

Marija Korać  
Zoran Anđić  
Željko Kamberović

**Disperzno ojačani materijali  
na bazi nanostrukturnih prahova  
u sistemu bakar-glinica**  
*~monografija~*

Beograd, 2015





Marija Korać, Zoran Anđić, Željko Kamberović  
Disperzno ojačani materijali na bazi nanostrukturnih prahova u  
sistemu bakar-glinica  
~monografija~

Dr Marija Korać, viši naučni saradnik TMF  
Dr Zoran Anđić, viši naučni saradnik IC-HF  
Dr Željko Kamberović, redovni profesor TMF

DISPERZNO OJAČANI MATERIJALI NA BAZI NANOSTRUKTURNIH  
PRAHOVA U SISTEMU BAKAR-GLINICA

Monografija

*Recenzenti:*

Dr Milorad Gavrilovski, naučni saradnik IC-TMF  
Dr Zagorka Aćimović-Pavlović, redovni profesor TMF

*Izdavač*

Savez inženjera metalurgije Srbije  
Kneza Miloša 9  
11 000 Beograd  
[www.metalurgija.org.rs](http://www.metalurgija.org.rs)

*Glavni i odgovorni urednik:*

Dr Karlo Raić, red. prof.

*Za izdavača:*

Dr Željko Kamberović, red. prof.

*Tiraž:*

200 primeraka

*Slika na korici i naslovnoj strani:*

TEM BF-DF par Cu-5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**Finansiranje monografije obezbedilo je Ministarstvo prosvete, nauke i  
tehnološkog razvoja Republike Srbije.**

*Štampa:*

RIC grafičkog inženjerstva  
Tehnološko-metalurškog fakulteta  
Beograd, Karnegijeva 4

ISBN 978-86-87183-28-5

---

©Zabranjeno preštampavanje i fotokopiranje  
Sva prava zadržava izdavač i autor



Marija Korać  
Zoran Anđić  
Željko Kamberović

**Disperzno ojačani materijali na bazi  
nanostrukturnih prahova u sistemu  
bakar-glinica**

~monografija~



*Beograd, 2015*





## Predgovor

Sve intenzivniji razvoj nauke i industrije u svetu, zahteva primenu novih materijala posebnih svojstava. Postupcima hidrometalurgije i metalurgije praha uz prognozu fizičko-hemijskih svojstava može se uspešno izvršiti sinteza novih poboljšanih vrsta materijala sa unapred zadatim svojstvima.

Bakar je izuzetno značajan materijal za industriju zbog svoje električne i toplotne provodljivosti, otpornosti na koroziju i jednostavne proizvodnje. Nedostatak bakra kao osnovnog metala je velika žilavost, mala otpornost na habanje i nestabilnost na povišenim temperaturama, što se može prevazići na više načina, od kojih je jedan disperzno ojačavanje.

Disperznim ojačavanjem matrice bakra može se dobiti značajno poboljšanje mehaničkih svojstava sa malim uticajem na električnu provodljivost.

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

Od legura za ove namene traži se visoka provodljivost (više od 45-55% IACS) i veoma dobra mehanička svojstva. Dobra mehanička svojstva podrazumevaju visok stepen ojačavanja osnove bakra na tzv. srednjim temperaturama od 400-500°C i zadržavanje polaznog ojačavanja postignutog na sobnoj temperaturi približno do temperature topljenja ovih sistema (~900°C). Imajući u vidu ovakve zahteve razvijene su disperzno ojačane legure bakra višestrukim mehanizmima ojačavanja. Kao sredstvo za ojačavanje koristi se  $Al_2O_3$ , koji se odlikuje nerastvorljivošću u bakru (što je osnovni uslov za disperzno ojačavanje), stabilnošću na povišenim temperaturama (čak i na temperaturama bliskim temperaturi topljenja bakra) i dobrom otpornošću na habanje.

Kroz metodološki povezane celine, u monografiji je prikazana sinteza, struktura i svojstva nanostrukturnih materijala, uz predstavljanje osnovnih principa fizike sinterovanja ultradisperznih prahova i dobijanja disperzno ojačanih legura sa homogenim rasporedom disperzoida u matrici osnovnog metala, kao i mehanizama ojačavanja u sistemu Cu- $Al_2O_3$ . Takođe, dat je prikaz uporedne analize svojstva i mogućnosti primene disperzno ojačanih nanostrukturnih Cu- $Al_2O_3$  materijala dobijenih različitim postupcima sinteze.

Monografija je namenjena, pre svega, naučnoistraživačkim institucijama, ali je prilagođena i potrebama predavača i studenata, koji se bave inženjerstvom savremenih materijala. Nastala je kao rezultat realizacije projekta „Dobijanje nanostrukturnih prahova u cilju proizvodnje novih disperzno ojačanih sinterovanih materijala u sistemu Cu- $Al_2O_3$ , evidencioni broj 19032, finansiranog od strane Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije u periodu od 2008-2010. godine. Finansiranje izdavanja ovog monografskog dela pomoglo je Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

*Autori*





## Sadržaj

1	Uvod.....	1
2	Nanostrukturni materijali .....	1
2.1	<i>Sinteza nanostrukturnih materijala</i> .....	1
2.1.1	Postupak mehanosinteze nanostrukturnih materijala .....	2
2.1.2	Fizičko-hemijski postupci sinteze nanostrukturnih materijala .....	6
2.1.2.1	Taloženje iz rastvora soli metala .....	6
2.1.2.2	Sol-gel postupak.....	11
2.1.2.3	Hidrotermalna sinteza.....	13
2.1.2.4	Redukcija oksida metala .....	15
2.1.2.5	Hidrid-dehidrid postupak.....	17
2.1.2.6	Postupak reakcione sinteze.....	17
2.1.2.7	Isparavanje-kondenzacija .....	17
2.1.2.8	Sublimaciono sušenje .....	18
2.1.2.9	Sinteza nanostrukturnih materijala reakcijama u aerosolu.....	18
2.1.3	Elektrolitičko taloženje .....	23
2.2	Pravci razvoja nanostrukturnih materijala .....	25
2.3	Nanostrukturni materijali - rizici .....	32
3	Struktura nanokompozitnih materijala .....	43
4	Svojstva nanostrukturnih materijala .....	47
5	Primena nanostrukturnih materijala .....	55
6	Kompaktiranje ultradisperznih i nanostrukturnih materijala .....	69
7	Sinterovanje ultradisperznih i nanostrukturnih materijala .....	75
8	Deformacija i mehanizmi ojačavanja polikristalnih materijala.....	87
9	Sinteza ultra finih i nanostrukturnih prahova na bazi bakra i glinice.....	103
9.1	<i>Hemijski postupci</i> .....	103
9.1.1	Sinteza ultra finog i nano praha glinice sol-gel postupkom .....	103
9.1.2	Termohemijski postupak sinteze nanostrukturnog Cu-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> praha.....	110
9.2	<i>Mehanički postupci sinteze</i> .....	119
9.3	<i>Kombinovani postupak sinteze</i> .....	123
10	Kompaktiranje i sinterovanje ultradisperznih i nanostrukturnih prahova na bazi bakra i glinice .....	133
11	Hladna plastična deformacija nanostrukturnih Cu-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> materijala .....	179
12	Mehanizmi ojačavanja u sistemu Cu-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	199
13	Uporedna analiza svojstava nanostrukturnih Cu-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> materijala dobijenih različitim postupcima sinteze .....	203
14	Zaključna razmatranja.....	207



## 1 Uvod

S obzirom da su nanostruktirni materijali prepoznati kao glavni nosioci privrednog razvoja na globalnom nivou i da, kao takvi, imaju jednu od odlučujućih uloga u oblikovanju 21. veka, nanotehnologijama je posvećena velika pažnja u širokim naučnim krugovima. Ovi materijali imaju drugačija, značajno poboljšana, svojstva u odnosu na materijale velike zapremine od kojih potiču, a njihova primena vidljiva je u svim industrijskim oblastima.

Istraživanje, razvoj i korišćenje savremenih nanostrukturnih materijala, kao i metode i postupci njihove sinteze u ultra finom opsegu reda veličine milionitog dela milimetra zahtevaju multidisciplinarni pristup iz oblasti fizike, hemije, biologije, matematike i inženjerstva.

Akademsko izučavanje nanostrukturnih materijala, kako njihove sinteze, strukture i svojstava, tako i primene nema dugu istoriju. Prvo pominjanje termina nanotehnologija vezuje se za kraj 1959. godine kada je fizičar R. Feynman opisao mogući razvoj procesa koji uključuje promene na nivou individualnih atoma i molekula na sastanku Američkog društva fizičara (Poole et al., 2003). Termin nanotehnologija koji se i danas koristi prvi je definisao N. Taniguchi sa Tokijskog univerziteta za nauku 1974. "Nanotehnologija se uglavnom sastoji od procesiranja, razdvajanja, konsolidacija i deformacije materijala na atomarnom ili molekulskom nivou". Njegovu definiciju je znatno proširio Dr. K. Eric Drexler u svojoj knjizi "Motori stvaranja: Dolazak ere nanotehnologije" (*Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology*) objavljene 1986. godine.

Danas nanotehnologija pruža velike mogućnosti za dobijanje materijala izuzetnih performansi i, kao takva, primenjuje se u sledećim oblastima: avio i automobilske industriji, raketnoj tehnici, elektronici i elektrotehnici, nuklearnoj tehnologiji, ali i u prehrambenoj i tekstilnoj industriji, zdravstvu i mnogim drugim.

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

Početak proizvodnje kompozitnih materijala se vezuje za materijale sa matricom od polimera. Međutim, poslednjih godina težište se pomera

ka materijalima koji za osnovu imaju keramiku ili metal (Mortensen et al., 2001) zbog velikih prednosti u odnosu na polimere, kao što su:

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

Od pedesetih godina prošlog veka, kada se prvi put pominju kompozitni materijali, pa do danas izučavan je veliki broj kombinacija osnovnog metala (Al, Cu, Ni, Mg, Ti, Fe, Co i dr.) i materijala koji se koristi za ojačavanje osnove (oksidi, boridi, karbidi, metalna vlakna i sl.) (Eckert et al., 2001). Izborom odgovarajuće kombinacije osnovnog metala i materijala za ojačavanje, ali i njihovog međusobnog odnosa, moguće je postići širok spektar svojstava konačnog materijala, što izlazi iz okvira mogućnosti klasične metalurgije.

U odnosu na konvencionalne materijale, MMC materijali imaju značajne prednosti:

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

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

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

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

U okviru monografije, polazeći od teorijskog prikaza sinteze, strukture, svojstava i primene nanostrukturnih materijala, dati su originalni eksperimentalni rezultati uporedne analize različitim postupcima sintetisanih disperzno ojačanih nanostrukturnih kompozitnih Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> materijala sledećih sistema:

- nanokompozitnog Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistema dobijenog mehaničkim legiranjem komercijalnog praha bakra dobijenog elektrolitičkim postupkom i glinice sintetisane sol-gel metodom,
- nanokompozitnog Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistema na bazi praha dobijenog termohemijskim postupkom, taloženjem iz tečne faze,
- nanokompozitnog Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistema dobijenog kombinacijom hemijskog postupka sinteze i mehaničkog legiranja.



## 2 Nanostrukturni materijali

### 2.1 *Sinteza nanostrukturnih materijala*

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.

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).

Iako polazna struktura trpi izvesne promene tokom dalje prerade, u osnovnim crtama se zadržava u strukturi krajnjeg proizvoda (Ristić, 2003) i nameće neophodnost razrade većeg broja metoda za sintezu nanostrukturnih prahova.

Podela metoda sinteze nanostrukturnih materijala se može izvršiti u zavisnosti od faze u kojoj se one dešavaju: čvrstoj, tečnoj ili gasovitoj.

Takođe, sinteza nanostrukturnih materijala se generalno može podeliti na metode sa „bottom – up“ pristupom i metode sa „top – down“ pristupom. U „bottom – up“ pristupu nanočestice se grade atom po atom ili molekul po molekul, dok u „top – down“ pristupu, velike zapremine se postepeno proporcionalno smanjuju do potizanja nanometarskih dimenzija, što se ostvaruje npr. mehaničkim tretmanom. Aktuelne nanotehnologije tragaju za optimizacijom relevantnih parametara tehnoloških procesa u cilju dobijanja određenih specifičnih svojstava, pri čemu se trenutno razmatraju četiri glavna pristupa industrijske proizvodnje nanočestica. Oni su bazirani na različitim mehanizmima odgovornim za formiranje nanočestica: taloženje iz gasne faze („bottom – up“ pristup), taloženje iz tečne faze („bottom – up“ pristup), isparavanje –

kondenzacija („bottom – up“ pristup) i procesi mehaničkog usitnjavanja („top – down“ pristup) (Siegel et al., 1999).

Pored navedenog, osnovne metode sinteze nanostrukturnih prahova na kontrolisan način mogu se podeliti na metode koje se zasnivaju se na:

- mehaničkom tretmanu – mehaničko legiranje (Korać, 2009; Anderson et al. 1992),
- fizičko-hemijskim reakcijama – taloženje iz rastvora soli metala (sol-gel, hidrotermalna sinteza) (Anđić, 2007; Filetin, 2003; Brinker et al., 1990), redukcija oksida metala (Mitkov et al., 1998), hidrid-dehidrid postupak (Mitkov et al., 1998), postupak reakcione sinteze (Mitkov et al., 1998), isparavanje-kondenzacija (Mitkov et al., 1998), sublimaciono sušenjem (Milošević, 1990; Tretyakov, 1997), reakcije u aerosolu – konverzija tečnost-čestica (sprej piroliza) i konverzija gas-čestica (procesu fizičke depozicije pare – PVD procesi i procesi hemijske depozicije pare - CVD procesi) (Marinković, 2009; Jugović, 2008), i
- elektrolitičkom taloženju (Mitkov et al., 1998).

### 2.1.1 Postupak mehanosinteze nanostrukturnih materijala

Sinteza različitih tipova materijala, od metalnih do jonskih (legure, jedinjenja, kompoziti) sa raznolikošću strukture (kvazikristalna, amorfna, kristalna) može se dobiti u postupku mehanosinteze (Milošević, 1999; Matteazzi et al., 1997). 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. 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 značajnim količinama.

Mehaničko legiranje je proces koji je razvio J. Benjamin sa saradnicima u Istraživačkoj laboratoriji Paul D. Merica 1966. godine u International Nickel Co. (INCO), kao tehniku za disperzno ojačavanje legura nikla oksidnim inkluzijama nano veličine za izradu gasnih turbina (Benjamin, 1973; El-Eskandarany, 2001). Od tada do danas se procesom mehaničkog legiranja dobija širok spektar prahova legura uključujući kvazi kristale, amorfne faze i nano-intermetalna jedinjenja.



U toku mehaničkog legiranja čestice praha su uzastopno spljoštene, hladnozavarene, polomljene i ponovo zavarene. Svaki put kada dođe do sudara dve kugle određena količina praha biva zarobljena između njih. Sila udara plastično deformiše čestice praha dovodeći do deformacionog ojačavanja i loma. Novostvorena površina omogućava međusobno zavarivanje čestica, što dalje vodi do povećanja veličine čestica. Pošto su u početnim stadijumima procesa čestice duktilne (ako se koristi kombinacija duktilna-krta komponenta, kao što je kod oksidima disperzno ojačanih materijala; *ODS-Oxide Dispersion Strengthening*), njihova težnja za zavarivanjem i formiranjem velikih čestica (i do tri puta većih od početnih prahova) je visoka. Sa daljim deformisanjem, čestice praha dalje deformaciono ojačavaju, a zatim usled zamora materijala dolazi do njihovog loma. Nastali usitnjeni fragmenti mogu nastaviti sa smanjenjem veličine čestica u odsustvu jakih aglomeracionih sila. U ovom stadijumu procesa sklonost ka lomu je veća od sklonosti ka hladnom zavarivanju (Slika 1) (Korać, 2009; Suryanarayana, 2001). Dalji uticaj meljućih tela manifestuje se rafinacijom čestica. U toku mehaničkog legiranja dolazi do uvođenja velike energije deformacije u čestice praha, što se manifestuje prisustvom različitih kristalnih defekata, kao što su dislokacije, praznine, greške u slogu i povećani broj granica zrna.

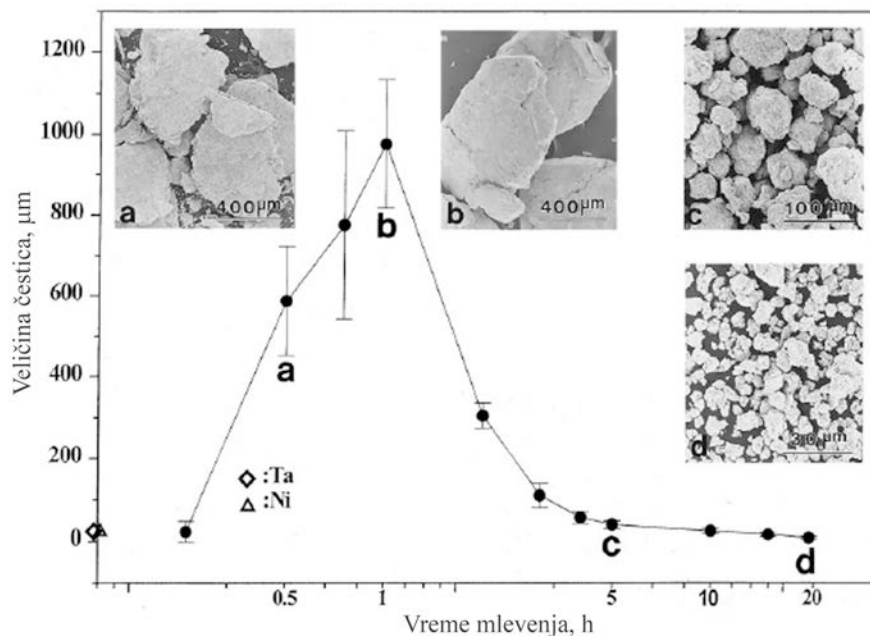
Kao rezultat procesa mehaničkog legiranja dobijaju se kompozitni prahovi stabilne homogene strukture u kojima je prosečno rastojanje disperzoida jednako rastojanju zavarenih površina praha duktilnog metala (Korać, 2009; Suryanarayana, 2001; Hwang et al., 2005; Baláž et al., 2002). Slika 2 prikazuje karakterističnu strukturu disperzno ojačanih legura u toku i na kraju procesa mehaničkog legiranja.

J. Thompson i C. Politis su prvi put pomenuli sintezu nanokompozitnih materijala mehaničkim legiranjem 1987. godine (Thompson et al., 1987), iako se termin formiranja nanometarske kristalne strukture dobijene mehaničkim legiranjem pojavljuje tek godinu dana kasnije (Shingu et al., 1988).

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 (Mitkov et al., 1998).

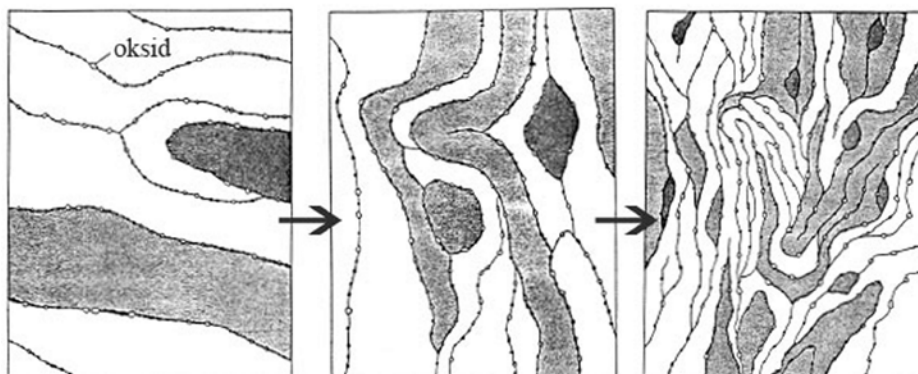
Za dobijanje finih prahova, obično se koriste mlinovi sa kuglama, kod kojih mlevenje vrše kugle (čelične, od čvrste legure, keramičke).

Udarno naprezanje, koje je potrebno primeniti da bi došlo do loma krtoq materijala u mlinu, zavisi od defekata u strukturi i osetljivosti na rast loma (German, 1994).



Slika 1. Uticaj vremena mlevenja na veličinu čestica (Suryanarayana, 2001)

Mehanizam mlevenja zavisi od nekoliko faktora (Mitkov, 1993; Benjamin et al., 1974a; Maurice et al., 1990): 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.



Slika 2. Šema mikrostrukturnih promena u toku mlevenja u sistemu karakterističnom za ODS (Suryanarayana, 2001)

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 (German, 1994).

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 (Mitkov et al., 1998; German, 1994).

U mlinovima sa kuglama najpogodnije je vršiti mlevenje tvrdih i krtih materijala. Na ovaj način dobijeni prahovi odlikuju se velikom nasipnom gustinom, a oblik čestica je nepravilan (Mitkov et al., 1998) (Slika3). 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.



Slika 3. Prah disperzno ojačanog bakra proizveden mlevenjem (Mitkov et al., 1998)

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.

## 2.1.2 Fizičko-hemijski postupci sinteze nanostrukturnih materijala

### 2.1.2.1 Taloženje iz rastvora soli metala

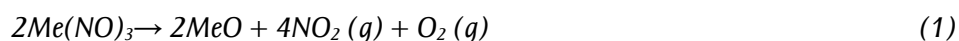
Iz rastvora soli metala, kao što su nitrati, hloridi ili sulfati mogu se određenim tretmanom proizvesti talozi metala iz kojih se relativno lako, mlevenjem mogu dobiti prahovi (Korać, 2009, Anderson et al., 1992). Proces se sastoji iz dve faze. U prvoj fazi (taloženje metala), soli metala se rastvaraju u vodi i talože kao sekundarna komponenta. U drugoj fazi procesa, vrši se mlevenje taloga u prah. Ovim postupkom, dobijaju se prahovi čistoće 99,8%. Čestice su veoma sitne i, kao takve, 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 susedastog), netečljivi i sa malom gustinom pakovanja.

U okviru rada (Jena et al., 2001; Jena et al., 2004a) prikazana je mogućnost proizvodnje Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanokompozita hemijskim putem, taloženjem iz tečne faze, sa homogenom raspodelom disperzoida, kao alternativa procesa mehaničkog legiranja sa mnogo većom perspektivom za proizvodnju na industrijskom nivou.

Osnova za ova istraživanja nove metode dobijanja nanokompozita bazirana je na termodinamičkim kalkulacijama (Brocchi et al., 2004). Poznato je da jedinjenja tipa karbonata, nitrata i sl. disosuju dajući okside sa veoma finim česticama. Za dobijanje kompozita nikla i bakra sa Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nitrati predstavljaju odličan izbor. Ispitivan je dvostepeni proces: disocijacija nitrata (dehidratacija vodenog rastvora) praćena redukcijom oksida. Konstanta ravnoteže u funkciji temperature pokazuje da iznad 650K (377°C), disocijacija nitrata predstavlja termodinamički najpogodniju reakciju.

Jednačina disocijacije nitrata je:



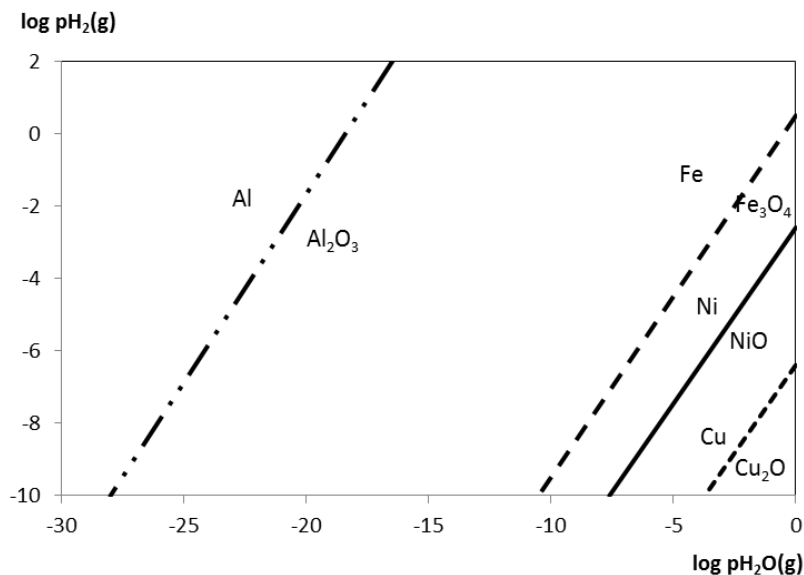
Sledeći korak u procesu je redukcija vodonikom nastalih oksida metala prema hemijskoj reakciji:



Slika 4 predstavlja ravnotežni fazni dijagram za Al, Cu, Ni i Fe na 230°C. Sa slike se vidi da se bakar, nikal i železo redukuju dok je oksid aluminijuma veoma stabilan u prisustvu vodonika, što je i osnova dobijanja kompozitnih materijala hemijskim putem iz rastvora.

Takođe, u (Brocchi et al., 2004) je pokazano da na temperaturi redukcije od 350°C jedino je potpuno redukovano oksid bakra dok je stepen redukcije oksida nikla i železa 75-80%. Do njihove potpune oksidacije dolazi na temperaturi od 850°C. Tako, za sistem Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> optimalna temperatura redukcije je 350°C.

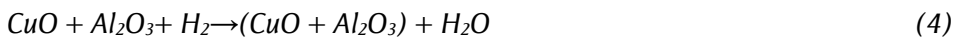
U radu (Jena et al., 2001) prikazana su dva načina hemijske sinteze prahova Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, taloženjem iz tečne faze. Prahovi su sadržali 12,5 tež% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



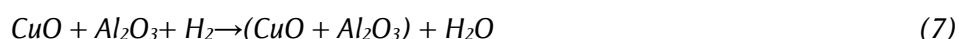
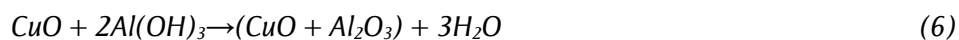
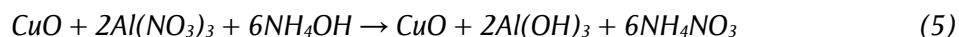
Slika 4. Ravnotežni fazni dijagram za Al, Cu, Ni i Fe na 500K (227°C)

Osnove metoda 1 i 2 za hemijsku sintezu nanokompozitnih prahova, taloženjem iz tečne faze, su:

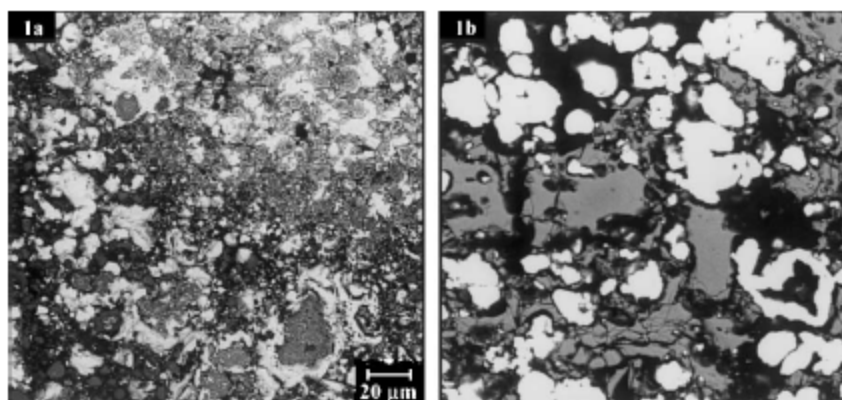
**Metod 1.** Određena količina aluminijum(III)-nitrata je rastvorena u malo destilovane vode i dodata je odgovarajuća količina CuO. Formirani gel je zagrevan na 400-450°C (uklanjanje azotnih oksida i vode), a zatim na 850°C (transformacija do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Wen et al., 1999; Janbey et al., 2001)) da bi se dobila mešavina oksida Cu i Al. Mešavina oksida je tada briketirana na sobnoj temperaturi i redukovana u atmosferi vodonika, a zatim sinterovana na 975°C/2h, što je prikazano sledećim hemijskim reakcijama:



**Metod 2.** U drugom slučaju, takođe, su pomešani aluminijum(III)-nitrat i bakar(II)-oksid u odgovarajućoj razmeri u destilovanoj vodi, s tim da je dodata i stehiometrijska količina amonijum-hidroksida zbog hidrolize nitrata aluminijuma do aluminijum-hidroksida. Čvrsta faza je zatim žarena na 850°C radi razlaganja Al(OH)<sub>3</sub> do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Mešavina oksida je, kao i u prvom slučaju briketirana, redukovana i sinterovana pod istim uslovima. Sledećim hemijskim reakcijama opisan je drugi način sinteze nanokompozitnih materijala na bazi bakra i glinice.



Zaključeno je da se potpuna redukcija odvija u toku 10 min na veoma niskim temperaturama  $\sim 250^\circ\text{C}$  i pri niskom parcijalnom pritisku vodonika (0,15 atm), što je u saglasnosti sa nekim prethodnim rezultatima (Oh et al., 1998). U oba slučaja postignuta je homogena raspodela disperzoida u matrici što je potvrđeno SEM analizom (Slika 5) (SEM - Skanirajuća elektronska mikroskopija).



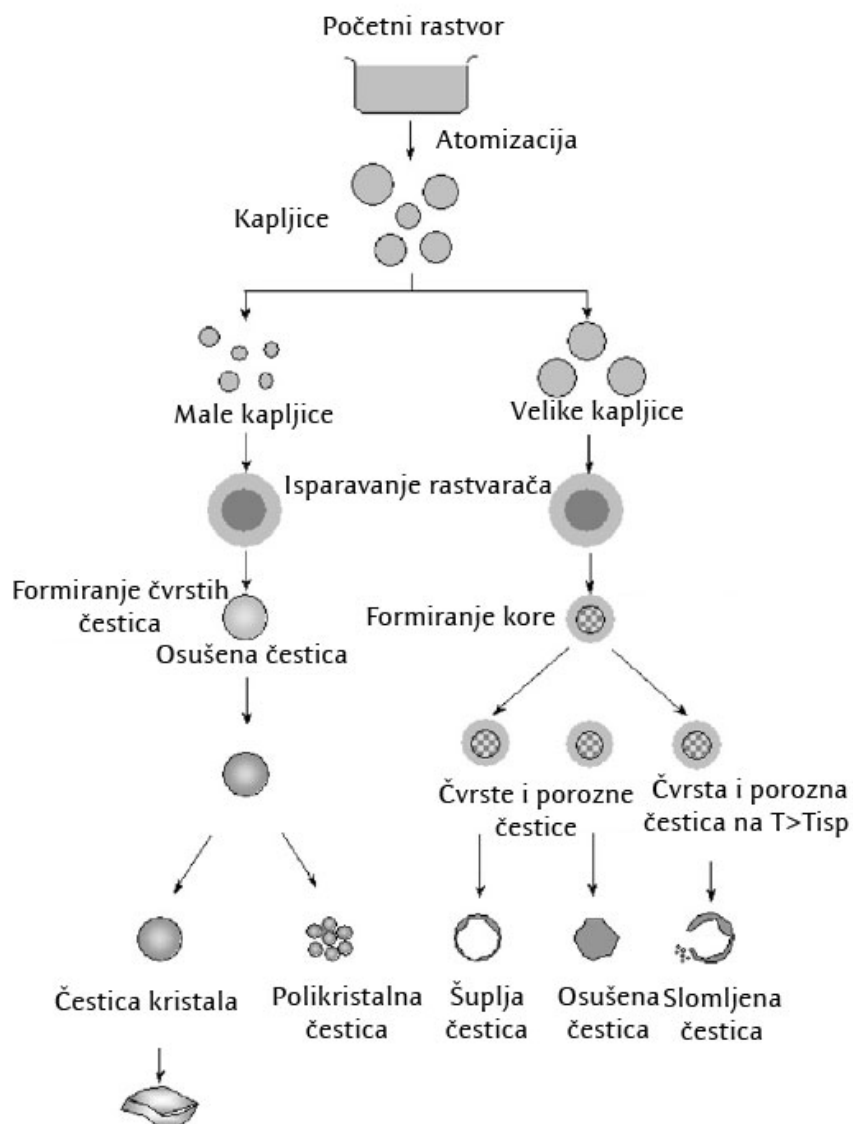
Slika 5. SEM fotografija kompozita Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sa 12,5 tež. % a) metod 1 i b) metod 2

Druga grupa istraživača koja se takođe bavila problematikom otklanjanja nedostataka konvencionalnih metoda dobijanja kompozita Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> su Lee i sar. sa Korejskog instituta za mašinstvo i materijale (Lee et al., 2001; Kim et al., 2001; Lee et al., 2004a). Oni su za sintezu koristili termohemijski postupak, koji je u osnovi sličan prethodno opisanom postupku dobijanja kompozita iz nitrata (metoda 2 – Jena i sar.). Po njima, proces dobijanja kompozitnih materijala prolazi kroz četiri faze:

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

Za dobijanje praha prekursora korišćena je metoda sušenja raspršivanjem, proces koji je poslednjih godina uzeo veliko učešće pri dobijanju prahova mikronske i submikronske veličine (McCandlish et al., 1994). Prednosti ovog načina sušenja su kontrola veličine, morfologije i

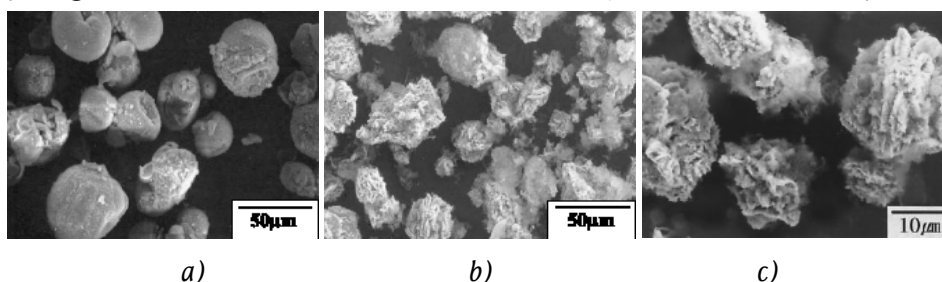
sastava čestica, kao i značajna mogućnost industrijske primene sa aspekta niske cene i visoke produktivnosti (Okuyama et al., 2003; Iskandar et al., 2003). Osnovu procesa sušenja raspršivanjem čini protiv-strujni tok rastvora i toplog vazduha koji obezbeđuje uklanjanje vlage u cilindričnom reaktoru dajući, pod odgovarajućim procesnim uslovima, kao proizvod pojedinačne čestice sub-mikronske veličine (Slika 6). Zbog specifičnog načina sušenja sprečava se aglomeracija sitnih čestica velike površinske energije.



Slika 6. Različite morfologije čestica dobijene sušenjem raspršivanjem



Nakon sušenja raspršivanjem rastvora soli prah prekursora činile su sferične čestice veličine od 20–50 $\mu\text{m}$  sa srednjim prečnikom od 30 $\mu\text{m}$  (Slika 7a). Svaka čestica praha je predstavljala homogenu mešavinu soli Cu i Al, kao i vode. Nakon termičkog tretmana osušenih prahova došlo je do nasumičnog uklanjanja vlage i  $\text{NO}_3$ , tako da su čestice postale nepravilnog oblika (Slika 7b). Redukcijom u atmosferi vodonika čestice su postigle dendritnu strukturu (Slika 7c) sa srednjom veličinom od 30 $\mu\text{m}$ .



Slika 7. SEM fotografije prahova a) prekursora, b) nakon žarenja i c) nakon redukcije

Dobijanje kompozitnih materijala na bazi bakra i glinice hemijskim putem, taloženjem iz rastvora omogućilo je homogenu raspodelu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  disperzoida unutar bakarne osnove, čime su se prevazišli problemi dosadašnjih pokušaja dobijanja ovih materijala i postigla uniformna struktura, a samim tim i poboljšane osobine.

### 2.1.2.2 Sol-gel postupak

Sol-gel postupak podrazumeva nastajanje neorganskih mreža iz koloidnog rastvora (sol) preko geliranja sola do formiranja mreže u kontinuiranoj tečnoj fazi (gel). Koloidni rastvor predstavlja rastvor koji sadrži vrlo sitne čestice, veličine od 1nm do 1 $\mu\text{m}$ , koje su homogeno suspendovane u tečnosti. Gel je koloidna suspenzija tečne u čvrstoj materiji, pri čemu nastaje želatinasti materijal čvršći od sola. Prekursor, tj. polazni materijal za sintezu tog koloida sastoji se od atoma metala okruženih različitim reaktivnim ligandima (atomi vezani na centralni atom) (Filetin, 2003).

U ovom postupku kao prekursori mogu se koristiti metaloorganska jedinjenja, kao što su formati, acetati, acetyl-acetonati, ali se najčešće koriste alkoksidi željenih metala (Brinker et al., 1990). Metal-alkoksidi, opšte formule  $\text{M}(\text{OR})_x$ , su jedinjenja sklona hidrolizi pri čemu dolazi do zamene alkoksidne grupe hidroksilnom koja potiče iz vode.

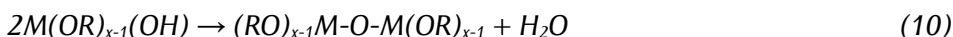
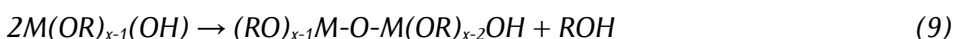
Osnovu sol-gel postupka predstavljaju tri reakcije: hidroliza, kondenzacija alkohola i kondenzacija vode.

Hidroliza i kondenzacija metal-alkoksida odvijaju se mehanizmom nukleofilne supstitucije uz izdvajanje molekula alkohola – alkoksolacija, ili molekula vode – oksolacija (Brinker et al., 1990; Chow et al., 2002).

Proces hidrolize se može predstaviti sledećom opštom jednačinom:



Formirani sol može dalje reagovati, pri čemu dolazi do kondenzacije (polimerizacije):

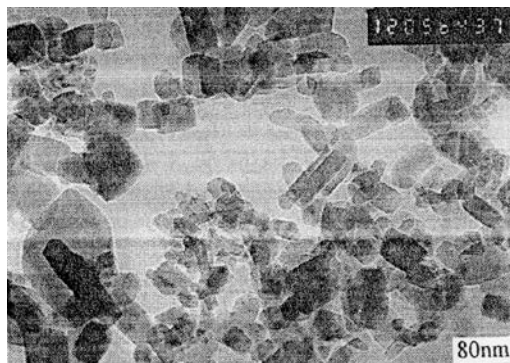


Pri kondenzaciji, dva hidrolizovana fragmenta se spajaju, uz oslobađanje alkohola i vode. Povezivanjem stvorenih OH-grupa može nastati prostorna struktura sa vezama metalkiseonik, što rezultuje stvaranjem gela (Brinker et al., 1990; Jena et al., 2001).

Svojstva pojedinih neorganskih mreža zavise od više parametara, koji utiču na brzinu reakcija hidrolize i kondenzacije, kao što su pH vrednost, temperatura i vreme reakcije, koncentracija reagensa, vrsta i koncentracija katalizatora, temperatura i vreme starenja, kao i sušenje (Filetin, 2003). Postupkom hidrolize pri niskim pH vrednostima nastaje gel sa trodimenzionalnom strukturom u obliku mreže, dok pri visokim pH vrednostima dolazi do nukleacije oksidnih prahova direktno iz rastvora (Brinker et al., 1990).

Prednosti sol-gel metode ogledaju se u velikoj čistoći sintetizovanog praha, velikoj homogenosti usled mešanja na molekulskom nivou i mogućnosti dobijanja čestica kontrolisane veličine. Nedostaci ove metode sinteze su potreba za naknadnom kalcinacijom u cilju dobijanja čestica zahtevanog faznog sastava, visoka cena alkoksidnih reagenasa i njihova velika osetljivost na vlagu (Brinker et al., 1990).

Postupak sinteze neaglomerisanog nano praha glinice sol-gel metodom, odnosno metodom dobijanja koloidnog gela dodavanjem NH<sub>3</sub>×H<sub>2</sub>O u rastvor Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>×9H<sub>2</sub>O uz intenzivno mešanje i korišćenje polietilenglikola za deaglomeraciju prikazan je u radu (Wu et al., 2001). Nakon odgovarajućih termičkih tretmana, iz koloidnog gela se taloži α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Na Slici 8 dat je prikaz mikrostrukture α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> praha dobijenog prethodno opisanim sol-gel postupkom.



Slika 8. Mikrostruktura  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> praha dobijenog sol-gel metodom (TEM)

U radu (Oh et al., 1998) prikazan je postupak sinteze  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pri čemu se kao polazne hemikalije koriste Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>×9H<sub>2</sub>O, trietanolamin, saharoza i HNO<sub>3</sub>. U početnoj fazi postupka, mešaju se jednake količine Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>×9H<sub>2</sub>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<sup>3+</sup>-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<sub>3</sub>. 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Termički tretman prekursora odvija se na vazduhu u toku 1 časa pri temperaturama od 800, 900, 1000, 1100 i 1150°C i brzini zagrevanja od 8°C/min. Karakterizacija prahova dobijenih prethodno opisanim postupkom ukazuje da su dobijeni neaglomerisani nanokristalni prahovi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sa veličinom čestica od oko 20nm.

### 2.1.2.3 Hidrotermalna sinteza

Hidrotermalna sinteza se zasniva na izlaganju polaznih komponenti visokoj temperaturi (oko 400°C) i pritisku (do 100 MPa), koji utiču na kinetiku faznih transformacija, tokom koje se, uz prisustvo rastvarača ili mineralizatora, rastvara i rekristalizuje materijala koji je,

pod običnim uslovima, teško rastvorljiv, pri čemu nastaju nehidratirane oksidnečestice (Srđić, 2001; Stojanović, 2009).

Proces hidrotermalne sinteze se sastoji iz sledećih faza: priprema prekursora, hidrotermalna reakcija, odvajanje čestica od tečne faze i kolektovanje praha.

Prvu fazu u procesu hidrotermalne sinteze predstavlja izbor i priprema prekursora, koji može biti u obliku: rastvora (vodeni rastvori hlorida, nitrata, acetata); suspenzija u kojima su dispergovani oksidi, hidroksidi ili karbonati; suspenzija u kojima su dispergovani prahovi čistih metala ili metalnih legura; kao i jednofazni i dvofazni gelovi.

U fazi hidrotermalne reakcije, čestice mogu biti formirane u procesu rastvaranja i ponovnog očvršćavanja ili u "*in situ*" procesu transformacije. Pri formiranju čestica u procesu rastvaranja i ponovnog očvršćavanja dolazi do rastvaranja polaznih čestica, pri čemu se povećava koncentraciju jona u tečnoj fazi, koje, u hidrotermalnim uslovima, vodi ka homogenoj ili heterogenoj nukleaciji nove, stabilnije, faze čijim rastom nastaju finalne, nehidratirane čestice. U "*in situ*" procesu transformacije, u česticama prekursora suspendovanim u tečnoj fazi odvija se polimorfna fazna transformacija, koja može biti praćena odgovarajućom hemijskom reakcijom tokom koje dolazi do difuzije prema i od formiranih nukleusa, kao i eventualnog transporta proizvoda reakcija u okolnu sredinu (Srđić, 2001).

Pri hidrotermalnoj sintezi moraju se strogo kontrolisati svi parametri procesa u cilju obezbeđenja zahtevanog faznog sastava i stehiometrije. Od izuzetnog značaja je pravilan izbor prekursora, kao i stepen popunjenosti reaktora tečnom fazom. Svojstva sintetisanog praha zavise od: baznosti sredine, koncentracije reagenasa, temperature sinteze, prirode prekursora i mineralizatora.

Uređaji za sintezu materijala u hidrotermalnim uslovima ili tzv. autoklavi moraju biti otporni na visoko korozivne rastvarače na visokim temperaturama i pritiscima. Hidrotermalni autoklavi moraju biti inertni prema kiselinama, bazama i oksidacionim agensima. Pored toga, moraju se lako sastavljati i rastavljati, kao i imati dovoljnu dužinu kako bi se postigao zahtevani temperaturni gradijent. Takođe, kod ovih uređaja mora biti obezbeđena dobra hermetičnost bez bilo kakvog curenja u zahtevanom opsegu temperatura i pritisaka. Imajući u vidu navedeno, hidrotermalni autoklavi se izrađuju kao debeli cilindri od stakla, kvarca ili legura visoke čvrstoće, kao što je nerđajući čelik, super legure na bazi kobalta, titan i njegove legure.

Osnovna prednost postupka hidrotermalne sinteze, pored mogućnosti korišćenja jeftinih prekursora, je dobijanje nehidratiranih oksida u jednostepenom procesu, pri čemu se eliminiše potreba za

naknadnom kalcinacijom i mlevenjem. Zbog mogućnosti taloženja direktno iz rastvora, kod hidrotermalne sinteze, moguća je kontrola brzine i uniformnosti nukleacije, rast i starenje, što obezbeđuje kontrolu veličine, morfologije i aglomeracije.

S obzirom na mogućnost reciklaže i bezbednog odlaganja otpada koji se ne može reciklirati, kao i uštede energije, jer su temperature sinteze niske, hidrotermalni procesi su, sa aspekta zaštite životne sredine, značajno prihvatljiviji od bilo koji drugih procesa.

#### **2.1.2.4 Redukcija oksida metala**

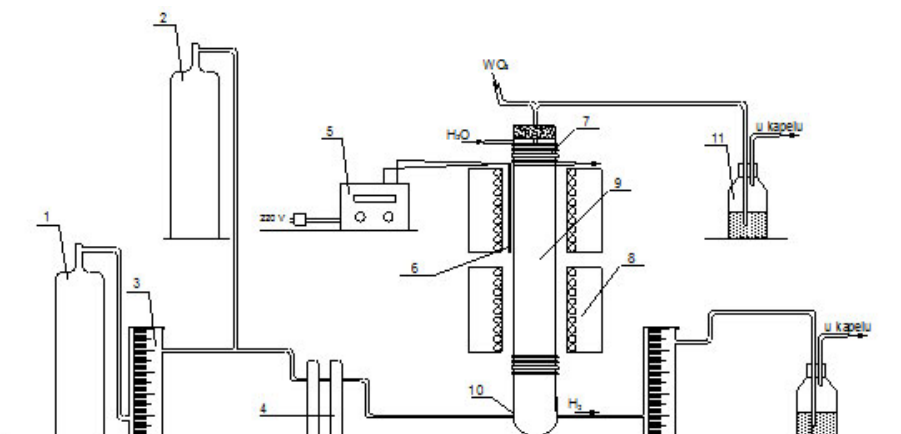
Jedan od načina dobijanja prahova je razlaganje čvrste faze gasom, čiji je karakterističan predstavnik redukcija oksida. Pre same redukcije potrebno je odgovarajući oksid metala prečistiti. Redukcija oksida se vrši termohemijskom reakcijom koja uključuje redukujući gas, kao što je ugljen monoksid, vodonik, generatorski gas, vodeni gas ili prirodni gas (Mitkov et al., 1998; German, 1994). 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.

U cilju sinteze praha volframa zahtevanih fizičkih i strukturnih svojstava, razvijen je postupak redukcije praha  $WO_3$  vodonikom u vertikalnom cevnom reaktoru (Kamberović et al., 2011; Kamberović et al., 2011a). Proces predstavlja jedan sasvim novi pristup u odnosu na konvencionalne postupke u horizontalnom cevnom reaktoru. Prednost postupka je intenzivan kontakt reducenta sa česticama oksida, usled čega se postiže veći stepen redukcije i skraćuje vreme trajanja procesa na svega nekoliko sekundi u odnosu na proces u horizontalnoj cevi, koji traje i po nekoliko časova. Prema mehanizmu procesa redukcije u vertikalnom cevnom reaktoru, ultra fine i nano čestice praha volframa nastaju kao rezultat neprezanja i pucanja krupnih čestica najpre u zoni redukcije, a potom i, usled odgovarajućeg temperaturnog šoka, van te zone.

Na Slici 9 dat je šematski prikaz aparature za redukciju  $WO_3$  vodonikom u vertikalnom cevnom reaktoru, koja se sastoji od:

- sistema za dovođenje gasa,
- sistema za prečišćavanje gasa,
- agregata za zagrevanje,
- sistema za dodavanje polaznog praha (vibracioni dodavač),
- instrumenata za merenje i regulaciju procesa,

- kvarcne cevi, unutrašnjeg prečnika Ø22mm i visine h = 540mm,
- sistema za hlađenje.



1. Boca sa vodonikom, 2. Boca sa azotom, 3. Rotametar, 4. Kolone za prečišćavanje, 5. Termoregulator, 6. Termopar, 7. Vibracioni dodavač, 8. Hladnjak, 9. Elektrootporna peć, 10. Kvarcna cev, 11. Stakleni dodatak, 12. Posuda sa ledom, 13. Ispiralica

Slika 9. Šema aparature za redukciju WO<sub>3</sub> vodonikom u vertikalnom cevnom reaktoru (Kamberović et al., 2011; Kamberović et al., 2011a)

Sistem za dovod gasa sastoji se iz dve boce, jedna je sa komprimovanim vodonikom, a druga sa azotom. Boca sa vodonikom je, preko gumenog creva povezana sa kolonom u kojoj se nalazi CaCl<sub>2</sub>, na koju se dalje preko gumenog creva nadovezuje ispiralica sa sumpornom kiselinom. Ispiralica sa sumpornom kiselinom i kolona sa CaCl<sub>2</sub> služe za uklanjanje vlage iz vodonika. Protok gasa na izlazu iz boce sa vodonikom meri se rotametrom. Za zagrevanje kvarcne cevi koristi se elektrootporna peć. Parametri procesa su temperatura i protok vodonika, dok se vreme zadržavanja čestica praha WO<sub>3</sub> u reakcionoj zoni peći izračunava pomoću odgovarajućih jednačina, a na osnovu poznatih vrednosti odgovarajućih parametara: dužina cevi, prečnik čestica, gustina čestica, brzina gasa, gustina gasa, viskozitet i konstanta gravitacije. Merenje temperature i njena regulacija vrši se termoregulatorom, koji je spojen sa peći preko termopara PtRh-Pt, uvučenog odzgo sa spoljne strane kvarcne cevi. Unutrašnji prečnik kvarcne cevi iznosi 22mm i ona je postavljena vertikalno kroz elektrootporna peć pričvršćenu za metalni ram. Cev je sa obe strane zatvorena gumenim zatvaračima. Delovi kvarcne cevi, koji izlaze iz peći hlade se pomoću bakarnog hladnjaka u obliku spirale, kroz koji cirkuliše voda. Sa donje strane kvarcne cevi napravljen je kvarcni šlif

na koji se pričvršćuje kvarcni dodatak od pireksa i koji sa strane ima postavljene dve simetrične olive, za dovod i odvod vodonika. Crevo za odvod vodonika na svom kraju ima ispiralicu sa vodom. Dodatak služi kao kolektor praha. U toku procesa redukcije, sa donje strane kvarcne cevi postavlja se staklena čaša napunjena hladnom vodom i ledom, tako da je kolektor praha od pireksa potpuno zaronjen u nju u cilju sprečavanja reoksidacije redukovanih čestica. Na ovaj način se postižu dopunska naprezanja u česticama usled termošokova, koja dovode do njihovog pucanja. Sa gornje strane kvarcne cevi stavljen je gumeni čep, u koji je uvučena staklena cevčica na koju se nadovezuje gumeno crevo. U gumeno crevo je postavljena trokraka cev, tako što su dva kraka povezana sa gumenim crevom, a odozgo, kroz treći krak se postavlja stakleni levak kroz koji se ubacuje određena doza praha. Unutrašnji prečnik staklenog levka je 4,75mm, a spoljni 7,75mm. Na kraju ovog creva nalazi se ispiralica sa vodom.

#### **2.1.2.5 Hidrid-dehidrid postupak**

Reverzibilni hidrid-dehidrid proces sastoji se iz dve faze. Prvu fazu čini zasićenje metala vodonikom, što izaziva povećanje krтости 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 (Mitkov et al., 1998).

#### **2.1.2.6 Postupak reakcione sinteze**

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, Ni<sub>3</sub>Al, Ni<sub>3</sub>Si, TiAl<sub>2</sub>, Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, NbAl<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>Al i TaAl<sub>3</sub>.

#### **2.1.2.7 Isparavanje-kondenzacija**

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 sudežera, mada se mogu dobiti i sferni, polikristalni aglomerati (Mitkov et al., 1998).

#### **2.1.2.8 Sublimaciono sušenje**

Razvoj nove generacije savremenih materijala i u okviru njih posebno nanostruktura, uključuje i vrlo specifične tehnologije kakva je kriotehnologija, odnosno, sublimaciono sušenje (Milošević, 1999; Tretyakov et al., 1997). 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, stabilizuje 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.

#### **2.1.2.9 Sinteza nanostrukturnih materijala reakcijama u aerosolu**

Reakcijama u aerosolu, koji se definiše kao suspenzija čvrstih ili tečnih čestica dispergovanih u gasnoj fazi, veoma uspešno se može izvršiti sinteza širokog spektra nanostruktura.

Kontrolisanom reakcijom u disperznom sistemu (aerosol) moguće je dirigovati veličinu, morfologiju, oblik i strukturu konstitutivnih elemenata dobijenog nanostrukturnog materijala, bilo da se radi o procesima aerosol sinteze u proizvodnji prahova ili o procesima pri dobijanju filmova.

Predosti procesa sinteze nanostrukturnih materijala reakcijama u aerosolu pri proizvodnji prahova su:

- jednostavan postupak dobijanja oksidnih, neoksidnih, metalnih i kompozitnih prahova kompleksnog sastava,
- dizajniranje materijala na molekularnom nivou,
- sferna morfologija sa punim ili šupljim sferama,
- uska raspodela veličine čestica,
- veoma homogen sastav,
- amorfni i nanostrukturni prahovi,
- monodisperzne ili polidisperzne čestice,
- ekološko čisti materijali i tehnologije.



Pri dobijanju filmova, prednosti procesa aerosol sinteze su (Purwanto et al., 2008):

- brzina depozicije i debljina filma se lako kontrolišu,
- nema ograničenja za dimenzije i oblik supstrata,
- jednostavna mogućnost dopiranja filma sa svakim elementom, u svakoj proporciji dodatkom određenih dopirajućih elemenata u početni rastvor,
- mogućnost dobijanja slojevitih filmova i filmova sa gradijentom koncentracije,
- ne zahteva vakuum ni u jednoj fazi procesa.

Dobijanje ultra finih i nanostrukturnih čestica aerosol sintezom, vrši se:

- metodom sprej pirolize, koja, u osnovi, podrazumeva konverziju tečnost-čestica, i
- procesima fizičke depozicije pare – PVD (*Physical Vapor Deposition*) procesi i hemijske depozicije pare - CVD (*Chemical Vapor Deposition*) procesi, koji podrazumevaju konverziju gas-čestica.

#### *Sprej piroliza*

Metoda sprej pirolize obuhvata formiranje prekursorskog rastvora na bazi soli metala polaznih komponenti i/ili metal-organskih jedinjenja i propuštanje obrazovanog rastvora kroz generator aerosola, kako bi se formirale kapi suspendovane u gasu. Strujom nosećeg gasa, dobijeni aerosol, se zatim uvodi u reaktor. U reaktoru, pod dejstvom odgovarajućeg izvora energije, dolazi do razlaganja (dekompozicije) aerosola, odnosno hemijske reakcije i formiranja finih prahova (Marinković, 2009). U okviru svake kapi dolazi do isparavanja i precipitacije rastvorene supstance unutar kapi, sušenja, razgradnje precipitirane čestice na visokim temperaturama, formiranja mikroporozne čestice definisanog faznog sastava i, konačno, sinterovanja mikroporozne čestice u gustu česticu (Jugović, 2008).

Kod ove metode čestica nastaje iz kapi aerosola, čime je obezbeđena njena sferična morfologija, dok je njena veličina diktirana veličinom kapi (Marinković, 2009). Takođe, s obzirom da se konverzija tečnost→čestica odigrava na nivou kapi, obezbeđena je homogenost i fazni sastav unutar svake čestice, tako da se nivo mešanja komponentata i stehiometrijski odnos iz rastvora zadržavaju i u čvrstom stanju. Ovo je od izuzetnog značaja za sintezu višekomponentnih sistema.

Treba razlikovati dva koncepta formiranja čestica primenom metode sprej pirolize:

- jedna kap – jedna čestica, odnosno SDSP (*Single Droplet – Single Particle*) koncept,
- jedna kap – više čestica, odnosno SDMP (*Single Droplet – Multi Particle*) koncept.

Koncept jedna kap → jedna čestica, odnosno SDSP koncept predstavlja konvencionalni pristup, koji polazi od pretpostavke da svaka čestica nastaje od pojedinačne kapi, pri čemu svojstva sintetisanog praha zavise od koncentracije prekursorskog rastvora i veličine kapi aerosola.

Koncept jedna kap → više čestica, odnosno SDMP koncept se bazira na modifikaciji prekursorskog rastvora usmerenoj ka direktnom dobijanju nanometarskih čestica, pri čemu treba razlikovati (Marinković, 2009):

- sintezu samosagorevanjem rastvora, i
- aerosol dekompoziciju potpomognutu solima (SASP - *Salt Assisted Spray Pyrolysis*).

Sinteza samosagorevanjem rastvora ogleda se u dodavanju goriva, kao što su alkoholi, urea ili saharoza u prekursori rastvor i njegovom naknadnom dekompozicijom u visokotemperaturnim reaktorima ili reakcijom sagorevanja, pri čemu dolazi do naglog razvijanja velike količine toplote i gasova i, samim tim, do razdvajanja sekundarnih, mikronskih čestica na manje nanometarske čestice (Marinković, 2009; Purwanto et al., 2008).

Osnovu SASP predstavlja uvođenje soli kao komponente koja može da se distribuira na površini nanokristalita (primarnih čestica) i na taj način spreči formiranje čvrstih aglomerata, pri čemu se dobijaju sekundarne čestice sfernog oblika, dok se njihovim naknadnim ispiranjem vrši izdvajanje primarnih čestica (Marinković, 2008; Itoh et al., 2002; Xia et al., 2002; Xia et al., 2002a).

Svojstva praha koji se formira postupkom sprej pirolize, pre svega zavise od fizičko-hemijskih osobina prekursora.

U odnosu na većinu procesa precipitacije tokom kojih se metalni joni talože kao slabo rastvorljive soli (hidroksidi, oksalati, karbonati), u toku sprej pirolize rastvorene soli precipitiraju za vreme procesa isparavanja. Rastvorljivost soli i stepen njihovog presičenja utiču na formiranje čestica tokom procesa isparavanja, odnosno od ovih parametara zavisi da li će formirana čestica biti puna ili šuplja (Janačković

et al., 1995). Morfologija čestica zavisi u velikoj meri od permeabilnosti i termičkih karakteristika soli metala u uslovima kada je prekoračena temperatura ključanja rastvarača. Termička svojstva precipitiranih polaznih jedinjenja utiču na oblik čestica (Jugović, 2008).

Pri dobijanju ultra finih i nanostrukturnih čestica metodom sprej pirolize, kao prekursori mogu se koristiti pravi rastvori, koloidne disperzije, emulzije i solovi. Zbog širokog spektra metalnih soli koje su rastvorne u vodi, cene, lakog rukovanja i bezbednosti, kao prekursori, najčešće se koriste vodeni rastvori. Metalne soli rastvorne u vodi, kao što su hloridi, oksihloridi, nitrati, acetati i sulfati mogu da unesu nečistoće koje mogu uticati na svojstva sintetisanog praha. Metalni hloridi i oksihloridi u odnosu na druge metalne soli imaju najveću rastvorljivost u vodi, ali korozivna priroda gasnih produkata i štetni uticaj zaostalog hlora na sinterovanje keramike, ograničavaju primenu ovih soli u postupcima sinteze keramičkih prahova.

Alkoholni i organski rastvori se, takođe, koriste za sintezu neorganskih materijala iz metalnih organika, kao i za sintezu prahova neoksidne keramike.

Za formiranje aerosola koriste se različite tehnike raspršivanja: pneumatska, ultrazvučna i elektrostatička (Jugović, 2008).

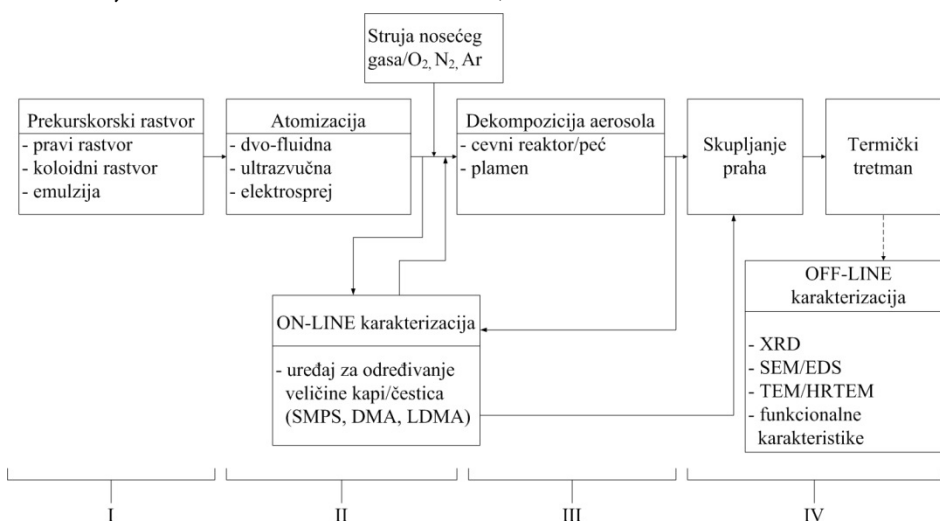
S obzirom da obezbeđuje kompletno održanje stehiometrije na nivou kapi, sprej piroliza je pogodna za sintezu mešovityh metalnih oksida. Takođe, kontrolom tipa termolitičke reakcije, moguća je sinteza neoksidne keramike, metalnih i kompozitnih čestica (Jugović, 2008).

Metodom sprej pirolize do sada je sintetizovan veliki broj različitih materijala, kao što su jednokomponentni metalni oksidi ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ...), višekomponentni metalni oksidni sistemi ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CeFeO}$ ,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{BiFeO}$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ...), superprovodnici ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ,  $\text{Bi-Sr-Ca-Cu-O}$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ), neoksidni materijali ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{BN}$ ,  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS}$ ), metali i metalne legure ( $\text{Ni}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Ag-Pd}$ ,  $\text{Ag-Pd-Au}$ ) (Kodas et al., 1999; Marinković, 2009).

Osnovne faze prilikom sinteze materijala metodom sprej pirolizesu (Marinković, 2009):

- I Priprema i karakterizacija prekursorskih rastvora
- II Atomizacija rastvora
- III Termička dekompozicija aerosola
- IV Sakupljanje praha (taložna komora, elektrostatički precipitator); Termički tretman dobijenih prahova; karakterizacija

Na Slici 10 dat je šematski prikaz aerosol procesa sinteze za slučaj konverzije tečnost-čestica (Marinković, 2009).



Slika 10. Šematski prikaz aerosol procesa sinteze za slučaj konverzije tečnost-čestica (Marinković, 2009)

#### Procesi fizičke i hemijske depozicije

Procesima konverzije gas – čestica, hlađenjem presićene pare, moguće je izvršiti sintezu nanostrukturnih prahova, pri čemu treba razlikovati:

- proces fizičke depozicije pare, odnosno PVD procese, i
- process hemijske depozicije pare, odnosno CVD procese (Okuyama et al., 2003).

Kod CVD procesa, para, dobijena isparavanjem prekursorskog rastvora, se termički razlaže i pri tom reaguje sa parama nekog drugog prekursora ili okolnim gasom. Čestice se formiraju naknadnim procesima nukleacije, kondenzacije i koagulacije. CVD procesima dobijaju se prahovi ili prevlaka dekompozicijom relativno visoko isparljivih gasova u pobuđenoj okolini (toplota, svetlost, plazma). Gasovita jedinjenja materijala koji se deponuje se transportuju do površine substrata na kojoj se odigrava termička reakcija/depozicija dovodeći do formiranja prahova ili filma, respektivno. Uproščeno, CVD predstavlja niz hemijskih reakcija koje transformišu gasovite molekule, odnosno prekursor, u čvrst materijal, u obliku tankog filma ili praha, na površini substrata (osnove).

CVD je veoma prilagodljiv proces koji se koristi za proizvodnju prahova, prevlaka, vlakana i monolitnih delova. Korišćenjem CVD procesa, moguća je proizvodnja većine metalnih ili nemetalnih elemenata, uključujući ugljenik i silicijum, kao i jedinjenja, kao što su karbidi, nitridi, boridi, oksidi, intermetalici i mnogi drugi (Stamenković, 2007).

