnih (ili nekristalnih) materijala odigrava se proces sinterovanja. Pri tome se dobijaju polikristalni materijali, isto kao i tokom očvršćavanja rastopa materijala. Prilikom sinterovanja dobijaju se više ili manje porozni materijali, mada se specijalnim tretmanom mogu dobiti visokoporozni, ali i neporozni materijali [39].

Mnogobrojni pokušaji sveobuhvatnog opisivanja pojma sinterovanja nisu, do danas, rezultovali u jasnoj definiciji. Uglavnom se uočavaju dva prilaza, bilo opisivanjem fizičkih fenomena koji se odvijaju u toku procesa, bilo opisivanjem tehničkih i industrijskih procesa koji se koriste. Prvi način je znatno teži, s obzirom na još uvek nepotpuno razumevanje fizičkih i hemijskih procesa koji se odvijaju, uglavnom simultano u materijalu.

Danas su dobro razvijeni principi fizike sinterovanja na osnovu pojave difuzije, kripa i rekristalizacije, tj. na atomskom nivou, ne vodeći računa o specifičnostima elektronske strukture kristala. Međutim, očigledno je da su procesi difuzije, kripa i rekristalizacije, kao i površinska svojstva materijala, uslovljeni elektronskom građom materije. S obzirom na to, na osnovama elektronske građe jedino može da bazira opšta teorija sinterovanja [40-43].

Poseban značaj imaju proučavanja sinterovanja kao simultanog procesa smanjenja poroznosti sistema i rasta zrna [44-45], odnosno redukcije specifične površine za vreme sinterovanja i uticaja raspodele veličine čestica na kinetiku procesa [46]. Pri tome se u poslednje vreme pažnja poklanja i problemima simultanog određivanja aktivacione energije sinterovanja i kinetike sinterovanja u neizotermkim uslovima [47-50].

Značajan doprinos poznavanju suštine procesa sinterovanja pružaju istraživanja sinterovanja ultradisperznih čestica [51, 52].

U osnovi, sinterovanje prahova obuhvata dva fenomena [4]:

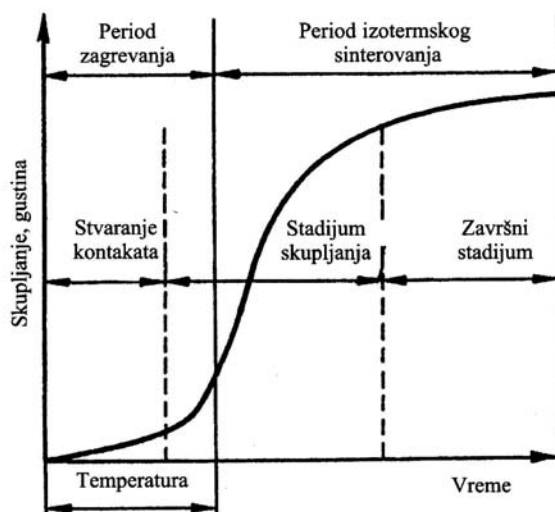
- a) adheziju ili zavarivanje površina čestica,
- b) promenu oblika čestica.

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

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) [39, 53-56].

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.

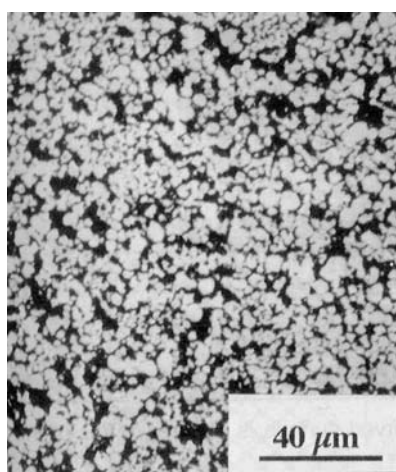
Proces sinterovanja se, uslovno, može podeliti na tri stadijuma, pri čemu se vodi računa uglavnom o geometrijskim promenama tokom procesa (sl. 8) [36].



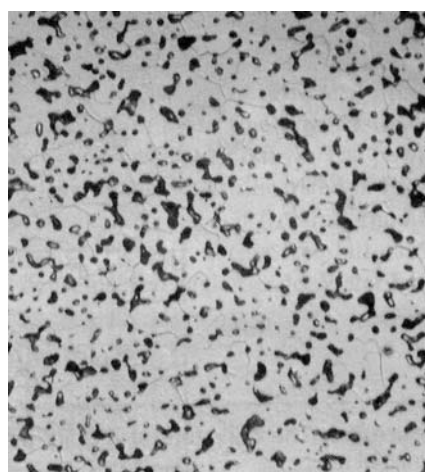
Sl. 8. Šematski prikaz stadijuma sinterovanja

U početnom stadijumu ostvaruje se kontakt između pojedinih čestica, dok istovremeno čestice zadržavaju strukturnu individualnost. U srednjem

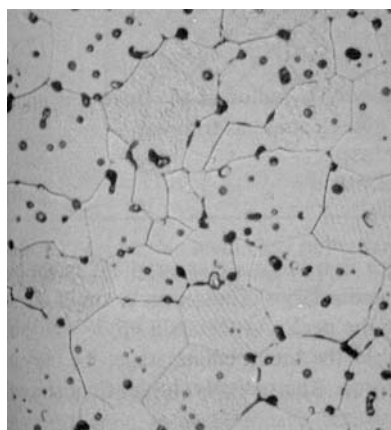
stadijumu počinje obrazovanje zatvorenih pora, pri čemu čestice gube svoju individualnost. Završni stadijum karakteriše postojanje zatvorenih pora i rast zrna. Međutim, treba napomenuti da u realnim uslovima nije moguće jasno razdvojiti granice između odgovarajućih stadijuma [39]. Na sl. 9 (a, b, c) prikazane su karakteristične mikrostrukture za svaki od navedenih stadijuma sinterovanja. Mikrofotografija na sl. 9 (d) pokazuje lom duž granice zrna uzorka sinterovanog do završnog stadijuma. Sferične pore su prisutne na lomu duž granice zrna, što je pogodno za nastavljavanje zgušnjavanja materijala u završnom stadijumu [3].



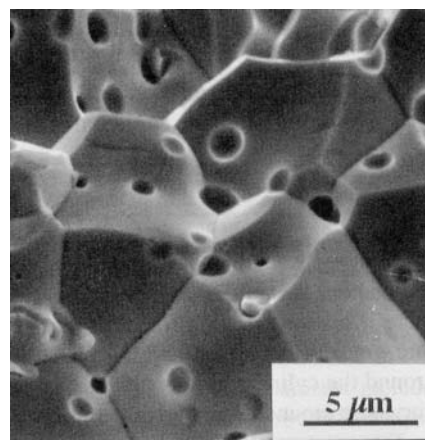
a)



b)



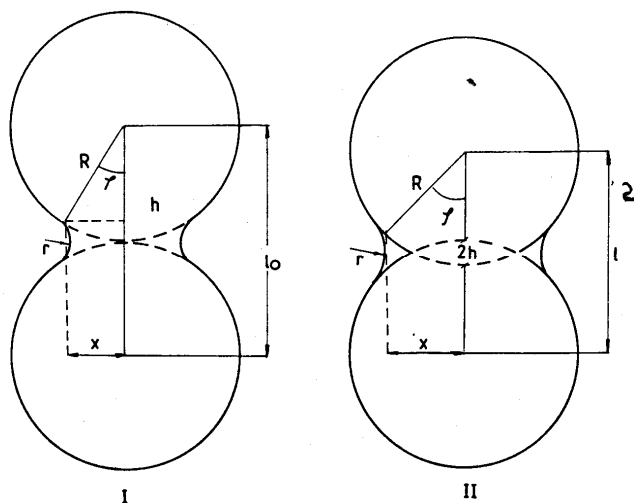
c)



d)

Sl. 9. Mikrostrukture karakteristične za određene stadijume sinterovanja
a) početni, b) srednji, c) završni d) lom duž granice zrna uzorka sinterovanog do završnog stadijuma

Velika složenost procesa koji se odigravaju tokom sinterovanja realnih disperznih materijala i nemogućnost neposrednog posmatranja kompleksnog delovanja svih mehanizama odgovornih za ovaj proces, uslovili su proučavanje delovanja pojedinih mehanizama na modelima (Ja. I. Frenkelj - 1946, B. Ja. Pines - 1946, G. C. Kučinski - 1949, itd.).



Sl. 10. Model prirastanja dve čestice [34]

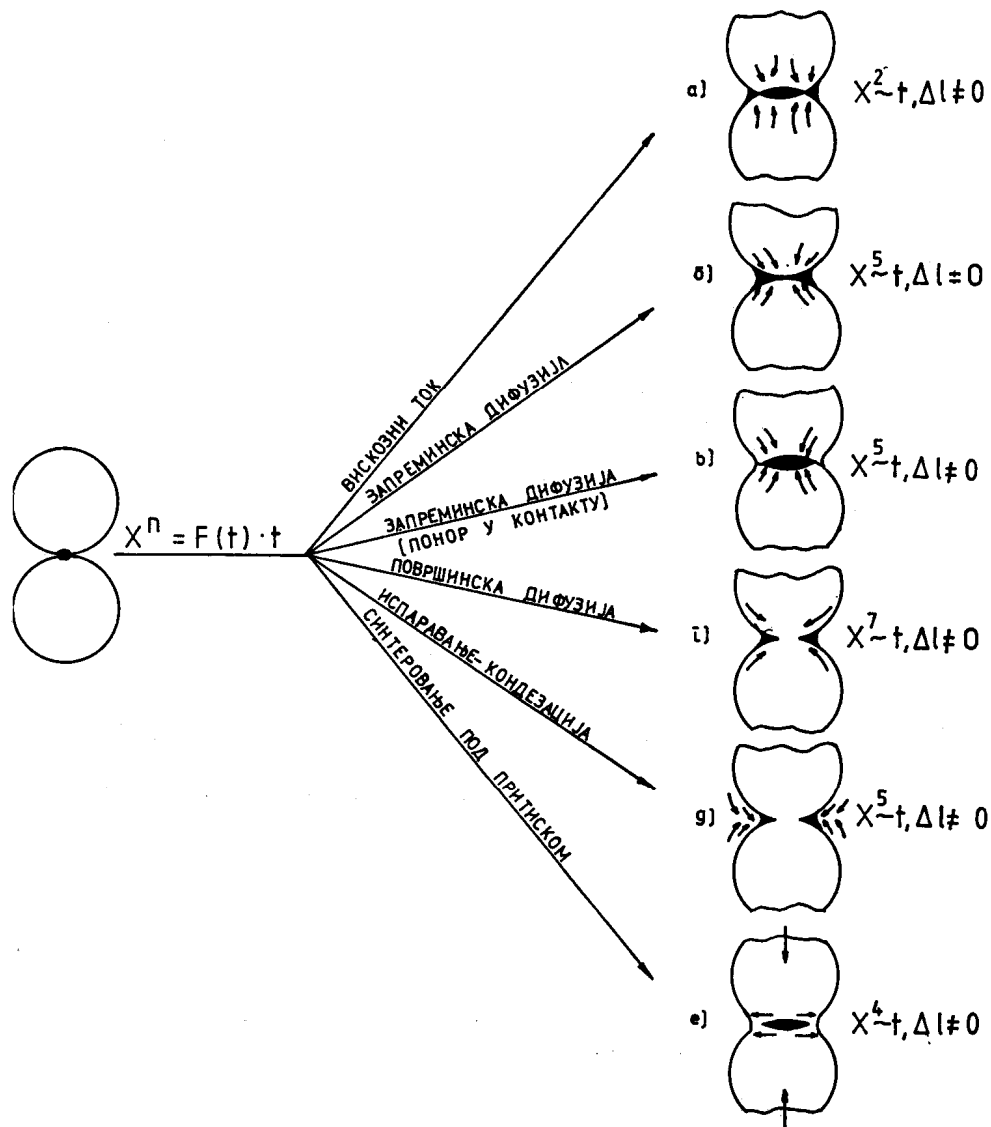
(I - rastojanje između centara sfera se ne menja;

II - rastojanje između centara sfera se smanjuje)

Obično se kao model za proučavanje procesa sinterovanja koriste dve kugle. Posmatra se njihovo prirastanje, odnosno povećanje površine njihovog dodira (vrata), pri čemu dolazi do relativnog smanjenja linearnih dimenzija modela [39, 57, 58].

U oblasti viših temperatura, kada su difuziona pokretljivost atoma i napon para materijala dovoljno veliki, rast površine kontakta može biti posledica sledećih elementarnih mehanizama (sl. 11) [39]:

1. viskoznog toka,
2. zapreminske difuzije,
3. difuzije po granicama zrna,
4. površinske difuzije,
5. transporta mase kroz gasnu fazu.

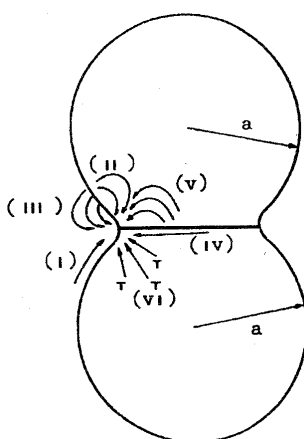


Sl. 11. Šema sinterovanja dve sferne čestice različitim mehanizmima [39]

Kao što je rečeno, proces sinterovanja realnih sistema uslovno se deli na tri stadijuma (početni, srednji i završni), u okviru kojih se u principu mogu odvijati svi mehanizmi transporta mase. Zbog toga se, da bi se dobila kompletna i realna slika o procesu sinterovanja nekog disperznog sistema, mora uzeti u obzir delovanje svih mehanizama (tab. I i sl. 12) [39, 59].

Tabela I. Difuzioni mehanizmi transporta mase tokom procesa sinterovanja

| Oznaka | Mehanizam transporta mase | Izvor toka | Ponor toka |
|--------|--------------------------------|--------------|------------|
| I | površinska difuzija | površina | vrat |
| II | zapreminska difuzija | površina | vrat |
| III | transport mase kroz gasnu fazu | površina | vrat |
| IV | difuzija po granicama zrna | granica zrna | vrat |
| V | zapreminska difuzija | granica zrna | vrat |
| VI | zapreminska difuzija | dislokacija | vrat |



Sl. 12. Šematski prikaz puteva transportnih mehanizama tokom sinterovanja

Svojstva sinterovanih materijala zavise kako od sastava i strukture prisutnih faza, tako i od njihove međusobne uređenosti ili mikrostrukture.

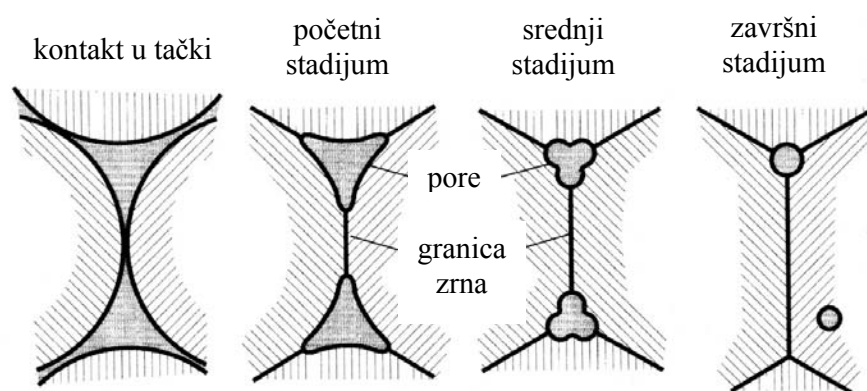
Sa geometrijske tačke gledišta mikrostrukturu karakteriše veličina, oblik i orijentacija zrna [39].

Karakterističnu osobenost polikristalnih materijala predstavljaju unutrašnje granice između pojedinih zrna polikristala. Nezavisno od toga da li su to granice između različito orijentisanih zrna jedne faze ili između zrna različitih faza, one predstavljaju oštre promene unutrašnje strukture svih materijala. S obzirom na to, unutrašnje granice značajno utiču na svojstva polikristalnih materijala [39].

Pore su isto tako mikrostrukturni konstituenti polikristalnih materijala i imaju veliki uticaj na ponašanje materijala. Tako, na primer, one mogu izazvati

koncentraciju naprezanja, koja je veća od čvrstoće na smicanje ili naprezanja na razaranje. Poroznost, isto tako, utiče na magnetna svojstva [39].

Opšti izgled promene strukture pora u toku sinterovanja prikazan je na sl. 13 [3]. Posle početnog stadijuma, granice zrna i konfiguracija pora kontrolišu brzinu sinterovanja. Na početku srednjeg stadijuma, pore se savijaju i zauzimaju položaje na mestima preseka granica zrna. Sa produžavanjem vremena sinterovanja, oblik pora se približava cilindričnom obliku, pri čemu se zgušnjavanje materijala odigrava na račun smanjenja prečnika pora.



Sl. 13. Šematski prikaz strukturnih promena pora u toku sinterovanja

U kasnijem stadijumu sinterovanja, interakcija između pora i granica zrna može imati tri forme: usporavanje rasta, pore mogu ometati kretanje granica zrna u toku rasta zrna ili pore mogu biti izolovane u unutrašnjosti zrna. Na uobičajenoj temperaturi sinterovanja, mnogi materijali pokazuju umerenu do visoku brzinu rasta zrna. Sa povećanjem temperature, brzina kretanja granica zrna se povećava. Do razdvajanja pora i granica zrna dolazi usled sporijeg kretanja pora u odnosu na kretanje granica zrna [3].

Pore mogu zauzeti položaj na ivicama zrna ili u unutrašnjosti zrna. S obzirom da pore smanjuju ukupnu granicu zrna, a samim tim i energiju, to je energija sistema manja za slučaj kada pore zauzimaju položaj na ivicama zrna. Kada se pora i granica zrna razdvoje, povećava se energija sistema srazmerno sa veličinom novonastale površine. Razdvajanje pora i granica zrna limitira

konačnu gustinu, koju je moguće dobiti sinterovanjem. U sistemima kod kojih se zahteva visoka gustna sinterovanih proizvoda, veoma je važno kontrolisanjem temperature smanjiti razdvajanje pora i granica zrna [3].

2.2. Kinetika sinterovanja realnih materijala

U velikom broju naučnih radova razmatraju se fundamentalne predstave o mehanizmu i kinetici sinterovanja [60-64], koje su omogućile suštinski doprinos teoriji i tehnologiji sinterovanja, kao i razvoj mnogih tehnoloških procesa proizvodnje različitih keramičkih i metalokeramičkih materijala.

Kinetika sinterovanja dve kugle može biti opisana opštom jednačinom [1]:

$$x^n(t) = A(T) \cdot t \dots\dots\dots(6)$$

gde je:

$x(t)$ - poluprečnik kružne površine kontakta dve kugle,

n - konstanta koja zavisi od mehanizama transporta mase,

$A(T)$ - funkcija koja zavisi od temperature, geometrije i karakterističnih parametara transporta mase,

T - temperatura,

t - vreme.

Kinetiku sinterovanja sistema realnih čestica sa atomističke tačke gledišta nemoguće je opisati prostim korišćenjem zakonitosti koje važe za model dve kugle. Međutim, fenomenološka analiza omogućava proučavanje procesa sinterovanja realnih sistema na osnovu kriterijuma koji se ponekad svode na kriterijume opšte kinetike hemijskih procesa.

Postojeće fenomenološke jednačine sinterovanja dozvoljavaju manji ili veći stepen aproksimacije. Postavljanje opšte teorije sinterovanja na fizičkim osnovama zahteva fenomenološko opisivanje procesa i povezivanje empirijskih konstanti sa fizičkim veličinama.

V. A. Ivensen [65] zasniva opisivanje kinetike sinterovanja realnih disperznih sistema na pretpostavci o konstantnosti relativnog smanjenja zapremine pora pri sinterovanju ispresaka u toku određenog vremena nezavisno od polazne poroznosti ispreska.

Relativno smanjenje zapremine pora karakteriše parametar k :

$$k = \frac{v_s}{v_0} = \frac{d_0(d_t - d_s)}{d_s(d_t - d_0)} = \text{const.} \dots\dots\dots (7)$$

pri čemu su:

- v_0 i v_s - zapremina pora na početku i na kraju sinterovanja,
- d_0 - gustina ispreska,
- d_s - gustina sinterovanog materijala,
- d_t - teorijska gustina materijala.

Parametar k ima konstantnu vrednost samo pri sinterovanju prahova kristalnih materijala, znači, kada u toku procesa dolazi do sniženja koncentracije strukturnih defekata. Ovo ne važi za sinterovanje prahova amorfni materijala.

Eksperimentalno je utvrđeno da za sinterovanje prahova kristalnih materijala važi sledeći odnos brzina smanjenja zapremina pora:

$$\frac{\left(\frac{dV}{dt}\right)_1}{\left(\frac{dV}{dt}\right)_2} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^n \dots\dots\dots (8)$$

Relativna brzina smanjenja zapremine se jasno menja sa vremenom. Tok promena je u svim telima jednak, ako im je ista početna gustina i $v_s / v_0 = \text{const}$.

Ako se u jednačini (8) uvede brzina relativnog smanjenja zapremine pora u početku izotermnog zagrevanja, brzina relativnog smanjenja zapremine pora posle smanjenja njihove zapremine do veličine v će biti:

$$\frac{1}{v} \cdot \frac{dv}{dt} = -q \left(\frac{v}{v_0}\right)^m \dots\dots\dots (9)$$

gde je $q = dv / (v_0 dt)$ - brzina relativnog smanjenja zapremine pora u početku izotermnog procesa ($t_0 = 0$), $m = n - 1$.

Integracijom ove jednačine dolazimo do zavisnosti promene zapremine pora u funkciji vremena izotermnog sinterovanja:

$$v = v_0 (qmt + 1)^{-1/m}, \dots \dots \dots (10)$$

pri čemu je v_0 - zapremina pora u početku izotermnog dela procesa, t - vreme, q , m - konstante koje zavise od temperature sinterovanja i svojstva ispresaka.

Konstanta q ima vrednost brzine relativnog smanjenja zapremine pora u početku izotermnog sinterovanja. Ova vrednost zavisi od izbora tačke koja se uzima za početak izotermnog smanjenja zapremine pora i povećava se sa porastom temperature sinterovanja.

Konstanta m karakteriše intenzitet smanjenja brzine smanjivanja zapremine pora sa vremenom sinterovanja i smanjuje se sa porastom temperature.

V. A. Ivensen smatra da je proces nastajanja defekata kristalne rešetke linearna zavisnost viskoziteta kristalnih materijala od vremena. Tečenje kristalnih materijala je termički aktivirani proces. Zavisnost brzine smanjivanja pora od viskoziteta se može definisati kao:

$$\frac{dv}{dt} = -bN \exp\left(-\frac{E_b}{RT}\right)v \dots \dots \dots (11)$$

pri čemu je: b - koeficijent proporcionalnosti, N - koncentracija defekata, E_b - energija aktivacije tečenja.

Viskozitet, a time i koncentracija defekata, menjaju se sa vremenom saglasno kinetici drugog reda. Kinetiku procesa nastajanja defekata definiše jednačina:

$$\frac{dN}{dt} = -a \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)N^2 \dots \dots \dots (12)$$

gde je: a - koeficijent proporcionalnosti, E_a - energija aktivacije procesa.

Ako se jednačina (12) integrali i njena vrednost zameni u jednačini (11), a zatim dobijena jednačina integrali, dobija se osnovna kinetička jednačina izotermnog smanjenja zapremine pora:

$$\ln\left(\frac{V}{V_0}\right) = -\frac{b}{a} \exp\left(-\frac{E_b - E_a}{RT}\right) \ln\left[aN_n \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)t + 1 \right] \dots\dots\dots(13)$$

Ova jednačina opisuje zavisnost zapremine pora od vremena za različite temperature izotermnog sinterovanja. Na konstantnoj temperaturi ona se svodi na oblik prethodno izvedene empirijske jednačine (10). Ova jednačina je, takođe, pogodna za opis temperaturne zavisnosti smanjenja zapremine pora posle istog vremena izotermnog sinterovanja na različitim temperaturama.

Ako se jednačina (13) uporedi sa empirijski izvedenom jednačinom, ustanovljava se veza između konstanti q i m sa kinetičkim parametrima jednačine (13), pri čemu je dato fizičko tumačenje ovih parametara:

$$q = bN_0 \exp\left(-\frac{E_b}{RT}\right) \dots\dots\dots(14)$$

$$m = \left(\frac{a}{b}\right) \exp\left(\frac{E_b - E_a}{RT}\right)$$

Ristić i Jovanović su kinetiku sinterovanja analizirali sa aspekta primene opšte kinetičke jednačine [66, 67]:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = k_s t^n \dots\dots\dots(15)$$

pri čemu je $\Delta V/V_0$ - relativno zapreminsko skupljanje, k_s - konstanta brzine sinterovanja, n - konstanta koja zavisi od mehanizma procesa.

Tokom izotermnog skupljanja za odigravanje procesa ne može isključivo biti odgovoran jedan mehanizam sinterovanja. Za realne disperzne sisteme, parametri iz prethodne jednačine su funkcije i temperature i vremena:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = K^*(st)^n \dots\dots\dots(16)$$

To znači da je K^* - funkcija temperature i vremena, s - parametar normiranja, n - funkcija temperature i vremena, kao karakteristika mehanizma procesa.

Parametar K^* karakteriše izotermu sinterovanja i funkcija je vremena s obzirom da su različiti mehanizmi odgovorni za tok procesa:

$$K^* = K\varphi(st) \dots\dots\dots(17)$$

pri čemu je $\varphi(st)$ - mera stepena sinterovanja, koja se može prikazati odnosom efektivnih površina na kraju i u toku procesa

$$\varphi(st) = \frac{S_F}{S} \dots\dots\dots(18)$$

Takođe, može se uzeti da je brzina njene promene proporcionalna relativnoj razlici efektivnih površina u toku i na kraju procesa:

$$\frac{d\varphi}{dt} \approx \frac{S - S_F}{S} = 1 - \varphi(st) \dots\dots\dots(19)$$

Rešenjem ove diferencijalne jednačine dobija se:

$$\varphi(st) = 1 - Be^{st} \dots\dots\dots(20)$$

pri čemu je: B - parametar procesa koji karakteriše efektivnu razliku površina na početku i kraju procesa.

Konstanta brzine procesa može se definisati kao:

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \dots\dots\dots(21)$$

gde je: K_0 - konstanta, E - energija aktivacije, R - gasna konstanta, T - temperatura.

Funkcija n , kao karakteristika mehanizma sinterovanja na osnovu opšte teorijske analize, može biti predstavljena u obliku:

$$n = \exp\left[-1/2(p^2 t^2 - 1)\right] \dots \dots \dots (22)$$

pri čemu je $p=1/t_0$, t_0 - vreme početka preovlađivanja procesa sinterovanja, t - vreme.

Ako se u početnu jednačinu zamene svi definisani parametri, fenomenološka jednačina sinterovanja Ristić-Jovanović ima sledeći oblik [61, 62]:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1 - b e^{st}) (st)^{\exp[-1/2(p^2 t^2 - 1)]} \dots \dots \dots (23)$$

2.3. Sinterovanje ultradisperznih i nanostrukturnih 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.

Veliki broj autora ističe da sprečavanje rasta zrna zahteva sledeća dva uslova: veliku gustinu ispreska i sinterovanje na nižim temperaturama. Na primeru sinteze TiO_2 i ZnO keramike sa zrnima ispod 20nm pokazano je da keramički materijali poseduju superplastičnost i neka druga poboljšana svojstva, što je posledica smanjenja veličine zrna [2, 68]. Pri tome, ova keramika je kompaktirana do 75-80% teorijske gustine konvencionalnim metodama izostatskog ili uniaksijalnog presovanja pri $p=1GPa$. Konvencionalno hladno kompaktiranje ne dozvoljava kompaktiranje

nanoprahova tvrde keramike kao što je na npr., Al_2O_3 mikrotvrdoće $>10\text{GPa}$. U tom slučaju primenjuju se tehnike impulsnog kompaktiranja.

Potencijali nanostrukturnih materijala zavise od razumevanja i kontrole razvoja mikrostrukture. Kod nanostrukturnih materijala evidentna je tendencija zrna ka ukрупnjavanju tokom sinterovanja usled velike površinske energije. Dok je uniforman nano prah moguće dobiti, ostaju i dalje izazovi vezani za dobijanje gustog nanostrukturnog proizvoda. Neki od tih izazova posledica su aglomeracije i segregacije nanozrna tokom sinteze. Pokazano je da se primenom metoda koloidne hemije može uticati na pakovanje čestica i formiranje homogenog ispreska, rezultat čega je dobijanje guste BaTiO_3 keramike sa zrnima nanodimenzija [2, 69].

Iako postoje literaturni podaci vezani za dobijanje gustih sinterovanih nanostrukture [2], specifičnost pojedinih materijala, zatim svojstva polaznog praha, kao i parametri sinterovanja (udeo poroznosti, raspodela veličina pora i zrna, međupovršina zrno/pora, efekat faznih transformacija, uloga atmosfere sinterovanja) zahtevaju poseban pristup procesu konsolidacije. Takođe, određeni problemi tokom sinterovanja i dobijanje malih gustina mogu biti posledica zarobljavanja pora i vazduha u njima. Zbog velike gustine nanofaznih granica zrna zarobljen vazduh može da izazove dodatni negativni pritisak presovanja i da spreči uklanjanje zaostalih zatvorenih pora.

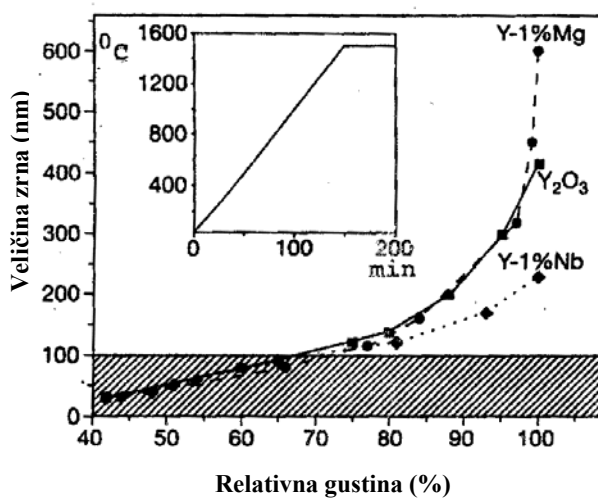
Osim toga, pokazano je da nanostrukturni prahovi poseduju veoma veliku kinetiku zgušnjavanja u početnim stadijumima sinterovanja. Ova pojava zahteva nekonvencionalni pristup procesu sinterovanja, koji će favorizovati eliminaciju pora i smanjiti rast zrna. Jedan od načina da se ovo postigne bazira se na uspostavljanju povratne veze između temperature sinterovanja i gustine, sa ciljem da brzina zgušnjavanja kontroliše rast zrna [70]. Na primeru sinterovanja nanostrukturnog praha Ni sa veličinama kristalita od 25nm pokazano je da ova metoda omogućava dobijanje gustih materijala sa veličinama zrna u nanoopsegu.

Ultradisperzni prahovi imaju nanokristalnu strukturu koja može biti i neposredno uslovljena genezom materijala u toku procesa kristalizacije pri

taloženju iz gasne ili tečne faze, tokom topohemijskih reakcija ili tokom očvršćavanja nanodisperznih kapljica rastopa [1, 71, 72, 73].

Sinterovanje ultradisperznih prahova veličina čestica 1-100nm može se vršiti klasičnom metodom “kompaktiranje praha - sinterovanje”, pri čemu se kompaktiranje često izvodi u specijalnim uređajima za toplo presovanje[74].

Dobijanje sinterovane keramike visoke gustine od ultardisperznih čestica, pri čemu u završnim stadijumima sinterovanja ne dolazi do rasta zrna, vršeno je na primeru sinterovanja Y_2O_3 [75]. Polazni prah Y_2O_3 imao je srednju veličinu čestica oko 25nm. Sinterovanjem prema režimu prikazanom na sl. 14 dobijen je praktično neporozan materijal, pri čemu veličina zrna sinterovanog Y_2O_3 sa povećanjem gustine kontinualno raste. U zavisnosti od sadržaja MgO ili Nb_2O_5 konačna veličina zrna varira između 200 i 600nm, pri čemu se najveće varijacije zapažaju kada je gustina iznad 80% teorijske gustine.



Sl. 14. Rast veličine zrna Y_2O_3 sa gustinom tokom sinterovanja

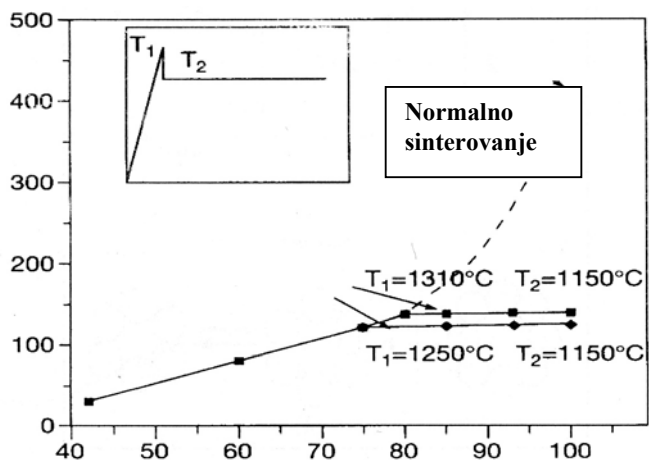
Međutim, metodom dvostepenog sinterovanja uzorak se prvo zagreva na višoj temperaturi da bi se dobila intermedijarna gustina, pa se potom hladi na nižu temperaturu koja se održava do postizanja konačne gustine, tako da praktično ne dolazi do rasta zrna. Tako se čist Y_2O_3 najpre greje do 1310, odnosno 1250°C, a konačna gustina dobija se potom grejanjem na 1150°C u toku 20 sati, u kojem vremenu nema rasta zrna (sl. 15).

Kinetika transporta mase, kao posledica procesa difuzije u zamrznutoj mikrostrukturi, može se odrediti merenjem brzine zgušnjavanja u drugom stadijumu (stupnju), saglasno jednačini

$$\frac{d\rho}{\rho dt} = F(\rho) \frac{\gamma\Omega}{Gkt} \cdot \frac{\delta D}{G^3} \dots\dots\dots (24)$$

gde je γ - površinska energija, Ω - atomska zapremina, G - veličina zrna, δ - debljina granice zrna, D - koeficijent difuzije po granicama zrna.

Izraz $\frac{\gamma\Omega}{Gkt}$ predstavlja normalizovanu pokretačku silu, a $\frac{\delta D}{G^3}$ je standardni kinetički faktor. Bezdimenzioni faktor F je nezavisan od veličine zrna, ali zavisi od drugih karakterističnih parametara mikrostrukture, kao što su gustina i raspodela pora. Zato samo mikrostrukturni parametar F za vreme drugog stadijuma sinterovanja utiče na gustinu.



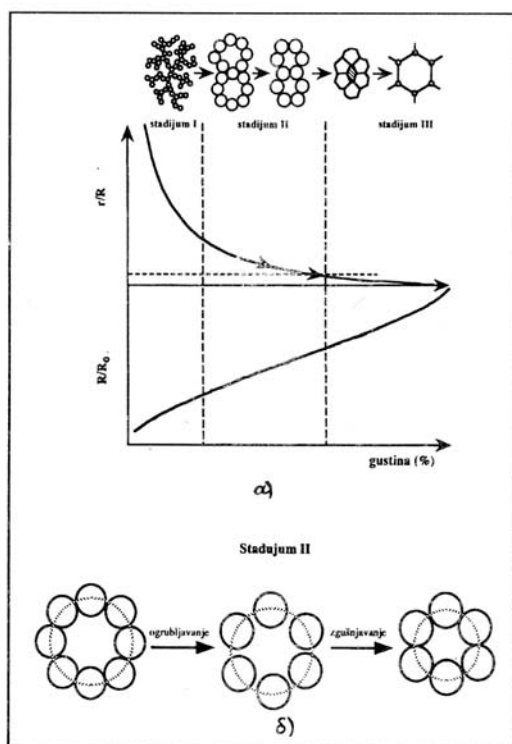
Sl. 15. Rast veličine zrna Y_2O_3 tokom dvostepenog sinterovanja

Proučavanjem sinterovanja veoma finih prahova CeO_2 i Y_2O_3 , čija je veličina čestica bila 15-20nm, utvrđeno je da se proces odigrava u tri stadijuma [76] (sl. 16).

U prvom stadijumu dolazi do homogenizacije i stohastičkog premeštanja čestica. Ogrublјivanje u ovom stadijumu korelisano je homogenizacijom i premeštanjem, ali bez zgušnjavanja. Odnos r/R u ovom stadijumu brzo konvergira, saglasno univerzalnoj zavisnosti

$$\frac{1-\rho}{\rho} = \frac{r}{R} \dots\dots\dots (25)$$

gde je ρ - gustina, r - poluprečnik pora, R - poluprečnik sferne čestice.



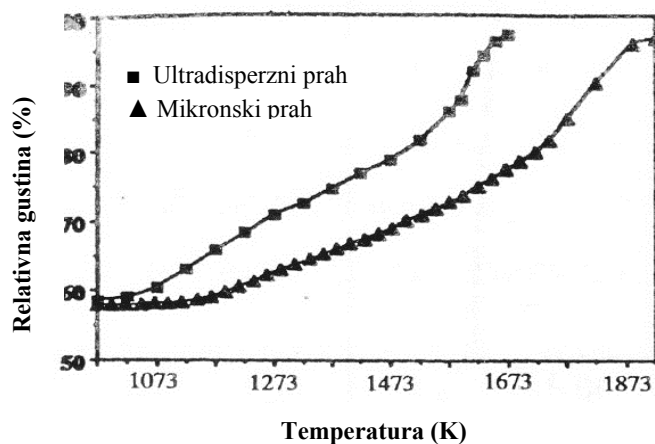
Sl. 16. Šematski prikaz sinterovanja u tri stadijuma (a - promena odnosa veličine pora i zrna, odnosno rast veličine zrna, b - mehanizam procesa u drugom stadijumu)

Glavni proces u drugom stadijumu je prepakivanje, usled čega dolazi do zgušnjavanja, koje je motivisano ogrublјavanjem, čiju kinetiku karakteriše površinska difuzija. Proces se dalje odigrava uz rearanžiranje čestica.

Zgušnjavanje u trećem stadijumu kontrolisano je transportom vakancija¹ kroz granicu zrna ili zapreminskom difuzijom (sl. 16). U optimalnim uslovima sinteze praha CeO₂ može se sinterovanjem postići gotovo teorijska gustina [77].

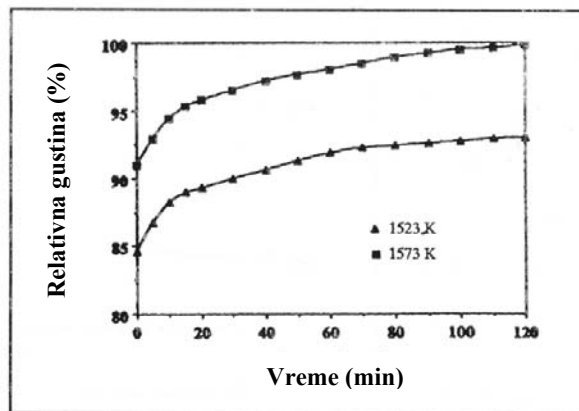
Proučavanjem sinterovanja submikronskog praha Al₂O₃ utvrđeno je da pre formiranja izolovanih pora između aglomerata, mehanizam i kinetiku sinterovanja karakteriše transport mase [78]. Posle toga, proces karakterišu izolovane pore. Ukoliko početnu strukturu čine fina neaglomerisana zrna, onda se proces odigrava na nižim temperaturama i njega karakteriše aglomeracija i rast zrna.

Proučavanjem sinterovanja elektrohemijski sintetisanog ultradisperznog praha CeO₂, čija je srednja veličina čestica iznosila 12 nm, utvrđeno je da se praktično teorijska gustina postiže na 1673 K, dok se za mikronski prah to postiže tek na 1823 K (sl. 17) [79]. Na sl. 18 prikazani su rezultati izoternog sinterovanja ultradisperznog praha CeO₂ na 1523 i 1575 K.



Sl. 17. Krive sinterovanja nano- i mikroprahova CeO₂ (brzina sinterovanja 10°C/min)

¹ U tekstu je korišćen termin vakancije, koji u prevodu na srpski jezik označava praznine.



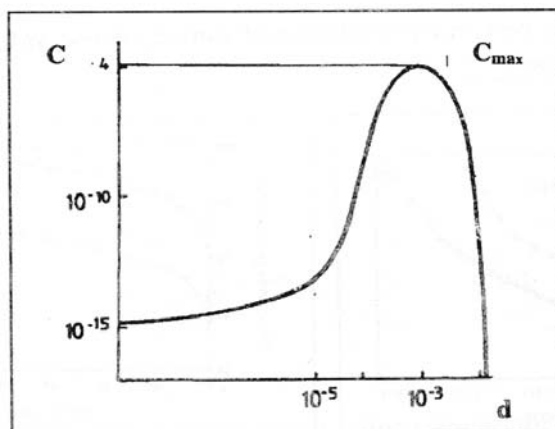
Sl. 18. Izotermno sinterovanje nanokristalnog praha CeO_2 na 1250 i 1300°C

Sinterovanje ultradisperznih prahova, prema [80, 81], 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 ($0,1-0,3T_t$) uslovljena prisustvom neravnotežnih “rekristalizacionih” vakancija. Visoke brzine rekristalizacije ultradisperznih čestica posledica su procesa samoaktivacije rekristalizacije.

Gustina rekristalizacionih vakancija tokom samoaktivacije iznosi

$$c_m = \gamma_1 a v \frac{K^2}{D_v} \dots \dots \dots (26)$$

gde je: γ_1 - verovatnoća generacije vakancija, a - konstanta rešetke malih čestica, v - brzina rekristalizacije, $K=1/L$ (l - karakteristična veličina čestica, L - veličina klastera), D_v - koeficijent difuzije vakancija.



Sl. 19. Zavisnost koncentracije neravnotežnih vakancija od veličine zrna u toku procesa migracije granica zrna

Saglasno prethodnoj analizi, proces sinterovanja ultradisperznih čestica moguće je razmatrati, dakle, sa gledišta dva moguća mehanizma, koji dovode do skupljanja [80]. Najpre, višak vakancija uslovljava značajno sniženje difuzije po granicama zrna. Ovo dovodi do proklizavanja čestica uz nastajanje gusto pakovanih polikristalnih agregata. 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 [82].

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 (vakancioni klasteri) od deset i više monovakancija. Slični klasteri pojavljuju se u ultradisperznim česticama tokom aktivnog stadijuma rekristalizacije. U poređenju sa monovakancijama viševakancioni 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 [83], već i usloviti suštinsko sniženje temperature faznih transformacija, koje su povezane sa obrazovanjem kristala i hemijskih jedinjenja tokom rekristalizacije.

2.4. Svojstva nanostrukturnih materijala

Nanostrukturni materijali i nanokompoziti, koje karakteriše veličina zrna ispod 100nm, predstavljaju materijale od posebnog interesa s obzirom na jedinstvena i potpuno nova mehanička, električna, optička i magnetna svojstva.

Istraživanja nanokristalnih materijala poslednjih godina su intenzivna, pre svega zbog njihovih atraktivnih potencijala, odnosno svojstava koja su veoma izmenjena u poređenju sa krupnozrnim materijalima, a koja mogu biti specificirana na sledeći način [2]:

- Električna svojstva
 - povećana električna provodnost keramičkih i magnetnih nanokompozita,
 - veća električna otpornost materijala,
- Magnetna svojstva
 - Povećanje magnetne koercitivnosti do kritične veličine kristala,
 - Opadanje koercitivnosti ispod kritične veličine kristala, superparamagnetno ponašanje,
- Mehanička svojstva
 - Povećanje tvrdoće i čvrstoće metala i legura,
 - Povećanje duktilnosti, žilavosti i mogućnosti ka oblikovanju keramike,

- Optička svojstva
 - Izmenjena svojstva i pomeranje optičkog spektra,
 - Povećanje luminescencije.

Pri ovome, povećana atomska difuzija i velika rastvorljivost nanostrukturnih materijala posledica su velikog zapreminskog udela međufaza.

Mehanička svojstva nanokristalnih materijala poseduju tipičnu niskotemperaturnu duktilnost. Pri tome je saopšteno da je konvencionalno krta keramika TiO_2 postala duktilna dozvoljavajući veliku, čak 100% plastičnu deformaciju na niskim temperaturama, ukoliko se polikristalna keramika sastoji od zrna veličine nekoliko nanometara [2]. Takvo ponašanje može se objasniti difuzionim tokom atoma duž interkristalne međupovršine, tj. Koblomim puzanjem.

Takođe, nanokristalni materijali često poseduju mali, ili čak, negativni Hal-Pečov nagib [84], koji daje odnos granice tečenja i veličine zrna polikristala, koji se ne može objasniti mehaničkom teorijom dislokacija. Naime, kada zrno postane dovoljno malo, nije moguća koegzistencija dve dislokacije na istoj kliznoj ravni u okviru jednog zrna. S obzirom na proračune izvedene na primeru površinski centriranih kubičnih kristala, kritične vrednosti veličine zrna za koji se mehanizam kretanja dislokacija ne može uzeti u obzir iznosi 8,4, 8,2, 5,8 i 11,6 nm respektivno za nanokristale Al, Cu, Ni i Pb [84]. Na taj način potreban je novi pristup interpretiranju fenomena povećane duktilnosti i on uključuje posmatranje nanokristala sa aspekta modela kompozita, koji se bazira na geometrijskom razmatranju zapreminskog udela kristalne i granične komponente. Novije studije su pokazale da sadržaj ove granične komponente pokazuje veoma veliki uticaj na variranje veličine zrna (kristalita) za vrednosti ispod 100 nm. Zbog toga, mehanička svojstva nanokristalnih materijala razmatraju se sa gledišta transporta mase defektima rešetke. Difuzivnost nanokristalnih materijala veća je od difuzivnosti granice zrna, što pokazuje da postoje kraći putevi preko kojih atomi difunduju.

Posljednjih godina postignut je takav nivo nanostrukture kod kojih su dimenzije i energetska skala takvi da dominiraju kvantni efekti [85]. Kao rezultat toga, moderna fizika kondenzovanog stanja sve se više fokusira na ispitivanje uticaja redukovanih dimenzija na različita svojstva. Ideja o “kvantnom dizajnu” ima za rezultat posmatranje niza značajnih novih pojava, kao što je kvantni Halov efekat, tunelovanje elektrona i Kulonove blokade, rezonantno tunelovanje, kvantni efekti u superrešetkama itd.

Magnetna svojstva ultrafinih čestica razlikuju se od svojstava u kompaktnu i to ih čini ekstremno značajnim sa naučnog i tehnološkog pogleda. Tako, ultrafine Fe čestice su tvrdi magneti sa koercitivnošću nekoliko redova veličine većom od koercitivnosti Fe u kompaktnu [86]. Na primeru nanokompozita pokazana je pojava paramagnetnog ili superparamagnetnog stanja malih čestica, kao i magnetna viskoznost [86].

Disperzno ojačani sinterovani sistemi na bazi nanostrukturnih prahova teških metala i glinice sa submikronskom, odnosno nanokristalnom strukturom i homogenom raspodelom disperzoida u matrici osnovnog metala karakteriše dobra kombinacija električnih i mehaničkih svojstava [26-28].

Enormna plastičnost nanostrukturne keramike, atraktivna magnetna svojstva nanogvođenih legura, poboljšana mehanička svojstva i superplastičnost nanokompozita, izmenjena svojstva submikronskih poluprovodničkih materijala, povećana atomska difuzija ili rastvorljivost i poboljšano ponašanje pri sinterovanju, mogu se interpretirati isključivo različitošću strukture nanomaterijala, odnosno velikim zapreminskim udjelom međufaza kristalita [2].

Do danas su sintetizovani mnogi tipovi keramičkih, metalnih, poluprovodničkih, kompozitnih materijala i legura sa nanokristalnom strukturom (oksidna, karbidna i nitridna keramika, legure na bazi gvožđa i nikla, poluprovodnici na bazi silicijuma, cink-sulfida i kadmijum-selenida, kao i nanokompozitni polimeri). Iako se nanostrukturni materijali proizvode i u obliku prahova, nanofazne mikrostrukture takođe mogu biti dobijene u obliku veoma gustih prevlaka ili kompakata. Najveći izazov pri tome predstavlja

kontrola procesa sinterovanja sa ciljem dobijanja materijala sa velikom gustinom i ultrafinom veličinom zrna. Pokazano je da korišćenje nanokristalnog praha uz kontrolisano kompaktiranje, utiče na povećanje brzine i niže temperature sinterovanja, veću pouzdanost i poboljšana mehanička i fizička svojstva [2].

3. DISPERZNO OJAČAVANJE SINTEROVANIH SISTEMA

3.1. Osnovni principi disperznog ojačavanja

Legure na bazi bakra i srebra su, zbog svoje visoke električne i toplotne provodljivosti, izuzetno korišćeni materijali u industriji. U čistom stanju ovi metali se odlikuju relativno niskim mehaničkim svojstvima, koja se mogu poboljšati različitim postupcima, pre svega taložnim i disperznim ojačavanjem, pri čemu se kao legirajući elementi dodaju oni čiji dodatak ne povećava električnu otpornost, a znatno doprinosi povećanju električnih svojstava [4, 87, 89].

Kada je u jednoj metalnoj matrici dispergovana druga faza, povećava se otpornost materijala prema plastičnoj deformaciji (tvrdoća čestica, čvrstoća). Ova mehanička svojstva poboljšavaju se taložnim i disperznim ojačavanjem matrice [88-93].

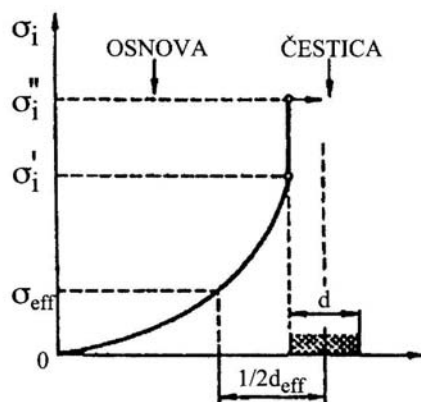
U slučaju taložnog ojačavanja, disperzoid nastaje kada se iz presićenog čvrstog rastvora taloži druga faza, koja na određenoj temperaturi sa matricom stoji u stabilnoj ili metastabilnoj ravnoteži. Kod disperznog ojačavanja, u osnovnu metalnu fazu se uvodi druga faza, tako izabrana da je nerastvorna u osnovnoj fazi. Zahtev za potpunom nerastvorljivošću dispergovane faze se često ne može zadovoljiti. Najbliži ovim uslovima su oksidi sa visokom tačkom topljenja ili neki od metala, koji se dodaju matrici, a ne rastvaraju se u njoj (Ni ili Ag) [94-97].