Kod PVD procesa, isparavanjem čvrste ili tečne supstance dobija se para, nakon čega, u fazi hlađenja, dolazi do nukleacije i kondenzacije presićene pare i formiranja čestica.

Osnovne prednosti sinteze prahova metodama konverzije gas→čestica ogledaju se u dobijanju čestica visokog stepena čistoće i srednje veličine od nekoliko nanometara do jednog mikrona. Kao nedostatak ovih procesa ističe se mogućnost obrazovanja čvrstih aglomerata u gasnoj fazi, koji negativno utiču na dalje procese obrade sintetisanih prahova i dobijanje materijala zahtevanih svojstava.

#### *Aerosol procesi*

Postoje i aerosol procesi koji se zasnivaju na konverziji čvrsto→čestica. Za razliku od navedenih, ovi procesi spadaju u fizičke procese, kod kojih je sastav krajnjeg proizvoda uglavnom isti kao i početni sastav reaktanata, a koji se zasnivaju na mehanizmima sušenja ili hlađenja-očvršćavanja. U tipične aerosol procese zasnovane na konverziji čvrsto→čestica spadaju: sušenje aerosola propuštanjem kroz struju vrelog gasa (*Spray drying*), sublimaciono sušenje, vakuumska atomizacija rastopa metala, itd. (Messing et al., 1993; Marinković, 2009).

### **2.1.3 Elektrolitičko taloženje**

Taloženje prahova na katodi nekog metala u procesu elektrolize je jedan od postupaka dobijanja veoma čistih prahova metala, kao što su: srebro, bakar, nikl, kobalt, paladijum, železo, cink i magnezijum. Pri elektrolitičkom izdvajanju metala, proces započinje rastvaranjem anode pod uticajem napona određene voltaže u elektrolitičkoj ćeliji. Formirani porozni talog se sa katode skida, pere, suši, melje, prosejava i priprema za dalji tretman (Mitkov et al., 1998).

Svojstva katodnog taloga, dobijenog u procesu elektrolize, zavise kako od individualnih svojstava metala, tako i od sastava rastvora i uslova elektrolize. Sastav, struktura i svojstva katodnih taloga u velikoj meri variraju u zavisnosti od hemijske prirode samih metala, svojstava prisutnih anjona u rastvoru, svojstava metalnih katjona, koncentracije i vrste nečistoća, koloidnih primesa, koncentracije elektrolita, gustine struje, temperature i brzine cirkulacije elektrolita.

Pri proizvodnji metalnih prahova elektrolitičkim postupkom, imajući u vidu navedeno, mogu se dobiti tri vrste katodnih taloga (Mitkov et al., 1998):

- čvrsti i krupni talozi u vidu gustih slojeva ili razgranatih kristala, koji se naknadnim postupcima usitnjavaju,
- rastresiti i meki talozi, sastavljeni od posebnih, malih kristala,
- visokodisperzni prahovi, koji se u ovakvom obliku dobijaju neposredno u toku samog procesa elektrolize.

Prahovi metala dobijeni elektrolitičkim postupkom su veoma čisti i izuzetno sitni, a sastoje se od čestica dendritnog ili nepravilnog oblika. Specifična svojstva prahova dobijenih ovim postupkom zavise kako od radnih uslova u kupatilu gde je izvršen proces elektrolize, tako i od naknadnih faza procesa.

Međutim, pored navedenih prednosti, kao što su, pre svega, veličina i čistoća čestica, elektrolitički postupak dobijanja prahova karakterišu i određena ograničenja.

Katodni talozi metalnih prahova dobijeni u procesu elektrolize, pored bolje sklonosti ka rekristalizaciji i obrazovanju agregata, relativno lako oksidišu na vazduhu. Pored toga, metali skoro po pravilu sadrže izvesnu količinu oksida, što zavisi od oksidujuće sposobnosti anjona u rastvoru elektrolita.

Deformacija kristalne rešetke metalnog praha zavisi od gustine struje. Povećanje parametra rešetke je u osnovi izazvano ulaskom vodonika u kristalnu rešetku, pri čemu se grade čvrsti rastvori drugog reda. Naročito povoljni uslovi za ovu pojavu nastaju pri radu sa visokim gustinama struje, kada se prahovi dobijaju u visokodisperznom stanju, koji i posle procesa sinterovanja zadržavaju u značajnoj meri vodonik u svojoj rešetki. Da bi se ova pojava izbegla, elektrolitu se dodaju odgovarajuće supstance koje imaju redukujuća svojstva. Na taj način, pri elektrolizi rastvora soli metala na katodi se odvijaju dva konkurentna procesa – oksidacija i redukcija. Odnos ovih procesa pokazuje jasan uticaj na svojstva dobijenog katodnog taloga.

Elektrolitičkim taloženjem se samo mogu dobiti elementarni prahovi, što ovaj postupak, takođe, ograničava. Pored toga, talog treba da se melje pre dobijanja finalnog praha, što poskupljuje sam proces proizvodnje (Mitkov et al., 1998).

## 2.2 Pravci razvoja nanostrukturnih materijala

Imajući u vidu da su mnoge prirodne sirovine neobnovljive i u prirodi prisutne u ograničenim količinama, korišćenje savremenih materijala sa unapred zadatim, poboljšanim, svojstvima, kao i metoda njihove sinteze od izuzetne su važnosti za dalji privredni razvoj. Intenzivan tehnološki razvoj novih, poboljšanih, materijala obuhvata sve vrste industrijskih materijala kako u pogledu promene njihove strukture i građe, tako i u pogledu metoda njihove sinteze. Poseban interes i najveći potencijal pokazuju sledeći savremeni materijali:

- metalni materijali i intermetalna jedinjenja,
- keramički materijali,
- kompozitni materijali,
- ugljenične nanostrukture i nanokapsule,
- elektronski materijali,
- magnetni materijali,
- optički i foto-senzitivni materijali,
- polimeri,
- biomaterijali i biomolekularni materijali,
- eko-materijali,
- materijali za nove i obnovljive izvore energije.

Istraživanje i razvoj savremenih materijala zahteva multidisciplinarni pristup iz oblasti fizike, hemije, biologije, matematike i inženjerstva, čijim povezivanjem i sinergijom je moguće ostvariti značajne pomake u stvaranju novih proizvoda.

Postoje dva osnovna pravca u kojima se odvija razvoj savremenih materijala, odnosno nauke o materijalima, pri čemu jedan pravac podrazumeva smanjenje dimenzija materijala na nano nivo, čime se značajno poboljšavaju svojstva i funkcionalnost materijala, a drugi uključuje kombinovanje organskih i neorganskih materijala u nekristalnim fazama, kristalnim fazama i tečnim kristalnim fazama

Polje nanostrukturne nauke i tehnologije, u okviru istraživanja i razvoja savremenih materijala, je široka oblast istraživačke i razvojne aktivnosti svetskih razmera u kome važe posebne zakonitosti, tako da predviđanje mogućih scenarija razvoja u ovom području nije jednostavno.

Među izazovima sa kojim su suočeni naučnici i inženjeri koji se bave istraživanjima u oblasti nanotehnologija, je, pre svega, povećanje

moгуćnosti kontrole veličine i manipulacije gradivnim elementima modelovanjem i primenom dostupnih kompjuterskih tehnika. Jedna od osnovnih karakteristika sadašnjih istraživanja nanostrukturnih materijala jesu i pokušaji matematičkog modelovanja pojava na atomskom i molekulskom nivou i povezivanje strukture i zahtevanih svojstva (Dalton, 2002; Filetin, 2003). Uz pomoć matematičkih modela i sofisticiranih računarskih sistema mogu se, na atomskom i molekulskom nivou, istraživati i strukturno obraditi najsloženiji fenomeni materijala. Modelovanjem prema pristupu od kvantne mehanike do simulacije sklopova i sistema ("end-to-end" pristup), moguće je prognozirati i dizajnirati materijale zahtevanih svojstava. Primenom ovakvog pristupa, tokovi eksperimenata bi bili usmereni od sinteze molekula do njihove prerade u materijalne jedinice nano- i mezo- veličine ili do proizvodnje krajnjih proizvoda i uređaja. Na ovaj način uključuje se razvoj statističkih metoda prognoze strukture materijala nano- i mezo-veličina i rada uređaja na osnovu prvih principa kvantne mehanike.

U skladu sa navedenim, višenumeričko modelovanje nanostrukture i rezultujućih hijerarhijskih struktura i svojstava materijala, preko atomskih, mezoskopskih i makroskopskih veličina, je apsolutna neophodnost sa krajnjim ciljem maksimalnog iskorišćenja ogromnog potencijala nanostrukturne nauke i tehnologije.

Drugi izazov, kome se mora posvetiti posebna pažnja, je kritična uloga koju imaju površine i dodirne površine (inrfejsi) u nanostrukturnim materijalima, koje su posledica velikog specifičnog površinskog područja nanočestica i velikih dodirnih površina u sintetisanim nanofaznim oblicima. Potrebno je detaljno analizirati i izučiti ne samo strukture dodirnih površina, već i njihova hemijska svojstva i efekte odvajanja (segregacije) i međusobnog delovanja (interakcije) između nano gradivnih elemenata i okruženja (Siegel et al., 1999).

Nanostrukturni materijali poseduju brojna nova fizička i hemijska svojstva, kao i primenu koja se razlikuje od konvencionalnih materijala. Iz tog razloga bitno je razumevanje veze između strukture i funkcije nanomaterijala bilo da se radi o bio, neorganskim ili hibridnim nanomaterijalima. Pri tome se misli na promene mehaničkih, električnih, optičkih, magnetnih, hemijskih i termodinamičkih svojstava (Kosal, 2009).

Pošto su, usled male veličine gradivnih elemenata i velike hemijske aktivnosti, nanostrukture uglavnom nestabilne, poseban izazov se ogleda u povećanju termičke, hemijske i strukturne stabilnosti nanostrukturnih materijala na različitim temperaturama i u različitim hemijskim sredinama u kojim treba da funkcionišu.

Od posebnog značaja su istraživanja i razvoj nanostrukturnih materijala, koji nalaze ogromnu primenu u poboljšanju upotrebe



vrednosti mnogih proizvoda. Nanotehnologije pružaju mnogobrojne mogućnosti razvoja materijala poboljšanih svojstava za primenu u elektronici, optoelektronici, mašinstvu, hemijskom inženjerstvu, mikrobiološkim i biomedicinskim područjima.

U daljem razvoju nanostrukturnih materijala posebno mesto zauzima usvajanje znanja o interfejsima i kvantnim fenomenima, nanokontroli svojstava materijala za nove aplikacije, integraciji tehnologija na nano nivou, uticaju na bezbednost i zdravlje čoveka, kao i uticaju na životnu sredinu. Na osnovu usvojenih znanja, očekuju se sledeći trendovi razvoja i primene nanotehnologija (Antón et al., 2001):

- unapređenje postojećih i osvajanje novih nanostrukturnih materijala u oblasti keramike, metalnih materijala, koloida i polimera,
- razvoj nanokompozitnih materijala i nanostrukturnih premaza sa znatno poboljšanom čvrstoćom, žilavosti i otpornosti na habanje i koroziju,
- masovna proizvodnja solarnih ćelija od kompozitnih materijala, zasnovanih na nanostrukturnim, organskim ili biomimetičkim materijalima,
- razvoj organske elektronike za uvećanje osvetljenosti ekrana i rasvete,
- unapređenje u upravljanju snagom i kapacitetom baterija,
- dizajniranje nanostrukturnih katalizatora za hemijske procese na osnovu kombinovanog brzog proračuna i ispitivanja materijala,
- razvoj supermagneta na bazi nanotehnologije retkih metala,
- minijaturizacija uređaja za skladištenje velikih količina podataka,
- ugradnja kompjuterskih uređaja u komercijalnu robu,
- razvoj familije minijaturizovanih, visoko osetljivih i selektivnih hemijskih i bioloških senzora,
- razvoj individualno nosivih senzora za vojna lica i osoblje hitne pomoći,
- razvoj ličnih prenosnih uređaja za medicinski nadzor, koji snimaju podatke i imaju komunikacione sposobnosti,
- konvergencija biotehnologije i računara za ubrzanje genetskog redizajna svih bića,
- dizajniranje industrijskih mikroorganizama za dobijanje novih i unapređenih proizvoda,

- razvoj sintetičkih gena,
- osvajanje novih biotehnoških lekova koji će eliminisati mnoge bolesti,
- razvoj funkcionalnih nanostrukture za kontrolisanu isporuku leka i za bolje performanse implantata i protetičkih sredstava,
- prečišćavanje vode i sistemi dekontaminacije, zasnovani na nanostrukturnim, aktivnim membranama i filterima,
- razvoj nano uređaja za praćenje i unapređenje radne i životne sredine, i dr.

S obzirom na dosadašnje rezultate najveći komercijalni napredak nanostrukturane nauke i tehnologije se očekuje kroz istraživanja u oblasti keramike, metalnih materijala, koloida i polimera.

Nanostrukturni keramički prahovi visoke čistoće i uske raspodele veličine čestica omogućavaju dobijanje materijala homogene strukture, odnosno proizvoda primenljivih za mikroelektroniku, magnetno skladištenje podataka, različite hemijske primene.

Piezokeramički kristali proizvode električki napon i pri dejstvu pritiska ili pod dejstvom napona dolazi do promena dimenzija kristala, što predstavlja razlog njihove upotrebe kao senzora i aktuatora. Pored toga, piezokeramika se uspešno može koristiti i u sistemima aktivnog prigušenja vibracija.

Polimerni nanokompoziti radikalna su alternativa klasičnim kompozitima. Pokazuju značajno bolja svojstva u poređenju sa čistim polimerom ili klasičnim kompozitnim materijalom (povećan modul i čvrstoća, smanjena propustljivost za gasove, poboljšana postojanost na rastvarače, toplotna postojanost, smanjena zapaljivost, električna i optička aktivnost i sl.). Polimeri imaju svojstvo "pamćenja oblika" i kao takvi mogu naći svoju primenu u oblasti medicine (Ivanković, 2011).

Najvažnija primena nanostrukturnih materijala u oblasti obrade i prenosa podataka su elektronske, optoelektronske i optičke komponente, pri čemu se očekuje da će nanotehnologije prouzrokovati niže cene i dobijanje manjih, bržih i preciznijih komponenti. U oblasti računarstva i informacionih tehnologija, upotreba nanotehnologije će doprineti razvoju novih arhitektura, kao što su kvantni računari, pomoću kojih će se rešavati najzahtevniji modeli kvantnih problema i razumeti prethodno nerazjašnjeni bio-hemijski procesi (Paschen et al., 2003).

Kad se posmatra primena nanotehnologije u vojne svrhe, posebna pažnja će biti posvećena razvoju novih materijala za proizvodnju vojne tehnike, opreme i naoružanja, i to kosmičkog, nukelnog, biološkog,

hemijskog, akustičnog oružja, direktnog energetskog oružja i oružja za masovnu paniku. Takođe, posebno se očekuje razvoj tehnologija u pravcu potpune elektronske integracije svih ratnih dejstava i oružja uz istovremeni rat na Internetu i elektronskim medijima kroz integrirano elektronsko ratovanje. U centru pažnje budućih, kao i svih dosadašnjih, ratova biće čovek. Imajući ovo u vidu, najviše pažnje u ovoj oblasti se posvećuje njegovoj zaštiti, povećanju borbenih sposobnosti, ubojitijem naoružanju, kao i mogućnostima za preživljavanje u veoma složenim borbenim uslovima, što, s obzirom na mogućnosti nanotehnologije, treba da omoguće odeća od apsorpcionih nanomaterijala, mehanički aktivni nanomaterijali i nanouređaji, nanosenzori sa sposobnošću protivaktivnosti, nanouređaji od biomaterijala, kao i nanomaterijali koji će moći sami da se reprodukuju i zamenjuju.

Posebno mesto u razvoju savremenih materijala zauzimaju nanomaterijali za primenu u detekciji i uklanjanju zagađenja u radnoj i životnoj sredini, kao i projektovanju čistih tehnologija.

Procena globalne proizvodnje različitih nanomaterijala prikazana je u Tabeli 1 (Paschen et al., 2003; The Royal Society & The Royal Academy of Engineering, 2004).

Tabela 1. Procena globalne proizvodnje različitih nanomaterijala

Primena	Nanomaterijal/uređaj	2003-2004	2005-2010	2011-2020
		t/god.		
Strukturna primena	Keramika, katalizatori, kompoziti, prevlake, tanki filmovi, prahovi, metali	10	$10^3$	$10^4$ - $10^5$
Zaštita kože	Metalni oksidi (npr. $\text{TiO}_2$ , $\text{ZnO}$ )	$10^3$	$10^3$	$10^3$ ili manje
Informacione i komunikacione tehnike	Ugljenikove nanocevčice, nanoelektronski i optoelektronski materijali, organski svetlosni emiteri	10	$10^2$	$10^3$ ili više
Biotehnika	Nanoinkapsulanti, ciljano doziranje lekova, dijagnostički marker, biosenzori	< 1	1	10
Zaštita životne sredine	Nanofiltracija, membrane	10	$10^2$	$10^3$ - $10^4$

Primenom nanotehnologija značajno će se poboljšati svojstva i funkcionalnost postojećih materijala, što predstavlja prvi pravac u razvoju nanostrukturne nauke i tehnologije. Usled male veličine, uticaj površine dominira nad uticajem zapremine, usled čega nanostrukturni materijali imaju veliku površinsku energiju, što ima veliki uticaj na fizička svojstva ovih materijala. U poređenju sa materijalima krupnozrne strukture, kod nanostrukturnih materijala uočavaju se promene u stabilnosti faza, površinskoj reaktivnosti, kinetici faznih transformacija, stvaranju defekata, mehaničkim svojstvima, optičkim svojstvima, magnetskim svojstvima, termičkom širenju, i sl. Uz smanjenje i eliminaciju nečistoća i nepravilnosti u kristalnoj rešetci, ovi materijali će postati čvršći i otporniji na razne deformacije.

Dalji razvoja nanostrukturne nauke i tehnologije odvijajuće se u pravcu zamene klasičnih materijala novim, koje karakterišu tzv. "egzotične strukture" (fulereni, ugljenikove nanocevčice, kvantne tačke, itd.), koje otvaraju potpuno nove perspektive u raznim područjima.

Primena nanotehnologije u tretmanu, dijagnozi, praćenju i kontroli bioloških sistema, koja je definisana kao nanomedicina, predstavlja treći pravac razvoja nanostrukturne nauke i tehnologije. U okviru nanomedicine posebno mesto zauzima oponašanje prirode, odnosno razvijanje autonomnih sistema nano dimanzija po ugledu na viruse i bakterije, koji će biti visoko organizovani sistemi sa mogućnošću obavljanja složenih zadataka, kao što je distribucija lekova.

U (Delbianco, 2013; Salamanca-Buentello et al., 2005; United Nations, 2000) dat je prikaz deset najvažnijih primena nanotehnologije za zemlje u razvoju, koje bi mogle ući u "Milenijumske razvojne ciljeve" Ujedinjenih nacija (Tabela 2).

*Tabela 2. Dest glavnih primena nanotehnologija u zemljama u razvoju i "Milenijumski razvojni ciljevi" Ujedinjenih nacija*

Rang (rezultat)	Primena nanotehnologije	Primeri	Poređenje sa MDG**
1(766)*	Skladištenje, proizvodnja i konverzija energije	Novi sistemi skladištenja vodonika na ugljeničnim nanocevima i drugim laganim nanomaterijalima. Fotovoltažne ćelije i uređaji koji emituju organsko svetlo zasnovani na kvantnim tačkama. Ugljenične nanocevi u prevlakama za sunčeve ćelije. Nanokatalizatori za generisanje vodonika. Hibridne protein-polimerne biomimetičke membrane.	VII***

Rang (rezultat)	Primena nanotehnologije	Primeri	Poređenje sa MDG**
2 (706)	Poboljšanje poljoprivredne produktivnosti	Nanoporozni zeoliti za sporo oslobađanje i efikasno doziranje vode i đubriva za biljke, kao i hrane i lekova za stoku. Nanokapsule za isporuku herbicida. Nanosenzori za praćenje kvaliteta zemljišta i zdravlja biljaka. Nanomagneti za uklanjanje zagađujućih materija iz zemljišta.	I, IV, V, VII
3 (692)	Tretman vode i remedijacija	Nanomembrane za prečišćavanje vode, desalinizaciju i detoksikaciju. Nanosenzori za detekciju zagađivača i patogena. Nanoporozni zeoliti, neporozni polimeri i atapilgitna glina za prečišćavanje vode. Magnetne nanočestice za prečišćavanje vode i remedijaciju. TiO <sub>2</sub> nanočestice za katalitičku degradaciju zagađivača vode.	I, IV, V, VII
4 (606)	Dijagnoza i screening bolesti	Nanolitarski sistemi (laboratorija na čipu). Nanosenzorni sistemi zasnovani na ugljeničnim nanocevima. Kvantne tačke za dijagnozu bolesti. Magnetne nanočestice kao nanosenzori. Antitela – dendrimeri za dijagnozu HIV-a i raka. Nanožičani i nanopojasni nanosenzori za dijagnozu bolesti. Nanočestice kao pojačivači medicinskih slika.	IV, V, VI
5 (559)	Sistemi isporuke lekova	Nanokapsule, liposomi, dendrimeri, bucky loptice, nanobiomagneti i atapulgitna glina za sisteme usporenog oslobađanja lekova.	IV, V, VI
6 (472)	Prerada i skladištenje hrane	Nanokompoziti za plastične prevlake koje se koriste u pakovanju hrane. Antimikrobialne nanoemulzije za primenu u dekontaminaciji opreme za hranu, pakovanja ili hrani. Antigen baziran na nanotehnologiji, koji detektuje biosenzore za identifikaciju zagađenja patogenima.	I, IV, V
7 (410)	Zagađenje vazduha i remedijacija	TiO <sub>2</sub> fotokatalitička degradacija vazdušnih zagađivača zasnovana na nanočesticama u sistemima koji čiste sami sebe. Nanokatalizatori za efikasne, jeftinije i bolje kontrolisane katalitičke konvertore. Nanosenzori za detekciju toksičnim materijala i curenja. Nanouređaji za separaciju gasa.	IV, V, VII

Rang (rezultat)	Primena nanotehnologije	Primeri	Poređenje sa MDG**
8 (366)	Građevinarstvo	Nanomolekularne strukture koje čine asfalt i beton otpornijim na curenje vode. Nanomaterijali otporni na toplotu za blokiranje ultraljubičastih i infracrvenih zračenja. Nanomaterijali za jeftinija i trajnija kućišta, površina, prevlaka, lepkove, beton i toplotnu i svetlosnu izolaciju. Samočisteće površine (npr. prozori, ogledala, toaleti) s bioaktivnim prevlakama.	VII
9 (321)	Praćenje zdravlja	Nanocévi i nanočestice za glukozu, CO <sub>2</sub> i senzore holesterola i za praćenje homeostaze na licu mesta.	IV, V, VI
10 (259)	Detekcija i kontrola vektora i parazita	Nanosenzori za detekciju parazita. Nanočestice za nove pesticide, insekticide i sredstva protiv insekata.	IV, V, VI

\* Maksimalni ukupni rezultat koji primena može dobiti je 819.

\*\* MDG – *Millennium Development Goals* (Milenijumski razvojni ciljevi)

\*\*\* I – Iskoreniti ekstremno siromaštvo i glad

IV – Smanjiti smrtnost dece

V – Poboljšati zdravlje majki

VI – Borba protiv HIV/AIDS, malarije i drugih bolesti

VII – Osigurati održivost životne sredine

### 2.3 Nanostrukturni materijali - rizici

Poslednjih nekoliko godina termin „nanotehnologije“ se sve više koristi da opiše procesne tehnologije i analitičke tehnike koje se koriste pri sintezi materijala u ultra finom opsegu reda veličina milionitog dela milimetra. S obzirom da sigurno imaju značajnu ulogu u oblikovanju 21. veka, velika pažnja posvećena je ovim tehnologijama i s pravom se može reći da one predstavljaju zamajac sledeće industrijske revolucije.

S obzirom da nanočestice imaju izvanrednu površinsku aktivnost i da se kao takve mogu primeniti za proizvodnju materijala sa različitim funkcijama, one su izuzetno značajne za dalji razvoj sofisticiranih tehnologija materijala. Ovakvi materijali mogu imati primenu u oblasti katalize, membranske tehnologije, optoelektronike, u sistemima za konverziju i konzerviranje energije i sl. Takođe, velika su očekivanja od nanostrukturnih materijala u oblasti medicine, biologije, informaciono-komunikacionim tehnologijama, metrologiji, itd. Najatraktivnije oblasti u kojima će se nanotehnoški izumi najviše koristiti su: proizvodnja,

skladištenje i pretvaranje energije, unapređenje poljoprivredne proizvodnje, prerada i prečišćavanje voda, novi materijali i nanouređaji, otkrivanje i ispitivanje bolesti, lečenje ljudi, zdravstveni nadzor, prerada i čuvanje hrane, prečišćavanje zagađenog vazduha, gradnja, otkrivanje i uništavanje štetočina.

S druge strane, izvandredna površinska aktivnost nanočestica može da prouzrokuje različite negativne efekte, pa samim tim nema uvek pozitivan uticaj na životnu sredinu. Takođe, posebna pažnja se mora posvetiti njihovom uticaju na bezbednost i zdravlje ljudi. Prevazilaženje navedenih problema omogućiće korišćenje izvanrednih svojstava nanočestica za čitav spektar praktičnih primena, kao što je, između ostalog, dobijanje materijala sa unapred zadatim poboljšanim i superiornim svojstvima u odnosu na materijale na bazi čestica mikronske veličine. Da bi se postigao ovaj cilj, neophodno je sveobuhvatno analizirati uticaj nanotehnologija na životnu sredinu i relevantne bezbednosne i zdravstvene parametre (Hosokawa et al., 2007; Anđić et al., 2009a; Anđić et al., 2009b).

Međusobni odnos između nanotehnologija i životne sredine treba razjasniti sa aspekta njihovog uticaja na životnu sredinu u zavisnosti od toga da li su nanočestice generisane veštački ili prirodno. Pored toga, ništa manje nije važan uticaj nanotehnologija na unutrašnje okruženje, odnosno tamo gde su one proizvedene, tako da je neophodno odnos između nanočestica i radne sredine analizirati sa aspekta bezbednosti i zdravlja na radu. Nanočestice mogu biti dobrovoljno unete u telo u medicinske svrhe (sistemi unošenja leka) ili nevoljno apsorbovane iz okruženja (udisanje prašine iz vazduha, koja sadrži nanočestice). Pored ovoga, razliku bi trebalo napraviti i između nanočestica proizvedenih za industrijsku primenu i onih nenamerno generisanih i oslobođenih u životnu sredinu.

Ljudi i životinje dolaze u kontakt sa nanočesticama kroz različite tokove: nanočestice se mogu udahnuti sa vazduhom, progutati sa vodom, pojesti sa hranom, kao i apsorbovati preko kože iz kozmetičkih preparata. S obzirom da imaju sklonost ka oslobađanju u okruženje, za uspešnu procenu rizika značajno je odrediti kako se upotrebljavaju nanočestice i nanomaterijali, kao što su nano prahovi, nano prevlake i nanokompoziti. Pri ovome, treba naglasiti da pored radnika, koji učestvuju u proizvodnji i potrošači proizvoda na bazi nanomaterijala mogu biti izloženi određenim rizicima, tako da pažnja mora biti usmerena kako na radnu, tako i na životnu sredinu, odnosno ekosisteme u kojima postoji opasnost oslobađanja nanočestica i nanomaterijala.

U našem atmosferskom okruženju suspendovane su čestice u opsegu od nekoliko nanometara do nekoliko desetih delova mikrona. One

se emituju u atmosferu u količini od 2,5 milijardi tona, pa i više, godišnje, pri čemu se izvori emisije klasifikuju na prirodne i veštačke (Hosokawa et al., 2007). Prirodne čestice zauzimaju 60% ukupne količine čestica, koje se uglavnom sastoje od čestica soli mora (oko 1 milijarda tona) i čestica zemljišta (oko 0,5 milijardi tona). S druge strane, neke druge čestice nastaju kao posledica ljudskih aktivnosti. Mada zauzimaju samo 16% ukupno emitovanih čestica, njihova veličina je većinom submikronskog reda i pošto sadrže opasne hemijske komponente, kao što su nitrati, sulfati, hidrokarbonati, teški metali i dr. u velikoj koncentraciji, njihovi uticaji na ekosistem su ozbiljni i zahtevaju detaljnu analizu (Hosokawa et al., 2007).

Izvori emisije neželjenih nanočestica mogu biti i izduvni gasovi, pri čemu treba razlikovati izduvne gasove koji potiču iz procesa sagorevanja u stacionarnim reaktorima različitog kapaciteta i izduvne gasove iz dizel motora za stacionarnu i prenosnu upotrebu. Za procese sagorevanja u stacionarnim reaktorima koriste se pogonska goriva, kao što su ugalj, mazut i gas. Lakša goriva imaju niži stepen određene emisije, ali imaju i veći sadržaj ultra finih i nano čestica. Smatra se da se većina čestica, koje su sadržane u izduvnim gasovima procesa sagorevanja, gde je kao pogonsko gorivo korišćen ugalj, formira direktno iz pepela, koji je prvobitno i sadržan u uglju. Takođe, treba pomenuti i prisustvo nesagorelog ugljenika. Ultra fine i nano čestice, u zavisnosti od mehanizma formiranja, obuhvataju dva tipa. Jedan tip čestica se formira u procesu u toku koga metal niske tačke ključanja, koji je sadržan u ugljenom pepelu, isparava, da bi u procesu hlađenja izduvnog gasa nastale ultra fine i nano čestice. Drugi tip obuhvata karbonske čestice formirane u gasnoj fazi, ili takozvanu čađ (Hosokawa et al., 2007).

U skladu sa promenama u životnom stilu, baziranom na masovnoj proizvodnji i masovnoj prodaji, koje su sa sobom donele drastičan razvoj privrede i industrije, količina industrijskih i komunalnih otpadnih voda se značajno povećava iz godine u godinu. S obzirom da otpadne vode, u zavisnosti od njihovog porekla, sadrže različite sastojke, kao što su čestice, organski materijali, emulzije i dr., to je neophodno razviti i odgovarajuće efikasne metode tretmana otpadnih voda. Generalno posmatrano, otpadne vode mogu da sadrže neorganske i organske nanočestice. Za ponovnu upotrebu otpadnih voda koje sadrže neorganske nanočestice primenjuju se tretmani kao što je membranska filtracija, kojoj prethodi biološki tretman.

U postupku hemijsko-mehaničkog poliranja, kao procesa koji se primenjuje za proizvodnju sve šireg spektra proizvoda u industriji poluprovodnika, nastaju otpadne vode koje sadrže značajne količine ultra finih i nanočestica SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ili CeO<sub>2</sub>, u zavisnosti od prirode samog postupka. Tretman ovih otpadnih voda obuhvata hemijski predtretman,



odnosno proces hemijske koagulacije-sedimentacije u toku koga nastaju velike količine mulja, i proces membranske filtracije (Pan et al., 2005).

U različitim proizvodnim granama, kao što su metaloprerađivačka industrija, industrija elektronskih komponenti, industrija proizvodnje pigmentata, celuloze i dr., nastaju otpadne vode u čijem sastavu se nalaze metalni koloidi nano veličine, koje je teško izdvojiti procesom koagulacije-sedimentacije. Pri proizvodnji bakarnih žica za potrebe elektro industrije iz sistema se ispušta istrošena emulzija, koja sadrži koloid bakra nano veličine. Tretman ovih industrijskih voda odvija se pomoću integrisanog membranskog sistema baziranog na ultrafiltraciji i nanofiltraciji. U industriji stakla generišu se otpadne vode u čijem sastavu se nalaze ultra fine i nanočestice gline i stakla, nastale u procesu brušenja površina tokom proizvodnje stakla za televizore i monitore. Odvajanje ultra finih i nanočestica gline i stakla odvija se, takođe, primenom ultra- i nano-filtera (Hosokawa et al., 2007).

Otpadne vode iz industrije boja, s obzirom da, pored boje, sadrže i pomoćne i završne aditive za boje, imaju veoma složen sastav. U principu, boje se ne mogu podvrgavati standardnom biološkom tretmanu usled izuzetno niske biorazgradivosti, tako da se tretman otpadnih voda iz industrije boja vrši postupkom koagulacije-sedimentacije, pri čemu se nanočestice proizvedene u toku tretmana oslobađaju u životnu sredinu.

Otpadne vode iz prehrambene industrije sadrže organske materije u različitom stepenu koncentracije. U industriji mlečnih proizvoda, pri proizvodnji sira, samo 10% od početne količine mleka postaje proizvod – sir, a ostalih 90% se pretvara u nusproizvod – sirna surutka, bogat proteinima i laktozom. Razvoj tehnologije proizvodnje membranskih sistema na bazi ultra- i nanofiltracije, omogućio je uspešan tretman otpadnih voda koje u sebi sadrže sirnu surutku (Rektor et al., 2004).

Pesticidi, čija je veličina čestica na nanometarskom nivou, upotrebljavaju se u ogromnim količinama u poljoprivredne svrhe, tako da tretman otpadnih voda, koje sadrže pesticide, sve više dobija na značaju. Poslednja istraživanja u ovoj oblasti ukazuju na veoma efikasno odvajanje pesticida korišćenjem membrana na bazi nano-filtera (Kiso et al., 1996).

Komunalne otpadne vode sadrže različite komponente, kao što su virusi, farmaceutske supstance, endokrini razarajuća jedinjenja nastala iz životinjskih izlučnih supstanci i dr., tako da je u ovom slučaju neophodan razvoj novih postupaka i tehnologija tretmana otpadnih voda sa posebnom pažnjom na ponašanje nanočestica.

Konačno, otklanjanje nanočestica koje se nalaze u otpadnim vodama iz široke lepeze industrijskih grana, kao što je hemijska industrija, tekstilna industrija, industrija celuloze i proizvodnje papira, prehrambena industrija, industrija mlečnih proizvoda, farmaceutska industrija i dr.,

postala je suštinska potreba, imajući u vidu sve eventualne negativne posledice koje ove čestice mogu imati kako na radnu, tako i na životnu sredinu.

Sa aktuelnim urbanizovanim stilom života, ljudi teže da sve više provode vremena u zatvorenim prostorijama i samim tim bivaju izloženi nanočesticama, koje potiču od nekoliko izvora, kao što su proizvodi hemijskih reakcija, neisparljivi talozi tečnih kapljica, štampači, fotokopir aparati, sagorevanje, bioaerosoli i infiltracija spoljašnjeg vazduha. Imajući ovo u vidu, u cilju procene uticaja kvaliteta vazduha u zatvorenim prostorijama na ljudsko zdravlje, nameće se neophodnost detaljne karakterizacije čestica koje se nalaze u zatvorenim prostorijama i izvrši korelacija između ovih čestica i čestica koje potiču iz životne sredine. Glavni izvori generisanja ovih nanočestica su (Hosokawa et al., 2007):

- hemijska reakcija pomoću ozona,
  - terpeni ( $\alpha$ -pinen, limonen) – ozonska reakcija, formiranje iritantnih proizvoda,
- neisparljivi talozi kapljica,
  - ovlaživači i čistači vazduha atomizacionog tipa,
- štampači i fotokopir aparati,
  - čestice iz ink-jet štampača, materije koje potiču iz tonera laserskih štampača i fotokopir aparata,
- sagorevanje,
  - kuvanje na plinskim šporetima, pušenje, sagorevanje sveća i tamjana,
- bioaerosoli,
  - virusi,
- spoljašnji izvori,
  - prodiranje spoljašnjih nanočestica kroz prozore i druge otvore na kući.

S obzirom da nanočestice mogu biti sintetizovane različitim postupcima, to je neophodno sveobuhvatno analizirati uticaj proizvodnje nanočestica, odnosno samih nanotehnologija kako na radnu, tako i na životnu sredinu.

Većina procesa proizvodnje nanočestica se izvodi u zatvorenoj reakcionoj komori instaliranoj u čistoj prostoriji ili sličnoj kontrolisanoj sredini. Ljudsko izlaganje nanočesticama ne dešava se tokom sinteze, osim ako ne postoji neočekivani sistemski nedostatak (npr. loša

hermetičnost). Tek nakon procesa proizvodnje kada se otvori reakciona komora, pri sušenju proizvoda ili postprocesnom rukovanju, dolazi do ljudskog izlaganja nanočesticama.

Oslobađanje nanočestica tokom operacije čišćenja reakcione komore je drugi kritičan momenat, pri čemu čišćenje podrazumeva korišćenje vode ili nekog rastvarača. Četke, sunđeri ili tkanine korišćene za čišćenje mogu postati nosioci nanočestica. Konačno, odloženi otpad i otpadne vode iz procesa čišćenja mogu postati izvori oslobađanja nanočestica u životnu sredinu.

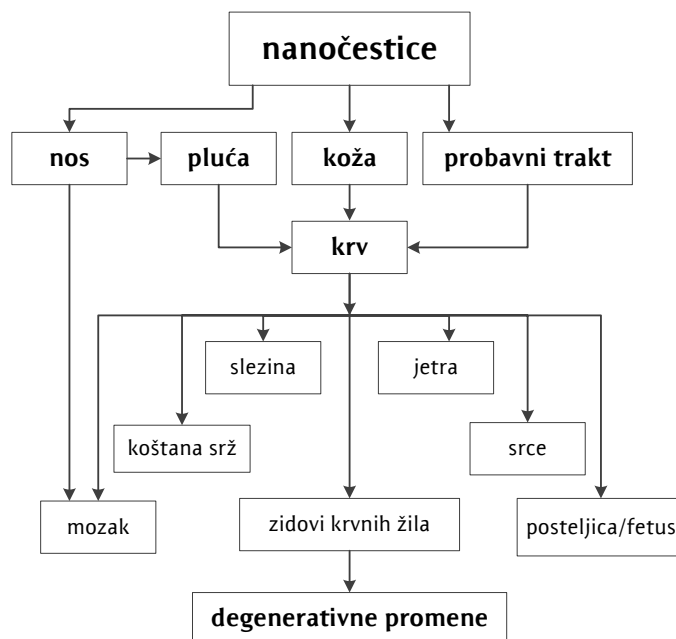
Pored navedenog, dalja prerada nanočestica, kao što je presovanje, sinterovanje ili prevlačenje, u cilju dobijanja finalnih proizvoda, može dovesti do oslobađanja nanočestica kako u radnu, tako i u životnu sredinu.

Međutim, izučavanje uticaja nanotehnologija, odnosno nanočestica na bezbednost i zdravlje ljudi u radnoj sredini, kao i samoj životnoj sredini, započelo je relativno skoro, tako da nemamo na raspolaganju dovoljno sistematizovane rezultate. Takođe, ne postoji regulativa ili standard za procenu bioloških efekata nanomaterijala, odnosno postoje vrlo oskudni toksikološki podaci vezani za nanomaterijale. Prema nekim istraživanjima, najveći deo ultra finih i nanočestica se izdahne bez taloženja u respiratornom sistemu, pa stoga ne mogu prouzrokovati negativne uticaje na zdravlje ljudi, pre svega pojavu plućnih oboljenja. Međutim, poznato je da su svojstva nanočestica različita od svojstava materijala velike zapremine, od kojih i potiču, tako da se poznati biološki efekti materijala velike zapremine ne mogu aplicirati na nanomaterijale, odnosno može se očekivati da nanočestice istih materijala imaju znatno izraženiju reakciju i samim tim izraženiji uticaj na ljudsko zdravlje. Na Slici 11 dat je prikaz puteva ulaska nanočestica u ljudski organizam.

Udisanje je glavni put izloženosti nanočesticama. Čestice udahnute sa vazduhom kroz usta i nos prolaze kroz grlo (nazofarinks i orofarinks) i traheo-bronhijalno stablo pre nego što stignu do alveolarne regije gde kiseonik ide iz alveola do krvi, a ugljen-dioksid iz krvi do alveola. Koliko duboko čestice mogu prodreti i gde se mogu nataložiti na svakom od respiratornih prolaza, kao što su nosna šupljina, traheo-bronhijalno stablo i alveole, zavisi od njihove veličine i mehanizma taloženja.

Dokazi iz brojnih studija (Oberdörster et al., 1992; Oberdörster et al., 2005a) o nerastvorljivim česticama navode da primarna odrednica uticaja čestica na zdravlje zavisi od površinske oblasti čestica koje su nataložene. Usled velike površine, odnosno velike površinske energije i dejstva privlačnih sila između čestica dolazi do formiranja aglomerata. U radnoj sredini, koncentracija nanočestica je izuzetno visoka, pri čemu najveći deo nanočestica obrazuje aglomerate, dok se samo mali deo

pojavljuje u individualnom obliku. Ova pojava je predmet diskusije mnogih studija, pri čemu se nepoznanica odnosi na to da li aglomerati nanočestica reaguju kao veća čestica ili kao individualna nanočestica u plućima i drugim organima.



Slika 11. Putevi ulaska nanočestica u ljudski organizam (Karlaganis, 2009)

Ako se nerastvorljive nanočestice zadržavaju u ljudskom organizmu duže vreme bez razvijenog mehanizma za njihovo oslobađanje, one mogu dovesti do zdravstvenih poremećaja, kao što je, recimo, zapaljenje pluća. Takođe, treba naglasiti da nanočestice nataložene u plućima mogu, kroz alveolarni epitel, otići u krvne sudove i, kao takve, ih oštetiti ili proizvesti krvne ugruške. Nanočestice nataložene u nosu mogu direktno da odu do mozga preko olfaktorne cevčice (Nemmar et al., 2003).

S obzirom da ljudi dolaze u kontakt sa nanočesticama različitih materija i na različite načine, u poslednje vreme, predmet brojnih studija je analiza bioloških efekata nanočestica različitih materija generisanih u različitim sredinama.

U skladu sa tim, na primer, karbonske nanocevi koje sadrže nanočestice gvožđa i nikla, korišćene kao katalizatori u procesu njihovog formiranja, pokazuju negativne biološke efekte, pri čemu se u (Lam et al., 2004) navodi da su ove karbonske nanocevi izuzetno toksične. Smatra se

da čestice  $\text{TiO}_2$  mikronske veličine nemaju skoro nikakvu toksičnost. Međutim, rezultati istraživanja (Oberdörster et al., 1992; Oberdörster et al., 2005a) na submikronskim i nanočesticama  $\text{TiO}_2$  ukazuju da se sa smanjenjem veličine čestica pojačavaju određeni zapaljenski efekti, odnosno zapaljenske reakcije u organizmu. Jedinjenja nikla se, prema Međunarodnoj agenciji za istraživanje kancera (IARC – *International Agency for Research on Cancer*), kategorišu kao kancerogene materije grupe 1, pri čemu, prema (Hosokawa et al., 2007), nanočestice oksida nikla imaju veću toksičnost od čestica na mikronskom nivou. Takođe, prema (Zhang et al., 2003), nanočestice kobalta indukuju određene plućne zapaljenske reakcije, znatno intenzivnije od onih prouzrokovanih česticama mikronske veličine. Razvoj materijala na bazi indijuma u poslednje vreme privlači sve veću pažnju istraživača, pri čemu ovi materijali, između ostalog, nalaze primenu pri izradi elektroda za ravne panelne displeje. Međutim, u Japanu su registrovani slučajevi plućne intersticijalne pneumonije i plućne fibroze kod radnika zaposlenih na poslovima sečenja i brušenja sinterovanog indijum-kalaj oksida usled udisanja nanočestica ovog oksida (Tanaka et al., 2002).

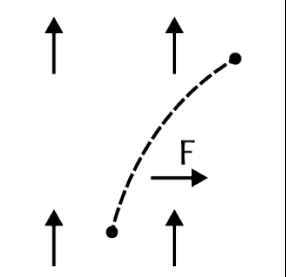
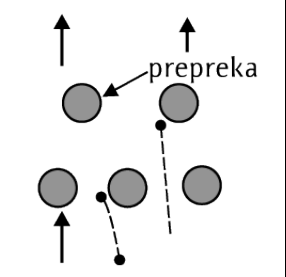
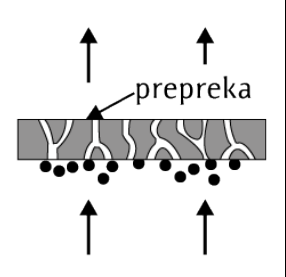
U cilju sprečavanja oslobađanja nanočestica iz sistema i održavanja ekološke bezbednosti, u poslednje vreme posebna pažnja se posvećuje razvoju tehnika separacije nanočestica. Generalno posmatrano, za sprečavanje oslobađanja nanočestica koriste se tri osnovna oblika separatora (Slika 12):

- pomoću sile polja (elektrostatička sila, centrifugalna sila, gravitaciona sila, itd.), pri čemu je reprezentativni separator elektrostatički taložnik,
- pomoću indukovanih prepreka postavljenih u opterećenom toku čestica, pri čemu su tipični separatori ovog tipa filteri vazduha,
- postupkom prosejavanja, gde geometrijska veličina otvora na separatoru mora biti manja od veličine čestica, a karakteristični predstavnici ove grupe separatora su membranski filteri, vlaknasti filteri, itd. (Hosokawa et al., 2007).

Imajući u vidu navedene oblike separatora, glavni mehanizmi separacije čestica iz izduvnog ili suspendovanog gasa su Brownin-ova difuzija i elektrostatička sila, dok su efekti prosejavanja i sile intercepcije/adhezije karakteristični za separaciju nanočestica iz tečnosti.

U (Hosokawa et al., 2007) dat je prikaz izvršene analize efikasnosti uklanjanja nanočestica usled dejstva raličitih sila, kao što su gravitacija, centrifugalna sila, elektrostatička sila, inercija, Brownin-ova difuziona sila, pri čemu se došlo do zaključka da brzine uklanjanja nanočestica

uslovljene gravitacijom, centrifugalnom silom i inercijom opadaju sa smanjenjem veličine čestica, dok se brzine generisane usled Brownin-ove difuzije i elektrostatičke sile povećavaju sa smanjenjem prečnika čestica.

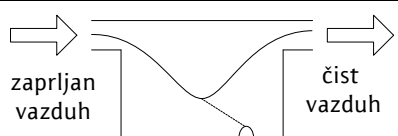
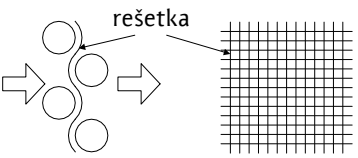
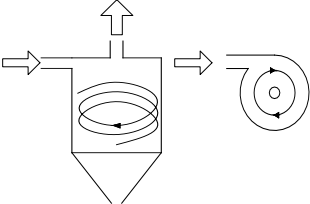
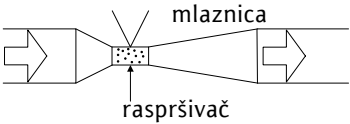
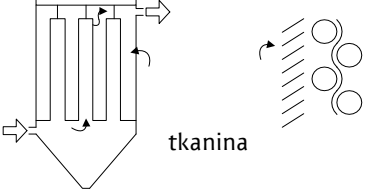
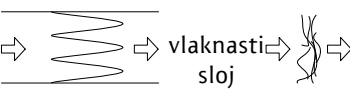
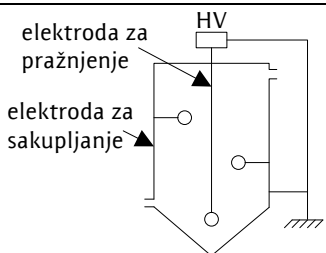
Vrsta separacije	Oblik	Efikasnost	Separator
Separacija pomoću sile polja		mala	Elektrostatički taložnik (ESP) Ciklon
Separacija pomoću indukovanih prepreka		srednja	Venturi skruber Vlaknasti filter Zrnasta posteljica
Separacija postupkom prosejavanja		velika	Filter pritiska Vrećasti filter Membranski filter

Slika 12. Vrste separatora nanočestica

Ovo ukazuje da su Brownin-ova difuzija i elektrostatička sila najefikasnije za separaciju nanočestica. Na Slici 13 dat je prikaz tipičnih konvencionalnih separatora čestica.

Za separaciju nanočestica iz tečnosti koriste se dva osnovna metoda, i to: membranska filtracija i ultracentrifugalna sedimentacija. Prva grupa, membranska filtracija, sakuplja čestice pomoću membrane, dok tečnost slobodno protiče kroz nju. Pri ultracentrifugalnoj sedimentaciji, nanočestice iz tečnosti sakupljenoj u rotirajućoj posudi

talože se usled dejstva ultracentrifugalne sile od nekoliko desetina hiljada obrtaja u minuti.

Tip	Tipičan kolektor	Oblik kolektora	Veličina čestice
gravitacija	montažni rezervoar		>20 μm
inercija	separator za maglu		>10 μm
centrifugalna sila	ciklon		>2 μm
ispiranje gasova tečnošću	venturi skruber		>0.5 μm
filtracija	vrećasti filter		čestice svih dimenzija (visoke konc.)
	vazdušni filter		čestice svih dimenzija (niske konc.)
elektrostatička sila	elektrostatički taložnik (EPS)		>50 μm

Slika 13. Tipični konvencionalni separatori čestica

Konačno, izvanredna površinska aktivnost nanočestica može da prouzrokuje različite negativne efekte, tako da ne smemo zaboraviti uticaj nanotehnologija kako na životnu, tako i na radnu sredinu, odnosno na bezbednost i zdravlje ljudi. Imajući ovo u vidu, neophodno je insistirati na sprovođenju čitavog niza aktivnosti i mera za očuvanje i unapređenje bezbednosti i zdravlja, spečavanje, suzbijanje i rano otkrivanje negativnih pojava, kao i blagovremeno i efikasno otklanjanje posledica koje bi doprinele smanjenju rizika koje prouzrokuju nanotehnologije.

Svojstva nanočestica su različita od svojstava materijala velike zapremine, od kojih i potiču, tako da se poznati biološki efekti materijala velike zapremine ne mogu aplicirati na naomaterijale, odnosno može se očekivati da nanočestice istih materijala imaju znatno izraženiju Stoga, posebnu pažnju, kroz definisanje odgovarajućih standarda, treba posvetiti:

- razvoju standarda i smernica za proizvodnju, rukovanje i komercijalizaciju nanomaterijala,
- usaglašavanju postojeće zakonske regulative sa potrebama koje iniciraju specifičnosti nanotehnologija,
- definisanju metoda ispitivanja i merenja koncentracije pojedinih nanomaterija u radnoj i životnoj sredini,
- određivanju graničnih vrednosti, odnosno najviših dozvoljenih koncentracija pojedinih nanomaterija u radnoj i životnoj sredini,
- definisanju najbolje dostupnih tehnika u oblasti nanotehnologija,
- razvoju standardizovanih metoda procene rizika,
- propisivanju odgovarajućih mera i normativa zaštite, koji bi se primenjivali u oblasti nanotehnologija,
- propisivanju odgovarajućih preventivnih mera u cilju smanjenja rizika kako u radnoj, tako i u životnoj sredini, a u cilju poboljšanja bezbednosti i zdravlja svih onih koji su u neposrednom kontaktu sa nanočesticama,
- definisanju načina postupanja sa materijalima koji imaju svojstva nanomaterijala.

Pored navedenog, u cilju sprečavanja oslobađanja nanočestica i održavanja ekološke bezbednosti, posebnu pažnju treba posvetiti razvoju tehnika separacije nanočestica, odnosno definisanju tehnika uklanjanja nanočestica kako u radnoj, tako i iz svih segmenata životne sredine (voda, vazduh, zemljište).



### 3 Struktura nanokompozitnih materijala

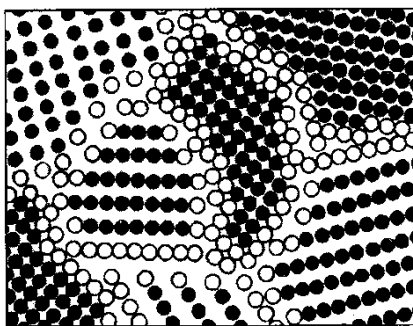
Osnovu prognozirane sinteze materijala, odnosno dobijanja materijala unapred zadatih, zahtevanih, svojstava, predstavljaju fundamentalne zavisnosti svojstava od strukture i strukture od tehnologije, pri čemu struktura ima ulogu parametra, preko koga se izražava veza svojstvo – tehnologija (Ristić, 1993a).

U kompleksu nauke o materijalima, struktura zauzima centralno mesto i posebno je karakteriše svojstvo »strukturne hijerarhije«, tako da se može govoriti o »strukturni strukture«: odnosno makro-, mikro-, kristalnom, atomskom i elektronskom nivou strukturne hijerarhije. Analizom makrostrukture otkrivaju se elementi mikrostrukture (granice zrna, domeni), koji se odlikuju odgovarajućom atomskom strukturom (dislokacije, površinski i tačkasti defekti). Nakon toga, u hijerarhiji podstruktura, slede kristalna i elektronska struktura (Ristić, 1993a).

U okviru odgovarajućih osnovnih principa, svaki od nivoa strukturne hijerarhije može se razmatrati autonomno, tako da za elektronsku strukturu osnovu predstavlja teorija elektronskih stanja, za kristalnu strukturu – dinamika rešetke, za atomsku – teorija dislokacija i defekata, za mikrostrukturu – teorija granica zrna. Uporedo sa autonomijom podstruktura, njihova ukupnost predstavlja jednu celinu, zahvaljujući činjenici da između različitih strukturnih nivoa postoji specifična interakcija. Elektronska struktura je poslednji nivo strukturne hijerarhije. Preko nje se mogu izraziti svi drugi tipovi strukture, tako da zadatak prognoze svojstava materijala svodi na opisivanje osobenosti njihove elektronske strukture (Ristić, 1993a).

Nanostrukturni materijali spadaju u grupu ultrafinih metastabilnih struktura, koje se razlikuju od kristalnog i amorfno stanja. Sadrže veliku koncentraciju defekata (tačkasti defekti, dislokacije, granice zrna, međufazne granice itd.), a od konvencionalnih polikristalnih materijala razlikuju se veličinom kristalita. Kristali su ekstremno mali, nanoveličina. Tipični nanokristal je dimenzija  $10^{-6}$ cm i može biti keramički, metalni ili poluprovodni materijal (Ristić, 2003; Milošević, 1999).

Granice zrna i međufaza nanostrukturnih materijala predstavljaju specifično stanje čvrste materije, jer su atomi na granici podvrgnuti periodičnom potencijalnom polju kristala sa obe strane granice. U amorfnom 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 ( $>10\mu\text{m}$ )<sup>5</sup>, 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 (Slika 14) (Ristić, 2003; Milošević, 1999).



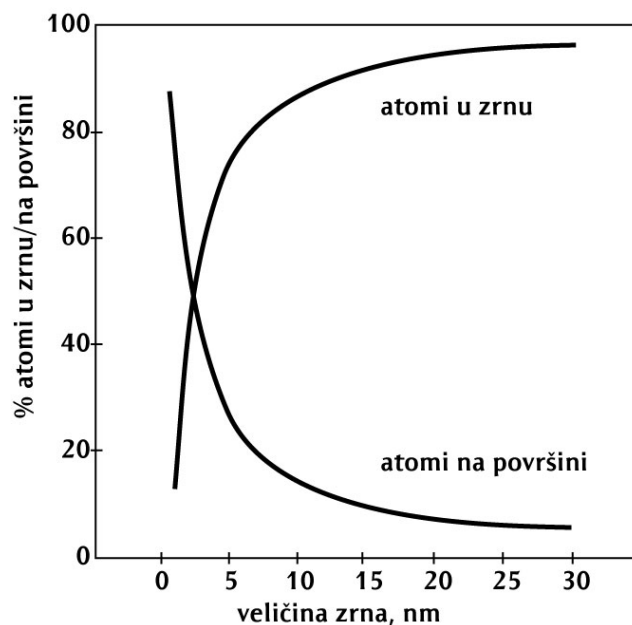
Slika 14. Atomska struktura dvodimenzionalnih nanokristalnih materijala: atomi u centru kristala (•); atomi na granici kristala (o)

Kao što se vidi sa slike, veliki broj malih kristala sa različitim 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.

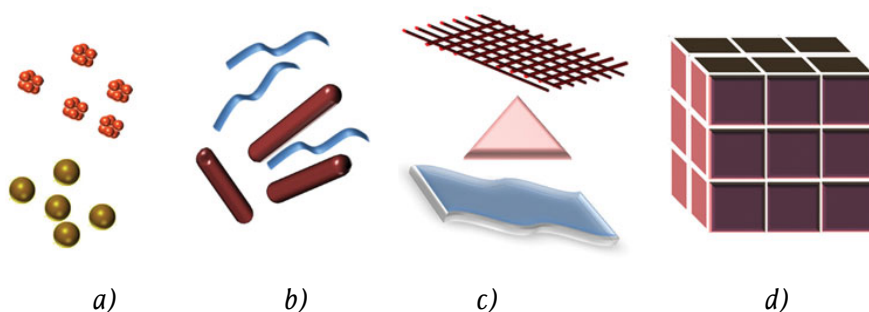
Na Slici 15 dat je prikaz promene odnosa udela atoma u zrnu i na granicama zrna sa smanjenjem veličine zrna (Siegel, 1994).



Slika 15. Promena odnosa udela atoma u zrnu i na granicama zrna sa smanjenjem u veličine zrna

U zavisnosti od zastupljenosti nano dimenzija, na Slici 16 šematski su prikazane različite klase nanostrukturnih materijala: grupe atoma (nula dimenzione grupe), višeslojni materijali u kojima je debljina sloja u nano domenu (jednodimenzionalne strukture), slojevite strukture koje su

izgrađene od zrna nano dimenzija (dvodimenzionalne strukture) i nanofazni materijali (trodimenzionalne strukture) (Kodas et al., 1999; Siegel, 1994).



Slika 16. Klase nanostrukturnih materijala:

a) nula dimenzione grupe atoma (sfere i klasteri), b) jednodimenzione strukture (nano vlakna, nano žice), c) dvodimenzione strukture (filmovi, prevlake i mreže), d) trodimenzione strukture (nanometrijali)

Nula dimenzionu grupu materijala, odnosno 0D kvantno ograničene materijale predstavljaju materijali koji imaju prostorno zavisne karakteristike u sva tri pravca (npr. sferna čestica praha prečnika 5nm). Višeslojni materijali u kojima je debljina sloja u nano domenu (jednodimenzionalne strukture), odnosno 1D kvantno ograničeni materijali su materijali kod kojih su prostorno zavisne karakteristike izražene u dve dimenzije, tj. takvi materijali nisu prostorno ograničeni u jednoj dimenziji (npr. kvantna žica koja poseduje prostorno zavisne karakteristike u dve dimenzije). Slojevite strukture koje su izgrađene od zrna nano dimenzija (dvodimenzionalne strukture), odnosno 2D kvantno ograničeni materijali su materijali kod kojih su prostorno zavisne karakteristike izražene u jednoj dimenziji, kao što su npr. tanki filmovi. Sekundarne sferične čestice sačinjene od primarnih čestica (ili pora) nanometarskih veličina spadaju u trodimenzionalne (3D) materijale.

## 4 Svojstva nanostrukturnih materijala

S obzirom na poboljšana, potpuno nova i, samim tim, jedinstvena mehanička, električna, optička i magnetna svojstva, nanostrukturni materijali predstavljaju materijale od posebnog interesa.

Nanostrukturni materijali se od konvencionalnih polikristalnih materijala razlikuju po veličini kristalita i definišu se kao čvrsta tela koja se sastoje od veoma sitnih zrna. Standardni materijali sadrže zrna reda veličine od 100 $\mu$ m do nekoliko milimetara, dok nanomaterijali imaju zrna reda veličine 1 do 100nm. S obzirom na navedeno, usled male veličine, uticaj površine je dominantan. 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 (Slika 14). Veliki broj malih kristala sa različitom kristalografskom orijentacijom formira "kristalnu komponentu" i "graničnu komponentu", mrežu granica, u kojima se atomi mogu relativno slobodno kretati. Na ovaj način se olakšava raspodela naprezanja usled spoljašnjeg mehaničkog opterećenja i sprečava širenje pukotina. Ova činjenica je od posebne važnosti za povećanje žilavosti materijala, naročito keramike.

Kao posledicu dominantnog uticaja površine, nanostrukturni materijali imaju veliku površinsku energiju, što značajno utiče na njihova fizička svojstva, tako da se, u poređenju sa standardnim krupnozrnastima materijalima, uočavaju promene u stabilnosti faza, površinskoj reaktivnosti, kinetici faznih transformacija, obrazovanju defekata, mehaničkim svojstvima, optičkim svojstvima, magnetnim svojstvima, toplotnom širenju, itd., kao i pojavljivanju struktura, kao što su fulereni, ugljenikove nanocevčice, kvantne tačke, itd. (Tonejc, 2011).

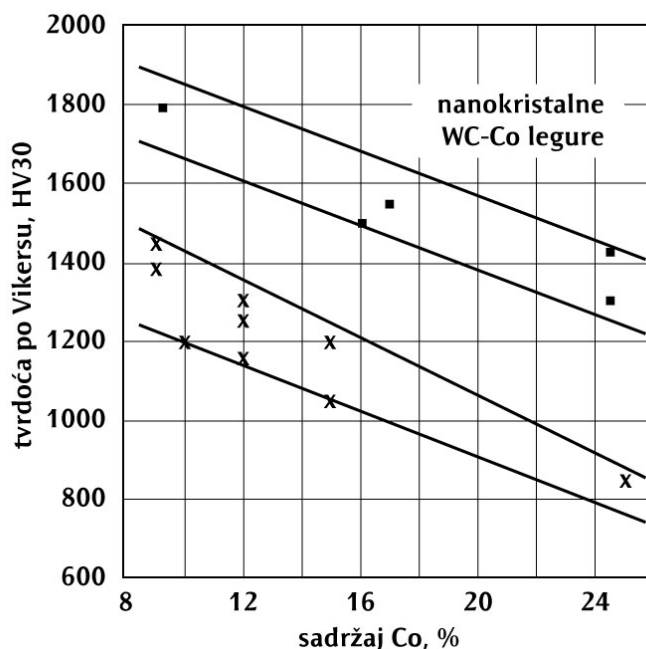
U Tabeli 3 dat je prikaz svojstava nanostrukturnih materijala u odnosu na standardne polikristalne materijale koje karakteriše krupnozrna struktura.

Nanostrukturni materijali uglavnom poseduju mali ili čak negativan Hall-Petch-ov nagib, koji pokazuje odnos granice tečenja i veličine zrna polikristala. S obzirom da se Hall-Petch-ova relacija bazira na mehanizmu gomilanja dislokacija na granicama kristalita, ovo se ne

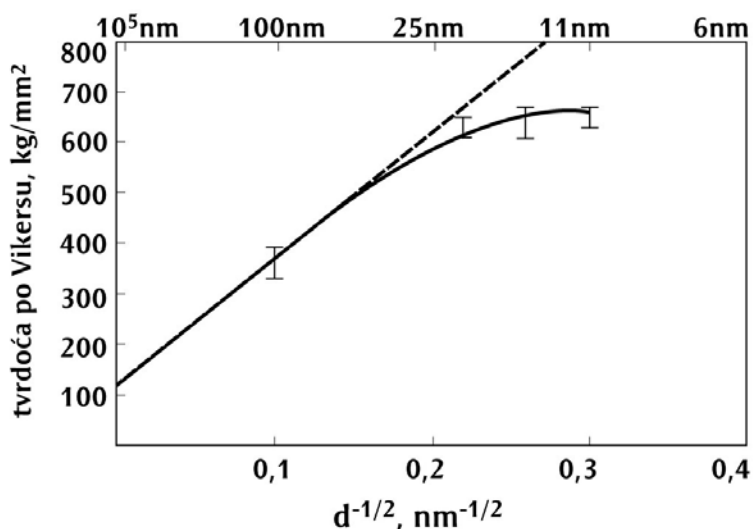
može objasniti mehaničkom teorijom dislokacija. Naime, na istoj kliznoj ravni, u okviru jednog zrna, nije moguća koegzistencija dve dislokacije kada zrno postane dovoljno malo, odnosno kada dostigne kritičnu vrednost veličine za koju se mehanizam kretanja dislokacija ne može uzeti u obzir. Na Slici 17 data je zavisnost tvrdoće legure WC-Co od sadržaja Co za krupnozrne (x) i nanokristalne materijale (▪). Hall-Petch-ova relacija za nanokristalni bakar prikazana je na Slici 18 za nanokristalni nikel (Tonejc, 2011).

Tabela 3. Svojstva nanostrukturnih materijala u odnosu na standardne polikristalne materijale (Milošević, 1999)

Mehanička svojstva	Povećanje tvrdoće i čvrstoće metala i legura
	Povećanje duktilnosti, žilavosti i mogućnosti ka oblikovanju keramike
Električna svojstva	Povećana električna provodljivost keramičkih i magnetnih nanokompozita
	Veća električna otpornost metala
Magnetna svojstva	Povećanje magnetne koercitivnosti do kritične veličine kristalita
	Opadanje koercitivnosti ispod kritične veličine kristalita; superparamagnetno ponašanje
Optička svojstva	Izmenjena svojstva i pomeranje optičkog spektra
	Povećanje luminescencije



Slika 17. Zavisnost tvrdoće legure WC-Co od sadržaja Co za krupnozrne (x) i nanokristalne materijale (▪)



Slika 18. Hall-Petch-ova relacija za: a) nanokristalni bakar, b) nanokristalni nikel

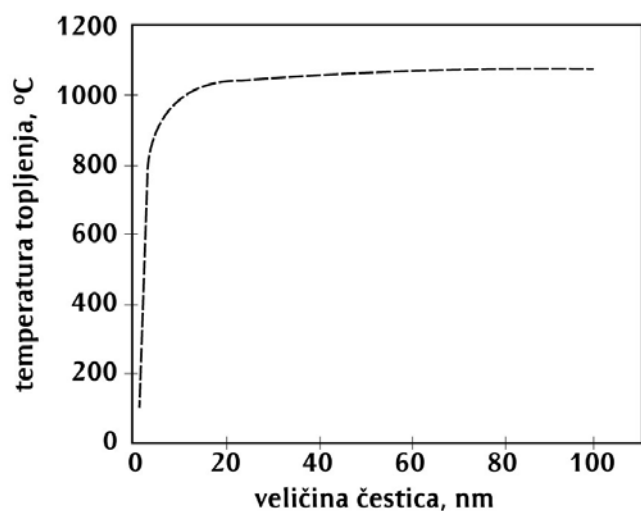
Sa smanjenjem veličine kristalita ispod 30nm, jasno je uočljivo odstupanje očekivane linearnosti, što postaje izraženije kako se veličine kristalita približavaju dimenziji 5nm. U poslednje vreme, vrše se pokušaji izračunavanja minimalne veličine kristalita kod koje je mehanizam gomilanja dislokacija još moguć, odnosno koja je minimalna moguća udaljenost između dve dislokacije, uzimajući u obzir odbojnu silu između dislokacija i spoljašnje naprezanje. Iako ovakav model izgleda dosta realan, on je, od strane mnogih autora, i dosta kritikovan (Kosal, 2009).

Imajući u vidu navedeno, neophodan je novi pristup interpretiranju fenomena povećane duktilnosti, koji uključuje posmatranje nanokristala sa aspekta modela kompozita baziran na geometrijskom razmatranju zapreminskog udela kristalne i granične komponente. Kako sadržaj granične komponente pokazuje veoma veliki uticaj na variranje veličine zrna (kristalita) za vrednosti ispod 100nm, mehanička svojstva nanokristalnih materijala razmatraju se sa aspekta transporta mase defektima rešetke (Milošević, 1999).

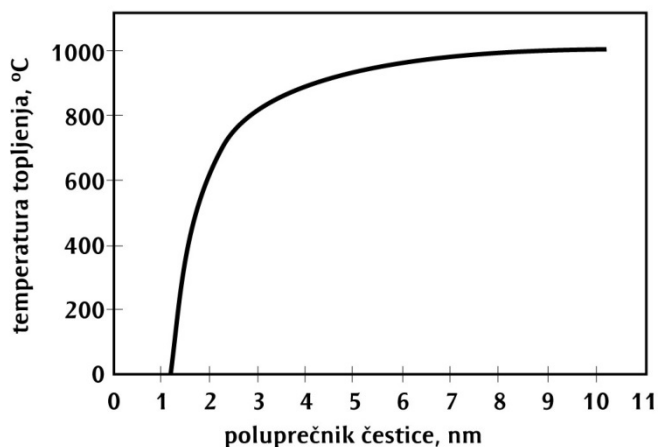
Razlika između standardnih materijala krupnozrne strukture i nanostrukturnih materijala jasno je uočljiva na primeru nanokristalnog bakra, koji ima veću granicu elastičnosti, materijal je tvrdi u odnosu na bakar krupnozrne strukture, ali je plastičnost nanokristalnog bakra značajno smanjena, što nije povoljno sa aspekta tehnološke primene, odnosno oblikovanja materijala. Ovaj problem se može prevazići

primenom različnih tehnika pripreme materijala, tako da se bakru, koji se sastoji od 75% nanokristala i 25% ravnomerno raspoređenih mikrokristala, granica elastičnosti može povećati 5-6 puta bez smanjenja plastičnosti (Tonejc, 2011).

Smanjenje veličine čestica pokazuje značajan uticaj na temperature topljenja, bez obzira na vrstu materijala, pri čemu je jasno uočljiva razlika između materijala krupnozrne strukture i nanostrukturnih materijala. Na Slici 19 data je zavisnost temperature topljenja zlata (a) i bakra (b) od veličine čestica (Tonejc, 2011).



a)



b)

Slika 19. Zavisnost temperature topljenja: a) zlata, b) bakra od veličine čestica



Poznato je da mikrostruktura direktno određuje električna svojstva, tako da vrednosti električnog otpora predstavljaju meru strukturne stabilizacije sistema. Nanostrukturni materijali spadaju u grupu ultrafinih metastabilnih struktura koje sadrže veliku koncentraciju defekata (tačkasti defekti, dislokacije, granice zrna, međufazne granice, itd.) (Ristić, 2003; Milošević, 1999). S obzirom da na pomenutim defektima dolazi do „rasturanja“ elektrona, oni značajno utiču na povećanje električne otpornosti. Pored toga, ispitivanja električne otpornosti nanokristalnog bakra ukazuju na njenu zavisnost od mikrodeformacija (Tabela 4), pri čemu je uočljivo da se sa smanjenjem mikrodeformacija smanjuje i električna otpornost.

Optička svojstva, koja karakteriše dielektrična funkcija, zavise od veličine i orijentacije čestica, udela čestica različitog materijala, neravnine na površini uzorka, kao i broja i debljine filmova u višeslojnim strukturama (Losurdo, 2004).

Tabela 4. Zavisnost električne otpornosti od veličine kristalita i mikrodeformacija nanokristalnog bakra

Uzorak	Veličina kristalita, D (nm)	Mikrodeformacija, $(\epsilon^2)^{1/2}$ (%)	Električna otpornost, $\sigma_0$ ( $\Omega\text{m}$ )
A	19	0.242±0.006	1.15×10 <sup>-7</sup>
B	21	0.206±0.007	9.79×10 <sup>-8</sup>
C	22	0.163±0.005	8.41×10 <sup>-8</sup>
D	22	0.141±0.006	7.18×10 <sup>-8</sup>
E	350	0	2.49×10 <sup>-9</sup>
Ref.	1000	-	2.9×10 <sup>-9</sup>

Sa smanjenjem veličine kristalita, razmak između valencija i provodnih veza se povećava, a granična absorpciona talasna dužina smanjuje (Filetin, 2003). Tako, na primer, kod poluprovodnog kadmijum selenida, veličina čestica određuje graničnu absorpcionu talasnu dužinu i na taj način boju materijala. Ako su kristaliti ovog materijala približne veličine 1,5nm, oni će biti žute boje, a ako su veličine 4nm crvene boje, dok će još veće čestice biti crne boje.

Ovo načelo se danas koristi pri određivanju potrebne veličine čestica cinkovog i titanovog oksida, koji svoju primenu imaju u kozmetici za zaštitu od sunčevog ultraljubičastog zračenja. Sledeća primena je razvoj poluprovodničkih lasera za tržište komunikacija optičkim vlaknima, gde je poželjna mogućnost podešavanja talasne dužine emisije, jer se na taj način mogu brojne optičke informacije istovremeno slati jednim optičkim vlaknom. U ovom slučaju tehnologija izrade je zasnovana na

izradi "kvantnih žica" ili "kvantnih tačaka", obično u obliku nanometarskih slojeva složenih jedni na druge.

U primeru stvaranja obojenih stakala, kvantna svojstva elektrona unutar sitnih čestica zlata pomeraju granicu absorpcionog spektra metala u plavo područje spektra, što staklu daje crvenu boju.

Magnetna svojstva nanomaterijala, kao što su koercitivno polje, magnetizacija saturacije, Curie-eva temperatura, značajno se razlikuju od svojstava konvencionalnih kompaktnih materijala istog hemijskog sastava (Dormann et al., 1992; Sorensen, 2001). Tako, na primer, ultrafine Fe čestice su tvrdi magneti sa koercitivnošću nekoliko redova veličine većom od koercitivnosti Fe u kompaktnu (Gangopadhyay et al., 1992). Kod feromagnetnih nanočestičnih materijala ustanovljeno je da remanencija postaje jednaka nuli na temperaturama koje su znatno niže u odnosu na Curie-evu temperature za dati kompaktni material (Vučinić-Vasić, 2006). Takođe, sinteza novih faza, koje do sada nisu identifikovane u formi konvencionalnih materijala predstavlja još jednu prednost nanomaterijala. Nova  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> faza je pokazala izuzetno interesantna magnetna svojstva od kojih je za primenu najznačajnija visoka vrednost koercitivnog polja,  $H_c \sim 2$  T na sobnoj temperaturi. U odnosu na standardne, nanostrukturni materijali pokazuju pomeranje histerezisne petlje duž ose magnetnog polja u režimu merenja posle hlađenja uzorka u magnetnom polju, odnosno FC režimu merenja. Ovo je posledica dodatne anizotropije nanostrukturnih materijala, a sama pojava je našla primenu u računarskoj tehnici (Tadić, 2008).

Superparamagnetizam je pojava koja se javlja kada je materijal sastavljen od vrlo malih kristalita (ispod 50nm), pri čemu ovi nanočestični magnetni materijali pokazuju ponašanje slično paramagnetizmu na temperaturama ispod Curie-eve ili Néel-ove temperature (feromagnetika, ferimagnetika i antiferomagnetika) (Dormann et al., 1992; Sorensen, 2001). Na temperaturama iznad Curie-eve ili Néel-ove temperature, termalna energija je dovoljna da prouzrokuje da atomski magnetni momenti fluktuiraju neuređeno, tj. da više nema bilo kakvog magnetnog uređenja i materijal pokazuje paramagnetno ponašanje. U slučaju kada je ispitivani material, sastavljen od kristalita veličine ispod 50nm, na temperaturi ispod Curie-eve ili Néel-ove temperature, odnosno kada termalna energija nije dovoljna da nadvlada izmenske interakcije između susednih atoma, ona je dovoljna da promeni pravac magnetizacije cele čestice. Materijal se ponaša na sličan način kao paramagnetik, osim što umesto magnetnog momenta svakog individualnog atoma, magnetni moment cele nanočestice teži da se orijentiše u pravcu spoljašnjeg magnetnog polja. Energija koja je potrebna za promenu pravca magnetizacije u nanočesticama naziva se energija anizotropije i zavisi od svojstava materijala i veličine nanočestica (Tadić, 2008).

Smanjenjem veličine magnetnih čestica do nanometarskog nivoa, uz održavanje istog hemijskog sastava, dolazi do formiranja posebnih magnetnih svojstava, koja se veoma lako mogu kontrolisati praćenjem parametara procesa sinteze. Imajući u vidu navedeno, ovakvi materijali su potencijalno interesantni za atomsko inženjerstvo materijala sa specifičnim magnetnim svojstvima, kao i u industriji magnetnog snimanja, za postizanje velike gustine podataka, i industriji hlađenja, zbog povećanja efikasnosti ciklusa magnetnog hlađenja (Milošević, 1999).

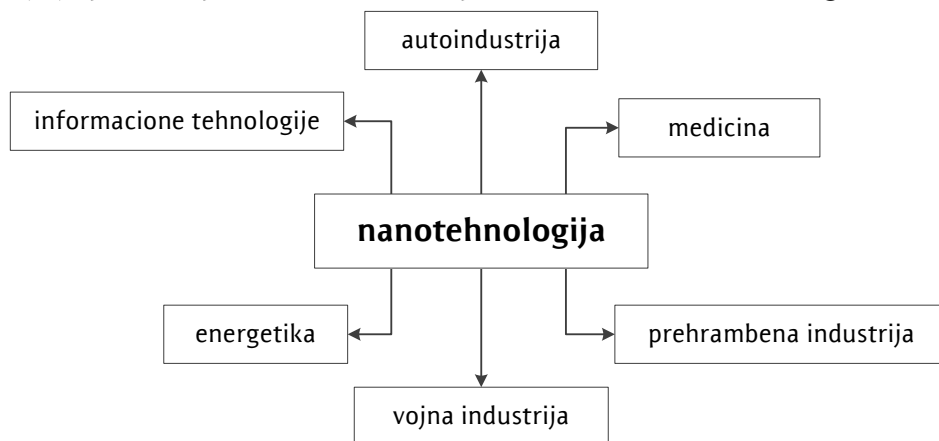


## 5 Primena nanostrukturnih materijala

U poređenju sa konvencionalnim polikristalnim materijalima, 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.

Ključnu ulogu kod nanostrukturnih materijala ima veličina površina i međupovršina, pri čemu sa smanjenjem veličine čestica raste odnos između broja atoma na površini i broja atoma u masi, tako da su nanočestice značajno reaktivnije i efikasnije (katalizatori, disperzoidi kod disperzno ojačanih materijala...).

U odnosu na konvencionalne materijale, nanostrukturni materijali imaju veći udeo graničnih površina, što je dovelo do razvoja materijala poboljšanih, neočekivanih, funkcionalnih svojstava, koji se značajno različito ponašaju u odnosu na dosadašnje mikrostrukturne materijale, čija je primena prisutna u širokom spektru delatnosti savremenog čoveka.



Slika 20. Primena nanostrukturnih materijala

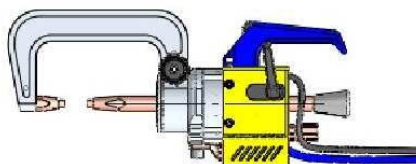
Poslednja istraživanja vezana za dobijanje disperzno ojačanih materijala, ukazuju na značaj svojstava polaznih prahova, odnosno na

značaj polazne strukture, koja se, iako trpi izvesne promene tokom dalje prerade, u osnovi zadržava u strukturi krajnjeg proizvoda.

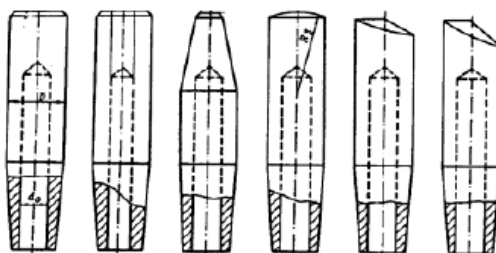
U okviru radova (Korać, 2009; Anđić, 2007), predmet istraživanja bila je sinteza nanostrukturnih prahova teških metala i glinice, kao disperzoida, kombinacijom postupaka pogodnih za dobijanje sinterovanih polikristalnih materijala sa submikronskom, odnosno nanokristalnom strukturom i homogenom raspodelom disperzoida u matrici osnovnog metala i takvim svojstvima, koja ih čine superiornim u odnosu na druge, pre svega dvojnog Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i trojnog Cu-Ag-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistema.

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

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



Slika 21. Uređaj za tačkasto zavarivanje



Slika 22. Presek elektrode i različiti oblici elektrode

Kontaktne elemente, vrhove elektroda, za lučno zavarivanje predstavljaju kritične komponente procesa, jer iako predstavljaju elemente relativno niske cene mogu praviti skupe zaostatke. Dugotrajnost vrha elektrode u mnogome zavisi od procesnih parametara, ali i od materijala od kojih su napravljene (Holtz et al., 1996; Church et al., 2004).

Od legura za ovu namenu traži se visoka provodljivost (više od 45-55% IACS) i veoma dobra mehanička svojstva. Dobra mehanička svojstva podrazumevaju visok stepen ojačavanja osnove bakra na tzv. srednjim temperaturama od 400-500°C i zadržavanje polaznog ojačavanja postignutog na sobnoj temperature približno do temperature topljenja. Imajući u vidu ovakve zahteve razvijene su disperzno ojačane legure bakra sa višestrukim mehanizmima ojačavanja (Kirchhoff et al., 2005).

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

Bakar ojačan nano česticama  $Al_2O_3$  spada u grupu nanostrukturnih materijala, kod kojih se sa malim udelom disperzoida u strukturi postižu bolji efekti nego kod ojačavanja krupnijim česticama. Ovako dobijeni nanostrukturni materijali poseduju jedinstvena mehanička, električna, optička i magnetna svojstva (Korać, 2009; Anđić, 2007).

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.

Dobro su poznati nanostrukturni kontaktne materijali tipa Ag-Cu, Cu-Ag- $Al_2O_3$ , Ag-Ni, Ag-SnO<sub>2</sub>, Ag-CdO, Ag-W, Ag-WC, Ag-grafit, Ag-Mo, Ag-ZnO, Fe-SiO<sub>2</sub>, dobijeni postupcima metalurgije praha (Anđić, 2007; AMI Doduco a Technical Company, 2000; Majumdar et al., 2000; Kieda, 2004; Zghal et al., 2002; Zghal et al., 2002a), koji se odlikuju dobrom otpornošću na električno habanje i kontaktno zavarivanje, kao i dobrom sposobnošću oblikovanja deformacijom, pri čemu se, uglavnom, koriste za lemljenje i zavarivanje.

Zbog dobrih mehaničkih, električnih, elektro-erozionih, triboloških i magnetnih svojstava, volfram i njegove legure su izuzetno korišćeni materijali u industriji (Hesham et al., 2010). Ovi materijali se, u industrijskim uslovima, bilo direktno iz šelitne rude, bilo postupkom reciklaže sirovina na bazi ovog metala, najčešće dobijaju procesom redukcije oksida, pri čemu se uglavnom koriste gasoviti reducenti, koji

lako prodiru u pore oksida ostvarujući dobar kontakt kako na površini, tako i u unutrašnjosti materijala koji se redukuje.



Slika 23. Različite vrste električnih kontakata

U posljednje vreme, veliki broj autora se bavi sintezom prahova na bazi volframa primenom različitih metoda, kao što su: sol-gel metoda, metoda hemijske koprecipitacije, procesi mehaničke aktivacije, plazma redukcija (Al Mohammad, 2009; Xiong et al., 2008; Al Mohammad, 2008a; Da Silva et al., 2005; Yang et al., 2004). U cilju dobijanja praha čistog volframa, najnovija istraživanja u svetu idu u pravcu primene novih reducenata, kao i razvoja novih ili modifikovanja postojećih tehnoloških postupaka. Proces redukcije oksida volframa, zbog niskih reakcionih temperatura i visokog stepena čistoće dobijenih produkata, predstavlja predmet mnogih istraživanja (Al Mohammad, 2009; Da Silva et al., 2005; Yang et al., 2004), čiji rezultati ukazuju na činjenicu da svojstva sintetisanog praha volframa zavise, pre svega, od svojstava polaznog praha, kao i od parametara tehnološkog procesa, odnosno načina vođenja procesa redukcije. Pri tome, variranjem parametara tehnološkog procesa, kao što su temperatura i protok vodonika, kao i izvođenjem procesa u izotermnim i neizotermnim uslovima, došlo se do zaključka da se procesom redukcije mogu dobiti ultra fini, nanostrukturni, homogeni i rastresiti prahovi volframa.

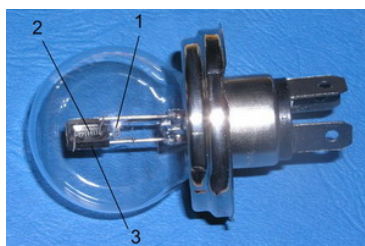
Iako je najzastupljeniji metod proizvodnje praha volframa redukcija oksida volframa vodonikom, proučavani su i reakcioni uslovi i kinetika redukcije drugim reducentima, kao što je redukcija WO<sub>2</sub> ugljenikom u formi grafita ili čađi, pri čemu se dobija čist volfram, i redukcija oksida volframa sa CO, kada se kao krajnji produkt dobija WC.

U cilju sinteze praha volframa zahtevanih fizičkih i strukturnih svojstava, u (Kamberović et al., 2011; Kamberović et al., 2011a) analiziran je procesa redukcije praha WO<sub>3</sub> vodonikom u vertikalnom cevnom



reaktoru. Proces predstavlja jedan sasvim novi pristup u odnosu na konvencionalne postupke u horizontalnom cevnom reaktoru. Prednost postupka je intenzivan kontakt reducenta sa česticama oksida, usled čega se postiže veći stepen redukcije i skraćuje vreme trajanja procesa na svega nekoliko sekundi u odnosu na proces u horizontalnoj cevi, koji traje i po nekoliko časova. Postupkom redukcije u vertikalnom cevnom reaktoru dobijaju se ultra fine i nano čestice praha volframa kao rezultat naprezanja i pucanja krupnih čestica najpre u zoni redukcije, a potom i, usled, odgovarajućeg temperaturnog šoka, van te zone.

Dobijeni ultra fini i nano prah volframa uspešno se može primeniti za izradu niti za sijalice, profila za grejne elemente visokotemperaturnih peći (žice, štapovi, limovi), elektroda za zavarivanje (plazma pištolji, ksenonske lampe), emisionih katoda u elektronskim cevima, spirala za naparavanje sa visokim vakuumom, rotirajućih anoda u rendgenskim cevima, raznih kontaktnih materijala, itd.



1 – nit dugog svetla, 2 – nit kratkog svetla, 3 - zaslon

Slika 24. Sijalica sa dve volframove niti (bilux):

Velika primena volframa je u proizvodnji legura za visokonaponske kontakte. U te svrhe koriste se legure volframa sa bakrom (10-40% Cu), kao i legure volframa sa srebrom. Čist volfram u vidu vlakana, traka i raznih kovanih profila našao je primenu kod proizvodnje elektro-lampi, u radio-tehnici i u rendgeno-tehnici. Visoka radna temperatura (2000-2500°C) obezbeđuje veliku svetlosnu emisiju, a malo isparenje, tj. dug vek trajanja. Tvrde legure na bazi volfram-karbida kao glavnog konstituenta, tzv. tvrdi metali sadrže još i kobalt, kao vezivno sredstvo, kao i karbide titana, niobijuma i tantala, pokazuju izuzetno visoku tvrdoću, izdržljivost i visoku tačku topljenja. Posebna vrsta materijala na bazi volframa su vodootporne legure. Sam volfram spada u grupu refraktornih materijala, kao najteže topivi metal. Najpoznatije refraktorne legure sa volframom su one na bazi kobalta i hroma, tzv. steliti, koji se odlikuju velikom tvrdoćom, izdržljivošću, antikorozijskom otpornošću i vatrostalnošću (Đurković et al., 1991).



Slika 25. Visokonaponski kontakti na bazi volframa sa bakrom i srebrom



Slika 26. Alati od tvrdog metala

Nanočestice metalnih oksida, kao što su  $\text{TiO}_2$  i  $\text{ZnO}$  primenjuju se za proizvodnju boja i obojenih polimernih materijala. Obično se koriste kao pigmenti u cilju poboljšanja izgleda i trajnosti polimernih proizvoda, pri čemu se dugo smatralo da su inertni. Međutim, ovi materijali u obliku nanočestica apsorbuju UV svetlost, svojstvo koje je do sada korišćeno samo u solarnim tehnologijama. Dodatkom nanočestica metalnih oksida polimeru poboljšava se čvrstoća, tvrdoća i dugotrajnost polimernih materijala (Sung et al., 2003). Razvojem ultralake svemirske letilice „Gossamer“ istražuje se mogućnost proizvodnje konstrukcionog materijala novog dizajna u čijoj osnovi je nanokompozit metalni oksid-polimer, koji pokazuje vrhunska mehanička svojstva. Ispitivanja su vršena na sastavima poliimid-nanočestice metalnog oksida, a korišćeni su antimon-kalaj oksid ( $d=19\text{-}29\text{nm}$ ), indijum-kalaj oksid ( $d=17\text{-}30\text{nm}$ ), kao i  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ( $d=11\text{-}44\text{nm}$ ) (Thompson, 2003).

Usled sve većeg iscrpljivanja rezervi fosilnih goriva zahtevi koje nameće održivi razvoj vode ka pronalaženju i korišćenju obnovljivih izvora energije. Takođe, važno je da i proizvodnja energije iz tih izvora bude čista. U poslednje vreme gorive ćelije, kao izvori električne energije, privukle su veliku pažnju zbog svoje visoke efikasnosti – u nekim slučajevima i do 60%, niskih stepena emisije, podesnih dimenzija i širokog opsega kapaciteta, od nekoliko milivati pa i do nekoliko megavati. Poseban značaj pridaje se čvrstim oksidnim i PEM gorivim ćelijama. Gorive ćelije mogu da se koriste kako u vozilima na električni pogon, tako i u elektranama. Čvrste oksidne gorive ćelije imaju veliki izbor goriva koja se mogu koristiti pri njihovoj primeni: osim vodonika, koji se danas uglavnom proizvodi reformiranjem ugljovodonika vodenom parom, potencijalna goriva predstavljaju i sami ugljovodonici, ugljenik (I)-oksid, amonijak, alkoholi i čvrsti ugljenik. PEM gorive ćelije koriste vodonik kao

pogonsko sredstvo i njihovo korišćenje ide u susret zahtevima za ultra niskim emisijama  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  i  $\text{CO}_2$  (Wang et al., 2010; Akande et al., 2005). Vodonik, osim što je čist izvor energije, predstavlja i važnu sirovinu u hemijskoj industriji. Glavni procesi njegove proizvodnje u poslednjih 15 godina su katalitičko reformiranje metana, lakih ugljovodonika i nafte pomoću vodene pare. Alternativni načini za proizvodnju  $\text{H}_2$  su takođe i delimična oksidacija teških ugljovodonika i gasifikacija uglja (Garcia et al., 2000). Biodizel i vodonik predstavljaju goriva koja se mogu dobiti iz obnovljivih resursa: sporedni produkt iz proizvodnje biodizela je glicerol, koji ima široku upotrebu u hemijskoj industriji, ali predstavlja i sirovinu za proizvodnju vodonika. Svi alkoholi su pogodna i kvalitetna sirovina za dobijanje  $\text{H}_2$  (Sanchez et al., 2010; Klouz et al., 2002). Međutim, ako se uzme u obzir celokupan proces dobijanja vodonika kao goriva, jasno je da i za njegovu proizvodnju mora da postoji obnovljiv izvor energija, a sama proizvodnja da bude čista. Etanol dobijen iz biomase zadovoljava većinu ovakvih zahteva, s obzirom da ga je lako proizvesti, rukovati njim, transportovati ga i skladištiti, a njegovo korišćenje ne rezultira proizvodnjom  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ , niti bilo kakvih opasnih čestica i toksičnih materija (Akande et al., 2005).

Uopšteno, za sve reakcije reformisanja vodenom parom, u fokusu istraživanja su nanostrukturni katalizatori na bazi nikla i kobalta zbog izvanredne katalitičke aktivnosti, a katalizatori na bazi nikla su pokazali i znatno visoku stabilnost. U ove svrhe se koriste i katalizatori na bazi plemenitih metala, koji imaju izuzetnu aktivnost, ali su zbog visoke cene nepodesni za industrijsku upotrebu (Hu et al., 2010). Jedan od dobrih katalitičkih materijala sa dobrom selektivnošću za vodonik je  $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$  (Sanchez et al., 2010; Nikolić et al., 2014; Nikolić et al., 2014a; Nikolić et al., 2014b; Nikolić et al., 2013c). Katalizatori moraju ispunjavati niz svojstava, posebno dobru aktivnost i visoku termičku stabilnost, tako da su najčešće korišćene osnove za katalizatore za reformisanje ugljovodonika  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{SiO}_2$  (Nikolić et al., 2014a; Nikolić et al., 2014d).

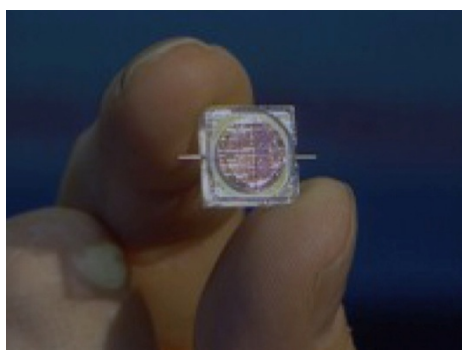


Slika 27. Različite vrste katalizatora

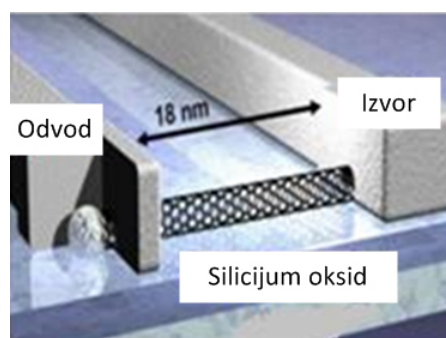
Uporedo sa ovim, intenzivno se istražuju najpovoljniji materijali za skladištenje vodonika u gorivnim ćelijama. Utvrđeno je da nanokristalni Mg-hidridi pokazuju bržu i veću absorpciju i oslobađanje vodonika nego mikrokristalni. Za iste namene mogla bi se koristiti šuplja ugljenična vlakna ili ugljenične nano cevčice (Hwang et al., 2002). Ugljenična nanovlakna mogu upiti ipreko 67tež.% vodonika, što znači da im je skladišni kapacitet izuzeno veliki.

Potreba za jednostavnom i jeftinom detekcijom prisustva gasovitih supstanci značajno je porasla u poslednjih nekoliko godina. Nanostrukturni materijali su ekstremno osetljivi na promenu spoljašnjih uslova. Ovakvi načini detekcije omogućeni su upotrebom detektora na bazi poluprovodničkih metalnih oksida, odnosno njihovog svojstva da menjaju električnu provodljivost u zavisnosti od sastava atmosfere. Pored toga, promena spoljašnjih uslova se manifestuje u promeni hemijskih, fizičkih ili mehaničkih karakteristika senzora, što se uspešno koristi za detekciju različitih veličina u okolini (ZrO<sub>2</sub> senzori za merenje CO u gasnoj atmosferi, katalizatori u automobilu ili u pećima za termičku obradu). Međutim, upravo zbog tako jednostavnog načina merenja javlja se problem selektivnosti ovakvih senzora, jer se teško mogu razdvojiti pojedini gasovi jedni od drugih u smeši. Na sledećoj slici prikazan je detektor za detekciju bojnih otrova i sastava vazduha, izrađen od Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u kome je kao materijal za detekciju korišćen SnO<sub>2</sub>.

U naporu i trci za proizvodnjom što savršenije strukture, kompanija Infineon Technologies iz Nemačke (<http://www.infineon.com/>) je napravila iskorak i proizvela najmanji tranzistor na svetu sa nanocevčicom. Dužina njegovog kanala iznosi svega 18nm, što je oko četiri puta manje nego kod današnjih najnaprednijih tranzistora.



Slika 28. Detektor za detekciju bojnih otrova i sastava



Slika 29. Tranzistor sa nanocevčicom

Industrija mikroelektronike radi na smanjenju površine tranzistora, otpornika i kondenzatora, usled čega mikroprocesori, koji sadrže ove komponente, mogu da rade znatno brže. Međutim, postoji nekoliko tehnoloških prepreka za ova poboljšanja, uključujući nedostatak prethodnika za proizvodnju ovih komponenti, rasipanje velike količine toplote zbog postizanja veće brzine samih mikroprocesora i tako dalje. Nanomaterijali pomažu industriji da prekine te barijere, pružajući proizvođačima nanostrukturne polazne materijale visoke čistoće, sa boljim karakteristikama što se tiče toplotne provodljivosti i trajnih interkonekcija, odnosno veza između različitih komponenti u mikroprocesoru (Alagarasi, 2011).

Tranzistori su toliko mali ali se svakim novim danom radi na pravljenju sve manjih i manjih uređaja. Ono što predstavlja određeni vid poteškoće je stvaranje visoko kvalitetnih spojeva. Istraživači su uspeli da tranzistor sa kratkim spojem ima skoro sve idealne električne osobine (Slika 30). Ovo, potencijalno, može da se odrazi na brži rad i korišćenje manje energije. Uređaj se sastoji od silicijumovih nanožica u kojima se tok savršeno kontroliše pomoću silicijumovog ulaznog kola koje je odvojeno od nanožica tankim izolacionim slojem. Cela silicijumova nanožica je n-spoj i veoma je dobar provodnik. Međutim, ulazno kolo je r-spoj i njegovo prisustvo ima efekat smanjenja broja elektrona u nanožici. Uređaj ima skoro pa idealna električna svojstva i ponaša se kao najsavršniji tranzistor. Radi brže od konvencionalnih uređaja, troši manje energije i ne strada u slučaju gubitka struje (Alagarasi, 2011).



Slika 30. Nanožice za tranzistore sa kratkim spojem

Primena nanostrukturnih materijala u automobilske industriji je višestruka, od pogonskih jedinica, lake konstrukcije, pretvaranja energije, detekcije i smanjivanje onečišćenja, hlađenja, smanjenja potrošnje,



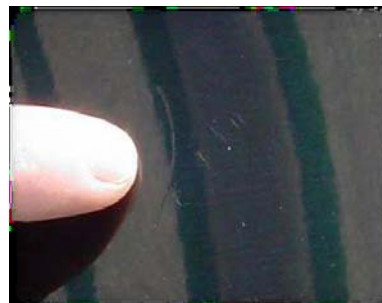
dinamike vožnje, kontrole nadzora sve do reciklažnog potencijala (Werner et al., 2006; Presting et al., 2003).

U poređenju sa konvencionalnim sastavima za bojenje, nano-lakovi imaju veću otpornost na ogrebotine i sjaj boje. Osnovu za ovaj efekt predstavljaju ugrađene nanometarske keramičke čestice u zadnji lakirni sloj. Ove čestice se mogu pronaći i u ostalim slojevima, gde se koriste za stabilizaciju pigmenta i povećanje otpornosti na koroziju. Njihova osnova su nanostrukturni prah na bazi silicijuma, sfernog oblika sa srednjom veličinom čestica između 7 i 40 nm proizveden sintezom u gasnoj fazi, polazeći od silicijum-tetrahlorida. Ako je boja u tečnom stanju, čestice su inicijalno nasumnično rasprostranjene u rastvoru. Tokom procesa sušenja i očvršćavanja one se međusobno duboko povežu sa molekularnom strukturom matrice boje. Rezultat je vrlo gusta i uređena matrica na površini boje, usled čega je otpornost na ogrebotine utrostručena, a sjaj boje znatno poboljšan.

Moderni retrovizori i svetla sa odličnim optičkim kvalitetom i efikasnošću su bazirani na staklenim i plastičnim komponentama koje su opremljene sa ultra tankim reflektujućim slojem oksida aluminijuma. U zadnjih nekoliko godina razvijeni su vrlo dobri načini premaza za ultra reflektujuće slojeve s debljinom manjom od 100nm.



*Slika 31. Maska prednjeg svetla sa reflektujućim premazom*



*Slika 32. Ogrebotina koja se otklanja nano bojama*

Čelik je tradicionalno jedan od najbitnijih materijala u proizvodnji karoserije. U zavisnosti od zahtevane čvrstoće, a u cilju povećanja sigurnosti prilikom sudara i zadovoljavanja potrebe za lakom konstrukcijom, vrste korišćenog čelika se stalno menjaju. Ugrađene nanočestice ugljenik-nitrida mogu višestruko povećati čvrstoću čelika.

Zbog nepotpunog sagorevanja goriva, sadašnji automobili proizvode značajne količine neželjenih gasova i čestica. Konvencionalna

svećica nije konstruisana za potpuno sagorevanje benzina. Taj problem je uglavnom određen oštećenom elektrodom svećice. Elektrode proizvedene od nanomaterijala su čvršće, tvrđe i otpornije na eroziju, a samim tim i trajnije od sadašnjih, pri čemu obezbeđuju kompletnije i efikasnije sagorevanje goriva. Razvijaju se nove konstrukcije elektroda od nanostrukturiranih materijala, koje generišu mnogo jače iskre s gustinom energije od oko  $1\text{kJ/mm}^2$ .

Dodatkom nanočestica u ulja i maziva postiže se izvanredno nizak faktor trenja u odnosu na klasična sredstva bez dodataka.

Ostale primene nanostrukturnih materijala u automobilske industriji:

- gume s nanopunioicima (čestice  $\text{SiO}_2$ ),
- elektrohromna stakla,
- reflektujućí nanoslojevi na krovu karoserije,
- keramičke prevlake na cilindrima motora,
- mikromehanički sistemi,
- osjetljiviji senzori od nanostrukturiranih materijala,
- katalitičke nanočestice u gorivu - smanjuju štetne emisije kod sagorevanja,
- fullerenske nanočestice u sredstvima za podmazivanje,
- nanorupice za ubrizgavanje goriva,
- gorive vodonikove ćelije sa nanonosačima hidrida (Filetin, 2003).

Delovi vazduhoplovnih konstrukcija, zbog zahteva sigurnosti i pouzdanosti, moraju biti čvrsti, žilavi i dugotrajni. Ključno svojstvo je dinamička izdržljivost, odnosno otpornost na zamor. Dinamička izdržljivost raste sa smanjenjem veličine zrna strukture materijala, tako da nanostrukturirani materijali pružaju mogućnost povećanja dinamičke izdržljivost za 2 do 3 puta u odnosu na klasične materijale. Takođe, delovi izrađeni od nanomaterijala su čvršći i pri radu na povišenim i visokim temperaturama. Imajući u vidu navedeno, nanostrukturni materijali se veoma uspešno mogu koristiti za izradu pogonskih sistema svemirskih letilica, odnosno delova raketa, s obzirom da se podvrgavaju vrlo visokim radnim temperaturama.

Primena nanostrukturnih materijala, odnosno uopšte nanotehnologije u oblasti dijagnostike, terapije, prevencije bolesti, praćenju i kontroli bioloških sistema poznata je pod nazivom nanomedicina (Phillips, 2006; Morrow et al., 2007; Šetrajčić et al., 2012).

Koloidno zlato, kristali gvožđe oksida i kvantne tačke su nanočestice koje mogu biti sintetisane u opegu od 1 do 20nm, a predstavljaju primere koji imaju dijagnostičku primenu u biologiji i medicini. Nanočestice zlata imaju primenu kao umanjioći fluoroscencije (Taton, 2003). Nanokristali Fe sa superparamagnetnim svojstvima, zahvaljujući sposobnosti da prouzrokuju promene u relaksacionim vremenima spin-spin interakcije susednih molekula vode, koriste se kao kontrastna sredstva u magnetnoj rezonanci za detekciju tumora, ateroskleroze i zapaljenskih promena mozga i zglobova (Jaffer et al., 2004).

Za obeležavanje različitih bioloških sistema radi optičke detekcije *in vitro* i *in vivo* koriste se kvantne tačke (Watson et al., 2003). Talasna dužina fluorescentne emisije kvantnih tačaka (od ultraviolettne do bliske infracrvene) može se podešavati menjanjem veličine čestice. Njihov veliki odnos površine i zapremine pruža značajne mogućnosti u dizajniranju različitih funkcionalnih nanosistema. Primena ovakvih optičkih nanooruda mogla bi da doprinese razumevanju kompleksnih regulacionih i signalnih mreža koje kontrolišu ponašanje ćelije u fiziološkim i patološkim stanjima (Šetrajčić et al., 2012).

Dijagnostikovanje, lečenje i praćenje napretka terapije kod pojedinačnih malignih oboljenja su glavni ciljevi onkologa za koje nanotehnologija pruža rešenja. Mogućnost oblikovanja molekula sa velikom preciznošću otvara vrata novoj generaciji lekova, agenasa za snimanje i dijagnostiku.

U cilju otkivanja električnim putem proteina-markera, koji su preterano izraženi u cirkulaciji pacijenata koji su imali karcinom, koriste se nanožice na bazi silikona. Ovi uređaji se ponašaju kao kompjuterski čipovi i kada su obloženi antitelima mogu prenositi električne signale od ciljnih proteina do antitela, dovodeći do promene u provodljivosti nanožice. Ovaj signal je moguće meriti, čime se pokazuje prisustvo i količina antigenskog proteina, što omogućava merenje broja markera u jednom uzorku krvi. Ovim sistemima detekcije izbegava se kompleksna tehnologija lančane reakcije polimeraze ili upotreba fluorescentnih sonda za detektovanje antigena povezanih za karcinom (Grujić, 2013).

Korišćenjem nanočestica zlata moguće je merenje prisustva DNK vezanog za kancer i proteinskih markera. Nanočestice zlata se vezuju za DNK detektore ili antitela i ponašaju kao mostovi provodnosti. Kada je u uzorku prisutan antigen ili zapis DNK za marker karcinoma, on će se primetiti na mostu. Ovi molekuli mogu prikupljati DNK ili antitela-detektore označenim metalnim nanočesticama koji čine električno kolo i na taj način proizvoditi izuzetno osetljiv odgovor (Grujić, 2013).



Posebno jevažna primena nanotehnologija u donošenju lekova na određeno mesto u telu. Naime, kodvrlo agresivnih lekova, poput hemoterapije, uništavaju se i zdrave i bolesne ćelije. Nanočestice bi omogućile dopremanje leka na samo bolesne ćelije neoštećujući zdrave. Uređaji za dostavu medikamenata na bazi nanočestica omogućavaju bržu resorpciju lekova, kontrolisano oslobađanje doza i zaštitu od imunog sistema organizma, povećavajući tako efikasnost postojećih lekova. Izbor dostavnog puta zavisi od pacijentovog prihvatanja, važnih svojstava leka, kao i od mogućnosti da se cilja mesto bolesti. Put dostave leka može biti: peroralni, parenteralni, plućni, transdermalni, genski i trans-tkivni, kaoi lokalni sistemi dostave lekova (Grujić, 2013).



Slika 33. Plućna dostava leka

Sadašnji ortopedski implantati i srčani zalisci se rade uglavnom od nerđajućih čelika i titana. Ovi materijali su relativno dobro biokompatibilni, ali neporozni. Za ortopedski implatant je bitno da u njega postepeno penetrira okolno tkivo. S druge strane nanokristalna keramika  $ZrO_2$  je tvrda i koroziono postojana. Nanokeramike mogu biti porozne ako se sintetišu sol-gel procesom u aerogel. Nanokristalni SiC je kandidat za implatantni srčani zalistak zbog male mase, visoke čvrstoće, ekstremne tvrdoće, biološke i hemijske inertnosti (Filetin, 2003).



Slika 29. Delovi veštačkog kolena i kuka napravljeni od: a) Co-Cr superlegure; b) legure titana (Ristić B. et al., 2010)

Među prvim oblastima u kojima su nanomaterijali našli svoju primenu bila je kozmetika. Aplikacije pokrivaju formulaciju proizvoda, pakovanje i opremu za proizvodnju kozmetike. U kozmetičkim proizvodima nanomaterijali se koriste kao:

- nosači,
- izrađivači pomoćnih sredstava koji poboljšavaju efikasnost proizvodnje.

Jedna od primena nanostrukturnih materijala u kozmetici odnosi se na zaštitu od opekotina izazvanih sunčevom svetlošću. Svako produženo izlaganje ultraljubičastim zracima može dovesti do opekotina, a u nekom kasnijem stadijumu i do kancera kože. Pomoću sredstva protiv opekotina od Sunca, koje sadrži nano-titanijum oksid, obezbeđuje se bolja zaštita od sunčeve svetlosti. Pored toga, ne prodire u kožu i eliminiše se lepljivost.

## 6 Kompaktiranje ultradisperznih i nanostrukturnih materijala

Visoka gustina nanostrukturni kompakta je jedna od najvažnijih osobina sa aspekta dalje primene (stalni magneti, elektrode, podloge za štampana kola, kondenzatori i sl.), koja određuje kako razvoj, tako i finalnu mikrostrukturu sinterovanog uzorka (Groza, 1999; Korać, 2009).

Imajući u vidu činjenicu da se uslovima kompaktiranja može uticati na formiranje međučestičnih kontakata, koji su od suštinske važnosti za sam tok sinetrovanja, kompaktiranje prahova predstavlja izuzetno značajnu i nezaobilaznu tehnološku operaciju.

Postizanje velike gustine kompakta i sinterovanje na nižim temperaturama, predstavljaju uslov za sprečavanje rasta zrna i dobijanje nanostrukturnih materijala sa poboljšanim svojstvima (Milošević, 1999). Pri kompaktiranju prahova dolazi do rearanžiranja čestica, homogene deformacije čestice i zapreminskog sabijanje.

Gustina u početku procesa kompaktiranja ima vrednost aproksimativno jednaku nasipnoj gustini, pri čemu je broj dodira između susednih čestica mali, odnosno između čestica su prisutne praznine. Primenom pritiska, broj dodira susednih čestica se povećava, tj. dolazi do rearanžiranja čestica i popunjavanja praznina. Rearanžiranje čestica je značajno olakšano, ukoliko su čestice tvrde i glatke površine. Daljim porastom pritiska, pakovanje čestica se poboljšava, smanjuje se poroznost i dolazi do formiranja novih kontakata između čestica. Mesta kontakata trpe elastičnu deformaciju i na svim mestima, u procesu kompaktiranja, u kompaktu je nagomilana zaostala elastična energija. Dejstvo visokog pritiska povećava gustinu kompakta preko povećanja kontakata kroz plastičnu deformaciju. Pritisak prouzrokuje lokalnu deformaciju na kontaktima, doprinoseći ojačavanju kompakta i stvarajući nove kontakte preko loma čestica (Mitkov et al., 1998).

U toku procesa kompaktiranja prahova odvija se nekoliko procesa, kao što su pakovanje, deformacija i lom čestica, koji se međusobno preklapaju i od kojih, u zavisnosti od preovladavanja pojedinih procesa, zavise i svojstva kompakata. Intenzitet navedenih procesa zavisi od čitavog niza faktora, kao što su: veličina i oblik čestica, oblika primarnih

kristalita, unutrašnja poroznost i morfologija površine čestica, raspodela veličine čestica, debljina oksidnog sloja oko čestica, količina gasova u česticama, količina dodatog veziva i maziva, vlažnost atmosfere, temperatura, tvrdoća čestica, vrsta i oblik alata pomoću koji se vrši kompaktiranje (Mitkov et al., 1998).

Pakovanje čestica predstavlja proces u toku koga se, pod dejstvom spoljašnje sile, povećava gustina materijala koji se kompaktira. Proces pakovanja se odvija translatorskim kretanjem čestica u pravcu dejstva spoljašnje sile uz prisustvo komponenti rotacionog i cik-cak kretanja po površini i između drugih čestica u masi praha koji se kompaktira. Efikasnost pakovanja čestica zavisi od svojstava polaznog praha, a posebno od oblika, veličine i raspodele veličine čestica. Prema geometriji, treba razlikovati sledeće tipove pakovanja čestica sfernog oblika: kubno, tetragonalno i romboedarsko. U idealnom slučaju, u zavisnosti od geometrije pakovanja, čestice sfernog oblika i istih dimenzija mogu biti spakovane 50-75% od vrednosti teorijske gustine, a ukoliko se praznine između čestica istih dimenzija popune česticama manjih dimenzija moguće je postići gustinu pakovanja i preko 90% od teorijske gustine.

Međutim, realni prahovi se ne odlikuju česticama pravilnog geometrijskog oblika i uniformne veličine, usled čega je njihova nasipna gustina znatno manja od nasipne gustine prahova sa "idealnim" sferama, što prouzrokuje značajne nepravilnosti u pakovanju čestica u toku procesa kompaktiranja, koje se ogledaju u neujednačenoj nasipnoj gustini, gustini punjenja kalupa i raspodeli gustine u okviru kompakta. Za krupne čestice, veličina čestica nema uticaja na gustinu. Sa smanjenjem veličine čestica, međučestično trenje se povećava i dolazi do stvaranja mostova. Usled povećanja specifične površine, smanjenja mase individualne čestice i dejstva slabih sila kratkog dometa, kao što su elektrostatičke sile, vlažnost i površinska adsorpcija, ultra fine i nano čestice daju manju gustinu pakovanja. Smanjenjem veličine čestica povećava se međučestična kohezija, što dovodi do aglomeracije i onemogućavanja pakovanja čestica (Wakeman, 1975). Aglomerati, odvojeni prostorom velike poroznosti, nastaju u masi praha koju čine čestice malih dimenzija zbog velike specifične površine čestica i dejstva jedne od slabih sila (Van der Valsovo privlačenje, sile elektrostatičkog naelektrisanja, stvaranje hemijske veze, sile kapilarnog kvašenja ili magnetne sile) (Fedors et al., 1979).

Takođe, međučestično trenje i trenje između čestica i zida kalupa značajno utiču na pojavu nehomogenog pakovanja i nehomogene gustine kompakta. Međučestično trenje potiče od hrapavosti, odnosno neujednačenosti površine čestica. Čestice se teže pakuju ukoliko je površina hrapavija. Male količine površinski aktivnih materija često se dodaju u masu praha kako bi se izmenile karakteristike pakovanja i

mešanja čestica. Ovi aditivi smanjuju međučestično trenje, podmazujući površine kroz odbojne sile kratkog dometa. Poboljšanje pakovanja čestica zavisi i od veličine molekula aditiva, polarnosti molekula aditiva, broja slojeva koji pokrivaju površinu čestice, stanja površine čestice, veličine čestice i temperature. Omotač od polarnih molekula sa interakcijama kratkog dometa sprečava čestice da se aglomerišu (Itoh et al., 1986).

Proces pakovanja čestica u toku komapktiranja zavisi, pored svojstava polaznog praha, i od načina kompaktiranja i alata pomoću koga se vrši komapktiranje, koji utiču na vrednost sile trenja između čestica. Ovaj proces je najizraženiji pri manjim vrednostima spoljašnje sile, odnosno za stadijum procesa kompaktiranja za koji je vezan najveći porast gustine kompakta.

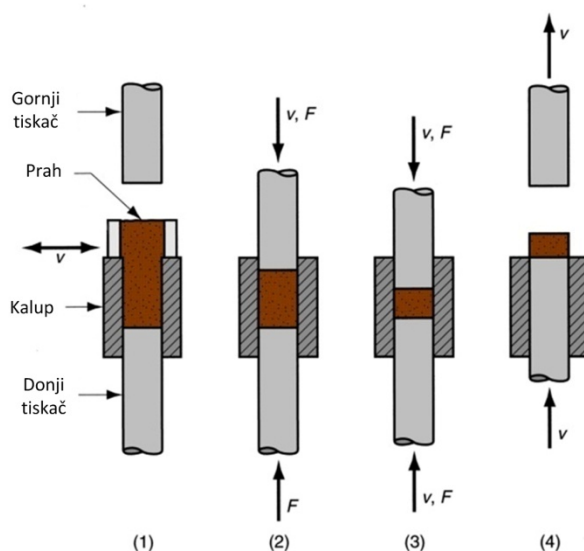
Pod dejstvom spoljašnje sile, u toku procesa kompaktiranja, uporedo sa pakovanjem čestica odvijaju se i procesi loma i deformacije čestica. Proces loma čestica nastaje kao posledica međusobnog trenja čestica pri njihovom kretanju i prenošenju sile preko međučestičnih kontakata. Pri ovome, lokalni pritisci na pojedinim česticama ili delovima čestica mogu biti znatno veći od jačine aglomerata, pa čak i od jačine neporoznog materijala usled čega dolazi do loma čestica u toku kompaktiranja prahova, koji doprinosi porastu gustine kompakta, s obzirom da se manje čestice lakše kreću i ispunjavaju prazan prostor između krupnijih čestica. Proces loma čestica je posebno izražen kod prahova krtih materijala i prahova sa prisustvom poroznih aglomerata, mada može da se odvija i pri kompaktiranju prahova materijala sa izrazitim plastičnošću (Mitkov et al., 1998).

Najvažniji mehanizam koji dovodi do povećanja gustine kompakata je proces plastične deformacije čestica. Plastična deformacija čestica prahova raste sa povećanjem efektivniog pritiska kome je masa praha izložena. Takođe, povećanje brzine dejstva spoljašnje sile intenzivira proces plastične deformacije. Efektivni pritisak, koji deluje na čestice praha, se, zbog nehomogenosti po veličini i obliku čestica realnih prahova, razlikuje od pritiska izračunatog po jedinici spoljašnje površine kompakta kako po veličini, tako i po svojoj prirodi. Usled toga, u kompaktu se javlja neravnomerna raspodela naprezanja, pri čemu stepen plastične doformacije nije konstantan. Pored plastične deformacije, u toku procesa kompaktiranja, javljaju se i elastične deformacije čestica, čiji najveći deo biva odstranjen nakon prestanka dejstva spoljašnjeg naprezanja.

Izučavanje zavisnosti između pritiska kome je izložena masa praha i gustine kompakta, kao i povezivanje veličina karakterističnih za proces kompaktiranja (poroznost, zapremina, specifična zapremina, odnos praznina i čestica u kompaktu itd.) kroz sveobuhvatnu analizu rearanžiranja čestica, platične deformacije, krtog loma, tvrdoće,

otpornosti na deformaciju i drugih uticajnih veličina, predstavlja jedan od najznačajnijih zadataka teorije i prakse kompaktiranja polaznih prahova.

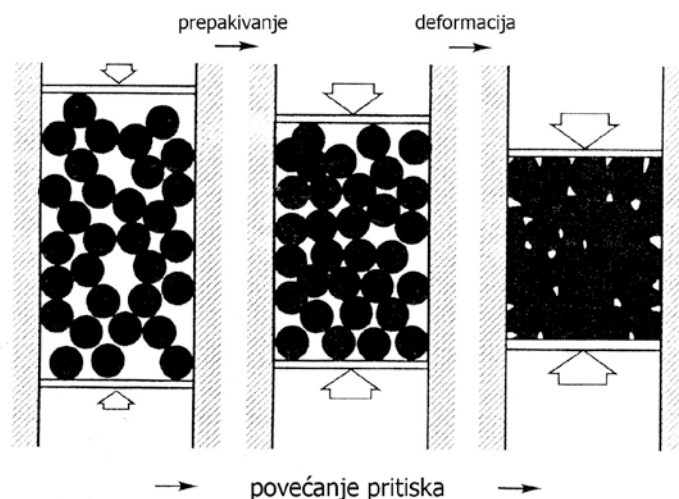
Osnovne metode kompaktiranja prahova na sobnoj temperature su: konvencionalno presovanje, izostatičko presovanje (CIP – *Cold Isostatic Pressing*), valjanje, kovanje, dinamičko i eksplozivno presovanje (Mitkov et al., 1998). Konvencionalno presovanje predstavlja jednu od najkorišćenijih metoda kompaktiranja prahova. Ova metoda je diskontinualna i kod nje se kompaktiranje vrši primenom spoljašnjeg pritiska u vrlo širokom opsegu sa jedne ili sa obe strane nasutog praha u kalup pri relativno sporom kretanju klipa ili klipova. Jedan ciklus konvencionalnog presovanja sastoji se od: punjenja kalupa, presovanja i izbijanja kompakta (Slika 30).



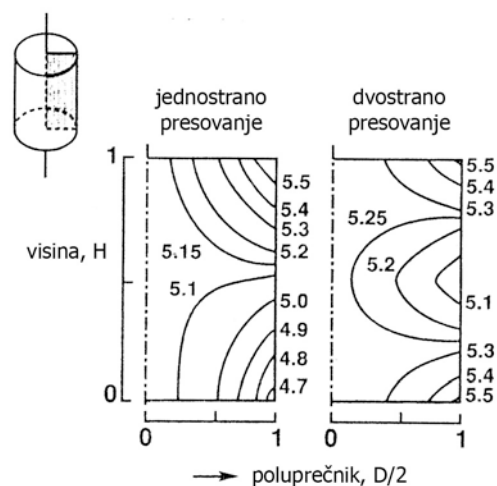
Slika 30. Ciklus konvencionalnog presovanja: (1) punjenje kalupa, (2) početak presovanja, (3) završetak presovanja, (4) izbijanje kompakta

U početnim fazama procesa presovanja brzina porasta gustine je velika, dok se sa daljim presovanjem smanjuje, usled deformacionog ojačavanja čestica (German, 1994). U početnim fazama presovanja prah poseduje prividnu gustinu, postoji veliki udeo praznog prostora između čestica i, čak i sa primenom vibracija, najveća gustina koja se može postići je nasipna. Sa primenom pritiska prva faza u procesu kompaktiranja je slaganje i razmeštanje čestica sa popunjavanjem jednog dela poroznosti (Slika 31). Sa daljim povećanjem pritiska omogućava se bolje pakovanje i ostvaruju se novi kontakti među česticama praha. Mesta kontakta prolaze elastičnu deformaciju i u tom trenutku presovanja se zaostala elastična

energija zadržava u kompaktu. Daljim povećanjem pritiska dolazi do boljeg kompaktiranja, ali i deformacionog ojačavanja duktilnih materijala. U toku samog procesa presovanja dolazi do formiranja gradijenta gustina, koji je mnogo jače izražen kod jednostranog presovanja, tako da se dvostrano presovanja smatra dominantnom metodom (Slika 32).



Slika 31. Šematski prikaz presovanja metalnog praha



Slika 32. Gradijent gustine prilikom jednostranog i dvostranog presovanja

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

Izostatičko presovanje na sobnoj temperature zasnovano je na primeni Paskalovog zakona, prema kome se pritisak koji deluje na ograničen fluid, u svakoj tački prenosi neumanjen kroz fluid u svim pravcima, delujući na svaki deo zatvorene posude pod pravim uglom na njenu unutrašnju površinu i ravnomerno na jednake površine. Ovim postupkom se dobijaju kompakti uniformne gustine i složenog oblika. Kao prenosni medijumi za pritisak, kod CIP procesa koriste se različiti materijali, a najčešće: tečnosti, inertni gasovi, guma, plastika, metal. Najviše korišćeni medijum je tečnost. Tečnost ne sme da se zgušnjava pri izlaganju visokim pritiscima, kada dolazi do izrazitog približavanja molekula u njoj. Najvažniji faktori, pored pritiska, koji utiču na kompaktiranje prahova pri hladnom izostatičkom presovanju su: efekti pakovanja, trenje između čestica, način prenošenja sile kroz masu praha, međusobno vezivanje čestica i mehanizam kompaktiranja. Izostatičko presovanje na sobnoj temperature primenjuje se za kompaktiranje prahova: tvrdih metala, legura na bazi volframa, čistog volframa, teških metala, materijala za elektrode, materijala za električne kontakte, legura aluminijuma, brzoreznog čelika, nerđajućeg čelika, legura na bazi železa, super legura.

Kompaktiranjem prahova valjanjem dobijaju se trake određene debljine, pri čemu prahovi metala ili legura, uz neophodan dodatak vezivnog sredstva, padaju u otvor između dva valjka iz odgovarajućeg dozera. Gustina trake, nakon provlaka kroz valjke, je između 60 i 90% od teorijske gustine materijala koji se kompaktira. Efikasnost procesa valjanja se povećava korišćenjem veće sile pri valjanju, kao i valjanjem neposredno posle procesa sinterovanja, pri čemu se dobijaju proizvodi gustine 99,8% od teorijske.

Prahovi u slobodno nasutom stanju i sinterovani delovi mogu se kompaktirati do teorijske gustine na sobnoj temperaturi kovanjem. U ovom procesu se koriste veoma visoki pritisci, koji mogu da pređu vrednosti i od 3GPa. Proces se primenjuje za kompaktiranje materijala koji se ne odlikuju velikom čvrstoćom, a razvijen je za potrebe proizvodnje gorivih elemenata za nuklearne reaktore.

Eksplzivno kompaktiranje prahova predstavlja varijantu izostatičkog presovanja. Dejstvom velikih sila u vrlo kratkom vremenskom interval, u toku procesa dolazi do plastične deformacije čestica praha, pri čemu se, usled velike energije koja se prenosi na prah, dobijaju kompakti teorijske gustine. Energija koja se prenosi na prah dobija se sagorevanjem eksploziva, pneumatskim putem ili električnim pražnjenjem. Eksplozivi koji se najčešće koriste su: crni barut, dinamit, trinitrotoluol i dr.



## 7 Sinterovanje ultradisperznih i nanostrukturnih materijala

Tokom zagrevanja disperzne smeše kristalnih (ili nekristalnih) materijala odigrava se proces sinterovanja, pri čemu se dobijaju više ili manje porozni polikristalni materijali, mada se specijalnim tretmanom mogu dobiti visokoporozni, ali i neporozni materijali (Ristić, 1993).

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 (Samsonov, 2003; Ristić et al., 1996; Kadusnikov et al., 2001; Shi, 1999).

Poseban značaj imaju proučavanja sinterovanja kao simultanog procesa smanjenja poroznosti sistema i rasta zrna (Subbanna et al., 2001; Sivakumar et al., 2001), odnosno redukcije specifične površine za vreme sinterovanja i uticaja raspodele veličine čestica na kinetiku procesa (Golovčan, 2001). Pri tome se u poslednje vreme pažnja poklanja i problemima simultanog određivanja aktivacione energije sinterovanja i kinetike sinterovanja u neizotermkim uslovima (Peres-Maquedo et al., 2002; Gansia et al., 1999; Fang et al., 2003; Roura et al., 2002).

Značajan doprinos poznavanju suštine procesa sinterovanja pružaju istraživanja sinterovanja ultradisperznih čestica (Ravi et al., 1999; Zeng et al., 1999).

U osnovi, sinterovanje prahova obuhvata dva fenomena (Mitkov et al., 1998):

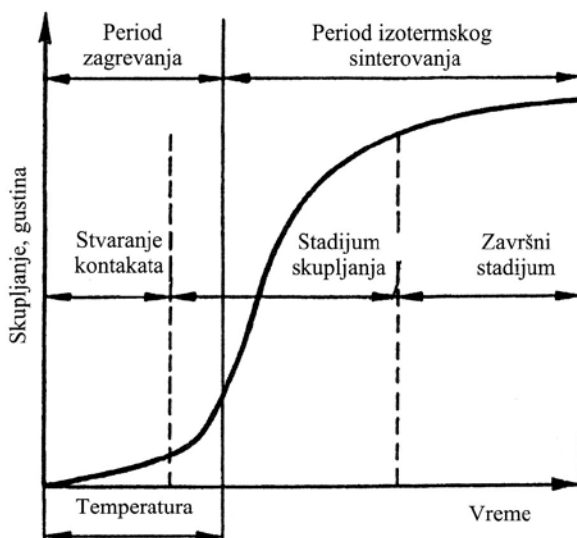
- a) adheziju ili zavarivanje površina čestica,
- b) promenu oblika čestica.

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) (Ristić, 1993; Ristić, 1980; Ristić, 1964; Ristić et al., 1987; Nikolić et al., 1987).

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 (Ristić, 1993; Anđić, 2002).

Proces sinterovanja se, uslovno, može podeliti na tri stadijuma, pri čemu se vodi računa uglavnom o geometrijskim promenama tokom procesa (Slika 33) (Benjamin et al., 1974).

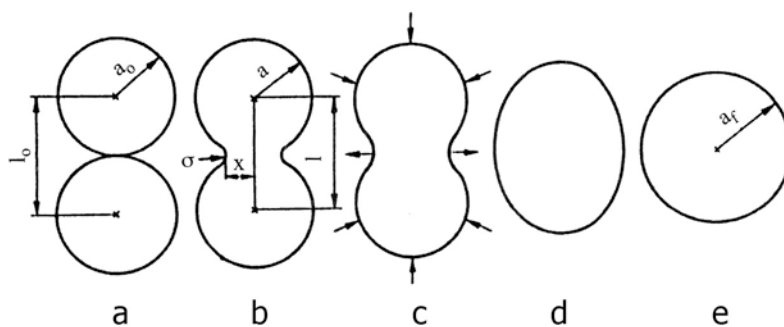


Slika 33. Šematski prikaz stadijuma sinterovanja

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 (Ristić, 1993).

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 (Ristić, 1993).

Težnja sistema za smanjenjem ukupne energije usloviće da dve kugle, prečnika  $d$ , u kontaktu prolazeći kroz različite međufaze obrazuju jednu česticu prečnika  $1,26d$  (Slika 34).



Slika 34. Različiti stadijumi sinterovanja u toku vremena na primeru dve kugle

U oblasti viših temperatura, kada su difuziona pokretljivost atoma i napon para materijala dovoljno veliki, rast površine kontakta može biti posledica sledećih elementarnih mehanizama (Ristić, 1993):

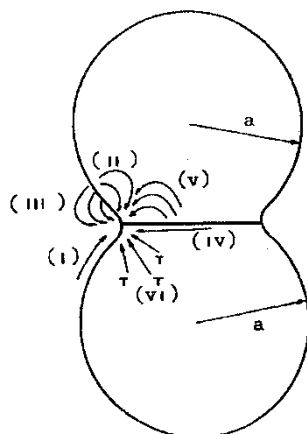
1. viskoznog toka,
2. zapreminske difuzije,
3. difuzije po granicama zrna,
4. površinske difuzije,
5. transporta mase kroz gasnu fazu.