Uslov međusobne nerastvorljivosti obe faze u disperzno ojačanim legurama je izuzetno važan s obzirom da obezbeđuje [88, 98]:

- da se raspodela disperzoida ne menja pri porastu temperature,
- da ne dođe do aglomeracije čestica disperzoida u matrici, i
- da ne nastaje transport materijala difuzijom sa jedne čestice disperzoida na drugu.

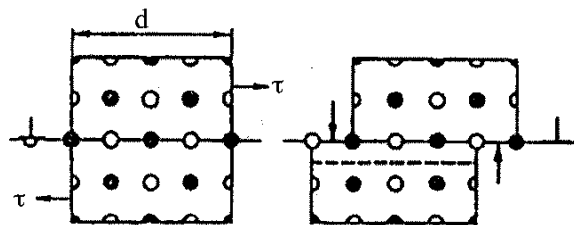
Pojava sekundarne faze u leguri može imati značajan uticaj na prirodu dislokacione strukture koja se obrazuje u sistemu. Ovaj efekat je naročito izražen ako su čestice sekundarne faze veoma tvrde, a njihov broj veliki. Osim toga, pri kretanju dislokacija, njihova gustina brže raste u legurama koje sadrže čestice sekundarne faze. Ove ne služe samo kao barijera za kretanje dislokacija, već mogu i da generišu dislokacije pri procesima termičke obrade (grejanje, hlađenje, termocikliranje) usled razlike u termičkoj ekspanziji i veličini jedinične zapremine čestica sekundarne faze i matrice. Dislokacije pri svom kretanju nailaze na čestice (prepreke), koje putem smicanja ili obilaženja mogu da savladaju [99].

U slučaju koherentnosti međupovršine čestica i matrice, dislokacija na svojoj ravni klizanja može “proći” kroz česticu. Ovom procesu smicanja doprinose različite vrste naprezanja uz različiti udeo za svaku tehničku leguru, a u zavisnosti od primenjenog termomehaničkog režima. Sa smanjenjem stepena koherentnosti polje naprezanja oko čestice se povećava. Dislokacija mora da obide česticu, pri čemu potrebno naprezanje za savlađivanje barijere mora da se poveća za $\sigma_i' - \sigma_{eff}$, (sl. 20). Efekat uticaja polja naprezanja na dislokaciju isti je kao kad bi se geometrijski prečnik čestice uvećao na realnu vrednost d_{eff} .



Sl. 20. Veličina unutrašnjih naprezanja potrebnih za savlađivanje koherentnih naprezanja oko čestice (σ_i - napon pri kome se dislokacija kreće; σ_{eff} - efektivni napon kretanja dislokacija) [88, 100, 101]

Za tvrde čestice, Gb (G - modul smicanja, b - Burgersov vektor) ima veću vrednost nego za matricu. Da bi dislokacija mogla da proдре u rešetku čestice, primenjeno naprezanje mora ponovo da poraste za vrednost koja odgovara skoku naprezanja $\sigma_i'' - \sigma_{eff}$. Površina granice čestica-matrica se povećava kao posledica procesa smicanja, (sl. 21), a u slučaju sređenih čestica se pojavljuje i u njima samim antifazna granica. Potrebna energija za obrazovanje ovakvih granica se, u oba slučaja mora dovesti spolja. Pojava smicanja je česta u materijalima sa izdvojenim talozima srednje strukture (čelici, superlegure) i karakteriše se obrazovanjem parova dislokacija (sl. 22).



Sl. 21. Obrazovanje nove granične površine čestica/matrica (strelica) i unutrašnje površine antifazne granice (isprekidano) pri smicanju sređenih čestica [88, 100, 101]

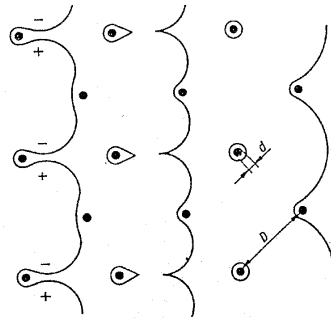


Sl. 22. Obrazovanje i dejstvo para dislokacija [88, 100, 101]

Po Orowan-u, dislokaciona linija zaobilazi čestice koje se ne mogu preseći i proteže se uvek između dve čestice, sve dok antiparalelne linije dislokacija ne dođu u međusobni položaj kada se privlače i mogu se poništiti, a dislokacija je iza sebe ostavila jedan dislokacioni prsten, sl. 23. Rezultujuće maksimalno povećanje naprezanja u prvoj aproksimaciji je :

$$\Delta\sigma = \frac{3G_m b}{D} \dots\dots\dots(27)$$

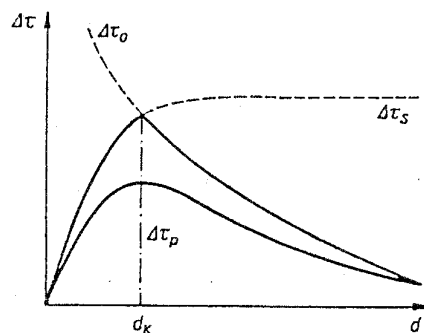
gde je G_m - modul smicanja matrice, D - srednje rastojanje između čestica.



Sl. 23. Stadijumi Orowan-ovog mehanizma [88, 100, 101]

Ukoliko energija aktivacije procesa poprečnog klizanja u opadajućem polju naprezanja nije dovoljna (posebno pri porastu temperature), dolazi do međusobnog privlačenja i anihilacije dislokacija čak i bez prethodnog obrazovanja Orowan-ovih petlji. Isto tako, treba uzeti u obzir da fazne granice takođe mogu da budu izvori dislokacija. Ovo dovodi do obrazovanja velikih gustina dislokacija, čak i pri malim deformacijama u njihovoj blizini (blizu fazne granice). Svim pomenutim procesima je zajedničko umnožavanje dislokacija.

Ispitivanja na elektronskom transmisionom mikroskopu su ukazala na postojanje nekog kritičnog prečnika čestice d_k (sl. 24) na nižim temperaturama [102].



Sl. 24. Zavisnost napona smicanja pri smicanju ($\Delta\tau_s$), smicanju uz obrazovanje dislokacionog para ($\Delta\tau_p$) i obilaženju ($\Delta\tau_o$), u zavisnosti od prečnika čestica [88, 100, 101]

Ako je prečnik čestice manji od kritičnog, dislokacije seku čestice, dok za prečnik veći od d_k , dislokacije čestice zaobilaze. Kritična vrednost prečnika čestice data je preko izraza:

$$d_k = \frac{G_m b}{\tau_{kt}} \dots\dots\dots (28)$$

gde je τ_{kt} - potreban kritični napon za smicanje disperzoida. Većina nekoherentnih čestica oksidnog i karbidnog tipa ima d_k 10^{-6} mm, ređe 10^{-5} mm, dok za koherentne čestice iznosi 10^{-3} mm, češće 10^{-4} mm.

Značaj ispitivanja prirode dislokacione strukture, koja se obrazuje u sistemu, ogleda se u procesu rekristalizacije, koji ima veliki uticaj na formiranje strukture i svojstava sinterovanog materijala.

S obzirom da se rekristalizacija odigrava stvaranjem klica (nukleacija) i rastom zrna, eksperimentalno je dokazano da se klice stvaraju u područjima u kojima je gustina dislokacija najveća [103, 104]. Pri manjem stepenu deformacije to su zone uz granice zrna. Sa povećanjem stepena deformacije, klice se stvaraju u blizini prelaznih traka, linija klizanja, dvojnika i čestica sekundarnih faza [105].

Kada su u pitanju nukleacija i rast primarnih kristala u praškastom kompaktu, važe iste zakonitosti teorije relevantne za metale. Rekristalizacija uglavnom započinje u delovima kompakta koji su podvrgnuti deformaciji, ali tačna mesta (granice, uključci, defekti rešetke) sigurno da zavise od slučaja do slučaja, odnosno uslova pod kojim je kompakt tretiran, mada se granice zrna u najvećem broju slučajeva uzimaju kao mesta sa najvećom verovatnoćom. Uslovi za nukleaciju i brzinu rekristalizacije zavise od svih faktora, počev od čistoće metala, načina dobijanja praha, naprežanja uslovljenih presovanjem, veličine i prirode kontakata između čestica i međusobne orijentacije susednih zrna [106].

Iako postoje podaci o rekristalizaciji velikog broja legura, učinjeno je nekoliko pokušaja da se postavi opšta kvantitativna hipoteza, koja bi obuhvatila promene kinetike ili mehanizama rekristalizacije u funkciji parametara disperzije. Međutim, jedino je izvesno da prisustvo disperznih čestica pre

deformacije ubrzava ili usporava proces rekristalizacije. Povećanje brzine rekristalizacije prouzrokuju krupne čestice na velikom rastojanju. Usporavanje je posledica prisustva finih, blisko raspoređenih čestica. Tačna podela između velikih i malih čestica i velikog i malog rastojanja nije precizno određena [105].

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 [105].

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. 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 [105].

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 [105].

Svi pokušaji kvantifikacije uticaja parametara disperzije (zapreminski udeo, veličina čestica, međučestično rastojanje) na proces rekristalizacije se zasnivaju na raznim aproksimacijama. 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.

3.2. Postupci disperznog ojačavanja sinterovanih sistema

Disperzno ojačavanje izazvalo je u poslednje vreme veliko interesovanje kako u teorijskom, tako i u praktičnom smislu. Ovaj tip ojačavanja ima za posledicu zadržavanje visoke jačine na povišenim temperaturama uz očuvanje mehaničkih svojstava na sobnoj temperaturi posle izlaganja materijala visokim temperaturama. Poboljšanje mehaničkih svojstava postiže se bez značajnijeg gubitka u električnoj i toplotnoj provodljivosti. Poznato je da je provodljivost proporcionalna srednjem slobodnom putu elektrona. Pošto supstitucijski atomi obrazuju “centre nereda” u osnovi, smanjuju se srednje slobodne putanje, što prouzrokuje smanjenje provodljivosti materijala. Međutim, kod disperzno ojačanih legura, nekoherentne fine čestice ne utiču bitno na provodljivost, pošto su srednje slobodne putanje znatno manje od rastojanja između disperzoida. Ova kombinacija visoke električne i toplotne provodljivosti i dobrih mehaničkih svojstava nije dostižna kod taložno ojačanih ili legura ojačanih čvrstim rastvorima [4, 41].

Disperzno ojačane legure uglavnom imaju nizak sadržaj (od 1 do 5 vol.%) dispergovanih čestica: aluminijum-oksida, cirkonijum-oksida, berilijum-oksida, titan-oksida, torijum-oksida ili itrijum-oksida. Koje će se legure upotrebiti i u kakvom obliku, zavisi u prvom redu od svojstava koja se

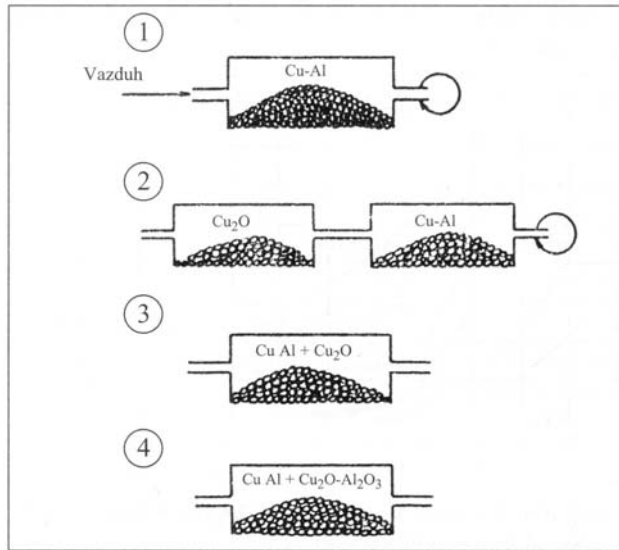
od materijala traže, pošto su uslovi primene i zahtevi koje oni pri eksploataciji moraju da ispune veoma složeni [4, 41].

Najpoznatija disperzno ojačana legura bakra je bakar-aluminijum trioksid. Komercijalna primena ovih materijala je postignuta kod elektroda za tačkasto zavarivanje, komutatora za pokretanje motora kod helikoptera, relež lopatica i kontakt držača. Potencijalna primena ove grupe legura je kod sistema cevi za rad u morskoj vodi (usled koroziono-erozione otpornosti), kapaciteta koji amortizuju akustična prigušenja (pogodni za kontrolu buke i vibracija emitovanih od uređaja za rad u morskoj vodi), komore za pritisak kod raketa (visoka toplotna provodnost i otpornost na termo-mehanički zamor). Veliku primenu mogu da imaju i kod kontaktnih i provodnih materijala u elektrotehnici.

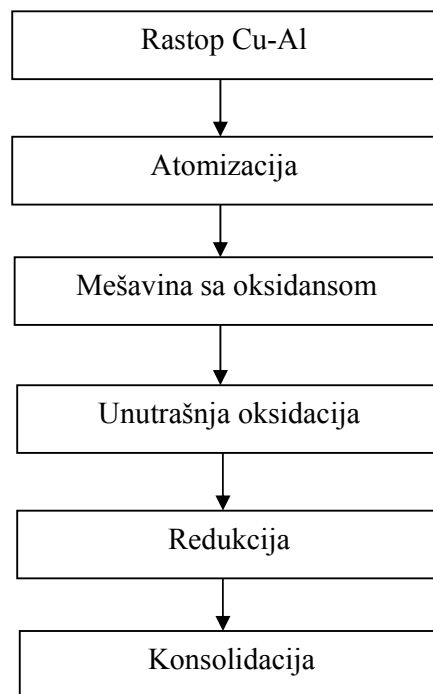
Razvijeni su različiti postupci za dobijanje disperzno ojačanih legura bakra, kao što su: unutrašnja oksidacija [107], mehaničko legiranje [94, 108], hemijska koprecipitacija [26-29, 109].

Uopšteno govoreći, postupkom unutrašnje oksidacije legura bakra i aluminijuma oksidiše se u kontrolisanoj atmosferi, pri čemu se aluminijum oksidiše in-situ i ostaje u osnovi bakra. Pošto ovo zahteva difuziju kiseonika unutar osnove, upotreba legure Cu-Al u obliku praha smanjuje difuziona rastojanja, tj. potreban put za difuziju kiseonika, tako da se skraćuje vreme potrebno za unutrašnju oksidaciju, što je povoljno sa praktične i ekonomske tačke gledišta.

Na sl. 25 prikazani su različiti postupci unutrašnje oksidacije, a na sl. 26 postupak “GlidCop” po kome SEM korporacija proizvodi unutrašnjom oksidacijom različite kvalitete Cu-Al₂O₃ legura.



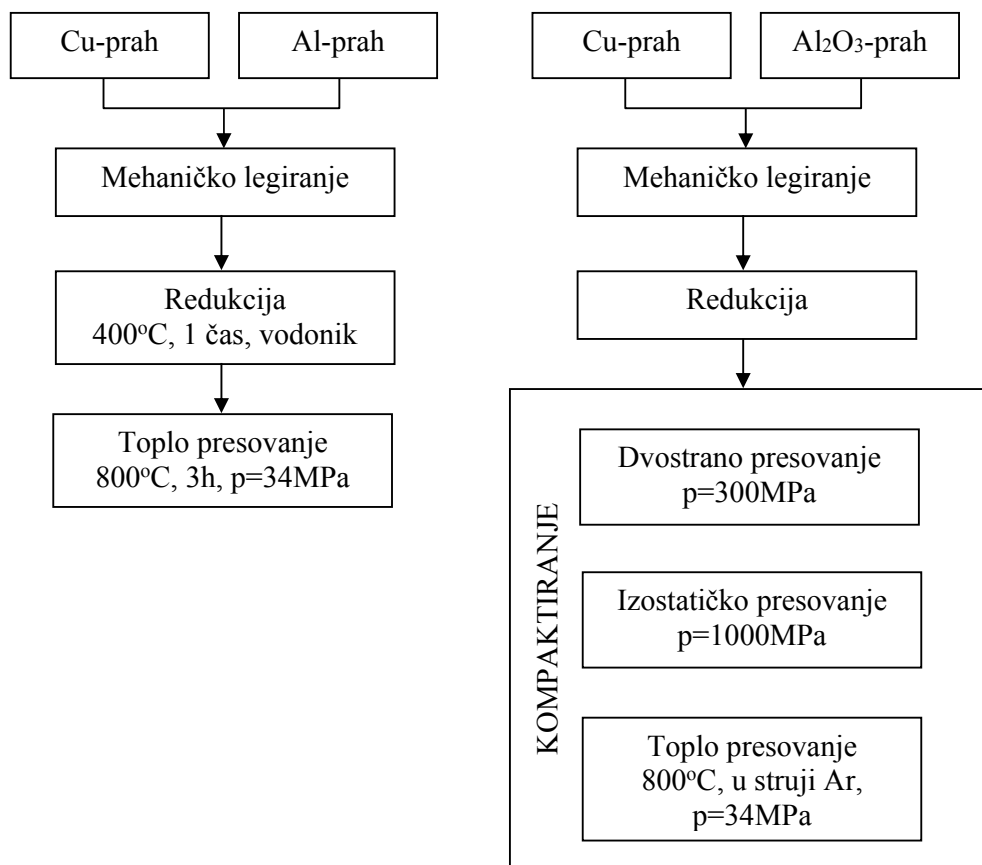
Sl. 25. Različiti postupci unutrašnje oksidacije (1 - oksidacija površine, 2 - dvokomorni proces, 3 - mešanje i separacija, 4 - mešanje) [4, 88]



Sl. 26. Šematski prikaz dobijanja disperzno ojačanog bakra unutrašnjom oksidacijom [97]

Prah koji je bio podvrgnut unutrašnjoj oksidaciji redukuje se na temperaturi od 850°C, da bi se uklonio višak kiseonika koji je prisutan kao Cu₂O. Dispergovane čestice Al₂O₃ su veličine 0,1 do 0,5µm.

Pored procesa unutrašnje oksidacije, za dobijanje disperzno ojačane legure Cu-Al₂O₃ često se koristi i proces mehaničkog legiranja. Za efikasno ojačavanje koristi se veličina oksidnih disperzoida u nanometrima, pri čemu se uvođenje disperzoida u matricu bakra vrši na dva načina. Prvi način se sastoji u direktnom korišćenju sitnih čestica Al₂O₃ koje se u mlinovima dodatno usitnjavaju, dok se u drugom postupku vrši mlevenje amornog praha Al(OH)₃ i praha bakra, pri čemu dolazi do dekompozicije “in situ” u Al₂O₃ za vreme zagrevanja na temperaturi sinterovanja. Na sl. 27 dat je uporedni prikaz dva postupka dobijanja disperzno ojačanog sistema Cu-Al₂O₃ tehnikom mehaničkog legiranja [110, 111].



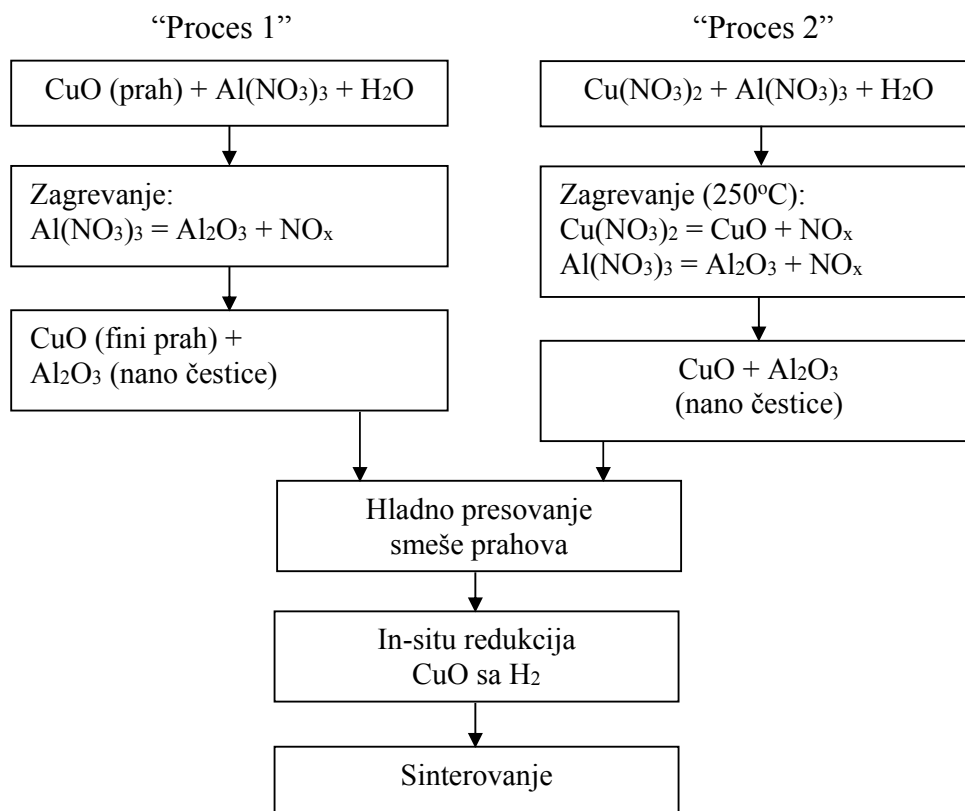
Sl. 27. Šematski prikaz dobijanja Cu-Al₂O₃ sistema postupkom mehaničkog legiranja

Kod procesa unutrašnje oksidacije, naročito kod viših koncentracija aluminijuma, može da dođe do obrazovanja Al_2O_3 filma, što sprečava potpunu difuziju legirajućih elemenata. Kako je čvrstoća legure zavisna i od zapremine disperzoida, na ovaj način se ograničava i stepen ojačavanja materijala.

S druge strane, kod mehaničkog legiranja često dolazi do slepljivanja čestica praha, stvaraju se aglomerati, koji ostaju prisutni i u kasnijoj fazi procesa, što negativno utiče na svojstva finalnog proizvoda.

Uслед navedenih nedostataka koje sadrže u sebi i proces unutrašnje oksidacije i proces mehaničkog legiranja, u poslednje vreme se vrše određeni pokušaji da se $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ legura dobije hemijskim putem, taloženjem iz tečne faze [26-29].

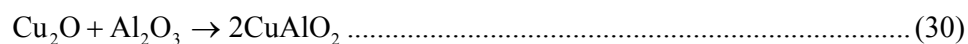
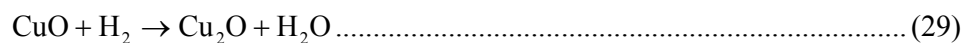
Na sl. 28 dat je uporedni prikaz dva postupka disperznog ojačavanja legure $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$, na bazi nanokompozitnih prahova, dobijenih hemijskim putem, taloženjem iz tečne faze [28].



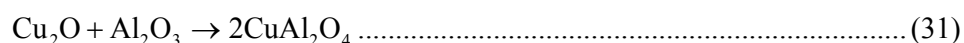
Sl. 28. Šematski prikaz dva postupka dobijanja $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ nanokompozita hemijskim putem

Metalografska ispitivanja sistema dobijenih prikazanim postupcima ukazuju na prisustvo treće faze $Cu_xAl_yO_z$ na Cu-Al dodirnim površinama.

Prema [112, 113], formiranje treće faze je, sa termodinamičkog aspekta, moguće, a sam proces obrazovanja se odvija kroz sledeće reakcije:



i/ili



Formirana treća faza, prema [114, 115], ima značajan uticaj na prirodu dislokacione strukture, koja se obrazuje u sistemu, a samim tim na poboljšanje mehaničkih svojstava i postizanje dobre kombinacije mehanička svojstva - električna svojstva.

Pored toga, rezultati istraživanja, prikazani u [28], ukazuju na homogeniji raspored treće faze u slučaju sistema dobijenog postupkom označenim kao “proces 2” (sl. 28).

U radu [116] ispitivane su međupovršinske reakcije između bakra i Al_2O_3 , koje se dešavaju u toku eutektičkog procesa sjedinjavanja. Termodinamička analiza fazne ravnoteže u sistemu Cu–Al–O pokazuje da postoji petofazna ravnoteža između čvrstog Cu sa kiseonikom u rastvoru, tečnim Cu sa kiseonikom u rastvoru, čvrstim $CuAlO_2$, Al_2O_3 i gasovitim kiseonikom u invarijantnom stanju $T=1075^\circ C$, $P_{O_2}=5,6 \times 10^{-7} atm$ (0,055 Pa). U toku eutektičkog vezivanja obrazuje se jedinjenje $CuAlO_2$ na međupovršini između Cu i Al_2O_3 u uzorcima koji sadrže čvrst bakar i to jedino na temperaturama nižim od $1075 \pm 3^\circ C$. Na temperaturama višim od temperature invarijantnog stanja dešavaju se dve četvorofazne ravnoteže: jedna uključuje gasoviti kiseonik i kondenzovane faze tečnog Cu, $CuAlO_2$ i Al_2O_3 , a druga uključuje gasoviti kiseonik, kondenzovane faze čvrstog Cu, tečni bakar i Al_2O_3 . Na temperaturama manjim od temperature invarijantnog stanja takođe se

uspostavljaju dve četvorofazne ravnoteže: gasoviti kiseonik sa kondenzovanim fazama čvrstog Cu, tečnim Cu i CuAlO_2 , i gasoviti kiseonik sa kondenzovanim fazama čvrstog Cu, CuAlO_2 i Al_2O_3 . U ovim eksperimentima raspored čvrstog i tečnog bakra na Al_2O_3 na temperaturi nižoj od temperature invarijantnog stanja prouzrokuje ireverzibilnu reakciju pri kojoj se dobija CuAlO_2 na račun Al_2O_3 postupkom prema ravnoteži između kondenzovanih faza čvrstog bakra, tečnog Cu i CuAlO_2 . U prikazanoj studiji [116] ova reakcija se zaustavlja pre nego što se Al_2O_3 u potpunosti potroši.

Detalje oko direktnog vezivanja metala i keramike prvi su objavili Burgess i sar. [117]. Preduslovi za direktno vezivanje metala gas-eutektičkom metodom su sledeći: a) eutektička tačka mora postojati između metala i protočnog gasa u reakcionoj peći, b) koncentracija gasne komponente u eutektičkom rastopu mora biti niska i/ili pak da se gas može lako ukloniti nakon sjedinjavanja, c) eutektička temperatura mora biti bar 10°C niža od temperature topljenja metala da bi se ostvario realan opseg temperatura za vezivanje, d) metal mora da bude savitljiv na temperaturi vezivanja da bi se dobro prilagodio površini keramike. Burgess i sar. opisali su proces kao primenu kod vezivanja Cu za Al_2O_3 . Sistem Cu–O sadrži eutektičku ravnotežu na 1065°C pri kojoj eutektički rastop sadrži 0,39 mas. % kiseonika. Temperatura topljenja bakra je 1083°C tako da pod pogodnim oksidacionim uslovima tanak sloj koji autori predstavljaju kao “rastopljena Cu-O eutektička smeša”, može biti stvoren na površini čvrstog Cu u temperaturnom intervalu od 1065 do 1083°C . Kada se na vlažan supstrat Al_2O_3 stavi tanak sloj vlažnog “Cu-O eutektikuma”, bakar i keramika formiraju jaku vezu. Hlađenjem ispod 1065°C tečna faza se razlaže dajući eutektičku strukturu Cu-Cu₂O, pri čemu Cu₂O može biti redukovano vodonikom na niskim temperaturama bez ikakvog smanjenja kvaliteta veze između metala i keramike. Burgess i saradnici nisu primetili obrazovanje intermedijernih jedinjenja na međupovršini za vreme eutektičkog sjedinjavanja bakra i Al_2O_3 .

Chaklader i sar. [118] napravili su uzorke sastavljene od malih bakarnih cilindara visoke čistoće koji sadrže različite količine CuO ubačene u izbušene

rupice na cilindrima i postavljene tako da su u kontaktu sa safirom visoke čistoće. Uzorci su zagrevani do 1230°C u vakuumu od 10^{-5} mm Hg ($1,3 \times 10^{-3}$ Pa). Iznad temperature topljenja bakra, CuO se rastapa proizvodeći tečan Cu koji sadrži do 6,7 mas. % rastvorenog kiseonika, koji je kvasio i formirao vezu sa safirom. Posle hlađenja očvrsnuta kapljica koja je bila vezana za površinu safira, uklonjena je tretmanom sa HNO₃, otkrivajući pravilno obrazovane igličaste kristale radijalno urasle od kraja kapi do njenog centra. Ovi kristali koji se nisu mogli ukloniti sa safira, pri tretmanu kiselinom, identifikovani su difrakcijom X-zraka kao CuAlO₂. Pronađeno je da se ova međufaza formira na međupovršini pri bilo kojim dodacima kiseonika u Cu. O'Brien i Chaklader [119] ponovili su eksperimente koristeći mešavinu gasa CO-CO₂ kako bi kontrolisali parcijalni pritisak kiseonika u gasnoj fazi u opsegu vrednosti pritiska od 10^{-16} – 10^{-3} atm (10^{-11} – 100 Pa), na 1200°C. Ovo je prouzrokovalo nastajanje sloja CuAlO₂ na čvrsto-tečnoj međupovršini, kao i obrazovanje sloja Cu₂O na tečno-parnoj međupovršini.

Sun i Driscoll [120] drugačije su opisali “novu tehniku direktnog vezivanja bakra sa keramikom korišćenjem Cu-CuO eutektičkog rastopa”. Ovaj opis se razlikuje od opisa Burgess-a i sar. po tome što je eutektički rastop, koji je formiran na 1065°C, nastao preoksidacijom Cu u oblik tankog sloja Cu₂O na bakarnoj površini. Debljina ovog sloja trebala bi biti takva da se obrazuje samo vrlo tanak omotač tečnosti, a preporučljiva debljina Cu₂O je od nekoliko hiljada angstrema. Ovi autori primetili su da kada se veza raskine, zrnca Cu₂O u eutektičkoj vezi, izvlače se iz bakarne prevlake, što ukazuje na to da je jačina veze ograničena Cu-Cu₂O međupovršinom, a ne Cu₂O-Al₂O₃ međupovršinom. Sun i Driscoll nisu primetili nijednu međufazu u vezi, i držeći se toga, ako bi se takva faza formirala njena debljina trebala bi biti manja od rezolucije SEM-a (100 Å).

Različita mišljenja su od velike važnosti za razmatranje kvašenja i termodinamike. Pask [121] je izneo da bilo koje dve faze mogu biti spojene hemijskom vezom ako su u hemijskoj termodinamičkoj ravnoteži na njihovoj međupovršini. Pa tako, pri eutektičkom sjedinjavanju bakra i Al₂O₃, eutektički

rastop koji je obrazovan zagrevanjem do eutektičke temperature, širi se i reaguje sa Al_2O_3 stvarajući CuAlO_2 na međupovršini, koji je kompatibilan sa obe faze. Suprotno tome, Loehman i Tomsia [122] tvrde da hemijska kompatibilnost, kvašenje i termodinamička ravnoteža ne mogu, same po sebi, da obezbede jake međupovršinske veze. Oni iznose da su mehanički, termomehanički i strukturni faktori takođe vrlo bitni. Na primer, metali i keramika imaju vrlo različite koeficijente toplotnog širenja koji mogu izazvati veliko naprezanje za vreme hlađenja. Takođe, razlike u modulu elastičnosti mogu prouzrokovati međupovršinska naprezanja pri spajanju.

Yoshino [123] je izneo mišljenje da nije siguran da li je nastajanje CuAlO_2 za vreme eutektičkog vezivanja Cu i Al_2O_3 nužno ili je jednostavno rezultat dobrog kvašenja. Kasnije je izneo da nije razjašnjeno i to da li je kiseonik potreban i posle očvršćavanja eutektičkog rastopa. Čestice oksida stvaraju mikropukotine u jezgrima, tako da prisustvo kiseonika može biti razlog smanjenja energije frakture. U studiji o uticaju kiseonika na eutektičko sjedinjavanje, pronašao je da na energiju veze Cu- Al_2O_3 na međupovršini, koja je određena peel-testom, primarno utiče koncentracija kiseonika na međupovršini, pri čemu se energija veze povećava sa povećanjem koncentracije do maksimalne vrednosti pri nekoj kritičnoj koncentraciji. Kritična vrednost predstavlja graničnu rastvorljivost kiseonika u Cu na 850°C , što je jedna desetina granične vrednosti rastvorljivosti na eutektičkoj temperaturi. Zaključio je, prema tome, da dobijanje eutektičke tečnosti nije potrebno da bi se ostvarila jaka veza. Ispitivanjem njegovih uzoraka difrakcijom X-zraka i elektronskom mikroskopijom nije pronađen ni jedan dokaz reakcije na međupovršini.

Kim i Kim [124] su sprovedeli eksperiment eutektičkog sjedinjavanja na 1075°C u tečnom azotu, pri merenom parcijalnom pritisku kiseonika od 10^{-4}atm (10 Pa), u vremenskom intervalu od 10 minuta do 24 časa. Posle 6h nastalo je vrlo malo CuAlO_2 na međupovršini i bio je maskiran talogom Cu_2O . Međutim, posle neprekidnih 12h sloj CuAlO_2 se obrazovao, pri čemu se njegova debljina povećavala linearno sa vremenom, brzinom od $8 \times 10^{-11}\text{m/s}$. Prosečna jačina

savitljivosti takođe se povećavala od 35 MPa posle 10min sjedinjavanja na 250 MPa posle 20h sjedinjavanja, i ovo povećanje pripisano je porastu sloja CuAlO_2 . Opažanjem da su međupovršine Cu/CuAlO_2 , $\text{Cu}_2\text{O/CuAlO}_2$ i $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuAlO}_2$ jače nego $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$ i $\text{Cu}_2\text{O/Al}_2\text{O}_3$ nagoveštava se da međupovršina ima dva vezivna mehanizma.

Rani radovi obuhvatali su studije faznih odnosa između bakar-oksida i Al_2O_3 na pritisku kiseonika u intervalu od 0,21-1,0 atm (21-101 KPa). Misra i Chaklader [125] objavili su da je CuAlO_2 stabilan na vazduhu u opsegu temperatura od 800 do 1000°C. CuAl_2O_4 prelazi u CuAlO_2 na temperaturi od oko 1000°C.

Chaklader i sar. [118] i Kim i Kim [124] držali su svoje uzorke na temperaturi vezivanja u toku vremena koje je dovoljno dugo da se formira dovoljna količina CuAlO_2 . S druge strane, iako je Yoshino [123] koristio uslove pod kojima je CuAlO_2 stabilan, vezivanje na 1070°C u toku 4min ipak nije bilo dovoljno za obrazovanje količine CuAlO_2 koja bi bila detektovana. Takođe ni Burgess i sar. [117], kao ni Sun i Driscoll [120] nisu objavili vremena u toku kojih su svoje uzorke držali na temperaturi vezivanja, a to je verovatno zbog njihovog nepridržavanja formiranja CuAlO_2 pod termodinamičkim uslovima u kojima je ova faza stabilna, što je prouzrokovano suviše kratkim vremenima vezivanja.

EKSPERIMENTALNI DEO

Primarni cilj istraživanja u okviru ove doktorske disertacije bio je izučavanje nanokompozitnih sinterovanih sistema sa homogenom raspodelom disperzoida u matrici osnovnog metala ili legure, na bazi ultra finih i nano prahova teških metala (bakra i srebra) i glinice, sintetisanih u funkciji dobijanja dobre kombinacije električna svojstva - mehanička svojstva.

Takođe, cilj istraživanja je i izučavanje kinetike sinterovanja realnih sistema na bazi ultra finih i nano prahova teških metala i glinice kroz praćenje vrednosti relativne promene zapremine uzoraka sinterovanih na različitim temperaturama i u toku različitih vremena i eksperimentalnu proveru postojećih fenomenoloških jednačina kinetike sinterovanja.

Tokom izvođenja eksperimenta, u skladu sa ciljem istraživanja, izučavani su sledeći sistemi:

- nanokompozitni Cu-Al₂O₃ sistem sa 3 i 5 tež. % disperzoida (Al₂O₃), dobijen mehaničkim legiranjem komercijalnog praha bakra dobijenog elektrolitičkim postupkom i glinice sintetisane sol-gel metodom,
- nanokompozitni Cu-Al₂O₃ sistem na bazi praha dobijenog termohemijskim postupkom, taloženjem iz tečne faze sa 3 i 5 tež. % Al₂O₃,
- nanokompozitni Cu-Ag-Al₂O₃ sistem dobijen mehaničkim legiranjem prethodno sintetisanog nanokompozitnog Cu-Al₂O₃ praha termohemijskim postupkom i praha srebra dobijenog hemijskim putem, odnosno Cu-Ag praha dobijenog termohemijskim postupkom.

U početnoj fazi izvođenja eksperimenta, predmet istraživanja je bila sinteza prahova, i to:

- sinteza neaglomerisanog ultra finog i nano praha glinice sol-gel metodom,

- sinteza nanokompozitnog Cu-Al₂O₃ praha mehaničkim legiranjem komercijalnog praha bakra dobijenog elektrolitičkim postupkom i prethodno sintetisane glinice sol-gel metodom,
- sinteza nanokompozitnog Cu-Al₂O₃ praha termohemijskom postupkom,
- sinteza trokomponentnog Cu-Ag-Al₂O₃ praha mehaničkim legiranjem prethodno sintetisanog nanokompozitnog Cu-Al₂O₃ praha termohemijskim postupkom i praha srebra dobijenog hemijskim putem, odnosno Cu-Ag praha dobijenog termohemijskim postupkom.

Nakon sinteze polaznih prahova izvršena je njihova karakterizacija, koja je obuhvatila hemijsku analizu, diferencijalnotermijsku i termogravimetrijsku (DT/TG) analizu, rendgenostrukturnu analizu (RDA), određivanje specifične površine čestica, nasipne gustine, tečljivosti, oblika, veličine i raspodele veličine čestica, kao i mikrostrukturna ispitivanja skanirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) i analitičkom elektronskom mikroskopijom (AEM) povezanom sa energetsom disperzivnom spektroskopijom (EDS).

Za dobijanje nanokompozitnog Cu-Al₂O₃ sistema mehaničkim legiranjem kao polazni prahovi korišćeni su komercijalni prah elektrolitičkog bakra srednje veličine čestica -45 μ m i ultra fini i nano prah glinice sintetisan sol-gel metodom. Mehaničko legiranje navedenih prahova vršeno je u keramičkom mlinu sa kuglama od čiste alumine nakon čega je vršena redukcija dobijene smeše prahova vodonikom. Keramički mlin sa kuglama od alumine korišćen je i za sintezu trokomponentnog Cu-Ag-Al₂O₃ sistema mehaničkim legiranjem.

DT/TG ispitivanje sintetisanih prahova je urađeno na uređaju marke NETZCH STA model 409EP koji postiže maksimalnu temperaturu od 1100°C. Termo par je izrađen od legure Pt-Pt-Rd S-tipa (10%Rd). Kao referentni materijal je korišćen α -Al₂O₃.

Kvalitativna rentgenostrukturalna analiza prahova izvršena je pomoću rentgenskog difraktometra marke Siemens D500 PC korišćenjem $\text{CuK}\alpha$ zračenja, u opsegu od $2\theta = 0-100^\circ$ sa korakom od $(2\theta) 0,02^\circ$.

Određivanje specifične površine čestica rađeno je standardnom BET metodom. Jedan stakleni adsorpcioni sud napuni se uzorkom (merni sud), dok drugi iste zapremine ostaje prazan. Oba suda su punjena azotom na sobnoj temperaturi pri atmosferskom pritisku, a zatim hlađena u hladnom kupatilu do temperature tečnog azota. Adsorpcija azota prouzrokuje razliku pritisaka koji se meri diferencijalnim manometrom. Iz razlike pritisak i pomoću nomograma izračunava se specifična površina čestica.

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).

Pripremljeni sistemi polaznih prahova presovani su delovanjem sile pritiska na smešu sa obe strane (dvostrano presovanje), u alatu dimenzija $8 \times 32\text{mm}$ na visinu $h=2\text{mm}$, pritiskom presovanja od 500MPa . Za presovanje dobijenih nanokompozitnih sistema korišćena je laboratorijska hidraulična presa marke "ZIM", ruske proizvodnje. Osnovne karakteristike prese su:

- maksimalna sila presovanja - 500kN ,
- tečni medijum - hidraulično ulje.

Korišćeni alat je konstruisan prema standardu JUS N.G3.090 za dobijanje uzoraka namenjenih za ispitivanje specifičnog električnog otpora otpresovanih i sinterovanih kontaktnih materijala.

Sinterovanje uzoraka Cu-Al₂O₃ sistema vršeno je u atmosferi vodonika u temperaturnom opsegu 800-1000°C u toku 15-120 minuta. Trokomponentni Cu-Ag-Al₂O₃ sistem sinterovan je u atmosferi vodonika u temperaturnom opsegu 600-800°C u toku 15-120 minuta.

Proces sinterovanja vršen je u laboratorijskoj cevnoj elektrootpornoj peći snage 3kW sa termoregulacijom $\pm 1^\circ\text{C}$ u koju je smeštena kvarcna cev. Unutrašnji prečnik cevi iznosi 45mm, a dužina 100cm. Radna dužina cevi, tj. deo cevi smešten u peć iznosi 55cm. Maksimalana temperatura koja se može postići u radnom prostoru peći je $1300\pm 1^\circ\text{C}$.

Karakterizacija sinterovanih sistema obuhvatila je ispitivanje gustine, relativne promene zapremine, električnih i mehaničkih svojstava, kao i ispitivanja skanirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM), energetskom disperzivnom spektroskopijom (EDS), ispitivanja metodom fokusiranja snopa jona (FIB – Focused Ion Beam), transmissionom elektronskom mikroskopijom (TEM), ispitivanja selktovanih difrakcionih polja (SADP – Selected Area Diffraction Pattern) i ispitivanja transmissionom elektronskom mikroskopijom visoke rezolucije (HRTEM).

Vrednosti gustine sinterovanih uzoraka određene su iz odnosa mase i zapremine. Ispitivanje tvrdoće vršeno je po Rokvelu (skala B) sa primenjenom silom od 40daN i prečnikom kuglice 10mm, na univerzalnom aparatu za merenje tvrdoće marke VOLPERT - Nemačka. Vrednosti specifičnog električnog otpora nakon sinterovanja određene su merenjem Vitsonovim mostom.

Za mikrostrukturalna ispitivanja kako polaznih prahova, tako i sinterovanih sistema korišćeni su skanirajući elektronski mikroskopi tipa JEOL JSM-T20, odnosno JEOL 5300, kao i analitički elektronski mikroskop (AEM) tipa JEOL 200CX sa mogućnošću rada u TEM i STEM modu između 80 i 200kV. Energetskom disperzivnom spektroskopijom (EDS – JEOL Superprobe 733, 20kV) kvalitativno je određen sastav ispitivanih sistema.

Navedena SEM i EDS ispitivanja izvršena su na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu, Fakultetu tehničkih nauka u Novom Sadu i

Elektronskom fakultetu u Nišu. Ispitivanja analitičkom elektronskom mikroskopijom (AEM), transmisionom elektronskom mikroskopijom (TEM), transmisionom elektronskom mikroskopijom visoke rezolucije (HRTEM), ispitivanja metodom fokusiranja snopa jona (FIB – Focused Ion Beam), kao i ispitivanja selektovanih difrakcionih polja (SADP – Selected Area Diffraction Pattern) izvršena su u Nacionalnom centru za elektronsku mikroskopiju Univerziteta u Berkliju (USA).

4. SINTEZA ULTRA FINIH I NANOKOMPOZITNIH PRAHOVA I ODGOVARAJUĆIH SINTEROVANIH SISTEMA

4.1. Sinteza ultra finih i nanokompozitnih prahova

4.1.1. Sinteza nanokompozitnog Cu-Al₂O₃ sistema postupkom mehaničkog legiranja

Poznato je da se uvođenjem fino dispergovanih čestica u metalnu osnovu postižu značajni efekti ojačavanja, koji se mogu zadržati i u uslovima povišenih temperatura. Za ovakvo ojačavanje pogodne su ultra fine i nano čestice oksida, koje zbog svoje tvrdoće, stabilnosti i nerastvorljivosti u metalnoj osnovi predstavljaju izuzetno dobre prepreke kretanju dislokacija i na povišenim temperaturama. Maksimalne efekte ojačavanja obezbeđuje ravnomerna raspodela čestica oksida na malom rastojanju, odnosno njihova fina disperzija u matrici osnovnog metala, što se postiže, između ostalog, i postupkom mehaničkog legiranja.

U ovom delu izvođenja eksperimenta, izvršena je sinteza nanokompozitnog Cu-Al₂O₃ sistema sa 3 i 5 tež. % disperzoida postupkom mehaničkog legiranja komercijalnog praha bakra dobijenog elektrolitičkim postupkom i praha Al₂O₃. Ultra fini i nano prah glinice, korišćen u postupku mehaničkog legiranja, dobijen je termohemijskim putem, sol-gel metodom.

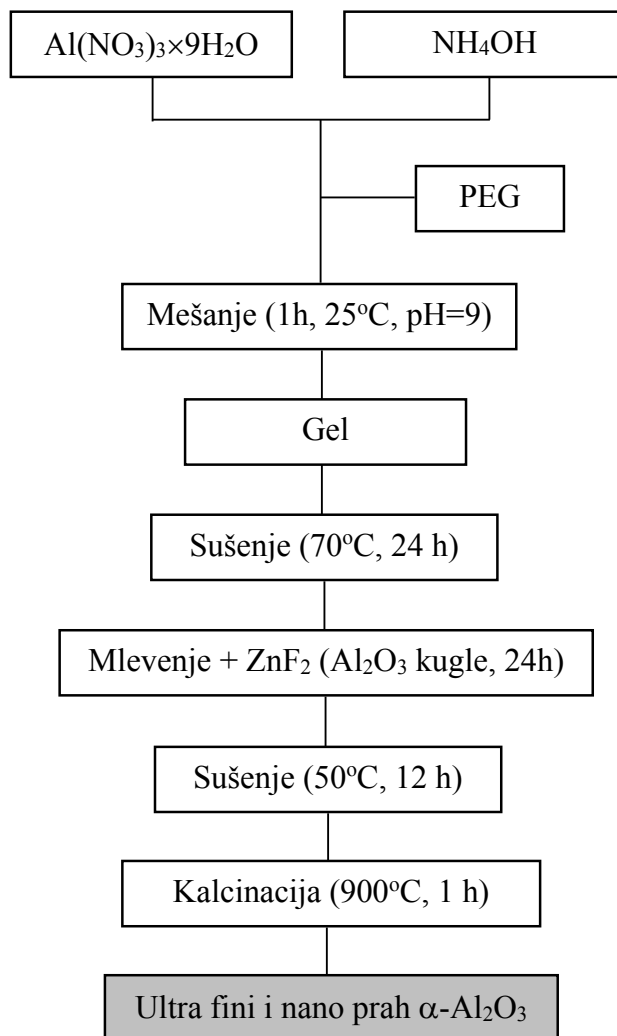
Pri sintezi ultra finog i nano praha glinice termohemijskim putem, sol-gel metodom, koloidni gel dobijen je intenzivnim mešanjem različitih koncentracija Al(NO₃)₃·9H₂O i NH₄OH do postizanja odgovarajuće pH vrednosti rastvora (pH=9), što je kontrolisano postepenim dodavanjem zahtevane količine amonijum-hidroksida.

Pored ovoga, tokom mešanja polaznih komponenti dodavan je polietilen glikol (PEG). PEG je dodavan u cilju sprečavanja aglomeracije dobijenih

čestica α -Al₂O₃, do koje dolazi usled velike razvijenosti ukupne površine, odnosno velike površinske energije čestica dobijenog praha.

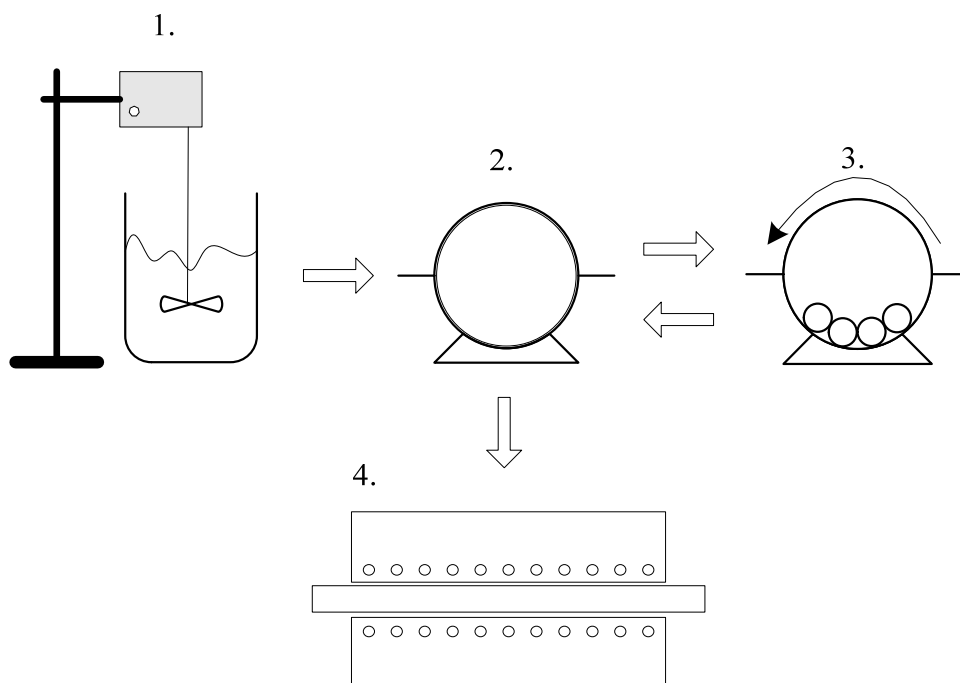
Proces mešanja vršen je pri broju obrtaja od 350min⁻¹ uz održavanje temperature rastvora na konstantnoj vrednosti od 25°C. Nakon dostizanja odgovarajuće pH vrednosti, proces intenzivnog mešanja je nastavljen u trajanju od jednog časa. Dobijeni gel je filtriran i bez naknadnog ispiranja sušen. Proces sušenja je vršen na temperaturi od 70°C u toku 24 časa. Osušeni gel je mleven u keramičkom mlinu sa kuglama od alumine ($\geq 99\%$ Al₂O₃) uz dodatak alkohola i 2tež.% ZnF₂ u toku 24 časa. ZnF₂, dobijen otapanjem ZnO u fluoridnoj kiselini, korišćen je radi smanjenja temperature transformacije $\theta \rightarrow \alpha$ -Al₂O₃ i modifikacije oblika dobijenih čestica α -Al₂O₃. Nakon procesa mlevenja, vršeno je sušenje na temperaturi od 50°C u toku 12 časova. Produkti sušenja podvrgnuti su kalcinaciji na temperaturi od 900°C u toku 1 čas, nakon čega je dobijen ultra fini i nano prah α -Al₂O₃.