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 (Tabela 5 i Slika 35) (Ristić, 1993; Minić, 1997).

Tabela 5. 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



Slika 35. 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 (Ristić, 1993).

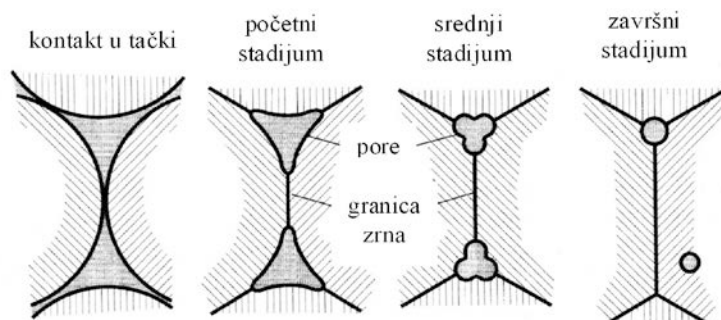
Karakterističnu osobenost polikristalnih materijala predstavljaju unutrašnje granice između pojedinih zrna polikristala. Nezavisno od toga da li su to granice između različito orijentisanih zrna jedne faze ili između zrna različitih faza, one predstavljaju oštre promene unutrašnje strukture svih materijala. S obzirom na to, unutrašnje granice značajno utiču na svojstva polikristalnih materijala (Ristić, 1993).

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 (Ristić, 1993).

Opšti izgled promene strukture pora u toku sinterovanja prikazan je na Slici 36 (German, 1994). 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.

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 (German, 1994).



Slika 36. Šematski prikaz strukturnih promena pora u toku sinterovanja

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 (German, 1994).

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<sub>3</sub> keramike sa zrnima nanodimenzija (Milošević, 1999; Bergstrom et al., 1995).

Iako postoje literaturni podaci vezani za dobijanje gustih sinterovanih nanostrukture (Milošević, 1999), 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.

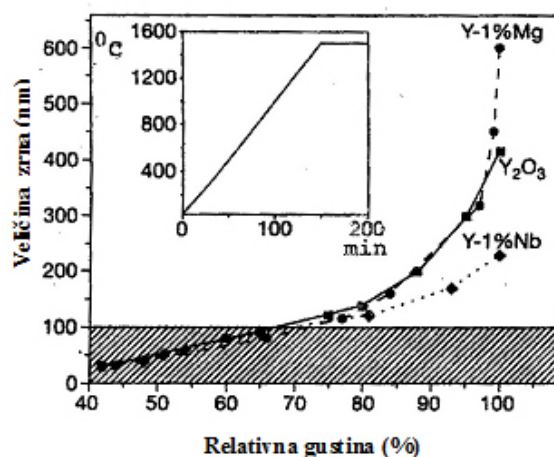
Osim toga, pokazano je da nanostrukturni prahovi poseduju veoma veliku kinetiku zgušnjavanja u početnim stadijumima sinterovanja. Ova pojava zahteva nekonvencionalni pristup procesu sinterovanja, koji će favorizovati eliminaciju pora i smanjiti rast zrna. Jedan od načina da se ovo postigne bazira se na uspostavljanju povratne veze između temperature sinterovanja i gustine, sa ciljem da brzina zgušnjavanja kontroliše rast zrna (Ragulya et al., 1995). Na primeru sinterovanja nanostrukturnog praha Ni sa veličinama kristalita od 25nm pokazano je da ova metoda omogućava dobijanje gustih materijala sa veličinama zrna u nano opsegu.

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 topoheмиjskih reakcija ili tokom očvršćavanja nanodisperznih kapljica rastopa (Ristić, 2003; Mayo, 1996; Valiev, 1996).

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 toplu presovanje.

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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Chen et al., 2000). Polazni prah Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> imao je srednju veličinu čestica oko 25nm. Sinterovanjem prema režimu prikazanom na Slici 37 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.



Slika 37. Rast veličine zrna  $Y_2O_3$  sa gustinom tokom sinterovanja

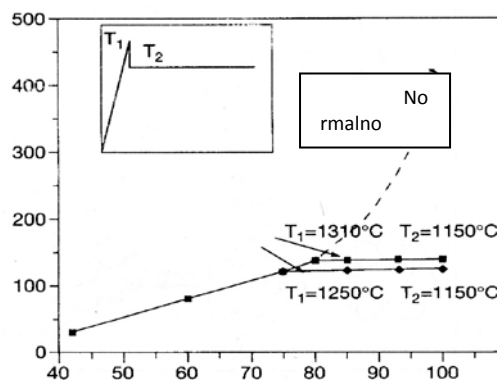
Međutim, metodom dvostepenog sinterovanja uzorak se prvo zagreva na višoj temperaturi da bi se dobila intermedijarna gustina, pa se potom hladi na nižu temperaturu koja se održava do postizanja konačne gustine, tako da praktično ne dolazi do rasta zrna. Tako se čisti  $Y_2O_3$  najpre greje do  $1310^{\circ}C$ , odnosno  $1250^{\circ}C$ , a konačna gustina dobija se potom grejanjem na  $1150^{\circ}C$  u toku 20 sati, u kojem vremenu nema rasta zrna (Slika 38).

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

$$\frac{d\rho}{\rho dt} = F(\rho) \frac{\gamma\Omega}{Gkt} \cdot \frac{\delta D}{G^3} \quad (11)$$

gde je  $\gamma$  - površinska energija,  $\Omega$  - atomska zapremina,  $G$  - veličina zrna,  $\delta$  - 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.



Slika 38. Rast veličine zrna Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tokom dvostepenog sinterovanja

Proučavanjem sinterovanja veoma finih prahova CeO<sub>2</sub> i Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, čija je veličina čestica bila 15-20nm, utvrđeno je da se proces odigrava u tri stadijuma (Chen et al., 1997) (Slika 39).

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

$$\frac{1-\rho}{\rho} = \frac{r}{R} \quad (12)$$

gde je  $\rho$ -gustina, r-poluprečnik pora, R-poluprečnik sferne čestice.

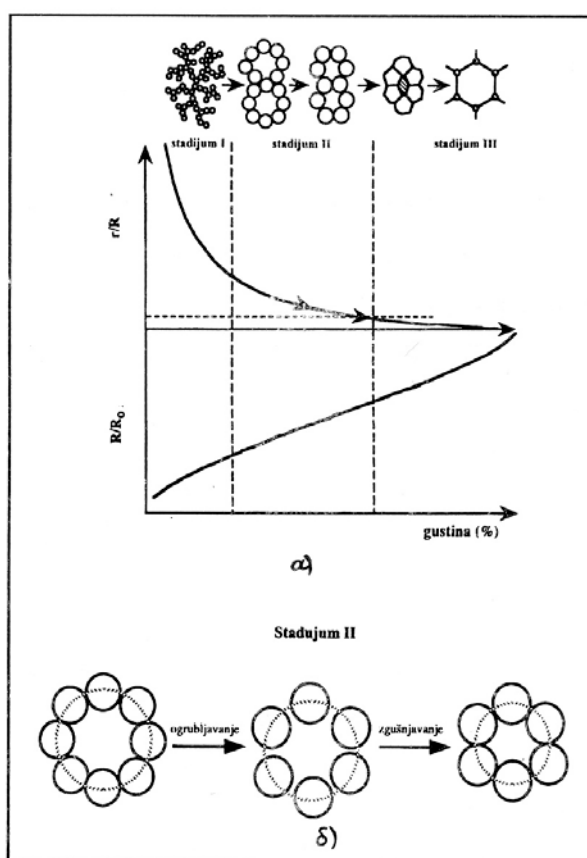
Glavni proces u drugom stadijumu je prepakivanje, usled čega dolazi do zgušnjavanja, koje je motivisano ogrubljanjem, čiju kinetiku karakteriše površinska difuzija. Proces se dalje odigrava uz rearanžiranje čestica.

Zgušnjavanje u trećem stadijumu kontrolisano je transportom vakancija kroz granicu zrna ili zapreminskom difuzijom (Slika 39). U



optimalnim uslovima sinteze praha  $\text{CeO}_2$  može se sinterovanjem postići gotovo teorijska gustina (Li et al., 2001).

Proučavanjem sinterovanja submikronskog praha  $\text{Al}_2\text{O}_3$  utvrđeno je da pre formiranja izolovanih pora između aglomerata, mehanizam i kinetiku sinterovanja karakteriše transport mase (Lim et al., 2000). 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.



Slika 39. Šematski prikaz sinterovanja u tri stadijuma (a - promena odnosa veličine pora i zrna, odnosno rast veličine zrna, b - mehanizam procesa u drugom stadijumu)

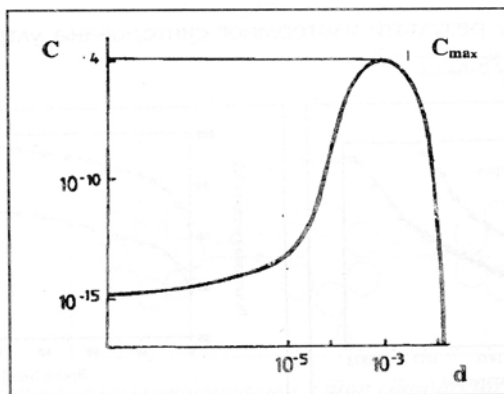
Proučavanjem sinterovanja elektrohemijski sintetisanog ultradisperznog praha CeO<sub>2</sub>, čija je srednja veličina čestica iznosila 12nm, utvrđeno je da se praktično teorijska gustina postiže na 1673K, dok se za mikronski prah to postiže tek na 1823K.

Sinterovanje ultradisperznih prahova, prema (Lapovok et al., 1983a), 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 temperature (0,1-0,3T<sub>f</sub>) uslovljena prisustvom neravnotežnih "rekristalizacionih" vakancija. Visoke brzine rekristalizacije ultradisperznih čestica posledica su procesa samoaktivacije rekristalizacije.

Gustina rekristalizacionih vakancija tokom samoaktivacije iznosi

$$c_m = \gamma_1 a v \frac{K^2}{D_v} \quad (13)$$

gde je:  $\gamma_1$  - verovatnoća generacije vakancija,  $a$  - konstanta rešetke malih čestica,  $v$  - brzina rekristalizacije,  $K=l/L$  ( $l$  - karakteristična veličina čestica,  $L$  - veličina klastera),  $D_v$  - koeficijent difuzije vakancija.



Slika 40. 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. 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 (Novikov et al., 1984).

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 (Lapovok et al., 1983b), već i usloviti suštinsko sniženje temperature faznih transformacija, koje su povezane sa obrazovanjem kristala i hemijskih jedinjenja tokom rekristalizacije.



## 8 Deformacija i mehanizmi ojačavanja polikristalnih materijala

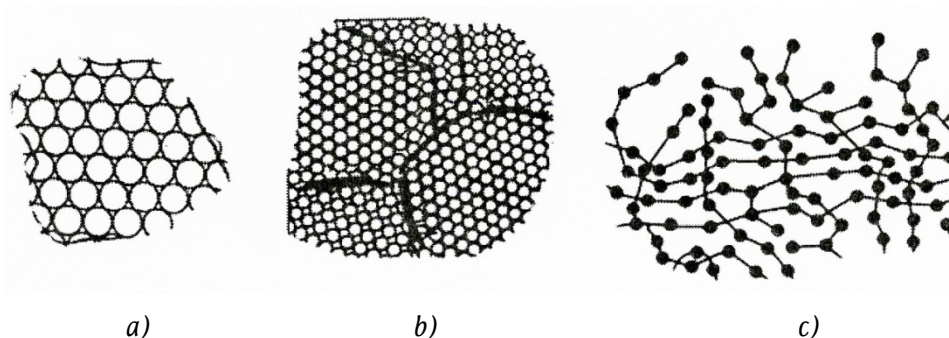
Čvrsta tela koja se primenjuju u savremenoj inženjerskoj praksi mogu imati sređenu (monokristalni i polikristalni materijali) i nesređenu (amorfni materijali) strukturu. Njihova svojstva u značajnoj meri zavise od unutrašnje građe, koju karakteriše odgovarajući raspored atoma, jona ili molekula i njihova međusobna povezanost (Ristić, 1993; Kolumbić et al., 2005).

Ukoliko osnovne čestice neke materije (atomi, joni ili molekuli) imaju pravilan trodimenzionalni model rasporeda u prostoru, formiraju čvrsto telo za koje se kaže da ima kristalnu strukturu. Saglasno prostoru na kome je uspostavljena pravilanost u rasporedu, kristalna struktura može biti monokristalna i polikristalna.

U slučaju kada se pravilnost rasporeda atoma prostire po celoj zapremeni, odnosno na celo čvrsto telo, onda taj materijal nazivamo monokristal. Za monokristalne materijale karakteristična je anizotropija fizičkih i mehaničkih svojstava. Kod ovih materijala, prelaz iz tečne u čvrstu fazu odvija se na konstantnoj temperaturi. Na slici 41a dat je prikaz monokristalne strukture. Ukoliko je pravilan raspored atoma uspostavljen na malom delu prostora materijala, ali se pojavljuje na velikom broju mesta i različito je orijentisan, materijal jepolikristalan (slika 41b). Polikristalni materijal sastavljen je od velikog broja sitnih ili krupnih kristala spojenih u jednu celinu. Za polikristalne materijale karakteristična je njihova "kvazi izotropnost" fizičkih i mehaničkih svojstava, zbog velikog broja kristala različito orijentisanih u prostoru. Polikristalni materijali prelaze iz čvrste u tečnu fazu na konstantnoj temperaturi, odnosno imaju tačno definisanu tačku topljenja.

Čvrsto telo može biti potpuno nepravilne građe, bez ponovljenih trodimenzionalno raspoređenih atoma, kao i bez grešaka u njihovom rasporedu: tačkastih, linijskih, površinskih i zapreminskih, pri čemu obrazuje amorfnu strukturu. Na slici 41c. dat je prikaz amorfne strukture čvrstog tela. Sa atomske tačke gledišta struktura amorfni materijala analogna je strukturi tečnosti. Osnovna svojstva koja su karakteristična za tu strukturu su: makroskopska izotropnost (ista fizička i mehanička

svojstva u svim pravcima), nepostojanje daljeg poretka u rasporedu atoma i postojanje pravilnog rasporeda atoma na kratkom rastojanju (Maričić, 1994). Takođe, ovi materijali očvršćavaju u jednom temperaturnom interval. Amorfnu strukturu imaju: staklo, veliki broj plastičnih materijala i neki metali koji se u fazi očvršćavanja hlade ekstremno velikim brzinama.



Slika 41. Struktura čvrstih materijala: a) monokristalna, b) polikristalna, c) amorfna

Kao što je rečeno, kristalnu strukturu karakteriše postojanje potpuno savršenog rasporeda atoma u čvrstom telu. Međutim, u svim realnim kristalima postoji veliki broj grešaka ili nesavršenosti u rasporedu atoma, tako da idealna kristalna struktura čvrstog tela ne postoji. Greške kristalne rešetke imaju uticaja na mnoga fizička i mehanička svojstva materijala, kao što su: električna provodljivost, brzina difuzije atoma u leguri, korozija metala, obrada metala deformisanjem u hladnom stanju.

Nesavršenosti kristalne rešetke mogu se razvrstati po njihovoj geometriji i obliku na (Drobnjak, 1986; Ristić, 1993):

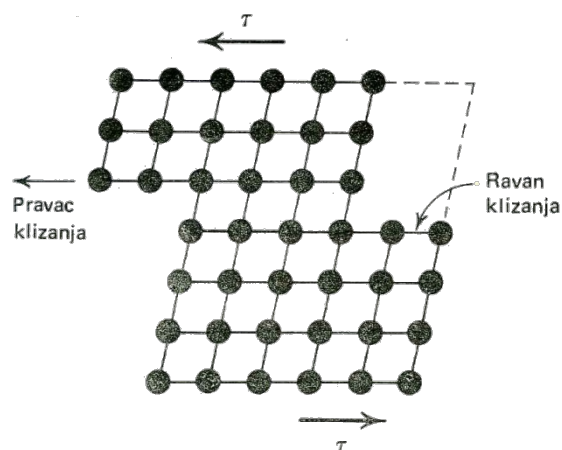
- tačkaste (bezdimezione) – vakancije, intersticijski atomi, atomi nečistoća, joni različitih valenci,
- linijske (jednodimezione) – dislokacije,
- površinske (dvodimezione) – površina kristala, granice zrna i blokova/domena, atomi izdvojeni na površini, i
- zapreminske (trodimenzione) – pore, uključci, pukotine, male oblasti neuređene strukture, početni stadijumi dekompozicije materijala.

Za analizu deformacionih mehanizama zgušnjavanja praha i, uopšte, teoriju i praksu kompaktiranja materijala od posebne važnosti su dislokacije, odnosno njihovo nastajanje, razvoj i mehanizam razmnožavanja pri plastičnoj deformaciji kristala.

Metal i legure spadaju u čvrsta tela koja pokazuju elastično-plastično ponašanje, odnosno kod kojih se posle određenog stepena elastične deformacije javlja plastična deformacija, koja se odigrava procesom smicanja. Ukoliko promene koje se javljaju pri plastičnoj deformaciji posmatramo u atomarnim dimenzijama, može se definisati pet osnovnih mehanizama plastične deformacije (Drobnjak, 1986):

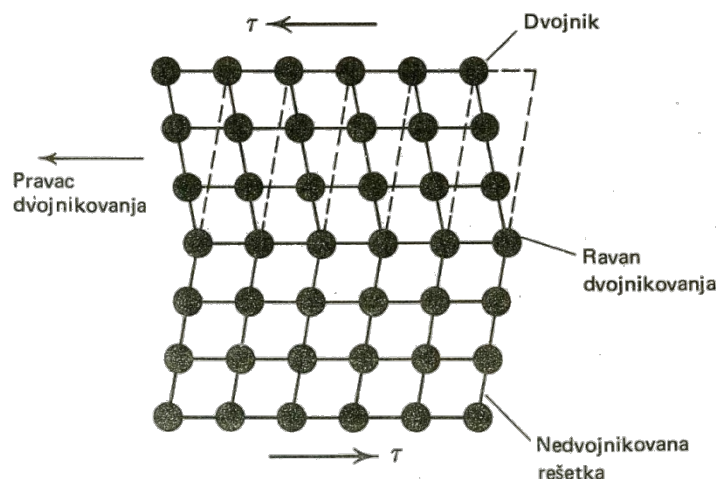
- klizanje,
- dvojnikovanje,
- uspinjanje – spuštanje dislokacija,
- klizanje po granicama zrna,
- difuziono plastično popuštanje.

Najvažniji mehanizam plastične deformacije je klizanje. Na Slici 42 dat je prikaz plastične deformacije mehanizmom klizanja. Pod uticajem smicajnog napreznja, gornji deo kristala se pomera u odnosu na donji, po određenoj ravni, koja se naziva ravan klizanja, u određenom pravcu, koji se naziva pravac klizanja. Jedna ravan i jedan pravac klizanja daju sistem klizanja. Pri plastičnoj deformaciji mehanizmom klizanja, atomi se pomeraju u pravcu klizanja za ceo broj translacionih vektora rešetke, tako da je na kraju raspored atoma isti kao i pre klizanja.



Slika 42. Plastična deformacija mehanizmom klizanja

Pri dvojnikanju, atomi se, za razliku od klizanja, ne pomeraju za jedno ili više celih međuatomskih rastojanja, već samo za jedan deo međuatomskog rastojanja. Područja u kojima se stvaraju dvojnici su, obično, mesta u rešetci koja su prethodno deformisana klizanjem. S obzirom da je naprezanje potrebno za deformaciju mehanizmom klizanja manje od naprezanja potrebnog za deformaciju mehanizmom dvojnikanja, klizanje prethodi dvojnikanju. Veliki broj prepreka koje ometaju kretanje dislokacija, kao što su usidrene dislokacije, dislokacioni spletovi ili već prisutni dvojnici, koji jako otežavaju proces klizanja, predstavljaju uslov za početak procesa dvojnikanja. Pošto se dislokacije nagomilavaju na preprekama, u takvom lokalnom području se povećava naprezanje rešetke. Ova unutrašnja naprezanja se sabiraju sa spoljnim naprezanjem i prouzrokuju stvaranje dvojnika, pri čemu mesta u rešetci u kojima je došlo do koncentracije naprezanja predstavljaju klice dvojnika.



Slika 43. Dvojnikanje

Ivična dislokacija može da pređe u poprečnu ravan mehanizmom uspinjanja – spuštanja dislokacija. Uspinjanje – spuštanje dislokacija je termalno aktiviran proces, pri kome se kretanje dislokacije odigrava premeštanjem pojedinačnih atoma. Istovremeno uspinjanje cele dislokacione linije je malo verovatno, tako da u sledeću paralelnu ravan prelazi samo jedan deo dislokacione linije, a drugi ostaje u prvobitnoj ravni, pri čemu se obrazuju tzv. dislokacione stepenice. Za razliku od kretanja ivičnih dislokacija mehanizmom klizanja koje se vrši pod dejstvom smicajnih naprezanja, kretanje ivičnih dislokacija mehanizmom uspinjanja – spuštanja se lakše odvija u prisustvu odgovarajućih normalnih naprezanja.



Mehanizmi klizanje po granicama zrna i difuziono plastično popuštanje postaju važni na povišenim temperaturama.

Analogno kristalima, deformacija pojedinačnih zrna u polikristalnim materijalima je nehomogena. S obzirom da se polikristalni materijali sastoje od velikog broja različito orijentisanih zrna, proces je znatno složeniji. Deformacija polikristalnih materijala izvodi se klizanjem svakog posebnog zrna, a kako su zrna različito orjentisana, deformacija se ne izvodi istovremeno i jednako po celoj zapremini. Deformacija u delu blizu granice zrna se obično razlikuje od deformacije u unutrašnjosti zrna. Pored toga, deformacija se kontinuirano prenosi iz jednog u drugo, susedno zrno, tako da kada je stepen deformacije u određenom zrnu veliki, onda je u susednom zrnu deformacija veća u blizini granice nego u unutrašnjosti zrna, odnosno kada je stepen deformacije u određenom zrnu mali, onda je u susednom zrnu deformacija manja u blizini granice nego u unutrašnjosti zrna (Drobnjak, 1986).

Za dobijanje bilo koje proizvoljne plastične deformacije i, samim tim, bilo koje proizvoljne promene oblika zrna potrebno je da se aktivira pet nezavisnih sistema klizanja. Aktiviranje pet nezavisnih sistema klizanja nije dovoljan uslov da jedan polikristal bude plastičan, već moraju da budu ispunjeni i dopunski uslovi. Prvi dopunski uslov je da svih pet sistema mora da se aktivira pod uticajem smicajnih naprezanja, koja ne odstupaju mnogo jedno od drugog, a drugi je da svi sistemi moraju da budu prisutni u celoj zapremini svakog zrna. Drugi uslov definiše sposobnost da se u bilo kojoj maloj zapremini zrna, reda veličine nekoliko  $\mu\text{m}^3$ , izazove mali proizvoljni iznos istovremeno na pet nezavisnih sistema. Da bi ovo bilo moguće dislokacije treba da se lako kreću mehanizmom poprečnog klizanja, dok klizne trake treba da budu sposobne da prodiru jedna kroz drugu, tako da se sprečava blokada dislokacija koje se kreću po jednoj traci, kada naiđu na drugu traku klizanja.

Pored klizanja po primarnim ravnima i poprečnog klizanja, kao dopunski izvor nezavisnih komponenti deformacije mogu da se jave sistemi dvojnikovanja ili sistemi smicanja, koji se aktiviraju pri faznim transformacijama.

Analogno klizanju, kretanje dislokacija mehanizmom uspinjanja – spuštanja dislokacija može da proizvede promenu oblika, odnosno deformaciju polikristalnog materijala. Međutim, za razliku od klizanja, ovaj mehanizam je praćen promenom zapremine, odnosno širenjem ili skupljanjem rešetke u pravcu koji je paralelan Burgersovom vektoru, u odnosu na koji se određuje orijentacija i pravac kretanja dislokacione linije, a koji definiše veličinu, pravac i smer klizanja i veličinu elastične deformacije oko dislokacione linije. Širenje ili skupljanje, koje je paralelno samo jednom Burgersovom vektoru, izaziva promenu samo jedne

komponente deformacije, nezavisno od ostalih komponenti deformacije. Proizvoljna promena oblika zrna, odnosno proizvoljna plastična deformacija, koja je praćena promenom zapremine opisuje se sa šest nezavisnih komponenti deformacije. Samim tim, da bi se proizvela proizvoljna deformacija, odnosno proizvoljna promena oblika zrna, potrebno je da se aktivira šest nezavisnih sistema uspinjanja – spuštanja dislokacija (Drobnjak, 1986).

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

Disperzno ojačavanje nastaje kada se u metalnu osnovu uvodi druga faza, s tim da je faza koja se koristi za ojačavanje nerastvorna u osnovnom metalu. Nerastvornost disperzoida u osnovnom metalu je neophodan uslov iz razloga konstantnosti njegove raspodele u osnovnom metalu sa povećanjem temperature, onemogućavanja aglomeracije i difuzije između čestica. Nerastvorljivost u osnovnom metalu se najčešće postiže uvođenjem oksida sa visokom tačkom topljenja (Srivatsan et al., 2000).

Kod oksidima disperzno ojačanih legura, dobijenih metalurgijom praha, mehanizam ojačavanja je disperzno ojačavanje, dok se kod nekih koje se dobijaju tretiranjem prahova u mlinu pojavljuje i dodatni mehanizam ojačavanja – ojačavanje granicama zrna (Koch C. C. et al., 1996).

Osnova disperznog ojačavanja leži u interakciji finih dispergovanih čestica u osnovi i dislokacija. Efikasnost disperznog ojačavanja u najvećoj meri zavisi od: a) mehaničkih i geometrijskih karakteristika disperzoida, kao što su tvrdoća, ravnomernost, veličina i oblik i b) gustine i rasprostanjenosti (faktor disperznosti) u osnovi (Groza J. R. et al., 1993; Ovidko A. et al., 2006). Kontrolisanjem i manipulacijom procesnih parametara, kao što su karakteristike polaznih sirovina, pritisak presovanja, temperatura i vreme sinterovanja, uslovi dalje termomehaničke prerade mogu se konstruisati materijali koji zadovoljavaju širok spektar zahteva (Vilafuerte J., 2003).

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 (Schatt, 1984).

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.

Disperzoidi predstavljaju nekoherentne čestice u osnovi čime se postižu znatno veći efekti ojačavanja nego kod koherentnih čestica koje nastaju taložnim ojačavanjem. U disperznim sistemima dislokacije se smeštaju između čestica, što je rastojanje između dispergovanih čestica manje savijanje dislokacija je veće, tj. potrebno je primeniti veće naprezanje. Spoljašnje naprezanje koje je potrebno primeniti da se izazove početna reakcija (dostizanje granice popuštanja) predstavlja meru disperznog ojačavanja, dok dalja promena naprezanja, koja omogućava da se deformacija nastavi predstavlja meru deformaciog ojačavanja (D. Hausler et al., 2001). Veličina spoljnog naprezanja koje je potrebno primeniti da bi započela plastična deformacija zavisi od vrste čestica (prirode granične površine, strukture čestica), disperzije čestica (zapreminskog udela  $f$ , srednjeg prečnika  $r$  i srednjeg rastojanja između čestica  $L$ ), oblika i čvrstoće čestica.

$$\tau = k\beta \frac{Gb}{L} \quad (14)$$

gde je:

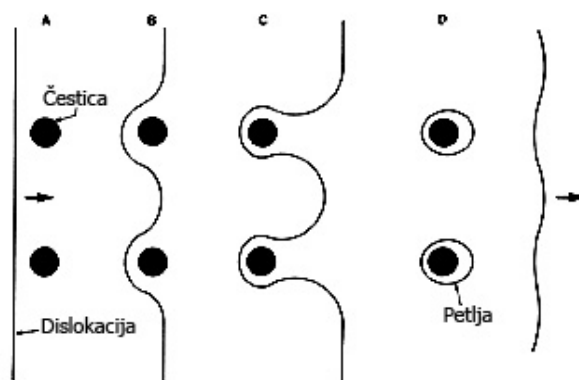
- $k$  - faktor koji zavisi od disperzije čestica,
- $\beta$  - zavisi od čvrstoće čestica (u slučaju čestica velike čvrstoće  $\beta=1$ ),
- $Gb/L$  - kritično smicajno naprezanje koje potrebno primeniti da sa dislokacija savije u luk  $L/2$ .

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

$$L = \frac{4(1-f)r}{3f} \quad (15)$$

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

Kod disperznog ojačavanja dolazi do disperzne reakcije, tj. zaobilaznja prepreka kretanju dislokacija Orowanovim mehanizmom (Slika 44).

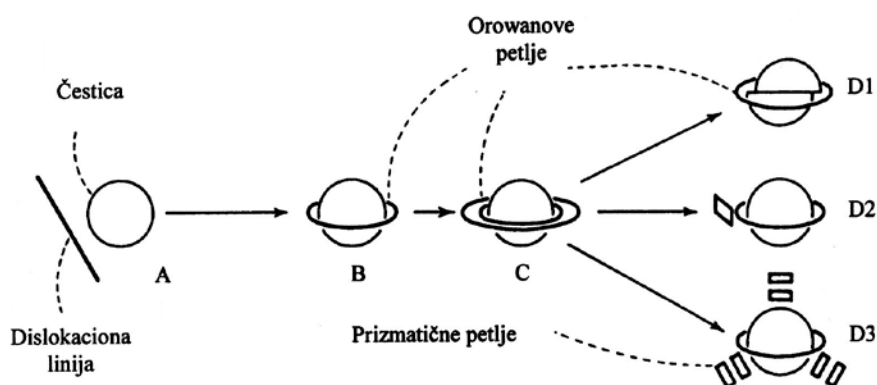


Slika 44. Orowanov mehanizam

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

Slika 45 prikazuje početnu i dalje reakcije dislokacija sa česticom. Stanje pre reakcije dislokacije sa česticom označena je sa A, sa B je označena početna reakcija, dok su sa C i D označene dalje reakcije. Kretanjem dislokacija oko čestica se formira sve veći broj Orowanovih petlji, koje prouzrokuju veliko povećanje koncentracije naprezanja. Kada broj Orowanovih petlji, tj. naprezanje, dostigne neku kritičnu vrednost sistem postaje nestabilan i teži da pređe u stabilnije stanje, kada u stvari

počinje drugi stadijum koji se može odigravati u više pravaca (D1, D2 i D3) u zavisnosti od energije greške u slogu osnovnog metala i čvrstoće čestica.



Slika 45. Reakcije dislokacija sa česticama

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

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

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

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

$$\sigma = \frac{0,8GbM}{L} \quad (16)$$

gde je:

- G - modul klizanja,
- b - Burgesov vektor,
- M - Taylorov faktor,
- L - rastojanje između disperzoida.

Rastojanje između disperzoida se računa prema jednačini 15 ili korišćenjem sledećeg izraza:

$$L = \left[ \left( \frac{\pi}{f} \right)^{0,5} - 2 \right] \times \left( \frac{2}{3} \right)^{0,5} r \quad (17)$$

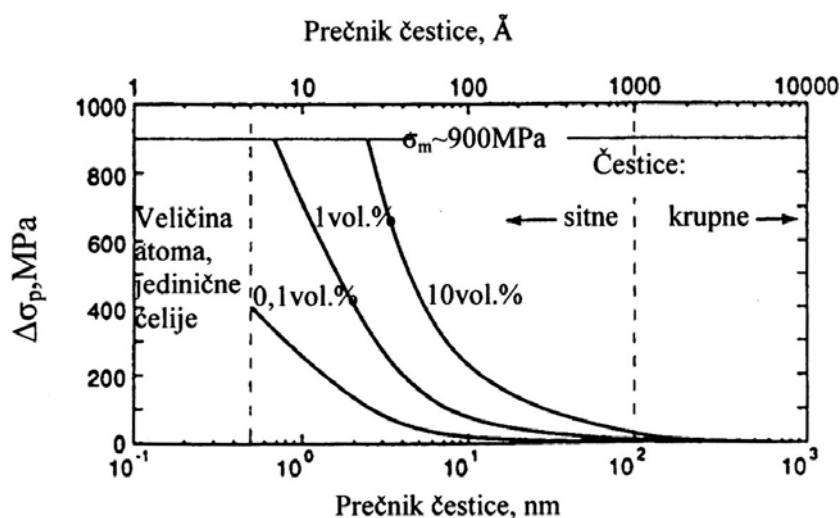
Analizom prethodne tri jedanačine može se zaključiti da za dobijanje legura visoke čvrstoće potrebno je postići ravnomernu raspodelu sitnih čestica na malom rastojanju, što predstavlja i osnovu za ojačavanje bakarne osnove nano česticama Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Naser J. et al., 1997a; Naser J. et al., 1997b; Tain B. et al., 2006).

Mnogo bolji efekti ojačavanja se postižu uvođenjem što finijih čestica nego povećanjem njihovog zapreminskog udela, zbog eksponencijalne zavisnosti u jednačini 17. Uticaj zapreminskog udela i veličine čestica na ojačavanje kod disperzno ojačanih legura aluminijuma može izračunati i prema jednačini (Hornbogen et al., 1993):

$$\Delta\sigma_p \approx \frac{Gb}{S_p} \approx \frac{Gb\sqrt{f}}{d} \quad (18)$$

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

Kod visoko provodnih materijala, mora se uzeti u obzir i smanjenje električne provodljivosti sa uvođenjem čestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sa tog stanovišta pogoduje uvođenje malog zapreminskog udela što finijih čestica dispergovane faze u osnovu provodnog materijala (Trojanová Z. et al., 1999; Al-Hajri M. et al., 1999). Na taj način se postiže ojačavanje osnove bez ili sa malim uticajem na električnu provodljivost.



Slika 46. Promena granice popuštanja disperznim ojačavanjem legura Al prema jednačini (17)

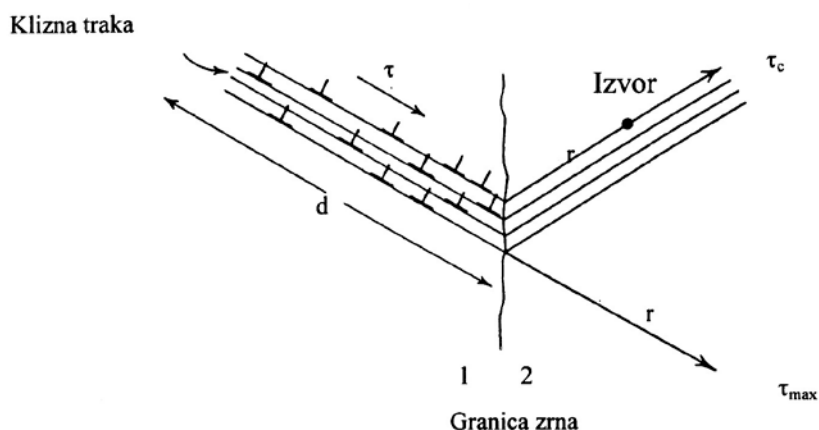
Predpostavlja se da granice zrna i subzrna ometaju kretanje dislokacija, s tim da je granica zrna efektivnija od granice subzrna zbog veće gustine dislokacija. Međutim, osnovni razlog zbog kog dislokacije ne mogu da pređu iz jednog zrna u drugo i tako nastave svoje kretanje predstavlja razlika u orijentaciji dva susedna zrna (Drobnjak, 1986). U tom slučaju granica postaje nesavladiva prepreka već pri maloj razlici u orijentaciji. Kada se dislokacija približi granici zrna, javljaju se privlačne sile koje izaziva granica i odbojne sile rešetke susednog zrna. Pošto je raspored atoma u granici veoma nepravilan to se njena energija ne povećava kada se nova dislokacija ugradi u nju, ali se energija ukupnog sistema smanjuje jer je dislokacija iz unutrašnjosti zrna prešla u granicu zrna.

Granica popuštanja,  $\sigma_0$ , jednog polikristalnog agregata sastoji se od naprezanja koje je potrebno primeniti da se savlada trenje rešetke i izazove klizanje u unutrašnjost zrna,  $\sigma_t$ , i naprezanja koje je potrebno primeniti da se savlada otpor granice zrna i klizanje prenese u susedno zrno,  $\sigma_{gz}$ . Naprezanje je funkcija veličine zrna tako da se granica popuštanja može pretstaviti Hall-Petchovom jednačinom:

$$\sigma_0 = \sigma_t + k_0 d^{-0.5} \quad (19)$$

gde je  $k_0$  Hall-Patchov faktor.

Model za izračunavanje Hall-Petchove jednačine se zasniva na pretpostavci da se dislokacije nagomilavaju na granici zrna i izazivaju pojavu velike koncentracije naprezanja pod čijim se uticajem aktiviraju izvori dislokacija u susednom zrnju na rastojanju  $r$  (Slika 47).



Slika 47. Model za izračunavanje Hall-Petchove jednačine

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

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

Kod sitnozrnih materijala koji sadrže fino dispergovane čestice koje dislokacije ne mogu da preseku, dislokacije mogu da nestaju u granicama zrna ili da prestanu da se umnožavaju, jer Frank-Readovi izvori dislokacije ne mogu da se aktiviraju u sitnozrnim višefaznim materijalima (Morris D. et al., 1992). Prema literaturi (Tian B. et al., 2006) najveći doprinos nano čestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na ojačavanje kompozita na povišenim temperaturama ne leži u Orowanovom mehanizmu ojačavanja, već u jakom blokiranju granica zrna i sub-zrna velikom gustinom dislokacija koje se u njih ugrađuju i onemogućavaju proces rekristalizacije, što ima za rezultat zadržavanje visokog nivoa čvrstoće na povišenim temperaturama.



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

Direktan način predstavlja sprečavanje kretanja dislokacija i prouzrokovanje formiranja dislokacionih petlji, a indirektan stabilizacije sitnozrne strukture (Hall-Petchov efekat) – ojačavanjem granicama zrna. Teorijske analize (Hazzledine M., 1992) dovele su do zaključka da je kod disperzno ojačanih sistema koji sadrže nekoherentne čestice na niskim temperaturama i pri malom naprezanju, ojačavanje granicama zrna uvek dominantno u odnosu na disperzno ojačavanje.

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

Disperzne faze prisutne u metalu pre deformacije utiču na strukturu metala, a samim tim i na ponašanje metala pri zagrevanju. Deformisana struktura metala sa prisutnim sekundarnim fazama zavisi od njihove veličine, oblika, međusobnog rastojanja, tvrdoće, distribucije i koherentnosti sa matricom osnovnog metala (Groza J. R. et al., 1993; Nagorka M. S. et al., 1991).

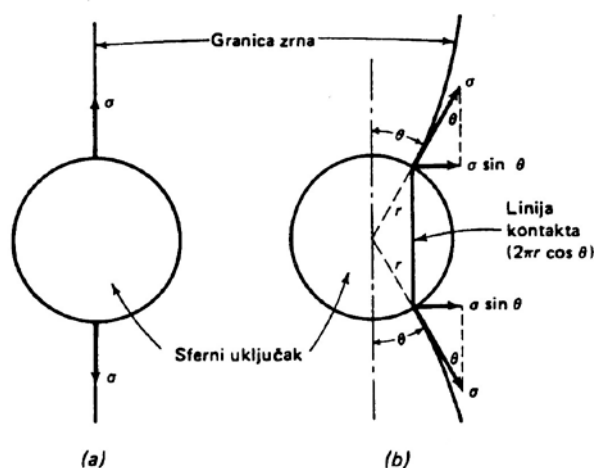
Tačna podela na male i velike i čestice nije jasno definisana, mada se smatra da je granica  $0,3\mu\text{m}$  dok je granica između malih i velikih rastojanja  $1\mu\text{m}$  (Sirvatsan T. S. et al., 2000). Pri deformaciji legura koje sadrže velike čestice na velikom rastojanju obrazuje se izražena 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 (Afshar A. Et al., 2008; Jordović B., 1992).

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 (Jordović B., 1992; Song K. et al., 2005).

Tome treba dodati da se i subzrna, kao potencijalne klice, teško aktiviraju, jer fino dispergovane čestice smanjuju ili blokiraju pokretljivost njihovih granica. Drugim rečima, ovakve disperzne čestice efikasno stabilizuju dislokacionu substrukturu stvorenu pri deformaciji i daljem termičkom tretmanu (Tian B. et al., 2006; Robles J. et al., 1994; Jordović B., 1992).

Sekundarne faze predstavljaju najvažniji inhibitor za rast zrna, smanjujući pokretljivost ili potpuno blokirajući kretanje granice zrna (J. Villafuerte, 2003). Ako pretpostavimo da se granica zrna kreće prema jednoj sfernoj čestici sekundarne faze (Slika 48), npr. usled rasta zrna, ona će se u jednom trenutku postaviti normalno na tu česticu (položaj a).

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



Slika 48. Reakcija granice zrna sa česticom sekundarne faze

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

$$F = 2\pi r \sigma \cos \theta \sin \theta \quad (20)$$

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

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

$$d_{\max} = \frac{4r}{3f} \quad (21)$$

gde su:

- r - prečnik čestice, i
- f - zapreminski udeo sekundarne faze.

Jednačina (21) pokazuje da je smanjenje pokretljivosti granice zrna veće ukoliko su čestice manje i prisutne u većem zapreminskom udelu.

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

Svi pokušaji kvantifikacije uticaja parametara disperzije (zapreminski udeo, veličina čestica, međučestično rastojanje) na proces rekristalizacije se zasnivaju na raznim aproksimacijama (Kim S-H et al.,

2002). 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.

## 9 Sinteza ultra finih i nanostrukturnih prahova na bazi bakra i glinice

### 9.1 Hemijski postupci

S obzirom na izuzetan potencijal za industrijsko dobijanje velikog broja kompozitnih materijala u značajnoj količini sa relativno niskim proizvodnim troškovima, u poslednje vreme veliko interesovanje izazivaju hemijski postupci sinteze ultra finih i nano prahova. Prednost ovih metoda je u činjenici da su početni materijali za dobijanje prahova u tečnom stanju i da se tokom procesa i osnovni metal i disperzoid zajedno talože omogućavajući proizvodnju veoma homogenih ultra finih i nano čestica, što dalje doprinosi superiornim karakteristikama sinterovanih materijala u pogledu mehaničkih i električnih svojstava (Lee et al., 2001; Jena et al., 2001; Korać, 2005).

#### 9.1.1 Sinteza ultra finog i nano praha glinice sol-gel postupkom

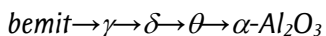
Glinica je jedan od najinteresantnijih keramičkih materijala. Nanokristalni prah  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ima izuzetan potencijal sa širokim opsegom primene, uključujući materijale sa visokim mehaničkim svojstvima, elektronsku keramiku, katalizatore, kao i materijale za proizvodnju satova i druge precizne opreme. Posebnu primenu  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ima pri proizvodnji disperzno ojačanih legura različitim postupcima (Pramanik, 1996; Uyeda, 1991; Kamberović et al., 2004a).

Za dobijanje praha nano glinice mogu se koristiti različite metode, kao što su: sol-gel metoda, hidrotermalna sinteza, metoda koprecipitacije, itd. (Ristić, 2003).

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 saradnici su dobili  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prah korišćenjem uree i AlCl<sub>3</sub> kao prekursora uz termički tretman na 1400°C (Ramanathan et al., 1996). Sintezu finog praha  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> iz gasne faze prekursora vršili su Borsella i saradnici, pri čemu su radili seriju eksperimenata sa temičkim tretmanom u temperaturnom opsegu 1200-1400°C (Borsella et al., 1993). Ding i saradnici su sintetizovali  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> korišćenjem reakcije 2AlCl<sub>3</sub> + 3CaO → Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3CaCl<sub>2</sub> na temperaturi od 1250°C (Ding et al., 1996). U radu Honga sa saradnicima prikazan je postupak sinteze ultra finog praha  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sol-gel metodom na temperaturi od 1100°C (Hong et al., 1995). Hayashi i saradnici su sintetizovali fini prah  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na temperaturi od 1050°C, korišćenjem amonijum aluminijum karbonat hidroksida kao prekursora (Hayashi et al., 1990).

Najčešći prekursor za dobijanje  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je bemit (AlO(OH)). Tokom termičkog tretmana bemit prolazi kroz sledeće fazne transformacije:

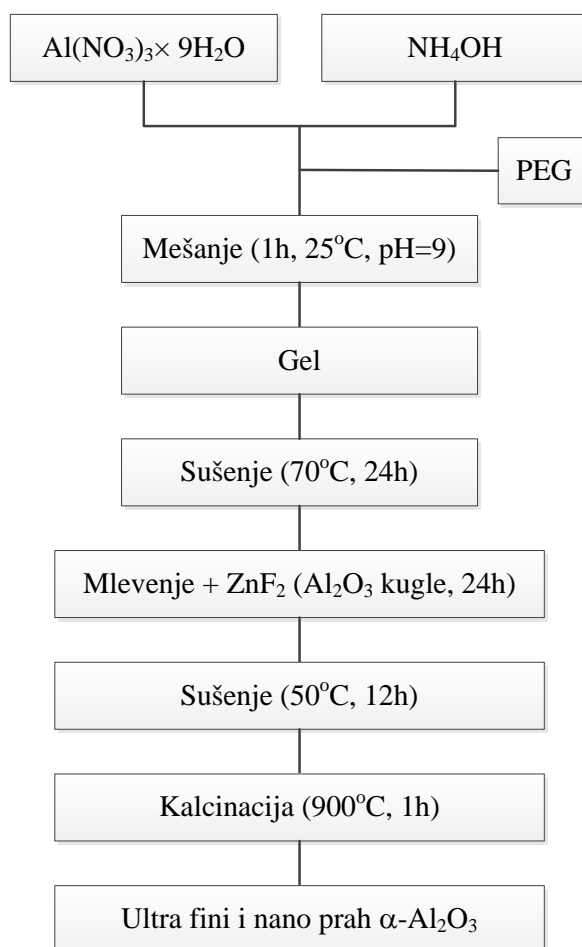


Transformacija  $\theta$  u  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se odvija mehanizmom nukleacije i rasta kristala. Ovaj mehanizam se sastoji iz tri faze: primarna kristalizacija, rast zrna i sekundarna kristalizacija (Panias et al., 2003; Wen et al., 2000). Kod disperznih sistema najznačajnije su prva i druga faza. Mehanizam ove transformacije je ispitivan sa i bez dodatka  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> čestica kao centara nukleacije (Kingery et al., 1976; Shellman et al., 1986; Kumagai et al., 1985; Kumagai et al., 1984). U ovim radovima je zaključeno da prisustvo inicijalnih centara nukleacije smanjuje energiju aktivacije transformacije i potrebnu temperaturu. Takođe, greške u strukturi  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utiču na stvaranje, osobine i rast  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nukleusa.

Pri sintezi ultra finog i nano praha glinice termohemijskim putem, sol-gel metodom, koloidni gel se dobija intenzivnim mešanjem različitih koncentracija Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O i NH<sub>4</sub>OH do postizanja odgovarajuće pH vrednosti rastvora (pH=9), što se kontroliše postepenim dodavanjem zahtevane količine amonijum-hidroksida. Pored ovoga, tokom mešanja polaznih komponenti dodaje se polietilen glikol (PEG). PEG se dodaje u cilju sprečavanja aglomeracije dobijenih čestica  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, do koje dolazi usled velike razvijenosti ukupne površine, odnosno velike površinske energije čestica dobijenog praha. Proces mešanja vrši se pri broju obrtaja od 350min<sup>-1</sup> uz održavanje temperature rastvora na konstantnoj vrednosti od 25°C. Nakon dostizanja odgovarajuće pH vrednosti, proces intenzivnog mešanja se nastavlja u trajanju od jednog časa. Dobijeni gel se filtrira i, bez naknadnog ispiranja, suši na temperaturi od 70°C u toku 24 časa. Osušeni gel se melje u keramičkom mlinu sa kuglama od alumine (≥99% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) uz dodatak alkohola i 2tež.% ZnF<sub>2</sub> u toku 24 časa. ZnF<sub>2</sub>, dobijen

otapanjem ZnO u fluoridnoj kiselini, koristi se radi smanjenja temperature transformacije  $\theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  i modifikacije oblika dobijenih čestica  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Nakon procesa mlevenja, vrši se sušenje na temperaturi od  $50^\circ\text{C}$  u toku 12 časova. Produkti sušenja podvrgavaju se kalcinaciji na temperaturi od  $900^\circ\text{C}$  u toku 1 čas, nakon čega se dobija ultra fini i nano prah  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Kamberović et al., 2004b; Anđić, 2007).

Na Slici 49 dat je šematski prikaz sinteze ultra finog i nano praha glinice sol-gel metodom.



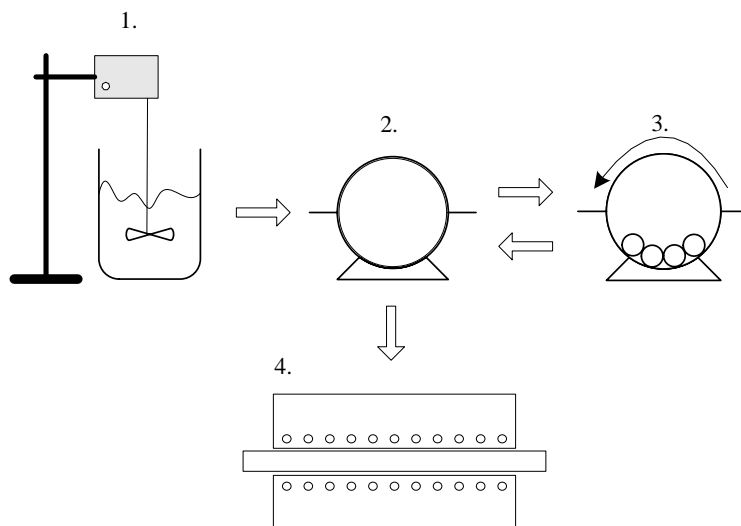
Slika 49. Šematski prikaz sinteze ultra finog i nano praha glinice sol-gel metodom

Aparatura za sintezu ultrafinog i nano praha  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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 Slici 50. Sinteza koloidnog gela se izvodi u laboratorijskoj čaši zapremine 1000mL uz intenzivno mešanje. Proces mešanje se izvodi u mešalici marke Heidolph RZR 2051 sa maksimalnim brojem obrtaja od 2000 min<sup>-1</sup>. Radi uklanjanja vlage dobijeni gel se suši 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 se koristi keramički mlin Ø180mm, visine 160mm, sa ukupnom radnom zapreminom od 4dm<sup>3</sup>. Mlevenje se izvodi preko kugli (d=30mm) i cilindričnih meljućih tela (d=18mm × h=20mm) izrađenih od korunda čistoće  $\geq 99\%$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Zapremina jedne kugle iznosi 10cm<sup>3</sup>, a cilindričnog medijuma 3cm<sup>3</sup>. 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 odvija uz dodatak alkohola, 99,8% etanol, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, gustine 0,79g/mol. Okretanje mlina se postiže 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<sup>-1</sup>.

Samleveni gel se suši radi uklanjanja alkohola, a potom kalciniše u cilju postizanja finalne strukture.



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

Slika 50. Aparatura za sintezu ultra finog i nano praha Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sol-gel metodom



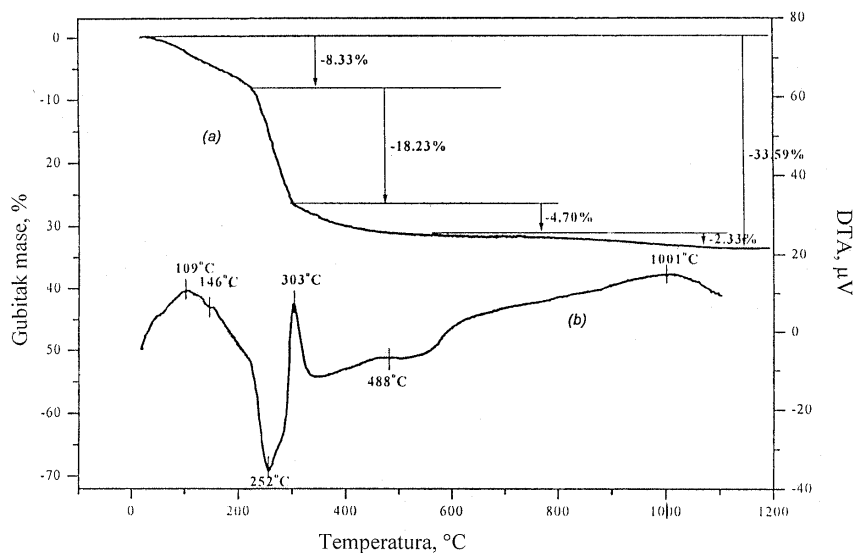
Za kalcinaciju osušenog gela koristi se laboratorijska cevna elektrootporna peč snage 3kW sa termoregulacijom  $\pm 1^\circ\text{C}$  u koju je smeštena kvarcna cev. Unutrašnji prečnik cevi iznosi 45mm, a dužina 100cm. Radna dužina cevi, tj. deo cevi smešten u peč iznosi 55cm. Maksimalana temperatura koja se može postići u radnom prostoru peći je  $1300\pm 1^\circ\text{C}$ . Kalcinacija se izvodi u atmosferi vazduha. Merenje i regulacija temperature se vrši automatskim termoregulatorom, koji je spojen sa peći preko termo para Pt-PtRh10 ugrađenog u konstrukciju peći. Temperatura kalcinacije je  $900^\circ\text{C}$  u toku 1h.

U Tabeli 6 dat je prikaz rezultata ispitivanja tečljivosti, nasipne gustine i specifične površine čestica praha  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dobijenog termohemijskim postupkom, sol-gel metodom (Anđić, 2007).

Tabela 6. Tečljivost, nasipna gustina i specifična površina čestica praha  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dobijenog sol-gel metodom

Tečljivost	Nasipna gustina, $\text{g}/\text{cm}^3$ (srednja vrednost)	Specifična površina čestica, $\text{m}^2/\text{g}$ (srednja vrednost)
nije tečljiv	0,35	0,97

Na Slici 51 predstavljen je DT-TG dijagram za osušeni gel  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Osušeni gel je izabran za DTA-TG analizu u cilju provere odigravanja faznih transformacija u uzorku tokom kalcinacije (Korać, 2005; Anđić, 2007).



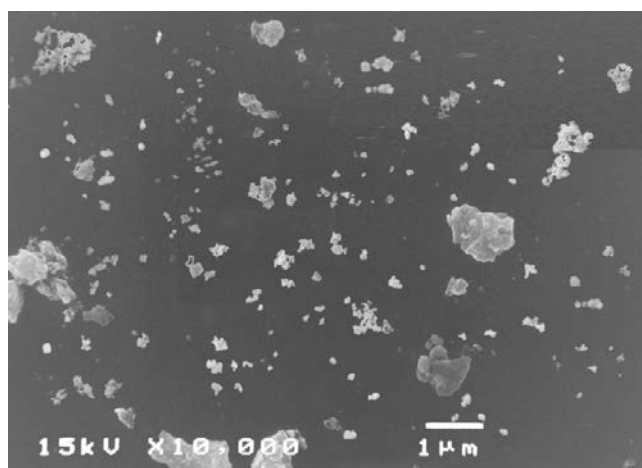
Slika 51. DTA-TG analiza  $\text{Al}_2\text{O}_3$

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

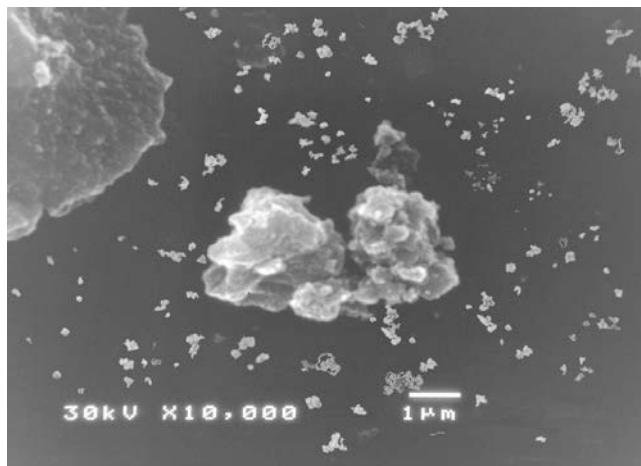
Sa DT krive može se videti da se prvi egzotermni pik pojavljuje na temperaturi od 109°C, što se može pripisati isparavanju vode. Drugi egzotermni pik na temperaturi od 303°C se pripisuje izgaranju PEG-a. Endotermni pik na temperaturi od 252°C posledica je dehidracije. Na temperaturi od 1001°C primetan je široki egzotermni pik. Ovaj pik predstavlja faznu transformaciju Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> od  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> do  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Posle ove temperature ne pojavljuju se ni egzotermni, ni endotermni pikovi.

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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, odnosno sređivanju kristalne strukture.

Analiza mikrostrukture dobijenog praha skanirajućom elektronskom mikroskopijom (Slika 52 i 53) ukazuje na mogućnost sinteze ultra fine i nano glinice postupkom dobijanja koloidnog gela dodavanjem NH<sub>3</sub>×H<sub>2</sub>O u rastvor Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>×9H<sub>2</sub>O (Korać, 2005; Anđić, 2007).



Slika 52. SEM praha  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



Slika 53. SEM praha  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Analizom mikrostrukture dobijenog praha jasno je uočljivo prisustvo finih čestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 sruđerastog oblika, veličine 1-4 $\mu$ m, 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, za deaglomeraciju korišćen polietilen-glikol (PEG), kao površinski aktivna materija, a imajući u vidu odnos aglomerisanih i neaglomerisanih ultra finih i nano čestica glinice, to se može konstatovati da prisustvo aglomerata (Slika 52 i 53) potiče iz neke od narednih faza postupka. Dodatak ZnF<sub>2</sub> omogućio je smanjenja temperature transformacije  $\theta$  u  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Dobijeni ultra fini i nano prah glinice se može veoma uspešno koristiti za sintezu nanokompozitnog Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistema postupkom mehaničkog legiranja (Korać, 2005; Anđić, 2007).

### 9.1.2 Termohemijski postupak sinteze nanostrukturnog Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>praha

Pored konvencionalnih načina dobijanja kompozita na bazi Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sinteza ovih materijala može biti vršena termohemijskim postupkom, taloženjem iz rastvora soli metala.

Za sintezu nanokompozitnog Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> praha termohemijskim postupkom, kao polazne komponente koriste se nitrati bakra i aluminijuma, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>×3H<sub>2</sub>O i Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>×9H<sub>2</sub>O. Proces sinteze odvija se u četiri faze (Korać, 2005a, 2005b; Anđić et al., 2005, 2006, 2011):

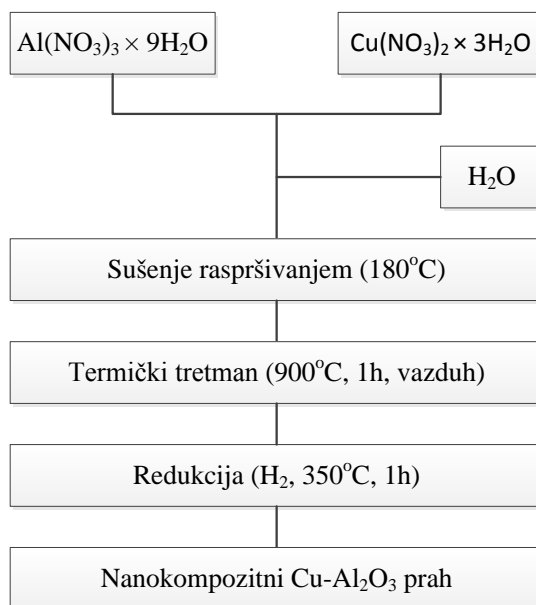
- dobijanje 50% vodenog rastvora u kome su Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> i Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>×9H<sub>2</sub>O rastvoreni do postizanja zahtevanog sastava Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanokompozitnog sistema sa 3 i 5 tež. % glinice,
- suvo raspršivanje korišćenjem modifikovanog kućnog raspršivača 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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> do dostizanja termodinamički stabilne α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> faze uz intenzivno izdvajanje vlage i žutosmeđih gasovitih oksida azota NO<sub>x</sub>,
- 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-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ostaje u nepromenjenom obliku.

Na Slici 54 dat je šematski prikaz sinteze nanokompozitnog Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistema termohemijskim postupkom.

Aparatura za sintezu nanokompozitnog Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> praha termohemijskim postupkom (Slika 55) sastoji se od laboratorijske čaše sa mešalicom, raspršivača, peći i sistema za redukciju vodonikom. Sinteza nanokompozitnog Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> praha izvodi se u laboratorijskoj čaši zapremine 1000mL uz intenzivno mešanje, korišćenjem iste mešalice kao u slučaju sinteze ultra finog i nano ptaha Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sol-gel metodom.

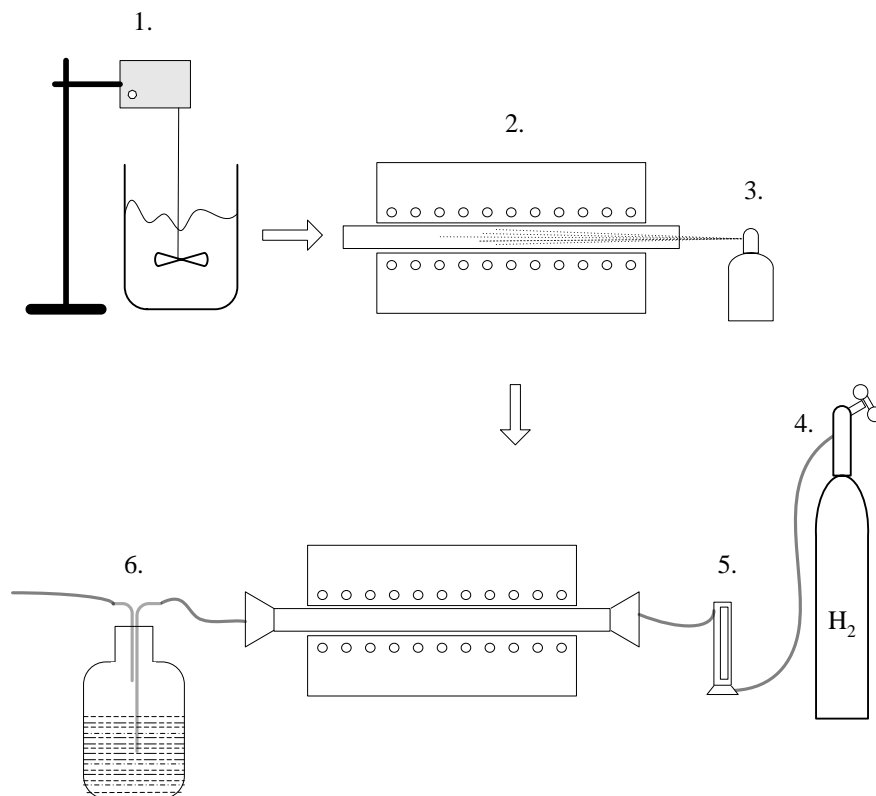
Za proces sušenja raspršivanjem veoma uspešno se može koristiti modifikovani kućni raspršivač. Preko raspršivača sprej se raspršuje u kvarcnu cev smeštenu u cevnu elektrootpornu peć. Raspršivač se sastoji od rezervoara zapremine 800 mL u koji se smešta rastvor, tanke cevi za transport rastvora iz rezervoara i dizne preko koje se rastvor raspršuje direktno u cev smeštenu u peći. Materijal od koga je izrađen rezervoar,

kao i ostali delovi raspršivača, mora biti otporan na dejstvo azotne kiseline. Ovaj način sušenja omogućava da osušeni rastvor ne bude u obliku kompaktnog taloga, već u obliku finih čestica.



Slika 54. Šematski prikaz sinteze nanokompozitnog Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistematermohemijskim postupkom

Termički tretman dobijene rastresite smeše se vrši u cevnoj elektrootpornoj peći u atmosferi vazduha na temperaturi od 900°C u toku jednog časa. Za proces redukcije koristi se ista peć kao i za kalcinaciju, s tim što se krajevi peći zatvaraju gumenim čepovima kroz koje se sa jedne strane uvodi vodonik, a sa druge strane odvode 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 mora biti opremljena manometrom. Protok gasa se meri rotametrom smeštenim između boce i ulaska u cev. Odvodni gasovi se prečišćavaju preko ispiralice postavljene iza izlaza iz cevi. Prečišćeni gasovi se zatim ispuštaju u odvod gasova. Po završetku rada nastavlja se sa protokom vodonika dok se reakciona cev potpuno ne ohladi.