Na sl. 29 dat je šematski prikaz sinteze ultra finog i nano praha glinice sol-gel metodom.



Sl. 29. Šematski prikaz sinteze ultra finog i nano praha glinice sol-gel metodom

Aparatura za sintezu ultrafinih i nano prahova Al_2O_3 sastoji se od laboratorijske čaše, mešalice, sušnice, mlina sa kuglama i cilindričnim meljućim telima i peći za žarenje. Šematski prikaz ove aparature dat je na sl. 30.



1. Laboratorijska čaša sa mešalicom, 2. Sušnica,
3. Keramički mlin sa kuglama, 4. Peć za kalcinaciju

Sl. 30. Aparatura za sintezu ultra finog i nano praha Al_2O_3 sol-gel metodom

Sinteza koloidnog gela je izvođena u laboratorijskoj čaši zapremine 1000mL uz intenzivno mešanje. Mešanje je vršeno u mešalici marke Heidolph RZR 2051 sa maksimalnim brojem obrtaja od 2000 min^{-1} . Radi uklanjanja vlage dobijeni gel je sušen u laboratorijskoj sušnici. Maksimalana temperatura sušenja iznosi 200°C . Takođe, na sušnici postoji termoregulacija koja omogućava održavanje konstantne radne temperature ($\pm 2^\circ\text{C}$) unutar sušnice.

Za usitnjavanje je korišćen keramički mlin $\text{Ø}180\text{mm}$, visine 160mm , sa ukupnom radnom zapreminom od 4dm^3 . Mlevenje je izvođeno preko kugli ($d=30\text{mm}$) i cilindričnih meljućih tela ($d=18\text{mm} \times h=20\text{mm}$) izrađenih od korunda čistoće $\geq 99\% \text{ Al}_2\text{O}_3$. Zapremina jedne kugle iznosi 10cm^3 , a cilindričnog medijuma 3cm^3 . Radi intenziviranja procesa, mlevenje se odvija u tečnoj sredini. Tečna sredina je neutralna u odnosu na materijal koji se melje i

materijal od kog je izrađen mlin. Mlevenje osušenog koloidnog gela se odvijalo uz dodatak alkohola. Korišćeni alkohol bio je 99,8% etanol, C_2H_5OH , gustine $0,79g/mol$. Okretanje mlina je postignuto njegovim postavljanjem na valjke preko kojih se rotacija prenosi na sam mlin. Maksimalan broj obrtaja koji se može postići u ovom sistemu iznosi 300 min^{-1} .

Samleveni gel je osušen radi uklanjanja alkohola, a potom kalcinisan u cilju postizanja finalne strukture.

Za kalcinaciju osušenog gela korišćena je laboratorijska cevna elektrootporna peć snage $3kW$ sa termoregulacijom $\pm 1^\circ C$ u koju je smeštena kvarcna cev. Unutrašnji prečnik cevi iznosi $45mm$, a dužina $100cm$. Radna dužina cevi, tj. deo cevi smešten u peć iznosi $55cm$. Maksimalana temperatura koja se može postići u radnom prostoru peći je $1300\pm 1^\circ C$. Kalcinacija je izvođena u atmosferi vazduha.

Dobijeni ultra fini i nano prah glinice korišćen je za sintezu nanokompozitnog $Cu-Al_2O_3$ sistema postupkom mehaničkog legiranja.

Postupak mehaničkog legiranja predstavlja jedan od načina kojim se postiže ravnomerana raspodela čvrstih čestica oksida u matrici osnovnog metala uz značajne efekte ojačavanja. Tokom ovog postupka dolazi do deformacije, lomljenja i zavarivanja uz usitnjavanje, pri čemu se čestice oksida ugrađuju u čestice osnovnog metala i na kraju statistički pravilno raspoređuju.

Za dobijanje nanokompozitnog $Cu-Al_2O_3$ sistema mehaničkim legiranjem kao polazni prahovi korišćeni su komercijalni prah bakra dobijen elektrolitičkim postupkom srednje veličine čestica $\sim 45\mu m$ i ultra fini i nano prah glinice, sintetisan prethodno opisanom sol-gel metodom, veličine čestica $50-200nm$. Mehaničko legiranje navedenih prahova vršeno je u keramičkom mlinu sa kuglama od čiste alumine ($\geq 99\% Al_2O_3$), pri čemu je odnos smeše i kugli iznosio 1:35. Tehničke karakteristike mlina su iste kao kod mlina korišćenog za dekompoziciju sušenog gela Al_2O_3 . Vreme mehaničkog legiranja u atmosferi vodonika je 300 min , nakon čega je vršena redukcija dobijene smeše prahova vodonikom na temperaturi od $400^\circ C$ u toku 60 min .

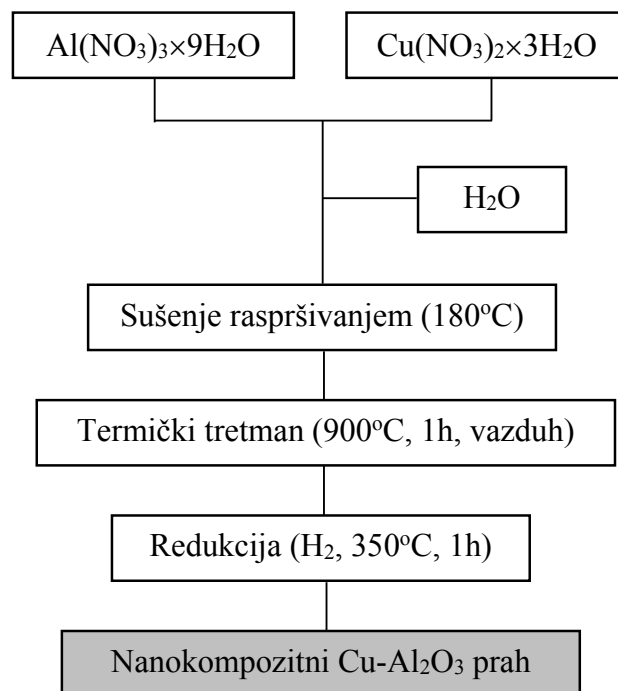
4.1.2. Sinteza nanokompozitnog Cu-Al₂O₃ praha termohemijskim postupkom

Pored konvencionalnih načina dobijanja kompozita na bazi Cu-Al₂O₃, sinteza ovih materijala može biti vršena termohemijskim postupkom, taloženjem iz rastvora soli metala.

Za sintezu nanokompozitnog Cu-Al₂O₃ praha termohemijskim postupkom, kao polazne komponente korišćeni su nitrati bakra i aluminijuma, Cu(NO₃)₂×3H₂O i Al(NO₃)₃×9H₂O. Proces sinteze odvijao se u četiri faze:

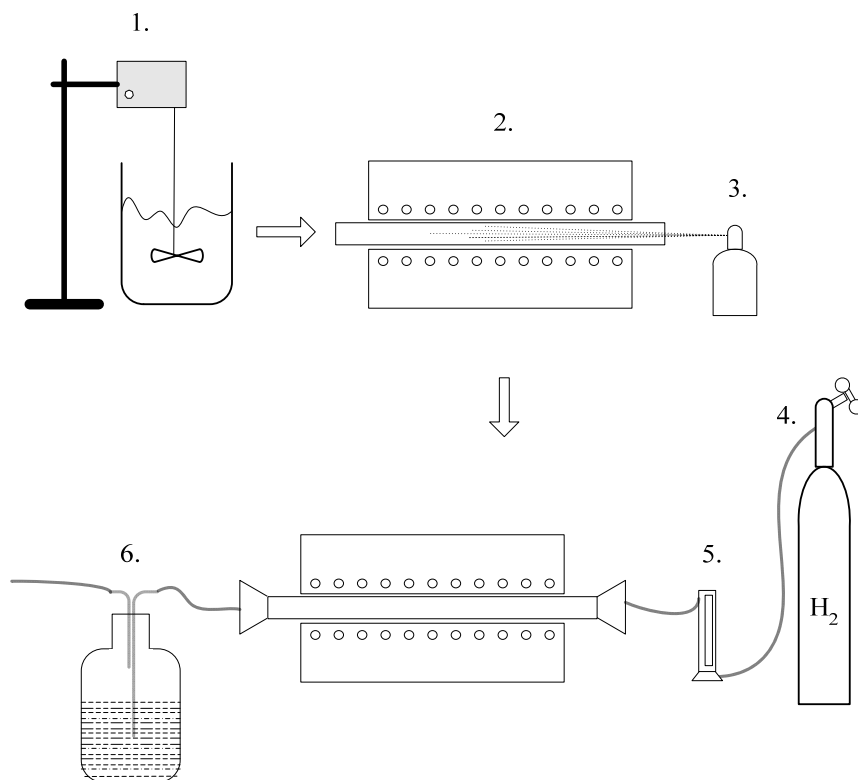
- dobijanje 50% vodenog rastvora u kome su Cu(NO₃)₂ i Al(NO₃)₃×9H₂O rastvoreni do postizanja zahtevanog sastava Cu-Al₂O₃ nanokompozitnog sistema sa 3 i 5 tež. % glinice,
- suvo raspršivanje korišćenjem modifikovanog kućnog raspršivača na temperaturi od 180°C u cilju dobijanja rastresitog materijala,
- termički tretman dobijene rastresite smeše u atmosferi vazduha na temperaturi od 900°C u toku jednog časa u cilju formiranja oksida bakra i fazne transformacije Al₂O₃ do dostizanja termodinamički stabilne α-Al₂O₃ faze uz intenzivno izdvajanje vlage i žutosmeđih gasovitih oksida azota NO_x,
- redukcija termički tretiranih prahova u atmosferi vodonika na temperaturi od 350°C u toku jednog časa, pri čemu se bakar-oksidi redukuju do elementarnog bakra, a α-Al₂O₃ ostaje u nepromenjenom obliku.

Na sl. 31 dat je šematski prikaz sinteze nanokompozitnog Cu-Al₂O₃ sistema termohemijskim postupkom.



Sl. 31. Šematski prikaz sinteze nanokompozitnog Cu-Al₂O₃ sistema termohemijskim postupkom

Aparatura za sintezu nanokompozitnog Cu-Al₂O₃ praha termohemijskim postupkom (sl. 32) sastoji se od laboratorijske čaše sa mešalicom, raspršivača, peći i sistema za redukciju vodonikom.



1. Laboratorijska čaša sa mešalicom, 2. Peć sa kvarcnom cevi, 3. Modifikovani kućni ovlaživač, 4. Boca H₂ sa manometrom, 5. Rotametar, 6. Ispiralice

Sl. 32. Aparatura za sintezu nanokompozitnog Cu-Al₂O₃ praha termohemijskim putem

Sinteza nanokompozitnog Cu-Al₂O₃ praha izvođena je u laboratorijskoj čaši zapremine 1000mL uz intenzivno mešanje. Korišćena mešalica je ista kao u slučaju sinteze ultra finog i nano ptaha Al₂O₃ sol-gel metodom. Za proces sušenja raspršivanjem korišćen je modifikovani kućni ovlaživač. Preko ovlaživača sprej je raspršivan u kvarcnu cev smeštenu u prethodno opisanu cevnu elektrootpornu peć. Raspršivač se sastoji od rezervoara zapremine 800 mL u koji se smešta rastvor, tanke cevi za transport rastvora iz rezervoara i dizne preko koje se rastvor raspršuje direktno u cev smeštenu u peći. Materijal od koga je izrađen rezervoar, kao i ostali delovi raspršivača, je otporan na dejstvo azotne kiseline. Ovaj način sušenja omogućava da osušeni rastvor ne

bude u obliku kompaktnog taloga, već u obliku finih čestica. Za proces redukcije korišćena je ista peć kao i za kalcinaciju. Krajevi peći su zatvoreni gumenim čepovima kroz koje se sa jedne strane uvodi vodonik, a sa druge strane odvođe prečišćeni gasovi. Pre početka uvođenja vodonika, kroz kvarcnu cev se propušta azot u cilju evakuacije radnog prostora i postizanja neutralne atmosfere unutar kvarcne cevi. Vodonik se uvodi u reakcioni prostor na niskim temperaturama i tek nakon toga se započinje sa njegovim zagrevanjem. Boca sa vodonikom je opremljena manometrom. Protok gasa je meren rotametrom smeštenim između boce i ulaska u cev. Odvodni gasovi su prečišćavani preko ispiralice postavljene iza izlaza iz cevi. Prečišćeni gasovi su zatim ispuštani u odvod gasova. Po završetku rada nastavlja se sa protokom vodonika dok se reakciona cev potpuno ne ohladi.

4.1.3. Sinteza nanokompozitnog Cu-Ag-Al₂O₃ sistema

Imajući u vidu izuzetnu električnu i toplotnu provodljivost, nisku kontaktnu otpornost i sposobnost oblikovanja deformacijom, kao dodatak kompozitnim materijalima na bazi bakra i glinice može se koristiti srebro.

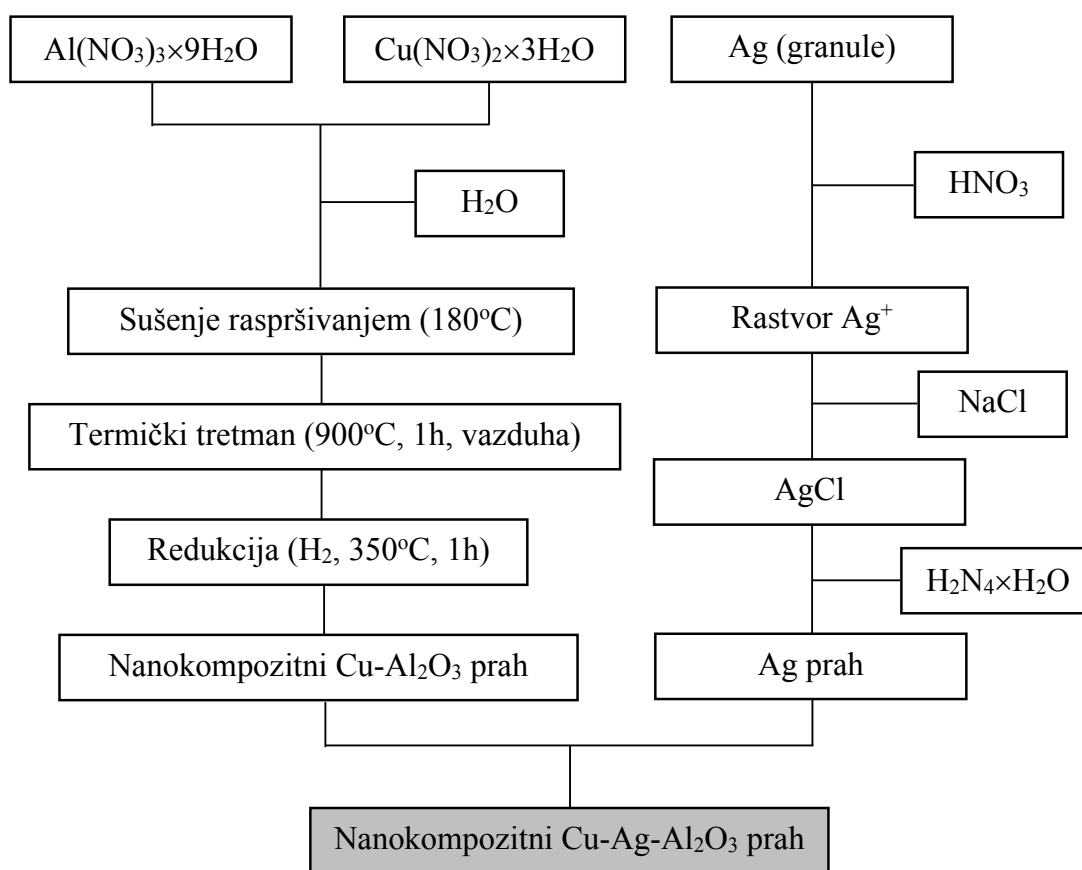
Zbog sličnosti temperature transformacije glinice iz θ u α -Al₂O₃ (900°C) i temperature sinterovanja srebra (~400-900°C), nije bilo moguće da se ovaj prah dobije mešanjem nitrata sve tri komponente, tako da je sinteza Cu-Ag-Al₂O₃ nanokompozitnog sistema vršena na sledeća dva načina:

- mehaničkim legiranjem prethodno sintetisanog nanokompozitnog Cu-Al₂O₃ praha termohemijskim postupkom i praha srebra dobijenog hemijskim putem (sl. 33),
- mehaničkim legiranjem Cu-Al₂O₃ i Cu-Ag sistema dobijenih termohemijskim postupkom (sl. 34).

U prvom slučaju, Cu-Al₂O₃ nanokompozitni sistem dobijen je prethodno opisanim termohemijskim postupkom (sl. 31), u kome su polazne komponente rastvorene do postizanja zahtevanog sastava sa 5 tež. % aluminijum-oksida.

Prah srebra dobijen je tako što je u granule srebra dodavana azotna kiselina u cilju njegovog rastvaranja. Srebro iz rastvora je taloženo pomoću NaCl, pri čemu prelazi u beli nerastvorni talog. Čvrsti srebro-hlorid je tretiran hidrazin-hidratom ($N_2H_4 \times H_2O$) radi redukcije srebra do elementarnog oblika.

Dobijeni prah Cu- Al_2O_3 nanokompozitnog sistema i prah elementarnog srebra pomešani su u keramičkom mlinu sa kuglama od alumine tako da su dobijena dva sistema, sa 10 i 20 tež. % srebra.



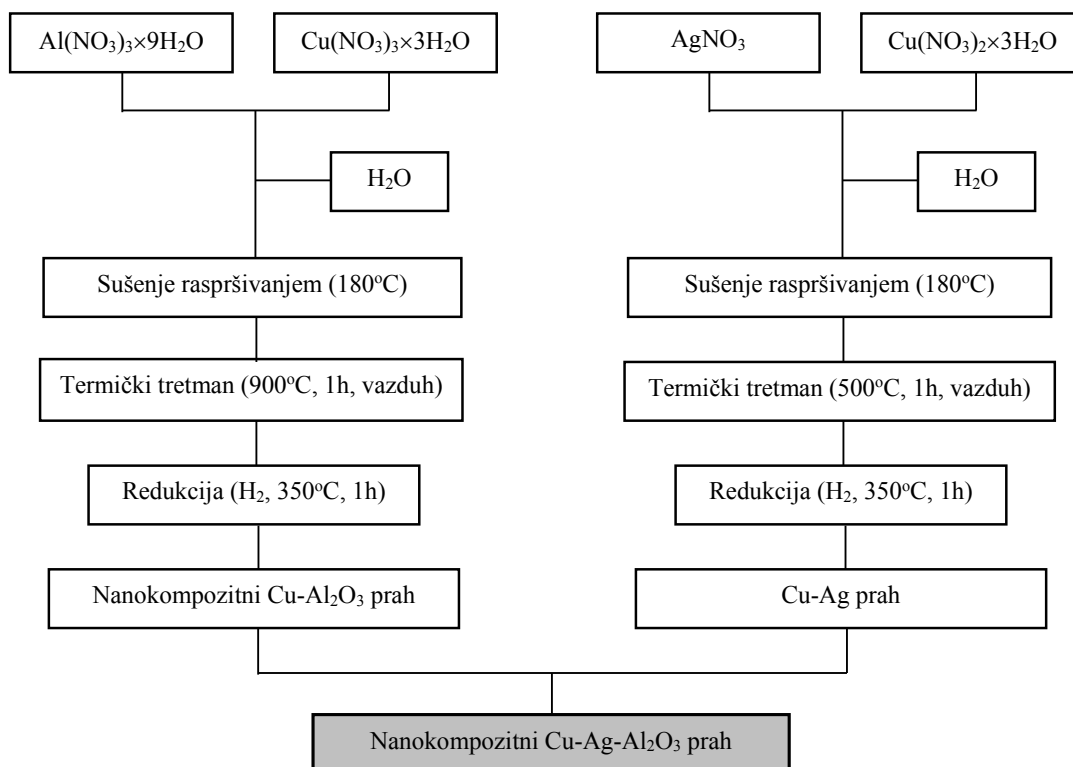
Sl. 33. Šematski prikaz sinteze Cu-Ag- Al_2O_3 nanokompozitnog sistema mehaničkim legiranjem prethodno sintetisanog nanokompozitnog Cu- Al_2O_3 praha termohemijskim postupkom i praha srebra dobijenog hemijskim putem

U drugom slučaju, nanokompozitni Cu-Ag- Al_2O_3 sistem dobijen je mehaničkim legiranjem termohemijskim postupkom dobijenih Cu- Al_2O_3 i Cu-Ag prahova.

Nanokompozitni Cu-Al₂O₃ prah dobijen je prethodno opisanim termohemijskim postupkom (sl. 31).

Za sintezu Cu-Ag praha termohemijskim postupkom, kao polazne komponente korišćeni su nitrati srebra i bakra. Sinteza ovog praha je takođe obuhvatila sušenje raspršivanjem na 180°C, kao i u slučaju sinteze Cu-Al₂O₃, ali temperatura žarenje je postavljena na 500°C da bi se izbeglo sinterovanje srebra. Na ovoj temperaturi dolazi do isparavanja nitrata, tako da bakar-nitrat prelazi u bakar-oksidi, dok srebro direktno prelazi u elementarni oblik. Nakon žarenja u strukturi su se nalazili oksid bakra i elementarno srebro. Da bi se dobio konačan oblik kompozitnog materijala, dobijeni prah je redukovan na 350°C u toku 1h radi prevođenja bakra u elementarni oblik. Ovako dobijeni prah je pomešan u keramičkom mlinu sa kuglama od čiste alumine (≥99% Al₂O₃) u toku 1 časa sa prahom prethodno sintetizovanog kompozitnog materijala Cu-Al₂O₃. Odnos prahova je postavljen tako da konačna struktura sadrži 25 tež.% Ag i 5 tež.% Al₂O₃.

Za sintezu Cu-Ag-Al₂O₃ nanokompozitnog sistema korišćena je ista aparatura kao za sintezu Cu-Al₂O₃ nanokompozitnog praha termohemijskim postupkom.



Sl. 34. Šematski prikaz sinteze Cu-Ag-Al₂O₃ nanokompozitnog sistema mehaničkim legiranjem Cu-Al₂O₃ i Cu-Ag prahova dobijenih termohemijskim postupkom

4.2. Presovanje i sinterovanje dobijenih nanokompozitnih prahova

Presovanje dobijenih nanokompozitnih sistema je obavljeno delovanjem sile pritiska na smešu sa obe strane (dvostrano presovanje), u alatu dimenzija 8×32mm na visinu h=2mm, pritiskom presovanja od 500MPa.

Sinterovanje uzoraka Cu-Al₂O₃ sistema vršeno je u atmosferi vodonika u temperaturnom opsegu 800-1000°C u toku 15-120 minuta. Trokomponentni Cu-Ag-Al₂O₃ sistem sinterovan je u atmosferi vodonika u temperaturnom opsegu 600-800°C u toku 15-120 minuta.

Kako vodonik u prisustvu kiseonika i na povišenim temperaturama obrazuje eksplozivnu gasnu smešu, to je njegova upotreba kao reducenta povezana sa neophodnošću preduzimanja posebnih mera bezbednosti.

Evakuisanje vazduha iz sistema vrši se tako što se pusti da kroz sistem protiče inertan gas (azot) ili gas reducent oko 15 minuta, isključivo na sobnoj temperaturi. Ukoliko je prodivavanje izvođeno azotom, nakon isteka tog vremena, pusti se da kroz sistem istovremeno protiče i vodonik, a zatim se zaustavi dalji protok azota, tako da u sistemu sada protiče samo vodonik. Tokom procesa sinterovanja mora se obezbediti potpuna hermetičnost aparature. Po završetku rada, uzorci se mogu izvaditi iz peći tek kada se dostigne sobna temperatura.

5. REZULTATI

5.1. Karakterizacija dobijenih prahova

5.1.1. Nanokompozitni prah Cu-Al₂O₃ dobijen postupkom mehaničkog legiranja

Za dobijanje nanokompozitnog Cu-Al₂O₃ sistema mehaničkim legiranjem kao polazni prahovi korišćeni su komercijalni prah bakra dobijen elektrolitičkim postupkom ("Pometon" RTB, Bor) i ultra fini i nano prah glinice, sintetisan prethodno opisanom sol-gel metodom. Mehaničko legiranje navedenih prahova vršeno je u keramičkom mlinu sa kuglama od čiste alumine ($\geq 99\%$ Al₂O₃), pri čemu je odnos smeše i kugli iznosio 1:35. Vreme mehaničkog legiranja u atmosferi vodonika je 300 min, nakon čega je vršena redukcija dobijene smeše prahova vodonikom na temperaturi od 400°C u toku 60 min.

U skladu sa tehnološkim postupkom dobijanja nanokompozitnog praha Cu-Al₂O₃ mehaničkim legiranjem, najpre je izvršena karakterizacija korišćenih polaznih prahova, a potom i karakterizacija dobijenog nanokompozitnog Cu-Al₂O₃ sistema.

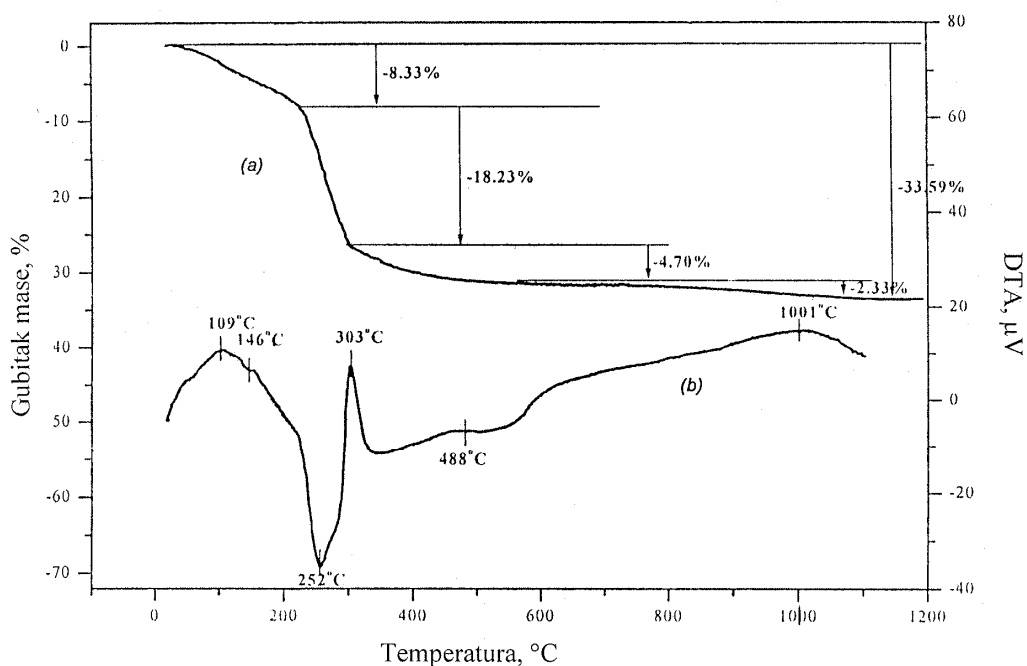
Karakterizacija praha glinice dobijenog termohemijskim postupkom, sol-gel metodom, obuhvatila je određivanje nasipne gustine, tečljivosti, specifične površine čestica, DTA-TG analizu, kao i analizu mikrostrukture skanirajućom elektronskom mikroskopijom.

U tabeli I dat je prikaz rezultata ispitivanja tečljivosti, nasipne gustine i specifične površine čestica praha glinice dobijenog termohemijskim postupkom, sol-gel metodom.

Tabela I. Tečljivost, nasipna gustina i specifična površina čestica praha α - Al_2O_3 dobijenog sol-gel metodom

| Tečljivost | Nasipna gustina, g/cm ³ (srednja vrednost) | Specifična površina čestica, m ² /g (srednja vrednost) |
|--------------|--|--|
| nije tečljiv | 0,35 | 0,97 |

Na sl. 35 predstavljen je DT-TG dijagram za osušeni gel Al_2O_3 . Osušeni gel je izabran za DTA-TG analizu u cilju provere odigravanja faznih transformacija u uzorku tokom kalcinacije.

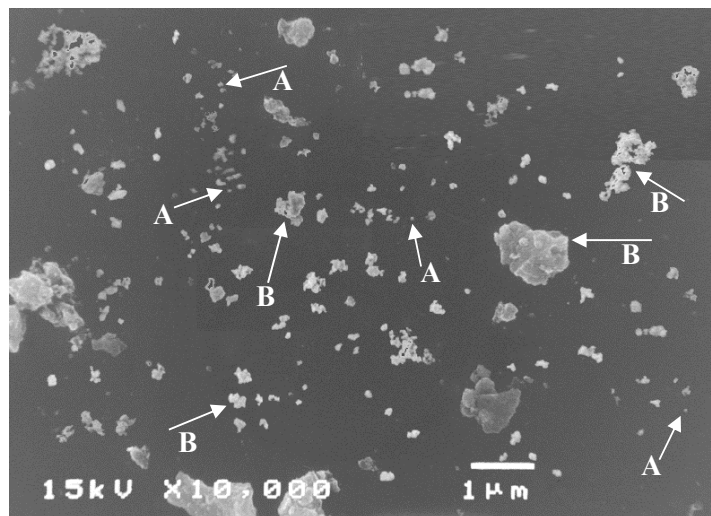


Sl. 35. DTA-TG analiza Al_2O_3

Uzorak za diferencijalno-termijsku i termo-gravimetrijsku analizu je gel osušen na 50°C u toku 12h. Osušeni gel je zagrevan konstantnom brzinom od 10 Kmin⁻¹, od sobne temperature (20°) do 1100°C u atmosferi vazduha.

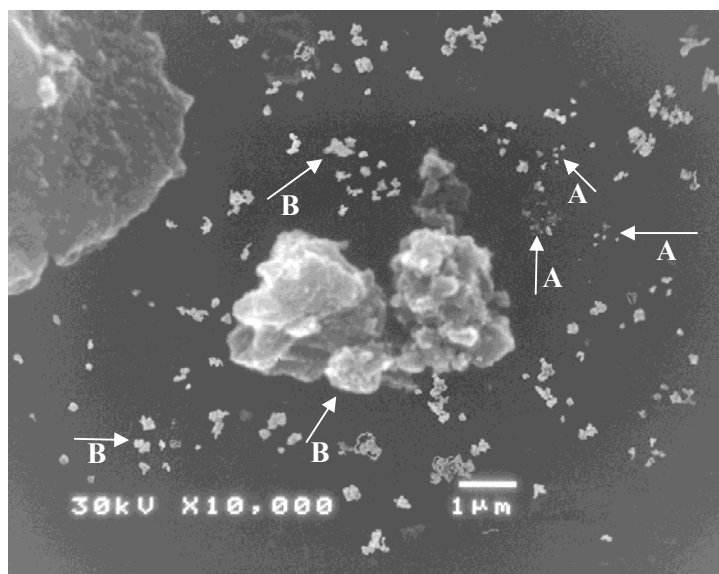
Karakterizacija dobijenog praha Al_2O_3 obuhvatila je, pored navedenog, i ispitivanja skanirajućom elektronskom mikroskopijom, što je prikazano na sl. 36-38. Analiza mikrostrukture dobijenog praha ukazuje na mogućnost

sinteze ultra fine i nano glinice postupkom dobijanja koloidnog gela dodavanjem $\text{NH}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ u rastvor $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$.



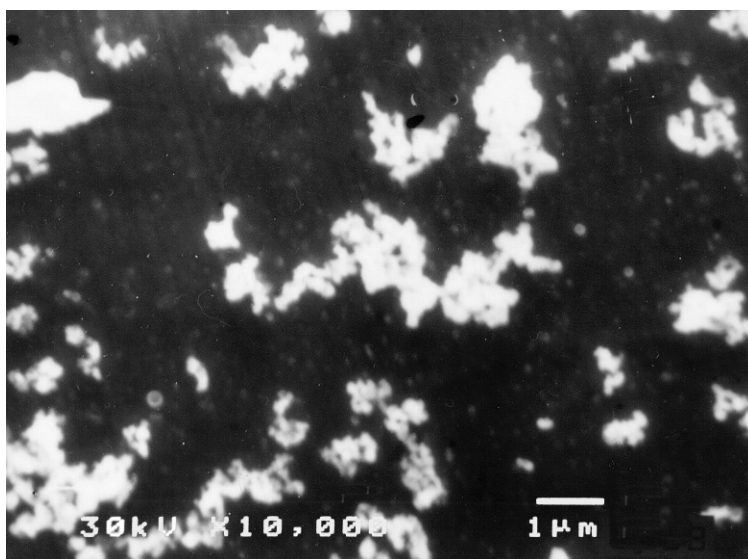
Sl. 36. SEM praha $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

(A – čestice sa veličinom manjom od 100nm, B – aglomerati)



Sl. 37. SEM praha $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

(A – čestice sa veličinom manjom od 100nm, B – aglomerati)



Sl. 38. SEM α -Al₂O₃

Kao polazni prah za dobijanje nanokompozitnog sistema Cu-Al₂O₃ postupkom mehaničkog legiranja, kao što je rečeno, korišćen je komercijalni prah bakra dobijen elektrolitičkim postupkom (“Pometon” RTB, Bor). Rezultati hemijske analize praha su dati u tabeli II.

Tabela II. Hemijska analiza praha bakra dobijenog elektrolitičkim postupkom

| Element | Cu | Sn | Pb | Fe | ostali elementi |
|-------------|---------|--------|--------|--------|-----------------|
| Sadržaj (%) | 99,9520 | 0,0023 | 0,0070 | 0,0030 | u tragovima |

Uopšteno, pri elektrolitičkom postupku dobijaju se veoma čisti prahovi. Međutim, treba istaći da prahovi dobijeni ovim postupkom relativno lako oksidišu na vazduhu, kao i da sami metali sadrže izvesnu količinu oksida. Merenje sadržaja oksida, odnosno gubitak vodonika, vršeno je prema standardu ASTM E 159. Gubitak vodonika, za korišćeni prah elektrolitičkog bakra, je 0,50%, na 875°C u toku 30 min.

Raspodela veličine čestica je određena tehnikom sitovne analize. Za čestice veće od 40 μm, analiza se vrši (prema standardu ISO 565) na sitima montiranim na specijalnoj mašini sa mehaničkim pogonom, tako da sitnije

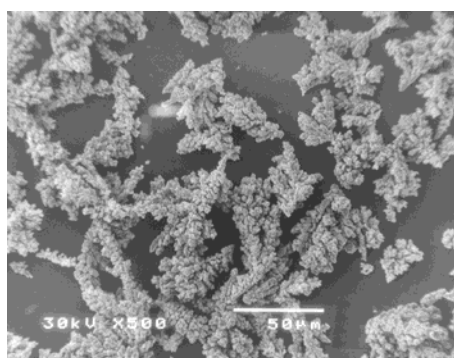
čestice propadaju na sledeće sito, odnosno sito sa najmanjim otvorima se stavlja na dno. Prah se sipa u početno sito, nakon čega započinje proces vibriranja poredanih sita oko 15 min. Posle ovog perioda meri se količina prosejanog praha iz svakog sita.

U Tabeli III dat je prikaz rezultata ispitivanja tečljivosti, nasipne gustine i raspodele veličine čestica komercijalnog praha bakra dobijenog elektrolitičkim postupkom.

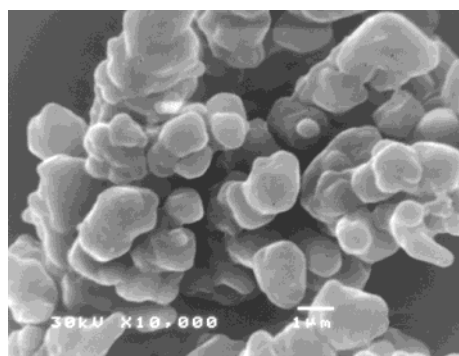
Tabela III. Nasipna gustina, tečljivost i raspodela veličine čestica praha bakra dobijenog elektrolitičkim postupkom (srednje vrednosti)

| Nasipna gustina (g/cm ³) | Tečljivost | Raspodela veličine čestica, % | | | |
|--------------------------------------|--------------|-------------------------------|-----------|----------|--------|
| | | >104 μm | 104-75 μm | 75-43 μm | <43 μm |
| 1,36 | nije tečljiv | 2 | 4 | 15 | 78 |

Na sl. 39. dat je prikaz mikrostrukture čestica korišćenog polaznog praha bakra dobijenog elektrolitičkim postupkom.



a)



b)

Sl. 39. SEM čestica praha bakra dobijenog elektrolitičkim postupkom

Karakterizacija nanokompozitnog Cu-Al₂O₃ sistema dobijenog postupkom mehaničkog legiranja obuhvatila je određivanje nasipne gustine,

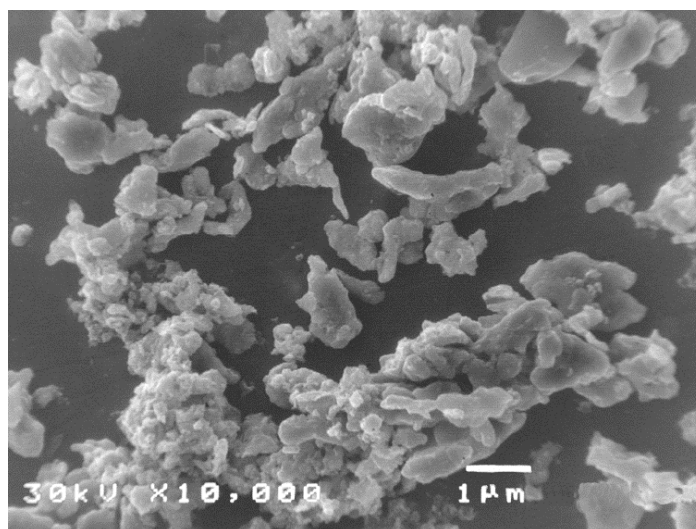
tečljivosti, specifične površine čestica, kao i analizu mikrostrukture skanirajućom elektronskom mikroskopijom.

U Tabeli IV dat je prikaz rezultata ispitivanja tečljivosti, nasipne gustine i specifične površine čestica dobijenog nanokompozitnog Cu-Al₂O₃ praha sa različitim sadržajem disperzoida.

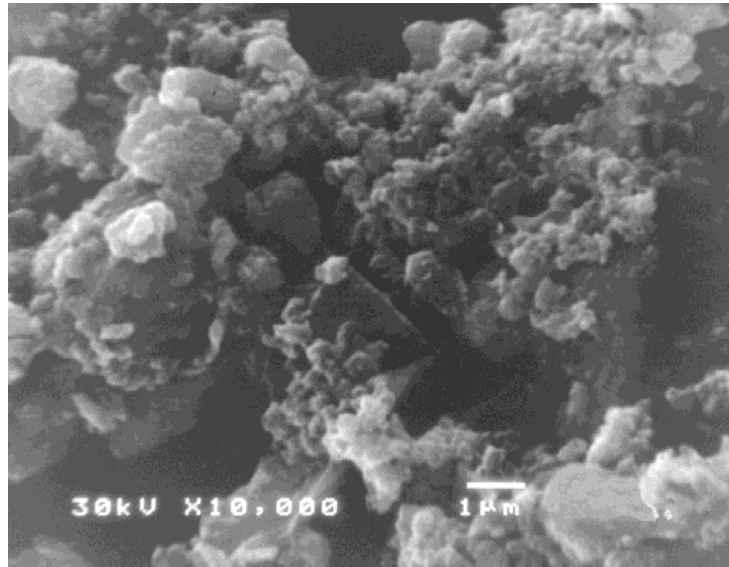
Tabela IV. Tečljivost, nasipna gustina i specifična površina čestica nanokompozitnog praha Cu-Al₂O₃ dobijenog mehaničkim legiranjem (srednje vrednosti)

| Sadržaj Al ₂ O ₃ , tež. % | tečljivost | nasipna gustina, g/cm ³ | specifična površina, m ² /g |
|---|--------------|------------------------------------|--|
| 3 | nije tečljiv | 1,18 | 0,45 |
| 5 | nije tečljiv | 1,12 | 0,40 |

Na sl. 40 i 41 dat je prikaz mikrostrukture (SEM) čestica praha Cu-Al₂O₃ dobijenog postupkom mehaničkog legiranja za različite sadržaje disperzoida.



Sl. 40. SEM mehanički legiranog praha Cu-5 tež. % Al₂O₃



Sl. 41. SEM mehanički legiranog praha Cu-3 tež. % Al₂O₃

5.1.2. Nanokompozitni prah Cu-Al₂O₃ dobijen termohemijskim postupkom

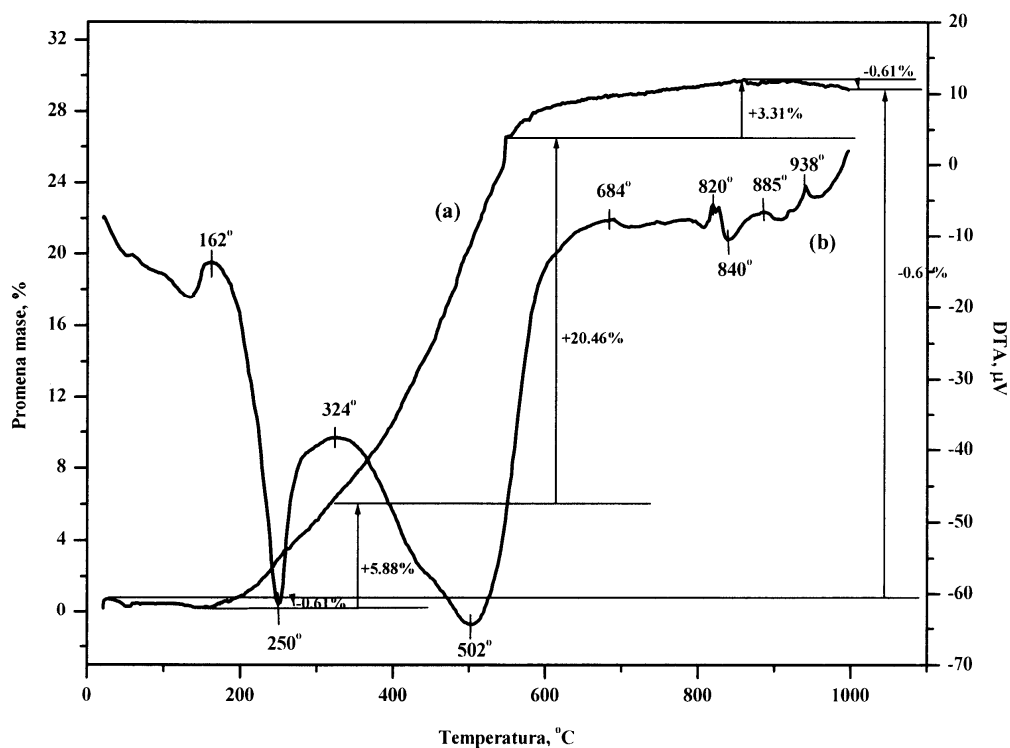
Karakterizacija nanokompozitnog praha Cu-Al₂O₃ dobijenog termohemijskim postupkom, obuhvatila je određivanje nasipne gustine, tečljivosti, specifične površine čestica, DTA-TG analizu, rendgenostrukturnu analizu, kao i analizu mikrostrukture skanirajućom elektronskom mikroskopijom i analitičkom elektronskom mikroskopijom (AEM) povezanom sa energetsom disperzivnom spektroskopijom (EDS).

U tabeli V dat je prikaz rezultata ispitivanja tečljivosti, nasipne gustine i specifične površine čestica nanokompozitnog Cu-Al₂O₃ praha, sa različitim sadržajem disperzoida, dobijenog termohemijskim postupkom.

Tabela V. Tečljivost, nasipna gustina i specifična površina čestica nanokompozitnog Cu-Al₂O₃ praha dobijenog termohemijskim postupkom (srednje vrednosti)

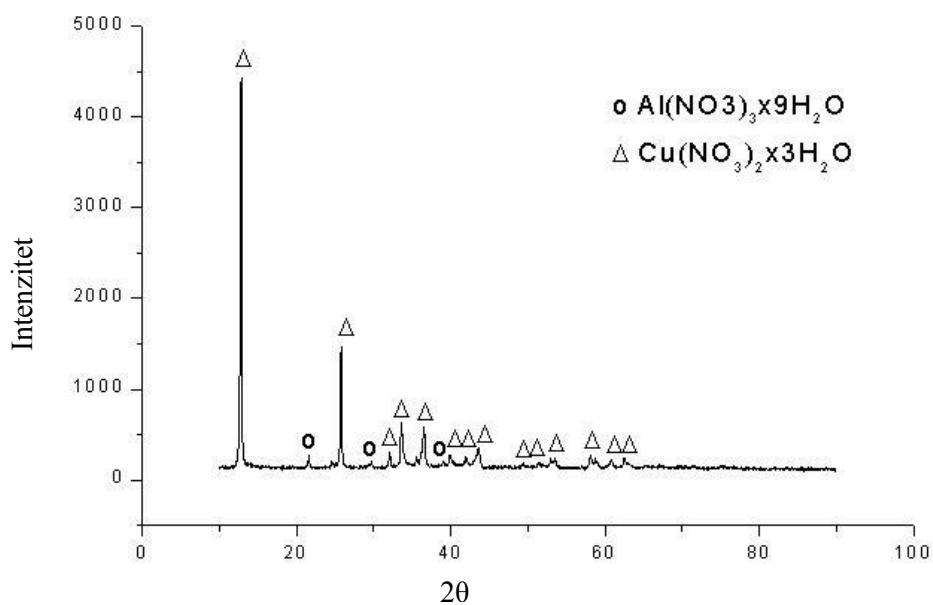
| Sadržaj Al ₂ O ₃ , tež. % | tečljivost | nasipna gustina, g/cm ³ | specifična površina, m ² /g |
|---|--------------|------------------------------------|--|
| 3 | nije tečljiv | 1,04 | 0,75 |
| 5 | nije tečljiv | 1,04 | 0,75 |

Na sl. 42 prikazan je DT-TG dijagram za nanokompozitni Cu-Al₂O₃ prah sa sadržajem Al₂O₃ od 5 tež.%, dobijenog termohemijskim postupkom.



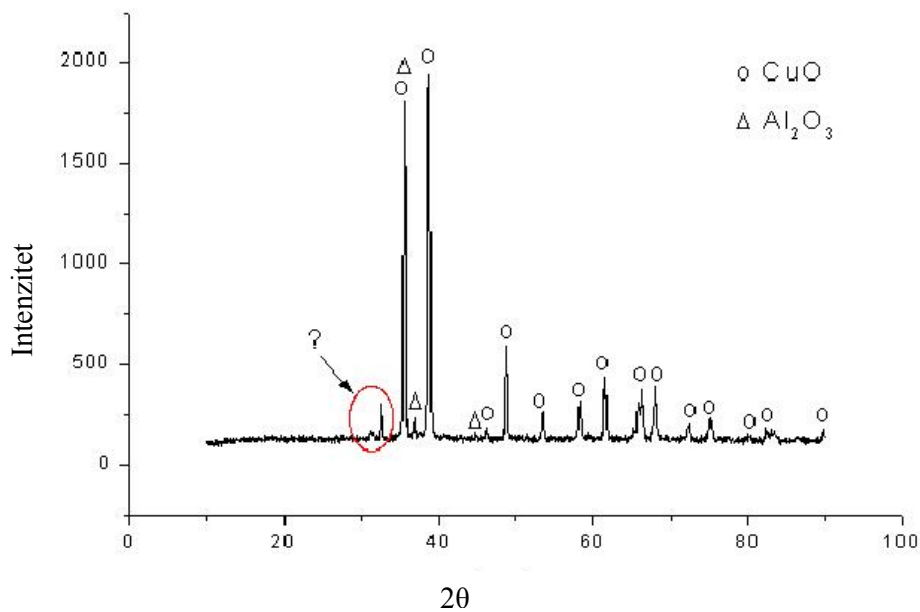
Sl. 42. DT-TGA za uzorak Cu-5tež. % Al₂O₃ dobijen termohemijskim postupkom

Na sl. 43 prikazana je rendgenostrukturalna analiza Cu-Al₂O₃ praha, sa tež. 3% disperzoida, dobijenog sušenjem raspršivanjem vodenog rastvora nitrata bakra i aluminijuma.



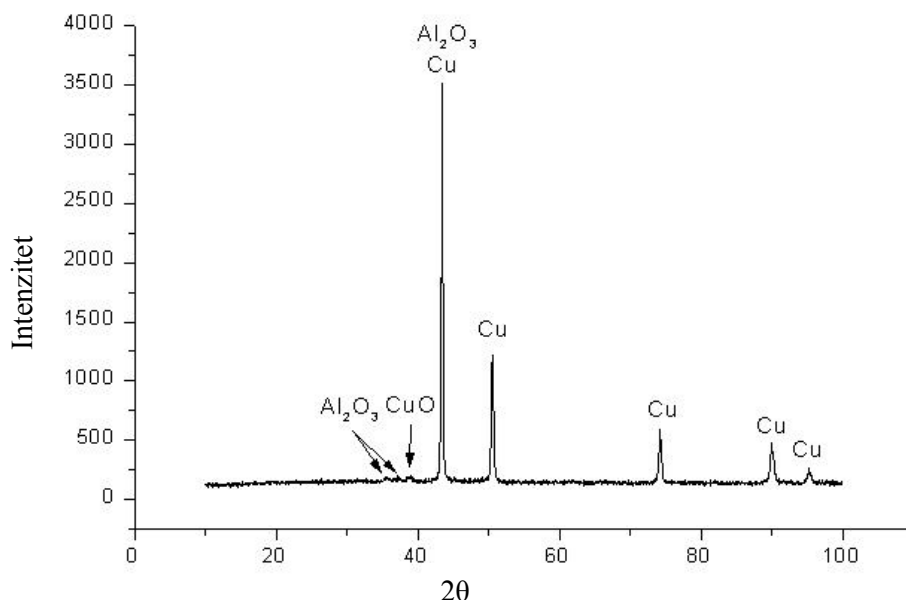
Sl. 43. Rendgenostrukturna analiza Cu-3 tež. % Al_2O_3 praha nakon sušenja raspršivanjem

Rendgenostrukturna analiza nakon žarenja je prikazana na sl. 44.