1. Laboratorijska čaša sa mešalicom, 2. Peć sa kvarcnom cevi, 3. Modifikovani kućni raspršivač, 4. Boca H<sub>2</sub> sa manometrom, 5. Rotametar, 6. Ispiralica

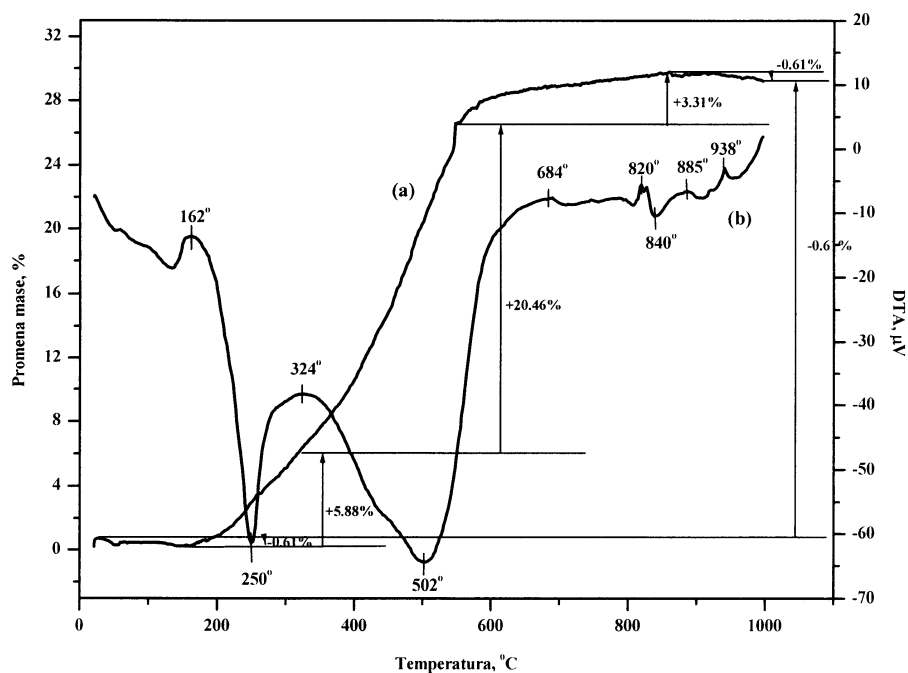
Slika 55. Aparatura za sintezu nanokompozitnog Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> praha termohemijskim putem

U Tabeli 7 dat je prikaz rezultata ispitivanja tečljivosti, nasipne gustine i specifične površine čestica nanokompozitnog Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> praha, sa različitim sadržajem disperzoida, dobijenog termohemijskim postupkom (Anđić, 2007).

Tabela 7. Tečljivost, nasipna gustina i specifična površina čestica nanokompozitnog Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> praha dobijenog termohemijskim postupkom (srednje vrednosti)

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

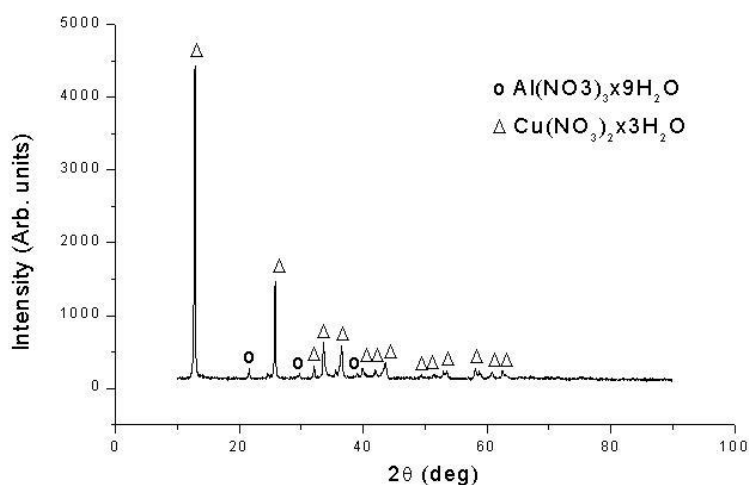
Na Slici 56 prikazan je DT-TG dijagram za nanokompozitni Cu- $\text{Al}_2\text{O}_3$  prah sa sadržajem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  od 5 tež.%, dobijenog termohemijskim postupkom (Korać et al., 2007; Anđić, 2007; Anđić et al., 2007a, 2007b, 2011).



Slika 56. DT-TGA za uzorak Cu-5tež. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dobijen termohemijskim postupkom

Na DT krivoj se uočavaju dva endotermna pika na približno  $150^\circ\text{C}$  i  $250^\circ\text{C}$ , za koje se može reći da se odnose na isparavanje i dehidraciju zaostale vlage, a imajući u vidu da se prisutni  $\text{Al}_2\text{O}_3$  odlikuje izuzetnom higroskopnošću. Egzotermni pik na  $324^\circ\text{C}$  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  $550^\circ\text{C}$ , 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  $938^\circ\text{C}$ , koji odgovaraju faznim transformacijama  $\text{Al}_2\text{O}_3$  koje se odigravaju u ovom sistemu.

Na Slici 57 prikazana je rendgenostrukturalna analiza Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> praha, sa tež. 3% disperzoida, dobijenog sušenjem raspršivanjem vodenog rastvora nitrata bakra i aluminijuma. U skladu sa postupkom sinteze, u strukturi su pronađeni samo pikovi koji odgovaraju nitratima bakra i aluminijuma (Korać et al., 2007; Anđić, 2007; Anđić et al., 2007a, 2007b, 2007c, 2011).



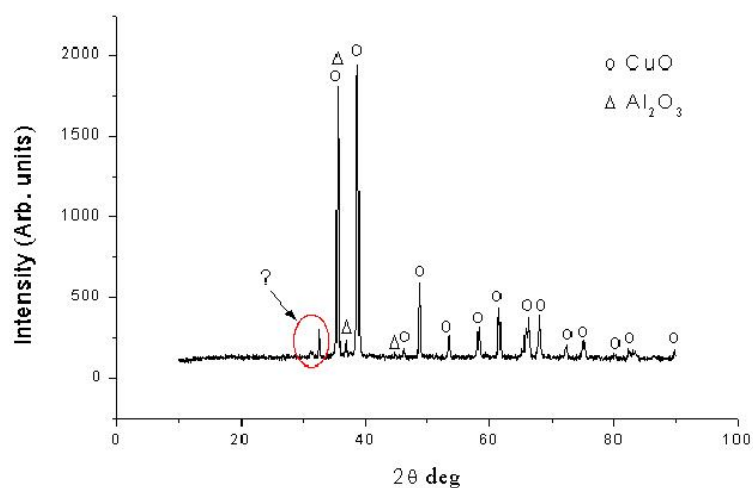
Slika 57. Rendgenostrukturalna analiza Cu-3 tež. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> praha nakon sušenja raspršivanjem

Rendgenostrukturalna analiza nakon žarenja je prikazana na Slici 58 (Korać et al., 2007; Anđić, 2007; Anđić et al., 2007a, 2007b, 2007c, 2011). Detektovani pikovi odgovaraju CuO i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Takođe, detektovan je i pik koji najverovatnije, u skladu sa (Jena et al., 2004; Jena et al., 2001; Entezarian et al., 1996), odgovara trećoj fazi, Cu<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>O<sub>z</sub>, koja se pojavljuje u strukturi usled eutektičke reakcije (Cu+Cu<sub>2</sub>O) sa Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a čije je formiranje sa termodinamičkog aspekta moguće na Cu-Al dodirnim površinama. Pri eutektičkom sjedinjavanju bakra i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, eutektikum obrazovan zagrevanjem do eutektičke temperature se širi i reaguje sa Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stvarajući Cu<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>O<sub>z</sub>, 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.

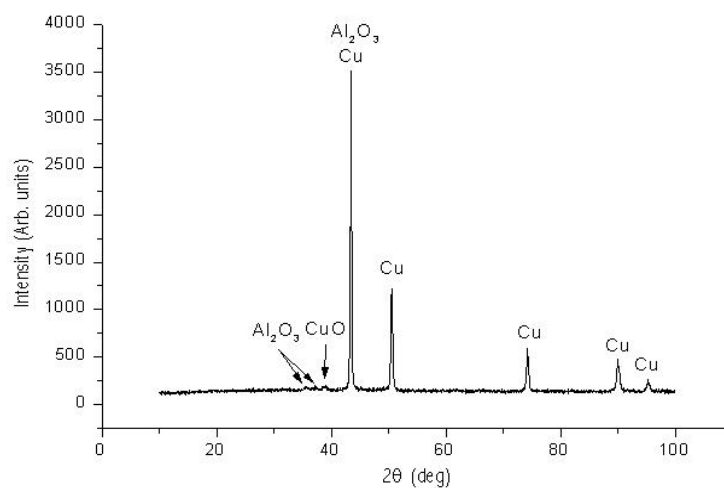
Na Slici 59 prikazan je RDA dijagram Cu-3 tež. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> praha nakon redukcije pri čemu su detektovani pikovi elementarnog bakra i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pored toga, detektovan je i pik koji odgovara CuO, što znači da



redukcija nije bila potpuna, odnosno da je potrebno vršiti dvostepenu redukciju (Korać et al., 2007; Anđić, 2007; Anđić et al., 2007a, 2007b, 2011).

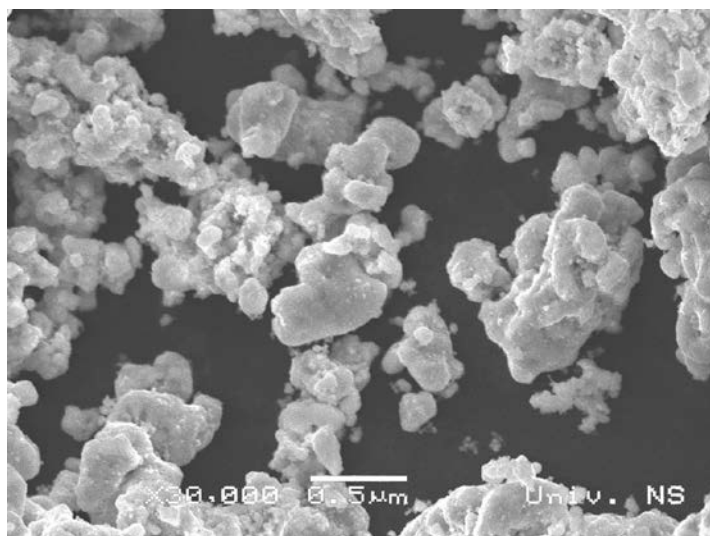


Slika 58. Rendgenostruktorna analiza osušenog Cu-3 tež. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prah nakon termičkog tretmana

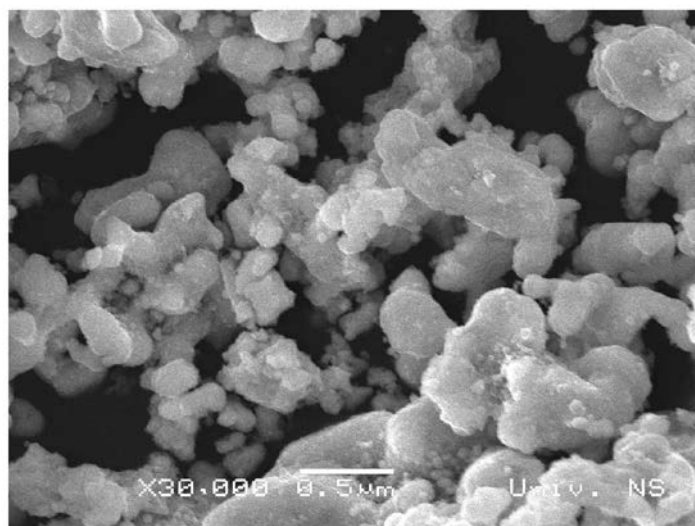


Slika 59. Rendgenostruktorna analiza ožarenog Cu-3 tež. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prah nakon procesa redukcije

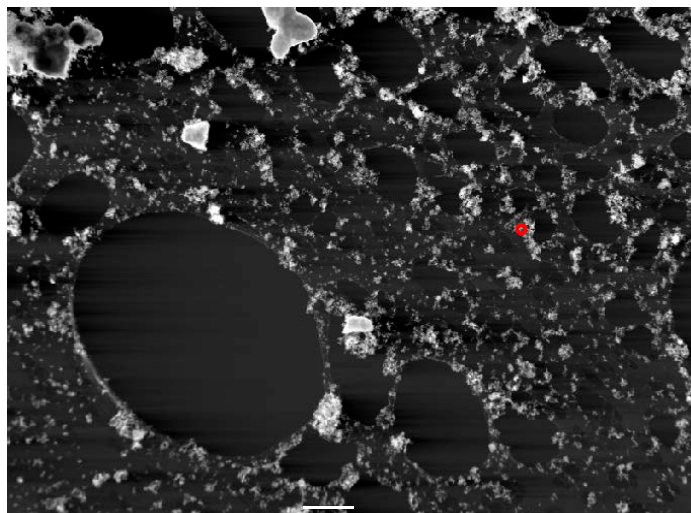
Karakterizacija nanokompozitnog Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> praha, dobijenog termohemijskim postupkom, obuhvatila je, pored navedenog, i ispitivanja skanirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM), što je prikazano na Slikama 60-61, kao i ispitivanja analitičkom elektronskom mikroskopijom (AEM) povezanom sa energetsom disperzivnom spektroskopijom (EDS), čiji su rezultati prikazani na Slikama 62-64. Oblik čestica dobijenog praha određen je u skladu sa ISO standardom 3252 (Anđić, 2007, Anđić et al., 2011).



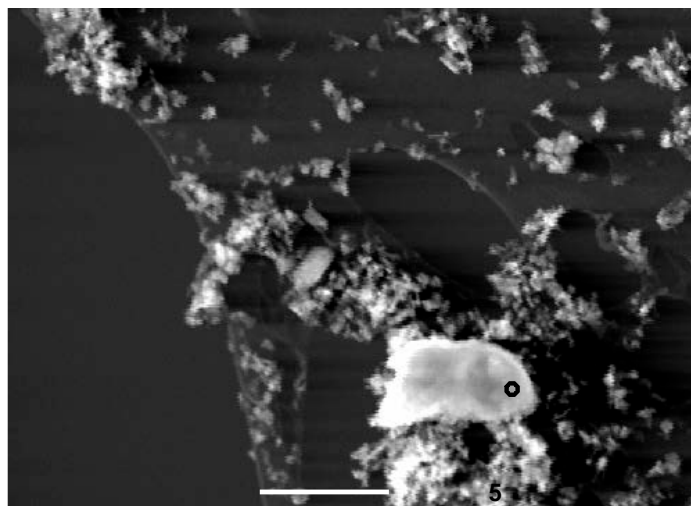
Slika 60. SEM nanokompozitnog Cu-3 tež. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> praha



Slika 61. SEM nanokompozitnog Cu-5 tež. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> praha



Slika 62. AEM nanokompozitnog Cu-5 tež. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> praha



Slika 63. AEM nanokompozitnog Cu-5 tež. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> praha

Na Slici 63 označeno je mesto na kome je vršena analiza energetskom disperzivnom spektroskopijom nanokompozitnog Cu-5 tež. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> praha. Rezultati EDS analize prikazani su na Slici 64, a statistički podaci u Tabeli 8.

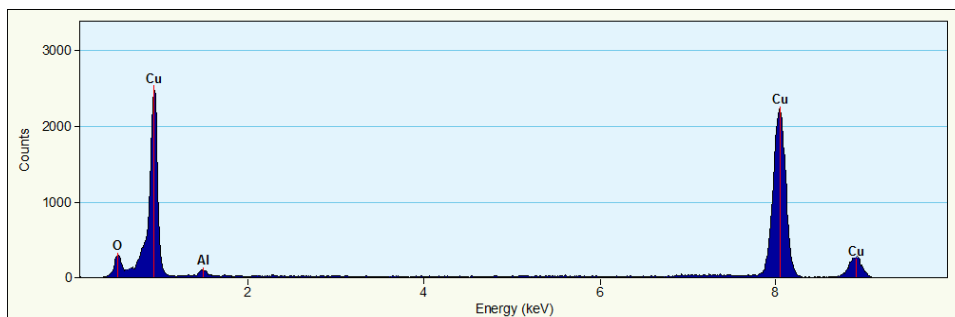
Sl. 64. EDS analiza nanokompozitnog Cu-5 tež. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> praha

Tabela 8. 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

Analiza mikrostrukture (Slika 60-61) dobijenog praha ukazuje na mogućnost sinteze nanokompozitnog Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistema termohemijskim postupkom, polazeći od vodenih rastvora Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> i Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> praha prikazana na Slikama 62 i 63 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 suđerastog oblika. Ovome u prilog treba dodati i činjenicu da individualne čestice α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nisu detektovane na površini čak ni pri uvećanjima od 30000×

Energetskom disperzivnom spektroskopijom određen je sastav nanokompozitnog Cu-5tež.%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> praha dobijenog termohemijskim postupkom, što je prikazano na Slici 64. Na Slici 63 dat je AEM nanokompozitnog Cu-5tež.%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sa označenim mestom na kome je vršena analiza energetskom disperzivnom spektroskopijom. Dobijeni rezultati ispitivanja statistički su obrađeni i prikazani u Tabeli 8. 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.

## 9.2 Mehanički postupci sinteze

Mehaničko legiranje predstavlja proces uzastopnih plastičnih deformacija početnih prahova, usled čega čestice praha bivaju uzastopno spljoštene, hladno zavarene, polomljene i ponovo zavarene. Pošto su početni prahovi od žilavog materijala njihova težnja za zavarivanjem i formiranjem velikih čestica (i do tri puta većih od početnih prahova) je visoka. Sa daljim deformacijama, čestice praha dalje deformaciono ojačavaju i dolazi do njihovog loma usled zamora materijala. Nastali usitnjeni fragmenti mogu nastaviti sa smanjenjem veličine čestica u odsustvu jakih aglomeracionih sila. U ovom stadijumu procesa sklonost ka lomu je veća od sklonosti ka hladnom zavarivanju. Uz usitnjavanje čestica dolazi i do povećanja gustine dislokacija i drugih defekata, kao što su praznine, greške u slogu i povećani broj granica zrna. Sa povećanjem gustine dislokacija povećava se i potrebna sila za njihovo pokretanje, a time se poboljšavaju mehanička svojstva ovako dobijenih materijala.

Kao što je već navedeno, pored izbora materijala, osnovni parametar mehaničkog legiranja je vreme. Potrebno vreme za završetak procesa mehaničkog legiranja može se izračunati iz sledeće jednačine (Mitkov, 1998):

$$t = \frac{Cd^2}{\sqrt{N}} \quad (22)$$

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

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

$$\omega_{kr}^2 \cdot r_b = g \quad (23)$$

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

Za optimalno mlevenje prečnik mlina bi trebalo da bude za oko 30% veći od prečnika prostora ispunjenog materijalom. Zapremina kugli se obično uzima da je polovina zapremine mlina. Zbog gubitka materijala usled utiskivanja na površine kugli i unutrašnju stranu mlina, neophodno je materijal uzeti u višku. Odnos praha i kugli iznosi 1:30, pri čemu sa povećanjem odnosa materijal-kugle dolazi do skraćivanja potrebnog vremena za završetak reakcije (Suryanarayana, 2001).

Za dobijanje nanokompozitnog Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistema mehaničkim legiranjem kao polazni prahovi mogu se koristiti komercijalni prah bakra dobijen elektrolitičkim postupkom i ultra fini i nano prah glinice, sintetisan prethodno opisanom sol-gel metodom (Korać, 2005a, 2005b; Anđić, 2007). U Tabeli 9 dat je prikaz rezultata hemijske analize komercijalnog praha dobijenog bakra ("Pometon" RTB, Bor).

Tabela 9. Hemijska analiza praha bakra dobijenog elektrolitičkim postupkom

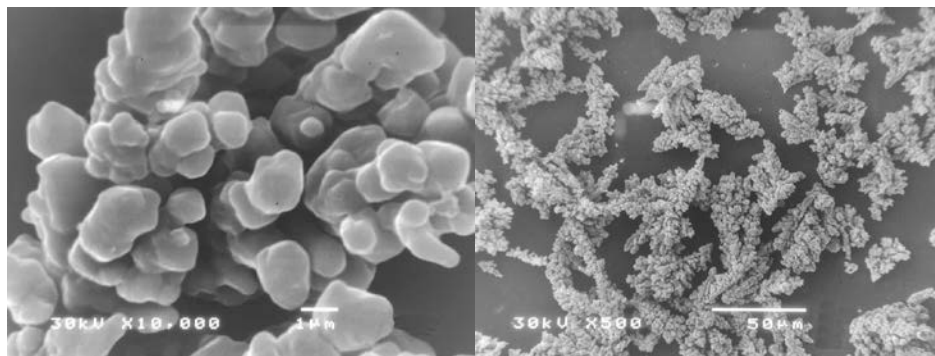
Element	Cu	Sn	Pb	Fe	ostali elementi
Sadržaj (%)	99,9520	0,0023	0,0070	0,0030	u tragovima

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.

Prikaz rezultata ispitivanja tečljivosti, nasipne gustine i raspodele veličine čestica praha bakra dobijenog elektrolitičkim postupkom dat je u Tabeli 10 (Anđić, 2007). Na Slici 65 dat je prikaz mikrostrukture čestica korišćenog polaznog praha bakra dobijenog elektrolitičkim postupkom (Anđić, 2007).

Tabela 10. Nasipna gustina, tečljivost i raspodela veličine čestica praha bakra dobijenog elektrolitičkim postupkom (srednje vrednosti)

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



Slika 65. SEM čestica praha bakra dobijenog elektrolitičkim postupkom

Mikrostruktura čestica praha elektrolitičkog bakra ukazuje na dendritni oblik i hrapavu morfologiju površine čestica. Veličina grana dendrita je 20-50 $\mu\text{m}$ , dok je veličina čestica na njihovim krajevima 1-5 $\mu\text{m}$ . Dendritna morfologija korišćenog praha bakra omogućava smeštanje sitnih čestica glinice između grana dendrita tokom postupka mehaničkog legiranja i dobijanje kompozita sa homogenom raspodelom disperzoida.

Za dobijanje nanokompozitnog Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistema mehaničkim legiranjem, kao polazni prah, pored komercijalnog praha bakra dobijenog elektrolitičkim postupkom srednje veličine čestica -45 $\mu\text{m}$ , korišćen je i ultra fini i nano prah glinice, sintetisan prethodno opisanom sol-gel metodom, veličine čestica 50-200nm.

Mehaničko legiranje navedenih prahova vrši se u keramičkom mlinu sa kuglama od čiste alumine ( $\geq 99\%$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), pri čemu odnos smeše i kugli iznosi 1:30. Tehničke karakteristike mlina su iste kao kod mlina koji se koristi za dekompoziciju sušenog gela Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Vreme mehaničkog legiranja u atmosferi vodonika je 300 min, nakon čega se vrši redukcija dobijene smeše prahova vodonikom na temperaturi od 400°C u toku 60 min.

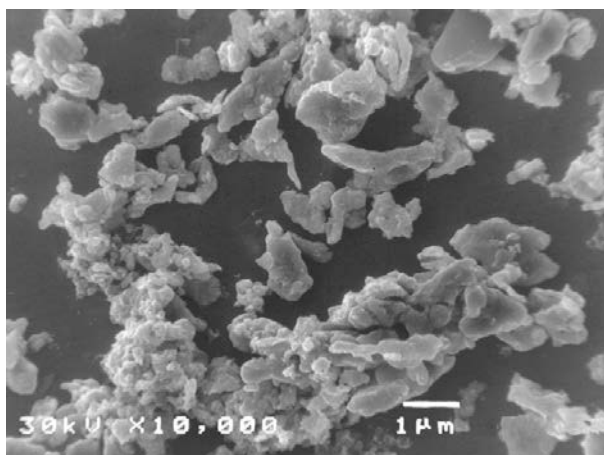
U Tabeli 11 dat je prikaz rezultata ispitivanja tečljivosti, nasipne gustine i specifične površine čestica dobijenog nanokompozitnog Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> praha sa različitim sadržajem disperzoida (Anđić, 2007).

Tabela 11. Tečljivost, nasipna gustina i specifična površina čestica nankompozitnog praha Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dobijenog mehaničkim legiranjem (srednje vrednosti)

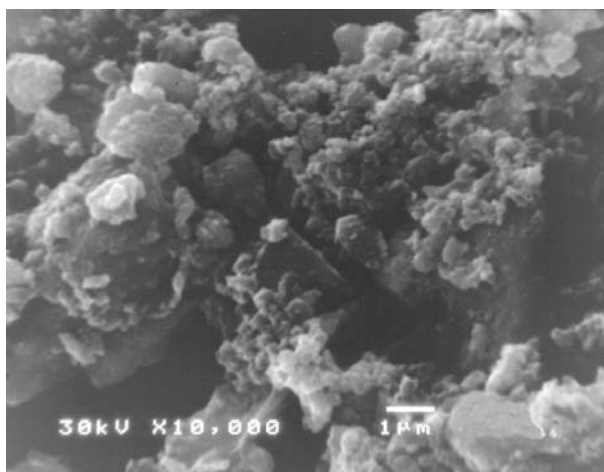
Sadržaj Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , tež. %	tečljivost	nasipna gustina, g/cm <sup>3</sup>	specifična površina, m <sup>2</sup> /g
3	nije tečljiv	1,18	0,45
5	nije tečljiv	1,12	0,40

Na Slikama 66 i 67 dat je prikaz mikrostrukture (SEM) čestica praha Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dobijenog postupkom mehaničkog legiranja za različite sadržaje disperzoida (Anđić, 2007).

Prikaz mikrostrukture (SEM) čestica praha Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dobijenog postupkom mehaničkog legiranja 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 2-5μm. Inače, u skladu sa ISO standardom 3252, oblik čestica je nepravilan. Morfologija površine je hrapava. Aglomerati imaju sunderast oblik, pa se kao takvi lako usitnjavaju mlevenjem.



Slika 66. SEM mehanički legiranog praha Cu-5 tež. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

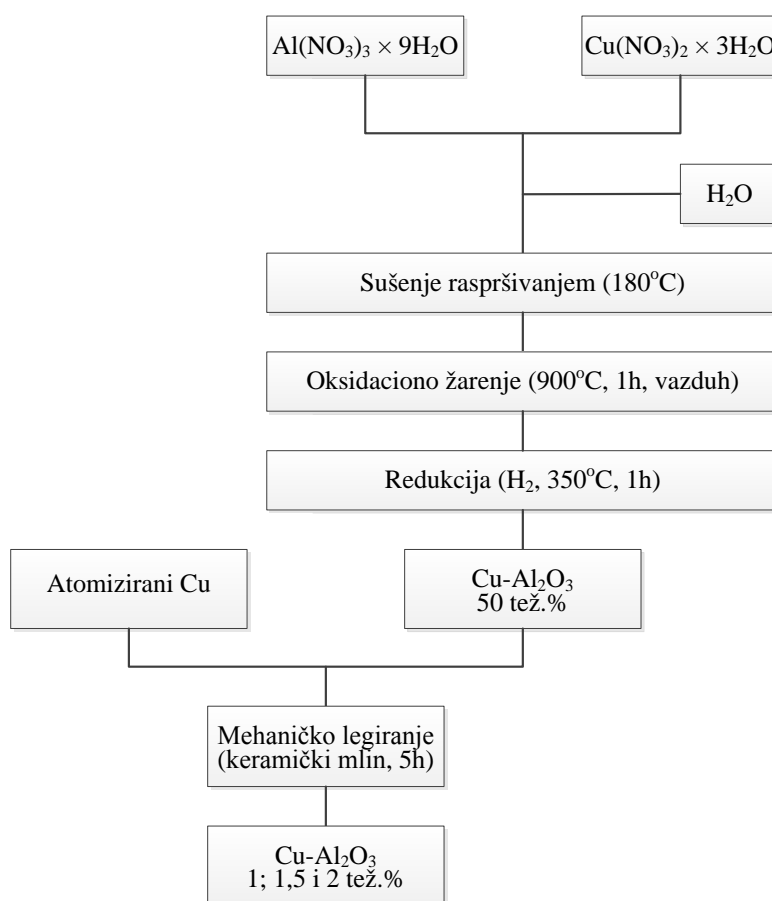


Slika 67. SEM mehanički legiranog praha Cu-3 tež. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



### 9.3 Kombinovani postupak sinteze

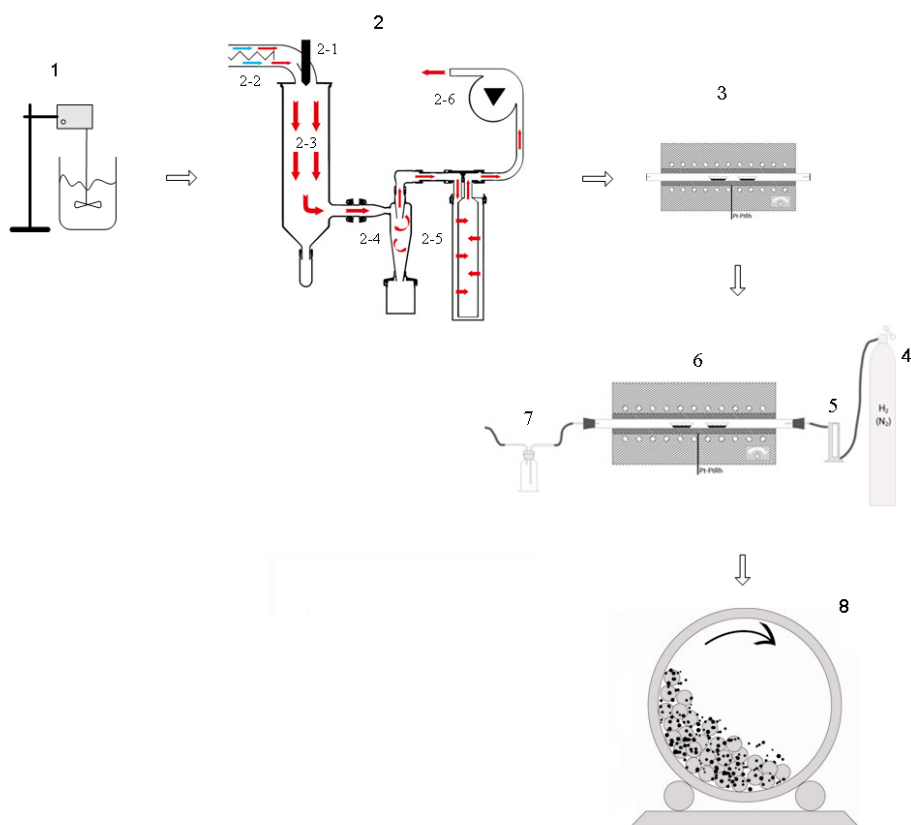
Nanokompozitni  $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$  prahovi mogu biti sintetisani kombinacijom termohemijske metode i mehaničkog legiranja, što predstavlja novu metodu za sintezu prahova u ovom sistemu. Nova metoda sinteze je razvijena sa ciljem da se ostvari što homogenija raspodela disperzoida u materijalu. To je obezbeđeno korišćenjem atomiziranog praha bakra i uvođenjem predlegure u sistem, čime se postiže veća tvrdoća materijala sa električnom provodljivošću odgovarajućom za potrebe provodnih materijala na bazi bakra. Takođe, homogena raspodela nano čestica  $\text{Al}_2\text{O}_3$  po granicama zrna obezbeđuje stabilnost na povišenim temperaturama, jer se process rasta zrna otežava (Korać, 2009; Korać et al., 2008, 2011).



Slika 68. Šematski prikaz sinteze kompozitnih materijala iz sistema  $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$

U ovom slučaju, sinteza nanokompozitnih Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prahovi obuhvata sintezu kompozitnog materijala sa Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sa 50 tež.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, koji služi za mehaničko legiranje atomiziranog praha bakra veličine čestica <50μm. Šema sinteze prahova kompozitnih materijala iz sistema Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sa 1-2tež%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prikazana je na Slici 68 (Korać, 2009; Korać et al., 2008, 2011).

Aparatura za sintezu neaglomerisanog nanostrukturnog praha Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mehaničkim legiranjem praha bakra dobijenog postupkom atomizacije i nanokompozitnog praha Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dobijenog termohemijskim postupkom, prikazana na Slici 69, sastoji se iz: 1. laboratorijske čaše sa mešalicom, 2. uređaja za sušenje raspršivanjem, 3. elektrootporne peći sa kvarcnom cevi za oksidaciono žarenje, 4. boce H<sub>2</sub> sa manometrom, 5. rotametra, 6. elektrootporne peći sa kvarcnom cevi za redukciju, 7. ispiralice, 8. keramičkog mlina.



Slika 69. Aparatura za sintezu neaglomerisanog nanostrukturnog praha Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mehaničkim legiranjem praha bakra dobijenog postupkom atomizacije i nanokompozitnog praha Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dobijenog termohemijskim postupkom

Početni materijali za sintezu prahova sa 50 tež.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  su nitrati bakra i aluminijuma. Od nitrata, čiji se odnos postavlja tako da odgovara konačnom sastavu praha, priprema se 50% vodni rastvor u laboratorijskoj čaši od 1000mL uz intenzivno mešanje, mešalicom sa maksimalnim brojem obrtaja od  $2000\text{min}^{-1}$ .

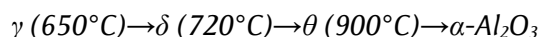
Vodeni rastvor nitrata se suši u uređaju za sušenje raspršivanjem, Mini Spray Dryer BÜCHI B-290 Advanced. Uređaj za sušenje raspršivanjem (Slika 69) se sastoji od: mlaznice za dva fluida (2-1), preko koje se komprimovanim vazduhom disperguje rastvor u fine kapljice; električnog grejača vazduha za sušenje (2-2); cilindra za sušenje kapljica do čvrstih čestica (2-3); separatora čestica u ciklonu (2-4), izlaznog filtera (2-5) i aspiratora preko kog se reguliše protok vazduha (2-6).

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

Delovi aparature izrađeni su od nerđajućeg čelika otpornog na dejstvo kiselina, 3.3 borsilikatnog stakla i polimernih materijala koji su takođe otporni na dejstvo kiselina. Maksimalni protok koji je moguće postići u ovom uređaju je 1,0 L/h  $\text{H}_2\text{O}$ , a maksimalna temperatura na izlazu iznosi  $220^\circ\text{C}$ . Gas za raspršivanje za koji je uređaj projektovan može biti azot ili komprimovani vazduh, 200-1000 L/h sa pritiskom 5-8 bar. Veličina čestica koje se dobijaju sušenjem raspršivanjem u ovom uređaju je od 1-25 $\mu\text{m}$  sa vremenom zadržavanja od 1,0-1,5 s. Ulazna temperatura u sistem je  $190^\circ\text{C}$ , a temperature na izlazu je  $143^\circ\text{C}$ .

Osušeni prahovi se zatim oksidaciono žare i redukuju u laboratorijskoj cevastoj elektrootpornoj peći. Oksidaciono žarenje se izvodi u atmosferi vazduha na temperaturi od  $900^\circ\text{C}$  u toku 1h.

Tokom oksidacionog žarenja dolazi do razlaganja osušenih nitrata bakra i aluminijuma uz intenzivno izdvajanja žuto-smeđeg gasa, smeše azotnih oksida  $\text{NO}_x$ . Odvođenje gasova treba izvoditi prema propisanim merama zaštite na radu. Osim razlaganja nitrata tokom procesa oksidacionog žarenja dolazi i do faznih transformacija  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u cilju dostizanja termodinamički stabilne faze korunda, tj.  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Korać, 2009):



Temperatura poslednje fazne transformacije iz  $\theta$  u  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> predstavlja glavnu smernicu pri izboru temperature žarenja. Iz procesa oksidacionog žarenja kao produkti dobijaju se oksidi bakra i aluminijuma. Ovako dobijeni prahovi se redukuju u istoj peći na određenoj optimalnoj temperaturi od 350°C/1h u struji vodonika, protok 20L/h. Tokom procesa redukcije oksidi bakra CuO i Cu<sub>2</sub>O prelaze u elementarni oblik, metalični bakar, dok  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> iz procesa izlazi u nepromenjenom obliku. Posle redukcije očekivana struktura je Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sa 50 tež.%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

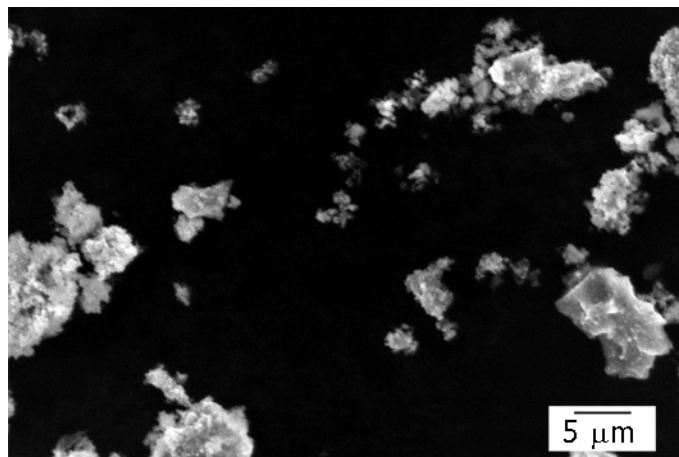
Ovako dobijeni prahovi se koriste za mehaničko legiranje vodom atomiziranog praha bakra sa 98,9% čestica veličine <45 $\mu$ m, u keramičkom mlinu sa kuglama od korunda čistoće  $\geq 99\%$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Tehničke karakteristike mlina su iste kao kod mlina koji se koristi za dekompoziciju sušenog gela Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i mehaničko legiranje praha bakra dobijenog elektrolitičkim postupkom i ultra finog i nano praha glinice, sintetisanog sol-gel metodom.

Korišćenjem jednačine (22) izračunato je da je potrebno 5h za završetak procesa mehaničkog legiranja, što je u skladu sa literaturnim podacima (Korać, 2005a; Anđić, 2006, 2007c; Rajković, 2004). Navedena prethodna istraživanja su pokazala da se nakon 5h postižu maksimalni rezultati u pogledu mikrotvrdoće i veličine kristala kompozitnog materijala koji nastaje.

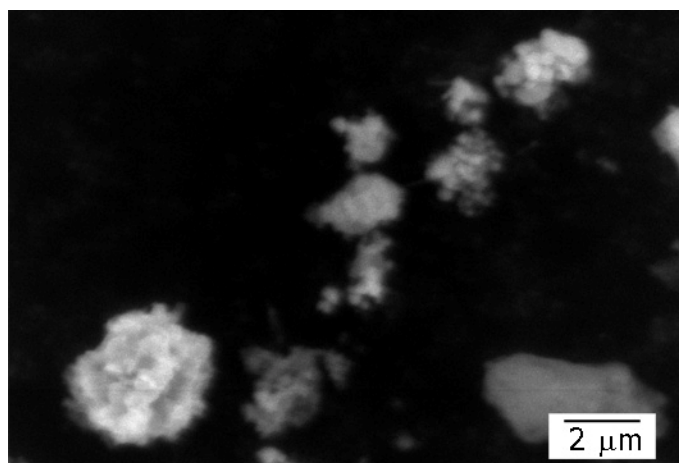
Brzina okretanja mlina, određuje se korišćenjem jednačine (23) i za sintezu Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanokompozitnog praha (Korać, 2009; Korać et al., 2011) iznosila je 600min<sup>-1</sup>.

Količine ulaznih prahova se definišu tako da konačni kompozitni materijal sadrži 1; 1,5 i 2 tež.%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

SEM analiza prahova sa 50%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Slike 70 i 71) ukazuje da su sintetisani prahovi pahuljastog oblika sa prosečnom veličinom čestica od 200-400nm, koje su zbog svoje male veličine i velike površinske energije delimično spojene u aglomerate srednje veličine od 1-6 $\mu$ m (Korać, 2009; Korać et al., 2008, 2011).

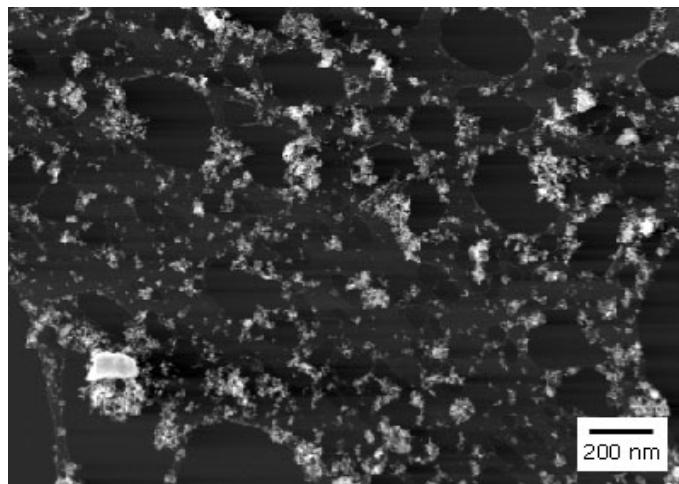


Slika 70. SEM analiza praha Cu-50%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



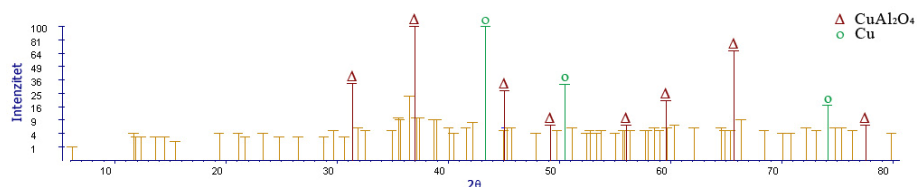
Slika 71. SEM fotografija praha Cu-50%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Analitička emisiona mikroskopija uzoraka sa 5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sintetisanih u prethodnim istraživanjima (Korać, 2005a, Anđić, 2007) pokazala je da je veličina čestica hemijski sintetisanog praha 20-50nm, s tim da su zbog svoje male veličine i velike površinske energije one okupljene u aglomerate veličine 100nm-1μm (Slika 72). Na osnovu ovih analiza može se smatrati da veličina čestica određena SEM analizom za prahove sa 50%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> od 200-400nm odgovara formiranim aglomeratima i da je stvarna veličina čestica 20-50nm (Korać, 2009; Korać et al., 2011).



Slika 72. AEM fotografija praha Cu-5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

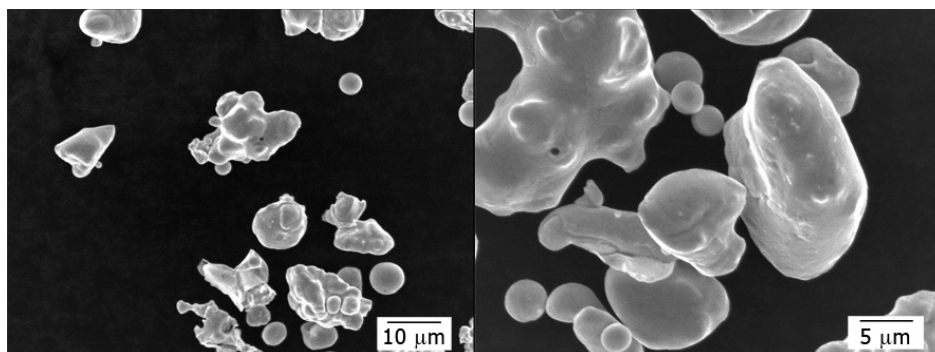
Rentgenostrukturalna analiza pokazuje prisustvo pikova bakra i jedinjenja CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, koje može predstavljati metastabilnu fazu koja se razvila u mikrorukturi u toku procesa sinteze prahova, termičkog tretmana i redukcije (Slika 73) na površini dodira između Cu i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i predstavlja klicu za razvoj treće faze u toku procesa sinterovanja (Korać, 2009; Korać et al., 2011).



Slika 73. XRD analiza praha Cu-50%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Ovako dobijeni prahovi koriste se za mehaničko legiranje atomiziranog praha bakra.

Čestice praha bakra dobijenog postupkom atomizacije (sadržaj bakra – 99,7%) su uglavnom sfernog oblika, mada ima i nepravilnih čestica sa glatkim površinama (Slika 74) i obezbeđuje jako i visoko provodno jezgro kompozita. Prahovi ovakvog oblika su homogeni i lako se pakuju, tako da su oni izabrani kao zamena prahu bakra dobijenog elektrolitičkim postupkom sa dendritnom strukturom koji je korišćen u ranijim eksperimentima (Korać, 2005a, Anđić, 2007).



Slika 74. SEM fotografija atomiziranog praha bakra

U Tabeli 12 dati su nasipna gustina, tečljivost i raspodela veličine čestica atomiziranog praha bakra (Korać, 2009).

Tabela 12. Nasipna gustina, tečljivost i raspodela veličine čestica atomiziranog praha bakra

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

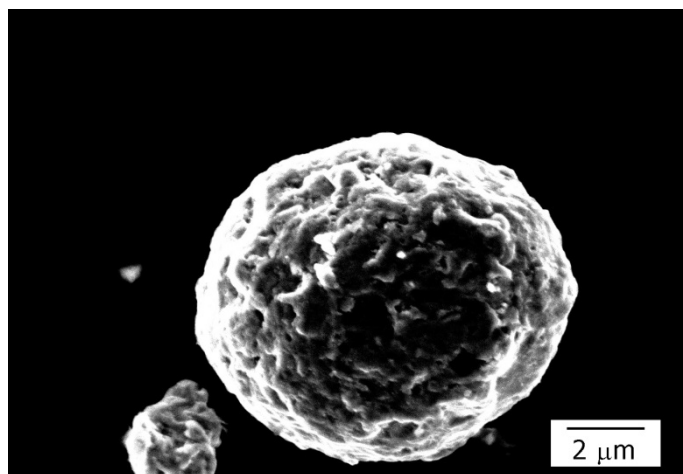
Dodavanjem različitih količina kompozitnog praha sa 50%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> atomiziranom prahu bakra dobijaju se kompozitni prahovi sa 1; 1,5 i 2 tež.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Vrednosti tečljivosti i nasipne gustine dobijenih prahova su prikazane u sledećoj tabeli (Korać, 2009).

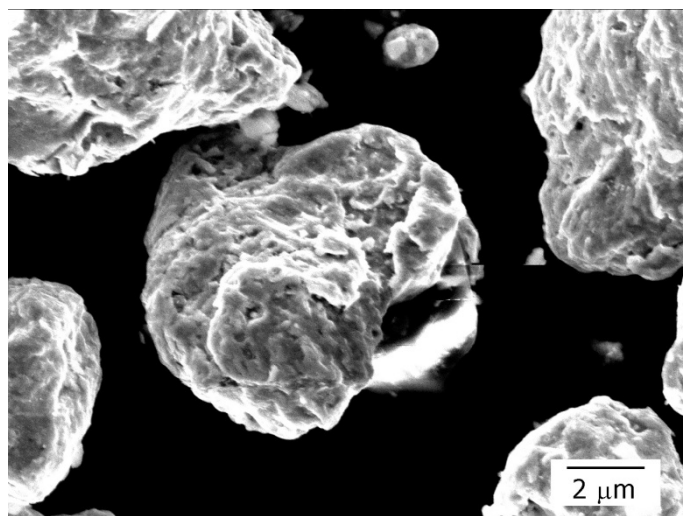
Tabela 13. Nasipna gustina, tečljivost i raspodela veličine čestica kompozita bakra sa različitim sadržajima Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Uzorak	Nasipna gustina, g/cm <sup>3</sup>	Tečljivost
Cu-1%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,63	nije tečljiv
Cu-1,5%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,64	nije tečljiv
Cu-2%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,74	nije tečljiv

Slike 75-79 prikazuju SEM analizu čestica praha sa različitim sadržajima Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Korać, 2009; Korać et al., 2008, 2011).

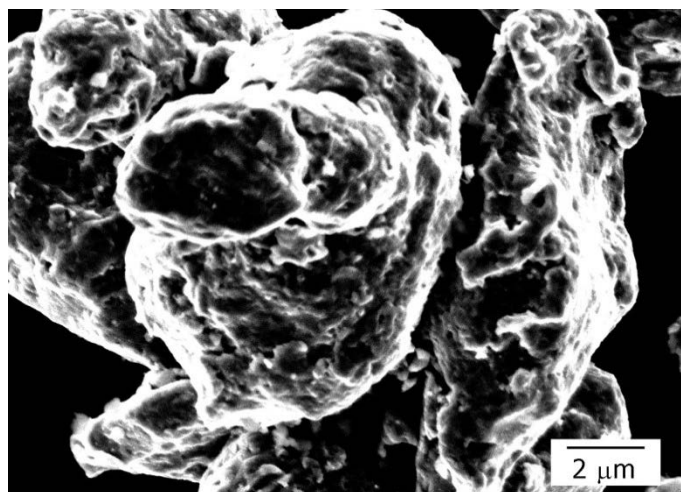


Slika 75. SEM fotografija kompozitnog praha Cu-1%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

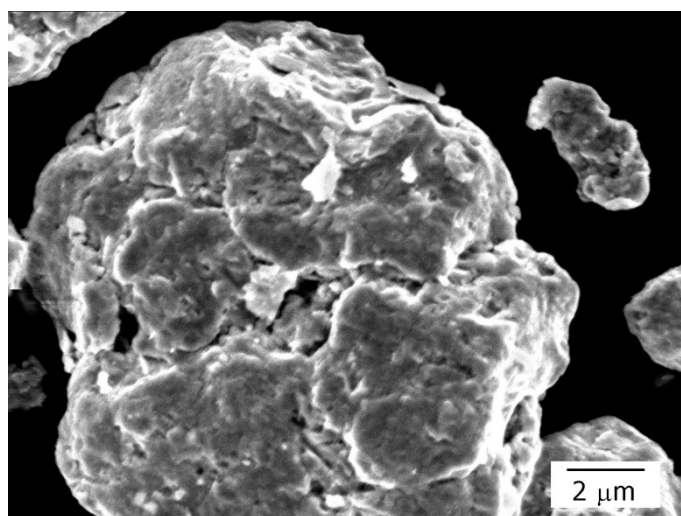


Slika 76. SEM fotografija kompozitnog praha Cu-1%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

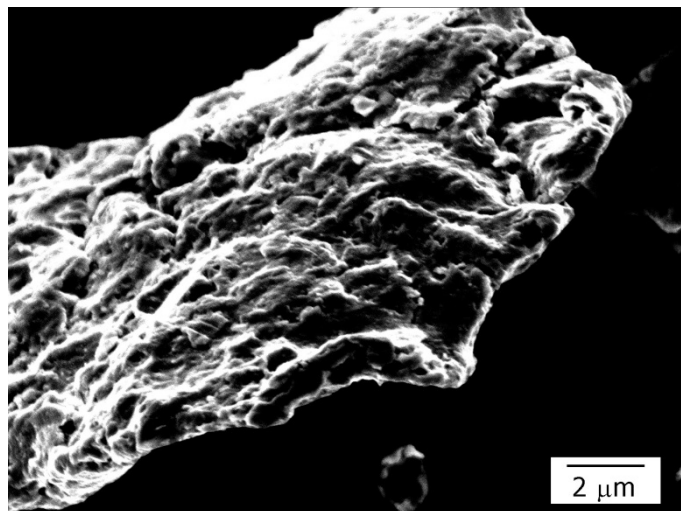




Slika 77. SEM fotografija kompozitnog praha Cu-1,5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



Slika 78. SEM fotografija kompozitnog praha Cu-1,5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

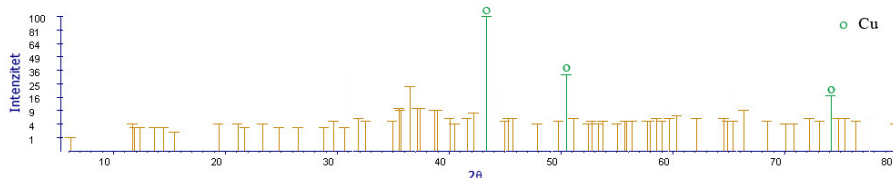


Slika 79. SEM fotografija kompozitnog praha Cu-2%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Izgled čestica praha sa 1-2% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je karakterističan izled prahova dobijenih mehaničkim legiranjem, sa česticama koje se međusobno nakivaju u toku međusobnih sudara i sudara sa meljućim telima.

Sa slika se može uočiti da sa porastom sadržaja Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dolazi do povećanja veličine čestica. Prosečna veličina čestica za prah kompozita sa 1%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je 6μm, sa 1,5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oko 8μm, dok je sa 2%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> srednja veličina čestica 12μm. Očigledno je da je u toku procesa mehaničkog legiranja došlo do usitnjavanja čestica atomiziranog bakra usled deformacionog ojačavanja izazavanog uzastopnim plastičnim deformacijama pod dejstvom meljućih tela, zbog čega prethodno duktilne čestice postaju krte i dolazi do njihovog loma usled zamora materijala. Struktura prikazana na slikama odgovara strukturi mehanički legiranih čestica prikazanoj u Poglavlju 1 (Slika 2).

XRD analiza prahova sa 1-2%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je pokazala samo prisustvo Cu (Slika 80), kao što je i očekivano zbog male količine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u strukturi (Korać, 2009; Korać et al., 2008, 2011).



Slika 80. XRD analiza praha Cu-2%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## 10 Kompaktiranje i sinterovanje ultradisperznih i nanostrukturnih prahova na bazi bakra i glinice

Proizvodnja nanostrukturnih materijala zasnovana je na ideji konsolidacije prethodno sintetisanih ultra finih i nano prahova 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 (Milošević, 1999).

U skladu sa navedenim, a u cilju razvoja novih poboljšanih vrsta materijala sa unapred zadatim svojstvima, prethodno sintetisani nanokompozitni sistemi polaznih prahova, prikazani u poglavlju 8. ove monografije, presovani su delovanjem sile pritiska na smešu sa obe strane (dvostrano jednoosno presovanje), u alatu dimenzija  $8 \times 32$  mm na visinu  $h=3$  mm. Korišćeni alat je konstruisan prema standardu SRPS N.G3.090 za dobijanje uzoraka namenjenih ispitivanju specifičnog električnog otpora presovanih i sinterovanih kontaktnih materijala. Primenjeni pritisak je 500 MPa za presovanje nanokompozitnog Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> praha sintetisanog termohemijskim postupkom i nanokompozitnog Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> praha sintetisanog mehaničkim legiranjem praha bakra dobijenog elektrolitičkim postupkom i praha glinice dobijenog sol-gel metodom i 940 MPa za presovanje nanokompozitnog Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> praha sintetisanog kombinacijom termohemijske metode i mehaničkog legiranja (Korać, 2009; Korać et al., 2010; Anđić et al., 2006, Anđić, 2007).

Presovanje je diskontinualna metoda, koja je u ovom eksperimentu vršena dejstvom spoljašnjeg pritiska na prah sa obe strane pri relativno sporom kretanju klipa. Prednost dvostranog presovanja je u homogenoj raspodeli gustine po preseku otpreska. Radi prevazilaženja problema koji mogu nastati usled hladnog zavarivanja čestica za zidove kalupa i lakšeg

izbijanja otpresaka u procesu konvencionalnog presovanja se koristi sredstvo za podmazivanje. U ovom slučaju sredstvo za podmazivanje je na bazi cinka, oznake Metalub. Osnovni pokazatelj, tj. mera efikasnosti procesa presovanja je postignuta gustina otpreska. Ukoliko su čestice praha plastičnije, što je slučaj sa prahom bakra, u procesu presovanja ostvaruje se njihova intenzivna deformacija, odnosno postiže se veća gustina otpreska. Takođe, povećanje gustine otpreska se može postići i smanjenjem brzine presovanja, u tom slučaju se smanjuje brzina prenošenja spoljašnje sile na prah što omogućava povoljnije pakovanje čestica. Pošto se u procesu presovanja koristi i sredstvo za podmazivanje potrebno je odrediti njegovu optimalnu količinu, jer veća količina lubrikanta takođe smanjuje gustinu otpreska. Gustina presovanja se može povećati smanjenjem veličine čestica praha, mada je njihov nedostatak što se teže kompaktiraju.

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. Sistemi na bazi nanokompozitnog Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> praha sintetisanog termohemijskim postupkom i nanokompozitnog Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> praha sintetisanog mehaničkim legiranje praha bakra dobijenog elektrolitičkim postupkom i praha glinice dobijenog sol-gel metodom sinterovani su u laboratorijskoj elektrootpornoj cevastoj peći u atmosferi vodonika u temperaturnom opsegu 800-1000°C u toku 15-120 minuta. Sinterovanje sistema na bazi nanokompozitnog Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> praha sintetisanog kombinacijom termohemijske metode i mehaničkog legiranja vršeno je u temperaturnom opsegu 725-925°C, takođe u toku 15-120 minuta. Kompakti iz jedne serije su smešteni direktno u kvarcnu cev, iznad položaja termopara za regulaciju temperature (Korać, 2009; Korać et al. 2010; Anđić et al., 2006; Anđić, 2007).

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 prođuvavanje 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 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.

Karakterizacija sinterovanih sistema obuhvatila je ispitivanje gustine, ispitivanja skanirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM), energetskom 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), ispitivanja transmisionom elektronskom mikroskopijom visoke rezolucije (HRTEM), kao i ispitivanja električnih i mehaničkih svojstava (Korać et al., 2008, 2011; Korać, 2009; Anđić, 2007; Anđić et al., 2011).

U Tabeli 14 date su srednje vrednosti gustine presovanih uzoraka, određene iz odnosa mase i zapremine, a u Tabelama 15-17 prikazane su srednje vrednosti gustine i postignut procenat teorijske gustine sinterovanih uzoraka u zavisnosti od sadržaja  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , temperature i vremena sinterovanja za uzorke sinterovanog  $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$  sistema na bazi

- prahova dobijenih mehaničkim legiranjem komercijalnog praha bakra sintetisanog elektrolitičkim postupkom i praha  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dobijenog sol-gel metodom (Tabela 15),
- praha  $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$  dobijenog termohemijskim postupkom (Tabela 16) i
- praha  $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$  dobijenog kombinacijom postupka mehaničkog legiranja i termohemijskog postupka (Tabela 17) (Korać, 2009; Anđić, 2007).

Tabela 14. Srednje vrednosti gustine presovanih uzoraka ispitivanih sistema

Način sinteze	Uzorak	$d_p, \text{g/cm}^3$
Termohemijski postupak sinteze prahova	$\text{Cu-3\%Al}_2\text{O}_3$	57,62
	$\text{Cu-5\%Al}_2\text{O}_3$	56,95
Mehaničko legiranje	$\text{Cu-3\%Al}_2\text{O}_3$	56,27
	$\text{Cu-5\%Al}_2\text{O}_3$	55,94
Kombinacija sinteze postupkom mehaničkog legiranja i termohemijskog postupka	$\text{Cu-1\%Al}_2\text{O}_3$	92,30
	$\text{Cu-1,5\%Al}_2\text{O}_3$	91,98
	$\text{Cu-2\%Al}_2\text{O}_3$	90,97

Tabela 15. Srednje vrednosti gustine i % teorijske gustine uzoraka sinterovanog  $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$  sistema na bazi prahova dobijenih mehaničkim legiranjem

Temperatura, °C	Vreme, min	Gustina, $\bar{d}_s, \text{g/cm}^3$	% teorijske gustine
Cu-3 tež. % $\text{Al}_2\text{O}_3$ (teorijska gustina 8,77 $\text{g/cm}^3$ )			
800	15	5,35	61,00
	30	5,44	62,02
	60	5,42	61,80
	120	5,68	64,76

Temperatura, °C	Vreme, min	Gustina, $\bar{d}_s$ , g/cm <sup>3</sup>	% teorijske gustine
900	15	5,78	65,90
	30	5,90	67,27
	60	5,98	68,18
	120	5,97	68,07
1000	15	6,10	69,55
	30	6,18	70,46
	60	6,21	70,80
	120	6,19	70,58
Cu-5 tež. % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (teorijska gustina 8,68 g/cm <sup>3</sup> )			
800	15	5,02	57,83
	30	5,24	60,36
	60	5,30	61,05
	120	5,65	65,09
900	15	5,74	66,12
	30	5,72	65,89
	60	5,86	67,51
	120	5,98	68,89
1000	15	5,94	68,43
	30	5,98	68,89
	60	5,99	69,00
	120	5,98	68,89

Tabela 16. Srednje vrednosti gustine i % teorijske gustine uzoraka sinterovanog Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistema na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom

Temperatura, °C	Vreme, min	Gustina, $\bar{d}_s$ , g/cm <sup>3</sup>	% teorijske gustine
Cu-3 tež. % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (teorijska gustina 8,77 g/cm <sup>3</sup> )			
800	15	5,58	63,62
	30	5,62	64,08
	60	5,70	64,99
	120	5,68	64,76
900	15	5,84	66,59
	30	6,14	70,01
	60	6,42	73,20
	120	6,44	73,43
Cu-5 tež. % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (teorijska gustina 8,68 g/cm <sup>3</sup> )			
800	15	5,28	60,82
	30	5,34	61,52
	60	5,52	63,59
	120	5,58	64,28
900	15	5,94	68,43
	30	5,98	68,89
	60	6,14	70,73
	120	6,20	71,42

Tabela 17. Srednje vrednosti gustine i % teorijske gustine uzoraka sinterovanog Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistema na bazi prahova dobijenih novom metodom

Temperatura, °C	Vreme, min	Gustina, $\bar{d}_s$ , g/cm <sup>3</sup>	% teorijske gustine
Cu-1 tež. % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (teorijska gustina 8,91 g/cm <sup>3</sup> )			
725	15	8,39	94,14
	30	8,36	93,86
	60	8,40	94,28
	90	8,38	94,00
	120	8,39	94,14
775	15	8,35	93,71
	30	8,38	94,00
	60	8,38	94,00
	90	8,39	94,14
	120	8,40	94,28
825	15	8,38	94,00
	30	8,40	94,28
	60	8,40	94,28
	90	8,36	93,86
	120	8,38	94,00
875	15	8,40	94,28
	30	8,43	94,56
	60	8,40	94,28
	90	8,39	94,14
	120	8,39	94,14
925	15	8,38	94,00
	30	8,39	94,14
	60	8,39	94,14
	90	8,38	94,00
	120	8,39	94,14
Cu-1,5 tež. % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (teorijska gustina 8,89 g/cm <sup>3</sup> )			
725	15	8,40	94,49
	30	8,38	94,21
	60	8,39	94,35
	90	8,41	94,63
	120	8,39	94,35
775	15	8,39	94,35
	30	8,39	94,35
	60	8,40	94,49
	90	8,39	94,35
	120	8,39	94,35
825	15	8,39	94,35
	30	8,39	94,35
	60	8,39	94,35
	90	8,39	94,35
	120	8,39	94,35

Temperatura, °C	Vreme, min	Gustina, $\bar{d}_s$ , g/cm <sup>3</sup>	% teorijske gustine
875	15	8,38	94,21
	30	8,40	94,49
	60	8,40	94,49
	90	8,39	94,35
	120	8,39	94,35
925	15	8,39	94,35
	30	8,38	94,21
	60	8,38	94,21
	90	8,40	94,49
	120	8,38	94,21
Cu-2 tež. % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (teorijska gustina 8,86 g/cm <sup>3</sup> )			
725	15	8,38	94,53
	30	8,38	94,53
	60	8,36	94,38
	90	8,36	94,38
	120	8,35	94,24
775	15	8,35	94,24
	30	8,34	94,10
	60	8,36	94,38
	90	8,36	94,38
	120	8,35	94,24
825	15	8,35	94,24
	30	8,35	94,24
	60	8,36	94,38
	90	8,35	94,24
	120	8,34	94,10
875	15	8,35	94,24
	30	8,35	94,24
	60	8,35	94,24
	90	8,38	94,53
	120	8,36	94,38
925	15	8,35	94,24
	30	8,35	94,24
	60	8,35	94,24
	90	8,38	94,53
	120	8,38	94,53

Rezultati ispitivanja gustine sinterovanih Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistema (Tabele 15 i 16) pokazuju da se gustina sinterovanih uzoraka, na određenoj temperaturi i vremenu, sa povećanjem sadržaja Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> smanjuje.

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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 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 mikrostrukturna ispitivanja su potvrdila ovu konstataciju.

Takođe, gustina sinterovanih uzoraka raste sa temperaturom sinterovanja, u toku određenog vremena i pri određenom pritisku presovanja.

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.