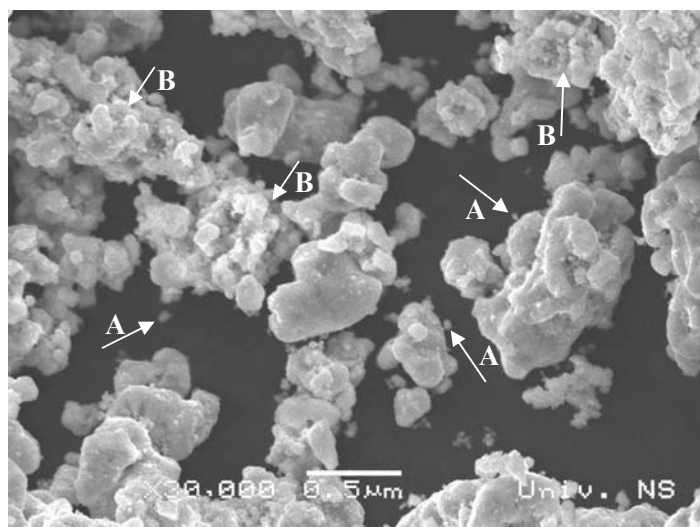
Sl. 44. Rendgenostrukturna analiza osušenog Cu-3 tež. % Al_2O_3 praha nakon termičkog tretmana

Na sl. 45 prikazan je RDA dijagram Cu-3 tež. % Al_2O_3 praha nakon procesa redukcije.

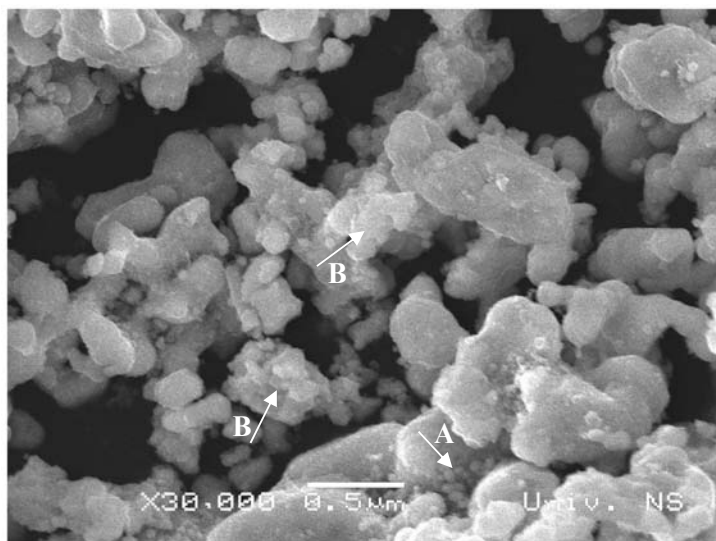


Sl. 45. Rendgenostrukturna analiza ožarenog Cu-3 tež. % Al_2O_3 praha nakon procesa redukcije

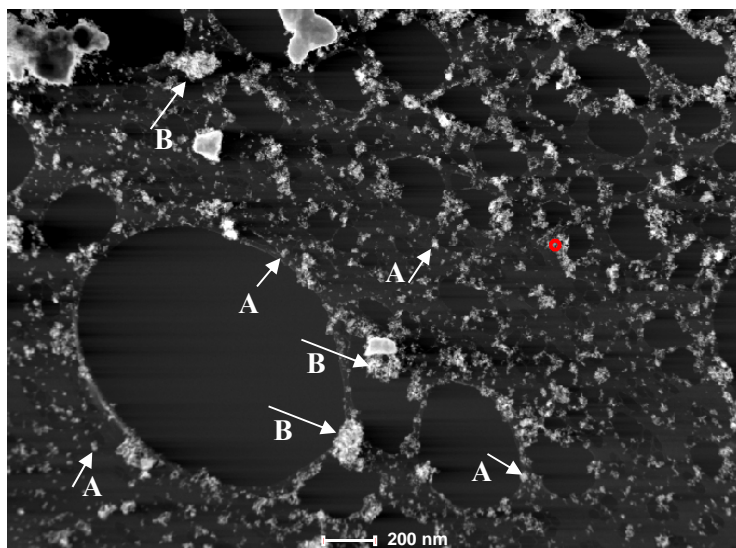
Karakterizacija nanokompozitnog Cu- Al_2O_3 praha, dobijenog termohemijskim postupkom, obuhvatila je, pored navedenog, i ispitivanja skanirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM), što je prikazano na sl. 46-47, kao i ispitivanja analitičkom elektronskom mikroskopijom (AEM) povezanom sa energetsom disperzivnom spektroskopijom (EDS), čiji su rezultati prikazani na sl. 48-50. Oblik čestica dobijenog praha određen je u skladu sa ISO standardom 3252.



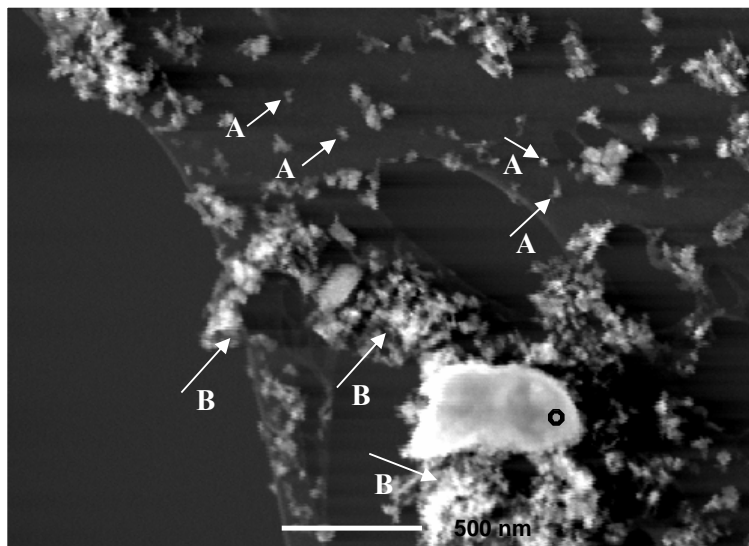
Sl. 46. SEM nanokompozitnog Cu-3 tež. % Al₂O₃ praha
(A – čestice sa veličinom manjom od 100nm, B – aglomerati)



Sl. 47. SEM nanokompozitnog Cu-5 tež. % Al₂O₃ praha
(A – čestice sa veličinom manjom od 100nm, B – aglomerati)

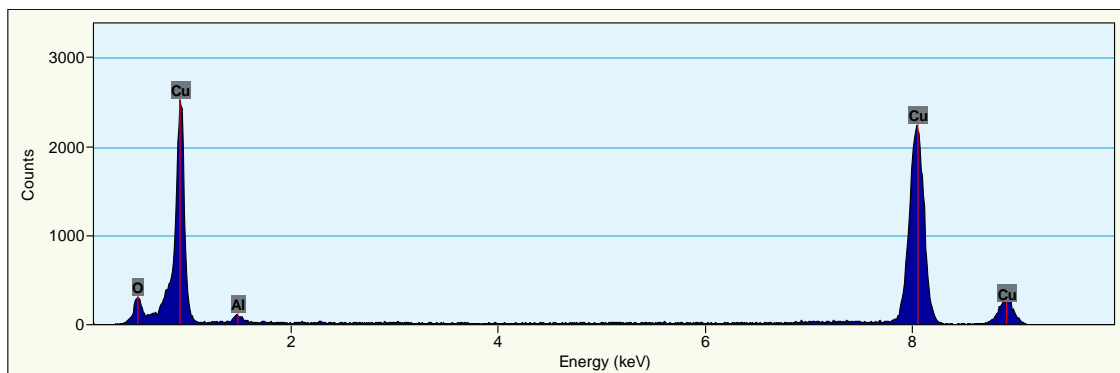


Sl. 48. AEM nanokompozitnog Cu-5 tež. % Al_2O_3 praha
(A – čestice sa veličinom manjom od 100nm, B – aglomerati)



Sl. 49. AEM nanokompozitnog Cu-5 tež. % Al_2O_3 praha
(A – čestice sa veličinom manjom od 100nm, B – aglomerati)

Na sl. 49 označeno je mesto na kome je vršena analiza energetskom disperzivnom spektroskopijom nanokompozitnog Cu-5 tež. % Al₂O₃ praha. Rezultati EDS analize prikazani su na sl. 50, a statistički podaci u tabeli VI.



Sl. 50. EDS analiza nanokompozitnog Cu-5 tež. % Al₂O₃ praha

Tabela VI. Statistički podaci EDS analize

| Element | Tež.% | Atom. % | Greška merenja | Korekcija detekcije | k - faktor | Korekcija absorpcije |
|---------|--------|---------|----------------|---------------------|------------|----------------------|
| O | 6,087 | 20,191 | 0,189 | 0,376 | 2,702 | 1,000 |
| Al | 1,224 | 2,408 | 0,047 | 0,952 | 1,044 | 1,000 |
| Cu | 92,687 | 77,399 | 0,502 | 0,996 | 1,743 | 1,000 |

5.1.3. Nanokompozitni prah Cu-Ag-Al₂O₃

Sinteza Cu-Ag-Al₂O₃ nanokompozitnog sistema vršena je na sledeća dva načina:

- mehaničkim legiranjem prethodno sintetisanog nanokompozitnog Cu-Al₂O₃ praha termohemijskim postupkom i praha srebra dobijenog hemijskim putem,
- mehaničkim legiranjem Cu-Al₂O₃ i Cu-Ag sistema dobijenih termohemijskim postupkom.

Karakterizacija dobijenog nanokompozitnog praha Cu-Ag-Al₂O₃ obuhvatila je određivanje nasipne gustine, tečljivosti, specifične površine čestica, kao i analizu mikrostrukture skanirajućom elektronskom mikroskopijom.

U tabeli VII dat je prikaz rezultata ispitivanja tečljivosti, nasipne gustine i specifične površine čestica nanokompozitnog Cu-Ag-Al₂O₃ praha dobijenog mehaničkim legiranjem prethodno sintetisanog nanokompozitnog Cu-Al₂O₃ praha termohemijskim postupkom i praha srebra dobijenog hemijskim putem.

Tabela VII. Tečljivost, nasipna gustina i specifična površina čestica nanokompozitnog Cu-Ag-Al₂O₃ praha dobijenog mehaničkim legiranjem prethodno sintetisanog nanokompozitnog Cu-Al₂O₃ praha termohemijskim postupkom i praha srebra dobijenog hemijskim putem (srednje vrednosti)

| Cu, tež. % | Ag, tež. % | Al₂O₃, tež. % | tečljivost | nasipna gustina, g/cm³ | specifična površina, m²/g |
|-------------------|-------------------|--|-------------------|--|---|
| 85,5 | 10 | 4,5 | nije tečljiv | 1,20 | 0,45 |
| 76 | 20 | 4 | nije tečljiv | 1,18 | 0,46 |

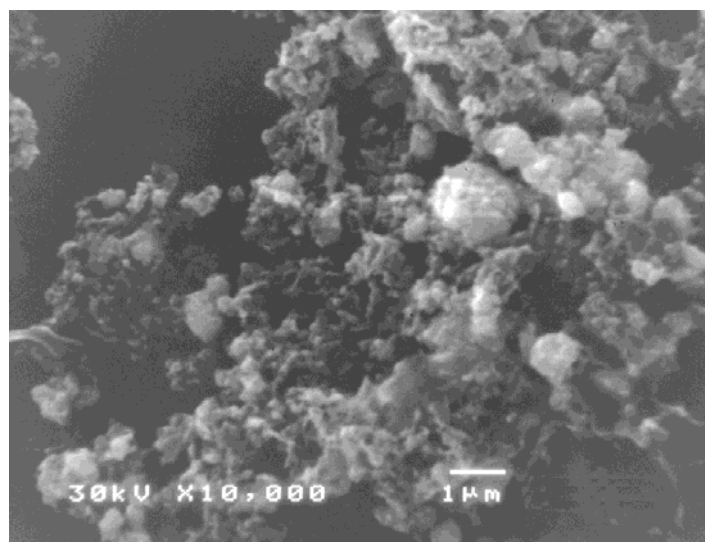
U tabeli VIII dat je prikaz rezultata ispitivanja tečljivosti, nasipne gustine i specifične površine čestica nanokompozitnog Cu-Ag-Al₂O₃ praha dobijenog mehaničkim legiranjem Cu-Al₂O₃ i Cu-Ag sistema, dobijenih termohemijskim postupkom.

Tabela VIII. Tečljivost, nasipna gustina i specifična površina čestica nanokompozitnog Cu-Ag-Al₂O₃ praha dobijenog mehaničkim legiranjem Cu-Al₂O₃ i Cu-Ag sistema dobijenih termohemijskim postupkom (srednje vrednosti)

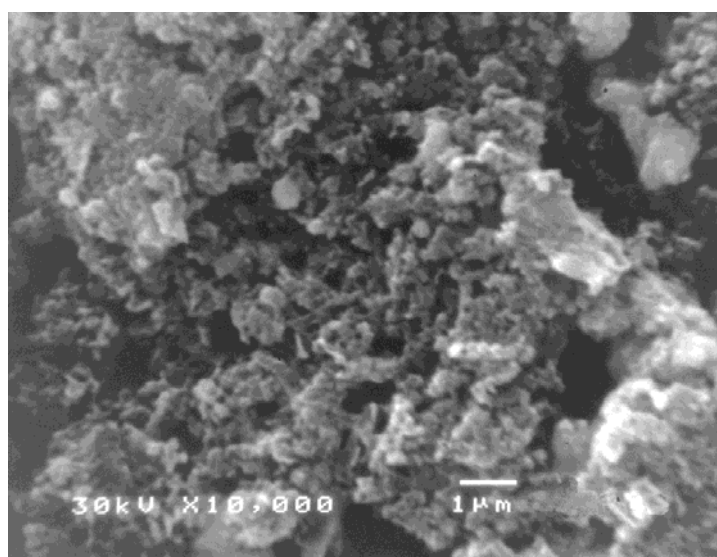
| Cu, tež. % | Ag, tež. % | Al₂O₃, tež. % | tečljivost | nasipna gustina, g/cm³ | specifična površina, m²/g |
|-------------------|-------------------|--|-------------------|--|---|
| 70 | 25 | 5 | nije tečljiv | 1,18 | 0,46 |

Na sl. 51 dat je prikaz mikrostrukture (SEM) čestica Cu-Ag-Al₂O₃ praha dobijenog mehaničkim legiranjem prethodno sintetisanog nanokompozitnog Cu-Al₂O₃ praha termohemijskim postupkom i praha srebra dobijenog hemijskim putem.

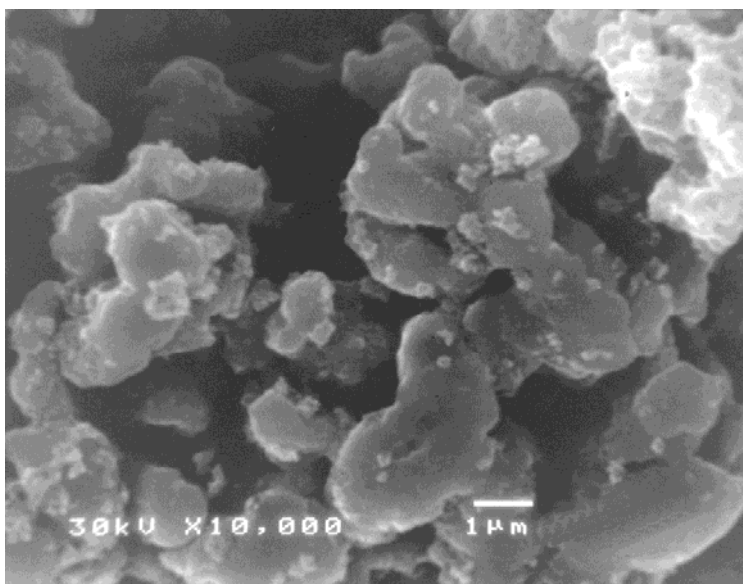
Na sl. 52 i 53 prikazane su SEM mikrofotografije nanokompozitnog Cu-Ag-Al₂O₃ praha dobijenog mehaničkim legiranjem Cu-Al₂O₃ i Cu-Ag sistema sintetisanih termohemijskim postupkom.



Sl. 51. SEM nanokompozitnog Cu-Ag-Al₂O₃ praha



Sl. 52. SEM nanokompozitnog Cu-Ag-Al₂O₃ praha



Sl. 53. SEM nanokompozitnog Cu-Ag-Al₂O₃ praha

5.2. Karakterizacija sinterovanih sistema

Pripremljeni sistemi polaznih prahova najpre su presovani delovanjem sile pritiska na smešu sa obe strane (dvostrano presovanje), u alatu dimenzija 8×32mm na visinu h=2mm, pritiskom presovanja od 500MPa.

U tabeli IX date su srednje vrednosti gustine presovanih uzoraka, određene iz odnosa mase i zapremine.

Tabela IX. Srednje vrednosti gustine presovanih uzoraka ispitivanih sistema

| Način sinteze | Uzorak | $d_p, \text{g/cm}^3$ |
|--|---|--|
| Termohemijski postupak sinteze prahova | Cu-3%Al ₂ O ₃ | 5,14 |
| | Cu-5%Al ₂ O ₃ | 5,08 |
| Mehaničko legiranje | Cu-3%Al ₂ O ₃ | 5,02 |
| | Cu-5%Al ₂ O ₃ | 4,99 |
| Termohemijski postupak/Mehaničko legiranje | Cu-10%Ag-4,5%Al ₂ O ₃ * | 4,98 |
| | Cu-20%Ag-4%Al ₂ O ₃ * | 4,71 |
| | Cu-25%Ag-5%Al ₂ O ₃ ** | 4,99 |

* Sistem dobijen mehaničkim legiranjem Cu-Al₂O₃ praha dobijenog termohemijskim postupkom i hemijski dobijenog srebra

** Sistem dobijen mehaničkim legiranjem prahova Cu-Al₂O₃ i Cu-Ag dobijenih termohemijskim postupkom

Sinterovanje uzoraka Cu-Al₂O₃ sistema vršeno je u atmosferi vodonika u temperaturnom opsegu 800-1000°C u toku 15-120 minuta. Trokomponentni Cu-Ag-Al₂O₃ sistem sinterovan je u atmosferi vodonika u temperaturnom opsegu 600-800°C u toku 15-120 minuta.

Karakterizacija sinterovanih sistema obuhvatila je ispitivanje gustine, relativne promene zapremine, električnih i mehaničkih svojstava, kao i ispitivanja skanirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM), energetskom disperzivnom spektroskopijom (EDS), ispitivanja metodom fokusiranja snopa jona (FIB – Focused Ion Beam), transmissionom elektronskom mikroskopijom (TEM), ispitivanja selktovanih difrakcionih polja (SADP – Selected Area Diffraction Pattern) i ispitivanja transmissionom elektronskom mikroskopijom visoke rezolucije (HRTEM).

5.2.1. Sistem Cu-Al₂O₃ nanokompozitnog praha dobijenog mehaničkim legiranjem

U tabeli X prikazane su srednje vrednosti gustine, određene iz odnosa mase i zapremine, i relativne promene zapremine u zavisnosti od sadržaja Al₂O₃, temperature i vremena sinterovanja za uzorke sinterovanog Cu-Al₂O₃ sistema na bazi prahova dobijenih mehaničkim legiranjem komercijalnog praha bakra dobijenog elektrolitičkim postupkom i praha Al₂O₃ dobijenog termohemijskim postupkom, sol-gel metodom.

Tabela X. Srednje vrednosti gustine i $\Delta V/V_0$ uzoraka sinterovanog Cu-Al₂O₃ sistema na bazi prahova dobijenih mehaničkim legiranjem

| Temperatura, °C | Vreme, min | Gustina \bar{d}_s , g/cm ³ | $\Delta V/V_0$ (srednja vrednost) |
|--|------------|---|--------------------------------------|
| Cu-3 tež. % Al₂O₃ | | | |
| 800 | 15 | 5,35 | 0,0988 |
| | 30 | 5,44 | 0,1144 |
| | 60 | 5,42 | 0,1168 |
| | 120 | 5,68 | 0,1324 |
| 900 | 15 | 5,78 | 0,1432 |
| | 30 | 5,90 | 0,1822 |
| | 60 | 5,98 | 0,1998 |
| | 120 | 5,97 | 0,1996 |
| 1000 | 15 | 6,10 | 0,1902 |
| | 30 | 6,18 | 0,2042 |
| | 60 | 6,21 | 0,2048 |
| | 120 | 6,19 | 0,2046 |
| Cu-5 tež. % Al₂O₃ | | | |
| 800 | 15 | 5,02 | 0,0494 |
| | 30 | 5,24 | 0,0832 |
| | 60 | 5,30 | 0,0988 |
| | 120 | 5,65 | 0,1094 |
| 900 | 15 | 5,74 | 0,1528 |
| | 30 | 5,72 | 0,1624 |
| | 60 | 5,86 | 0,1640 |
| | 120 | 5,98 | 0,1638 |
| 1000 | 15 | 5,94 | 0,1824 |
| | 30 | 5,98 | 0,1945 |
| | 60 | 5,99 | 0,1946 |
| | 120 | 5,98 | 0,1946 |

Rezultati merenja specifičnog električnog otpora uzoraka ispitivanih sinterovanih Cu-Al₂O₃ sistema na bazi prahova dobijenih mehaničkim legiranjem u zavisnosti od sadržaja Al₂O₃, temperature i vremena sinterovanja prikazani su u tabeli XI.

Tabela XI. Srednje vrednosti specifičnog električnog otpora sinterovanih Cu-Al₂O₃ sistema na bazi prahova dobijenih mehaničkim legiranjem

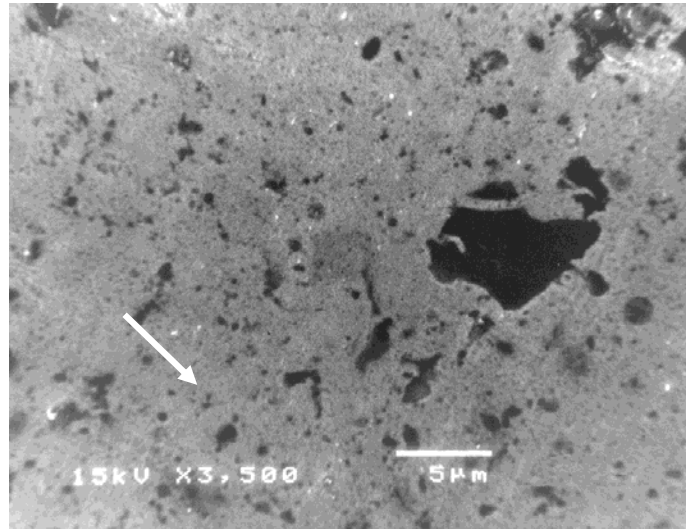
| Temperatura, °C | Vreme, min | Specifični električni otpor, $\bar{\rho}$, (10 ⁻⁶ Ωm) |
|--|------------|---|
| Cu-3 tež. % Al₂O₃ | | |
| 800 | 15 | 0,09545 |
| | 30 | 0,09211 |
| | 60 | 0,08154 |
| | 120 | 0,08055 |
| 900 | 15 | 0,07976 |
| | 30 | 0,07178 |
| | 60 | 0,06957 |
| | 120 | 0,06805 |
| 1000 | 15 | 0,06438 |
| | 30 | 0,06211 |
| | 60 | 0,06210 |
| | 120 | 0,06216 |
| Cu-5 tež. % Al₂O₃ | | |
| 800 | 15 | 0,09945 |
| | 30 | 0,09256 |
| | 60 | 0,09434 |
| | 120 | 0,08217 |
| 900 | 15 | 0,08147 |
| | 30 | 0,07547 |
| | 60 | 0,07323 |
| | 120 | 0,07145 |
| 1000 | 15 | 0,07188 |
| | 30 | 0,07011 |
| | 60 | 0,07010 |
| | 120 | 0,07012 |

U tabeli XII prikazani su rezultati merenja tvrdoće sinterovanih Cu-Al₂O₃ sistema na bazi prahova dobijenih mehaničkim legiranjem u zavisnosti od sadržaja Al₂O₃, temperature i vremena sinterovanja.

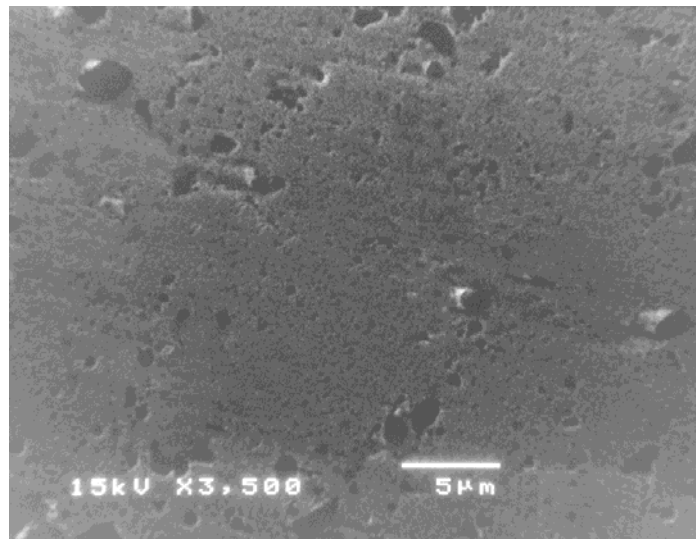
Tabela XII. Srednje vrednosti tvrdoće sinterovanih Cu-Al₂O₃ sistema na bazi prahova dobijenih mehaničkim legiranjem

| Temperatura, °C | Vreme, min | Tvrdoća, HRB 10/40 (srednja vrednost) |
|--|------------|--|
| Cu-3 tež. % Al₂O₃ | | |
| 800 | 15 | 69,4 |
| | 30 | 74,7 |
| | 60 | 86,1 |
| | 120 | 88,1 |
| 900 | 15 | 87,1 |
| | 30 | 88,4 |
| | 60 | 89,4 |
| | 120 | 90,1 |
| 1000 | 15 | 95,1 |
| | 30 | 98,2 |
| | 60 | 98,4 |
| | 120 | 98,4 |
| Cu-5 tež. % Al₂O₃ | | |
| 800 | 15 | 72,4 |
| | 30 | 74,2 |
| | 60 | 81,0 |
| | 120 | 82,4 |
| 900 | 15 | 81,4 |
| | 30 | 82,4 |
| | 60 | 90,7 |
| | 120 | 94,1 |
| 1000 | 15 | 94,4 |
| | 30 | 96,4 |
| | 60 | 96,8 |
| | 120 | 96,6 |

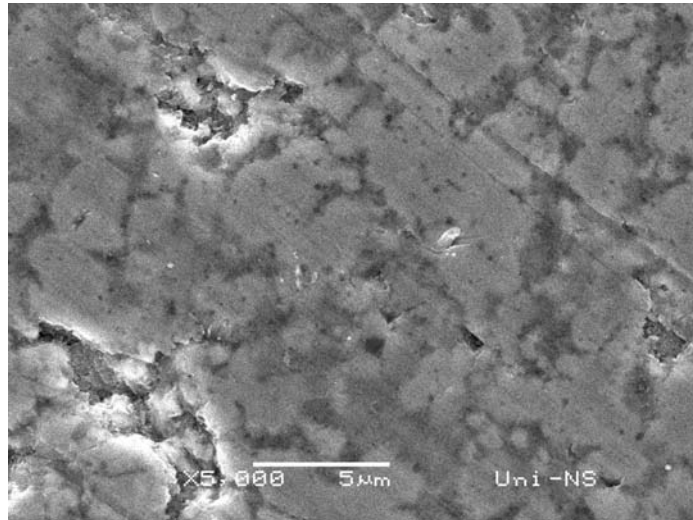
Karakterizacija dobijenog Cu-Al₂O₃ sistema obuhvatila je, pored navedenog, i ispitivanja skanirajućom elektronskom mikroskopijom, što je prikazano na sl. 54-57 za sistem sa 3 tež. % Al₂O₃, odnosno na sl. 59-62 za sistem sa 5 tež. % Al₂O₃, kao i ispitivanja energetsom disperzivnom spektroskopijom, čiji su rezultati prikazani na sl. 58 i sl. 63.



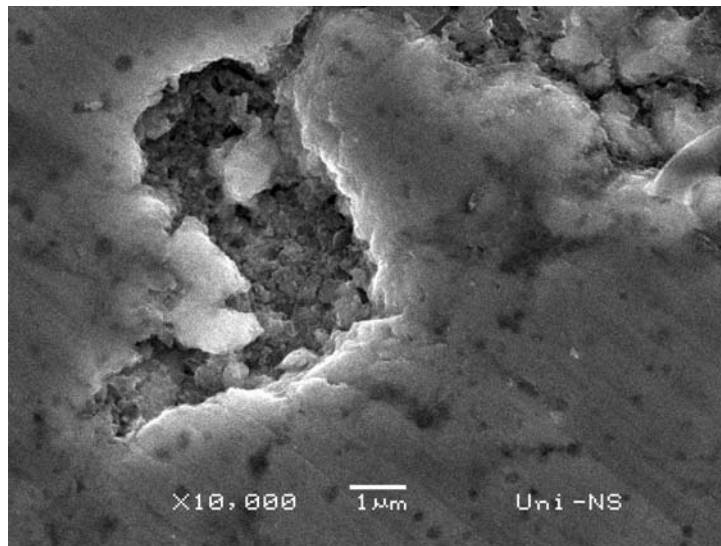
Sl. 54. SEM sinterovanog Cu-3 tež. % Al₂O₃ sistema (800°C/120min)



Sl. 55. SEM sinterovanog Cu-3 tež. % Al₂O₃ sistema (900°C/120min)

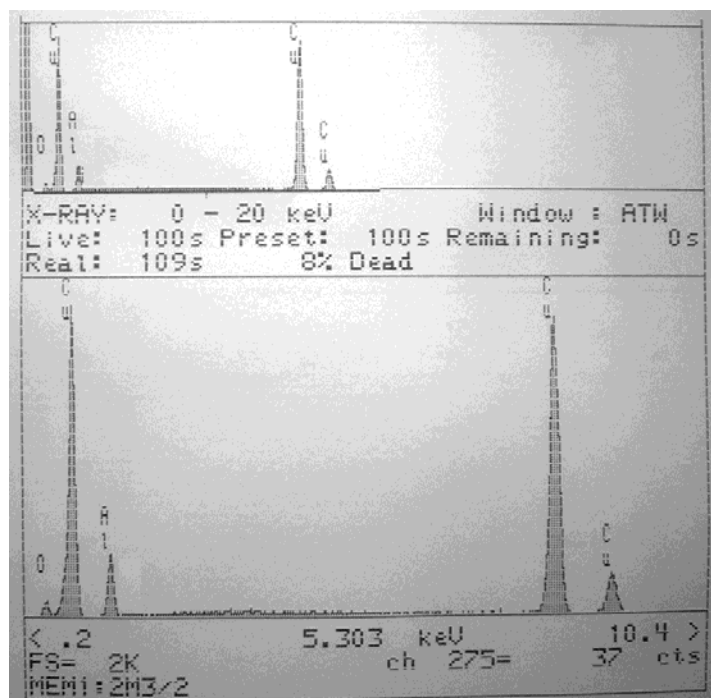


Sl. 56. SEM sinterovanog Cu-3 tež. % Al₂O₃ sistema (1000°C/30min)

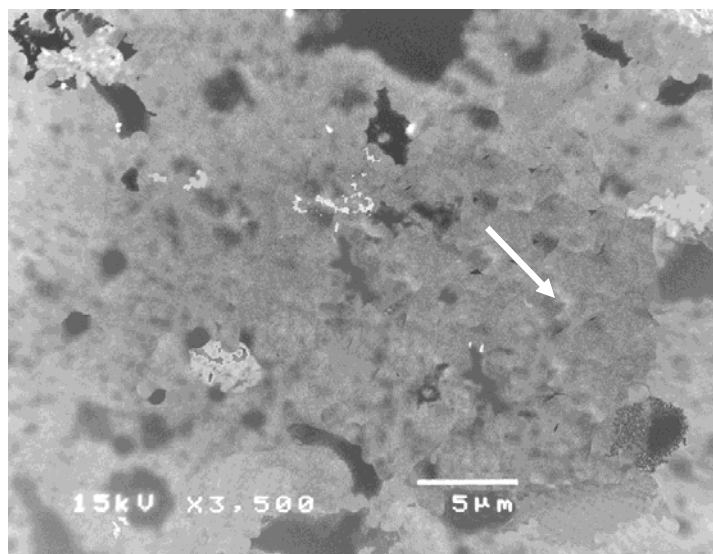


Sl. 57. SEM sinterovanog Cu-3 tež. % Al₂O₃ sistema (1000°C/30min)

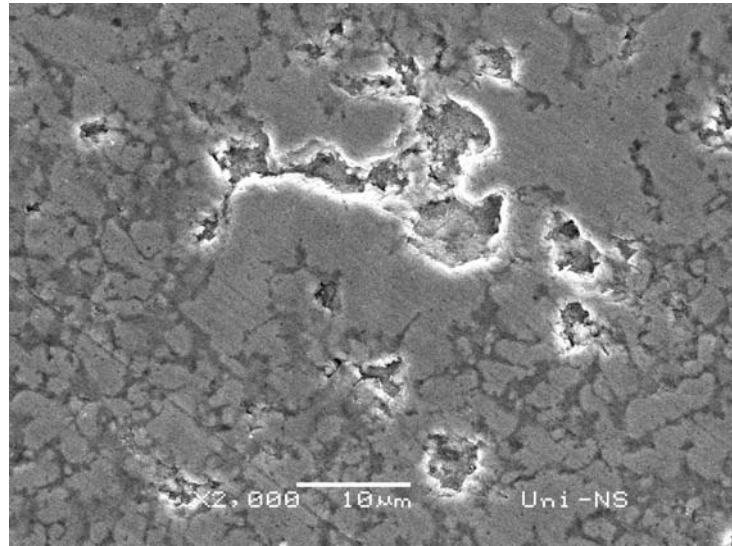
Na sl. 54 strelicom je označeno mesto na kome je vršena analiza energetskom disperzivnom spektroskopijom za sistem sa 3 tež. % Al₂O₃. Rezultati EDS analize prikazani su na sl. 58.



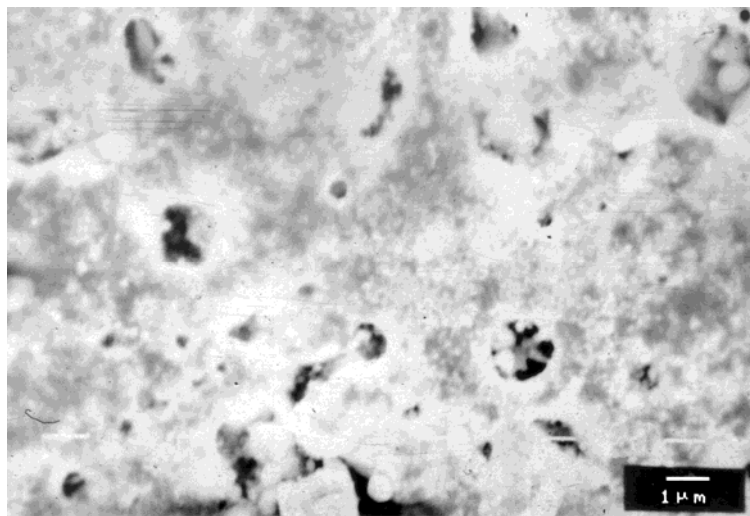
Sl. 58. EDS analiza u tački uzorka sinterovanog Cu-3 tež. % Al_2O_3 sistema (800°C/120min) na bazi prahova dobijenih mehaničkim legiranjem



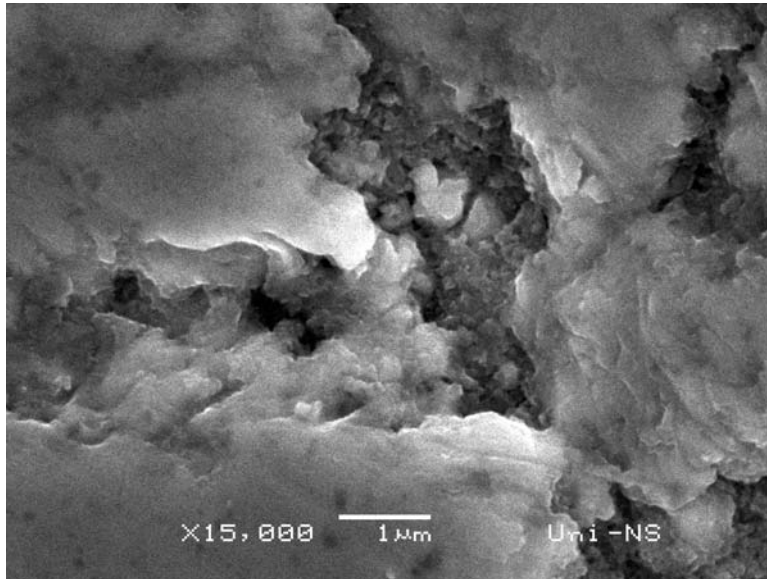
Sl. 59. SEM sinterovanog Cu-5 tež. % Al_2O_3 sistema (800°C/120min)



Sl. 60. SEM sinterovanog Cu-5 tež. % Al₂O₃ sistema (900°C/120min)

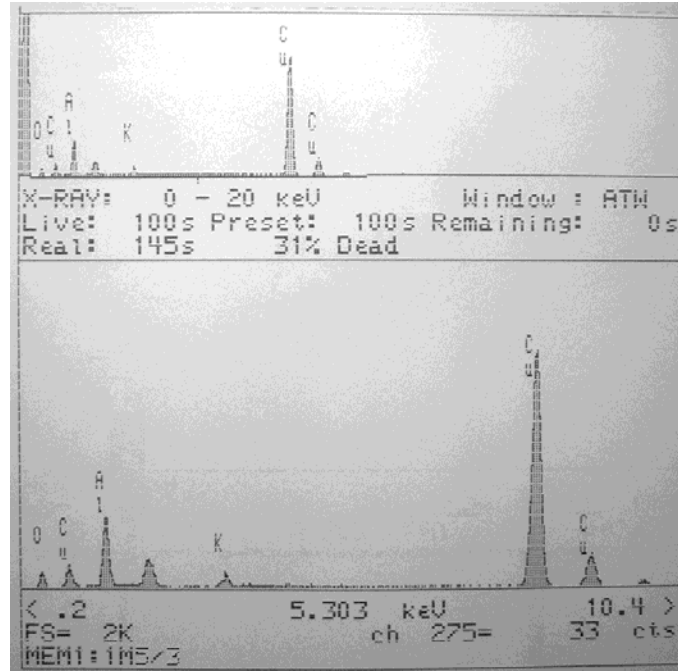


Sl. 61. SEM sinterovanog Cu-5 tež. % Al₂O₃ sistema (1000°C/30min)



Sl. 62. SEM sinterovanog Cu-5 tež. % Al_2O_3 sistema ($1000^\circ C/30min$)

Na sl. 59 strelicom je označeno mesto na kome je vršena analiza energetskom disperzivnom spektroskopijom za sistem sa 5 tež. % Al_2O_3 . Rezultati EDS analize prikazani su na sl. 63.



Sl. 63. EDS analiza u tački sinterovanog Cu-5 tež. % Al_2O_3 sistema ($800^\circ C/120min$) na bazi prahova dobijenih mehaničkim legiranjem

5.2.2. Sistem Cu-Al₂O₃ nanokompozitnog praha dobijenog termohemijskim postupkom

Srednje vrednosti gustine, određene iz odnosa mase i zapremine, i relativne promene zapremine u zavisnosti od sadržaja Al₂O₃, temperature i vremena sinterovanja za uzorke Cu-Al₂O₃ sinterovanog sistema na bazi nanokompozitnih prahova dobijenih termohemijskim postupkom prikazane su u tabeli XIII.

Tabela XIII. Srednje vrednosti gustine i $\Delta V/V_0$ uzoraka sinterovanog Cu-Al₂O₃ sistema na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom

| Temperatura, °C | Vreme, min | Gustina \bar{d}_s , g/cm ³ | $\Delta V/V_0$ (srednja vrednost) |
|--|------------|--|--------------------------------------|
| Cu-3 tež. % Al₂O₃ | | | |
| 800 | 15 | 5,58 | 0,1042 |
| | 30 | 5,62 | 0,1194 |
| | 60 | 5,70 | 0,1442 |
| | 120 | 5,68 | 0,1448 |
| 900 | 15 | 5,84 | 0,1821 |
| | 30 | 6,14 | 0,1932 |
| | 60 | 6,42 | 0,1933 |
| | 120 | 6,44 | 0,1929 |
| Cu-5 tež. % Al₂O₃ | | | |
| 800 | 15 | 5,28 | 0,0612 |
| | 30 | 5,34 | 0,0982 |
| | 60 | 5,52 | 0,1191 |
| | 120 | 5,58 | 0,1332 |
| 900 | 15 | 5,94 | 0,1763 |
| | 30 | 5,98 | 0,1824 |
| | 60 | 6,14 | 0,1894 |
| | 120 | 6,20 | 0,1888 |

U tabeli XIV prikazani su rezultati ispitivanja specifičnog električnog otpora uzoraka sinterovanog Cu-Al₂O₃ sistema na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom u zavisnosti od sadržaja Al₂O₃, temperature i vremena sinterovanja.

Tabela XIV. Srednje vrednosti specifičnog električnog otpora sinterovanog Cu-Al₂O₃ sistema na bazi prahova Cu-Al₂O₃ dobijenih termohemijskim postupkom

| Temperatura, °C | Vreme, min | Specifični električni otpor $\bar{\rho}$, (10 ⁻⁶ Ωm) |
|--|------------|--|
| Cu-3 tež. % Al₂O₃ | | |
| 800 | 15 | 0,07413 |
| | 30 | 0,07128 |
| | 60 | 0,06581 |
| | 120 | 0,06232 |
| 900 | 15 | 0,06127 |
| | 30 | 0,04007 |
| | 60 | 0,03971 |
| | 120 | 0,03927 |
| Cu-5 tež. % Al₂O₃ | | |
| 800 | 15 | 0,08941 |
| | 30 | 0,08827 |
| | 60 | 0,08146 |
| | 120 | 0,07725 |
| 900 | 15 | 0,07413 |
| | 30 | 0,06981 |
| | 60 | 0,06218 |
| | 120 | 0,06177 |

Rezultati merenja tvrdoće Cu-Al₂O₃ sinterovanog sistema na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom u zavisnosti od sadržaja Al₂O₃, temperature i vremena sinterovanja prikazani su u tabeli XV.

Tabela XV. Srednje vrednosti tvrdoće sinterovanog Cu-Al₂O₃ sistema na bazi prahova Cu-Al₂O₃ dobijenih termohemijskim postupkom

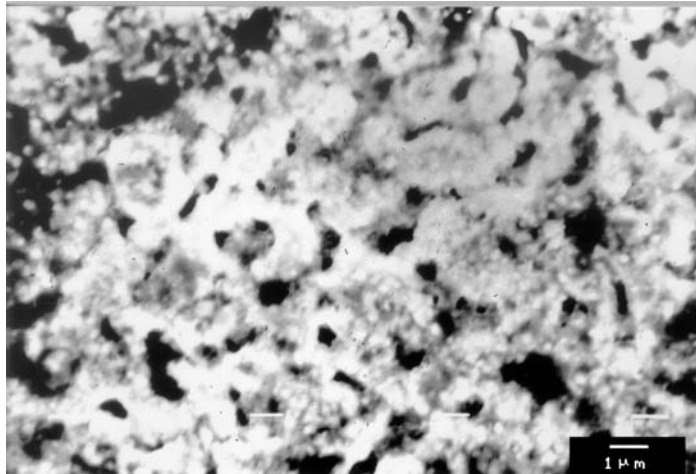
| Temperatura, °C | Vreme, min | Tvrdoća, HRB 10/40 (srednja vrednost) |
|--|------------|--|
| Cu-3 tež. % Al₂O₃ | | |
| 800 | 15 | 88,2 |
| | 30 | 92,1 |
| | 60 | 94,8 |
| | 120 | 96,9 |
| 900 | 15 | 94,4 |
| | 30 | 98,1 |
| | 60 | 98,4 |
| | 120 | 99,5 |
| Cu-5 tež. % Al₂O₃ | | |
| 800 | 15 | 89,1 |
| | 30 | 93,1 |
| | 60 | 95,2 |
| | 120 | 96,1 |
| 900 | 15 | 95,1 |
| | 30 | 99,4 |
| | 60 | 99,9 |
| | 120 | 99,8 |

U cilju sagledavanja postignutih efekata ojačavanja, odnosno postizanja dobre kombinacije mehanička-električna svojstva kod sinterovanih Cu-Al₂O₃ sistema na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom, kroz uporednu analizu, u sledećoj tabeli prikazani su rezultati ispitivanja specifičnog električnog otpora i tvrdoće sinterovanog Cu-Al₂O₃ sistema na bazi smeše prahova dobijene homogenizacijom komercijalnih prahova elektrolitičkim postupkom dobijenog bakra i glinice. Komercijalni prah bakra dobijen elektrolitičkim postupkom, većičine čestica -45µm, pomešan je u mešaču tipa “dupli konus” sa komercijalnim prahom Al₂O₃, srednje veličine čestica 0,8µm. Pripremljena smeša prahova presovana je pritiskom presovanja od 500MPa, a sinterovanje dobijenih uzoraka vršeno je u atmosferi vodonika u temperaturnom opsegu 800-1000°C u toku 15-120 min.

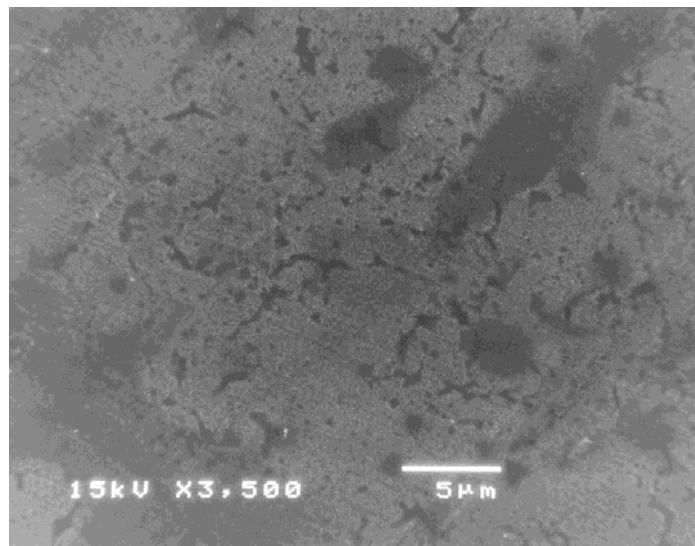
Tabela XVI. Rezultati ispitivanja specifičnog električnog otpora i tvrdoće (srednje vrednosti) sinterovanog Cu-5tež.%Al₂O₃ sistema na bazi smeše prahova dobijene homogenizacijom komercijalnih prahova

| Cu-5tež.%Al₂O₃ | | | |
|---|-------------------|---|--|
| Temperatura, °C | Vreme, min | Specifični električni otpor $\bar{\rho}$, (10⁻⁶Ωm) | Tvrdoća, HRB 10/40 (srednja vrednost) |
| 800 | 15 | 0,1127 | 69,4 |
| | 30 | 0,1054 | 71,2 |
| | 60 | 0,1037 | 72,2 |
| | 120 | 0,1012 | 72,8 |
| 900 | 15 | 0,0983 | 72,6 |
| | 30 | 0,0957 | 72,8 |
| | 60 | 0,0951 | 72,6 |
| | 120 | 0,0950 | 75,5 |
| 1000 | 15 | 0,0829 | 78,6 |
| | 30 | 0,0823 | 76,4 |
| | 60 | 0,0822 | 84,2 |
| | 120 | 0,0823 | 90,0 |

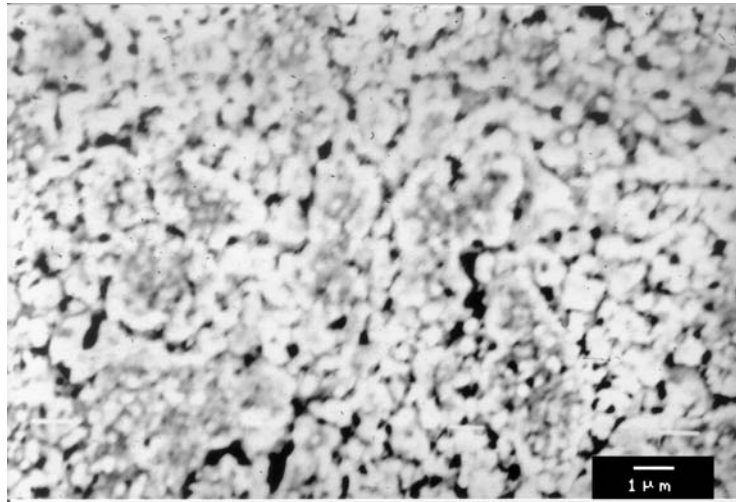
Kao i u prethodnom slučaju, karakterizacija dobijenog Cu-Al₂O₃ sistema na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom obuhvatila je, pored navedenog, i ispitivanja skanirajućom elektronskom mikroskopijom, što je prikazano na sl. 64-68 za sistem sa 3 tež. % Al₂O₃, odnosno na sl. 75-79 za sistem sa 5 tež. % Al₂O₃, kao i ispitivanja energetskom disperzivnom spektroskopijom (sl. 69-74 i sl. 80).



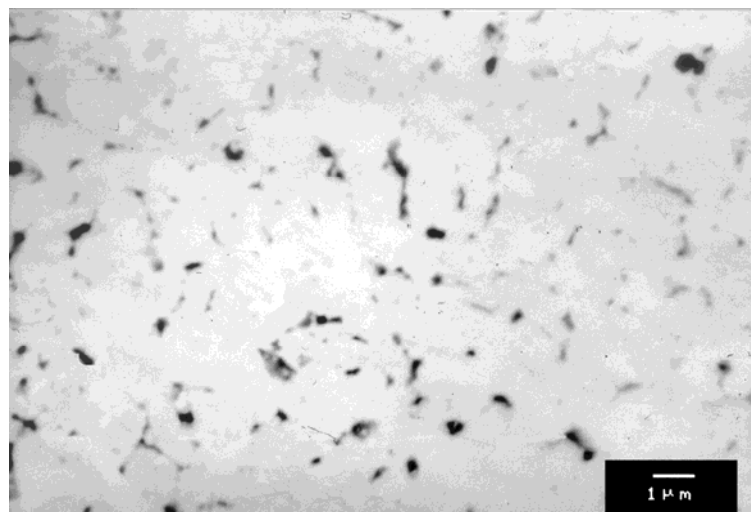
Sl. 64. SEM sinterovanog Cu-3 tež. % Al₂O₃ sistema (800°C, 30 minuta)



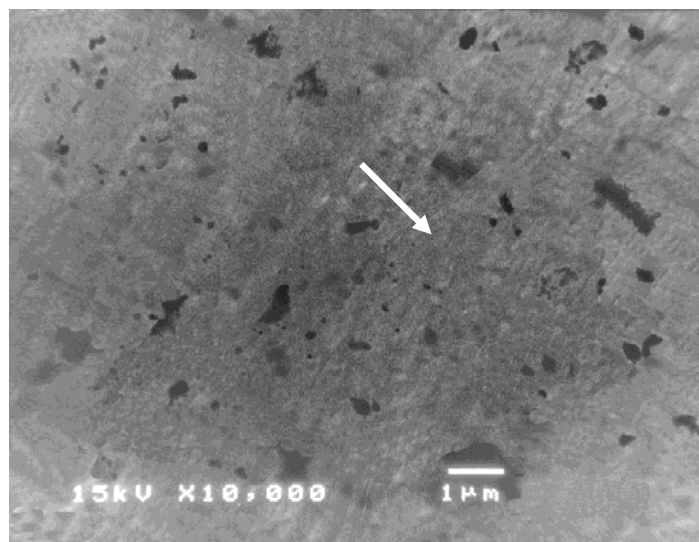
Sl. 65. SEM sinterovanog Cu-3 tež. % Al₂O₃ sistema (800°C, 120min)



Sl. 66. SEM sinterovanog Cu-3 mas % Al₂O₃ sistema (900°C, 15 minuta)

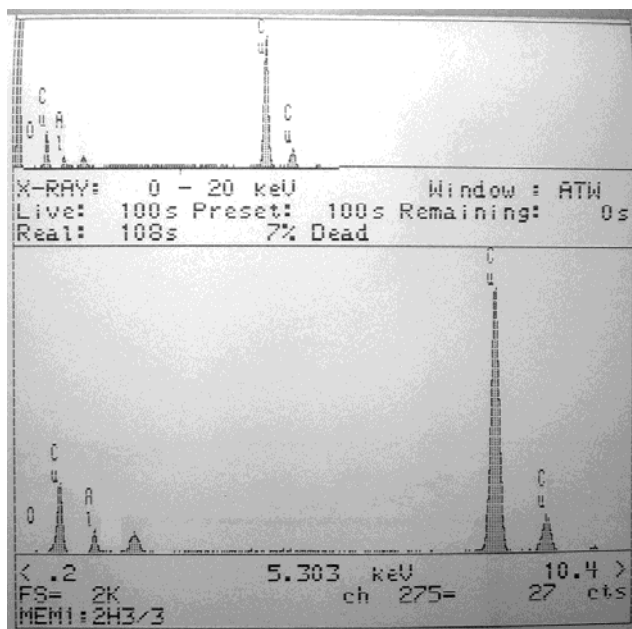


Sl. 67. SEM sinterovanog Cu-3 tež. % Al₂O₃ sistema (900°C, 30min)



Sl. 68. SEM sinterovanog Cu-3 tež. % Al₂O₃ sistema (900°C, 120min)

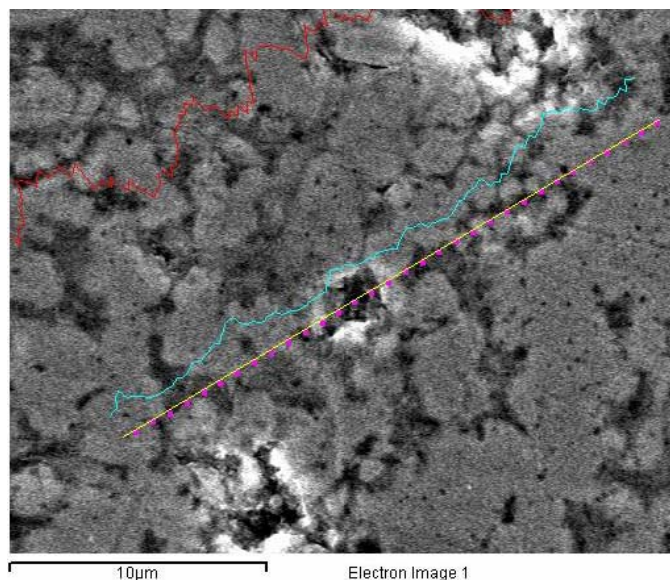
Na sl. 68 strelicom je označeno mesto na kome je vršena analiza energetskom disperzivnom spektroskopijom za sistem sa 3 tež. % Al₂O₃, čiji su rezultati prikazani na sl. 69.



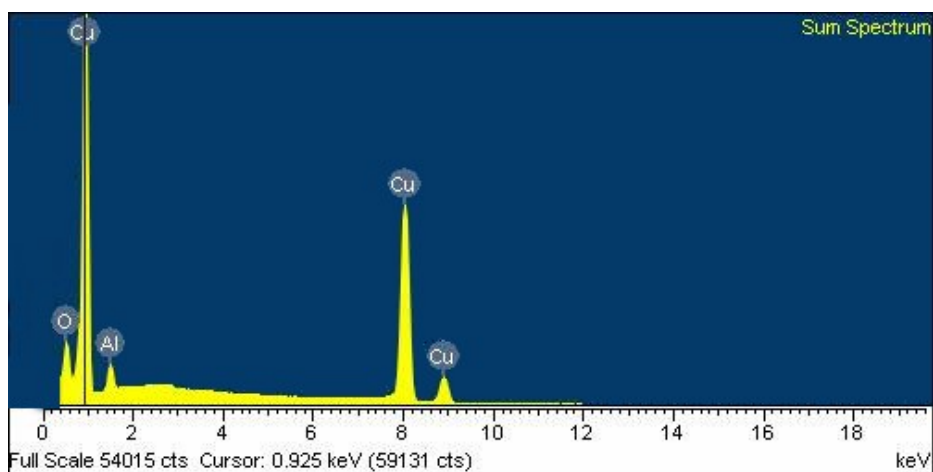
Sl. 69. EDS analiza u tački sinterovanog Cu-3 tež. % Al₂O₃ sistema (900°C, 120min) na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom

Pored analize u tački, na uzorku sinterovanog Cu-3 tež. % Al_2O_3 sistema na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom urađene su linijska i površinska analiza energetskom disperzivnom spektroskopijom.

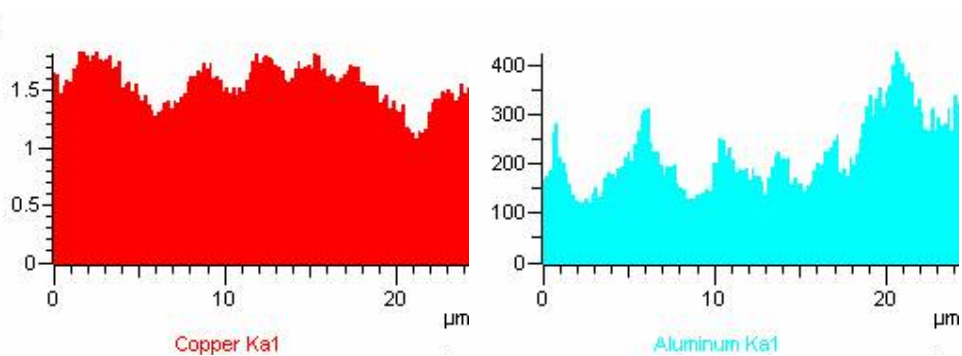
Na sl. 70 prikazan je SEM uzorka ispitivanog sistema sa ucrtanom linijom po kojoj je rađena EDS analiza. Dobijeni spektrogram prikazan je na sl. 71, a rezultati kvantitativne analize na sl. 72.



Sl. 70. SEM uzorka sinterovanog Cu-3 tež. % Al_2O_3 sistema sa označenom linijom po kojoj je rađena EDS analiza

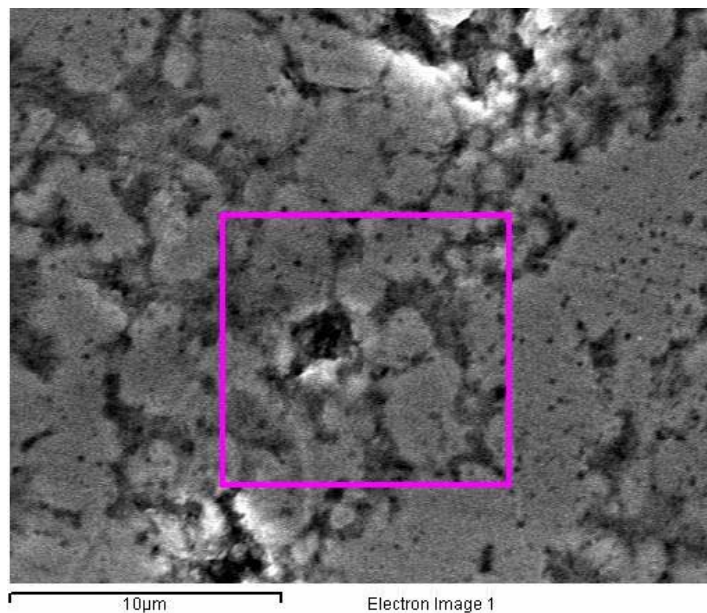


Sl. 71. Spektrogram uzorka sinterovanog Cu-3 tež. % Al_2O_3 sistema na bazi praha dobijenog termohemijskim postupkom

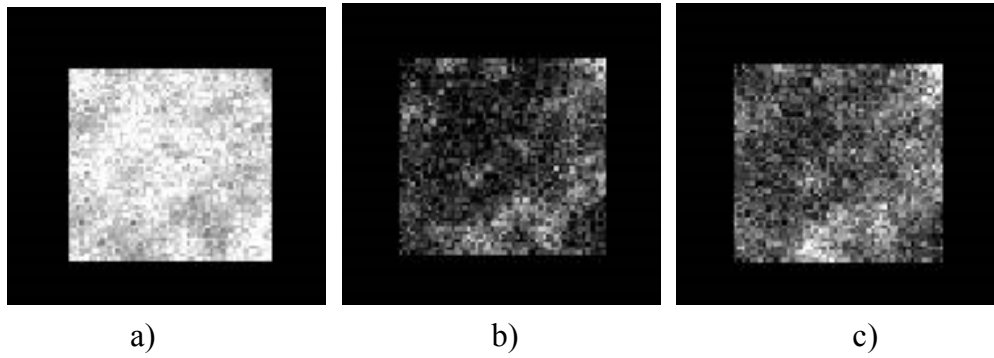


Sl. 72. Kvantitativna analiza za bakar i aluminijum po liniji na uzorku sinterovanog Cu-3 tež. % Al_2O_3 sistema

Kao što je rečeno, pored linijske rađena je i EDS analiza površine uzorka u cilju određivanja raspodele elementa u strukturi. SEM ispitivanog uzorka sa označenom površinom na kojoj je rađeno skeniranje prikazan je na sl. 73, a rezultati ispitivanja uzorka sinterovanog Cu-3 tež. % Al_2O_3 sistema energetsom disperzivnom spektroskopijom skeniranjem površine dati su na sl. 74.

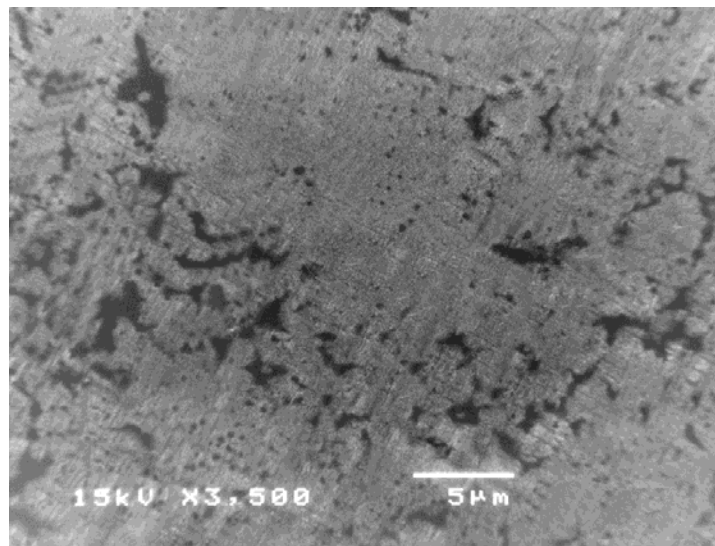


Sl. 73. SEM uzorka sinterovanog Cu-3 tež. % Al_2O_3 sistema sa označenim poljem površinskog skeniranja

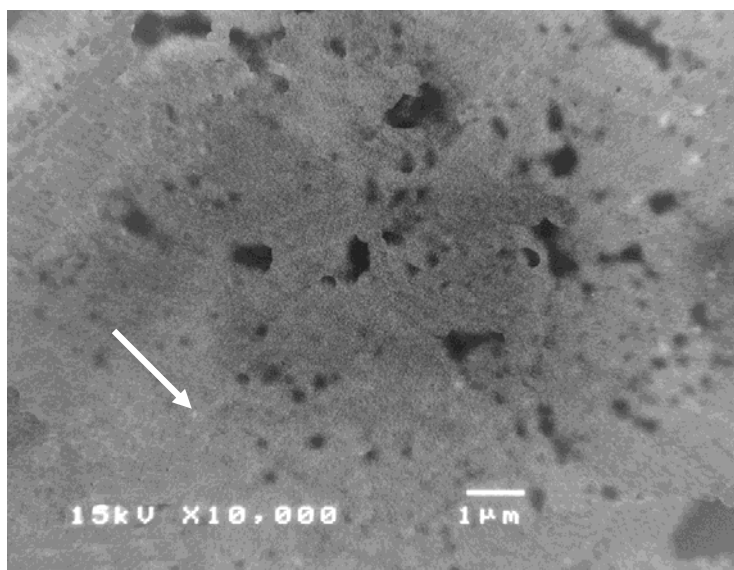


Sl. 74. Rezultati površinskog skeniranja za a) bakar, b) aluminijum i c) kiseonik

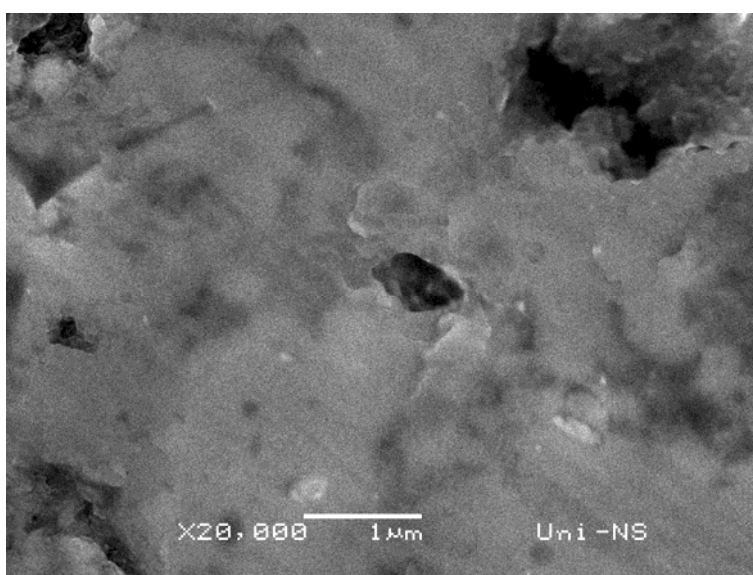
Na sl. 75 - 77. dat je SEM sinterovanog Cu-5 tež. % Al_2O_3 sistema na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom.



Sl. 75. SEM sinterovanog Cu-5 tež. % Al_2O_3 sistema (800°C, 120min)

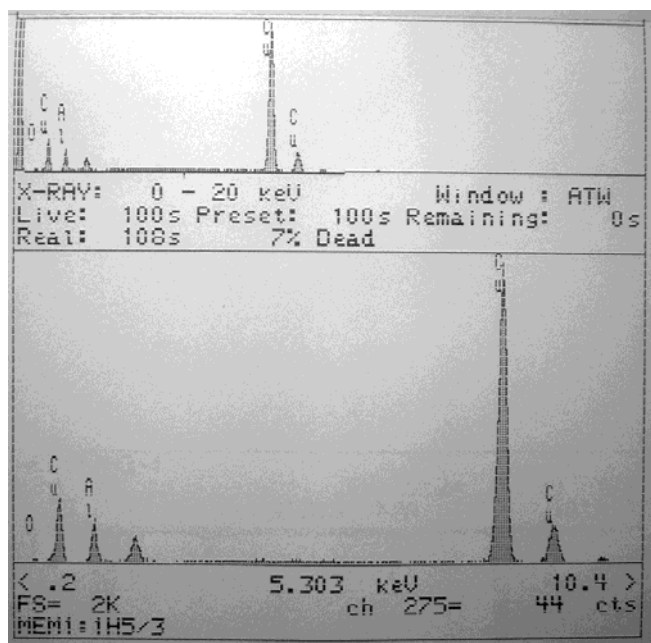


Sl. 76. SEM sinterovanog Cu-5 tež. % Al₂O₃ sistema (900°C, 120min)



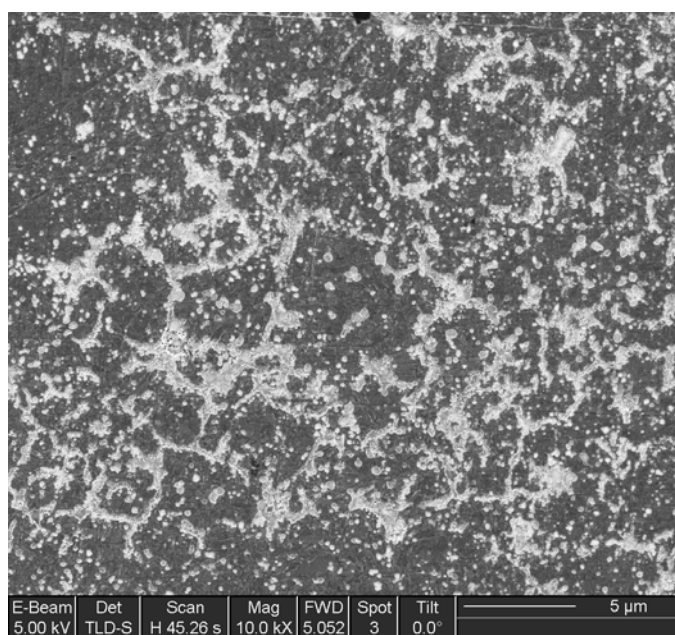
Sl. 77. SEM sinterovanog Cu-5 tež. % Al₂O₃ sistema (900°C, 30min)

Kao i za prethodno opisane sisteme i za ovaj sistem je rađena EDS analiza u tački. Mesto na kome je vršena analiza prikazano je strelicom na sl. 76, a rezultati analize na sl. 78.

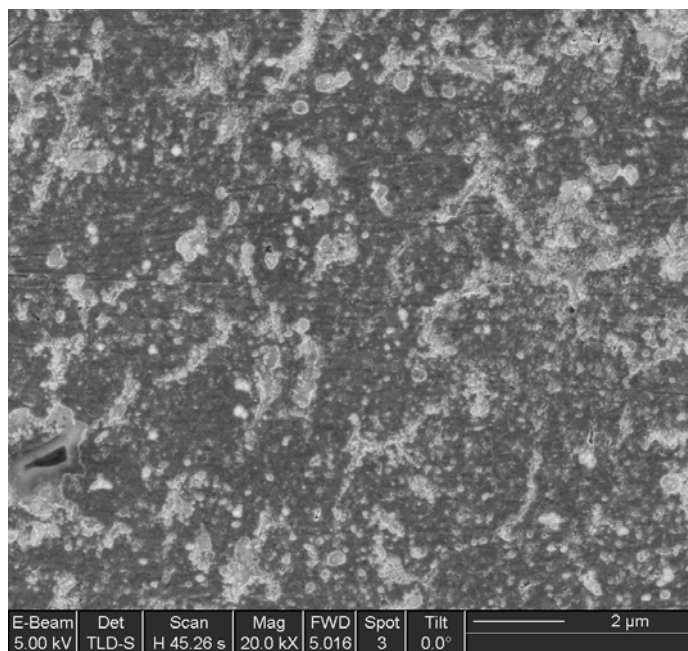


Sl. 78. EDS analiza u tački sinterovanog Cu-5 tež. % Al_2O_3 sistema ($900^\circ C$, 120min) na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom

Na sl. 79-80 dati su rezultati ispitivanja metodom fokusiranja snopa jona (FIB – Focused Ion Beam) za Cu-5 tež. % Al_2O_3 sinterovane sisteme na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom.



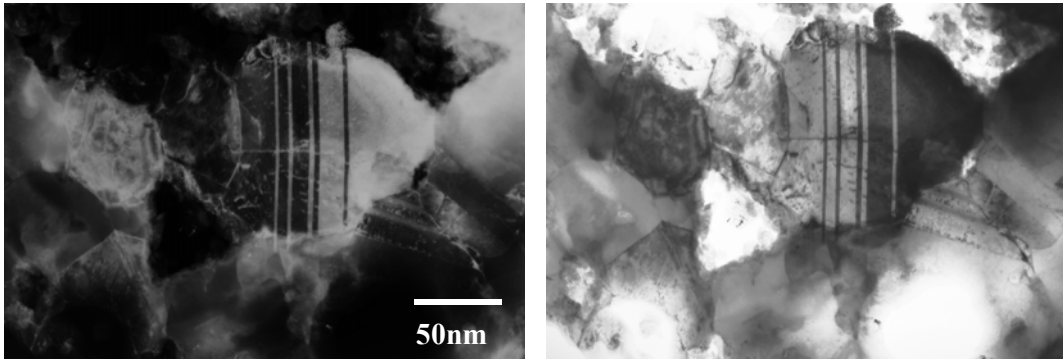
Sl. 79. FIB sinterovanog Cu-5 tež. % Al_2O_3 sistema ($900^\circ C$, 120min)



Sl. 80. FIB sinterovanog Cu-5 tež. % Al₂O₃ sistema (900°C, 120min)

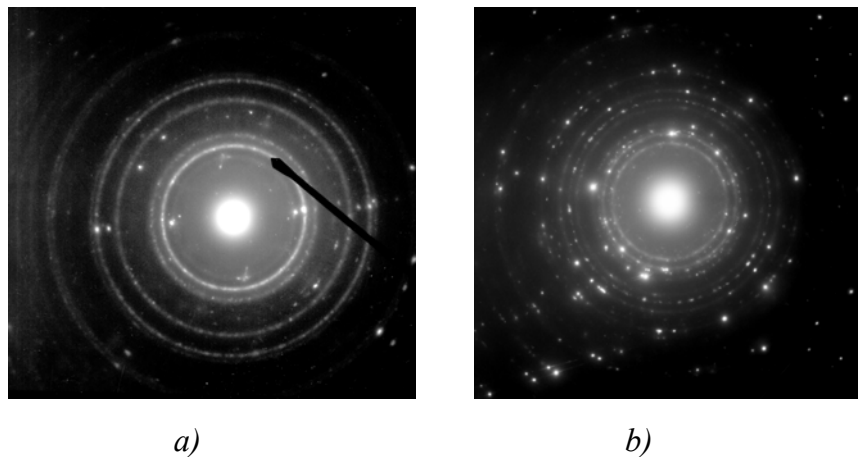
Karakterizacija Cu-Al₂O₃ sinterovanih sistema na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom, pored navedenih ispitivanja, obuhvatila je i ispitivanja transmisionom elektronskom mikroskopijom (TEM), ispitivanja selektovanih difrakcionih polja (SADP) i ispitivanja transmisionom elektronskom mikroskopijom visoke rezolucije (HRTEM).

Na sl. 81 prikazan je tipičan TEM par svetlo polje (BF) – centrirano tamno polje (CDF) nanokompozitnog Cu – 5 tež. % Al₂O₃ sinterovanog sistema na bazi prahova sintetisanih termohemijskim postupkom.



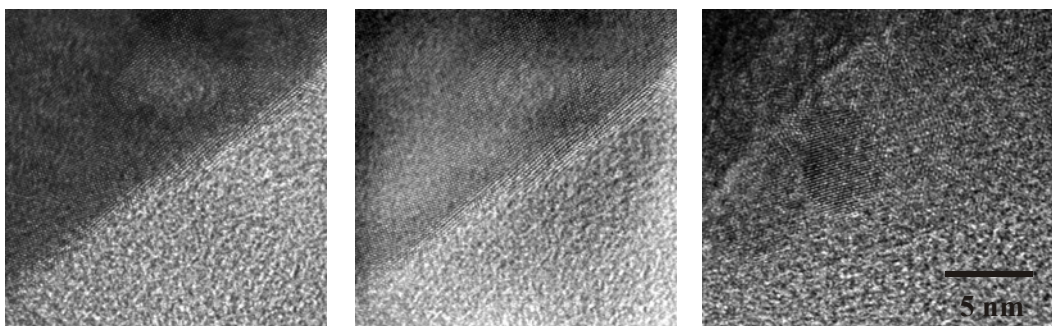
Sl. 81. TEM BF-CDF par nanokompozitnog Cu – 5 tež. % Al_2O_3 sinterovanog sistema na bazi prahova sintetisanih termohemijskim postupkom

Tipični modeli selektovanih difrakcionih polja (SADP) ispitivanog nanokompozitnog Cu – 5 tež. % Al_2O_3 sinterovanog sistema na bazi prahova sintetisanih termohemijskim postupkom prikazani su na sl. 82.



Sl. 82. Selektovana difrakciona polja (SADP) nanokompozitnog Cu-5tež.% Al_2O_3 sinterovanog sistema na bazi prahova sintetisanih termohemijskim postupkom: a) u tački, b) sa cele površine

Na sl. 83 dat je prikaz transmisionne elektronske mikroskopije visoke rezolucije (HRTEM) oblasti bogate glinicom.



Sl. 83. HRTEM oblasti bogate glinicom u nanokompozitnom Cu-5tež.%Al₂O₃ sinterovanog sistema na bazi prahova sintetisanih termohemijskim postupkom

5.2.3. Sistem nanokompozitnog Cu-Ag-Al₂O₃ praha

Trokomponentni Cu-Ag-Al₂O₃ sinterovani sistemi dobijeni su sinterovanjem prethodno presovanih uzoraka u atmosferi vodonika u temperaturnom opsegu 600-800°C u toku 15-120 minuta, pri čemu su kao polazni korišćeni prahovi dobijeni na sledeća dva načina:

- mehaničkim legiranjem prethodno sintetisanog nanokompozitnog Cu-Al₂O₃ praha termohemijskim postupkom i praha srebra dobijenog hemijskim putem,
- mehaničkim legiranjem Cu-Al₂O₃ i Cu-Ag sistema dobijenih termohemijskim postupkom.

U tabeli XVII prikazane su srednje vrednosti gustine i relativne promene zapremine u zavisnosti od hemijskog sastava, temperature i vremena sinterovanja za uzorke Cu-Ag-Al₂O₃ sinterovanog sistema na bazi prahova dobijenih mehaničkim legiranjem prethodno sintetisanog nanokompozitnog Cu-Al₂O₃ praha termohemijskim postupkom i praha srebra dobijenog hemijskim putem.

Tabela XVII. Srednje vrednosti gustine i $\Delta V/V_0$ uzoraka sinterovanog Cu-Ag-Al₂O₃ sistema na bazi prahova dobijenih mehaničkim legiranjem prethodno sintetisanog nanokompozitnog Cu-Al₂O₃ praha termohemijskim postupkom i praha srebra dobijenog hemijskim putem

| Temperatura, °C | Vreme, min | Gustina \bar{d}_s , g/cm ³ | $\Delta V/V_0$ (srednja vrednost) |
|---|------------|--|--------------------------------------|
| Cu-10tež.%Ag-4,5tež.%Al₂O₃ | | | |
| 600 | 15 | 5,01 | 0,0482 |
| | 30 | 5,04 | 0,0628 |
| | 60 | 5,10 | 0,0692 |
| | 120 | 5,14 | 0,0801 |
| 700 | 15 | 5,20 | 0,0988 |
| | 30 | 5,21 | 0,1024 |
| | 60 | 5,24 | 0,1086 |
| | 120 | 5,23 | 0,1092 |
| 800 | 15 | 5,28 | 0,1098 |
| | 30 | 5,48 | 0,1124 |
| | 60 | 5,41 | 0,1124 |
| | 120 | 5,42 | 0,1126 |
| Cu-20 tež.%Ag-4 tež.%Al₂O₃ | | | |
| 600 | 15 | 4,98 | 0,0321 |
| | 30 | 4,98 | 0,0324 |
| | 60 | 5,06 | 0,0412 |
| | 120 | 5,08 | 0,0416 |
| 700 | 15 | 5,04 | 0,0612 |
| | 30 | 5,12 | 0,0648 |
| | 60 | 5,14 | 0,0792 |
| | 120 | 5,13 | 0,0796 |
| 800 | 15 | 5,09 | 0,0799 |
| | 30 | 5,12 | 0,0844 |
| | 60 | 5,16 | 0,0898 |
| | 120 | 5,17 | 0,0896 |

Rezultati ispitivanja specifičnog električnog otpora uzoraka sinterovanog Cu-Ag-Al₂O₃ sistema na bazi prahova dobijenih mehaničkim legiranjem prethodno sintetisanog nanokompozitnog Cu-Al₂O₃ praha termohemijskim postupkom i praha srebra dobijenog hemijskim putem u zavisnosti od hemijskog sastava, temperature i vremena prikazani su u tabeli XVIII.

Tabela XVIII. Srednje vrednosti specifičnog električnog otpora sinterovanog Cu-Ag-Al₂O₃ sistema na bazi prahova dobijenih mehaničkim legiranjem prethodno sintetisanog nanokompozitnog Cu-Al₂O₃ praha termohemijskim postupkom i praha srebra dobijenog hemijskim putem

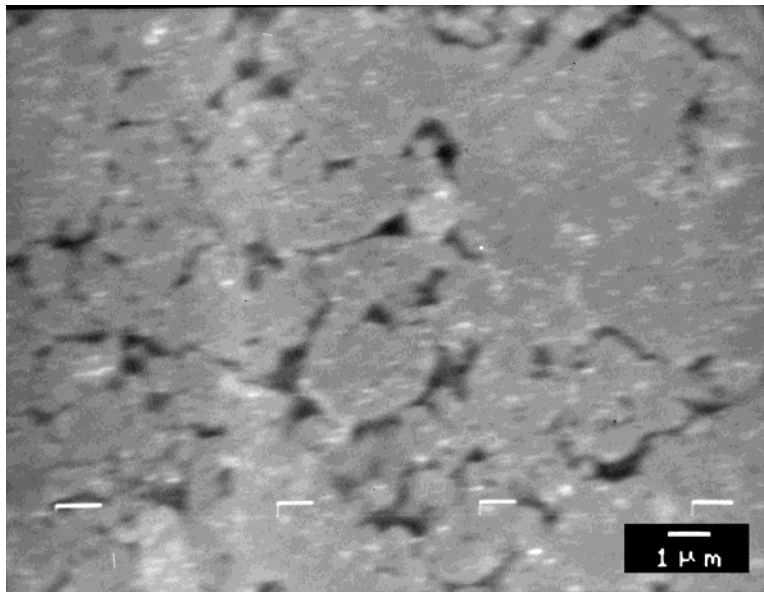
| Temperatura, °C | Vreme, min | Specifični električni otpor $\bar{\rho}$, (10 ⁻⁶ Ωm) |
|---|------------|--|
| Cu-10 tež.%Ag-4,5 tež.%Al₂O₃ | | |
| 600 | 15 | 0,09988 |
| | 30 | 0,09988 |
| | 60 | 0,09742 |
| | 120 | 0,09744 |
| 700 | 15 | 0,09822 |
| | 30 | 0,09782 |
| | 60 | 0,09012 |
| | 120 | 0,08968 |
| 800 | 15 | 0,08928 |
| | 30 | 0,08264 |
| | 60 | 0,07624 |
| | 120 | 0,07626 |
| Cu-20 tež.%Ag-4 tež.%Al₂O₃ | | |
| 600 | 15 | 0,10244 |
| | 30 | 0,09994 |
| | 60 | 0,09992 |
| | 120 | 0,09889 |
| 700 | 15 | 0,09492 |
| | 30 | 0,09481 |
| | 60 | 0,09221 |
| | 120 | 0,09228 |
| 800 | 15 | 0,09244 |
| | 30 | 0,08968 |
| | 60 | 0,08966 |
| | 120 | 0,08967 |

U tabeli XIX prikazani su rezultati merenja tvrdoće Cu-Ag-Al₂O₃ sinterovanog sistema na bazi prahova dobijenih mehaničkim legiranjem prethodno sintetisanog nanokompozitnog Cu-Al₂O₃ praha termohemijskim postupkom i praha srebra dobijenog hemijskim putem u zavisnosti od hemijskog sastava, temperature i vremena sinterovanja.

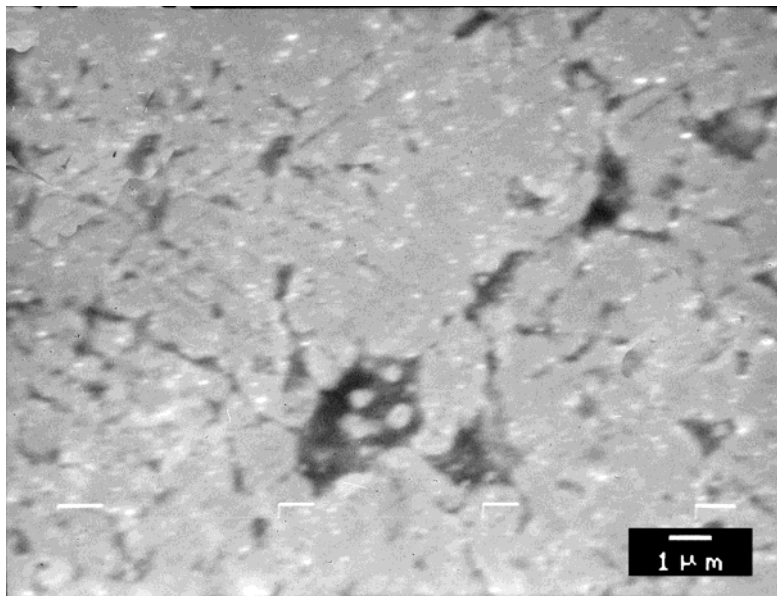
Tabela XIX. Srednje vrednosti tvrdoće sinterovanog Cu-Ag-Al₂O₃ sistema na bazi prahova dobijenih mehaničkim legiranjem prethodno sintetisanog nanokompozitnog Cu-Al₂O₃ praha termohemijskim postupkom i praha srebra dobijenog hemijskim putem

| Temperatura, °C | Vreme, min | Tvrdoća, HRB 10/40 (srednja vrednost) |
|---|------------|--|
| Cu-10 tež.%Ag-4,5 tež.%Al₂O₃ | | |
| 600 | 15 | 72,1 |
| | 30 | 72,0 |
| | 60 | 73,0 |
| | 120 | 73,4 |
| 700 | 15 | 73,1 |
| | 30 | 75,2 |
| | 60 | 75,2 |
| | 120 | 75,4 |
| 800 | 15 | 74,2 |
| | 30 | 76,4 |
| | 60 | 81,3 |
| | 120 | 81,7 |
| Cu-20 tež.%Ag-4 tež.%Al₂O₃ | | |
| 600 | 15 | 70,2 |
| | 30 | 70,1 |
| | 60 | 70,4 |
| | 120 | 70,8 |
| 700 | 15 | 72,1 |
| | 30 | 72,2 |
| | 60 | 72,8 |
| | 120 | 72,2 |
| 800 | 15 | 72,4 |
| | 30 | 72,9 |
| | 60 | 75,8 |
| | 120 | 75,6 |

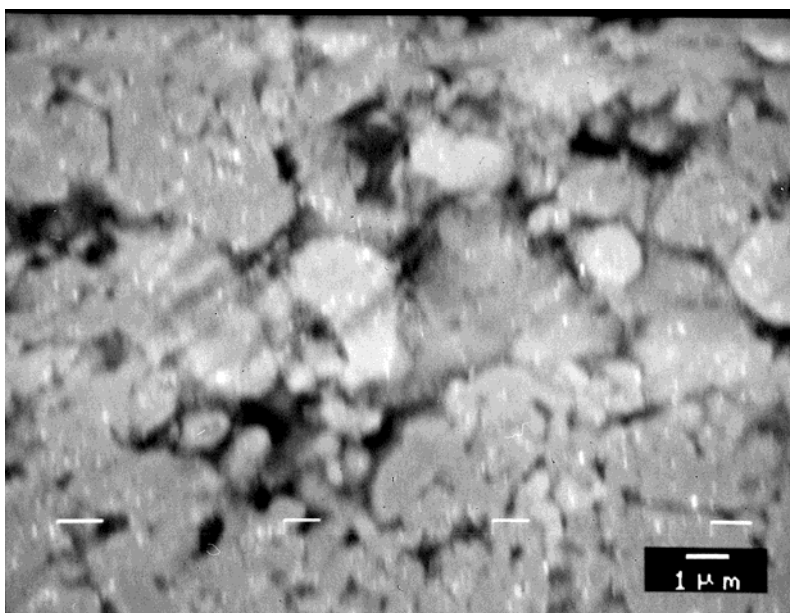
Pored navedenog, karakterizacija dobijenog Cu-Ag-Al₂O₃ sinterovanog sistema na bazi prahova dobijenih mehaničkim legiranjem prethodno sintetisanog nanokompozitnog Cu-Al₂O₃ praha termohemijskim putem i praha srebra dobijenog hemijskim putem, obuhvatila je i ispitivanja skanirajućom elektronskom mikroskopijom, što je prikazano na sl. 84-87.



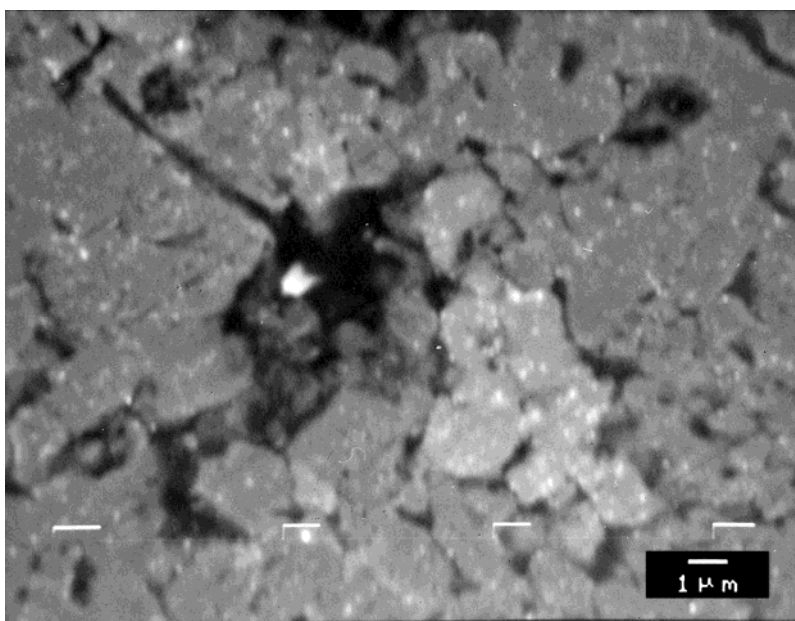
Sl. 84. SEM sinterovanog Cu-10tež.%Ag-4,5tež.%Al₂O₃ sistema (700°C/60min)



Sl. 85. SEM sinterovanog Cu-10tež.%Ag-4,5tež.%Al₂O₃ sistema (800°C/60min)



Sl. 86. SEM sinterovanog Cu-20tež.%Ag-4tež.%Al₂O₃ sistema (700°C/60min)



Sl. 87. SEM sinterovanog Cu-20tež.%Ag-4tež.%Al₂O₃ sistema (800°C/60min)

Kao što je rečeno, trokomponentni Cu-Ag-Al₂O₃ sinterovani sistemi dobijeni su i sinterovanjem prethodno presovanih uzoraka u atmosferi vodonika, pri čemu su kao polazni prahovi korišćeni prahovi dobijeni mehaničkim legiranjem Cu-Al₂O₃ i Cu-Ag sistema sintetisanih termohemijskim postupkom.

Srednje vrednosti gustine i relativne promene zapremine u zavisnosti od hemijskog sastava, temperature i vremena sinterovanja za uzorke Cu-Ag-Al₂O₃ sinterovanog sistema na bazi prahova dobijenih mehaničkim legiranjem Cu-Al₂O₃ i Cu-Ag sistema sintetisanih termohemijskim postupkom prikazane su u tabeli XX.

Tabela XX. Srednje vrednosti gustine i $\Delta V/V_0$ uzoraka sinterovanog Cu-Ag-Al₂O₃ sistema na bazi prahova dobijenih mehaničkim legiranjem Cu-Al₂O₃ i Cu-Ag sistema sintetisanih termohemijskim postupkom

| Temperatura, °C | Vreme, min | Gustina $\bar{d}_s, \text{g/cm}^3$ | $\Delta V/V_0$ (srednja vrednost) |
|---|------------|---------------------------------------|--------------------------------------|
| Cu-25 tež.%Ag-5 tež.%Al₂O₃ | | | |
| 600 | 15 | 5,03 | 0,0512 |
| | 30 | 5,08 | 0,0522 |
| | 60 | 5,19 | 0,0528 |
| | 120 | 5,20 | 0,0532 |
| 700 | 15 | 5,15 | 0,0748 |
| | 30 | 5,68 | 0,1022 |
| | 60 | 5,66 | 0,1120 |
| | 120 | 5,70 | 0,1118 |

U tabeli XXI prikazani su rezultati ispitivanja specifičnog električnog otpora uzoraka sinterovanog Cu-Ag-Al₂O₃ sistema na bazi prahova dobijenih mehaničkim legiranjem Cu-Al₂O₃ i Cu-Ag sistema sintetisanih termohemijskim postupkom, u zavisnosti od hemijskog sastava, temperature i vremena.

Tabela XXI. Srednje vrednosti specifičnog električnog otpora sinterovanog Cu-Ag-Al₂O₃ sistema na bazi prahova dobijenih mehaničkim legiranjem Cu-Al₂O₃ i Cu-Ag sistema sintetisanih termohemijskim postupkom

| Temperatura, °C | Vreme, min | Specifični električni otpor $\bar{\rho}$, (10 ⁻⁶ Ωm) |
|---|------------|--|
| Cu-25 tež.%Ag-5 tež.%Al₂O₃ | | |
| 600 | 15 | 0,09524 |
| | 30 | 0,09540 |
| | 60 | 0,08990 |
| | 120 | 0,08984 |
| 700 | 15 | 0,08992 |
| | 30 | 0,08102 |
| | 60 | 0,07920 |
| | 120 | 0,07916 |

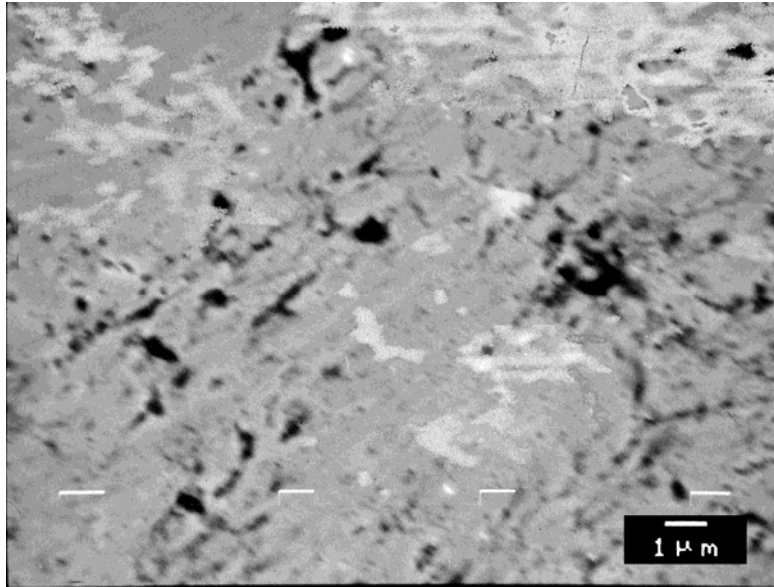
Rezultati merenja tvrdoće Cu-Ag-Al₂O₃ sinterovanog sistema na bazi prahova dobijenih mehaničkim legiranjem Cu-Al₂O₃ i Cu-Ag sistema sintetisanih termohemijskim postupkom, u zavisnosti od hemijskog sastava, temperature i vremena sinterovanja prikazani su u tabeli XXII.

Tabela XXII. Srednje vrednosti tvrdoće sinterovanog Cu-Ag-Al₂O₃ sistema na bazi prahova dobijenih mehaničkim legiranjem Cu-Al₂O₃ i Cu-Ag sistema sintetisanih termohemijskim postupkom

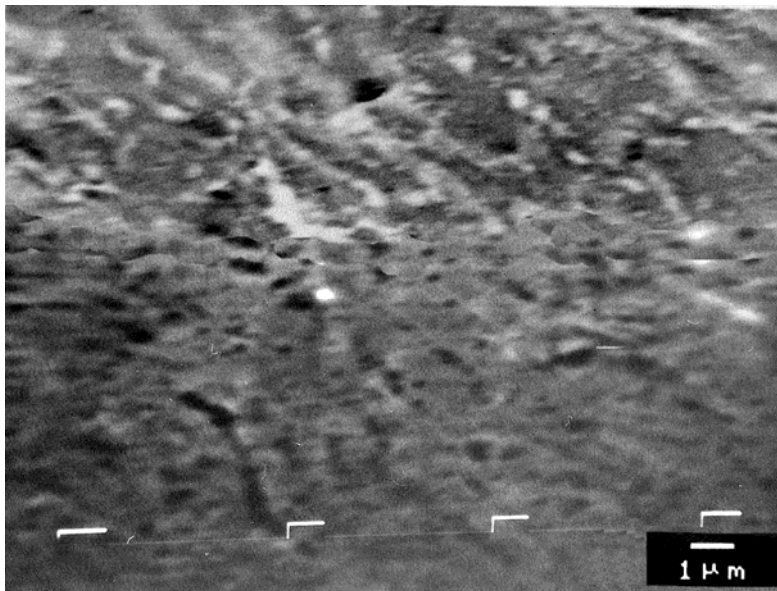
| Temperatura, °C | Vreme, min | Tvrdoća, HRB 10/40 (srednja vrednost) |
|---|------------|---------------------------------------|
| Cu-25 tež.%Ag-5 tež.%Al₂O₃ | | |
| 600 | 15 | 72,9 |
| | 30 | 73,4 |
| | 60 | 74,8 |
| | 120 | 74,6 |
| 700 | 15 | 74,2 |
| | 30 | 76,9 |
| | 60 | 84,2 |
| | 120 | 84,1 |

Karakterizacija dobijenog Cu-Ag-Al₂O₃ sinterovanog sistema na bazi prahova dobijenih mehaničkim legiranjem Cu-Al₂O₃ i Cu-Ag sistema

sintetisanih termohemijskim postupkom, obuhvatila je i ispitivanja skanirajućom elektronskom mikroskopijom, što je prikazano na sl. 88-89.



Sl. 88. SEM sinterovanog Cu-25tež.%Ag-5tež.%Al₂O₃ sistema (600°C/60min)



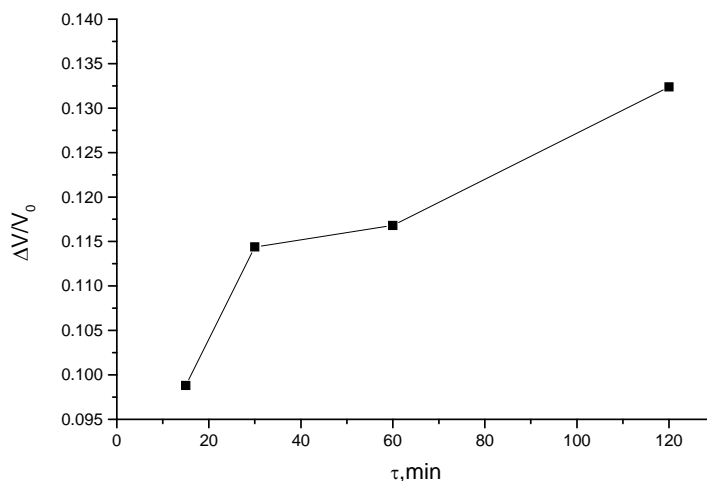
Sl. 89. SEM sinterovanog Cu-25tež.%Ag-5tež.%Al₂O₃ sistema (700°C/60min)

5.3. Kinetička analiza procesa sinterovanja

Kroz analizu vrednosti relativne promene zapremine uzoraka sinterovanih na različitim temperaturama i u toku različitih vremena izučavana je kinetika sinterovanja realnih sistema na bazi ultra finih i nano prahova bakra i glinice, pri čemu su dobijeni rezultati podvrgnuti matematičkoj analizi primenom tri kinetička modela, i to:

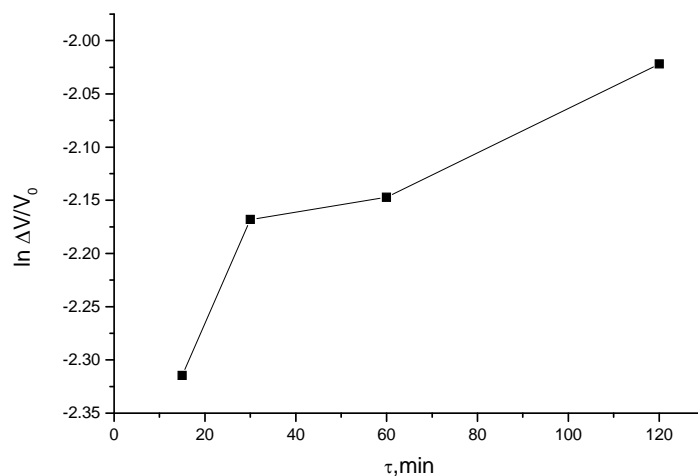
- modela na bazi Arenijus-ove jednačine,
- modela na bazi paraboličnog zakona,
- modela na bazi Johnson-Mehl-ove jednačine.

Zavisnost relativne promene zapremine od vremena za sistem Cu-3tež.%Al₂O₃ na bazi praha dobijenog mehaničkim legiranjem sinterovan na t=800°C, ima oblik krive prikazan na sledećoj slici.



Sl. 90. Dijagram zavisnosti relativna promena zapremine - vreme za sistem Cu-3tež.%Al₂O₃ na bazi praha dobijenog postupkom mehaničkog legiranja sinterovan na t=800°C

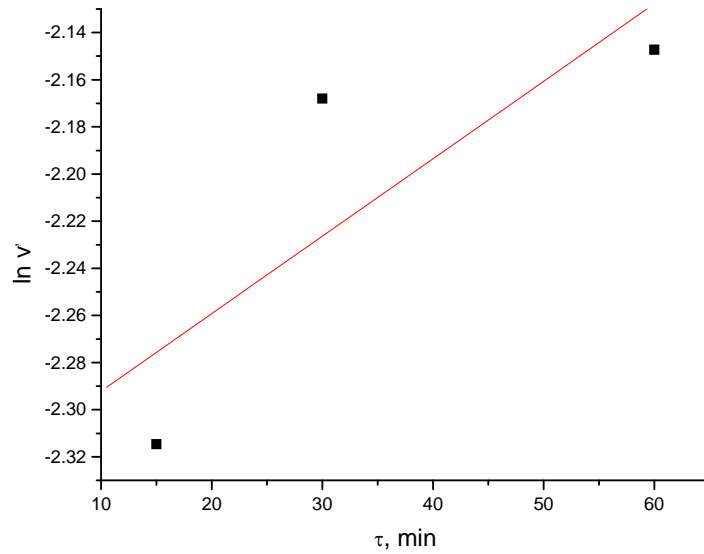
Logaritamska zavisnost relativne promene zapremine od vremena na temperaturi $t=800^{\circ}\text{C}$ za sistem Cu-3tež.%Al₂O₃ na bazi prahova dobijenih postupkom mehaničkog legiranja, prikazana je na sl. 91.