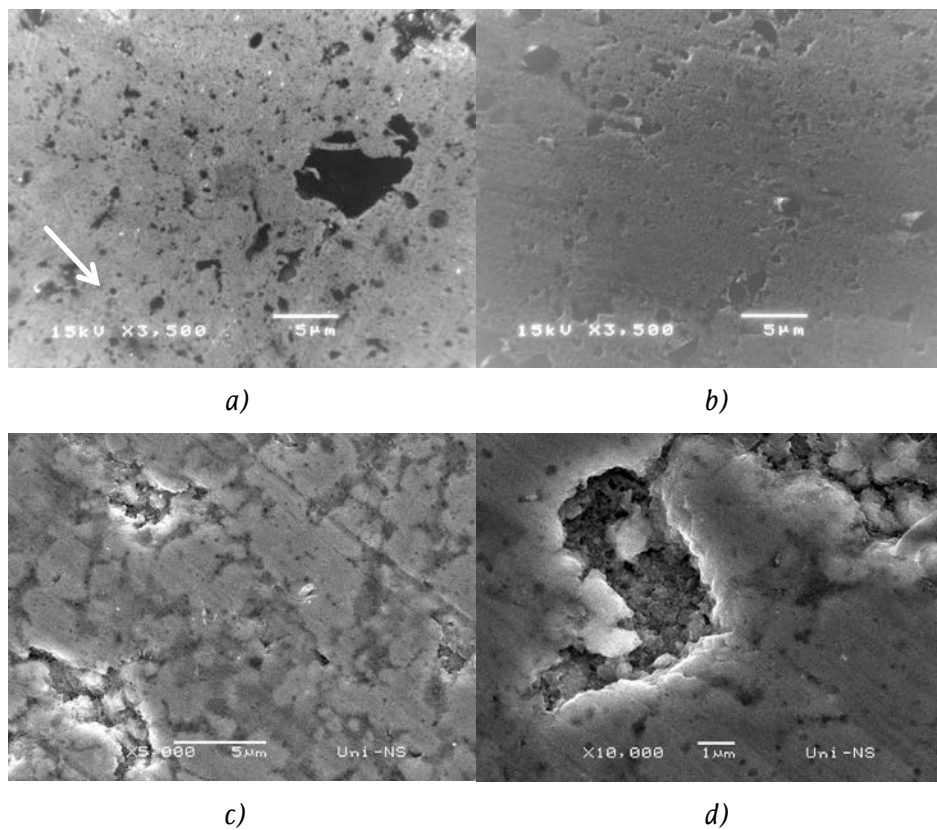
Pokretačku silu sinterovanja predstavlja slobodna energija sistema, koji se sa termodinamičkog aspekta nalazi u neravnotežnom stanju. Ovo je posledica velike razvijenosti slobodne površine čestica praha, prisustva ravnotežnih (tačkastih) i neravnotežnih defekata (dislokacija). Pri deformaciji metalnih materijala koji sadrže disperzne faze, kakav je sistem  $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$  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.

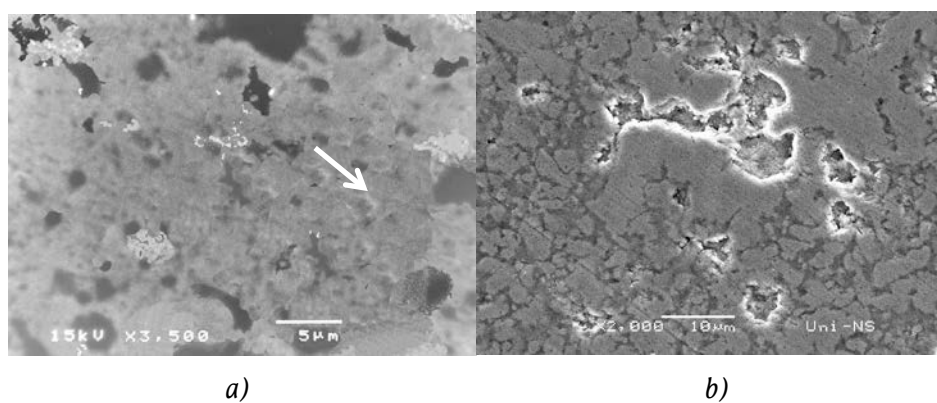
U skladu sa zahtevima tehnologije proizvodnje nanostrukturnih materijala, koji su zasnovani na ideji konsolidacije prethodno sintetisanih ultra finih i nano prahova sa neznatnom promenom veličine zrna, a koja, pored proizvodnje nanostrukturnih prahova, podrazumeva njihovo kompaktiranje do visokih gustina i sinterovanje na nižim temperaturama, izvršena je sinteza nanokompozitnih Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> materijala, na bazi prethodno dobijenih prahova kombinacijom termohemijskog postupka i postupka mehaničkog legiranja, presovanjem primenom većeg pritiska presovanja i sinterovanjem na nižim temperaturama u odnosu na prethodno ispitivane sisteme (Korać, 2009; Korać et al., 2011). Rezultati ispitivanja gustine i postignut procenat teorijske gustine dobijenih sinterovanih sistema prikazani su u Tabeli 17. Jasno su uočljive veće vrednosti gustine kod ovih sistema u odnosu na sisteme dobijene postupkom mehaničkog legiranja (Tabela 15) i termohemijskim postupkom (Tabela 16), što je posledica kompaktiranja prahova primenom većeg pritiska presovanja i sinterovanja na nižim temperaturama, kao osnovnih uslova za sprečavanje rasta i neznatne promene veličine zrna. Procesom sinterovanja Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistema na bazi prahova dobijenih kombinacijom termohemijskog postupka i postupka mehaničkog legiranja vrednosti gustine su porasle za oko 3% za sve težinske udele disperzoida u odnosu na izmerenu gustinu ispresovanih uzoraka. Iz Tabele 17 može se uočiti da su vrednosti gustine relativno ujednačene pri različitim uslovima sinterovanja i za različite sadržaje Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

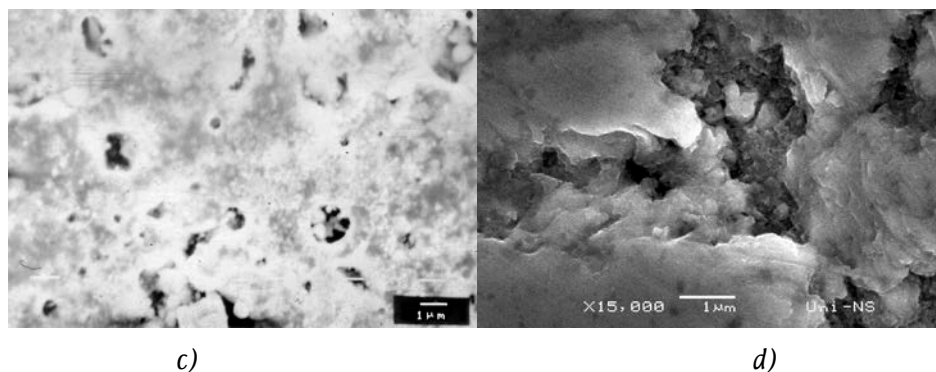
Svojstva metalnih materijala zavise kako od sastava i strukture prisutnih faza, tako i od njihove međusobne uređenosti, odnosno mikrostrukture. Sa geometrijske tačke gledišta, mikrostrukturu karakteriše veličina, oblik i orijentacija zrna. Pored toga, pore, usled velike osetljivosti svojstava dobijenih materijala na njihovo prisustvo, imaju veliki uticaj na ponašanje materijala.

U skladu sa nevedenim, karakterizacija dobijenog Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistema postupkom mehaničkog legiranja obuhvatila je, pored navedenog, i ispitivanja skanirajućom elektronskom mikroskopijom, što je prikazano na Slici 81 za sistem sa 3 tež. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, odnosno na Slici 82 za sistem sa 5 tež. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, kao i ispitivanja energetskom disperzivnom spektroskopijom, čiji su rezultati prikazani na Slici 83 (Anđić, 2007).



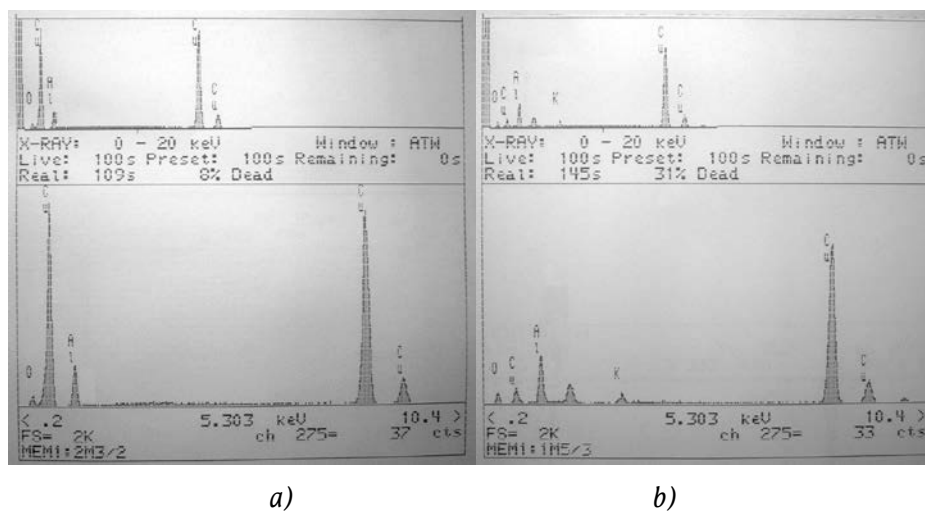
Slika 81. SEM sinterovanog Cu-3 tež. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sistema na bazi prahova dobijenih postupkom mehaničkog legiranja: a) 800°C/120min, b) 900°C/120min, c) 1000°C/30min, d) 1000°C/30min





Slika 82. SEM sinterovanog Cu-5 tež. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistema na bazi prahova dobijenih postupkom mehaničkog legiranja: a) 800°C/120min, b) 900°C/120min, c) 1000°C/30min, d) 1000°C/30min

Na Slici 81a strelicom je označeno mesto na kome je vršena analiza energetskom disperzivnom spektroskopijom za sistem sa 3 tež. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a na Slici 82a za sistem sa 5 tež.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Rezultati EDS analize prikazani su na Slici 83.



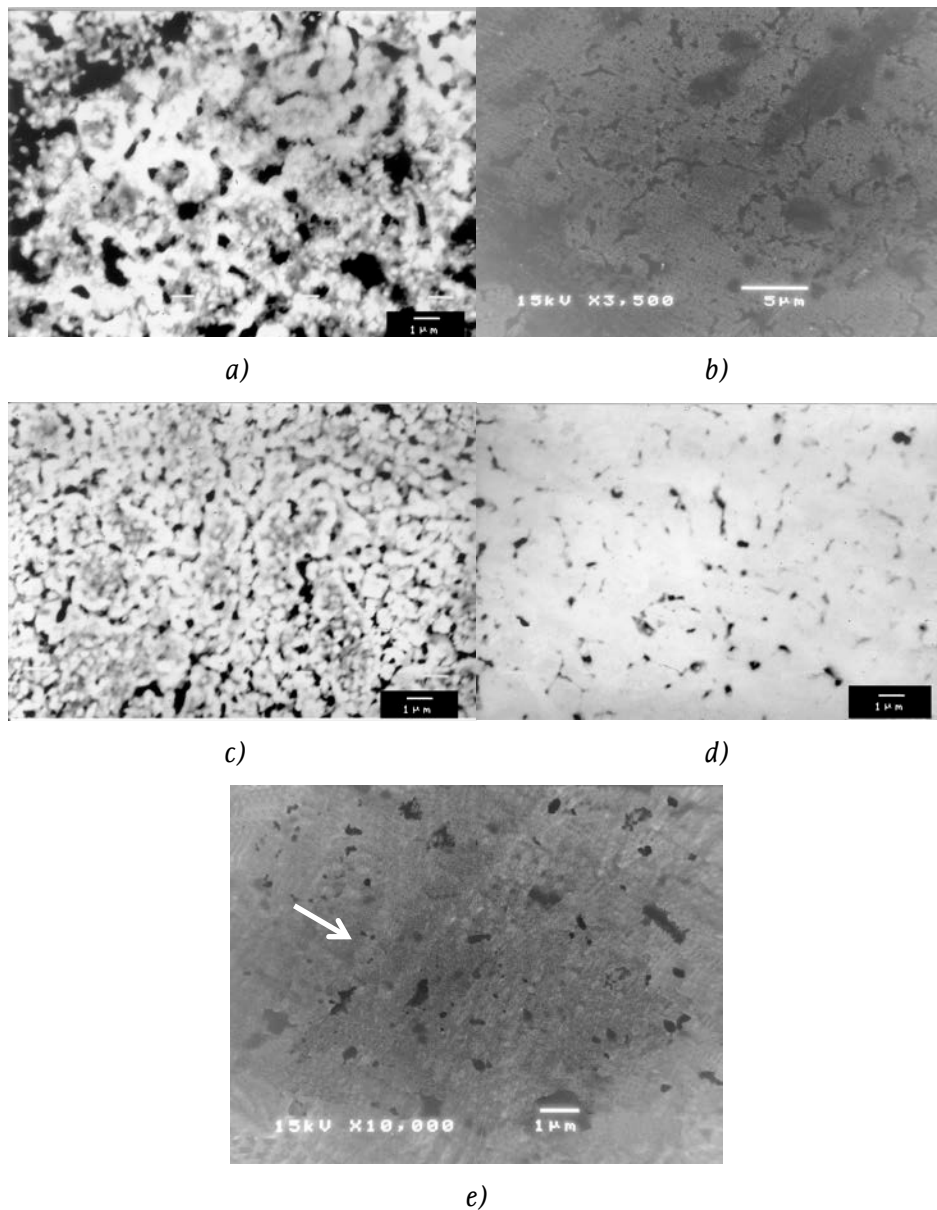
Slika 83. EDS analiza u tački sinterovanih uzoraka na bazi prahova dobijenih mehaničkim legiranjem: a) Cu-3 tež. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistema (800°C/120min), b) Cu-5 tež. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistema (800°C/120min)

U strukturi sinterovanog Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistema na bazi prahova dobijenih mehaničkim legiranjem primetno je prisustvo aglomerata različitog oblika i veličine (Slike 81b i 82a).

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 (Slike 81d i 82d), a njihova veličina varira od 100nm do 5 $\mu$ m. Pore su zatvorene, što, imajući u vidu vrednosti specifične električne provodljivosti, kao mere strukturne stabilizacije sistema (Tabela 21) i vrednosti tvrdoće, kao mere ojačavanja sistema (Tabela 24), 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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zapreminski udeo poroznosti raste (Slike 81a, 81b, 82a i 82b). S obzirom da su čestice Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, na osnovu prethodno izložene karakterizacije, izuzetno sitne, to je, sa povećanjem njihovog udela, došlo do aglomeracije i smanjenja stepena disperzije (Slika 82). Raspored aglomerata kod analiziranih sistema je neravnomeran.

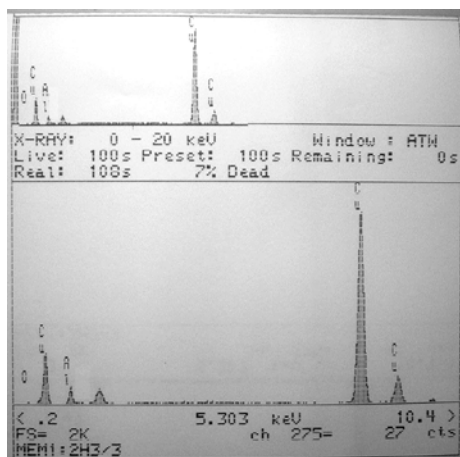
Energetskom disperzivnom spektroskopijom kvalitativno je određen sastav uzorka sinterovanog Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistema na bazi prahova dobijenih mehaničkim legiranjem. Analiza pokazuje da su na ispitivanim mestima detektovani pikovi koji odgovaraju bakru, aluminijumu i kiseoniku. Intenzitet 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<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>O<sub>z</sub> 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-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistema na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom obuhvatila je, pored navedenog, i ispitivanja skanirajućom elektronskom mikroskopijom i analitičkom elektronskom mikroskopijom, što je prikazano na Slici 84 za sistem sa 3 tež. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, odnosno na sl. 91-93 za sistem sa 5 tež. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Anđić, 2007).



Slika 84. SEM sinterovanog Cu-3 tež. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistema: a) 800°C, 30 minuta, b) 800°C, 120min, c) 900°C, 15 minuta, d) 900°C, 30 minuta, e) 900°C, 120 minuta

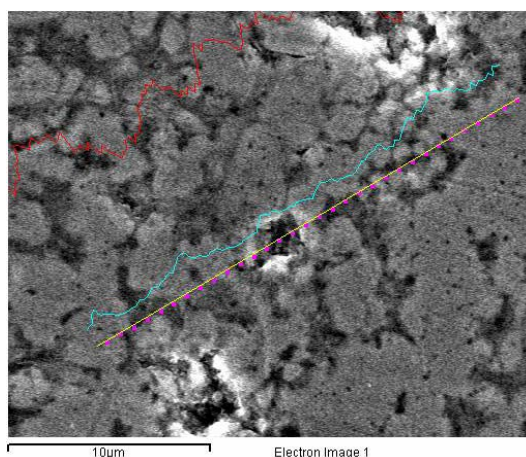
Na Slici 84e strelicom je označeno mesto na kome je vršena analiza energetskom disperzivnom spektroskopijom za sistem sa 3 tež. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, čiji su rezultati prikazani na Slici 85.



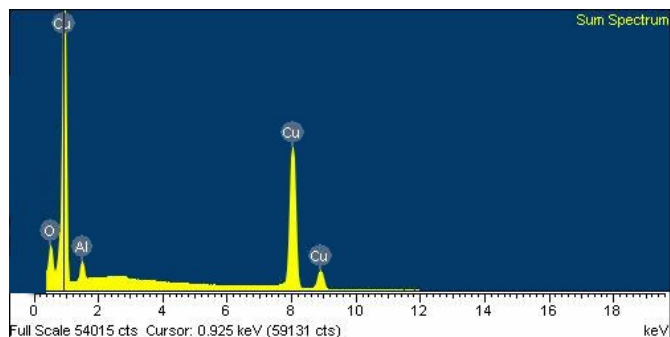
Slika 85. EDS analiza u tački sinterovanog Cu-3 tež. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sistema ( $900^\circ\text{C}$ , 120min) na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom

Pored analize u tački, na uzorku sinterovanog Cu-3 tež. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sistema na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom urađene su linijska i površinska analiza energetsom disperzivnom spektroskopijom (Anđić, 2007).

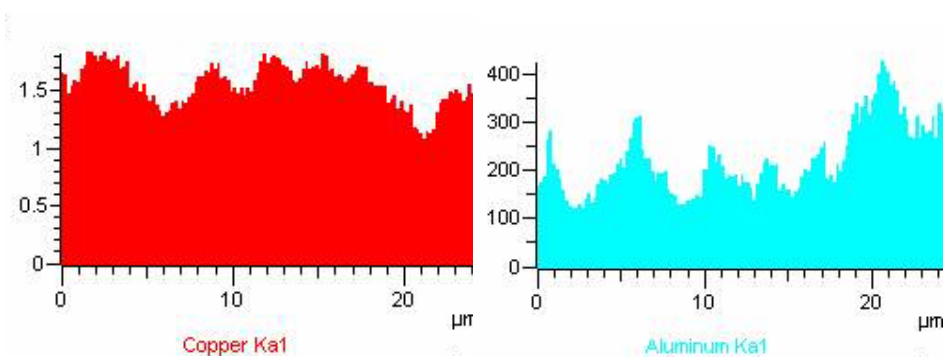
Na Slici 86 prikazan je SEM uzorka ispitivanog sistema sa ucrtanom linijom po kojoj je rađena EDS analiza. Dobijeni spektrogram prikazan je na Slici 87, a rezultati kvantitativne analize na Slici 88.



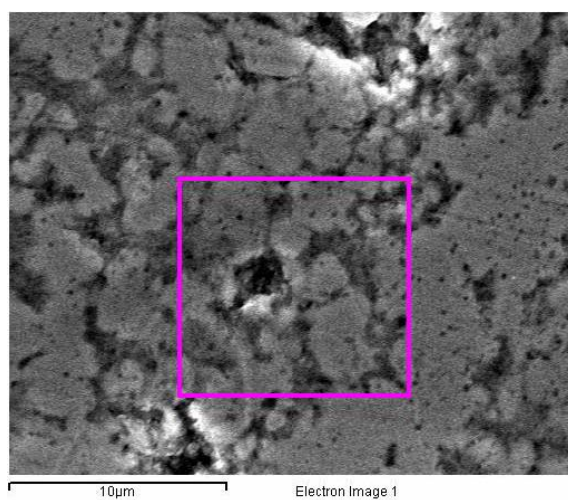
Slika 86. SEM uzorka sinterovanog Cu-3 tež. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sistema sa označenom linijom po kojoj je rađena EDS analiza



Slika 87. Spektrogram uzorka sinterovanog Cu-3 tež. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistema na bazi praha dobijenog termohemijskim postupkom



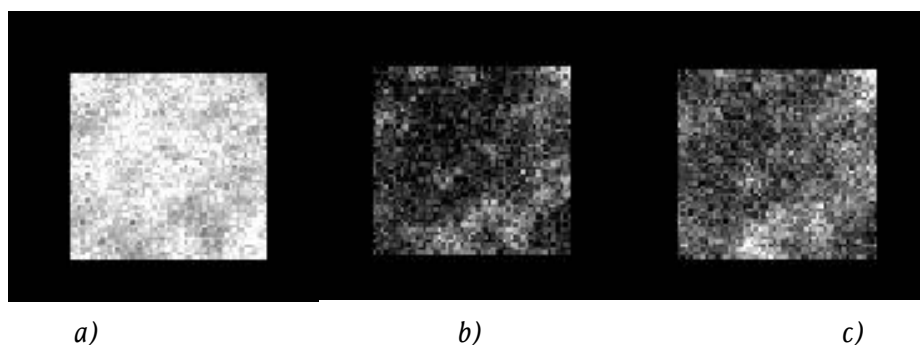
Slika 88. Kvantitativna analiza za bakar i aluminijum po liniji na uzorku sinterovanog Cu-3 tež. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistema



Slika 89. SEM uzorka sinterovanog Cu-3 tež. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistema sa označenim poljem površinskog skeniranja



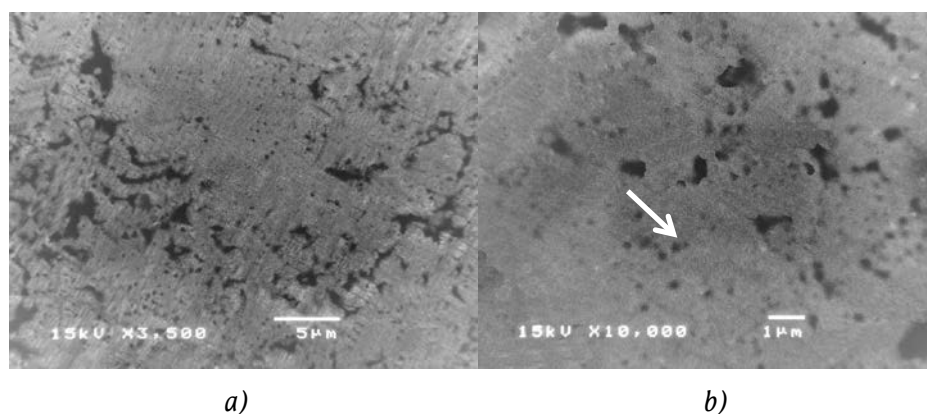
Kao što je navedeno, pored linijske rađena je i EDS analiza površine uzorka u cilju određivanja raspodele elementa u strukturi. SEM ispitivanog uzorka sa označenom površinom na kojoj je rađeno skeniranje prikazan je na Slici 89, a rezultati ispitivanja uzorka sinterovanog Cu-3 tež. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sistema energetskom disperzivnom spektroskopijom skeniranjem površine dati su na Slici 90.

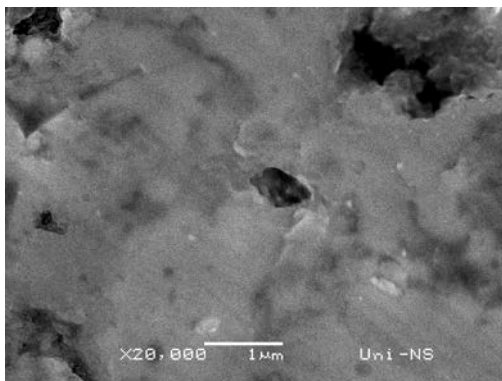


Slika 90. Rezultati površinskog skeniranja za a) bakar, b) aluminijum i c) kiseonik

Na Slici 91 dat je SEM sinterovanog Cu-5 tež. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sistema na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom.

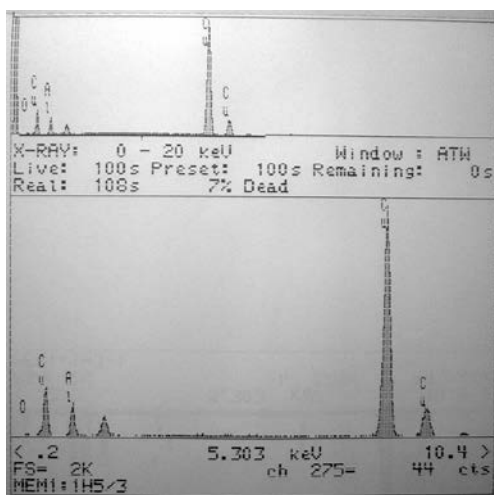
Kao i za prethodno opisane sisteme i za ovaj sistem je rađena EDS analiza u tački. Mesto na kome je vršena analiza prikazano je strelicom na Slici 91b, a rezultati analize na Slici 92.





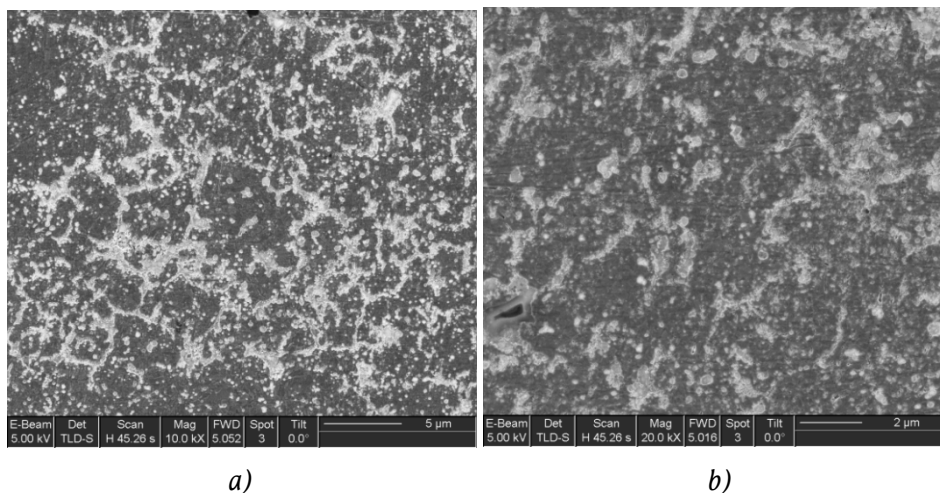
c)

Slika 91. SEM sinterovanog Cu-5 tež. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistema na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom: a) 800°C, 120min, b) 900°C, 120min, c) 900°C, 30min



Slika 92. EDS analiza u tački sinterovanog Cu-5 tež. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistema (900°C, 120min) na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom

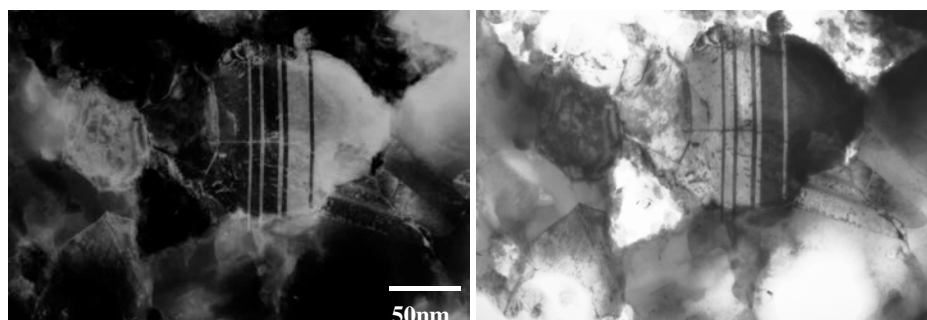
Na Slikama 93 dati su rezultati ispitivanja metodom fokusiranja snopa jona (FIB – Focused Ion Beam) za Cu-5 tež. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sinterovane sisteme na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom (Anđić, 2007; Anđić et al., 2011).



Slika 93. FIB sinterovanog Cu-5 tež. %  $Al_2O_3$  sistema ( $900^\circ C$ , 120min)

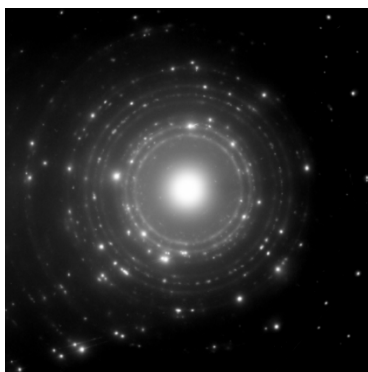
Karakterizacija Cu- $Al_2O_3$  sinterovanih sistema na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom, pored navedenih ispitivanja, obuhvatila je i ispitivanja transmissionom elektronskom mikroskopijom (TEM), ispitivanja selektovanih difrakcionih polja (SADP) i ispitivanja transmissionom elektronskom mikroskopijom visoke rezolucije (HRTEM) (Anđić, 2007; Anđić et al., 2011).

Na Slici 94 prikazan je tipičan TEM par svetlo polje (BF) – centrirano tamno polje (CDF) nanokompozitnog Cu – 5 tež. %  $Al_2O_3$  sinterovanog sistema na bazi prahova sintetisanih termohemijskim postupkom.



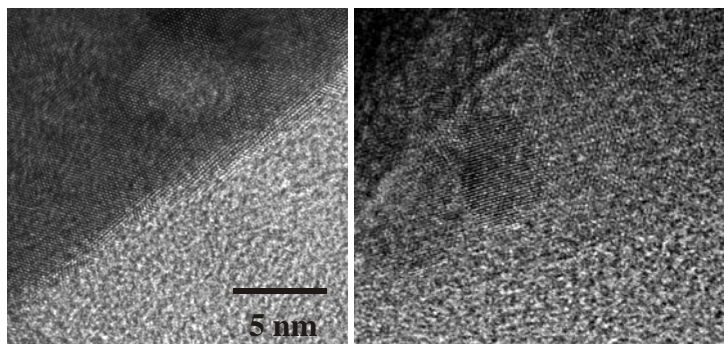
Slika 94. TEM BF-CDF par nanokompozitnog Cu – 5 tež. %  $Al_2O_3$  sinterovanog sistema na bazi prahova sintetisanih termohemijskim postupkom

Tipični modeli selektovanih difrakcionih polja (SADP) ispitivanog nanokompozitnog Cu – 5 tež. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sinterovanog sistema na bazi prahova sintetisanih termohemijskim postupkom prikazani su na Slici 95.



Slika 95. Selektovana difrakciona polja (SADP) sa cele površine nanokompozitnog Cu–5tež.%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sinterovanog sistema na bazi prahova sintetisanih termohemijskim postupkom sa cele površine

Na Slici 96 dat je prikaz transmisione elektronske mikroskopije visoke rezolucije (HRTEM) oblasti bogate glinicom.



Slika 96. HRTEM oblasti bogate glinicom u nanokompozitnom Cu–5tež.%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sinterovanog sistema na bazi prahova sintetisanih termohemijskim postupkom

Kod sinterovanih Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistema na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom uočava se znatno homogenija struktura u odnosu na sinterovane Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 2μm. Treba naglasiti da je evidentno manja veličina pora kod ovih sistema u

odnosu na sinterovane  $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$  sisteme na bazi prahova dobijenih mehaničkim legiranjem.

Kod uzoraka sinterovanih na višim temperaturama (Slike 84d, 84e, 91b i 91c) pore su zatvorene, što ukazuje na završni stadijum procesa sinterovanja. Međutim, kod uzoraka sinterovanih na nižim temperaturama (Slike 84a, 84b i 91a) obrazovane su mreže pora, što, imajući u vidu vrednosti specifične električne provodljivosti, kao mere strukturne stabilizacije sistema (Tabela 22), 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 fotografija mikrostrukture (Slike 84 i 91) 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  $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$  sisteme na bazi prahova dobijenih mehaničkim legiranjem (Slike 81 i 82). Sa povećanjem zapreminskog udela poroznosti povećava se stepen zakrivljenosti kristalne rešetke, što izaziva dodatno rasipanje elektrona i smanjuje električnu provodljivost. U skladu sa ovim, vrednosti specifične električne provodljivosti uzoraka sinterovanog  $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$  sistema na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom (Tabela 22) su veće u odnosu na vrednosti specifične električne provodljivosti odgovarajućih uzoraka sinterovanog sistema na bazi prahova dobijenih mehaničkim legiranjem (Tabela 21).

Rezultati analize poroznosti su u saglasnosti sa prethodno izloženim rezultatima ispitivanja sinterovane gustine, relativne promene zapremine (Tabela 16), specifične električne provodljivosti (Tabela 22) i tvrdoće (Tabela 25), a, u skladu sa ovim, ukazuju da je uticaj poroznosti na svojstva sinterovanog  $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$  sistema jedan od odlučujućih faktora.

EDS analiza u tački uzoraka sinterovanog  $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$  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  $\text{Cu}_x\text{Al}_y\text{O}_z$  faze, ali je za njenu detaljnu karakterizaciju neophodan uređaj izuzetno visoke rezolucije. Pored ovoga, na uzorku sinterovanog Cu-3 tež. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sistema urađene su linijska i površinska EDS analiza. Na Slici 86 prikazan je SEM uzorka ispitivanog sistema sa ucrtanom linijom po kojoj je rađena EDS analiza. Linijski spektrogram (Slika 87), 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 (Slika 89). Rezultati površinskog skeniranja pokazuju homogenu raspodelu elemenata u strukturi. Sa Slike 90 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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> disperzoida u strukturi. Osim međusobnog preklapanja aluminijuma i kiseonika, koje je jasno uočljivo, međusobno preklapanje sva tri elementa, odnosno postojanje treće Cu<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>O<sub>z</sub> faze je teško identifikovati, mada se njena zastupljenost ne može ni osporiti. Konačno, za detaljnu karakterizaciju treće Cu<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>O<sub>z</sub> faze neophodan je uređaj izuzetno visoke rezolucije.

U radovima (Jena et al., 2001, 2001a, 2004; Entezarian et al., 1996) 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 (Jena et al., 2001), izvršena je karakterizacija dobijenog nanokompozitnog Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistema, koja je obuhvatila, između ostalog, i ispitivanja skanirajućom elektronskom mikroskopijom i energetskom disperzivnom spektroskopijom. Ispitivanja skanirajućom elektronskom mikroskopijom su ukazala na postojanje svetlih, crnih i sivih polja, koja se odnose na Cu, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Cu<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>O<sub>z</sub> 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 predstavljenom slučaju, imajući u vidu rezultate istraživanja prikazane u radu (Jena et al., 2001), FIB analiza sinterovanog Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistema na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom (Slika 93) nije ukazala, ni pri znatno većim uvećanjima, na postojanje faze bogate čistom glinicom. U skladu sa (Jena et al., 2001), identifikovana su svetla polja, odnosno faza bogata bakrom, kao i siva polja, koja nas navode na mogućnost postojanja treće, Cu<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>O<sub>z</sub> faze. U prilog tome, navedena ispitivanja skanirajućom elektronskom mikroskopijom su u skladu sa rezultatima EDS analize u tački (Slika 85), kao i rezultatima linijske (Slike

87 i 88) i površinske (Slika 90) 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  $Cu_xAl_yO_z$  faze. Međutim, zastupljenost  $Cu_xAl_yO_z$  faze zahteva detaljnu karakterizaciju korišćenjem uređaja visoke rezolucije. Pored toga, sa mikrofotografija ispitivanih uzoraka jasno je uočljiva homogena raspodela prisutnih faza (Slika 93a) i veličina mikrostrukturnih konstituenata u opsegu 50-250nm (Slika 93b).

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 specifične električne provodljivosti 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 Slikama 84a-84d dat je prikaz ispitivanja mikrostrukture skanirajućom elektronskom mikroskopijom sinterovanog Cu-3 tež. %  $Al_2O_3$  sistema na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom. Na sl. 84a da je prikaz mikrostrukture uzorka sinterovanog na  $800^\circ C$  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 Slikama 84c i 84d dat je prikaz mikrostrukture uzoraka sinterovanih na  $900^\circ C$  u toku 15 i 30 minuta. Prikazane mikrostrukture su karakteristične za srednji (Slika 84c), odnosno završni (Slika 84d) stadijum sinterovanja, što potvrđuje analizu strukturne stabilizacije sistema na osnovu vrednosti specifične električne provodljivosti sinterovanih uzoraka. Pored toga, primetan je i relativno ravnomeran raspored poroznosti kod ispitivanih uzoraka, što, između ostalog, značajno doprinosi ojačavanju visokoprovodne matrice bakra (Anđić, 2007).

TEM karakterizacija nanokompozitnog Cu-5tež.% $Al_2O_3$  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<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>O<sub>z</sub> faza, čija identifikacija zahteva detaljna ispitivanja korišćenjem uređaja visoke rezolucije. Na Slici 94 prikazan je tipičan TEM par svetlo polje (BF) – centrirano tamno polje (CDF) nanokompozitnog Cu-5tež.%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sinterovanog sistema, gde su dobro razvijeni kristali bakra veličine 100nm, izloženi dvojnikanju uprkos njihovoj malo veličini. Pored toga, detaljna analiza ukazuje i na detekciju finih Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 Slike 94 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 (Anđić, 2007).

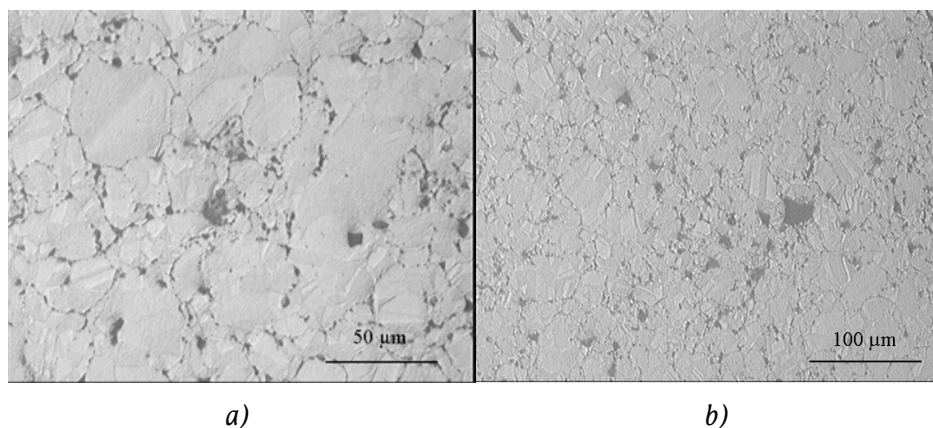
Na Slici 95 prikazan je tipičan model selektovanih difrakcionih polja (SADP) po celoj površini ispitivanog nanokompozitnog Cu-5tež.%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sinterovanog sistema na bazi prahova sintetisanih termohemijskim postupkom. SADP jasno pokazuje tačke i prstenove, pri čemu se tačke odnose na 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. Selektovana difrakciona polja uzeta sa cele površine (Slika 95) delimično potvrđuju prisustvo nano dvojnika unutar kristala bakra. Konačno, pored navedenog, dobijeni rezultati ispitivanja potvrđuju kristalnu prirodu i bakra i dispergovane glinice (Anđić, 2007).

Na Slici 96 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<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>O<sub>z</sub> faze, što će biti predmet budućih istraživanja kroz precizniji



pristup fizičkoj hemiji površine sistema i termodinamička izučavanja uticaja fino dispergovanog  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na formiranje treće faze i povećanje površinske energije sistema (Anđić, 2007).

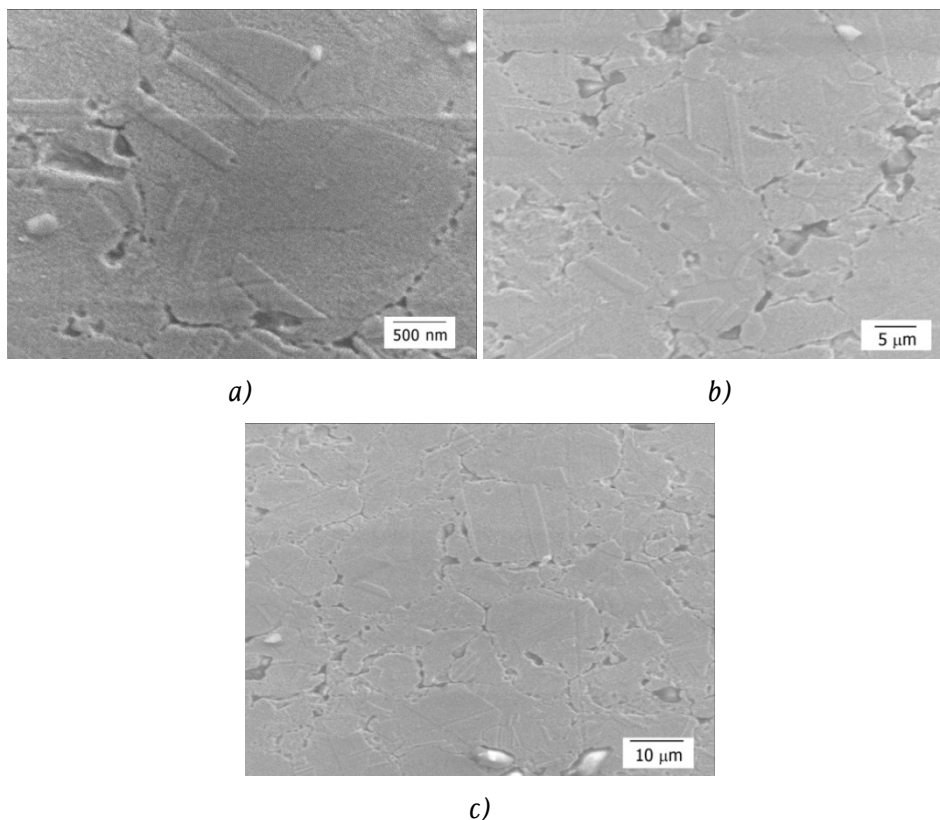
Karakterizacija dobijenog  $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$  sistema na bazi prahova dobijenih kombinacijom termohemijske metode i mehaničkog legiranja obuhvatila je ispitivanja optičkom mikroskopijom, skanirajućom elektronskom mikroskopijom povezanom sa energetsom disperzivnom spektroskopijom, transmissionom elektronskom mikroskopijom (TEM), ispitivanja selektovanih difrakcionih polja (SADP) i ispitivanja transmissionom elektronskom mikroskopijom visoke rezolucije (HRTEM) (Korać, 2007; Korać et al., 2011). Rezultati ispitivanja optičkom mikroskopijom prikazani su na Slici 97.



Slika 97. OM fotografija sinterovanih uzoraka na bazi prahova dobijenih kombinacijom termohemijske metode i mehaničkog legiranja: a)  $\text{Cu-1te\%Al}_2\text{O}_3$ ,  $875^\circ\text{C}/60\text{min}$ , b)  $\text{Cu-2te\%Al}_2\text{O}_3$ ,  $875^\circ\text{C}/60\text{min}$

Ispitivanja mikrostrukture optičkom mikroskopijom pokazala su da sa porastom sadržaja  $\text{Al}_2\text{O}_3$  veličina zrna raste. Takođe, uočeno je prisustvo dvojnika u strukturi, koji se pojavljuju tokom procesa visoko temperaturnog sinterovanja (Jena et al., 2004). Prisustvo dvojnika je kasnije potvrđeno i elektronskom difrakcijom (Slika 100).

Slika 98 prikazuju SEM analizu sinterovanih uzoraka sa 1, 1,5 i 2%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na temperaturi sinterovanja od  $875^\circ\text{C}$  u toku 60min (Korać, 2007).



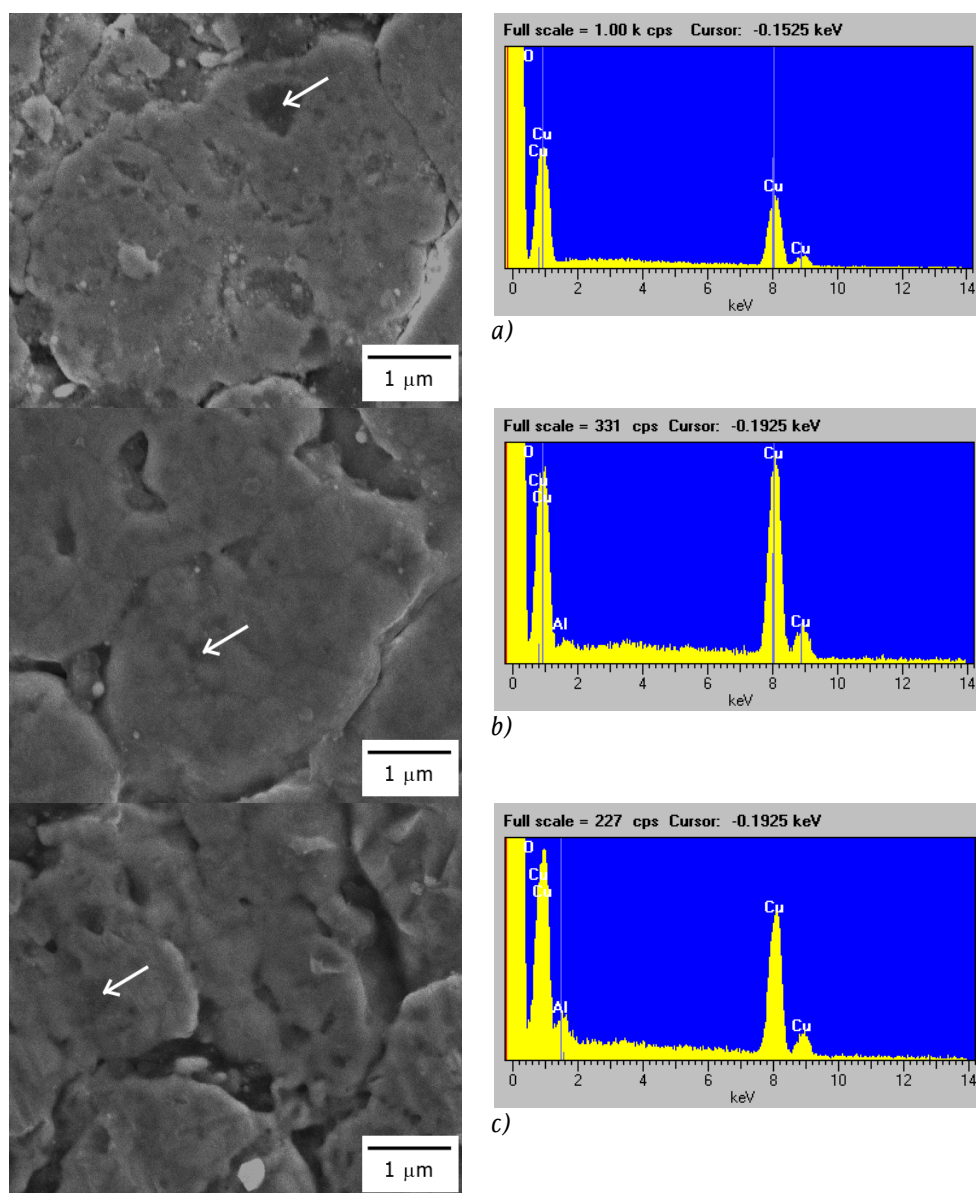
Slika 98. SEM fotografija kompakta na bazi prahova dobijenih kombinacijom termohemijske metode i mehaničkog legiranja sa: a) Cu-1%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) Cu-1,5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, c) Cu-2%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

SEM analiza potvrđuje zaključke dobijene optičkom mikroskopijom, tj. da sa porastom sadržaja Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dolazi do povećanja veličine zrna i to od reda veličine 1 μm za 1%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> do 15-20 μm kod uzoraka sa 2% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Takođe, potvrđeno je i prisustvo dvojnika u strukturi.

EDS analiza urađena je na nepripremljenim uzorcima (Slika 99). Na površini uzoraka su uočena tamna mesta za sva tri različita sastava kompozita sinterovanih na 875°C u toku 1h.

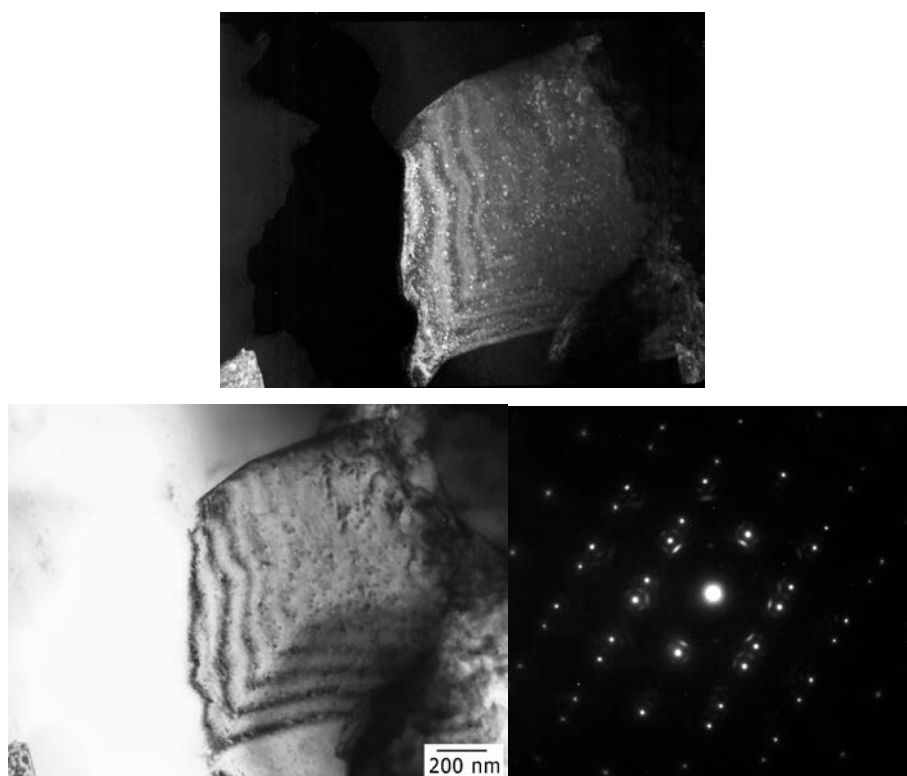
Rezultati EDS analize (Slika 99) pokazuju da sa porastom sadržaja Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u uzorku se zapažaju regiona u kojima dolazi do nakupljanja glinice. Očekivano je bilo da do ove pojave dođe na granicama zrna, međutim nakupine su se pojavile u unutrašnjim delovima zrna. Nakupine glinice u unutrašnjosti zrna su najverovatnije posledica procesa mehaničkog

legiranja. Prah kompozita sa 50%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> koji oblaže zrno bakra usled udara meljućih tela biva zarobljen unutar čestice kompozita sa 1-2% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Kod kompozita sa većim sadržajem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ova pojava je izraženija nego kod kompozita sa 1%. Takođe je uočeno i bolje kompaktiranje uzoraka sa 1% u odnosu na uzorke sa većim sadržajem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Korać, 2007).



Slika 99. EDS analiza označenih mesta kompakta sa a) 1, b) 1,5 i c), 2% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Da bi se detaljnije utvrdilo prisustvo i disperzija glinice, urađena je i jedna serija uzoraka sa 5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sinterovanih na 875°C u toku 1h kako bi se odredili položaji smeštanja glinice unutar zrna osnovnog metala. Karakterizacija ovako dobijenih kompakta obuhvatila je TEM i HRTEM analizu. Slika 100 i Slika 101 predstavljaju par tamno-svetlo polje (DF-BF) površine uzorka sa odgovarajućim SADP difrakcijama (SADP-Selected Area Diffraction Pattern-difrakcije selektovane površine) (Korać, 2007).

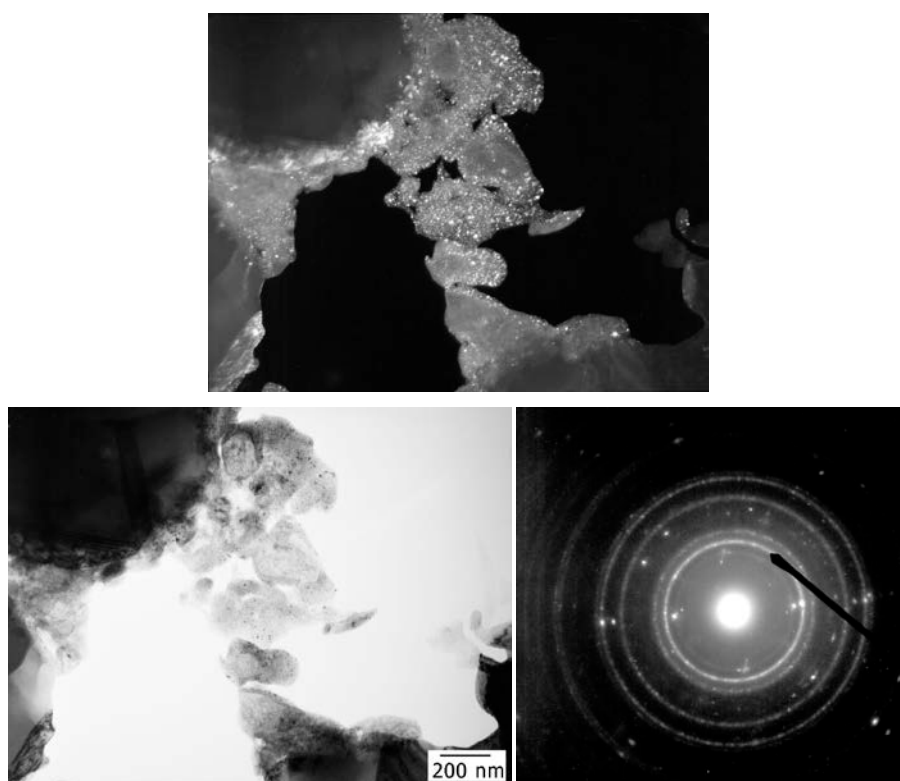


Slika 100. TEM BF-DF par sa odgovarajućom difrakcijom

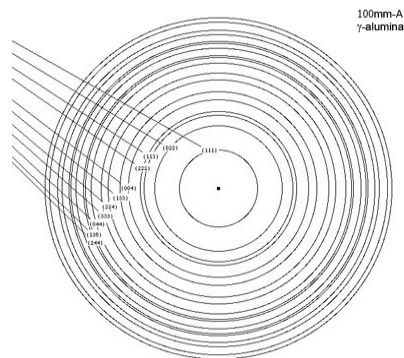
Kao što je prikazano na Slici 100 prisustvo glinice se zapaža ne samo po granicama zrna, već i u njegovoj unutrašnjosti, kao što je pokazala i EDS analiza (Slika 99). Unutar zrna glinica je raspoređena homogeno, veličine 5-10nm. Tačke na SADP difrakciji odgovaraju kristalu bakra (Korać et al., 2008). Udvojene tačke su refleksije dvojnikovanih kristala, dok sitni prstenovi oko tačaka prema literature (Motta et al., 2004) mogu da budu refleksije III faze.

Slika 101 pokazuje da dolazi do pojave regiona bogatih na  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , u blizini granice zrna. Na ovoj slici nije uočena homogena raspodela glinice unutar samog zrna. Difrakcija sa ove površine sačinjena je od tačaka i prstenova. Tačke, kao i u prethodnom slučaju odgovaraju kristalima bakra, dok su prstenovi refleksije  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

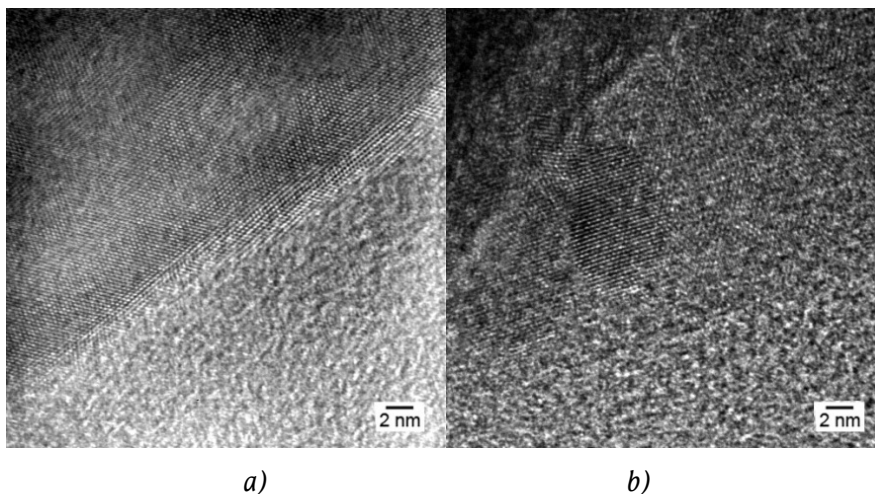
Indeksiranjem prstenova pokazano je da je glinica dobijena u strukturi ne odgovara  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , već da je moguće prisustvo  $\gamma$  ili  $\mu$  glinice. Međutim pošto u toku faznih transformacija bemit ne prolazi kroz  $\mu$  fazu sa sigurnošću se može tvrditi da je u strukturi prisutna  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , što je i potvrđeno merenjem D rastojanja i indeksiranjem prstenova (Slika 101) (Korać, 2007).



Slika 101. TEM BF-DF par sa odgovarajućom difrakcijom



Slika 102. Elektronska difrakcija  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

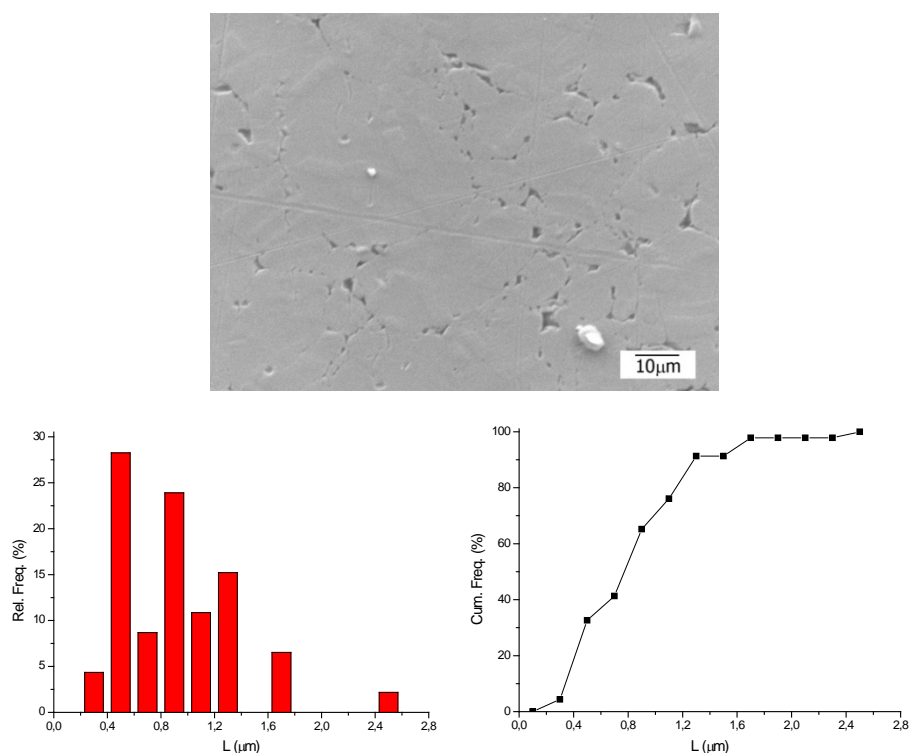


Slika 103. HREM sinterovanog uzorka Cu-5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Na HREM fotografijama sinterovanih uzoraka uočljiva je promena u parametru rešetke na granici zrna. Ako se poveže sa TEM analizom i elektronskim difrakcijama (Slike 100-102), može se smatrati da je usled prisustva glinice na granici zrna došlo do eutektičke reakcije i formiranja III faze (Korać, 2007).

Usled velike osetljivosti svojstava dobijenih materijala na prisustvo pora, neophodna je njihova karakterizacija, koja se ogleda u određivanju veličine, oblika, raspodele i zapreminskog udela. S obzirom da su, u odnosu na ostale ispitivane sisteme, kod sinterovanih sistema na bazi prahova dobijeni kombinacijom termohemijske metode i mehaničkog legiranja osvareni značajniji efekti ojačavanja, određivanje udela

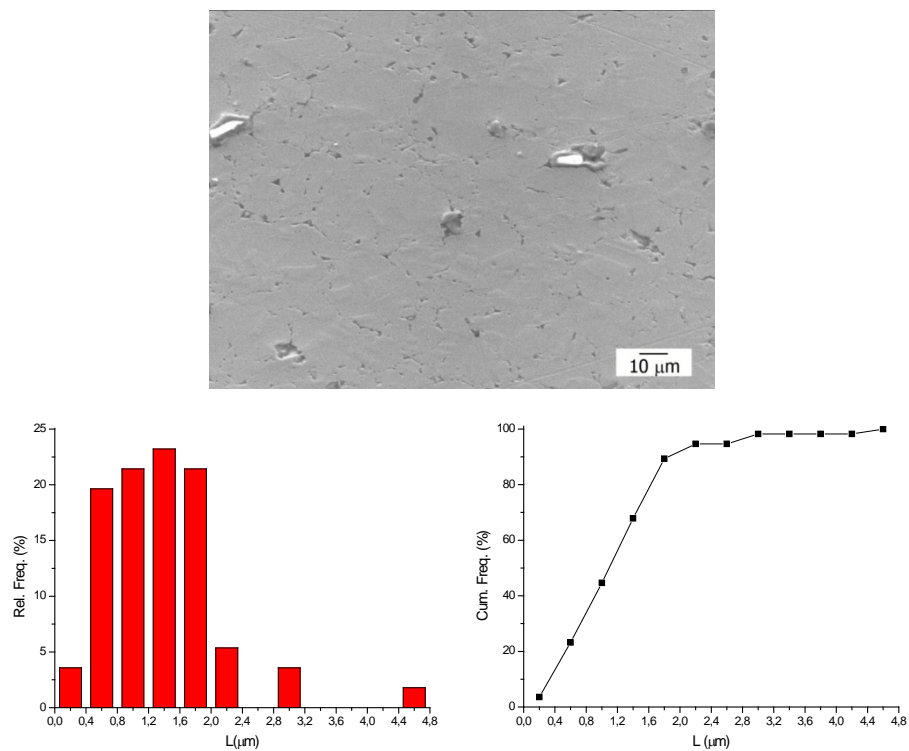
poroznosti primenom KVI programa za analizu slike urađeno je na SEM fotografijama sinterovanih uzoraka navedenog sistema na temperaturi od 875°C u toku 1h. Na Slikama 104-106 su uporedno prikazane odgovarajuće relativne i kumulativne raspodele pora, a u Tabelama 18-20 dati su statistički podaci ispitivanja poroznosti.