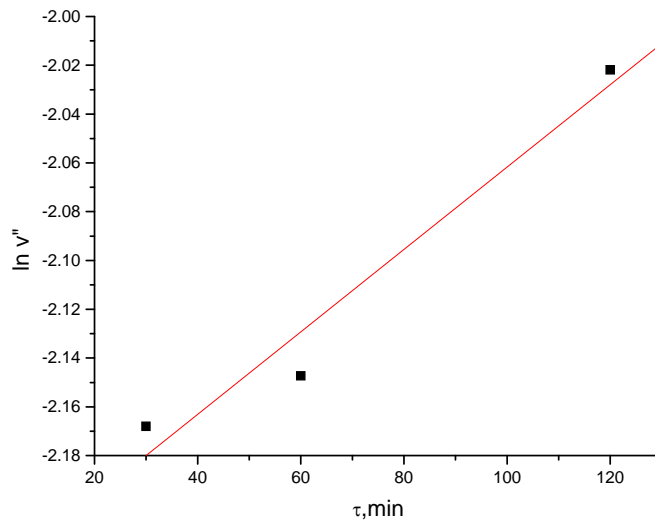
Sl. 91. Logaritamska zavisnost relativne promene zapremine od vremena na temperaturi $t=800^{\circ}\text{C}$ za sistem Cu-3tež.%Al₂O₃ na bazi prahova dobijenih postupkom mehaničkog legiranja

Kako $\ln(\Delta V/V_0)=f(\tau)$ nije linearna zavisnost, to navedenu zavisnost razlažemo na dve komponente, $\ln v'(\tau)$ i $\ln v''(\tau)$, čije su vremenske zavisnosti linearne. Ovo nas navodi na zaključak da zavisnost $\ln v(\tau)$ predstavlja dva procesa.

Na sl. 92 i 93 prikazane su zavisnosti $\ln v'(\tau)$ i $\ln v''(\tau)$ za sistem Cu-3tež.%Al₂O₃ na bazi prahova dobijenih postupkom mehaničkog legiranja na temperaturi 800°C.



Sl. 92. Zavisnost $\ln v'(\tau)$ za sistem Cu-3tež.% Al_2O_3 na bazi prahova dobijenih postupkom mehaničkog legiranja na temperaturi $t=800^\circ C$



Sl. 93. Zavisnost $\ln v''(\tau)$ za sistem Cu-3tež.% Al_2O_3 na bazi prahova dobijenih postupkom mehaničkog legiranja na temperaturi $t=800^\circ C$

Iz nagiba $\Delta \ln v / \Delta \tau$ izračunavaju se konstante brzine odgovarajućih procesa. Tako imamo:

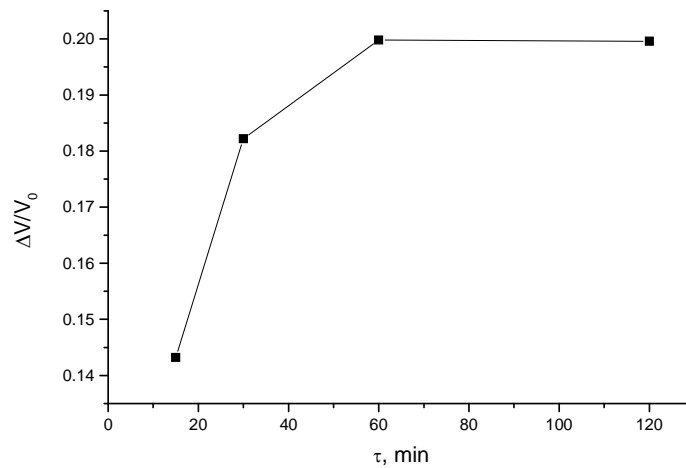
$$k' = \Delta \ln v' / \Delta \tau \text{ i } k'' = \Delta \ln v'' / \Delta \tau \dots\dots\dots (32)$$

gde su:

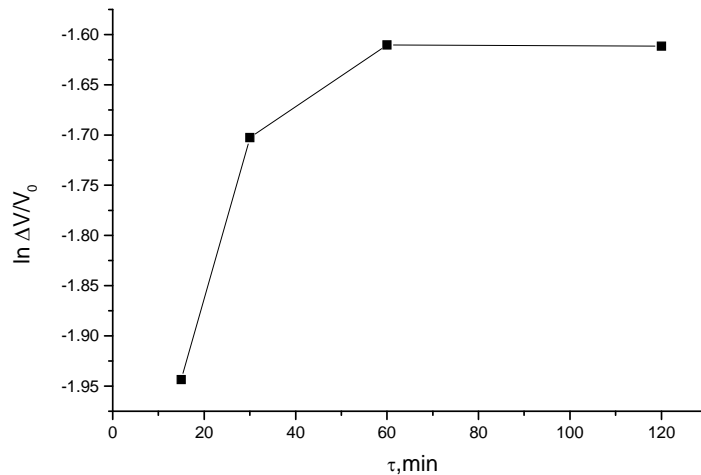
k' – konstanta brzine prvog procesa,

k'' – konstanta brzine drugog procesa.

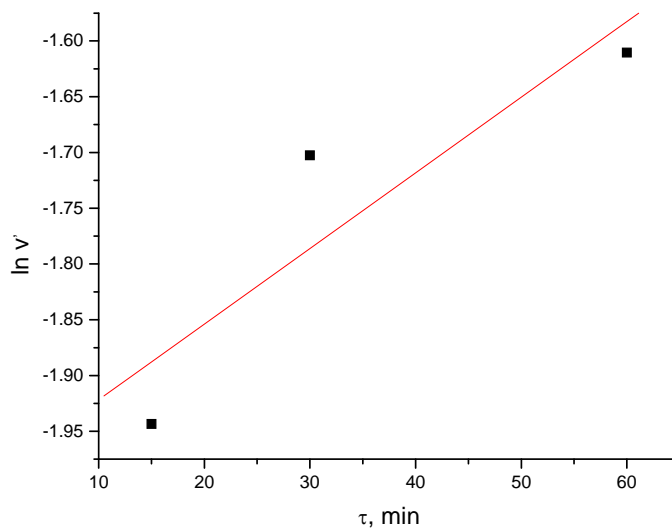
Prethodno opisani postupak određivanja konstanti brzina ponovljen je za isti sistem (Cu-3tež.%Al₂O₃) na temperaturama od t=900 i t=1000°C, pri čemu su karakteristične zavisnosti prikazane na sl. 94-97 (900°C), odnosno sl. 98-101 (1000°C).



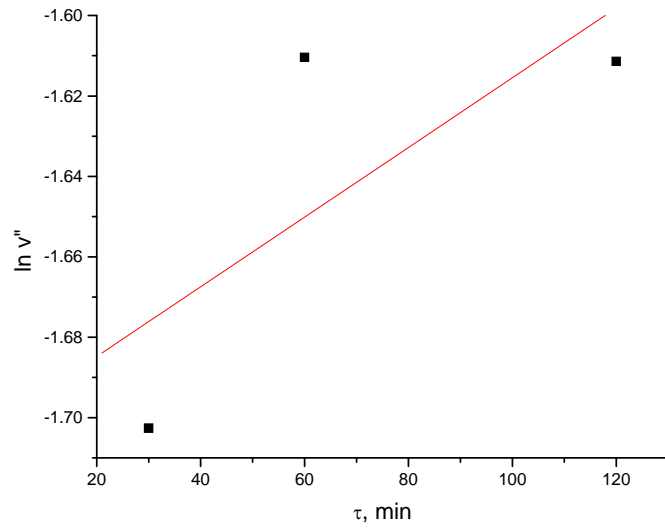
Sl. 94. Dijagram zavisnosti relativna promena zapremine - vreme za sistem Cu-3tež.%Al₂O₃ na bazi praha dobijenog postupkom mehaničkog legiranja, sinterovan na t=900°C



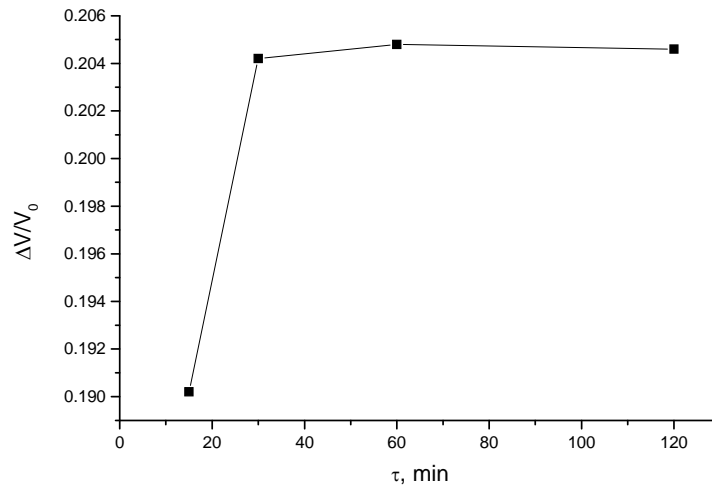
Sl. 95. Logaritamska zavisnost relativne promene zapremine od vremena na temperaturi $t=900^\circ\text{C}$ za sistem $\text{Cu-3te\%Al}_2\text{O}_3$ na bazi prahova dobijenih postupkom mehaničkog legiranja



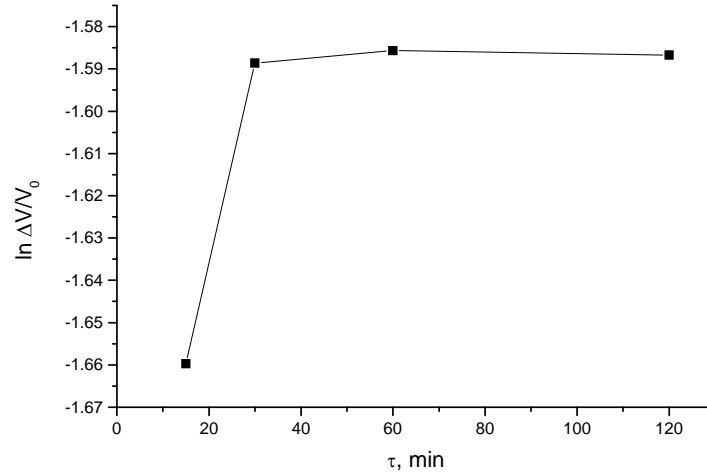
Sl. 96. Zavisnost $\ln v'(\tau)$ za sistem $\text{Cu-3te\%Al}_2\text{O}_3$ na bazi prahova dobijenih postupkom mehaničkog legiranja na temperaturi $t=900^\circ\text{C}$



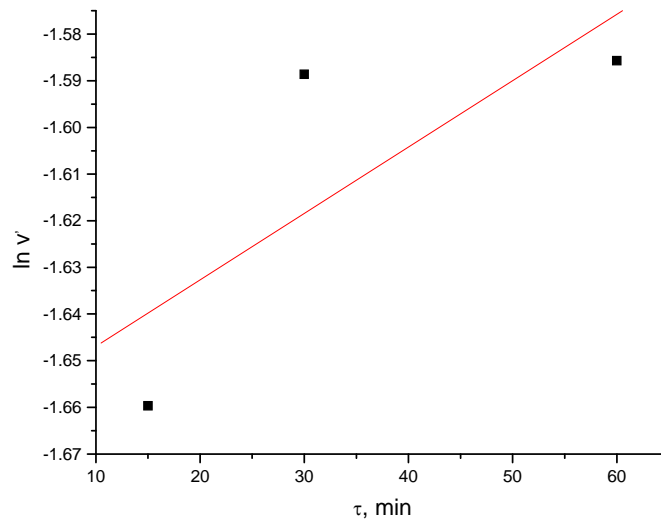
Sl. 97. Zavisnost $\ln v''(\tau)$ za sistem Cu-3tež.% Al_2O_3 na bazi prahova dobijenih postupkom mehaničkog legiranja na temperaturi $t=900^\circ C$



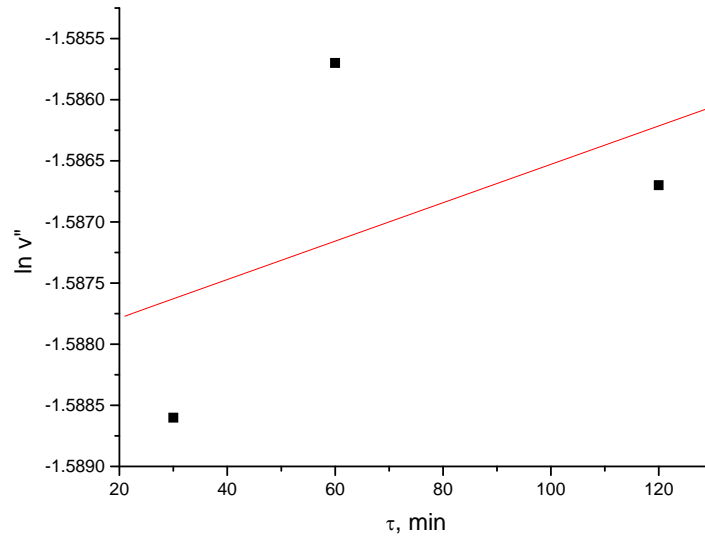
Sl. 98. Dijagram zavisnosti relativna promena zapremine - vreme za sistem Cu-3tež.% Al_2O_3 na bazi praha dobijenog postupkom mehaničkog legiranja sinterovan na $t=1000^\circ C$



Sl. 99. Logaritamska zavisnost relativne promene zapremine od vremena na temperaturi $t=1000^\circ\text{C}$ za sistem $\text{Cu-3te\%Al}_2\text{O}_3$ na bazi prahova dobijenih postupkom mehaničkog legiranja



Sl. 100. Zavisnost $\ln v'(\tau)$ za sistem $\text{Cu-3te\%Al}_2\text{O}_3$ na bazi prahova dobijenih postupkom mehaničkog legiranja na temperaturi $t=1000^\circ\text{C}$



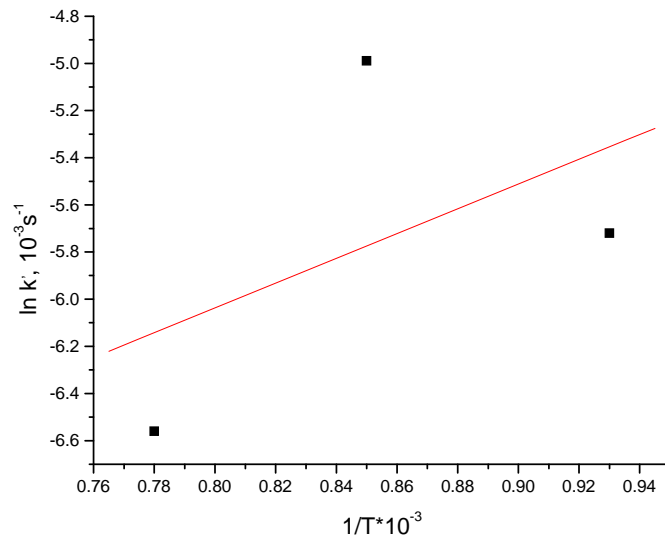
Sl. 101. Zavisnost $\ln v''(\tau)$ za sistem Cu-3tež.%Al₂O₃ na bazi prahova dobijenih postupkom mehaničkog legiranja na temperaturi $t=1000^{\circ}\text{C}$

U tabeli XXIII prikazane su dobijene vrednosti konstanti brzina.

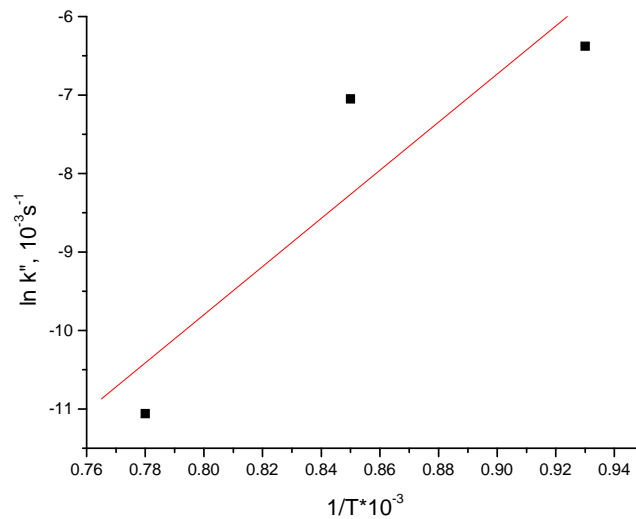
Tabela XXIII. Vrednosti konstanti brzina za sistem Cu-Al₂O₃ na bazi prahova dobijenih postupkom mehaničkog legiranja

| Temperatura, °C | $k', 10^{-3}\text{s}^{-1}$ | $k'', 10^{-3}\text{s}^{-1}$ |
|-----------------|----------------------------|-----------------------------|
| 800 | 0,00329 | 0,00169 |
| 900 | 0,00678 | $8,6619 \cdot 10^{-4}$ |
| 1000 | 0,00142 | $1,57143 \cdot 10^{-5}$ |

Na sl. 102 i 103 predstavljene su zavisnosti $k'=f(1000/T)$ i $k''=f(1000/T)$.



Sl. 102. Zavisnost $\ln k' = f(1000/T)$ za ispitivani sistem Cu-3tež.%Al₂O₃ na bazi prahova dobijenih postupkom mehaničkog legiranja



Sl. 103. Zavisnost $\ln k'' = f(1000/T)$ za ispitivani sistem Cu-3tež.%Al₂O₃ na bazi prahova dobijenih postupkom mehaničkog legiranja

Iz nagiba $\Delta \ln k / \Delta (1000/T)$ izračunavaju se energije aktivacije odgovarajućih procesa:

$$E'_a = R \frac{\Delta \ln k'}{\Delta \left(\frac{1}{T} \right)}$$

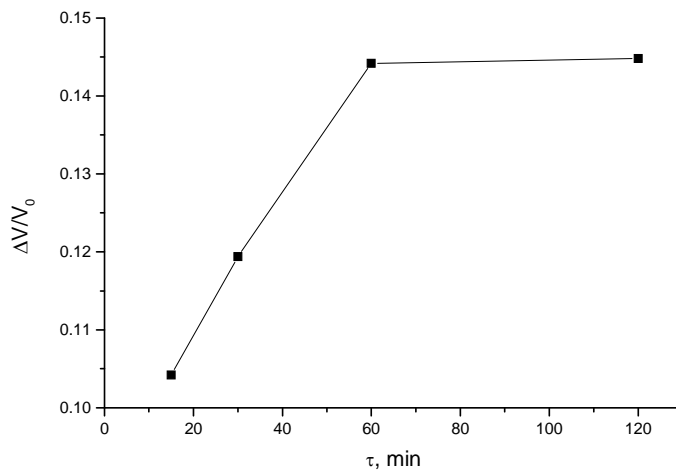
$$E''_a = R \frac{\Delta \ln k''}{\Delta \left(\frac{1}{T} \right)} \dots \dots \dots (33)$$

gde je R – gasna konstanta.

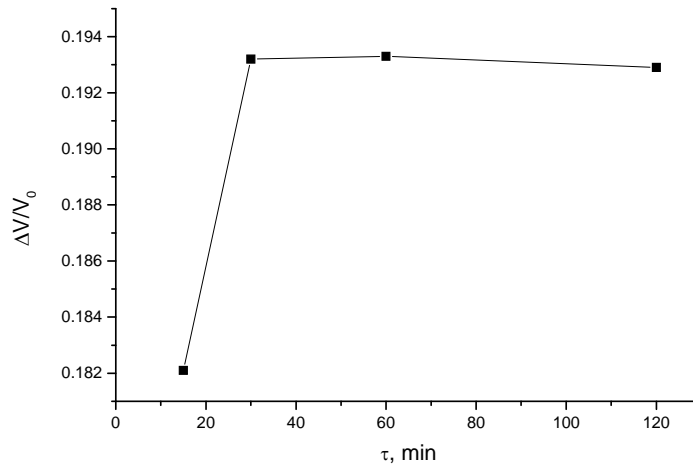
Tabela XXIV. Kinetički parametri procesa za sistem Cu-3tež.%Al₂O₃ na bazi prahova dobijenih postupkom mehaničkog legiranja

| Temperatura, °C | k', 10 ⁻³ s ⁻¹ | k'', 10 ⁻³ s ⁻¹ | E' _a , kJ/mol | E'' _a , kJ/mol |
|-----------------|--------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------|---------------------------|
| 800 | 0,00329 | 0,00169 | 43,6485 | 254,9052 |
| 900 | 0,00678 | 8,6619·10 ⁻⁴ | | |
| 1000 | 0,00142 | 1,57143·10 ⁻⁵ | | |

Prethodno opisan postupak određivanja kinetičkih parametara procesa ponovljen je za sistem Cu-3tež.%Al₂O₃ na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom. Na sl. 104 i 105 prikazani su odgovarajući dijagrami zavisnosti, na osnovu kojih su određeni kinetički parametri procesa.



Sl. 104. Dijagram zavisnosti relativna promena zapremine – vreme za sistem Cu-3tež.%Al₂O₃ na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom sinterovan na t= 800°C



Sl. 105. Dijagram zavisnosti relativna promena zapremine – vreme za sistem Cu-3tež.%Al₂O₃ na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom sinterovan na t=900°C

U tabeli XXV prikazane su dobijene vrednosti kinetičkih parametara procesa za sistem Cu-3tež.%Al₂O₃ na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom, izračunate na prethodno opisan način, a na osnovu odgovarajućih dijagrama zavisnosti relativna promena zapremine – vreme (sl. 104 i 105).

Tabela XXV. Kinetički parametri procesa za sistem Cu-3tež.%Al₂O₃ na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom

| Temperatura, °C | k', 10 ⁻³ s ⁻¹ | k'', 10 ⁻³ s ⁻¹ | E' _a , kJ/mol | E'' _a , kJ/mol |
|-----------------|--------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------|---------------------------|
| 800 | 0,00695 | 0,00183 | 181,86875 | 504,036 |
| 900 | 0,00115 | 1,42857·10 ⁻⁵ | | |

Primenom paraboličnog zakona

$$\frac{\Delta V}{V_0} = K \cdot D \cdot \tau^{1/2} \dots\dots\dots (34)$$

gde je:

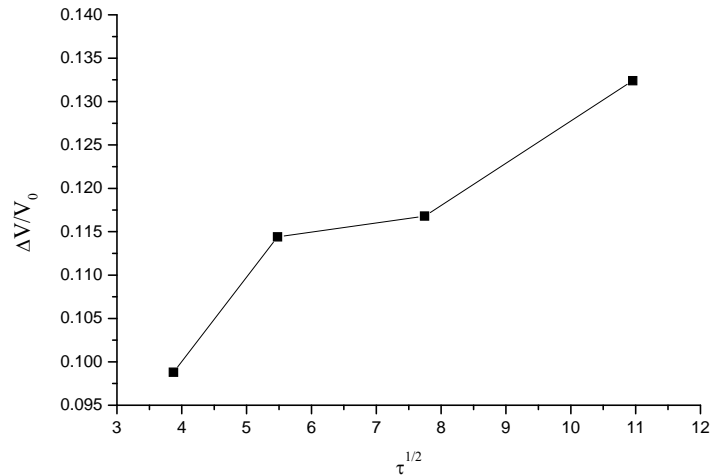
- ΔV/V₀ – relativna promena zapremine

- K – konstanta

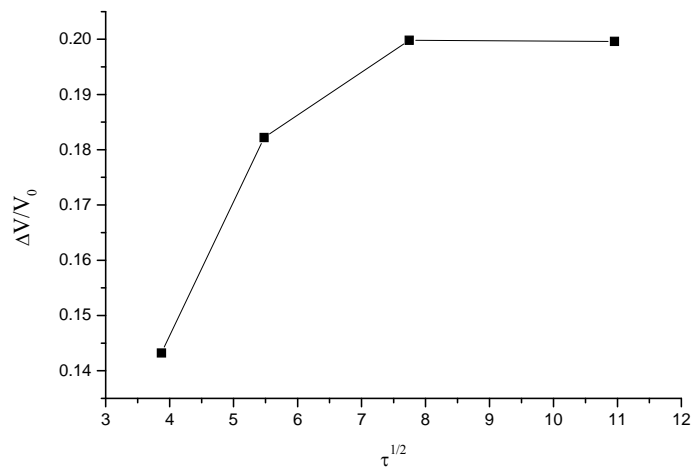
- D – koeficijent difuzije,

- τ – vreme

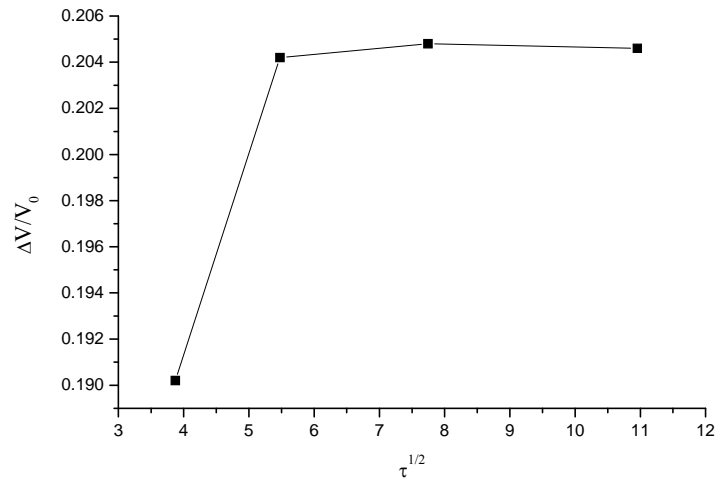
zavisnost $\Delta V/V_0 = f(\tau^{1/2})$ za sistem Cu-3tež.%Al₂O₃ na bazi praha dobijenog postupkom mehaničkog legiranja nije linearna i ima oblik krive prikazan na sl. 106-108.



Sl. 106. Zavisnost $\Delta V/V_0 = f(\tau^{1/2})$ za sistem Cu-3tež.%Al₂O₃ na bazi praha dobijenog postupkom mehaničkog legiranja, sinterovan na $t=800^\circ\text{C}$

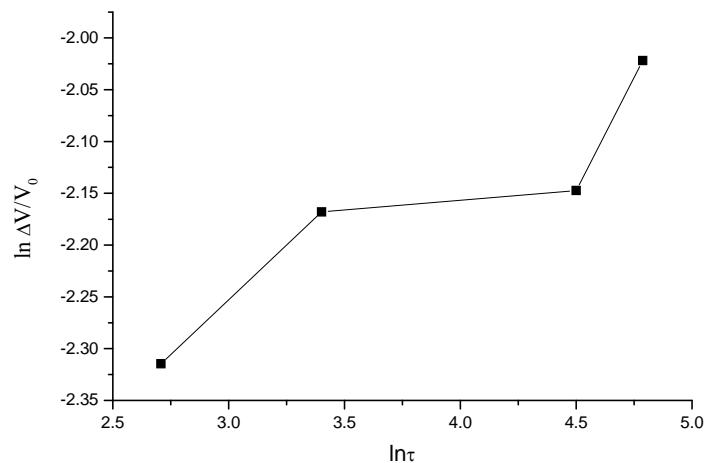


Sl. 107. Zavisnost $\Delta V/V_0 = f(\tau^{1/2})$ za sistem Cu-3tež.%Al₂O₃ na bazi praha dobijenog postupkom mehaničkog legiranja, sinterovan na $t=900^\circ\text{C}$

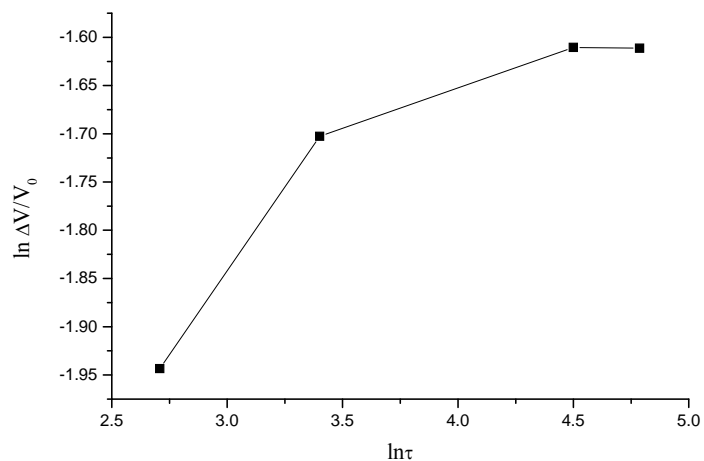


Sl. 108. Zavisnost $\Delta V/V_0 = f(\tau^{1/2})$ za sistem Cu-3tež.%Al₂O₃ na bazi praha dobijenog postupkom mehaničkog legiranja, sinterovan na $t=1000^\circ\text{C}$

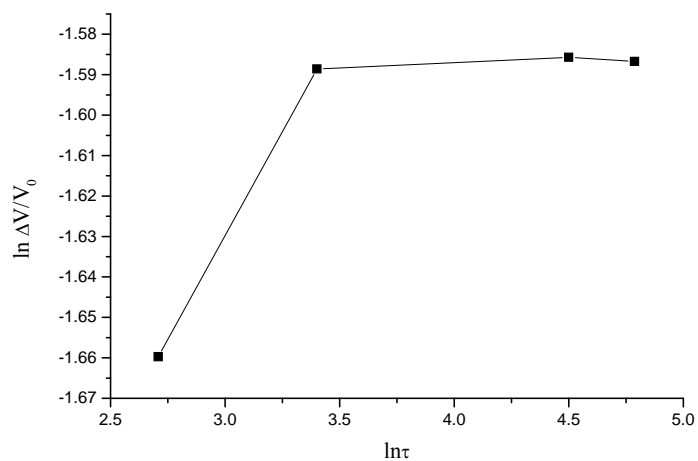
Primenom modela na bazi Johnson-Mehl-ove jednačine, zavisnost $\ln\Delta V/V_0 = f(\ln\tau)$ za navedene sinterovane sisteme na bazi prahova dobijenih postupkom mehaničkog legiranja, takođe nije linearna i ima oblik krivih prikazan na sl. 109 - 111.



Sl. 109. Zavisnost $\ln(\Delta V/V_0) = f(\ln\tau)$ za sistem Cu-3tež.%Al₂O₃ na bazi praha dobijenog postupkom mehaničkog legiranja, sinterovan na $t=800^\circ\text{C}$



Sl. 110. Zavisnost $\ln(\Delta V/V_0) = f(\ln \tau)$ za sistem Cu-3tež.%Al₂O₃ na bazi praha dobijenog postupkom mehaničkog legiranja, sinterovan na $t=900^\circ\text{C}$



Sl. 111. Zavisnost $\ln(\Delta V/V_0) = f(\ln \tau)$ za sistem Cu-3tež.%Al₂O₃ na bazi praha dobijenog postupkom mehaničkog legiranja, sinterovan na $t=1000^\circ\text{C}$

DISKUSIJA

6. DISKUSIJA REZULTATA

6.1. Karakterizacija dobijenih prahova

6.1.1. Nanokompozitni praha Cu-Al₂O₃ dobijen postupkom mehaničkog legiranja

Za dobijanje nanokompozitnog Cu-Al₂O₃ sistema mehaničkim legiranjem kao polazni prahovi korišćeni su komercijalni prah bakra dobijen elektrolitičkim postupkom ("Pometon" RTB, Bor) i ultra fini i nano prah glinice, sintetisan sol-gel metodom. Mehaničko legiranje navedenih prahova vršeno je u keramičkom mlinu sa kuglama od čiste alumine ($\geq 99\%$ Al₂O₃), pri čemu je odnos smeše i kugli iznosio 1:35. Vreme mehaničkog legiranja u atmosferi vodonika je 300 min, nakon čega je vršena redukcija dobijene smeše prahova vodonikom na temperaturi od 400°C u toku 60 min.

Karakterizacija komercijalnog praha bakra, sintetisanog ultra finog i nano praha glinice i nanokompozitnog praha Cu-Al₂O₃ obuhvatila je određivanje nasipne gustine, tečljivosti, specifične površine čestica, raspodelu veličine čestica, hemijsku analizu, DTA-TG analizu, kao i analizu mikrostrukture skanirajućom elektronskom mikroskopijom.

Rezultati ispitivanja tečljivosti, nasipne gustine i specifične površine čestica sintetisanih prahova (tabele I i IV) nedvosmisleno potvrđuju ranija istraživanja, odnosno da se sa povećanjem veličine površine prahova povećava intenzitet trenja između čestica, smanjujući njihovo pakovanje i tečljivost.

Na sl. 35 predstavljen je DT-TG dijagram za osušeni gel Al₂O₃. Osušeni gel je izabran za DTA-TG analizu u cilju provere odigravanja faznih transformacija u uzorku tokom procesa kalcinacije.

Sa DT krive može se videti da se prvi egzotermni pik pojavljuje na temperaturi od 109°C, što se može pripisati isparavanju vode. Drugi egzotermni pik na temperaturi od 303°C se pripisuje izgaranju PEG-a.

Endotermni pik na temperaturi od 252°C posledica je dehidracije. Na temperaturi od 1001°C primetan je široki egzotermni pik. Ovaj pik predstavlja faznu transformaciju Al_2O_3 od $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Posle ove temperature ne pojavljuju se ni egzotermni ni endotermni pikovi. U literaturi [22] se za faznu transformaciju glinice pojavlju četiri razdvojena pika koji odgovaraju pojedinačnim faznim transformacijama. Međutim, u našem slučaju uočava se samo jedan razvučeni pik, što je posledica aglomeracije sitnih čestica praha.

Termogravimetrijska analiza pokazuje ukupan gubitak mase od 8,33% u intervalu do oko 200°C. Ovo ukazuje na postojanje vode, koja isparava na ovim temperaturama, što je u skladu sa egzotermnim pikom na DT krivoj. Veliki procenat gubitka mase od 18,23% se uočava u sledećem temperaturnom intervalu zagrevanja, što predstavlja posledicu dehidracije. Takođe, u ovom temperaturnom intervalu dolazi do izgaranja PEG-a, što doprinosi gubitku mase. Sledeći interval temperatura se ne odlikuje velikim gubitkom mase (2,33%), što odgovara faznim transformacijama Al_2O_3 , odnosno sređivanju kristalne strukture.

Karakterizacija dobijenog praha Al_2O_3 obuhvatila je, pored navedenog, i ispitivanja skanirajućom elektronskom mikroskopijom, što je prikazano na sl. 36-38. Analiza mikrostrukture dobijenog praha ukazuje na mogućnost sinteze ultra fine i nano glinice postupkom dobijanja koloidnog gela dodavanjem $\text{NH}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ u rastvor $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$.

Analizom mikrostrukture dobijenog praha jasno je uočljivo prisustvo finih čestica Al_2O_3 veličine 50-200nm. Čestice su, u skladu sa ISO standardom 3252, nepravilnog oblika. Pored prisustva pojedinačnih ultra finih i nano čestica glinice, primetno je i prisustvo aglomerata suđerastog oblika, veličine 1-4 μm , koji se lako usitnjavaju mlevenjem. Kako se korišćenjem prethodno opisanog sol-gel postupka dobijaju prahovi sa izuzetno sitnim česticama, to je osnovni "uslov" pojave aglomerata ispunjen. Naime, aglomeracija sitnih čestica je posledica njihove velike površine, odnosno velike površinske energije i dejstva privlačnih sila između njih. Na kontaktnim površinama usled atomske veze u međupovršini, dolazi do stvaranja naprezanja, čija veličina

zavisi direktno od površinske energije čestica koje se dodiruju. S obzirom da je, u početnoj fazi sinteze Al_2O_3 , za deaglomeraciju korišćen polietilen-glikol (PEG), kao površinski aktivana materija, a imajući u vidu odnos aglomerisanih i neaglomerisanih ultra finih i nano čestica glinice, to se može konstatovati da prisustvo aglomerata (sl. 36-38) potiče iz neke od narednih faza postupka. Dodatak ZnF_2 omogućio je smanjenja temperature transformacije θ - u α - Al_2O_3 .

Na sl. 39 dat je prikaz mikrostrukture čestica korišćenog polaznog praha elektrolitičkog bakra. Mikrostruktura čestica praha elektrolitičkog bakra ukazuje na dendritni oblik i hrapavu morfologiju površine čestica. Veličina grana dendrita je 20-50 μm , dok je veličina čestica na njihovim krajevima 1-5 μm . Dendritna morfologija korišćenog praha bakra omogućava smeštanje sitnih čestica glinice između grana dendrita tokom postupka mehaničkog legiranja i dobijanje kompozita sa homogenom raspodelom disperzoida.

Prikaz mikrostrukture (SEM) čestica praha $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ dobijenog postupkom mehaničkog legiranja za različite sadržaje disperzoida dat je na sl. 40 i 41. Sa slika se može videti da je veličina čestica dobijenog nanokompozitnog praha od 100-300nm, ali da je, kao i u slučaju praha glinice dobijene termohemijskim postupkom, zbog male veličine čestica, odnosno njihove velike površine i dejstva privlačnih sila, došlo je do aglomeracije, pri čemu je veličina formiranih aglomerata 2-5 μm . Inače, u skladu sa ISO standardom 3252, oblik čestica je nepravilan. Morfologija površine je hrapava. Aglomerati imaju suđerast oblik, pa se kao takvi lako usitnjavaju mlevenjem.

6.1.2. Nanokompozitni praha $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ dobijen termohemijskim postupkom

Kao što je rečeno, pored konvencionalnih načina dobijanja kompozita na bazi $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$, sinteza ovih materijala može biti vršena termohemijskim postupkom, taloženjem iz rastvora soli metala. Za sintezu nanokompozitnog $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ praha termohemijskim postupkom, kao polazne komponente korišćeni su nitrati bakra i aluminijuma, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$.

Karakterizacija nanokompozitnog praha $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ dobijenog termohemijskim postupkom, obuhvatila je određivanje nasipne gustine, tečljivosti, specifične površine čestica, DTA-TG analizu, rendgenostrukturnu analizu, kao i analizu mikrostrukture skanirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) i analitičkom elektronskom mikroskopijom (AEM) povezanom sa energetsom disperzivnom spektroskopijom (EDS).

Rezultati ispitivanja tečljivosti, nasipne gustine i specifične površine čestica prahova sintetisanih termohemijskim postupkom (tabela V) su u saglasnosti sa rezultatima navedenih ispitivanja za prahove dobijene postupkom mehaničkog legiranja (tabela IV) i ukazuju da se pakovanje i tečljivost smanjuju sa povećanjem veličine površine prahova, odnosno intenziteta trenja između čestica.

DT-TG dijagram za nanokompozitni $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ prah sa sadržajem Al_2O_3 od 5 tež.%, dobijenog termohemijskim postupkom prikazan je na sl. 42.

Na DT krivoj se uočavaju dva endotermna pika na približno 150°C i 250°C , za koje se može reći da se odnose na isparavanje i dehidraciju zaostale vlage, a imajući u vidu da se prisutni Al_2O_3 odlikuje izuzetnom higroskopnošću. Egzotermni pik na 324°C praćen je priraštajem mase od 5,88%, što predstavlja početak procesa oksidacije prisutnog finog praha bakra. Intenzivno povećanje mase na TG krivoj beleži se sve do temperature od približno 550°C , nakon čega se TG kriva ustaljuje, pokazujući neznatno povećanje mase od svega par procenata, pri čemu ukupni priraštaj mase u toku zagrevanja iznosi 28,43%. Dalje zagrevanje uzorka ukazuje na postojanje nekoliko pikova egzoternog karaktera na 684 , 820 , 885 i 938°C , koji odgovaraju faznim transformacijama Al_2O_3 koje se odigravaju u ovom sistemu.

Na sl. 43 prikazana je rendgenostrukturna analiza $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ praha, sa 3% disperzoida, dobijenog sušenjem raspršivanjem vodenog rastvora nitrata bakra i aluminijuma. U skladu sa postavkom eksperimenta u strukturi su pronađeni samo pikovi koji odgovaraju nitratima bakra i aluminijuma.

Rendgenostrukturna analiza nakon žarenja je prikazana na sl. 44. Detektovani pikovi odgovaraju CuO i Al_2O_3 . Takođe, detektovan je i pik koji

najverovatnije, u skladu sa [28, 112, 113], odgovara trećoj fazi, $\text{Cu}_x\text{Al}_y\text{O}_z$, koja se pojavljuje u strukturi usled eutektičke reakcije ($\text{Cu}+\text{Cu}_2\text{O}$) sa Al_2O_3 , a čije je formiranje sa termodinamičkog aspekta moguće na Cu-Al dodirnim površinama. Pri eutektičkom sjedinjavanju bakra i Al_2O_3 , eutektikum obrazovan zagrevanjem do eutektičke temperature se širi i reaguje sa Al_2O_3 stvarajući $\text{Cu}_x\text{Al}_y\text{O}_z$, koji je kompatibilan sa obe faze na međupovršini. Formirana treća faza ima uticaj na prirodu doslokacione strukture, a samim tim na poboljšanje mehaničkih svojstava i postizanje dobre kombinacije mehanička svojstva - električna svojstva sinterovanih sistema.

Na sl. 45 prikazan je RDA dijagram Cu-3 tež. % Al_2O_3 praha nakon redukcije pri čemu su detektovani pikovi elementarnog bakra i Al_2O_3 . Pored toga, detektovan je i pik koji odgovara CuO, što znači da redukcija nije bila potpuna, odnosno da je potrebno vršiti dvostepenu redukciju.

Karakterizacija nanokompozitnog Cu- Al_2O_3 praha, dobijenog termohemijskim postupkom, obuhvatila je, pored navedenog, i ispitivanja skanirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM), što je prikazano na sl. 46-49. Analiza mikrostrukture (sl. 46-47) dobijenog praha ukazuje na mogućnost sinteze nanokompozitnog Cu- Al_2O_3 sistema termohemijskim postupkom, polazeći od vodenih rastvora $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ i $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, pri čemu su jasno uočljive čestice veličine od 100-200nm, kao i prisustvo pojedinačnih čestica sa veličinom manjom od 100nm. AEM analiza sintetisanog nanokompozitnog Cu- Al_2O_3 praha prikazana na sl. 48 i 49 ukazuje na prisustvo pojedinačnih čestica veličine 20-50nm. Oblik čestica je nepravilan uz prisustvo pojedinih čestica nodularnog oblika. Morfologija površine je hrapava. Pored toga, primetno je i prisustvo aglomerata veličine >100nm, koje obrazuju pojedinačne čestice navedene veličine. Aglomerati su sunderastog oblika. Ovome u prilog treba dodati i činjenicu da individualne čestice $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nisu detektovane na površini čak ni pri uvećanjima od 30000 \times .

Energetskom disperzivnom spektroskopijom određen je sastav nanokompozitnog Cu-5tež.% Al_2O_3 praha dobijenog termohemijskim postupkom, što je prikazano na sl. 50. Na sl. 49 dat je AEM nanokompozitnog

Cu-5tež.%Al₂O₃ sa označenim mestom na kome je vršena analiza energetskom disperzivnom spektroskopijom. Dobijeni rezultati ispitivanja statistički su obrađeni i prikazani u tabeli VI. EDS analiza pokazuje da su na ispitivanom mestu, odnosno u strukturi identifikovani pikovi koji odgovaraju Cu, Al i O. Intenzitet pikova odgovara zahtevanom sastavu ispitivanih sistema, tako da je pik koji odgovara bakru znatno veći od pikova koji odgovaraju aluminijumu i kiseoniku.

6.1.3. Nanokompozitni prah Cu-Ag-Al₂O₃

Sinteza Cu-Ag-Al₂O₃ nanokompozitnog sistema vršena je na dva načina:

- mehaničkim legiranjem prethodno sintetisanog nanokompozitnog Cu-Al₂O₃ praha termohemijskim postupkom i praha srebra dobijenog hemijskim putem,
- mehaničkim legiranjem Cu-Al₂O₃ i Cu-Ag sistema dobijenih termohemijskim postupkom.

Karakterizacija dobijenog nanokompozitnog praha Cu-Ag-Al₂O₃ obuhvatila je određivanje nasipne gustine, tečljivosti, specifične površine čestica, kao i analizu mikrostrukture skanirajućom elektronskom mikroskopijom.

Rezultati ispitivanja tečljivosti, nasipne gustine i specifične površine čestica (tabele VII i VIII) nanokompozitnog Cu-Ag-Al₂O₃ praha su u saglasnosti sa rezultatima ispitivanja Cu-Al₂O₃ praha dobijenog postupkom mehaničkog legiranja (tabela IV) i Cu-Al₂O₃ praha dobijenog termohemijskim postupkom (tabela V), pri čemu ukazuju da se sa povećanjem intenziteta trenja između čestica, prouzrokovanog povećanjem veličine površine, smanjuju pakovanje i tečljivost prahova.

Na sl. 51 dat je prikaz mikrostrukture (SEM) čestica Cu-Ag-Al₂O₃ praha dobijenog mehaničkim legiranjem prethodno sintetisanog nanokompozitnog Cu-Al₂O₃ praha termohemijskim postupkom i praha srebra dobijenog

hemijskim putem. Sa slike se može videti da je veličina čestica dobijenog praha od 150-300nm. Oblik čestica je, u skladu sa ISO standardom 3252, nepravilan. Morfologija površine je hrapava. Takođe, uočljivo je i prisustvo aglomerata veličine 1-3 μ m, suđerastog oblika.

Na sl. 52 i 53 prikazane su SEM mikrofotografije nanokompozitnog Cu-Ag-Al₂O₃ praha dobijenog mehaničkim legiranjem Cu-Al₂O₃ i Cu-Ag sistema sintetisanih termohemijskim postupkom. Na mikrofotografijama može se uočiti da je veličina čestica dobijenog praha od 100-300nm. Pored pojedinačnih čestica uočeno je i prisustvo aglomerata veličine <5 μ m.

6.2. Karakterizacija sinterovanih sistema

Pripremljeni sistemi polaznih prahova presovani su delovanjem sile pritiska sa obe strane u alatu konstruisanom prema standardu JUS N.G3.090 za dobijanje uzoraka namenjenih za ispitivanje specifičnog električnog otpora otpresovanih i sinterovanih kontaktnih materijala.

Sinterovanje uzoraka Cu-Al₂O₃ sistema vršeno je u temperaturnom opsegu 800-900°C za sisteme dobijene termohemijskim postupkom, odnosno 800-1000°C za sisteme dobijene mehaničkim legiranjem, u toku 15-120 minuta. Trokomponentni Cu-Ag-Al₂O₃ sistem sinterovan je u temperaturnom opsegu 600-800°C u toku 15-120 minuta. U cilju spečavanja oksidacije komponenata ispitivanih sistema, proces sinterovanja je vršen u atmosferi vodonika.

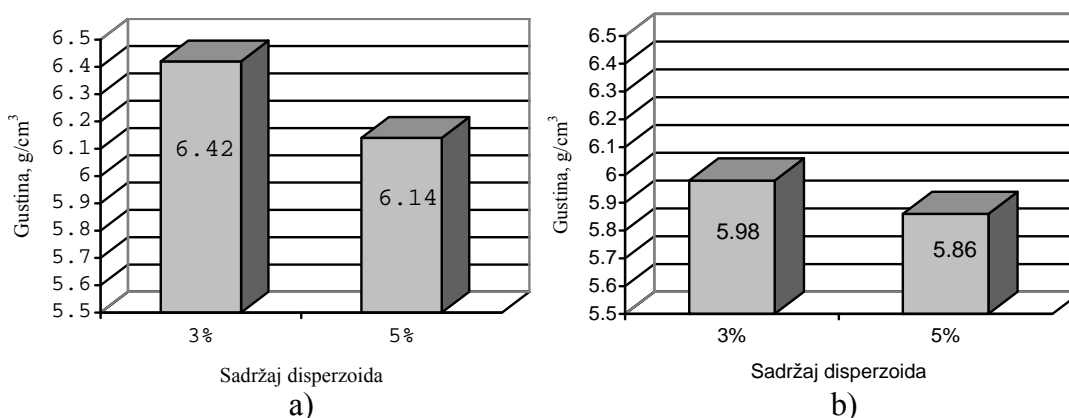
Karakterizacija sinterovanih sistema obuhvatila je ispitivanje gustine, relativne promene zapremine, električnih i mehaničkih svojstava, kao i ispitivanja skanirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM), energetskom disperzivnom spektroskopijom (EDS), ispitivanja metodom fokusiranja snopa jona (FIB – Focused Ion Beam), transmissionom elektronskom mikroskopijom (TEM), ispitivanja selektovanih difrakcionih polja (SADP – Selected Area

Diffraction Pattern) i ispitivanja transmisijom elektronskom mikroskopijom visoke rezolucije (HRTEM).

6.2.1. Sistem Cu-Al₂O₃

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. U tabeli X prikazani su rezultati merenja gustine i relativne promene zapremine uzoraka sinterovanog Cu-Al₂O₃ sistema na bazi prahova dobijenih mehaničkim legiranjem, a u tabeli XIII rezultati merenja gustine i relativne promene zapremine Cu-Al₂O₃ sinterovanog sistema na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom.

Rezultati ispitivanja pokazuju da se gustina sinterovanih uzoraka, na određenoj temperaturi i vremenu, sa povećanjem sadržaja Al₂O₃ smanjuje, što je prikazano na sl. 112.



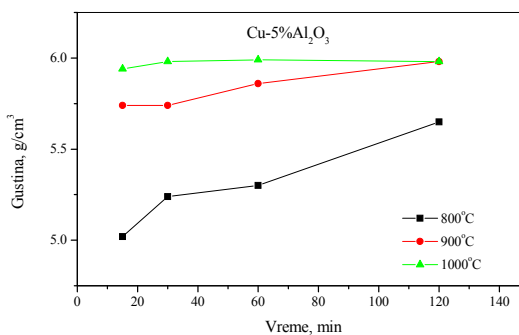
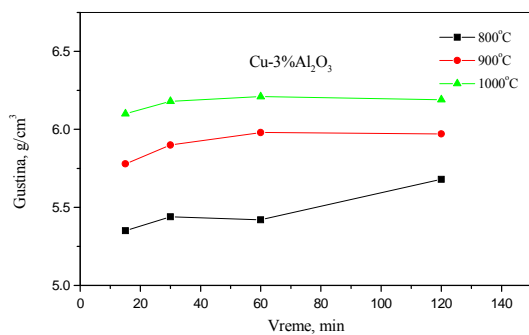
Sl. 112. Zavisnost gustine od sadržaja disperzoida Cu-Al₂O₃ sistema sinterovanog na 900°C u toku 60 min: a) na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom, b) na bazi prahova dobijenih mehaničkim legiranjem

Povećanje sadržaja disperznih faza doprinosi nastajanju defekata, povećanju gustine dislokacija, njihovom neravnomernom rasporedu i izraženoj zakrivljenosti rešetke. S obzirom da tokom zagrevanja metalnog materijala dolazi do anihilacije i preraspodele defekata, to je smanjenje sinterovane gustine sa povećanjem sadržaja Al_2O_3 , pri određenom temperaturno-vremenskom režimu, posledica navedenih negativnih efekata povećanja sadržaja disperzoida.

Pored ovoga, pore, odnosno praznine između čestica su prisutne već u ispresku, a karakterišu se zapreminskim udelom, veličinom, oblikom i raspodelom u kompaktu. S obzirom da su čestice korišćenih prahova, na osnovu prethodno izložene karakterizacije, izuzetno sitne, to sa povećanjem udela Al_2O_3 , može doći do njihove aglomeracije i smanjenja stepena disperzije, što negativno utiče na poroznost, odnosno prouzrokuje povećanje njenog udela i smanjenje gustine sinterovanih uzoraka. Prikazana mikrostrukturalna ispitivanja su potvrdila ovu konstataciju.

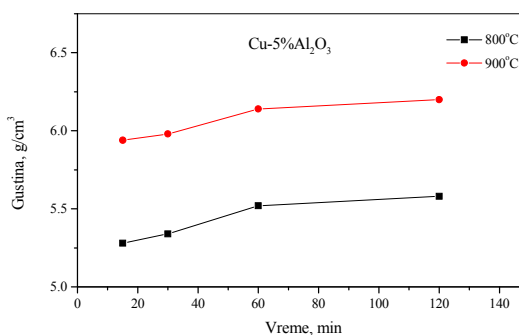
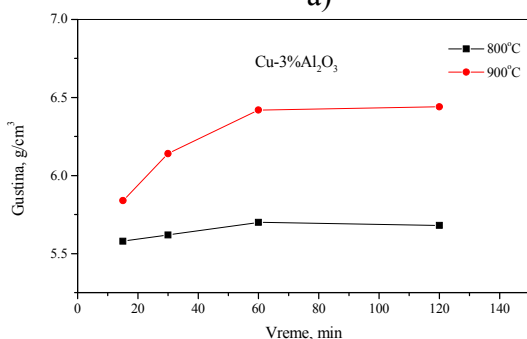
Gustina sinterovanih uzoraka raste sa temperaturom sinterovanja, u toku određenog vremena i pri određenom pritisku presovanja (sl. 113).

Sinterovanje je, pre svega osetljivo na temperaturu. Zato je, u cilju dobijanja zahtevane gustine i svođenja na najmanju moguću meru ogrubljanja mikrostrukture, neophodno strogo kontrolisati temperaturu. Za postizanje što pozitivnijeg uticaja temperature na svojstva dobijenog metalnog materijala, neophodno je posebnu pažnju posvetiti i vremenu sinterovanja. Konačno, stroga kontrola temperaturno-vremenskog režima, u cilju dobijanja zahtevanih svojstava, neophodna je u ovoj fazi tehnološkog procesa dobijanja metalnih materijala postupcima metalurgije praha.



a)

b)



c)

d)

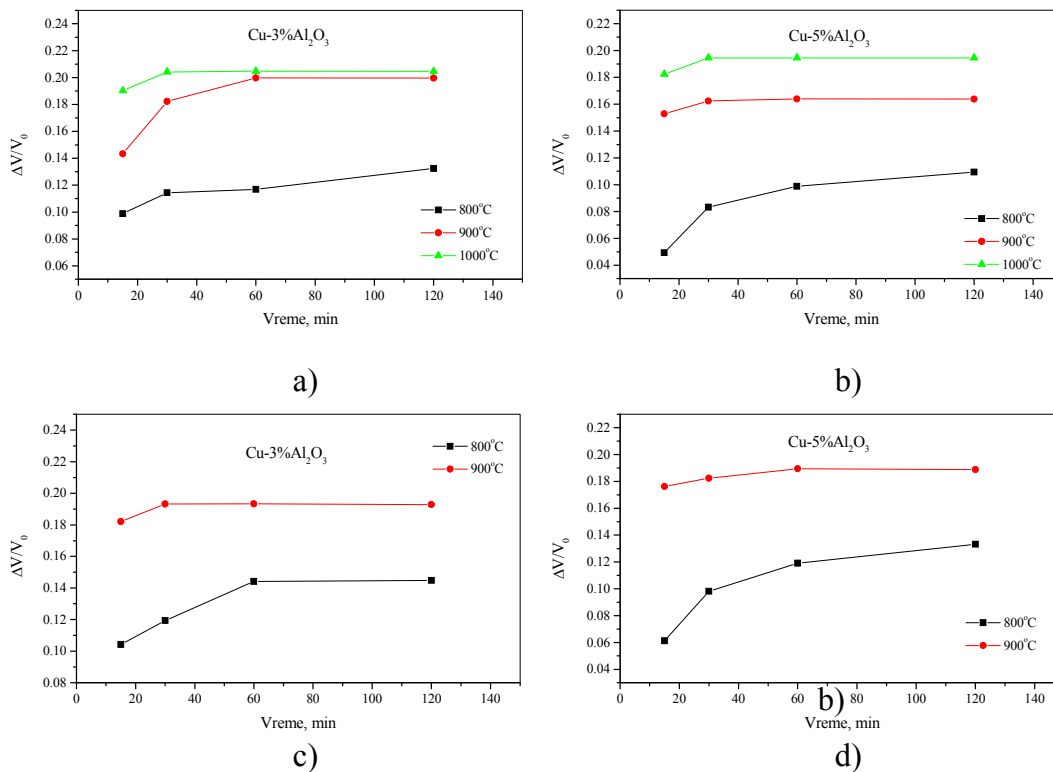
Sl. 113. Zavisnost gustine od temperature i vremena sinterovanja pri određenom sadržaju Al₂O₃ sinterovanih Cu-Al₂O₃ sistema: a) i b) na bazi prahova dobijenih mehaničkim legiranjem, c) i d) na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom

Pokretačku silu sinterovanja predstavlja slobodna energija sistema, koji se sa termodinamičkog aspekta nalazi u neravnotežnom stanju. Ovo je posledica velike razvijenosti slobodne površine čestica praha, prisustva ravnotežnih (tačkastih) i neravnotežnih defekata (dislokacija). Pri deformaciji metalnih materijala koji sadrže disperzne faze, kakav je sistem Cu-Al₂O₃ dobija se veća gustina dislokacija i veća akumulirana energija nego pri deformaciji jednofaznih sistema. Gustina dislokacija se naročito povećava u blizini čestica oko kojih su procesi klizanja i reakcije dislokacija veoma intenzivni. Pošto se materijal nalazi u termodinamički nestabilnom stanju, on teži da se oporavi, odnosno da se varti u stanje sa nižom slobodnom energijom, tj. stanje koje je bliže ravnotežnom. Tokom zagrevanja deformisanog materijala dolazi do

anihilacije i preraspodele defekata, odnosno do oporavljanja i rekristalizacije. Proces oporavljanja, pre svega, karakteriše poništavanje praznina i samim tim smanjenje njihove koncentracije. Gustina dislokacija se, pri tome, bitnije ne menja, već samo njihov raspored. Proces rekristalizacije karakteriše veoma izraženo smanjenje gustine dislokacija. U okviru navedenih procesa, u oblasti viših temperatura, kada je difuziona pokretljivost atoma dovoljno velika, odigrava se kompleksno delovanje svih difuzionih mehanizama transporta mase, odgovornih za sam proces sinterovanja. Sa porastom temperature sinterovanja delovanje ovih mehanizama je intenzivnije, što direktno utiče na obrazovanje kontakata između pojedinih čestica, rast površine kontakta, obrazovanje zatvorenih pora i rast zrna. Iz ovoga, naravno, sledi da će sa porastom temperature, u toku određenog vremena i pri određenom pritisku presovanja, doći do povećanja sinterovane gustine.

Polazeći od opštih kinetičkih jednačina [39], a u cilju analize kinetike sinterovanja, određena je relativna promena zapremine sinterovanih uzoraka, kao mera aktivnosti sistema.

Na sl. 114 dat je prikaz relativnog zapreminskog skupljanja u zavisnosti od vremena sinterovanja na različitim temperaturama i pri različitim sadržajima disperzoida za Cu-Al₂O₃ sistem na bazi prahova dobijenih mehaničkim legiranjem (sl. 114 a, b) i Cu-Al₂O₃ sistem na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom (sl. 114 c, d).



Sl. 114. Relativna promena zapremine u zavisnosti od vremena na različitim temperaturama sinterovanih Cu-Al₂O₃ sistema: a) i b) na bazi prahova dobijenih mehaničkim legiranjem, c) i d) na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom

Pored navedenog, određeni su i kinetički parametri procesa sinterovanja na bazi vrednosti relativne promene zapremine uzoraka sinterovanih na različitim temperaturama i u toku različitih vremena za sisteme sa 3tež.%Al₂O₃ na bazi prahova dobijenih postupkom mehaničkog legiranja i na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom. Pri tome se došlo do zaključka da se izdvajaju dva karakteristična stadijuma u toku procesa sinterovanja.

Imajući u vidu da su kinetički parametri određeni na bazi vrednosti relativne promene zapremine uzoraka sinterovanih na 800, 900 i 1000°C u toku 15, 30, 60 i 120 minuta, to se navedeni stadijumi, u skladu sa opštim dijagramom sinterovanja (sl. 8), verovatno odnose na srednji i završni stadijum sinterovanja, pri čemu u srednjem stadijum počinje obrazovanje zatvorenih

pora i čestice gube svoju individualnost, a završni stadijum karakteriše postojanje zatvorenih pora i rast zrna.

Treba napomenuti da, usled velike složenosti procesa koji se odigravaju tokom sinterovanja realnih sistema i nemogućnosti neposrednog posmatranja kompleksnog delovanja svih mehanizama odgovornih za ovaj proces, u realnim uslovima nije moguće jasno razdvojiti granice između odgovarajućih stadijuma, posebno imajući u vidu činjenicu da srednji stadijum započinje već u periodu zagrevanja, a završava se u periodu izotermnog sinterovanja (sl. 8). Međutim, za detaljnu identifikaciju navedenih procesa neophodna su dodatna istraživanja izvršena za veliki broj temperaturnih stanja neophodnih za tumačenje aktivnosti sistema u toku procesa strukturnih transformacija i ispitivanja temperaturnih i vremenskih zavisnosti strukturno osetljivih karakteristika.

U prilog identifikaciji registrovanih procesa, analizom mikrostrukture skanirajućom elektronskom mikroskopijom, kod uzoraka sinterovanih na višim temperaturama (sl. 67-68 i sl. 76-79) pore su zatvorene, što ukazuje na završni stadijum procesa sinterovanja. Međutim, kod uzoraka sinterovanih na nižim temperaturama (sl. 64, 65 i 75) obrazovane su mreže pora, što, imajući u vidu vrednosti specifičnog električnog otpora, kao mere strukturne stabilizacije sistema (tab. XIV), ukazuje na srednji stadijum, odnosno da proces sinterovanja nije potpuno završen.

Pored ovoga, kod sistema na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom, rezultati kinetičke analize ukazuju na veće vrednosti energije aktivacije odgovarajućih procesa u odnosu na sistem na bazi prahova dobijenih postupkom mehaničkog legiranja (Tabela XXIV i XXV). Ovo je posledica izuzetno male veličine čestica nanokompozitnog $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ praha dobijenog termohemijskim postupkom, odnosno njihova velika površina i već u početnom stadijumu ostvarena, geometrijski posmatrano, izuzetno velika kontaktna površina između pojedinih čestica, što se manifestovalo na kasnije stadijume sinterovanja, kroz značajniju aktivnost sistema i ubrzano kompleksno delovanje

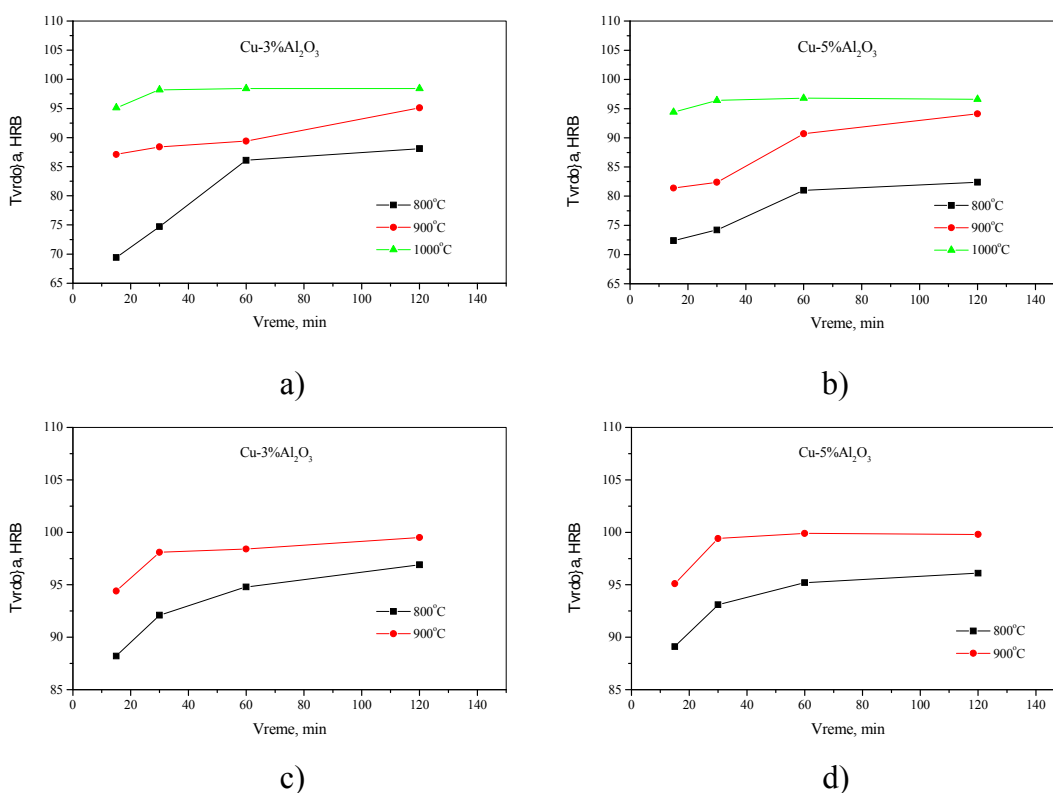
svih difuzionih mehanizama transporta mase, odgovornih za proces sinterovanja.

Kao što je rečeno, na osnovu kinetičke analize, 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. Granica između identifikovanih stadijuma je granica između mehanizma transporta materijala površinskom, odnosno difuzijom po granicama zrna i zapreminskom difuzijom, i kao takva predstavlja difuzionu potencijalnu barijeru. Pored ovoga, uporedna analiza kinetike sinterovanja primenom Arenijus-ove jednačine (sl. 90-105), paraboličnog zakona (sl. 106-108) i Johnson-Mehl-ove jednačine (sl. 109-111) potvrđuje da se proces sinterovanja realnih sistema na bazi ultra finih i nano prahova bakra i glinice najverovatnije odigrava u dva stadijuma.

Postojeće fenomenološke jednačine sinterovanja zasnivaju opisivanje kinetike sinterovanja realnih disperznih sistema na analizi relativne promene zapremine, kao mere aktivnosti sistema, u funkciji temperature, vremena i energije aktivacije, nezavisno od polazne poroznosti presovanog uzorka, pri čemu je vrednost relativne promene zapremine direktno proporcionalna sa temperaturom i vremenom, a obrnuto proporcionalna sa energijom aktivacije. U skladu sa navedenim, u radu je ispitivan uticaj temperature, vremena i sadržaja Al_2O_3 (sl. 114), kao i energije aktivacije (tab. XXIV i XXV) na vrednosti relativne promene zapremine, pri čemu se došlo do sledećih zaključaka. Relativna promena zapremine, kao mera aktivnosti sistema, se povećava sa porastom temperature sinterovanja u toku određenog vremena i pri određenom sadržaju disperzoida. Takođe, pri određenom sadržaju Al_2O_3 i određenoj temperaturi, relativna promena zapremine raste sa vremenom sinterovanja. Vrednosti relativne promene zapremine, pri određenoj temperaturi i vremenu sinterovanja, se smanjuju sa povećanjem sadržaja disperzoida. Sa povećanjem energije aktivacije odgovarajućih procesa vrednost relativne

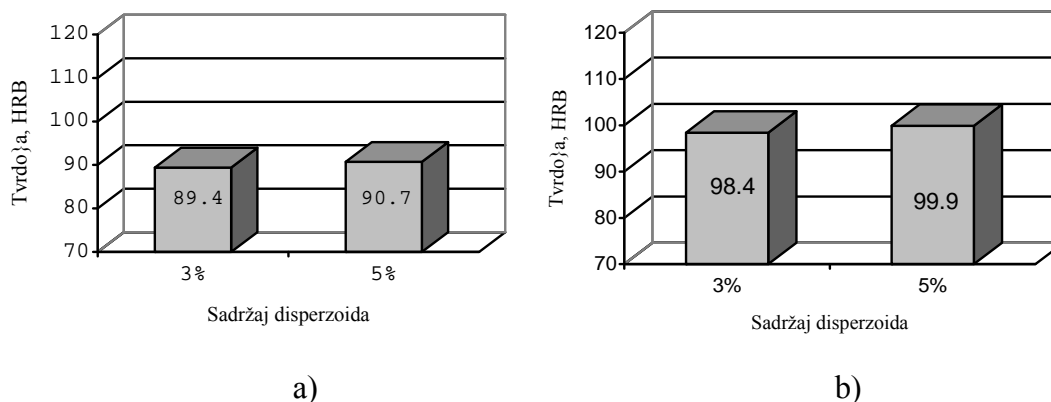
promene zapremine se smanjuje. Na osnovu dobijenih zavisnosti, a imajući u vidu postojeće fenomenološke jednačine sinterovanja i u njima iskazane zavisnosti, došlo se do nedvosmislene potvrde mogućnosti njihovog korišćenja za opisivanje kinetike sinterovanja realnih disperznih sistema. Konačno, dobijeni rezultati ispitivanja su u saglasnosti sa zavisnostima iskazanim u postojećim fenomenološkim jednačinama.

Rezultati ispitivanja tvrdoće sinterovanih uzoraka, kao mere ojačavanja visokoprovodne matrice bakra, pokazuju da je rast vrednosti tvrdoće (sl. 115) u funkciji smanjenja specifičnog električnog otpora (tabela XIV), odnosno strukturne stabilizacije sistema. Takođe, sa porastom temperature sinterovanja, u toku određenog vremena, tvrdoća se povećava (sl. 115).



Sl. 115. Zavisnost tvrdoće od temperature i vremena sinterovanja pri određenom sadržaju Al_2O_3 sinterovanih Cu- Al_2O_3 sistema: a) i b) na bazi prahova dobijenih mehaničkim legiranjem, c) i d) na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom

Pored navednog, rezultati ispitivanja ukazuju na porast tvrdoće sa povećanjem sadržaja Al_2O_3 , pri određenoj temperaturi i vremenu sinterovanja (sl. 116).



Sl. 116. Zavisnost tvrdoće od sadržaja disperzoida $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ sistema sinterovanog na 900°C u toku 60 min: a) na bazi prahova dobijenih mehaničkim legiranjem, b) na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom

S obzirom da sa porastom temperature sinterovanja, u toku određenog vremena, zapreminski udeo poroznosti opada, kao i da sa porastom sadržaja Al_2O_3 , poroznost raste, može se konstatovati da na vrednosti tvrdoće sinterovanih uzoraka značajan uticaj ima efekat poroznosti.

Analiza rezultata ispitivanja tvrdoće, kao mere ojačavanja sistema, odnosi se kako na $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ sinterovane sisteme na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom, tako i na sinterovane $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ sisteme na bazi prahova dobijenih postupkom mehaničkog legiranja. Međutim, treba istaći da su kod sinterovanog $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ sistema na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom ostvareni značajniji efekti ojačavanja u odnosu na isti sistem na bazi prahova dobijenih mehaničkim legiranjem, što je posledica relativno ravnomerne raspodele Al_2O_3 disperzoida u matrici bakra. Relativno ravnomerna raspodela glinice u nanokompozitnom $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ sistemu, ostvarena tokom sinteze praha taloženjem iz tečne faze, prouzrokuje

stabilizaciju dislokacione substrukture i postizanje značajnih efekata ojačavanja kompleksnim delovanjem više mehanizama.

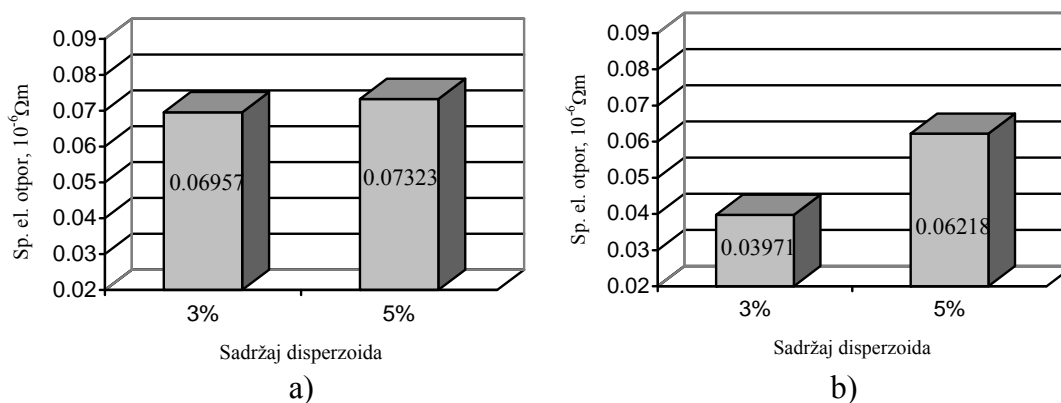
Kada se dislokacija približi granici zrna, javljaju se privlačne sile koje izaziva sama granica i odbojne sile koje izaziva rešetka susednog zrna. Razlika u orijentaciji dva susedna zrna predstavlja osnovni razlog zbog koga dislokacije ne mogu da pređu iz jednog u susedno zrno, što predstavlja osnovu ojačavanja granicama zrna. Granica zrna predstavlja nesavladivu prepreku za dislokacije već pri relativno maloj razlici u orijentaciji dva susedna zrna [103]. Pored navedenog, kod nanokompozitnih materijala dislokacije mogu da nestanu u granicama zrna ili da prestanu da se umnožavaju jer Frenk-Ridovi izvori dislokacija ne mogu da se aktiviraju u sitnozrnim višefaznim materijalima, što predstavlja dodatni mehanizam ojačavanja [126].

Rastvoreni atomi mogu da stupe u reakciju sa dislokacijama koje miruju, kao i sa dislokacijama koje se pod uticajem naprezanja kreću po kliznim ravnima, što ukazuje da ojačavanje zavisi i od reakcije dislokacija sa rastvorenim atomima, odnosno ukazuje na pojavu rastvarajućeg ojačavanja. Pri ovome, ojačavanje izazivaju atmosfere rastvorenih atoma koje blokiraju dislokacije. Za pokretanje dislokacija oko kojih su se okupili rastvoreni atomi, potrebno je primeniti veće naprezanje nego za pokretanje slobodnih dislokacija oko kojih je koncentracija rastvorenih atoma jednaka prosečnoj koncentraciji [103].

Ojačavanje disperzijom stabilnih sekundarnih faza naziva se disperzno ojačavanje, pri čemu same čestice predstavljaju prepreku koju dislokacije treba da savladaju. U skladu sa ovim, dislokacije mogu da reaguju sa česticama na dva načina: mehanizmom sečenja ili mehanizmom zaobilaženja (Orowan-ov mehanizam). Mehanizam sečenja se najčešće javlja između dislokacija i koherentnih, odnosno delimično koherentnih čestica. Mehanizam zaobilaženja se najčešće javlja između dislokacija i nekoherentnih čestica velike čvrstoće, koje dislokacije ne mogu da preseku. Ukoliko je rastojanje između čestica veće, utoliko je potrebno primeniti manje naprezanje da se dislokacije saviju i zaobiđu čestice [103].

Na osnovu prethodno iznetog, može se pretpostaviti da su kod Cu-Al₂O₃ sistema na bazi prahova dobijenih postupkom mehaničkog legiranja, dominantni Orowan-ov mehanizam ojačavanja i ojačavanje granicama zrna, dok su kod Cu-Al₂O₃ sistema na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom, značajni efekti ojačavanja postignuti kompleksnim delovanjem mehanizma sečenja, rastvarajućeg ojačavanja i ojačavanja granicama zrna. Međutim, navedene pretpostavke neophodno je potvrditi dodatnim ispitivanjima korišćenjem uređaja visoke rezolucije.

Rezultati ispitivanja specifičnog električnog otpora sinterovanih uzoraka pokazuju da sa porastom sadržaja disperzoida, pri određenom temperaturno-vremenskom režimu, specifični električni otpor raste (sl. 117).



Sl. 117. Zavisnost specifičnog električnog otpora od sadržaja disperzoida Cu-Al₂O₃ sistema sinterovanog na 900°C u toku 60 min: a) na bazi prahova dobijenih mehaničkim legiranjem, b) na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom

Takođe, rezultati ukazuju da, pri određenom sadržaju Al₂O₃, sa porastom temperature sinterovanja u toku određenog vremena vrednosti specifičnog električnog otpora opadaju.

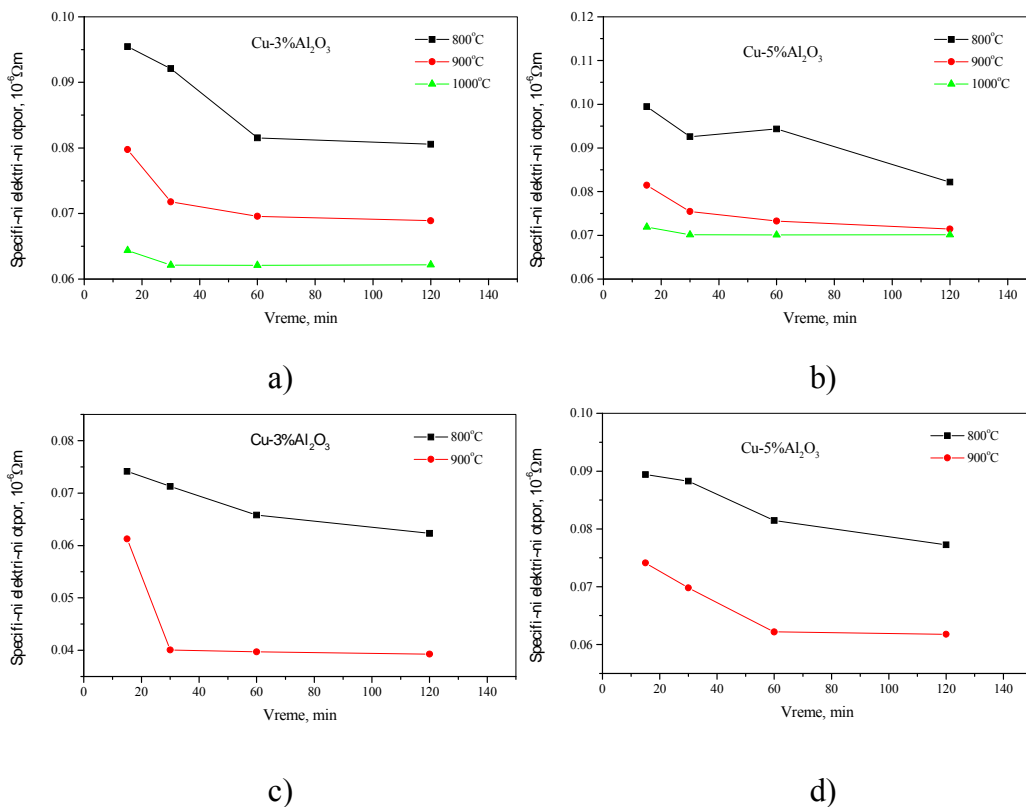
S obzirom da sa porastom temperature sinterovanja, u toku određenog vremena, zapreminski udeo poroznosti opada, kao i da sa porastom sadržaja Al₂O₃ poroznost raste, to se može zaključiti da efekat poroznosti ima značajan uticaj na vrednosti specifičnog električnog otpora sinterovanih sistema.

Kao što smo rekli, sa porastom temperature sinterovanja, u toku određenog vremena, vrednost specifičnog električnog otpora nakon sinterovanja se smanjuje (sl. 118). U skladu sa navedenim, a imajući u vidu da promena specifičnog električnog otpora predstavlja meru strukturne stabilizacije sistema, može se konstatovati da na određenim temperaturama nije došlo do strukturne stabilizacije sistema, odnosno da proces strukturne stabilizacije nije završen.

Jasno je uočljivo da je maksimalna temperatura sinterovanja Cu-Al₂O₃ sistema na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom bila 900°C, odnosno da je za oko 100°C niža od temperature sinterovanja Cu-Al₂O₃ sistema na bazi prahova dobijenih postupkom mehaničkog legiranja. Ovo je posledica izuzetno male veličine čestica nanokompozitnog Cu-Al₂O₃ praha dobijenog termohemijskim postupkom, usled čega se u ispitivanom sistemu, kroz odgovarajuće stadijume značajno ubrzava delovanje svih mehanizama transporta mase odgovornih za proces sinterovanja, tako da do strukturne stabilizacije sistema dolazi na znatno nižim temperaturama.

Analiza zavisnosti specifičnog električnog otpora od vremena sinterovanja ukazuje da je za sisteme sa manjim sadržajem Al₂O₃ potrebno kraće vreme sinterovanja. Sa porastom temperature sinterovanja vreme trajanja procesa sinterovanja se skraćuje (sl. 118). Na osnovu vrednosti specifičnog električnog otpora, kao mere strukturne stabilizacije, za sistem sa 3 tež. % Al₂O₃ pri sinterovanju na 800°C, proces sinterovanja traje čitavih 120 minuta, dok za isti sistem pri sinterovanju na 900°C proces sinterovanja traje 30 minuta.

Međutim, sa povećanjem sadržaja Al₂O₃ vreme trajanja procesa sinterovanja se povećava.



Sl. 118. Zavisnost specifičnog električnog otpora od temperature i vremena sinterovanja pri određenom sadržaju Al₂O₃ sinterovanih Cu-Al₂O₃ sistema: a) i b) na bazi prahova dobijenih mehaničkim legiranjem, c) i d) na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom

Karakterizacija dobijenog Cu-Al₂O₃ sistema na bazi prahova dobijenih mehaničkim legiranjem komercijalnog praha bakra dobijenog elektrolitičkim postupkom i praha Al₂O₃ dobijenog termohemijskim postupkom, sol-gel metodom obuhvatila je, pored navedenog, i ispitivanja skanirajućom elektronskom mikroskopijom, što je prikazano na sl. 54-57 za sistem sa 3 tež. % Al₂O₃, odnosno na sl. 59-62 za sistem sa 5 tež. % Al₂O₃.

U strukturi sinterovanog Cu-Al₂O₃ sistema na bazi prahova dobijenih mehaničkim legiranjem primetno je prisustvo aglomerata različitog oblika i veličine (sl. 55 i sl. 59).

Problemi povezani sa pojavom i kontrolom poroznosti su redovna pojava pri proizvodnji metalnih materijala postupcima metalurgije praha.

Poroznost u strukturi ispitivanih uzoraka je neravnomerno raspoređena. Oblik pora je nepravilan (sl. 57 i sl. 62), a njihova veličina varira od 100nm do 5 μ m. Pore su zatvorene, što, imajući u vidu vrednosti specifičnog električnog otpora, kao mere strukturne stabilizacije sistema (tabela XI) i vrednosti tvrdoće, kao mere ojačavanja sistema (tabela XII), ukazuje na završni stadijum procesa sinterovanja. Pored ovoga, jasno je uočljiva znatno izraženija poroznost kod uzoraka sinterovanih na nižim temperaturama, odnosno da sa porastom temperature sinterovanja zapreminski udeo poroznosti opada i samim tim doprinosi boljoj kombinaciji električna svojstva - mehanička svojstva. Takođe, primetno je da sa povećanjem sadržaja Al₂O₃ zapreminski udeo poroznosti raste (sl. 54-55 i sl. 59-60). S obzirom da su čestice Al₂O₃, na osnovu prethodno izložene karakterizacije, izuzetno sitne, to je, sa povećanjem njihovog udela, došlo do aglomeracije i smanjenja stepena disperzije (sl. 58-61). Raspored aglomerata kod analiziranih sistema je neravnomeran.

Energetskom disperzivnom spektroskopijom kvalitativno je određen sastav uzorka sinterovanog Cu-Al₂O₃ sistema na bazi prahova dobijenih mehaničkim legiranjem. Analiza pokazuje da su na ispitivanim mestima detektovani pikovi koji odgovaraju bakru, aluminijumu i kiseoniku. Intenzitet pikova je u skladu sa zahtevanim sastavom ispitivanih sistema, tako da je pik koji odgovara bakru znatno veći od pikova koji odgovaraju aluminijumu i kiseoniku. Struktura detektovanih pikova ukazuje na mogućnost postojanja treće Cu_xAl_yO_z faze, čije je formiranje sa termodinamičkog aspekta moguće. Međutim, njena detaljna karakterizacija zahteva korišćenje uređaja izuzetno visoke rezolucije.

Kao i u slučaju sinterovanih sistema na bazi prahova dobijenih mehaničkim legiranjem, karakterizacija dobijenog Cu-Al₂O₃ sistema na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom obuhvatila je, pored navedenog, i ispitivanja skanirajućom elektronskom mikroskopijom i analitičkom elektronskom mikroskopijom, što je prikazano na sl. 64-68 za sistem sa 3 tež. % Al₂O₃, odnosno na sl. 75-79 za sistem sa 5 tež. % Al₂O₃.

Kod sinterovanih Cu-Al₂O₃ sistema na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom uočava se znatno homogenija struktura u odnosu na sinterovane Cu-Al₂O₃ sisteme na bazi prahova dobijenih mehaničkim legiranjem.

Poroznost u strukturi ispitivanih uzoraka je relativno ravnomerno raspoređena. Oblik pora je nepravilan, a veličina varira od 100nm do 2 μ m. Treba naglasiti da je evidentno manja veličina pora kod ovih sistema u odnosu na sinterovane Cu-Al₂O₃ sisteme na bazi prahova dobijenih mehaničkim legiranjem.

Kod uzoraka sinterovanih na višim temperaturama (sl. 67-68 i sl. 76-79) pore su zatvorene, što ukazuje na završni stadijum procesa sinterovanja. Međutim, kod uzoraka sinterovanih na nižim temperaturama (sl. 64, 65 i 75) obrazovane su mreže pora, što, imajući u vidu vrednosti specifičnog električnog otpora, kao mere strukturne stabilizacije sistema (tabela XIV), ukazuje na srednji stadijum, odnosno da proces sinterovanja nije potpuno završen. Konačno, sa porastom temperature sinterovanja, pri određenom sadržaju disperzoida, smanjuje se zapreminski udeo poroznosti.

Takođe, sa mikrofotografija (sl. 64-68 i sl. 75-79) je jasno uočljivo da sa povećanjem sadržaja disperzoida, pri određenom temperaturno-vremenskom režimu, zapreminski udeo poroznosti raste. Pored toga, primetan je i znatno manji zapreminski udeo poroznosti u odnosu na sinterovane Cu-Al₂O₃ sisteme na bazi prahova dobijenih mehaničkim legiranjem (sl. 54-57 i sl. 59-62). Sa povećanjem zapreminskog udela poroznosti povećava se stepen zakrivljenosti kristalne rešetke, što izaziva dodatno rasipanje elektrona i povećava električni otpor. U skladu sa ovim, vrednosti specifičnog električnog otpora uzoraka sinterovanog Cu-Al₂O₃ sistema na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom (tabela XIV) su manje u odnosu na vrednosti specifičnog električnog otpora odgovarajućih uzoraka sinterovanog sistema na bazi prahova dobijenih mehaničkim legiranjem (tabela XI).

Rezultati analize poroznosti su u saglasnosti sa prethodno izloženim rezultatima ispitivanja sinterovane gustine, relativne promene zapremine

(tabela XIII), specifičnog električnog otpora (tabela XIV) i tvrdoće (tabela XV), a, u skladu sa ovim, ukazuju da je uticaj poroznosti na svojstva sinterovanog Cu-Al₂O₃ sistema jedan od odlučujućih faktora.

EDS analiza u tački uzoraka sinterovanog Cu-Al₂O₃ sistema na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom pokazuje da u strukturi nisu identifikovani pikovi osim onih koji odgovaraju bakru, aluminijumu i kiseoniku, pri čemu njihov intenzitet odgovara zahtevanom sastavu ispitivanih sistema, tako da je pik koji odgovara bakru znatno veći od pikova koji odgovaraju aluminijumu i kiseoniku. Struktura detektovanih pikova ukazuje na mogućnost postojanja treće Cu_xAl_yO_z faze, ali je za njenu detaljnu karakterizaciju neophodan uređaj izuzetno visoke rezolucije. Pored ovoga, na uzorku sinterovanog Cu-3 tež. % Al₂O₃ sistema urađene su linijska i površinska EDS analiza. Na sl. 70 prikazan je SEM uzorka ispitivanog sistema sa ucrtanom linijom po kojoj je rađena EDS analiza. Linijski spektrogram (sl. 71), kao što je i očekivano, pokazuje da se u strukturi nalaze bakar, aluminijum i kiseonik, pri čemu njihov intenzitet odgovara zahtevanom sastavu ispitivanog sistema. Sa slike se vidi da se vrednosti za bakra po ispitivanoj liniji kreću od 1,1 do 1,8 keV, dok su vrednosti za aluminijum u granicama 125 do 400 eV. Takođe, sa slike se uočava da se rasporedi bakra i aluminijuma ne preklapaju, što znači da je na delu ispitivane linije gde postoji veći sadržaj bakra sadržaj aluminijuma manji i obrnuto. Kao što je rečeno, u cilju određivanja raspodele elemenata u strukturi, pored linijske rađena je i EDS analiza površine (sl. 73). Rezultati površinskog skeniranja pokazuju homogenu raspodelu elemenata u strukturi. Sa sl. 74 vidi se da bakar prekriva skoro čitavu površinu uzorka. Rezultati skeniranja površine na aluminijum i kiseonik pokazuju da su ova dva elementa manje zastupljena u strukturi sinterovanog uzorka i da se površine koje oni zauzimaju međusobno preklapaju, što odgovara postojanju Al₂O₃ disperzoida u strukturi. Osim međusobnog preklapanja aluminijuma i kiseonika, koje je jasno uočljivo, međusobno preklapanje sva tri elementa, odnosno postojanje treće Cu_xAl_yO_z faze je teško identifikovati, mada se njena

zastupljenost ne može ni osporiti. Konačno, za detaljnu karakterizaciju treće $\text{Cu}_x\text{Al}_y\text{O}_z$ faze neophodan je uređaj izuzetno visoke rezolucije.

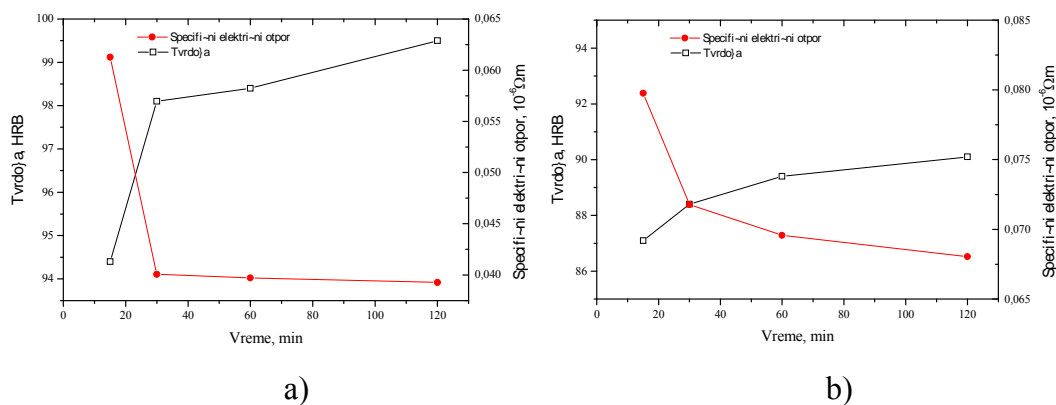
U radovima [26, 28, 112, 113] prikazani su rezultati istraživanja koji ukazuju na značajan uticaj formirane treće faze na prirodu dislokacione strukture, a samim tim na poboljšanje mehaničkih svojstava i dobijanje dobre kombinacije mehanička svojstva – električna svojstva. U cilju identifikacije treće faze, u radu [26], izvršena je karakterizacija dobijenog nanokompozitnog Cu- Al_2O_3 sistema, koja je obuhvatila, između ostalog, i ispitivanja skanirajućom elektronskom mikroskopijom i energetsom disperzivnom spektroskopijom. Ispitivanja skanirajućom elektronskom mikroskopijom su ukazala na postojanje svetlih, crnih i sivih polja, koja se odnose na Cu, Al_2O_3 i $\text{Cu}_x\text{Al}_y\text{O}_z$ faze. EDS analiza površine uzorka je pokazala da su u strukturi identifikovani pikovi koji odgovaraju bakru, aluminijumu i kiseoniku, pri čemu njihov intenzitet odgovara zahtevanom sastavu. Pored toga, EDS analiza je ukazala na homogenu raspodelu elemenata u strukturi.

U našem slučaju, imajući u vidu rezultate istraživanja prikazane u radu [26], FIB analiza sinterovanog Cu- Al_2O_3 sistema na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom (sl. 79 i 80) nije ukazala, ni pri znatno većim uvećanjima, na postojanje faze bogate čistom glinicom. U skladu sa [26], identifikovana su svetla polja, odnosno faza bogata bakrom, kao i siva polja, koja nas navode na mogućnost postojanja treće, $\text{Cu}_x\text{Al}_y\text{O}_z$ faze. U prilog tome, navedena ispitivanja skanirajućom elektronskom mikroskopijom su u skladu sa rezultatima EDS analize u tački (sl. 69), kao i rezultatima linijske (sl. 71 i 72) i površinske (sl. 74) EDS analize, koji pokazuju da su u sistemu identifikovani pikovi koji odgovaraju bakru, aluminijumu i kiseoniku, što, konačno, imajući u vidu da njihov intenzitet odgovara zahtevanom sastavu, dodatno ukazuje na mogućnost postojanja treće $\text{Cu}_x\text{Al}_y\text{O}_z$ faze. Međutim, zastupljenost $\text{Cu}_x\text{Al}_y\text{O}_z$ faze zahteva detaljnu karakterizaciju korišćenjem uređaja visoke rezolucije. Pored toga, sa mikrofotografija ispitivanih uzoraka jasno je uočljiva homogena raspodela prisutnih faza (sl. 79) i veličina mikrostrukturnih konstituenata u opsegu 50-250nm (sl. 80).

Poznato je da mikrostruktura direktno određuje kako mehanička, tako i električna svojstva, pa je praćenje razvoja mikrostrukturnih konstituenata kroz sve pojedinačne faze procesa od izuzetnog značaja. Na taj način se dolazi i do dominantnih parametara procesa sinterovanja, koji utiču na odgovarajuće promene u strukturi materijala. Kako vrednosti specifičnog električnog otpora sinterovanih uzoraka predstavljaju meru strukturne stabilizacije sistema, a imajući u vidu činjenicu da u trijadi “tehnologija-struktura-svojstva”, struktura predstavlja parametar preko koga se definiše međusobna zavisnost “svojstava” i “tehnologije”, u cilju proučavanja ove međuzavisnosti na sl. 64-67 dat je prikaz ispitivanja mikrostrukture skanirajućom elektronskom mikroskopijom sinterovanog Cu-3 tež. % Al₂O₃ sistema na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom. Na sl. 64 da je prikaz mikrostrukture uzorka sinterovanog na 800°C u toku 30 minuta, pri čemu je jasno uočljivo da proces strukturne stabilizacije nije završen. Mikrostrukturu karakteriše obrazovanje zatvorenih pora, što je svojstveno za srednji stadijum sinterovanja, pa čak i, u određenim oblastima, ostvarivanje kontakata između pojedinih čestica, svojstveno za početni stadijum sinterovanja. Na sl. 66 i 67 dat je prikaz mikrostrukture uzoraka sinterovanih na 900°C u toku 15 i 30 minuta. Prikazane mikrostrukture su karakteristične za srednji (sl. 66), odnosno završni (sl. 67) stadijum sinterovanja, što potvrđuje analizu strukturne stabilizacije sistema na osnovu vrednosti specifičnog električnog otpora sinterovanih uzoraka. Pored toga, primetan je i relativno ravnomeran raspored poroznosti kod ispitivanih uzoraka, što, između ostalog, značajno doprinosi ojačavanju visokoprovodne matrice bakra.

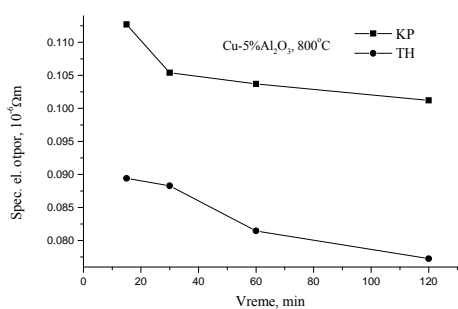
Uporednom analizom mehaničkih i električnih svojstava sinterovanih Cu-Al₂O₃ sistema na bazi prahova dobijenih mehaničkim legiranjem u odnosu na kombinaciju navedenih svojstava sinterovanog Cu-Al₂O₃ sistema na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom, uočljivo je da su kod sistema na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom postignuti značajniji efekti ojačavanja uz strukturnu stabilizaciju sistema na nižim temperaturama i u toku kraćih vremena sinterovanja (sl. 97). Naime, kod Cu-Al₂O₃ sistema na

bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom, sinterovanih na 900°C, došlo je do strukturne stabilizacije već nakon 30 minuta uz postignute značajne efekte ojačavanja (sl. 119a). Međutim, kod sistema na bazi prahova dobijenih postupkom mehaničkog legiranja ni posle 120 minuta proces strukturne stabilizacije nije završen, a postignuti efekti ojačavanja su znatno manji (sl. 119 b). Imajući u vidu navedeno, kao optimalno rešenje proizvodnje disperzno ojačanih Cu-Al₂O₃ sistema nameće se sistem sa 3tež.% disperzoida sinterovan na 900°C u toku 30 minuta.

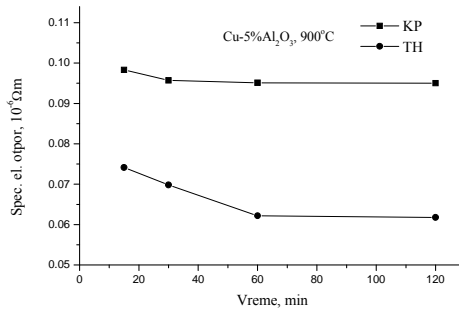


Sl. 119. Zavisnost specifičnog električnog otpora i tvrdoće od vremena sinterovanog Cu-Al₂O₃ sistema (900°C): a) na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom, b) na bazi prahova dobijenih postupkom mehaničkog legiranja

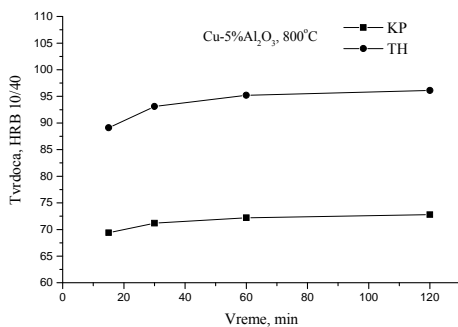
Uparednom analizom električnih i mehaničkih svojstava sinterovanih Cu-Al₂O₃ sistema na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom, kao sistema sa najboljim efektima ojačavanja od ispitivanih, i sinterovanih Cu-Al₂O₃ sistema na bazi smeše prahova dobijene homogenizacijom komercijalnih prahova, takođe su uočljivi značajniji efekti ojačavanja kod sistema na bazi prahova sintetisanih termohemijskim postupkom, što je prikazano na sledećim slikama.



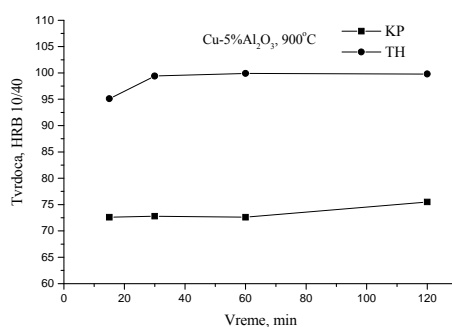
a)



b)



c)



d)

Sl. 120. Uporedna analiza električnih i mehaničkih svojstava sinterovanih Cu-Al₂O₃ sistema na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom (TH) i na bazi smeše prahova dobijene homogenizacijom komercijalnih prahova (KP)

Kod sinterovanog Cu-Al₂O₃ sistema na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom u odnosu na sinterovani Cu-Al₂O₃ sistem na bazi smeše komercijalnih prahova dobijene homogenizacijom, postignuti su značajniji efekti ojačavanja kao posledica relativno ravnomerne raspodele glinice u nanokompozitnom Cu-Al₂O₃ sistema ostvarene već tokom sinteze praha taloženjem iz tečne faze, koja konačno prouzrokuje stabilizaciju dislokacione substrukture i, samim tim, izuzetne efekte ojačavanja. Pored toga, na osnovu vrednosti specifičnog električnog otpora kao mere strukturne stabilizacije sistema (tab. XIV i XVI), jasno je uočljivo da kod sinterovanih Cu-Al₂O₃ sistema na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom do strukturne stabilizacije dolazi na nižim temperaturama i u toku kraćih vremena

sinterovanja (sl. 120). Izuzetno mala veličina čestica nanokompozitnog Cu-Al₂O₃ praha sintetisanog termohemijskim postupkom, odnosno njihova velika površina, prouzrokuju u početnom stadijumu sinterovanja veliku kontaktnu površinu između pojedinih čestica, što, tokom kasnijih stadijuma, povećava aktivnost sistema i ubrzava delovanje difuzionih mehanizama, tako da do strukturne stabilizacije dolazi na nižim temperaturama i u toku kraćih vremena u odnosu na sisteme na bazi smeše komercijalnih prahova dobijene homogenizacijom.