Slika 104. Relativna raspodela veličine pora sa odgovarajućom kumulativnom krivom uzorka Cu-1% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Tabela 18. Statistički podaci ispitivanja poroznosti Cu-1%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Uzorak	Min, μm	Max, μm	Mean, μm	Std Error	Std Dev.	Vv, %
Cu-1% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,21	2,38	1,24	0,06	0,42	7,638

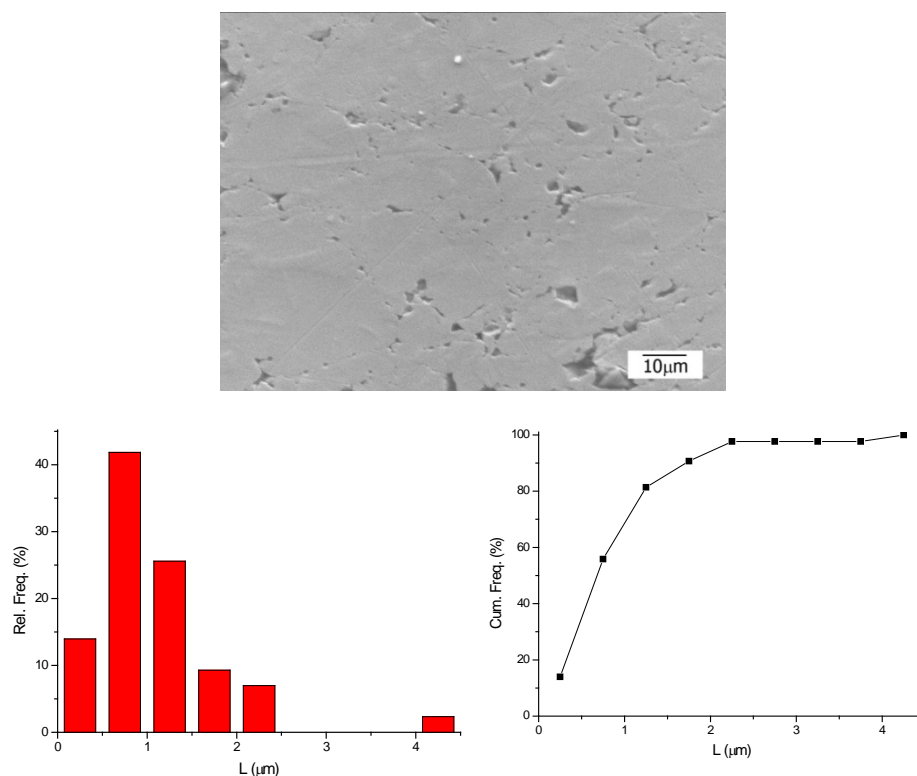


Slika 105. Relativna raspodela veličine pora sa odgovarajućom kumulativnom krivom uzorka Cu-1,5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Tabela 19. Statistički podaci ispitivanja poroznosti Cu-1,5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

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





Slika 106. Relativna raspodela veličine pora sa odgovarajućom kumulativnom krivom uzorka  $\text{Cu-2\%Al}_2\text{O}_3$

Tabela 20. Statistički podaci ispitivanja poroznosti  $\text{Cu-2\%Al}_2\text{O}_3$

Uzorak	Min, µm	Max, µm	Mean, µm	Std Error	Std Dev.	Vv, %
$\text{Cu-2\%Al}_2\text{O}_3$	0,43	4,33	1,42	0,10	0,68	8,621

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

Osnovni cilj disperznog ojačavanja matrice bakra je dobijanje sinterovanih polikristalnih materijala sa submikronskom, odnosno nanokristalnom strukturom na bazi ultra finih i nanokompozitnih prahova teških metala i glinice, koje karakteriše dobra kombinacija električnih i mehaničkih svojstava. U skladu sa tim, izvršena su ispitivanja specifične električne provodljivosti sintetisanih sistema, a dobijeni rezultati u zavisnosti od sadržaja Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, temperature i vremena sinterovanja prikazani su u Tabelama 21-23 (Anđić, 2007; Anđić et al., 2011; Korać, 2009, Korać et al., 2011). Provodljivost čistog bakra iznosi 58,34MSm<sup>-1</sup> (100% IACS-*International Annealed Copper Standard*) na osnovu čega je određena vrednosti %IACS, koja predstavlja procenat provodljivosti bakra.

Tabela 21. Srednje vrednosti specifične električne provodljivosti sinterovanih Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistema na bazi prahova dobijenih mehaničkim legiranjem

Temperatura, °C	Vreme, min	Električna provodljivost, MSm <sup>-1</sup>	% IACS
Cu-3 tež. % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
800	15	10,48	18,06
	30	10,98	18,93
	60	12,26	21,13
	120	12,41	21,39
900	15	12,54	21,62
	30	13,93	24,01
	60	14,37	24,77
	120	14,70	25,34
1000	15	15,53	26,77
	30	16,10	27,75
	60	16,10	27,75
	120	16,08	27,72
Cu-5 tež. % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
800	15	10,06	17,34
	30	10,60	18,27
	60	10,60	18,27
	120	12,17	20,98
900	15	12,27	21,15
	30	13,25	22,84
	60	13,66	23,55
	120	14,00	24,13
1000	15	13,91	23,98
	30	14,26	24,58
	60	14,27	24,60
	120	14,26	24,58

Tabela 22. Srednje vrednosti specifične električne provodljivosti sinterovanog Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistema na bazi prahova Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dobijenih termohemijskim postupkom

Temperatura, °C	Vreme, min	Električna provodljivost, MSm <sup>-1</sup>	% IACS
Cu-3 tež. % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
800	15	13,49	23,25
	30	14,03	24,19
	60	15,20	26,20
	120	16,05	27,67
900	15	16,32	28,13
	30	24,96	43,03
	60	25,18	43,41
	120	24,46	42,17
Cu-5 tež. % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
800	15	11,18	19,27
	30	11,33	19,53
	60	12,28	21,17
	120	12,95	22,32
900	15	13,49	23,25
	30	14,32	24,69
	60	16,08	27,72
	120	16,19	27,91

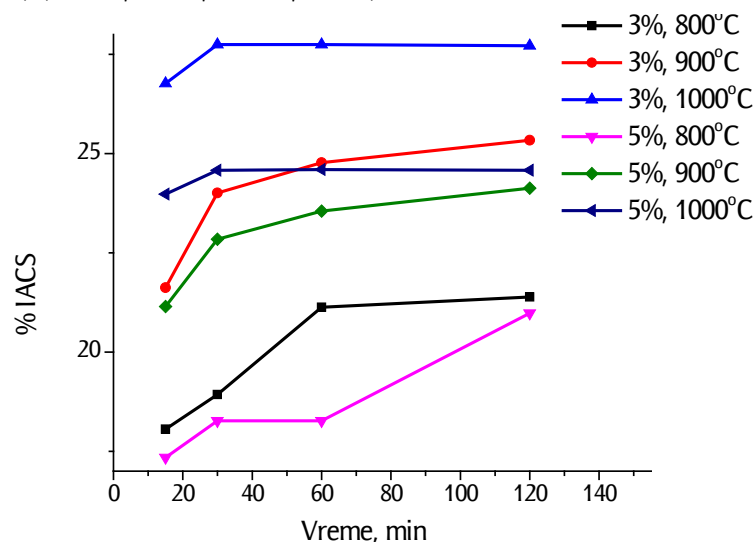
Tabela 23. Srednje vrednosti specifične električne provodljivosti sinterovanog Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistema na bazi prahova Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dobijenih novom metodom

Temperatura, °C	Vreme, min	Električna provodljivost, MSm <sup>-1</sup>	% IACS
Cu-1 tež. % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
725	15	32,85	56,63
	30	32,15	55,43
	60	33,08	57,03
	90	33,84	58,34
	120	33,42	57,62
775	15	35,28	60,82
	30	33,56	57,86
	60	32,26	55,62
	90	32,71	56,39
	120	31,73	54,70
825	15	34,54	59,55
	30	33,29	57,39
	60	33,08	57,03
	90	32,19	55,50
	120	32,64	56,27
875	15	32,60	56,20
	30	33,40	57,58
	60	33,20	57,24

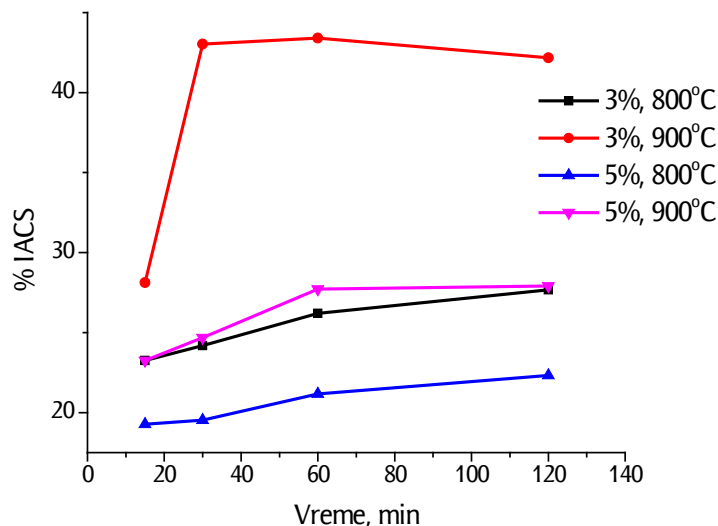
Temperatura, °C	Vreme, min	Električna provodljivost, MSm <sup>-1</sup>	% IACS
	90	33,15	57,15
	120	32,89	56,70
925	15	32,86	56,65
	30	32,69	56,36
	60	32,85	56,63
	90	31,99	55,15
	120	32,90	56,72
Cu-1,5 tež. % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
725	15	25,73	44,36
	30	26,81	46,22
	60	24,48	42,20
	90	23,90	41,20
	120	25,80	44,48
775	15	25,89	44,63
	30	25,06	43,20
	60	25,70	44,31
	90	24,70	42,58
	120	22,88	39,45
825	15	26,08	44,96
	30	25,29	43,60
	60	27,21	46,91
	90	25,63	44,19
	120	25,96	44,76
875	15	26,25	45,26
	30	26,27	45,29
	60	28,92	49,86
	90	27,41	47,25
	120	26,69	46,01
925	15	26,48	45,65
	30	28,25	48,70
	60	29,28	50,48
	90	28,22	48,65
	120	29,32	50,55
Cu-2 tež. % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
725	15	19,90	34,31
	30	17,34	29,89
	60	19,20	33,10
	90	18,89	32,57
	120	17,93	30,91
775	15	19,39	33,43
	30	18,65	32,15
	60	18,46	31,83
	90	20,09	34,64
	120	19,14	33,00
825	15	19,16	33,03

Temperatura, °C	Vreme, min	Električna provodljivost, $\text{MSm}^{-1}$	% IACS
	30	18,17	31,33
	60	19,47	33,57
	90	19,18	33,07
	120	18,95	32,67
875	15	18,04	31,10
	30	18,66	32,17
	60	21,95	37,84
	90	22,36	38,55
925	120	19,82	34,17
	15	18,60	32,07
	30	24,26	41,82
	60	23,39	40,32
	90	23,03	39,70
	120	24,07	41,50

Da bi se bolje uočio uticaj radnih parametara sinterovanja i sadržaja disperzoida u kontaktnom materijalu dati su grafički prikazi promene električne provodljivosti u funkciji sadržaja disperzoida i radnih parametara sinterovanja sistema: na bazi prahova sistetisanih mehaničkim legiranjem (Slika 107), na bazi prahova sintetisanih termohemijskim postupkom (Slika 108) i na bazi prahova sintetisanih kombinacijom termohemijskog postupka i postupka mehaničkog legiranja (Slika 109) (Anđić, 2007; Korać, 2009).



Slika 107. Zavisnost specifične električne provodljivosti od temperature i vremena sinterovanja pri određenom sadržaju  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sinterovanih  $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$  sistema na bazi prahova dobijenih mehaničkim legiranjem



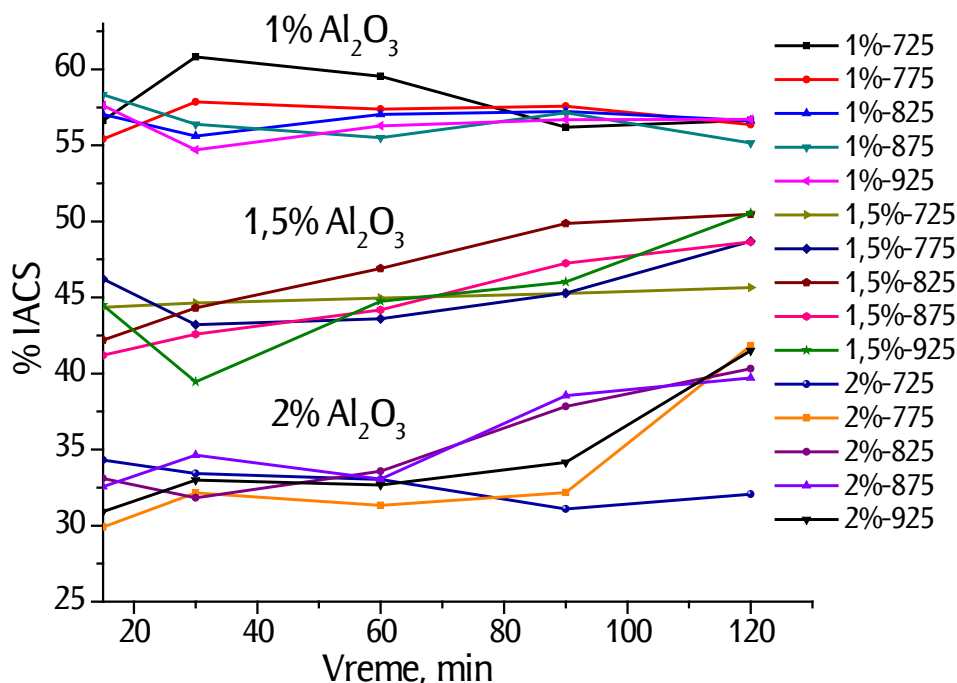
Slika 108. Zavisnost specifične električne provodljivosti od temperature i vremena sinterovanja pri određenom sadržaju Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sinterovanih Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistema na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom

Rezultati ispitivanja specifične električne provodljivosti sinterovanih uzoraka pokazuju da sa porastom sadržaja disperzoida, pri određenom temperaturno-vremenskom režimu, specifična električna provodljivost opada.

Takođe, rezultati ukazuju da, pri određenom sadržaju Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sa porastom temperature sinterovanja u toku određenog vremena vrednosti specifične električne provodljivosti rastu.

S obzirom da sa porastom temperature sinterovanja, u toku određenog vremena, zapreminski udeo poroznosti opada, kao i da sa porastom sadržaja Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> poroznost raste, to se može zaključiti da efekat poroznosti ima značajan uticaj na vrednosti specifične električne provodljivosti sinterovanih sistema.

Kao što smo rekli, sa porastom temperature sinterovanja, u toku određenog vremena, vrednost specifične električne provodljivosti nakon sinterovanja se povećava. U skladu sa navedenim, a imajući u vidu da promena specifične električne provodljivosti predstavlja meru strukturne stabilizacije sistema (Anđić et al., 2003, 2004), može se konstatovati da na određenim temperaturama nije došlo do strukturne stabilizacije sistema, odnosno da proces strukturne stabilizacije nije završen.



Slika 109. Promena električne provodljivosti u funkciji sadržaja disperzoida i radnih parametara sinterovanja Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistema na bazi prahova sintetisanih kombinacijom termohemijskog postupka i postupka mehaničkog legiranja

Jasno je uočljivo da je maksimalna temperatura sinterovanja Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistema na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom bila 900°C, odnosno da je za oko 100°C niža od temperature sinterovanja Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistema na bazi prahova dobijenih postupkom mehaničkog legiranja. Ovo je posledica izuzetno male veličine čestica nanokompozitnog Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 specifične električne provodljivosti od vremena sinterovanja ukazuje da je za sisteme sa manjim sadržajem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> potrebno kraće vreme sinterovanja. Sa porastom temperature sinterovanja vreme trajanja procesa sinterovanja se skraćuje (Slike 107 i 108). Na osnovu vrednosti specifične električne provodljivosti, kao mere strukturne stabilizacije, za sistem sa 3 tež. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vreme trajanja procesa sinterovanja se povećava. Kod sinterovanih sistema na bazi prahova sintetisanih mehaničkim legiranjem praha bakra dobijenog elektrolitičkim postupkom i praha glinice dobijenog sol-gel postupkom vrednosti električne provodljivosti za sistem sa 3%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se kreću od 18-27%IACS, a za sistem sa 5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> od 17-25%IACS. Vrednosti električne provodljivosti za sinterovane sisteme na bazi prahova sintetisanih termohemijskim postupkom sa 3% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se kreću od 23-43%IACS, a za sisteme 5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> od 19-27%IACS. Najbolje vrednosti specifične provodljivosti dobijene su kod sinterovanih Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistema na bazi prahova sintetisanih kombinacijom termohemijske metode i mehaničkog legiranja. Vrednosti električne provodljivosti za sinterovane uzorke sa 1% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se kreću od 55-60, za 1,5% od 40-50, a za 2% od 30-40%IACS.

Pored ispitivanja električne provodljivosti, ispitivana je i tvrdoća u funkciji sadržaja disperzoida, vremena i temperature sinterovanja, a dobijeni rezultati prikazani su u Tabelama 24-26 (Korać, 2009, Korać et al., 2011; Anđić, 2007; Anđić et al., 2011).

Tabela 24. Srednje vrednosti tvrdoće sinterovanih Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistema na bazi prahova dobijenih mehaničkim legiranjem

Temperatura, °C	Vreme, min	Tvrdoća, HRB 10/40 (srednja vrednost)
Cu-3 tež. % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
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. % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
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



Temperatura, °C	Vreme, min	Tvrdoća, HRB 10/40 (srednja vrednost)
1000	15	94,4
	30	96,4
	60	96,8
	120	96,6

Tabela 25. Srednje vrednosti tvrdoće sinterovanog Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistema na bazi prahova Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dobijenih termohemijskim postupkom

Temperatura, °C	Vreme, min	Tvrdoća, HRB 10/40 (srednja vrednost)
Cu-3 tež. % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
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. % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
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

Tabela 26. Srednje vrednosti tvrdoće sinterovanog Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistema na bazi prahova dobijenih novom metodom

Temperatura, °C	Vreme, min	Tvrdoća HRF
Cu-1 tež. % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
725	15	52,0
	30	52,0
	60	53,0
	90	48,0
	120	47,0
775	15	49,0
	30	54,0
	60	46,0
	90	52,0
	120	46,0

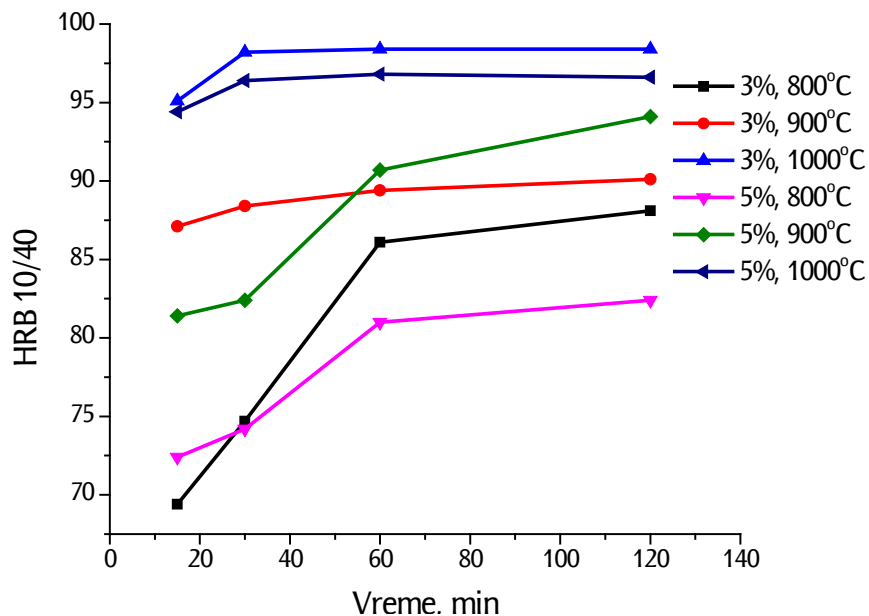
Temperatura, °C	Vreme, min	Tvrdoća HRF
825	15	50,0
	30	50,0
	60	48,0
	90	44,0
	120	46,0
875	15	52,0
	30	50,0
	60	50,0
	90	45,0
	120	52,0
925	15	42,0
	30	52,0
	60	46,0
	90	40,0
	120	44,0
Cu-1,5 tež. % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
725	15	42,0
	30	48,0
	60	44,0
	90	42,0
	120	44,0
775	15	42,0
	30	44,0
	60	44,0
	90	43,0
	120	39,0
825	15	40,0
	30	40,0
	60	42,0
	90	39,0
	120	40,0
875	15	42,0
	30	46,0
	60	40,0
	90	42,0
	120	39,0
925	15	40,0
	30	38,0
	60	42,0
	90	38,0
	120	43,0
Cu-2 tež. % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
725	15	42,0
	30	26,0
	60	30,0

Temperatura, °C	Vreme, min	Tvrdoća HRF
	90	24,0
	120	30,0
775	15	29,0
	30	27,0
	60	24,0
	90	26,0
	120	26,0
825	15	22,0
	30	12,0
	60	22,0
	90	15,0
	120	13,0
875	15	26,0
	30	20,0
	60	26,0
	90	20,0
	120	23,0
925	15	19,0
	30	19,0
	60	20,0
	90	16,0
	120	22,0

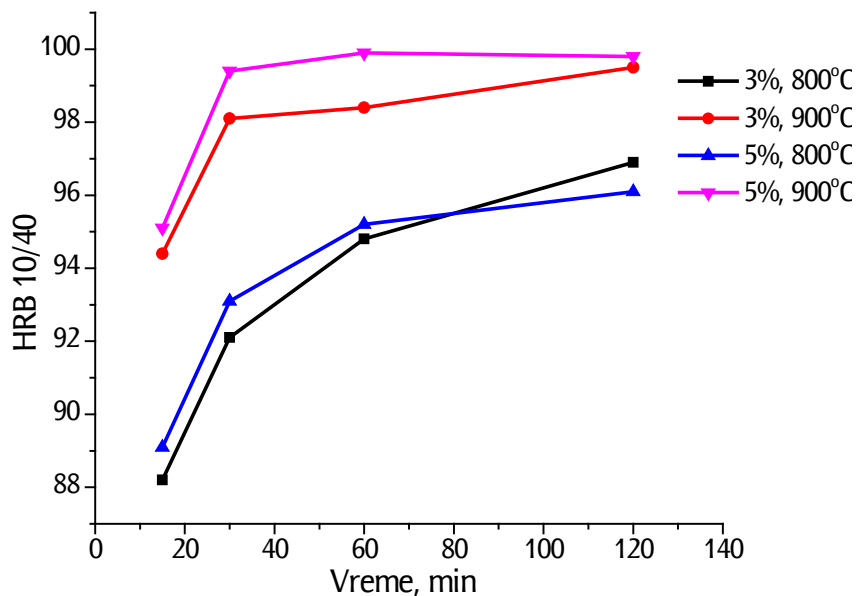
Uticaj radnih parametara sinterovanja i sadržaja disperzoida u kontaktnom materijalu dat je i grafičkim prikazom promene tvrdoće u funkciji sadržaja disperzoida i radnih parametara sinterovanja sistema: na bazi prahova sintetisanih mehaničkim legiranjem (Slika 110), na bazi prahova sintetisanih termohemijskim postupkom (Slika 111) i na bazi prahova sintetisanih kombinacijom termohemijskog postupka i postupka mehaničkog legiranja (Slika 112 i 113) (Anđić, 2007; Korać, 2009).

Rezultati ispitivanja tvrdoće sinterovanih uzoraka, kao mere ojačavanja visokoprovodne matrice bakra, pokazuju da je rast vrednosti tvrdoće (Slike 110 i 111) u funkciji povećanja specifične električne provodljivosti (Tabele 21 i 22), odnosno strukturne stabilizacije sistema. Takođe, sa porastom temperature sinterovanja, u toku određenog vremena, tvrdoća se povećava. Pored navednog, rezultati ispitivanja ukazuju na porast tvrdoće sa povećanjem sadržaja  $Al_2O_3$ , pri određenoj temperaturi i vremenu sinterovanja kod sistema na bazi prahova sintetisanih postupkom mehaničkog legiranja i sistema na bazi prahova sintetisanih termohemijskim postupkom (Slike 110 i 111), dok kod sistema na bazi prahova dobijenih kombinacijom termohemijske metode i mehaničkog legiranja rezultati dobijeni merenjem tvrdoće ukazuju na činjenicu da je tvrdoća sinterovanih uzoraka sa 1 i 1,5% $Al_2O_3$  približno

ista i iznosi oko 43HRF, a da uzorci koji sadrže 2%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> imaju znatno niže vrednosti tvrdoće, oko 25HRF (Slike 112 i 113).

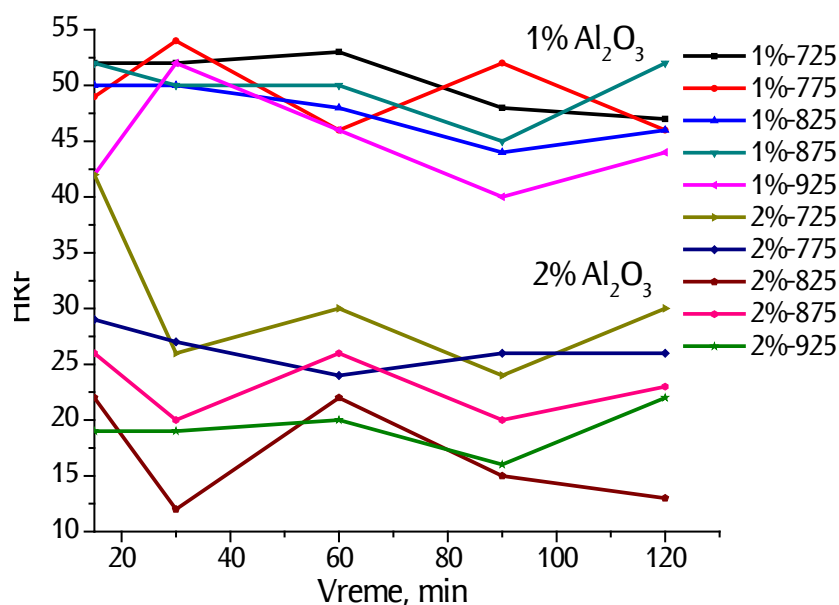


Slika 110. Zavisnost tvrdoće od temperature i vremena sinterovanja pri određenom sadržaju Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sinterovanih Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistema na bazi prahova dobijenih mehaničkim legiranjem

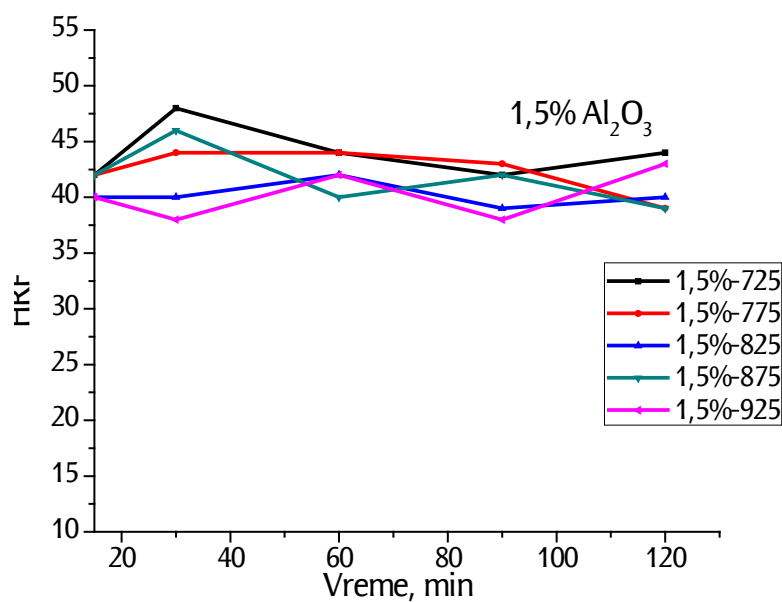


Slika 111. Zavisnost tvrdoće od temperature i vremena sinterovanja pri

određenom sadržaju  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sinterovanih  $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$  sistema na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom



Slika 112. Promena tvrdoće u funkciji sadržaja disperzoida i radnih parametara sinterovanja  $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$  sistema na bazi prahova dobijenih novom metodom



Slika 113. Promena tvrdoće u funkciji sadržaja disperzoida i radnih parametara sinterovanja  $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$  sistema na bazi prahova dobijenih novom metodom

S obzirom da sa porastom temperature sinterovanja, u toku određenog vremena, zapreminski udeo poroznosti opada, kao i da sa porastom sadržaja Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, poroznost raste, može se konstatovati da na vrednosti tvrdoće sinterovanih uzoraka značajan uticaj ima efekat poroznosti. Treba istaći da su kod sinterovanog Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistema na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom i sistema na bazi prahova dobijenih kombinacijom termohemijskog postupka i postupka mehaničkog legiranja ostvareni značajniji efekti ojačavanja u odnosu na sistem na bazi prahova dobijenih mehaničkim legiranjem, što je posledica relativno ravnomerne raspodele Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> disperzoida u matrici bakra. Relativno ravnomerna raspodela glinice u nanokompozitnom Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistemu, ostvarena tokom sinteze praha taloženjem iz tečne faze, prouzrokuje stabilizaciju dislokacione substrukture i postizanje značajnih efekata ojačavanja kompleksnim delovanjem više mehanizama.

Ispitivanje habanjem sintetisanog Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostrukturnog materijala na bazi praha dobijenog kombinacijom termohemijske metode i mehaničkog legiranja, s obzirom da su kod ovih sistema osvareni značajniji efekti ojačavanja u odnosu na ostale ispitivane sisteme, izvršeno je metodom po Taberu u skladu sa ASTM standardom MNL 56-Vodič za ispitivanje trenjem, habanjem i erozijom (*Guide to friction, wear and erosion testing*) iz 2007 (Budinski, 2007).

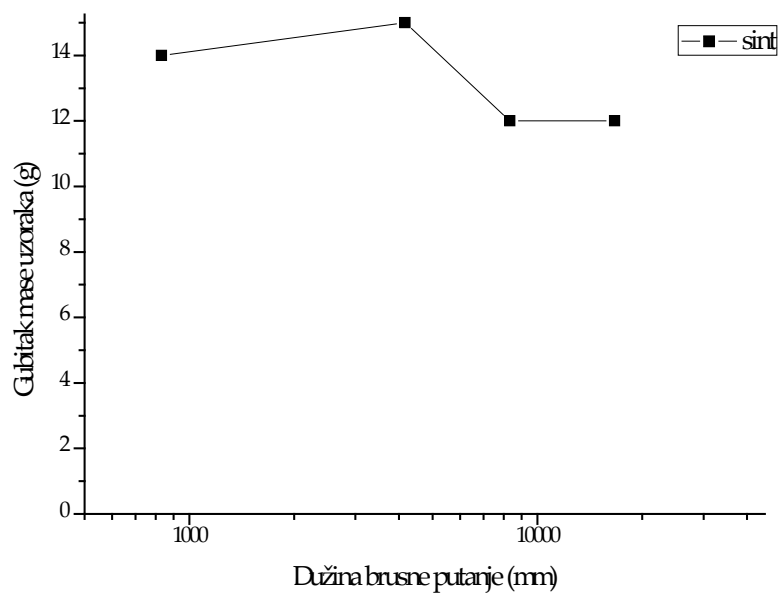
Osnovni podaci o uređaju na kome su ispitivani uzorci su:

- Prečnik brusne ploče: 640 mm
- Prečnik brusne putanje: 265 mm
- Preračunata dužina brusne putanje: 832,5 mm
- Granulacija korunda Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ø100µm

Ispitivanje habanjem izvršeno je na sinterovanom uzorku (875°C/60min), hladno valjanim uzorcima sa stepenom redukcije debljine od 30%, koji su sinterovani na različitim temperaturama u toku 60min, kao i na termički tretiranom uzorku (875°C/60min) (Korać, 2009; Korać et al., 2011). U Tabeli 27 i na Slici 114 dat je prikaz rezultata triboloških ispitivanja, odnosno merenja gubitka mase u funkciji dužine brusne putanje za uzoraka sinterovanog na temperature od 875°C u toku 60 minuta.

Tabela 27. Gubitak mase u funkciji dužine brusne putanje za ispitivan uzorak

Dužina brusne putanje, mm	Gubitak mase u funkciji dužine brusne putanje, g
832,5	14,1
4162,5	15,2
8325	11,8
16650	12,0



Slika 114. Tribološko ispitivanje sinterovanog uzorka

Ispitivanjem habanjem uzorka sinterovanog na temperature od 875°C u toku 60 minuta (Tabela 27 i Slika 114) uočena je neznatna promena gubitka mase u odnosu na dužinu brusne putanje.





## 11 Hladna plastična deformacija nanostrukturnih Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> materijala

Hladnoj plastičnoj deformaciji dvostepenim jednoosnim sažimanjem valjanjem sa različitim stepenom redukcije podvrgnuti su sinterovani Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistemi na bazi prahova dobijenih kombinacijom termohemijske metode i mehaničkog legiranja, s obzirom da su kod ovih sinterovanih sistema osvareni značajniji efekti ojačavanja u odnosu na ostale ispitivane sisteme.

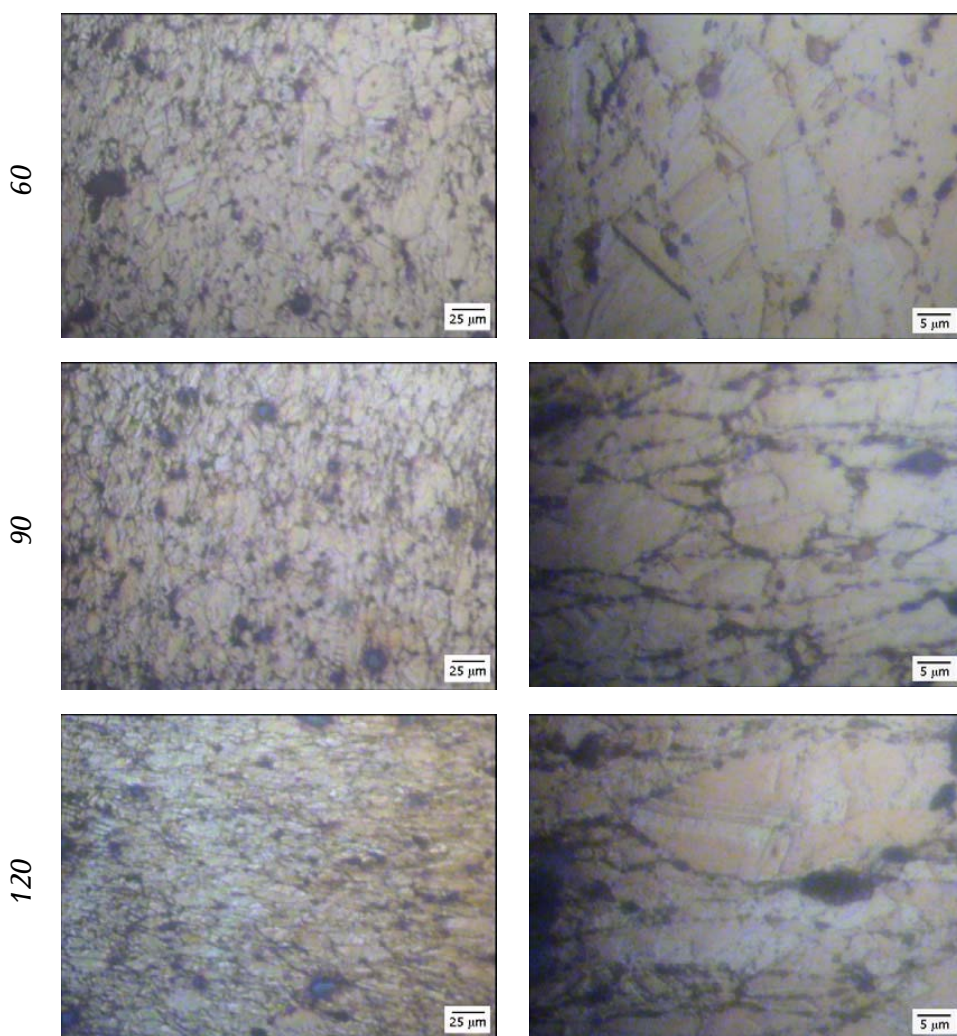
Takođe, tokom procesa plastične prerade sa stepenom redukcije od 15% došlo je do degradacije strukture uzoraka sa 2%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dok je pri valjanju sa stepenom redukcije sa 30% došlo do degradacije uzoraka sa 1,5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tako da su dalji eksperimentalni rezultati vezani za kompakte sa 1 tež.%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Razlog degradacije strukture prilikom plastične deformacije je nehomogena raspodela Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u strukturi, koja je uočena SEM analizom (Slika 106). Do formiranja prslina je došlo po sredini uzoraka, što je posledica nedovoljnog pakovanja u fazi sinterovanja i nemogućnosti strukture da izdrži sile usled hladne plastične deformacije. Na osnovu literature (Ferkel et al., 1996) može se smatrati da bi process toplog ekstrudovanja u prethodno zagrejanom alatu omogućio sažimanje uzoraka i sa većim sadržajima Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Optička mikroskopija jako nagriženih uzoraka nakon hladne plastične deformacija jednoosnim sažimanjem valjanjem sa različitim stepenima redukcije debljine (Slika 115) pokazuje karakteristično izduženje zrna u pravcu deformacije, kao i povećano prisustvo dvojnika u odnosu na sinterovane uzorke, što je bilo i očekivano u deformisanoj strukturi (Korać, 2009).

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

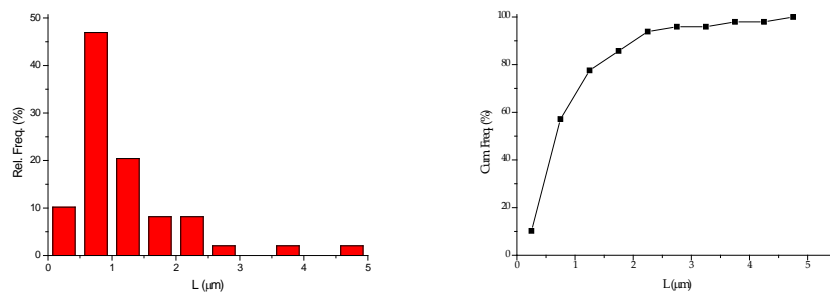
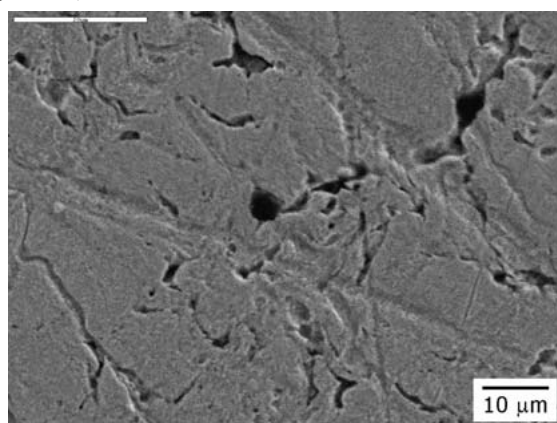
započeo proces dvojnjenja se ne može precizno definisati, jer je koncentracija naprezanja u različitim delovima kristala različita.

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



Slika 115. OM fotografija hladno valjanih uzoraka

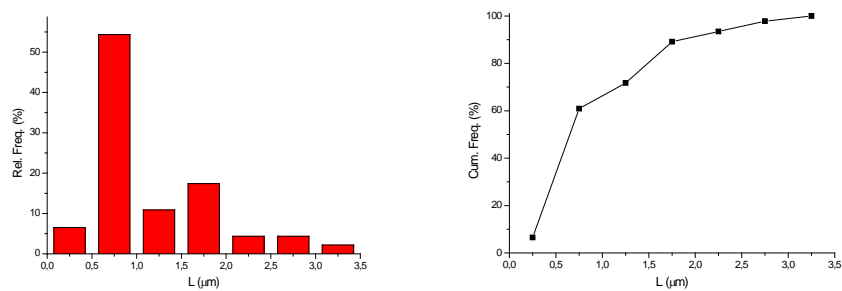
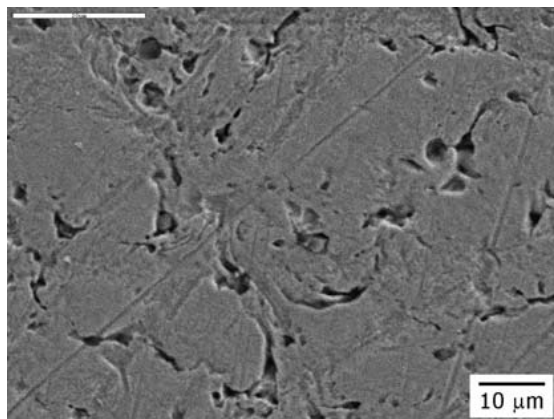
Određivanje udela poroznosti primenom KVI programa za analizu slike urađeno je na SEM fotografijama uzorka 875°C/1h nakon različitih stepena redukcije debljine. Na Slikama 116-123 dat je uporedni prikaz odgovarajuće relativne i kumulativne raspodele poroznosti, a u Tabelama 28-35 statistički podaci ispitivanja poroznosti analiziranih SEM fotografija odgovarajućih uzoraka (Korać, 2009).



Slika 116. SEM fotografija uzorka 875°C/60-redukcija 10%

Tabela 28. Statistički podaci ispitivanja poroznosti uzorka 875°C/60-redukcija 10%

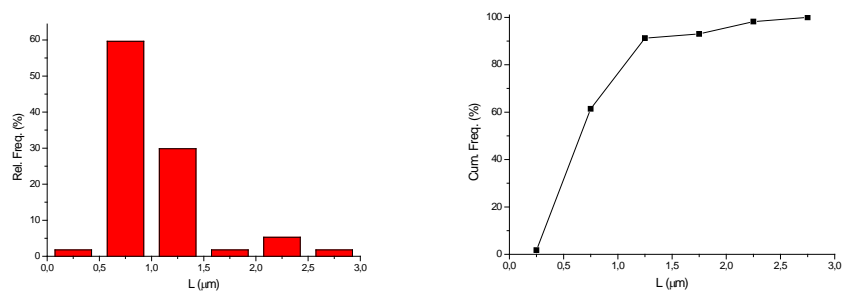
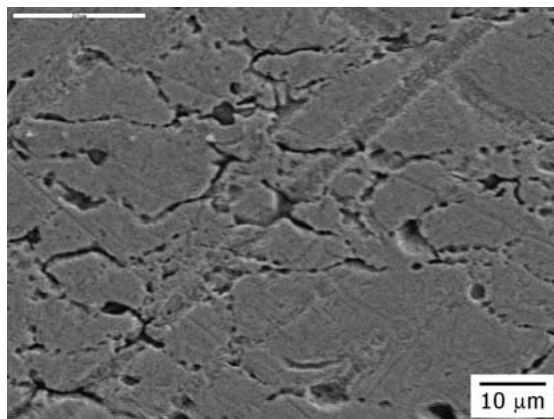
Uzorak	Min, μm	Max, μm	Mean, μm	Std Error	Std Dev.	Vv, %
875°C/60-redukcija 10%	0,23	4,65	0,88	0,11	0,86	7,510



Slika 117. SEM fotografija uzorka 875°C/60-redukcija 10%

Tabela 29. Statistički podaci ispitivanja poroznosti uzorka 875°C/60-redukcija 10%

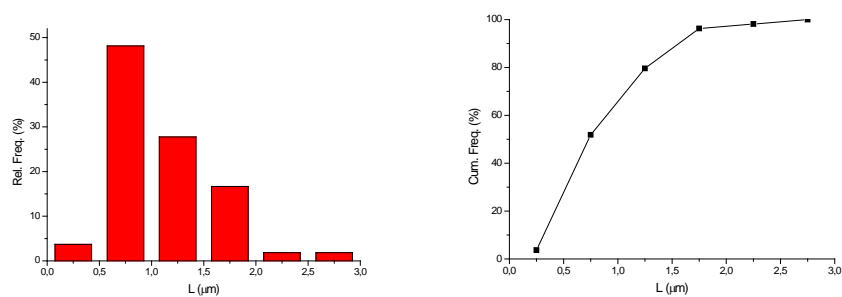
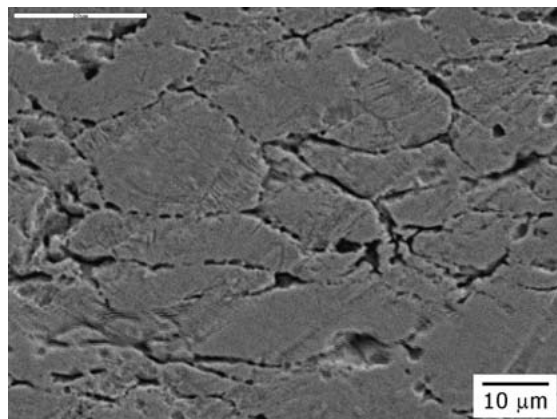
Uzorak	Min, μm	Max, μm	Mean, μm	Std Error	Std Dev.	Vv, %
875°C/60-redukcija 10%	0,18	3,41	0,84	0,09	0,68	7,480



Slika 118. SEM fotografija uzorka 875°C/60-redukcija 15%

Tabela 30. Statistički podaci ispitivanja poroznosti uzorka 875°C/60-redukcija 15%

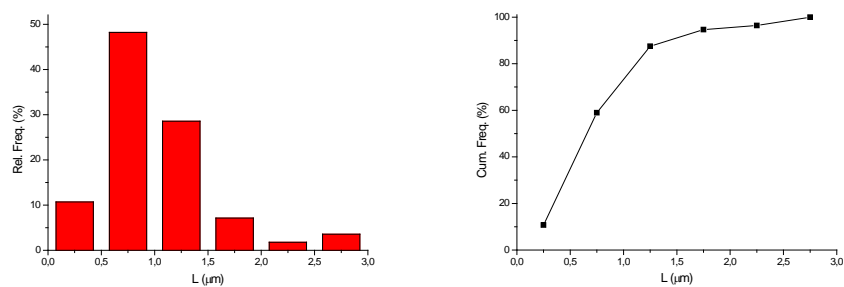
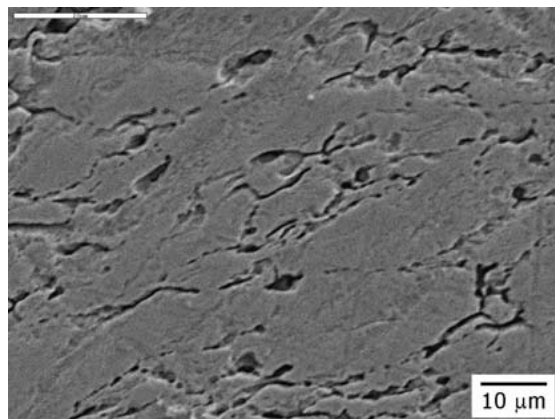
Uzorak	Min, μm	Max, μm	Mean, μm	Std Error	Std Dev.	Vv, %
875°C/60-redukcija 15%	0,31	2,98	0,88	0,07	0,48	7,010



Slika 119. SEM fotografija uzorka 875°C/60-redukcija 15%

Tabela 31. Statistički podaci ispitivanja poroznosti uzorka 875°C/60-redukcija 15%

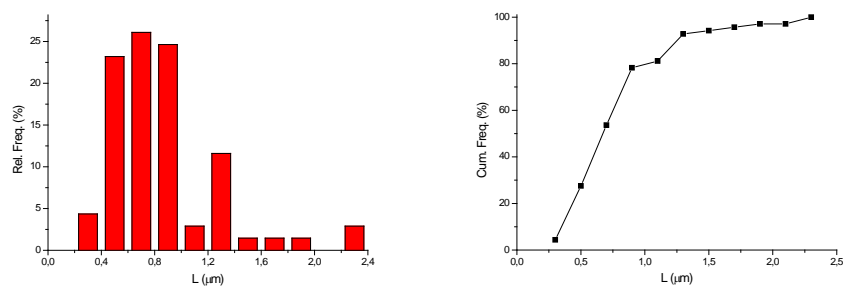
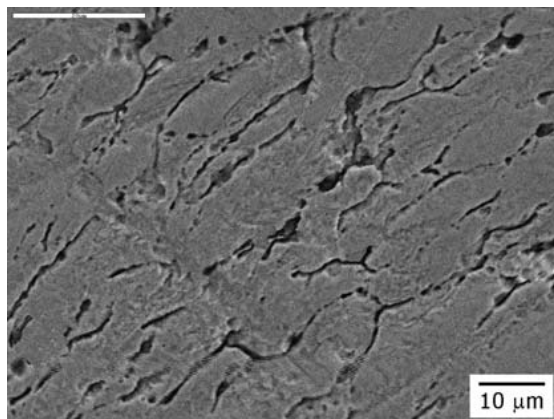
Uzorak	Min, μm	Max, μm	Mean, μm	Std Error	Std Dev.	Vv, %
875°C/60-redukcija 15%	0,40	2,89	1,01	0,06	0,44	7,011



Slika 120. SEM fotografija uzorka 875°C/60-redukcija 20%

Tabela 32. Statistički podaci ispitivanja poroznosti uzorka 875°C/60-redukcija 20%

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

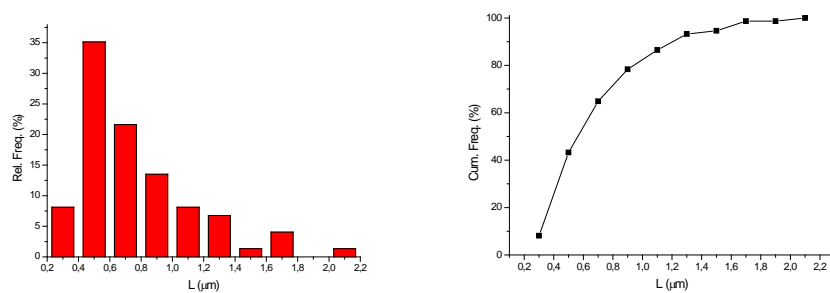
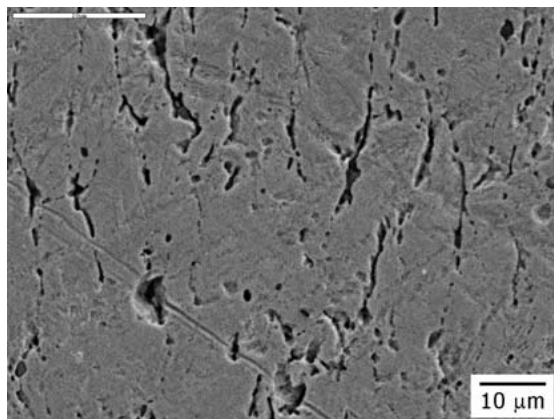


Slika 121. SEM fotografija uzorka 875°C/60-redukcija 20%

Tabela 33. Statistički podaci ispitivanja poroznosti uzorka 875°C/60-redukcija 20%

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

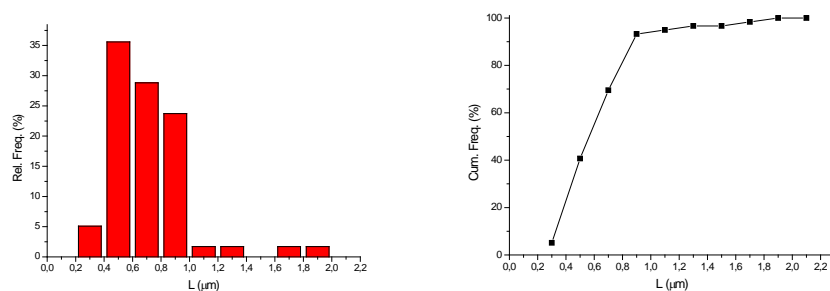
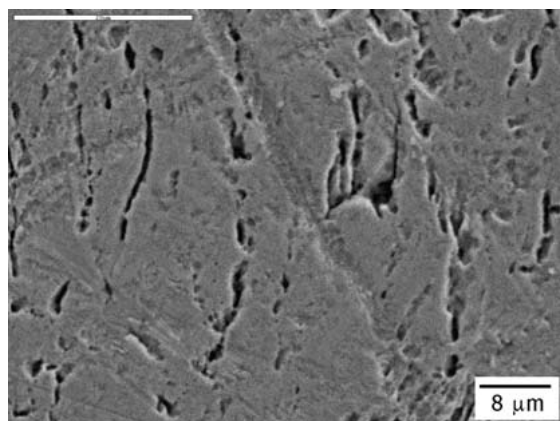




Slika 122. SEM fotografija uzorka 875°C/60-redukcija 30%

Tabela 34. Statistički podaci ispitivanja poroznosti uzorka 875°C/60-redukcija 30%

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



Slika 123. SEM fotografija uzorka 875°C/60-redukcija 30%

Tabela 35. Statistički podaci ispitivanja poroznosti uzorka 875°C/60-redukcija 30%

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

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

poroznosti se kreće u opsegu od 5,5 do 7,5% sa najvećim zapreminskim udelom pora veličine u opsegu 200nm do 1,5 $\mu$ m, pri čemu se sa povećanjem stepena deformacije zapreminski udeo poroznosti smanjuje. Takođe, treba naglasiti da se i veličina pora, odnosno njihov srednji prečnik smanjuje sa povećanjem stepena deformacije (Korać, 2009).

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

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

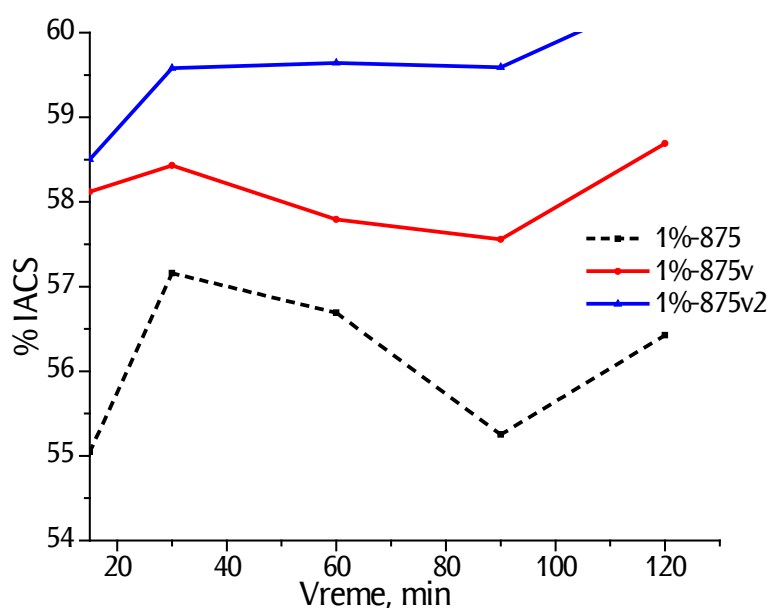
Električna provodljivost izražena u %IACS uzoraka sa 1 tež.%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u zavisnosti od stepena redukcije prikazana je u Tabeli 36 (Korać, 2009).

*Tabela 36. Električna provodljivost kompozita sa 1 tež%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u zavisnosti od stepena redukcijedebljine, temperature i vremena*

Temperatura, °C	Vreme, min	% IACS, 15%	% IACS, 30%
Cu-1 tež. % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
725	15	56,14	54,47
	30	53,46	54,53
	60	57,26	57,63
	90	59,26	61,14
	120	58,31	58,47
775	15	59,87	59,32
	30	55,13	54,51
	60	56,08	56,61
	90	57,67	59,50
	120	56,62	56,23
825	15	57,71	59,81
	30	55,92	59,93
	60	57,83	58,55
	90	56,88	59,43
	120	56,73	59,84
875	15	58,12	58,50
	30	58,43	59,58
	60	57,79	59,64
	90	57,56	59,59
	120	58,69	60,47

925	15	57,15	59,34
	30	57,37	58,12
	60	56,98	58,37
	90	56,97	58,50
	120	56,96	58,47

Slika 124 predstavlja promenu električne provodljivosti sa povećanjem stepena redukcije za temperaturu sinterovanja od 875°C. Isprekidanom linijom je prikazana električna provodljivost sinterovanih uzoraka na datoj temperaturi.



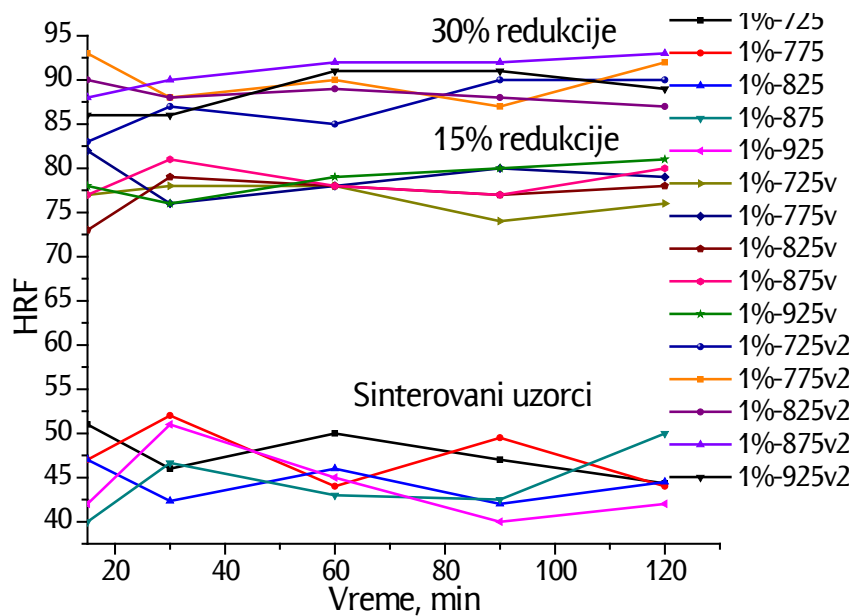
Slika 124. Promena električne provodljivosti u funkciji stepena sažimanja uzoraka sa 1tež.%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Sa povećanjem stepena plastične deformacije dolazi do povećanja električne provodljivosti kompakta i do normalizovanja krive u funkciji vremena sinterovanja. Isti trend se može uočiti i kod rezultata merenja tvrdoće uzoraka nakon plastične deformacije (Tabela 37, Slika 125 i Slika 126).

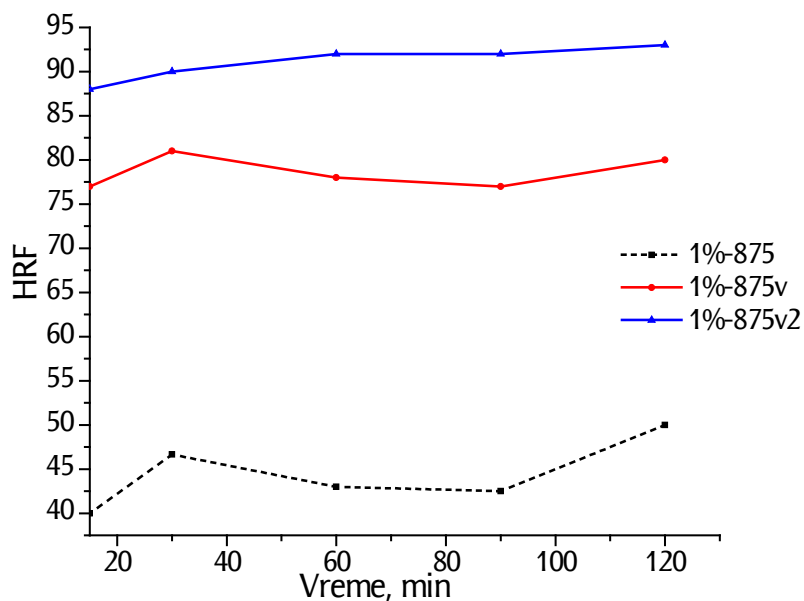
Tabela 37. Tvrdća HRF kompozita sa 1 tež%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u zavisnosti od stepena redukcije debljine, temperature i vremena

Temperatura, °C	Vreme, min	HRF, 15%	HRF, 30%
Cu-1 tež. % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
725	15	77	83
	30	78	87
	60	78	85
	90	74	90
	120	76	90
775	15	82	93
	30	76	88
	60	78	90
	90	80	87
	120	79	92
825	15	73	90
	30	79	88
	60	78	89
	90	77	88
	120	78	87
875	15	77	88
	30	81	90
	60	78	92
	90	77	92
	120	80	93
925	15	78	86
	30	76	86
	60	79	91
	90	80	91
	120	81	89

Analizom dobijenih rezultata vidi se da su zavisnosti od temperature i vremena sinterovana kako kod sinterovanih, tako i kod deformisanih uzoraka nepravilne. Na temperaturi od 875°C se uočava pravilnost nakon 30% redukcije debljine. Na ovoj temperaturi sa porastom vremena sinterovanja dolazi i do laganog porasta tvrdoće do vremena od 60 min dok sa daljim porastom vremena se dostiže plato i vrednost tvrdoće ostaje relativno konstantna, 92HRF (Slika 126).



Slika 125. Promena tvrdoće u funkcije stepena sažimanja, temperature i vremena sinterovanja



Slika 126. Promena tvrdoće u funkcije stepena sažimanja i vremena za temperaturu sinterovanja od 875°C

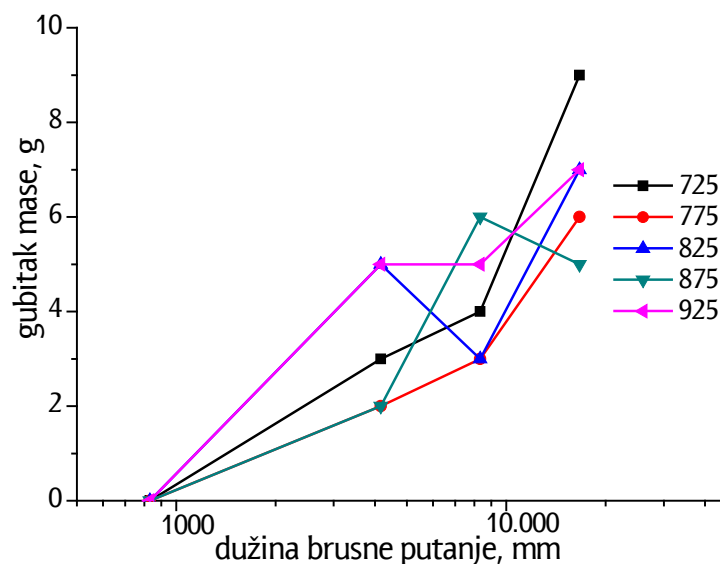
Rezultati ispitivanja habanjem na hladno valjanim uzorcima sa stepenom redukcije debljine od 30%, koji su sinterovani na različitim temperaturama u toku 60min prikazani su u Tabeli 39 i na Slici 127 (Korać, 2009). Preračunate vrednosti tvrdoće HRF iz HV5 su više od izmerenih vrednosti prikazanih u Tabeli 38. Nakon svake faze ispitivanja izvršeno je merenje gubitka mase (Tabela 39).

Tabela 38. Ispitivanje tvrdoće prema ISO 6507-1

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

Tabela 39. Rezultati merenja gubitka mase u funkciji dužine brusne putanje

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



Slika 127. Rezultati ispitivanja habanjem valjanih uzoraka

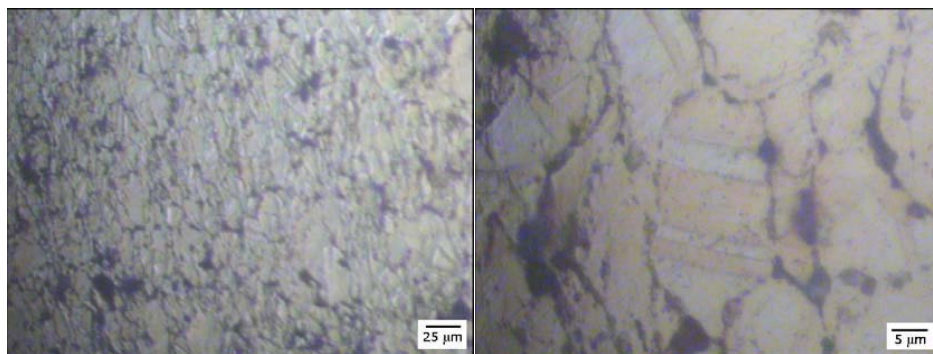
Valjanje može da promeni raspodelu i veličinu sekundarnih faza kao i da smanji broj pora. Nakon valjanja, čestice Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> postaju disperznije dok se relativna gustina uzorka povećava (Liu et al., 2007).

Poznato je da žareni pov-c-k metali imaju značajno veću otpornost na eroziono habanje u odnosu na prost-c-k metale slične tvrdoće. Hlado valjanje pre ispitivanja habanjem ne donosi značajno poboljšanje otpornosti na eroziono habanje. Takođe, smanjenje brzine erozionog habanja se postiže sa povećanjem indeksa deformacionog ojačavanja. Povećanje indeksa deformacionog ojačavanja utiče na povećanje vrednosti kritičnog napona koji je neophodan za početak lokalizovanja deformacije u procesu habanja (Zum Gahr, 1987).

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

U cilju određivanja stabilnosti na povišenim temperaturama valjani uzorci su otpušteni na temperaturi od 800°C u toku 1h u atmosferi vodonika kako ne bi došlo do oksidacije uzoraka (Korać, 2009).

Optičkom mikroskopijom utvrđeno je da su u strukturi termički tretiranih uzoraka zadržani dvojnici i da nije došlo do povećanja veličine zrna, što ukazuje da je glinica raspoređena po granicama zrna, ali u unutrašnjosti uspešno blokirala proces rasta zrna (Slike 128 i 129).