Analizom dobijenih rezultata ispitivanja sinterovanih Cu-Al₂O₃ sistema na bazi nanokompozitnih prahova dobijenih termohemijskim postupkom jasno je uočljivo da je maksimalna temperatura sinterovanja bila 900°C. Na temperaturama sinterovanja višim od 900°C došlo je do vitoperenja uzoraka i stvaranja mesta sa delimično stopljenim prahom. Razlog ovoj pojavi je izuzetno mala veličina čestica nanokompozitnog Cu-Al₂O₃ praha dobijenog termohemijskim postupkom, odnosno njihova velika površina i, već u početnom stadijumu, ostvarena, geometrijski posmatrano, izuzetno velika kontaktna površina između pojedinih čestica. Ovo se manifestuje na kasnije stadijume sinterovanja, odnosno ubrzava kompleksno delovanje svih difuzionih mehanizama transporta mase, odgovornih za sam proces sinterovanja, tako da je do strukturne stabilizacije ispitivanog sistema došlo na znatno nižim temperaturama (za oko 100°C) od temperatura sinterovanja istih sistema na bazi komercijalnih prahova.

TEM karakterizacija nanokompozitnog Cu-5tež.%Al₂O₃ sinterovanog sistema na bazi prahova sintetisanih termohemijskim postupkom otkriva mikrostrukturu sa nekoliko zanimljivih karakteristika. Prethodna tumačenja na osnovu SEM-a i FIB-a već su ukazala da je kompozit formiran sa nano česticama, odnosno upečatljivo je da je metalna matrica polikristalna sa veličinom zrna u opsegu 50-250nm. Takođe, sa mikrofotografija ispitivanih uzoraka jasno je uočljiva homogena distribucija prisutnih faza. Pored oblasti bogate bakrom i glinicom, pod određenim termodinamičkim uslovima može biti formirana i treća Cu_xAl_yO_z faza, čija identifikacija zahteva detaljna

ispitivanja korišćenjem uređaja visoke rezolucije. Na sl. 81 prikazan je tipičan TEM par svetlo polje (BF) – centrirano tamno polje (CDF) nanokompozitnog Cu-5tež.%Al₂O₃ sinterovanog sistema, gde su dobro razvijeni kristali bakra veličine 100nm, izloženi dvojnikanju uprkos njihovoj maloj veličini. Pored toga, detaljna analiza ukazuje i na detekciju finih Al₂O₃ individualnih čestica ili agregata. Uslovi za dvojnikanje 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. Imajući u vidu da smanjenje pokretljivosti dislokacija predstavlja uslov za stvaranje klica dvojnika, to sa sl. 81 jasno uočljivo prisustvo dvojnika ukazuje na smanjenu pokretljivost dislokacija, odnosno stabilizaciju dislokacione substrukture, što je osnovni uslov poboljšanja mehaničkih svojstava, odnosno ojačavanja metalnih materijala. Pored ovoga, pri zagrevanju deformisanog metalnog materijala do dovoljno visoke temperature dolazi do rekristalizacije i rasta zrna, pri čemu je za navedene procese, a naročito rast zrna, kretanje granica zrna osnovni mehanizam, što prouzrokuje olakšano obrazovanje dvojnika.

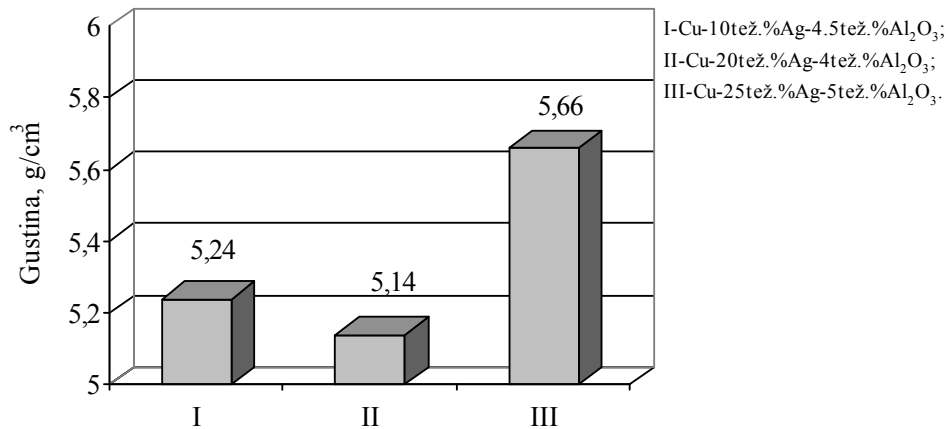
Na sl. 82 prikazan je tipičan model selektovanih difrakcionih polja (SADP) u tački i po celoj površini ispitivanog nanokompozitnog Cu-5tež.%Al₂O₃ sinterovanog sistema na bazi prahova sintetisanih termohemijskim postupkom. SADP jasno pokazuje tačke i prstenove, pri čemu se tačke odnose na pojedinačne kristale bakra, dok oštri krugovi (prstenovi) potiču od nanokristala glinice dispergovane u matrici bakra. Osim za bakar i glinicu, nisu identifikovana difrakciona polja karakteristična za neku drugu pojavu (npr. pojavu treće faze). Razlog za ovo može biti uobičajeni limit tehnike, odnosno određena kritična vrednost ispod koje faze ne mogu biti identifikovane. Prisustvo nano dvojnika unutar kristala bakra delimično potvrđuju selektovana difrakciona polja uzeta sa cele površine (sl. 82 b). Konačno, pored navedenog, dobijeni rezultati ispitivanja potvrđuju kristalnu prirodu i bakra i dispergovane glinice.

Na sl. 83 dat je TEM visoke rezolucije (HRTEM) oblasti bogate glinicom. HRTEM analiza ukazuje na prisustvo čestica glinice sa prosečnom veličinom 20nm, dok su kristali matrice bakra reda većih dimenzija. Kao što je rečeno, prikazani HRTEM se odnosi na u celosti izdvojenu oblast bogatu glinicom, pri čemu su detektovane varijacije tipa “rastera” i tipa “otiska prsta”, koje ukazuju na mogućnost postojanja treće $Cu_xAl_yO_z$ faze, što će biti predmet budućih istraživanja kroz precizniji pristup fizičkoj hemiji površine sistema i termodinamička izučavanja uticaja fino dispergovanog Al_2O_3 na formiranje treće faze i povećanje površinske energije sistema.

6.2.2. Sistem Cu-Ag- Al_2O_3

Analizom rezultata ispitivanja gustine Cu-Ag- Al_2O_3 sinterovanih sistema jasno je uočljivo da su najveće vrednosti postignute kod Cu-25tež.%Ag-5tež.% Al_2O_3 sinterovanih sistema (sl. 121).

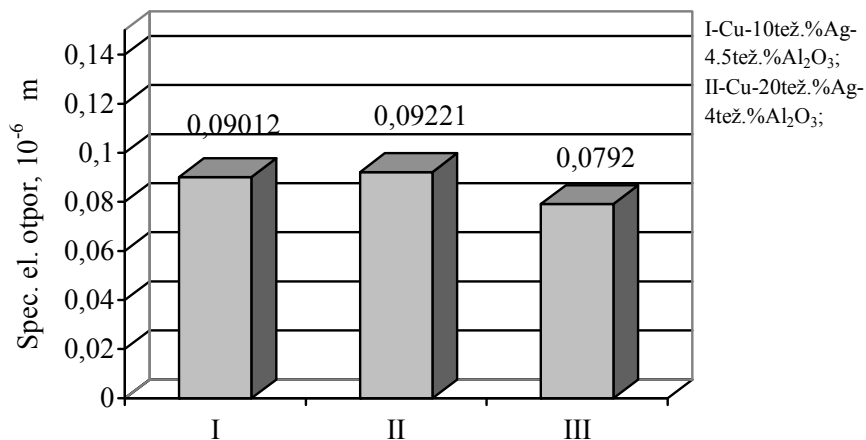
Kao i u slučaju Cu- Al_2O_3 sistema i kod Cu-Ag- Al_2O_3 sistema gustina sinterovanih uzoraka raste sa temperaturom sinterovanja, u toku određenog vremena i pri određenom pritisku presovanja (tabele XVII i XX). Međutim, rezultati ispitivanja gustine ukazuju na znatno manje vrednosti gustine Cu-Ag- Al_2O_3 sinterovanih sistema u odnosu na Cu- Al_2O_3 sisteme (tabele X i XIII).



Sl. 121. Zavisnost gustine od hemijskog sastava i načina sinteze polaznih prahova Cu-Ag-Al₂O₃ sistema sinterovanih na 700°C u toku 60 minuta (I, II – sinterovani sistemi na bazi prahova dobijenih mehaničkim legiranjem prethodno sintetisanog nanokompozitnog Cu-Al₂O₃ praha termohemijskim postupkom i praha srebra dobijenog hemijskim putem, III – sinterovani sistemi na bazi prahova dobijenih mehaničkim legiranjem Cu-Al₂O₃ i Cu-Ag sistema sintetisanih termohemijskim postupkom)

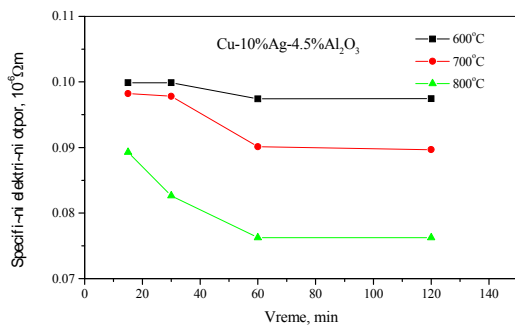
Relativna promena zapremine, kao mera aktivnosti sistema, se povećava sa porastom temperature sinterovanja, u toku određenog vremena. Takođe, sinterovanjem na određenoj temperaturi, relativna promena zapremine se povećava sa povrećanjem vremena sinterovanja.

Analizom rezultata ispitivanja specifičnog električnog otpora sinterovanih Cu-Ag-Al₂O₃ sistema, kao mere strukturne stabilizacije, uočljivo je da su najmanje vrednosti postignute kod Cu-25tež.%Ag-5tež.%Al₂O₃ sistema (sl. 122).

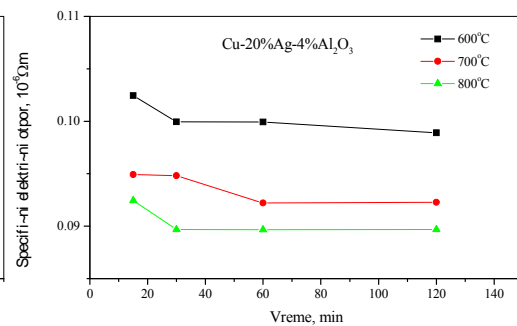


Sl. 122. Zavisnost specifičnog električnog otpora od hemijskog sastava i načina sinteze polaznih prahova Cu-Ag-Al₂O₃ sistema sinterovanih na 700°C u toku 60 minuta (I, II – sinterovani sistemi na bazi prahova dobijenih mehaničkim legiranjem prethodno sintetisanog nanokompozitnog Cu-Al₂O₃ praha termohemijskim postupkom i praha srebra dobijenog hemijskim putem, III – sinterovani sistemi na bazi prahova dobijenih mehaničkim legiranjem Cu-Al₂O₃ i Cu-Ag sistema sintetisanih termohemijskim postupkom)

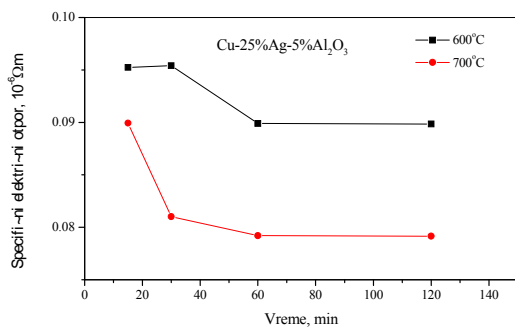
Sa porastom temperature sinterovanja u toku određenog vremena, vrednosti specifičnog električnog otpora sinterovanih Cu-Ag-Al₂O₃ sistema opadaju. U skladu sa navedenim, a imajući u vidu da promena specifičnog električnog otpora predstavlja meru strukturne stabilizacije sistema, može se konstatovati da na određenim temperaturama nije došlo do strukturne stabilizacije sistema, odnosno da proces strukturne stabilizacije nije završen. Sa porastom temperature sinterovanja vreme trajanja procesa sinterovanja se skraćuje (sl. 123).



a)



b)



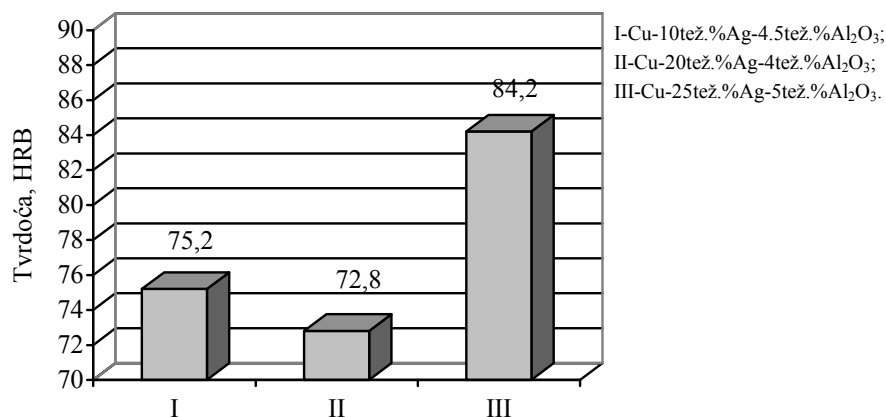
c)

Sl. 123. Zavisnost specifičnog električnog otpora od temperature sinterovanja i vremena: a, b) Cu-Ag-Al₂O₃ sinterovani sistemi na bazi prahova dobijenih mehaničkim legiranjem prethodno sintetisanog nanokompozitnog Cu-Al₂O₃ praha termohemijskim postupkom i praha srebra dobijenog hemijskim putem, c) Cu-Ag-Al₂O₃ sinterovani sistemi na bazi prahova dobijenih mehaničkim legiranjem Cu-Al₂O₃ i Cu-Ag sistema sintetisanih termohemijskim postupkom

Kako sa porastom temperature sinterovanja, u toku određenog vremena, zapreminski udeo poroznosti opada, to se može zaključiti da efekat poroznosti ima značajan uticaj na vrednosti specifičnog električnog otpora sinterovanih Cu-Ag-Al₂O₃ sistema.

Rezultati ispitivanja specifičnog električnog otpora ukazuju na znatno manje vrednosti postignute kod Cu-Al₂O₃ sinterovanih sistema (tabele XI i XIV) u odnosu na Cu-Ag-Al₂O₃ sinterovane sisteme (tabele XVIII i XXI)

Analiza rezultata ispitivanja tvrdoće Cu-Ag-Al₂O₃ sinterovanih sistema, kao mere ojačavanja sistema, jasno ukazuje da su najveći efekti ojačavanja postignuti kod Cu-25tež.%Ag-5tež.%Al₂O₃ sistema (sl. 124).



Sl. 124. Zavisnost tvrdoće od hemijskog sastava i načina sinteze polaznih prahova Cu-Ag-Al₂O₃ sistema sinterovanih na 700°C u toku 60 minuta (I, II – sinterovani sistemi na bazi prahova dobijenih mehaničkim legiranjem prethodno sintetisanog nanokompozitnog Cu-Al₂O₃ praha termohemijskim postupkom i praha srebra dobijenog hemijskim putem, III – sinterovani sistemi na bazi prahova dobijenih mehaničkim legiranjem Cu-Al₂O₃ i Cu-Ag sistema sintetisanih termohemijskim postupkom)

Rezultati ispitivanja tvrdoće sinterovanih Cu-Ag-Al₂O₃ sistema, pokazuju da se sa porastom temperature sinterovanja, u toku određenog vremena, tvrdoća povećava (tabele XVIII i XXI).

Međutim, treba istaći da kod sinterovanih Cu-Ag-Al₂O₃ sistema (tabele XIX i XXII) nisu ostvareni značajniji efekti ojačavanja u odnosu na Cu-Al₂O₃ sinterovane sisteme (tabele XII i XV).

Karakterizacija trokomponentnog Cu-Ag-Al₂O₃ sinterovanog sistema obuhvatila je, pored navedenog, i ispitivanja skanirajućom elektronskom mikroskopijom, što je prikazano na sl. 84 i 85 za Cu-10tež.%Ag-4,5tež.%Al₂O₃ sistem, sl. 86 i 87 za Cu-20tež.%Ag-4tež.%Al₂O₃ sistem i sl. 88 i 89 za Cu-25tež.%Ag-5tež.%Al₂O₃ sistem.

Analizom mikrostrukture sinterovanih sistema na bazi prahova dobijenih mehaničkim legiranjem prethodno sintetisanog nanokompozitnog Cu-Al₂O₃ praha termohemijskim postupkom i praha srebra dobijenog hemijskim putem, kod Cu-10tež.%Ag-4,5tež.%Al₂O₃ sinterovanih sistema uočava se znatno homogenija struktura u odnosu na sinterovane Cu-20tež.%Ag-4tež.%Al₂O₃ sisteme. Poroznost u strukturi ispitivanog Cu-10tež.%Ag-4,5tež.%Al₂O₃ sistema je relativno ravnomerno raspoređena, za razliku od Cu-20tež.%Ag-4tež.%Al₂O₃ sistema kod koga je poroznost neravnomerno raspoređena. Oblik pora, kod oba ispitivana sistema, je nepravilan. Takođe, sa mikrofotografija (sl. 84-87) je jasno uočljiv znatno veći zapreminski udeo poroznosti kod Cu-20tež.%Ag-4tež.%Al₂O₃ u odnosu na Cu-10tež.%Ag-4,5tež.%Al₂O₃ sistem. Pored toga, primetno je smanjenje zapreminskog udela poroznosti sa porastom temperature sinterovanja kod oba ispitivana sistema.

Kod Cu-25tež.%Ag-5tež.%Al₂O₃ sinterovanih sistema na bazi prahova dobijenih mehaničkim legiranjem Cu-Al₂O₃ i Cu-Ag sistema sintetisanih termohemijskim postupkom uočljiva su relativno ravnomerno raspoređena svetla Cu-Ag polja u nešto tamnijoj Cu-Ag-Al₂O₃ osnovi (sl. 88 i 89). Takođe, primetna je ravnomerna raspoređenost poroznosti. Oblik pora je nepravilan. Pored toga, kod uzoraka sinterovanih na višim temperaturama zapreminski udeo poroznosti je manji, a pore su zatvorene, što ukazuje na završni stadijum procesa sinterovanja.

Analizom dobijenih rezultata ispitivanja sinterovanih Cu-Ag-Al₂O₃ sistema jasno je uočljivo da je maksimalna temperatura sinterovanja bila 800°C za sisteme na bazi prahova dobijenih mehaničkim legiranjem prethodno sintetisanog nanokompozitnog Cu-Al₂O₃ praha termohemijskim postupkom i praha srebra dobijenog hemijskim putem, odnosno 700°C za sisteme na bazi prahova dobijenih mehaničkim legiranjem Cu-Al₂O₃ i Cu-Ag sistema sintetisanih termohemijskim postupkom. Na temperaturama većim od navedenih, zbog relativno niske temperature sinterovanja srebra, došlo je do njegovog vidnog zgrušavanja, što je prouzrokovalo značajno smanjenje mehaničkih svojstava ispitivanih sistema.

ZAKLJUČAK

Primarni cilj istraživanja u okviru ove doktorske disertacije bio je izučavanje nanokompozitnih sinterovanih sistema sa homogenom raspodelom disperzoida u matrici osnovnog metala ili legure, na bazi ultra finih i nano prahova teških metala (bakra i srebra) i glinice, sintetisanih u funkciji dobijanja dobre kombinacije električna svojstva - mehanička svojstva.

Tokom izvođenja eksperimenta, u skladu sa ciljem istraživanja, izučavani su sledeći sistemi:

- nanokompozitni Cu-Al₂O₃ sistem sa 3 i 5 tež. % disperzoida (Al₂O₃), dobijen mehaničkim legiranjem komercijalnog praha bakra dobijenog elektrolitičkim postupkom i glinice sintetisane sol-gel metodom,
- nanokompozitni Cu-Al₂O₃ sistem na bazi praha dobijenog termohemijskim postupkom, taloženjem iz tečne faze, sa 3 i 5 tež. % Al₂O₃,
- nanokompozitni Cu-Ag-Al₂O₃ sistem dobijen mehaničkim legiranjem prethodno sintetisanog nanokompozitnog Cu-Al₂O₃ praha termohemijskim postupkom i praha srebra dobijenog hemijskim putem, odnosno Cu-Ag praha dobijenog termohemijskim postupkom.

Karakterizacija dobijenog praha glinice, sol-gel metodom, ukazuje na mogućnost sinteze ultra fine i nano glinice postupkom dobijanja koloidnog gela dodavanjem NH₃×H₂O u rastvor Al(NO₃)₃×9H₂O, pri čemu je jasno uočljivo prisustvo finih čestica Al₂O₃ veličine 50-200nm, nepravilnog oblika. Pored prisustva pojedinačnih ultra finih i nano čestica glinice, primetno je i prisustvo aglomerata sunderastog oblika, veličine 1-4μm, koji se lako usitnjavaju mlevenjem.

Rezultati analize praha Cu-Al₂O₃ dobijenog postupkom mehaničkog legiranja za različite sadržaje disperzoida ukazuje da je veličina čestica dobijenog nanokompozitnog praha od 100-300nm, ali da je, kao i u slučaju praha glinice dobijene termohemijskim postupkom, zbog male veličine čestica,

odnosno njihove velike površine i dejstva privlačnih sila, došlo do aglomeracije, pri čemu je veličina formiranih aglomerata 2-5 μ m. Oblik čestica je nepravilan, morfologija površine hrapava. Aglomerati imaju sunderast oblik, pa se kao takvi lako usitnjavaju mlevenjem.

Karakterizacija nanokompozitnog Cu-Al₂O₃ praha ukazuje na mogućnost njegove sinteze termohemijskim postupkom, polazeći od vodenih rastvora Cu(NO₃)₂ i Al(NO₃)₃, pri čemu su jasno uočljive čestice veličine 20-50nm. Oblik čestica je nepravilan uz prisustvo pojedinih čestica nodularnog oblika. Morfologija površine je hrapava. Pored toga, primetno je i prisustvo aglomerata veličine >100nm. EDS analiza sintetisanog nanokompozitnog Cu-Al₂O₃ praha termohemijskim postupkom pokazuje da su na ispitivanom mestu, odnosno u strukturi identifikovani pikovi koji odgovaraju Cu, Al i O, pri čemu intenzitet pikova odgovara zahtevanom sastavu ispitivanih sistema.

Karakterizacija Cu-Ag-Al₂O₃ praha dobijenog mehaničkim legiranjem prethodno sintetisanog nanokompozitnog Cu-Al₂O₃ praha termohemijskim postupkom i praha srebra dobijenog hemijskim putem ukazuje da je veličina čestica dobijenog praha od 150-300nm. Oblik čestica je nepravilan, a morfologija površine hrapava. Takođe, uočljivo je i prisustvo aglomerata veličine 1-3 μ m, sunderastog oblika. Sa SEM mikrofotografija nanokompozitnog Cu-Ag-Al₂O₃ praha dobijenog mehaničkim legiranjem Cu-Al₂O₃ i Cu-Ag sistema sintetisanih termohemijskim postupkom može se uočiti da je veličina čestica dobijenog praha od 100-300nm. Pored poedinanih čestica uočeno je i prisustvo aglomerata veličine <5 μ m.

Maksimalna temperatura sinterovanja Cu-Al₂O₃ sistema na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom je 900°C, odnosno za oko 100°C niža od temperature sinterovanja Cu-Al₂O₃ sistema na bazi prahova dobijenih postupkom mehaničkog legiranja. Ovo je posledica izuzetno male veličine čestica nanokompozitnog Cu-Al₂O₃ praha dobijenog termohemijskim postupkom, usled čega se u ispitivanom sistemu, kroz odgovarajuće stadijume značajno ubrzava delovanje svih mehanizama transporta mase odgovornih za

proces sinterovanja, tako da do strukturne stabilizacije sistema dolazi na znatno nižim temperaturama.

Uporednom analizom mehaničkih i električnih svojstava sinterovanih Cu-Al₂O₃ sistema na bazi prahova dobijenih mehaničkim legiranjem u odnosu na kombinaciju navedenih svojstava sinterovanog Cu-Al₂O₃ sistema na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom, uočljivo je da su kod sistema na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom postignuti značajniji efekti ojačavanja uz strukturnu stabilizaciju sistema na nižim temperaturama i u toku kraćih vremena sinterovanja. Pored toga, kod sinterovanih Cu-Al₂O₃ sistema na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom uočava se znatno homogenija struktura u odnosu na sinterovane Cu-Al₂O₃ sisteme na bazi prahova dobijenih mehaničkim legiranjem.

Analizom mehaničkih i električnih svojstava sinterovanih Cu-Al₂O₃ sistema na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom, uočljivo je da je kod sistema sa 3tež.%Al₂O₃ sinterovanog na 900°C, već nakon 30 minuta došlo do strukturne stabilizacije sistema uz postignute značajne efekte ojačavanja. Imajući u vidu da kod ostalih sistema ni posle 120 minuta proces strukturne stabilizacije nije završen, to se kao optimalno rešenje proizvodnje disperzno ojačanih Cu-Al₂O₃ sistema nameće sistem sa 3tež.% disperzoida sinterovan na 900°C u toku 30 minuta. Ovu konstataciju potvrđuje i odgovarajuća analiza mikrostrukture.

EDS analizom u tački, kao i linijskom EDS analizom kvalitativno je određen sastav uzorka sinterovanog Cu-Al₂O₃ sistema na bazi prahova dobijenih mehaničkim legiranjem. Analiza pokazuje da su na ispitivanim mestima detektovani pikovi koji odgovaraju bakru, aluminijumu i kiseoniku. Intenzitet pikova je u skladu sa zahtevanim sastavom ispitivanih sistema. Struktura detektovanih pikova ukazuje na mogućnost postojanja treće Cu_xAl_yO_z faze, čije je formiranje sa termodinamičkog aspekta moguće. EDS analiza površine pokazuje homogenu raspodelu elemenata u strukturi, pri čemu bakar prekriva skoro čitavu površinu uzorka. Rezultati površinskog skeniranja površine na aluminijum i kiseonik pokazuju da su ova dva elementa manje

zastupljena u strukturi sinterovanog uzorka i da se površine koje oni zauzimaju međusobno preklapaju, što odgovara postojanju Al_2O_3 disperzoida u strukturi. Osim međusobnog preklapanja aluminijuma i kiseonika, koje je jasno uočljivo, međusobno preklapanje sva tri elementa, odnosno postojanje treće $\text{Cu}_x\text{Al}_y\text{O}_z$ faze je teško identifikovati, mada se njena zastupljenost ne može ni osporiti.

TEM karakterizacija nanokompozitnog Cu- Al_2O_3 sinterovanog sistema na bazi prahova sintetisanih termohemijskim postupkom otkriva kristale bakra veličine 100nm izložene dvojnikanju uprkos njihovoj maloj veličini. Jasno uočljivo prisustvo dvojnika ukazuje na smanjenje pokretljivosti dislokacija, odnosno stabilizaciju dislokacione substrukture, što je osnovni uslov poboljšanja mehaničkih svojstava, odnosno ojačavanja metalnih materijala.

Rezultati ispitivanja selektovanih difrakcionih polja (SADP) u tački i po celoj površini nanokompozitnog Cu- Al_2O_3 sinterovanog sistema na bazi prahova sintetisanih termohemijskim postupkom potvrđuju kristalnu prirodu i bakra i dispergovane glinice. SADP jasno pokazuje tačke i prstenove, pri čemu se tačke odnose na pojedinačne kristale bakra, dok oštri krugovi potiču od nanokristala glinice dispergovane u matrici bakra.

HRTEM analiza u celosti izdvojene oblasti bogate glinicom nanokompozitnog Cu- Al_2O_3 sistema na bazi prahova sintetisanih termohemijskim postupkom ukazuje na prisustvo čestica glinice sa prosečnom veličinom 20nm.

Na osnovu kinetičke analize procesa sinterovanja, 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. Granica između identifikovanih stadijuma je granica između mehanizma transporta materijala površinskom, odnosno difuzijom po granicama zrna i zapreminskom difuzijom, i kao takva predstavlja difuzionu potencijalnu barijeru. Uporedna analiza kinetike sinterovanja primenom Arenijus-ove jednačine, paraboličnog zakona i

Johnson-Mehl-ove jednačine potvrđuje da se proces sinterovanja realnih sistema na bazi ultra finih i nano prahova bakra i glinice najverovatnije odigrava u dva stadijuma. Pored ovoga, kod sistema na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom, rezultati kinetičke analize ukazuju na veće vrednosti energije aktivacije odgovarajućih procesa u odnosu na sistem na bazi prahova dobijenih postupkom mehaničkog legiranja, što je posledica izuzetno male veličine čestica nanokompozitnog Cu-Al₂O₃ praha dobijenog termohemijskim postupkom, odnosno njihova velika površina i već u početnom stadijumu ostvarena, geometrijski posmatrano, izuzetno velika kontaktna površina između pojedinih čestica.

Analiza rezultata ispitivanja mehaničkih i električnih svojstava Cu-Ag-Al₂O₃ sinterovanih sistema, jasno ukazuje da su najveći efekti ojačavanja postignuti kod Cu-25tež.%Ag-5tež.%Al₂O₃ sistema. Međutim, treba istaći da kod sinterovanih Cu-Ag-Al₂O₃ sistema nisu ostvareni značajniji efekti ojačavanja u odnosu na Cu-Al₂O₃ sinterovane sisteme.

Konačno, imajući u vidu cilj istraživanja tokom realizacije ove doktorske disertacije, uporednom analizom ispitivanih sistema uočava se da je kod Cu-Al₂O₃ sistema na bazi prahova sintetisanih termohemijskim postupkom ostvarena značajna strukturna homogenost uz izraženije efekte ojačavanja u odnosu na ostale sisteme, odnosno da je, sa aspekta primene ovih materijala, kontrolisanjem parametara tehnološkog procesa (uslovi i način dobijanja prahova, koncentracija rastvora, temperatura razlaganja, atmosfera okoline, pritisak presovanja, temperatura i vreme sinterovanja, itd.) moguće dobiti nove materijale specifičnih namena na bazi nanokompozitnih prahova sintetisanih termohemijskim postupkom, sa dobrom kombinacijom električna svojstva – mehanička svojstva, koji nalaze široku primenu, pre svega, u oblasti elektrotehnike.

S obzirom da mikrostruktura direktno određuje kako mehanička, tako i električna svojstva, to je praćenje razvoja mikrostrukturnih konstituenata kroz sve pojedinačne faze procesa od izuzetnog značaja. U tom smislu, buduća istraživanja sinterovanih sistema na bazi nano prahova teških metala i glinice

treba usmeriti ka potpunoj identifikaciji treće faze, uslovima pod kojima se ona pojavljuje i njenom uticaju na ojačavanje sistema, odnosno dobijanje sistema sa dobrom kombinacijom električna svojstva – mehanička svojstva. Takođe, dalja istraživanja, u zavisnosti od zahtevanih svojstava i primene materijala, treba usmeriti ka izučavanju mogućnosti apliciranja dobijenih rezultata pri prognoziranoj sintezi novih materijala disperznim ojačavanjem postupcima metalurgije praha.

LITERATURA

1. M.M. Ristić, *Fundamentalni problemi nauke o materijalima*, TFC i SANU, Čačak, (2003)
2. O. Milošević, *Nanostrukturni materijali i njihov razvoj u svetlu trijade "sinteza-struktura-svojstva"*, *Monografije nauke o materijalima*, 38, (1999), 55-65
3. *Powder Metallurgy Science*, 2nd. ed, Roundal M. German, The Pennsylvania State University, (1994)
4. M. Mitkov, D. Božić, Z. Vujović, *Metalurgija praha*, Beograd, (1993)
5. M.J.Hampden-Smith, T.T.Kodas, *Chem.Vap.depos.*, 1(1), (1995), 8
6. Yu.D.Tretyakov, N.N.Oleynikov, O.A.Shiyakhtin, *Cryochemical technology of Advanced materials*, Chapman&Hall, London, (1997)
7. H.J.Fissan, J.Schoonman, *Adv. Mater.* 8 (7), (1996), 559-560
8. P. Pramanik, *Chemical synthesis of nanosized oxides*, *Bull. Mater- Sci.*, (1996), 19, 6, 957-961
9. R. Uyeda, *Studies of ultrafine particles in Japan: crystallography, methods of preparation and technological applications*, *Prog. Mater. Sci.*, (1991), 35, 1-96
10. Ž. Kamberović, M. Korać, Z. Anđić, M. Tasić, *Investigation of possibilities of synthesis of fine grain alumina for application in dispersion strenghtened systems*, II International Symposium Light Metals and Composite Materials, Belgrade, (2004), 61-62
11. S. Ramanathan, S. K. Roy, R. Bhat, D. D. Upadhaya, R. A. Biswas, *Preparation and characterization of boemite precursor and sinterable alumina powder from aq. aluminium chloride-urea reaction*, *J. Alloys. Comp.*, (1996), 243, 1-2, 39-44
12. E. Borsella, S. Botti, R. Giorgi, S. Martelli, S. Turtu, G. Zappa, *Laser driven synthesis of nano crystalline alumina powders from gas phase precursors*, *Appl. Phys. Lett.*, (1993), 63, 10, 1345-1347

13. J. Ding, T. Tsuzuki, P. G. McCormick, Ultrafine alumina particles prepared by mechanochemical/thermal processing, *J. Am. Ceram. Soc.*, (1996), 79, 11, 2956-2958
14. N. Hong, N. Chen, The α -Al₂O₃ ultrafine powder synthesized by sol-gel process, *Gong. Cailiao*, (1995), 26, 2, 181
15. K. Hayashi, S. Toyada, K. Nakashima, K. Morinaga, Optimum synthetic conditions of ammonium aluminium carbonate hydroxide (AACH) as starting material for α -Al₂O₃ fine powder, *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi*, (1990), 98, 5, 444-449
16. D. Papias, I. Paspaliaris, Boehmite process- A new approach in alumina production, *Erzmetall* 56, (2003), Nr.2
17. H. Wen, F. Yen, Growth characteristics of boehmite-derived ultra fine theta and alpha-alumina particles during phase transformation, *Journal of Crystal Growth* 208, (2000), 696-708
18. W.D.Kingery, H.K.Bowen, D.R.Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd Edition, Wiley, New York, (1976)
19. R.A.Shellman, G.L.Messing, M.Kumagai, *J.Non-Cryst. Solids*, 82, (1986), 277
20. M.Kumagai, G.L.Messing, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 68, (1985), 500
21. M.Kumagai, G.L.Messing, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 67, (1984), C230
22. Yi-quan Wu, Yu-feng Zhang, Xiao-xian Huang, Jing-kun Guo, Preparation of platelike nano alpha alumina particles, *Ceramics International* 27, (2001), 265-268
23. A. Janbey, Ranjan K. Pati, Saad Tahir, Panchanan Pramanik, A new chemical route for the synthesis of nano-crystalline α -Al₂O₃ powder, *Journal of the European Ceramic Society*, 21, (2001), 2285-2289
24. T. Tsuchida, Hydrothermal synthesis of submicrometer crystals of boehmite, *Journal of European Ceramic Society* 20 (2000) 1759-1764
25. P. V. Ananthapadmanabhan, T. K. Thiyagarajan, K. P. Sreekumar, N. Venkatramani, Formation of nano-sized alumina by in-flight oxidation

- of aluminium powder in a thermal plasma reactor, *Scripta Materialia* 50, (2004), 143-147
26. 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*, A313m, (2001), 180-186
27. D. W. Lee, G. H. a, B. K. Kim, Synthesis of Cu-Al₂O₃ nano composite powder, *Scripta mater.* 44, (2001), 2137-2140
28. 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*, A317, (2004), 72-78
29. C. Skoufadis, D. Panias, I. Paspaliaris, Kinetics of boemite precipitation from supersaturated sodium aluminate solutions, *Hidrometallurgy* 68, (2003), 57-68
30. AMI Doduco a Technical Company, Silver Based Contact Materials, 07, (2000)
31. D. Majumdar, H. D. Glicksman, T. T. Kodas, Generation and sintering characteristics of silver-copper(II) oxide composite powders made by spray pyrolysis, *Powder Technology*, 110, (2000), 76-81
32. N. Kieda, Synthesis of oxide nanocomposite particles by reactive spray pyrolysis, *K. Engineer. Mater.*, 264-268, (2004), 3-8
33. S. Zghal, M. J. Hýtch, J.-P. Chevalier, R. Twesten, F. Wu, P. Bellon, Electron microscopy nanoscale characterization of ball-milled Cu-Ag powders. Part I: Solid solution synthesized by cryo-milling, *Acta Materialia*, 50, (2002), 4695 - 4709
34. S. Zghal, R. Twesten, F. Wu, P. Bellon, Electron microscopy nanoscale characterization of ball-milled Cu-Ag powders. Part I: Nanocomposites synthesized by elevated temperature milling or annealing, *Acta Materialia*, 50, (2002), 4711 – 4726
35. P. Matteazzi, G.L. Caer, A. Mocellin, *Ceramic International*, 23 (1997), 39-44

36. J. S. Benjamin, T. E. Volin, The Mechanism of Mechanical Alloying, Metall. Trans., Vol. 5, (1974), 1929-1934
37. D. R. Maurice, T. H. Courtney, The Physics and Mechanical Alloying: A First Report, Metall. Trans. Vol. 21A, (1990), 289-303
38. D. Božić, M. Zdujić, M. Mitkov, M. T. Jovanović, Teorija i tehnologija sinterovanja, SANU, Beograd, (1993), 2
39. M. M. Ristić, Principi nauke o materijalima, SANU, Beograd, (1993)
40. G. V. Samsonov, Elektronska teorija sinterovanja keramičkih materijala, Međunarodni institut za nauku o sinterovanju, Beograd, (2003)
41. M. M. Ristić, L. F. Prjadko, Ju. A. Kunicki, Z. S. Nikolić, M. M. Živković, M. V. Nikolić, S. M. Radić, Prognoza fizičko-hemijskih svojstava materijala, CMS, Beograd, (1996)
42. R.M.Kadusnikov, V.V.Skorohod et al., Powder Metallurgy, (2001), No. 3/4, 71
43. J.L.Shi, Journ. Mat. Sci., 34, (1999), 3801
44. M. Subbanna, P.C.Kapur, Pradip, S.G.Malghan, Ceramic International, 27, (2001), 37
45. S.Sivakumar, M.Suvbanna, S.S.Sahay, V.Ramakrishnan, P.C.Kapur, Pradip, S.G.Malghan, Ceramic International, 27 (2001), 63
46. V.T. Golov~an, Poro{kovaÔ metallurgiÔ, (2001), No. 9, 10, 41
47. L.A.Perez-Maquedo, J.M.Corado, C.Real, J.Am.Ceram.Soc., 85, (2002), 763
48. V.J.Gansia, C.H.Schilling, Materials Sci. and Eng., A 265 (1999), 42-49
49. T.-T. Fang, J.-T.Shiue, F.-S.Shiau, Materials Chemistry and Physics, 80, (2003), 108
50. P. Roura, J. Costa, J.Farjas, Materials Science and Engineering, A 337, (2002), 248-253
51. B.G.Ravi, R. Chain, Nanostructured Materials, 11, (1999), 853
52. W.Zeng, L. Gao, L. Gui, J. Guo, Ceramic Intern., 25, (1999), 723
53. M. M. Ristić, Savremeno stanje nauke o sinterovanju i problemi njenog daljeg razvoja, SANU, (1980), 156-170

54. M. M. Ristić, Theoretical Studies of the Sintering Process, The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Vinča, (1964)
55. M. M. Ristić, Z. S. Nikolić, Teorija dijagrama sinterovanja sa osnovama fizike sinterovanja, SANU, Posebna izdanja, OTN, knj. 27, Beograd, (1987)
56. Z. S. Nikolić, M. M. Ristić, Matematičko-fizička analiza nekih kinetičkih jednačina sinterovanja, Hem. ind. 34(6), (1987), 143-146
57. M. Mitkov, M. M. Ristić, Rol dislokacija v obrazovanii kontaktov pri spekanii porokovnih materialov, v "Opisno, obobno teorii spekanii" (pod red. G. V. Samsonova i M. M. Ristića), International Team for Studing Sintering, Beograd, (1973), 84-102
58. S. Boković, Rol difuzionnih processov v obrazovanii fizičkih kontaktov pri spekanii, v "Opisno, obobno teorii spekanii" (pod red. G. V. Samsonova i M. M. Ristića), International Team for Studing Sintering, Beograd, (1973), 102-110
59. V. Minić, Dijagrami sinterovanja i njihova primena, u "Sinteza i karakterizacija materijala" (u red. A. M. Maričića i M. M. Ristića), CMS i TFC, Beograd/Čačak, (1997), 59-74
60. Sovremennje problem porokovo metallurgii, izd. "Naukova Dumka", Kiev, (1970)
61. A. E. Geguzin, Fizika spekanii, Fizmatgiz, Moskva, (1967)
62. Physics of Sintering, Special Issue, Second International Round Table Meeting on Sintering, No 1-3, Belgrade, Yugoslavia, September, (1971)
63. V. A. Ivensen, Kinetika uplotnenii metalliĉeskikh porokov pri spekanii, izd. "Metallurgii", Moskva, (1971)
64. V. V. Skorohod, S. M. Solonin, Fizikometallurgiiĉeskie osnovy, spekanii porokov, Metallurgii, Moskva, (1984)
65. V. A. Ivensen, Fenomenologiiĉeskie spekanii, Metallurgii, Moskva, (1985)
66. S. Uovanović, M. M. Ristić, Porokova metallurgii, 9, 102, (1956)
67. M. M. Ristić, Spekanie polidispersnih kristalliĉeskikh porokov, v "Sovremennie problem porokovo metallurgii", Naukova dumka, Kiev, (1970), 73-81

68. R.W.Siegel, *Nanostr.Mater.*, 4 (1994), 121
69. L.Bergstrom, K.Shinozaki, *Fourth Euro Ceramics*, 2 (1995) 3-14
70. A.V.Ragulya, V.V.Skorokhod, *Nanostructured mater.*, 5(7/8) (1995), 835-4
71. V.V. Skorokhod, Nekogorje problemj tehnologii polu~eniÔ i issledovaniÔ strukturj i svoÏstv nanokristalli~eskih meterialov, v "Nanokristalli~eskie materialj", IPM NANU, Kiev, 1998, 4
72. M.J. Mayo, *Intern. Reviews*, 41, (1996), 85
73. R.Z.Valiev, Processing of Nanocrystalline Materials by Severe Plastic Deformation Consolidation, in "Sinthesis and Processing of Nanocrystalline Powder", Minerals, Metals and Materials Soc., (1996), 153
74. A.P. [pak, Á.A.KunickiÏ, V.L.KarbovskiÏ, Klasternje i nanostrukturnje materialj, *Akademperiodika*, Kiev, (2001)
75. I.W.Chen, X.H.Wang, *Nature*, 404, (2000), 168
76. P.L.Chen, I.W.Chen, *J.Am.Cer.Soc.*, 80, (1997), 637
77. I.-G.Li, T.Ikegemi, J.-H.Lee, T.Mori, *Acta Mater.*, 49, (2001), 419
78. L.C.Lim, P.W.Wong, *Ma Jan.*, *Acta Mater.*, 48, (2000), 2263
79. Y.Zhoy, R.J.Philips, J.A.Switzer, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78, (1995), 981
80. I.D.Marohov, L.I.Trusov, S.P.^is`nik, *Ultradispersn] matalli~eskie sredj*, Atomizdat, Moskva, (1977)
81. V. N. Lapovok, V. I. Novikov, *Fizika tverdogo tela*, 25, (1983), 1848
82. V. I. Novikov, L. I. Trusov, V. N. Lapovok, *T. GeleÏ{vili, Poro{kova® metallurgi®*, No. 5, (1984), 28
83. V. N. Lapovok, V. I. Novikov, S. V. Svirida, *Fizika tverdogo tela*, 26, (1983), 1846
84. N.Wang, Z.Wang, K.T.Aust, U.Erb, *Acta metall. mater.*, 43 (2), (1995), 519-28
85. Y.Bruynseraede, M.Baert, V.Bruyndoncx, C.J.Chien, J.Eom, V.V. Metlushko, G.Neuttiens, T.Puig, E.Rosseel, C. Strunk, K.Temst, M.J.Van Bael, V. Chandrasekhar, C.Van Haesendonck, V.V.Moshchalkov, *Physica Scripta*, T66 (1996),16-23

86. S. Gangopadhyay, G.C. Hadjipanayis, B. Dale, C.M. Sorensen, K.J. Klabunde, *Nanostructured mater.*, 1 (1992), 77-81
87. Z. Anđić, Uticaj Al_2O_3 na svojstva sinterovanog sistema Cu- Al_2O_3 , Magistarska teza, CMS, Beograd, (2002)
88. D. Božić, Z. Vujović, S. Tadić, M. Mitkov, Prahovi ojačanih legura bakra, Beograd, (1995)
89. P. K. Samal, A. V. Nadkarni, Recent Advances in Dispersion Strengthened Copper base Materials, SCM Metal Products, Cleveland, Ohio, 341-360
90. Anish Upadhyaya, G. S. Upadhyaya, Sintering of copper-alumina composites through blending and mechanical alloying powder metallurgy routes, *Materials & Design*, Volume 16, Number 1, (1995), 41-45
91. D. Božić, V. Rajković, S. Zec, M. Mitkov, M. Tasić, Strukturne i mehaničke karakteristike smeše i kompakata Cu-Al- Al_2O_3 dobijenih tehnikama metalurgije praha, ETRAN, (1995)
92. G. A. Libenson, Proizvodstvo spe~enn√,h izdeliy, Metallurgi®, Moskva, (1982)
93. F. P. Morral, Dispersion Strengthening of Metals, Metals and Ceramics Information Center, Columbus, (1977), 52
94. V. Rajković, M. Mitkov, Uticaj mlevenja na strukturu i efekte ojačavanja predlegiranih prahova bakra, *Metalurgija*, br. 3, vol. 3, (1997), 211-218
95. A. V. Nadkarni, J. E. Synk, Dispersion Strengthened Copper in “Metals Hand Book”, *Powder Metallurgy*, 7, (1984), 711
96. V. Rajković, D. Bojović, M. Tasić, Efekti disperznog ojačavanja u sistemu Cu- Al_2O_3 izazvani mehaničkim legiranjem i internom oksidacijom, XLI konf. ETRAN-a, Zlatibor, (1997), 524-530
97. B. A. Nadkarni, Dispersion strengthened Copper properties and applications in “High conductivity copper aluminium alloys” (Ed. by E. Ling and W. P. Taubenblat), Los Angeles, (1984), 77

98. D. Božić, Najnovija dostignuća u razvoju legura bakra korišćenjem metalurgije praha, Naučno-tehnički pregled, Vol. XLI, (1991), br. 9, 46-55
99. W. Schatt, Einfurung in die Werkstoffwissenschaft, 5. Aufl. Leipzig, VEB Deutscher Verlag fur Grundstoffindustrie, (1984), 336-357
100. W. Schatt, Pulvermetallurgie, Sinter-und Verbundwerkstoffe, Heidelberg, (1986), 400
101. D. Božić, Taložno i disperzno ojačavanje visokoprovodne matrice bakra procesom brzog očvršćavanja, doktorska disertacija, TMF, Beograd (1989)
102. G. Jangg, F. Kutner, G. Korb, Aluminium, 51, (1975), 1014-1019
103. Đ. Drobnjak, Fizička metalurgija, TMF, Beograd, (1981)
104. R. W. Cahn, Physical Metallurgy, Nort Holand, Amsterdam, (1970)
105. B. Jordović, Rekristalizacija legura, CMS i TFČ, Beograd, (1992)
106. H. H. Hausner, Iron Steel Inst. Special Report, No 58, (1956), 102
107. H. Schreiner, H. Ohman, U. S. Patent 3, 488, 183, Januar 6, (1970)
108. L. M. Mehta, A. K. Ghudban, B. C. M. Eltalhi, N. Elrabin, PMI, Vol. 22, (1990), 15
109. M. Ruehle, Z. Metallkde, Bd. 71, (1980), 1
110. V. Rajović, S. Zec, M. Mitkov, Mehanizam ojačavanja osnove bakra pri mehaničkom legiranju u sistemu Cu-Al₂O₃, XXX Oktobarsko savetovanje, D. Milanovac, Zbornik, knj. II, (1998), 374-378
111. V. Rajković, D. Bojović, M. Tasić, Efekti disperznog ojačavanja u sistemu Cu-Al₂O₃ izazvani mehaničkim legiranjem i internom oksidacijom, XLI konf. ETRAN, Zbornik radova, sv. IV, Zlatibor, (1997), 524-526
112. P. K. Jena, E. A. Brocchi, M. S. Motta, Mater. Sci. Eng. C 15, (2001), 175-177
113. M. Entezarian, R. A. Drew, Mater. Sci. Eng. A212, (1996), 206
114. Y. Yoshino, T. Shibata, J. Am. Ceram. Soc. 75, 10, (1992), 2756

115. A. M. Maričić, *Fizika i tehnologija amorfnih materijala*, CMS, Beograd, (1994)
116. S. Yi, K. P. Trumble, D. R. Gaskell, Thermodynamic analysis of aluminate stability in the eutectic bonding of copper with alumina, *Acta mater.*, Vol. 47, No. 11, (1999), 3221-3226
117. J. F. Burgess, C. A. Neugebauer, G. Flanagan, *J. electrochem. Soc.*, (1975), 122, 688
118. A. C. D. Chaklader, A. M. Armstrong, S. K. Misra, *J. Am. Ceram. Soc.*, (1968), 51, 630
119. T. E. O'Brien, A.C.D. Chaklader, *J. Am. Ceram. Soc.*, (1974), 57, 329
120. Y. S. Sun, J. C. Driscoll, *I.E.E.E. Trans. Electron Devices*, (1976), ED-23, 961
121. J. A. Pask, *Ceram. Bull.*, (1987), 66, 1587
122. R. E. Loehman, A. P. Tomsia, *Ceram. Bull.*, (1988), 67, 375
123. Y. Yoshino, *J. Am. Ceram. Soc.* (1989), 72, 1322
124. S. T. Kim, C. H. Kim, *J. Mater. Sci.*, (1992), 27, 2061
125. S. K. Misra, A. C. D. Chaklader, *J. Am. Ceram. Soc.*, (1963), 46, 509
126. D. G. Morris, M. A. Morris, in *Structural Applications of Mechanical Alloying*, edited by F. H. Froes and J. J. DeBarbadillo, ASM, Metals Park, Ohio, (1992), 265-273