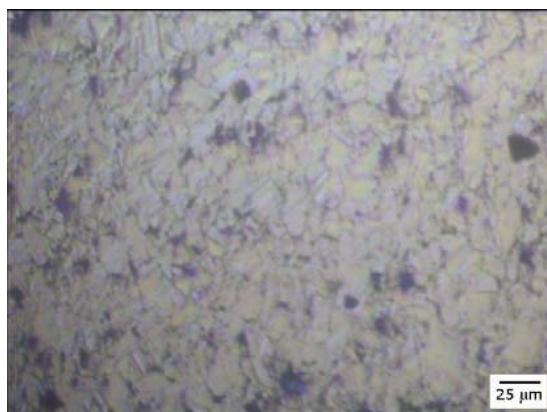


Slika 128. OM fotografija uzorka nakon termičkog tretmana sinterovanog na 875°C/60min

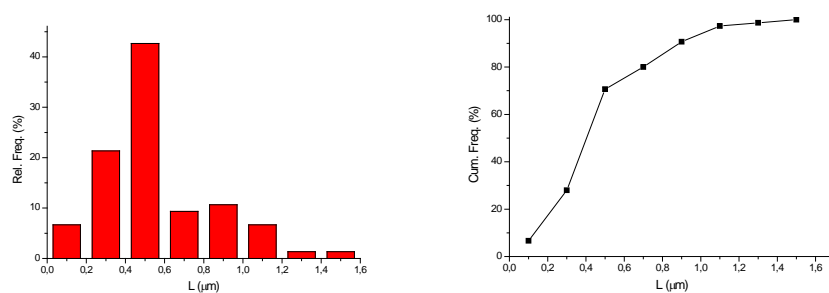
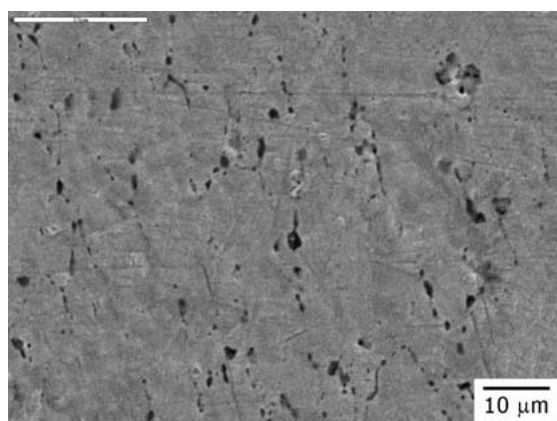
Poroznost u strukturi uzoraka podvrgnutih termičkom tretmanu nakon hladne plastične deformacije je relativno ravnomerno raspoređena. Pore su proizvoljno orijentisane, a oblik pora je nepravilan. Na osnovu ispitivanja relativne raspodele poroznosti i statističke obrade dobijenih rezultata, veličina pora je u opsegu od 160nm do 1,6μm sa srednjim



prečnikom od 550nm (Slika 130 i Tabela 40). Zapreminski udeo poroznosti je 4,5% sa najvećim zapreminskim udelom pora veličine u opegu od 200nm do 1,2μm (Korać, 2009).



Slika 129. OM fotografija uzorka nakon termičkog tretmana sinterovanog na 875°C/90min

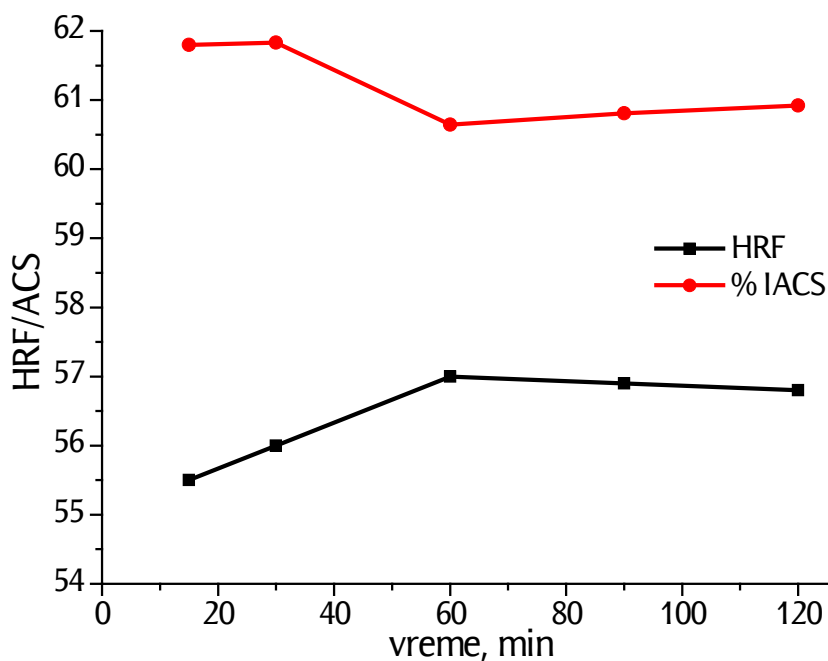


Slika 130. SEM fotografija termički tretiranog uzorka 875°C/60

Tabela 40. Statistički podaci ispitivanja poroznosti termički tretiranog uzorka 875°C/60

Uzorak	Min, $\mu\text{m}$	Max, $\mu\text{m}$	Mean, $\mu\text{m}$	Std Error	Std Dev.	Vv, %
875°C/60 otpuštan	0,16	1,56	0,55	0,03	0,29	4,507

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

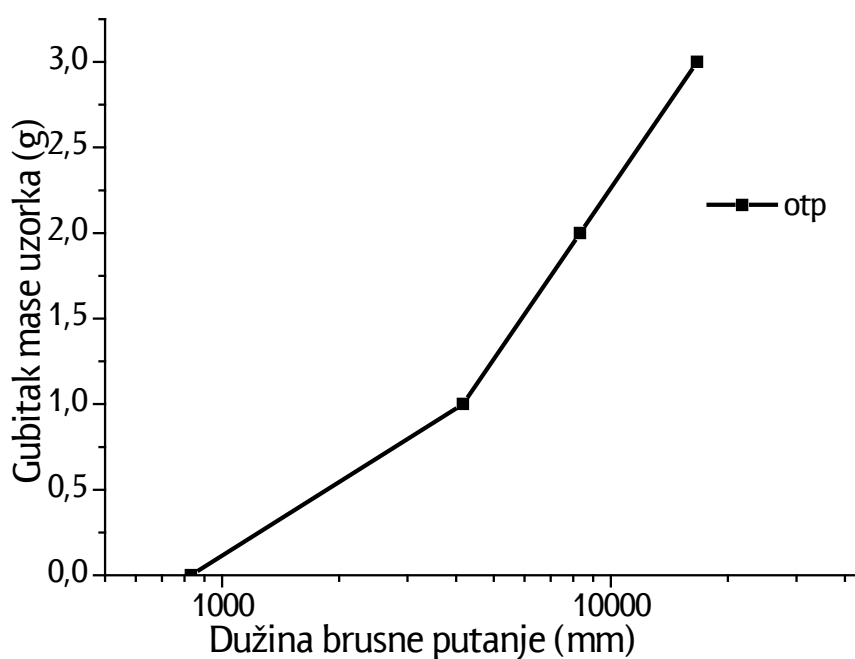


Slika 131. Rezultati ispitivanja električne provodljivosti i tvrdoće uzoraka sinterovanih na 875°C deformisanih najvećim stepenom deformacije od 30%

Na termički tretiranom uzorku 875°C/60min urađeno je ispitivanje habanjem kako bi se ocenila uspešnost termičkog tretmana (Tabela 41 i Slika 132) (Korać, 2009).

Tabela 41. Rezultat merenja gubitka mase u funkciji dužine brusne putanje za ispitivan uzorak

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



Slika 132. Tribološko ispitivanje otpuštenog uzorka

Na osnovu rezultata triboloških ispitivanja, najbolju otpornost na habanje imaju uzorci posle termičkog tretmana. Usled blokiranja kretanja granica zrna homogeno raspoređenom glinicom i formiranom trećom fazom, nakon otpuštanja nije došlo do rekristalizacije i karakterističnog rasta zrna, što se manifestovalo značajno boljom otpornošću na habanje termički tretiranih uzoraka u odnosu na sinterovane i valjane uzorke.



## 12 Mehanizmi ojačavanja u sistemu Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Uvođenjem u metalnu osnovu druge faze, nerastvorne u osnovnom metalu, dolazi do disperznog ojačavanja. Interakcija finih dispergovanih čestica i dislokacija predstavlja osnovu disperznog ojačavanja. Pored disperznog ojačavanja, kod oksidima disperzno ojačanih materijala, kao dodatni mehanizam ojačavanja može se javiti i ojačavanje granicama zrna (Mitkov et al., 1998; Srivatsan et al., 2000; Koch C. C. et al., 1996).

Kod kompozitnih Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistema na bazi prahova dobijenih termohemijskom metodom i metodom mehaničkog legiranja značajni efekti ojačavanja postignuti su kompleksnim delovanjem mehanizma ojačavanja granicama zrna, mehanizma sečenja ili mehanizma zaobilaženja (Orowan-ov mehanizam) (Anđić, 2007).

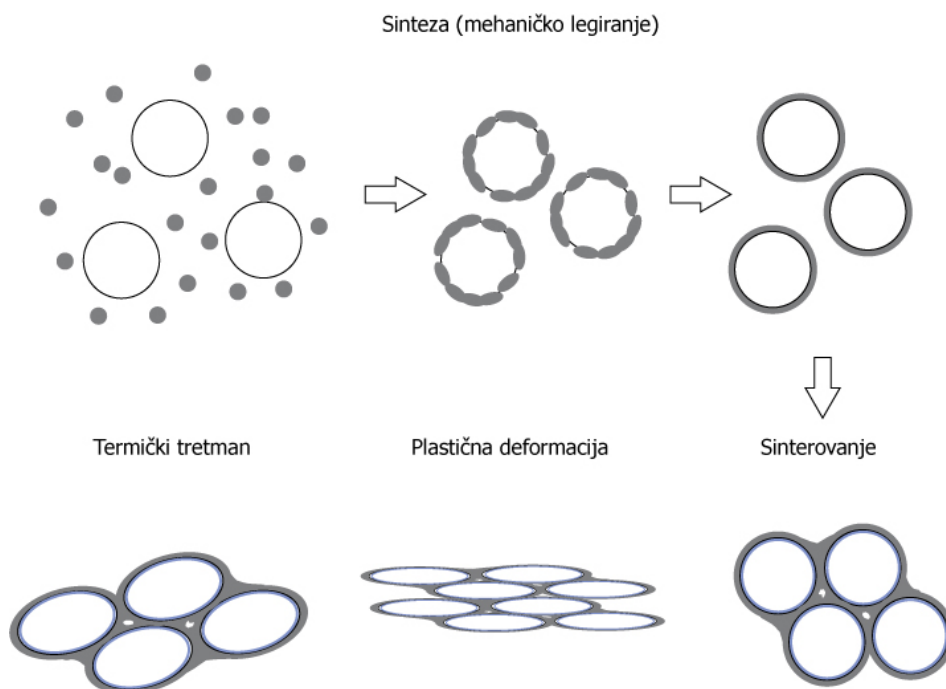
Približavanjem dislokacija granici zrna javljaju se privlačne sile, koje izaziva sama granica zrna i odbojne sile, koje izaziva rešetka susednog zrna. Osnovni razlog zbog koga dislokacije ne mogu da pređu iz jednog u susedno zrno, kao osnove ojačavanja granicama zrna, predstavlja razlika u orijentaciji dva susedna zrna. Granica zrna predstavlja nesavladivu prepreku za dislokacije već pri relativno maloj razlici u orijentaciji dva susedna zrna (Drobnjak, 1981). Takođe, 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 (Morris et al., 1992).

Pri ojačavanju disperzijom stabilnih sekundarnih faza 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 (Drobnjak, 1981).

Kod materijala sintetisanih na bazi prahova dobijenih kombinacijom termohemijske metode i mehaničkog legiranja pri sličnim uslovima sinterovanja dobijen je bolji odnos mehaničkih i fizičkih svojstava.

Nova metoda sinteze je razvijena sa ciljem da se ostvari što bolje oblaganje čestica bakra sa kompozitnim materijalom, koje bi obezbedilo homogeniju raspodelu disperzoida korišćenjem atomiziranog umesto elektrolitičkog bakra i uvođenjem predlegure u system (Korać, 2009).

Šematski prikaz mehanizma ojačavanja kompozita Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na bazi prahova dobijenih kombinacijom termohemijske metode i mehaničkog legiranja, koji je definisan na osnovu dobijenih rezultata prikazan je na Slici 133.



Slika 133. Mehanizam ojačavanja kompozita Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na bazi prahova dobijenih kombinacijom termohemijske metode i mehaničkog legiranja

U toku mehaničkog legiranja dolazi do oblaganja visoko provodnih čestica bakra česticama kompozita sa 50% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, koje se ugrađuju u njegovu površinu. Sa daljim procesom sinterovanja dolazi do formiranja kompaktne strukture i formiranja treće faze po granicama zrna.

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

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



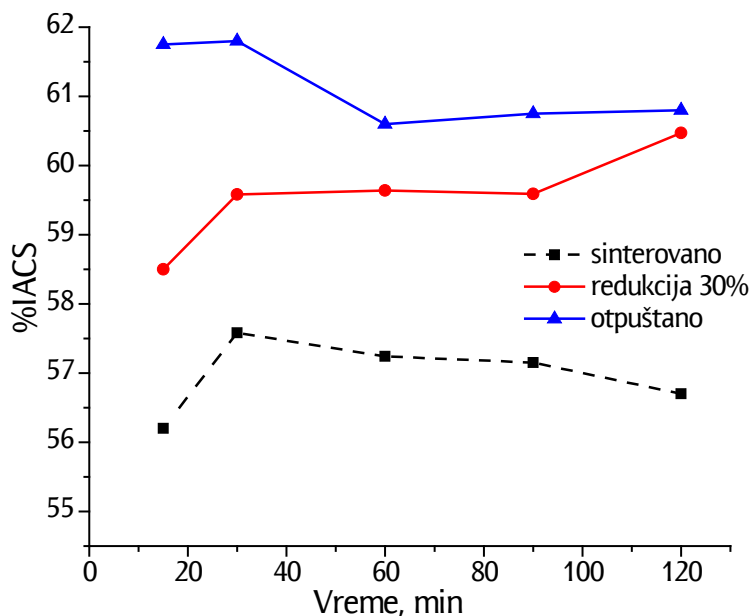


### **13 Uporedna analiza svojstava nanostrukturnih Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> materijala dobijenih različitim postupcima sinteze**

Sinteza kompozitnih Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> materijala sa sadržajem disperzoida od 3 i 5% na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom pokazala se znatno efikasnijom u postizanju zadovoljavajuće kombinacije fizičkih i mehaničkih svojstava u odnosu na sintezu sistema na bazi prahova dobijenim postupkom mehaničkog legiranja (Korać, 2006; Anđić, 2007). Tvrdoća sinterovanih uzoraka dobijenih termohemijskom metodom je bila za 27% veća u odnosu na uzorke dobijene mehaničkim legiranjem, dok je električna provodljivost veća za 22% pod istim uslovima sinterovanja kod kompakta prahova dobijenih termohemijskim putem.

Međutim, kod materijala sintetisanih na bazi prahova dobijenih kombinacijom termohemijske metode i mehaničkog legiranja pri sličnim uslovima sinterovanja dobijena je bolja kombinacija mehaničkih i fizičkih svojstava.

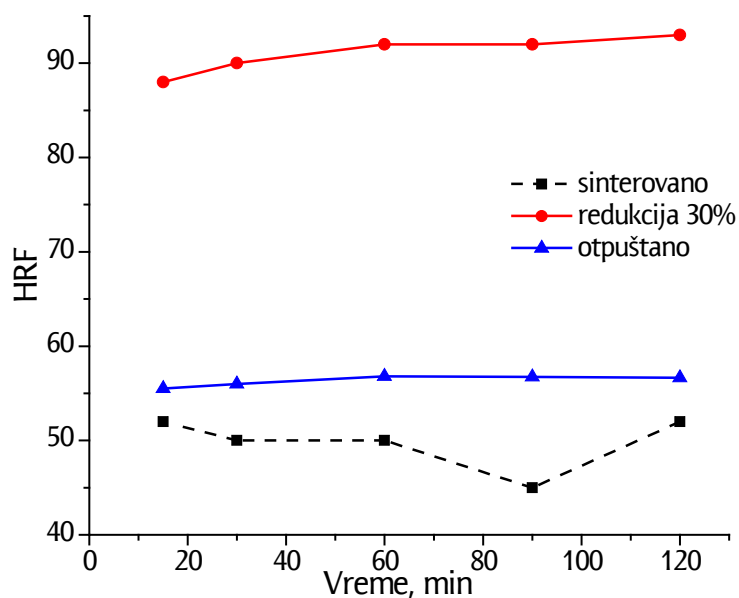
Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da je za kompozite sa 1% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> optimalna temperatura sinterovanja 875°C. Na Slici 134 prikazan je dijagram zavisnosti električne provodljivosti od vremena sinterovanja, zatim nakon valjanja sinterovanih uzoraka (redukcija 30%) i posle otpuštanja valjanih uzoraka (800°C/1h). Kao što se sa dijagrama vidi nakon plastičnog deformisanja sinterovanih uzoraka električna provodljivost je viša u odnosu na sinterovano stanje, što je posledica smanjenja udela poroznosti i boljeg pakovanja čestica (Slika 134). Zatim, posle termičkog tretmana (800°C/1h) plastično deformisanih uzoraka električna provodljivost se povećava kao rezultat smanjenja slobodnih putanja elektrona.



Slika 134. Vrednosti električne provodljivosti za sinterovane, valjane i otpuštane uzorke, 875°C

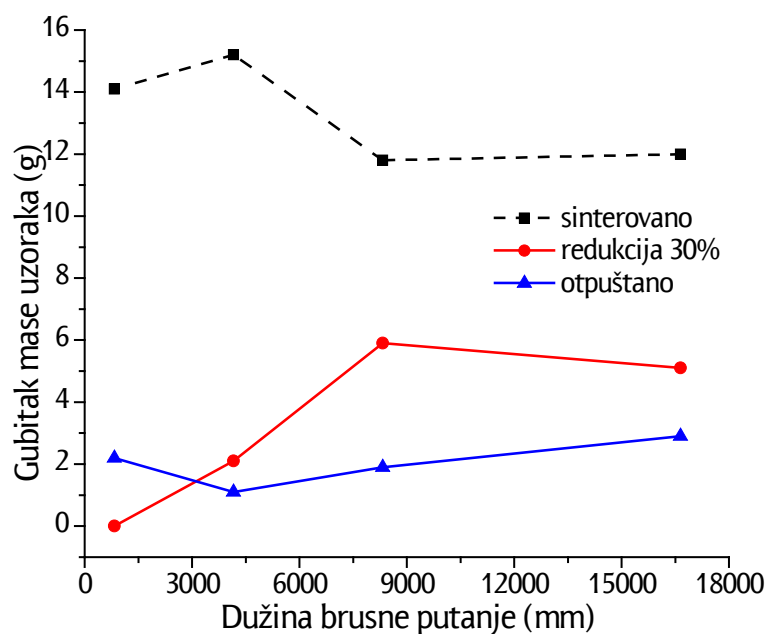
Nakon valjanja sinterovanih uzoraka tvrdoća se znatno povećava, međutim posle termičkog tretmana zbog otpuštanja deformisane strukture dobijene su niže vrednosti tvrdoće (Slika 135). Tribološka ispitivanja su pokazala da najbolju otpornost na habanje imaju uzorci posle termičkog tretmana (Slika 136), što se može objasniti činjenicom da nakon otpuštanja nije došlo do rekristalizacije i karakterističnog rasta zrna, usled blokiranja kretanja granica zrna homogeno raspoređenom glicinom i formiranom trećom fazom.

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



Slika

135. Vrednosti HRF za sinterovane, valjane i otpuštane uzorke, 875°C



Slika 136. Otpornost na habanje sinterovanog (875°C/60min), valjanog i otpušanog uzorka



## 14 Zaključna razmatranja

Naučni i tehnološki prilaz dobijanju nanostrukturnih materijala zasnovan na prognoziranoj sintezi materijala kroz detaljnu analizu zavisnosti sinteze, strukture, svojstava i primene materijala, predstavlja osnovu razvoja novih, poboljšanih vrsta materijala, sa unapred zadatim svojstvima.

Kroz teorijski i eksperimentalni prikaz sinteze, strukture, svojstava i primene nanostrukturnih materijala sa posebnim osvrtom na disperzno ojačane nanostrukturne kompozitne Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> materijale, izvršena je uporedna analiza sledećih sistema:

- nanokompozitnog Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistema dobijenog mehaničkim legiranjem komercijalnog praha bakra dobijenog elektrolitičkim postupkom i glinice sintetisane sol-gel metodom,
- nanokompozitnog Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistema na bazi praha dobijenog termohemijskim postupkom, taloženjem iz tečne faze,
- nanokompozitnog Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistema dobijenog kombinacijom hemijskog postupka sinteze i mehaničkog legiranja.

Prah glinice, sintetisan sol-gel metodom, karakteriše prisustvo finih čestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dobijenog postupkom mehaničkog legiranja praha bakra dobijenog elektrolitičkim postupkom i glinice sintetisane sol-gel metodom, za različite sadržaje disperzoida, ukazuje da je veličina čestica dobijenog nanokompozitnog praha od 100-300nm, ali da je, kao i u slučaju praha glinice, zbog male veličine čestica, odnosno njihove velike površine i dejstva privlačnih sila, došlo do aglomeracije, pri čemu je veličina formiranih aglomerata 2-5μm. Oblik čestica je nepravilan, morfologija površine hrapava. Aglomerati imaju sunderast oblik.

Karakterizacijom Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> praha sintetisanog termohemijskim postupkom jasno su 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.

Termohemijskom metodom, koja zbog svoje jednostavnosti ima sve veći industrijski potencijal sintetisan je prah sa 50tež.%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Veličina čestica dobijenog praha je 200-400nm, koje ustvari predstavljaju aglomerisane čestice veličine 20-50nm. Iako je za dobijanje praha korišćeno sušenje raspršivanjem radi dobijanja pojedinačnih čestica praha i spečavanje aglomeracije, zbog male površine čestica došlo je do njihovog okupljanja u aglomerate veličine od 1-6 $\mu$ m. XRD analizom utvrđeno je formiranje faze CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> do koje dolazi u toku sinteze prahova. Ova faza predstavlja klicu za formiranje treće faze do kog dolazi kasnije u fazi sinterovanja prahova. Dobijeni Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prah sa 50tež.% glinice je korišćen za mehaničko legiranje atomiziranog praha bakra, veličine čestica 98,7%<45 $\mu$ m. Atomizirani prah se pokazao kao mnogo bolji za mehaničko legiranje od ranije korišćenog elektrolitičkog. Čestice atomiziranog praha su sfernog oblika za razliku od elektrolitičkog, gde su čestice dendritne, i stoga omogućavaju mnogo bolje mehaničko legiranje, homogeniju raspodelu disperzoida i pakovanje materijala. Mehaničkim legiranje dobijeni su prahovi sa 1; 1,5 i 2 tež.%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Analizom je utvrđeno da sa porastom sadržaja Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>u strukturi dolazi do porasta veličine čestica i to od 6 za kompozite sa 1% do 12 $\mu$ m za kompozite sa 2tež.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Pripremljeni sistemi polaznih prahova su presovani i sinterovani u atmosferi vodonika.

Maksimalna temperatura sinterovanja Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistema na bazi prahova dobijenih termohemijskim postupkom je 900°C, odnosno za oko 100°C niža od temperature sinterovanja Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistema na bazi prahova dobijenih postupkom mehaničkog legiranja praha bakra dobijenog elektrolitičkim postupkom i glinice sintetisane sol-gel metodom. Ovo je posledica izuzetno male veličine čestica nanokompozitnog Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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. Maksimalna temperatura sinterovanja, koja je obezbedila dobijanje najbolje kombinacije mehaničkih i električnih svojstava, sistema na bazi prahova dobijenih kombinacijom termohemijske metode i mehaničkog legiranja je 875°C.

Uporednom analizom mehaničkih i električnih svojstava ispitivanih sinterovanih Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistema uočljivo je da su kod sistema na bazi prahova dobijenih kombinacijom termohemijskog postupka sinteze i mehaničkog legiranja postignuti značajniji efekti ojačavanja uz strukturnu stabilizaciju sistema na nižim temperaturama i u toku kraćih vremena sinterovanja.

Nakon sinterovanja na različitim temperaturama i u različitom vremenu prahova tri različita sastava, dobijenih kombinacijom termohemijske metode i mehaničkog legiranja, utvrđeno je da električna provodljivosti i tvrdoća najviše zavise od sadržaja Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Povećanje temperature sinterovanje nema veliki uticaj na ove osobine. Takođe, SEM analizom je utvrđeno bolje pakovanje kompakta sa manjim sadržajem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i da sa povećanje njenog sadržaja dolazi do pojava nakupina unutar zrna. TEM i HREM analize su pokazale i prisustvo Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na granicama zrna, ali i prisustvo treće faze takođe raspoređene po granicama. Prisustvo ove faze pored glinice doprinosi mehanizmu ojačavanja granicama zrna koji je dominantan u ovom sistemu. Dodatno ojačavanje je postignuto i formiranjem dvojnika, što ukazuje na smanjenu pokretljivost dislokacija, odnosno stabilizaciju dislokacione substrukture, a samim tim i povećanje spoljašnje naprezanje neophodno za deformaciju.

Hladnoj plastičnoj deformaciji dvostepenim jednoosnim sažimanjem valjanjem sa različitim stepenom redukcije podvrgnuti su sinterovani Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistemi na bazi prahova dobijenih kombinacijom termohemijske metode i mehaničkog legiranja, s obzirom da su kod ovih sinterovanih sistema osvareni značajniji efekti ojačavanja u odnosu na ostale ispitivane sisteme.

Sa povećanjem stepena deformacije do 30% sinterovanih uzoraka sa 1% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dolazi do povećanja električne provodljivosti i tvrdoće uz pojavu izraženije dvojnikovane strukture. Uticaj vremena i temperature sinterovanja i dalje nema značajan uticaj na promenu ovih osobina, ali je uočeno da na temperaturi od 875°C dolazi do normalizacije krivih za obe osobine i pojave platoa za vreme sinterovanja od 60min. Ovo je potvrđeno i tribološkim ispitivanjima gde je pokazano da je najbolja kombinacija zadovoljavajućih mehaničkih osobina i otpornosti na habanje postignuta kod uzoraka sinterovanih na 775°C i 875°C.

U cilju određivanja stabilnosti strukture na povišenim temperaturama, uzorci sinterovani na 875°C su termički tretirani na temperaturi od 800°C/1h, koja je bliska eksploatacionoj. Utvrđeno je da električna provodljivost dodatno raste, dok je tvrdoća zadržala zadovoljavajući nivo. Poboljšanje mehaničkih osobina potvrđeno je tribološkim ispitivanjem, gde uzorak nakon termičkog tretmana ima najbolju otpornost na habanje. Takođe, proces rekristalizacije i

oporavljanja je sprečen, tako da su se u strukturi zadržala dvojnjkovana zrna veličine kao nakon sinterovanja, što ukazuje na efikasno blokiranje kretanja granica zrna homogeno raspoređenom glinicom, ali i novoformiranom trećom fazom.

Polazeći od sinteze nanostrukturnih prahova na bazi bakra i glinice, primenom potpuno novog postupka, dobijen je disperzno ojačan nanostrukturni materijal sa homogenom raspodelom disperzoida u matrici osnovnog metala i takvim svojstvima koja ih čine superiornim u odnosu na konvencionalne materijale, pri čemu su dobijeni polikristalni materijali sa nanokristalnom strukturom, koje karakteriše dobra kombinacija mehaničkih i električnih svojstava. Odnos mehaničkih i električnih svojstava koji je postignut omogućava veliki potencijal za industrijsku proizvodnju i dobijanje značajnih količina prahova po relativno niskoj ceni, zbog jednostavnosti procesa sinteze i korišćenja sirovina sa niskom cenom za dobijanje kontaktnih materijala sa unapređenim osobinama.



## Literatura

- Afshar A., Simchi A., Abnormal grain growth in alumina dispersion strengthened copper produced by an internal oxidation process, *Scripta Materialia*, 58 (11), 2008, 966-969
- Akande A. J., Idem R. O., Dalai A. K., Synthesis, characterization and performance evaluation of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for reforming of crude ethanol for hydrogen production, 287 (2), 2005, 159-175
- Al Mohammad A., *Acta Physica Polonica A*, vol. 116, pp. 240-244 (2009),
- Al Mohammad A., *Phys. Status Solidi A* 205, 2880 (2008)
- Alagarasi A., *Introduction to Nanomaterials*, 2011, <http://www.nccr.iitm.ac.in/2011.pdf>
- Al-Hajri M., Melendez A., Woods R., Srivatsan T. S., Influence of heat treatment on tensile response of an oxide dispersion strengthened copper, *Journal of Alloys and Compounds*, 290 (s 1–2), 1999, 290-297
- AMI Doduco a Technical Company, *Silver Based Contact Materials*, 07, (2000)
- Anderson K. R., Groza J., Mechanically alloyed dispersion copper alloys, *Metal Powder Report*, 47 (11), 1992, 53
- Anđić Z., *Doktorska disertacija*, TMF, Beograd, 2007
- Anđić Z., Korać M., Kamberović Ž., Tasić M., Izučavanje mogućnosti sinteze Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanokompozitnog praha hemijskim putem, *Fundamentalni problemi fizike i tehnologije materijala*, Čačak, 2005, s. 192-198
- Anđić Z., Korać M., Tasić M., Kamberović Ž., Raić K., Synthesis and sintering of Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite powders produced by a thermochemical route, *Metalurgija – Journal of Metallurgy MJoM*, ISSN 0345-6306, 2007, Vol. 13, No.1, s. 71-81
- Anđić Z., Korać M., Tasić M., Raić K., Kamberović Ž., The synthesis of ultra fine and nanocomposite powders based on copper, silver and alumina, *Kovove materialy*, 3, Vol. 44, (2006), 145-150
- Anđić Z., Korać M., Kamberović Ž., Vujović A., Tasić M., Analysis of the properties of Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintered system on the basis of ultra fine and nanocomposite powders, *Science of Sintering*, ISSN 0350-820X, 39(2), (2007) 145-152

- Anđić Z., Magistarska teza, CMS, Beograd, 2002.
- Anđić Z., Tasić M., Korać M., Jordović B., Maričić A., Influence of Alumina Content on the Sinterability of Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Pseudo Alloy (Composite), *Material and Technology*, 38, 2004, 5, p. 245-248
- Anđić Z., Vujović A., Jordović B., Maričić A., Uticaj sadržaja Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na strukturne transformacije sistema Cu<sub>(1-x)</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3(x)</sub> tokom procesa sinterovanja, *Sinterovanje - teorija i tehnologija (40 godina beogradske škole sinterovanja)*, Beograd, 2003., 42
- Anđić Z., Vujović A., Knežević M., Vasiljević R., Tasić M., Nanotechnologies from the aspect of human environment and safety and health at work, *Metalurgija – Journal of Metallurgy MJoM*, 2009, Vol. 15, No. 4, 219-229
- Anđić Z., Vujović A., Knežević M., Vasiljević R., Tasić M., Nanotechnologies as the cause of new approach to preserve and improve the working environment conditions, 41st IOC on Mining and Metallurgi, Proceedings, ISBN 86-7827-033-8, Kladovo, October, 04-06, 2009, 583-590
- Anđić Z., Vujović A., Tasić M., Korać M., Kamberović Ž., Synthesis and Characterization of Dispersion Reinforced Sintered System Based on Ultra Fine and Nanocomposite Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Powders", in "Nanocrystal" ISBN 978-953-307-199-2, Edited by Yoshitake Masuda, Publisher InTech, May 2011., p. 217-236
- Antón Philip S., Silbergliitt Richard, Schneider James, *The Global Technology Revolution: Bio/Nano/Materials Trends and Their Synergies with Information Technology by 2015*, 2001
- B. C. Church, Sanders T. H., Cochran Jr., J. K., Copper Alloys From Metal Oxide Precursors for High Conductivity Applications, *Materials and Manufacturing Processes*, 19 (5), 2004, 813-837
- Baláž P., Godočíková E., Boldižárová E., Luxová M., Bastl Z., Jiang J., Characterization of nanocrystalline products prepared by mechanochemical reduction of copper sulphide, *Czechoslovak Journal of Physics*, 52 (January, Supplement 1), 2002, A65-A68
- Benjamin J. S., Consolidated composit materials by powder metallurgy, United States Patent, 3.758.801
- Benjamin J. S., Volin T. E., The Mechanism of Mechanical Alloying, *Metall. Trans.*, Vol. 5, (1974), 1929-1934
- Bergstrom L., Shinozaki K., *Fourth Euro Ceramics*, 2 (1995) 3-14

- Borsella E., Botti S., Giorgi R., Martelli S., Turtu S., Zappa G., Laser driven synthesis of nano crystalline alumina powders from gas phase precursors, *Appl. Phys. Lett.*, (1993), 63, 10, 1345-1347
- Brinker C.J., Scherrer G.W., *Sol-Gel Science*, Academic Press, Inc., Boston, USA, 1990
- Brocchi E. A., Motta M. S., Solórzano I. G., Jena P. K., Moura F. J., Alternative chemical-based synthesis routes and characterization of nano-scale particles, *Materials Science and Engineering B*, 112 (2-3), 2004, 200-205
- Chen I. W., Wang X. H., *Nature*, 404, (2000), 168
- Chen P. L., Chen I. W., *J. Am. Cer. Soc.*, 80, (1997), 637
- Chow G., Kurihara L. K., *Chemical Synthesis and Processing of Nanostructured Powders and Films, Nanstructured Materials Processing, Properties and Applications*, Noyes Publications/William Andrew Publishing (2002)
- Da Silva Gilson G, Alves Clodomiro, Hajek Valclav, Da Silva Angelus G. P., *International journal of powder metallurgy*, vol. 41, 4, pp. 43-50 (2005),
- Dalton L. R., *New Center for IT Research, Materials today*, September 2002, 38-41
- Delbianco Luciano, *Ethics and policy of nanotechnology, Socioeconomica – The Scientific Journal for Theory and Practice of Socio-economic Development*, Vol. 2, N° 3, 190 – 225
- Ding J., Tsuzuki T., McCormick P. G., Ultrafine alumina particles prepared by mechanochemical/thermal processing, *J. Am. Ceram. Soc.*, (1996), 79, 11, 2956-2958
- Dormann J. L. and Fiorani D. (ed), *Magnetic Properties of Fine Particles*, Amsterdam: North-Holland, (1992)
- Drobnjak Đ., *Fizička metalurgija: Fizika čvrstoće i plastičnosti 1*, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1986.
- Đurković B., Đurković D., *Metalurgija retkih metala*, Građevinska knjiga, Beograd, 1991.
- Eckert J., Reger-Leonhard A., Weiß B., Heilmaier M., Nanostructured materials in multicomponent alloy systems, *Materials Science and Engineering A*, 301 (1), 2001, 1–11

- El-Eskandarany M. Sherif, Mechanical Alloying for Fabrication of Advanced Engineering Materials: For Frabrication of Advanced Engineering Materials, William Andrew Inc., 2001, 242
- Entezarian M., Drew R. A., Mater. Sci. Eng. A212, (1996), 206
- Fang T.-T., Shiue J.-T., Shiau F.-S., Materials Chemistry and Physics, 80, (2003), 108
- Fedors R. F., Landel R.F., Powder Technology, 23, 1979, 219-223
- Ferkel H., Riehemann W., Bonding of alumina ceramics with nanoscaled alumina powders, Nanostructured Materials, 7 (8), 1996, 835-845
- Filetin T., Primena nanomaterijala u tehnici, Bilten Razreda za tehničke znanosti HAZU, 6 (2003) 1, 29-52
- Gangopadhyay S., Hadjipanayis G. C., Dale B., Sorensen C. M., Klabunde K. J., Nanostructured mater., 1 (1992) 77-81
- Gansia V.J., Schilling C.H., Materials Sci. and Eng., A 265 (1999), 42-49
- Garcia L., French R., Czernik S., Chornet E., Catalytic steam reforming of bio-oils for the production of hydrogen: effects of catalyst composition, Applied Catalysis A: General 201 (2000) 225-239
- German Roundal M., Powder Metallurgy Science, 2nd. ed, The Pennsylvania State University, (1994)
- Golovčan V. T., Poroškova metallurgija, 2001, No. 9, 10, 41
- Groza J., Nanosintering, Nanostructured materials, 12 (5-8), 1999, 987-992
- Groza J.R., Gibeling J.C., Principles of particle selection for dispersion strengthened copper, Materials Science and Engineering: A, 171 (1-2), 1993, 115-125
- Grujić T., Primena nanomaterijala u medicine, Prirodno matematički fakultet, Novi Sad, 2013
- Hartmut Presting, Ulf König, Materials Science and Engineering C 23 (2003) 737-741
- Hausler D., Bartsch M., Masserschmidt U., Reppich B., HVTEM in situ observations of dislocation motion in the oxide dispersion strengthened superalloy MA 754, Acta Mater. 49, 2001, 3647-3657
- Hayashi K., Toyada S., Nakashima K., Morinaga K., Optimum synthetic conditions of ammonium aluminium carbonate hydroxide (AACH) as starting material for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fine powder, Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi, (1990), 98, 5, 444-449

- Hazzledine M., Direct versus indirect dispersion hardening, *Scripta metallurgica et Materialia*, 26 (1), 1992, 57-58
- Hesham M. Ahmed, Abdel-Hady A. El-Geassy, Sesnadri Seetharaman, *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 41B, pp. 161-172 (2010)
- Holtz R. L., Provenzano V., Reconsideration of a high-temperature, highstrength nanocomposite concept, *Nanostructured Materials*, 7 (8), 1996, 905-911
- Hong N., Chen N., The  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ultrafine powder synthesized by sol-gel process, *Gong. Cailiao*, (1995), 26, 2, 181
- Hornbogen E., Starke Jr. E.A., Overview no. 102 Theory assisted design of high strength low alloy aluminum, *Acta Metallurgica et Materialia*, 41 (1), 1993, 1-16
- Hosokawa M., Nogi K., Naito M., Yokoyama T., *Nanoparticle Technology Handbook* (2007), 385-417
- Hu X., Lu G., Comparative study of alumina-supported transition metal catalysts for hydrogen generation by steam reforming of acetic acid, *Applied Catalysis B: Environmental*, 99 (1-2), 2010, 289-297
- Hwang J.Y., Lee S. H., Sun K. S., Kim J. W.: Synthesis and Hydrogen Storage of Nanofibers, *Synthetic Metals*, Vol.126, No.1, pp. 81-85
- Hwang S. J., Lee J., Mechanochemical synthesis of Cu- $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanocomposites, *Materials Science and Engineering A*, 405 (s 1 – 2), 2005, 140-146
- Iskandar F., Gradon L., Okuyama K., Control of the morphology of nanostructured particles prepared by the spray drying of a nanoparticle sol, *Journal of Colloid and Interface Science* 265 (2), 2003, 296–303
- ISO 6507-1:2005: Metallic materials-Vickers hardness test-Part 1: Test method
- Itoh H., Pober R. L., Parish M. V., Bowen H. K., *Ceramics International*, 12, 1986. 85-93
- Itoh Y., Lenggoro I. W., Pratsinis S. E., Okuyama K., Agglomerate-free  $\text{BaTiO}_3$  particles by salt-assisted spray pyrolysis, *Journal of Materials Research* 17 (2002) 3222-3229
- Ivanković M., Nanomaterijali i nanoprodukti – mogućnosti i rizici, *Polimeri*, 32(2011)1, 23-28

- Jaffer FA, Weissleder R. Seeing Within - Molecular Imaging of the Cardiovascular System, *Circ. Res.* 94, 2004, 433
- Janačković Đ., Kostić-Gvozdrenović Lj., Jokanović V., Uskoković D., Sinteza keramičkih prahova za vatrostalne materijale metodom reakcionog raspršivanja, Deo I, Osnovi reakcionog raspršivanja, *Vatrostalni materijali*, 25, (1995), 19-26
- Janbey A., Pati R. K., Tahir S., Pramanik P., A new chemical route for the synthesis of nano-crystalline  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Journal of European Ceramic Society*, 21, 2001, 2285-2289
- Jena P. K., Brocchi E. A., Motta M. S., In-situ formation of Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-scale composites by chemical routes and studies on their microstructures, *Materials Science and Engineering*, A313m, (2001), 180-186
- Jena P. K., Brocchi E. A., Motta M. S., *Mater. Sci. Eng. C* 15, (2001), 175-177
- Jena P. K., Brocchi E. A., Motta M. S., Preparation of Cu-Ni Alloys through a New Chemical Route, *Metallurgical and Materials Transactions*, 35B (6), 2004, 1107-1112
- Jena P. K., Brocchi E. A., Solórzano I. G., Motta M. S., Identification of a third phase in Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites prepared by chemical routes, *Materials Science and Engineering*, A317, (2004), 72-78
- Jordović B., *Rekristalizacija legura, CMS i TFČ*, Beograd, (1992)
- Jugović D., *Doktorska disertacija, Fakultet za fizičku hemiju*, Beograd, 2008
- K. Budinski, *Guide to friction, wear and erosion testing*, MNL 56, ASTM 2007, 37-38
- Kadusnikov R. M., Skorohod V. V. et al., *Powder Metallurgy*, (2001), No. 3/4, 71
- Kamberović Ž., Filipović D., Raić K., Tasić M., Anđić Z., Gavrilovski M., Reduction of ultra fine tungsten powder with tungsten(VI)-oxide in a vertical tube reactor, *Materials and Technology*, 2011, 45(2011)1, 27-32
- Kamberović Ž., Korać M., Anđić Z., Tasić M., Investigation of possibilities of synthesis of fine grain alumina for application in dispersion strengthened systems, II International Symposium Light Metals and Composite Materials, Belgrade, (2004), 61-62

- Kamberović Ž., Korać M., Anđić Z., Tasić M., Synthesis of fine grain alumina for application in copper sintered systems, 36<sup>th</sup> International October Conference on Mining and Metallurgy, Proceedings, Bor Lake, Serbia and Montenegro, Sept. 29-Oct. 02, 2004, 519-524
- Kamberović Ž., Raić K., Filipović M., Anđić Z., Korać M., The mechanism and kinetics of the tungsten (VI)-oxide reduction in the vertical tube reactor, *Metalurgia International*, 2011, XVI(2011)12, 52-57
- Karlaganis, G., Nanoparticles and their potential threats to health, UNITAR Nano Workshop at SAICM Regional Meeting, Lodz, 11. 12. 2009.
- Kieda N., Synthesis of oxide nanocomposite particles by reactive spray pyrolysis, *K. Engineer. Mater.*, 264-268, (2004), 3-8
- Kim B. K., Choi C. J., Fabrication of nanostructured powders by chemical processes, *Scripta Materialia*, 44 (8-9), 2001, 2161-2164
- Kim S-H, Lee D N, Annealing behavior of alumina dispersion-strengthened copper strips rolled under different conditions, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 33 (6), 2002, 1605-1616
- Kingery W. D., Bowen H. K., Uhlmann D. R., *Introduction to Ceramics*, 2<sup>nd</sup> Edition, Wiley, New York, (1976)
- Kirchhoff M., Specht U., Vesper G., Engineering high-temperature stable nanocomposite materials, *Nanotechnology*, 16, 2005, S401-S408
- Kiso Y., Li H.-D., Kitao T.: *J. Jpn. Soc. Water Environ.*, 19, 648-656 (1996)
- Klouz V., Fierro V., Denton P., Katz H., Lisse J. P., Bouvot-Mauduit S., Mirodatos C., Ethanol reforming for hydrogen production in a hybrid electric vehicle: process optimisation, *Journal of Power Sources* 105 (1), 2002, 26-34
- Koch C. C., Whittenberger J. D., Mechanical milling/alloying of intermetallics, *Intermetallics*, 4 (5), 1996, 339-427
- Kodas T. T., Hampden-Smith M. J., *Aerosol Processing of Materials*, Wiley-VCH, 1999
- Kolumbić Z., Tomac N.: *Materijali – podloge za diskusiju*, Sveučilište u Rijeci, Filozofski fakultet, Odsek za politehniku, Rijeka 2005; <http://www.ffri.hr/>

- Korać M., Anđić Z., Tasić M., Kamberović Ž., Sintering of Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-composite powders produced by a thermochemical route, *J. Serb. Soc.*, ISSN 0352-5139, 72(11) 1115-1125 (2007)
- Korać M., Doktorska disertacija, TMF, Beograd, 2009
- Korać M., Kamberović Ž., Anđić Z., Filipović M., Sintered Materials Based on Copper and Alumina Powders Synthesized by a Novel Method", in "Nanocomposites and Polymers with Analytical Method" ISBN 978-953-307-352-1, Edited by Dr. John Cuppoletti, Publisher InTech, August 2011., p. 181-198
- Korać M., Kamberović Ž., Anđić Z., Filipović M., Tasić M., Sintered Materials Based on Copper and Alumina Powders Synthesized by a Novel Method, *Science of Sintering*, ISSN 0350-820X, 42(1) (2010), 81-90
- Korać M., Kamberović Ž., Anđić Z., Tasić M., Vujović A., The analysis of the tribological properties of multiple strengthened nanocomposite of the Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system, *Metalurgija – Journal of Metallurgy MJoM*, ISSN 0345-6306, 2011, Vol. 17, No.1, 49-55
- Korać M., Kamberović Ž., Tasić M., Gavrilovski M., Nanocomposite materials for new contact materials based on copper and alumina, *CI&CEQ*, ISSN 1451-9372, 14(4), 2008, 215-218
- Korać M., Magistarska teza, TMF, Beograd, 2005
- Korać M., Sinteza i sinterovanje Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanokompozitnog materijala dobijenog termo-hemijskom metodom, *Zbornik abstrakata, Četvrti seminar mladih istraživača, Nauka i inženjerstvo novih materijala Beograd*, 40173, 2005,
- Kosal Margaret E., *Nanotechnology for Chemical and Biological Defense*, Springer Dordrecht Heidelberg London New York, 2009
- Kumagai M., Messing G. L., *J. Amer. Ceram. Soc.*, 67, (1984), C230
- Kumagai M., Messing G. L., *J. Amer. Ceram. Soc.*, 68, (1985), 500
- Lam C. W., James J. T., McCluskey R., Hunter R. L., *Toxicol. Sci.*, 77, 126-134 (2004)
- Lapovok V. N. a), Novikov V. I., *Fizika tverdogo tela*, 25, (1983), 1848
- Lapovok V. N. b), Novikov V. I., Svirida S. V., *Fizika tverdogo tela*, 26, (1983), 1846
- Lee D. W., Kim B. K., Nanostructured Cu- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite produced by thermochemical process for electrode application, *Materials Letters*, 58 (3-4), 2004, 383



- Lee D.W., Ha G.H., Kim B.K., Synthesis of Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano composite powder, *Scripta mater.*, 44, 2001, 2137-2140
- Li I.-G., Ikegami T., Lee J.-H., Mori T., *Acta Mater.*, 49, (2001), 419
- Lim L. C., Wong P. W., Ma Jan., *Acta Mater.*, 48, (2000), 2263
- Liu X-B., Jia C-C, Chen X-H., Gai G-s., Microstructures and properties of 1.0%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu composite treated by rolling, *The Transactions of Nonferrous Metals Society of China 17, Special issue International Conference of Nonferrous Materials (ICNFM) '2007 Part IIB, 2007, 626-629*
- Losurdo M., *Thin Solid Films* 455–456 (2004) 301–312
- Majumdar D., Glicksman H. D., Kodas T. T., Generation and sintering characteristics of silver-copper(II) oxide composite powders made by spray pyrolysis, *Powder Technology*, 110, (2000), 76-81
- Maričić A., *Fizika i tehnologija amorfnih materijala*, Tehnički fakultet, Čačak, 1994.
- Marinkovic K., *Magistarska teza, TMF, Beograd, 2009*
- Matteazzi P., Caer G.L., Mocellin A., *Ceramic International*, 23 (1997), 39-44
- Maurice D. R., Courtney T. H., *The Physics and Mechanical Alloying: A First Report, Metall. Trans. Vol. 21A, (1990), 289-303*
- Mayo M.J., *Intern. Reviews*, 41, (1996), 85
- McCandlish L. E., Kear B. H., Bhatia S. J., Spray conversion process for the production of nanophase composite powders, *United States Patent, 5.352.269*
- Messing G. L., Zhang S. C., Jayanthi G. V., *Ceramic Powder Synthesis by Spray Pyrolysis, Journal of the American Ceramic Society, 76 (1993) 2707-2726*
- Milošević O., *Nanostrukturni materijali i njihov razvoj u svetlu trijade "sinteza-struktura-svojstva"*, Monografije nauke o materijalima, 38, (1999), 55-65
- Minić V., *Dijagrami sinterovanja i njihova primena, u "Sinteza i karakterizacija materijala" (u red. A. M. Maričića i M. M. Ristića), CMS i TFČ, Beograd/Čačak, (1997), 59-74*
- Mitkov M., Božić D., Vujović Z., *Metalurgija praha, Beograd, (1998)*
- Mitkov M., Božić D., Vujović Z., *Metalurgija praha, BMG, Beograd, 1998*

- Morris D. G., Morris M. A., in Structural Applications of Mechanical Alloying, edited by F. H. Froes and J. J. DeBarbadillo, ASM, Metals Park, Ohio, (1992), 265-273
- Morrow KJ, Bawa R, Wei C. Recent Advances in Basic and Clinical Nanomedicine, Med. Clin. N Am 2007; 91: 805-843.
- Mortensen A., Clyne T.W., Metal-matrix composites: Challenges and opportunities, European White Book on Fundamental Research in Materials Science, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart, 2001, 210-213
- Motta M.S., Brocchi E.A., Solórzano I.G. and Jena P.K., Complementary Microscopy Techniques Applied to the Characterization of Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocomposites, In: A. Mendez-Vilas and As. Mendez-Vilas, Editors, Science, Technology and Education of Microscopy: An Overview vol. 2, Formatex, Spain, 2004, 215-223
- Nagorka M.S., Levi C.G., Lucas G.E., Ridder S.D., The potential of rapid solidification in oxide-dispersion-strengthened copper alloy development, Materials Science and Engineering A, 142 (2), 1991, 277-289
- Naser J. a), W. Riehemann, H. Ferkel, Dispersion hardening of metals by nanoscaled ceramic powders, Materials Science and Engineering A, 234-236, 1997, 467-469
- Naser J. b), H. Ferkel, W. Riehemann, Grain stabilisation of copper with nanoscaled Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-powder, Materials Science and Engineering A, 234-236, 1997, 470-473
- Nemmar A., Hoylayerts M. F., Hoet P. N. M., Vermylen J., Nemery B.: Toxicol. Appl. Pharmacol., 186, 38-45 (2003)
- Nikolić V., Kamberović Ž., Anđić Z., Korać M., Sokić M., Maksimović V., Influence of the synthesis method and the addition of modifiers on the properties of Ni-based catalysts supported on reticulated ceramic foams, International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, ISSN 1674-4799, 21(8), 2014, 806-812
- Nikolić V., Kamberović Ž., Anđić Z., Korać M., Sokić M., Stojanović J., Synthesis of catalytic materials based on system Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported on monolith ceramic foams, 1<sup>st</sup> Metallurgical and materials engineering congress of south-east Europe, Beograd, Srbija, Savez inženjera metalurgije Srbije, 2013, Zbornik radova, 414-420

- Nikolić V., Kamberović Ž., Anđić Z., Korać M., Sokić M., Synthesis of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  based foams with improved properties as catalyst carriers, *Materials and Technology*, ISSN 1580-2949, 48 (1), 2014, 45-50,
- Nikolić V., Kamberović Ž., Anđić Z., Korać M., Uljarević J., Ni and Ni-Pd catalysts supported on reticulated  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  based foam, 46th International October Conference on Mining and Metallurgy, Bor, Srbija, 1-4. oktobra 2014.
- Nikolić V., Kamberović Ž., Anđić Z., Korać M., Vujović A., Sokić M., Alumina based catalytically active components carriers with improved properties, 44th International October Conference on Mining and Metallurgy, Bor, Srbija, Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor, Tehnički fakultet u Boru, Univerzitet u Beogradu, 2012, Zbornik radova, 395-400
- Nikolić Z. S., Ristić M. M., Matematičko-fizička analiza nekih kinetičkih jednačina sinterovanja, *Hem. ind.* 34(6), (1987), 143-146
- Novikov V. I., Trusov L. I., Lapovok V. N., Gelejšvili T., Poroškova metallurgia, No. 5, (1984), 28
- Oberdörster G., Ferin J., Gelein R., Soderholm S. C., Finkelstein J., *Environ. Health Perspect.*, 97, 193-197 (1992)
- Oberdörster G., Oberdörster E., Oberdörster J.: Nano-toxicology: *Environ. Health Perspect.*, 113, 823-840 (2005)
- Oh S. Tag, Sekino T., Niihara K., Fabrication and mechanical properties of 5vol% copper dispersed alumina nanocomposite, *Journal of the European Ceramic Society*, 18 (1), 1998, 31-37
- Okuyama K., Lenggoro I. W., Preparation of nanoparticles via spray route, *Chemical Engineering Science* 58 (3-6), 2003, 537-547
- Ovidko A., Sheinerman A. G., Nanoparticles as dislocation sources in nanocomposites, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18 (19), 2006, L225-L232. I.
- Pan J. R., Huang C., Jiang W., Chen C.: *Desalination*, 179, 31-40 (2005)
- Panias D., Paspaliaris I., Boehmite process- A new approach in alumina production, *Erzmetall* 56, (2003), Nr.2
- Paschen H., Coenen C., Fleischer T., Grünwald R., Oertel D., Revermann C., *Nanotechnology*, 2003
- Perez-Maquedo L.A., Corado J.M., Real C., *J.Am.Ceram.Soc.*, 85, (2002), 763

- Phillips KA, The Intersection of Biotechnology and Pharmacogenomics: Health Policy Implications, *Health Affairs* 25 (2006) 5, 1271-1280
- Poole C.P., Owens F. J., A brief history of nano, *Introduction to Nanotechnology*, John Wiley & Sons, 2003
- Pramanik P., Chemical synthesis of nanosized oxides, *Bull. Mater- Sci.*, (1996), 19, 6, 957-961
- Purwanto A., Wang W. N., Ogi T., Lenggoro I. W., Tanabe E., Okuyama K., High luminance YAG: Ce nanoparticles fabricated from urea added aqueous precursor by flame process, *Journal of Alloys and Compounds*, 463 (2008) 350-357
- Radić S. M., *Prognoza fizičko-hemijskih svojstava materijala*, CMS, Beograd, (1996)
- Ragulya A. V., Skorokhod V. V., *Nanostructured mater.*, 5(7/8) (1995), 835-4
- Rajković V., *Doktorska disertacija*, TMF, Beograd, 2004
- Ramanathan S., Roy S. K., Bhat R., Upadhaya D. D., Biswas R. A., 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
- Ravi B.G., Chain R., *Nanostructured Materials*, 11, (1999), 853
- Rektor A., Vatai G.: *Desalination*, 162, 279-286 (2004)
- Ristić B., Popović Z., Adamović D., Devedžić G., *Vojnosanit. Pregl.*, 2010, 67(10), 847-855
- Ristić M. M., *Fundamentalni problemi nauke o materijalima*, TFČ i SANU, Čačak, (2003)
- Ristić M. M., Nikolić Z. S., *Teorija dijagrama sinterovanja sa osnovama fizike sinterovanja*, SANU, Posebna izdanja, OTN, knj. 27, Beograd, (1987)
- Ristić M. M., *Principi nauke o materijalima*, SANU, Beograd, (1993)
- Ristić M. M., Prjadko L. F., Kunicki Ju. A., Nikolić Z. S., Živković M. M., Nikolić M. V., S. M. Radić, *Prognoza fizičko-hemijskih svojstava materijala*, CMS, Beograd, (1996)
- Ristić M. M., *Savremeno stanje nauke o sinterovanju i problemi njenog daljeg razvoja*, SANU, (1980), 156-170
- Ristić M. M., *Theoretical Studies of the Sintering Process*, The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Vinča, (1964)

- Robles J., Anderson K. R., Groza J. R. and Gibeling J. C., Low-Cycle fatigue of dispersion-strengthened copper, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 25 (10), 1994, 2235-2245
- Roura P., Costa J., Farjas J., *Materials Science and Engineering, A* 337, (2002), 248-253
- Salamanca-Buentello F, Persad DL, Court EB, Martin DK, Daar AS, et al., *Nanotechnology and the Developing World*, *PLoS Med* 2 (2005), e97
- Samsonov G. V., *Elektronska teorija sinterovanja keramičkih materijala*, Međunarodni institut za nauku o sinterovanju, Beograd, (2003)
- Sanchez E. A., D'Angelo M. A., Comelli R. A., Hydrogen production from glycerol on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, *International journal of hydrogen energy*, 35 (11), 2010, 5902-5907
- Schatt W., *Einführung in die Werkstoffwissenschaft*, 5. Aufl. Leipzig, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, (1984), 336-357
- Šetrajić J., Popović J., Šetrajić-Tomić A., *MD-Medical Data* 4 (2012) 4, 395-403
- Shellman R.A., Messing G. L., Kumagai M., *J.Non-Cryst. Solids*, 82, (1986), 277
- Shi J.L., *Yourn. Mat. Sci.*, 34, (1999), 3801
- Shingu P. H., Huang B., Nishitani S. R., Nasu S., *Progress on the Preparation of Nanosized Alloy Materials*, *Suppl. Trans. Japan Inst. Metals*, 29 (3), 1988, 3-10
- Siegel R.W., Hu E., Roco M.C., *Nanostructure Science and Technology*, WTEC, Loyola College in Maryland, 15-34 (1999)
- Siegel R.W., *Nanophase Materials*, *Encyclopedia of Applied Physics*, 11, VCH Publishers, 1994, 173
- Sivakumar S., Suvbanna M., Sahay S.S., Ramakrishnan V., Kapur P.C., Pradip, Malghan S.G., *Ceramic International*, 27 (2001), 63
- Song K., Liu P., Tian B-H., Dong Q-M., Xing J-D., *Stabilization of Nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>p/Cu Composite after High Temperature Annealing Treatment*, *Materials Science Forum*, 475-479, 2005, 996-996
- Sorensen C. M., u: K. J. Klabunde (ed), *Nanoscale Materials in Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, (2001)
- Srdić V. V., *Procesiranje novih keramičkih materijala*, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2001

- Srivatsan T. S., Narendra N., Troxell J. D., Tensile deformation and fracture behavior of an oxide dispersion strengthened copper alloy, *Materials & Design*, 21 (3), 2000, 191-198
- Stamenković Lj., Hemijska depozicija prevlaka iz parne faze, *Zaštita materijala* 48 (2007) 2, 25-48
- Stojanović Z., Magistarska teza, TMF, Beograd, 2009
- Subbanna M., Kapur P.C., Peadip, Malghan S.G., *Ceramic International*, 27, (2001), 37
- Sung Li-Piin, Scierka Stephanie, Baghai-Anaraki Mana, Ho Derek L., Characterization of metal-oxide nanoparticles: synthesis and dispersion in polymeric coating, Reprinted from the "Mat. Res. Soc. Proc.", Vol. 740, MRS Symposium I: Nanomaterials for Structural Application, Vol. 740, 115.4 (2003)
- Suryanarayana C., Mechanical alloying and milling, *Progress in Materials Science* 46 (1-2), 2001, 1-184
- Tadić M., Doktorska disertacija, Prirodno matematički fakultet, Novi Sad, 2008
- Tanaka A., Hirata M., Omura M., Inoue N., Ueno T., Homma T., Sekizawa K., *J. Occup. Health*, 44, 99-102 (2002)
- Taton TA, Lu G, Mirkin CA, Two-Color Labeling of Oligonucleotide Arrays via Size-Selective Scattering of Nanoparticle Probes. *J. Am. Chem. Soc.* 123, 2003, 5164-5165
- The Royal Society and Royal Academy of Engineering, *Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties*, 2004
- Thompson C. M., Preparation and characterization of metal-oxide/polyimide nanocomposites, *Composites Science and Technology*, 63 (2003) 1591-1598
- Thompson J. R., Politis C., Formation of Amorphous Ti-Pd Alloys by Mechanical Alloying Methods, *Europhysics Letters*, 3 (2), 1987, 199-205
- Tian B., Liu P., Song K., Li Y., Liu Y., Ren F., Su J., Microstructure and properties at elevated temperature of a nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles dispersion strengthened copper base composite, *Materials Science and Engineering: A*, 435-436, 2006, 705-710
- Tonejc A., *Fizika nanomaterijala*, Fizički zavod Prirodoslovno matematičkog fakulteta u Zagrebu, 2011

- Tretyakov Yu. D., Oleynikov N. N., Shiyakhtin O. A., *Cryochemical technology of Advanced materials*, Chapman&Hall, London, (1997)
- Trojanová Z., Ferkel H., Lukáč P., Naser J., Riehemann W., Thermal stability of copper reinforced by nanoscaled and microscaled alumina particles investigated by internal friction, *Scripta Materialia*, 40 (9), 1999, 1063-1069
- United Nations (2000) UN millennium development goals. Available: <http://www.un.org/millenniumgoals/>. Accessed 18 february 2007.
- Uyeda R., *Studies of ultrafine particles in Japan: crystallography, methods of preparation and technological applications*, *Prog. Mater. Sci.*, (1991), 35, 1-96
- Valiev R.Z., *Processing of Nanocrystalline Materials by Severe Plastic Deformation Consolidation*, in "Synthesis and Processing of Nanocrystalline Powder", Minerals, Metals and Materials Soc., (1996), 153
- Villafuerte J., Stronger copper for longer lasting contact tips and electrodes, *Welding journal*, 82 (11), 2003, 50-52
- Vučinić-Vasić M., *Doktorska disertacija, Prirodno matematički fakultet, Novi Sad*, 2006
- Wakeman R.J., *Powder Technology*, 11, 1975, 297-299
- Wang W., Su C., Wu Y., Ran R., Shao Z., A comprehensive evaluation of a Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst as a functional layer of solid-oxide fuel cell anode, *Journal of Power Sources*, 195 (2), 2010, 402-411
- Watson A, Wu X, Bruchez M., Lighting up cells with quantum dots, *Biotechniques* 34, 2003, 296-303
- Wen H., Yen F., Growth characteristics of boehmite-derived ultra fine theta and alpha-alumina particles during phase transformation, *Journal of Crystal Growth* 208, (2000), 696-708
- Wen H-L., Chen Y-Y., Yen F-S., Huang C-Z., Size characterization of  $\theta$ - and  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystallites during phase transformation, *Nanostructured Materials*, Vol. 11, No. 1, 1999, 89-101
- Werner, M., Kohly, W., Simic, M., Forchert, C. E., Rumsch, W., Klimpel, V., & Ditfe, J. (2006). *Nanotechnologie im Automobil*. Wiesbaden: Hrsg. HA Hessen Agentur GmbH

- Wu Yi-quan, Zhang Yu-feng, Huang Xiao-xian, Guo Jing-kun, Preparation of platelike nano alpha alumina particles, *Ceramics International* 27, (2001), 265-268
- Xia B., Lenggoro I. W., Okuyama K., Nanoparticle Separation in Salted Droplet Microreactors, *Chemistry of Materials*, 14 (2002) 2623-2627
- Xia B., Lenggoro I. W., Okuyama K., Novel Route to Nanoparticle Synthesis by Salt-Assisted Aerosol Decomposition, *Advanced Materials*, 13 (2001) 1579-1582
- Xiong Zhen, Shao Gangqin, Shi Xiaoliang, Duan Xinglong, Yan Li, *Int. J. Refractory Metals Hard Mater.* 26, 242 (2008),
- Yang M. C., Xu J., Hu Z. Q., *Int. J. Refractory Metals Hard Mater.* 22, 1 (2004)
- Zeng W., Gao L., Gui L., Guo J., *Ceramic Intern.*, 25, (1999), 723
- Zghal S., Hÿtch M. J., Chevalier J.-P., Twesten R., Wu F., Bellon P., Electron microscopy nanoscale characterization of ball-milled Cu-Ag powders. Part I: Solid solution synthesized by cryo-milling, *Acta Materialia*, 50, (2002), 4695 – 4709
- Zghal S., Twesten R., Wu F., Bellon P., 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
- Zhang Q., Kusaka Y., Zhu X., Sato K., Mo Y., Klutz T., Donaldson K., *J. Occup. Health*, 45, 23-30 (2003)
- Zhoy Y., Philips R. J., Switzer J. A., *J. Am. Ceram. Soc.*, 78, (1995), 981
- Zum Gahr K.H., *Microstructure and Wear of Materials*, Chapter 8: Erosive wear of metals, Elsevier, Amsterdam, 1987





Izdavač:  
Savez inženjera metalurgije Srbije  
Kneza Miloša 9/IV, Beograd  
[www.metalurgija.org.rs](http://www.metalurgija.org.rs)

ISBN 978-86-87183-28-5

